(色材, 52 [9] 515-525. 1979)

粉 体 集 合 組 織 体

早 川 宗 八 郎*

粉体集合組織体は、媒質内に分散したエアロゾルや泥漿の状態から自然充てん状態、また密圧された状態、さらには固結や焼結した多孔質に近い状態まであり、それぞれに固有の物性を示す。とくに力学物性とよばれる充てん性や流動性は粉体の特長でもあり、集合組織との関連においても重要である。本資料も粉体集合体の静的および動的力学物性と集合組織構造との関連を基礎的にやや詳しくそれぞれ第1章、第2章で述べ、他の物性に対しては第3章で集合構造と関連する一般的な表示式を紹介するにとどめた。

1. 集合組織の静特性

1.1 粒子集合体の表示法と測定法¹⁾

粉体粒子の集合体については、図-1のように粒子の固体部分が占める実質体積 V_s と粒子間隙部分の空隙体積 V_v に分けられる。つぎの諸量をもって集合体の性質を示すことができる。

(a) 見かけ比容積。単位重量の粉体が充てんされて占める容積

W: 粉体全重量

図-1 粉体の集合組織の表示法

昭和 54.5.23 受理
Physical Properties of Powdery Systems
Sohachiro HAYAKAWA

* 東京工業大学理学部
東京都目黒区大岡山 (〒152)

$$v = \frac{V}{W} \quad (1)$$

(b) 見かけ密度、カサ密度。見かけ比容積の逆数

$$\rho = \frac{W}{V} \quad (2)$$

(c) 空隙率。充てんされた粉体の占める体積に対する空隙容積の割合

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V} = 1 - \frac{V_s}{V} \quad (3)$$

(d) 空隙比。粉体の実質部分の容積に対する空隙容積の割合

$$e = \frac{V_v}{V_s} = \frac{V - V_s}{V_s} \quad (4)$$

(e) 充てん率。粉体の容積に対する実質部分の容積の割合

$$g = \frac{V_s}{V} = 1 - \varepsilon \quad (5)$$

以上の諸量のうち、(b) と (c) が用いられることが多いが、これらは互いに簡単な関係で換算することができる。

多孔質粒子や薬剤の顆粒や焼結体の粉砕物のような2次構造をもつ粉体については、 V_v を粒子内空隙 V_1 と粒子間空隙 V_2 に分けて考えることができる。 V は $V_\infty + V_1 + V_2$ となる。固体密度 ρ_s と粒子密度 ρ_g (グリーン密度ともよばれる) を区別して、

$$\rho_s = \frac{W}{V_\infty}, \quad \rho_g = \frac{W}{V_\infty + V_1} \quad (6)$$

のように定義する。空隙率は粒子内空隙率 ε_1 、粒子間空隙率 ε_2 、全体空隙率 ε の3種がある。

$$\varepsilon_1 = \frac{V_1}{V_\infty + V_1} = 1 - \frac{\rho_g}{\rho_s}, \quad \varepsilon_2 = \frac{V_2}{V}, \quad \varepsilon = \frac{V_1 + V_2}{V} \quad (7)$$

通常はカサ密度 ρ か空隙率 ε で表現することが多いので、顆粒などの場合でもこれらの量に限って述べる。これらの量は充てん状態を示すために用いられるが、充てんさせる方法に依存するのは当然である。しかし、充てん状態は粒子の特性によって支配され、また集合体と

しての性質にも著しく影響を与える。使用する状況において表示するのが最もよいが、粉体の一つの物性値として用いる場合もあって、標準の測定法が要求されている。

JIS などに示されている測定法はつぎのようである。

(a) 静かさ密度。ふるいから粉体試料を均一に降らせて受器に入れて測定する方法。もっとも疎な状態のかさ密度。

(b) 漏斗-ダンパーかさ密度。ダンパーを手早く全開して、受器に入れた場合の疎充てんのかさ密度。漏斗の大きさ・形、開口の大きさ、受器の位置・大きさ・形などを指定する(JIS に多い)。

(c) 横振動かさ密度。横から振動を与えて比較的疎に近い充てんのかさ密度。

(d) 縦振動かさ密度。縦に振動を与えるもので、相当の圧密を伴うので、横振動よりは密な状態のかさ密度。

(e) タップかさ密度。タッピング(タップ上下の落差は通常は1~2cm)を行なって、見かけ容積が一定となったときのかさ密度、相当圧密の状態である。

後述するような球状粒子では、測定法によってかさ密度にあまり差はないが、粉体によっては(a)と(e)では2倍もちがうものも珍しくはない。粒子の特性を知るためには、(b)が簡単であり、充てん層の他の物性との関係を問題にするときは、(e)などがよい。

1.2 粒子の集合体構造

粉体の充てん体において、基本となるのは粒子の配列構造である。そのうち、もっとも基本的で簡単なものは球形の粒子の規則配列である。等大球の模型的配列はGraton-Fraser 模型(1935)として有名である。図-2に示したこの模型のうち(a)、(b)、(c)は正方形の配列、(d)、(e)、(f)は六方形の配列である。(a)と(d)は下層の球の真上に上層の球が並んだもの、(b)と(e)は下層の球と球の接点の上に上層の球が配列さ

表-1 Graton-Fraser 模型

配 列	単位胞の面角	接点の 数	空隙率 (%)	充てん の名称
(a)	90°, 90°, 90°	6	47.64	立方格子
(b), (d)	90°, 90°, 90°	8	39.54	斜方格子
	70°32', 70°32', 109°28'	8	31.98	体心立方 格子
(e)	60°, 60°, 75°31'	10	30.19	三方格子
(c)	60°, 60°, 90°	12	25.95	菱面格子
(f)	60°, 60°, 60°	12	25.95	菱面格子

れる。(c)と(f)は下層の球の相互の間隙の中心の上に上層の球が配列されたものである。この基本型は粒子相互関係ばかりでなく、空隙の形を知る上にも重要である。図-2のそれぞれの配列について、隣接した球8個をとり、各球の中心を結んで得られた平行六面体を単位胞という。表-1はこれらの模型をまとめたものである。なお、その配列に対する接点の数と空隙率を示していた。球の配列では、空隙率と接点nの数は厳密には一義的ではないがある相関がある。たとえば、Ridgway-Tarbut 式がある²⁾。

$$\epsilon = 1.072 - 0.1193n + 0.00431n^2$$

Graton-Fraser 模型のような球形粒子の配列について、空隙率 ϵ を計算する式として Slichter の式(1899)が知られている。

$$\epsilon = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos\theta)\sqrt{1 + 2\cos\theta}} \quad (8)$$

この式は単位胞の三つの面角がすべて等しく θ の場合に限って成立っている。これに対して津々見³⁾は単位胞の3つの面角が等しくなく $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ の値をとるとき空隙率としてつぎの式を与えている。

$$\epsilon = 1 - \frac{\pi}{6\sqrt{1 - \cos^2\theta_1 - \cos^2\theta_2 - \cos^2\theta_3 + 2\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3}} \quad (9)$$

$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta$ とすれば Slichter の式と同じになる。

粒子集合体の空隙率は、(1)等大粒子でもその形状により、(2)形状が同一であっても、粒径の異なる粒子の粒径比および粒子混合比により、(3)さらにまた、詰めこみの方法によって異なってくる。球形粒子でも粒径に分布があれば、それによって空隙率は異なる。不連続分布で最密充てんを指向する方法としては、Horsfield 充てんや Hudson 充てんが有名である⁴⁾。一般に求めることは不可能である。実験値をもとにして近似的に多成分系の充てん空隙率を推算する試みはなされているが^{5,7)}、今後の課題である。また球の詰め方による空隙率の計算は、コンピューターによるシミュレーションが多く報告

図-2 Graton-Fraser 模型

表-2 いろいろな粉体の空隙率

(1) 球に近い粉体

物質	平均粒径 (μm)	形	空隙率	47.6/ (空隙率)	測定者
ガラス	400	球	39.0	1.22	Mecke
ガラス	57	"	46.1	1.03	早川 林
メタアクリル	356	"	39.6	1.20	
樹脂	235	"	38.8	1.23	
鉛散弾	19~35メッシュ	"	40.6	1.17	Graton
イオウ	"	"	43.4	1.10	Fraser
ポリビニール アルコール(低重合)	15	"	33.3	1.43	川北
砂糖	120メッシュ	"	34.8	1.37	
デキストリン	23	"	36.3	1.31	
デンプン	18	"	44.6	1.06	
方解石	18~35メッシュ	多面体・砕いたもの	50.5	0.94	Graton
水晶	"		48.1	0.90	Fraser
砂	26メッシュ		53.7	0.85	牧島
鉛ガラス	96 "		63.0	0.76	
小麦粉	120	"	65.2	0.73	種谷 曾根
乳糖粉末	100	"	61.4	0.78	
砂糖	400	"	58.0	0.82	
全脂粉乳	110	"	43.5	1.10	
脱脂粉乳	105	"	51.7	0.92	
可溶性デンプン	55	"	42.0	1.13	

(2) 球に近くない粉体

物質	平均粒径または製造条件	形	空隙率	46.7/ (空隙率)	測定者
砕いた石英	350 μm		39.0	1.22	Mecke
	120 μm		35.0	1.36	
	54 μm		40.0	1.19	
	22 μm		43.0	1.11	
	4.5 μm		52.0	0.92	
Al(OH) ₃	急速沈殿		84.3	0.56	牧島 久野 早川
カーボン媒	Beyer法で徐々に沈殿		62.0	0.77	
"	40 Å		98.1	0.48	
"	100~300 Å		69.5	0.68	
ZnO	ZnCO ₃ を 300°C で分解		96.3	0.49	
"	ZnCO ₃ を 800°C で分解		90.0	0.53	
CdS	4N 酸性より沈殿		78.8	0.60	早川
"	8N 酸性より沈殿		71.2	0.67	
KCl	15 μm	立方体	52.6	0.90	川北
ZnO	1 μm		55.6	0.85	
アミノサルチン酸カルシウム	幅 1 μm 長さ 12 μm	針状	57.5	0.83	
リン酸カルシウム	6 μm	板状	68.5	0.70	
ペニシリン G	100 メッシュ以上	棒状	76.9	0.63	
二酸化ケイ素(エアロジル)			79.4	0.60	

されているが、一般的結論と称するわけにはいかない⁹⁾。

1.3 粉体の充てん

(1) 乾いた粉体の充てん

実用上の粉体の空隙率をタップ法によって測定した結果を表-2に掲げる。当然製法やロットによって差はあるが、その粉体のかさ密度の一つの標準値と考えていい値でもある。球形粒子の最粗の充てんでは 47.6% の空隙率をとる。47.6/(実際の空隙率%) の値は、この粉体粒子の球に近い程度を与えらる。1に近いほど球に近い。1より大きい粉体は、球形粒子でかつ摩擦が小さく密な充てんになっていることを意味している。

一般に粉体粒子はある程度の凝集力をもつので、そのため橋かけ現象が起り、空隙率を大きくする方に効いてくる。容器壁との付着もあって、容器の大きさも問題となる。粒径の空隙率に対する効果は、一般に粒径の小さいほど空隙率は大きく、粒径の増加によって空隙率は減少し、その後一定の値となる。この一定の値となるところの粒径を臨界粒径 d_c という。 d_c は粉体によって異なるが、ほぼ 10~50 μm の範囲にあることが報告されている。粒径 d が d_c より小さい範囲では、空隙率 ε は近似的につぎの式で示されることが、Kolthoff (1948) 以来支持されている。

$$\varepsilon = K(1/d)^n, \quad d < d_c \quad (10)$$

K , n は定数で、粉体によって異なる。 n は 10^{-1} の桁の数字で、 n が大きいほど粒径依存性は大きい。

粒子径の異なる2種類の粉体を混合して充てんするとき、大粒子の空間に小粒子が入って空隙を埋めることにより、空隙率が小になり得ることが予想される。多くの実験の結果は、空隙率が0.5に近い球に近い粒子同士では、その粒径比が0.5以下になると混合比が2:1(大粒子粉体:小粒子粉体)の近くで空隙率が極小になることが知られている。粒径比が小さくなるほど極小の空隙率は小さくなり、約0.25になる。この傾向は多成分系についても言えることで、一例として、粒径の異なる3種類のガラス球粒子、1,190~1,000 μm (k_1), 500~200

図-3 3成分粒子系の空隙率の実験値
○: ($k_2:k_3$) = (20, 80); △: (30, 70)
□: (40, 60); ▼: (50, 50)

表-3 表面活性のある粉体の水に対する分散体の充てん形式

状態の名称	懸垂域 Pendular stage	繊維条域 Funicular stage		毛管域 Capillary stage		泥漿域 Slurry stage
態の略状称	P	F-I	F-II	C-I	C-II	S
臨界点	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6

配合名	乾式配合 (dry mix)	半乾式(半湿式)配合 (semidry semiwet) mix	湿式配合 (wet mix)		泥漿 (slip)
			泥土(坏土) 軟泥 (soft mud) 硬泥 (stiff mud)		
土質力学における呼称	乾いた粉 粉化限界 (POL)	湿った粉	可塑物 可塑限界 (PL)		泥漿 液化限界 (LL)

$\mu\text{m}(k_2)$, $125\sim 105\mu\text{m}(k_3)$ を用い, 第 2, 3 の粒子を $k_2:k_3$ の体積比で混合し, その混合物に第 1 粒子を k_1 の割合で混合した系について, 充てんの空隙率の測定結果を図-3 に示した⁷⁾. いずれの場合も小粒子群が 1/3 程度の量の混合のところで空隙率の極小がおこっている。

(2) 固液系の充てん⁸⁾

模型的には等大径の球群を水のようなニュートン液体と混合した系を考えるが, その性質は実際の粉体と液体の系に応用できるものである。粒子は表面活性をもつのが通常であるが, まず活性をあまり問題にせず分散系を考えてみる。表-3 を参照しながら解説する。

乾燥した粉体にすこし液体が入ってくると, 粒子の接点に集り, 接点はどれも同じように液環をもつ。この状態が PS であり, 液の表面張力で粒子間の相互作用は強くなる懸垂状態を保っているが, 液が増えると, 液環が大きくなって, 液環同士が接合する個所が生じてくる。この状態が織糸状態 FS である。さらに液が増加すると粒子表面に完全に液環がすべて接合して, 粒子は液体の中に分散した状態になる。

粒子表面に活性があると, 液環はだんだん成長するに従って, 表面全体をおおう液膜になってしまう。毛管域 CS とよばれているのはこの領域である。いいかえれば, 液膜をもった粒子の充てん状態である。さらに液体量が増加すると, 空気が存在しない状態になり, 分散系は泥漿 (スラリー) となる。

1.4 粉体の固結機構

粉体の集合組織の問題の一つとして固結現象がある。これは粉体の諸物性に大きい影響を与え, また工業的には工程上種々のトラブルの原因であったりする。固結現象が何故どのように起こるかについては, Rumpf (1958) や Mullin (1960) の著書にも書かれているが, 金沢⁹⁾の解説がわかりやすい。

固結現象は一般に粉体または微粉体の表面において, 物理的現象あるいは化学的反應によって新たな固相を発生し, これがもとの粉体か, または新たに発生した粒子自体の間隔を埋めて密に結合させ (橋かけの生成), 十分な内部摩擦力を生ずるときに認められるものである。帯電や介在液体の表面張力による凝集現象より, さらに強い結合状態を形成している。結合作用を提供する媒体が存在することが特徴で, その媒体としては, 結晶 (食卓塩や砂糖の場合はそれ自体の結晶, 複合肥料の場合には NH_4Cl や $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), ガラス質 (陶磁器, 岩石など), コロイド質 (セメントなど), 重縮合物質などである。これらを粒子の結合力の性質の面から分類してみると表-4 のようになる¹⁰⁾。

表-4 微粉体の結合形式

結合形式	実 例
a. ファンデルス結合によるもの	粘土類の乾燥固化
b. 再結晶結合によるもの	食塩, 砂糖, 積雪の固結, 硫酸アンモニウムのような肥料の固結
c. 別の化学結合が起こることによるもの	セメント, セッコウなどの水和結合, ある種の複合肥料の固結
d. その他の物理的因子によるもの	

一般に固結は粉体表面が湿ってくることはじまる。また, 微粒子が密な集合組織をもっている状態ができていくことが条件である。湿度や温度の変化で水分が生じたり, 粒子間の圧力で表面細孔に入っていた水分や溶媒が粒子接点に移ったりする。もともと脱水や脱溶媒が不十分で, 液相が存在していることもある。ついで反応や乾燥によって液相が減り, 固相が析出して粒子間に橋かけを生ずる。さらに, このような変化が繰返されて固結は進行していく。液相が粒子材料のそのものであるような例としては, 有機粉体の低温加压による成形加工の場合があり, 焼結現象もこの例と考えることもできる。表-5 は固結に影響する因子と実例を示したものである。

固結の程度を示すのは, 固結強度を用いるのが実用的である。実験的には破壊強度によって示される。破壊は統計現象であるので, その面から検討すべきであるが, 一般的には材料に応じた強度式の試みが行なわれている¹¹⁾。固結因子を用いて量的に表現しようとする式で, 現在なおもっとも広く利用されている式は, つぎに示す Rumpf の式 (1958) である。

$$\sigma_z = y_k \cdot f_t \cdot \frac{\rho}{\rho_k} (1 - \varepsilon) \sigma_k \quad (11)$$

σ_z は固結強度, ρ_k , y_k , σ_k は橋かけ物質の密度, 重量%, 引張強度, ρ は粒子の物質の密度, f_t は乾燥前の水分, ε は空隙率である。この式は水溶性結晶粉体に多く

表-5 固結に影響する因子

因 子	実 例
① 水分含量	粒状複合肥料, 食塩
② 化学組成	食塩
③ 温度	硝酸アンモニウム, 金属粉
④ 粒形と粒径	硫酸アンモニウム, 砂糖, 尿素
⑤ 圧 力	肥料, 食塩, 金属粉, プラスチックス粉
⑥ 時 間	肥料
⑦ 反 応	セメント, 肥料, 硫酸亜鉛 ($\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{N}_2\text{O}$)

みられる再結晶による橋かけで固結する場合に導かれた式である。橋かけ部分が破壊する機構によるもので粒間破壊とよばれる。これとは別に、粒子間の橋かけ部分の方が強度が大きく、粒子内で破壊が起こる場合もあり、これは粒子内破壊とよばれる。粉体成形物のかたさには多くの因子が働く¹²⁾。

2. 集合組織の動特性

2.1 液体の粉体-ランダム充てん構造

粉体の特長の重要な一つとして流動性がある。液体状態の構造模型として粒子のランダム充てんが提案され、動径分布関数（ある注目粒子から見て周囲の粒子の存在確率を距離の関数として与えたもの）によって、液体と粉体との構造の比較がなされた。その後、その研究は非晶質金属の出現によって拍車をかけられた¹³⁾。液体を分子のランダム充てん系と考えると、粒子のランダム充てん系とみる粉体の状態と比較した結果を簡単に紹介しておく¹⁴⁾。

粉体と分子集合系との比較を図示すると、図-4 のような対応が成立つ。 ϕ は充てん率（ $=1-\varepsilon$ ）で、 λ は形状係数であり、球では $\lambda=1$ となる。簡単のため球を考えて $\lambda=1$ として説明する。 ϕ は0から最密充てん0.74（ $\varepsilon=0.26$ ）まで変化する。0に近いところは、粒子は互いに分散しているが、 $\phi=0.235$ になると最近接粒子間の平均間隔は直径の約9%になり、粒子はほとんど1点以上の接触状態となる。分子系では $\phi=0.235$ は臨界点に相当し、気体状態と気体状液体の境界となる。 ϕ が0.235より大きい粉体は流動層を形成しているような粉体であって、 $\phi=0.55$ の流動化開始点の間で成立している。擬接触状態とよばれている。 $\phi=0.55$ は分子系では液体の沸点に対応している。分子系では $\phi=0.64$ までが液体で、これを越えると固体と考えられる状態なので、粉体系では $\phi=0.64$ を境として、ランダム充てんと、規則配列の充てんとに分かれると考えてよい。規則配列的

粉体系	ランダム分散系		ランダム充てん体	規則配列系	
	(分散)	(擬接触)	流動化開始点		
$\lambda\phi$	0	0.235	0.55	0.64	0.74
分子系	(ガス体)	(ガス状液体)	(液体)	(固体)	
		臨界点	沸点	融点	

図-4 液体と粉体の一般的な対応関係
 ϕ = 粒子の体積濃度
 λ = 形状係数（球形粒子の場合は $\lambda=1$ ）

充てんでは空格子点を介して流動が起こる機構なので、固体内の分子の拡散に対応している。ランダム充てん体では粒子集団として流動が起こると考えてよい。

2.2 圧縮とタッピング

充てん構造にもっとも関係深い動的操作は圧縮とタッピングである。空隙率の測定の際にも、圧縮状態やタッピング操作の規定を必要とする。ホッパーから自然落下してゆるい充てんをした状態は、一般的にバラツキの多い再現性の乏しい状態であることが理解される。この状態を崩しながら、つぎのやや安定な状態へ移そうとする試みが圧縮とタッピングである。圧縮ではピストンを用いる準静的な方法で力を加えるが、タッピングでは容器を通しての衝撃によって力を加える。粒子間の相互関係から見ると、つぎの4段階が考えられる¹⁵⁾。

第1段階：粉体粒子は相互にすべり合い、外力からのエネルギーの大半は粒子間の摩擦によって失われる。

第2段階：粉体内の橋かけ構造が崩され、大きい粒子の空隙に小さい粒子が入りこみ、粒子自体も圧力をうけて軟い粒子では変形しはじめる。この過程では外力エネルギーは粉体と容器との摩擦によって失われる部分も多くなる。

第3段階：粒子表面の凹凸部が粒子間の摩擦や衝突によって破壊され、それと同時に表面構造がかみ合って、粒子の間に強い接触状態がつくられる。この過程における外力エネルギーの損失は粒子の塑性変形や局部的破壊に費やされ、一部は内部の残留応力として貯えられる。

第4段階：粉体粒子の加工硬化が極限に達し、接触点では融解や焼結（高温の場合）なども起こり、空隙の連続性が失われて、むしろ多孔質物質に近い状態になる。

第4段階は高圧による加圧成形や圧縮焼結などで起こる段階で、通常の圧縮やタッピングでは実現されない。

粉体の圧縮性は、粒子の形・大きさ・弾性と塑性的性質のほか、初期の集合状態や容器の形・大きさ・圧縮機の機構などによって影響され複雑である。圧力と容積変化の関係を表現する実験式も十指に余るほど提唱されている。それらを空隙率 ε と圧力 P との関係を整理したものを表-6に示す。表中の $k_1, \dots, k_9$ は比例定数であり、 c で記したのも実験的にきめられる定数である。これらの式はさらに一般的につぎの式によって示される¹⁶⁾。

$$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k \frac{\varepsilon^x (1-\varepsilon)^y}{P^z} \quad (12)$$

x, y, z は整数で、たとえば $x=1, y=z=0$ ならAthyの式、 $x=2, y=z=0$ なら川北の式である。よく用いられるBalshinの式は $x=0, y=2, z=1$ であり、熱力学的に導かれるTerzaghiの式は $x=0, y=2, z=1$ に

表-6 粉体の圧縮式

研究者	実験式
Balshin	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_1(1-\varepsilon)^2 P^{-1}$
Smith	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_2 P^{-2/3}$
Ballhausen	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_3(1-\varepsilon)\varepsilon$
Jones	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_4(1-\varepsilon)^3 P^{-1}$
Athy	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_5 \varepsilon$
Nutting	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_6(1-\varepsilon) P^{c_1}$
Terzaghi	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = (1-\varepsilon)^2 \left(\frac{c_2}{P+c_3} + c_4 \right)$
Cooper	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_7(1-\varepsilon) P^{-2} (\varepsilon_0 - \varepsilon)$
Gurnham	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_8 P^{-1}$
川北	$-\frac{d\varepsilon}{dP} = k_9 \varepsilon^2$

相当する。

タッピングについては、タップ回数 n と集合状態との関係について提唱されている式は少ない。かさ密度 n 回タップ後のかさ密度 $\rho(n)$ を与えた久野の式 (1958)

$$\rho(\infty) - \rho(n) = A \exp(-kn) \quad (13)$$

と、見掛け容積変化率 $\gamma = (v_0 - v)/v_0$ (v_0 : 初期容積) と n の関係を与えた川北・種谷の式 (1962)

$$\gamma = \frac{abn}{1+bn}, \quad \frac{n}{\gamma} = \frac{1}{ab} + \frac{n}{a} \quad (13)$$

とがある、タッピング充てんの場合、このいずれかの式に適合する例が多いが、粒子集合状態に段階的な構造を

図-5 サンプル：ホワイトアランダム のタップ充てん

図-6 円筒容器内の粉粒体の力の平衡

もつ場合、たとえば凝集粒子を形成している場合などは、実験値は折線で示されるような場合がある。一例を図-5 に示す¹⁷⁾。

2.3 粉体内の圧力分布

粉体を容器に充てんした場合、またそれに圧力をかけた場合、粉体の内部の応力分布はどうであるか。円筒容器について古くから、つぎに示す Janssen の式 (1895) が知られている。図-6 のように円筒容器の粉体について ABCD の薄層円板を考え、この円板について力の釣合を求めると、

$$\frac{\pi}{4} D^2 p + \frac{\pi}{4} D^2 \rho dh = \frac{\pi}{4} D^2 (p + dp) + \pi D \mu_w k p dh \quad (14)$$

である。 μ_w は粉体と円筒内壁との摩擦係数、 ρ は粉体のかさ密度である。 D , dh は図にあるように容器直径と円板の厚さである。 k は垂直応力を水平応力に変換する粉体層固有の定数で、Rankine 係数とよばれ、粉体の内部摩擦角 φ とつぎの関係で結ばれている。

$$k = \frac{1 - \sin \varphi}{1 + \sin \varphi} \quad (15)$$

上の力の釣合の式を、たとえば $h=0$, $p=0$ として、 h まで積分すれば

$$p = \frac{\rho D}{4 \mu_w k} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{4 \mu_w k}{D} h \right) \right\} \quad (16)$$

となり、垂直圧力は層の深さ h が増すほど減少し一定圧力に近づく、この式を Janssen の式という。

しかし、実際には粉体内圧力はかなり複雑であって、この式の補正が必要であるとされている。上式の誘導の上で問題となる点は、(i) かさ密度が深さに関係なく一定、(ii) 垂直応力は同一水平面上で一定、(iii) Rankine

係数が深さに関係なく一定, との仮定である。そこで, これらの仮定をおかない一般式の誘導の試みがなされた^{18,19)}。すなわち, 図-6 の AB 面での下向きの圧力と, CD 面での上向きの圧力をそれぞれ

$$\int_0^{D/2} p(r, h) 2\pi r dr, \int_0^{D/2} p(r, h+dh) 2\pi r dr \quad (17)$$

とし, 自重を考慮して, Janssen の式の誘導と同様に円板 ABCD の力の平衡から次の一般式を導くことができる。

$$2 \int_0^1 \frac{\partial p}{\partial h} \xi d\xi + \frac{1}{\lambda} p(1, h) = 2g \int_0^1 \rho(\xi, h) \xi d\xi \quad (18)$$

$$\xi = \frac{2r}{D} \quad (0 \leq \xi \leq 1), \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{4\mu_w k}{D}$$

$p(r, h)$ を $p(\xi, h)$ で表わしている。

いま簡単のため, ρ を一定とすれば,

$$2 \int_0^1 \frac{\partial p}{\partial h} \xi d\xi + \frac{1}{\lambda} p(1, h) = \rho g \quad (19)$$

となり, 近似的にこれを解いて,

$$p(\xi, h) = \rho g \lambda (1 - e^{-h/\lambda}) + \rho g c_2 e^{-2h/\lambda \xi^2} - \rho g \frac{3}{2} c_2 e^{-3h/\lambda \xi^4} \quad (20)$$

を得る。 c_2 は積分定数で, 右辺第 1 項は Janssen の式に相当し, 以下は高さ h と半径方向 ξ の関数になっている。

粉体層内の圧力分布は, 流動性をもつゆるい構造の集合体から固い焼結体のような集合体にいたるまで集合組織の形成に深く関連した重要な課題であるが, なお今後の研究にまつ部分が多い。

2.4 粉体の流動性

粉体が集合組織体としてもつもっとも特長性質は流動性である。液体との比較は 2.1 で述べたが, 粉体の流動性という概念は単純ではない。たしかに, もっとも素朴に考えると, 粉体がさらさら流れる流れやすさと定義することができるが, 量的な表現は流体における粘性係数あるいはレオロジー的には, 非ニュートン流体での見掛け粘度のように一義的に与えることができない。すな

わち, 粉体の挙動あるいは取扱い方によって流動性の表現が異なり, それぞれに応じた測定を採用しないと, その量的な表示が意味をもたなくなる。たとえば, 容器内の粉体が重力によって流出するしやすさは流動性の一つの量的表現とすることができるが, 流出速度の大きいものがすべての場合に流動性がよいとは限らない。安息角にしても, 同種あるいは類似の粉体では, その値が小さいものほど流動性がよいといえるが, 異種の粉体の間ではその逆になることもあり, 安息角のみで流動性を比較するわけにはいかない。

粉体の流動性を考えるにあたっては, それがいかなる現象または操作に対して考えられるか, をまず問題とし, それに対する適当な表現を選択し適切な方法で測定することが必要である。それも必ずしも一つの表現や方法だけでよいとなると, そうもいえない。表-7 は粉体の流動の形態と実際の操作と流動性の表現との関係を示したものである²⁰⁾。表の左欄には粉体としての流動の外因と形態を分類し, それに対応する現象や工学的操作の例を挙げ, 最右欄には流動性の表現として直接的なものの間接的なものを問わず重要な集合組織の動特性を掲げている。

粉体の流動性は, 摩擦・付着凝集・圧縮性など, より基礎的な力学的特性の総合されたものであり, 粉体の取扱われ方, 挙動ごとに各特性の効果が別々であって, 適当な表現も異なってくる。したがって, (i) 最も基本的なものとしては摩擦特性および付着力の測定があり, (ii) 二次的・現象的には流出速度, 充てん性などの間接的な表現があり, (iii) 総合的な表示としては Carr の流動性指数²¹⁾や Stainforth-Berry の一般化²²⁾の提唱などがある。

3. 集合組織と有効物性定数

3.1 有効定数の経験則

粉体の諸物性を対象にするときは, 実験的にはいわゆ

表-7 粉体の流動の形態・現象・操作と流動性の表現

種 類	現 象 ま た は 操 作	流 動 性 の 表 現
重 力 流 動	ビン, ホッパーからの流出, シュート, 砂時計, 容器回転型混合機, 移動層, 充てん	流出速度, 壁面摩擦角, 安息角, 流出限界口径
機械的強制流動	粉体かくはん, チェインコンベアー, スクリューコンベアー, テーブルフィーダー, リボンミクサー, ロータリーフィーダー, エクストルーダー	内部摩擦角, 壁面摩擦角, かくはん抵抗
振 動 流 動	振動フィーダー, 振動コンベアー, 振動ふるい, 充てん, 流出	安息角, 流出速度, 圧縮度, 見かけ密度
圧 縮 流 動	圧縮成型, 打錠	圧縮度, 壁面摩擦角, 内部摩擦角
流動化流動	流動層, 空気コンベアー, エアスライド, 通気振動乾燥, 通気かくはん, フラッシング	安息角, 通気抵抗, 見かけ粘度

図7 表面研究領域の分類

る‘有効定数’とよばれる物性値を測定することになる。この有効定数を支配する因子は、粒子固体の物質定数のほか、粒子間の相互作用や集合組織に関係し、粒子の表面状態や媒質の物性も関係してくるのが通常である。原子・分子のレベルから議論することは未だ困難である。粉体の物性の特長は表面現象であることが多く、図-7に示されているように、表面研究の領域からみても粉体微粒子の分野は未開拓である²³⁾。

粉体の有効定数に対しては、微視的考察が進んでいないのに反して、巨視的考察としての統計理論や、粒子配列系として扱う準微視的考察は進歩している。その概要を紹介しておく。

有効定数は粉体を均質な連続体とみなしたときの物質定数であって、いま1次の関係で結ばれている物理量間の比例定数としての物性値を考えれば、つぎのように定義できる。誘電率、透磁率、弾性率、導電率、熱伝導率などほとんどすべての物性値は物理量間の比例定数である。例として誘電率 ϵ について述べるが、1次他の物性値についても適用される。

$$D = \epsilon E \quad (21)$$

D , E は電気変位と電場である。粉体のような複合体では ϵ は均一ではなく場所によって変る。実測では D , E は平均値として与えられるので、体積平均を $\langle \rangle$ で示せば、巨視的には

$$\langle D \rangle = \epsilon^* \langle E \rangle \quad (22)$$

なる関係が成立つ。 ϵ^* が有効定数である。ここで大切なことは ϵ^* は必ずしも $\langle \epsilon \rangle$ でない。すなわち有効定数は物質定数の体積平均に必ずしも等しくないということである。

物質定数の空間的分布すなわち多成分系であれば、各

図-8 分散型不均質系

成分の幾何学的配置が問題となる。図-8は、2成分が1/2ずつ混合している2次元分布を示すが、白い部分と斜線の部分が、それぞれ絶縁性および導電性の物質の場合と、その逆の場合とでは全く違う物性を示すであろう。前者では絶縁性で後者では導電性である。

粉体と媒体、あるいは粉体同士の混合の系の有効定数を求める経験的混合法則が粉体物性研究の初期から行なわれ、多くの式が提唱されてきた。それらはつぎの一般式にまとめることができる。物質定数が ϵ_1 なる成分の体積率が v_1 、 ϵ_2 なる成分の体積率が v_2 なる混合系の有効定数 ϵ^* は、ある関数 f に対して加成性が成立つとする。

$$f(\epsilon^*) = v_1 f(\epsilon_1) + v_2 f(\epsilon_2) \quad (23)$$

そして、 $f(\epsilon)$ に簡単な関数形を適用すれば、いろいろ提唱されてきた実験式が導かれる。

$$\left. \begin{aligned} f(\epsilon) = \epsilon : \epsilon^* &= v_1 \epsilon_1 + v_2 \epsilon_2 \\ \epsilon^{-1} : \epsilon^{*-1} &= v_1 \epsilon_1^{-1} + v_2 \epsilon_2^{-1} \end{aligned} \right\} \quad \text{Wiener の限界式} \quad (24)$$

$$\frac{1}{\epsilon + u}, \quad \frac{1}{\epsilon^* + u} = \frac{v_1}{\epsilon_1 + u} + \frac{v_2}{\epsilon_2 + u} \quad \text{Wiener の一般式} \quad (25)$$

$$\log \epsilon, \quad \log \epsilon^* = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2 \quad \text{Lichtnecker の対数式} \quad (26)$$

$$\epsilon^k, \quad \epsilon^{*k} = v_1 \epsilon_1^k + v_2 \epsilon_2^k \quad \text{Rother のべき式} \quad (27)$$

などがあり、今日でも実験式として広く用いられている^{24,25)}。

3.2 対称型混合系の有効定数²⁶⁾

統計理論の成果として、実際の有効定数の表示式とは別に(次節)、有効定数の統計的(幾何学的配置の変動による)なバラツキの上下限を示す式と、平均値からのずれの確率論的な近似式の誘導がある。

上下限については、もっとも基本的なものは、Wienerの限界である。図-9の(a),(b)は(24)式の2式にそれぞれ対応している。そして有効定数 ϵ^* から電場のエネルギー U が

図-9 Wiener の阿限界

図-10 対称型不均質系

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon^* \langle E \rangle^2 = \frac{1}{2 \varepsilon^*} \langle D \rangle^2 \quad (28)$$

と表わされ、 U については変分原理が成立つところから

$$\frac{1}{\langle 1/\varepsilon \rangle} \leq \varepsilon^* \leq \langle \varepsilon \rangle \quad (29)$$

が導かれる^{27,28)}。

Wiener の限界はいかなる幾何学配置に対しても上下限を示すものであるが、図-10 に示されるような2成分が対等に存在しているような対称混合系（これに対照的なのは図-8 に示されるような分散混合系である）では、上下限を与える式が数種提出されているが、そのうちでもっとも実用的なものがつぎの式で与えられる Hashin-Shtrikman の上下限であって、他の式はきわめて複雑である。

$$\varepsilon_1 + \frac{v_2}{1/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (v_1/3\varepsilon_1)} \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon_2 + \frac{v_1}{1/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + (v_2/3\varepsilon_2)} \quad (30)$$

$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2$ に対する式であって、 $\varepsilon_1 \geq \varepsilon_2$ であれば上式の不等号は逆になる。

ランダム不均一系に関する幾何学的配置の考慮は、異なった点の間の相関の統計計算をすることになる。いわゆるモーメント式を計算することになるが、これは摂動法による近似解を求めるしかない²⁷⁾。ここでは Brown

の近似式²⁹⁾を示すにとどめておく。

$$\frac{\varepsilon^*}{\langle \varepsilon \rangle} = 1 - \frac{v_1 v_2}{3} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^2 + \left(-\frac{v_1^2 v_2}{3} + \frac{v_1 v_2^2}{9} + v_1^2 \lambda \right) \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^3 + \dots \quad (31)$$

λ は ε の3点相関関数によってきまる定数である。

3.3 分散系の有効定数²⁸⁾

巨視的考察は近年の確率論の発展の応用として、統計均質理論として展開されているが、ほとんど対称型不均質系（図-10）の有効定数の算出に用いられている。しかし粉体は分散体であり充てん体であれ、分散型不均質系（図-8）とみられるものであって、これに対する統計理論は分散粒子の形と配列様式のモデル化を必要とする。表面効果を考慮したとき粒子の大きさが問題となるが、そこまで扱った準微視的理論はない。

分散型2相系では、分散粒子と媒体とに分けて考えることができ。分散粒子に対する物質定数には添字 s を、媒体には添字 0 を付けることにする。ここでも例を誘電率にとって示す。低濃度の極限では、1次関係で与えられる物質定数の有効定数はつぎの式で与えられる。

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 (1 + a v_s) \quad (32)$$

a は両成分の誘電率 ε_0 , ε_s と粒子の形によってきまる係数である。この式は v_s が1~2%以下で成立つのが通常である。しかし、多孔質物質のように（この場合は v_s は空隙の体積率） $\varepsilon_0 \gg \varepsilon_s$ と考えてよい場合には、もっと高い v_s まで有効である。Loeb (1954) の多孔質体の熱伝導率の測定では v_s が50%近くまで、式(32)が成立っている。

式(32)の係数 a を与える理論として、球粒子分散系に対する Maxwell-Wagner の式(1914)がある。ここでは、楕円体粒子のランダム配向の分散系に対して拡張した Fricke の式(1924)を示しておく。

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{v_s}{3(1-v_s)} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{\varepsilon_0 + A_i(\varepsilon_s - \varepsilon_0)} \quad (33)$$

A_i ($i=1, 2, 3$) は楕円体の各軸方向の減極率である。球では $A_i=1$ であるから、近似的に

$$\frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{3(\varepsilon_s - \varepsilon_0)}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_0} v_s \quad (34)$$

となり、式(28)の係数 a が与えられる。

これらの式では粒子の形の効果は示されるが、大きさの効果は出ない。濃度が高い場合の粒子間の相互作用を考慮しても、近似として粒子周囲の媒質を分散系全体の有効定数に等しい物性値をもつ連続体でおきかえる方法（自己無撞着近似とよばれ、1次関係の物性には有効である）を用いる限りでは、各成分の物質定数と体積分率だ

けで有効定数が決定される。分散型, 対称型それぞれ Böttcher の式 (1945), Landauer の式 (1952) とよばれるつぎの形が有名である。

$$\frac{\epsilon^* - \epsilon_0}{3\epsilon^*} = v_s \frac{\epsilon_s - \epsilon_0}{\epsilon_s + 2\epsilon^*} \quad (35)$$

1 次関係の物性である限りは, 粒径効果は一次の効果としては現れない。すなわち, 粉体系をそのまま比例的に拡大または縮小しても, 統計的には体積あたりの平均的物理量の比は変化しないからである。

表面効果が入ると粒径効果をもつ。表面量と内部量との比が粒径の関数によるからである。前 2 章で述べた力学的性質は, 粒子間の摩擦や粒子表面の粘性などが効く現象であるから粒径効果は著しい。伝導現象の場合接触抵抗が効く現象では粒径効果は無視できない。磁性も磁区形成という表面エネルギーが関与した現象なので, 粒径効果は著しい。

また外部からの物理量がある長さもつもの, たとえば光 (波長) や音波では, それらに関する物性値 (吸収率や反射率) に粉体粒子の大きさが問題となるのは当然である。粉体の熱的・電磁氣的・光学的性質などの個々の物性については, 早川³⁰⁾の解説を参照して頂きたい。

参考文献

- 1) 川北公夫, 梅屋 薫: “粉体物性測定法”, (早川宗八郎編) 第 2 章, 朝倉書店 (1973)
- 2) K. Ridgway, K. J. Tarbuck: *Brit. Chem. Eng.*, 12, 384 (1967)
- 3) 津々見雄文: 粉体と工業, 5, 2, 27 (1973)
- 4) 三輪茂雄: “粉体工学ハンドブック”, (井伊谷鋼一編), 第 7 章, 朝倉書店 (1965)
- 5) 徳光善治: 材料, 13, 752 (1964)
- 6) 砂田久一, 佐藤安寛, 大塚昭信: 材料, 21, 508 (1972), 22, 620 (1973)
- 7) 安部英一, 広末英晴, 横田 章: 粉体工学研究会誌, 15, 458 (1978)
- 8) 梅屋 薫: “粉体—理論と応用” 改訂二版 (久保・神保・水渡・高橋・早川編) 5.5, 丸善 (1979)
- 9) 金沢孝文: 石膏と石灰, No. 106, 108 (1970)
- 10) 野口達彦: 化学工場, 16 [8], 30 (1972)
- 11) 堀 素夫: “粉体—理論と応用”, 改訂二版 (久保・神保・水渡・高橋・早川編) 5, 丸善 (1979)
- 12) 橋本建次: 粉体工学会誌, 16, 272 (1979)
- 13) 日本金属学会報, 15, No. 3 (1976), 特集・非晶質金属の特性
- 14) 後藤圭司: 粉体工学会誌, 15, 220 (1978)
- 15) 加藤 薫: 粉体および粉末冶金, 13, 237 (1966)
- 16) 川北公夫, 小石真純, 種谷真一: “粉体工学(基礎編)”, 5 章, 6 章, 樟書店 (1973)
- 17) 荒川正文: 粉体工学研究会誌, 臨時号, 14 (1966)
- 18) 岡 小天, 高見 昭: 材料, 19, 299 (1970)
- 19) J. A. B. Lvin: *Powder Technol.*, 4, 280 (1970/71)
- 20) 青木隆一: “粉体物性測定法” (早川宗八郎編) 第 3 章, 朝倉書店 (1973)
- 21) R. L. Jr. Carr: *Chem. Eng.*, Jan. 18, 163; Feb. 1, 69 (1965)
- 22) P. T. Stainforth, R. E. R. Berry: *Powder Technol.*, 8, 243 (1973)
- 23) 恩地 勝: 応用物理, 48, 477 (1979)
- 24) W. Woodside, J. H. Messmer: *J. appl. Phys.*, 32, 1688, 1699 (1961)
- 25) W. Heywang, G. Wintzel: *Z. Naturforsch.*, 19 a, 156 (1964)
- 26) 堀 素夫: 応用物理, 40, 2 (1971)
- 27) M. J. Beran: “Statistical Continuum Theories”, Chap. 5, Interscience, (1968)
- 28) 早川宗八郎: 材料科学, 8, 40 (1971)
- 29) W. F. Brown Jr.: *Trans. Soc. Rheol.*, 9-1, 357 (1965)
- 30) 早川宗八郎: 粉体と工業, 10 [2], 60; 10 [3], 60; 10 [4], 63 (1978)
(なお, 1960 年代以前の文献は省略し, 文中に年代を示しておいた。関係の著書または解説を参照されたい。またこの資料を脱稿した直後, つぎの文献が出たので紹介しておく)
- 31) 三輪茂雄: 粉体と工業, 11 [5], 44 (1979) (「粉体の構造特性」, I)