参考資料

安息角および空隙率と付着・凝集性*

Relation between Cohesion of Powder and Angle of Repose and Porosity.

金 庭 延 慶**

Nobuyoshi Kaneniwa

はじめに

粉体现象はきわめて複雑である。これを理解するためには現象の整理の方法に充分注意する必要がある。粉体物性は、粉体が粒子から構成されるため、粒子の性質と粒子群の性質（粒子の集合体としての性質）とに分けられる。粒子群の性質を理解するためには粒子の性質を理解する必要がある。粒子の性質として現在よくあげられるのは粒子の大きさ、粒子形態、表面状態、表面エネルギー、密度および付着、凝集力などがある。これらは粉体の一次物性ともいわれる。これに対して粒子群の性質は二次または高次の物性と呼ばれる。そのなかには流動性、充てん性、圧縮性、粒度分布などが含まれる¹⁻³⁾。一次物性のなかでおそらく最も重要なものは粒子の大きさであろう。

Ostwald はかつてコロイドを定義するのに粒子の大きさをもった。その後のコロイド科学の発展にもかかわらず、この考えはわずかに Staudinger によって修正されたにとどまった⁴⁾。

植松ら⁵⁾は粉体をさらに粉体と粒体とに区別し、粉体は粘着性を無視し得ない粒子、粒体はそれを無視できる粒子の集合体であるとした。しかし粒子の大きさとの関係は明らかにされていない。Neuman⁶⁾は粉体は $0.1 \sim 100 \mu$ の粒子の集合体であるとしたが粒子の大きさとの関係は明らかにしていない。

ここでは粒子の大きさと流動性、充てん性、付着、凝集性との関係を明らかにして粉体の概念を得るを目的とするものである。

1. 安息角と粒子径

1955年 Nelson⁷⁾はスルファチアゾールのか粒を用いて注入角法で安息角を測定し、粒子径にして約 500μ の

ところに最小値があるとした。青木ら⁸⁾は乳糖、殿粉のか粒を用いて滑り角法で安息角を測定し 200μ 前後が最小値となることを示した。田中、川合⁹⁾は標準砂、砂糖、鋼球などを用いて排出角法で安息角を求め粒子径が

図1 Dependence of Particle Size on Angle of Repose or Sliding Angle of Sodium Borate Powders. By four methods ○: Nogami Sugiware, □: Neumann, △: Nelson, ×: Awata-Nakajima

図2 Dependence of Particle Size on Angle of Repose or Sliding Angle of Boric Acid Powders. (記号は図1に同じ)

* 昭和44年12月8日受理

** 昭和大学薬学部薬剤学教室 (東京都品川区旗の台1-5-8)
TEL. 03-784-1151

小さくなると急激に排出角が大きくなることを見出した。おくれで1964年 Pilpel¹⁰⁾ は酸化マグネシウムを試料として Pilpel 法で安息角を測定しやはり 200μ 近辺から急激に安息角が増大することを明らかにした。筆者¹¹⁾も市販のか粒剤、粉末性、結晶性などの粉末を用い注入角法を適用し粒子径と安息角との関係を吟味している。さらにこれらのことを稍定量的にあつかってみた¹²⁾。試料は日本薬局方に適合するホウ砂末、ホウ酸末で、約 $800\sim 50\mu$ の間を JIS 試験ふるいで分級したものである。安息角 α は4種の方法で測定した。結果は、図1、図2のごとくである。

いずれの方法で測定した場合でも、粒子径が小さくなるに従って安息角は少しずつ増大し、特に粒子径の小さい部分での増大が著しい。安息角、滑り角は粉体粒子間の見掛けの摩擦係数、付着、凝集性に関係し粉体物性とし実用面で重要な意味を持っている。そこで、 $\tan \alpha$ と粒子径との関係を検討したところ図3、図4にみられるように一定粒子径 d_c を境として次のような関係が比較的良好であてはまることがわかった。

$$d \leq d_c \quad \tan \alpha = A_1 \exp(-B_1 d) \quad \cdots \cdots (1)$$

$$d \geq d_c \quad \tan \alpha = A'_1 \exp(-B'_1 d) \quad \cdots \cdots (2)$$

$$A_1 > A'_1, \quad B_1 > B'_1 > 0$$

この d_c を臨界粒径と呼ぶことにする。

2. 安息角と付着、凝集性

図5のごとく空気中で水平面とある角度を持つ斜面で物体がすべり落ちるとき、すべりははじめときの斜面の角度を α 、物体の質量を M 、物体と斜面との間の摩擦係

図3 Relation between Particle Size and Angle of Repose or Sliding Angle of Sodium Borate Powders (記号は図1に同じ)

図4 Relation between Particle Size and Angle of Repose or Sliding Angle of Boric Acid Powders (記号は図1に同じ)

図5

数を μ 、付着力を C 、重力の加速度を g とすれば、つぎのような関係が適用される¹³⁾。(Coulomb's equation)

$$Mg \sin \alpha = \mu Mg \cos \alpha + C \quad \cdots \cdots (3)$$

粉体の安息角、滑り角の場合には粉体粒子相互の移動が問題となるわけであるが、 μ は粉体の内部摩擦係数、 C は粉体粒子間凝集力を表わすものとし、 α を安息角、滑り角に等しいと仮定すれば、(3)式は安息角、滑り角の場合にも適用される。摩擦力を F とすれば、 $F = Mg \sin \alpha$ であるから、この式を用いて(3)式を変形すると次のようになる。

$$\tan \alpha = \mu(F/F - C) \quad \cdots \cdots (4)$$

$$\log \tan \alpha = \log \mu + \log(F/F - C) \quad \cdots \cdots (5)$$

(5)式の $\log \tan \alpha$ は粉体の内部摩擦のみに関係し凝集

力に無関係の第一項 ($\log \mu$) と、凝集力に関係する第二項 $\{\log(F/F-C)\}$ との和で表わされることを示している。粒子の大きいところでは粉体は非常にさらさらしているが、粒子が細くなり 200 メッシュ以下になるとさらさらした感じは失われる、粘着性が感じられる。したがって粒子径の比較的大きいところでは凝集力は無視できるが、粒子径が小さくなると凝集力の影響が現われて来るものと思われる。そこで $d \geq d_c$ では凝集力は無視することができ、(2)式は内部摩擦係数 μ に相当するが、 $d \leq d_c$ では凝集力は無視できなくなり、(1)式は(4)式の右辺の二項の積に相当するとすれば、図 3、図 4 の現象を理解することができる。図 3、図 4 において $d \leq d_c$ の部分の直線をそれ以下の部分まで延長した場合、2本の直線の差は $\tan \alpha$ の対数と内部摩擦係数の対数 $\log \mu$ との差に相当し、またこれは(5)式から凝集力に関係している項 $\log(F/F-C)$ に相当することになる。

$\mu = \tan \theta$ とすれば(3)式から

$$C/Mg = \sin(\alpha - \theta) / \cos \theta \quad \dots\dots(6)$$

が導かれる。図 3、図 4 の低勾配の直線を $\log \mu$ に等しいと仮定すれば、この直線を d_c 以下まで延長して $d \leq d_c$ 部分での θ が求められるので、(6)式から C/Mg を算出することができる。このようにして求められた C/Mg はどの測定方法による場合も図 6 に示すようにほぼ等しい値となる。

ホウ酸では $d \leq d_c$ のプロット数が少ないのでホウ砂について C/Mg と粒子径の関係を検討してみると、近似的に次のような関係があてはまることがわかった。

図 6 Relation between Particle Size and Cohesive Force
Method Sodium borate Boric acid
Nogami-Sugawara ○ ●
Nelson △ ▲
Neumann □ ■
Awata-Nakajima ×

$$C/Mg = E \exp(-Fd) \quad \dots\dots(7)$$

E, F : 定数

図 6 から E, F を求めると、ホウ砂の場合には

$$C/Mg = 0.81 \exp(-147d) \quad \dots\dots(8)$$

となった。ホウ酸の場合は 3 点しかプロット数がないのではっきりしないが、(7)式と同様な関係が適用できるとすれば、図 6 に示されているように、 E も F もホウ砂の場合より大きいようである。 E, F は粉体粒子の物理化学的性質、表面状態などによって影響されるものと思われる。

3. 剪断試験における内部摩擦係数、凝集力と粒子径

剪断試験を行なって、粉体の内部摩擦係数および凝集力を求め、これらと粒子径との関係を論じた報告は一、二にとどまる^{13,14)}。しかしこれに近い方法を Cremer¹⁵⁾ Batel¹⁶⁾, Patat¹⁷⁾ らは考案した。すなわち粉体粒子を固めて下地板と直方体ブロックを作り、板を傾けて板上のブロックが滑りはじめるときの角度から力のバランスを求める方法である。この場合安息角の項で用いた(3)式が成立し、凝集性粉体を用いた場合は凝集力の項があるが、凝集性のない粉体を用いた場合はこの項が無視できる。酸化アルミを試料としての実験では粒子径 324~25 μ において凝集力が存在したが、粒子径との関係は次のごとくである。

100 μ 前後から粒子径が減少すれば急激に凝集力は増大する。内部摩擦係数もほぼ同様な変化をすることがわかる。(図 7 参照)

筆者ら¹⁸⁾はホワイトアラシウムを用いて一面剪断試験

図 7 Influence of Particle Size (d) on C (○) and μ (×) for Aluminium Oxide (F. Patat, W. Schmid)

図 8 Relation between Shear Strength and Compressive Load for White Alundum

図 9 Influence of Particle Size on C_i (○) and μ_i (×) for White Alundum

を行ない、内部摩擦係数 μ_i と凝集力 C_i を求めた。図 8 に示すごとく Coulomb の式が成立したので (図 8 において F : 摩擦力, W : 垂直荷重, No. 4000, No. 500 No. 100 はホワイトアラランダムのパンドナンバーを示す), これから μ_i と C_i を求めた。

図 9 に μ_i と C_i について粒子径の影響を示してある。

4. C/Mg と C_i との関係

本稿第 2 項において安息角と粒子径との関係から付着、凝集性に関係あると思われる C/Mg なる量を求めた。この場合の仮定は大粒子側で求められる安息角は内部摩擦角に相当するとしたことである。安息角はここでは粉体の粗な集合状態の表面摩擦に相当し、 C_i , μ_i は垂直荷重のかかった状態での内部摩擦に相当する。安息角と内部摩擦角との関係を論じた報告はあまりみあたらない。最上らは、直接剪断試験の結果、乾燥砂の内部摩擦

図 10 Relation between C_i and μ_i for White Alundum

角は密充てんで大きく、粗充てんで小さいといい、Terzaghi は砂の場合、密充てんでは安息角より内部摩擦角が大きく、粗充てんでほしい安息角に等しい値となるとした¹⁹⁾。最近鈴木²⁰⁾は付着、凝集力のない状態での安息角と内部摩擦角との関係を論じた。それによると安息角と内部摩擦角との差はかなり大きいという結果を得ている。 $d \geq d_c$ の安息角において筆者らは付着、凝集力を無視し、これを内部摩擦角に相当するとして(2)式を得、 $d \leq d_c$ 領域に延長して、この領域での内部摩擦係数 μ を求めた。ところがホワイトアラランダムでの剪断試験による内部摩擦係数 μ_i は図 9 に示すごとく d_c 以下においてかなり急激な増大を示した。また d_c 以上においても付着、凝集力 C_i が未だ残っているという結果を得た。この点 Patat らの結果と同様である。しかし粗粉では C_i が無視できるとするものもないではない。付着、凝集力と機械的摩擦力を区別して測定した例はないし、また区別して測定できるかどうか不明である。したがって現在のところ μ_i と C_i が比例していること (図 10 参照)、安息角から求めた C/Mg と剪断試験から求められた C_i とが図 11 に示すように、直線関係にあると思われることから C/Mg を求める場合の前提は本質的には妥当であると考えてよからう。またこのことから安息角が付着、凝集力に関係することも明白となったわけである。すなわち d_c 以下において付着、凝集力が無視できなくなる。

ちなみにホワイトアラランダムでも $\log \tan \alpha$ と粒子径、 $\log C/Mg$ と粒子径との関係は図 12、図 13 のごとくであった。

5. 空隙率と粒子径

充てん性と粒子径との関係を最初に論じたのは Roller である²¹⁾。Roller はセッコウ、ポルトランドセメント、

図 11 Relation between C/Mg and C_i for White Alundum (記号は図 1 に同じ)

図 12 Relation between Particle Size and Angle of Repose of White Alundum (記号は図 1 に同じ)

黄鉛などの密充てんについて検討し、試料 1 g 当りの空隙容積 V は粉体粒子の体面積平均径 d_s に対して $15 \sim 30 \mu$ に折点を示し、この臨界粒径 d_c を境として、これらの間にはつぎのような実験式の成立することをみ出した。

$$V = k(1/d_s)^n \quad d_s \leq d_c \quad \dots\dots(9)$$

$$V = C \quad d_s \geq d_c \quad \dots\dots(10)$$

このような関係の成立することはシリカゲルについて Shapiro ら²³⁾によっても確認され、早川はこの問題を理論的に取り扱っている²³⁾。

以上は密充てんの場合であるが、最近荒川²⁴⁾は最疎充

図 13 Influence of Particle Size on C/Mg for White Alundum

てんにおいて Roller の式を吟味し、やはり(9), (10)式が成立するとした。試料は硝酸カリウムでこの場合折点は 90μ 付近にきている。 $15 \sim 30 \mu$ とこの 90μ の違いは試料の粒子形態、真密度などの差というよりも、充てんの密、疎の差によると解釈してさしつかえない。これより先 Leva ら²⁵⁾は流動層の研究において粉碎石英、砂など多くの粉体の最疎空隙率と粒子径との関係を図示し $200 \sim 400 \mu$ から粒子径が小さくなると空隙率が急激に増大することを見だしていた。

筆者ら²⁶⁾は流動性の研究に使用したホウ砂末、ホウ酸末について充てん性と粒子径との関係を吟味した。これらの試料について最疎充てん比容積および最密充てん比容積と粒子径との関係を図示すれば図14, 図15, 図16, 図17のごとくなる。

最疎充てん比容積はある一定の粒子径を境として、これより大きいところではほぼ一定であるが、それより小さくなると粒子径の減少とともに増大する。空气中で測定した場合大きい方での臨界粒径は測定方法に関係なくホウ砂で 160μ 、ホウ酸はやや異なるが JIS 規格ロート法で測定した場合に 150μ である。球形のガラスビーズ、研摩用ホワイトアラウンドについての結果は他の機会に報告するが、やはり同様の結果を得ている²⁷⁾。

6. 空隙率と付着、凝集性

粉体の充てん性は、付着、凝集力に関係するといわれて来た²⁸⁾。付着、凝集性をあらわすのに凝集度 β という概念が用いられている。 β は V_T/V_∞ ²⁹⁾ (V_T : 沈降容積, V_∞ : 同じ媒質中で粉体が完全に分散したときにみられる沈降容積) で表わされ、主に沈降容積測定の場合に使用される。疎充てんと密充てんの関係では $(V_{appf} - V_{appf})/V_{appf}$ ³⁰⁾ (V_{appf} : タッピング前の比容積, V_{appf}

図 14 Dependence of Particle Size on Packing of Sodium Borate Powders in Air
● : Closest packing, △ : Inclination method, × : JIS standard funnel method, ○ : Double cylinder method

図 15 Dependence of Particle Size on Packing of Boric Acid Powders in Air (記号は図14に同じ)

：タッピングによる最小比容積)が凝集度を表わすものとして、安息角との相関性が論ぜられている³¹⁾。しかしなるべく外力を加えない状態を基準に取るべきで、Roller のような密充てんの空隙容積を用いたのでは付着、凝集性は完全に表わされない。粒子形態などが同じで粒子径のみがちがった粉体では空隙率は粒子径の大小に関係なく一定と考えてよい(球形粒子の充てんより)。したがって密充てんの空隙率が粒子径によって変化しないような充てん状態(密充てん)が得られればその充てん状態が基準に取れるが、粒子径と充てん状態を検討すると密充てんの場合 Roller が示したごとく、また図16などでみられるごとく、疎充てんの場合より粒子径が小さいところに空隙率の急激に変化するところに移行するだけの場合が一般である。したがって密充てんにおける臨界粒径以下のところでは、空隙率の計算のなかに、タッピングにより求めた最小比容積が測定量としてはいい

図 16 Dependence of Particle Size on Packing of Sodium Borate Powders in Solvents
..... : Closest packing, — : Loosest packing, ○ : Carbon tetrachloride, ● : Carbon disulfide, △ : Cyclohexane, ▲ : n-Heptane, × : Toluene, ⊗ : Anisole

図 17 Dependence of Particle Size on Packing of Boric Acid Powders in Solvents
..... : Closest packing, — : Loosest packing, ● : Carbon disulfide, △ : Cyclohexane, ▲ : n-Heptane, × : Toluene, ⊗ : Anisole

てくるので、付着、凝集性を完全に現わし得ない。そこで筆者は臨界粒径以上のところで最疎充てん比容積が一定なのは均一球形粒子の規則充てんでは空隙率は充てん方式に関係するのみで、粒子径に関係なく一定であるという仮定から出発することにした。かつ流動性の項で記したごとく臨界粒径以上のところで見掛けの付着、凝集性がほぼ無視できるとすれば、最疎充てん比容積と最密充てん比容積との差は、付着、凝集性というよりもむしろ、主に粒子形態、表面状態からくる機械的摩擦力によって生ずるもので主に充てん方式(均一非球形粒子でこの言葉が適用するかどうかかわからないが)に関係するものと解釈することにした。そこで臨界粒径以上の一定の

図 18 Relative between Particle Size and Porosity of Sodium Borate Powders in Loosest Packing
○ : Carbon tetrachloride, ● : Carbon disulfide,
△ : Cyclohexane, ▲ : n-Heptane, × : Toluene,
⊗ : Anisole, □ : Air

図 19 Relation between Particle Size and Porosity of Boric Acid Powders in Carbon Disulfide in Loosest Packing

図 20 Relation between C/Mg and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)$ or $(\rho_c - \rho_0)$ for Sodium Borate Powders
○ : $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)$, × : $(\rho_c - \rho_0)$

空隙率を ε_c とし、それ以下の粒子径の場合での空隙率を ε_0 としたとき、 $\varepsilon_c - \varepsilon_0$ がよりよく付着、凝集性を表わす量となり得ると考えた。 $\varepsilon_0 - \varepsilon_c$ と粒子径との間には図18、図19に示すように、次のような関係がみいだされ

図 21 Relation between $\tan \alpha$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)$ for Sodium Borate Powders in Air (記号は図1に同じ)

図 22 Relation between $\tan \alpha / \tan \theta$ and $(\varepsilon_0 - \varepsilon_c)$ for Sodium Borate Powders in Air (記号は図1に同じ)

た。

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_c = A_2 \exp(-B_2 d) \quad \dots\dots(11)$$

A_2, B_2 : 定数

臨界粒径以下での見掛け密度を ρ_0 それ以上での一定の見掛け密度を ρ_c とすれば、

$$\rho_c - \rho_0 = \rho(\varepsilon_0 - \varepsilon_c) \quad \dots\dots(12)$$

ρ : 試料の真密度

が成立する。(11), (12)式から

$$\rho_c - \rho_0 = \rho A_2 \exp(-B_2 d) \quad \dots\dots(13)$$

が成立することになる。ホウ砂の空気中での最疎充てん

の場合、傾斜法、二重管の値を用いて(11), (13)式の定数を求めると次のようになる。

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_c = 0.35 \exp(-147d) \quad \cdots(14)$$

$$\rho_c - \rho_0 = 0.58 \exp(-147d) \quad \cdots(15)$$

したがって(14), (15)式および $C/Mg = \exp(-Fd)$ の式から

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_c = 0.43C/Mg \quad \cdots(16)$$

$$\rho_c - \rho_0 = 0.72C/Mg \quad \cdots(17)$$

という関係が適用できることになる。そこでホウ砂の空気中での $\varepsilon_0 - \varepsilon_c$ および $\rho_c - \rho_0$ を C/Mg に対してプロットすると図20に示すように原点を通る直線が得られ、それぞれの直線の勾配は(16), (17)式の定数と一致した。このことは $\varepsilon_0 - \varepsilon_c$ あるいは $\rho_c - \rho_0$ は粉体粒子間凝集力に直接関連していることを示しており、臨界粒径以上では粉体粒子間凝集力は無視できるが、それ以下では無視できないことを示している。

またホウ砂、ホウ酸について安息角と、充てん性の関係は図21, 図22のごとくなる。

引用文献

- 1) 小川：“粉体科学序説 工業物理学講座” (1957)
- 2) 久保、水渡、中川、早川編“粉体-理論と応用”丸善(1962)
- 3) 池田米一：粉体工学，4，164 (1967)
- 4) 立入明訳，桜田一郎校閲：“コロイドの発見” 高分子化学協会出版部刊 (1949)
- 5) 植松時雄：機械学会誌，56，No. 408，53 (1953)；植松時雄，土屋健治，岡村進：日本機械学会論文集，17，No. 56 72 (1951)；古城健志：化学工学，18，205 (1954)
- 6) Hermans, J.J.：“Flow Properties of Disperse Systems” p. 406 (1955) (North Holland Publishing Co.)
- 7) Nelson, E.：*J. Am. Pharm. Assoc.*，44，435 (1955)
- 8) 青木大，福田友昭：薬学雑誌，76，140 (1956)
- 9) 田中達夫，川合清一：化学工学，20，114 (1956)
- 10) Pilpel, N.：*J. Pharm. Pharmacol.*，16，705 (1964)
- 11) 金庭延慶：金沢大学薬学研究年報，13，75 (1963)
- 12) Kaneniwa, N., Ikekawa, A. and Aoki, H.：*Chem. & Pharm. Bull.*，15，1441 (1967)
- 13) 九里善一郎：応用物理，20，74 (1950)；林平三郎，見奈美秀蔵：薬学雑誌，84，229 (1962)
- 14) 荒川正文：材料，16，319 (1967)
- 15) Cremer, E., Conrad, F., Kraus, Th.：*Angew. Chem.*，64，10 (1952)
- 16) Batel, W.：*Chem. Ing. Tech.*，31，343 (1959)
- 17) Patat F. & Schmid, W.：*ibid.*，32，8 (1960)
- 18) 金庭延慶，池川昭子，尾崎富恵，新家千恵子，杉本信子，宝住洋子：薬学雑誌，88，1642 (1968)
- 19) 井伊谷鋼一編：“粉体工学ハンドブック” p. 86 朝倉書店 (1965)；最上，渡辺，山口：“土質力学，応用力学講座” 12；小野，星埜，加藤，三木共訳：“テルツァギ・ベック土質力学” p. 72 丸善 (昭和36年)
- 20) 鈴木雅行，網川浩，青木隆一：第6回粉体に関する討論会，講演要旨集 p. 22 (1968)
- 21) Roller, P. S.：*Ind. Eng. Chem.*，22，1206 (1930)
- 22) Shapiro, I., Kolthoff, I. M.：*J. Phys. Colloid Chem.*，52，1020 (1948)
- 23) 早川宗八郎：東京大学理工学研究報告，4，87 (1950)
- 24) 荒川正文：粉体および粉末冶金，15，55 (1968)
- 25) Leva, M. *et al.*：U. S. Bur. Mines Bull.，504 (1951)
- 26) Ikekawa, A., Aoki, H., Masukawa, K. and Kaneniwa, N.：*Chem. Pharm. Bull.*，15，1626 (1967)
- 27) 金庭延慶，江田志保子：日本薬学会第89年会講演要旨集，p. 115 (1969) 名古屋
- 28) 坂田亮：応用物理，21，24 (1952)
- 29) Bloomquist, C. R., Shutt, R. S.：*Ind. Eng. Chem.*，32，827 (1940)
- 30) Dintenfass, L.：*Kolloid. Z.*，162，47 (1959)
- 31) 中島栄一：薬学雑誌，81，1068 (1961)；中島栄一：薬学雑誌，81，717 (1961)；大坪健：粉体工学研究会誌，1，97 (1964)；2，179 (1965)；粉体工学，1，(3)，183；(4)，238 (1964)