研究報告

同径粒子群混合物における配位数による混合度*

Mixing Index by Coordination Number for Mixture of Particles with Uniform Size

赤尾 洋二**

Yōji Akao

野田 悌一郎**

Teiichirō Noda

高橋 進太郎**

Shintaro Takahashi

大友 昭**

Akira Ōtomo

1. まえがき

従来固体混合における統計的混合度は定個数サンプリングまたは定容積サンプリングによる着目粒子数の分散を基礎において定義されている。しかしながら、固体反応の反応速度におよぼす混合度の影響などを研究するときには、従来の混合度表示では物理的な意味がとぼしく、また巨視的取り扱いであるために直接的な関係がは握しにくい。固体反応では粒子と粒子との接触部分から反応が進行されるので、上記の研究を行なうには各粒子と異種粒子との接触数（配位数）が明らかにされる必要がある。

配位数に関する研究は、古くは Smith¹⁾ によりおこなわれているが、平均配位数と空間率との関係などに関したものである。その他多くの研究があるが、それらは平均値的観点によるものが多く、その分散や混合物における配位数の分布については研究がなされていないようである。ここでは混合度に関連して、従来と見方をかえて、一粒子に着目したときの配位数の分布を検討し、配位数からみた混合度表示を提案した。

このような立場による研究は固体反応のみならず、粉体工学において微視的にみたときの諸問題を解明する際の基礎の一つとして重要であると思われる。

2. 規則充てんにおける配位数分布

2.1 配位数サンプリング

いま粒径、比重ともに等しい2種類の球形粒子群A、

Bについて考察する。これらを混合して容器に入れば、当然不規則な充てん状態となる。しかしここでは簡単なため、まず規則充てんの場合についてのべる。

一般に配位数とは一粒子のまわりに配位する粒子数をさしているが、ここではA、B2成分系の混合の問題を取り扱うので、抽出粒子（AまたはB）に配位するA粒子数をもって単に配位数と呼ぶことにする。

たとえば二次元六方配列の場合、図1の例ではAとBの合計の配位数は $n=6$ であり、抽出粒子はIではB、IIではAで、A粒子の配位数はいずれも3である。以後ある粒子のまわりのAとBの配位数の合計（普通と呼ばれる配位数）を n とする。いまの場合はこれを大きさ $n=6$ の配位数サンプリングと呼ぶことにする。

2.2 完全混合状態における理論分散

任意の粒子を抽出し、そのまわりのA粒子個数 a を考えることは、完全混合状態であれば、配位数サンプリングの大きさ n に相当するランダムスポットサンプルを、母個数濃度 X_A の母集団からとったとき、その中のA粒子個数 a を考えることと同じである。ゆえに抽出粒子に配位するA粒子の個数 a は明らかに二項分布にしたがう。ゆえに a の期待値 $E(a)$ 、および分散 $V(a)$ は次のようになる。

図1 $n=6$ の配位数サンプリング

昭和46年6月4日受理

* 粉体工学研究会第6回夏期シンポジウムにて発表（1970年7月14日箱根）

** 山梨大学工学部応用化学科（〒400 甲府市武田4丁目）

TEL 0552-33-1111

$$E(a) = \mu_{ar} = nX_A \quad \cdots(1)$$

$$V(a) = \sigma_{ar}^2 = nX_A(1-X_A) \quad \cdots(2)$$

すなわち完全混合状態における抽出粒子に配位するA粒子の個数 a の理論分散 σ_{ar}^2 は(2)式で与えられることになる。

2.3 完全分離状態における理論分散

大きさ n の配位数サンプリングで完全分離状態の場合、境界を無視すれば、任意の粒子に配位するA粒子数 a はB粒子層では0、A粒子層では n であり、それらの起こる確率 p_a はそれぞれ次式で与えられる。

$$\text{B粒子層: } p_0 = X_B$$

$$\text{A粒子層: } p_n = X_A$$

ゆえに期待値 $E(a)$ および分散 $V(a)$ は次のようになる。

$$E(a) = \mu_{a0} = nX_A \quad \cdots(3)$$

$$V(a) = \sigma_{a0}^2 = n^2 X_A(1-X_A) \quad \cdots(4)$$

配位数サンプリングの場合も大きさ n 個のインクリメントサンプリングにおける Lacey の理論²⁾ と同じになる。すなわち完全分離状態における抽出粒子に配位するA粒子の個数 a の理論分散 σ_{a0}^2 は(4)式で与えられる。

2.4 配位数混合度

配位数サンプリングの混合度は次式を用いることができる。これは完全混合に達したか否かの判定に便利である。

$$F = \hat{\sigma}^2 / \sigma_{r^2} \quad \cdots(5)$$

図2 乱数表によるモデル化

ここで $\hat{\sigma}^2$ はある混合状態での配位数 a_i の分散である。

$$\hat{\sigma}^2 = \sum_{i=1}^k (a_i - \bar{a})^2 / (k-1) \quad \cdots(6)$$

$i=1, 2, \dots, k$ (k : インクリメントの大きさ)
あるいは Lacey²⁾、大山らによる次の混合度でも表示しうる。

$$M = (\hat{\sigma}^2 - \sigma_{r^2}) / (\sigma_0^2 - \sigma_{r^2}), \quad 0 \leq M \leq 1 \quad \cdots(7)$$

完全分離のとき $M=1$ 、完全混合のとき $M=0$ となる。

2.5 乱数表による検証

乱数表 (JIS Z 9031) を用いて、シミュレーションに

図3 A粒子配位数 a の分布

よって、(2)式の理論式の検討をおこなった。

規則充てん形式として正方配列をとると、大きさ $n = 4$ の配位数サンプリングの場合となる。乱数表から正方形に $3 \times 3 = 9$ 個の乱数を取り、中心の乱数を抽出粒子、まわりの 8 個の乱数を配位粒子と考える。しかるときは $n=8$ の場合となる。図 2 の例は個数濃度が $X_A=0.50$ の場合で、1~5 を B 粒子、6~9 と 0 を A 粒子とみなしている。図では抽出粒子は B 粒子で、 $n=8$ 個のうち A 粒子配位数は $a=5$ である。個数濃度は $X_A=0.50$, 0.30, 0.10 の 3 水準とし、各濃度ごとに JIS 乱数表から $n=8$ の配位数サンプリングを 100 回反復して計数した。A 粒子配位数 a のヒストグラムを図 3 に、平均値、

a) 平均値

b) 分散

図 4 平均と分散の理論値との比較

表 1 A 粒子配位数の平均値および分散

X_A		0.50	0.30	0.10
平均	平均値 ($\bar{a}$)	3.97	2.44	0.89
	期待値 (μ_{ar})	4.00	2.40	0.80
分散	不偏分散 ($\hat{\sigma}^2$)	2.21	1.68	0.69
	理論分散 (σ_{ar}^2)	2.00	1.68	0.72
分散比 (F_0)		1.11	1.00	0.96

分散およびそれらの理論値を表 1 と図 4 に示した。

分散に関する近似的 F 検定および理論値 (図中の点線) との対比から、規則充てんの場合の完全混合物中の抽出粒子に配位する A 粒子数 a の分布は二項分布をし、その期待値と分散はおおの(1)式および(2)式となること、一応検証された。

3. 不規則充てんにおける配位数分布

3.1 配位数の測定

実際の混合物の充てん状態は不規則充てんで、この場合は抽出粒子のまわりの配位数 n が変動するので、その中の A 粒子数は n が一定のときよりもさらに変動するであろう。そこで実際の混合物における n および a の分布を次の方法で測定した。

図 5 不規則充てんにおける全配位数 n の分布

表 2 配位数の平均値および分散

実験 No.		実験 1 ($X_A=0.5$)	実験 2 ($X_A=0.3$)	実験 3 ($X_A=0.1$)
全配位数	空間率 (ε)	0.392	0.392	0.399
	平均値 ($\bar{n}^*$)	6.06	6.62	6.30
	不偏分散 ($\hat{\sigma}^2$)	1.08	1.42	0.87
A 粒子の配位数	平均値 ($\bar{a}$)	3.12	2.44	0.580
	期待値 (μ_a)	3.03	1.98	0.630
	不偏分散 ($\hat{\sigma}^2$)	2.15	1.35	0.412
	理論分散 (σ_{ar}^2)	1.52	1.39	0.567
分散比 (F_0)		1.42	1.03	1.37

表 3 層別したデータによる平均値と分散

	A 粒子配位数		理 論 値		F 検定結果	
	平均値	分散	期待値	分散	F ₀ 値	基準
〔実験 1〕						
$n=5 \quad f=12$	1.62	1.84	2.50	1.25	1.47	1.83
$n=6 \quad f=18$	3.28	1.04	3.00	1.50	1.45	1.96
$n=7 \quad f=13$	3.69	3.08	3.50	1.75	1.76*	1.75
〔実験 2〕						
$n=5 \quad f=6$	1.67	0.260	1.50	1.05	4.04	4.36
$n=6 \quad f=15$	2.53	1.00	1.80	1.26	1.26	2.13
$n=7 \quad f=16$	2.31	2.23	2.10	1.47	1.52	1.67
$n=8 \quad f=8$	2.63	1.09	2.40	1.68	1.54	3.23
〔実験 3〕						
$n=5 \quad f=8$	0.750	0.500	0.500	0.450	1.11	3.23
$n=6 \quad f=15$	0.900	0.322	0.600	0.540	1.68	2.13
$n=7 \quad f=23$	0.478	0.443	0.700	0.630	1.42	1.78

粒子は直径 1.11 cm, 重量 5.60 g の鋼球を用い, 区別のために錆びさせた方を A 粒子とした。指定の個数濃度ごとに鋼球 500 個を予備混合後, さらに円筒型混合機で 15 分間完全混合状態に近い状態まで混合した。容器 (内径 9.7 cm) に移した後, 石こうで各粒子を固定した。固定粒子を一粒ずつはがしながら接触粒子が A か B かをマジックインキで色別した。また完全接触のみでなく, 非常に接近しているものも区別して色別した。はく離後各粒子の接触状況を記録した。個数濃度 $X_A=0.50$, 0.30, 0.10 の 3 水準ごとに, B 粒子に着目して 50 個ずつのデータをえた。

A, B の区別を無視した一粒子の全配位数 n のヒストグラムを図 5 に, 平均値と分散を表 2 に示す。ただしこの配位数 n は完全接触粒子数と非常に接近している粒子数の和を用いた。空間率はいずれもほぼ $\bar{\epsilon}=0.394$ であり, 平均配位数 $\bar{n}$ はともに Smith¹⁾ の式の配位数より少ない。これは接触の有無の判定や石こうと酢酸溶液との差, 実験方法のちがいの問題も含まれているので, 今後さらに検討を行なう必要がある。

3.2 配位数分布

実際の混合物の充てん状況は複雑で, 上記のように n 自体に分布をもっているが, まず配位数 n が一定である規則充てんにおける理論が近似的に適用しうるかを試みる。B 粒子に配位する A 粒子 a の平均値, 分散を表 2 に示す。

平均配位数 $\bar{n}$ を (2) 式の n に代用し理論分散を求め, 試料分散につき近似的に (5) 式によって F 検定を行なった。有意なものも現われ, あまりよい一致を示さず, (2) 式の

適用は第一次近似的な程度とみなされる。これは配位数 n が実際には一定でないためである。

次に配位数 n の各値ごとに層別し, おのおのについて平均と分散を求め, 各層ごとに (1), (2) 式による理論値を求めた。この結果を表 3 に示す。

一部の例外を除いて, 理論値とよく一致している。すなわち各 n ごとの A 粒子配位数は二項分布に近似する。すなわち多項分布としての取り扱いができることになろう。このことは配位数 n により層別し, n の度数の多い層の分布をその混合物の代表分布とみなし, 規則充てんの場合の理論値と比較して混合の程度を知ることができることになる。

4. まとめ

規則充てんの場合には抽出粒子に接している A 粒子の数 a の分布は完全混合状態では二項分布にしたがい, その理論分散 σ_{ar}^2 は次式で与えられる。

$$\sigma_{ar}^2 = nX_A(1-X_A)$$

ここで n : 規則充てんの場合の配位数

X_A : A 粒子の母個数濃度

これは乱数表によるシミュレーションによって検証することができた。

また完全分離の場合の理論分散は次式で示される。

$$\sigma_{a0}^2 = n^2 X_A(1-X_A)$$

配位数による混合度も従来と同様次式が用いられる。

$$F = \hat{\sigma}_a^2 / \sigma_{ar}^2$$

あるいは

$$M = (\hat{\sigma}_a^2 - \sigma_{ar}^2) / (\sigma_{a0}^2 - \sigma_{ar}^2), \quad 0 \leq M \leq 1$$

実際の充てん状態は不規則であるため, 配位数 $\bar{n}$ を一定として取り扱うことは第一次近似的なものとなる。しかしながら各配位数 n の値ごとに層別すれば, A 粒子の分布は二項分布として取り扱いうる。したがって n の度数の多い層の分布をその混合物の代表分布とみなし, 規則充てんの場合の理論値と比較すれば混合の程度を知ることができる。不規則充てんの場合の配位数は未だ多くの問題を残しており, さらに多くの検討が必要である。

引用文献

- 1) Smith, W. O., Foote, Paul D., Busang, P. F. : *Phys. Rev.*, 31, 1271 (1929)
- 2) Lacey, P. M, C. : *Trans. Instn. Chem. Engrs. (Lon-*

don). 21, 53 (1943) : *Chem. Age*, 53, 119, 145 (1945)
; *J. Appl. Chem.*, 4, 257 (1954)

誌上博物館—台湾の臼

さきに本誌, 6, [6]446 (1969) で日本の臼の紹介をしたが, 今度, 台湾粉体工業調査団で台北にいったとき, 同市の郊外で, 石臼をみつけた。前にのべたように日本では6分式と8分式とがあるが, 台湾でみたのは8分式であった。そしてこの型までも, 私の郷里にあるものと同じであった。台湾でいつも日本語でなく台湾語で話しかけられたものだが, どうも祖先が私と同じなのかも知れない。母にこの写真をみせたら, “これはうちの

と同じだよ” という。ただし, この臼, 台湾では, 餅をつくるのに使うのだそうで, もち米を水にひたしたものを, この臼で半湿式粉碎し, それをまるめてから蒸すと餅になる。日本のように, 杵でつくことはしないのだそうである。わが国でもこういうもちの作り方があるのかどうか, 筆者は知らないが, どなたか, 御存知の方は教えて下さい。

(三輪茂雄)