超微粉充填層のX線CT法による内部充填特性の評価

水野 光国*, 神保 元二**

A Study of the Internal Packing Characteristics of an Ultrafine Particle Bed by the X-ray Computed Tomography Method

by

Mitsukuni MIZUNO[†] and Genji JIMBO^{††}

Ultrafine particles have an extremely large external specific surface area, strong adhesive and agglomeration forces and large bed voidage exceeding 90%. Ultrafine particles were packed by means of tapping, centrifugal and compression methods, and the axial and radial distributions of voidage in the resulting beds were measured by the X-ray computed tomography (X-ray CT) method. The results of the measurements clarified the internal structures of the packed bed of ultrafine particles obtained by the above-mentioned methods, and the internal structures of the packed beds were compared with each other. It was also found that the packing characteristics depended on the structural features of the constituent particles, such as chain-like and lumpy structures.

Key Words : Ultrafine Particle, Packing Characteristic, X-ray Computed Tomography, Tapping Compaction, Centrifugal Compaction, Compression Compaction

1. 緒 言

超微粒子は、粒径が数nmから数10nmの範囲で、従来の μm 以上の粉体と比べ粒子の付着性、凝集性は強く、比表面積も著しく大きく、その粉体層は空隙率が90%を超え特殊な構造を有している。超微粒子の粉体層の圧縮特性は、実用上、学術上説明が待たれている特性であるが、これを明らかにするためには、層の歪や

空隙率と操作条件との関係といったマクロな測定以外に、層の内部構造を測定する必要がある。X線CT法は、粉体層の局所空隙率を測定できる有効な手段であるが、超微粒子層にこの方法を適用して内部構造の解明に手がかりを与えた研究は見当たらない。

そこで本研究ではFeおよび TiO_2 超微粒子をタッピング法、遠心法および圧縮法を用いて円柱状に充填し、その粉体層の内部空隙率をX線CT装置により三次元的に非破壊の状態で測定し、層の内部構造の特徴を求め比較検討した。さらに充填に用いた超微粒子の二次粒子の凝集状態が充填特性にどのように影響するかについて検討した。

2. X線CT法による局所空隙率の測定原理

単色X線の入射量 I_0 とその透過量 I の間には、Lambert-Beerの法則が成り立ち、均質のX線吸収体の厚みを X 、線吸収係数を μ とすると、周知のように

1993年 9月 17日 受付

粉体工学会第29回夏期シンポジウム(1993年7月、函南)にて一部発表

* 愛和工業大学工学部機械工学科

(〒470-03 豊田市八草町八千草 1247) TEL. 0565-48-8121

** 中部パウテックプラザ研究所

(〒464 名古屋市中村区名駅 4-4-12 中経ビル507号)

TEL. 052-586-5643

† Dept. of Mech. Eng., Aichi Institute of Technology,
(1247 Yachikusa Yagusa-cho, Toyota-shi 470-03)

†† Chubu Powtech Plaza Lab.,

(Room 507, Chuhei Bldg., 4-4-12 Mei-eki, Nakamura-Ku Nagoya, 464)

次の関係が成り立つ。

$$I=I_0 \exp (-\mu X) \quad (1)$$

これを0～ E_0 のエネルギーを持つ連続X線が入射した場合に拡大適用し、全入射X線量 Ψ_0 と、全透過X線量 Ψ との比をとれば次式を得る。

$$\frac{\Psi}{\Psi_0} = \frac{\int_0^{E_0} \psi_0(E) \exp \{-\mu(E) \cdot X\} dE}{\int_0^{E_0} \psi_0(E) dE} \quad (2)$$

いま連続X線が、X線吸収密度の不均質な厚み X の媒体中を透過する場合、X線の透過量と入射量を考える。本研究に用いたX線CT装置のデータ処理にならって吸収体を透過方向に n 等分し、厚みを $\Delta x (=X/n)$ とおき、 i 番目の位置の吸収体のX線吸収係数を μ_i で代表すれば (Ψ/Ψ_0) は、単色X線の場合のEq. (1)と同様に表わしうる。Eq. (2)を次式のごとく示す。

$$\Psi=\Psi_0 \exp \left(-\Delta x \cdot \sum_{i=1}^n \mu_i\right) \quad (3)$$

さて、X線CT装置の出力であるCT値(C)とは、X線が水中を透過する場合を0、空气中を透過する場合を-1000とする減衰の尺度であり次式で定義される。

$$C=K(\mu-\mu_w) / \mu_w \quad (4)$$

ここで μ は線吸収係数であるが、媒体の真密度 ρ_s 、質量吸収係数 μ'_s とは次の関係にある。

$$\mu=\rho_s \mu'_s \quad (5)$$

さて空隙率 ε の充填層の線吸収係数 μ は、空隙(空気)の線吸収係数が僅か($\mu_{\text{air}}=2.79 \times 10^{-5}$)である事を考慮すると、

$$\mu=\varepsilon \mu_{\text{air}}+(1-\varepsilon) \mu \doteq(1-\varepsilon) \rho_s \mu'_s \quad (6)$$

と近似され、さらにEq. (4)と組み合わせると、空隙率 ε は次式のようにCT値 C の1次関数となる。

$$\varepsilon=-\frac{\rho_w \mu'_w}{K \rho_s \mu'_s} C+1-\frac{\rho_w \mu'_w}{\rho_s \mu'_s} \quad (7)$$

3. 実験装置及び方法

X線CT装置の概念図及び撮影方式をFig. 1(a)に示す。装置は、東芝製産業用大線量中エネルギーX線CTスキャナー(Toscaner-3000及びToscaner-3200、管球電圧120kV、200mA、ターゲット、タングステン、実効エネルギー70keV)であり、CT値が空隙率と線形関係にある範囲はCT値で大略1000(a.u.)までであ

Fig. 1 Schematic diagram of computed tomography method of third generation and three kinds of packing methods
(a) Computed tomography method
(b) Tapping method
(c) Centrifugal method
(d) Compression method

る。Fig. 1(b)にタッピング法、Fig. 1(c)には遠心法、Fig. 1(d)には圧縮法の装置の概念図及び充填方法を示す。超微粒子は、すべて円柱形状に充填した。充填容器は、タッピング法では内径 $\phi 36\text{mm}$ 肉厚2mmのポリプロピレンとポリエチレンの混合成分を持つポリマー製であり、遠心法では内径 $\phi 29\text{mm}$ 肉厚1.5mmのポリプロピレン製である。ともに容器のCT値への寄与は僅かである。圧縮法ではFig. 1(d)に示す内径は $\phi 50\text{mm}$ の2分割セルを用いた。シリンダー壁は厚さ20 μm のビニールフィルムで覆い、試料を加圧後取り出してX線CT測定を行った。試料初期粒子層高は100mmであり、加圧後歪を固定して圧力が一定の値になるまで数分から数時間放置し、その時の値を固定した歪に対する応力とした。充填試料には3種類の超微粒子Fe、 TiO_2 および SiO_2 を用いた。試料の特性をTable 1に示す。表中に記載されたそれらの粒子の粒

Table 1 Characteristics of ultrafine Fe, TiO_2 and SiO_2 particles used

Characteristics	Specimen		
	Fe	TiO_2	SiO_2
Particle diameter (nm)	20	20	12
True density (g/cm^3)	7.9	3.8	2.2
Initial voidage (%)	99.5	97.8	98.1
Purity (%)	> 99.9		

径と真密度の値はメーカー(日本真空(株), 日本エアロジル(株))による測定値である。また初期空隙率は粉体の体積、重量と粒子の真密度から計算したもので、参考値である。

4. 実験結果及び考察

充填層の空隙率(ϵ)は、CT値(C)とはEq.(7)のように直線関係で表わされるが、まず直線性が成立するかどうかを調べた。**Fig. 2**に一例としてTiO₂粒子の充填層についてCT値と粒子個数密度の関係を点綴した。測定の範囲内では両者の間に直線関係が成り立っている。

4.1 充填層内部の半径及び軸方向の断面観察

タッピング法、遠心法及び圧縮法により充填した粉体層の半径方向および軸方向のX線CT断面写真の一例を、それぞれ**Figs. 3**(a), (b), (c)に示す。**Figs. 3**(a), (b)からは壁面近傍に疎な層が存在し、その内側に密な層が形成されていることが分る。これをそれぞれカップ状疎層及びカップ状緻密層と呼ぶ。圧縮法(**Fig. 3**(c))では容器壁近傍に密な層が存在し、この内側には疎な層が形成されている。なおSiO₂超微粒子は、粒子の静電気によるセル壁面への付着が著しく、またX線の吸収が少ないため、CT値の差が小さく測定精度上誤差が生ずるので示さなかった。

Fig. 2 Relationship between CT value and number density of packed bed by tapping, centrifugal and compression methods

Fig. 4 Profiles of CT value and voidage in the cross-section at various axial positions of powder beds packed by tapping, centrifugal and compressive methods for TiO₂ particles

Fig. 3 Radial and axial CT images in the packed beds by three methods for TiO₂ particles : tapping times of 1000, centrifugal force of $2.32 \times 10^4 \text{ ms}^{-2}$ and compressive load of 6.86MPa

4.2 充填層の半径及び軸方向の空隙率分布

層の上部から下部にかけての半径方向の空隙率分布の推移について、**Fig. 4**(a)にタッピング法、**Fig. 4**(b)に遠心法、**Fig. 4**(c)に圧縮法の結果を示す。**Fig. 4**(b)の図中の2~9の数値は、層の下部から順に上部への10等分分割点の番号である。半径方向の空隙率はタッピング法、遠心法ともにおよそ一様であり、壁近傍においてもカップ状緻密層を含め類似した空隙率分布を示す。これは本研究に用いた3種類の粒子に共通し、トレーサー法による半径方向の空隙率分布の測定結果¹⁾と大略一致している。圧縮法では**Fig. 4**(c)に示すようにCT値は中心部より壁にかけて放物線状に上昇している。**Fig. 5**にFeおよびTiO₂超微粒子を、6.86MPaで圧縮した粉体層の高さを9等分した各位置の半径方向のCT値の分布を示す。図中のキーの番号は9等分した各位置を示す(底部から高さ方向に番号付けた)。図よりCT値と中心からの距離の関係は両対数紙上で傾き1.8から2.3の直線関係を示し、軸方向の各位置でおよそ放物線状の分布となっている。**Fig. 6**に軸方向の空隙率分布を示す。タッピング法では層高さ方向でほぼ一様な空隙率を示し、遠心法では層高

Fig. 5 Relationship between CT value and radial position

Fig. 6 Dependences of CT value and voidage on dimensionless height of powder bed packed by three methods

上部より下部へ空隙率が直線的に減少している。圧縮法では逆に粉体層のピストン側ほど空隙率が小さくなっている。しかし図には示さないが、加圧力を増すと、空隙率の軸方向の変化は小さくなり、空隙率は一樣になる。圧縮法については、さらに中心軸を含む断面以外、Fe粒子とTiO₂粒子の空隙率分布に差は認められず、二次粒子の凝集構造の差は空隙率分布にほとんど影響しないと考えられる。これは圧縮法における応力が前二者の方法におけるそれに比べて著しく大きいためと考えられる。また圧縮法で、実験に使用した加圧力の範囲においていくつかの断面の空隙率分布を測

Fig. 7 Relationship between dimensionless height and voidage of powder bed at various cross-sections with TiO₂ packed at different applied pressures

定した。**Fig. 7**は、TiO₂を10～360kPaの種々の圧力で圧縮した成形体の、中心から壁までの等間隔の5断面(図中の(a)～(e))における軸方向の空隙率分布を示す。中心部では(a), (b), (c)に示すように空隙率分布はほぼ類似の傾向を示すが、壁近傍では(e)に示すよ

うに層上部方向に直線的に大きく減少している。

4.3 加圧力と空隙率分布との関係に及ぼす二次粒子の凝集構造の影響

FeおよびTiO₂超微粒子は、それぞれその二次粒子が鎖状構造および塊状構造を示す。この凝集構造の相違が空隙率分布にどのような差を与えるか検討した。

(a) タッピング法 Fig. 8(a)にFe粒子を用いたときの空隙率の軸方向分布の測定結果を示す。タップの落下距離には20mmを選んだ。タッピング10回では底部がやや密に、上部は疎になっているが、5000回程度になると空隙率は一様な状態に近づく。また、100回のタッピングでほぼ限界値 $\epsilon=98.5\%$ に達し、5000回タッピングしてもほとんど空隙率は減少しない。また10回の場合と比較しても、空隙率は約0.5%減少しているだけである。鎖状構造を有する粒子の凝集強度の大きいことを反映した結果となっている。Fig. 8(b)は塊状構造を有するTiO₂粒子の結果を示す。タッピング回数の増加により層全体が一様に圧密され、鎖状粒子と異なり、空隙率は限界値を示さず減少し続ける。タッピング回数10回程度で層内部に造粒が認められた。また、10000回付近で層上部に造粒が起こり、CT測定は不可能となった。なお、Table 1に示す初期空隙率は、粒子の密度、粉体の体積と重量より算出したものであるが、CT法による初期空隙率は、試料の空気と粒子の線吸収係数の割合から求めたものである。

Fig. 8 Variation of voidage with dimensionless height of powder bed packed at various tapping times

Fig. 9 Variation of voidage with dimensionless height of powder bed packed at various centrifugal forces

(b) 遠心法 Fe粒子の結果を、Fig. 9(a)に示す。空隙率は遠心力を受ける層の深さ方向(h/H の減少方向)にほぼ直線的に減少している。遠心力を増すと空隙率は層上部の1点を中心に放射線状に減少している。これに対して塊状構造を有するTiO₂粒子では、Fig. 9(b)に示すように遠心力が増加すると上記の直線の傾きがほぼ一定のままで、層全体の空隙率が低下する。これも、塊状構造と鎖状構造の凝集力の相違と考えられる。Figs. 8(a), (b)より、空隙率 $\epsilon(\%)$ と h/H は直線関係にあり

$$\epsilon = -A(h/H) + B \quad (8)$$

で整理される。上式中 A , B は充填粒子に特有な定数である。

(c) 圧縮法 Fe, TiO₂を直径50mmのシリンダで50kPa以上に圧縮し、充填層内部をX線CT法により観察すると、半径方向、軸方向に大きな差異は認められない。しかし直径30mmでは壁摩擦の影響は著しく大きい。

5. 結 論

X線CT装置を使用し、Fe, TiO₂, SiO₂超微粒子をタッピング、遠心、圧縮の3充填法により充填した層の半

径方向及び軸方向の空隙率分布、および二次粒子の粒子間の凝集力の相違が空隙率に及ぼす影響について考察し、次の知見を得た。

1) タッピング法では、充填層の軸及び半径方向の空隙率がおよそ一定で、層全体が一様に充填される。鎖状構造を有するFe粒子では、タップ回数の増加につれて空隙率は減少するが限界値をもつ。それに対して塊状構造を有するTiO₂粒子では圧縮が漸次進行していく。

2) 遠心法では、半径方向には一様に充填されるが、軸方向では空隙率が遠心力を受ける層の深さ方向(h/H の減少方向)にほぼ直線的に減少する。鎖状構造のFe粒子の空隙率は層上部の一点を始点にして、直線的に減少していく。これに対して塊状構造を有するTiO₂粒子では、遠心力が増加すると直線の傾きはほぼ

一定のままで、層全体の空隙率が低下する傾向にある。

3) 圧縮法は、タッピング法、遠心法と比較して圧縮状態が容器壁付近で密になり、さらに壁のごく近傍に圧縮の上昇が認められる。空隙率は層中心部から壁方向に、放物線状に減少している。この傾向は圧縮層上端部(ピストン部)に近づく程増大する。二次粒子の凝集構造の差は空隙率分布にはほとんど影響しない。

〔謝 辞〕 本研究を進めるにあたり、熊沢英博氏(京大、工)から実験データの解析に有益な示唆を得ました。また東芝セラミックス刈谷製造所、栗原氏、速水氏と東芝府中工場CATセンターには測定上の御協力を、またジオトップ(株)藪内氏、名古屋精工(株)、須田氏には研究費の御援助を頂きました。深く感謝致します。

Nomenclature

C : CT(Computed Tomography value) defined by Eq. (4)	(-)	apparent density of ρ_s	(m^{-1})
E : energy of X-ray ranging from 0 to E_0	(keV)	μ_i : linear attenuation coefficient at the i -th position of specimen	(m^{-1})
E_0 : maximum energy of X-ray	(keV)	μ_s : linear attenuation coefficient of specimen with true density ρ_s	(m^{-1})
H : total bed height	(m)	μ_w : linear attenuation coefficient of water	(m^{-1})
H_d : dropping distance in tapping method	(m)	μ'_s : mass attenuation coefficient of specimen with true density ρ_s	(m^2/kg)
h : bed height	(m)	μ'_w : mass attenuation coefficient of water	(m^2/kg)
I : transmitted intensity of monochromic X-ray	(a.u.)	$\mu(E)$: linear attenuation coefficient when irradiated by X-ray with energy E .	(m^{-1})
I_0 : incident intensity of monochromic X-ray	(a.u.)	$\phi(E)$: energy distribution function of incidental X-ray	(a.u.)
K : Hounsfield unit($K=1000$)	(-)	$\phi_0(E)$: energy distribution function of transmitted X-ray	(a.u.)
N_c : number density of particles in packed bed	(m^{-3})	Ψ : total energy of transmitted continuous X-ray	(a.u.)
R : radial position	(m)	Ψ_0 : total energy of incidental continuous X-ray	(a.u.)
S : strain of packed bed	(-)	ρ_s : true density of specimen	(kg/m^3)
X : thickness of specimen	(m)	ρ_w : density of water	(kg/m^3)
ΔX : constant infinitesimal thickness of specimen appearing in Eq. (3)	(m)	σ : stress by compressive force	(kPa)
ε : voidage of packed bed	(-), (%)		
μ : local linear attenuation coefficient defined by Eq. (1)	(m^{-1})		
μ_{air} : local linear attenuation coefficient of air	(m^{-1})		
μ_b : linear attenuation coefficient of dispersion with			

Literature cited

- 1) Mizuno, M., A. Fukaya and G. Jimbo : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **26**, 632(1989)