均一球形粒子ランダム充てん層の配位数に及ぼす 粒子径の影響

Dependence of Coordination Number on Particle Diameter for Randomly Packed Bed of Uniform Spheres

廣田 満昭, 真殿 章吾, 尾崎 仁*, 飯村 健次, 鈴木 道隆

Mitsuaki Hirota, Syougo Matono, Hitoshi Ozaki, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki

Received 25 December 2001 ; Accepted 14 February 2002

Randomly packed bed of mono-sized spheres is generated by a computer simulation under the condition that a clearance between particle surfaces is larger than 0.4nm. The void fraction, the coordination number and the adhesion strength of packed bed are calculated from the simulation results and the correlations of these properties are investigated. As a result, the particle size significantly affects the coordination number as well as the void fraction. Since most of the powder bed properties depend on the interacting distance between particle surfaces, the coordination number has be varied depending on the powder bed properties.

Keywords : Coordination number, Mono-sized sphere, Void fraction, Cohesion, Van der Waals force

1. 緒 言

粉体層は固体粒子の集合体であるから、層の特性（機械的特性、熱的特性、電気的特性など）は粒子同士の接触状態と接触点数（配位数）の影響を強く受ける。そのため、粒子間の配位数に関する多くの報告^{1~5)}がなされているが、これまでの研究では、粒子同士が幾何学的に接触している点を対象として配位数が求められている。しかし、一般に、表面が滑らかな物体同士でも、それらは間隙距離（表面間距離）が0.4nm以内には近づけないものとして取扱われる⁶⁾ことが多い。さらに、粒子同士が接触していなくても、van der Waals力のように、互いに影響（相互作用）を及ぼし合うことも多い。このように、粒子同士の配位数を求める場合、対象となる特性に応じて相

互作用を及ぼし合う範囲（相互作用距離）内にある粒子は全て配位しているものと考えなければならない。しかしながら、これまでの研究では、これらのことを考慮した報告は見当たらない。

そこで、本報告では、まず、粒子間の間隙距離が0.4nm以内には近づけないことを条件として、コンピュータシミュレーションにより均一球形粒子ランダム充てん層を作成し、粒子径と配位数の関係について検討した。つぎに、対象となる特性によって相互作用距離が異なることを考慮し、粒子間相互作用距離と配位数（以下、見掛けの配位数と呼ぶ）の関係を求めた。さらに、粉体層の付着特性に着目し、層の付着強度に関する相互作用距離を求め、この結果から得られる有効配位数に及ぼす粒子径および空間率の影響について検討したので、それらの結果について報告する。

2. 方 法

2.1 充てん層の作成方法

一般に、表面に凹凸のない滑らかな曲面を持つ粒子同士は、それらの間隙距離が0.4nm以内には接近出来ないとして取り扱われることが多い。そこで、ここでは、粒子間間隙距離が0.4nm以内には近づけない

第38回粉体に関する討論会（2000年10月、富山）にて発表

姫路工業大学工学部産業機械工学科

（〒671-2201 姫路市書写2167）TEL 0792-67-4842

Department of Chemical Engineering, Himeji Institute of Technology

(2167 Shosha, Himeji 671-2201)

*現 松下冷機株式会社

（〒577-8501 東大阪市高井田4-2-5）TEL 06-6784-3917

ことを考慮し、均一球形粒子ランダム充てん層をコンピュータシミュレーションによって作成した。コンピュータシミュレーションによって充てん層を作成する場合、その空間率を変えるため、粒子同士の付着確率あるいは摩擦角などを変化させる方法⁵⁾が用いられる。しかし、付着確率あるいは摩擦角などは本来粒子径の影響を受ける（小粒子ほど付着確率および摩擦角は大きい）と考えられるが、粒子径とこれらのパラメータとの関係は定性的には知られていても、定量的には明確にされていない。そこで、ここでは、鈴木ら⁵⁾が用いた4種の充てん法の中でも付着確率あるいは摩擦角を含まず、充てん結果に粒子径の影響が現れないと思われる方法（プログラムd）とほぼ同じ方法で充てん層を作成した。一辺の長さが粒子径の80倍の立方体容器（粒子39,000個を充てんしたときの空間率が0.960、351,000個充てんしたとき0.641になる）内に三次元座標でランダムに所定個数の粒子を発生させる。ある粒子を発生させたとき、既に充てんされている粒子と重なるか、あるいは、それらの表面間隙距離が0.4nm以下になる場合は、後から発生させた粒子を両粒子の中心を結ぶ直線上で、それらの間隙距離が0.4nmになる位置まで移動させた後、新たな粒子を発生させる。また、粒子を発生させたとき、その一部でも容器壁と重なる粒子は省き、完全に容器内に収まるものだけを充てんした。この操作を繰り返し、所定個数の粒子を充てんし、目的とする空間率の層を作成した。

2.2 付着力の算出法

粒子間の付着力が van der Waals 力のみに起因すると仮定すれば、等球形2粒子間に働く付着力 F は Eq. (1) によって求められる。

$$F = \frac{A \cdot D_p}{24D_i^2} \quad (1)$$

ここで、 A : Hamaker 定数 (J : 本報告では $9.68 \times 10^{-20} J$)、 D_p : 粒子径 (m)、 D_i : 粒子間間隙距離 (m) である。Eq. (1) から分かるように、van der Waals 力は粒子径に比例し、粒子間間隙距離の2乗に反比例する。

粉体層の付着強度（後述のように引張り破断強度とは異なる）は以下に示す1）、2）の付着力の総和をセルの断面積で除して求めた。

1) **Fig. 1** に示すA粒子のように、破断面上にある粒子については、その粒子表面を破断面を境界として二つに分け、それぞれの側に存在する所定の粒子間

Fig. 1 Schematic diagram of packed mono-sized spheres

Fig. 2 Concept of random packing of mono-sized spheres ($\varepsilon : 0.96$)

間隙距離以内にある全粒子から受ける付着力の破断面に対して垂直方向成分の和を求め、それらの小さい方の付着力

2) **Fig. 1** に示すB粒子のように、破断面近傍に存在する粒子については、その粒子が破断面を挟んで存在する所定の粒子間間隙距離以内にある全粒子から受ける付着力の破断面に対して垂直方向成分の和

3. 結果および考察

3.1 配位数と空間率および粒子径の関係

コンピュータシミュレーションによって作成した均一球形粒子ランダム充てん層の概念を **Fig. 2** に示す。空間率が非常に大きいため、現実には存在しないような充てん層が得られている。しかし、粒子径が異なってもほぼ同じ充てん構造の層が得られれば、本研究の目的は達成できるものと考えている。

Fig. 3 は、粒子間間隙距離 D_i が 0.5nm 以下の粒子は互いに相互作用を及ぼす（接触している）ものと考えて求めた配位数 N_c と空間率 ε の関係を示したもの

Fig. 3 Variation of coordination number N_c with void fraction ε

である。これまでの報告と同様に、層の空間率が減少し、粒子が密充てんになるほど N_c は増えている。しかし、図からも明らかなように、 N_c は粒子径の影響も強く受ける。すなわち、粒子径が大きい場合、 N_c に及ぼす影響はわずかであるが、粒子径が小さくなると N_c は明らかに大きくなっており、その影響は顕著である。これまでに、均一球形粒子ランダム充てん層の配位数に及ぼす粒子径の影響について検討した報告は見当たらず、この結果は興味あるものと考えている。

Fig. 4 は、Fig. 3 と同じ接触条件で求めたときの配位数 N_c に及ぼす粒子径 D_p の影響を示したものである。空間率が同じ場合、 D_p が減少するにつれて N_c は増加しており、その傾向は、空間率が小さく、 D_p が小さい領域において顕著である。

このように、 N_c が D_p の影響を受けるのは、主に、粒子同士は 0.4nm 以内には近づけないものとして充てん層を作成したためと考えられる。Fig. 5 はこの概念を示したものである。Fig. 5 (a) は大粒子の充てん状態を示したもので、粒子（黒丸）の径に対する粒子間間隔距離 0.4nm （白抜き丸と黒丸の直径の差に等しい）の占める割合は小さい。これに対し、Fig. 5 (b) に示す小粒子の場合、粒子径に対して 0.4nm の占める割合は (a) の場合よりも大きい。Fig. 5 (a), (b) の粒子の配置は同じであるから配位数（白抜き丸同士の接点）は等しいが、層の空間率は (b) の方が大き

Fig. 4 Effect of particle diameter D_p on coordination number N_c

Fig. 5 Concept of size effect on coordination number

い。Fig. 5 (c) は小粒子充てん層の空間率が (a) と同じになるように充てんした場合を表したものであるが、図からも明らかなように、粒子径が小さい (c) の方が (a) よりも配位数は大きくなっている。

3.2 付着強度と空間率および粒子径の関係

Fig. 6 は、粒子間間隔距離 D_i が 0.5nm 以下の粒子だけを対象として算出した付着強度 C_T と粒子径 D_p の関係を示したものであるが、空間率が減少するにつれて C_T は大きくなっている。

これは、Fig. 7 に示すように、空間率が小さくなるにつれて破断面単位面積 ($1\mu\text{m}^2$) あたりに存在する粒子数 N が増加し、さらに、粒子同士の間隔距離が小さくなるためである。

また、粒子径が小さくなるにつれて C_T は大きくなっているが、これは Fig. 8 に示すように、空間率が同じ場合でも、粒子径が小さくなると破断面単位面積 ($1\mu\text{m}^2$) あたりに存在する粒子数 N は粒子径の 2 乗に反比例して増加する。一方、2 粒子間に作用する

Fig. 6 Relation between adhesion strength C_T and particle diameter D_p

Fig. 7 Relation between number of particles in unit area of split plane N and void fraction ε

付着力は、Eq. (1) で示したように、粒径に比例するので、層の付着強度はおおむね粒子径に反比例することになる。Fig. 6 から分かるように、粒子径が $0.05\mu\text{m}$ より大きい領域では、いずれの空間率においても、 C_T は D_p にほぼ反比例している。しかし、 D_p が $0.05\mu\text{m}$ より小さい領域における C_T は、それ以上に大きい値になっている。これは、層の C_T は D_p のみならず配位数にも依存するので、Fig. 4 に示したように、 $0.05\mu\text{m}$ より小さい領域において配位数の増加が顕著であり、この影響を受けるためと考えられ

Fig. 8 Relation between number of particle in unit area of split plane N and particle diameter D_p

Fig. 9 Effect of clearance between particle surfaces D_i on apparent coordination number N_{ca}

る。

3. 3 相互作用距離と見掛けの配位数との関係

これまでは、粒子間隙距離が 0.5nm 以下の粒子だけが相互作用を及ぼし合うものとして配位数と付着強度を求めてきた。しかし、粒子間隙距離が 0.5nm 以上の粒子同士でも、たとえば粒子間に働く van der Waals 力のように、相互作用を及ぼし合う現象も多いと考えられる。そこで、粒子間の間隙距離を大きくした場合、配位数（粒子間隙距離によって変化する、ここでは見掛けの配位数 N_{ca} と呼ぶ）と付

Fig. 10 Relation between apparent coordination number N_{ca} and ratio of D_i/D_p

着強度 C_T がどのように変化するのかを検討してみる。

Fig. 9 は、粒子の接触条件として用いる粒子間間隙距離 D_i （以下、相互作用距離と呼ぶ）が見掛けの配位数 N_{ca} に及ぼす影響を示したものである。図からも明らかなように、 N_{ca} は粒子径が小さいほど大きくなっている。また、粒子径が大きい場合、 D_i による N_{ca} の変化はわずかである。これに対し、粒子径が小さい場合、 D_i による N_{ca} の変化は極めて大きくなっている。これは、 D_i をそのまま横軸に取ったためと考えられる。そこで、 D_i と粒子径 D_p の比を横軸に取り、整理してみる。

Fig. 10 は、粒子間間隙距離と粒子径の比 D_i/D_p と見掛けの配位数 N_{ca} の関係を示したものである。図からも明らかなように、これらの関係は粒子径によらず、一本の曲線で表される。ここには示していないが、他の空間率の場合においても同様の結果が得られた。しかし、粒子間に生じる相互作用力は D_i のみならず、 D_p の影響も受けるため、各種粉体特性および粒子径に応じた相互作用距離を用いて配位数を求めることが肝要である。

3. 4 付着特性における相互作用距離

Fig. 11 は、粉体層の付着強度 C_T に及ぼす粒子間間隙距離 D_i の影響を示したものである。 D_i がおよそ数 nm よりも小さい領域において、粒子径によらず、 C_T は D_i とともにわずかながら大きくなる傾向が認められる。しかし、 D_i がそれ以上に大きい領域においては C_T はほとんど変化せず、ほぼ一定の値を示している。ただし、粒子径が小さい 0.01 および 0.02 μm の場合、 D_i の大きいところで再び C_T が大きくな

Fig. 11 Variation of adhesion strength C_T with clearance between particle surfaces D_i

Fig. 12 Effect of particle diameter D_p on effective clearance between particle surfaces D_{ie}

っている。しかし、粉体層の引張り破断試験によって求められる破断強度は、破断面を境界として粒子層同士を遠ざけていったときの C_T - D_i 関係を距離で微分したものである。そのため、粒子径が小さく、 D_i の大きいところで現れている C_T の増加は、引張り破断強度にはほとんど影響を及ぼさないと考えられる。したがって、粉体層の付着特性における相互作用距離として、層の付着強度がほぼ一定になるときの粒子間間

Fig. 13 Effect of particle diameter D_p on effective coordination number N_{ce}

隙距離 D_{ie} (以下、有効相互作用距離と呼ぶ) を用いるのが妥当であると考えられる。しかし、有効相互作用距離は粒子径によって異なることも考えられるので、この点について検討してみる。

Fig. 12 は、粒子径 D_p による有効相互作用距離 D_{ie} の変化を示したものである。 D_{ie} は D_p が減少するにつれて大きくなる傾向が認められる。これは、Eq. (1) から分かるように、2 粒子間の付着力は粒子間隙距離の 2 乗に反比例する。一方、粒子径が小さくなると破断面近傍に存在する粒子数が増加し、この影響の方が大きいと考えられる。

Fig. 13 は、Fig. 12 に示したそれぞれの粒子径に対する有効相互作用距離から求めた有効配位数 N_{ce} と粒子径 D_p の関係を示したものである。何れの空間率における結果も D_p の大きい領域では N_{ce} はほぼ一定であるが、 D_p の小さい領域では D_p が小さくなるにつれて N_{ce} は増加している。とくに、 $0.05 \mu\text{m}$ よりも小さい粒子においては N_{ce} の増加傾向は極めて顕著である。

Fig. 14 は、有効配位数 N_{ce} と空間率 ε の関係を示したものである。比較のため、Ridgway ら³⁾、Rumpf⁷⁾、長尾⁸⁾ および鈴木ら⁹⁾ の結果も図中に併せて示している。粒子径 D_p が大きい場合、本報告で得られた有効配位数 N_{ce} は長尾および鈴木らの結果とほぼ同じような値になっている。しかし、粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ の場

Fig. 14 Relation between effective coordination number N_{ce} and void fraction ε

合、 N_{ce} はこれらの結果よりも大きくなり、Ridgway らの結果に近くなっている。そして、さらに粒子径が小さい $0.01 \mu\text{m}$ の場合、 N_{ce} はこれらよりもさらに大きくなっている。

この結果と Fig. 3 の結果を比較してみると、粒子径がおおよそ $0.5 \mu\text{m}$ よりも大きい場合はほぼ同じ配位数になっている。しかし、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さくなると配位数の相違は大きくなり、とくに、 $0.01 \mu\text{m}$ の場合では、4 倍近くにもなっている。

近年、ナノ粒子が話題になることが多いが、ナノ粒子に代表される超微粒子を取り扱う際には、Figs. 13, 14 あるいは Fig. 6 の結果を考慮する必要がある。

4. 結 言

粒子間隙距離が 0.4nm 以内には近づけないことを条件としてコンピュータシミュレーションによって作成した均一球形粒子ランダム充てん層について、空間率、配位数および付着強度を求め、これらの相互比較より、つぎのような結論を得た。

- 1) 粒子間隙距離が 0.5nm 以内の粒子だけが相互作用を及ぼし合うとして求めた配位数は粒子径の影響を強く受け、粒子径が小さくなるほど配位数は大きくなる。
- 2) 粒子同士の接触条件として用いる相互作用距離を

大きく取るにつれて見掛けの配位数は増加するが、粒子径の影響も同時に受ける。すなわち、空間率が同じ場合、粒子径の小さい層の方が見掛けの配位数の増加は顕著である。

3) 粉体層の付着特性に対応する有効相互作用距離は粒子径の影響を受け、粒子径が小さくなるほど有効相互作用距離は大きくなる。この有効相互作用距離

を用いて得られる有効配位数は粒子径の影響を強く受ける。とくに、粒子径が小さい場合、有効相互作用距離以内の粒子同士は相互作用を及ぼし合うものとして求めた有効配位数は、極めて大きくなる。

4) 粉体層の付着強度は粒子径に反比例する。しかし、粒子径が $0.05\mu\text{m}$ よりも小さい領域においては粒子径の影響はさらに大きくなる。

Nomenclature

A : Hamaker constant	(J)	N : number of particles in unit area of split plane	(μm^{-2})
C_T : adhesion strength	(kPa)	N_c : coordination number	(-)
D_i : clearance between particle surfaces	(nm)	N_{ca} : apparent coordination number	(-)
D_{ie} : effective clearance between particle surfaces	(nm)	N_{ce} : effective coordination number	(-)
D_p : particle diameter	(μm)	ϵ : void fraction	(-)
F : adhesion	(N)		

References

- 1) Smith, W.O., P.D.Foote and P.F.Busang : "Packing of Homogeneous Spheres", *Phys. Rev.*, **34**, 1271-1274 (1929)
- 2) Meissner, H.P., A.S.Michaels and R.Kaiser : "Crushing Strength of Zinc Oxide Agglomerates", *Ind. Eng. Chem., Process Design Dev.*, **3**, 202-205 (1964)
- 3) Ridgway, K. and K.J.Tarback : "The Random Packing of Spheres", *Brit. Chem. Eng.*, **12**, 384-388 (1967)
- 4) Gotoh, K. : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **15**, 220-226 (1978)
- 5) Suzuki, K. and T. Oshima : "The Relationship between the Average Coordination Number and Void Fraction in Randomly Packed Systems of Uniform-sized Spheres Developed by Four Kinds of Computer Simulation", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 204-208 (1988)
- 6) Gotoh, K., H. Masuda and K. Higashitani : "Powder Technology Handbook", p. 134, Marcel Dekker Inc. (1997)
- 7) Rumpf, H. : "Grundlagen und Methoden des Granulierens", *Chemie Ing. Techn.*, **30**, 144-158 (1958)
- 8) Nagao, T : *Trans. J. S. M. E.*, **44**, 1912-1921 (1978)
- 9) Suzuki, M., K. Makino, S. Yamada and K. Iinoya : "A Study of Coordination Number in a Random Packed System of Monosized Spheres", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **6**, 59-64 (1980)