球形粒子ランダム充てん層の配位数に及ぼす 粒子径分布の影響

Effect of Particle Size Distribution on Coordination Number in Randomly Packed System of Spheres

廣田 満昭^a, 真殿 章吾^a, 河口 竜巳^b, 飯村 健次^a, 鈴木 道隆^a

Mitsuaki Hirota, Syougo Matono, Tatsumi Kawaguchi, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki

Received 20 March 2002 ; Accepted 6 June 2002

Randomly packed beds of spheres with Rosin-Rammler size distribution are generated by computer simulation under the condition that the clearance between particle surfaces is larger than 0.4nm. The void fraction, coordination number and adhesion strength of the packed bed are calculated from the simulation results and the correlations among these properties are studied. As a result, it is found that the distribution constant significantly influences the coordination number as well as the void fraction. The coordination number increases slightly as the distribution constant decreases down to about 5, whereas it decreases abruptly with the distribution constant decreasing from 5. In addition, the adhesion strength of the packed bed increases with decreasing the distribution constant.

Keywords : Coordination number, Size distribution, 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、層の力学的特性、熱的特性、電気的特性などの様々な特性は粒子同士の接触状態と配位数の影響を受けることが予想される。そのため、粒子間の配位数に関する研究は古くから行われており、多くの報告^{1~5)}があるが、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、それらは表面間距離(間隙距離)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、着目する特性

によって粒子同士が影響を及ぼし合う距離(相互作用距離)が異なることを考慮して配位数を求める必要がある。

筆者らは、粒子同士はそれらの間隙距離が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、粒子径および相互作用距離が配位数に及ぼす影響について検討⁷⁾した。その結果、粒子径が小さくなるほど、配位数および相互作用距離が大きくなることを示した。しかし、各種粉体操作において用いられる粉体は粒子径分布を持つことが多い。

そこで、ここでは、粒子同士はそれらの表面間距離が0.4nm以内には近づけないことを考慮して、コンピュータシミュレーションによりR-R分布に適合するような粒子径分布を持つ球形粒子ランダム充てん層を作成し、配位数に及ぼす粒子径分布幅の影響について検討する。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、粒子間の相互作用距離と配位数(以下、見掛けの配位数と呼ぶ)の関係を求める。さらに、粉体層の引張り破断特性に着目し、層の付着強度と粒子間間隙距離(表面間距離がこれ以下の粒子だけを計算対象とする)の関係に及ぼす粒子径分布幅の影響について検討したので、それらの結果を

第39回粉体に関する討論会(2001年11月、東広島)にて発表

^a 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)

^b 株式会社社住へ生産技術研究所

(〒651-2241 神戸市西区室谷1-1-5) TEL 078-992-3903

SBTEG Co., Ltd.

(1-5 Murotani, 1-chome, Nisi-ku, Kobe 651-2241)

報告する。

2. 方 法

2.1 充てん層の作成方法

一般に、粒子表面が凹凸のない滑らかな曲面である場合、粒子間間隙距離は約 0.4nm になるもの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ことを考慮し、粒子径分布を持つ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。充てん方法は前報⁵⁾とほぼ同じで、R-R 分布を持つ球形粒子群を立方体容器内のランダムな場所に充てんする。ただし、粒子径については大きいものから順に充てんを行った。ある粒子を充てんしたとき、既に充てんされている粒子と重なるか、あるいは粒子間間隙距離が 0.4nm 以下になるような場合は、後から充てんした粒子を両粒子の中心を結んだ直線方向に接触状態（粒子間間隙距離が 0.4nm）になるまで移動させる。また、充てんした粒子の一部が容器壁に重なる場合、その粒子は省き、新たな粒子を充てんした。粒子径分布幅の影響を検討するため、充てん粒子は質量基準 50% 径が 1 μ m で、その粒子径分布は R-R 分布に従うものとし、均等数 n を 1 $\sim$ 100 まで変えた粒子群の充てん層について配位数と粉体層の付着強度を求めた。まず、所定の均等数を持ち、50% 径が 1 μ m で R-R 分布に従う 1,000,000 個の粒子群の総体積を求める。つぎに、粒子群の総体積の 2.5 倍の容積を持つ立方体を充てん容器とし、所定の空間率に対応する粒子数を充てんする。例えば、上述のような粒子径分布を持つ粒子群 10,000 個および 1,000,000 個を充てんしたときの空間率は各々 0.96 および 0.60 になる。しかし、この充てん法では、均等数に関わらず充てん粒子数を一定としているため、均等数が小さく、粒子径分布幅が広がるほど充てん容器も小さくなっている。

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、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。

$$F = \frac{A}{12D_i^2} \frac{D_{P1} \cdot D_{P2}}{(D_{P1} + D_{P2})} = \frac{A}{12D_i^2} D_r \quad (1)$$

ここで、 A : Hamaker 定数 (J : 本報告では 9.68×10^{-20} J)、 D_{P1} 、 D_{P2} : 粒子径 (m)、 D_r : 換算粒子径 (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 力は換算粒子径

Fig. 1 Schematic diagram of randomly packed spheres

に比例し、粒子間間隙距離の 2 乗に反比例する。

粉体層の付着強度は、前報⁷⁾とほぼ同じで、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

コンピュータシミュレーションによって作成した球形粒子ランダム充てん層の例を Fig. 2 に示す。空間率

Fig. 2 Concept of randomly packed bed of spheres ($n=4$, $\epsilon=0.96$)

Fig. 3 Effect of n on N_c

が非常に大きいいため、現実には存在しないような充てん構造になっている。しかし、均等数が異なっても、粒子径に依存する付着力や摩擦角などの影響を受けず、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、粒子間間隙距離が0.5nm以下の粒子は互いに接触しているものと仮定して算出した球形粒子ランダム充てん層についての配位数 N_c と空間率 ε の関係を示したものである。これまでの報告と同様に、何れの均等数 n の充てん層においても、 ε が減少し、粒子が密充てんになるにつれて N_c は大きくなっている。しかし、図からも明らかなように、 N_c は n の影響も強く受けている。すなわち、均一球形粒子ランダム充てん層($n=\infty$)から $n=5$ までは、 N_c に及ぼす n の影響は小さく、 n が小さくなるにつれてわずかに増加する程度である。しかし、 n が5よりも小さくなると N_c の減少傾向は顕著である。これは、 n が小さくなると微小粒子が多くなり、それらが粒子間の空間に非接触状態で充てんされやすくなるためである。また、図において、 $n=2$ の結果がほぼ直線となっており、それよりも n が大きい場合は上に凸の曲線になり、 ε の大きい領域で N_c の変化が大である。これに対し、 n が小さい場合は逆に下に凸の曲線になり、 ε の小さい領域で N_c の変化が大きくなる傾向が認められる。

Fig. 4は、Fig. 3と同じ接触条件で求めた配位数 N_c に及ぼす均等数 n の影響を示したものである。前述のように、 n が大きい領域においては n が減少する

Fig. 4 Variation of N_c with n

につれて N_c は僅かに増加する程度で、その影響は小さい。しかし、 n が5近辺で N_c は極大値を持ち、これよりも n が小さくなると N_c の減少傾向は顕著である。これは、 n が5近辺では均一径粒子の場合では入り込めないような、粒子よりもわずかに小さい空間、あるいは均一径では接触状態にならないような粒子径よりもわずかに大きい空間にでも、接触条件を満たしてはまり込む粒子があるために N_c は増加する。しかし、 n がこれよりも小さい領域では、何れの粒子にも接触せずに充てんされる微粒子が多くなるため、 N_c が減少したものと考えられる。そのため、前述のように、 n が2近辺を境に、 N_c - ε 曲線の形状が変わったものと思われる。

Fig. 5は、粒子間間隙距離が0.5nm以下の粒子だけを対象とし、前述の計算法で求めた粉体層の付着強度 C_T に及ぼす空間率 ε の影響を示したものである。一般に、 C_T - ε 関係はEq. (2)に示すように、片対数紙上で直線近似できるものとして取り扱われる⁸⁾ことが多い。

$$C_T = c_1 \exp(-\varepsilon/c_2) \quad (2)$$

ここで、 c_1 、 c_2 は実験定数である。

粉体層の引張り破断試験において、実験可能な空間率範囲は狭い範囲に限定されることが多いため、上述のように直線近似しても問題はないと思われる。しか

Fig. 5 Effect of n on C_T

し、図からも明らかなように、 C_T - ε 関係は片対数紙上において上に凸の曲線になることが分かる。また、均等数 n が小さくなり、粒子径分布幅が広くなるにつれて C_T は大きくなっている。

Fig. 6 は、Fig. 5 と同じ条件で求めた付着強度 C_T に及ぼす均等数 n の影響を示したものである。いずれの空間率の充てん層においても、 n が減少し、粒子径分布幅が広くなるにつれて C_T は著しく高くなっており、 C_T に及ぼす n の影響は極めて大きいことが分かる。Fig. 4 に示したように、均等数 n が 5 よりも

Fig. 6 Variation of C_T with n

Fig. 7 Variation of N with n

小さくなると配置数 N_c は減少しているにも関わらず、 C_T が大きくなるのは破断面上に存在する粒子数が影響を及ぼすためと考えられる。

Fig. 7 は、破断面 $1 \mu\text{m}^2$ 中に存在する粒子数 N と均等数 n の関係を示したものである。図からも明らかなように、何れの空間率においても n が減少し、粒子径分布幅が広くなるにつれて微粒子の占める割合が多くなるため、 N は著しく多くなっている。これが、配位数が減少した (Fig. 5) にも関わらず、付着強度が大きくなった (Fig. 6) 主な原因と考えられる。

これまでは、粒子間隙距離が 0.5 nm 以下の粒子だけを対象として配位数あるいは付着強度を求めてきた。しかし、粒子間に働く van der Waals 力のように、粒子同士が幾何学的に接触せず、離れていても付着力が働き、相互作用を及ぼし合う場合がある。したがって、粒子間に働く付着力は、粒子間隙距離が 0.5 nm 以上でも互いに作用を及ぼし合う (相互作用) ことが考えられる。そこで、粒子間隙距離を 0.5 nm より大きくした場合の配位数についても検討する必要がある。

Fig. 8 は、粒子同士が接触しているか判断する条件として用いている粒子間隙距離 D_i の変化が、配位数 N_{ca} (以下、見掛けの配位数と呼ぶ) に及ぼす影響を示したものである。 D_i を大きくすると、着目粒子から離れた粒子でも、それらの間隙距離が D_i より小さければ着目粒子に配位しているものと見なすため、 N_{ca} は大きくなるのは当然のことである。しかし、 n の小さい充てん層ほど N_{ca} の増加傾向は顕著で、最終的には n が小さい充てん層ほど N_{ca} は大きくなってい

Fig. 8 Variation of N_{ca} with D_i

る。これは n が小さい充てん層ほど微粒子が多くなるので、 D_i が大きくなればその粒子間間隙距離内に多くの粒子が含まれるためである。

上述のように、粒子同士の接触条件として用いる粒子間間隙距離を大きく取れば配位数も多くなる。そのため、着目する粉体物性に応じた相互作用距離以内に存在する粒子は全て配位しているものとして、配位数を求める必要がある。

そこで、粉体層の力学物性の中で最も基本的なものである付着力に対応する相互作用距離について検討す

Fig. 9 Effect of D_i on C_T

Fig. 10 Effect of n on N_{ce}

る。

Fig. 9 は、粒子同士の接触条件として用いている粒子間間隙距離 D_i が、粉体層の付着強度 C_T に及ぼす影響を示したものである。前報の場合とは異なり、何れの均等数に対する結果においても C_T に及ぼす D_i の影響は極めて小さく、また、 D_i がおよそ 1nm よりも大きいところでは C_T はほぼ一定になっている。これは、質量基準 50 % 粒子径が 1μm と大きいいため、 n が小さい場合でも、前報で示したような微粒子の影響が現れなかったものと考えられる。

Fig. 10 は、Fig. 9 において付着強度がほぼ一定の値を示すときの粒子間間隙距離 (1nm) 以内の粒子は全て配位しているものとして求めた有効配位数 N_{ce} と空間率 ε の関係を示したものである。Fig. 3 とほとんど同じ結果が得られており、配位数に及ぼす粒子径分布幅の影響は顕著である。しかし、付着強度の場合と同様、 N_{ce} に及ぼす D_i の影響は極めて小さいことが分かる。なお、比較のために、これまでに報告されている結果も図中に併せて示している。図からも明らかなように、本研究で得られた配位数は、何れの均等数においても、Rumpf ら⁹⁾ や Ridgway ら³⁾ の結果よりも著しく少なく、長尾¹⁰⁾ の計算結果や鈴木ら¹¹⁾ のシミュレーション結果とほぼ同じ程度であった。

4. 結 言

粒子間間隙距離が 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球形粒子ランダム充てん層について、配位数および付着強度に及ぼす粒子径分布幅の影響について検討し、つぎのような結論を得た。

1) 粒子の配位数に及ぼす粒子径分布幅の影響は顕著である。すなわち、均等数がおよそ5よりも大きい場合、均等数が減少し、粒子径分布幅が広くなるにつれて、配位数はわずかに増加する。しかし、さらに粒子径分布幅が広くなると配位数の減少傾向は顕著である。

2) 粒子同士の接触条件としての粒子間間隙距離が配位数に及ぼす影響は大きい。とくに、粒子径分布幅の広い層に対する影響は顕著である。

3) 粉体層の付着力に着目したときの相互作用距離は極めて小さく、本報告のように、質量基準 50 % 粒子径が $1\mu\text{m}$ の場合、相互作用距離は 1nm 程度である。

4) 充てん層の付着強度に及ぼす粒子径分布幅の影響は極めて大きく、均等数が減少し、粒子径分布幅が広くなるにつれて付着強度は著しく高くなる。

Nomenclature

A : Hamaker constant	(J)	n : distribution constant	(-)
C_T : adhesion strength	(kPa)	N : number of particles in unit area of split plane	(μm^{-2})
D_i : clearance between particle surfaces	(nm)	N_c : coordination number	(-)
D_{p50} : 50 % particle diameter (mass base)	(μm)	N_{ca} : apparent coordination number	(-)
D_{p1} : particle diameter	(m)	N_{ce} : effective coordination number	(-)
D_{p2} : particle diameter	(m)	ϵ : void fraction	(-)
D_r : reduced particle diameter	(m)		
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 and Dev.*, **3**, 202-205 (1964)
- 3) Ridgway, K. and K. J. Tarbuck : "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) Hirota, M., S. Matono, H. Ozaki, K. Iimura and M. Suzuki : "Dependence of Coordination Number on Particle Diameter for Randomly Packed bed of Uniform Spheres", *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **39**, 346-352 (2002)
- 8) Tsubaki, J. and G. Jimbo : "Theoretical analysis of the tensile strength of a powder bed", *Powder Technol.*, **37**, 219-227 (1984)
- 9) Rumpf, H. : "Grundlagen und Methoden des Granulierens", *Chemie Ing. Techn.*, **30**, 144-158 (1958)
- 10) Nagao, T. : *Trans. J. S. M. E.*, **44**, 1912-1921 (1978)
- 11) 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)