

鈴木道隆(兵庫県立大学大学院工学研究科機械系工学専攻環境エネルギー工学部門)

要旨: 粉剤あるいは粒剤タイプの農薬は、世界中で広く使用されている。粉粒体の充填性、流動性は粉体操作における最も基本的かつ重要な問題の一つである。この解説では、粉末の充填性、流動性に対する粒子サイズ分布、粒子形状の影響をモデル式、コンピュータシミュレーションおよび実験データを用い、我々の研究結果を中心に述べた。

1. はじめに

保存性、取り扱いの容易さなどから粉粒体状の農薬や医薬品、農薬キャリアが数多く見られる。また、原材料や中間製品も粉粒体状のものが多く、これは粉粒体が固体の集合体であるにもかかわらず液体のように流したり、容器に詰めたり、均一に噴霧したりできるためである。一方で、密度や粘度が一定の液体と異なり、粉粒体は充填性や流動性が構成粒子の性質や環境、操作条件で容易に変化してしまう。そのため、粉粒体のちょっとした違いで容器に入らないとか、逆に詰まってしまったり流出しないなどの問題を生じることが少なくない。このような粉粒体操作でのトラブルを回避するためには、構成粒子の物性や操作条件、操作環境と粉粒体の充填性、流動性との関係を明確にすることが重要である。ここでは粉粒体工学研究グループで行ってきたモデル式、実験、シミュレーションなどの結果を基に特に構成粒子の物性と粉粒体の充填性・流動性の関係について解説した。

2. 粒子充填性の表現法

粒子充填状態を定量的に表す指標として現場では見かけ密度、研究面では空間率(空隙率)や充填率が主に使われている。ここでは物質によらず同じ充填状態を同じ数値で表現できる空間率を用いる。

2.1 空間率と充填率、見かけ密度

粉体層は粒子とそれ以外の部分すなわち空間から構成されている。粒子層の全体積に対

Effect of Particle Properties on Packing Nature and Flowability of Powder

Michitaka Suzuki

(Div. of Energy and Environment, Dept. of Mechanical System Engineering, University of Hyogo)

Powder or granule type pesticides are widely used all over the world. The filling property and the flowability of the particulate is one of the most fundamental and important issues in the particulate operation process. In this commentary, the influence of the particle size distribution, and the particle shape on the packing nature and flowability of the powder is reported, based on the results of the study using our model equation, computer simulation and the experimental data.

する粒子以外の空間部分の割合を空間率 ε [-](void fraction)と呼び、式(1)から算出する¹⁾。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} = 1 - \frac{M}{\rho_p \cdot V} \dots\dots\dots(1)$$

式中の ρ_b [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]は後述する粒子層の見かけ密度(かさ密度), ρ_p [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]は粒子密度, M [kg]は充填された粒子質量, V [m^3]は粒子層の見かけ体積(かさ体積)である。式(1)より空間率 ε は、粒子層の見かけ体積 V と充填された粒子質量 M を測定すれば簡単に求められる。粒子層は粒子と空間から構成されるので、粒子の体積割合を表す充填率(packing fraction)は1から空間率を引いた $1 - \varepsilon$ で表される。粒子内の細孔も含めた空間率を空隙率と呼んで区別する場合があるが、細孔の無い粒子では空間率と一致する。密充填されるほど空間率の値は減少して0に近づき、粒子層の空間率は空間が全くない固体で0となる。一方、空間だけの極端な状態でも1を示し、空間率の値は最大でも1しか変化しないので0.1程度の空間率の変化でも充填状態は大きく異なることに注意が必要である。

2.2 充填性に及ぼす粒子径の影響

20mmの高さから N 回落下させるタッピング充填した粒子径のそろった球形微粒子層の空間率 ε は、図1に示すように粉体の粒子径 x が限界粒子径 x_c 以上であれば、粒子径に無関係に一定値 ε_c を示すが、それ以下では粒子径の減少とともに空間率が増加し、充填性が悪くなる。これは粒子径 x が限界粒子径 x_c よりも大きな範囲では粒子の自重が充填を支配し、付着力の影響が少ないので、幾何学的な限界の空間率 ε_c まで充填され、粒子径の影響を受けない。それに対して、粒子径 x が限界粒子径 x_c 以下の領域では付着力が充填を支配するために粒子径の減少とともに充填性が悪くなり、空間率が増加する傾向を示す。これは粒子間付着力が粒子径の1~2乗で減少するのに対して粒子の自重は粒子径の3乗に比例して減少するので相対的な付着性は粒子径の減少とともに増すためと考えられる。このような関係は粒子充填層の見かけ体積についてのローラー(Roller)の実験式²⁾で表され、見かけ体積を空間率に書き改めると式(2a)(2b)で表される¹⁾。

$$\varepsilon = \varepsilon_c \quad (x \geq x_c) \dots\dots\dots(2a)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - 1 \right) \left(\frac{x}{x_c} \right)^n} \quad (x \leq x_c) \dots\dots(2b)$$

式(2b)中の指数 n は、粒子密度や雰囲気、充填方法によって異なる指数で一般に0~1の値をとり、この指数 n の値が大きいほど粒子間の付着性が強く、充填性に対する粒子径の影響が大きい

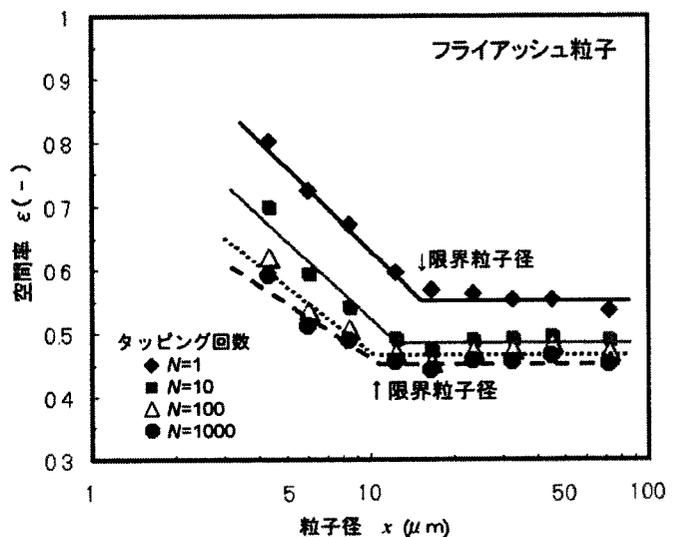


図1. 空間率に及ぼす粒子径の影響

ことを意味する。(2a)式と(2b)式の適用範囲の境界を表す限界粒子径 x_c も粒子の種類や雰囲気、充填方法などによって異なり、一般に10~数十 μm の範囲にある。この限界粒子径 x_c 以上の大粒子は自重支配で、それ以下の微粒子は付着力支配で充填性が決まる。これらの指数 n や限界粒子径 x_c の値は粒子の流動性や付着性によって変化し、逆にこれらの値によって粉体の流動性や付着性の強さ、充填性の良し悪しを判断することもできる。図1や式(2a)(2b)より、粒子を密充填したい場合には充填性の悪い限界粒子径 x_c 以下の微粒子をできるだけ含まないように粒子径分布を調整する必要がある。

3. 充填性に及ぼす粒子径分布の影響

一般に微粒子の充填性を考える上で、たとえ平均粒子径が同じでも粒子径分布の形、特に分布幅が充填性に大きな影響を持つことが知られている。

3.1 大小2成分混合粒子層の充填性に及ぼす粒子混合分率の影響

最も簡単な粒子径分布である大粒子と小粒子を混合した2成分粒子充填層では大粒子間の隙間に小粒子が入り込むために密充填され、均一径粒子層の場合よりも空間率は減少する。ファーンズ (Furnas) は大粒子と小粒子を混合した2成分粒子充填層の空間率を、混合分率と各粒子を単独で充填した際の空間率から推定するモデル式を提案した³⁾。このモデルでは①小粒子は大粒子よりも十分小さく大粒子間の空間を埋め、②大小粒子の粒子密度 ρ_p は等しいと仮定し、粒子間の隙間を小粒子が埋めるとして式(3a)が得られる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_1}{Sv_1} \dots\dots\dots(3a)$$

同様に、小粒子間に大粒子が混在しているモデルを考えると式(3b)が得られる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_2}{1 - Sv_1 \cdot \varepsilon_2} \dots\dots(3b)$$

ここで 式中の $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ はそれぞれ大粒子、小粒子だけを単独で充填した際の空間率の実測値である。これらの式(3a), (3b)で算出した2つの空間率のうち、大きな方の値を用いる。図2に小粒子の体積基準混合分率 Sv_2 を横軸に、空間率 ε を縦軸にとってファーンズのモデル式による計算結果を示す。小粒子を添加し、大粒子

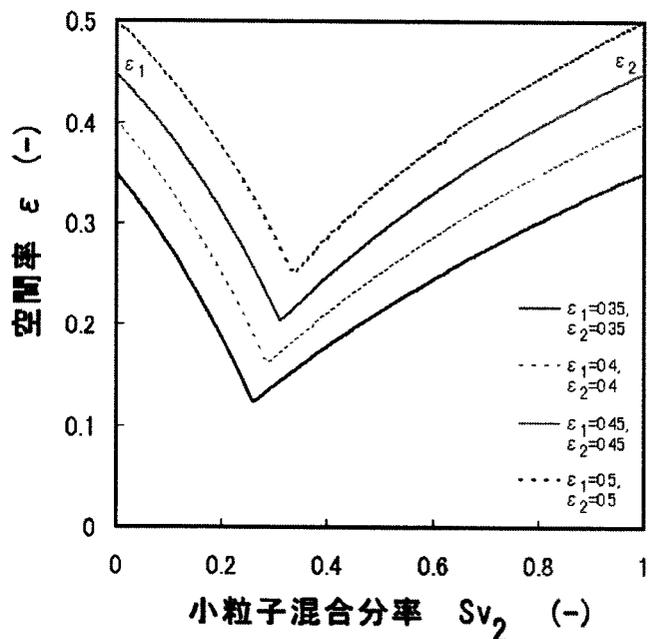


図2 小粒子混合による2成分充填層空間率の変化

の体積基準混合分率 Sv_1 が減少すると大粒子の間隙に小粒子が入り込むために空間率が減少し、最小値を示すが、さらに小粒子を添加すると再び空間率が増加する傾向を示し、最も密充填できる混合分率が存在する。この最密充填できる混合分率は、(3a), (3b)式の計算結果が交わる点なので両式の空間率 ε を等しいと置いて次式で計算できる。

$$Sv_1 = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \dots\dots\dots(4)$$

したがって、大小粒子の単成分での空間率 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を実験的に求めれば、この式(4)から最密充填を与える粒子1の体積基準混合分率 Sv_1 を算出できる。しかし、これら式(3a), (3b)中に大小粒子径の比が入っていないので、大粒子が小粒子よりも十分に大きい場合しか適用できず、大小粒子の粒径比の影響を検討することはできない。また、小粒子のみを単成分で充填した場合、すなわち体積基準混合分率 Sv_2 が1の場合の空間率 ε_2 が増加すると、最密充填できる混合分率が小粒子混合分率の少ない方向に変化する。

3.2 多成分粒子層の充填性に及ぼす粒度分布の影響

鈴木らは、大小粒子径比や粒度分布も考慮できるように粒子径の異なる m 成分の粒子を混合ランダム充填した際の粒子配列状態を図3に示した $m \times m$ 種類の着目粒子と接触粒子の基本的な接触の組み合わせと考えたモデルを提案した^{4,5)}。このモデルに基づく Windows 上で動作するソフトが公開されており⁶⁾、無料でダウンロードできる。充填層全体の空間率 ε はこれら $m \times m$ 種類の部分的な空間率に各粒子の混合分率に応じた重みを付けて平均した値として表現する。着目粒子 j の周りに粒子 k だけが接触している際の着目粒子周囲の部分的な空間率を $\varepsilon_{(j,k)}$ とし、この値は後述する式(7)で幾何学的に算出する。このようにして求めた j 粒子近傍の部分的な空間率に、粒子 j の体積基準の混合分率 Sv_j を掛けたものの総和として m 成分粒子充填層全体の空間率 ε は式(5)で表される⁵⁾。

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^m Sv_j \left\{ \beta_j \cdot \sum_{k=1}^m Sa_k \cdot \varepsilon_{(j,k)} \right\} \quad (5)$$

ここで β_j は粒子形状や充填方法、充填環境などの影響を表す比例定数であり、粒子 j のみを単成分充填した際の空間率の実測値 ε_j と後述の式(7)から求めた空間率 $\varepsilon_{(j,k)}$ の比として式(6)で求められる⁵⁾。

$$\beta_j = \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{(j,j)}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

これらの式を用いれば各成分粒子

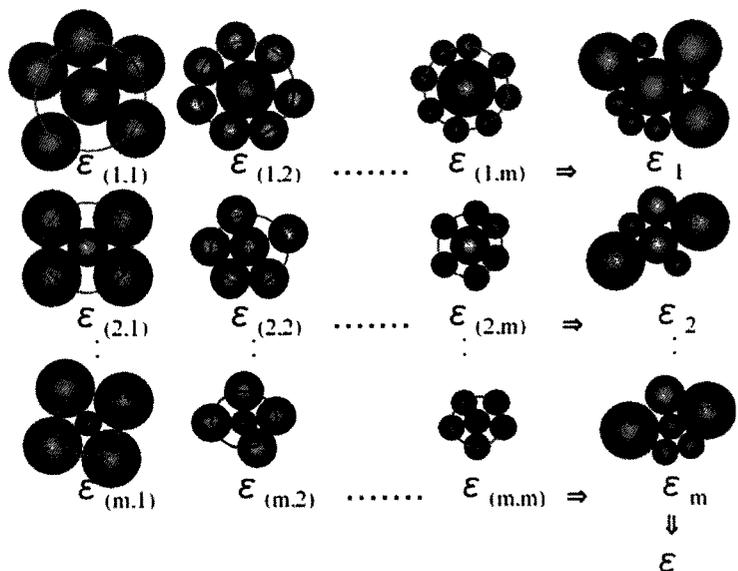


図3 m 成分粒子混合充填層空間率推定モデルでの着目粒子と接触粒子の組み合わせ

の混合分率と各粒子を単独で充填した際の空間率 ε_j から、 m 成分粒子ランダム充填層の空間率が推定できる。図 3 に示した粒子 j が $N_{j,k}$ 個の粒子 k に囲まれた際の部分的な空間率 $\varepsilon_{(j,k)}$ は図 4 に示した半径 OD の仮想球内の空間率を用い、幾何学的に計算する⁵⁾。

$$\varepsilon_{(j,k)} = 1 - \frac{\frac{\pi}{6} \cdot x_j^3 + N_{j,k} (V_1 + V_2)}{V} \dots \dots \dots (7)$$

式中の V_1 は図 4 中の斜線部 BED を、直線 BE を軸に 360° 回転した欠球の体積、同様に V_2 は BAD を、AB を軸に回転した欠球の体積、そして V は半径 OD の仮想球の体積で、粒子径比 x_j から算出できる。配位数 $N_{j,k}$ は多成分球形粒子ランダム充填層配位数推定モデル式^{5,7)} で算出できる。

3.3 充填性に及ぼす粒子径分布の影響

図 5 には一般に粉碎産物に適用されるロジン・ラムラー(Rosin-Rammler)分布をした粒子層の均等数と空間率 ε との関係を示した。実験結果、充填シミュレーション結果、モデルによる計算結果のいずれについても均等数が小さい、すなわち粒子径分布の幅が広がるほど空間率が減少する傾向を示した⁸⁾。このように粒子径分布幅が広がるほど密充填される傾向は、対数正規分布や対数一様分布など他の粒子径分布でも見られた。これは分布幅が広がるほど最大粒子と最小粒子の粒子径比が大きくなり、大粒子間の隙間に小粒子が入り込みやすくなるためと考えられる。

このように一般的には粒子径分布幅が広く、大粒子から小粒子までを含むほど密充填が可能となるが、特に微粒子の付着性が大きな粒子の場合、すなわちローラー式(2b)の指数 n の値が大きな場合や限界粒子径が大きな場合には、粒子径分布を広げることによって充填しにくい微粒子の含有率が増えるために、粒子径分布幅を広げた場合の方がかえって空間率が増加することもあるので注意が必要である⁷⁾。

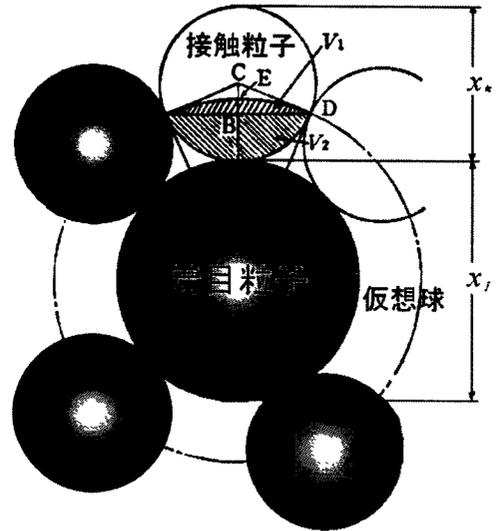


図 4 着目粒子と接触粒子の幾何学的関係

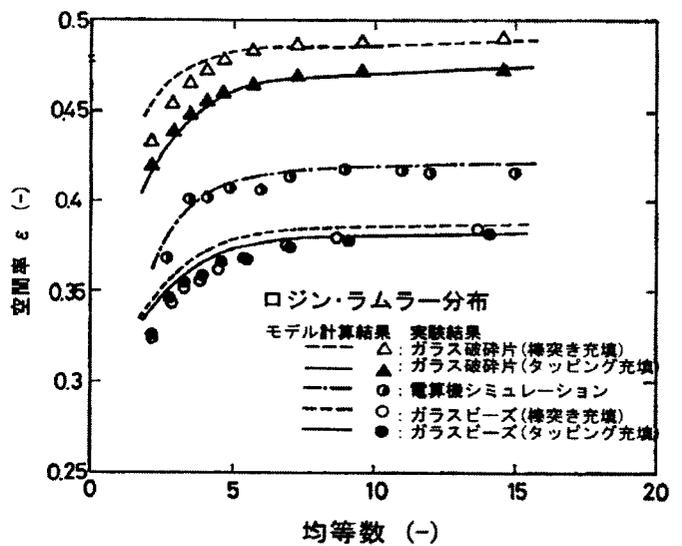


図 5 ロジン・ラムラー分布をした多成分粒子充填層の空間率推定結果と実測値との比較

4. 充填性、流動性に及ぼす粒子形状の影響

表面が滑らかな粒子と凹凸がある粒子では充填に対する幾何学的な影響だけでなく、粒子表面の摩擦が異なるために、それらが集合した粒子層の流動性にも影響を及ぼす。ここでは充填性や流動性に及ぼす粒子表面の凹凸状態の影響について述べる。

4.1 フラクタル次元による粒子表面凹凸状態の定量化

粒子形状を定量化する方法は様々な提案がされているが、ここでは粒子画像の輪郭線の凹凸状態をフラクタル次元で定量化した。粒子表面形状を定量化するために粒子を平板上に分散塗布し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などで拡大撮影して、パソコンに画像データとして取り込む。画像処理ソフトを使って粒子輪郭線を抽出する。図6のように輪郭線上の任意の点から長さ r の折れ線で輪郭線を折れ線近似したときの直線の本数 $N(r)$ を求める。 r を変えて同様な操作を繰り返し、 r と $N(r)$ との関係性を両対数プロットすると図7のように両者の間に直線関係が得られれば統計的に自己相似性が成立する。次式よりその傾きに -1 を掛けたものがその粒子投影像のフラクタル次元 D となる。

$$N(r) \propto r^{-D} \dots\dots (8)$$

例えば図6中に示した軽質炭酸カルシウム粒子投影像の輪郭線について、 r と $N(r)$ を求め、両対数プロットすると両者はほぼ直線関係を示し、この直線の傾きからフラクタル次元 D の値を求めると 1.134 となった。一方、同じ方法を使って球形で表面の滑らかなガラスビーズ粒子投影像の輪郭線のフラクタル次元 D を求めると 1.004 とほぼ 1 に近い値を示し、この値で粒子表面の凹凸状態を定量化できる⁹⁾。

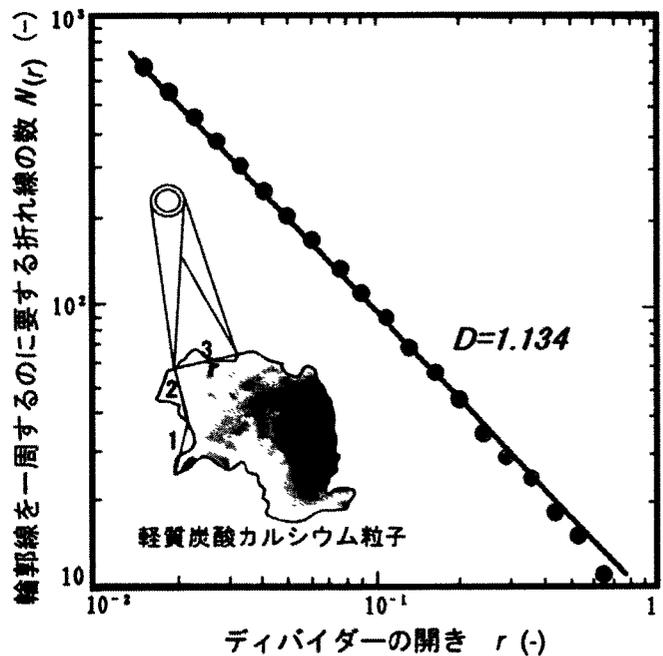


図6 ディバイダー法による粒子輪郭線のフラクタル次元測定

4.2 流動性に及ぼす粒子表面凹凸状態の影響

微粒子の充填性に構成粒子の表面形状がどのような影響を及ぼすのかを検討するために、真密度 2840kg/m^3 の同じ石灰石を5種類の異なる粉砕機で粉砕した後、分級機を用いて50%粒子径や粒子径分布がほぼ等しくなるよう

表1 重質炭酸カルシウム試料作製方法と50%粒子径

試料番号	粉砕機	分級機	50%粒子径 (μm)
No.1	流動層ジェットミル	ターボブレイクス	4.89
No.2	ACMパルペラーザー	ミクロンセパレータ	4.67
No.3	スーパーミクロンミル	ミクロンセパレータ	4.94
No.4	ポットミル	ミクロンセパレータ	4.92
No.5	媒体攪拌ミル	内部分級機	4.36

に調整し表 1 に示す試料を作製した。

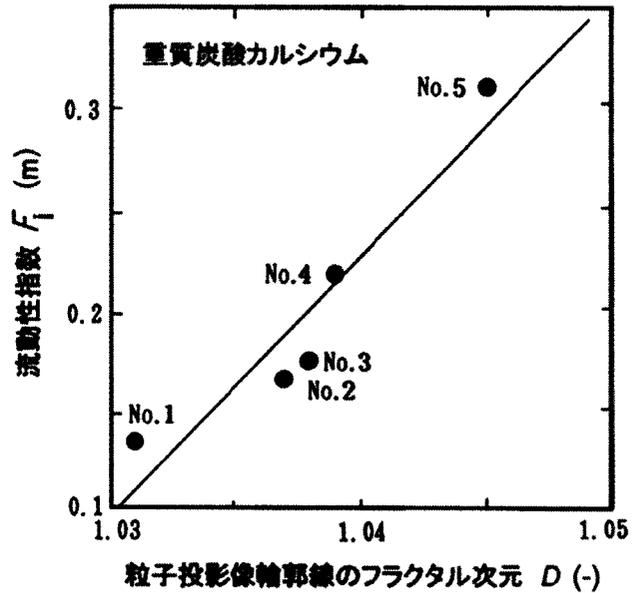
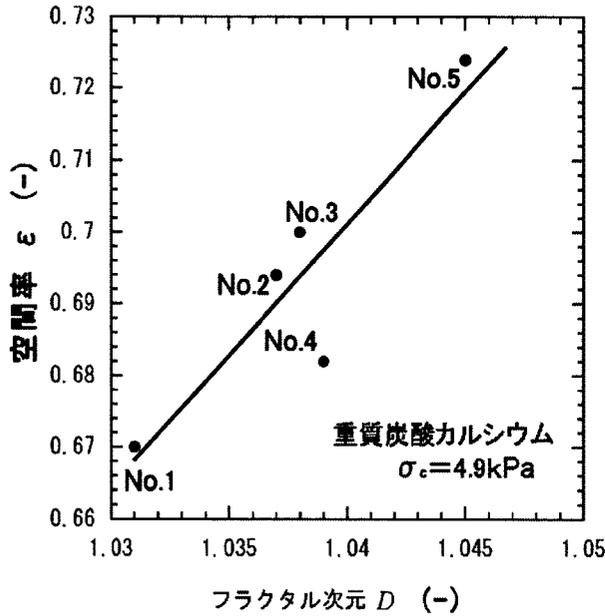


図 7 空間率に及ぼす充填粒子表面凹凸の影響 図 8 流動性に及ぼす充填粒子表面凹凸の影響

このようにして得られた物質，粒子径分布が同じで粒子形状だけが異なる No.1～5 の 5 種類の重質炭酸カルシウム試料を用いて¹⁰⁾，充填性に及ぼす粒子形状の影響，すなわち粒子輪郭線の凹凸状態を定量化したフラクタル次元 D とその粉体を充填した際の空間率 ε との関係を検討した。その結果，図 7 から分かるように，粒子輪郭線のフラクタル次元 D が増加するほど，つまり粒子表面の凹凸が激しくなるほど，その粒子を 4.9 k Pa の圧縮応力でピストン圧縮充填した際の空間率 ε は増加し，充填しにくくなるという結果が得られた。

その原因を探るために図 8 に粒子輪郭線のフラクタル次元 D とその粒子を充填した粉体層の流動性指数 F_i [m] との関係を示した。ここで縦軸の流動性指数 F_i は粉体層が自重で崩壊せずに自立できる最大高さを表し，その値が大きいほど流動性が悪いことを意味する。流動性指数 F_i は粉体層の剪断試験結果から求められる粉体崩壊曲線 PYL に接し，応力平面の原点を通るモール(Mohr)の応力円の最大主応力である単純圧縮破壊強度 σ_f [Pa] と充填率 $1-\varepsilon$ から式(9)で算出される¹¹⁾。ここで ρ_p [kg·m⁻³] は粒子密度， g は重力加速度 [m·s⁻²] である。

$$F_i = \frac{\sigma_f}{(1-\varepsilon)\rho_p g} \quad \dots\dots (9)$$

図 8 の結果から粒子投影像のフラクタル次元 D が大きいほど，すなわち表面がザラザラした粒子ほど流動性指数 F_i は大きな値となり，流動性が悪くなる傾向があることが明らかとなった¹⁰⁾。これは粒子表面の平滑性が粒子間摩擦に大きな影響を与え，粒子間摩擦が大きい凹凸の激しい粒子は流動性が悪いことを意味し，そのために充填性も低下したと考えられる。

これらの結果より，表面の滑らかな粒子の流動性が良く，密充填できることが実験的に明らかとなった．したがって充填性の良い粒子を作製する際には，滑らかな表面の粒子を得られるような方法を用いる必要があることが分かる．

この他，粒子表面の化学的性質や充填方法，湿度や温度などの充填環境も充填性，流動性に大きな影響を与えるが，ここでは紙面の関係で省略した．

5. おわりに

粉粒体状の農薬粒子などを容器などに充填する際には，構成粒子の物性すなわち粒子径や粒子径分布，粒子形状，特に粒子表面の凹凸状態が大きく影響する．ここでは構成粒子の物性が粒子充填特性や流動性にどのような影響を与えるのか¹²⁾を実験結果，幾何学モデル，シミュレーション結果に基づいて解説した．これらの結果が，実際に粉粒体状の農薬やキャリアを取り扱う操作において，充填性や流動性を改善するのに構成粒子の粒子径分布，粒子形状などをどのようにコントロールするのかを検討する際の参考になれば幸いである．

引用文献

- 1) 椿淳一郎，鈴木道隆，神田良照：“入門 粒子・粉体工学”，pp.38-40，日刊工業新聞社 (2002)
- 2) Roller P.S.: *Ind. and Eng. Chem.*, **22**, 1206-1208 (1930)
- 3) Furnas C.C.: *Ind. and Eng. Chem.*, **28**, 1052-1058 (1931)
- 4) 鈴木道隆,八木章,渡辺球雄,大島敏男:化学工学論文集,10, 721-727 (1984)
- 5) 鈴木道隆,市場久貴,長谷川勇,大島敏男:化学工学論文集, 11, 438-443 (1985)
- 6) <http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/mse/mse6/>
- 7) Suzuki,M.and T.Oshima: *Powder Technol.*, **35**, 159-166 (1983)
- 8) 鈴木道隆，大島敏男：粉体工学会誌, **22**, 612-617 (1985)
- 9) 鈴木道隆，六車嘉貢，廣田満昭，大島敏男：粉体工学会誌,**25**,287-291(1988)
- 10) 大島敏男，張 祐林，廣田満昭，鈴木道隆，中川 武：粉体工学会誌, **30**, 496-501(1993)
- 11) 粉体工学会編：“粉体工学叢書 7 粉体層の操作とシミュレーション”，pp.69-70，日刊工業新聞社 (2009)
- 12) 鈴木道隆：“微粒子最密充填のための粒度分布・粒子形状・表面状態制御”，R&D 支援センター (2014)