

1. 粉体工学の概要

1. 1 粉粒体とは

細分化された固体粒子を**粉体**あるいは**粉粒体(powder)**という。身のまわりにはたくさんの粉体・粉粒体がある。砂、小麦粉、米、インスタントコーヒー、医薬品、花火などはいずれも固体であるが、粉体の場合はとりわけ表面の性状が重要となる。加えて粉体は、一般の固体とは異なり、流体のようにサラサラと流れやすく成形加工しやすいという性質をもつ。また、大きな比表面積を有するので、反応や溶解の速度が大きい。粉体は、固体粒子の集合体からなるので、その物理化学的性質は、個々の粒子性状によって変化する。すべての粒子が一樣に同じ寸法かつ球状であればプラント操作しやすいし、正確な物性値を用いて計算できる。しかし、実際には多かれ少なかれ寸法や形状にバラツキがある。固体が関わると途端にプラント操作が難しくなるのは、このためである。気体や液体は均一に混ぜることができるが、固体は現状のバラツキ度合いを均一にする所までしか混ざらない。計算に必要な粒子径なども平均の値を用いるので、そこからはみ出る寸法の粒子に対しては、計算値からは幾分外れることになる。ふるいである程度粒子寸法をそろえることはできるが、形状までそろえることはできない。同じ寸法でも、球状に近いものの方が流れやすく、供給・輸送しやすい。そのほか、粉体排出口での目詰まりや粉体が流れることで粒子性状が場所によって変化するなど(偏析)、粉体ならではの取り扱いの難しさがある。

粉体の定性的な定義について、次のようにまとめることができる。①細分化された固体粒子、②性質のちらばりをもつ固体粒子群、③表面特性が支配的となる固体粒子。

1. 2 粉体と粒体

粉粒体のうち、粒子の大きさが小さいものを**粉体**、大きいものを**粒体**という。区別することなく、たんに**粉体**と呼ぶことも多い。「粉」と「粒」の境界は、どこだろうか。我々の感覚からすれば、たとえば米粒は「粒」であり、小麦粉は「粉」である。何ミクロンからという厳密な境界寸法は存在しないが、粉体特有の**付着性**に着目した例として**平衡粒子径**がある。いま、一樣に球状の粉粒体を水平な台の上に山盛りに乗せる。そこにガラス板を押し当ててそっと引き上げると、ガラス板に付着する粒子もあれば、落下する粒子もある。前者が粉体、後者が粒体となる。両者がつり合うところでは、粒子の自重 W [N] と付着力 F [N] が等しくなっている。付着力は、**分子間力**、**液架橋力**、**静電気力**からなり、それぞれ分けて考える必要があるが、ここではひとまとめにして、付着力は粒子径の一乗に比例するものと仮定する。粒子密度 ρ_p [kg/m³]、粒子径 D_p [m] の球粒子に対する平衡粒子径 D_{eq} [m] は、次式のように導かれる。

$$W = F \quad \cdots(1.2.1)$$

$$\left(\frac{\pi}{6}\right)\rho_p D_{eq}^3 g = k D_{eq} \quad \cdots(1.2.2)$$

$$\boxed{D_{eq} = \sqrt{\frac{6k}{\pi\rho_p g}}} \quad \cdots(1.2.3)$$

粒子形状が立方体の場合は、次式となる。

$$D_{eq} = \sqrt{\frac{k}{\rho_p g}} \quad \dots(1.2.4)$$

上式より、工学的には、粒子の種類や性質(ρ_p と k)によって粉と粒の境界粒径が変化することが分かる。平衡粒子径 D_{eq} は、 $30 \mu\text{m}$ 程度であることが知られている。なお、この値は、ファンデーションに含まれる微粉体や食品中の砂糖結晶粒など、人が感じることでできる下限の粒子径としても知られている。($30 \mu\text{m}$ 以下に調製しないと、ザラザラとした触感が出てきて望ましくない。) そのほか、連続粉砕とふるい分けの下限である $3 \mu\text{m}$ 以下を境に微粉体あるいは微粒子(**fine particle, fine powder**)と呼ぶこともある。

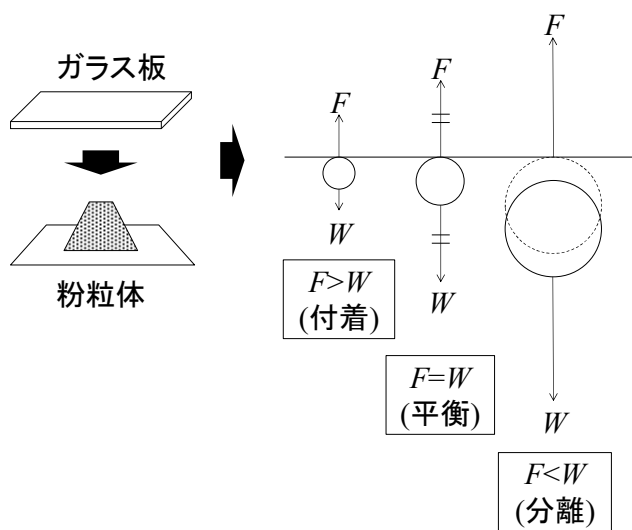


図 1.2.1 平衡粒子径の概念 [文献 1]

【計算例】 平衡粒子径

粒子密度 2.65 g/cm^3 の①球粒子と②立方体粒子に対する平衡粒子径 $D_{eq} [\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子の付着力は粒子径の1乗に比例し(比例定数 $1.80 \times 10^{-5} \text{ kg/s}^2$)、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $36.4 \mu\text{m}$, ② $26.3 \mu\text{m}$)

$$\textcircled{1} D_{eq} = [6k / (\pi \rho_p g)]^{0.5} = [(6)(1.80 \times 10^{-5}) / \{\pi(2.65 \times 10^3)(9.81)\}]^{0.5} = 3.6364 \times 10^{-5} \text{ m} \doteq \boxed{36.4 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{2} D_{eq} = [k / (\rho_p g)]^{0.5} = [(1.80 \times 10^{-5}) / \{(2.65 \times 10^3)(9.81)\}]^{0.5} = 2.6313 \times 10^{-5} \text{ m} \doteq \boxed{26.3 \mu\text{m}}$$

【問題】 平衡粒子径

粒子密度 2.65 g/cm^3 の①球粒子と②立方体粒子に対する平衡粒子径 $D_{eq} [\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子の付着力は粒子径の1乗に比例し(比例定数 $2.50 \times 10^{-5} \text{ kg/s}^2$)、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $42.8 \mu\text{m}$, ② $31.0 \mu\text{m}$)

1. 3 代表的な粉体産業

粉体プロセスが用いられている産業の例として、古くから鉱業(**mining**)や窯業(ようぎょう、**ceramics**)

industry)などがある。鉱業とは、鉱山で採掘された鉱石から有用な金属を取り出す産業分野である。その技術体系は、冶金(やきん、metallurgy)とか金属製錬(extractive metallurgy)と呼ばれる。化学工学的には、機械的単位操作の固固分離(solid-solid separation)に相当する。有用な金属が含まれる岩石を鉱石(ore)といい、それは、目的成分の金属鉱物(mineral)と不純物成分の脈石(gangue)の混合物でできている。採掘した鉱石を粉砕機にかけると、鉱石中の金属鉱物が濃縮されて次第に単成分化する。次に、密度差を利用した重量場や気泡付着による浮上や磁場を利用して、原料の粗鉱(crude ore)を高品位の精鉱(concentrate)と低品位の尾鉱(びこう、tailing)とに分離する。これを選鉱(ore dressing)という。その後は、乾燥と焙焼の各工程を経て固体抽出と晶析による湿式精錬(hydrometallurgy)、あるいは溶融による乾式精錬(pyrometallurgy)を行い、最終的に高純度の金属を回収する。[文献 2-4]

窯業とは、陶磁器、セメント、ガラスなどの窯業製品(セラミックスともいう)を製造する産業分野である。典型的な製法としては、砂や粘土などの天然鉱物(酸化物)を粉砕・ふるい分けして原料粉体を調製し、これを適当な配合比で混合・混練して成形したものを焼成することで粉体を焼き固める。現在、化学的に合成した高純度酸化物や非酸化物(炭化物や窒化物など)も幅広く原料粉体として用いられるようになってきている。こうした先端的な原料粉体を用いて製造された窯業製品をファインセラミックス(fine ceramics)という[文献 5, 6]。陶芸も同じで、原土(鉱石)を砕いて粘土(鉱物)を取り出し、手やろくろで成形したものを窯(かま)で焼いて陶器を制作する。古代の土器づくりも、基本の工程は同じである。このように、粉体の良さには、流れやすさに加えて、成形加工のしやすさがある。(石ころの大きさだと、練って固めてができない。流れやすくもない。)

表 1.3.1 粉粒体の産業利用例[文献 7]

産業分野	関連粉体の例
鉱業・鉄鋼	鉄鉱石、石灰石、ボーキサイト、硫化鉱、酸化鉱
窯業(ようぎょう)	ケイ砂、アルミナ、マグネシア、ガラスビーズ
農業	種子、土壌、農薬、肥料
食品	米、でんぷん、小麦粉、砂糖、食塩
化粧品	タルク、マイカ、シリカ、酸化チタン
医薬品	原薬、顆粒剤、錠剤、散剤、丸剤
化学	無機薬品、有機薬品、高分子、触媒、色材
電子材料	酸化鉄、チタン酸バリウム、フェライト、金属粉
製紙・印刷	炭酸カルシウム、充填剤、パルプ、インキ
塗料	粉体塗料、顔料、トナー、マイクロカプセル
電力	フライアッシュ、ペレット
建設	骨材、砕石、砂、セメント
その他	花火(火薬)、花粉、黄砂、ウイルス

表 1.3.2 粉粒体単位操作の例[文献 8]

単位操作	方法
粉砕	固体を細分化して粒子を生成する。
晶析	反応や蒸発などにより粒子を生成する。
造粒	粒子同士を結合させて大粒径の粒子を生成する。
分級・ふるい分け	粒子径差や密度差により粒子を分離する。
集塵(しゅうじん)	さえぎりを用いて気相と粒子を分離する。
ろ過	さえぎりを用いて液相と粒子を分離する。
沈降分離	密度差により液相と粒子を分離する。

乾燥	物質移動により粉体の含水率を下げる。
固体混合・攪拌	異なる種類の乾燥粉体同士を均一にする。
混練・捏和(ねっか)	粒子に結合剤をコーティングして練り混ぜる。
成形	粒子同士を固めて形を作る。
焼結	成形したものを熱処理して焼き固める。
貯蔵	粉体を安定的に保管する。
供給	粉体を装置へ定量的に送り出す。
固体輸送	空気やコンベアを用いて粉体を運搬する。

1. 4 粉体工学の体系

粉体工学あるいは粉粒体工学(**powder technology**)の体系は、①粉体の物理化学的・静力学的性質を扱う「粉体物性論」、②流体中における粉体の動力学的性質を扱う「粉体運動論」、③粉碎、ふるい分け、混合、焼結などの粉体処理を扱う「粉体単位操作論」で構成される【文献9】。粉体工学といえば、移動現象論や反応工学と並んで、化学工学に含まれる一分野という認識が強いかもしれない。しかし、三輪の「粉粒体工学」(1972年刊行)の解説【文献9】や、初期の成書であるJ.M. DallaValleの「Micromeritics(マイクロメリティクス)」(1948年刊行)の目次【文献10】からも読み取れるように、もともとは粉体物性論と粉体運動論が主軸の体系に据えられており、それ自身独立した学問であることがうかがえる。その後の発展過程で、粉体工学は、化学工学の「機械的単位操作」を取り入れるとともに、選鉱や焼結など古典的な粉体単位操作を加えて三つ目の軸である「粉体単位操作論」を確立した。したがって、従来からあった物性論と運動論が基礎編、単位操作論がそれらの応用編、という位置づけになる。

参考文献

- [1] 神保元二; 粉体の科学, 講談社ブルーバックス(1985), 1章
- [2] B.A. Wills & J.A. Finch; Mineral processing technology 8th Ed., Butterworth-Heinemann(2016), Chapter 1
- [3] 阿座上竹四, 栗倉泰弘; 金属精錬工学(金属化学入門シリーズ3), 日本金属学会(1999), 2-4章
- [4] 文部科学省編; 高等学校用 材料製造技術, 実教出版(2005), 2章3節
- [5] 塩川二郎; 無機工業化学 第2版, 化学同人(1993), 10章
- [6] 文部科学省編; 高等学校用 セラミック工業, 実教出版(2003), 序章
- [7] 粉体工学会, 日本粉体工業技術協会編; 粉体物性図説, 日経技術図書(1985), p.6
- [8] 内藤牧男, 牧野尚美; 初歩から学ぶ粉体技術. 森北出版(2011), 1.3章
- [9] 三輪茂雄; 粉粒体工学, 朝倉書店(1972), 1章
- [10] J.M. DallaValle; Micromeritics 2nd Ed., Pitman Pub. Co.(1948)

2. 粉粒体の基本物性

2. 1 粒子径

粒子の大きさを**粒度**(particle size)という。粒度の基準には長さや体積などが考えられ、長さを基準に用いる場合は、**粒子径**または**粒径**(particle diameter)と呼ばれる。粒子径は、粒子形状が球の場合に限り、一義的に決まる。球ではない単一粒子の粒子径には、何らかの基準に基づいて定義された**代表粒子径**(characteristic particle diameter)を用いる。代表粒子径の例を**表 2.1.1**に示す。**三軸径**(diameter of the three dimensions)は、いびつな粒子を外接直方体に置き換える。置換した直方体の長径 l 、短径 b 、厚み t の各寸法が代表粒子径となる。**相当径**(equivalent diameter)は、**図 2.1.1**に示すように、いびつな粒子をそれと同じ体積 V_p 、表面積 S_p 、投影面積 A_p 、終末沈降速度 u_t を持つ球に置換し、その寸法を代表粒子径とする。

等体積球相当径 D_V は、実粒子の体積 V_p を球粒子の体積と等置して導かれる。

$$V_p = (4/3)\pi(D_V/2)^3 = \pi D_V^3/6 \quad \cdots(2.1.1)$$

$$D_V = (6V_p/\pi)^{1/3} \quad \cdots(2.1.2)$$

等表面積球相当径 D_S は、実粒子の表面積 S_p を球粒子の表面積と等置して導かれる。

$$S_p = 4\pi(D_S/2)^2 = \pi D_S^2 \quad \cdots(2.1.3)$$

$$D_S = (S_p/\pi)^{1/2} \quad \cdots(2.1.4)$$

等面積円相当径(ヘイウッド径) D_H は、実粒子の投影面積 A_p を球粒子の投影面積と等置して導かれる。

$$A_p = \pi(D_H/2)^2 \quad \cdots(2.1.5)$$

$$D_H = (4A_p/\pi)^{1/2} \quad \cdots(2.1.6)$$

等周長円相当径 D_L は、実粒子の投影周長 L_p を球粒子の投影周長と等置して導かれる。

$$L_p = 2\pi(D_L/2) = \pi D_L \quad \cdots(2.1.7)$$

$$D_L = L_p/\pi \quad \cdots(2.1.8)$$

ストークス径(Stokes diameter) D_{St} は、静止流体中における自由沈降粒子の運動方程式より導かれる。

$$(\pi/6)D_p^3\rho_p(du_p/dt) = (\pi/6)D_p^3\rho_p g - (\pi/6)D_p^3\rho g - C_D(\pi D_p^2/4)\rho u_p^2/2 \quad \cdots(2.1.9)$$

$$0 = (\pi/6)D_{St}^3\rho_p g - (\pi/6)D_{St}^3\rho g - (24/Re_p)(\pi D_{St}^2/4)\rho u_t^2/2 \quad (\text{Stokes 域}) \quad \cdots(2.1.10)$$

$$0 = (4/3)D_{St}g(\rho_p - \rho) - [24/(D_{St}u_t\rho/\mu)]\rho u_t^2 \quad \cdots(2.1.11)$$

$$(4/3)D_{St}g(\rho_p - \rho) = 24\mu u_t/D_{St} \quad \cdots(2.1.12)$$

$$D_{St}^2 g(\rho_p - \rho) = 18\mu u_t \quad \cdots(2.1.13)$$

$$D_{St} = [18\mu u_t / \{g(\rho_p - \rho)\}]^{1/2} \quad \cdots(2.1.14)$$

ただし、 C_D は抵抗係数[-]、 g は重力加速度[m/s²]、 u_t は終末速度[m/s]、 Re_p は粒子レイノルズ数、 ρ は流体密度[kg/m³]、 ρ_p は粒子密度[kg/m³]、 μ は流体粘度[Pa·s]。

定方向径(unidirectional particle diameter)は、投影した粒子像より解析する。**フェレー径**(Feret diameter) D_F は、**図 2.1.2**に示すように、投影した粒子を定方向の二本の平行線で挟み、その垂線の長さで定義される。**マーチン径**(Martin diameter) D_M は、**図 2.1.3**に示すように、粒子の投影面積を二等分する線分の長さで定義される。**クルムバイン径**(Krummbein diameter) D_K は、投影した粒子像の最大長さで定義される。これらの代表径は、すべて同一方向の寸法で定義される。

表 2.1.1 主な代表粒子径【文献 1】

分類	名称	記号	定義
三軸径	長径	l	外接直方体の長軸寸法
	短径	b	外接直方体の短軸寸法
	厚み	t	外接直方体の厚み
相当径	等体積球相当径	D_V	実粒子と等しい体積を持つ球の直径
	等表面積球相当径	D_S	実粒子と等しい表面積を持つ球の直径
	等面積円相当径 (ヘイウッド径)	D_H	実粒子と等しい投影面積を持つ円の直径
	等周長円相当径	D_L	実粒子と等しい投影周長を持つ円の直径
	ストークス径**	D_{St}	実粒子と等しい沈降速度を持つ球の直径
定方向径	フェレー径	D_F	投影粒子を定方向の二本の平行線で挟んでできる垂線の長さ
	マーチン径	D_M	実粒子の投影面積を二等分する定方向の線分の長さ
	クルムバイン径	D_K	投影した実粒子像の定方向の最大長さ
有効径*	ふるい目開き径	D_p	ふるいの目開きで定義される寸法
	(ストークス径)**	(D_{St})	実粒子と等しい沈降速度を持つ球の直径

*粒子群に対する定義であるが、実用的(測定が便利)であるため、単一粒子径の分類表と一緒に記載している成書が多い。

**粒子群に対する定義であることから、相当径の代わりに有効径として分類している成書もある。【文献 2】

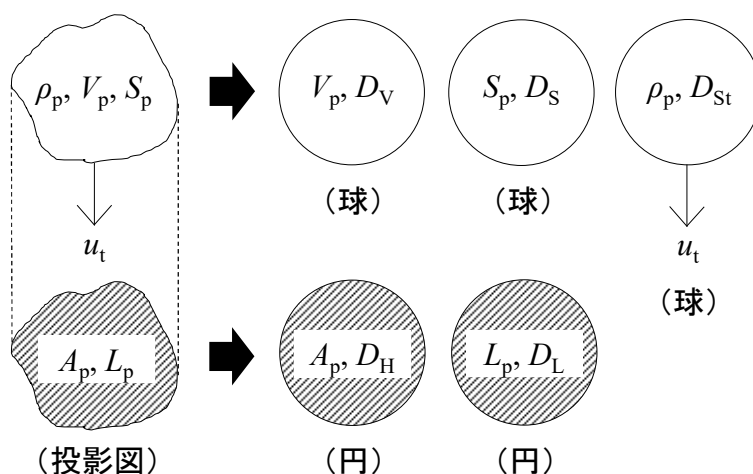


図 2.1.1 三軸径(左)と相当径(右)の定義

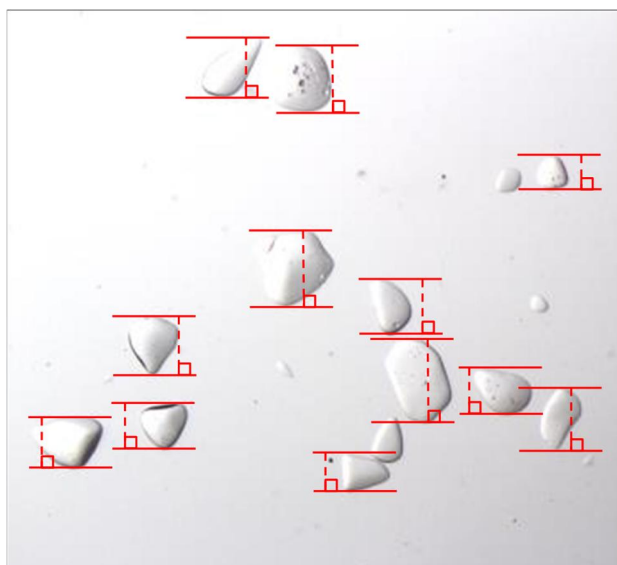


図 2.1.2 フェレー径の採寸例



図 2.1.3 マーチン径の採寸例

(図中の破線部がそれぞれの代表寸法を表す。フェレー径の平行線の向きやマーチン径の採寸の向きは任意だが、すべて同じ向きに統一する。マーチン径は、境界の両側で投影面積が同じになるように定める。クルムバイン径は、同じ向きに統一した上で、最大寸法の箇所を採寸する。)

【計算例】代表粒子径

体積 $100 \mu\text{m}^3$ 、表面積 $100 \mu\text{m}^2$ のいびつな粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③等面積円相当径(ヘイウッド径) D_H [μm]、④等周長円相当径 D_L [μm]、⑤ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影面積 $25.0 \mu\text{m}^2$ 、粒子の投影周長 $18.0 \mu\text{m}$ 、水中における終末速度 $28.0 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。

(① $5.76 \mu\text{m}$, ② $5.64 \mu\text{m}$, ③ $5.64 \mu\text{m}$, ④ $5.72 \mu\text{m}$, ⑤ $5.58 \mu\text{m}$)

$$\textcircled{1} V_p = \frac{4}{3}\pi(D_v/2)^3 = \pi D_v^3/6, D_v = (6V_p/\pi)^{1/3} = [(6/\pi)(100)]^{1/3} = 5.7588 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.76 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{2} S_p = 4\pi(D_s/2)^2 = \pi D_s^2, D_s = (S_p/\pi)^{1/2} = (100/\pi)^{1/2} = 5.6418 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.64 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{3} A_p = \pi(D_H/2)^2, D_H = (4A_p/\pi)^{1/2} = [(4/\pi)(25.0)]^{1/2} = 5.6418 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.64 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{4} D_L = L_p/\pi = 18.0/\pi = 5.7295 \mu\text{m} \doteq \boxed{5.73 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{5} D_{St} = [18\mu\mu/\{g(\rho_p - \rho)\}]^{1/2} = [(18)(1.00 \times 10^{-3})(28.0 \times 10^{-6})/\{(9.81)(2650 - 1000)\}]^{1/2} = 5.5800 \times 10^{-6} \text{ m} \doteq \boxed{5.58 \mu\text{m}}$$

【問題】代表粒子径

- (1) 一辺 $10 \mu\text{m}$ の立方体粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③等面積円相当径(ヘイウッド径) D_H [μm]、④等周長円相当径 D_L [μm]、⑤ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影像は正方形、水中における終末速度 $120 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $12.4 \mu\text{m}$, ② $13.8 \mu\text{m}$, ③ $11.3 \mu\text{m}$, ④ $12.7 \mu\text{m}$, ⑤ $11.6 \mu\text{m}$)
- (2) 直径 $10 \mu\text{m}$ 、高さ $10 \mu\text{m}$ の円柱粒子の①等体積球相当径 D_v [μm]、②等表面積球相当径 D_s [μm]、③等面積円相当径(ヘイウッド径) D_H [μm]、④等周長円相当径 D_L [μm]、⑤ストークス径 D_{St} [μm]を求めよ。ただし、粒子の投影像は正方形、水中における終末速度 $110 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密

度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $11.4 \mu\text{m}$, ② $12.2 \mu\text{m}$, ③ $11.3 \mu\text{m}$, ④ $12.7 \mu\text{m}$, ⑤ $11.1 \mu\text{m}$)

- (3) 縦 $1 \mu\text{m}$ 、横 $1 \mu\text{m}$ 、高さ $10 \mu\text{m}$ の直方体粒子の①等体積球相当径 $D_V [\mu\text{m}]$ 、②等表面積球相当径 $D_S [\mu\text{m}]$ 、③等面積円相当径(ヘイウッド径) $D_H [\mu\text{m}]$ 、④等周長円相当径 $D_L [\mu\text{m}]$ 、⑤ストークス径 $D_{St} [\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子の投影像は長方形、水中における終末速度 $4.80 \mu\text{m/s}$ 、粒子密度 2650 kg/m^3 、水の密度 1000 kg/m^3 、水の粘度 $1.00 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、重力加速度 9.81 m/s^2 とする。(① $2.67 \mu\text{m}$, ② $3.66 \mu\text{m}$, ③ $3.57 \mu\text{m}$, ④ $7.00 \mu\text{m}$, ⑤ $2.31 \mu\text{m}$)

2. 2 粒子形状

2.2.1 形状係数

いびつな単一粒子の表面積 $S_p [\text{m}^2]$ は自身の粒子径の2乗に比例し、体積 $V_p [\text{m}^3]$ と質量 $W_p [\text{kg}]$ はそれぞれ粒子径の3乗に比例する。これらの比例関係は、**形状係数(shape factor)**を用いて次式で表される。

$$S_p = \phi_s D_p^2 \quad \cdots(2.2.1.1)$$

$$V_p = \phi_v D_p^3 \quad \cdots(2.2.1.2)$$

$$W_p = \phi_v \rho_p D_p^3 \quad \cdots(2.2.1.3)$$

ただし、 ϕ_s は**表面積形状係数**[-]、 ϕ_v は**体積形状係数**[-]。

粒子群の場合は、上式の右辺に粒子数 N を乗じて、左辺を総量とみなせばよい。

体積基準と質量基準の比表面積 $S_V [\text{m}^2/\text{m}^3]$ と $S_W [\text{m}^2/\text{kg}]$ は、次式で表される。

$$S_V = S_p/V_p = (\phi_s D_p^2)/(\phi_v D_p^3) = \phi/D_{ps} \quad [\phi = \phi_s/\phi_v] \quad \cdots(2.2.1.4)$$

$$S_W = S_p/W_p = (\phi_s D_p^2)/(\phi_v \rho_p D_p^3) = \phi/(\rho_p D_{ps}) \quad \cdots(2.2.1.5)$$

ただし、 D_{ps} は比表面積径[m]、 ϕ は比表面積形状係数[-]。

上記のほか、**カルマンの形状係数** ϕ_c もよく用いられる。

$$\phi_c = 6/(S_V D_V) \quad \cdots(2.2.1.6)$$

ただし、 D_V は等体積球相当径($= (6V_p/\pi)^{1/3}$)。

カルマンの形状係数は、**球形度(sphericity)**に等しく、球のとき $\phi_c = 1$ となる。

複数の粒子形状が混在した粒子群に対する平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ は、実粒子群と一般粒子群の全体積を等置して導かれる。

$$\sum n_i V_{pi} = \sum n_i \phi_{v,av} D_{pi}^3 \quad \cdots(2.2.1.7)$$

$$\phi_{v,av} = \sum n_i V_{pi} / \sum n_i D_{pi}^3 = (n_1 V_{p1} + n_2 V_{p2} + \cdots) / (n_1 D_{p1}^3 + n_2 D_{p2}^3 + \cdots) \quad \cdots(2.2.1.8)$$

平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ についても同様に実粒子群と一般粒子群の全表面積を等置して導かれる。

$$\sum n_i S_{pi} = \sum n_i \phi_{s,av} D_{pi}^2 \quad \cdots(2.2.1.9)$$

$$\phi_{s,av} = \sum n_i S_{pi} / \sum n_i D_{pi}^2 = (n_1 S_{p1} + n_2 S_{p2} + \cdots) / (n_1 D_{p1}^2 + n_2 D_{p2}^2 + \cdots) \quad \cdots(2.2.1.10)$$

形状係数と粒子径の代表値が分かっている場合は、粒子群の全重量 W_p または全表面積 S_p より粒子数 N を求めることができる。

$$N = W_p / (\phi_v \rho_p D_p^3) \quad \cdots(2.2.1.11)$$

$$N = S_p / (\phi_s \rho_p D_p^2) \quad \cdots(2.2.1.12)$$

【計算例】形状係数

球粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(① $\pi/6$, ② π , ③6)

$$\textcircled{1} \phi_v = V_p/D_p^3 = (4/3)\pi(D_p/2)^3/D_p^3 = \pi/6$$

$$\textcircled{2} \phi_s = S_p/D_p^2 = 4\pi(D_p/2)^2/D_p^2 = \pi$$

$$\textcircled{3} \phi = \phi_s/\phi_v = \pi/(\pi/6) = 6$$

【問題】形状係数

- (1) 立方体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①1, ②6, ③6)
- (2) 高さと同じ直径の等しい円柱粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(① $\pi/4$, ② $3\pi/2$, ③6)
- (3) 正八面体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.471, ②3.46, ③7.35)
- (4) 縦と横と高さの寸法比が1:2:5の直方体粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①10, ②34, ③3.4)
- (5) 体積 $125 \mu\text{m}^3$ 、表面積 $150 \mu\text{m}^2$ 、粒子径 $5.00 \mu\text{m}$ のいびつな粒子の①体積形状係数 ϕ_v 、②表面積形状係数 ϕ_s 、③比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①1, ②6, ③6)

【計算例】平均形状係数

代表径 $1200 \mu\text{m}$ の球粒子が3個、 $800 \mu\text{m}$ の立方体粒子が2個、 $400 \mu\text{m}$ の高さと直径の等しい円柱粒子が5個ある。これらを混合した場合の①平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ 、②平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ 、③平均比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.611, ②3.91, ③6.40)

$$\text{(球粒子)} n_1=3, S_{p1}=\pi D_{p1}^2=\pi(1.200)^2=1.44\pi \text{ mm}^2, V_{p1}=(\pi/6)D_{p1}^3=(\pi/6)(1.200)^3=0.288\pi \text{ mm}^3$$

$$\text{(立方体粒子)} n_2=2, S_{p2}=6D_{p2}^2=(6)(0.800)^2=3.84 \text{ mm}^2, V_{p2}=D_{p2}^3=(0.800)^3=0.512 \text{ mm}^3$$

$$\text{(円柱粒子)} n_3=5, S_{p3}=2\pi(D_{p3}/2)^2+2\pi(D_{p3}/2)h=2\pi(D_{p3}/2)^2+2\pi(D_{p3}/2)D_{p3}=(3\pi/2)D_{p3}^2=(3\pi/2)(0.400)^2=0.240\pi \text{ mm}^2$$

$$V_{p3}=\pi(D_{p3}/2)^2h=\pi(D_{p3}/2)^2D_{p3}=(\pi/4)D_{p3}^3=(\pi/4)(0.400)^3=0.016\pi \text{ mm}^3$$

$$\textcircled{1} \phi_{v,av} = \sum n_i V_{pi} / \sum n_i D_{pi}^3 = (n_1 V_{p1} + n_2 V_{p2} + n_3 V_{p3}) / (n_1 D_{p1}^3 + n_2 D_{p2}^3 + n_3 D_{p3}^3)$$

$$= [(3)(0.288\pi) + (2)(0.512) + (5)(0.016\pi)] / [(3)(1.200)^3 + (2)(0.800)^3 + (5)(0.400)^3] = 0.61116 \doteq \boxed{0.611}$$

$$\textcircled{2} \phi_{s,av} = \sum n_i S_{pi} / \sum n_i D_{pi}^2 = (n_1 S_{p1} + n_2 S_{p2} + n_3 S_{p3}) / (n_1 D_{p1}^2 + n_2 D_{p2}^2 + n_3 D_{p3}^2)$$

$$= [(3)(1.44\pi) + (2)(3.84) + (5)(0.240\pi)] / [(3)(1.200)^2 + (2)(0.800)^2 + (5)(0.400)^2] = 3.9096 \doteq \boxed{3.91}$$

$$\textcircled{3} \phi = \phi_s / \phi_v = 3.9096 / 0.61116 = 6.3970 \doteq \boxed{6.40}$$

【問題】平均形状係数

代表径 10.0 mm の球粒子が1個、 1.00 mm の立方体粒子が3個、 0.100 mm の高さと直径の等しい円柱粒子が6個ある。これらを混合した場合の①平均体積形状係数 $\phi_{v,av}$ 、②平均表面積形状係数 $\phi_{s,av}$ 、③平均比表面積形状係数 ϕ を求めよ。(①0.525, ②3.22, ③6.14)

【計算例】粒子数

粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の球状粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(7.21×10⁹)

$$V_p = (4/3)\pi(D_p/2)^3 = (\pi/6)D_p^3$$

$$\phi_v = V_p/D_p^3 = (\pi/6)D_p^3/D_p^3 = \pi/6$$

$$N = W_p / (\phi_v \rho_p D_p^3) = 10.0 / [(\pi/6)(2650)(100 \times 10^{-6})^3] = 7.207 \times 10^9 \approx \boxed{7.21 \times 10^9}$$

【問題】粒子数

- (1) 粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の立方体粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(3.77×10⁹)
 (2) 粒子密度 2650 kg/m³、粒子径 100 μm の高さと同じ直径の等しい円柱粒子 10.0 kg 分の粒子数 $N[-]$ を求めよ。(4.80×10⁹)

2.2.3 形状指数

形状指数(shape index)は、粒子形状の相互比較に用いる。たとえば、流体中で粒子を生成させる際、ある添加剤を用いると太くて短い棒状の粒子が生成され、用いないと細くて長い針状の粒子が生成されるものとする。それぞれの条件で生成された粒子形状のちがいを定量的に評価する際に形状指数が必要となる。**図 2.2.3.1** に示す。**長短度(elongation) X** は、**アスペクト比(aspect ratio)**とも呼ばれ、三軸径における長径 l と短径 b の比で定義される($X=l/b$)。この値が大きい程、粒子形状は針状に近づく。**扁平度(flakiness) Y** は、三軸径における厚み t と短径 b の比で定義される($Y=b/t$)。この値が大きい程、粒子形状はうすい板状(フレーク状)に近づく。

球形度(sphericity) ψ は、実粒子と同じ体積をもつ球(等体積球)の表面積 S_{pV} と実粒子と同じ表面積を持つ球(等表面積球)の表面積 S_{pS} の比で定義される($\psi=S_{pV}/S_{pS}$)。この値が 1 に近い程、粒子形状は球に近い。

$$\psi = S_{pV}/S_{pS} = 4\pi(D_V/2)^2 / 4\pi(D_S/2)^2 = (D_V/D_S)^2 \quad \dots(2.2.3.1)$$

ただし、 D_S は等表面積球相当径[m]、 D_V は等体積球相当径[m]。

球形度を変形すると、次式のようなになる。

$$\psi \equiv \frac{S_{pV}}{S_p} \quad \dots(2.2.3.2)$$

$$\psi = \frac{4\pi(D_V/2)^2}{S_p} \quad \dots(2.2.3.3)$$

$$\psi = \frac{\pi D_V^2}{S_p} \quad \dots(2.2.3.4)$$

$$\psi = \frac{\pi(6V_p/\pi)^{2/3}}{S_p} \left[D_V \equiv \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}} \right] \quad \dots(2.2.3.5)$$

$$\psi = \frac{\pi(6V_p/\pi)^{2/3}}{S_p} \frac{(6V_p/\pi)^{1/3}}{(6V_p/\pi)^{1/3}} \quad \dots(2.2.3.6)$$

$$\psi = \frac{6V_p}{S_p} \frac{1}{(D_V^3)^{1/3}} \quad \dots(2.2.3.7)$$

$$\psi = \frac{6}{(S_p/V_p)D_v} \quad \dots(2.2.3.8)$$

$$\psi = \frac{6}{S_v D_v} \quad \dots(2.2.3.9)$$

$$\psi = \frac{6}{[6/(\phi_c D_v)]D_v} \quad \dots(2.2.3.10)$$

$$\psi = \phi_c \quad \dots(2.2.3.11)$$

球形度は、カルマンの形状係数に等しい。以上の導出は、三輪の方法にしたがった。【文献3】

円形度(circularity) σ は、実粒子と同じ投影面積をもつ円(等面積円)の周長 L_{ps} と実粒子と同じ投影周長をもつ円(等周長円)の周長 L_{pL} の比で定義される($\sigma=L_{ps}/L_{pL}$)。この値が1に近い程、粒子形状は円に近い。

$$\psi = L_{ps}/L_{pL} = 2\pi(D_H/2)/2\pi(D_L/2) = D_H/D_L \quad \dots(2.2.3.12)$$

ただし、 D_H は等面積円相当径(ヘイウッド径)[m]、 D_L は等周長円相当径[m]。

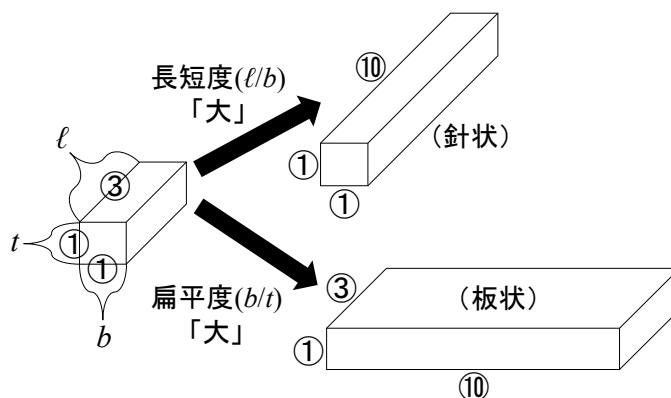


図 2.2.3.1 形状指数の影響

【計算例】形状指数

短径(b)と長径(l)と厚み(t)の比が 1:4:2 の直方体粒子の①長短度 X 、②扁平度 Y 、③球形度 ψ 、④円形度 σ を求めよ。投影像の形状は寸法比 1:4 の長方形とする。(①4, ②0.5, ③0.691, ④0.709)

$$\textcircled{1} X = l/b = 4/1 = \boxed{4}$$

$$\textcircled{2} Y = b/t = 1/2 = \boxed{0.5}$$

$$\textcircled{3} V_p = b \ell t = (D_p)(4D_p)(2D_p) = 8D_p^3$$

$$D_v = (6V_p/\pi)^{1/3} = [(6/\pi)(8D_p^3)]^{1/3} = 2.4814D_p$$

$$S_p = 2b\ell + 2\ell t + 2tb = (2)(D_p)(4D_p) + (2)(4D_p)(2D_p) + (2)(2D_p)(D_p) = 28D_p^2$$

$$D_s = (S_p/\pi)^{1/2} = (28D_p^2/\pi)^{1/2} = 2.9854D_p$$

$$\psi = (D_v/D_s)^2 = (2.4814/2.9854)^2 = 0.69085 \doteq \boxed{0.691}$$

$$\textcircled{4} A_p = 4D_p^2$$

$$D_H = (4A_p/\pi)^{1/2} = (16D_p^2/\pi)^{1/2} = 4\pi^{-1/2}D_p$$

$$L_{ps} = 2\pi(D_H/2) = \pi D_H = \pi(4\pi^{-1/2}D_p) = 7.0898D_p$$

$$L_p = 2D_p + (2)(4D_p) = 10D_p$$

$$D_L = L_p / \pi = 10D_p / \pi$$

$$L_{pL} = 2\pi(D_L/2) = \pi D_L = \pi(10D_p/\pi) = 10D_p$$

$$\sigma = L_{pS} / L_{pL} = (7.0898D_p) / (10D_p) = 0.70898 \doteq \boxed{0.709}$$

【問題】形状指数

- (1) 短径(b)と長径(l)と厚み(t)の比が 2:5:1 の直方体粒子の①長短度 X 、②扁平度 Y 、③球形度 ψ 、④円形度 σ を求めよ。投影像の形状は寸法比 2:5 の長方形とする。(①2.5, ②2, ③0.660, ④0.801)
- (2) 立方体粒子の①球形度 ψ と②円形度 σ を求めよ。投影像の形状は正方形とする。(①0.806, ②0.886)
- (3) 高さ(と直径)の比が 3:1 の円柱粒子の①球形度 ψ と②円形度 σ を求めよ。投影像の形状は長方形とする。(①0.779, ②0.767)
- (4) 正八面体粒子の①球形度 ψ と②円形度 σ を求めよ。投影像の形状は正六角形とする。(①0.846, ②0.952)

2. 3 粒子密度

2.3.1 粒子密度の定義

単一粒子の密度は、粒子内部の空孔や割れ目を粒子自身の体積に含めない**真密度(true density)** ρ_t [kg/m^3]と、空孔や割れ目を粒子自身の体積に含める**粒子密度(particle density)** ρ_p [kg/m^3]に大別される。また、容器に充填された粒子群に対する定義として、粒子内部の空孔や割れ目のほか容器-粒子間の空隙や粒子-粒子間の空隙を粒子群の体積に含める**かさ密度(bulk density)** ρ_b [kg/m^3]がある。(見かけ密度、かさ比重ともいう。)

$$\rho_t = \frac{W_p}{V_t} \quad \cdots(2.3.1.1)$$

$$\rho_p = \frac{W_p}{V_t + V_i} = \frac{W_p}{V_p} \quad \cdots(2.3.1.2)$$

$$\rho_b = \frac{W_p}{V_t + V_i + V_e} = \frac{W_p}{V_p + V_e} = \frac{W_p}{V_b} \quad \cdots(2.3.1.3)$$

ただし、 V は粒子体積[m^3]、 W_p は粒子質量[kg]。添え字 e は粒子間空隙の体積、 i は粒子内部の空孔体積、 p は真の体積に空孔体積を含めた値、 t は粒子の真の体積。 V_p (または V_t)と W_p は、粒子 1 個と複数個の両方の場合に適用される。(複数個の場合は、 V_p (または V_t)と W_p を粒子数で割れば、1 個あたりになる。) 粒子密度とかさ密度の間には、次の関係式が成り立つ。

$$\rho_b = \rho_p \frac{V_p}{V_b} \quad \cdots(2.3.1.4)$$

$$\boxed{\rho_b = \rho_p(1 - \varepsilon)} \quad \cdots(2.3.1.5)$$

ただし、 ε は空隙率[-]であり、充填層体積に対する空隙体積の比で定義される。

【計算例】かさ密度

断面積 20 cm^2 の容器に試料粉体 300 g を投入したところ、高さは 10 cm であった。①この試料粉体のかさ密度 $\rho_b [\text{g/cm}^3]$ を求めよ。②この粉体を 45 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積 $[\text{m}^3]$ を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 1.80 g/cm^3 の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(① 1.5 g/cm^3 , ② 30 m^3 , ③ 1.2 倍)

$$\textcircled{1} \rho_b = W_p / V_b = W_p / (AL) = 300 / [(20)(10)] = \boxed{1.5 \text{ g/cm}^3}$$

$$\textcircled{2} V_b = W_p / \rho_b = 45000 / 1500 = \boxed{30 \text{ m}^3}$$

$$\textcircled{3} (1/\rho_{b1}) / (1/\rho_{b2}) = (1/1.50) / (1/1.80) = \boxed{1.2 \text{ 倍}}$$

【問題】かさ密度

- (1) 100 g の容器に試料粉体をかさ体積 20 cm^3 まで投入したときの合計の重量は 130 g であった。①この試料粉体のかさ密度 $\rho_b [\text{g/cm}^3]$ を求めよ。②この粉体を 30 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積 $[\text{m}^3]$ を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 2.10 g/cm^3 の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(① 1.5 g/cm^3 , ② 20 m^3 , ③ 1.4 倍)
- (2) 円筒容器に粒子密度 2.60 g/cm^3 の試料粉体を投入したところ、空隙率は 0.300 であった。①この試料粉体のかさ密度 $\rho_b [\text{g/cm}^3]$ を求めよ。②この粉体を 91 t 貯蔵するのに必要となる貯槽の容積 $[\text{m}^3]$ を求めよ。③この粉体を貯蔵するのに必要となる貯槽の容積は、かさ密度 3.64 g/cm^3 の粉体を同じ重量だけ貯蔵する場合の何倍になるか求めよ。(① 1.82 g/cm^3 , ② 50 m^3 , ③ 2 倍)

2.3.2 粒子密度の測定法

粒子密度の測定法については、液浸法や気体置換法などがある。以下、ピクノメーターを用いた液浸法について述べる。乾燥させた空のピクノメーター ($W_1 [\text{kg}]$, $V_1 [\text{m}^3]$) に蒸留水または灯油 $\rho [\text{kg/m}^3]$ を満たし、ピクノメーターの重量を測定する ($W_2 [\text{kg}]$)。このとき、次式が成り立つ。

$$W_2 = W_1 + \rho V_1 \quad \cdots (2.3.2.1)$$

次に、ピクノメーターに試料粉体 ($W_p [\text{kg}]$, $V_p [\text{m}^3]$) を投入し、ピクノメーターの重量を測定する ($W_3 [\text{kg}]$)。このとき、次式が成り立つ。

$$W_3 = W_1 + W_p + \rho(V_1 - V_p) \quad \cdots (2.3.2.2)$$

上式の $(V_1 - V_p)$ は、試料粉体を入れた段階で液があふれるので、その後に残る液の体積を表す。

W_2 と W_3 の式より W_1 を消去すると、粒子体積 V_p は次式で表される。

$$V_p = \frac{W_2 + W_p - W_3}{\rho} \quad \cdots (2.3.2.3)$$

上式を粒子密度 ρ_p の定義式に代入すると、実験値に基づく粒子密度を得る。

$$\rho_p = \frac{\rho W_p}{W_2 + W_p - W_3} \quad \cdots (2.3.2.4)$$

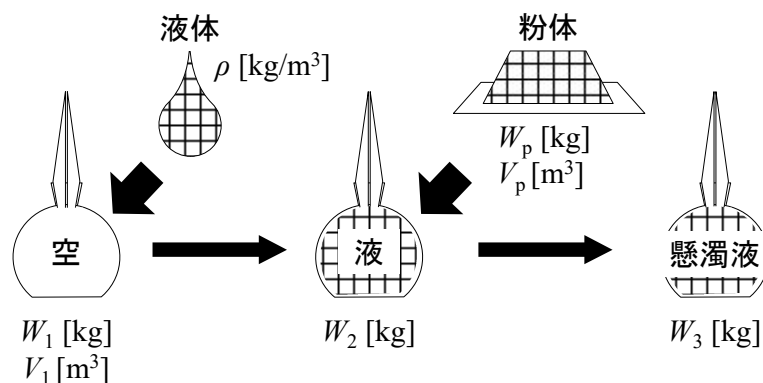


図 2.3.1 液浸法による粒子密度の測定

【計算例】粒子密度の測定法

乾燥させた空のピクノメーターに鉱油を満たし、ピクノメーターの重量を秤量すると 78 g であった。このピクノメーターに試料粉体 10 g を投入し、ピクノメーターの重量を秤量すると 86 g であった。粉体試料の粒子密度 ρ_p [g/cm³] を求めよ。鉱油の密度 0.80 g/cm³ とする。(4.0 g/cm³)

$$\rho_p = W_p \rho / (W_2 + W_p - W_3) = (10)(0.80) / (78 + 10 - 86) = 4.0 \text{ g/cm}^3$$

【問題】粒子密度の測定法

乾燥させた空のピクノメーターに水を満たし、ピクノメーターの重量を秤量すると 80 g であった。このピクノメーターに試料粉体 10 g を投入し、ピクノメーターの重量を秤量すると 86 g であった。粉体試料の粒子密度 ρ_p [g/cm³] を求めよ。水の密度 1.0 g/cm³ とする。(2.5 g/cm³)

2. 4 粒子径分布

2.4.1 分布の表し方

分布とは「バラツキ」のことである。身長、体重、年齢別人口など。粒子群における粒子径のバラツキを**粒子径分布(particle size distribution)**という。粒子径分布を解析することで、粒子のバラツキの度合いや粒子径の平均値を図上で明らかにすることができる。粒子径分布の基本は、**偏差(deviation)**と**平均(mean)**であり、これらの統計量をもとに分布曲線の形状が表現される。分布曲線を描く以前に、粒子径の測定と粒子径分布の解析を行う必要がある。具体的には、粗大粒子であればふるい、微小粒子であれば顕微鏡観察や沈降実験により、代表粒子径を複数測定する。得られた粒子径データをもとに粒子径範囲を適当に区切り、それぞれの範囲に含まれる粒子量の割合を個数基準または重量基準で求める。ふるいや沈降実験であれば粒子重量が測定データとなるので重量基準になるし、顕微鏡観察であれば画像データをもとに粒子数を計数するので個数基準になる。いずれも互換性があり、基準を変更することができる。

ふるいによる粒子径分布の解析例を以下の図表に示す。代表粒子径ごとの粒子量割合の扱い方によって粒子径分布の種類が異なる。**積算ふるい上分布(cumulative oversize distribution)R [%]**は、ある基準粒子径以上の累積の粒子量割合を表す。たとえば、下表の 850 μm を基準粒子径に取った場合は、850~3360 μm

のふるい目開きの質量基準粒子量割合を合算すればよいので、 $R=0.00+1.20+2.90+18.8+28.8=51.7\%$ となる。積算ふるい下分布(cumulative undersize distribution) U [%]は、ある基準粒子径以下の累積の粒子量割合を表し、100%からふるい上分布を差し引くことで求められる。頻度分布(frequency distribution) f [%/ μm]は、ある粒子径幅あたりの粒子量割合を表す。この粒子量割合は、ふるい目開きごとの積算ふるい下またはふるい上分布の差で表される。たとえば、下表の1700~2360 μm に含まれる粒子量割合は、1700 μm のふるいに乗っている粒子群に対する割合に相当し、2.90%となる。それを粒子径幅あたりに直せばよいので、 $f=2.90/(2360-1700)=0.00439\%/\mu\text{m}$ となる。あるいは、定義式に当てはめると、 $f=dU/dD_p=-dR/dD_p=-(4.10-1.20)/(1700-2360)=0.00439\%/\mu\text{m}$ となり、上と同じ計算結果を得る。積算分布の「ある基準粒子径」は、各粒子径範囲を代表する粒子径と考えればよい。ふるいを用いた場合は、ふるい目開きが基準粒子径となる。また、顕微鏡で観察した投影像を用いた場合は、粒子径範囲を任意に区切る。たとえば100 μm から10 μm ごとに区切っていったとして、90~100 μm の粒子径範囲に含まれる粒子を一律95 μm とみなせば、その値が基準粒子径となる。その隣の80~90 μm の範囲であれば、85 μm が第二の基準粒子径となる。なお、粒子径範囲の下限値(80, 90 μm)を基準粒子径に用いる場合もある。また、粒子径範囲の区切り幅は、等間隔でなくてもよい。頻度分布の単位[%/ μm]の分母は、粒子径範囲の区切り幅に相当し、自分で決めた幅にしてよい。10 μm ごとであれば、[%/(10 μm)]となる。ただし、頻度分布の場合、頻度の単位が異なるものどうしでの比較はできないので、1 μm あたりに統一しておくといよい。

積算分布を用いた場合の平均粒子径は、メジアン径(中位径, median diameter)で表される。一方の積算分布を作成しておき、50%における粒子径を読むか、あるいは両方の積算分布を作成したならば、両者の交点を読んでもよい。下図の場合、約860 μm となる。一方、頻度分布の場合は、モード径(最頻径, modal diameter)で表される。最も頻度の大きい所の粒子径を読むが、ヒストグラム表示の場合は幅があるので、一義的に決まらない場合がある。とくに指定が無ければ、幅の中央値を読む。下図の場合、約720 μm となる。粒子径分布の形状よりバラツキの程度を定性的に判断することができる。積算分布の場合は、傾斜が急峻であるほど粒子径がよく揃っている。一方、頻度分布の場合は、分布の幅が狭く、ピークの高さが高いほど粒子径がよく揃っている。(かりにすべての粒子径が1000 μm であったとして、積算分布・頻度分布ともにどのような形状になるか想像してみよ。)

表 2.4.1.1 粒子径分布の解析例 [文献 4]

ふるい目開き D_p [μm]	粒子質量割合 100w [wt%]	積算ふるい上 R [%]	積算ふるい下 U [%]	頻度 f [%/ μm]
3350	0.00	0.00	100	
				0.00121
2360	1.20	1.20	98.8	
				0.00439
1700	2.90	4.10	95.9	
				0.03615
1180	18.8	22.9	77.1	
				0.08727
850	28.8	51.7	48.3	
				0.08800
600	22.0	73.7	26.3	
				0.06343
425	11.1	84.8	15.2	
				0.04800
300	6.00	90.8	9.20	

				0.04432
212	3.90	94.7	5.30	
				0.03065
150	1.80	96.6	3.40	
				0.02727
106	1.30	97.8	2.20	
				0.02075
0(受皿)	2.20	100	0.00	

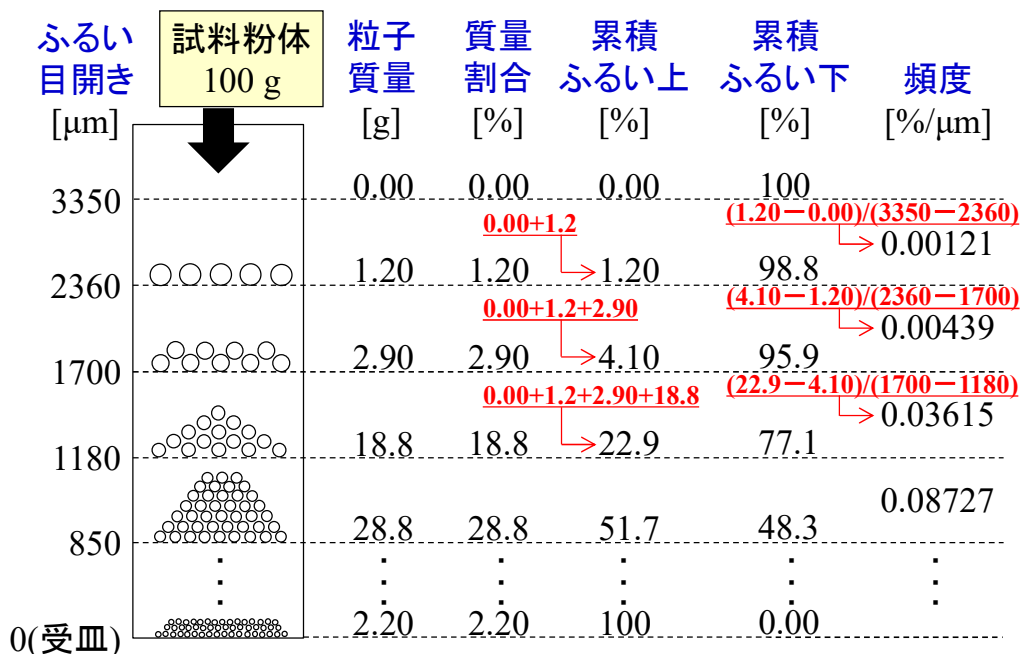


図 2.4.1.1 粒径分布解析の説明図(ふるい法)

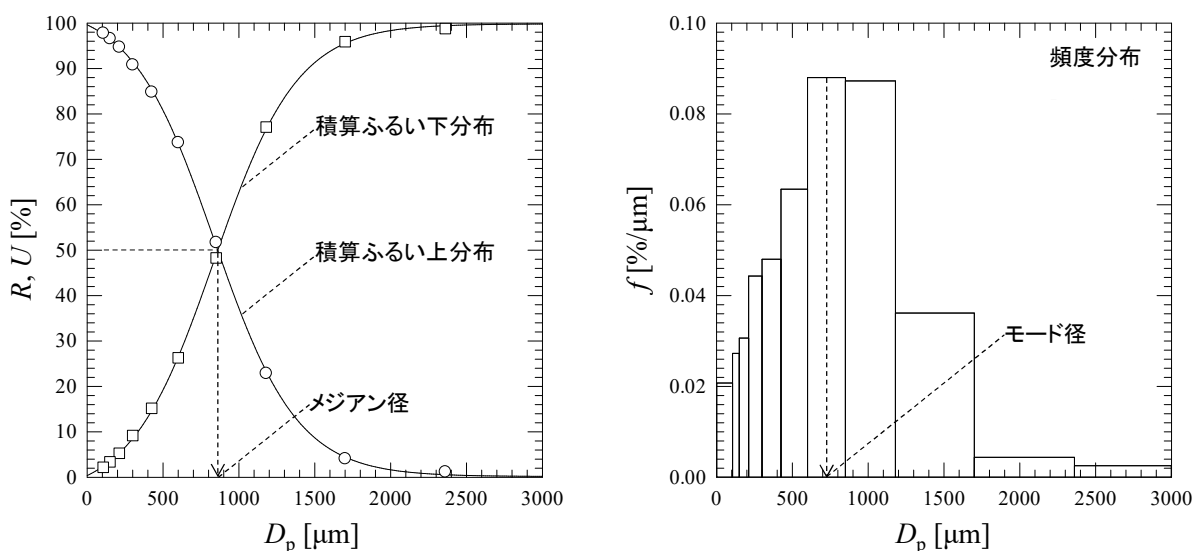


図 2.4.1.2 積算分布(左)と頻度分布(右)

【問題】 粒子径分布

下表の粒子径データに対する①積算ふるい上分布 R 、②積算ふるい下分布 U 、③頻度分布 f を作成せよ。メジアン径とモード径の読み取りの痕跡を図示すること。

D_p [μm]	50	40	30	25	20	15	10	7	5	3	1
R [%]	2.00	6.00	17.0	26.0	41.0	55.0	78.0	86.0	91.0	96.7	99.0

2.4.2 正規分布

粒子径のバラツキを定量的に評価するには、粒子径データを適当な理論分布曲線に当てはめる必要がある。**正規分布(normal distribution)**は、数学的にもっとも基本的な分布曲線である。分布形状は釣り鐘状であり、左右対称になっている。分布の幅を表す**標準偏差 σ (standard deviation)**と、分布の中心軸かつ位置を表す**平均 μ (mean)**の2変数で表される。

$$f = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(D_p - D_{50})^2}{2\sigma^2}\right] \quad \cdots(2.4.2.1)$$

指数項は基本骨格の部分であり、図上で釣り鐘の形状を示す。そこに分布の幅(バラツキ)を表す σ と分布の中心軸(平均)を表す μ を与えることで分布形状が決まる。上表の粒子径データを上式に当てはめた結果を下図に示す。現在は表計算ソフトを用いることで分布曲線を描かずとも σ と μ を容易に推定できる時代だが、昔は**正規確率紙**を用いて正規分布曲線を直線で表し、図上で σ と μ を読み取っていた。正規確率紙(片対数紙に似ているが、異なる)の縦軸は**確率目盛**と呼ばれ、上式を積算した値、すなわち正規分布の積分値(累積の面積)を表す。標準偏差 σ は、積算ふるい下 84.13%径 $D_{84.13}$ と 50%径 D_{50} ($=\mu$)の差、あるいは 50%径 D_{50} と 15.87%径 $D_{15.87}$ の差で与えられる。

$$\sigma = D_{84.13} - D_{50} \quad \cdots(2.4.2.2)$$

$$\sigma = D_{50} - D_{15.87} \quad \cdots(2.4.2.3)$$

粒子径データが理想的な正規分布にしたがう場合は、上の2式は同じ値となる。しかし、実際には理論曲線からのずれを伴うことから、両式の算術平均を標準偏差 σ として採用する。

$$\sigma = \frac{(D_{84.13} - D_{50}) + (D_{50} - D_{15.87})}{2} \quad \cdots(2.4.2.4)$$

$$\sigma = \frac{D_{84.13} - D_{15.87}}{2} \quad \cdots(2.4.2.5)$$

バラツキの定量的評価には、**変動係数 CV (coefficient of variation)**を用いる。変動係数 CV は、分布解析より求められる**標準偏差 σ (standard deviation)**と**平均 μ (mean)**の比で定義される。値が小さい程、バラツキは小さく、分布幅が狭い。

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(2.4.2.6)$$

$$CV = \frac{D_{84.13} - D_{15.87}}{2D_{50}} \times 100 \quad [\%] \quad \cdots(2.4.2.7)$$

正規確率紙上で $D_{84.13}$ 、 D_{50} ($=\mu$)を読み取ると、変動係数 CV は次式で求められる。

$$CV = \frac{1290 - 450}{(2)(880)} \times 100 \approx 48\% \quad \cdots(2.4.2.8)$$

バラツキの情報は標準偏差が持っていることから、変動係数 CV は必要無いと思うかもしれない。 CV を

用いることで、粒子径スケールによらないバラツキの相対的評価が可能となる。たとえば、平均粒子径 1 μm の炭酸カルシウム粒子を $\pm 10\%$ ($\pm 0.1 \mu\text{m}$)のバラツキで作製した場合と、平均粒子径 1000 μm のカリミヨウバン粒子を $\pm 10\%$ ($\pm 100 \mu\text{m}$)のバラツキで作製した場合とでは、いずれがより粒子径が揃っていると言えるだろうか。一見すると、カリミヨウバンの方が $\pm 100 \mu\text{m}$ なのでバラツキが大きいように見える。しかし、それ以前に、カリミヨウバンの方が平均粒子径が大きいから、バラツキの幅が大きく出るのは当然のようにも思える。たんに平均粒子径が大きいからバラツキも大きいというのでは腑に落ちない。そのような場合に、CVが有用である。すなわち、バラツキの絶対値を平均粒子径で割ると、炭酸カルシウムは $(0.1 \mu\text{m}/1 \mu\text{m}) \times 100 = 10\%$ 、カリミヨウバンは $(100 \mu\text{m}/1000 \mu\text{m}) \times 100 = 10\%$ となる。粒子径の揃い具合は、どちらも同じであるということになる。なお、晶析分野では、変動係数 20%以下の結晶粒子群を均質性の高い単分散結晶(monodisperse crystals)とみなす。また、コロイド化学分野では、10%程度以下を単分散粒子(monodisperse particles)とみなす。

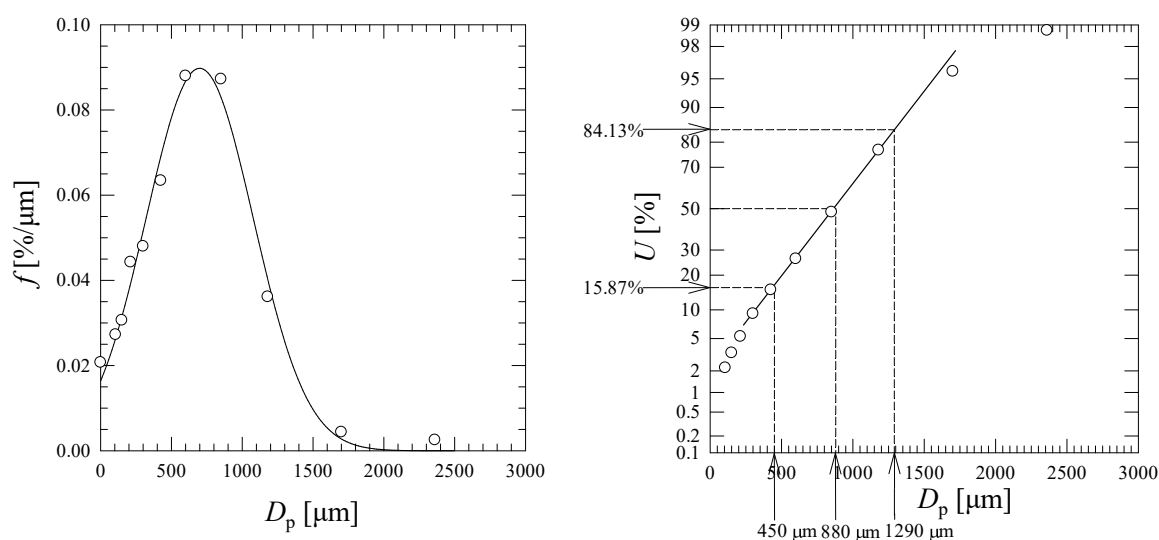


図 2.4.2.1 正規分布式を用いた当てはめ結果(左)と正規確率紙を用いた解析(右) [文献 4]

2.4.3 対数正規分布

正規分布を用いることの問題点として、①分布形状が左右対称性であるために x 軸が負の値を取りうること、②とくに個数基準の場合は、ピーク位置が微小粒子径側に偏りやすく、左右非対称の分布形状になること、が挙げられる。そのような場合は、対数正規分布(lognormal distribution)を用いる。正規確率紙の x 軸を対数軸に置き換えると対数正規確率紙となるので、正規確率紙と同じように分布パラメータを図上で読み取ることができる。

$$f = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln D_{50})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad \dots(2.4.3.1)$$

標準偏差 σ_g は、対数 84.13%径 $\ln D_{84.13}$ と対数 50%径 $\ln D_{50} (= \ln \mu)$ の差、あるいは、対数 50%径 $\ln x_{50}$ と対数 15.87%径 $\ln x_{15.87}$ の差で与えられる。

$$\ln \sigma_g = \ln D_{84.13} - \ln D_{50} \quad \dots(2.4.3.2)$$

$$\ln \sigma_g = \ln D_{50} - \ln D_{15.87} \quad \dots(2.4.3.3)$$

両式の算術平均を標準偏差 σ_g として採用する。

$$\ln \sigma_g = \frac{(\ln D_{84.13} - \ln D_{50}) + (\ln D_{50} - \ln D_{15.87})}{2} \quad \dots(2.4.3.4)$$

$$\ln \sigma_g = \frac{\ln D_{84.13} - \ln D_{15.87}}{2} \quad \dots(2.4.3.5)$$

$$\ln \sigma_g = \ln \left(\frac{D_{84.13}}{D_{15.87}} \right)^{0.5} \quad \dots(2.4.3.6)$$

$$\sigma_g = \sqrt{\frac{D_{84.13}}{D_{15.87}}} \quad \dots(2.4.3.7)$$

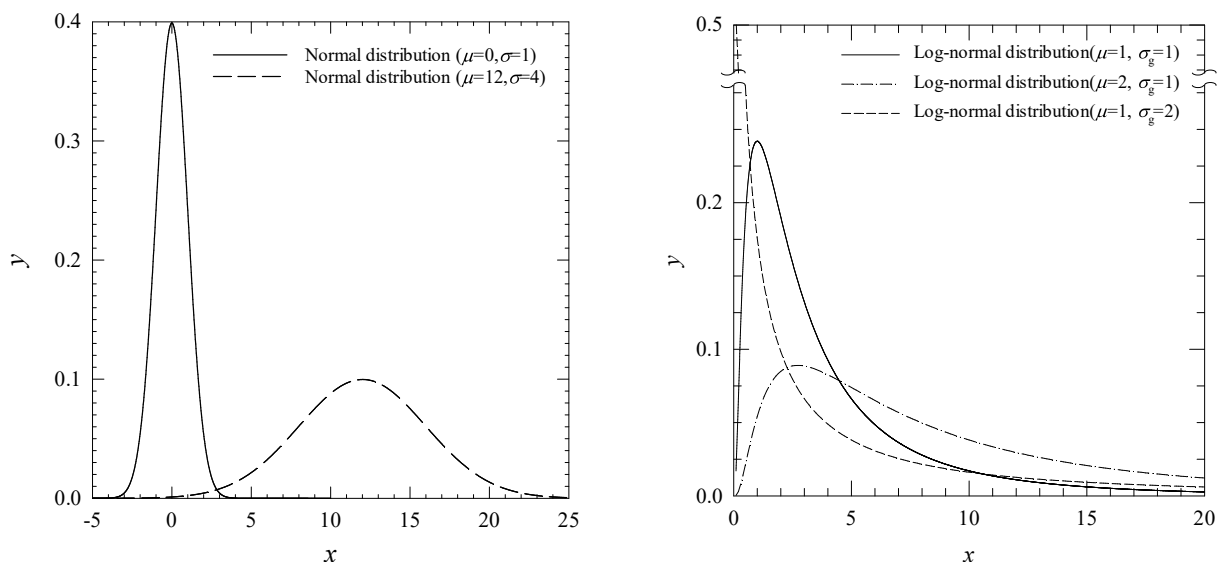


図 2.4.3.1 正規分布(左)と対数正規分布(右)

【計算例】正規分布

粒子径分布が正規分布 $f=1.6\exp[-8.0(D_p-0.5)^2]$ で与えられるときの①平均粒子径 D_{50} [mm]、②標準偏差 σ [mm]、③変動係数 CV [%]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm⁻¹]である。(①0.50 mm, ②0.25 mm, ③50%)

$$f = \frac{1}{\{\sigma(2\pi)^{1/2}\}} \exp[-(D_p - \mu)^2 / (2\sigma^2)] = 1.6\exp[-8.0(D_p - 0.5)^2]$$

$$D_{50} = \boxed{0.50 \text{ mm}}, \sigma = \boxed{0.25 \text{ mm}}, CV = 100\sigma / D_{50} = (100)(0.25) / (0.50) = \boxed{50\%}$$

【問題】正規分布

(1) 粒子径分布が正規分布 $f=0.80\exp[-2.0(D_p-1.25)^2]$ で与えられるときの①平均粒子径 D_{50} [mm]、②標準偏差 σ [mm]、③変動係数 CV [%]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm⁻¹]である。(①

1.25 mm, ②0.50 mm, ③40%)

- (2) 粒子径分布が正規分布 $f=3.2\exp[-32(D_p-0.20)^2]$ で与えられるときの①平均粒子径 D_{50} [mm]、②標準偏差 σ [mm]、③変動係数 CV [%]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm⁻¹]である。(①0.20 mm, ②0.125 mm, ③62.5%)

2.4.4 ロジン・ラムラー分布

正規分布と対数正規分布のいずれの場合も、たとえば微小粒子と粗大粒子が混在して分布形状が多峰性を示す場合は、複数の単峰性分布に分割して個別に平均や標準偏差を解析する必要がある。粉砕物などバラツキが顕著な粒子群には、**ロジン・ラムラー分布(Rosin-Rammler distribution)**が簡便である。

$$(R \text{ が質量分率の場合}) \quad R = \exp(-D_p/D_{pe})^n \quad \cdots(2.4.4.1)$$

$$(R \text{ が百分率の場合}) \quad R = 100 \exp(-D_p/D_{pe})^n \quad \cdots(2.4.4.2)$$

ただし、 n は**均等数(distribution constant)**であり、分布のバラツキの程度を表す。この値が大きいほどバラツキが小さく、分布幅は狭い。 D_{pe} は**粒度特性数(absolute size constant)**であり、ふるい上曲線の36.8%に相当する代表粒子径であり、平均粒子径に相当する。 R は積算ふるい上分布[-]または[%]。

上式を変形すると、次式が導かれる。

$$(R \text{ が質量分率の場合}) \quad \ln\left(\ln\frac{1}{R}\right) = n \ln D_p - n \ln D_{pe} \quad \cdots(2.4.4.3)$$

$$(R \text{ が百分率の場合}) \quad \ln\left(\ln\frac{100}{R}\right) = n \ln D_p - n \ln D_{pe} \quad \cdots(2.4.4.4)$$

$\ln x$ に対して $\ln[\ln(1/R)]$ または $\ln[\ln(100/R)]$ をプロットしたときに直線関係が見出されるならば、傾きより n が、切片より D_{pe} がそれぞれ求まる。**ロジン・ラムラープロット(Rosin-Rammler plot)**の例を下図に示す。傾きより $n=1.793$ 、切片より $-n \ln D_{pe} = -12.43 \rightarrow D_{pe} = \exp(12.43/1.793) = 1025 \mu\text{m}$ と求められる。ロジン・ラムラー分布は、自然対数を2回作用させた式になっていることから分かるように、バラツキがきわめて大きい粒子群に対しても近似直線に強力に当てはめる点で便利である。

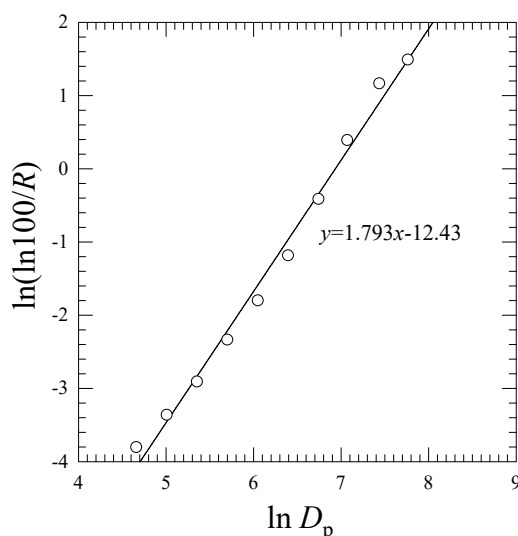


図 2.4.4.1 ロジン・ラムラープロットの例

【計算例】ロジック・ラムラー分布

ある粒子径データに対してロジック・ラムラープロットを行ったところ、近似式 $\ln[\ln(1/R)]=2.5\ln D_p - 15$ が得られた。①均等数 n [-]、②粒度特性数 D_{pe} [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は [μm]、 R の単位は [-] である。(①2.5, ②403 μm)

$$\ln[\ln(1/R)]=n\ln D_p - n\ln D_{pe}=2.5\ln D_p - 15$$

$$n=\boxed{2.5}, D_{pe}=\exp(n\ln D_{pe}/n)=\exp(15/2.5)=403.42 \mu\text{m} \doteq \boxed{403 \mu\text{m}}$$

【問題】ロジック・ラムラー分布

- (1) ある粒子径データに対してロジック・ラムラープロットを行ったところ、近似式 $\ln[\ln(1/R)]=3.0\ln D_p - 15$ が得られた。①均等数 n [-]、②粒度特性数 D_{pe} [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は [μm]、 R の単位は [-] である。(①3.0, ②148 μm)
- (2) ある粒子径データに対してロジック・ラムラープロットを行ったところ、近似式 $\ln[\ln(1/R)]=2.0\ln D_p - 15$ が得られた。①均等数 n [-]、②粒度特性数 D_{pe} [mm]を求めよ。式中の D_p の単位は [μm]、 R の単位は [-] である。(①2.0, ②1.81 mm)

2.4.5 分布密度関数の数学的定義 [文献5]

平均頻度分布 $\bar{f}_r(D_p)$ [m^{-1}]は、ある粒子径幅 ΔD_p [m]あたりに含まれる粒子量の割合 $\Delta U_r(D_p)$ [-]で表される。

$$\bar{f}_r(D_p) = \frac{\Delta U_r(D_p)}{\Delta D_p} \left[= \frac{U_r(D_p + \Delta D_p) - U_r(D_p)}{(D_p + \Delta D_p) - D_p} \right] \quad \dots(2.4.5.1)$$

粒子径幅 ΔD_p [m]を無限小とすることで、頻度分布 $f_r(D_p)$ [m^{-1}]が導かれる。

$$f_r(D_p) = \lim_{\Delta D_p \rightarrow 0} \bar{f}_r(D_p) = \lim_{\Delta D_p \rightarrow 0} \frac{\Delta U_r(D_p)}{\Delta D_p} = \frac{dU_r(D_p)}{dD_p} = -\frac{dR_r(D_p)}{dD_p} \quad \dots(2.4.5.2)$$

上式の r 値の意味は、 $r=0$ (個数基準)、 1 (長さ基準)、 2 (面積基準)、 3 (質量基準)である。たとえば、球形粒子における個数基準から質量基準への変換は、次式で表される。

$$f_3(D_p) = \frac{(4\pi/3)(D_p/2)^3 \rho_p f_0(D_p)}{\int_0^\infty (4\pi/3)(D_p/2)^3 \rho_p f_0(D_p) dD_p} = \frac{D_p^3 f_0(D_p)}{\int_0^\infty D_p^3 f_0(D_p) dD_p} \quad \dots(2.4.5.3)$$

一般的な変換式は、次式で与えられる。

$$f_r(D_p) = \frac{\phi_r D_p^r f_0(D_p)}{\int_0^\infty \phi_r D_p^r f_0(D_p) dD_p} = \frac{D_p^r f_0(D_p)}{\int_0^\infty D_p^r f_0(D_p) dD_p} \quad \dots(2.4.5.4)$$

ただし、 ρ_p は粒子密度、 ϕ_r は形状係数。

積算ふるい下分布 $U_r(D_p)$ [-]は、ある粒子径 D_p [m]以下に含まれる累積の粒子量割合を表す。

$$U_r(D_p) = \int_0^{D_p} f_r(D_p) dD_p = 1 - R_r(D_p) \quad \dots(2.4.5.5)$$

積算ふるい上分布 $R_r(D_p)$ [-]は、ある粒子径 D_p [m]以上に含まれる累積の粒子量割合を表す。

$$R_r(D_p) = \int_{D_p}^{\infty} f_r(D_p) dD_p = 1 - U_r(D_p) \quad \cdots(2.4.5.6)$$

いま、積算ふるい上分布 R がロジック・ラムラー型の次式で与えられるものとする。

$$R = \exp(-D_p/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.7)$$

積算ふるい下分布 U は、次式で表される。

$$U = 1 - R = 1 - \exp(-D_p/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.8)$$

メジアン径 D_{50} は積算分布における代表径であり、50%粒子径として定義される。

積算ふるい上 R から導く場合は、次式のようになる。

$$0.50 = \exp(-D_{50}/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.9)$$

$$\ln 0.50 = (-D_{50}/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.10)$$

$$D_{50} = -\beta(\ln 0.50)^{1/\alpha} \quad \cdots(2.3.5.11)$$

積算ふるい下 U から導く場合は、次式のようになる。

$$0.50 = 1 - \exp(-D_{50}/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.12)$$

$$\ln 0.50 = (-D_{50}/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.13)$$

$$D_{50} = -\beta(\ln 0.50)^{1/\alpha} \quad \cdots(2.3.5.14)$$

頻度分布 f は、次式のように導かれる。

$$f = -dR/dD_p = -d[\exp(-D_p/\beta)^\alpha]/dD_p = (\alpha/\beta^\alpha) D_p^{\alpha-1} \exp(-D_p/\beta)^\alpha \quad \cdots(2.3.5.15)$$

上式は、ワイブル型の分布式になっている (α 値は3以上とする)。

モード径 D_m は頻度分布における代表径であり、頻度 f に対して極大値を与える粒子径として定義される。

$$df/dD_p = d[(\alpha/\beta^\alpha) D_p^{\alpha-1} \exp(-D_p/\beta)^\alpha]/dD_p \quad \cdots(2.3.5.16)$$

$$df/dD_p = [\alpha(\alpha-1)/\beta^\alpha] D_p^{\alpha-2} \exp(-D_p/\beta)^\alpha - (\alpha/\beta^\alpha) D_p^{\alpha-1} [(\alpha/\beta^\alpha) D_p^{\alpha-1} \exp(-D_p/\beta)^\alpha] \quad \cdots(2.3.5.17)$$

$$df/dD_p = [\alpha(\alpha-1)/\beta^\alpha] D_m^{\alpha-2} - (\alpha/\beta^\alpha)^2 D_m^{2(\alpha-1)} \exp(-D_m/\beta)^\alpha = 0 \quad \cdots(2.3.5.18)$$

$$[\alpha(\alpha-1)/\beta^\alpha] D_m^{\alpha-2} - (\alpha/\beta^\alpha)^2 D_m^{2(\alpha-1)} = 0 \quad \cdots(2.3.5.19)$$

$$D_m^{2(\alpha-1) - (\alpha-2)} = [\alpha(\alpha-1)/\beta^\alpha] / (\alpha/\beta^\alpha)^2 \quad \cdots(2.3.5.20)$$

$$D_m^\alpha = \beta^\alpha [(\alpha-1)/\alpha] \quad \cdots(2.3.5.21)$$

$$D_m = \beta [(\alpha-1)/\alpha]^{1/\alpha} \quad \cdots(2.3.5.22)$$

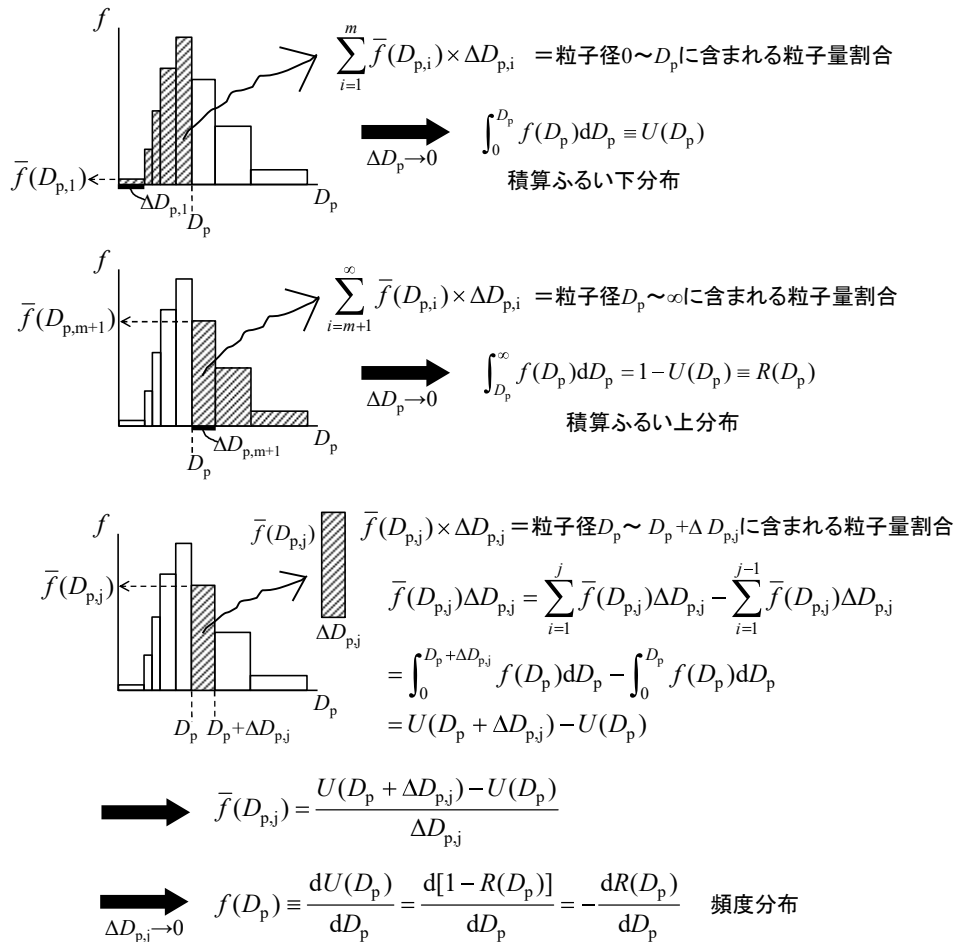


図 2.4.5.1 分布密度関数の説明図

【計算例】積算ふるい上分布

積算ふるい上分布が $R = \exp(-5D_p)^3$ で与えられるものとする。①粒子径 100 μm における積算ふるい上分布 R [%]、②メジアン径 D_{50} [μm] を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、R の単位は[-]である。(①88.2%、②177 μm)

$R = 100 \exp(-D_p/\beta)^\alpha = 100 \exp(-5D_p)^3 = 100 \exp[-(5)(0.100)]^3 = 88.249\% \doteq \boxed{88.2\%}$

$D_{50} = -\beta(\ln 0.50)^{1/\alpha} = -(1/5)(\ln 0.50)^{1/3} = 0.17699 \text{ mm} \doteq \boxed{177 \mu\text{m}}$

【問題】積算ふるい上分布

- (1) 積算ふるい上分布が $R = \exp(-2D_p)^5$ で与えられるものとする。①粒子径 500 μm における積算ふるい上分布 R [%]、②メジアン径 D_{50} [μm] を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、R の単位は[-]である。(① 36.8%、②465 μm)
- (2) 積算ふるい上分布が $R = \exp(-10D_p)^7$ で与えられるものとする。①粒子径 100 μm における積算ふるい上分布 R [%]、②メジアン径 D_{50} [μm] を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、R の単位は[-]である。(① 36.8%、②94.9 μm)

【計算例】積算ふるい下分布

積算ふるい下分布が $U=1-\exp(-0.8D_p)^3$ で与えられるものとする。①粒子径 1.50 mm における積算ふるい下分布 U [%]、②メジアン径 D_{50} [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 U の単位は[-]である。(①82.2%、②1106 μm)

$$U=(100)[1-\exp(-D_p/\beta)^\alpha]=(100)[1-\exp\{(-0.8)(1.50)^3\}]=82.236\% \doteq \boxed{82.2\%}$$

$$D_{50}=-\beta(\ln 0.50)^{1/\alpha}=(1/0.8)(\ln 0.50)^{1/3}=1.1062 \text{ mm} \doteq \boxed{1106 \mu\text{m}}$$

【問題】積算ふるい下分布

- (1) 積算ふるい下分布が $U=1-\exp(-1.2D_p)^3$ で与えられるものとする。①粒子径 800 μm における積算ふるい下分布 U [%]、②メジアン径 D_{50} [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 U の単位は[-]である。(①58.7%、②737 μm)
- (2) 積算ふるい下分布が $U=1-\exp(-D_p)^5$ で与えられるものとする。①粒子径 1.00 mm における積算ふるい下分布 U [%]、②メジアン径 D_{50} [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 U の単位は[-]である。(①63.2%、②929 μm)

【計算例】頻度分布

頻度分布が $f=375D_p^2\exp(-5D_p)^3$ で与えられるものとする。①粒子径 100 μm における積算頻度分布 f [%/ μm]、②モード径 D_m [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm^{-1}]である。(①0.331%/ μm 、②175 μm)

$$f=(100/10^3)(\alpha/\beta^\alpha)D_p^{\alpha-1}\exp(-D_p/\beta)^\alpha=(100/10^3)(375)(0.100)^2\exp[(-5)(0.100)]^3=0.33093\%/\mu\text{m} \doteq \boxed{0.331\%/\mu\text{m}}$$

$$D_m=\beta[(\alpha-1)/\alpha]^{1/\alpha}=(0.2)[(3-1)/3]^{1/3}=0.17471 \text{ mm} \doteq \boxed{175 \mu\text{m}}$$

【問題】頻度分布

- (1) 頻度分布が $f=160D_p^4\exp(-2D_p)^5$ で与えられるものとする。①粒子径 500 μm における積算頻度分布 f [%/ μm]、②モード径 D_m [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm^{-1}]である。(①0.368%/ μm 、②478 μm)
- (2) 頻度分布が $f=1.536D_p^2\exp(-0.8D_p)^3$ で与えられものとする。①粒子径 1.50 mm における積算頻度分布 f [%/ μm]、②モード径 D_m [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm^{-1}]である。(①0.0614%/ μm 、②1092 μm)
- (3) 頻度分布が $f=5D_p^4\exp(-D_p)^5$ で与えられものとする。①粒子径 1.00 mm における積算頻度分布 f [%/ μm]、②モード径 D_m [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm^{-1}]である。(①0.184%/ μm 、②956 μm)
- (4) 頻度分布が $f=7\times 10^7D_p^6\exp(-10D_p)^7$ で与えられものとする。①粒子径 100 μm における積算頻度分布 f [%/ μm]、②モード径 D_m [μm]を求めよ。式中の D_p の単位は[mm]、 f の単位は[mm^{-1}]である。(①2.58%/ μm 、②97.8 μm)

2.4.6 粒子径分布の測定法

①ふるい分け法 数百ミクロン程度以上の粗粒子に用いる。目開きの大きいものから順にふるいを縦に接続して自動または手動でゆする。操作後、ふるいごとに含まれる粉体の質量分率を解析する。

②顕微鏡法 数十ミクロン程度以下の微粒子に用いる。粒子群の投影像を複数枚撮影して写真を引き伸ばし、ノギスや粒子径解析ソフトを用いてフェレー径などの相当径を数百個以上測定する。

③沈降法 数十 μm 程度以下の微粉体に対して用いる。試料粉体 W_0 [kg]と分散剤 m [kg]の懸濁液を V_0 [m^3]調製し、アンドレアゼンピペット(Andreasen pipette)と呼ばれるシリンダ容器内に注ぐ($t=0$)。ある沈降時間 t_i において、懸濁液 V_i [m^3]を固定された位置より採取する(写真の矢印)。このとき、液面位置と採取位置の差で定義される沈降距離 h_i [m]を目盛りで読む。採取した懸濁液を蒸発乾固させて乾燥粉体の重量 W_i [kg]を秤量し、粒子濃度 C_i [kg/m^3]を求める。なお、分散剤も乾燥粉体に含まれるので、秤量値より分散剤の含有量 $m(V_i/V_0)$ [kg]を差し引く必要がある($C_i=(W_i-mV_i/V_0)/V_i$)。さらに、採取位置における粒子量割合 $U_i=(C_i/C_0)$ とストークス径 $D_{St,i}$ の両方を求める。他の沈降時間で採取した試料も同様に求めて粒子径分布を解析する。累積分布の場合、1回の採取につき1点をプロットできる。



U の意味について、時間 t_i に採取された懸濁液の粒子濃度 C_i は、採取位置における粒子径以下の粒子濃度である。したがって、もとの試料粉体の全粒子濃度 $C_0(=W_0/V_0)$ との比を取ると、これは積算ふるい下分布 U_i [-]に相当する($U_i=C_i/C_0$)。したがって、積算ふるい上分布は $(1-U_i)$ [-]となる。ある時間に採取された粒子径以上の粒子群は、すでに採取位置を通過している。その分は、採取位置での粒子濃度 C_i には含まれない。採取粒子のストークス径 $D_{St,i}$ は、沈降距離 h_i と沈降時間 t_i の比で表される終末速度 $u_{t,i}$ をもとに、ストークス式より求める。また、適切な粒子レイノルズ数の範囲にあることを確認する。

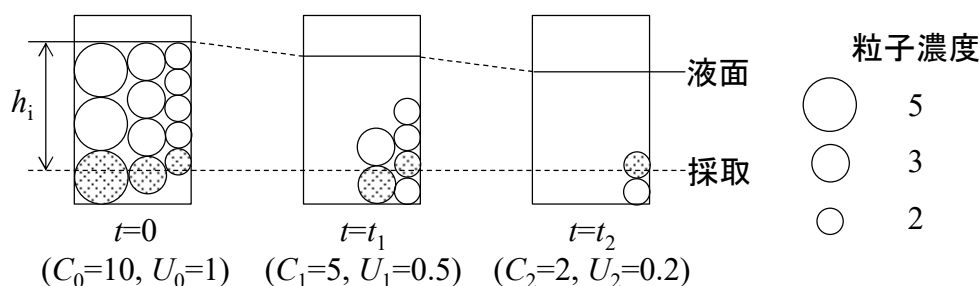


図 2.4.6.1 沈降容器内部液の時間挙動と分布解析の考え方
(採取した分液面が低下するので、沈降距離もその都度変化する。)

④コールター・カウンター法(電氣的検知帯法) 測定用電極に空けられた細孔に粒子が通過すると、粒子の体積分だけ電解液が排除され、電気が流れにくくなる。電気抵抗の増大分は、通過した粒子体積に比例するので、これを利用して球相当径を測定する。

⑤動的光散乱法(光子相関法) 液体中に分散させた微粒子は、ランダムなブラウン運動をする。そこへ、レーザーを照射する。微粒子がレーザーを弾く強さ(散乱強度)を計測し、自己相関関数としてデータを平滑化する。このときに得られる拡散係数をストークス・アインシュタインの式に代入して粒子径を計算する。数 nm まで測定可能。

⑥レーザー回折・散乱法 液体中に分散させた粒子にレーザーを照射すると、回折・散乱現象が起こる。これらの強度分布を複数のセンサで検出し、演算部で粒子径分布に読み替える。

【計算例】粒子径分布の測定法

密度 2650 kg/m³ の砂 5.00 g と分散剤 1.00 g を水 1000 cm³ に添加し、十分に攪拌した。この懸濁液をアンドレアゼンピペットに仕込み、静置した。20 分後に 10 cm³ の懸濁液を受け器に採取し、乾燥後の重量を測定したところ、50 mg であった。このとき、①採取した砂粒子のストークス径 D_{St} [μm]、②積算ふるい下分布 U [%] を求めよ。ただし、沈降距離は 18.5 cm、水の密度は 1000 kg/m³、水の粘度は 1.00 mPa \cdot s、重力加速度は 9.81 m/s² とする。(①13.0 μm , ②80%)

$$\textcircled{1} D_{St} = [18\mu u / \{g(\rho_p - \rho)\}]^{1/2} = [(18)(1.00 \times 10^{-3}) \{(18.5 \times 10^{-2}) / (20)(60)\} / \{(9.81)(2650 - 1000)\}]^{1/2}$$

$$= 1.2986 \times 10^{-5} \text{ m} \doteq \underline{13.0 \mu\text{m}}$$

$$Re_p = D_{St} u \rho / \mu = (1.2986 \times 10^{-5}) \{(18.5 \times 10^{-2}) / (20)(60)\} (1000) / (1.00 \times 10^{-3}) = 0.002 < 2 \text{ Stokes 域の仮定は、正しい。}$$

$$\textcircled{2} C_i = (W_i - mV_i/V_0) / V_i = \{(50 \times 10^{-3}) - (1.00)(10) / 1000\} / 10 = 0.004 \text{ g/cm}^3$$

$$C_0 = W_0 / V_0 = 5.00 / 1000 = 0.005 \text{ g/cm}^3$$

$$U = C_i / C_0 = 0.004 / 0.005 = 0.8 = \underline{80\%}$$

2. 5 平均粒子径

下表に示されるように複数の定義があり、粒子の性状や粒子径分布の種類などに応じて使い分けされる。報告者は、いずれの平均径を用いたのかを明記する必要がある。

表 2.5.1 主な平均粒子径 [文献 6]

分類	名称	記号	定義
数学的平均径	算術平均径	D_a	$D_a = \frac{D_1 + D_2 + \dots + D_N}{N}$
	幾何平均径	D_g	$\log D_g = \frac{\log D_1 + \log D_2 + \dots + \log D_N}{N}$
	調和平均径	D_h	$\frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \dots + \frac{1}{D_N} \right) / N$
加重平均径	個数平均径	$D_{1,0}$	$D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$
	長さ平均径	$D_{2,1}$	$D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i}$
	面積平均径	$D_{3,2}$	$D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2}$
	体積平均径	$D_{4,3}$	$D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$
球状粒子径	平均面積径	$D_{S,av}$	$D_{S,av} = \sqrt{\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i}}$

	平均体積径	$D_{V,av}$	$D_{V,av} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i}}$
上記以外	メジアン径	D_{50}	—
	モード径	D_m	—
	比表面積径	D_{ps}	$D_{ps} = \frac{\phi}{S_V} \quad \text{または} \quad D_{ps} = \frac{\phi}{\rho_p S_W}$

2.5.1 数学的平均径

数学的平均径(**mathematics mean diameter**)は、算術平均径 D_a 、幾何平均径 D_g 、調和平均径 D_h に分類される。粒子の総数を $N[-]$ とすると、それぞれ次式で定義される。

$$(\text{算術平均径}) \quad D_a = \frac{D_1 + D_2 + \dots + D_N}{N} \quad \dots(2.5.1.1)$$

$$(\text{幾何平均径}) \quad \log D_g = \frac{\log D_1 + \log D_2 + \dots + \log D_N}{N} \quad \dots(2.5.1.2)$$

$$(\text{調和平均径}) \quad \frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \dots + \frac{1}{D_N} \right) / N \quad \dots(2.5.1.3)$$

算術平均径(arithmetic mean diameter)は、粒子径のバラツキが正規分布にしたがう場合に用いる。このことは、算術平均(相加平均)がバラツキの重心に相当することからも理解される。たとえば、1と2と6の算術平均は $(1+2+6)/3=3$ である。いま、これらの数値が直線上にあって1, 2, 6の位置に1gのおもりがぶら下がっているものとする。位置3からの距離(うでの長さ)とおもりの積で力のモーメント(回転力)を考えると、 $(3-1)(1g) + (3-2)(1g) = (6-3)(1g)$ となってちょうどつりあうことから、算術平均3が重心の位置になっていることが分かる。正規分布の重心の位置は、平均 μ であることから、この μ は算術平均で取ることが望ましいと言える。

幾何平均径(geometric mean diameter)は、粒子径のバラツキが対数正規分布にしたがう場合に用いる。このことは、対数正規分布の平均が $\ln \mu$ で表されることから理解される。対数を作用させることは、数値間のバラツキを見た目上小さくする効果がある。このことから、幾何平均径は、粒子径のバラツキが大きい場合に有効である。たとえばいま、粒子径 1 nm (= 10^0 nm)、1 μ m (= 10^3 nm)、1 mm (= 10^6 nm) の粒子が一粒ずつあるものとする。これらの算術平均径を求めると、 $D_a = (10^0 + 10^3 + 10^6)/3 = 333667 \text{ nm} \approx 333 \mu\text{m}$ となり、粒子径 1 nm の存在など歯牙にもかけない計算結果である。一方、幾何平均径を求めると、 $\log_{10} D_g = (\log_{10} 10^0 + \log_{10} 10^3 + \log_{10} 10^6)/3 = (0+3+6)/3 = 3 \rightarrow D_g = 10^3 \text{ nm} = 1 \mu\text{m}$ となり、粒子径 1 nm の存在に配慮した計算結果であることが感じられる。幾何平均(相乗平均)は、真数が同じである場合、べき乗の算術平均に等しい。上の例だと、 D_g のべき乗 3 は、三つの粒子径のべき乗 0, 3, 6 の算術平均になっている。このことは、定義式をよく考えれば理解できるであろう。社会科学の分野では、地価の平均上昇率など割合(もとの値からの増減分)を平均する場合に用いる。

調和平均径(harmonic mean diameter)は、粒子充填層を構成する粉体粒子の比表面積径に対して用いることで、充填層の平均比表面積(算術平均)を見積もる場合に用いる。比表面積径の調和平均が比表面積の算術平均に等しいことの証明について、たとえばいま、比表面積径 D_{ps1} , D_{ps2} , D_{ps3} [m] の粒子が1個ずつあるとする。これらの調和平均径 D_h は、次式で表される。

$$\frac{1}{D_h} = \left(\frac{1}{D_{PS1}} + \frac{1}{D_{PS2}} + \frac{1}{D_{PS3}} \right) / 3 \quad \cdots(2.5.1.4)$$

いずれも同じ粒子形状であることを仮定すると、次式となる。

$$\frac{\phi}{D_h} = \left(\frac{\phi}{D_{PS1}} + \frac{\phi}{D_{PS2}} + \frac{\phi}{D_{PS3}} \right) / 3 \quad \cdots(2.5.1.5)$$

上式の各項は、粒子の比表面積に他ならない。

$$S_{vh} = \frac{S_{V1} + S_{V2} + S_{V3}}{3} \quad \cdots(2.5.1.6)$$

したがって、粒子形状が等しい条件下では、各項の形状係数が消去されることから、調和平均径がそのまま平均比表面積を表すことが理解される。このことは、比表面積径が比表面積の逆数になっていることに基づく。

調和平均の利用例としては、速度の平均がある。いま、新大北門から 600 m 先のうめこまちまで徒歩で出かけるものとする。行きは分速 150 m、帰りは 3 限に授業があるため分速 300 m で北門まで戻ったとする。行きと帰りの平均分速は何 m だろうか。算術平均で $(150+300)/2=225$ m/分とやってしまうと間違いである。所要時間について、行きは $600/150=4$ 分、帰りは $600/300=2$ 分かかる。したがって、往復 1200 m を計 6 分で移動することになるので、 $1200/6=200$ m/分が正しい。この値は、行きと帰りの分速の調和平均を取ることで求めることができる。これは、速度の単位の分子である距離が基準値(一定値)となっているために起こる。このように、分子の単位が一定となっている場合の平均は、調和平均となる。ここで、分速の代わりに「1 m 進むのにかかる時間」[分/m]を用いる。この場合は、基準値が分母にくるので算術平均を取ることになる。すなわち、 $\{(1/150)+(1/300)\}/2=1/200=0.005$ 分/m となり、これは上で述べた往復 1200 m の平均分速 200 m/分の逆数に等しいから、算術平均でよいことになる。[文献 7]

2.5.2 加重平均径

加重平均径(weighted average diameter)は、**重み付き平均径**とも呼ばれ、第 i 番目の粒子径範囲 ΔD_i における代表粒子径 D_i に重みを乗じた量の総和で表される。重みとは、粒子数 n_i をもとに、個数、長さ、面積、体積(質量)の割合を表現したものである。粒子径範囲と代表粒子径の決め方は任意であり、粒子径分布の章で述べた通りである。重みと加重平均径の定義式を下表に整理する。いずれも重みに粒子径 D_i を乗じた式の総和で表現されている。**個数平均径** $D_{1,0}$ は、おおむね数十 μm 以下の微粒子の場合に用いることが多い。**長さ平均径** $D_{2,1}$ は、アスペクト比の大きい針状粒子の場合に用いることがある。長さ $n_i D_i$ の意味について、代表粒子径 D_i のものが n_i 個ある場合、これを横一列に並べると、その全長が代表長さ $n_i x_i$ になる、ということである。各粒子径範囲における代表径 D_1, D_2, \dots の全長の総和は、 $\Sigma n_i D_i$ で表される。**面積平均径** $D_{3,2}$ は、投影径を解析する場合に用いることが多い。**体積平均径** $D_{4,3}$ は、おおむね数百 μm 以上の粗大粒子の場合に用いることが多い。なお、 D の添え字の番号は、0(個数)、1(長さ)、2(面積)、3(体積または質量)を表す。

顕微鏡観察による投影像をもとに粒子群のフェレー径を測定し、任意の粒子径範囲ごとの粒子数と加重平均径を解析した結果を下表に示す。個数平均径であれば、粒子数割合を乗じるので、表中のデータと照らし合わせて、妥当な計算結果と言える。一方、体積平均径であれば、粒子数に比して粒子体積、すなわち粒子径の 3 乗に比例する部分の影響が大きくなることを考慮すると、計算結果がより粗大径

側に移ることが理解される。

粒子径の基準によって平均径が大きく変わることが分かる。いずれか一方が正しいというのではなく、あくまでその解析方法を選択した中での解にすぎない。粒子径の取り方や測定装置が変わると値は変化する。平均粒子径を報告する際は、第三者が追試できるように、粒子径の定義や測定法、平均の取り方などの詳細も併せて報告する必要がある。

表 2.5.2.1 加重平均径

基準	個数	長さ	面積	体積
重み	$\frac{n_i}{\sum n_i}$	$\frac{n_i D_i}{\sum n_i D_i}$	$\frac{n_i D_i^2}{\sum n_i D_i^2}$	$\frac{n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^3}$
加重平均径	$D_{1,0} = \sum \left(\frac{n_i}{\sum n_i} \cdot D_i \right)$	$D_{2,1} = \sum \left(\frac{n_i D_i}{\sum n_i D_i} \cdot D_i \right)$	$D_{3,2} = \sum \left(\frac{n_i D_i^2}{\sum n_i D_i^2} \cdot D_i \right)$	$D_{4,3} = \sum \left(\frac{n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^3} \cdot D_i \right)$
	$D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}$	$D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i}$	$D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2}$	$D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3}$

表 2.5.2.2 平均粒子径の計算例 [文献 3, 8]

ΔD_i [μm]	60~70	50~60	40~50	30~40	20~30	10~20	5~10	0~5
D_i [μm]	65	55	45	35	25	15	7.5	2.5
n_i [-]	87	100	156	660	1750	6200	25600	155000
$n_i D_i$	5655	5500	7020	23100	43750	93000	192000	387500
$n_i D_i^2$	367575	302500	315900	808500	1093750	1395000	1440000	968750
$n_i D_i^3$	23892375	16637500	14215500	28297500	27343750	20925000	10800000	2421875
$n_i D_i^4$	1553004375	915062500	639697500	990412500	683593750	313875000	81000000	6054688
$\sum n_i$	189553							
$\sum n_i D_i$	757525							
$\sum n_i D_i^2$	6691975							
$\sum n_i D_i^3$	144533500							
$\sum n_i D_i^4$	5182700313							
$n_i / \sum n_i$	0.000458975	0.000527557	0.000822989	0.003481876	0.009232246	0.03270853	0.135054576	0.817713252
$n_i D_i / \sum n_i D_i$	0.0074651	0.007260486	0.009267021	0.030494043	0.05775387	0.122768225	0.253456982	0.511534273
$n_i D_i^2 / \sum n_i D_i^2$	0.054927731	0.045203397	0.047205795	0.120816351	0.163442033	0.208458639	0.215183111	0.144762944
$n_i D_i^3 / \sum n_i D_i^3$	0.165306832	0.115111722	0.098354361	0.19578506	0.189186244	0.144776125	0.074723161	0.016756496
$D_{1,0}$ [μm]	4.00							
$D_{2,1}$ [μm]	8.83							
$D_{3,2}$ [μm]	21.6							
$D_{4,3}$ [μm]	35.8							

(個数平均径) $D_{1,0} = \frac{(87 \times 65) + (100 \times 55) + \dots + (155000 \times 2.5)}{87 + 100 + \dots + 155000} \approx 4.00 \mu\text{m}$

(長さ平均径) $D_{2,1} = \frac{(87 \times 65^2) + (100 \times 55^2) + \dots + (155000 \times 2.5^2)}{(87 \times 65) + (100 \times 55) + \dots + (155000 \times 2.5)} \approx 8.83 \mu\text{m}$

(面積平均径) $D_{3,2} = \frac{(87 \times 65^3) + (100 \times 55^3) + \dots + (155000 \times 2.5^3)}{(87 \times 65^2) + (100 \times 55^2) + \dots + (155000 \times 2.5^2)} \approx 21.6 \mu\text{m}$

(体積平均径) $D_{4,3} = \frac{(87 \times 65^4) + (100 \times 55^4) + \dots + (155000 \times 2.5^4)}{(87 \times 65^3) + (100 \times 55^3) + \dots + (155000 \times 2.5^3)} \approx 35.8 \mu\text{m}$

2.5.3 球状粒子径

平均体積径(mean volume diameter) $D_{V,av}$ は、いびつな粒子群の平均体積に等しい単一球の粒子径で定義される。粒子群がすべて同じ形状のとき、全粒子の平均体積 V_{av} は、次式で表される。

$$V_{av} = \frac{\sum n_i V_i}{\sum n_i} \quad \cdots(2.5.3.1)$$

$$V_{av} = \frac{\sum n_i \phi_V D_i^3}{\sum n_i} \quad \cdots(2.5.3.2)$$

上式と等しい体積 V_{av} をもつ単一粒子の粒子径が平均体積径 $D_{V,av}$ であることから、次式が成り立つ。

$$V_{av} = \phi_V D_{V,av}^3 \quad \cdots(2.5.3.3)$$

上式に代入すると、平均体積径 $D_{V,av}$ を得る。

$$\phi_V D_{V,av}^3 = \frac{\sum n_i \phi_V D_i^3}{\sum n_i} \quad \cdots(2.5.3.4)$$

$$D_{V,av} = \sqrt[3]{\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i}} \quad \cdots(2.5.3.5)$$

平均表面積径(mean surface diameter) $D_{S,av}$ は、いびつな粒子群の平均表面積に等しい単一球の粒子径で定義される。上記と同様の考え方に基づいて導かれる。

$$D_{S,av} = \sqrt{\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i}} \quad \cdots(2.5.3.6)$$

【計算例】平均粒子径

代表径 1200 μm の粒子が 3 個、800 μm の粒子が 2 個、400 μm の粒子が 5 個ある。これらを混合した場合の①個数平均径 $D_{1,0}$ [μm]、②長さ平均径 $D_{2,1}$ [μm]、③面積平均径 $D_{3,2}$ [μm]、④体積平均径 $D_{4,3}$ [μm]、⑤平均表面積径 $D_{S,av}$ [μm]、⑥平均体積径 $D_{V,av}$ [μm]を求めよ。(①720 μm , ②889 μm , ③1020 μm , ④1098 μm , ⑤800 μm , ⑥867 μm)

$$\textcircled{1} D_{1,0} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} = \frac{(3)(1200) + (2)(800) + (5)(400)}{(3+2+5)} = \boxed{720 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{2} D_{2,1} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i} = \frac{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2}{(3)(1200) + (2)(800) + (5)(400)} = 888.8 \mu\text{m} \doteq \boxed{889 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{3} D_{3,2} = \frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i D_i^2} = \frac{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3}{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2} = \boxed{1020 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{4} D_{4,3} = \frac{\sum n_i D_i^4}{\sum n_i D_i^3} = \frac{(3)(1200)^4 + (2)(800)^4 + (5)(400)^4}{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3} = 1098.0 \mu\text{m} \doteq \boxed{1098 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{5} D_{S,av} = (\frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i})^{1/2} = \{ \frac{(3)(1200)^2 + (2)(800)^2 + (5)(400)^2}{(3+2+5)} \}^{1/2} = \boxed{800 \mu\text{m}}$$

$$\textcircled{6} D_{V,av} = (\frac{\sum n_i D_i^3}{\sum n_i})^{1/3} = \{ \frac{(3)(1200)^3 + (2)(800)^3 + (5)(400)^3}{(3+2+5)} \}^{1/3} = 867.4 \mu\text{m} \doteq \boxed{867 \mu\text{m}}$$

【問題】平均粒子径

代表径 10.0 mm の粒子が 1 個、1.00 mm の粒子が 3 個、0.100 mm の粒子が 6 個ある。これらを混合した

場合の①個数平均径 $D_{1,0}$ [mm]、②長さ平均径 $D_{2,1}$ [mm]、③面積平均径 $D_{3,2}$ [mm]、④体積平均径 $D_{4,3}$ [mm]、⑤平均表面積径 $D_{S,av}$ [mm]、⑥平均体積径 $D_{V,av}$ [mm]を求めよ。(①1.36 mm, ②7.58 mm, ③9.73 mm, ④9.97 mm, ⑤3.21 mm, ⑥4.65 mm)

2. 6 空隙率

空隙(げき)率あるいは空間率 ε (porosity)は、粒子充填層の全体積 V_b [m^3]に対する空隙体積 V_e [m^3]の比で定義される。

$$\varepsilon \equiv \frac{V_e}{V_b} \quad \cdots(2.6.1)$$

空隙体積 V_e を直接測定することは難しい。そこで、 V_e を充填層体積 V_b と充填層内の粒子体積 V_p の差($V_b - V_p$)に置き換える。

$$\varepsilon = \frac{V_b - V_p}{V_b} \quad \cdots(2.6.2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_p}{V_b} \quad \cdots(2.6.3)$$

充填層体積 V_b は、充填層の形状を円柱と仮定すると、充填層の断面積 A [m^2]と層高 L [m]を用いて次式で表される。

$$V_b = AL \quad \cdots(2.6.4)$$

粒子体積 V_p は、粒子重量 W_p [kg]と粒子密度 ρ_p [kg/m^3]を用いて次式で表される。

$$V_p = \frac{W_p}{\rho_p} \quad \cdots(2.6.5)$$

V_b と V_p の式を ε の式に代入すると、充填層構造の情報が含まれた空隙率を得る。

$$\varepsilon = 1 - \frac{W_p}{\rho_p AL} \quad \cdots(2.6.6)$$

【計算例】空隙率

断面積 3.00 m^2 の貯槽に粒子密度 $2.65 \text{ t}/\text{m}^3$ の粉体 39.0 t を深さ 20.0 m で充填した。貯槽内の空隙率 ε を求めよ。(0.755)

$$\varepsilon = (V_b - V_p)/V_b = 1 - (V_p/V_b) = 1 - (W_p/\rho_p)/(AL) = 1 - [(39.0 \times 10^3)/(2.65 \times 10^3)]/[(3.00)(20.0)] = 0.75471 \doteq \boxed{0.755}$$

【問題】空隙率

断面積 2.00 cm^2 の容器に粒子密度 $2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ の粉体 1.30 g を厚さ 8.00 mm で充填した。充填層の空隙率 ε を求めよ。(0.693)

2. 7 比表面積

2.7.1 定義

体積基準の比表面積 S_V [m^2/m^3]または質量基準の比表面積 S_W [m^2/kg]は、次式のように導かれる。

$$S_V = S_p / V_p = (\phi_s D_p^2) / (\phi_v D_p^3) = \phi / D_{ps} \quad \cdots(2.7.1.1)$$

$$S_W = S_p / (\rho_p V_p) = \phi / (\rho_p D_{ps}) \quad \cdots(2.7.1.2)$$

ただし、 D_{ps} は比表面積径[m]。

カルマンの形状係数 ϕ_c を用いる場合は、次式で表される。

$$S_V = 6 / (\phi_c D_p) \quad \cdots(2.7.1.3)$$

$$S_W = 6 / (\phi_c \rho_p D_p) \quad \cdots(2.7.1.4)$$

粒子充填層体積基準の比表面積 S_b [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$]は、次式のように導かれる。

$$S_b = S_V [V_b(1-\varepsilon)/V_b] = S_V(1-\varepsilon) \quad \cdots(2.7.1.5)$$

ただし、 ε は空隙率[-]。

【計算例】比表面積

粒子密度 5.00 t/m^3 、比表面積形状係数 6.00 、比表面積径 $100 \mu\text{m}$ の粉体を貯槽に充填したところ、貯槽内の空隙率は 0.500 であった。このとき、①体積基準の比表面積 S_V [m^2/m^3]、②質量基準の比表面積 S_W [m^2/kg]、③充填層体積基準の比表面積 S_b [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$]を求めよ。(① $6.00 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、② $12.0 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、③ $1.20 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

$$\textcircled{1} S_V = \phi / D_{ps} = 6.00 / (100 \times 10^{-6}) = \boxed{6.00 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

$$\textcircled{2} S_W = S_V / \rho_p = (6.00 \times 10^4) / (5.00 \times 10^3) = \boxed{12.0 \text{ m}^2/\text{kg}}$$

$$\textcircled{3} S_b = S_V(1-\varepsilon) = (6.00 \times 10^4)(1-0.500) = \boxed{1.20 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

【問題】比表面積

粒子密度 2650 kg/m^3 、比表面積形状係数 5.30 、比表面積径 1.00 mm の粉体を容器に充填したところ、充填層の空隙率は 0.650 であった。①体積基準の比表面積 S_V [m^2/m^3]、②質量基準の比表面積 S_W [m^2/kg]、③充填層体積基準の比表面積 S_b [$\text{m}^2/\text{m}^3\text{-bed}$]を求めよ。(① $5300 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 、② $2.00 \text{ m}^2/\text{kg}$ 、③ $1855 \text{ m}^2/\text{m}^3$)

2.7.2 比表面積の測定法

①透過法 粉体層内を流体が流れる現象を透過という。粉体層を構築している試料粉体の体積基準比表面積 S_V [m^2/m^3]は、次のコゼニー・カルマンの式(Kozeny-Carman's equation)で与えられる。

$$S_V = \sqrt{\frac{\Delta p \varepsilon^3}{5 \mu u L (1-\varepsilon)^2}} \quad \cdots(2.7.2.1)$$

$$u = \frac{V}{At} \quad \cdots(2.7.2.2)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W_p}{\rho_p AL} \quad \cdots(2.7.2.3)$$

ただし、 A は粉体層の断面積 [m^2]、 L は粉体層厚み [m]、 Δp は圧力損失 [Pa]、 t は透過時間 [s]、 V は流体体積 [m^3]、 W_p は試料粉体の質量 [kg]、 ε は空隙率 [-]、 μ は流体粘度 [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]、 ρ_p は粒子密度 [kg/m^3]。

断面積 A や厚み L が分かっている試料粉体層に体積 V の流体を圧力損失 Δp で流して透過時間 t を測定すると比表面積 S_V を求めることができる。

【計算例】比表面積の測定法(透過法)

断面積 1.00 cm^2 の空気透過用の容器に、粒子密度 5.00 g/cm^3 の球粒子 0.500 g を 1.00 cm の厚さで充填した。いま、 1000 Pa の圧力差で粘度 $18.2 \text{ }\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ の空気を 24.0 cm^3 透過させたとき、透過時間は 8.00 秒 であった。①体積基準比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、②比表面積径 $D_{ps} [\text{ }\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子充填層内の流動状態は層流であるものとする。(① $1.63 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ② $3.67 \text{ }\mu\text{m}$)

$$\textcircled{1} \varepsilon = 1 - W_p / (\rho_p AL) = 1 - [(0.500 \times 10^{-3}) / \{(5.00 \times 10^3)(1.00 \times 10^{-4})(1.00 \times 10^{-2})\}] = 0.900$$

$$Q = V/t = 24.0/8.00 = 3.00 \text{ cm}^3/\text{s} = 3.00 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$u = Q/A = 3.00/1.00 = 3.00 \text{ cm/s} = 3.00 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$S_v = [\Delta P \varepsilon^3 / \{kL\mu u(1-\varepsilon)^2\}]^{1/2} = [(1000)(0.900)^3 / \{(5)(1.00 \times 10^{-2})(18.2 \times 10^{-6})(3.00 \times 10^{-2})(1-0.900)^2\}]^{1/2}$$

$$= 1.6341 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3 \doteq \boxed{1.63 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3}$$

$$\textcircled{2} D_{ps} = \phi / S_v = 6 / (1.6341 \times 10^6) = 3.6717 \times 10^{-6} \text{ m} \doteq \boxed{3.67 \text{ }\mu\text{m}}$$

【問題】比表面積の測定法(透過法)

断面積 1.00 cm^2 の空気透過用の容器に、粒子密度 2.65 g/cm^3 の球粒子 0.500 g を 1.00 cm の厚さで充填した。いま、 1000 Pa の圧力差で粘度 $18.2 \text{ }\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ の空気を 24.0 cm^3 透過させたとき、透過時間は 12.0 秒 であった。①体積基準比表面積 $S_v [\text{m}^2/\text{m}^3]$ 、②比表面積径 $D_{ps} [\text{ }\mu\text{m}]$ を求めよ。ただし、粒子充填層内の流動状態は層流であるものとする。(① $9.08 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ② $6.61 \text{ }\mu\text{m}$)

②吸着法 試料粉体の粒子表面に分子寸法の分かっている不活性ガスを吸着させて、吸着量をもとに質量基準比表面積 $S_w [\text{m}^2/\text{kg}]$ を次式より求める。

$$S_w = \frac{S N_A V_m}{V_0 W_p} \quad \cdots(2.7.2.4)$$

ただし、 N_A はアボガドロ数 [$1/\text{mol}$]、 S は不活性ガスの分子占有断面積 [m^2] (既知)、 V_0 は標準状態の気体体積 [m^3/mol] ($=22.4 \text{ L/mol}$)、 V_m は単分子層吸着量 [m^3]、 W_p は粒子質量 [kg]。

単分子層吸着量 V_m の解析には、多分子層吸着に関する **BET の式(BET equation)** を用いる。

$$\text{(多点法)} \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad \cdots(2.7.2.5)$$

ただし、 C は定数、 P は平衡圧 [Pa]、 P_0 は飽和蒸気圧 [Pa]、 V は吸着ガスの体積 [m^3]。

$C \gg 1$ のとき $1/C \doteq 0$ 、 $(C-1)/C = 1 - (1/C) \doteq 1$ が成り立つことから、上式は次式で表される。

$$\text{(一点法)} \quad \frac{P}{V(P_0 - P)} = \left(\frac{1}{V_m} \right) \frac{P}{P_0} \quad \cdots(2.7.2.6)$$

相対圧 P/P_0 に対応する吸着量 V を測定する。上の2式のいずれかを用いてプロットし、傾きと切片より単分子層吸着量 V_m を求める。さらには、比表面積 S_w の式に代入する。一点法は、1回の測定で済むため簡便であるが、信頼性に問題がある場合は多点法が望ましい。

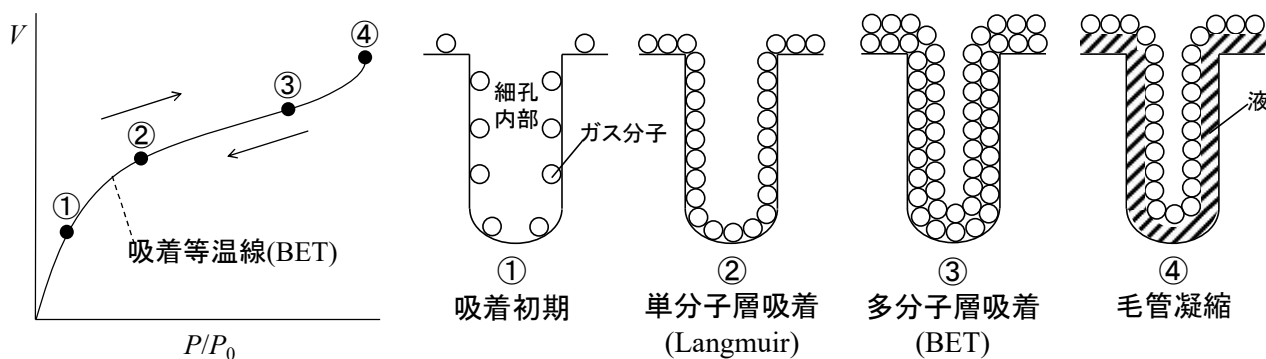


図 2.7.2.1 細孔内の吸着挙動【文献 9】

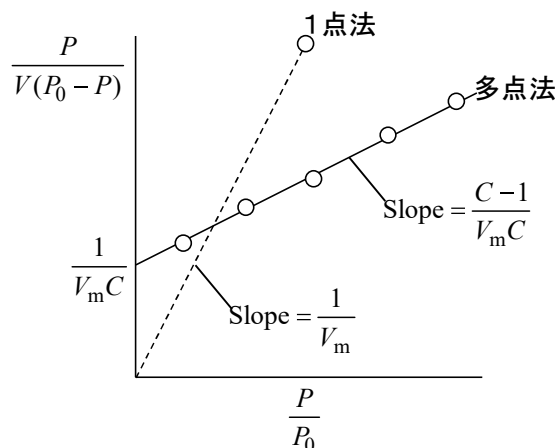


図 2.7.2.2 BET プロットの概略

【計算例】比表面積の測定法(吸着法)

球状の活性炭粒子 1.50 g に窒素ガスを吸着させたところ、下表の結果が得られた。①活性炭の比表面積 S_w [m^2/kg]と②比表面積径 D_{ps} [nm]を BET 式により求めよ。ただし、活性炭の密度 800 kg/m^3 、窒素の飽和蒸気圧 101.33 kPa 、窒素ガスの分子占有断面積 $17.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ 、アボガドロ数 6.02×10^{23} とする。(① $3.84 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, ② 19.5 nm)

窒素ガスの平衡圧 P [kPa]	8.96	11.87	15.44
窒素ガスの吸着量 V [m^3]	1.230×10^{-4}	1.321×10^{-4}	1.395×10^{-4}
$P/[V(P_0 - P)]$	788.6	1004	1288
P/P_0	0.08842	0.1171	0.1523

$(C - 1)/V_m C = 7827$ (傾き)、 $1/(V_m C) = 93.29$ (切片)

$(C - 1)(93.29) = 7827$

$C = (7827/93.29) + 1 = 84.89$

$V_m = 1/(93.29)(84.89) = 1.262 \times 10^{-4} \text{ m}^3$

$S_w = S_N A V_m / (V_0 W_p) = (17.0 \times 10^{-20})(6.02 \times 10^{23})(1.262 \times 10^{-4}) / [(22.4 \times 10^{-3})(1.50 \times 10^{-3})] = 3.8438 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$
 $\doteq \boxed{3.84 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}}$

$D_{ps} = 6/(\rho_p S_w) = 6 / [(800)(3.8438 \times 10^5)] = 1.9511 \times 10^{-8} \text{ m} \doteq \boxed{19.5 \text{ nm}}$

2. 8 濡れ性

2.8.1 接触角と界面張力

科学的な意味での「濡れる」・「濡れない」とは、気液固界面における親和性(なじみやすさ)の良し悪しを表す。たとえば、雨合羽(あまがっぱ)の素材は、雨水を弾く撥水性のものである。この場合は、水に対する雨合羽の親和性が低い、すなわち濡れにくい方が望ましいということになる。一方、新聞紙の場合は、インキが紙面にしっかりとしみこんで、印字がかすまないことである。この場合は、紙に対するインキの親和性が高い、すなわち濡れやすい方が望ましいということになる。**濡れ(wetting)**の定量的な指標は、**接触角(contact angle)** θ で与えられる。完全に濡れる場合は接触角 0° 、まったく濡れない場合は 180° となる。

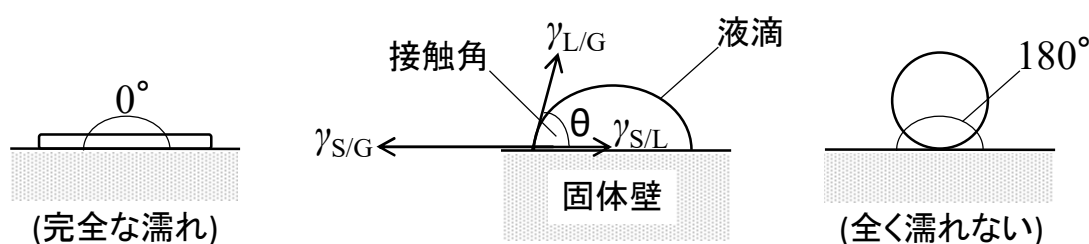


図 2.8.1.1 接触角の説明図

いま、ある固体壁に液体を1滴垂らしたとする。このときの接触角 θ は、気液固間の3種の界面張力 γ [N/m]または[J/m²]のバランスで決まる。これら界面張力のつり合い式を**ヤングの式(Young's equation)**という。

$$\gamma_{S/G} = \gamma_{L/G} \cos \theta + \gamma_{S/L} \quad \cdots(2.8.1.1)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{S/G} - \gamma_{S/L}}{\gamma_{L/G}} \right) \quad \cdots(2.8.1.2)$$

ただし、添え字 S/G は気固間、L/G は気液間、S/L は固液間。

それぞれの界面張力は、気液固相の条件によって異なり、これらの組み合わせで接触角が決まる。そうすることで、種々の物質間に対する親和性を定量的に評価することができる。

界面張力(surface tension) γ [N/m]または[J/m²]とは、界面を広げるのに必要なエネルギーのことである。石鹼水に浸した幅 l [m]の金属棒をゆっくり広げると液膜が生成する。液膜、すなわち気液界面は、縮もうとする。これは、液膜にとって、界面が生成しない方が熱力学的に安定だからである。界面が縮もうとする力 $2l\gamma$ [N]に抗して距離 dx [m]だけ広げるのに必要な仕事 dw [N·m]は、次式で表される。

$$dw = 2l\gamma dx \quad \cdots(2.8.1.3)$$

上式において、2を乗じるのは、液膜の表と裏の両面を考慮するためである。

膜面積 A [m²]を用いると、界面張力 γ は次式で表される。

$$\gamma = \frac{dw}{dA} \quad \cdots(2.8.1.4)$$

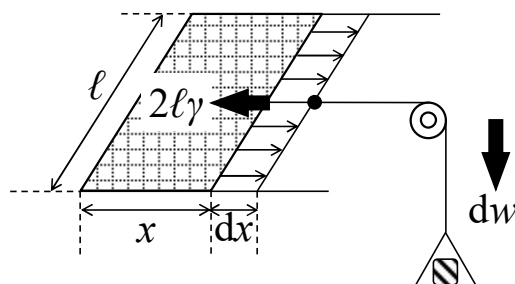


図 2.8.1.2 界面張力の説明図 [文献 10]

2.8.2 毛管上昇

毛細管を液体の中に差し込むと、液体と毛細管壁の親和性が良好であれば、液は管壁をよく濡らして毛細管内を上昇する。液体の密度を ρ_f [kg/m³]、毛細管の半径を r [m]、内径の周長を S [m] とすると、液柱の重量 W [kg] と界面張力のつり合いより毛管上昇高さ h [m] が導かれる。

$$W = (\gamma \cos \theta) S \quad \cdots (2.8.2.1)$$

$$\pi r^2 h \rho_f g = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.2)$$

$$\boxed{h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r \rho_f g}} \quad \cdots (2.8.2.3)$$

この値が大きい程、管壁に対する液の親和性が高いことを意味する。

粉体の場合は、毛細管の底面を布や網で覆って粉体を充填したものを液面に浸す。液体は、界面張力によって粒子間隙を通して吸い上げられ、圧力損失 Δp [Pa] を生じる。

$$\pi r^2 \Delta p = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.4)$$

上式の Δp は、粒子間隙を仮想的な直円管流路とみなすと、円管内流動における圧力損失 Δp に相当する。この損失分は、粉体層内の流れを層流と仮定すると、次のハーゲン・ポアズイユ式 (Hagen-Poiseuille's equation) で表される。

$$\Delta p = \frac{8\mu h Q}{\pi r^4} \quad \cdots (2.8.2.5)$$

上式を式(2.8.2.4)に代入すると、毛管上昇高さ h [m] を得る。

$$\pi r^2 \left(\frac{8\mu h Q}{\pi r^4} \right) = 2\pi r \gamma \cos \theta \quad \cdots (2.8.2.6)$$

$$h = \frac{\pi r^3 \gamma \cos \theta}{4\mu Q} \quad \cdots (2.8.2.7)$$

$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4\mu (Q/\pi r^2)} \quad \cdots (2.8.2.8)$$

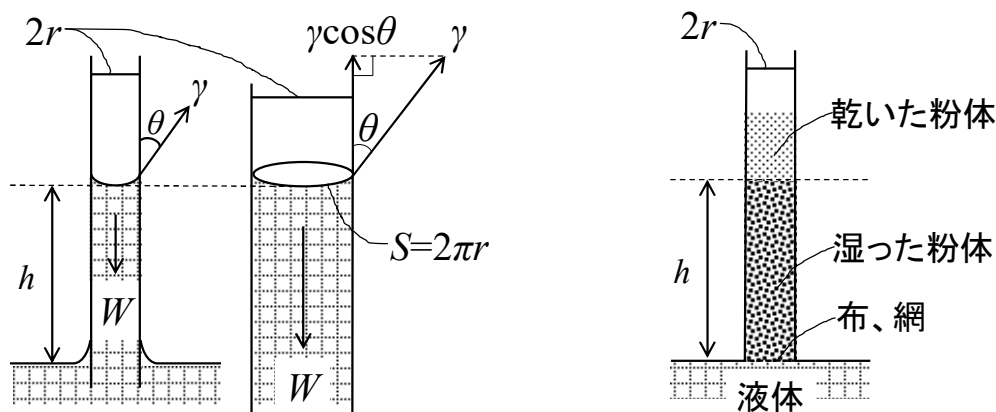
$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4\mu \bar{u}} \quad \cdots (2.8.2.9)$$

$$h = \frac{r \gamma \cos \theta}{4\mu (h/t)} \quad \cdots (2.8.2.10)$$

$$\boxed{h = \sqrt{\frac{r \gamma \cos \theta}{2\mu} t}} \quad \cdots (2.8.2.11)$$

上式は、印刷分野におけるインキの紙への浸透速度を表すルーカス・ウォッシュバーンの式(Lucas-Washburn's equation)として知られている。(hは浸透深さ。時間tで割れば速度になる。)

接触角の解析方法について、界面張力 γ が既知、かつ粉体を完全に濡らす液体($\cos\theta=1$ 、エタノールなど)を用いてhとtの相関を取ると、毛細管半径rが分かる。このrを上式に代入しておき、調査対象の液体(γ は既知)に変更してhとtの相関を取ると、接触角 θ が求まる。



(左) 図 2.8.2.1 液体の毛管上昇

(右) 図 2.8.2.2 粉体を介した毛管上昇

参考文献

- [1] 椿淳一郎, 鈴木道隆, 神田良照; 入門 粒子・粉体工学 改訂2版, 日刊工業新聞社(2016), p.6
- [2] 粉体工学研究会編; 粉体粒度測定法, 養賢堂(1965), p.2
- [3] 三輪茂雄; 粉体工学通論, 日刊工業新聞社(1981), p.6
- [4] J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2001), pp.78-85
- [5] 粉体工学会編; 粉体の基礎物性(粉体工学叢書 1), 日刊工業新聞社(2005), 1.2.1 章
- [6] 今木精康; 粉体工学演習, コロナ社(1987), p.12
- [7] 張興和; 平均の意味と正確な計算方法に関する浅見, 旭川大学経済学部紀要 **73**, (2014)1-14
- [8] 三輪茂雄; 粉粒体工学, 朝倉書店(1972), p.104
- [9] 島津製作所編; 粉博士のやさしい粉講座(中級コース 2)
<https://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/middle/m02.htm>(2020年4月7日閲覧)
- [10] 北原文雄; 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィク(1994), p.10