

Self-similarity Law of Distribution and Scaling Concept in Size Reduction of Solid*

湘北短期大学 電子情報学科 落 合 萌
早稲田大学 教育学部 小 棹 理 子
九州工業大学 情報工学部 山 崎 義 武
早稲田大学 理工学部 大 塚 良 平
ザールランド大学 物理学科 Arno Holz

(1990年5月 受付)

1. 序 論

微粉体あるいは超微粉体の物性、製造技術に関する研究がにわかになんかになってきた。電子デバイス、センサ、触媒、ニューセラミックスをはじめとする新素材への応用が広がってきたためである。

微粉体製造についてはそのサイズコントロールが重要な課題であり、これらに関し多くの工夫および実験データが報告されている(八嶋 編(1986), 井伊谷・三輪(1982(初版), 1988(改訂版)), (1982(初版), 1989(改訂版))). サイズコントロールは粉碎, 分級といったプロセスによって行なわれ, その様子は粉碎生成物あるいは砕料の粒度分布によって知ることができる。

微粉体製造にともなう粉碎過程は時間をパラメータとしたふるい上残留累積分布関数, または粉碎生成物のふるい下粒度分布関数で表わされ, 実験ではふるい上残留累積分布は Rosin-Rammler 線図上に表わされることが多く, これによりただちにふるい下粒度分布を得ることができる。ふるい下粒度分布については, 粒子径と積算ふるい下%を両対数紙上にプロットすることにより直線となる, いわゆる Gaudin-Schuhmann 則がよい近似で成り立つことも知られている。

同じ物理量を知る上で複数の表わし方が用いられるのは, その信頼性を確かめる上でも意味のあることだが, これらの方法の間でたがいに適用条件が異なる場合にはその解釈は慎重に行なわれなくてはならない。異なる現象を見ていたことに他ならないからである。

粉体の粒度分布は粉碎生成物の成因によりさまざまなパターンに分けられる。たとえば, 粒度分布が両対数紙上で Gaudin-Schuhmann 則にしたがうとか, Rosin-Rammler 線図上で直線として表わせるか, または対数確率紙上で直線になるかどうかは, 見たい物理量によってもサンプルによっても異なるはずである。たとえ同じサンプルで, 粉碎の方法が同じであっても, 得られた粉碎生成物がどのような粒径のサイズの範囲に属しているかによってしたがう分布則は同じとは限らないだろう。じっさい, 粒径の分布範囲が狭く, 十分意図的にサイズコントロールされている粉体の粒度分布が正規分布で説明される実験はその例である。

* 本稿は, 統計数理研究所 共同研究 (1-共会-51) における発表に基づくものである。

Gaudin-Schuhmann 則と Rosin-Rammler 則は、はじめ経験則としてそれぞれ独立に導かれた公式であるが、現在では前者が後者の近似式であることも知られている（井伊谷・三輪（1982（初版），1988（改訂版）），（1982（初版），1989（改訂版）））。従来、Gaudin-Schuhmann 則は粉碎生成物の細かい方でよく合うとか、粗砕ないし中砕のそれについて有用であるかのような共通の理解が行なわれてきたが、たしかにそれで実験をよく説明してきたのであろうが、しかし、よく考えてみればそのものさしとしていったい何を採って、細かい粗いという表現をしているのかは、はなはだあいまいなこともまた事実である。定量的な記述がこのように不完全であるのは、現象論的な実験データの蓄積により経験的に法則を誘導し、これにもとづき粉碎現象を解釈してきたためであろう。

本報告でははじめから現象論にたよる従来の方法を捨て、粉碎生成物のサイズを問題にする微視的レベルで厳密なモデルをたてることから始める（Gaudin and Meloy（1962），八嶋 編（1986），井伊谷・三輪（1982（初版），1988（改訂版）），（1982（初版），1989（改訂版）））。微粉体製造にとまらぬ粉碎過程の微視的記述には決定論的な運動方程式は無効である。確率過程論の援用を得て、マスター方程式をその基礎方程式とする。

マスター方程式は選択関数、分配関数の関数形を具体的に書き表わすことによって解析的に解かれる。

そのさい、粉碎生成物を特徴づける粒径サイズ、粒度特性数をものさしとしてふるい下粒度分布をスケールすれば、粒度特性数より十分小さい粒径を扱う範囲で粒度分布の関数形がベキ分布で書ける。ベキ分布で書けることはとくに新しいことがらではないが、本報ではその有効な範囲の基準を与えた。このことは粉碎生成物がふるい下粒度で分けて自己相似性を持つことを意味する。

スケール操作という簡単ではあるがきわめて重要な考え方を導入することにより、従来現象論によってそれぞれ独立に得られていた関係式の間のつながりが組織的に説明できた。

2. 粉碎過程のモデルおよびマスター方程式

マルコフ過程にしたがう系を考える。系の状態を x とし、時間に依存しない遷移確率を $w(x|x')$ と書く。 $w(x|x')$ は単位時間に状態 x' から x へ移る確率を表わす。 $W(x, t)$ を時刻 t における確率分布関数とすれば、マスター方程式は

$$(2.1) \quad \frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = \sum_{x \neq x'} w(x|x') W(x', t) - \sum_{x \neq x'} w(x'|x) W(x, t).$$

ただし、簡単のため離散的モデルを考えた（van Kampen（1981），Gardiner（1983（初版），1985（改訂版）），Riskin（1984（初版），1989（改訂版）））。

右辺第1項は状態 x' からその分布関数を知りたい状態 x に落ち込む確率の流れで、第2項は状態 x から流れ出て x とは別の状態 x' へ移る様子を表わす確率の流れである。

粉碎生成物についてマスター方程式を具体的に書き下すには、モデルに対応して（2.1）式の右辺第1項および第2項に相当する関数形をきめてやればよい。

いま粒径 x のふるい下粒度分布関数を $P(x, t)$ とすれば、時刻 t に粒径が $x, x+dx$ の間に存在する粒子数は $(\partial P(x, t)/\partial x)dx$ に比例する。したがって量 $(\partial P(x, t)/\partial x)dx$ が時刻 t と $t+\Delta t$ の間に変る割合は

$$(2.2) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} dt.$$

(2.2) 式で表わされる量はつぎの2種類の効果によって生ずると考える。

粉砕機の中ではすべての粒子が同時に粉砕されるわけではなく、ある確率で選ばれた粒子が粉砕されると考える。その単位時間あたりに選ばれる確率を選択関数とよび、 $S(x)$ と書く。 $S(x)$ は時刻 t の関数で書くのが一般的かもしれないが、その必要性が問題になった例を知らない。ここでは時間依存性は無視できるものとした。

まず、量 $(\partial P(x, t)/\partial x)dx$ の減少する割合を調べる。粒子径が x と $x+dx$ の範囲にある粒子が、時刻 t と $t+dt$ の間でさらに粉砕を受けて x とは別のより小さい粒径サイズ x' へと変っていく割合は

$$(2.3) \quad -S(x)dt \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\}$$

と書くことができる。

つぎに、 x より大きい粒径 a の粒子が粉砕されて粒径 x と $x+dx$ の間に落ち込んでくる割合を調べる。粒径 a の単粒子が粉砕のため確率 $S(a)$ で選ばれたとする。このときこの単粒子が粉砕されて生ずるふるい下粒度分布関数を $B(a, x)$ とすれば、時刻 t と $t+dt$ の間に粒径 a の粒子が選ばれ、粉砕されて x と $x+dx$ の間に見出される割合は

$$(2.4) \quad S(a)dt \left\{ \frac{\partial P(a, t)}{\partial a} da \right\} \left\{ \frac{\partial B(a, x)}{\partial x} dx \right\}$$

で表わされる。粒径 a の値は x より大きいすべての粒子径をとるから

$$(2.5) \quad \int_x^{x_m} \left\{ S(a)dt \cdot \frac{\partial P(a, t)}{\partial a} \cdot \frac{\partial B(a, x)}{\partial x} dx \right\} da$$

が求める割合である。

(2.3) 式と (2.5) 式の和が (2.2) 式となり、この関係を整理してマスター方程式

$$(2.6) \quad \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} = -S(x) \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} \\ + \int_x^{x_m} \left\{ S(a) \frac{\partial P(a, t)}{\partial a} \cdot \frac{\partial B(a, x)}{\partial x} dx \right\} da$$

を得る。

(2.6) 式は選択関数 $S(x)$ と分配関数 $B(a, x)$ の関数形を与えれば解析的に解くことができる。ここでは選択関数 $S(x)$ 、分配関数 $B(a, x)$ とともに、考えている粒子径の範囲では粒子径を変えてもその関数形が保存されると仮定する。この仮定は自然で、実験データもこれを支持している (Austin et al. (1976))。実験データから $S(x)$ は

$$(2.7) \quad S(x) = kx^\nu$$

ときめ、 $B(a, x)$ は

$$(2.8) \quad B(a, x) = \left(\frac{x}{a} \right)^\lambda$$

ととる。(2.7)、(2.8) 式のベキ ν と λ はかならずしも等しくはならないが、いま $\nu = \lambda$ としても理論の一般性は失われないとして (2.6) 式を解くと、 $P(x_m, t) \sim 1$ に注意して

$$(2.9) \quad R(x, t) = R(x, 0) \exp \{-kx^\nu t\}$$

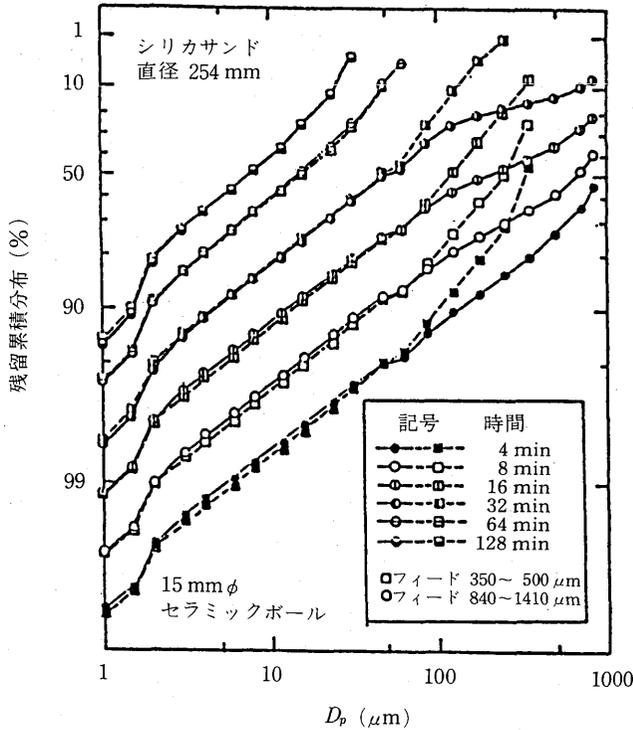


Fig. 1. ボールミル粉碎生成物の粒度分布 (フィードサイズが違う場合の比較).

を得る。ただし、 $R(x, t) = 1 - P(x, t)$ とおいた。 $R(x, t)$ はふるい上残留累積分布で、初期条件 $R(x, 0)$ は碎料の粒度分布で、これは神保 (1985) による実験データ (Fig. 1 参照。ただし、縦軸は $\log \{ \log (R^{-1}(D_p)) \}$) によりきめることができる。Fig. 1 によれば $2 \mu\text{m}$ から $60 \sim 70 \mu\text{m}$ の領域でグラフは直線で、実験データの範囲で碎料によらない。 $2 \mu\text{m}$ 以下ではこれと分布の傾きが異なる。さらに $60 \sim 70 \mu\text{m}$ より大きい領域では分布が碎料のサイズに依存している。これらから、いま直線部分に着目するなら $R(x, 0)$ は x によらない定数であることがわかるばかりか、碎料の粒径サイズに比べ粒径の小さい部分では $R(x, 0) \sim 1$ としてよいことがわかる。つまり、 $t=0$ において碎料には碎料のサイズに比べてはるかに小さいような粒子は含まれていなかったことを意味している。また、図ではサイズ $350 \sim 500 \mu\text{m}$ と $840 \sim 1410 \mu\text{m}$ の2種類の碎料についてデータがとられているが、十分な粉碎時間を経っていないと思われるいくつかのグラフでは、 $100 \mu\text{m}$ にいたって初期値依存性が消えている。したがって、このときは $R(x, 0) \sim 1$ はなく、これが碎料のサイズによることもわかる。

Fig. 1 より $R(x, 0) \sim 1$ としてよいことがわかり、Rosin-Rammler 則

$$(2.10) \quad R(x, t) = \exp \{ -kx^{\nu}t \}$$

が得られる。

3. スケーリング操作と分布の自己相似性

ふるい下粒径分布関数 $P(x, t)$ は

$$(3.1) \quad P(x, t) \equiv 1 - \exp\{-kx^\nu t\}$$

で書ける。ここで、粉碎時間 t をパラメタとして粉碎生成物の分布を調べる。 kt は与えられた時刻 $t = T$ におけるスケーリングをきめる量で、Rosin-Rammler 分布 $R(x, t)$ およびふるい下粒度分布関数 $P(x, t)$ は粉碎時間 $t = T$ で

$$(3.2) \quad kx_e^\nu T = 1$$

によってきめられる特性サイズ x_e を持つ；

$$(3.3) \quad kT = x_e^{-\nu}.$$

x_e が時間によって異なることは注意すべきである。 x_e はこのサイズより小さい粒子でふるい下のほとんどすべての粒子数が占められていることをいう特性サイズで、これを粒度特性数とする；

$$(3.4) \quad kx^\nu T = \left(\frac{x}{x_e}\right)^\nu.$$

(3.4) 式を用いて (3.1) 式は

$$P(x, T) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{x_e}\right)^\nu\right\}$$

と書き換えることができる。 $x_e/x \equiv X$ とおけば

$$P(x, T) \equiv 1 - \exp\{-X^{-\nu}\}.$$

$X^{-\nu}$ について展開し、第 1 項までをとったベキ分布

$$P(x, T) \sim X^{-\nu} \equiv P(X)$$

は任意の時刻 T をパラメタとした粒度特性数 x_e で計った粒径で書けているという意味で Generalized Gaudin-Schuhmann 則であり、ふるい下粒度分布はその時間依存性を持つ粒度特性数 x_e でスケールされた粒径 X について自己相似性 (Mandelbrot (1977, 1983), Lavenda (1985)) を持つことを教えてくれている。 X はふるい下の任意の粒子の粒径が特性サイズ x_e に比べどれほど小さいかを表わす量で、 X が大きいほど細かく粉碎された粒子であることをいう。時刻 T において x_e に比べ十分細かい粒子の数 $N(X)$ は $X^{-\nu}$ に比例し、ベキ ν はグラフの傾きから定められる。

従来の Gaudin-Schuhmann 則が不完全ではあってもじつは分布の自己相似性をいって来ていたわけで、 x_e という粒径を計るさいの基準サイズをはっきりさせて Rosin-Rammler 式の展開の基礎を与えたことで、その物理的解釈をより定量的に表わすことができた。

スケーリングという考え方にもとづいた粉碎理論、およびそれによって知れる粉体の粒度分布則についての研究は、今後ますます重要になると思われる。いくつかの conjecture を挙げてこの点に触れておこう。

でんぶん粒の分布が部分的に自己相似性を持つと思われる報告がある (井伊谷・三輪

(1982(初版), 1988(改訂版)), (1982(初版), 1989(改訂版))). 細かい粒子が触媒作用をはたし, 消化を促進するのかもしれない. つまり分布の幅の狭い粉体はこの意味で食物として適していないのではないだろうか. 粉体爆発は労働災害上の大きな問題の一つである. 防止策は脱酸素, 静電気防止および着火温度を高く, 圧力を下げるなど爆発の促進条件をはずす努力に向けられているが, 粉体の粒度分布についての議論はない. 分級により粒度分布のある幅にそろえた粉体のそれぞれの着火・爆発の様子と, 粒度分布を広くとったときの爆発ではその様子が異なるという(房村(1990)). 粒度分布の広い方が爆発の容易性は大きいとされている. これも細かい粒子が触媒として働き, 着火の広がりや伝播速度を大きくし, 爆発を起し易くしているであろう.

ここでは, 粉碎生成物の粒度分布を分布の自己相似性という観点で把えた試みを報告したが, 話の筋道をはっきりさせるためにとくに簡単なモデルと粉碎理論を用いた. そのため超微粉域で問題となる化学反応や量子効果は考えなかった. そればかりか, 微粉体が集まってかたまり, よりサイズの大きい粒子へと成長する過程(Family et al. (1986))も配慮しなかった. ひきつづく報告で紹介する. なお, 粒度分布をその自己相似性に関する観点から論じたものとして Ziff and McGrady (1985) および Sahimi and Tsotsis (1987), またもっとも新しい研究報告として Cheng and Redner (1990) を挙げておく.

参 考 文 献

- Austin, L., Shoji, K., Bhatia, V., Jindal, V., Savage, K. and Klimpel, R. (1976). Some results on the description of size reduction as a rate process in various mills, *Ind. Eng. Chem. P.D.D.*, **15**, 187-196.
- Cheng, Z. and Redner, S. (1990). Kinetics of fragmentation, *J. Phys. A*, **23**, 1233-1258.
- Family, F., Meakin, P. and Deutch, J.M. (1986). Kinetics of coagulation with fragmentation: scaling behavior and fluctuations, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 727-730.
- 房村信雄 (1990). Private communication.
- Gardiner, C.W. (1983(初版), 1985(改訂版)). *Handbook of Stochastic Methods*, Springer, Berlin.
- Gaudin, A.M. and Meloy, T.P. (1962). Model and a comminution distribution equation for repeated fracture, *Trans. AIME*, **223**, 43-50.
- 井伊谷鋼一, 三輪茂雄 (1982(初版), 1988(改訂版)). 『改訂新版 化学工学通論 I』, 朝倉書店, 東京, および引用文献.
- 井伊谷鋼一, 三輪茂雄 (1982(初版), 1989(改訂版)). 『改訂新版 化学工学通論 II』, 朝倉書店, 東京, および引用文献.
- 神保元二 (1985). 微粉体製造におけるサイズコントロール, *化学工学*, **49**, 124-130.
- Lavenda, B.H. (1985). Brownian motion, *Sci. American*, **252**, 70-85.
- Mandelbrot, B. (1977). *Fractals, Form, Chance and Dimension*, Freeman, San Francisco.
- Mandelbrot, B. (1983). *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco.
- Risken, H. (1984(初版), 1989(改訂版)). *The Fokker-Planck Equation*, Springer, Berlin.
- Sahimi, M. and Tsotsis, T.T. (1987). Dynamic scaling for the fragmentation of reactive porous media, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 888-891.
- van Kampen, N.G. (1981). *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North-Holland, Amsterdam.
- 八嶋三郎 編(1986). 粉碎と粉体物性, 『ケミカルエンジニアリングシリーズ 10』, 培風館, 東京, および引用文献.
- Ziff, R.M. and McGrady, E.D. (1985). The kinetics of cluster fragmentation and depolymerisation, *J. Phys. A*, **18**, 3027-3037.

Self-similarity Law of Distribution and Scaling Concept
in Size Reduction of Solid

Moyuru Ochiai

(Department of Electronics and Information Engineering,
North Shore College of SONY Institute)

Riko Ozao

(Institute of Earth Science, School of Education, Waseda University)

Yoshitake Yamazaki

(Faculty of Computer Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology)

Ryohei Otsuka

(School of Science and Engineering, Waseda University)

Arno Holz

(Fachrichtung Theoretische Physik, Universität des Saarlandes)

A number of attempts have been made to produce particulate materials and the results given therefrom widely applied to practical use.

Methods and analysis of size control, classification in size for ground materials and grinding processes come to be much more staged.

Based on a formulation in the theory of stochastic process, a master equation for a size distribution under sieve which describes a size reduction process, is introduced. Once functional forms of transition probabilities of the master equation are given, the solution of the master equation can be analytically obtained.

Introducing an absolute size constant and using a scaling concept, we can get a generalized Gaudin-Schuhmann equation and a Rosin-Rammler equation for ground products and show the intimate relationship between these two formulae. Furthermore, it can be known from a newly developed fractal point of view, that a generalized Gaudin-Schuhmann equation signifies a self-similarity law of a distribution in fractal theory.