

多種球充填II

山田 修司 京都産業大学
菅野 仁子 ルイジアナ州立工科大学
宮内 美樹 NTT コミュニケーション科学基礎研究所

概要

コンクリート間隙へのナノ粒子の充填を再現することを目標に、種々の形状の容器に2種類の球体を緩やかにランダム充填することを数理科学的モデルとして定式化し、その充填密度を与える数理的な近似公式を示した。それにより、充填密度を最高にする2種類のナノ粒子の組み合わせを与える近似公式を得た。その充填密度近似公式は、100万個以上の球体を充填する多数回の計算実験によって検証されている。

1 Introduction

乾燥コンクリートにあいた多数の穴を通り、鉄筋へ塩化物イオンが達することでコンクリートが劣化されることが知られている。その穴を塞ぐために、ナノ粒子を電気泳動的に詰め込む処置が行われている[V1][K1]。その場合、ナノ粒子は大小2種類のものが同時に用いられる。小さい方は塩化物イオンをブロックすることが目的であり、大きい方はナノ粒子の流れを良くすることが目的とされている。しかし、大小の2種類のナノ粒子を用いることは、球体による空間充填密度を上げるという目的にもなっていない。なぜならば、よく知られているように1種類の球体による3次元空間充填の最高密度は面心立方格子充填のそれである $\frac{\pi}{\sqrt{18}} = 0.74048$ であるにもかかわらず、2種類の球体を用いて、その大小の球の半径比を無限大にすると、原理的には $1 - (1 - \frac{\pi}{\sqrt{18}})^2 = 0.93265$ まで充填密度を高めることができるからである。それは、大きな球体に比べて小さい球体を十分小さく

くすることで、大きな球体の隙間に小さな球体が入り込むことが理由である。

しかし、ナノ粒子の充填はランダムなものであり、さらに、ナノ粒子の大きさには制限があるうえ充填するのは有限な大きさの穴である。そこで、2種類のナノ粒子をある形状の穴にランダム充填するときに、その密度を最大にするには、どのような大きさのナノ粒子を用いればよいか、という問題が生じる。実際には、ナノ粒子の小ささに制限があるため、充填容器と小ナノ粒子の半径を固定したとき、大ナノ粒子の半径をどのように定めれば、充填密度を上げることができるか、という問題となる。その解を得るためには、2種類の大きさのナノ粒子がある容器内に充填されるときの様子を、できるだけ単純な原理でモデル化し、その充填密度を与える式を導き、その最大値を考察する必要がある。

続く第2節では、ナノ粒子充填を計算機でシミュレートするために、ピットと疑似ピットを用いたモデルを提案する。これは、ナノ粒子が充填される様子をできるだけ忠実に再現するとともに、計算速度においても優れているモデルである。第3節では、容器表面排除効果を導入し、単一種球を容器内に充填するときの充填密度の近似値を与える公式を示す。これは、容器の表面-体積比率と充填球半径とのみに依存した単純な公式であるが、あらゆる形状の容器と充填球半径において、かなり良い近似を与える。第4節では、大小2種類の球を容器内に充填するときの充填密度の近似値公式を示した。それを用いて、ナノ粒子充填で要請があった、小球の半径を固定したときに充填密度が最大となる大球の半径の公式も示す。第5節で

は、いくつかの計算実験の結果を示し、充填密度近似公式の適応度を検証する。

2 ナノ粒子充填モデル

ナノ粒子を充填するときに、それはもちろんランダムな充填となる。銅球を用いた実験により、ランダム稠密充填 (RCP) の密度は約 0.64 であることが知られている [S]。それは、振動を与えて銅球が重力により沈み込むことで得られる充填の密度である。重力という全体として方向性を持った力の作用が要因であるため、その力の方向、すなわち高度の低い方から順に充填される。このような方向性を持った充填は、そうでないものと比較して、隙間の少ない、密な充填となる。

それに比較して、ナノ粒子を充填する場合、ナノ粒子の結合には、重力よりもファンデルワールス力やクーロン力などの寄与が大きく、それは重力のように全体としての方向性を持ったものではない。その結果、充填は下の方からだけではなく、横方向からも、時には上の方向からも行われるため、それらの異なる方向からの充填がぶつかり合うところでは、間隙が大きくなり、全体としての充填密度は比較的低いものとなる。このような、ナノ粒子の充填をできる限り忠実に再現する計算機実験を行うため、次のような充填原理をたててモデル化した。ここで、充填球の半径を r としている。

- 容器および既に充填されている球と、内部では交わりを持たず、表面上の 3 点で接している位置にある半径 r の球の中心を、それら 3 点で支持されたピットと呼ぶ。
- 容器表面から r だけ離れた容器内の点を、一様な分布密度に従いランダムに選択し、それを疑似ピットと呼ぶ。
- 充填球は、ピットおよび疑似ピットの中からランダムに選択された位置に置かれる。

ピットは、容器表面やそれまでに充填された球などの、既にある物体の表面の 3 点に、次に充填

されようとしている球が接して安定したときの、その球の中心の位置である。これまでに行われたランダム球充填の数ある計算機実験は、このピットの位置（選択法は種々考えられる）に充填球を置くことでなされているものが多い [Y][V2]。

確かに、容器表面および充填球表面が完全に滑らかで、容器表面と充填球との間に特別な引力が働かないのであれば、新しく充填される球は、既に充填された球および容器表面の 3 個のものに接する位置（ピット）で安定すると考えるのが妥当である。しかし、実際の容器とナノ粒子の場合には、容器壁面と粒子との分子間力あるいはクーロン力あるいは表面の凹凸などの理由により、容器表面上の 1 点だけに接する位置にも充填球が置かれると考えられる。当研究での計算実験では、その現象を再現するため、容器表面にある密度で一様に分布した疑似ピットも、ピットとして選択される対象としている。疑似ピットの分布密度は、容器表面上で、充填球表面積あたりの疑似ピットの個数 ρ で表され、ナノ粒子が容器表面に引きつけられる強さを表すパラメタとなる。計算機実験の際には、容器表面の充填球表面積あたり 1 個の分布密度、すなわち $\rho = 1$ とした。例えば、充填球の半径が 1 の場合、容器表面の半径 2 の円周内に約 1 個の疑似ピットがあることになる。もしも疑似ピットがなければ、方形の容器の場合、8 方向の角にある 8 個のピットから充填が始まることになり、ランダム性が失われるが、疑似ピットを用いることで、容器表面に粒子がランダムに張り付くことから充填が始まる。

また、2 種類の球を充填する場合には、大小の球の間にも引力が働くと仮定して、充填済みの大球の表面にも、小球を置くための疑似ピットを容器壁面と同じ密度で分布させている。これは、大球の半径 r_2 と小球の半径 r_1 との関係が $r_1 < (\frac{2}{\sqrt{3}} - 1)r_2$ であるときには小球を置くためのピットで大球 3 個で支持されるものが決して生じない、という現象を回避して自然なナノ粒子充填を再現するために必要な技術的な要請でもある。なぜならば、大球表面の疑似ピットを使用しない場合には、 $r_1 < (\frac{2}{\sqrt{3}} - 1)r_2$ であるか否かで、充填の様子が極端に変化し、充填密度を単一の近似式で表すことが困難となるか

らである。

3 単一種球による充填

容器内をランダム充填する場合、充填球半径と比較して容器表面から十分に遠い部分では、容器形状に依存しない、ある様な密度で充填されている、という仮定は妥当なものであろう。この密度を**中心部充填密度**と呼び、 D_c で表すことにする。計算実験によると、その数値は $D_c = 0.543 (\pm 0.001)$ である (± 0.001 は、行ったすべての計算実験の実測値がその範囲に入ることを意味する)。

しかし、容器表面では、表面の内側に球体がいなければならないという束縛と、表面に接する充填球が多いという状況から、充填密度が中心部とは異なったものとなる。容器表面からの距離 x における充填密度 $f(x)$ を、計算実験のデータから求めると、次のようなグラフとなる。曲線が充填密度 $f(x)$ であり、ドットを先端とするヒストグラムは充填球中心の分布である。水平な直線は中心部充填密度 D_c であるが、その左端が欠けているのは、境界面排除効果を表している。

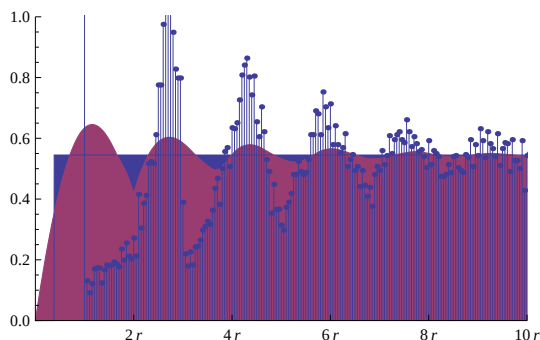


図 1: 容器表面からの距離に対する充填密度
(r は充填球半径)

充填密度は容器表面近傍では振動し、容器表面から離れるに従い中心部充填密度 D_c に収束している。この充填密度分布 $f(x)$ の積分値は中心部充填密度の積分値をやや下回り、その差の積分値を D_c で割った値 $\frac{1}{D_c} \int_0^\infty (D_c - f(x)) dx$ が境界面における充填球の排除効果である。この値は充填

球の半径に比例し、その比例係数

$$\epsilon = \frac{1}{r D_c} \int_0^\infty (D_c - f(x)) dx \quad (1)$$

を**境界面排除効果係数** (boundary evacuation coefficient) と呼ぶ。 ϵ の値は、計算実験によると、疑似ピット分布密度 ρ に依存して変動する (ρ の増加に伴い増加する) が、容器形状にはあまり依存しない。 $\rho = 1$ の場合、その数値は約 $\epsilon = 0.387 (\pm 0.01)$ である。

そこで、容量 V 、表面積 S の容器に半径 r の球を充填するとき、容器表面から距離 ϵr の範囲に境界面排除効果が及び、その部分を排除した残りの容器部分が均一な充填密度 D_c で充填されていると考えれば、全体の充填密度の近似が得られる。さらに、容器表面から距離 ϵr の範囲の容積を $\epsilon r S$ と近似することで、容器全体における充填密度 D の次のような近似式が得られる。

$$D = \frac{(V - \epsilon r S) D_c}{V} = (1 - \epsilon r S / V) D_c \quad (2)$$

この式にある、容器の表面-体積比率 (surface-volume ratio) S/V はスケーリングも含めた図形の形状を表す最も単純なパラメータの一つであり、同一体積ならば表面が滑らかで球形に近いほど、また、相似形ならば体積が大きいほど、表面-体積比率は小さな値となる。たとえば、半径 r の球の場合 $S/V = \frac{3}{r}$ であり、1 辺の長さが a の立方体の場合 $S/V = \frac{6}{a}$ である。

4 2 種球による充填

この節では、容器内に大きさの異なる 2 種類の球を充填することを考察する。ただし、2 種類の球を平行して同時に充填 (すなわち、ある比率で交互に充填) する同期充填方式ではなく、大きい球を始めに充填しておき、その間隙に小さな球を充填する、という逐次充填方式をとる。ナノ粒子を充填するという目的からすると、同期充填方式で行うべきであるが、数理モデルの定式化が複雑なものになること、その充填密度の理論的な評価式を得るのが困難なこと、などの理由により逐次充填方式を用いた。

大小2種類の充填球の半径を $r_1 < r_2$ とし、充填する容器体積を V 、容器表面積を S とする。まず、半径 r_2 の大球を先に充填する。前節で述べた充填密度近似公式 (2) を適用すると、その充填密度 D_2 は

$$D_2 = (1 - \epsilon r_2 S/V) D_c \quad (3)$$

であるから、充填された球の総体積は $(V - \epsilon r_2 S) D_c$ で近似される。半径 r_2 の球の表面-体積比率は $\frac{3}{r_2}$ であるので、充填された球の総表面積は $\frac{3}{r_2}(V - \epsilon r_2 S) D_c$ となる。次に、半径 r_1 の小球を充填するのであるが、充填する場所は、既に充填された大球の間隙であり、その間隙の体積は $V - (V - \epsilon r_2 S) D_c$ 、表面積は $S + \frac{3}{r_2}(V - \epsilon r_2 S) D_c$ である。この間隙を新しい容器と考え、ふたたび充填密度近似公式 (2) を適用すると、半径 r_1 の球の総充填体積は $D_c(V - (V - \epsilon r_2 S) D_c - \epsilon r_1(S + \frac{3}{r_2}(V - \epsilon r_2 S) D_c))$ となり、容器全体積 V に対するその充填密度は

$$D_1 = D_c(1 - D_c - 3\epsilon D_c \frac{r_1}{r_2} + (D_c r_2 - (1 - 3\epsilon D_c) r_1) \epsilon S/V) \quad (4)$$

で近似される。よって、2種類を合わせた全充填球体積の容器全体積に対する全充填密度 $D_{1,2}$ は

$$D_{1,2} = D_c(2 - D_c - 3\epsilon D_c \frac{r_1}{r_2} + ((D_c - 1)r_2 - (1 - 3\epsilon D_c) r_1) \epsilon S/V) \quad (5)$$

で近似される。

ここで、充填密度を最大にするナノ粒子の大きさの問題に答えるため、小球の半径 r_1 を固定して、大球の半径 r_2 を変化させたときの全充填密度の変化を見てみると、簡単な計算により、 $D_{1,2}$ は

$$r_2^{(\max)} = \sqrt{\frac{3D_c r_1}{(1 - D_c)S/V}} \quad (6)$$

のとき、最大値

$$D_{1,2}^{(\max)} = D_c(2 - D_c - \epsilon(1 - 3\epsilon D_c) r_1 - 2\epsilon \sqrt{3(1 - D_c) r_1 S/V}) \quad (7)$$

をとることがわかる。

5 計算実験

2種球充填の計算実験は、様々なサイズの直方体容器と球体容器とについて行った。その中から $2 \times 2 \times 2$ の立方体容器、半径1の球体容器、 $2 \times (2 \times 4)/2$ のプリズム形容器、上下に凹みのある半径1の球形容器に充填した結果を述べる。いずれも、小球の半径を $r_1 = 0.01$ と固定し、大球の半径を変化させたときの $D_1, D_2, D_{1,2}$ の値（実線）と計算実験による実測値（ドット）とをプロットしている。縦線は、 $D_{1,2}$ の近似公式の値が最大値をとるときの大球の半径 $r_2^{(\max)}$ を表している。

r_2 が大きくなり容器直径の数分の一くらいの大きさになると、1個の充填球の配置が変わるだけで充填密度が大きく変化するため、実測値のばらつきが大きくなるが、それでも近似公式の値は、実測値を良く近似していると言える。実際、いずれの実験においても、大小球の合計充填密度の近似公式 $D_{1,2}$ の値と、計算実験による実測値との誤差の標準偏差 σ は、実験した r_2 の全範囲においては $\sigma < 0.014$ であるが、 $D_{1,2}$ が最大となる $r_2^{(\max)}$ の近傍においては、 $\sigma < 0.0045$ である。

6 Conclusion

コンクリートの間隙はセメントに含まれる水分が原因となって生成され、それは、複雑に絡み合った毛細管の形状をしている。その間隙を管の直径で分類したとき、どのくらいの体積を占めているかを表したものが、図6のグラフである。これは、水銀を高圧浸透させることで計測されている。

半径 r で、長さが r に比較して十分に長い円筒形容器の場合、表面-体積比率は $S/V = 2/r$ となるが、コンクリート間隙の場合、それが完全な円筒形であることは考えられないので、表面-体積比率はそれよりも大きなものと考えられる。特に、大きな直径をもつ間隙の場合、その表面にはかなりの凸凹がある（図7）。

そこで、断面半径が r のコンクリート間隙の表面-体積比率を、かなり単純化してはいるが、 $S/V = 10/r$ と仮定する。この仮定の下で、半径が r_1, r_2 のナノ粒子を断面直径の分布が図6の

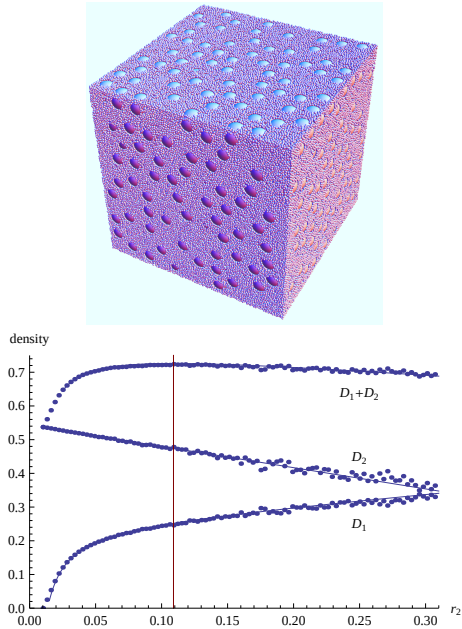


図 2: 立方体容器 ($2 \times 2 \times 2$, $S/V = 3$, $r_1 = 0.01$)

$$D_{1,2} = 0.7888 - \frac{0.003423}{r_2} - 0.2881r_2,$$

$$r_2^{(\max)} = 0.099, \quad D_{1,2}^{(\max)} = 0.7194$$

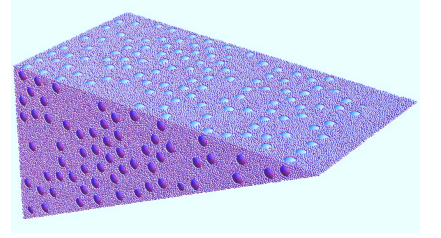


図 4: プリズム容器 ($2 \times (2 \times 4)/2$, $S/V = 3.62$, $r_1 = 0.01$)

$$D_{1,2} = 0.7883 - \frac{0.003423}{r_2} - 0.3475r_2,$$

$$r_2^{(\max)} = 0.109, \quad D_{1,2}^{(\max)} = 0.7191$$

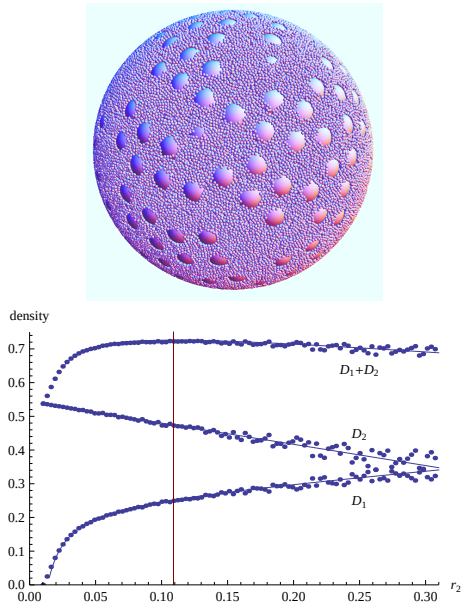


図 3: 球形容器 (半径 1, $S/V = 3$, $r_1 = 0.01$)

$$D_{1,2} = 0.7888 - \frac{0.003423}{r_2} - 0.2881r_2,$$

$$r_2^{(\max)} = 0.099, \quad D_{1,2}^{(\max)} = 0.7194$$

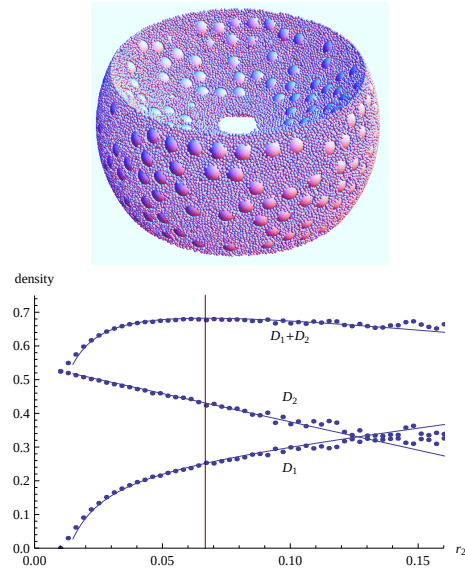


図 5: 凹球形容器 (半径 1, $S/V = 8$, $r_1 = 0.01$)

$$D_{1,2} = 0.7849 - \frac{0.003423}{r_2} - 0.7683r_2,$$

$$r_2^{(\max)} = 0.068, \quad D_{1,2}^{(\max)} = 0.6824$$

グラフであるような毛細管状の間に充填したときの充填密度に近似公式を適用すると、 $D_{1,2} = 0.791 - 4.06r_1 - 0.342\frac{r_1}{r_2} - 5.02r_2$ となる。実際に使用されているナノ粒子サイズの組である $r_1 = 0.001$, $r_2 = 0.01$ の場合は $D_{1,2} = 0.703$ である。また、 $r_1 = 0.001$ を固定すると、 $r_2 = 0.00826$ のとき $D_{1,2}$ は最大値 0.704 をとる。したがって、実際に使用されているナノ粒子ペアは、充填密度については最適に近いと言える。

容器形状を S/V というただ一つのパラメータで表して、しかも、容器表面から距離が ϵr である範囲の体積を $\epsilon r S$ と簡単に一次近似して得られた充填密度近似公式であるが、不思議なほどに良い近似を与えている。容器表面の平均曲率やガウス曲率などを考慮した、より高次の近似式も考えられるが、式が複雑になる割には良い近似を与えない。原理的には、容器表面から充填球半径以内の距離にある部分を除いた容器中心部に充填球の中心はあるのであるから、その中心部分の形状に注目するのが良さそうであるが、その考察からは実験結果に合致するような近似式は得られていない。

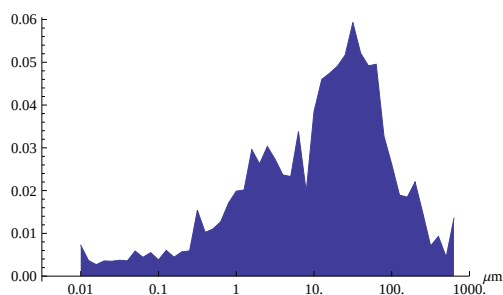


図 6: コンクリート間隙（毛細管）の直径の分布（出典 [K2]）

7 References

[K1] Kanno J., Richardson N., Phillips J., Kupwade-Patil K., Mainardi D.S. and Cardenas H.E., "Modeling and Simulation of Electromutagenic Processes for Multiscale Modification of Concrete" Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics, 7(2): 69-74, (2009).

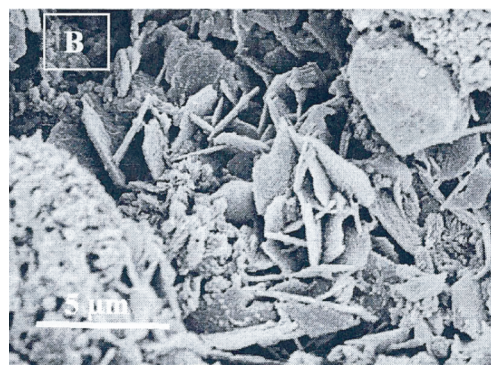


図 7: コンクリート間隙の顕微鏡写真（出典 [K2]）

[K2] Kupwade-Patil, K., "Chloride and sulfate based corrosion mitigation in reinforced concrete via electrokinetic nanoparticle treatment", Dissertation (May 2010).

[S] SCOTT, G. D., KILGOUR, D. M., "The density of random close packing of spheres", J. Phys. D: Appl. Phys. 2 863. (1969).

[V1] Venkateshaiah, H., Kanno, J., Richardson, N., Phillips, J., Kupwade-Patil, K., Cardenas, H.E. and Mainardi, D.S., "Dynamics of Solvated Chloride Inhibition by Nanoparticle Treated Concrete", American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Fall National Meeting, Philadelphia, PN, (November, 2008).

[V2] VISSCHER, W. M., BOLSTERLI, M., "Random Packing of Equal and Unequal Spheres in Two and Three Dimensions", Nature 239, 504 - 507, (27 October 1972).

[Y] Shi, Y., Zhang, Y., "Simulation of random packing of spherical particles with different size distributions" Applied Physics A: Materials Science & Processing, Volume 92, Number 3, 621-626 (2008).