

令和元年6月17日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06826

研究課題名(和文) 微小粒子添加法における微小粒子の被覆状態が主粒子の流動性改善効果に及ぼす影響

研究課題名(英文) Effects of particle surface coverage states on improving particle flowability in a smaller particle admixing system

研究代表者

吉田 幹生 (Yoshida, Mikio)

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：60444650

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：微小粒子添加による流動性改善メカニズムの詳細を検討しやすくするため、添加粒子の被覆状態を積極的に変化させた試料に対して被覆状態の定量的評価と圧密流動性試験を行い、微小粒子の被覆状態が主粒子の流動性改善効果に及ぼす影響を検討した。その結果、試料混合時の押し付け力の増加に伴い流動性改善効果の増加が確かめられた。また、試料の電子顕微鏡(SEM)画像より算出した微小粒子の被覆面積、被覆径の値から流動性改善効果が高い場合の被覆構造を議論したところ、主粒子間で微小粒子凝集体が1点で接触する被覆構造であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ほとんどの工業プロセスには「粒子プロセス」が存在するため、「粒子を高度にハンドリングする技術」は極めて重要である。しかし、粒子は粒子径が小さくなるほど比表面積の増加により反応性や溶解性の向上の点で有用であるが、その反面、付着力が重力を上回るため流動性が悪化し、ハンドリングが困難となる。したがって、粒子径を小さく保ったまま流動性を改善する手法の確立は極めて重要である。流動性を改善する手法の1つに本微小粒子添加法があり、本研究によりその改善メカニズム解明に繋がる重要な知見が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We prepared for samples with different particle surface coverage states by changing mixing procedures in a smaller particle admixing system. For these samples, we conducted qualitative evaluations for particle surface coverage states and compressive particle flowability tests. From these results, we investigated effects of the particle surface coverage states on improving particle flowability. As a result, we obtained a larger improving flowability for the samples which were mixed with a high compressed force. Furthermore we discussed a surface coverage structure with the larger improving flowability using surface coverage ratios and coverage diameters obtained from SEM images analysis. As a result, the surface coverage structure, which is a single-point contact of agglomerated the admixed particle between the main particles, would lead to a larger improving flowability.

研究分野：粉体工学，化学工学

キーワード：粒子流動性改善 微小粒子添加 混合条件 表面被覆状態 SEM 画像解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般に物質は気体、液体、固体の3態を有するが、常温常圧下では無機物質の約75%、有機物質の約60%が固体である。製品が作られる工業プロセスでは物質の反応、混合、輸送を連続的に行うことが不可欠であるが、通常、固体は流動性を有しない。しかし、仮に固体を粉砕して「粒子」状態にすると、流動性が発現するため、「粒子」はほとんどの工業プロセスで用いられている。特に粒子は粒子径が小さくなると、その比表面積が増加するため、反応性・溶解性が著しく増加する。よって、近年では、工業プロセスで利用される粒子径は小さくなる傾向にあるが、その反面、粒子径が小さくなると付着力が重力よりも支配的となるため、付着性が高くなり、流動性が悪化する。したがって、粒子径を小さく保ったまま流動性を改善できれば、従来できなかった粒子ハンドリングが可能となり、製品性能の向上が期待できる。

2. 研究の目的

粒子径を小さく保ったまま流動性を改善する手法の1つに微小粒子添加法がある。これは流動性が悪い対象粒子(主粒子)に対して、さらに流動性が悪い微小粒子を添加すると、主粒子の流動性が改善するという手法である。これまで本手法の報告は多々あるが、流動性が最も改善する微小粒子の添加条件(粒子径、付着力(=材質)、量など)は報告によって大きく異なるだけでなく、添加条件によっては流動性が悪化する場合もあり、本改善メカニズムの詳細は不明である。この理由の1つとして、これらの報告のほとんどにおいては、粒子間の見掛け摩擦力に大きく影響を及ぼすと考えられる添加粒子の被覆状態の評価が、均一・不均一程度の定性的な評価に留まっていることが挙げられる。そこで、本研究では混合時の押し付け強度、せん断強度を系統的に変化させることにより、主粒子に表面に対する微小粒子の被覆状態を積極的に変化させた試料を準備し、それらの被覆状態の電子顕微鏡(SEM)画像を解析することにより被覆状態を定量的に評価し、それらが流動性改善効果に及ぼす影響を検討した。

3. 研究の方法

本実験では主粒子、添加粒子はそれぞれ粒子径400、8nmのシリカを用いた。主粒子に対して、添加割合 R_m が0~6.5 mass%となるように添加し、手で乳鉢により5分間予備攪拌した。その後、自動乳鉢により5.5、7.8、11.0、17.5 Nの押し付け力、40、80、120 rpmの乳棒回転速度で、5分間混合した。比較のため、内径10mmの容器に混合用試料を投入し、ボルテックスミキサーで10分間攪拌した試料も準備した。次に、これらの混合操作で得られた試料を内径8.8mmの円筒容器に投入し、0.19 MPaで圧密充填を行った。圧密後の層高さから各添加割合における主粒子充填率 ϕ_{MP} を算出した。また充填率改善効果(圧縮流動性改善効果)を評価しやすくするため、 $R_m=0$ (未添加、ボルテックスミキサー)で攪拌した場合の充填率($\phi_{MP0}=40.9\%$)を用いて次式で示す充填率改善量 $\Delta\phi$ を算出した。

$$\Delta\phi = \phi_{MP} - \phi_{MP0}$$

$\Delta\phi$ が大きくなるほど充填率改善効果が大きいと見える。また、混合条件によって被覆状態が変化すると考え、各条件のSEM画像に対して画像解析ソフトを用いて被覆径 D_c (マーチン径)、被覆面積率 R_c を算出した。なお、 D_c は80個以上、 R_c は20個以上のデータを用いて、平均値を算出した。

4. 研究成果

図1(a)に手動攪拌後に自動乳鉢(AM)での乳棒の押し付け力を変化させて混合した場合(120 rpm)、ならびに、ボルテックスミキサー(TM)で混合した場合の微小粒子添加割合 R_m に対する充填率改善量 $\Delta\phi$ を示す。結果より、混合方法によって $\Delta\phi$ の結果が大きく異なることがわかる。よって、微小粒子添加法では、混合の方法・条件等の選定が非常に重要であることが示された。また、 $\Delta\phi$ の最大値に着目すると、 $VM < AM\ 5.5\ N \approx AM\ 7.8\ N < AM\ 11.0\ N < AM\ 17.5\ N$ の順序となっており、押し付け力が大きいほど充填率向上効果が大きいと考えられる。図1(b)に自動乳鉢で乳棒の回転速度を変化させた場合(押し付け力11.0 N)の R_m に対する $\Delta\phi$ を示す。この際も、 $\Delta\phi$ の最大値に着目すると、回転速度によらずほぼ一定であることがわかる。このように混合条件によって $\Delta\phi$ の最大値への影響が異なったのは、本試料の場合は押し付け力の方が微小粒子の被覆状態を大きく変動させやすかったためだと考えられる。

図2に自動乳鉢の各押し付け力で $\Delta\phi$ がほぼ最大を示した $R_m=2.0\ mass\%$ の条件の試料のSEM画像を示す。結果より、添加割合 R_m が同じにもかかわらず、特に押し付け力を変化させた(a)~(d)については、明らかに画像からも被覆径、被覆率が異なることがわかる。このように被覆状態が異なる原因を判断しやすくするため、微小粒子のみを押し付け力11.0 N(80 rpm)で攪拌したのち、主粒子と押し付け力11.0 N、5.5 N(120 rpm)で混合した試料を作製し、充填率改善量を比較した。なお、ここで微小粒子のみを攪拌した際に、80 rpmとしたのは、120 rpmだと攪拌によって明らかに試料が飛散し、主粒子と混合する添加割合 R_m に変動が生じると考えたためである。図3にその比較結果を示す。また、図中に、図1で示した11.0 N、120 rpmで混合した結果(微小粒子の事前攪拌無し)を合わせて示す。結果より、微小粒子のみを事前攪拌すると、主粒子との混合時の押し付け力によらず $\Delta\phi$ の最大値がほぼ同じであることがわかる。よって、押し付け力は主粒子と微小粒子の被覆時よりも、微小粒子の初期状態に影響を及ぼしており、

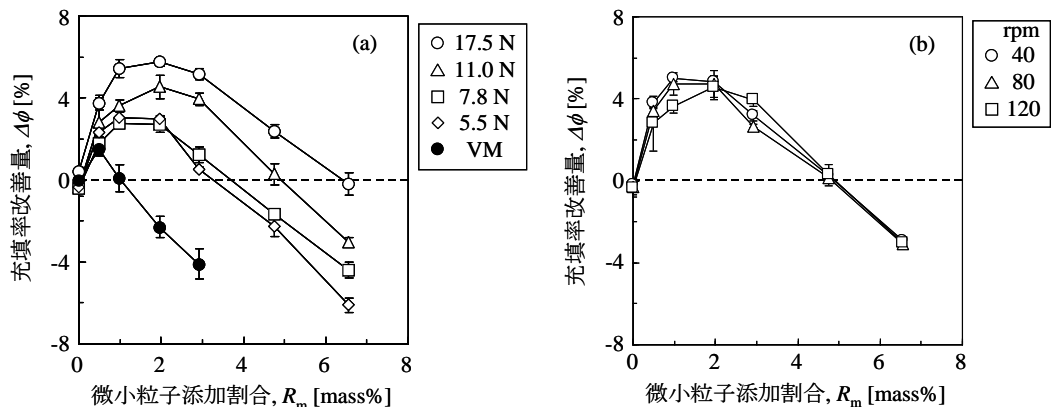


図1 種々の混合時の押し付け強さとせん断強さにおける微小粒子添加割合に対する充填率改善量 ((a): せん断強度 120rpm, (b): 押し付け強度11.0 N)

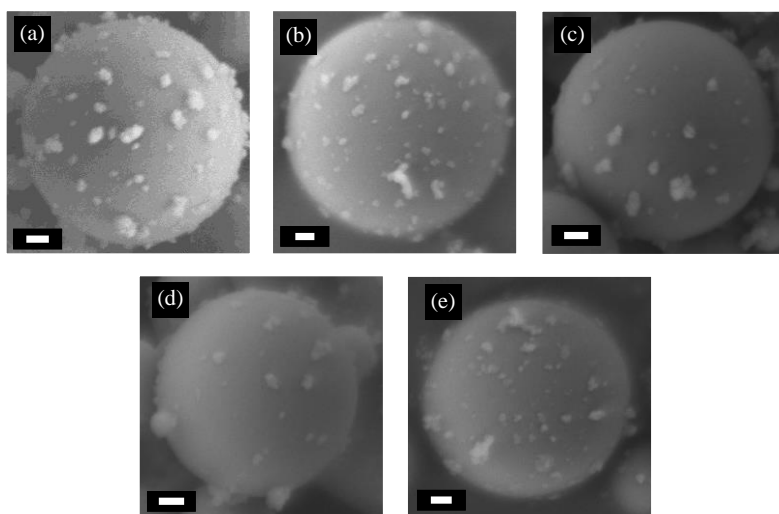


図2 各混合条件試料のSEM写真
((a): 17.5 N, (b): 11.0 N, (c): 7.8 N, (d): 5.5 N ((a)-(d): 120 rpm), (e): 11.0 N, 40 rpm)
(スケールバー 100nm)(2.0 mass%)

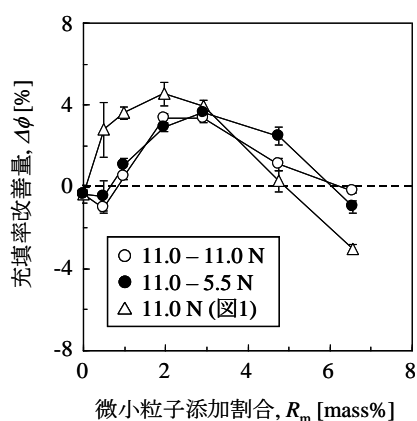


図3 2段階混合時の微小粒子添加割合に対する充填率改善量

それにより被覆状態が変化するためだと考えられる。一方、これらを微小粒子の事前攪拌無しの結果と比較すると、事前攪拌の場合は $\Delta\phi$ が最大を示す R_m が共に大きい側へシフトしていることが確認できる。これは、事前攪拌により微小粒子が乳鉢壁に付着しやすくなり主粒子に付着しにくくなった可能性、あるいは、微小粒子の凝集体が密になるなどにより被覆可能な面積が減少した可能性などが考えられる。

図4にSEMの画像解析より算出された被覆径 D_c 、被覆面積率 R_c に対する充填率改善量 $\Delta\phi$ を示す。ここでは、各押し付け力で $\Delta\phi$ がほぼ最大を示した $R_m=2.0$ mass% の条件の結果のみを示す。

まず、被覆径 D_c に対する $\Delta\phi$ の結果(図 4(a))に着目すると、両者には明確な相関が無いことが確認できる。次に、図 4(b)に示した被覆率 R_c に対する $\Delta\phi$ の結果を確認すると、 R_c の増加に伴い $\Delta\phi$ が大きくなるのがわかる。しかし、本微小粒子添加による流動性改善効果は、粒子の接触状態が重要であるため、単に被覆率だけで改善効果が決定されているのではないことが予想される。そこで、 D_c 、 R_c の被覆状態の数値を用いて、粒子の接触状態を定量的に議論する。そのために、以下の2つのギャップ距離 G_1 (主粒子が直接接触しうる臨界ギャップ距離)と G_2 (被覆径 D_c の添加粒子凝集体の主粒子表面での平均ギャップ距離(ただし、被覆率 R_c で被覆径 D_c の凝集体が三角格子状に等間隔に被覆と仮定))を計算し、主粒子間の微小粒子平均接触点数 N_{AP} を算出した。 G_1 、 G_2 、 N_{AP} の算出式の詳細は下記に示す。

$$G_1 = D_c \left(\sqrt{2 \left(\frac{D_{MP}}{D_c} \right) + 1} - 1 \right)$$

$$G_2 = D_c \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{100}{R_c} \right)} - 1 \right)$$

$$N_{AP} = \frac{G_1}{G_2 + D_c}$$

N	rpm	N	rpm
○ 17.5	120	● 11.0-	120
△ 11.0		● 11.0	
□ 7.8		▲ 11.0-	
◇ 5.5		● 5.5	
× 11.0	40		

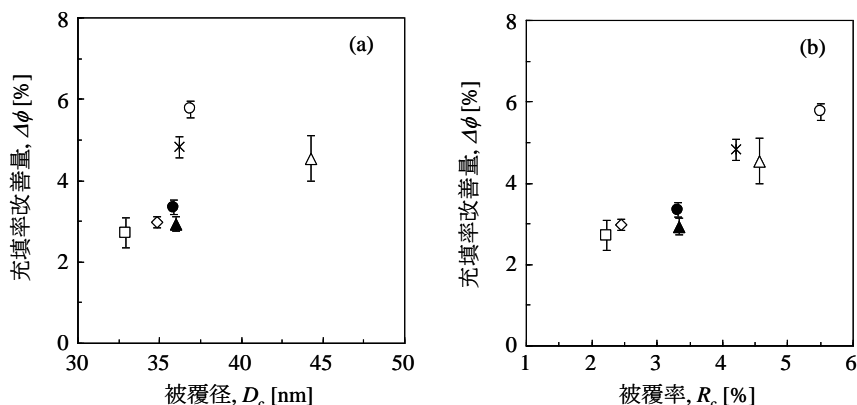


図4 SEM写真の画像解析により得られた被覆率と被覆径に対する充填率改善量(2.0 mass%)

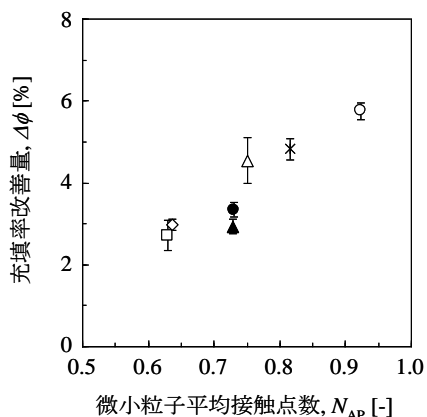


図5 微小粒子平均接触点数に対する充填率改善量(2.0 mass%)(図中のキーは図4と同一)

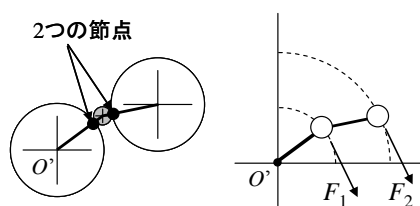


図6 剛体棒連結モデルによる流動性改善効果の概要図

図5に微小粒子平均接触点数 N_{AP} に対する充填率改善量 $\Delta\phi$ を示す。ここでは、各押し付け力で $\Delta\phi$ がほぼ最大を示した $R_m=2.0$ mass% の条件の結果のみを示す。結果より、 N_{AP} の増加に伴い、 $\Delta\phi$ も増加することが確認できる。また、 $\Delta\phi$ が最大を示すような本 R_m の条件でも N_{AP} の値はわずか1個程度であり、この値が1に近づくほど $\Delta\phi$ が増加することが確認できる。この理由は次のように考えられる。図6に主粒子間に微小粒子凝集体が1個挟まった際の概要図とモデル図を示す。この時、図中に示したように、主粒子と微小粒子の接触点で2つの節点と見なせる点が生じ、これにより右図のような剛体棒連結モデルで粒子は運動すると考えられる。剛体棒連結モデルでは、ヌンチャクのように運動の自由度が増加することにより、流動性改善効果を発現しやすくなったのではないかと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計1件）

1. 辻本大輔, 下坂厚子, 吉田幹生, 白川善幸, 混合時の押し付け強度と回転速度が微小粒子添加法の充填率向上効果に及ぼす影響, 化学工学会 第50回秋季大会, 2018年9月18日~20日, 鹿児島(鹿児島大学)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。