15120

微小粒子添加法による排出流動性向上効果の機構解析

An Investigation of Mechanisms of Improving Discharge Particle Flowability in a Smaller Particle Admixing System

研究代表者 Research leader: 吉田 幹生 Mikio YOSHIDA

同志社大学理工学部 准教授

Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Associate Professor

E-mail: miyoshid@mail.doshisha.ac.jp

抄 録

粒子流動性を向上させる手法の1つに微小粒子添加法がある。しかし、流動性向上メカニズムは十分に明らかになっていない。本研究では、そのメカニズムを検討するため、振動排出時の流動性に着目し、添加粒子による主粒子表面粗さが流動性向上効果に及ぼす影響を検討した。主粒子には41.4, 60.8 μm 、添加粒子には8, 104 nmの試料を用いた。主粒子と添加粒子を所定の割合で混合した試料の排出流量を測定し、主粒子のみの場合と比較した。また各混合試料の被覆状態を異なる角度からSEMにより撮影し、画像解析ソフトにより3次元の粗さ情報を取得した。検討の結果、振動排出時の流動性向上効果は、圧密充填時の場合とは異なる傾向が確かめられた。また、振動排出流動性が最大となる被覆状態を検討したところ、RMS値が約0.1 μm 、凹凸の周期が約3.2 μm であることが示された。

ABSTRACT

Particle flowability can be improved by admixing particles smaller than the main particles. However, the mechanism by which this technique improves flowability has not yet fully understood. In the present study, we focused on vibrating discharge particle flowability as one of the type of flowabilities, and we investigated the effects of the main particle roughness created by adhesions of admixed particles on improving the flowability. The main and admixed particles were 41.4, 60.8 μm and 8, 104 nm in diameters, respectively. The main and admixed particles were mixed for various mass ratios, and discharge particle flow rates for the mixed particles were measured. We captured SEM images from 2 different directions and obtained 3-dimensional surface roughnesses by an image analysis software. We calculated RMS roughness values and conducted Fourier Transform analysis for the obtained 3-dimensional surface roughness. As a result, the improving trends of vibrating discharge particle flowability differed from those of compression particle flowability. Furthermore, the main particle roughness conditions showing the most improvement were as follows. RMS roughness value were around 0.1 μm and roughness wavelength were around 3.2 μm .

研究背景と目的

粉体は粒子径が小さいほど、大きな比表面積を持つため、反応性や溶解性が高くなる。一方で、粒子の付着性も増加するため、流動性の悪化を招き、しばしば製造プロセス中でのトラブルを引き起こす。よって、粒子径が小さな粉体の流動性を向上させる手法の開発は重要である。

粉体の流動性を向上させる手法の1つに微小粒子添加法 (Zimmermann I. et al., 2004; Jonat S. et al., 2004; Chen Y.H. et al., 2010) がある。本手法は、目的となる粒子 (主粒子) に対し、さらに微小な粒子を添加することで主粒子の表面に粗さなどを形成し、流動性を向上させる手法である。しかし、本手法における詳細なメカニズムは不明であり、流動性の制御ができるまでに至っていない。具体的には、流動性が向上する主な理由として、1) スペーサー効果 (添加粒子が主粒子間に存在することにより主粒子間の付着力が減少)、2) ベアリング効果 (添加粒子が主粒子間の表面で回転することによる主粒子間の摩擦力の減少) などが提案されているが、両者だけでは流動性の変化が説明できない部分も多く、追加のメカニズムが存在するのではないかと考えられる。

一般に粉体の流動には、重力流動、機械的強制流動、振動流動、圧密流動 (Miwa S., 1981) がある。これまで、我々の研究グループでは、圧密流動の操作の1つである圧密充填操作に着目し、できるだけメカニズムを検討しやすいシンプルな試料系を用いて追加メカニズムの検討を行ってきた (Yoshida M. et al., 2013, 2015, 2016, 2017)。その結果、添加粒子が主粒子の間に存在することによって、力学モデルが剛体棒連結モデルに変化し、主粒子運動の自由度の増加による流動性向上メカニズムを提案してきた。しかし、圧密流動は時間変化に伴い粒子間距離が狭まる挙動であるのに対して、一般に重力流動、振動流動などは粒子間距離が広がる挙動であることが多いため、同じメカニズムが成

立するかどうかは不明である。そこで、次のステップとして、粒子間が広がる挙動の1つである振動排出流動に着目し、同様にシンプルな試料系を用いて、流動性向上の追加メカニズムの検討を試みる。

その追加メカニズムを検討するには、添加粒子の主粒子表面への被覆に基づく3次元被覆構造情報がキーであると考えられる。なぜなら、本向上効果は、主粒子同士の接触状態が変化することで生じると考えられるためである。しかし、これまでの本方法の多くの報告はその被覆状態が均一あるいは不均一程度の定性的評価に留まっている場合が多く、主粒子表面粗さが流動性向上効果に及ぼす影響が十分に検討されていないと考えられる。そこで、本研究では、様々な条件で添加した主粒子表面を2箇所の異なる位置からSEM画像を撮影することにより、3次元SEM画像を構築し、主粒子の3次元被覆構造情報を取得した。合わせて、それらの試料に対して、振動排出流動実験を行い、被覆構造情報から得られた定量的な主粒子表面粗さが振動排出時の流動性向上効果に及ぼす影響を検討した。

研究方法

1. 試料と混合割合

主粒子はガラスビーズ (粒子径 41.4, 60.8 μm (チタンバリウム系, 密度 $4.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)), 添加粒子にシリカ粒子 (粒子径 8, 104 nm, 密度 $2.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) を用いた。主粒子 5.0 g に添加粒子を質量割合が 0.00–0.40 mass% になるように加え、攪拌による混合操作を行った。混合は内径 10.3 mm の PS 製のチューブに試料を入れた後、ボルテックスミキサー上に固定し、所定の混合強度で 10 分間行った。

2. 振動排出実験方法

Fig. 1 に振動排出装置の概略図を示す。下部に内径 0.40 mm, 長さ 37 mm の排出管が取り付けられた容器 (内径 8.8 mm) に前述の方法

Fig. 1 A schematic view of experimental apparatus.

で調整した試料を投入した。その後、電動スライダーによって水平方向に振幅 1.0 mm、周波数 1.0 Hz で振動させ、試料を排出管から振動排出させた。その際の排出量を排出管下部に配置した天秤で計測し、その経時変化から排出流量 Q_d を算出した。実験は各試料につき 3 回ずつ行った。なお、 $60.8 \mu\text{m}$ と $41.4 \mu\text{m}$ の主粒子のみ（未添加）の場合の Q_d はそれぞれ $3.2 \pm 0.7 \text{ mg/s}$ 、 $6.2 \pm 0.8 \text{ mg/s}$ であった。

3. 表面粗さ解析方法

試料の被覆状態は走査型電子顕微鏡（SEM, KEYENCE VE-9800）を用いて観察した。また、被覆状態を定量的に評価するため、試料を 5.0 degree 異なる角度から撮影し、装置付属のソフ

トウェアにより 3 次元被覆構造情報を構築した。Fig. 2 にその一例を示す。各添加割合において 50 箇所の高さプロファイルをランダムに取得し、次式により二乗平均平方根粗さ（Root Mean Square: RMS）を算出し、その平均値を求めた。なお、この際、測定箇所の主粒子の曲率を考慮してベースラインを補正した。

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l f(x)^2 dx} \quad (1)$$

ここで、 x は各位置、 $f(x)$ はベースラインを基準とした高さ情報、 l はプロファイルの幅（ $\approx 20 \mu\text{m}$ ）である。式の定義より、RMS 値はベースラインに対して凸部の平均高さを意味する。ただ、本計算では、ベースラインが主粒子表面ではなく、被覆粒子層の内部に存在することから、主粒子表面からの被覆高さは RMS 値の約 2 倍に相当すると考えられる。

また、別の定量的粗さ情報として、主要な凹凸周期を取得するため、各高さプロファイルに対して FFT（高速フーリエ変換）処理を行った。フーリエ級数の基礎式を次に示す。

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos nx + b_n \sin nx) \quad (2)$$

$$P_n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}$$

通常は周期に対する P_n を算出する場合が多

Fig. 2 A example of three-deimentional SEM images ($60.8 \mu\text{m}$ – 8 nm , 0.10 mass%, scale unit: μm).

いが、表面粗さをイメージしやすくするため、本研究では波長に対する P_n を算出した。なお、FFT 処理を行う際には、窓関数として Hanning 窓を用いた。

研 究 成 果

1. 添加割合が流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 3 に各添加割合 R_m に対する排出流量向上量 ΔQ_d を示す。この結果から、全ての主粒子と添加粒子の組み合わせにおいて上に凸の傾向が確認できる。また、各組み合わせにおける ΔQ_d のピーク時を比較するとそれぞれ $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で 15.1 mg/s ($0.10 \text{ mass\%}$)、 $60.8 \mu\text{m}-104 \text{ nm}$ で 12.4 mg/s ($0.05 \text{ mass\%}$)、 $41.4 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で 19.3 mg/s ($0.05 \text{ mass\%}$) であることがわかる。これより、同じ主粒子径では添加粒子径が小さい方が ΔQ_d の最大値が大きく、同じ添加粒子径でも主粒子径が小さい方が ΔQ_d の最大値が大きことが明らかとなった。このうち、前者の添加粒子径が及ぼす影響については、圧密充填時の傾向 (Yoshida M. et al., 2013) と同じであるものの、後者の主粒子径が及ぼす影響については、圧密充填時の傾向 (Yoshida M. et al., 2017) と逆であることが明らかとなった。この理由の詳細は不明であるが、緒言でも述べたよ

Fig. 3 Differences in discharge flow rate as a function of mixing mass ratios.

うに圧密流動は時間変化に伴い粒子間距離が狭まる挙動であるのに対して、本振動排出流動は粒子間距離が広がる挙動であることにより、粒子の接触状態が異なることが要因の1つであると考えられる。また、本結果より、対象となる粉体プロセスによって流動性向上メカニズムが異なる可能性があることが示唆された。

2. 被覆高さが流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 3 の結果においては ΔQ_d の絶対値について議論をしたが、 ΔQ_d が最大値を示す添加割合 R_m が異なることも示された。具体的には、 $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ と $41.4 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ で比較すると、 $60.8 \mu\text{m}$ の方が2倍大きい R_m の条件で ΔQ_d が最大値を示すことが明らかとなった。ただ、両者は、主粒子の全表面積が異なるだけでなく、粒子径の組み合わせによって混合時の接触状態が異なり、被覆状態が大きく異なった可能性がある。よって、実際の被覆状態を元に議論することが重要であると考えられる。

Fig. 4 に $60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ の条件において ΔQ_d が最大値を示した $0.10 \text{ mass\%}$ の SEM 画像とその粗さプロファイル例を示す。結果より、約 $\pm 0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度の高さの凹凸が確認でき、凹凸の周期も数 μm 程度であることがわかる。Fig. 5 に R_m に対してこれらの高さプロファイルより算出した RMS 値 ($60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$ の条件) を示す。結果より、RMS は R_m の増加に伴い緩やかに増加することがわかる。Fig. 3 において、本試料 ($60.8 \mu\text{m}-8 \text{ nm}$) は $R_m = 0.10 \text{ mass\%}$ において ΔQ_d が最大値を示したことを考慮すると、 ΔQ_d が最大値を示す RMS は約 $0.1 \mu\text{m}$ であると言える。

Fig. 6 に全ての粒子径の組み合わせにおける RMS に対する ΔQ_d の結果を示す。結果より、いずれの試料においても RMS が約 $0.1 \mu\text{m}$ において ΔQ_d が最大値を示していることが明らかとなった。また、「研究方法」の3節でも述べたように、主粒子表面からの被覆高さは RMS 値の2倍に相当すると考えられることから、いずれの試料においても約 $0.2 \mu\text{m}$ の被覆高さを

Fig. 4 A surface height profile obtained from a three-dimensional SEM image (60.8 μm–8 nm, 0.10 mass%).

Fig. 5 RMS value as a function of mixing mass ratio (60.8 μm–8 nm).

Fig. 6 Difference in discharge flow rate as a function of RMS value.

持つ場合に ΔQ_d が最大値を示すと言える。

3. 被覆幅が流動性向上効果に及ぼす影響

Fig. 7 に 60.8 μm–8 nm の試料における波長に対する FFT 解析結果を示す。結果より、Fig. 3 において ΔQ_d 値の比較的大きかった 0.05, 0.1, 0.2 mass% の場合にのみ波長 3.2 μm でピークが現れていることが確認できる。また、60.8 μm–104 nm, 41.4 μm–8 nm の FFT 解析結果においても、それぞれ 0.03 と 0.05 mass%, 0.05 と 0.10 mass% の条件で波長 3.2 μm でピークが確認できることが明らかとなった。これらはいずれも ΔQ_d 値が比較的大きい条件であることか

Fig. 7 FFT results (60.8 μm–8 nm).

ら、流動性向上効果に大きく寄与をしていると考えられる。また、 $60.8\ \mu\text{m}$ – $8\ \text{nm}$ で ΔQ_d 値が最大値を示した高さプロファイルを既に Fig. 4 に示したが、波長 $3.2\ \mu\text{m}$ 程度の周期も確認できることから本結果は実際の凹凸構造を反映した結果であると考えられる。

参考文献

- Chen Y., Jallo L., Quintanilla M.A.S., Dave R., Characterization of particle and bulk level cohesion reduction of surface modified fine aluminum powders, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361 (2010) 66–80. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.015
- Jonat S., Hasenzahl S., Drechsler M., Albers P., Wagner K.G., Schmidt P.C., Investigation of compacted hydrophilic and hydrophobic colloidal silicon dioxides as glidants for pharmaceutical excipients, *Powder Technology*, 141 (2004) 31–43. DOI: 10.1016/j.powtec.2004.01.020
- Miwa S., Funtai Kogaku Tsuron, Nikkan Kogyo, (1981) 121–149. 三輪 茂雄, 粉体工学通論, 日刊工業新聞社, 1981, pp.121–149. ISBN: 9784526012181.
- Yoshida M., Yamamoto H., Oshitani J., Gotoh K., Effects of

the agglomerated states and the gap of coverage for admixed particles on particle-bed packing fractions, *Advanced Powder Technology*, 24 (2013) 560–564. DOI: 10.1016/j.appt.2013.01.004

- Yoshida M., Sanagawa T., Okano S.-i., Yamamoto H., Oshitani J., Gotoh K., Paul J., Koch T., Peukert W., Effects of an adhesive force of admixed particles on compressed packing fractions in a particle bed, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 626–631. DOI: 10.1016/j.appt.2015.01.014
- Yoshida M., Takatsuki R., Sakamoto G., Oshitani J., Gotoh K., DEM simulation and analysis of the effects of adhesive forces and rotations of admixed particles on improving main particle flowability, *Advanced Powder Technology*, 27 (2016) 2084–2093. DOI: 10.1016/j.appt.2016.07.021
- Yoshida M., Misumi A., Oshitani J., Gotoh K., Shimosaka A., Shirakawa Y., Effects of main particle diameter on improving particle flowability for compressed packing fraction in a smaller particle admixing system, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 2542–2548. DOI: 10.1016/j.appt.2017.07.004
- Zimmermann I., Eber M., Meyer K., Nanomaterials as flow regulators in dry powders, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 218 (2004) 51–102. DOI: 10.1524/zpch.218.1.51.25388

外部発表成果

口頭・ポスター発表

1. 金児 尚弥, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “微小粒子添加による排出流動性向上効果に及ぼす排出振動数と被覆状態の影響”, 粉体工学会 2017 年度春期研究発表会 (Tokyo,

May. 16–17, 2017), 一般 -18, pp. 96–97.

2. 吉田 幹生, 片山 達貴, 押谷 潤, 後藤 邦彰, 下坂 厚子, 白川 善幸, “微小粒子添加による主粒子表面粗さが振動排出時の流動性向上効果に及ぼす影響”, 第 55 回粉体に関する討論会 (Shiogama, Nov. 13–15, 2017), 16, pp. 67–71.