研究報告

高速気流中衝撃法による粒子形状調整因子

尾谷 賢,* 内山 智幸,* 蓑嶋 裕典,*
篠原 邦夫,** 高屋敷 一仁,*** 中尾 尚子****

Factors on Particle Shape Control by Dry Impact Blending Method

by

Masaru OTANI†, Tomoyuki UCHIYAMA†, Hironori MINOSHIMA†,
Kunio SHINOHARA††, Kunihito TAKAYASHIKI†† and Naoko NAKAO††

Preparation of powders of different particle shape was examined by dry impact blending method.

As a result, toner plastic powder and copper metal powder could be processed to spherical particles by several steps. But it was somewhat difficult to produce those of inorganic calcium carbonate powder without the fine-particle generation.

According to experimental data with copper powder of ductility, the particles get more spherical with longer treatment time, higher peripheral speed of a rotor and more sample charge by Hybridizer. There are some points to be improved in relation to evaluation of particle shape by axes ratio of an equivalent ellipse of same periphery and projected area.

Key Words : particle shape, dry impact blending method, toner, calcium carbonate, copper, shape index

1. 緒 言

粉粒体の粒子形状と種々の特性との関連を知ること
は、各種単位操作における粉体挙動の解明およびその

特性を利用した機能性材料の開発に対して有用である
と考えられる。しかし、同一材質で各種粒子形状の粉
体を調製することはこれまで困難なため、それらの関
係を検討するには至っていない。

本研究は、近年開発されたハイブリダイゼーション
システム¹⁾が粒子の球状化機能を有する²⁾ことから、
これを利用して段階的に粒子形状の異なる粉体を調製
し、その過程に含まれる種々の因子を実験的に明らか
にすることを目的とした。

本研究においては、粒子試料として樹脂材料、無機
材料および金属材料の3種を用い、本システムにより
段階的に形状調整を試みた。金属粒子については、画
像処理により粒子形状を定量的に評価し、操作条件と

平成6年8月1日受付

*北海道立工業試験場 資源エネルギー部

〒060 札幌市北区北19条西11丁目

**北海道大学工学部 合成化学工学科

〒060 札幌市北区北13条西8丁目

*** 同上、現在三菱化成勤務

**** 同上、現在住友精化勤務

† Hokkaido Industrial Research Institute, Sapporo,
JAPAN 060

†† Dept. Chemical Process Engineering, Hokkaido
University, Sapporo, JAPAN 060

の関連を検討した。

2. 実験装置と方法

2.1 試料

試料には、樹脂材料としてトナー（日本ゼオン（株）製）、無機材料として炭酸カルシウム（訓子府石灰工業（株）製）、金属材料として水アトマイズ銅粉（福田金属箔粉工業（株）製）の3種を用いた。これら試料の性状を **Table 1** に示す。また、いずれも粒子形状は不定形である。

Table 1 Properties of powder samples

Powder Samples	x_{50} (μm)	ρ (kg/m^3)	T_{mp} ($^{\circ}\text{C}$)
Toner	14.1	1,110	100~120
Calcium Carbonate	15.2	2,900	1,339
Copper	32.2	8,960	1,083

2.2 形状調整方法

形状調整には **Fig. 1** に示した市販のハイブリダイザ（NHS-O 型、（株）奈良機械製作所製）を用いた。

原料シュートより投入された試料は、高速で回転するロータにより発生する気流中に同伴され、循環経路を経て本装置内を循環する。この間、試料粒子はロータ、ステータ等との衝突および粒子同士の衝突による圧縮、剪断、摩砕等の機械的エネルギーを繰り返し受け、試料粒子の球状化が進行する。

Fig. 1 Schematic outline of HYBRIDIZER (HYB)

実験は本装置に所定量の試料粉体を投入後、運転を開始し、所定の回転数に達した後の時間を処理時間とした。また、操作条件は以下の操作因子および範囲のもとで実験を行い、粒子形状調整に及ぼす影響を検討した。

- ① 処理時間 t : 0 ~ 3600 s
- ② ロータ周速 u : 60 ~ 100 m/s
- ③ 粉体仕込量 F : 5 ~ 45 cm^3/Batch

3. 形状評価法

粒子形状は走査型電子顕微鏡（SEM）観察により、まず視覚的に評価した。この際、音波篩によりおもに試料の20~32 μm 留分を用いた。

また、粒子形状の定量的評価を行うため、銅粉体に関しては粒子投影像の画像処理を行い、近似楕円により表現した。この際、計測用テレビ装置 C-1000（（株）浜松テレビ製）で取り込んだ粒子投影像を白黒画像処理プログラム RIPP-2（（株）フォトン製）により二値化し、輪郭座標点による面積、周長の計測を行った。形状評価には以下の二種類の形状指数を用いた。

- ① 近似楕円の軸比 k : 粒子投影像の面積 S と周長 L が等価な楕円の短軸 $2b$ と長軸 $2a$ の比。

$$S = \pi a b \quad \dots\dots (1)$$

$$L = 4a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) \sin^2 \alpha} d\alpha \quad \dots\dots (2)$$

$$k = b/a \quad \dots\dots (3)$$

- ② 変動係数 C_v : 粒子投影像の動径 $R_i(\theta)$ ($i = 0, 1, 2 \dots n$) の標準偏差を動径の平均値で割ったものの。

$$C_v = \frac{\sqrt{\sum_{i=0}^n \{R_i(\theta) - \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n R_i(\theta)\}^2}}{\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n R_i(\theta)} \quad \dots\dots (4)$$

ここで、 k はマクロな形状としての円形度を、また、 C_v はミクロな形状である表面粗度を表すものとして評価を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 材料による形状調整効果

4.1.1 樹脂材料

周速を変化させた際のトナー粒子の SEM 写真を

Fig. 2 SEM photographs of toner powder prepared by HYB at higher peripheral velocity ($F = 30\text{cm}^3/\text{Batch}$, $t = 600 \text{ s}$)

Fig. 3 SEM photographs of toner powder prepared by HYB at longer treatment time ($u = 60 \text{ m/s}$, $F = 30\text{cm}^3/\text{Batch}$)

Fig. 2 に示した。また、低周速60 m/s 下で、処理時間を変化させた際の粒子の SEM 写真を Fig. 3 に示した。

周速および処理時間の増大に伴い、トナー粒子の球状化の進行が認められる。また、処理時間に伴う平均粒径の変化を Fig. 4 に示したが、粉碎の発生はほとんどないことがわかる。

4. 1. 2 無機材料

同様に、周速を変化させた際の炭酸カルシウム粒子の SEM 写真を Fig. 5 に、また、処理時間を変化させた際の粒子の SEM 写真を Fig. 6 に示した。周速および処理時間の増大に伴い、粉碎の発生がトナーに比べ大きく、球状化の進行はあまり顕著ではない。処理時間に伴う平均粒径の変化を Fig. 4 に示したが、初期に粉碎が発生している。

また、仕込量を変化させた際の粒子写真を Fig. 7 に示した。仕込量の増大に伴い、特に微粒子において球状化の傾向が認められる。仕込量による粒度分布の

Fig. 4 Change in median volume diameter of powders with treatment time

Fig. 5 SEM photographs of CaCO_3 powder prepared by HYB at higher peripheral velocity ($F = 15\text{cm}^3/\text{Batch}$, $t = 600\text{ s}$)

Fig. 6 SEM photographs of CaCO_3 powder prepared by HYB at longer treatment time ($u = 100$ m/s, $F = 15\text{cm}^3/\text{Batch}$)

Fig. 7 SEM photographs of CaCO_3 powder prepared by HYB in larger sample charge volume ($u = 100$ m/s, $t = 1800$ s)

Fig. 8 Change in particle size distribution with sample volume

Fig. 9 Change in particle size distribution with treatment time

(a) Raw material

(b) $u = 40$ m/s

(c) $u = 60$ m/s

(d) $u = 80$ m/s

Fig. 10 SEM photographs of copper powder prepared by HYB at higher peripheral velocity ($F = 10$ cm³/Batch, $t = 180$ s)

変化を Fig. 8 に、また比較として処理時間による粒度分布の変化を Fig. 9 に示した (レーザー回折式粒度分布測定装置、マイクロトラック; 日機装(株)製にて測定)。Fig. 9 では、処理時間に伴い粒度分布は全体的に小粒径側にシフトしており、体積粉砕が主体であることがわかる。一方、仕込量を変化させた Fig. 8 において粒度分布の変化は、仕込量 15cm^3 と 30cm^3 の比較では、仕込量が少ない方が粉砕が進行し、その状況も体積粉砕が主体と思われる。しかし、仕込量 30cm^3 と 45cm^3 の比較では、仕込量の増大により、平均粒径 x_{50} は同等であるものの、微粉側が増加し表面粉砕が生じていることが推測される。仕込量の増大により粒子同士の衝突回数が増加し、もろい無機材料では粒子同士の衝突による表面粉砕により、球状化が進行したものと考えられる。

4. 1. 3 金属材料

周速を変化させた際の銅粒子の SEM 写真を Fig.

10 に、処理時間を変化させた際の SEM 写真を Fig. 11 に、また、仕込量を変化させた際の SEM 写真を Fig. 12 に示した。さらに、周速 80 m/s 、仕込量 $10\text{cm}^3/\text{Batch}$ 、処理時間 180 s における試料を粒度分けし、それらについての球状化の進行状況を Fig. 13 に示した。

トナーと同様、処理時間の増大に伴い球状化の進行が確認された。また、処理時間の増大に伴い粉砕が発生するが、Fig. 4 に示す様に、トナーに比べ処理時間によるわずかな粉砕の進行は認められるものの、初期の数分のみ顕著である。また、周速、仕込量および粒径の変化に対しては視覚的に有意な差は認められなかった。

4. 2 調整条件による形状変化

4. 2. 1 処理時間および粒子径による影響

銅試料に対し、前述の形状指数により形状調整過程の定量的な評価を行った。この際、得られた $20\sim 32\text{ }\mu\text{m}$ 粒度留分の SEM 写真をおもに用いた。

Fig. 11 SEM photographs of copper powder prepared by HYB at longer treatment time ($u = 80\text{ m/s}$, $F = 10\text{cm}^3/\text{Batch}$)

Fig. 12 SEM photographs of copper powder prepared by HYB in larger charge volume ($u = 80 \text{ m/s}$, $t = 30 \text{ s}$)

Fig. 13 SEM photographs of copper powder prepared by HYB for particles of different diameter ($u = 80 \text{ m/s}$, $F = 10 \text{ cm}^3/\text{Batch}$, $t = 180 \text{ s}$)

Fig. 14 Variation of shape indices with treatment time

Fig. 15 Dependence of shape indices on particle diameter

処理時間による軸比 k 、その標準偏差 σ_k および表面粗度 C_v の変化をFig. 14に示した。 k および C_v の変化から、処理時間に伴い急激に球状化および平滑化が進行していることがわかる。また、 k については、初期値0.25に対し、約0.63で平衡値を示した。図中には k の標準偏差 σ_k を併記したが、 σ_k は初期数分間大きくなくなった後、減少し $\sigma_k \approx 0.056$ で平衡値を示した。一方、この間の平均粒径 x_{50} の変化をFig. 4に示したが、初期には粉碎が発生し、数分後に平衡値を示していることが認められた。従って、 σ_k の初期の増大は粉碎の発生によるものと考えられる。

また、粒子径による k 、 σ_k および C_v の変化をFig.

Fig. 16 Dependence of shape indices on peripheral velocity

Fig. 17 Dependence of shape indices on sample volume

15に示した。球状化は大粒子および小粒子で速く、中粒子では進行が遅い。また、 σ_k は特に中粒子で大きく、粉碎によるこの留分の発生が想定される。

これらより、 k および C_v は並行して進行し、 σ_k は粉碎の発生による形状の乱れを表すものと考えられることができる。

4. 2. 2 周速および仕込量の影響

周速による k 、 σ_k および C_v の変化をFig. 16に、また仕込量による k 、 σ_k および C_v の変化をFig. 17に示した。視覚的な観察では差が見られなかったが、形状指数として定量的に評価したことにより、周速および仕込量の増大に伴い、球状化の進行が確認された。

周速の増大に伴う形状指数の増加は、衝突エネルギーの増大と衝突回数の増加の両者による相乗効果と考えられる。**Fig. 16**において、周速の増大に伴う k の増大はわずかであるが、これは粒子形状が平衡に近いところの操作条件で行ったためと考えられる。

また、**Fig. 17**において、仕込量の増大に伴い、 k とともに C_v も増大している。これは、マクロ形状が円形に近づき、ミクロな表面粗度が増していることを示し、**Fig. 14**に示した処理時間による効果と逆行する。炭酸カルシウムの場合は、仕込量の増大により粒子同士の衝突回数の増加をもたらし表面粉砕が進行するが、銅粒子は柔らかく表面変形を起こし球状化が進行するものと考えられる。ただし、銅粒子は初期では大きく粒子径が減少するため、見掛け上、変動係数が小さくでたためと思われる。

4. 3 今後の課題

4. 3. 1 試料の選定および試料の投入方法の改善

以上の結果から、本研究の目的とする段階的に粒子形状を調整するためには、樹脂材料または金属材料が適していると判断される。また、粉体の力学的特性を評価する際には樹脂材料より弾性率の小さな金属材料が適している。しかし、今回の銅粉体では上記の通り、球状化の進行が速く段階的に粒子形状を調整することが困難であった。よって、今後は銅より展延性の小さい金属粉体で実験する必要がある。

さらに、今回の実験では試料を投入した後、装置の運転を開始したが、所定の回転数に達するまで約40 sを要した。銅試料の様に球状化の進行が速い場合、これはおおきな誤差となるため、試料投入方法の改善が望まれる。

4. 3. 2 形状評価上の問題点

本法では、画像処理で得られた粒子の周長および面積を直接使い、形状指数として評価した。しかし、例えば、処理時間を変化させ平衡値として得られた粒子は、SEM 写真による視覚的な観察では円形度が1に近い様に見られるが、マクロな形状指数とした軸比 k は0.63と小さい。この様に、本報告で用いた形状指数には以下の様ないくつかの不十分な点がある。

- ① 周長をパラメタとしたため、マクロ形状である k の認識がミクロな表面粗度の影響を受ける。特に、画像処理により周長を求める際、折れ線輪郭による誤差のため周長の測定値が大きくなり、 k が小さく

出る。

- ② ミクロ形状としての表面粗度が、動径の変動係数として表現されるため、マクロ形状の効果が入り過ぎ、大きくなる。
- ③ 凹状粒子の場合、同一動径に対し複数の輪郭点を持つことがあり、処理が困難となる。

よって、今後さらに粒子形状調整過程を詳細に検討するには、形状評価方法の改善が必要になる。

5. 結 言

ハイブリダイザーを用い、各種粉体試料に対しその粒子形状を不定形から球状に至るまで段階的に調整を試み、以下の知見を得た。

- ① トナーおよび銅粉体は処理時間および周速の増大に伴い球状化が確認された。
- ② 炭酸カルシウムは粉砕が同時に進行し球状化は困難であったが、処理量を増加することにより、球形な微粉が観察された。
- ③ さらに、銅粉体について形状指数による形状評価を行い、以下の知見を得た。
- ③ 大粒子および小粒子では k が比較的速く増大するが、中粒子は粉砕の発生により σ_k が大きく球状化が遅い。
- ④ 処理時間による衝突回数の増加に伴い形状指数 k は増大した。ただし、初期には粉砕の発生により k の標準偏差 σ_k が増大した。
- ⑤ 周速の増大により k は増大し、衝突エネルギーおよび衝突回数の増加による相乗効果があると考えられる。
- ⑥ 仕込量の増大により k は増大し、粒子同士の衝突回数の増加による効果があると考えられる。
- ⑦ 銅粉体の球状化に至る経緯は急激なため、段階的に粒子形状を調整するには、より展延性の小さい材料が適する。

- ⑧ 本報で用いた画像処理による粒子形状の評価法には精度的に改良の余地がある。

謝 辞

本実験を行うに当たり、一部粉体の調製をして頂いた北海道大学工学部合成化学工学科4年生 浦 哲也君に感謝の意を表します。

Nomenclature

a : a half length of long axis of ellipse	(m)
b : a half length of short axis of ellipse	(m)
C_v : coefficient of variation of distance from centroid of particle outline	(—)
F : charge volume of sample	(cm ³ /Batch)
k : ratio of short to long axis of approximated ellipse or shape index	(—)
L : perimeter of ellipse	(m)
$R(\theta)$: distance from centroid	(m)
S : area of ellipse	(m ²)

T_{mp} : melting point of particle	(°C)
t : treatment time	(s)
u : peripheral velocity	(m/s)
x_{50} : median volume diameter	(μ m)
ρ : particle density	(hg/m ³)
σ_k : standard deviation of k	(—)

References

- 1) Koishi M. : J. Soc. Powder Technol., Japan, **24**, 18—23 (1987).
- 2) Tanaka T. : Powder Science & Engineering, **21**, 4, 39—45 (1989).