

（第14回）2018年度・研究助成報告

研究題名	添加微小粒子の粒子径分布が圧密流動性向上効果に及ぼす影響
研究期間	2018年4月1日～2020年3月31日
研究機関・所属 研究者名	同志社大学 理工学部 化学システム創成工学科 吉田 幹生

1. 2018（2019）年度研究成果の概要

添加微小粒子の粒子径分布が圧密流動性向上効果に及ぼす影響を検討した。主粒子は400 nmのシリカを用いた。また、添加粒子には8および100 nmのシリカ粒子を用い、両者の添加比率により粒子径分布を変化させた。また、主粒子と添加粒子は種々の順序で混合した。なお、圧密流動性は充填率によって評価した。その結果、8と100 nmが同じ添加比率の条件で比較した場合は、主粒子と混合する前に添加粒子を混合すると最も充填率が向上することが示された。この理由については、8 nmが100 nmの表面に被覆しやすくなることにより、テコの原理を適用した剛体棒連結モデルで説明できることが示唆された。よって、比較的広い粒子径分布を持つ添加粒子を使用する際には、主粒子と混合する前に添加粒子を混合することが重要であり、充填率向上の予測には添加粒子の被覆構造の解析が重要であることが確かめられた。また、最も充填率が向上した混合順序において、添加粒子の粒子径分布が狭い条件（単成分）と比較したところ、主粒子に対してある添加割合以上では、広い粒子径分布の方が充填率向上効果が生じやすいことが示された。

2. 助成期間内での研究成果の概要

1. はじめに

粉体は粒子径が小さくなるほど、比表面積の増加に伴い、反応性や溶解性の向上が飛躍的に向上する。一方、粒子径の減少に伴い、重力よりも付着力の影響が大きくなるため流動性が悪化する。したがって、粒子径を小さく保ったまま、流動性を向上させる方法の確立は極めて重要である。流動性を向上させる方法の1つに微小粒子添加法がある。この方法は、流動性が悪い粒子（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、流動性が向上するという方法である。しかし、流動性が最も向上する添加割合は報告によって大きく異なるばかりか、添加条件によっては添加前よりも流動性が悪化する事態を招く。この理由の1つとして、粉体は粒子径分布によって流動性が異なる事例が多々報告されているにも関わらず、これまでの報告のほとんどは添加粒子の影響を平均粒子径などの代表値のみでしか議論していないことが挙げられる。また、一般に販売されている粉体は、分級操作等により粒子径を揃えて販売されることが多いが、仮に粒子径分布が比較的広い粒子を添加粒子として

使用できれば、分級を省略できるだけでなく、歩留まりの点でもメリットがある。そこで本研究では、この添加粒子の粒子径分布の影響を検討しやすくするため、添加粒子として 2 種類の粒子径のシリカを用い、その添加比率により粒子径分布を変化させた。また、主粒子と添加粒子 (2 種類) の混合順序により、粒子径分布が及ぼす影響が変化する可能性も考え、4 つの混合順序で試料を調整した。これらより、添加粒子の粒子径分布とその混合順序が圧密時の流動性向上効果と被覆状態に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と混合方法

主粒子に 400 nm, 添加粒子に 8 および 100 nm のシリカを用い、攪拌装置には自動乳鉢を用いた。主粒子に対して理論被覆率 R_c (添加粒子が単一層, 最密被覆の条件を 100 % と定義) を 8 nm は 0-95.8 %, 100 nm は 0-52.6 % の範囲で調整し、次の 4 種類の混合順序 ((a) : 全ての粒子を同時に添加 (400-8-100), (b) : 主粒子に 8 nm, 100 nm の順で添加 ((400-8)-100), (c) : 主粒子に 100 nm, 8 nm の順で添加 ((400-100)-8), (d) : 添加粒子を混合後に主粒子へ添加 (400-(8-100))) で試料を調整した。混合速度は 120 rpm で、混合時間についてはトータルで 5 分を基準とし、各混合条件によってわずかに調整した。なお、既に示したように作製した試料の混合順序の表記は、数学の計算順序の表記と同様に先に混合したものを括弧で囲む形で表現する。

2.2 充填率測定方法

本研究では圧密流動性を反映すると考えられる充填率を評価値として用いた。上述の方法で調整した試料を円筒容器に投入し、0.19 MPa の荷重で圧密充填後、粒子層の見かけ体積を測定した。今回の検討対象は、微小粒子の添加による主粒子の流動性向上であるため、測定結果より、主粒子のみの充填率 ϕ_{MP} を算出した。対照実験として未添加の場合でも同様に行い、このときの充填率 ϕ_{MP0} を求め、その差より主粒子充填率差 $\Delta\phi_{net}$ を算出した。このとき、 $\Delta\phi_{net} > 0$ であれば圧密流動性が向上したことを示す。

2.3 被覆径と被覆率の算出方法

SEM 画像において、8 nm が主粒子に直接被覆している粒子のみを対象として、被覆粒子をランダムに選出し、画像解析ソフトを用いて被覆径 D_{ac-8} を測定した。このとき、被覆粒子が凝集している場合はその凝集体径を被覆径とした。また、主粒子に対する被覆率 R_{ac-8} も算出した。

3. 結果と考察

3.1 添加粒子 1 種類の場合

Fig. 1 に添加粒子が 1 種類の場合の理論被覆率 R_c に対する主粒子充填率差 $\Delta\phi_{net}$ を示す。比較として、100-8 nm の組み合わせの結果も合わせて示す。よって、図中の点線は 400 nm

み、あるいは、100 nm のみの未添加の結果を意味する。結果より、400-8 nm の場合には、 $R_{tc}=27.4\%$ で $\Delta\phi_{net}$ は最大値を示すことがわかる。また、 $R_{tc}\geq 68.4\%$ になると、 $\Delta\phi_{net}$ は未添加の場合よりも小さくなり、充填率向上効果を示さなくなることがわかる。一方、400-100 nm の場合には、 $\Delta\phi_{net}>0$ の箇所が見られず、 R_{tc} の増加に伴い、 $\Delta\phi_{net}$ は減少することが確認できる。また、100-8 nm の結果においても 400-100 nm の条件と同様の傾向を示すことがわかる。これらの結果は、粒子径比が大きいほど、充填率向上効果が大きくなることを示しており、我々が提案してきたテコの原理を適用した剛体棒連結モデルによって説明が可能である。

Fig. 2 にそのモデルの概要図を示す。また、テコの原理式は次式で表される。

$$F_2 = F_1 \times (D_L / D_S) \quad (1)$$

ここで F_1 は図中の右主粒子が粒子層への荷重により与えられた圧密力、 F_2 は図中の左主粒子と添加粒子の間の節点にかかる分離力、 D_L と D_S は図中に示した支点 P から F_1 と F_2 の力点までの距離 (= 各組合せの大粒子と小粒子の粒子径) を示す。結果より、 D_L/D_S が大きくなると、 F_2 の分離力が大きくなり、付着力に打ち勝ちやすくなるため、圧密流動性が向上しやすくなったと考えられる。

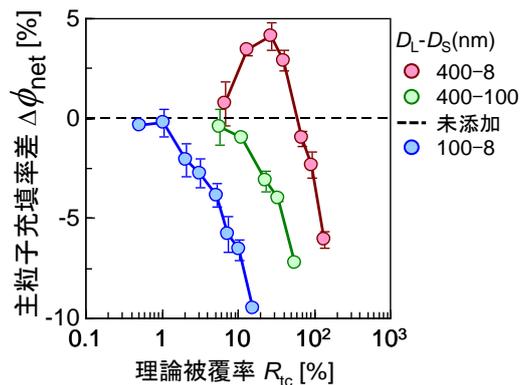


Fig.1 添加粒子1種類の場合における理論被覆率に対する主粒子充填率差

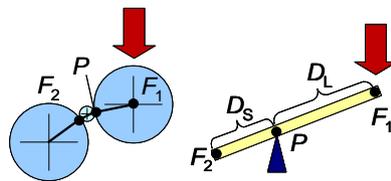


Fig.2 テコの原理を適用した剛体棒連結モデル

3.2 添加粒子2種類の場合

Fig. 3 に様々な 100nm の添加割合 (= R_{tc} (100 nm)) における 8 nm の R_{tc} に対する主粒子充填率差 $\Delta\phi_{net}$ を示す。なお、本結果の混合順序は、全粒子を同時に混合した 400-8-100 の場合である。比較しやすくするため、Fig. 1 で示した添加粒子が1種類の 400-8 nm の結果も合わせて示す。結果より、 R_{tc} (100 nm)=1.1 % の条件においては、横軸に対して明らかに上に凸の傾向であることがわかる。一方、 R_{tc} (100 nm) の値が増加するにつれて、上に凸の傾向が消失し、 R_{tc} (100 nm)=52.6 % においては、横軸の増加に対してやや単調減少であることがわかる。しかし、このような上に凸の傾向が生じやすいかどうかは粒子の混合順序が影響している可能性も考えられる。そこで、その混合順序の影響を次に比較する。**Fig. 4** に添加粒子が2種類で様々な混合順序の場合の 8 nm の R_{tc} に対する $\Delta\phi_{net}$ を示す。結果より、どちらの R_{tc} (100 nm) の場合においても、ほぼ全ての条件で 400-(8-100) の混合順序の場合が最も大きい $\Delta\phi_{net}$ を示すことがわかる。特に、 R_{tc} (100 nm)=52.6 % の 400-(8-100) の条件では、上に凸の傾向も示すことがわかる。

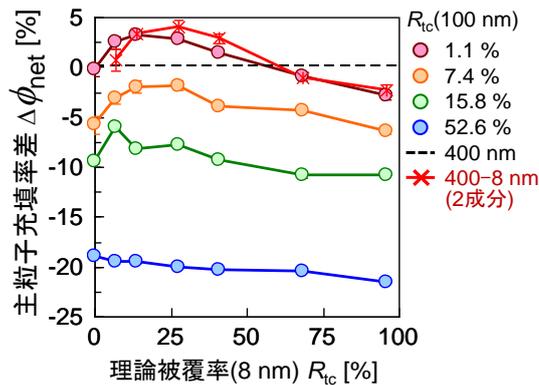


Fig.3 主粒子と添加粒子(2種類)を同時に混合した際の理論被覆率に対する主粒子充填率差

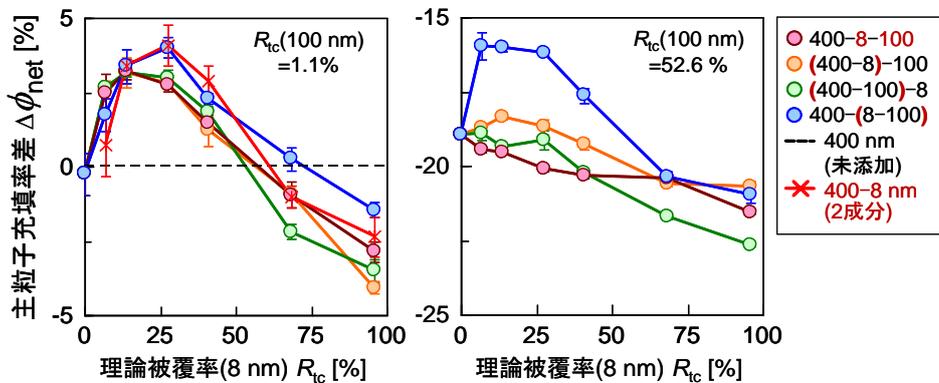


Fig.4 主粒子と添加粒子(2種類)を様々な順序で混合した場合の理論被覆率に対する主粒子充填率差

そこで、これらの違いが生じた原因を検討するため、**Fig. 5**に各混合順序のSEM画像を示す。結果より、拡大図で示すような100 nmの上に8 nmの粒子が被覆した微小粒子の構造体が混合順序によらず確認できる。そこで、400 nmに直接被覆した8 nmのみを対象とし、各混合条件での被覆径 D_{ac-8} と被覆率 R_{ac-8} を算出した。その結果、両者の値は、400-(8-100)の場合に最も小さな値を得た。本結果は、400-(8-100)の条件では、100 nmの上に8 nmの粒子が被覆した微小粒子の構造体が多いため、この値が小さくなったことを意味していると考えられる。本結果は、400-(8-100)の混合順序が100と8nmを先に混合することを考えると、妥当な結果であると考えられる。したがって、この構造体が圧密流動性を向上させていることが示唆された。**Fig. 6**にその説明図を示す。**Fig. 2**で既に説明したように、本向上効果はテコの原理を適用した剛体棒連結モデルで説明できると考えられる。また、400-100, 100-8の組み合わせでは、充填率向上効果が得られなかったことは既に**Fig. 1**の結果で示した。しかし、400-(8-100)の組み合わせでは、**図中右側に示したように**、100 nmの上に8 nmの粒子が被覆した微小粒子の構造体により見掛けの D_L (**図中 D'_L**)が増加し、これにより、(1)式で示した D_L/D_S が大きくなるため、充填率向上効果が得られやすくなったと考えられる。したがって、比較的広い添加粒子を使って流動性を向上させるためには、微小粒子同士を先に混合することによりこのような構造体を形成しやすくなるのが重要だと考えられる。

添加粒子の粒子径分布が主粒子充填率差に及ぼす影響を比較しやすくなるため、**Fig. 7**に質量添加割合 R_m に対する主粒子充填率差 $\Delta\phi_{net}$ を示す。なお、ここで、添加粒子が2種類の場合は、 $\Delta\phi_{net}$ が最も向上しやすかった400-(8-100)の混合順序の結果であり、黒のキーの結果は添加粒子が1種類の場合(=粒子径分布が狭い場合)の結果を示す。400-8の結果と比較すると、 $R_{ic}(100\text{ nm})=1.1\%$ の場合は、添加粒子が1種類の場合と $\Delta\phi_{net}$ の最大値がほぼ同じであることがわかる。また、 R_m が約2.5%より大きい場合は粒子径分布が広い方が $\Delta\phi_{net}$ が大きくなりやすく(**図中青色背景のプロットエリア**)、充填率向上効果が生じやすいことが示された。

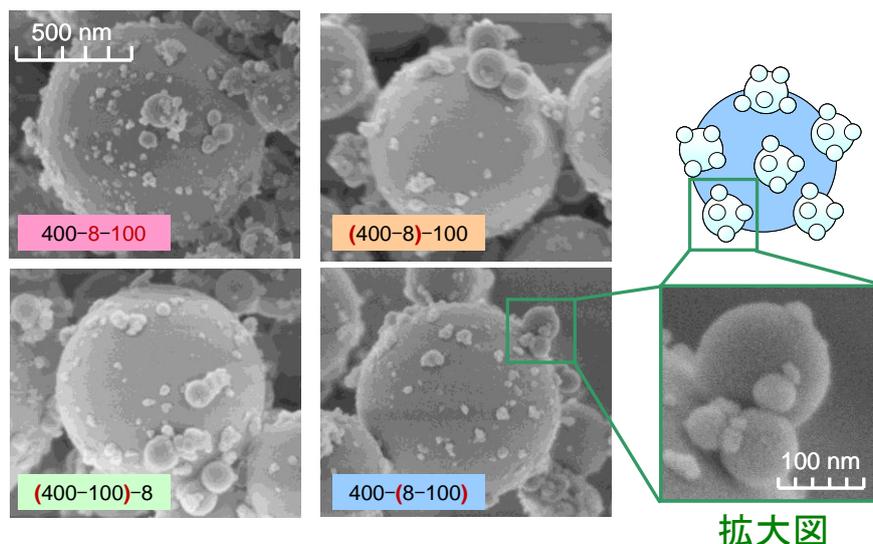


Fig.5 主粒子と添加粒子(2種類)を様々な順序で混合した場合のSEM画像

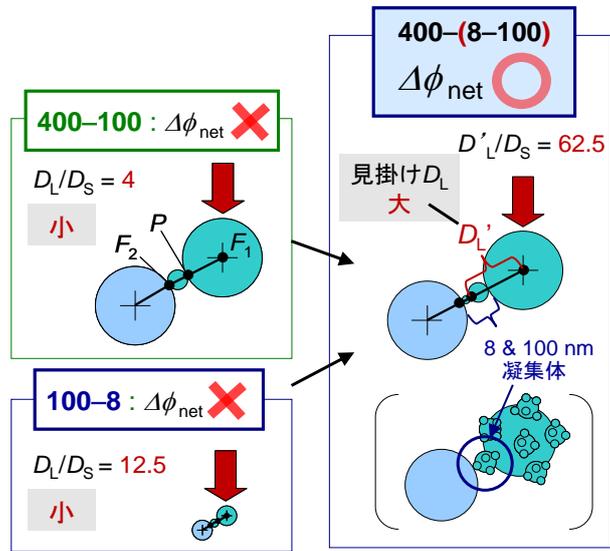


Fig.6 テコの原理を利用した剛体棒連結モデルによる説明図

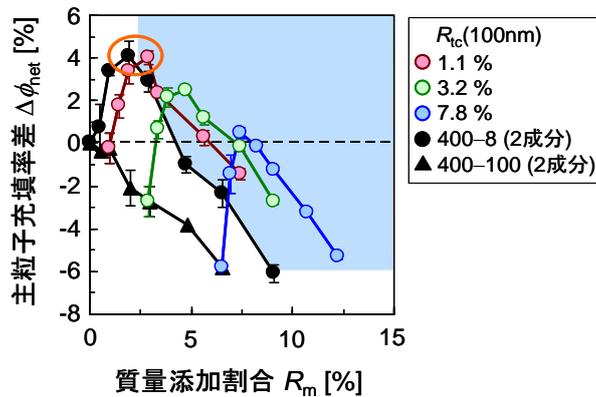


Fig.7 添加粒子分布が主粒子充填率差に及ぼす影響

4. おわりに

比較的広い粒子径分布を持つ添加粒子は、添加粒子同士の被覆構造体が生じやすい混合操作を行うことができれば、微小粒子添加法における流動性向上効果に有用であることが示唆された。また、本向上効果は、テコの原理を適用した剛体棒連結モデルで説明可能であることも示唆された。

最後に、研究助成を頂きました粉体工学情報センターに感謝の意を表します。

3. 研究発表

(学会発表)

(1) : 角山 貴紀, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸

「添加微小粒子の粒子径分布と添加順序が圧密充填率向上効果に及ぼす影響」
粉体工学会 2018 年度 秋期研究発表会, BP-21
2018.11.27-28, (東京, 東京ビッグサイト)

(2) : 吉田 幹生

「添加微小粒子の粒子径分布が圧密流動性向上効果に及ぼす影響」
粉体工学会 2019 年度 春期研究発表会, 助成-8
2019.5.9-10, (東京, 早稲田大学)

(3) : 角山 貴紀, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸

「二峰性微小粒子の添加による被覆構造の違いが圧密流動性向上効果に及ぼす影響」
粉体工学会 第 55 回夏期シンポジウム, 15
2019.8.5-6, (横浜, 横浜国立大学)

(論文)

(1) : Takanori Tsunoyama, Mikio Yoshida, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa

“Effects of mixing ratio and order of admixed particles with two diameters on improvement of compacted packing fraction”
Advanced Powder Technology, Under Review.