

微粒子設計技術による高機能被覆技術の開発

平野 繁樹、内山 智幸、松嶋景一郎、浦 晴雄

Development of High-Functional Coating Technique Using Fine Particle Design

Shigeki HIRANO, Tomoyuki UCHIYAMA, Keiichiro MATSUSHIMA, Haruo URA

キーワード：被覆，粉体

1. はじめに

粉体や粒子の特性はその化学組成，大きさ，表面積，密度などにより大きく変化する。これらの特性を粉粒体素材に付与する技術の一つに被覆技術がある。この被覆技術は日用品から先進材料，医療材料などに至るまで幅広く活用されている。被覆とは，粉粒体への新たな機能を付与する技術の一つであり，核となる母粒子に対し微細な子粒子や液体を，それらの表面活性特性を利用し，付着やネットワーク化することにより，母粒子表面へこれまでに見られなかった特性を付加し，ある種の新素材化を行う技術である¹⁾²⁾。これらの工程には被覆される母粒子の均一流動化，ならびに被覆する子粒子や液体の均一分散化，さらには適度な乾燥工程が必要となる。これらの実現のために攪拌型，転動型，流動層型など多くの被覆機械が開発されている。

本研究では，これらの機器のうち複合型流動層被覆装置の1つである転動流動層被覆造粒装置を用い，被覆のメカニズム，被覆条件の制御および被覆粒子の評価を行うことで，被覆処理操作のための基礎技術を把握し，これらの結果より先端素材や種子への展開を図った。

本研究では，被覆操作における流動条件，転動板回転数，層内温度などの機械的操作条件および母粒子径，子粒子径，子粒子濃度，バインダー（粒子結合剤）濃度などの被覆スラリー条件を変化させた処理を施し，得られた被覆粒子の特性評価を行った。

2. 試験装置および基礎実験方法

2.1 実験装置

本研究において使用した機器は転動流動層被覆造粒装置



図1 転動流動層造粒被覆装置の外観

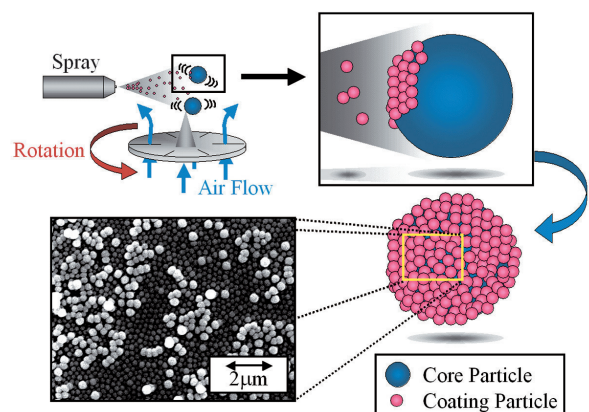


図2 転動流動層造粒被覆装置による被覆模式図

事業名：一般試験研究

課題名：微粒子設計技術による高機能被覆技術の開発

(Agglomaster, AM-PJ : Hosokawa-Micron製)およびその模式図を図1および2に示す。本装置は、下部の回転円板による転動効果および装置下部よりの旋回気流、ならびに間欠気流(パルスジェット)により、母粒子群の流動層を形成し、母粒子群が良好な流動層を形成した後、子粒子および結合材(バインダー)を懸濁させたスラリー液を、装置下部側方より噴霧し、旋回流および転動板ならびにパルスジェットにより母粒子流動層を形成しつつ分散、乾燥工程を経ることで、母粒子表面へ子粒子を被覆する回分式の転動流動層被覆装置である。

流動層本体は、造粒部(φ350mm×h340mm:円筒形)、フリーボード部(φ850~350mm×h890mm:逆円錐台形)、およびフィルタ部(φ850mm×h950mm:円筒形)のいずれも透明アクリル製の各チャンバより構成される。

本研究では、モデル母粒子としてポリエチレン粒子(PE, フロービーズ:住友精化(株)製)、被覆する子粒子として単分散シリカ粒子(SiO₂, シーホスター:日本触媒製)、バインダーとしてヒドロキシプロピルセルロース(HPC:日本曹達(株)製)を用いた。各試料の粒子径を表1に示す。また、子粒子スラリーについては、バインダー粉末(HPC粉末)を溶解調製後、子粒子を分散させ使用した。各スラリーの調製条件および転動流動層運転条件を表2に示す。なお以降、D:母粒子径[μm], d:子粒子径[μm], C_b:バインダー濃度[wt%], C_c:子粒子濃度[wt%]とする。

表1 母粒子および子粒子の諸元

	Material Composition	Mean Diameter [μm]
Core Particle	PE	320, 560
Coating Particle	SiO ₂	0.3, 0.5, 1.0

表2 子粒子スラリー調製条件および転動板回転数

	Condition of parameters
Core Particle Diameter [μm]	320, 560
Coating Particle Diameter [μm]	0.3, 0.5, 1.0
Binder Concentration [wt%]	0.1, 0.3, 0.5, 1.0
Coating Particle Concentration [wt%]	1.0, 3.0, 5.0
Rotation of Tumbling Board [rpm]	60, 120, 180, 240

2.2 実験方法

本装置は下部より温度制御された所定圧の空気が流入するとともに転動板が回転し、予め所定量投入された母粒子が転動流動化状態となる。造粒部には二流体スプレー(BSPT 1/8 J SS型:Spraying Systems Co.製)が設置され、調製された子粒子スラリーを攪拌器により攪拌し、ローラーチューブポンプにより装置側方下部のスプレーへと供給し、噴霧・乾燥工程を経て被覆を行い、所定の時間間隔にて被覆粒子のサンプリングを行った。

3. 実験結果

3.1 被覆粒子の評価

3.1.1 単層被覆粒子の評価(電子顕微鏡画像による評価)

図3に母粒子(PE)表面における被覆処理時間の経過とともに子粒子(SiO₂)被覆過程を電子顕微鏡画像(SEM画像)により示す。処理時間の増加とともに単分散SiO₂粒子の被覆が進行していることが示された。

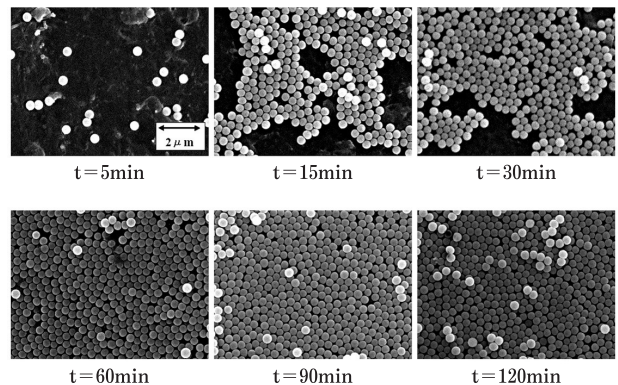
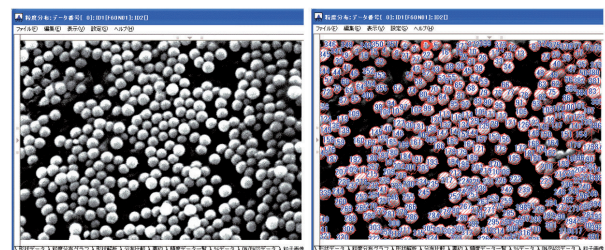


図3 母粒子表面における子粒子の被覆過程 (D=560μm, C_b=0.1wt%, d=0.5μm, C_c=3wt%)

図に示す被覆粒子のSEM画像を二値化処理後、画像解析ソフト(Mac-view ver.4, マウンテック社製)を用いて被覆率(母粒子表面積に対する子粒子被覆面積)を算出した。図4に画像処理過程の一例を示す。



(a) SEM画像 (b) 画像処理による計測結果

図4 画像処理ソフトによる被覆粒子情報の計測

3.1.2 多層被覆粒子の評価 (TG-DTAによる評価)

画像処理による被覆率の算出は、単層(被覆率100%)までに適用され、多層被覆には適用されない。そこで、多層被覆粒子の被覆率はTG-DTAを用いて評価を行った。母粒子であるPEは600°Cまでの加熱で焼失し、子粒子であるSiO₂粒子は焼失せずに残存する。これら母粒子および子粒子の焼失前後の重量割合を測定することで、次式により被覆率を算出した。

$$\frac{a}{A} = \frac{1}{4} \cdot \frac{y}{x} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_c} \cdot \frac{D}{d} \quad (1)$$

ここで、a：子粒子による被覆面積[μm²]、A：母粒子表面積[μm²]、x：母粒子重量[g]、y：子粒子重量[g]、ρ：密度[g/cm³]、D：母粒子直径[μm]、d：子粒子直径[μm]、subscript M：母粒子、c：子粒子とする。

3.2 被覆率

図5に処理時間と被覆率の関係を示す。被覆率Φ=100[%]までは画像処理による測定であり、被覆率100[%]以上はTG-DTAによる測定である。このグラフより、子粒子径d=0.3, 0.5, 1.0[μm]のいずれの場合においても、処理時間とともに被覆率が増加していることが分かる。また、子粒子径d=0.3[μm]については、多層被覆状態に移行しているが、d=0.5, 1.0[μm]の子粒子については、被覆速度が遅く、多層被覆状態へ移行していないことが分かる。そこで、二流体ノズルにより発生する単一液滴内に存在する子粒子数およびそれらによる被覆面積について考察を行った。スプレーによる単一液滴径はKim-Marshallらによる条件式³⁾を用いるとともに、被覆初期におけるSEM画像より、単一液滴径を約15[μm]とした。その結果、単一液滴による被覆速度は子粒子径d=1.0[μm]の場合を1とすると、d=0.3[μm]の場合、約3.3となり、実験による被覆速度の違いと比較的良好一致を見た。それらの結果を表3に示す。子粒子比断面積とは、単一液滴内の子粒子により被覆される単一母粒子の相対的被覆率であり、

表3 単一噴霧液滴に存在する子粒子数、単一液滴内子粒子による母粒子への比被覆率および被覆速度(実験値)

子粒子径 d [μm]	単一液滴内子粒子数 N [-]	子粒子比断面積 S [x 10 ⁵]	被覆速度 (実験値) K [x 10 ² min ⁻¹]
0.3	1974 [37]	14.2 [3.3]	2.16 [4.0]
0.5	426 [8.0]	8.49 [2.0]	0.88 [1.6]
1.0	53 [1.0]	4.23 [1.0]	0.54 [1.0]

また、被覆速度は実験値による。一般に、バインダーは粒子径が小さいほど多く必要となるため、粒径の大きな子粒子に対しては、バインダーは十分に供給されていると考えられバインダーの過不足による被覆速度への影響は小さいと考えられる。実験値は粒子径が大きくなるほど単一液滴に存在する子粒子による被覆断面積が小さいほかに、流体抗力や粒子同士や装置壁面への衝突といった物理力により、一度付着した子粒子が脱落しやすくなるため被覆速度が相対的に小さくなると推察される。

4. 被覆技術の応用展開

4.1 先端材料(金属系材料)への応用

本実験装置を用いた基礎的被覆実験をもとに応用展開を図った。その一つがランタン系の磁性材料(LaFeSi:ランタン鉄シリコン系磁性材料)への応用である。この材料は磁界の変化より大きな温度変化を生じることから、ノンフロンの冷凍システムである磁気冷凍装置の磁気作業物質として、近年注目を集めている材料である。この材料は特殊なガスの浸漬により材料物性である磁気熱量特性を変化させるため、大きな表面積確保するために平均粒径約88μmの金属粉末の性状を有する。この磁性材料を磁気冷凍システムの磁気作業物質充填層として使用するためには、圧力損失を小さく抑えなければならず、粒径を大きくする必要がある⁴⁾。そこで、本装置を用いて平均直径1.2mmのガラス球表面に子粒子としてランタン系磁性材料をコーティング処理した。

子粒子である磁性材料は被覆するには粒径が大きいので、メノウ乳鉢にて粉碎後、目開き74μmの篩を通過したものを使用した。粒径調整前後のSEM画像を図6に示す。また、

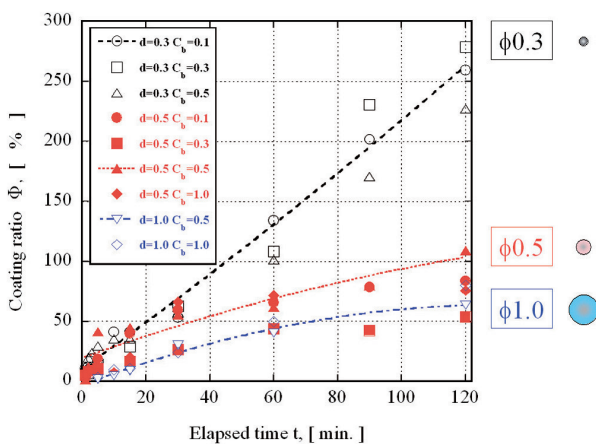
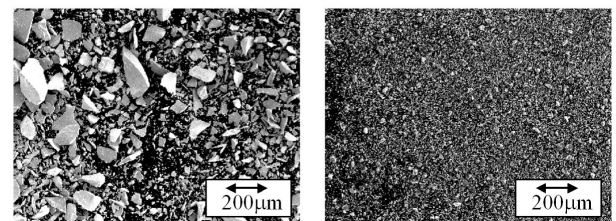
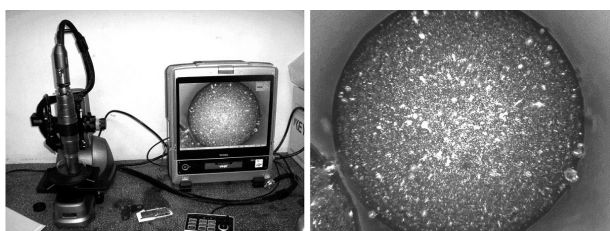


図5 処理時間と被覆率の関係



(a) 粉碎前 (b) 粉碎後
図6 ランタン系磁性材料のSEM画像

通常は子粒子を水に分散させたスラリーを母粒子へ噴霧して被覆を行うが、この磁性材料は比重が大きいためスラリー供給中に沈殿を生じ分離することがわかり、母粒子と子粒子を予め混合し造粒チャンバー内に設置した後、アミン系防錆剤を含んだバインダーを噴霧することで被覆を行った。造粒部内温度は40～45℃、回転数75rpm、処理時間約120minにて被覆を行った。図7にその結果得られたものデジタル顕微鏡画像を示す。この材料は磁気冷凍システムの磁気作業物質充填層として組み込まれ、実証試験を行い磁気冷凍システムとしての稼働が確認された⁵⁾。



(a) 装置全体図 (b) 被覆粒子の外観

図7 ランタン系磁性材料を被覆した粒子のデジタル顕微鏡画像

4.2 種子への応用

本研究で使用した転動流動層被覆造粒装置は、非常に緻密かつ適度な間隙を有する特殊な被覆層を構築することが可能であり、また、温度、回転数などの制御により、粒子の損傷を低減することが可能である。近年、農業分野においても、微小な種子の取扱性を向上させるために、種子への被覆が行われている。また、機能性を有する種子として、微生物を担持するためや、成長促進剤を被覆するための技術開発も行われている。本研究では、雪印種苗株式会社技術研究所の協力により種子への被覆試験および発芽試験を行った。種子被覆には、粒径が約3mmのほぼ球形であること、また、物理的強度が高く、転動や流動に対する十分な破壊耐性があることから、ハウレンソウ種子を使用した。被覆する子粒子として単分散シリカ粒子(SiO₂、シーホスター、日本触媒製)を、バインダーとしてヒドロキシプロピルセルロース(HPC、日本曹達(株)製)を用いた。また、槽内温度は種子への影響を考慮し、40℃以下となるよう調整するとともに、40℃以下においても十分な乾燥速度が得られるよう、送液速度の調整を行った。図8にハウレンソウ種子への単分散シリカ微粒子の被覆の様子を示す。低倍率の1枚は光学顕微鏡による画像、高倍率の3枚はSEM画像である。これらの図より、種子表面の細かな凹凸にも微粒子被覆処理がなされていることが分かる。

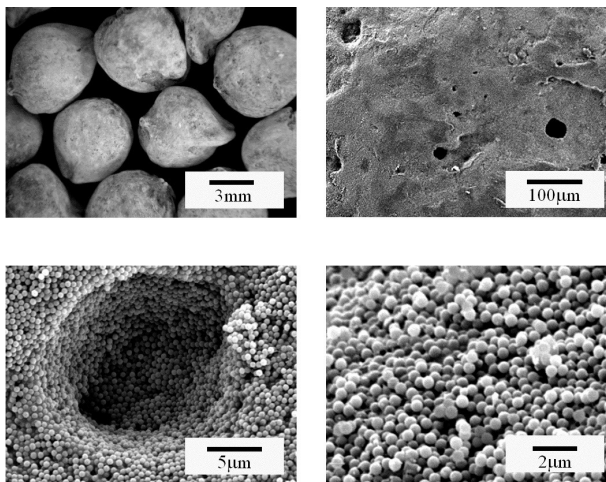


図8 種子表面へのシリカ微粒子の被覆の様子

4.3 発芽率

転動流動層被覆造粒装置により種子表面への被覆が十分に行われていることが確認され、粒子自体の外部因子からの保護、また、粒子間隙への成長剤、殺菌剤等の含浸・付与等の可能性も示唆された。しかしながら転動や流動による種子へのダメージや被覆による発芽抑制などの可能性もあるため、発芽の検証実験を行った。実験には8×8のセルトレイの各セルに発芽試験用の培土を入れ、各セルに1種子を播種し、発芽の様子を観察した。図9にセルトレイおよび発芽試験の一例を示す。

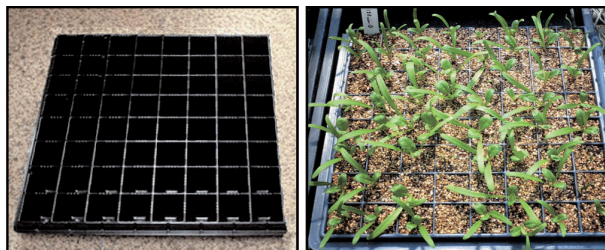
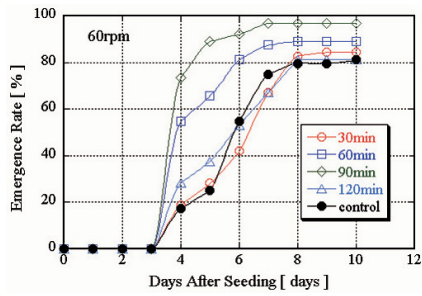


図9 発芽試験の様子

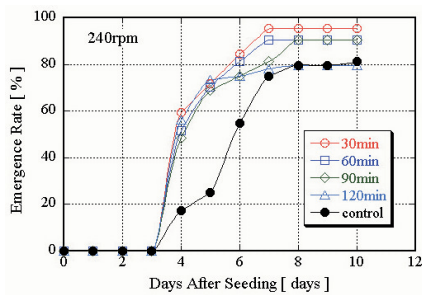
(a) 8×8のセルトレイ、(b) 試験開始から5日目の発芽の様子

回転数および処理時間の発芽率に及ぼす影響について検討した。いずれの場合も理論被覆率が150%となるよう、子粒子スラリー濃度および送液量を調整した。槽内温度は40℃以下に保つとともに、十分な乾燥速度が得られるよう、送液速度の調整を行った。図10にハウレンソウ種子の発芽実験結果を示す。

いずれの場合にも、無処理(Control)のものに比べ、発芽率は向上しており、播種後発芽までの日数も短縮される傾向が見られ、被覆による発芽抑制や回転、流動、温度刺激などによるダメージは認めれず、良好な被覆が行われていることが分かる。今後は発芽促進について検討を行う予定である。



(a) 回転数60rpm



(b) 回転数240rpm

図10 播種後日数および発芽率の関係

5. まとめ

粉粒体の表面に機能性を付与するため、転動流動層被覆造粒装置を用い、表面被覆試験を行った。被覆のメカニズム、被覆条件の制御および被覆粒子の評価を行い、基礎的な知見を得た。また、これら基礎的な知見をもとに、先端材料および種子を対象とした応用試験を行い、以下の知見を得た。

- (1) 転動流動層被覆造粒装置により被覆されたモデル母粒子について、被覆率の評価方法を確立した。被覆率100%までの単層被覆については、画像処理による方法、また、被覆率100%以上の多層被覆については、TG-DTAによる重量測定方法により被覆率の評価が可能となった。
- (2) 被覆速度は、処理時間とともに増加し、本実験における系においては、子粒子径 $d=0.3[\mu\text{m}]$ の条件において、被覆速度が最も大きく、短時間で連続的に多層被覆状態へと移行した。十分なバインダー量が確保されている場合には、理論的には子粒子径が小さいほど被覆速度は大きく、このことは実験的にも確認された。また、子粒子径が大きい場合には、被覆速度の実験値は理論値よりも小さくなるが、これは、子粒子径が大きくなるほど、流体抗力、粒子間衝突、装置壁面への衝突などの外力により、母粒子に付着した子粒子が離脱する確率が高くなるためと考えられる。
- (3) 転動流動層被覆造粒装置を用いて、ガラスビーズ表面にランタン系磁性材料の被覆を行うことが出来た。得られた被覆粒子は、磁気熱量効果を有し、磁気冷凍サイクルにおいて磁気作業物質として稼働することが確認された。

- (4) 転動流動層被覆造粒装置により、種子表面へ無機粒子を被覆が可能となり、また、被覆処理された種子は発芽期間の短縮化、発芽率の向上が示唆された。

謝辞

本研究を行うにあたり、雪印種苗株式会社技術研究所より種子のご提供、ならびに発芽試験のご協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 社団法人日本粉体工業技術協会：粉体工学概論，The information center of particle technology Japan, (1995)
- 2) 小石眞純：微粒子設計，株式会社工業調査会，(1988)
- 3) K.Y. Kim., W.R. Marshall: Droplet-size distributions from pneumatic atomizers. AICHE Journal. Vol.17, pp.575-584(1971)
- 4) S. Hirano *et. al.*: Development of Spherical-Shaped Magnetocaloric Materials Using Powder Coating Method. Proc. Third IIF-IIR Int. Conf. on Magnetic Refrigeration at Room Temp., Des Moines, Iowa, USA, May 11-15, (2009)
- 5) 外聡志：空気を熱輸送媒体とする室温磁気冷凍機の冷却性能，北海道大学工学部卒業論文，(2009)