

粉体の圧縮成形時における粒子再配列と粒子接点の可視化 Visualization of Particle Rearrangement and Particle Contacts During Powder Compression Process

神谷哲^{a,b}, 佐藤貴紘^a, 高山裕貴^b, 日高將文^b, 原田昌彦^b
Tetsu Kamiya^{a,b}, Takahiro Sato^a, Yuki Takayama^b, Masafumi Hidaka^b, Masajhiko Harata^b

^a 長瀬産業株式会社, ^b 東北大学農学研究科

^a Nagase & Co., Ltd, ^b Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University

本研究の目的は、固形化粉ミルクの圧縮時の粒子挙動の把握ならびに、硬化処理の違いによる非晶質硬化層厚さを特定することである。圧縮時の粒子挙動はロードセルを有した透明容器中に粉体を充填し、遠隔で圧縮しながら CT 撮像を行った。また、硬化条件の異なる複数の試料について CT 撮像を行い、表面から深さ方向の非晶質硬化層の位置を各種パラメータの変化から推定した。変位-荷重曲線の変曲点近傍の粒子挙動を CT 画像で確認したが、定性的に大きな変化を確認することができなかった。非晶質硬化層の特定は、深さ方向の比表面積、ならびに周長を用いることで推定が可能であることが分かった。

キーワード： 固形化粉ミルク、圧縮挙動、3次元 CT 撮像、比表面積、周長

背景と研究目的：

著者らが開発した錠剤型（タブレット）の固形化粉ミルクの成形技術（圧縮と硬化）は[1]、輸送や保管などサステナビリティの観点、ならびにユーザビリティの面からみても大きな魅力を持つ。著者らはこの成形技術を食品以外の粉体材料にも応用展開し、さらなる商品開発に結びつけたいと考えている。一方、固形化粉ミルクの成形技術には、その成形メカニズムにおいて未解明の部分がある。このメカニズムを解明し、他の粉体材料への応用展開を検討する際の理論的指針を得たい。よってこの申請課題では固形粉ミルクの以下のような技術的課題の解決に取り組む。

粉ミルクを圧縮成形・硬化処理した固形化粉ミルクは、硬度と溶解性を両立させるためにポーラスコア（内部）&ハードシェル（外郭）構造を形成している。この構造は著者らが考案した特殊な製造工程（低圧圧縮+硬化処理）によるものである。ポーラスコア構造に関しては、低圧圧縮時の条件が大きく寄与しており、同一の圧縮圧力においても、圧縮速度や圧縮プロファイルが変わると、硬度が変わることが経験的に知られている。ハードシェル構造に関しては、硬化方法や硬化の熱履歴などの条件が異なる場合に、同一硬度でも溶解性が変化することが知られている。硬度と溶解性は、固形化粉ミルクの重要な要求品質である。適切な硬度と溶解性の製品を製造するためには、硬度と溶解性に寄与すると思われるポーラスコア&ハードシェルについて、力学的、構造的、化学的な観点からの詳細な検討が必要である。

本課題申請における計測は、2つの工程の課題を解決するために、別々に行う。まず、圧縮工程の課題を解決するための測定は、圧縮工程を疑似的に模擬した圧縮装置を用いて、圧縮時の粒子の再配列、ならびに塑性変形領域における粒子の結着点の変化について3次元 CT 撮像を行う。試料として市販の粉ミルク（明治社：ほほえみ）を用い、この計測により、再配列が優位な領域と塑性変形優位な領域の特定が可能になり、生産性と品質を両立した圧縮プロファイルの決定が可能になると考える。具体的な最適化案として、強度に影響を及ぼさない再配列領域は高速で杵を移動させ、硬度に影響を及ぼさずと思われる塑性変形領域では杵の移動速度を低速にするなどの方法が考えられる。また計測時に使用する圧縮装置は杵荷重の計測が可能であることから、変位と荷重のプロファイル（≒応力-ひずみ線図）を得ることができる。よって今回の計測によりプロファイルの変曲点の位置と粒子再配列・塑性変形の開始を関連付けて議論できる土台ができる。将来的には、X線回折によるひずみ計測を同時に行うことで、残留応力や粒子の不均質性を抑制するためのより良い圧縮プロファイルの設計が可能になると考える。

硬化工程の課題を解決するための計測は、製造条件の異なる5サンプルの成形品を3次元 CT

撮像し、硬化層の特定ならびに組成や製造条件の違いによる硬化層厚さの比較を行う。硬化層と思われる領域は加湿乾燥で粒子同士が結着するため、中心近傍と比較して比表面積が小さくなると考えられるため、CT 画像から得られた粒子界面の比表面積の変化から硬化層の特定を行う。同一のサンプルについて、別途課題申請 2023B2027 で実施した「X 線回折を用いた粉体圧縮成形物の表面硬化層中の結晶層厚さの特定と結晶化成分分布の計測」により結晶層を特定し、結着による硬化層と結晶硬化層の違いについて明らかにする。最終的には成形物の硬度に関して、CT 撮像から得られた比表面積などの物理パラメータならび X 線回折から得られた結晶量の多寡を考慮した実験式を作成し、硬度と溶解性などの品質を予測した製造条件の最適化を目指す。

実験：

- ・ **試料形状と組成** 市販粉ミルク（明治：ほほえみ）の圧縮成形物
形状： 直径 20 mm、高さ 10 mm 程度の円筒状タブレット
主要組成： 乳糖約 50 %、油脂 25 %：たんぱく 15 %、他 10 %
測定環境： 室温（全て同一の環境で計測）

・ 実験内容

計測 1：圧縮過程 CT 撮像

BL14B2 の X 線 CT 装置に持ち込み圧縮試験機を設置し、粉体の圧縮成形における粒子の挙動を可視化する。本課題では、アクリルキャップに粉体を封入した圧縮試験機を CT ステージに設置し、ピストンをステップワイズに上昇させながら各ピストン位置で X 線 CT 測定を行った。

ピストン上昇中（圧縮中）は時分割 2D 投影イメージを撮影し、粒子挙動の評価に用いる。また同時に、圧縮試験機に搭載したロードセルで圧縮応力を計測した。粉体粒子サイズは数百 μm であり、キャップとピストンの隙間から漏れ出ることはない。実験後、CT データの画像解析により粉体の挙動と応力を関連付けた解析を行った。

計測 2：硬度違いサンプルの CT 撮像

圧縮過程 CT と同様の条件（視野幅 13 mm（高さは 10 mm 程度）、画素サイズ 6.5 μm ）で異なる硬化条件のサンプル 5 種類（共通硬化条件：加湿温度 80 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 80%、加湿時間のみ変更：0 秒、10 秒、20 秒、40 秒、180 秒）の CT 撮像を実施した。

・ CT 測定条件

- X 線エネルギー： 20 keV
- 二結晶分光器デチューン： +150 pulse
- 試料-検出器間距離： 55 mm 程度
- 検出器： 間接型 CMOS カメラ、レンズ倍率 1 倍（画素サイズ 6.5 μm 、視野 13 mm）
露光時間 0.15s, 焦点距離 $f=105$ mm, 回転スピード 120 pps、サブアレイ ON
- CT 計測条件： 0.1 秒露光/投影、2250 投影(0.08 $^{\circ}$ ステップ)

・ 画像処理ソフトウェア

Dragonfly（開発元：Comet Technologies Canada Inc.社：販売元：株式会社マックスネット社）

結果および考察：

計測 1 については、各圧縮圧力における CT 撮像に成功した。圧縮実験時に得られた変位—圧力曲線を Fig.1 に示す。また、圧縮力と空隙率の変化を示す Weibull plot を Fig.2 に示す。Weibull plot はその直線部分是最弱リンクモデルにあてはめて議論できることから、現象考察のために作成した。変位—応力曲線、ならびに Weibull Plot の変曲点近傍の CT 画像の変化については、目視での定性評価でほとんど差は見られなかった。そこで圧縮過程における微小領域の粒子の移動を追跡した (Fig.3)。その結果 Figs. 1-2 の変曲点近傍で、初めて粒子の回転、再配列が起きている様子を確認したが、その変曲点近傍までは観測した粒子に大きな回転や変形、移動は見られなかった。このことから、今回試料に用いた粉ミルクのような不定形な粉体に関しては、圧縮初期は空間的に疎な部分が“最弱リンク”と考えられ、その弱い部分に粒子は収まるように動くものの、

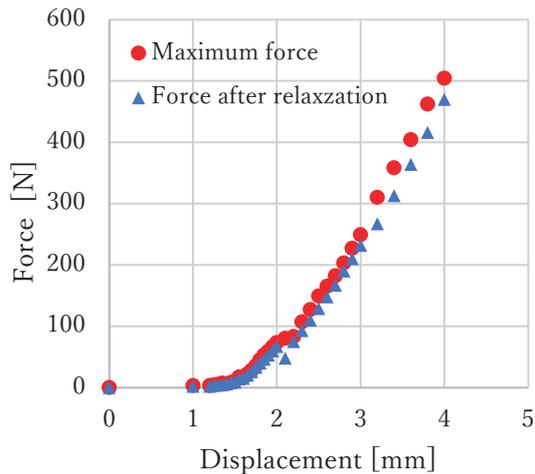


Fig. 1 圧縮時の変位—荷重曲線

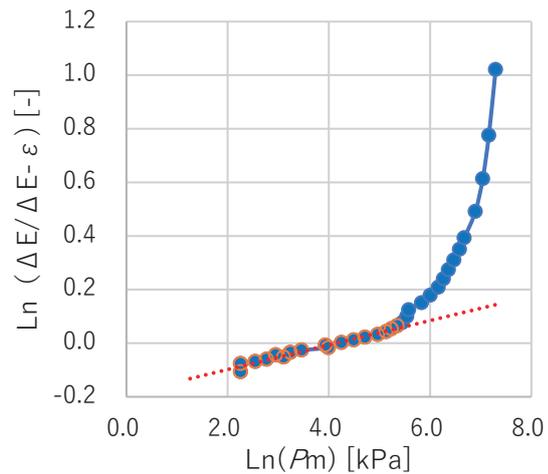


Fig. 2 Weibull Plot

従来この領域の粒子の挙動として説明されている“回転、再配列”はあまり起きてない可能性が示唆された。

計測2についても、CT画像の目視での定性評価では表面近傍と中心付近について大きな差を見出すことができなかった。また ImageJ を用いた画像処理で、表面から中心にかけての空隙率を算出したものの、数値に大きな変化は見られなかった。そこで、表面から中心方向に向かい、L: 5.2 mm × W: 5.2 mm × h: 0.65 mm の領域を複数作成し、この範囲における比表面積 S_v (表面積/体積: m^{-1}) を算出した結果を Fig. 4 に示した。その結果、硬化処理をしていない試料は表面に近いほど比表面積が小さく、粒子が密な状態であることが分かった。この粗密の違いは空隙率では確認できなかったため、粒子結着領域の多寡は、領域ごとの比表面積の比較で評価できることが分かった。

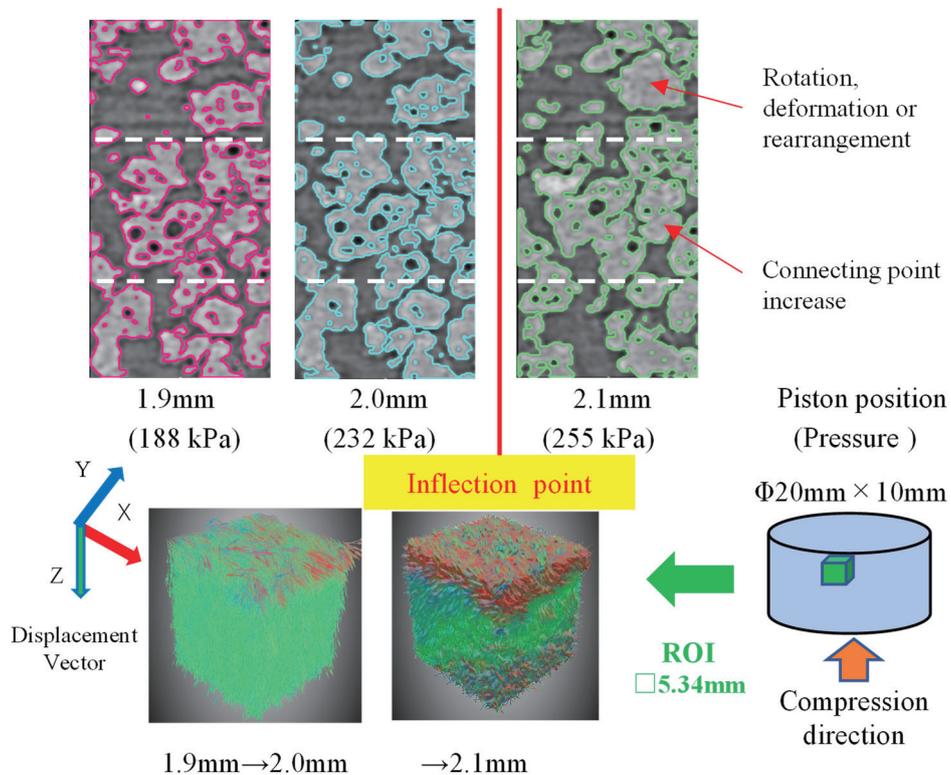


Fig. 3 変曲点近傍の粒子の様子

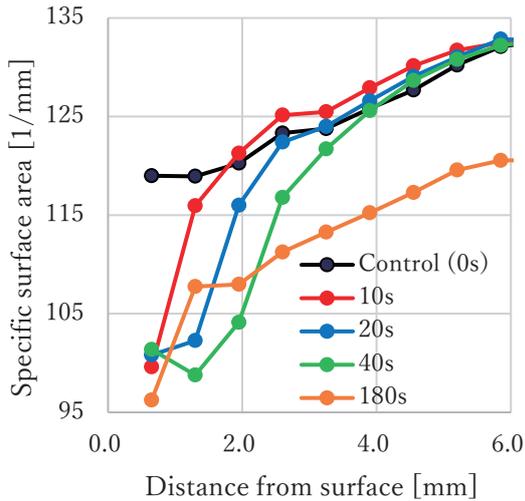


Fig. 4 表面から中心方向の比表面積の変化

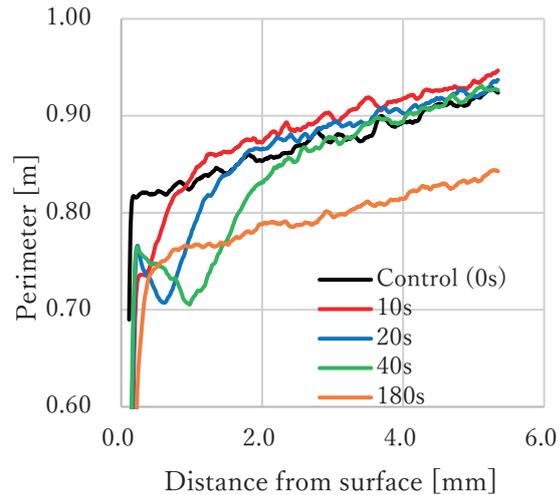


Fig. 5 表面から深さ方向の周長の変化

また、硬化処理の時間が長いほど、比表面積が小さい領域が中心方向に深くなっていることを確認し、硬化層の厚さが増していることを数値で確認することができた。非晶質硬化層の厚さは、硬化処理を行っていない試料の比表面積と重なる領域であると推定できる。

同様に硬化処理をしていない試料について、各断面について、粒子の Perimeter（周長）を計算し、深さ方向の変化について確認したところ、比表面積と同様に表面近傍の値は小さく、中心に向かって値が大きくなっていった(Fig. 5)。Perimeter の観点からも試料の中心と表面では粒子配列に粗密があることが確認できた。硬化処理試料についても硬化処理の時間が長いほど、Perimeter の値が小さい領域が中心から深さ方向に広がっていることが分かった。硬化処理品と同等の Perimeter の値になるところが非晶質硬化層の厚さと考えられる。

以上のことから、多孔性試料の 3 次元 CT 撮像において、粗密度合いの数値化には、①比表面積、②周長が利用できることが今回の産業利用計測において確認することができた。空隙率、充填率他、様々な数値で評価を試みたものの、数値として大きな差を見つけることができなかった。よって粒子同士の結着といった微小変化の把握のために、比表面積ならびに周長は極めて有用な評価指標であると考えられる。今回の計測から推定された硬化層の厚さは Fig.6 に示した通りであり、推定硬化層と硬度には直線関係があることが確認できた。

今後の課題：圧縮時の粒子の再配列を評価する指標やパラメータの探索。ならびに Tortuosity や Connectivity、Distance Map による空隙の立体評価などについても実施する予定である。

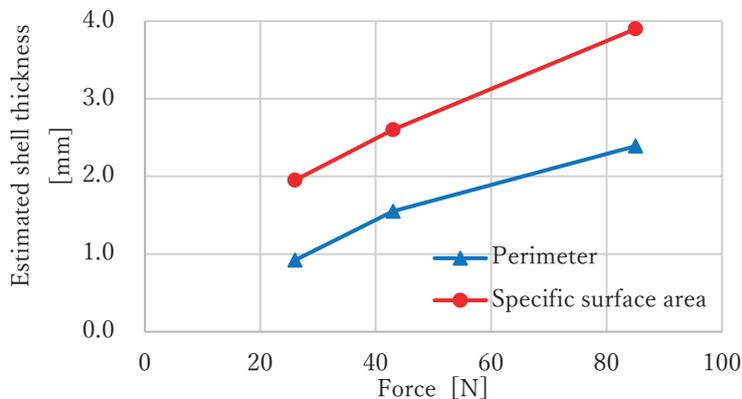


Fig. 6 硬度と推定硬化層厚さの関係

参考文献：

[1] 神谷哲、羽生圭吾、オレオサイエンス, 22(2), 61-70 (2022).