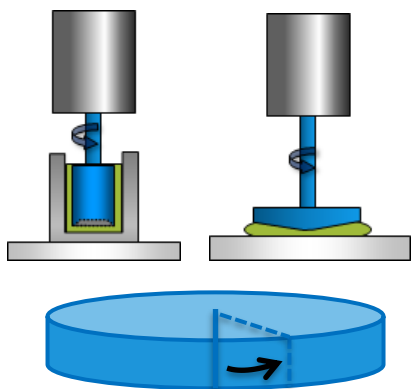


回転型レオメーター用新規パウダーアクセサリを用いた電池用炭素材評価事例

アプリケーション課
アプリケーションケミスト
高野 雅嘉 Masayoshi Takano

TA社製 粘弾性測定装置ラインナップ

回転型レオメータ
液体～固体
・せん断



応力制御
(一般用途)

HR 30/20/10

本日の
主役



ひずみ制御
(ハイエンド)

ARES-G2



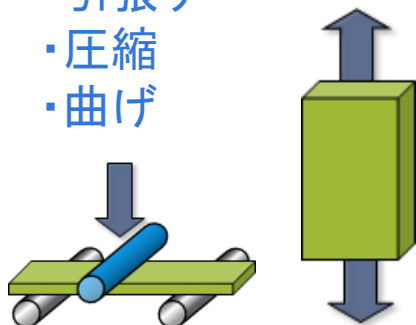
高荷重

RPA

(キュアメータ+粘弾性測定)



DMA
固体専用
・引張り
・圧縮
・曲げ



DMA 850

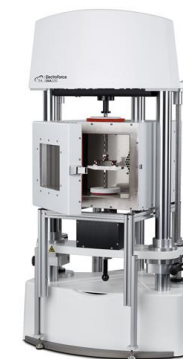


RSA-G2



DMA 3200

(DMA+疲労試験)



迅速、簡単、かつ再現性の高い結果を提供する パウダーレオロジーアクセサリーで HR の機能を拡張

▶ パウダーレオロジーの重要性

粉体材料はポリマー、医薬品、**バッテリー材料**などあらゆる分野で使用されている。これら粉体は一般的な粒子径や密度などの物性に加え、**貯蔵、流動、凝集など様々な形態**をとるため、使用時の環境まで考慮して物性を評価することが必要である

性能



+

使いやすさ



=

バリュー



HRレオメーターによる液体、固体、粉体の試験

粉体の流動性とせん断特性の測定

データの再現性を確保 (5%以内)

定量的な粉体 KPI の決定

アクセサリーの交換は10秒以内

- ・液体から固体、そして粉体へ
- ・パウダーシアーからパウダーフローへ

他社製品に比べ5倍以上のスピードで粉体試料を調製

TRIOS粉体テストフォームで即座に測定開始

ワンクリックで粉体データを解析

ラボのすべてのサンプルを1つのテストプラットフォームで特性評価

生産性の最大化

問題解決のための洞察

- ・処方の最適化
- ・処理の問題の防止
- ・パフォーマンスの確保

パウダーレオロジーであらゆるアプリケーションに貢献

製薬

注射剤、外用剤、錠剤用粉末の重要な材料特性を、すべて1台のレオメーターで測定

バッテリー

スラリーやドライコーティングの流動性テストによる電極コーティングの成功の確認

先端材料

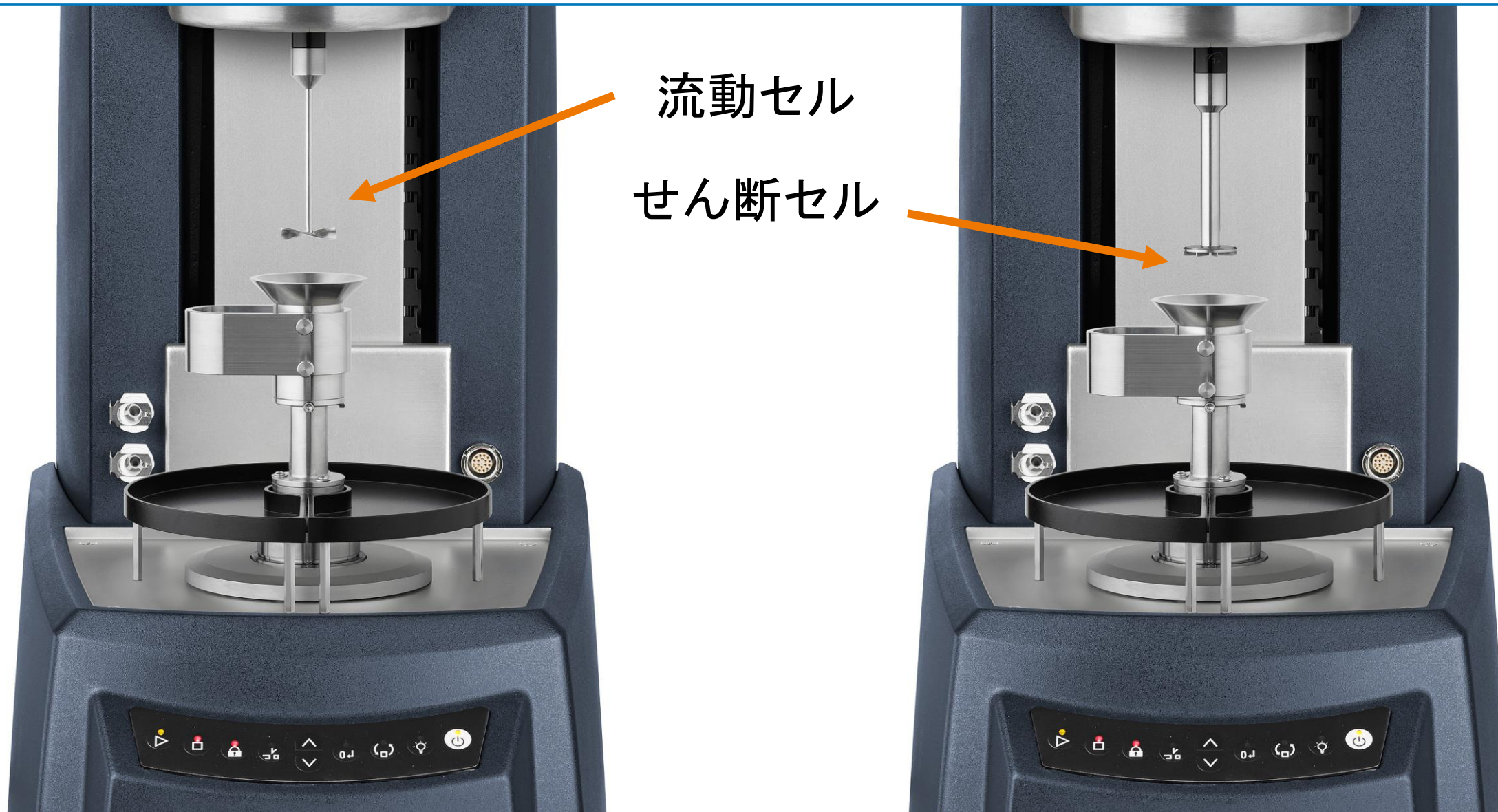
ポリマーメルトプロセス、機械的特性、粉体材料の取り扱いなど、あらゆる段階での性能を最適化

その他

食品、スペシャリティケミカル、建築材料、塗料・インク・コーティング、消費者製品（パーソナルケア、ホームケア）



1つのパウダーレオロジーアクセサリで2種の測定



パウダーレオロジーアクセサリの特徴

サンプルローディングツール:
簡便で再現性に優れる

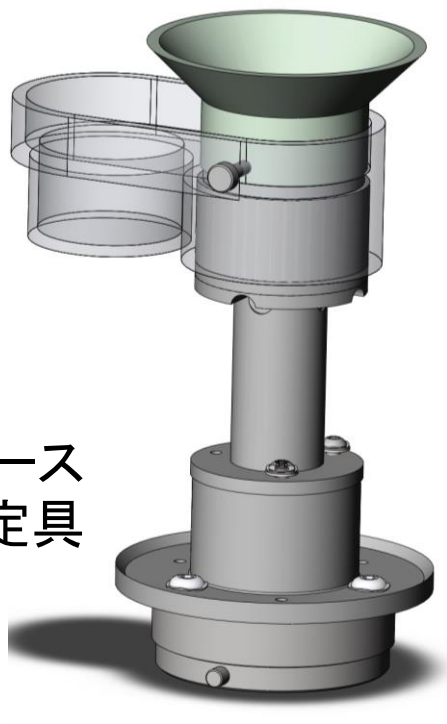
パウダーベース固定具:
10秒以内に交換可能(電磁石で固定)

受け皿:
清掃が容易

パウダー分析オプション:
1クリックでパウダーデータを解析

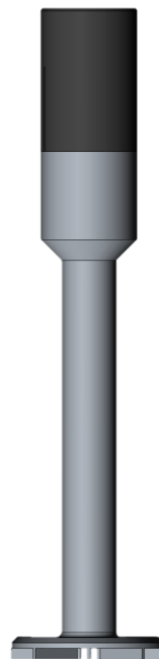
HR x0 パウダーレオロジーアクセサリキット

サンプルローディング
スライドとファンネル



ベース
固定具

せん断セル
上部プレート



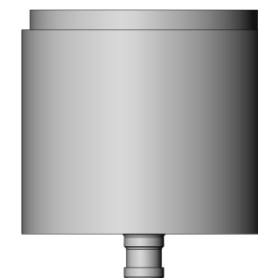
せん断セル
カップ



流動セル
上部ローター



流動セル
カップ



2 in 1で粉体の挙動を多角的に理解

流動セル

- 緩やかなフリーフローの粉末
- バルク流動性



せん断セル

- 連結粉体
- 粒子間相互作用



加工性

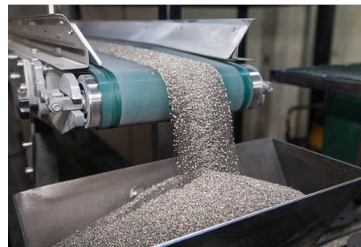
ディスペンサー

安定性

凝集

降伏応力

貯蔵安定性



パウダー流動セルのサンプル準備



パウダー流動セルのサンプル準備

サンプルのロード

- 25ml以上のパウダー



パウダー流動セルのサンプル準備

サンプルのロード

- 25ml以上のパウダー

攪拌コンディショニング

- 再現性のあるパウダー挙動



パウダー流動セルのサンプル準備

サンプルのロード

- 25ml以上のパウダー

攪拌コンディショニング

- 再現性のあるパウダー挙動



パウダー流動セルのサンプル準備

サンプルのロード

- 25ml以上のパウダー

攪拌コンディショニング

- 再現性のあるパウダー挙動

サンプルのトリミング

- タッチスクリーンにやり方を表示



パウダー流動セルのサンプル準備

サンプルのロード

- 25ml以上のパウダー

攪拌コンディショニング

- 再現性のあるパウダー挙動

サンプルのトリミング

- タッチスクリーンにやり方を表示

流動性試験開始！



TRIOSによるシンプルな流動条件設定

1: Powder ▾ Flowability ▾

Environmental Control

Temperature °C Inherit Set Point

Soak Time hh:mm:ss

Test Range

Upper gap mm

Lower gap mm

Conditioning Parameters

Tip speed mm/s

Unconfined Flow Parameters

Tip speed up mm/s

Confined Flow Parameters

Tip speed down mm/s

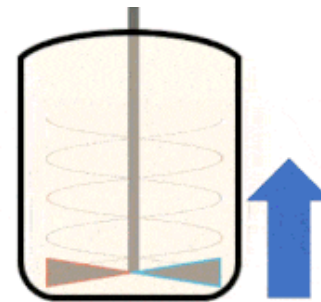
Repeat Count:

- 繰り返しステップ – 安定性インデックス
- 攪拌速度を変える – 流速インデックス

羽根の形状が螺旋経路で動く

- 回転速度と軸方向速度を制御
- トルク(回転力)と軸力(上下方向の荷重)を測定
- 上向きと下向きのステップ

容器の上部には粉体の膨張と上方への移動を妨げる固体表面がないため、この試験中、粉体は不定形となる

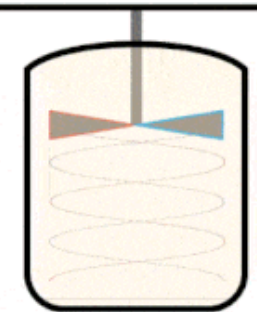


無拘束流

Powder is **unconfined** as blade is driven **upward**

拘束流

Powder is **compressed** as blade is driven **downward**



粉体を強制的に流動。粉体は試験容器の閉じた底端によって閉じ込められている

TRIOSによるシンプルな流動条件設定

1: Powder ▾ Flowability ▾

Environmental Control

Temperature °C Inherit Set Point

Soak Time hh:mm:ss

Test Range

Upper gap mm

Lower gap mm

Conditioning Parameters

Tip speed mm/s

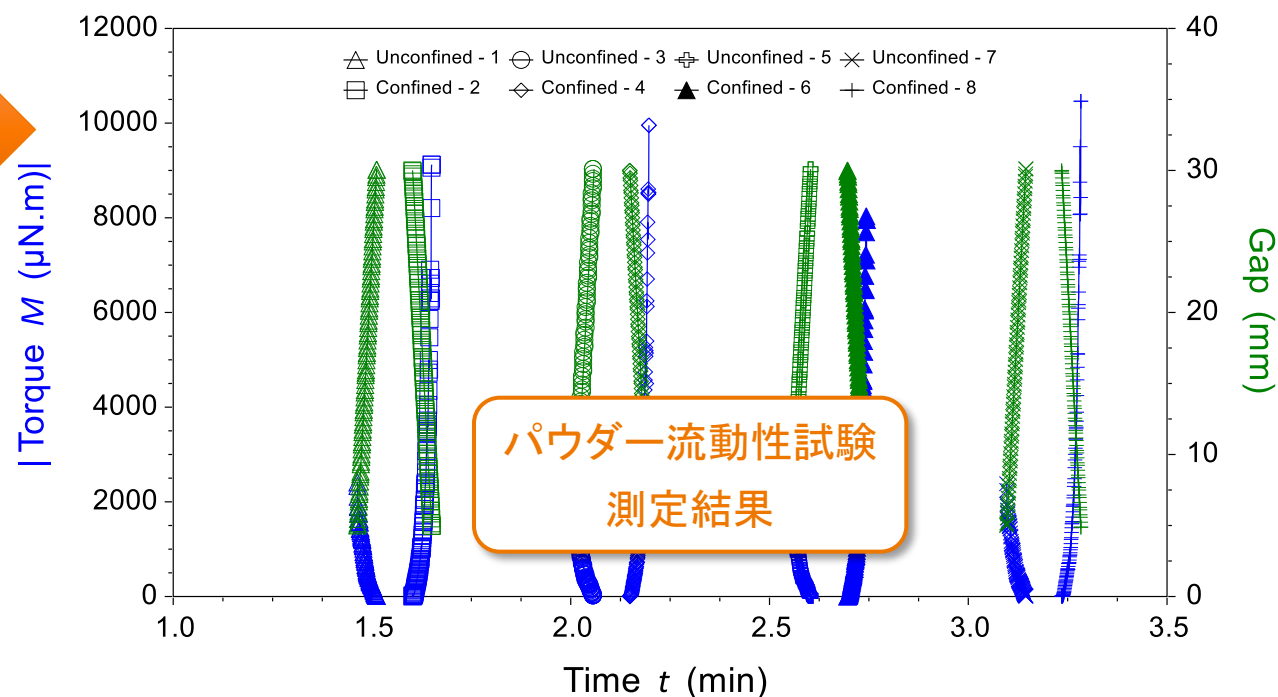
Unconfined Flow Parameters

Tip speed up mm/s

Confined Flow Parameters

Tip speed down mm/s

Repeat Count:

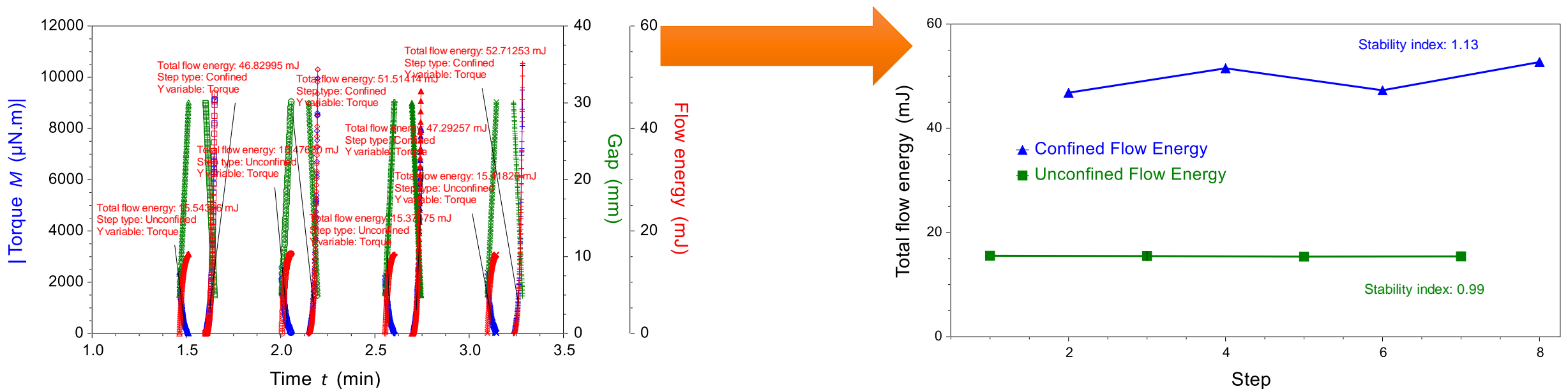


パウダー分析オプションが流動性パラメータを自動計算



TRIOSパウダー分析ソフトウェアキー(オプション)

- パウダーの重要な評価指標をワンクリックで表示
- 自動化されたプロセスにより、複雑な数学的分析からユーザーを解放
- 定量性があり合理的、再現性に優れた分析結果



$$\text{Flow Energy} = \int \text{Torque energy } T * d\theta + \int \text{Force energy } N * dh$$

パウダーせん断セル



ASTM D7891: "Shear Testing of Powders"

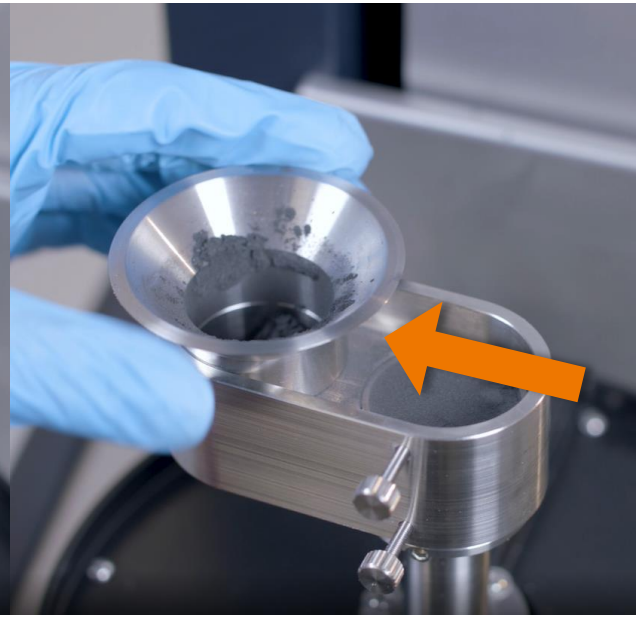
パウダーせん断セルのサンプル準備



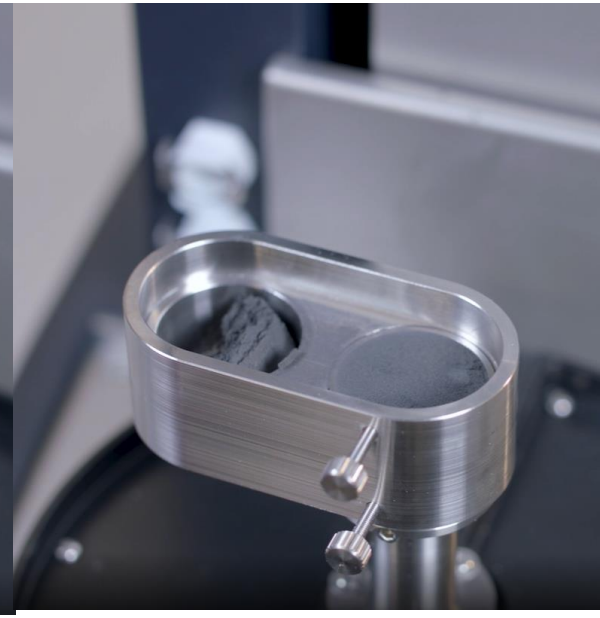
サンプルのロード
>15 mL



サンプル圧密



サンプルのトリミング
タッチスクリーンに
やり方を表示



せん断試験開始！

TRIOSによるシンプルなせん断試験設定

1: Powder Consolidation

2: Powder Shear

Environmental Control

Temperature 25 °C Inherit Set Point

Soak Time 00:00:00 hh:mm:ss

Test Parameters

Consolidating stress 9 kPa

Test mode Standard

Maximum step duration 00:05:00 hh:mm:ss

	Normal Stress (kPa)	Velocity (rad/s)	Duration (hh:mm:ss)
Pre-shear	9	1.0e-3	00:05:00
1	7	1.0e-3	
2	6	1.0e-3	
3	5	1.0e-3	
4	4	1.0e-3	00:05:00
5	3	1.0e-3	00:05:00

Repeat initial pre-shear

Steady state detection

Peak detection



TRIOS Express:
最低限のユーザー入力

TRIOS Unlimited:
完全なカスタマイズ性

TRIOSパウダーせん断試験フォームは ASTM D7891 準拠

- “Pre-Shear”: 圧密応力下 (9 kPa) で定常状態に達するまでプレせん断を印加
- 圧密応力を下げて、定常状態にまでせん断
- 初期圧密応力 (9 kPa) で、定常状態までプレせん断
- さらに圧密応力を下げて、定常状態までせん断



TRIOSによるシンプルなせん断試験設定

1: Powder Consolidation

2: Powder Shear

Environmental Control

Temperature 25 °C Inherit Set Point

Soak Time 00:00:00 hh:mm:ss

Test Parameters

Consolidating stress 9 kPa

Test mode Standard

Maximum step duration 00:05:00 hh:mm:ss

	Normal Stress (kPa)	Velocity (rad/s)	Duration (hh:mm:ss)
Pre-shear	9	1.0e-3	00:05:00
1	7	1.0e-3	00:05:00
2	6	1.0e-3	00:05:00
3	5	1.0e-3	00:05:00
4	4	1.0e-3	00:05:00
5	3	1.0e-3	00:05:00

Repeat initial pre-shear

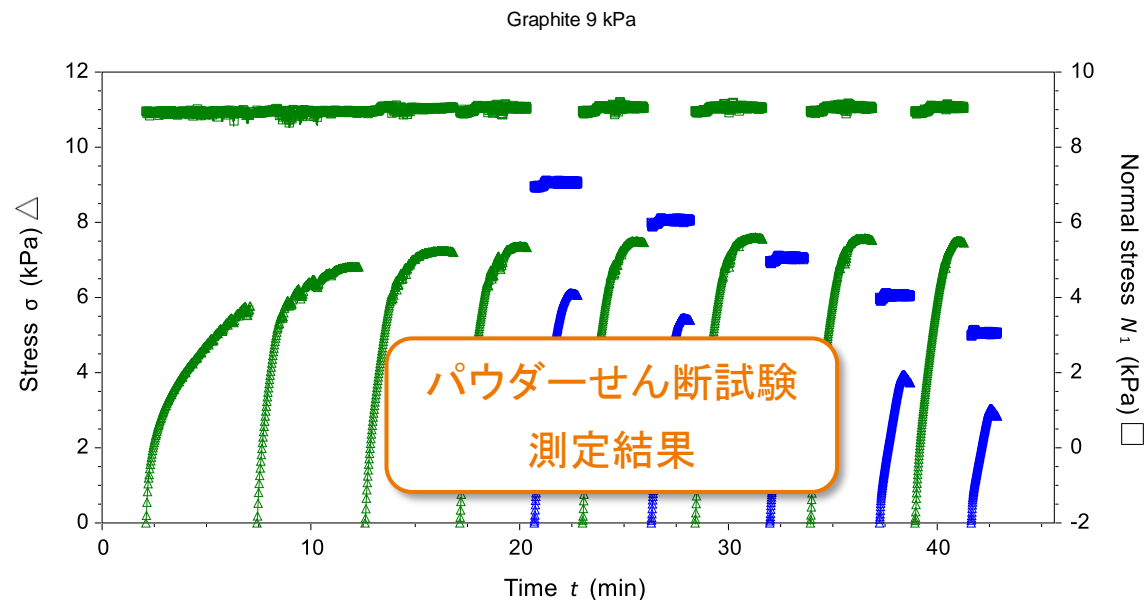
Steady state detection

Peak detection

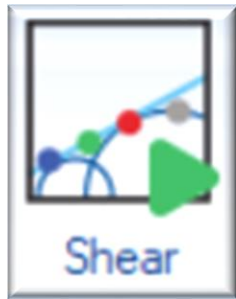


TRIOSパウダーせん断試験フォームは ASTM D7891 準拠

- “Pre-Shear”: 圧密応力下 (9 kPa) で定常状態に達するまでプレせん断を印加
- 圧密応力を下げて、定常状態にまでせん断
- 初期圧密応力 (9 kPa) で、定常状態までプレせん断
- さらに圧密応力を下げて、定常状態までせん断



パウダー分析オプションがせん断パラメータを自動計算

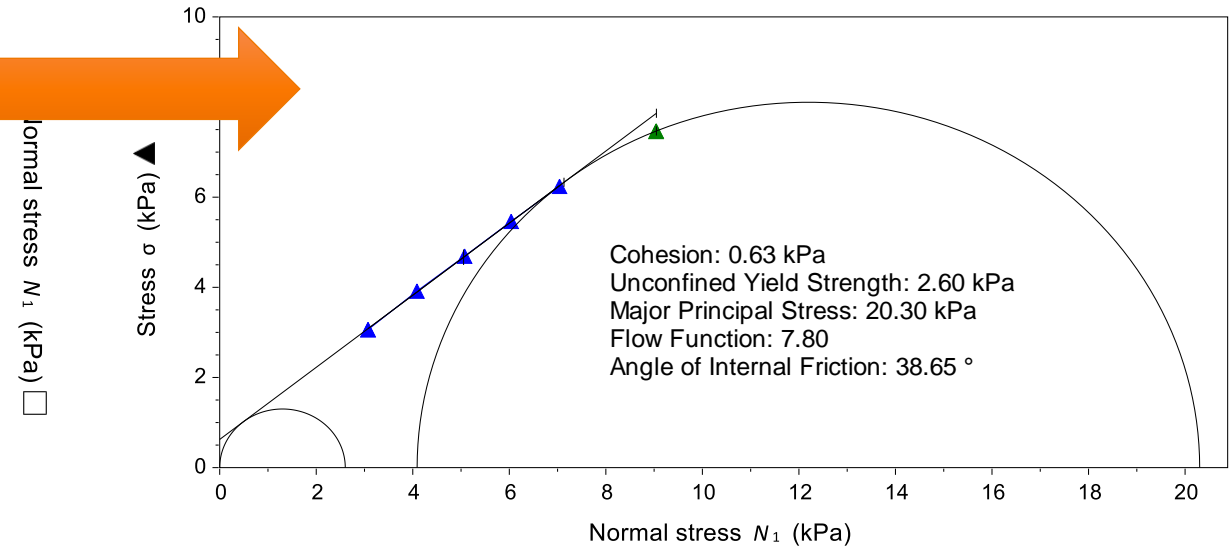
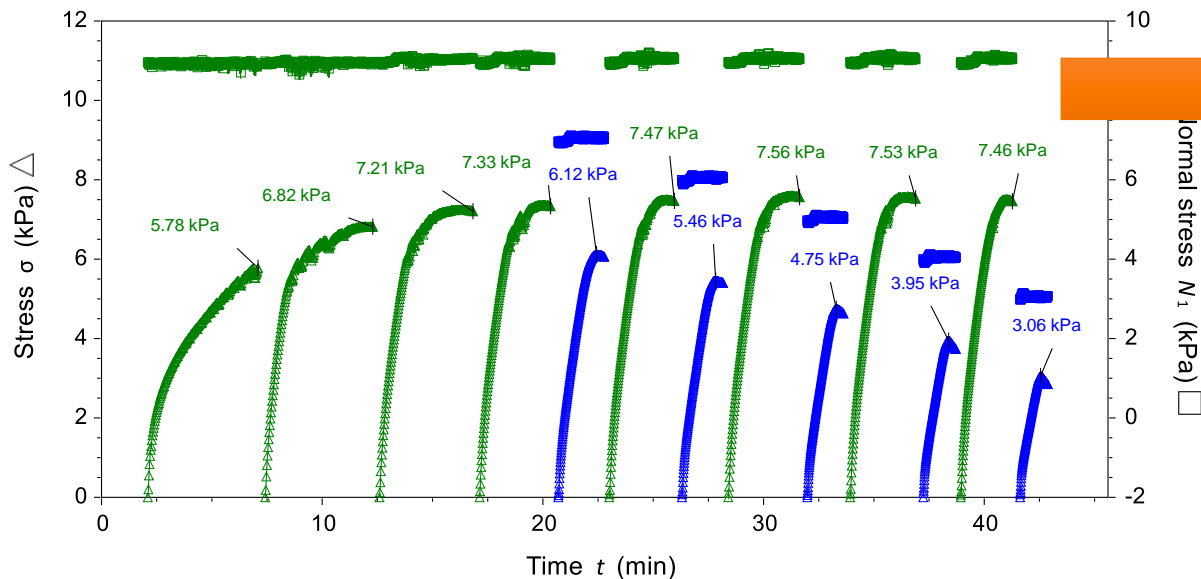


TRIOSパウダー分析ソフトウェアキー(オプション)

- せん断の重要な評価指標をワンクリックで表示
- 自動化されたプロセスにより、複雑な数学的分析からユーザーを解放
- 定量性があり合理的、再現性に優れた分析結果

Graphite 9 kPa

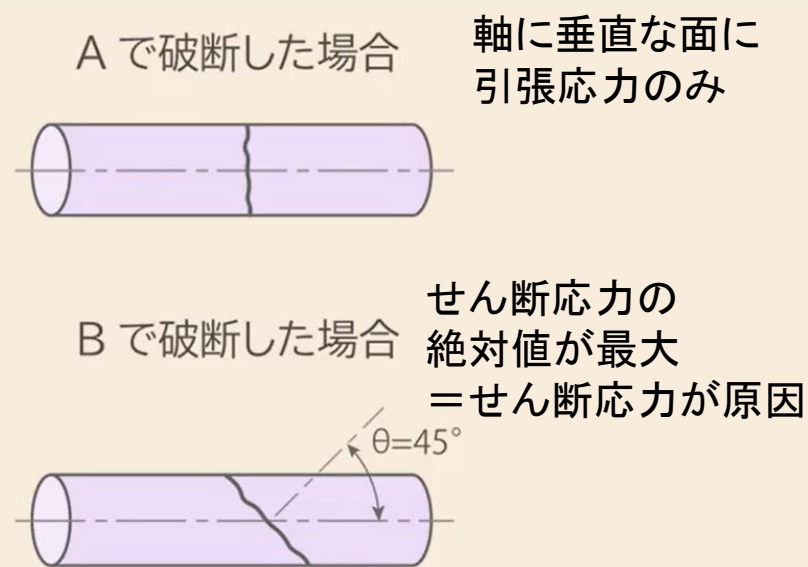
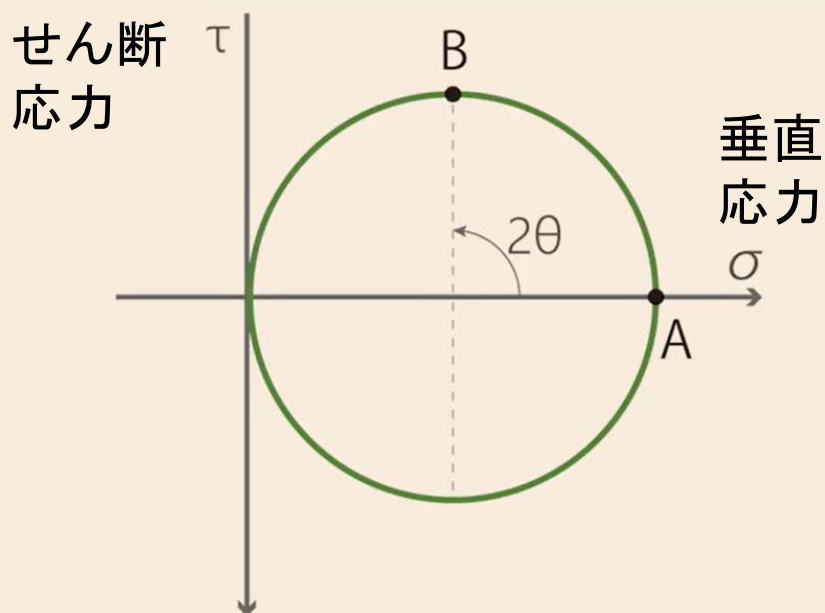
Graphite 9 kPa Shear Analysis



モールの応力円とは？



傾斜断面の応力状態が
一目でわかる、便利な道具

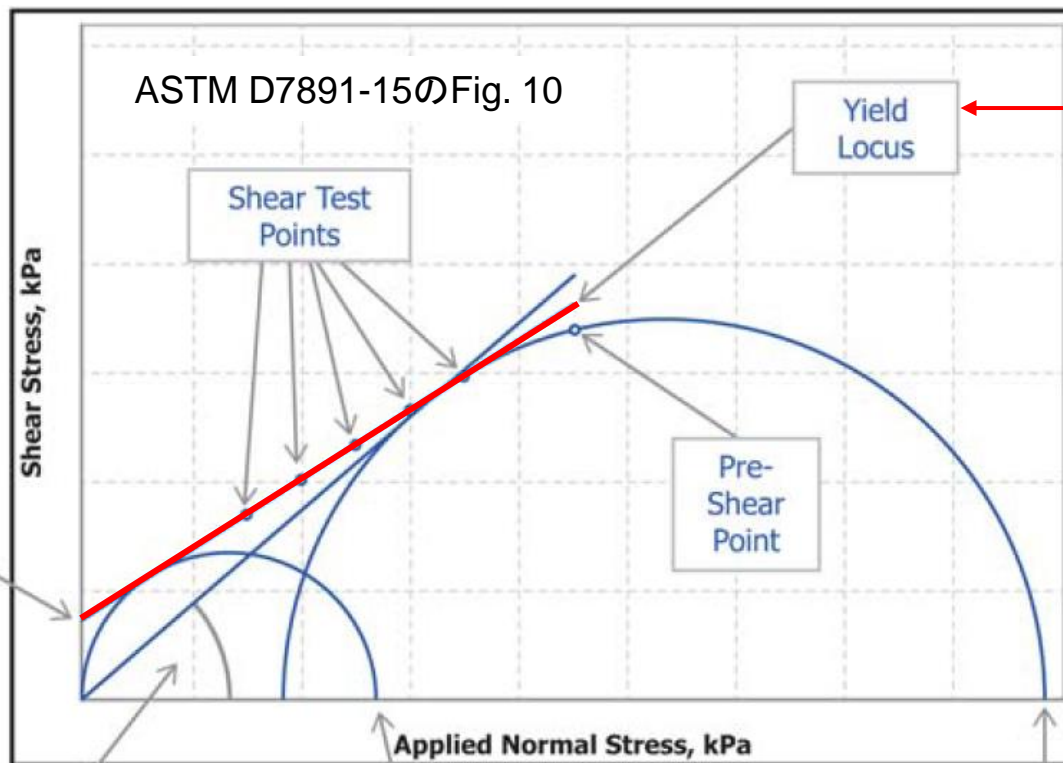


ASTM D7891 準拠解析アウトプット

1. 破壊包絡線を描く

2. モールの応力円を描く

- グラフの原点を通り、破壊包絡線に接する
- プレせん断点を通り、破壊包絡線に接する



破壊包絡線
ある法線応力と予せん断
応力(せん断ステップの
ピークせん断応力で測
定)に対する圧粉体層の
降伏限界。測定された降
伏軌跡からベストフィット
の線が決定される

Cohesion
[C]

粒子間の凝集力
破壊包絡線と応力軸の交点で表される

Effective
Angle of
Friction
[δ]

内部摩擦の有効角度。原点から、
より大きなモールの応力円(有
効降伏点)の接線方向に引いた
線をx軸としたときの角度

Unconfined
Yield
Strength
[f_c]

一軸降伏強さ
不圧状態の粉末
の主応力

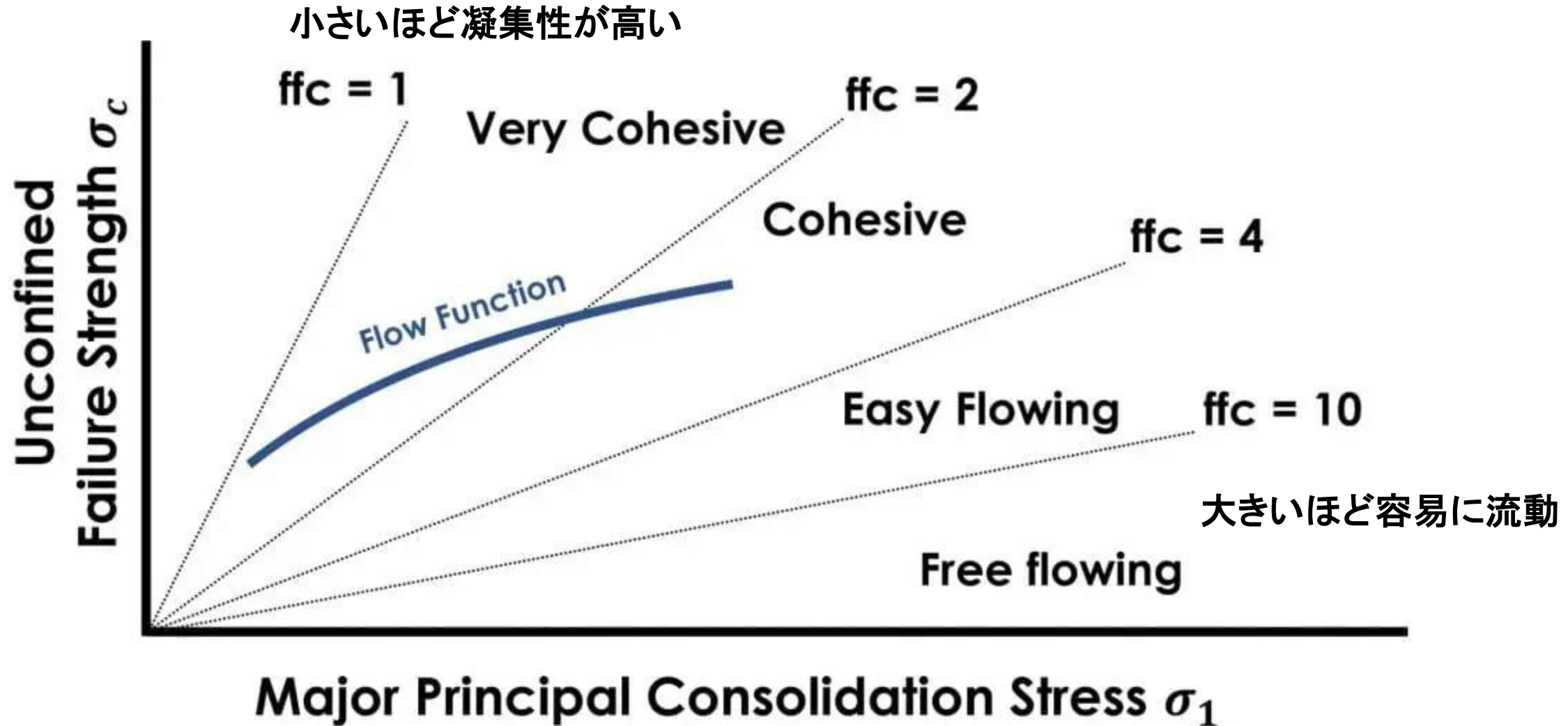
Major
Principal
Stress
[σ_1]

最大の主応力
圧密時の最大内部応力

Flow Function = $FF = \sigma_1 / f_c$

次ページ

Flow Functionの考え方



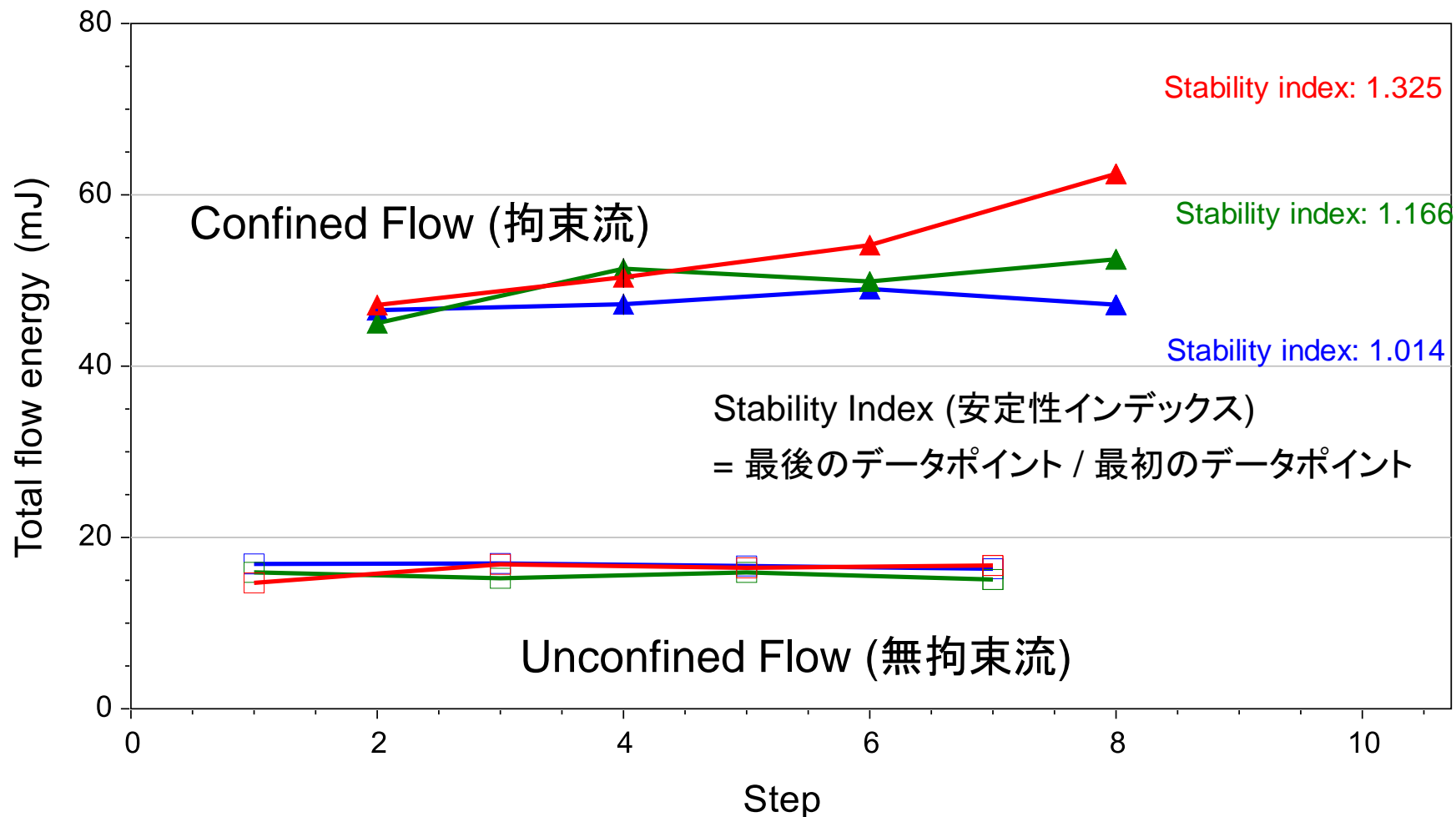
Centre for Industrial Rheology, Powder Rheology and Powder Flow Testing Services, < <https://www.rheologylab.com/services/powder-rheology-flow-testing/> > [accessed 19 December 2022].

測定事例

色々な材料

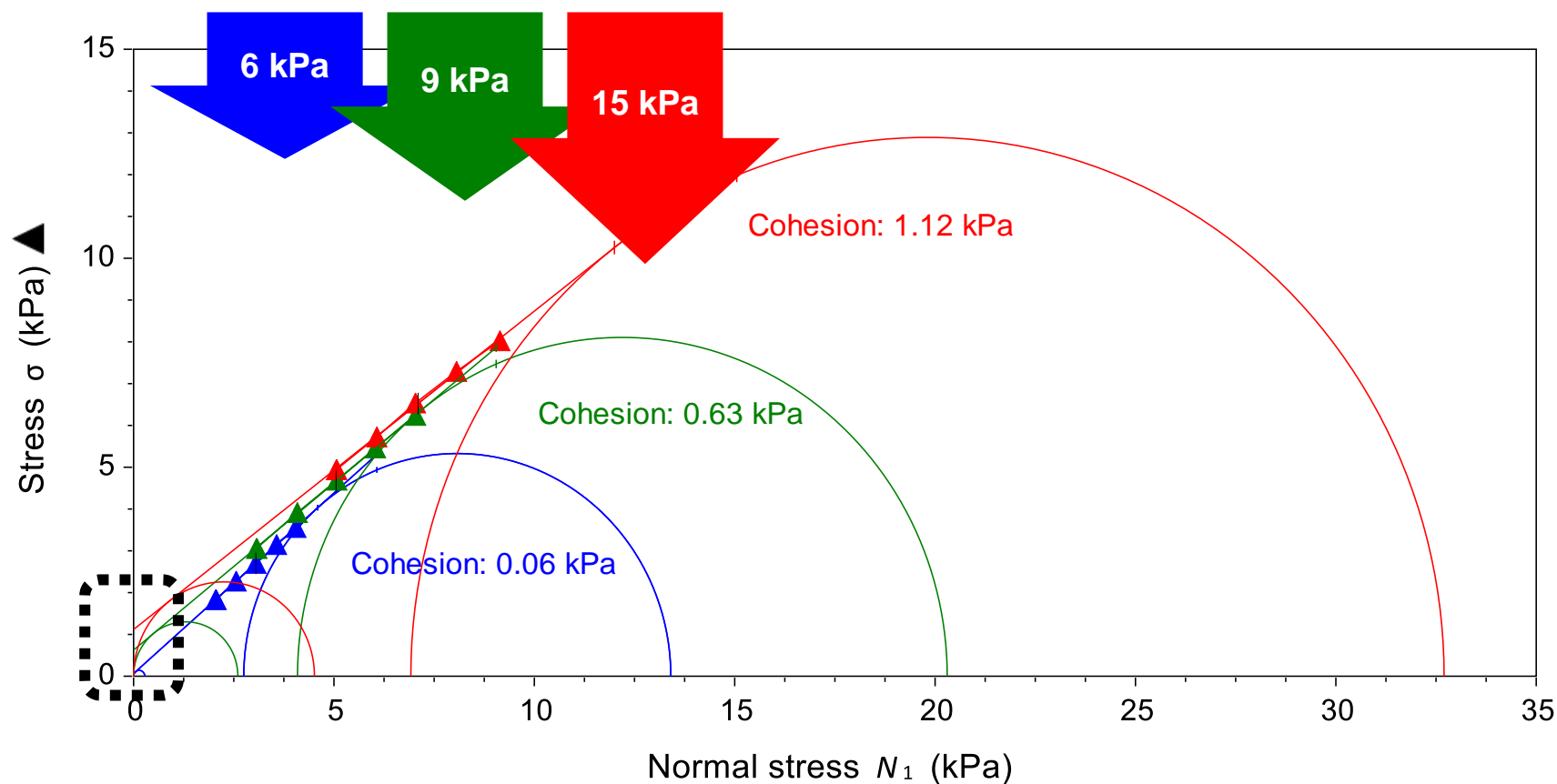
パウダ一流動性試験による安定性への示唆

セルロースを各湿度下で24時間貯蔵: 0%RH, 50%RH, 75%RH



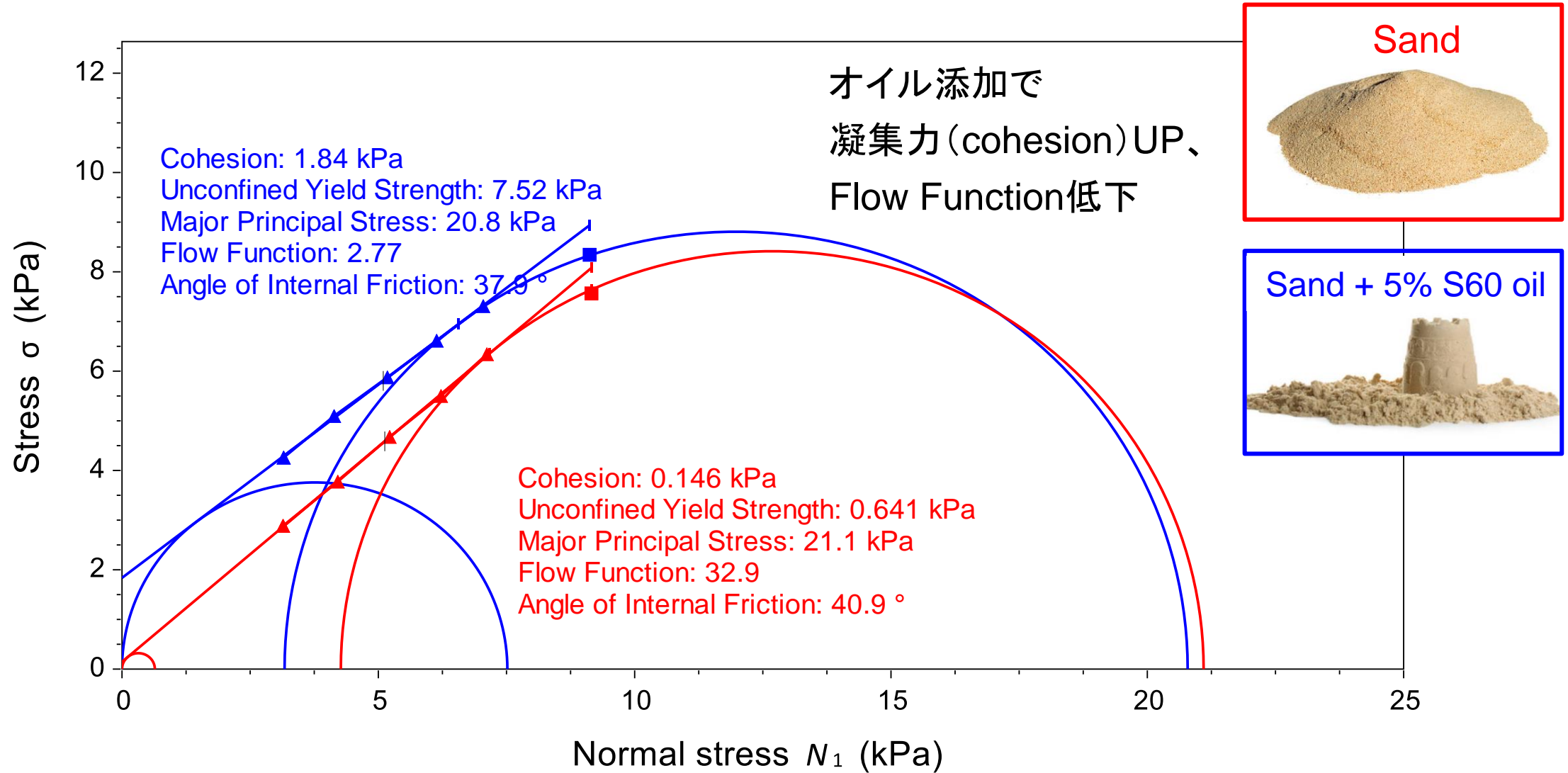
初期圧密応力上昇に伴う黒鉛物性の変化

Graphite 6, 9, 15 kPa Shear Analysis



初期圧密応力UP
→ 粒子間の凝集力UP

乾燥砂へのオイル添加の影響

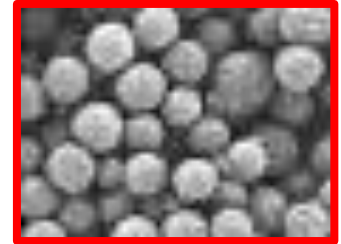


乳糖のモルフォロジーが医薬品粉末の加工挙動に与える影響

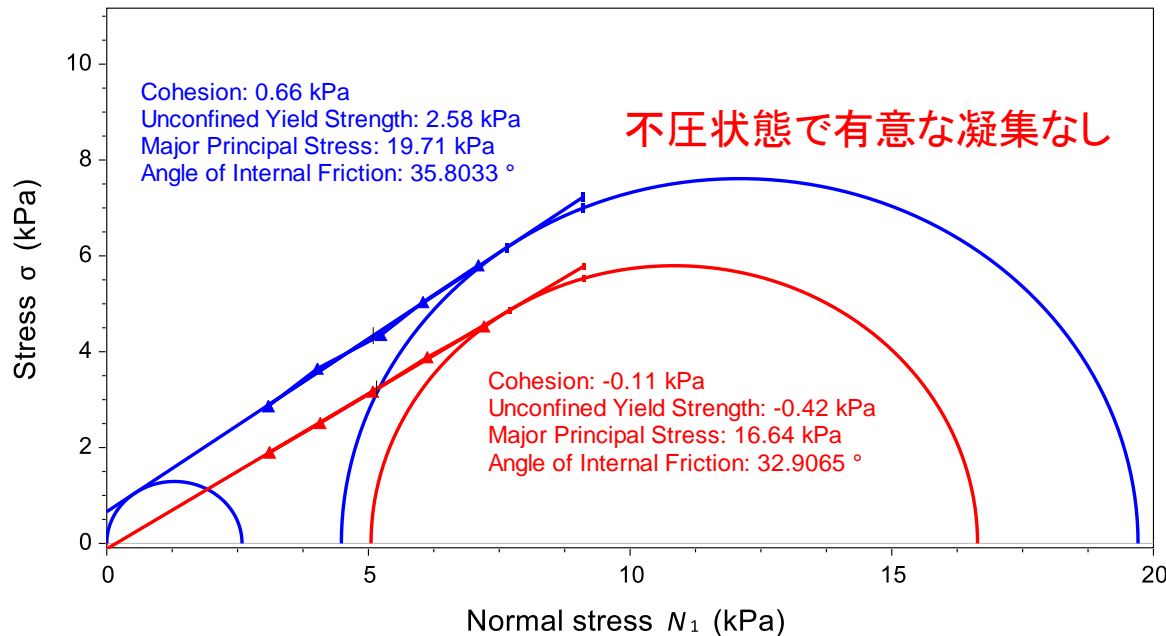
Milled Lactose



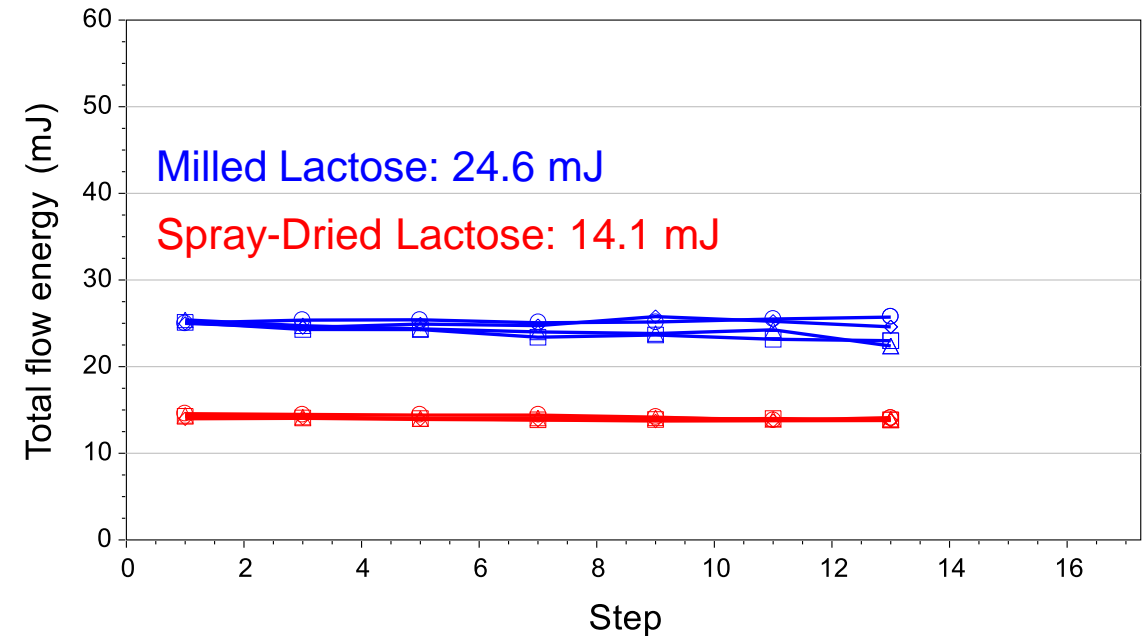
Spray-Dried Lactose



パウダーせん断



無拘束流

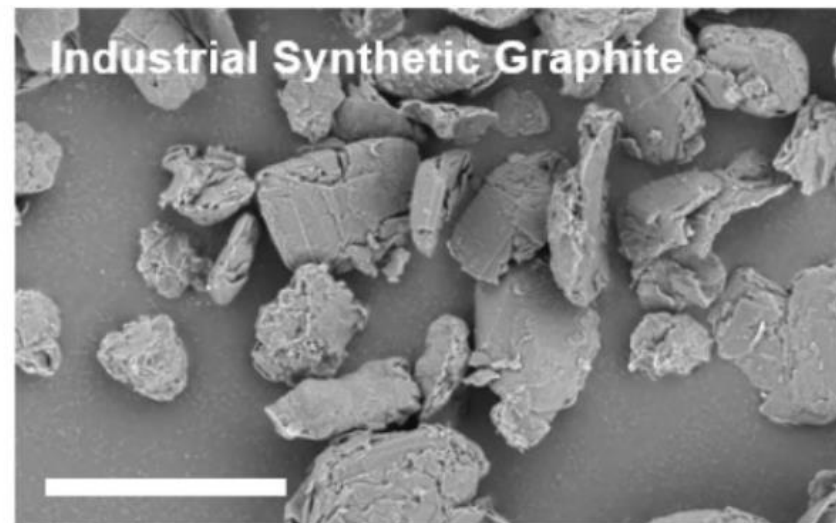
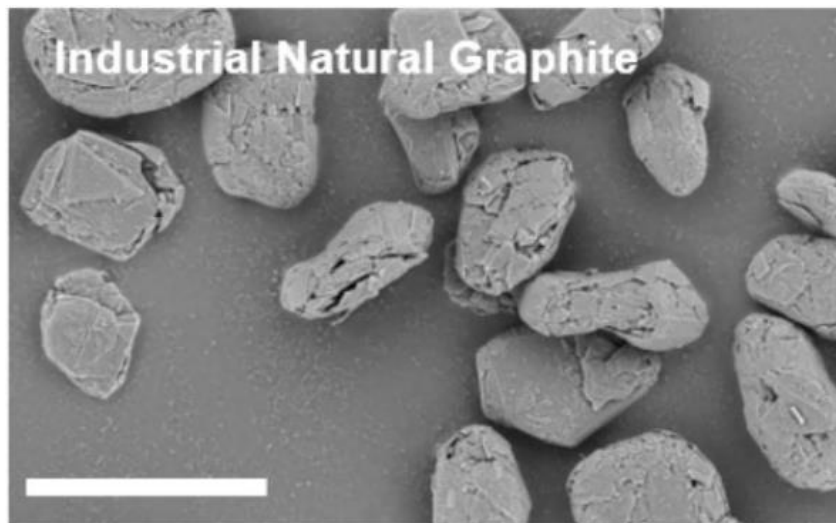
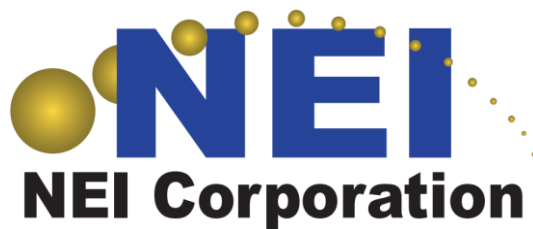


測定事例

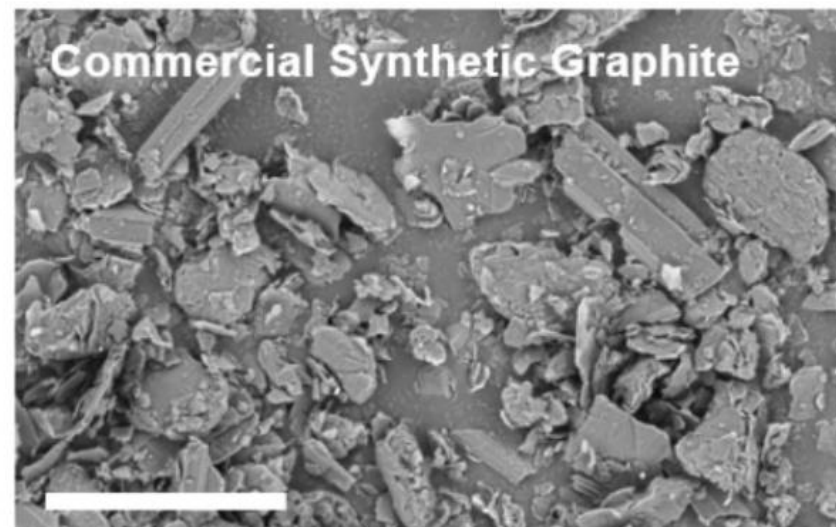
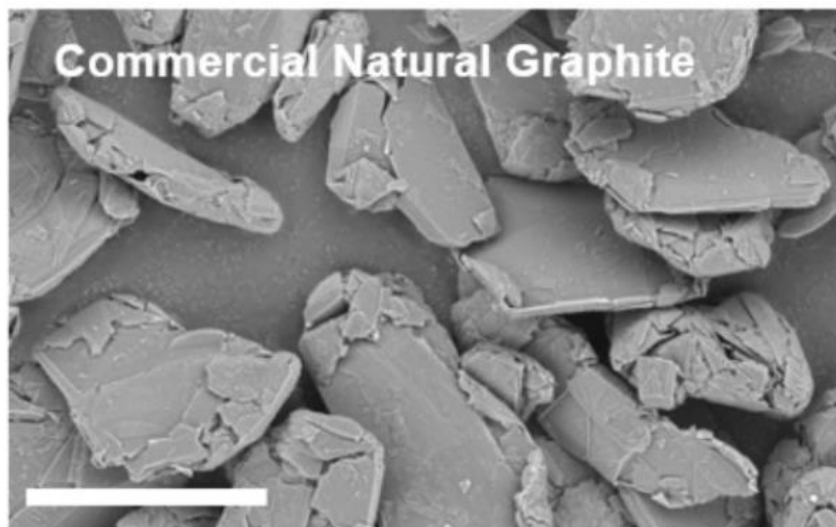
種々の黒鉛比較

工業用・市販天然黒鉛と人造黒鉛のSEM画像

工業用



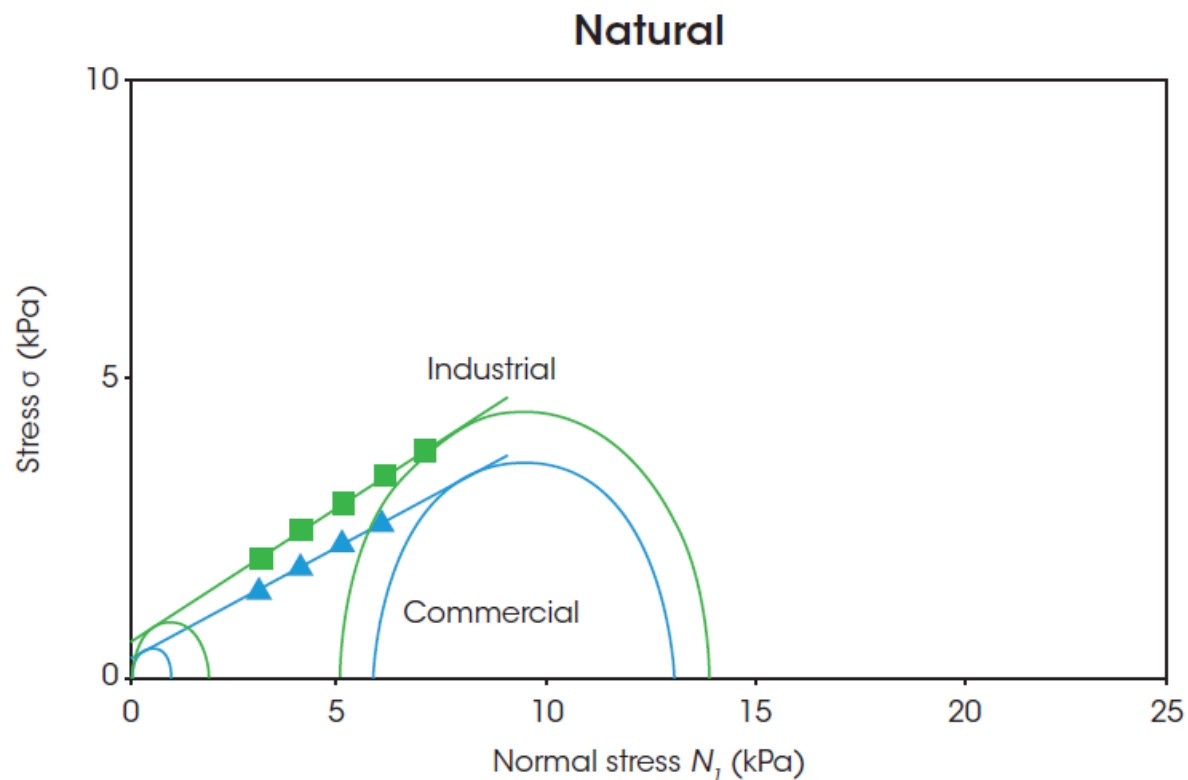
市販



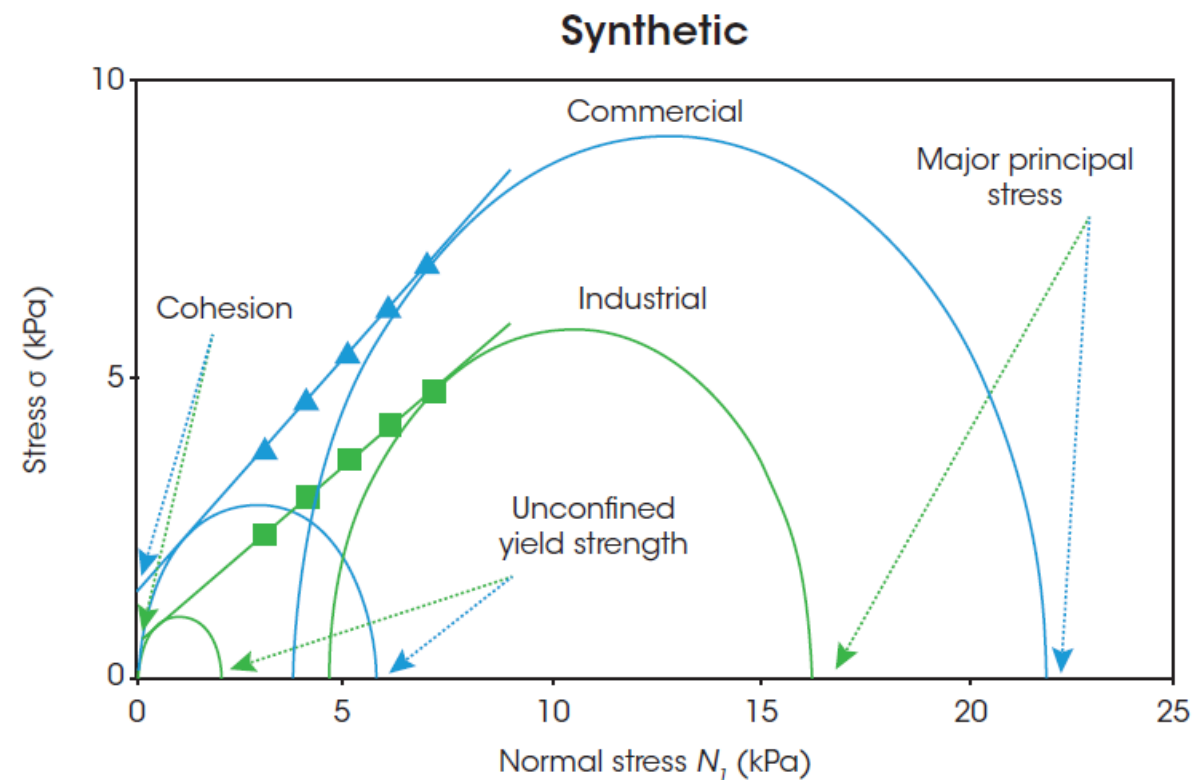
天然はスムーズ

人造はザラザラ

工業用・市販天然黒鉛と人造黒鉛のパウダーせん断試験



スムーズで凝集力小



ザラザラで凝集力大

工業用・市販天然黒鉛と人造黒鉛のパウダーせん断試験結果まとめ

サンプル	Cohesion	Unconfined Yield Strength	Major Principal Stress	Flow Function
	Pa	Pa	Pa	-
工業用天然黒鉛	530	1,670	13,850	8.29
市販天然黒鉛	310	880	12,960	14.73
工業用人造黒鉛	610	2,130	16,250	7.63
市販人造黒鉛	1,320	5,470	21,980	4.02

※ Major Principal Stress/Unconfined Yield Strength=Flow Functionが大きいほど流れやすい

材料をセルに充填しているため、モルフォロジーの影響が大きいと考えられる

測定事例

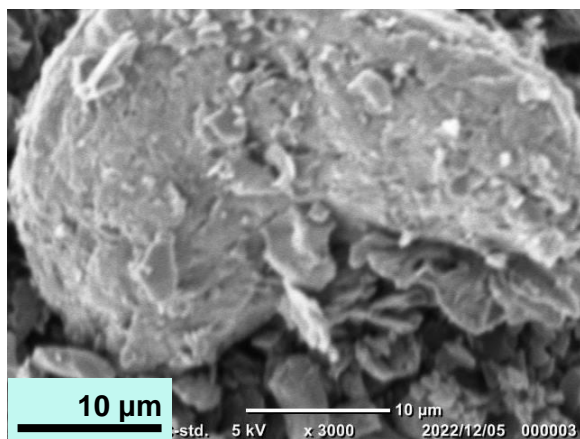
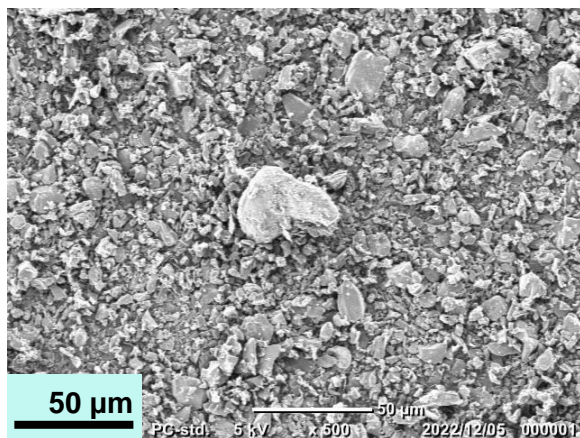
ダイネンマテリアル提供

黒鉛(ダイネンマテリアル)のSEM画像

DG8A

人造黒鉛, **ごつごつした球状**

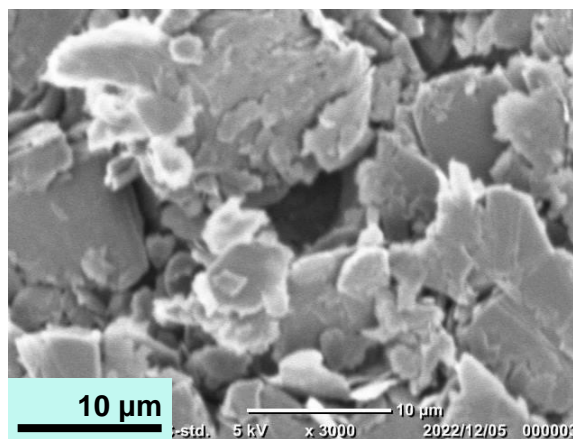
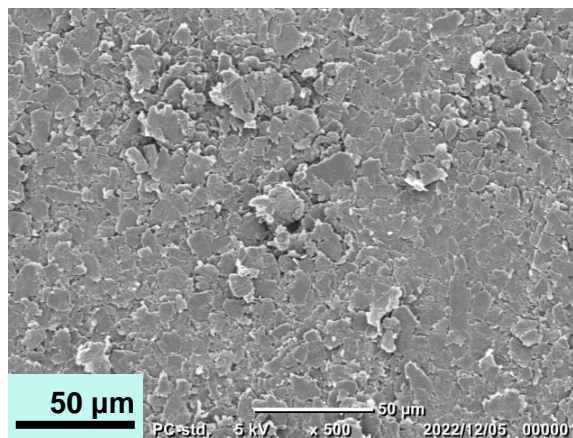
粒子径D50 : 8 μm



DG9GF

天然黒鉛, フレーク状, **球形なりそこない**

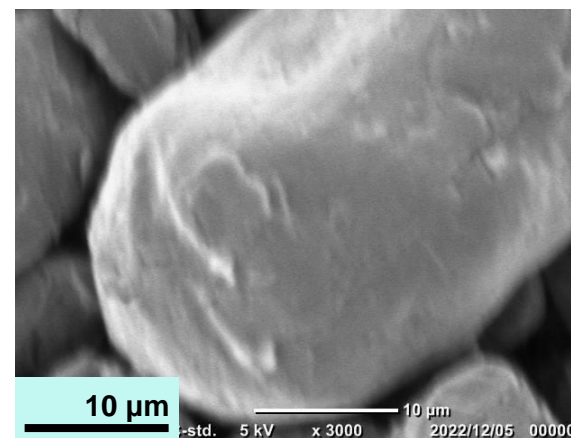
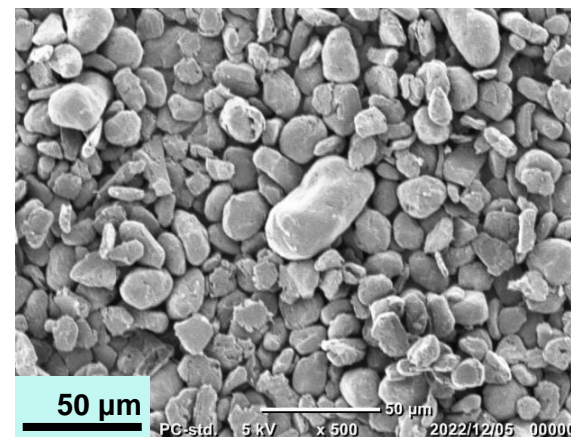
粒子径D50 : 9 μm



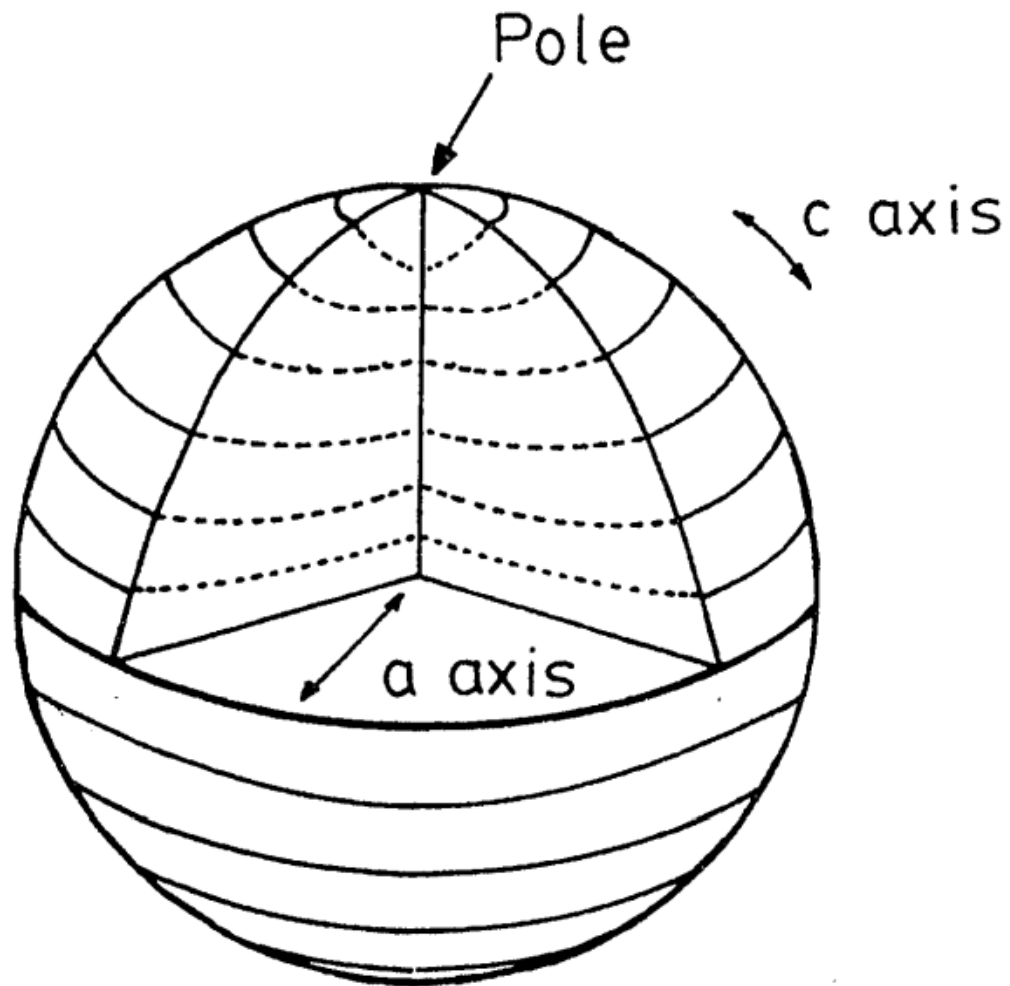
DG15

天然黒鉛, 主要活物質の核剤, **比較的球状**

粒子径D50 : 15 μm

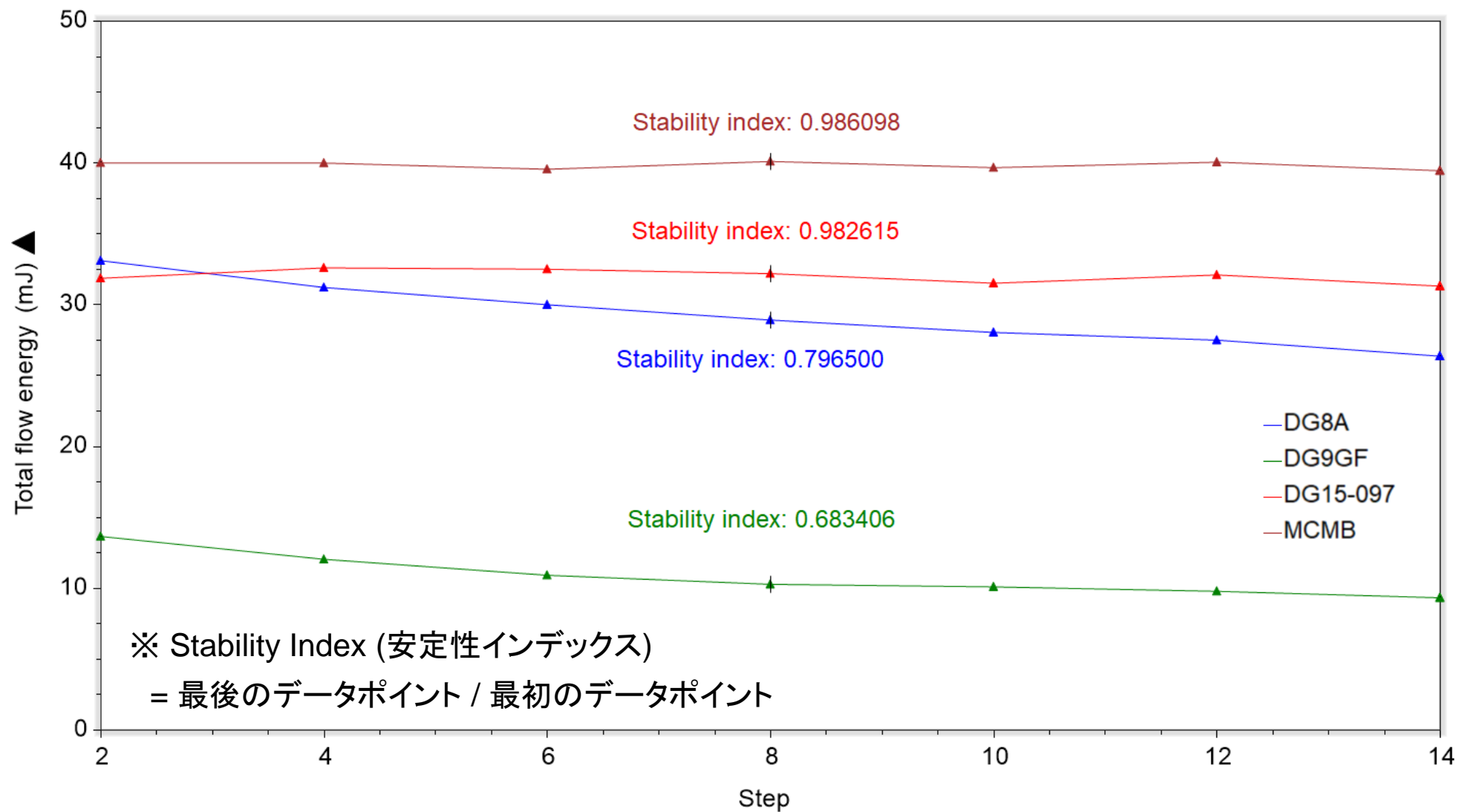


メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)

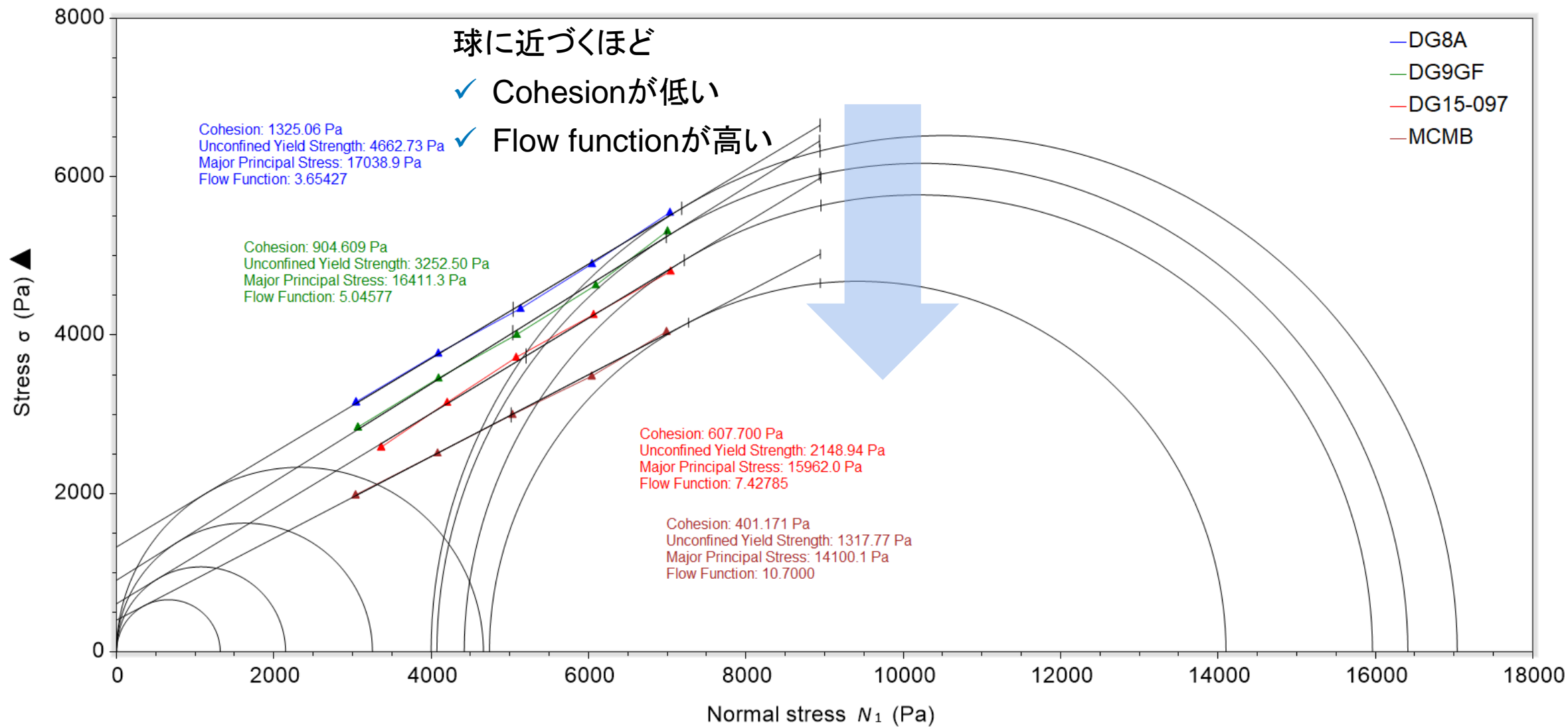


- ✓ 人造黒鉛
- ✓ 石油ピッチやコールタールを原料として調製
- ✓ リチウムイオン電池用負極材として期待
- ✓ **きれいな球形**

黒鉛のパウダ一流動性試験結果



黒鉛のパウダーせん断試験結果



黒鉛のパウダーせん断試験結果まとめ

サンプル	Cohesion	Unconfined Yield Strength	Major Principal Stress	Flow Function
	Pa	Pa	Pa	-
DG8A	1,325	4,663	17,039	3.65
DG9GF	905	3,253	16,411	5.05
DG15-097	608	2,149	15,962	7.43
MCMB	401	1,318	14,100	10.70

※ Major Principal Stress/Unconfined Yield Strength=Flow Functionが大きいほど流れやすい

球に近づくほど

- ✓ Cohesionが低い
- ✓ Flow functionが高い

Thank You

The World Leader in Thermal Analysis, Rheology, and
Microcalorimetry

