

Reprinted from  
 JOURNAL OF  
 the Society of Powder Technology  
 Japan  
 Vol. 46 No. 4 PP 269 ~ 274

粉体工学会誌 括刷  
 第46卷 第4号  
 (37)~(42) ページ  
 2009年

**解 説 フロンティア研究シリーズ**

Review : Frontier Research Series

**スラリー評価の新展開**

—スラリー特性から製品特性をどこまで予測できるのか？—

A Novel Approach to Evaluate Slurry Properties  
 – How Can We Predict the Properties of Final Products Through the  
 Evaluation of Slurry Properties ? –

森 隆昌  
 Takamasa Mori

## スラリー評価の新展開

### —スラリー特性から製品特性をどこまで予測できるのか?—

#### A Novel Approach to Evaluate Slurry Properties —How Can We Predict the Properties of Final Products Through the Evaluation of Slurry Properties?—

森 隆昌

Takamasa Mori

Novel slurry characterization techniques have been developed for optimizing the slurry conditions in wet shaping processes of ceramics. We were able to predict an average packing fraction and its distribution in a cake filtered under a constant pressure by measuring the filtrate volume. Since the packing ability of slurries has a good relation to the density of final products, the constant pressure filtration can be a useful tool for slurry characterization. We also predicted the crack formation in ceramic green sheets obtained by tape casting using our own stress relaxation test. It was shown that the number of cracks strongly depends on the stress relaxation rate regardless of slurry preparation method, therefore the stress relaxation test can be applied to a wide variety of slurries.

**Keywords:** Slurry, Wet shaping process, Average packing fraction, Packing fraction distribution, Constant pressure filtration, Stress relaxation test, Crack formation

#### 1. はじめに

ファインセラミックス成形プロセスは乾式成形と湿式成形に大別され、湿式成形プロセスの代表的な例としては、鋳込み成形やシート成形があげられる。Fig. 1 に、セラミックス湿式成形プロセスの概要を示す。この中で、例えば、成形工程では粒子の充填密度が上がらなかったり、成形体内に密度ムラがあったりすることが問題となるし、乾燥時には乾燥収縮に伴う

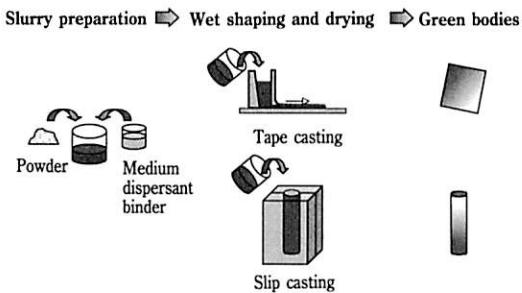


Fig. 1 Schematic illustration of wet shaping processes for ceramic products

2008年12月16日受付

名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御工学専攻  
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町B2-3 (611))

TEL 052-789-2571

Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University  
(B2-3 (611), Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

#### <著者紹介>

2002年名古屋大学 工学研究科 物質制御工学専攻博士課程後期課程修了（工学博士），2002年名古屋大学 工学研究科物質制御工学専攻助手，2007年名古屋大学 工学研究科物質制御工学専攻助教。  
専門：液中微粒子の凝集・分散評価及びその制御



成形体の割れやそりが問題となる<sup>1,2)</sup>。したがって、プロセスの信頼性向上のためには、上記のような各工程で発生する諸問題を未然に防止しなければならない。このとき、できる限りプロセスの初期段階で製品の不良（につながるミス）を検出できればその後の対応が容易になり、工程管理上大変望ましい。また、新規製品の開発においても、最適条件の絞り込みの時に、実際に製品を試作しなくとも、プロセスのできるだけ前の段階で評価し最終製品の特性を予測できれば、開発に要する時間、コストの削減が期待できる。

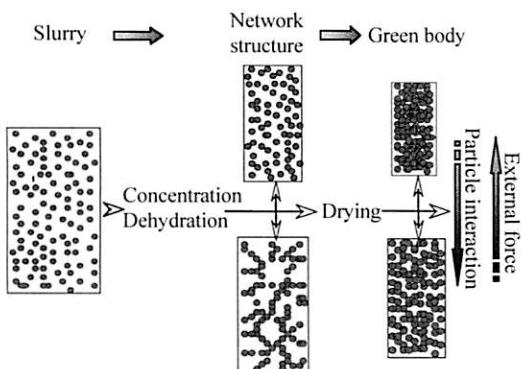


Fig. 2 A model of material fabrication processes

したがって、セラミックス湿式成形プロセスでは、Fig. 1 に示したようにプロセスの始まりはスラリー調製であることから、このスラリーの特性評価からいかに最終製品の特性を予測するかが極めて重要な意味を持つ。前報<sup>3)</sup>では、スラリーの重要な特性の一つである粒子の分散・凝集状態に着目して、従来のスラリー評価技術と我々が開発した液圧測定法<sup>4~6)</sup>を比較し、その有効性を解説した。そこで本報では、このスラリーを濃縮・脱水・乾燥する湿式成形プロセスに焦点をあて、乾燥後の成形体の粒子充填率（密度）及びその分布（均質性）あるいは、乾燥時に発生する亀裂の有無について、スラリー評価から予測した例を紹介する。

## 2. 定圧ろ過による成形体平均充填率及び充填率分布の予測

製品特性の中で最も重要なものの一つに密度（充填率）があげられる。製品（焼結体）密度は焼結前の成形体密度に強く依存するため、成形体密度が予測できるスラリー評価手法が必要である。前報で紹介した液圧測定法も有効なスラリー評価手法の一つであるが、本報では定圧ろ過法について述べることにする。湿式成形過程はスラリーの濃縮・脱水・乾燥過程であり、Fig. 2<sup>3)</sup>に示したように、スラリー中の粒子間の距離が接近し、粒子が構造体を形成し、その構造体が圧密されていくと考えられる。つまり、粒子構造体の圧密性と加える外力の関係によって、得られる成形体の充填率が決定されると考えられる。そこで我々は、外力の制御が比較的容易に行える定圧ろ過を利用して、スラリーの充填特性を評価してきた<sup>7~9)</sup>。

定圧ろ過は Fig. 3<sup>7)</sup>に示すように、スラリーに一定圧力を印加してフィルターでろ過し、ろ液量の経時変化を測定するというもので、ろ過後のケーキ高さを測定することによって最終的なケーキの平均充填率を求

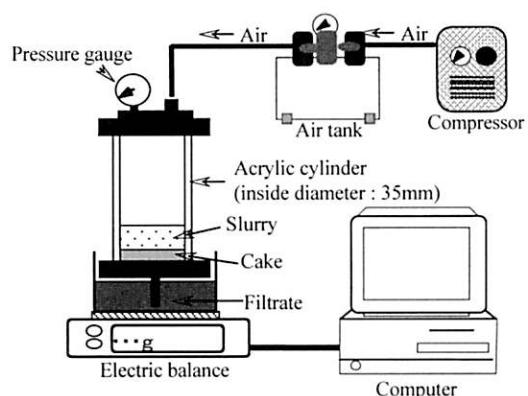


Fig. 3 Experimental apparatus for constant pressure filtration

めることができるだけではなく<sup>7,8)</sup>、積算ろ液量の経時変化を使えば、多くの場合、形成されたケーキの高さ方向の充填率分布を推算することもできる<sup>9)</sup>。

Fig. 4<sup>9)</sup>に、アルミナ（平均粒子径 0.5 μm）スラリー

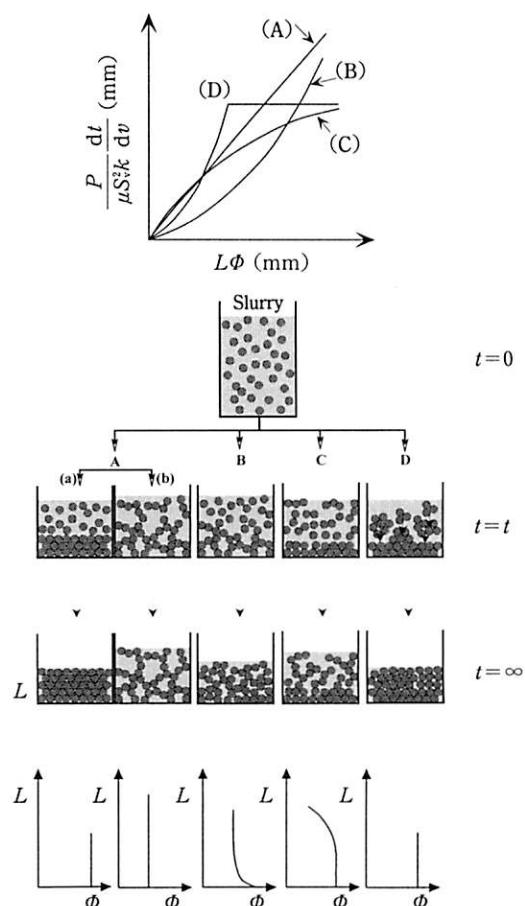


Fig. 4 Schematic illustration of typical filtration patterns

を分散剤添加量及び粒子濃度を系統的に変化させて調製し、定圧ろ過を行った結果の典型的な例を模式的に示す。このプロットは、従来のろ過の実験データの整理によく用いられるルースプロット（横軸にろ液量、縦軸にろ過速度の逆数をとったもの）そのものではなく、横軸に形成されたケーキ内に含まれる粒子量（体積）をとることに特徴がある<sup>7)</sup>。これはセラミックス成形用スラリーの評価においては、「いかにろ液を効率よく抜くか」ということよりも、どのようなケーキがフィルター上に残ったか（形成されたか）ということの方が重要な意味を持ってくるからである。なお、図の縦軸の値はいくつかの物性値が入っているが、基本的にはろ過速度の逆数（すなわちろ過抵抗）を示し、プロットの勾配が形成されたケーキの平均充填率の大小を表している<sup>7)</sup>。この図において、まず、プロットが直線の場合（図中の（A））は、ろ過抵抗が形成されたケーキの粒子体積に比例しているので、一様にケーキ形成が進行していると考えられる。したがって、粒子が非常に良く分散している（図中の（a））または全体的に凝集してネットワークを形成している（図中の（b））場合に見られるパターンで、どちらの場合も充填率分布の少ない均一なケーキであることが分かった（もちろん、平均充填率は粒子が分散している場合の方が高くなる）。一方、下に凸の曲線となる場合（図中の（B））は、ろ過の進行に伴ってろ過抵抗が増加していることを示しているので、形成されたケーキが圧密されて平均充填率が増加していると考えられる。したがって、ケーキ内の充填率は、底部ほど高くなっている。逆に上に凸の曲線となる場合（図中の（C））は、ろ過の進行に伴って、ケーキの平均充填率が減少することを意味しており、ケーキの上部になるほど粒子の凝集の影響が強くなり、疎なケーキを形成している。最後に、下に凸の曲線の後に、水平な部分がある場合（図中の（D））は、粒子が塊状の凝集体を形成している場合で、凝集体の沈降速度がろ過速度に比べて無視できないぐらいになると、凝集体が沈降してケーキを形成してしまった後に、ケーキ上部に残った上澄み層がケーキを透過するという現象が起こるためである。以上のようにろ過結果を整理することによって、ろ過パターンの違いからスラリー中の粒子集合状態を推定することができる。さらに、詳細な計算方法<sup>9)</sup>は省略するが、Fig. 5<sup>9)</sup>に示したように、ろ液量から推算したケーキ内の充填率分布と $\gamma$ 線透過法による充填率の実測値とは非常に良く一致しており、定圧ろ過によるスラリー評価から、ケーキの平均

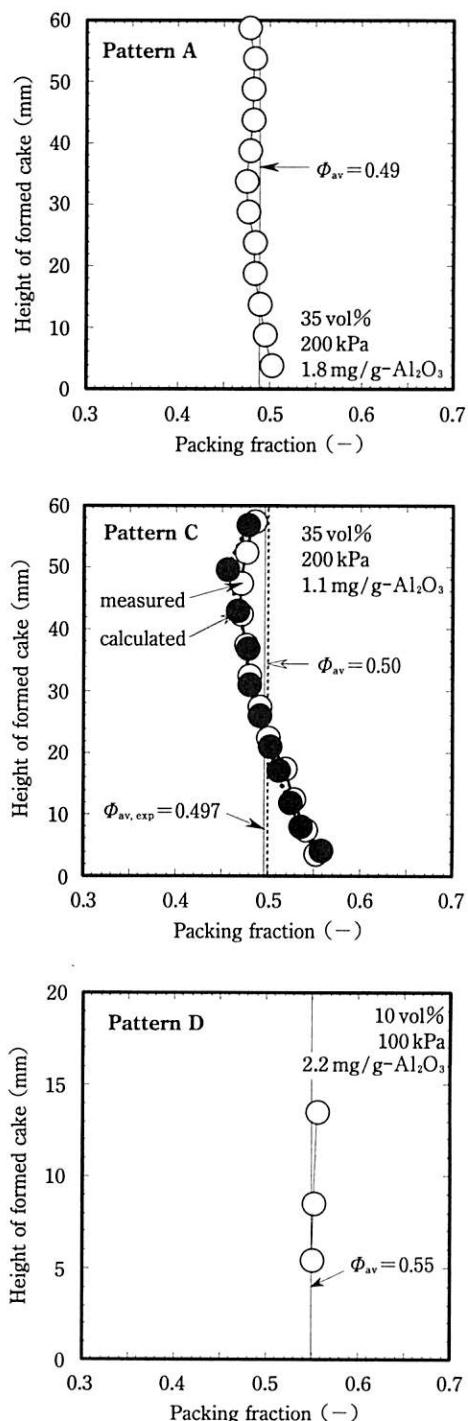


Fig. 5 Comparison of packing fraction distributions in formed cake between experiments and estimations

充填率及び充填率分布を簡便に求められることが示された。

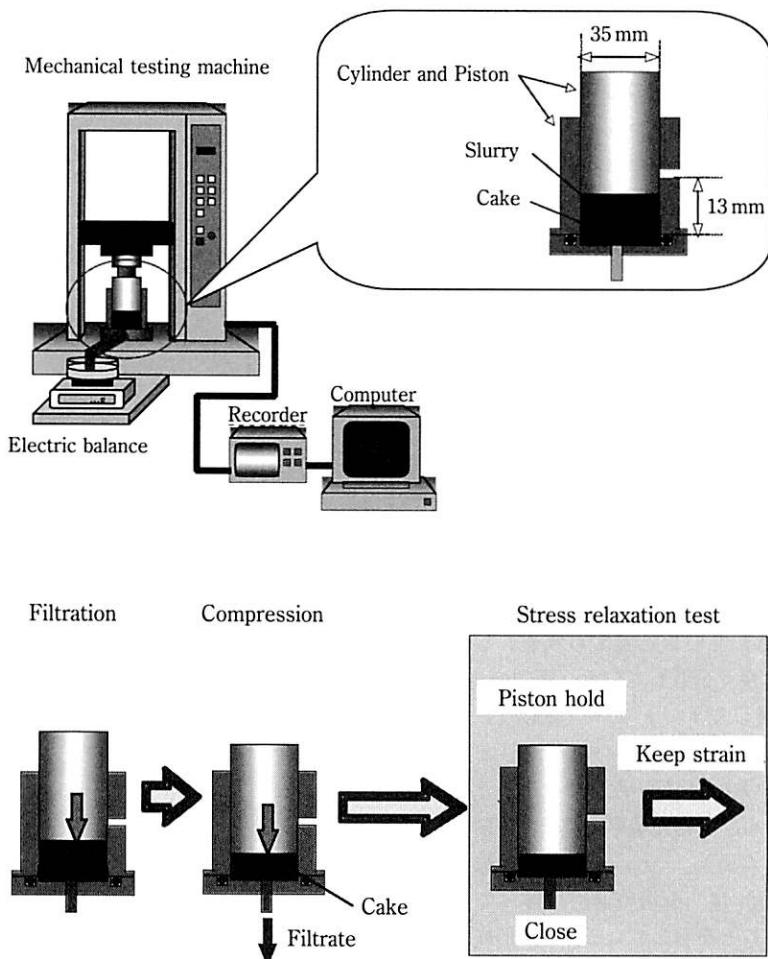


Fig. 6 Experimental apparatus and procedure for stress relaxation test

### 3. 成形体乾燥時の亀裂発生の予測

湿式成形により作製された成形体は、その後の乾燥、熱処理という工程を経て製品となる。乾燥時には成形体にしばしば変形、亀裂が生じるなど、乾燥欠陥が生成して信頼性を低下させる原因となる。乾燥欠陥の生成は、特にシート成形プロセスにおいて問題となっている。近年は環境への配慮から、有機溶媒を用いたスラリーから水系スラリーへの転換が望まれており、水系スラリーを用いるプロセスが研究されているが、水系スラリーの方が乾燥時に亀裂が生じやすく、乾燥欠陥の抑制は重要な技術課題となる<sup>10~13)</sup>。亀裂の発生に関しては、それほど多くはないがいくつかの研究報告<sup>14, 15)</sup>があり、それらはいずれも成形体の充填率に着目している。すなわち、充填率が高い成形体では、粒子間隙が狭く、乾燥時に作用する毛管吸引力

が大きくなるため亀裂を生じやすいという考え方や、逆に充填率が高い方が成形体の構造が強く乾燥応力が作用してもその構造が維持され亀裂が生じないという考えに基づくものである。しかし、実際の産業現場では亀裂の発生を抑えるためなら充填率が低くても良いなどということは考えにくく、乾燥時の亀裂発生の主要因は別のところにあるのではないかと思われた。そこで我々は、亀裂発生の主要因として、成形後のシートに乾燥応力が作用したときに、その応力をいかに早く分散できるか（亀裂発生に至る前に緩和できるか）という成形体の応力緩和速度に着目することにした<sup>16)</sup>。成形体の応力緩和速度の評価は、Fig. 6<sup>16)</sup>のような装置で、あらかじめ過したケーキ（湿った成形体に相当する）をさらに圧縮してあるところで歪みを固定し、応力の経時変化を測定することで行った。

Fig. 7<sup>16)</sup>に、応力緩和試験結果の一例を示す。応力

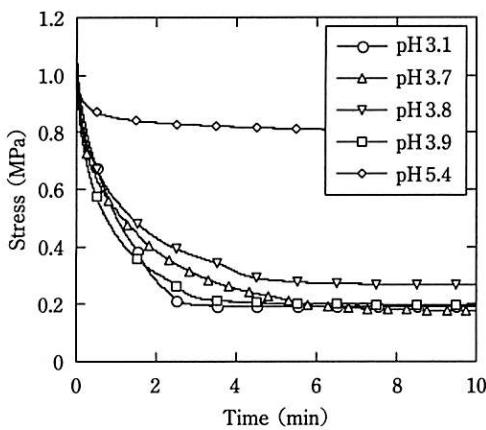


Fig. 7 Examples of stress relaxation test for alumina slurries

緩和速度は、初期応力から平衡に達したときの残留応力を差し引いた値を、平衡に達するまでに要した時間で割った値と定義して評価に用いた。Fig. 8<sup>10)</sup>には、応力緩和速度と亀裂交差数の相関を検討した結果を示す。亀裂交差数は成形体に生じた亀裂の程度を定量化したもので、成形体の写真を一定間隔の格子で区切った場合に、生じる亀裂と格子線との交点の数を単位格子線長さあたりにしたものである。実験にはpHを変化させて粒子の分散・凝集状態を調整したスラリーと、分散剤と結合剤（いずれも高分子）を含むより実際に近いスラリーとを用いた。図から分かるように、pHを変化させたスラリーであっても、結合剤を含むスラリーであっても、応力緩和速度が大きくなるにつれて亀裂の数は減少していき、ある程度以上の応力緩和速度からは亀裂のない成形体が得られることが分か

った。今回実験したスラリーでは、作製した成形体の密度はほとんど差がなく、これまでの報告のように成形体密度（平均細孔径）にだけ注目するのでは、やはり亀裂の発生を完全に説明することはできなかった。また、見かけ粘度測定などの従来より行われてきたスラリー評価も試してはみたが、乾燥時の亀裂発生と相関があるものは見あたらなかった。したがって応力緩和試験は、テープ成形体の乾燥時の亀裂の発生を、実際に成形・乾燥することなく、スラリーの段階で予測することが可能で、開発時間の短縮や、プロセス管理のための評価項目として利用することが可能であると思われる。

#### 4. まとめ

以上のように、セラミックス湿式成形を主なターゲットとして、製品特性を予測できるようなスラリー評価手法を開発するというコンセプトのもと、定圧ろ過によるスラリー評価、応力緩和試験によるスラリー評価を行ってきた。今回紹介した実験結果の多くは、どちらかと言えばモデル的なスラリーではあるが、評価原理の確立、検証という意味においては十分な成果をあげることができたと考えている。したがって、今後は、関連企業とも連携し、より実際の現場に近いスラリー（複数の粒子、添加剤を含むスラリーなど）を評価し、実際の製品特性をどこまで予測、制御できるかということに挑戦していきたいと考えている。また、セラミックス成形のみならず、固液分散系を取り扱う幅広い産業においても、我々のスラリー評価技術が何らかの形で貢献できれば幸いである。

【謝辞】本研究を遂行するにあたり、終始懇切なご

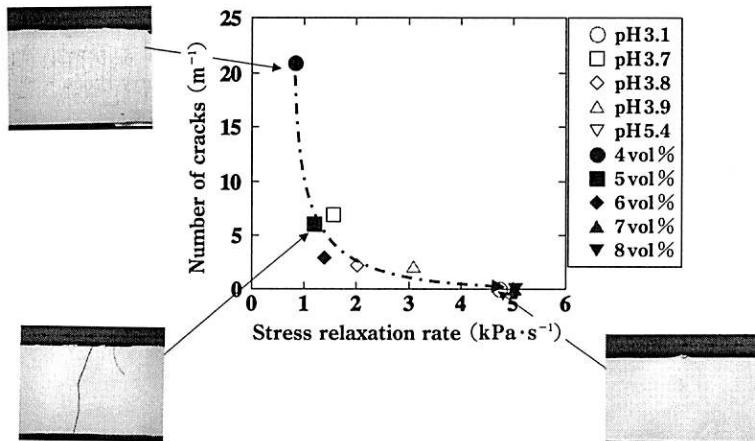


Fig. 8 Relationship between stress relaxation rate and number of cracks

指導、ご教示を賜りました名古屋大学大学院工学研究科椿淳一郎教授に深謝致します。また、本稿で紹介した定圧ろ過によるスラリー評価は平成13年度補正予算即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業（中小企業枠）；「スラリー濃縮・固化化特性評価装置の開発」

の助成により行われた。また、応力緩和試験によるスラリー評価は、平成16年度ホソカワ粉体工学振興財団研究助成；「粒子分散系の乾燥挙動制御のためのスラリー評価」の助成により行われた。ここに記して謝意を表します。

## Nomenclature

$k$	: Kozeny constant	(—)	$v$	: filtrate volume per unit area	(m)
$L$	: cake thickness	(m)	$\mu$	: liquid viscosity	(Pa·s)
$P$	: filtration pressure	(Pa)	$\Phi$	: packing fraction of cake	(—)
$S_v$	: specific surface area of particle	(m <sup>-1</sup> )	$\Phi_{av}$	: average packing fraction of cake (calculated)	(—)
$t$	: filtration time	(s)	$\Phi_{av,exp}$	: average packing fraction of cake (experiment)	(—)

## References

- 1) James, S. Reed : "Principles of Ceramics Processing", pp. 3-15, Wiley, New York (1995)
- 2) Yamaguchi, T. and H. Yanagida : "Ceramic Processing", pp. 106-122, Gihodosuppan, Japan (1987)
- 3) Mori, T. and J. Tsubaki : "A novel approach to characterization and control of fine particle suspensions", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **45**, 835-843 (2008)
- 4) Tsubaki, J., K. Kuno, I. Inamine and M. Miyazawa : "Analysis of Sedimentation and Settling Process of Dense Alumina Slurries by Hydrostatic Pressure Measurement", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 432-437 (2003)
- 5) Mori, T., M. Ito, T. Sugimoto, H. Mori and J. Tsubaki : "Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement -Effect of Initial Height on Sedimentation Behavior-", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41**, 522-528 (2004)
- 6) Mori, T., K. Kuno, M. Ito, J. Tsubaki and T. Sakurai : "Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement -Analysis Based on Apparent Weight Flux Ratio-", *Advanced Powder Technol.*, **17**, 319-332 (2006)
- 7) Tsubaki, J., H. Kim, T. Mori, T. Sugimoto, H. Mori and N. Sasaki : "Development of a novel slurry evaluation technique by using constant pressure filtration", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 438-443 (2003)
- 8) Kim, H., T. Mori and J. Tsubaki : "Development of Slurry Characterization Method by Constant Pressure Filtration -Analysis of Cake Forming Behavior-", *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 761-767 (2005)
- 9) Mori, T., H. Kim, K. Ato and J. Tsubaki : "Measuring Packing Fraction Distribution in Cake Filtered under Constant Pressure and Quantitative Estimation from Measured Filtrate Volume", *J. Ceram. Soc., Japan*, **114**, 318-322 (2006)
- 10) James, S. Reed : "Principles of Ceramics Processing", pp. 525-539, Wiley, New York (1995)
- 11) Yamaguchi, T. and H. Yanagida : "Ceramic Processing", pp. 119-121, Gihodosuppan, Japan (1987)
- 12) George, W. Scherer : "Theory of Drying", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3-14 (1990)
- 13) Misra, R., A. J. Barker and J. East : "Controlled drying to enhance properties of technical ceramics", *Chem. Eng. Journal*, **86**, 111-116 (2002)
- 14) Chiu, R. C., T. J. Garino and M. J. Cima : "Drying of granular ceramic films : I, effect of processing variables on cracking behavior", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2257-2264 (1993)
- 15) Lan, W., X. Wang and P. Xiao : "Agglomeration effect on drying of yttria-stabilized-zirconia slurry on a metal substrate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 3599-3606 (2006)
- 16) Mori, T., T. Yamada, T. Tanaka, A. Katagiri and J. Tsubaki : "Effects of Slurry Properties on the Crack Formation in Ceramics Green Sheet during Drying", *J. Ceram. Soc., Japan*, **114**, 823-828 (2006)