

粉碎40号（平成8年）別刷

フロー式粒子像分析装置による凝集粒子構造の直接観察

名古屋大学

森 英利 吉田 宜史 椿 淳一郎

ファインセラミックスセンター試験研究所

内藤 牧男 早川 修

フロー式粒子像分析装置による凝集粒子構造の直接観察

In-situ Observation of Agglomerates Using the Flow Particle Image Analyzer

森 英利* 吉田 宜史* 椿 淳一郎*
Hidetoshi Mori Yoshifumi Yoshida Junichiro Tsubaki
内藤 牧男** 早川 修**
Makio Naito Osamu Hayakawa

Abstract

The present paper describes the feasibility of observing agglomerate structures using the Flow Particle Image Analyzer (FPIA), which has been originally developed for a particle size analyzer. Observations have been conducted to discuss the characterization of agglomerates prepared from several slurry systems, in which agglomerate structures have been controlled by doping dispersant or coagulating agent.

It is demonstrated that several kinds of agglomerates are reasonably observed and characterized with the FPIA. The experimental finding that the amount of coagulating agent has an influence on the agglomerate forming, suggests the existence of optimal dosage. It is also verified that the shear stress resulting from the sampling system designed in the FPIA is not so strong to break the agglomerates. This result should make it possible to apply the FPIA for the in-situ measurement of agglomerates in fluids.

1. 緒 言

微粒子分散系は、粒子間に作用する力の強弱により、種々な形態の凝集構造体を形成する。ファインセラミックスの製造プロセスでは、鋳込み成形、射出成形等々、いずれの成形法においても原料粉体は液相中に分散され、それぞれの成形法に適した流動状態に制御する必要がある。成形体に一旦保持された不均一性は、後工程の焼成操作により更に強調されるため、均質な成形体の形成がファインセラミックス製造プロセスの信頼性を向上させるために最も重要なキーテクノロジーであるといえる。またそのためには、セラミックス原

料スラリーの分散状態の厳密な調製、管理が必要である¹⁾。

セラミックス原料スラリーの特性評価は、一般にみかけ粘度の測定によって行われているが、みかけ粘度のみによっては最適なスラリーが調製できないことは、実験的にも、また現場サイドからも明らかにされている。その大きな要因は、スラリー中に存在する凝集体に起因しており、スラリーの流動特性に及ぼす凝集体の影響を定量的に把握することが重要である。凝集体の評価には、凝集パラメーターなどの指標を利用することができるが、粘度測定の場合のように凝集体の構造そのものが直接測定値に影響する場合に適用することは、きわめて困難であるといえる。

凝集体の構造を直接観察するには、SEMなどによる粒子撮像を利用することが考えられるが、試料作製において種々な問題点が指摘される²⁾。試料支持膜上に凝集体サンプルを分散させたり、あ

* 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻
(〒464 名古屋市千種区不老町)

Tel.(052)789-2568/Fax.(052)789-2566

** ファインセラミックスセンター試験研究所
(〒456 名古屋市熱田区六野2丁目)

るいは真空中で蒸着処理をする場合、溶媒の蒸発に伴って凝集体構造が変化することが十分に予想され、また、凝集力によって付着している粒子は、電子ビームの照射により振動や飛散を起こしたりする可能性も指摘されており、実際の流れ系に存在する凝集体の構造をSEMステージ上に再現することは、きわめて困難である。しかしながら凝集体の観察には、その画像を利用することが最も多くの情報を得る方法であることは明らかである。このような条件を満たす装置として、フロー式粒子像分析装置がある。本分析装置は、シース液に挟まれた試料懸濁液がフローセル内を通過するときに、その画像が1/30s毎に取り込まれ、撮像された粒子像をリアルタイムで画像処理し、粒子のサイズや形状に関する情報を得る装置である³⁾。この装置を利用すれば、実際に流れの系に存在している状態の粒子の形態や凝集状態を、直接観察することが可能なはずである。

本試験研究では、フロー式粒子像分析装置を次の4種類のスラリー系

- (1) アルミナ高濃度スラリーを使用し、分散剤添加量を制御して凝集状態を変化させた系
- (2) アルミナ原料粉体中に含まれる粗大粒子の系
- (3) 溶融アルミナ粒子より作製した模擬凝集体の系
- (4) 溶融アルミナ粒子を凝集剤添加により凝集させた系

に使用して、各スラリー中に存在する凝集体構造の直接観察を試み、本分析装置の凝集体観察への適用可能性について有用な知見を得たので報告する。

2. 試験方法および試験用スラリーの調製

スラリー凝集系の撮像試験には、東亜医用電子株式会社製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を使用した。本分析装置では、1~160μmが対象粒子径範囲とされており、撮像結果の画像解析により粒子径を6クラス(クラス-1; 81~160, クラス-2; 41~80, クラス-3および4; 21~40, クラス-5; 11~20, クラス-6; 1~10μm)に分類し、各クラスの粒子画像が表示される。撮像試験では装置マニュアルに従い³⁾、サンプル中の粒子濃度

(粒子径21μm以上では3000個/μl以下、粒子径20μm以下では30000個/μl以下)を調製した。また、測定で実際にサンプリングされるサンプル試料量は2mlである。特に粒子濃度については、サンプル試料を10倍毎に希釈を繰り返し、最終的に1万倍まで希釈をして調製した。さらに撮像時には装置からのメッセージに従って、適正濃度範囲となるよう10倍毎の希釈を繰り返した。試験に供した上記4種類のスラリー系に対する観察目的および詳細な試料調製法は以下のとおりである。

スラリー系 (1)

セラミックス製造の実プロセスで使用されるアルミナ高濃度スラリーを取り上げ、成形のために試料調製段階で添加される分散剤のスラリー凝集構造への効果を、直接観察により考察することを目的とした。分散剤の添加量はスラリー系の凝集状態に影響を及ぼすことが知られており⁴⁾、本試験では分散剤濃度を変化させた系を調製して、凝集体構造への影響を観察した。

X線透過式粒度分布測定装置(Sedi Graph 5100, Micromeritics社製)によるアルミナ(昭和电工製; 湿式解碎品、密度3.92g/cm³)の平均粒子径は0.52μmである。分散媒にはイオン交換水を使用し、アルミナ1gあたりの分散剤(ポリアクリル酸アンモニウム塩; 東亜合成化学社製、重合度80~140、分子量6,000~10,000)添加量が、分散剤不足凝集系で0.8mgまた分散剤過剰凝集系で6mgとなるように調製した。後述のように、アルミナスラリーのみかけ粘度は分散剤濃度に大きく影響し、スラリーの体積濃度に関わらず、ある分散剤濃度で極小値を示す。この傾向は、ポリアクリル酸アンモニウム塩のような高分子電解質の吸着の特徴から説明され、濃度が低い場合には高分子が直接架橋により粒子を強く凝集させ、一方濃度が高くなると吸着されない過剰の高分子が分散粒子同士を再凝集させた構造をとると言われている⁵⁾。ここでは、みかけ粘度が極小となる分散剤濃度以下のスラリー系を分散剤不足凝集系、またそれ以上のスラリー系を分散剤過剰凝集系と呼ぶこととし、各スラリー系の凝集構造の観察を試みた。

調製済み分散媒に、アルミナを固体濃度42vol.%となるように投入し、ボールミルにて1時間混合し、得られたスラリーを希釈して撮像用の懸濁液とした。希釈には、スラリー調製に用いた分散媒と同濃度の分散剤水溶液およびイオン交換水を使用した。また比較のために、0.05wt.%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液で分散させた懸濁液も同様な方法で調製した。ヘキサメタリン酸ナトリウムは分散剤として広く利用されるが、アルミナセラミックスの製造プロセスにおいては、ナトリウムのようなアルカリ成分は高温焼結過程でガラス相のマトリクスを形成しやすく、セラミックスの電気絶縁特性に悪影響を及ぼすために不向きである⁶⁾。ここではポリアクリル酸アンモニウム塩による分散効果との比較の観察を目的として使用した。分散媒をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液とした場合には、サンプル濃度が予め20ppmとなるよう調製し、超音波バスにて3分間処理を施した。その他のサンプルについては、10倍毎の希釈を繰り返して1万倍まで希釈した。

スラリー系(2)

粗大粒子はファインセラミックス原料粉体中に微量にしか含まれないが、焼結過程における異常粒成長や欠陥の原因となり、緻密な焼結体を得る上での障害となる。本試験では、原料粉体からアルミナ粗大粒子を抽出し、その形態の観察を試みた。

試料は、スラリー系(1)で使用したアルミナ原料粉体中に含まれる10μm以上の粒子を分級操作により抽出し、その形態の観察を試みた。試料調製では、抽出した粗大粒子をイオン交換水10ml中に十分量投入し、試料懸濁液とした。このスラリー系では、粗大粒子が沈降して堆積層を形成したため、撮像時にはこの堆積層中に試料吸引ピペット先端を挿入してサンプル吸引を行った。

スラリー系(3)

このスラリー系では溶融アルミナ粒子より模擬的に凝集体を作製し、スラリー系(2)に含まれるアルミナ粗大粒子との形態の違いを比較した。

溶融アルミナ(フジミインコーポレーテッド社製; WA# 6000, JIS R6002による公称径2μm, 密度

約4g/cm³)を0.05wt.%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に投入し、20ppmの懸濁液とし、超音波バスにて15min間処理した。模擬凝集体は原料粉体を成形、仮焼、破碎、分級することにより作製した。篩分けにより粒子径+32～-75μmの範囲の粒子を抽出し、イオン交換水20ml中に50mgを投入、分散させてスラリーを調製した。模擬凝集体は沈降して堆積層を形成したため、撮像時にはスラリー系(2)と同様なサンプル吸引を行った。

スラリー系(4)

凝集剤の添加により溶融アルミナ粒子を凝集させ、凝集剤添加量が凝集構造に及ぼす影響について観察した。凝集剤の作用は、基本的には架橋吸着による凝集構造の形成である。実際の凝集操作(除濁操作)においては残留濁度が最小となる最適凝集剤量の存在が知られており⁷⁾、凝集剤の不足系と過剰系では凝集構造が異なることも予想される。

アルミナ(WA# 6000)を50mlの凝集剤添加水溶液中に、濃度が約0.3wt.%となるように投入し、搅拌をしながら凝集させた。搅拌を停止すると凝集体は沈降したため、撮像時にはスラリー系(2)および(3)と同様なサンプル吸引を行った。凝集剤にはカリウム明礬(12水和物)を使用し、その濃度を0.05, 0.075および0.1mol/lと変化させて凝集状態を制御し、スラリー系の調製を行った。

Table 1に、上記スラリー系の粒子構成、観察目的および粒子が撮像された粒子径クラスをまとめて示す。

3. 試験結果および考察

スラリー系(1)

Fig.1には、使用したスラリーのみかけ粘度の測定結果を示した。図から明らかなように、ある分散剤の添加量でみかけ粘度が極小値となる結果が得られている。この傾向は高分子電解質に一般的な特徴であり、その吸着特性から説明される^{5,8)}。低濃度では分散剤の各分子鎖は線状に伸びて、複数の粒子表面に同時に一個の鎖状高分子が吸着して直接架橋構造を形成し、強い凝集が起きているといわれる。また、分散剤濃度が増すと各

Table-1 Summary of the observed slurry systems

Slurry system	Particles	Purpose of the observation	Particle size class observed under the FPIA
1	alumina fine ceramics (average diameter 0.52μm)	Influence of dispersant on the agglomerate structure	class-6
2	alumina fine ceramics (average diameter 0.52μm)	Coarse particles contained in the fine ceramics powders	class-3, 4, and 6
3	fused alumina particles (average diameter 2.0μm)	Model agglomerates prepared from fused alumina particles	class-2 and 6
4	fused alumina particles (average diameter 2.0μm)	Influence of coagulating agent on the agglomerate structure	class-4, 5, and 6

Table-2 Average diameters of agglomerates prepared from Slurry-1 [μm]

	Sedigraph ¹	FPIA ²	FPIA ³	Solid concentration [ppm]
Slurry-1 with sodium hexametaphosphate	0.52	1.5	—	20
Slurry-1 with insufficient polyacrylate ammonium	0.65	1.7	2.6	17
Slurry-1 with excessive polyacrylate ammonium	2.0	2.2	1.8	1.7

1 - diluted with the filtrate separated centrifugally from the original slurry

2 - diluted with the solution used for the preparation of sample slurry

3 - diluted with distilled deionized water

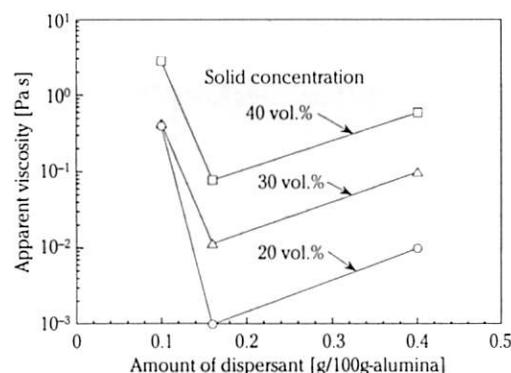


Fig.1 Relation of apparent viscosity to the amount of dispersant (Slurry-1)

分子は分子間反発力によって丸まり、それが粒子表面に吸着されて粒子間の接近を妨げるために比較的安定した分散系を形成し、さらに濃度が増すと粒子表面に吸着されない過剰の分子が表面吸着層をもつ分散粒子同士を弱い力で再凝集するスラリー系になると言われている。本試験研究では、前項で定義した分散剤不足凝集系および分散剤過

剰凝集系を対象として、各スラリー系に存在する凝集粒子の撮像試験を行った。

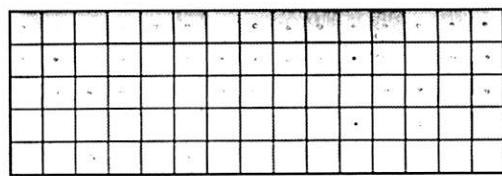
Table-2に各サンプルの50%平均径(重量基準)を、X線透過法による結果と併せて示した。なおX線透過法に供したサンプルは、分散剤濃度の変化の影響を避けるため、希釈には調製済みの42vol.%スラリーを遠心分離により固形分を除去した上澄み液を使用し、約7.5wt.%の懸濁液に調製した。また、いずれも固体濃度が20ppm以下に希釈されたサンプルを撮像試験に供している。分散剤過剰凝集系での固体濃度が低いのは、サンプル単位体積あたりの凝集体個数が多いことによる装置上の制約によるものである。このことは、X線透過法により測定された1μm以上の粒子の存在割合が、分散剤過剰凝集系では95%であるのに対し、分散剤不足凝集系では20%、またヘキサメタリン酸ナトリウム分散系では15%である結果からも確認することができる。表より、弱い力で凝集構造を形成していると考えられる分散剤過剰

凝集系での値 $2.2\mu\text{m}$ は、剪断力の影響をほとんど受けないX線透過法による値 $2.0\mu\text{m}$ とほぼ一致しており、FPIAの流れ系において凝集体に作用する剪断力は、この凝集体を破壊するほど大きくなないと考えられる。実際、FPIAのフローセル流路厚みは $200\mu\text{m}$ で、試料流は陽圧押し出しにより導入されるシース液に挟まれて観測部を通過するが、試料流内での速度勾配が小さくなるようシース液流量が調節されている。また、希釈液にイオン交換水を使用してサンプル中の分散剤濃度を減少させた場合には、分散剤不足凝集系では凝集が助長されて平均径が $1.7\mu\text{m}$ から $2.6\mu\text{m}$ と大きくなることが確認され、一方分散剤過剰凝集系ではやや分散が促進されて $2.2\mu\text{m}$ から $1.8\mu\text{m}$ と小さくなる傾向が確認された。

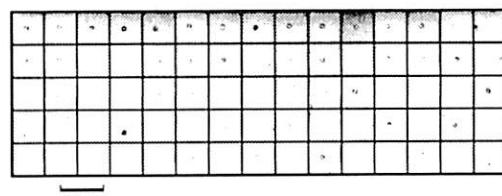
Fig.2には、各サンプルで撮像された結果を示した。すべてのサンプルにおいて、粒子はクラス-6で撮像され、クラス-5以上の範囲には粒子は存在していない。図より明らかなように、いずれの場合においても、凝集体径が小さく、その形態の詳細までは観察することができなかった。特に分散剤過剰凝集系では、95%以上が凝集体と考えられるが、凝集体の構造を直接観察することはできず、また枝状に成長した凝集体も観察されなかった。Fig.3には、イオン交換水で希釈したサンプルの撮像結果を示した。分散剤不足凝集系では、複数個の凝集粒子が結合したと思われる凝集体もみられ、撮像された粒子もFig.2の場合に比べてやや大きいことが確認されるが、この場合にも枝状に発達した凝集体は観察されなかった。

スラリー系（2）

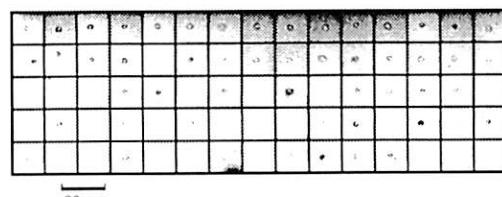
アルミナ原料粉体から抽出した粗大粒子のサンプルについて、クラス-3および-4に属する粒子が撮像された。Fig.4には、クラス-4で撮像された凝集体を例示した。図より、一次粒子が強固に凝集して粗大粒子を形成している様子を見ることができる。この場合の平均円形度は0.92で、その分布も比較的小さい結果が得られている。また、Fig.5に示したようにクラス-6に属する粒子も撮像された。これらの粒子は試料調製の段階で粗大粒子表面上に付着した粒子が分離したものと考えられるが、分散処理を施していないためにス



(a) dispersed with sodium hexametaphosphate

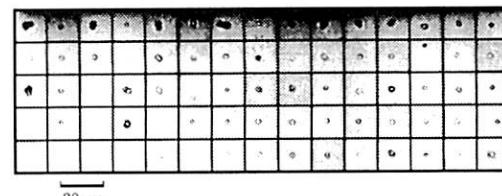


(b) dispersed with insufficient dispersant
(polyacrylate ammonium)

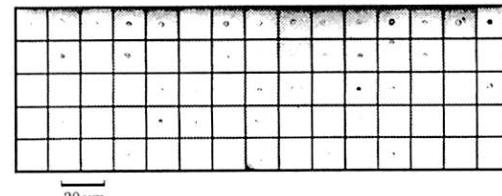


(c) dispersed with excessive dispersant
(polyacrylate ammonium)

Fig.2 Observed images of agglomerates in class-6, prepared from Slurry-1



(a) dispersed with insufficient dispersant
(polyacrylate ammonium)



(b) dispersed with excessive dispersant
(polyacrylate ammonium)

Fig.3 Observed images of agglomerates in class-6, prepared from Slurry-1 (diluted with distilled deionized water)

ラリー系(1)で撮像された粒子に比べて、かなりの凝集構造を呈していることが予想される。このスラリー系ではFPIA内部での粒子沈降の影響が大きく、投入粒子量に対して比較的少量の粒子しか撮像されなかった。

スラリー系(3)

試料のWA#6000粒子をヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液により分散させた場合の撮像結果を、Fig.6に示した。撮像粒子はすべてクラス-6に分類され、明らかに凝集体とみられる粒子は観察されなかった。粒子像から得られた重量基準50%平均径は $3.1\mu\text{m}$ で、公称径よりもやや大きな結果となっている。模擬凝集体のサンプルについては、スラリー系(2)と同様に、粒子沈降の影響により撮像された粒子数は少なかったものの、Fig.7に示したように篩分けされた範囲のクラス-2に属する粒子が撮像された。これら粒子は原料粉体を仮焼、破碎して得られたもので、その角張った形態がよく撮像されていることが確認され、スラリー系(2)の粗大粒子とは形態がかなり異なっていることも確認できる。また撮像試験の結果、液中で模擬凝集体から分離したと思われるクラス-6に属する粒子が相当数観察されている。これらの粒子はFig.8に示したように、粒径が小さいためにその形態まで詳細に観察することは困難であるが、解碎により生じた粒子であるために平均径の測定値は $1.9\mu\text{m}$ で、Fig.6のサンプルに比べて小さくなっている。

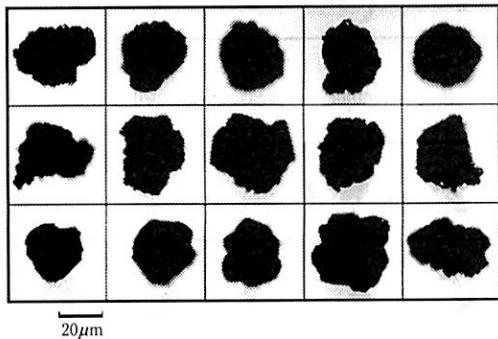


Fig.4 Large alumina particles observed in class-4, prepared from Slurry-2 (diluted with distilled deionized water)

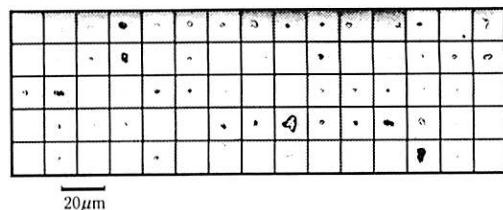


Fig.5 Images of agglomerates observed in class-6 (Slurry-2)



Fig.6 Observed images of agglomerates in class-6, prepared by dispersing WA # 6000 particles in 0.05wt.% sodium hexametaphosphate solution

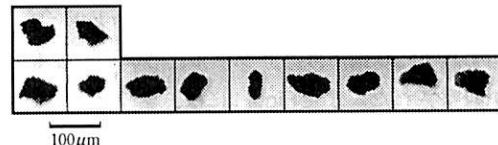


Fig.7 Observed images of model agglomerates in class-2, prepared from Slurry-3

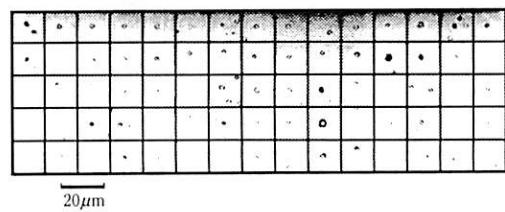
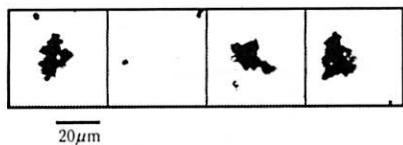


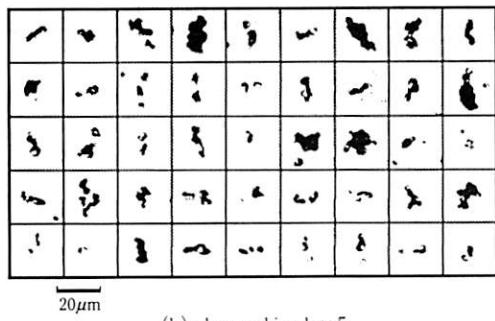
Fig.8 Images of model agglomerates observed in class-6, prepared from Slurry-3

スラリー系 (4)

Fig.9には、WA# 6000粒子をイオン交換水中に分散させた場合のクラスター4および-5に属する粒子の撮像結果を示した。いずれの場合も水分散媒によって分散しきれなかった凝集体が撮像されている。また凝集体の形態も一定しておらず、枝状の凝集体も数多くみられるが、あまり複雑な形状は呈していない。クラスター6に属する粒子も相当数撮像されたが、複数個の一次粒子が単純な構造で凝集している形態を呈していることが確認された。一方、カリウム明礬により凝集させたサンプルについて、複雑な形態の凝集体が撮像された。Fig.10には、凝集剤濃度を変化させたサンプルについて観察されたクラスター4に属する凝集体の撮像結果を示した。Fig.9のサンプルに比べ、複雑に成長した凝集体の形態をみることができる。凝集体構造としては、水分散媒中で分散しきれなかった凝集体に一次粒子が凝集したもの、一次粒子が枝状に発達したもの、およびこれら発達した枝状凝集体同士が凝集したものが考えられ、いずれの凝集剤濃度のサンプルについても凝集体が観察された。またFig.11には、クラスター5で撮像された凝集体の結果を示した。クラスター4で観



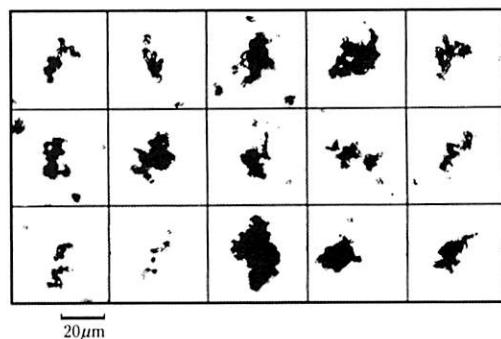
(a) observed in class-4



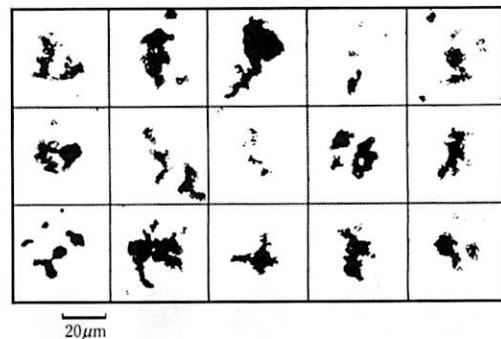
(b) observed in class-5

Fig.9 Observed images of agglomerates, prepared by dispersing WA# 6000 particles in distilled deionized water

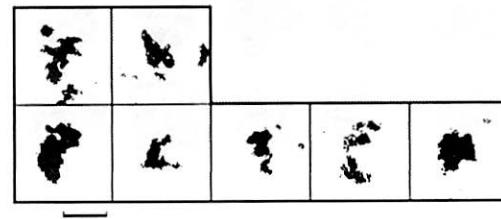
察された凝集体像とほぼ同様な形態の凝集体が撮像されている。凝集剤濃度を変化させた場合、いずれの凝集体も平均円形度は0.9であったが、円形度0.9以下を示す凝集体の存在割合は、凝集剤濃度が0.05および0.1mol/lの場合には各々46%および47%であるのに対し、0.75mol/lの場合には40%であった。図からも、凝集剤濃度が0.05および0.1mol/lの場合には枝状あるいは鎖状に発達した凝集体が多く存在している様子をうかがうことができる。一般に凝集剤には、イオン性、分子量等が関係する固有の最低残留濁度の値を示す最適凝集剂量が存在することが知られており⁷⁾、凝集



(a) concentration of potassium alum - 0.05 mol/l



(b) concentration of potassium alum - 0.075 mol/l

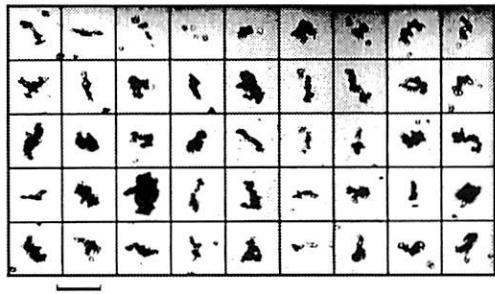


(c) concentration of potassium alum - 0.1 mol/l

Fig.10 Observed images of agglomerates in class-4, prepared from Slurry-4

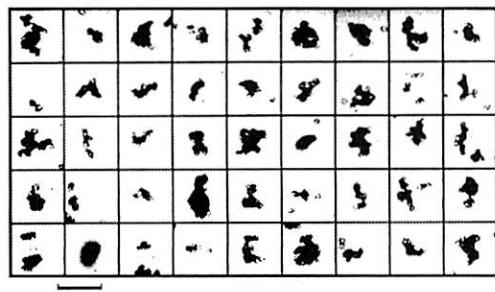
Table-3 Influence of the concentration of coagulating agent on the average diameter of agglomerate

Concentration of potassium alum [mol/l]	0	0.05	0.075	0.1
Average diameter [μm]	4.9	6.6	12.8	10.0



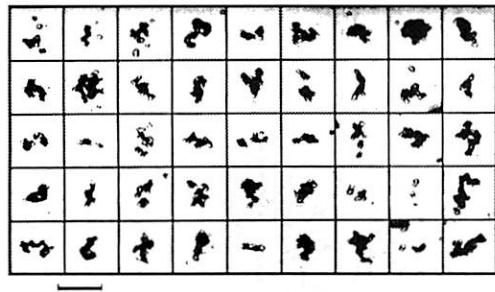
20μm

(a) concentration of potassium alum - 0.05 mol/l



20μm

(b) concentration of potassium alum - 0.075 mol/l



20μm

(c) concentration of potassium alum - 0.1 mol/l

Fig.11 Observed images of agglomerates in class-5, prepared from Slurry-4

剤の不足系と過剰系とでは凝集体の形態も変化することが考えられる。本実験で使用した条件下でのカリウム明礬の最適凝集剤量を明らかにすることはできなかったが、円形度や平均径などの測定結果から、凝集剤濃度0.075mol/l前後で凝集形態が変化している可能性が示唆される。Table-3には、凝集剤濃度を変化させた場合の重量基準50%平均径の測定結果を示した。表より、凝集剤濃度の増加により、凝集が促進されて平均径が増加する傾向を確認することができる。しかし凝集剤濃度を0.1mol/lとした場合には平均径がやや減少しており、他の場合に比べて凝集状態が変化している可能性も考えられる。

4. 結 言

フロー式粒子像分析装置を使用して流れ系に存在する凝集体の直接観察を試み、種々な凝集系スラリーを用いてその有用性を確認した。本試験の凝集条件範囲では、分析装置内において凝集体が破壊されることなく、実際の凝集体構造を再現性よく撮像することが可能であったと結論される。本試験研究では、凝集体の流れ系における形態を直接観察できる可能性を調べることを主目的としているため、撮像結果から凝集体構造とスラリーの調製条件との関係を定量的に評価するまでには至っていない。しかし、フロー式粒子像分析装置により撮像された凝集体の画像情報を利用すれば、各種次元や形状指数などにより凝集体構造を定量的に表現することも可能である。

謝 辞

本試験研究では、東亞医用電子株式会社よりフロー式粒子像分析装置FPIA-1000を借用した。ここに付記して、感謝申し上げます。

(31頁へつづく)