Journal of the Ceramic Society of Japan 106 [6] 616-620 (1998)

Paper

湿式成形プロセス最適設計のための新たなスラリー評価法（第2報）
——遠心圧密挙動の遠心効果依存性——

椿　淳一郎・森　英利・加藤将伸・奥田浩司・吉田宜史・横山豊和*

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
*ホソカワミクロン(株)，573-1132 枚方市招提田近 1-9

New Slurry Characterization Technique for Optimizing Wet-Shaping Process (Part 2)
——Dependency of Centrifugal Effect on Slurry Consolidation Process——

JunIchiro TSUBAKI, Hidetoshi MORI, Masanobu KATO, Kohji OKUDA, Yoshifumi YOSHIDA and Toyokazu YOKOYAMA*

Department of Molecular Design and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-8603
**Hosokawa Micron Corporation, 1-9, Shodai Tajika, Hirakata-shi 573-1132*

In order to design optimal particulate slurries to be applied in wet-shaping process, concentrated alumina slurries have been subjected to a centrifugal consolidation method, in which the mechanical properties of slurry are measured methodically by controlling the centrifugal effect. The slurry with high solid content is readily forced to form a particle network structure at the percolation threshold, the formation mechanism of which originates in a slight dehydration of slurry. The critical initial solid content for the network structure has been found to be as low as several vol%. It is demonstrated that it exists a relation between the centrifugal consolidation stress and the packing fraction, and that this relation can be interpreted to characterize the mechanical strength of the formed network structure, on which the solids content and the degree of flocculation exert a significant influence. Compared with the network structures formed from well-dispersed slurries, those from weakly-flocculated slurries have lower mechanical strength, accordingly leading to higher final equilibrium packing fraction of green bodies.

[Received December 1, 1997; Accepted February 20, 1998]

Key-words : *Centrifugal Consolidation, Network structure, Shaping, Slurry suspension, Dispersant*

1. 緒　言

セラミックスの汎用成形プロセスである，プレス成形，鋳込み成形，テープ成形においては，原料粉体は液中に分散されスラリーとして扱われる．これらの成形プロセスにおいては，成形性及び成形体の密度と微構造は，スラリー特性によって支配されるため，スラリー調製が最も重要な工程となっている．一般には，より緻密で均質な成形体が望まれるため，スラリーは高濃度で粒子が良く分散した状態に調製される．液中における粒子の分散状態は，分散剤の種類と濃度により制御され，一般には粘度測定などにより評価されている．しかし成形体の密度は，粘度の最も低い良分散のスラリーからではなく，分散剤を過剰添加したスラリーから得られることも知られている[1),2)]．

成形プロセスは，スラリーの脱水・乾燥プロセスととらえることもできる[3)]が，この脱水過程において，粒子は濃縮されて微粒子構造体を形成し，この構造体が乾燥されて成形体となる．また脱水時において，微粒子構造体には外力（例えば鋳込み成形では，流体抵抗による圧縮力）が作用するため，形成される微粒子構造体の力学的特性も成形体の密度や微構造に大きく影響すると考えられる．最近このような観点より，ゲルや微粒子構造体の降伏値や力学特性を求める研究が報告されている．Miller ら[4)]は，遠心圧密，加圧沪過，及び浸透圧密法を用いて微粒子構造体の降伏値に相当する値を求め，各実験で得られる値が一致することを報告している．また Green ら[5)]は，この微粒子構造体の降伏値と粒子充填率の関係を求める計算アルゴリズムを提案している．Buscall と White[6)]は，遠心場における微粒子構造体の降伏と変形挙動を実験的及び理論的に扱っている．一方，粒子間相互作用に関しては，Bergstroem ら[7)]が，粒子間ポテンシャルも充填率に大きく影響することを実験的に示しており，また Velamakanni ら[8)]は，粒子間に働く反発力は潤滑剤として作用すると報告している．更に William ら[9)]は，原子間力顕微鏡（AFM）により界面活性剤の吸着状態を観察してレオロジー特性と関係づけており，Pearson ら[8),10)~12)]のグループは，DLVO 理論に基づいて降伏挙動と変形挙動に関する一連の実験的研究を報告している．これら研究の多くは，条件を単純化したモデル系を対象としており，実際の成形プロセスの設計に適用するためには，より実際的な系及び条件下でのデータの蓄積と，成形プロセスの解析・設計を念頭に入れた考察が必要であると思われる．

成形体の密度がスラリーの粘度よりも遠心沈降堆積挙動とよく相関する実験結果[1),2)]に基づき，前報[13)]において回転数一定の条件下での遠心沈降堆積実験を行い，粒子は沈降を開始すると間もなく構造体を形成し，この構造体が変形圧密されて堆積物となることを実験的に明らかにし，また変形圧密過程を表す実験式の提案を行った．本研究においては，微粒子構造体の形成過程及びその変形挙動をより明確に解析するために，スラリー濃度や分散剤濃度，供試スラリー量を実験パラメーターとして，遠心効果を変えた一連の遠心沈降堆積実験を行い，興味深い知見を得たので以下に報告する．

2. 実　験

2.1 試料及びスラリー調製条件

原料粉体には易焼結アルミナ（住友化学工業製，AES-11E，平均粒子径0.48 μm）を用いた．蒸留水を分散媒とし，スラリーの濃度は 5, 10, 20, 30, 及び35 vol%に調製した．分散剤には，ポリアクリル酸アンモニウム塩（東亞合成製，A-30SL）を用い，いずれのスラリー濃度においてもアルミナ粉体100 g

に対して0.32 g及び0.72 g添加した．本研究においては，0.32 g添加したスラリーを分散系，0.72 g添加したスラリーを凝集系と呼ぶこととする．スラリーの調製は，2 *l*のアルミナポット（ニッカトー製，B-105）に分散剤を添加したスラリー0.7 *l*と直径5 mmのアルミナボール（ニッカトー製，HDボール）1.5 kgを入れ，回転数90 rpmで1hボールミル混合して行った．混合後ステンレス製のふるいを用いてスラリーとボールを分離し，真空ポンプ（真空機工製，G-50D）を用いて10 min真空脱泡を行った後，インキュベーター（三洋電機製，MIR-153）内で簡易型かくはん機（井内盛栄堂製，K-3）を用いてかくはんしながら，20℃で2h保持しスラリー温度を一定にした．

2.2　スラリーの評価

レオロジー特性は，ビスコテスター（ドイツ，Haake社製VT550）を用いて行った．測定は，せん断速度を0から2000 s^{-1}まで一定割合で上昇させながらせん断応力を測定し，引き続き0 s^{-1}まで下降させながら同様の測定を行った．測定時間は20 minで，測定温度は20℃一定とした．

遠心沈降堆積挙動の評価には，卓上小型遠心機（日立工機製，CT4D）及びスイングローター（日立工機製，RT3S4）を用いた．ポリプロピレン製の沈降管（サンプラテック製，P.P. 沈殿管）に調製スラリーを入れ，回転数500 rpmで2hの初期遠心操作を行った後，3000 rpmまで回転数を500 rpmずつ上げながら各30 minの遠心操作を繰り返し，各操作後に清澄層と堆積層の界面を読みとり堆積層の充填率を算出した．供試スラリー量を10, 7.5, 5 mlと変化させ，供試量の影響も検討した．回転中心からスラリー表面と沈降管底面までの距離は125 mmであり，スラリーの高さは，供試スラリー量が10, 7.5, 及び5 mlの場合それぞれ99, 74, 及び49 mmである．

堆積層に作用する遠心圧密応力σは，次式により算出した．

$$\sigma=\frac{\phi_0(\rho-\rho_l)v_S r_G(2\pi\theta/60)}{\pi d^2/4} \qquad (1)$$

ここで，ϕ_0はスラリーの濃度，ρは粒子密度，ρ_lは分散媒密度，v_Sはスラリー体積，r_Gは回転中心から堆積層重心までの距離，θは1 min当たりの回転数，dは沈降管内径である．本研究においては，ρ=3.92 g/cm³及びρ_l=1.0 g/cm³とした．

3.　実験結果

3.1　レオロジー特性

凝集系スラリーのせん断応力とせん断速度の関係を，図1に示す．粒子濃度の増加とともに，非ニュートン性が強く現れ，ヒステリシスを示すようになる．図のせん断応力とせん断速度の関係から，せん断速度2000 s^{-1}における見掛け粘度を求め，**図2**に示した．10 vol%のスラリーを除き，凝集系のスラリーの方が高い粘度を示している．図1のヒステリシスの面積（上昇曲線と下降曲線で囲まれる面積）をチキソトロピー量として定義し，**図3**にその結果を示した．この図においても10 vol%のスラリーを除き，凝集系のスラリーの方が高いチキソトロピー性を示すことが分かる．また図の結果より，10 vol%のスラリーにおいては，分散剤添加量の影響が現れていない．

3.2　遠心沈降堆積挙動

図4に，分散系スラリー10 mlを供試した場合に得られた堆

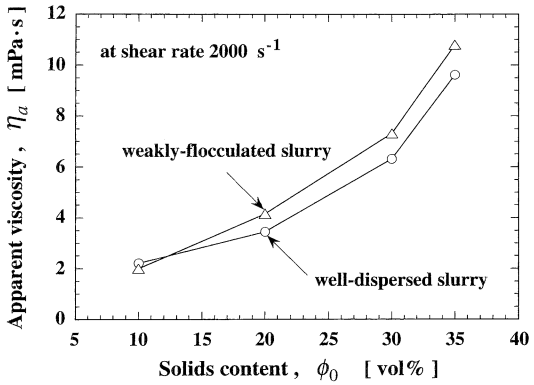

Fig. 2. Apparent viscosity for the (○) well-dispersed and (△) weakly-flocculated slurries at the shear rate of 2000 s^{-1}, as a function of solids content.

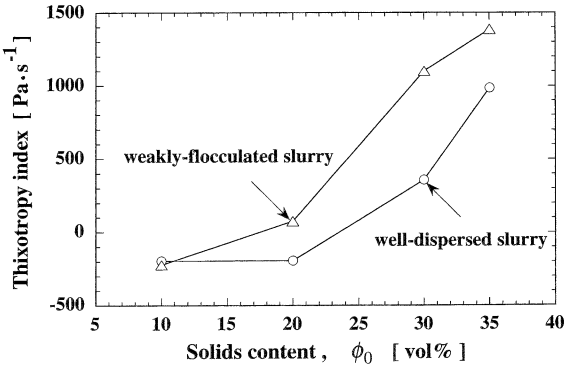

Fig. 3. Thixotropy index as a function of solids content, for the (○) well-dispersed and (△) weakly-flocculated slurries.

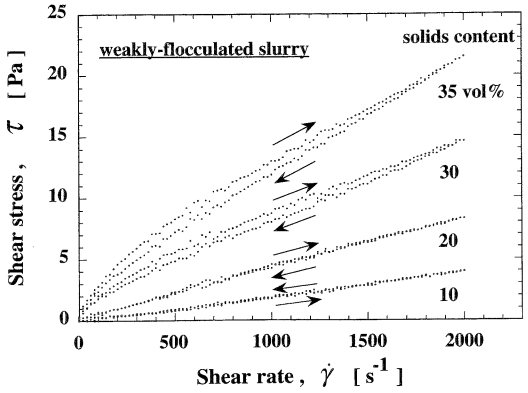

Fig. 1. Rheological behavior for the prepared weakly-flocculated slurries with solids contents of 35–10 vol%.

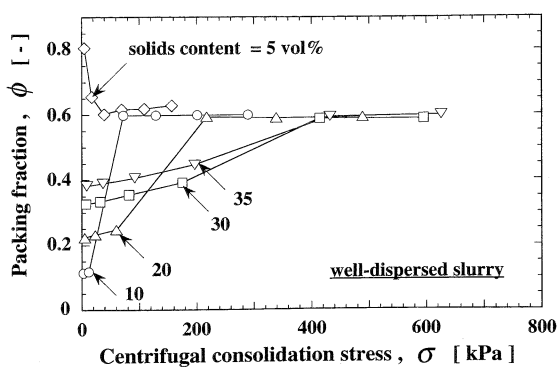

Fig. 4. Centrifugal consolidation behavior of the well-dispersed slurry; solids contents are (◇) 5 vol%, (○) 10 vol%, (△) 20 vol%, (□) 30 vol% and (▽) 35 vol%.

積層充填率と圧密応力の関係を示した．粒子濃度が10 vol%より高い場合には，初期遠心操作の後，明確な清澄層の形成が確認できるため，濃縮された懸濁液もしくは堆積層の高さを読みとることが可能であったが，5 vol%スラリーについては，初期遠心操作後に沈降堆積層が形成されるものの，多くの粒子は懸濁したままで，明瞭な清澄層は形成されず白濁した状態となっている．充填率の算出においては，粒子はすべて懸濁液もしくは堆積層に存在していると仮定しているため，充填率は回転数の低い操作領域において，実際よりも大きな値となっている．図4より明らかなとおり，堆積層充填率は遠心圧密応力とともに増加し，一定値に到達している．この一定値を最終充填率 ϕ_∞ とし，**表1**にまとめて表示した．

堆積層の強度 σ_C を求めるため，充填率を $(\phi-\phi_0)/(\phi_\infty-\phi_0)$ で点綴し直し，その結果を**図5**に示した．図において，$(\phi-\phi_0)/(\phi_\infty-\phi_0)$ の値が0.5になる遠心圧密応力を，形成された堆積層の力学的強度 σ_C と定義し，その値を**表2**にまとめて表示した．

Table 1. Final Equilibrium Packing Fraction Observed for Well-Dispersed and Weakly-Flocculated Slurries

Solids content of slurry ϕ_0 [vol%]	Final equilibrium packing fraction ϕ_∞ [-] Sample volume 10 ml dispersed	10 ml flocculated	7.5 ml dispersed	7.5 ml flocculated	5 ml dispersed	5 ml flocculated
5	0.63	0.64	-	-	-	-
10	0.60	0.62	0.60	0.66	0.62	0.66
20	0.59	0.60	0.62	0.63	0.62	0.62
30	0.59	0.60	0.61	0.62	0.60	0.62
35	0.59	0.61	0.59	0.62	0.59	0.62

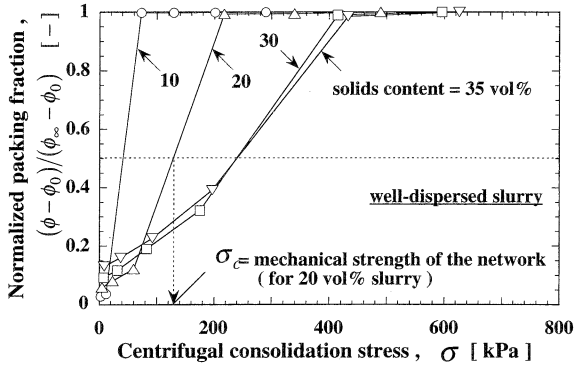

Fig. 5. Variation in normalized packing fraction for the well-dispersed slurry; solids contents are (○) 10 vol%, (△) 20 vol%, (□) 30 vol% and (▽) 35 vol%. Normalized packing fraction is defined as $(\phi-\phi_0)/(\phi_\infty-\phi_0)$. Mechanical strength of the network is also defined as a centrifugal consolidation stress corresponding to the normalized packing fraction of 0.5.

Table 2. Mechanical Strength of Network Structures Formed from Well-Dispersed and Weakly-Flocculated Slurries

Solids content of slurry ϕ_0 [vol%]	Mechanical strength of sediment σ_c [kPa] Sample volume 10 ml dispersed	10 ml flocculated	7.5 ml dispersed	7.5 ml flocculated	5 ml dispersed	5 ml flocculated
10	45	75	-	-	-	-
20	130	75	83	38	19	48
30	240	130	150	110	63	54
35	240	170	210	200	98	90

4. 考　察

4.1 レオロジー特性と遠心沈降圧密挙動の比較

分散剤の添加量が0.32 g の分散系スラリーと0.72 g の凝集系スラリーのレオロジー特性及び遠心沈降圧密挙動を，図2，3と表1，2で比較してみる．図2，3の結果より，凝集系スラリーの方が粘度もチキソトロピー性も大きく，分散系スラリーよりも強い凝集構造を形成していることが分かる．これに対して表より明らかなように，凝集系スラリーの方が最終的にはよく圧密され，堆積層の強さについても凝集系スラリーの方が弱くなっており，レオロジー特性とは逆の結果が得られている．レオロジー特性の評価は，スラリーのせん断試験によって行われるため，凝集構造の引張り強さが評価結果を支配していると考えられる．これに対して圧密試験の場合には，形成される堆積層の圧縮強度が評価結果を支配していると考えられる．

粒子表面に吸着した分散剤ポリマー分子は粒子同士を架橋しており，引張りに対しては抵抗となるが，圧縮に対しては粒子接触点において潤滑剤の働きをすると考えられる．したがって，分散剤を過剰に添加した凝集系スラリーにおいては，流動性は劣るものの最終的に密度の高い成形体を得ることができると考えられる．

4.2 粒子構造体（堆積層）の形成

図6には，初期遠心操作後の充填率 ϕ_{500} をスラリー初期濃度 ϕ_0 で除した値を示した．粒子が個々に沈降し堆積層を形成するとした場合，スラリーは清澄層と懸濁層，堆積層に分かれる．500 rpm で2h 遠心沈降した場合の清澄層と懸濁層の界面を，平均粒子径を用いてStokes 則より計算し，懸濁層と堆積層の平均充填率 ϕ_{500} を求め，併せて図示した．図より，スラリー初期濃度，供試スラリー量によらず，初期遠心操作後の粒子懸濁層の充填率は，初期濃度の約1.1倍となっている．また得られた充填率は，粒子が個々に自由沈降した場合の懸濁液濃

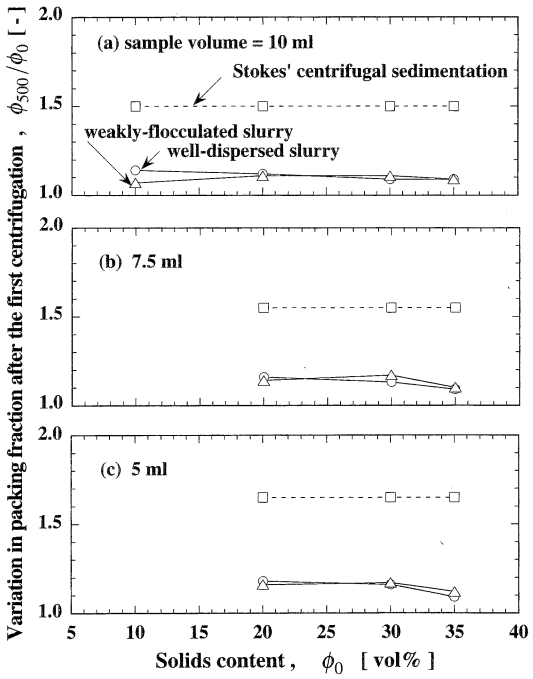

Fig. 6. Relationships between the packing fraction after the first centrifugation operation and solids content for the (○) well-dispersed and (△) weakly-flocculated slurries. Theoretical values were calculated by applying Stokes' centrifugal sedimentation equation for the mean size particles at the surface of the slurry.

度よりも明らかに低くなっており，粒子は個々に沈降して堆積層を形成するのではなく，粒子の沈降によって懸濁液濃度が初期濃度よりわずかに高く（高々約1.1倍）なった時点で粒子はパーコレーションを起こし，ネットワーク構造体を形成しているものと考えられる．したがって図5から求めて表2にまとめた堆積層強度 σ_C は，ネットワーク構造体の強度を表していると考えることができ，以下では σ_C をネットワーク構造体強度と呼ぶこととする．またこれらの結果は，一定の遠心力場で行った遠心沈降堆積実験の結果[13]も裏づけている．

初期ネットワーク構造体の形成はスラリー初期濃度の影響を受け，供試スラリー量が10 ml の場合には初期濃度が 5 vol% で，また7.5 ml 及び5.0 ml の場合には，10 vol%のスラリーについては，初期ネットワーク構造体を形成しておらず，数 vol%がネットワーク構造体形成の限界値と思われる．初期ネットワーク構造体の形成条件の解明は，出発原料粉体をスラリーとして調製するすべての成形プロセスにとって，極めて重要であると思われる．

4.3　スラリー濃度の影響

図7に最終充填率 ϕ_∞ とスラリー初期濃度 ϕ_0 との関係を点綴したが，特に凝集系のスラリーにおいて，スラリー初期濃度が低いほど最終的には良く充填される傾向を示している．

また図8には，ネットワーク構造体強度 σ_C とスラリー初期濃度 ϕ_0 の関係を示したが，いずれの供試スラリー量においても，スラリー初期濃度の増加とともに堆積層強さも増加し，圧密されにくくなっている．図6に示したように，スラリー初期濃度が増加すると，それに比例してネットワーク構造体の充填率は増加するため，粒子接触点数が多い，密で強度の高いネットワーク構造体が形成されることになる．このネットワーク構造体強度の増加が，図7に示した最終充填率がスラリー初期濃度とともに低下する原因と考えられる．

4.4　スラリー量の影響

供試スラリー量の影響に関しては，表1, 2や図7, 8から明らかなように，供試量が少ないほどネットワーク構造体の強度は弱く，よく充填されている．この供試スラリー量の影響に関しては，体積効果と遠心効果の二つの観点から考察することができる．図9，図10には，遠心効果が最終充填率 ϕ_∞ とネット

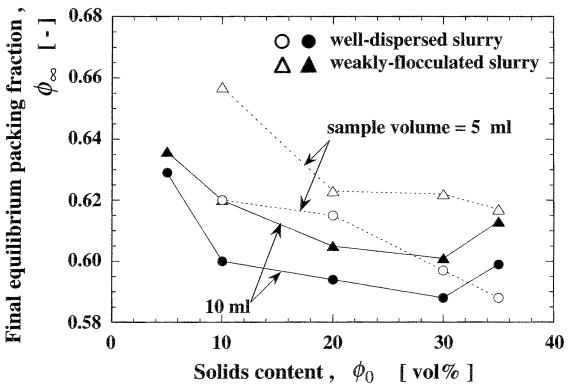

Fig. 7. Final equilibrium packing fraction for the (○, ●) well-dispersed and (△, ▲) weakly-flocculated slurries, as a function of solids content; sample volume is (solid line) 10 ml or (dotted line) 5 ml.

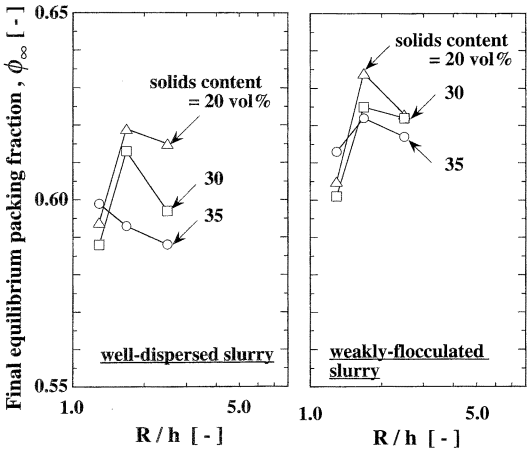

Fig. 9. Influence of sample volume on the observed final equilibrium packing fraction; solids contents are (△) 20 vol%, (□) 30 vol% and (○) 35 vol%. R and h denote the distance from the center of rotation to the bottom of the network, and the initial slurry height, respectively.

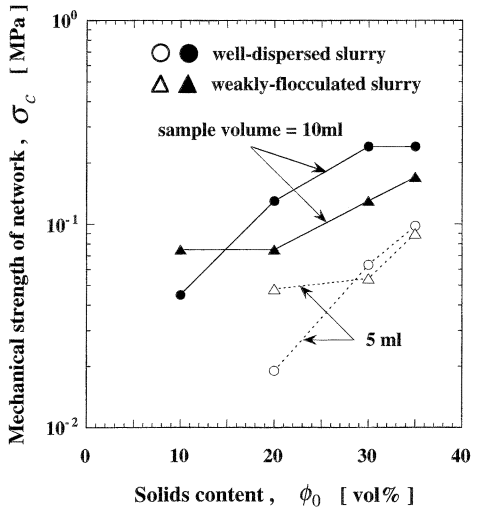

Fig. 8. Dependency of the mechanical strength of network structure on the initial solids content of slurry; sample volume is (solid line) 10 ml or (dotted line) 5 ml for the (○, ●) well-dispersed and (△, ▲) weakly-flocculated slurries.

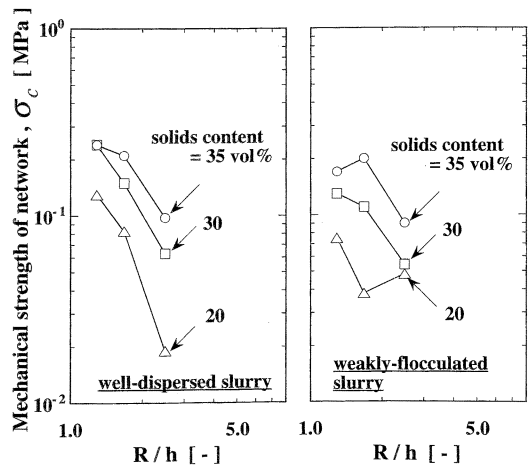

Fig. 10. Influence of sample volume on the observed mechanical strength of network structure; solids contents are (△) 20 vol%, (□) 30 vol% and (○) 35 vol%. R and h denote the distance from the center of rotation to the bottom of the network, and the initial slurry height, respectively.

ワーク構造体強度 σ_C に及ぼす影響を示した．図中の R は回転中心から沈降管先端までの距離で，h はスラリー高さを表している．したがって R/h の値が大きいほど，均等な遠心力がスラリーに作用する．図より，スラリーに作用する遠心効果が均等になると，一部例外はあるがネットワーク構造体の強度は弱くなり，最終充填率は極大値を持つ傾向が認められる．本実験においては，遠心効果 R/h を一定にした実験を行っていないため，体積効果に関する考察は今後の課題として継続して検討を行っている．

5. 結　論

アルミナスラリーに，ポリアクリル酸アンモニウムを適量及び過剰に加えて，良分散及び凝集状態のスラリーを調製し，レオロジー特性評価及び遠心圧密実験を行い，以下の結果を得た．

(1)　粒子の沈降によって，スラリー濃度が初期濃度の約1.1倍に濃縮されると粒子はパーコレーションを起こし，ネットワーク構造体を形成する．しかし初期濃度が，数 vol%以下ではネットワーク構造体を形成せず，粒子は沈降堆積する．

(2)　遠心圧密応力が等しい場合，最適に分散したスラリーよりも分散剤を過剰に加えて少し凝集状態に調製したスラリーの方が，最終充填率は高くなる．

(3) 構造体の充填率が，ネットワーク構造体の最終充填率と初期充填率の差の半分になるときの遠心圧密応力を，構造体強度と定義すると，最適に分散したスラリーよりも少し凝集状態に調製したスラリーの方が，弱い構造体を形成する．

(4)　せん断試験によるレオロジー特性評価においては，良分散スラリーの方が低粘度及び低チキソトロピー性を示している．

(5)　流動状態にあっては，良分散スラリーの方が凝集構造は弱いが，構造体形成後は，凝集スラリーの構造体の方が弱くなる．

(6)　最終充填率とネットワーク構造体の強度は供試スラリー量の影響を受けており，今後更に検討を要する．

謝　辞　本研究の一部は文部省科学研究費（基盤研究（A），課題番号07555578）の援助を受けた．ここに付記して感謝の意を表します．

文　献

1) 内藤牧男，福田悦幸，吉川宣弘，神谷秀博，椿　淳一郎，*J. Soc. Powder Technol. Japan*, **32**, 617–23 (1995).
2) M. Naito, Y. Fukuda, N. Yoshikawa, H. Kamiya and J. Tsubaki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 251–57 (1997).
3) 椿　淳一郎，森　英利，*Kagaku Kogaku*, **61**, 261–63 (1997).
4) K. T. Miller, R. M. Rence and C. F. Zukoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2545–56 (1996).
5) M. D. Green, M. Eberl and K. A. Landman, *AIChE J.*, **42**, 2308–18 (1996).
6) R. Buscall and L. White, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83**, 873–91 (1987).
7) L. Bergstrom, C. H. Schilling and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3305–14 (1992).
8) B. V. Velamakanni, F. F. Lange, F. W. Zok and D. S. Pearson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 216–20 (1994).
9) A. D. William, E. P. Luther, D. R. Clarke and F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 575–83 (1997).
10) C. J. Chang, F. F. Lange and D. S. Pearson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 19–26 (1994).
11) J. A. Yanez, T. Shikata, F. F. Lange and D. S. Pearson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2917–24 (1996).
12) C. J. Chang, F. F. Lange and D. S. Pearson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1357–60 (1994).
13) 椿　淳一郎，吉田宜史，四方雅人，森　英利，横山豊和，内藤牧男，*J. Ceram. Soc. Japan*, **106**, 504–08 (1998).