

第2節 スラリーの特性と挙動

スラリーの特性や挙動を論ずるときは、そのスラリーを取り扱う目的によって論すべき項目が違ってくるが、本節ではセラミックスや電池電極などの製造プロセスで使われているスラリーを対象とする。

スラリーの挙動は複雑で制御が困難であるため、スラリー調製条件の最適化は未だに経験や勘に頼らざるを得ない状況のようである。

なぜスラリーの挙動は複雑か。空気中で微粉体を静置すれば、粉体層という一つの連続体として扱うことができ、その特性は充填率(体積濃度)だけではなく特徴付けられる。それに対してスラリーでは、豆乳に苦汁(にがり)を打つと豆腐になるように、体積濃度が同じでも液状から固体状態まで様々な状態を取り得る。つまり、1次粒子単位で分散している状態からすべての粒子が繋がった状態までの変化が可能である。それらの状態は完全分散とゲルとして記述できるが、中間状態は、凝集体を構成している粒子の数や、紐状に凝集しているのか、塊状に凝集しているかなどの凝集形態の違いにより、様々な粒子集合状態を取り得るために、粒子濃度だけではスラリーを特徴付けることができない。その上その粒子集合状態を決定しているメカニズムは、単純な系を除いてほとんど解明されていない。

粒子の集合状態を決定する最も重要な因子は粒子間力で、粒子間力は粒子と分散媒界面の状態によって決定されるが、その界面状態の観察・評価が難しい。また、スラリーの全体量に対しては1%にも満たないわずかな量であっても、そのすべてが粒子と分散媒界面に集まってしまうと、粒子間力が変化しスラリー挙動が激変してしまうことも珍しくない。

もう一つスラリー挙動を複雑にしているのは、環境変化である。環境、特に温度が変化すると、吸着平衡や溶解度が変化するため、粒子と分散媒界面状態が変化しスラリー挙動に影響を及ぼす。

吸着、溶解・析出、解離などの物理化学的挙動は平衡に達するまでそれなりに時間がかかるので、その間スラリー挙動は変化し続ける。またスラリーを静置していても、ブラウン運動や沈降によって粒子は絶えず

衝突を繰り返しているので、時間とともにスラリー挙動が変化することも十分あり得る。このような経時変化もスラリー挙動を複雑にしている一因である。

無機材料プロセスにおいてはどのような特性と挙動に着目すべきか。粒子をスラリーとして取り扱うのは、できるだけ高濃度の状態で形状を付与するためである。したがって図1に示すように、形状付与までのプロセスでは流動性が最も大切なスラリー特性である。しかし形状付与後にスラリーが流動することはまずないので、流動性はもはや重要な特性ではなく、脱水・乾燥する過程での粒子の充填特性が重要になる。

また多くの場合スラリーは単一成分ではなく、大きさや形、組成の異なる粉体を含んでいる。したがって多成分の粒子が互いに独立に分散しているのか、あるいは凝集しているのか、あるいは大粒子に微粒子が吸着しているのか等々、成分粒子それぞれの集合状態も最終製品の特性に重大な影響を及ぼす。

以上のように、スラリーの流動性、充填特性、粒子集合状態が無機材料プロセスにおける重要な評価項目となる。

1. 流動性

物質の流動性は、せん断応力 τ (Pa)とひずみ速度(ずり速度) $\dot{\gamma}$ (s⁻¹)として表される。

図2に示すように、平行平板に例えば水を挟んで下の板を固定し上の板をずらしてみると、上の板に加えるせん断応力 τ と板がずれる速度 u (m/s)は比例する。 τ と u の関係は平板間隔 Δy (m)によって変わるので、水の変形を $u/\Delta y$ で定義されるひずみ速度(ずり速度)

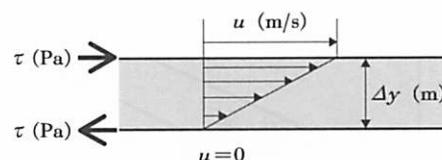


図2 流動特性の評価原理

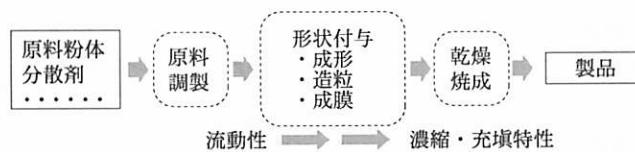


図1 無機材料プロセス

$\dot{\gamma}$ (s^{-1}) で表すと、 τ は Δy の影響を受けることなく図3の直線(A)に示すように $\dot{\gamma}$ に比例する。

τ と $\dot{\gamma}$ が比例する流動はニュートン流動と呼ばれ、粒子濃度が低い場合はスラリーでもニュートン流体(ニュートン流動する流体)となるが、濃度が上がると、準粘性流動(B), ダイラタント流動もしくはせん断速度粘稠化(C)のような曲線になる。

またスラリー中の粒子が構造体をつくると、加えているせん断応力が降伏値 τ_c に達するまでは固体の性質を示し、 $\tau > \tau_c$ となって初めてスラリーは流動する。降伏値をもつ流動は、ビンガム(塑性)流動(D), 擬塑性流動(E)と呼ばれる。

一般に流動性は、次式で定義される見かけ粘度 μ_{app} ($Pa \cdot s$) で評価される。

$$\mu_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

ニュートン流体では、ひずみ速度によらず見かけ粘度は一定になるので、単に粘度と呼ばれる。

図3から明らかなように、見かけ粘度は、準粘性流動(B), ビンガム流動(D), 擬塑性流動(E)ではひずみ速度とともに小さくなるが(shear thinning), ダイラタント流動(C)では逆に大きくなる(shear thickening)。流動曲線はスラリーの流れやすさの評価だけでなく、成形後の保形性の評価にも用いられる。例えば、図4のシート成形機でシートを成形する場合を考える。調製したスラリーが準粘性流体であれば、成形時の見かけ粘度は図5の直線OAの傾きで表される。成形後に成形体には自重によりせん断応力が作用するため、成形体の見かけ粘度は直線OBの傾きとなり、流れにくくなるので形は保たれる。また、スラリーが自重によるせん断応力より大きな降伏値をもてば、形が崩れることはない。

それに対して調製したスラリーがダイラタント流体

であると、成形時の見かけ粘度および成形体の見かけ粘度は、それぞれ図5の直線OC, ODの傾きとなるため、成形体の見かけ粘度はスラリー見かけ粘度より低下し、形を保つことができなくなる。

ニュートン流体でない限り、見かけ粘度はひずみ速度で変わるために、スラリー操作時のひずみ速度を推定し、そのひずみ速度の見かけ粘度を知ることが大切である。

例えば、図4でブレードを毎秒 10 cm の速さで動かし、厚さ 1 mm シートを成形する場合は、ひずみ速度 $100 s^{-1}$ 近傍のデータは不可欠である。

粒子間に相互作用が働くなければ、スラリーの粘度 μ ($Pa \cdot s$) は粒子の体積分率 ϕ (-) だけの関数となり分散媒の粘度を μ_0 ($Pa \cdot s$) とすると、次のアインシュタイン式で表される。

$$\mu = (1 + 2.5\phi) \mu_0 \quad (2)$$

式(2)は $2.5 \mu m$ のイースト菌から $80 \mu m$ のガラスビーズまで様々な大きさの粒子を試料とした実験により、10 vol% 程度の濃度まで成立することが確かめられている¹⁾。ここで、 μ/μ_0 は相対粘度 μ_r , $\mu_r - 1$ は比粘度 μ_{sp} と呼ばれている。

粒子濃度が 10 vol% より高くなってしまって粒子が凝集しなければ、式(2)を微分することにより、スラリー濃度を $\Delta\phi$ 増加したときの粘度増加 $\Delta\mu$ を推算できるので、高濃度域で使える次の式が導出できる²⁾。

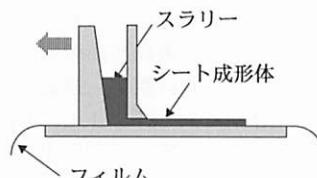


図4 シート成形機

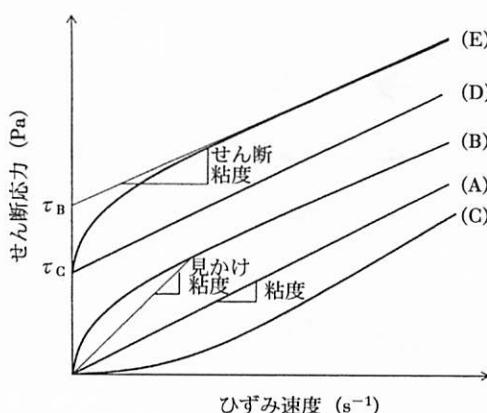


図3 流動曲線

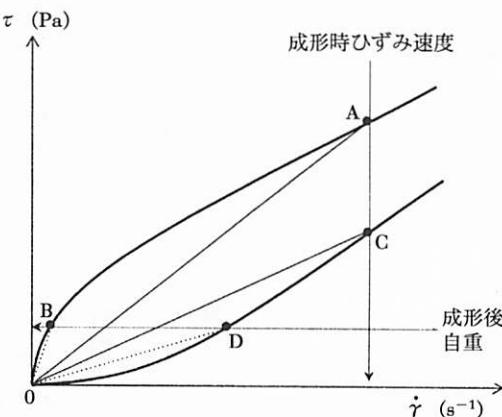


図5 流動曲線と成形体の保形性

$$\mu_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-2.5} \quad (3)$$

ここで ϕ_c は最密充填粒子濃度で、単分散球形粒子では 0.74 となる。式(3)以外にもいくつかの式が提案されている²⁾。

0.48 μm 易焼結アルミナスラリーの流動曲線を図6、図7^{3),4)}に示した。ともに分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムが添加され、図6では最分散添加量であるアルミナ 1 g 当たり 3.2 mg、図7では過剰に添加されスラリーは弱く凝集状態にある。どちらも 20 vol% まではニュートン流体と見なせるが、30 vol% を超すと準粘性流動となるだけでなく、ひずみ速度を上げていくときの流動曲線と下げてくるときの流動曲線が一致しない。

ひずみ速度を上げていくとスラリー中の凝集構造が壊されるため見かけ粘度が低下し、その凝集構造が回復しないうちにひずみ速度を下げていくと、低い見かけ粘度となる。このような履歴現象はチクソトロピーと呼ばれ、その度合いは流動曲線で囲まれる面積であるチクソトロピー指数で表される。図8^{3),4)}に図6、図7 のチクソトロピー指数を示した。粒子濃度の低いスラリーで指数の値が負になっているが、これは逆チクソ

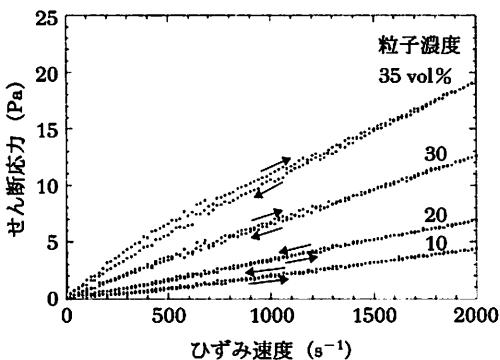


図6 良分散アルミナスラリーの流動曲線^{3),4)}

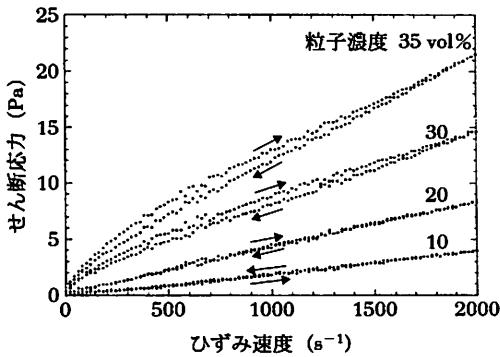


図7 弱凝聚アルミナスラリーの流動曲線^{3),4)}

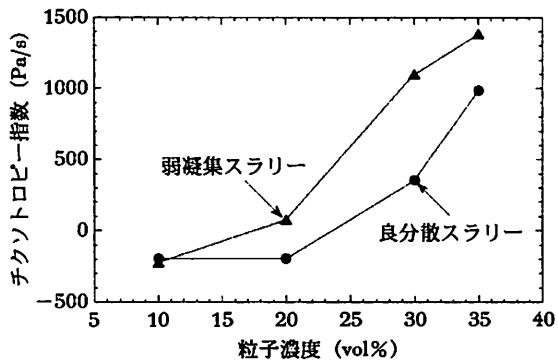


図8 チクソトロピー指数^{3),4)}

トロピーと呼ばれ、ひずみ速度を上げると見かけ粘度は小さくなる。

図9、図10に高分子電解質の添加量が流動性に及ぼす影響を示した。粒子は 0.48 μm の易焼結アルミナで高分子電解質はポリアクリル酸アンモニウム(PAA)である。図9から添加量が 3 mg/g Al₂O₃ で飽和吸着量に達し、粒子の表面はすべて PAA に覆われていることがわかる。図10を見ると、飽和吸着に達していないと粒子表面には吸着サイトが残っているため、PAA 分子が粒子を架橋し凝集剤として作用していることがわかる。飽和吸着量に達してしまうと、添加量を増しても流動性にはあまり影響を及ぼさない。

図9、図10は、高分子電解質を分散剤として使う場合には、飽和吸着に達する添加量を知ることが重要であることを示している。

図11～図13で pH と粒子径の影響を見てみる。粒子は粒子径 2 μm のアルミニナ研磨剤と 20～30 nm のコロイダルシリカで、HCl と NaOH によって pH は調整されている。図11はゼータ電位の pH 依存性で、アルミニナの等電点は 6.5～7.0 で、シリカ粒子は常に負に帯電

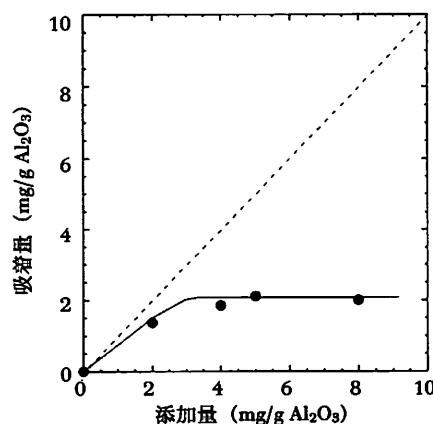


図9 0.48 μm アルミニナへのポリアクリル酸アンモニウム吸着等温線

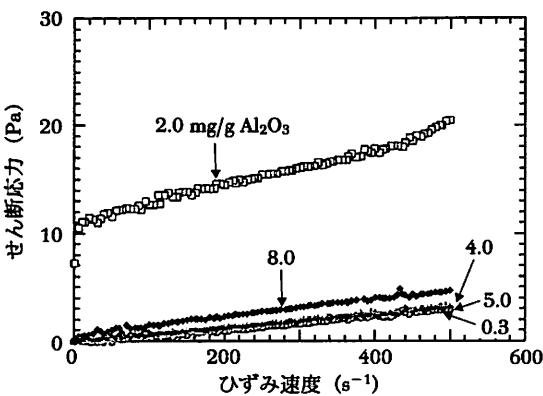


図 10 0.48 μm アルミナスラリー流動性に及ぼすポリアクリル酸アンモニウム添加量の影響

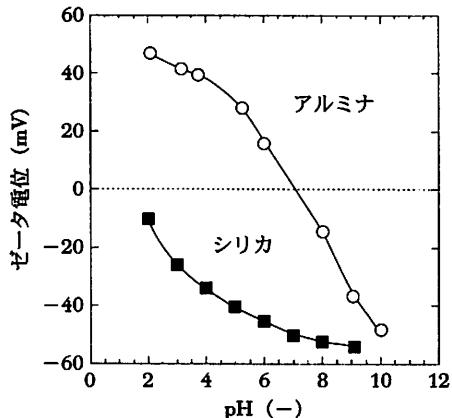


図 11 アルミナ研磨剤とコロイダルシリカのゼータ電位

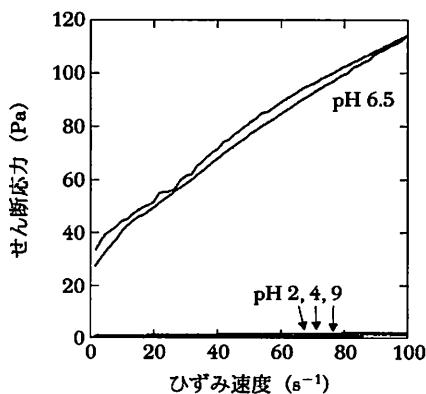


図 12 35 vol% アルミナスラリーの流動曲線

している。図 12は、35 vol%のアルミナスラリーの流動曲線で、粒子間に反発力が働くないpH 6.5のスラリーの流動性が著しく悪くなっている。図 13はアルミナ35 vol%，シリカ3 vol%の二成分スラリーの流動性で、アルミナ単独では著しく流動性の悪いpH 6.5

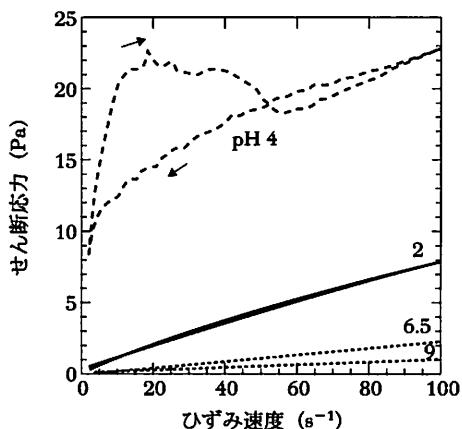


図 13 アルミナ/コロイダルシリカスラリーの流動曲線

のスラリーの流動性は、シリカの添加によって見かけ粘度が数十分の一に低下している。

アルミナとシリカの粒子径比はおおよそ100:1で、濃度が同じなら個数比は1:10⁶になる。図13ではアルミナとシリカの濃度比は10:1なので、アルミナ粒子は10万個のシリカ粒子に囲まれていていることになる。したがって流動性は圧倒的に多数のシリカ粒子に支配されてしまう。このシリカ粒子のゼータ電位は-50 mVであるため、見かけ粘度は著しく低下する。

図13で、pH 4のスラリーは見かけ粘度が高いためで大きな降伏値ももっている。pH 4のゼータ電位を図11で見ると、アルミナは40 mV、シリカは-35 mV程度である。両粒子の帯電符号が逆であるためヘテロ凝集により凝集構造体を形成し、スラリーの流動性を低下させている。

体積濃度が同じでも粒子が小さくなると、個数濃度が上がるだけでなく、比表面積も増加して凝集しやすくなるため、微粒子の添加は流動性に大きな影響を及ぼす。

2. 充填特性

図1に示した無機材料プロセスで既に述べたように、形状付与後の脱水・乾燥工程における粒子の充填特性は製品品質に直接影響を及ぼす。

スラリー中粒子の充填特性の重要性を、噴霧乾燥造粒を例にとって示す⁵⁾⁻⁸⁾。

噴霧造粒された顆粒は図14に示すように様々な形態をとるが、顆粒の形態は粒子の充填特性によって決まる。図15は、平均粒子径が0.56 μm の易焼結アルミナスラリーの遠心圧密特性を示したものである。粒子濃度は27 vol%で、サンプルG1にはPVA、G2にはPVA、ポリアクリレートとPEG、G3にはポリアクリレートとPEGが添加してある。サンプルG-P4とG-P6

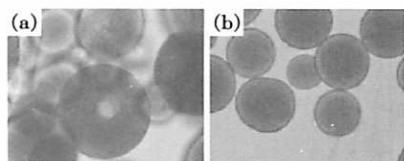


図14 噴霧乾燥顆粒の形態
(a) 陥没顆粒 (b) 中実球形顆粒

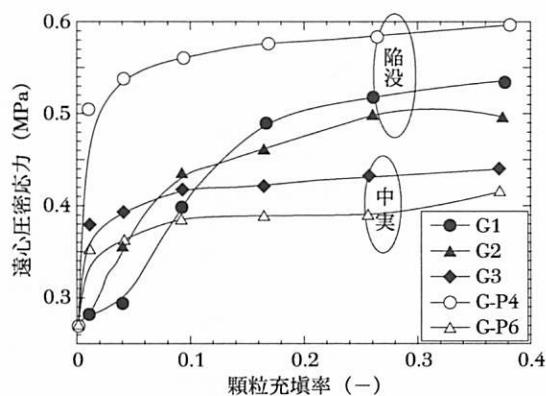


図15 アルミナスラリーの充填特性

G1, G2, G3: 高分子分散剤・バインダー添加
G-P4, G-P6: pH調整

は、高分子分散剤を用いず硝酸添加によりpHをそれぞれ4と6に調整したものである。これらのスラリーから同じ噴霧造粒条件で顆粒をつくったところ、充填性の悪いスラリーからは図14(b)に示すような中実球形顆粒が得られ、充填性のよいスラリーからは図14(a)に示すような陥没顆粒が得られた。このようにスラリーの調製方法によらず、顆粒形態は粒子充填性とよく相関している。これらの結果から、顆粒の形成機構は図16のように考えられる。噴霧されたスラリー滴表面では、熱風のため水分が蒸発する。粒子が充填されやすいスラリーでは、蒸発時に滴表層部の粒子濃度が増大し固い殻を形成する。水は殻を通して蒸発するため内部は減圧状態になり、あるところで陥没する。それに対して、粒子が充填されにくい場合は、滴表層部の粒子濃度は増大せず乾燥界面は顆粒内部に移動し、中実な顆粒となる。この形成機構から、陥没顆粒の顆粒密度は常に高く中実顆粒では常に低いと考えられるが、水銀ポロシメーターによる測定結果もそのようになっている。また高分子添加物も乾燥界面で濃縮されるため、乾燥界面が常に滴表層部にある陥没顆粒では表面に高分子添加物が偏析し、滑らかで艶を帯びた表面となる。それに対して中実球形顆粒では、乾燥界面が内部に移動していくために高分子添加物の偏析は少なく、艶のない表面となる。

充填性は流動性と対応するのか、図17、図18で見

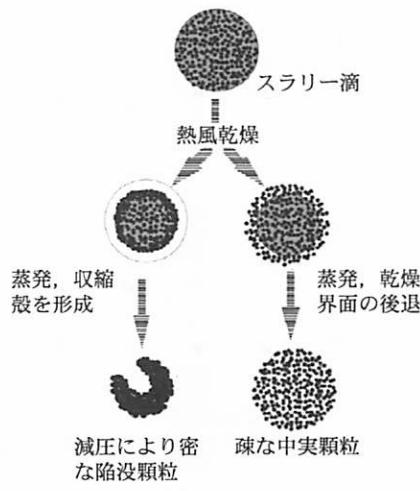


図16 噴霧乾燥顆粒形成機構

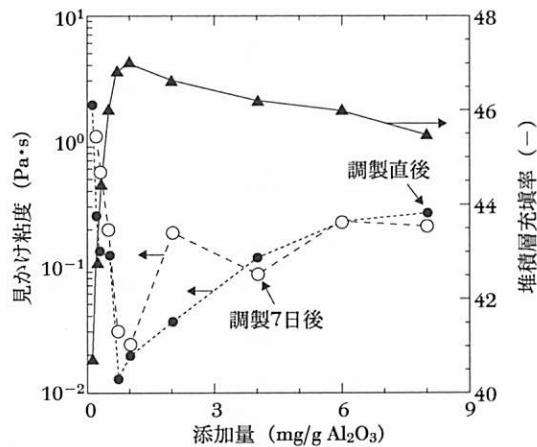


図17 高純度アルミナスラリーの見かけ粘度と堆積層充填率

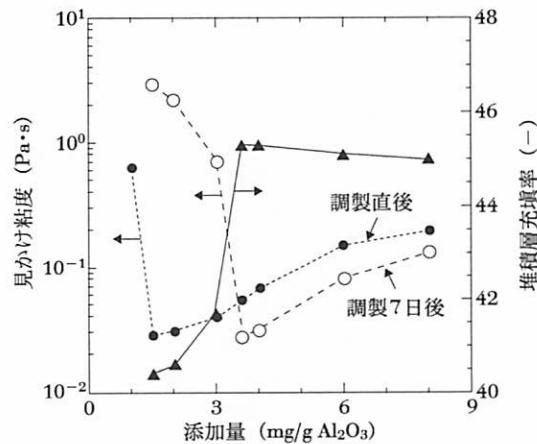


図18 MgO添加高純度アルミナスラリーの見かけ粘度と堆積層充填率

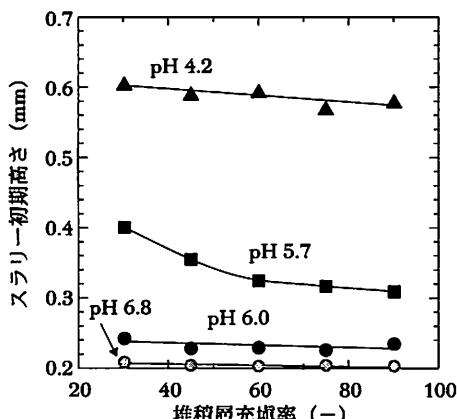


図 19 堆積層充填率に及ぼすスラリー初期高さの影響

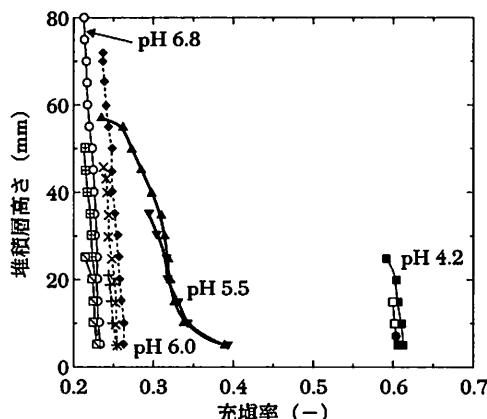


図 20 堆積層充填率分布

てみる¹⁰⁾¹¹⁾。図 17 に、ポリカルボン酸アンモニウムを分散剤として調製した 20 vol% の高純度易焼結アルミナスラリーの見かけ粘度 ($\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$) と、1カ月自然沈降してきた堆積層の充填率を示した。調製直後に測定した見かけ粘度が最小になる添加量で堆積層充填率は最大になっている。スラリーの適切な調製のためには、見かけ粘度が最小になるようにすればよい。

しかし、図 17 で用いた高純度アルミナスラリーに焼結助剤としてマグネシウム (MgO 換算で 0.1%) を添加したアルミナで同様の試験をすると図 18 となる。図から明らかなように、堆積層充填率と調製直後のスラリー見かけ粘度は対応していない。

堆積層形成には時間がかかるので、調製 7 日後の見かけ粘度と堆積層充填率を比較してみると、図 18 に示すように両者はよく対応している。つまり、スラリーによっては時間とともに凝集が進行するため、調製直後の見かけ粘度でスラリー調製条件を最適化することはできない。

このような凝集の進行は、図 19 に示すように乾式とは異なる堆積挙動の原因となる¹²⁾。図 19 は 20 vol% のマグネシウム添加高純度アルミナスラリーの初期高さを変えて、堆積層充填率を測定したものである。乾式では初期高さに対応して自重も増すので、堆積層充填率は増えることはあっても減ることはない。しかしスラリーでは図 19 に示すように、充填率は初期高さに対して漸減している。

形成された堆積層の充填率分布をガンマ線密度計で測定した結果が図 20 である。充填率が圧縮圧だけで決まるなら、充填率は高さ方向に直線的に増大していくはずである。しかし沈降途中で凝集が進むと、形成される堆積層の充填率は凝集の度合いに対応して減少する。図 20 は沈降途中での凝集を裏付けている。

流动特性、充填特性と合わせて粒子集合状態もスラリーの重要な特性であるが、理想とする集合状態は目的に応じて異なるので、そのつど個別に対応しなければならない。文献13)はリチウムイオン電池正極材料スラリー中の粒子集合状態評価の例である。

参考文献

- 1) R. J. Hunter, *Introduction to Modern Colloid Science*, (Oxford Science Publications), 109-111 (1993)
- 2) 松本孝芳, 分散系のレオロジー, (高分子刊行会), 29-30 (1997)
- 3) 椿淳一郎 ら, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 106(6), 616-620 (1998)
- 4) 吉田宣史, 液中微粒子構造体の圧密挙動に関する研究, 名古屋大学, 博士論文, 30-40 (2000)
- 5) 椿淳一郎 ら, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 106(12), 1210-1214 (1998)
- 6) 椿淳一郎, 化学工学, 65(11), 619-621 (2001)
- 7) 椿淳一郎 ら, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 110(10), 894-898 (2002)
- 8) 椿淳一郎, ケミカルエンジニアリング, 48(1), 34-38 (2003)
- 9) 森隆昌, 粉体技術, 3(11), 30-34 (2011)
- 10) H. Ohtsuka, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31(4), 517-522 (2011)
- 11) 椿淳一郎, 粉体技術, 3(11), 25-29 (2011)
- 12) 森隆昌 ら, 粉体工学会誌, 41(7), 522-528 (2004)
- 13) 田中達也 ら, 粉体工学会誌, 48(11), 761-767 (2011)

(椿 淳一郎)