

はじめに

0. 粉体工学とスラリー工学

第I編 スラリー特性とその評価

1. スラリー工学の現状と課題

- 1.1 微粒子はなぜスラリーとして扱われるか
- 1.2 スラリーの挙動はなぜ複雑か
- 1.3 問題解決の道筋
- 1.4 材料プロセスで重要な評価項目

2. 粒子特性

2.1 粒子径, 比表面積, 密度

2.1.1 粒子径

レーザー回折・散乱法

動的光散乱法

沈降法

2.1.2 比表面積, 密度

比表面積

密度

2.2 粒子径分布, 粒子構造

3. 粒子と媒液の界面

3.1 粒子と分散媒の親和性

3.1.1 溶媒和 (水和)

3.1.2 濡性

3.2 粒子の帯電

3.2.1 帯電機構

金属酸化物 (水酸化物)

難溶解性イオン結晶

解離基を持つ粒子

格子欠陥

3.2.2 電気二重層

3.2.3 ゼータ電位測定

電気泳動

超音波による拡散層のひずみ (超音波法)

3.3 界面活性剤の吸着

3.3.1 界面活性剤

3.3.2 吸着機構

3.3.3 吸着量の測定

3.3.4 アルミナ粒子とポリカルボン酸アンモニウムの吸脱着挙動

吸着メカニズム

Mg<sup>2+</sup>の影響

ゼータ電位

4. 粒子間に働く力

4.1 DLVO 理論

4.1.1 静電ポテンシャル

4.1.2 ファンデルワールスポテンシャル

4.1.3 全相互作用 (DLVO 理論)

4.2 疎水性相互作用

4.3 高分子界面活性剤の吸着により生じる力

4.4 高分子枯渇作用

4.5 粒子間力測定法

4.5.1 表面間力測定装置 (SFA)

4.5.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

5 粒子の分散・凝集

5.1 親液・疎液性 (濡性)

5.2 粒子の接近・衝突

5.2.1 粒子濃度

5.2.2 ブラウン (Brown) 凝集

5.2.3 沈降凝集

5.2.4 剪断凝集

5.3 凝集機構と凝集形態

5.3.1 反発力がない場合 (急速凝集)

5.3.2 反発力がある場合 (緩慢凝集)

塩濃度の影響

イオン価数の影響 (シュルツ・ハーディー則)

5.4 分散・凝集状態の評価

5.4.1 濁度, 透過光強度測定

5.4.2 粒子径分布測定

5.4.3 直接観察

凍結乾燥法

その場固化法

スライドガラス法

浸透圧測定法

- 6. スラリー流動特性
  - 6.1 流動特性
  - 6.2 流動特性に影響を及ぼす諸因子
    - 6.2.1 粒子濃度
      - 希薄スラリー
      - 濃厚スラリー
    - 6.2.2 粒子径と粒子帯電の影響
    - 6.2.3 pH, 分散剤添加の影響
    - 6.2.4 経時変化
  - 6.3 流動特性評価法
    - 6.3.1 共軸二重円筒形回転粘度計
    - 6.3.2 円すいー平板形回転粘度計
    - 6.3.3 単一円筒形回転粘度計 (B型粘度計) と振動粘度計
  - 6.4 流動特性と成形
- 7. 粒子の沈降・堆積挙動
  - 7.1 粒子の沈降挙動
    - 7.1.1 自由沈降
    - 7.1.2 水平方向の運動
    - 7.1.3 遠心場における運動
    - 7.1.4 干渉沈降
    - 7.1.5 成相沈降・集合沈降
    - 7.1.6 回分沈降試験
    - 7.1.7 沈降パターンを観察例
  - 7.2 堆積層の固化
- 8. 粒子の充填特性
  - 8.1 回分沈降試験による評価・解析
    - 8.1.1 目視
    - 8.1.2 沈降静水圧法
    - 8.1.3 充填特性に及ぼす粒子間力の影響
  - 8.2 定圧沝過法による評価・解析
  - 8.3 流動特性と充填特性

## 第II編 成形プロセス

- 9. スラリー調製
  - 9.1 スラリー化
  - 9.2 均質化
  - 9.3 スラリー特性の最適化

- 10. 多成分スラリーの評価
  - スラリー調製
  - 流動特性評価
  - 充填特性評価
  - 粒子集合状態の推測
- 11. 噴霧乾燥造粒
  - 11.1 顆粒の形態制御
  - 11.2 顆粒体の特性評価
    - 11.2.1 圧密・緩和試験
    - 11.2.2 摩損 (アトリッション) 試験
- 12. シート成形
- 13. 碍子製造用坯土の可塑性最適化
  - 碍子原料調製・成形プロセス
  - 杯土の評価
  - 杯土の可塑性最適化

## 第III編 固液分離その他の技術

- 14. 沝過濃縮操作
    - 14.1 DECAFFの誕生
    - 14.2 濃縮限界
    - 14.3 目詰まり
    - 14.4 沝過機構
  - 15. ケミカルフリー造粒
  - 16. 沈降静水圧法による高濃度粒子径分布測定
    - 16.1 測定原理
    - 16.2 高濃度スラリーの粒子径分布測定
  - 17. 粒子硬度評価
- おわりに

補遺：本書で多用されているアルミナ試料

## はじめに

時代と共に微細な粉体粒子に対する需要が高まってきている。微細粉体粒子は乾式では取り扱いが難しく、湿式でスラリーとして取り扱われることがほとんどである。しかし、スラリーの挙動は複雑であるため工学・技術の体系化が遅れており、スラリーの取扱いは試行錯誤にならざるを得ない状況にある。

筆者らは、1994 から 2012 年まで名古屋大学において「現場に役立つ基礎研究」を目標として、スラリー特性の評価、スラリー操作などに関する研究を行ってきた。本書は、18 年間の研究成果を中心にして体系づけたスラリー工学の提案である。

本書では、先ず第 0 章で粉体工学とスラリー工学との関係を概観し、本書で取り扱うスラリーの範囲について説明する。本論は 3 編にわかれ、第 1 編ではスラリーの特性とその評価法を筆者らの研究成果に限定せず網羅的に論ずる。第 2 編では、筆者らが取り上げた成形プロセスの主に解析に関する研究成果をトピック的に紹介する。第 3 編では、新規濾過技術など筆者らが開発したスラリー技術を紹介する。なお本書の記述において、引用元の論文とデータの解釈が違っている部分があるが、それはその後の研究成果を反映してより深く考察した結果であるので、ご了解いただきたい。

本書が、スラリーと悪戦苦闘しておられる技術者の頼もしい味方になってくれれば本望である。

## 0. 粉体工学とスラリー工学

現在、粉体工学が対象としている粉体粒子の大きさは、図 0.1 に示すように数 nm から数 mm 程度で、そのうち実用に供され粉体技術の対象となっているのは数十 nm から数 mm 程度である。このように粒子の大きさが何桁も違えば、当然その作り方、粒子特性、粒子の運動や挙動を支配する因子も違ってくる。

粒子の作り方には、固体の塊を壊していく粉砕法と原子・分子か

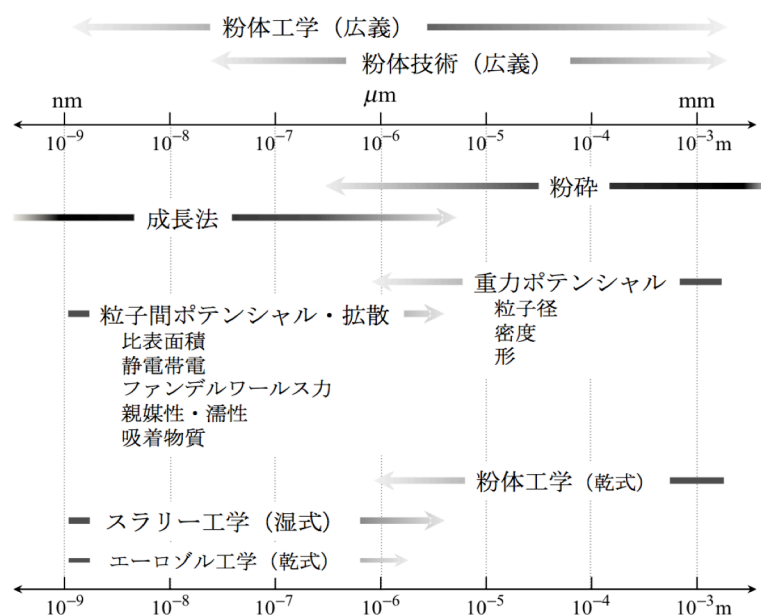


図 0.1 スラリー工学と粉体工学

ら化学的あるいは物理化学的に粒子を合成する成長法があるが、両者の適用範囲は図 0.1 に示すように  $10^0\mu\text{m}$  オーダーのあたりで重なり合う。

粒子に作用する力には、体積に起因する体積力と表面に起因する粒子間力（表面力）がある。体積力は重力や慣性力として粒子の運動を支配するが、粒子間に働く力ではない。一方、静電気力やファンデルワールス力に代表される表面力は、付着力・反発力として粒子間に働く力である。

体積力は粒子径の 3 乗に粒子間力は 1~2 乗に比例するので、図 0.2 に示すようにあるところで両者は交差するが、その粒子径も  $10^0\mu\text{m}$  オーダーのあたりである。つまり数  $\mu\text{m}$  より大きな粒子では粒子間力が小さいため乾式で粉体操作できるが、数  $\mu\text{m}$  より小さい粒子では粒子間力により粒子は凝集したり分散したり状態を変えるので、乾式で操作することは難しくなる。したがって、粒子の存在状態の制御が容易なスラリーとして操作することになる。また 1 個粒子の媒体中での運動には重力沈降と拡散があるが、これも  $10^0\mu\text{m}$  あたりを境にして、大粒子側では沈降が小粒子側では拡散挙動が支配的になる。

このように  $10^0\mu\text{m}$  あたりを境にして粒子の運動や挙動を支配する因子が大きく異なってくるので、着目すべき粒子特性も大粒子側では、大きさ、密度、形ぐらいでよかったものが、小粒子側では比表面積、帯電量、親媒性・濡性、吸着物質・吸着状態なども考慮しなければならなくなる。

つまり粉体は、 $10^0\mu\text{m}$  あたりを境にしてまったく異なる技術によって取り扱われていることがわかる。大粒子側の操作技術は粉体工学（狭義）として体系づけられているが、小粒子側の操作技術は体系づけられることなく勘と経験に頼らざるを得ない状態である。本書は、この小粒子側の操作技術をスラリー工学と称し体系化を試みるものである。

本書では、微粒子をスラリー化して成形したのち乾燥、あるいはさらに焼成して得られる材料を粒子状材料と定義し、その製造プロセスで取り扱われる水系スラリーを対象としているが、非水系スラリーでも基本的考え方は同じなので、十分お役に立てるものと思う。

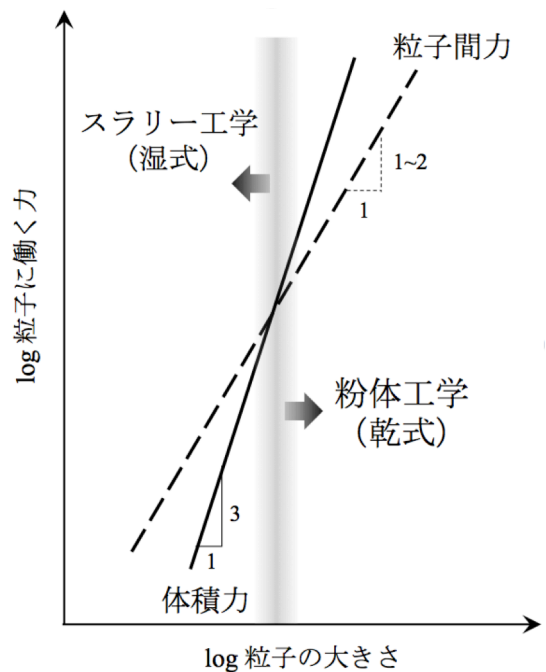


図 0.2 粒子に働く力