

# スラリーおよび顆粒の新たな評価技術

-測れるものでなく、測るべきものを測る-

名古屋大学大学院工学研究科  
物質制御工学専攻 椿 淳一郎

## はじめに

演者がスラリーの挙動に関心を持つようになったのには、あるきっかけがある。それは十余年前に私が所属していたある研究機関での経験であるが、私が両対数紙を使ってデータを整理していると、上司にあたる「セラミスト」が「化工屋は単純でいいな、両対数紙で直線になればいいのだから、そこからいくとセラミックスは奥が深いぞ、・・・」と、セラミックス製造プロセス特に原料調製・成形プロセスが、いかにノウハウの固まりであるかを得々と自慢された。それを聞いて、製造プロセスが未知の世界であることを自称セラミストが自慢しているようでは、ニューセラミックスが汎用の工業材料として用いられるのはだいぶ先の話だなと感じた。と同時に、これこそまさに粉屋に課せられた課題ではないかと思い、粉屋の怠慢を恥じ、大学に戻ってからセラミックスの成形プロセスの研究を始め、泥（スラリー）に足をとられもがく毎日を送っている次第である。

サブミクロン粒子製造用粉碎機の開発状況<sup>1)</sup>を見ると、図1に見るように70年代後半から開発が活発になっており、粉体の微粉化がますます進んでいることがわかる。微粉となると乾式で操作されることは希で、水に分散してスラリーとするか造粒して確立した粉体単位操作でハンドリングするのである。したがって、スラリーの処理技術とスラリーからの成形技術は、微粉を扱う上で重要な単位操作であるが、実状は先の脱線話の通りである。本稿ではセラミックス成形に限定せずもう少し広い視点から、スラリーの挙動および顆粒の圧密挙動を取り上げ、それに対応する形で新たな評価法を提案したい。

## 1. スラリーの何を評価すればよいのか

セラミックスの成形に関する研究はもちろん我々がはじめてではなく、超伝導に代表されるような新規材料開発の華々しさはないにもかかわらず地道に続けられてきたし、最近は高度（高価）な分析機器を駆使した界面化学的な研究も進められている。にもかかわらずあえて泥に足を入れたくなったのは、従来の研究も最近の研究も成形過程を、図2に示すようにブラックボックスとして扱っているからである。肝心の成形過程がブラックボックスなので面白い研究成果でも、じゃ、原料の種類を変えたらどうですか、分散剤の種類はどうですか、別の成形法に適用したらどうですかと聞かれると、いや、その系はやってみたことがないので、・・・ということになる。ではなぜブラックボックスのままなのか？それは、成形機構と直接結びつくスラリーの特性を評価していないためではないかと考え、成形過程のモデル化を試みた。図3<sup>2)</sup>に示すように、成形過程はスラリーから水が抜け行く過程であると、極めて当たり前のモデル化を行った。しかしこのモデルに立って改めて成形プロセスを見直してみると、重要なことがわかってくる。現在スラリーの最も重要な評価項目と考えられている粘度は、水が抜け始める前の流動性すなわちブラックボックスの入口の評価であり、ブラックボックスの中身である成形機構とは直接関係しないことがわかる。とは言っても、ス

ラリー粘度は流動性を失わずに粒子濃度を上げるための指標であるから、その重要性は決して失われるものではないが、では成形機構にとって何が重要か、成形過程は水が抜けていく過程であるとすれば、当然粒子の濃度が上がり、凝集体構造を形成し、成形時にかかる流体抗力や乾燥時にかかる毛管力によってその凝集体構造は圧密されていくと考えられる。ここまで考察すれば、容易に水中で粉体の圧密試験をしてみようと言うアイディアが浮かんでくる。さらに粉体の圧密挙動は粒子が壊れなければ、接触点での法線方向と接線方向の力に転がりを考えれば、粒子がアルミナでもチタン酸バリウムでも、分散制御を pH でやろうがポリマーフ分散剤でやろうが関係なく、成形機構に関して普遍的に微視的な力学モデルを作ることができる。そうすれば始めて図 4 に示すように、界面化学的な研究成果が成形機構と直接結びつき、ノウハウの固まりである成形プロセスが、単純な化工屋の両対数紙の世界のものとなる。と考えて、重力と遠心圧密の実験を早速始めるとともに、い込み成形、テープ成形、噴霧乾燥造粒、顆粒評価の実験を始めてみた。

## 2. 液に着目するか粒子に着目するか

使えるデータが出始めて解析の段階で改めて気が付いたのは、スラリーの濃縮・圧密といえば沈降濃縮であり、い込み成形と言えばろ過そのものであると言ふことである。沈降濃縮もろ過も重要な固液分離操作で、古くから研究が行われ学問的にも技術的にも確固たる体系が確立された分野である。これは大変なところに足を踏み入れたと思い、背中に冷や汗をかきながら泥縄で勉強してみた。ろ過の権威の先生方から教えを受けているうちに、やっぱりセラミックスの成形と固液分離は違うなと感じ始めた。最初に感じたのは粒子の大きさの違いと濃度の違いである。セラミックスの粒子はサブミクロンであるが、固液分離ではどうもミクロンまでである。濃度で言えば、セラミックス成形では体積濃度で 30%, 40% もしくはそれ以上の濃度のスラリーを使うが、固液分離では 20% 程度までである。これだけ条件が違えば固液分離の落ち穂拾いでも、何か価値ある結果は出そうだと少し安心して勉強してみると、固液分離ではケーキにあまりというかほとんど関心を向けられていないことに気が付いた。固液分離は液を抜くことが目的の操作であるから当然であるが、例えば有名なルースのろ過理論でも近代ろ過理論でも、ケーキ側の情報であるケーキ比抵抗はあらかじめ実験によって求められていることが前提になっている。それに対してセラミックス成形では、液がどう抜けるかではなくどのようなケーキ（成形体）ができるかが関心の対象である。スラリーの濃縮・脱水・乾燥とその工程は同じでも、これだけ最終目的が違えば、きっと固液分離とは違った学問・技術体系がセラミックス成形には必要になるに違いないと思い（願望し）、もう一步泥の中に足を踏み出してみることにした。

## 3. やはり違った流動と圧密

アルミナ原料粉体を高分子分散剤を使って水に分散し、スラリー粘度と遠心圧密後の充填率の関係を見てみた<sup>3)</sup>。比較は粒子が最もよく分散した状態と、それより過剰に分散剤を加え弱く凝集させた 2 種のスラリーについて行った。スラリーの粘度は図 5 に示すように当然よく分散したスラリーの方が低い。しかし遠心圧密後の充填率は、図 6 に示すように弱く凝集させたスラリーの方が高く、流動性の悪いスラリーの方がよく詰まるという結果となった。図 6 をよく見ると、充填率はスラリー濃度とスラリー仕込み量の影響を受けているが、これについては現在研究中である。

次に重力場での沈降挙動を見てみた。粒子濃度が高い（だいたい 20vol%以上）と、粒子がある

部分とない部分（清澄層）にはっきりとした界面を形成して沈降する。この界面の高さ  $h$  の経時変化は、初期スラリー高さを  $h_0$ 、最終平衡界面高さを  $h_\infty$ 、スラリーの初期体積濃度を  $\phi_0$ 、時間を  $t$  とすると、次式<sup>4)</sup>で表されることが知られている。

$$\ln \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = k \frac{t}{\phi_0 h_0} \quad (1)$$

ところが遠心沈降で用いた弱く凝集させたスラリーで実験をすると、スラリーの初期濃度の効き方が違う次の実験式<sup>5)</sup>を得た。

$$\ln \frac{h - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = k' \frac{t}{\phi_0^2 h_0} \quad (2)$$

さらに分散状態を変えて実験してみると、スラリーの初期濃度に依存しなくなったり、(1),(2)式で示される片対数の関係が崩れたりすることがわかつてきた。これらの成果は秋の学会で報告する予定であるが、流動と圧密ではだいぶ様子が違うことが実験事実としてわかつてきた。

では、流動特性と圧密特性の間には何も関係がないのか、興味のあるところである。そこでやはり易焼結性アルミナ原料粉体を試料とし、分子量の異なるポリアクリル酸アンモニウムを分散剤に用いて、スラリー濃度を 30vol%一定とし分散剤濃度を変えて流動特性と圧密特性の比較を行った<sup>6)</sup>。流動特性は一般に行われているように、剪断速度を変えながら剪断応力を測定し、図 7 に示す見かけ粘度、ビンガム粘度、ビンガム降伏値によってスラリーの流動特性を評価した。水のようなニュートン流体の場合は、ビンガム降伏値はゼロとなる。遠心圧密の実験はセジメンピュータを用いて行い、最終充填率と最終充填率に至る遅れ時間によって圧密特性を評価した。最終充填率と流動特性の関係を図 8 に示したが、図 8(b)に示すとおり最終充填率はビンガム降伏値と良く相関している。また見かけ粘度は、現場でよく用いられる B 型粘度計によって測定したが、図 8(a)に示すとおり最終充填率は B 型粘度計の測定結果とも比較的よく相関している。これは B 型粘度計の剪断速度が極めて遅く、図 7 からわかるとおり見かけ粘度がビンガム降伏値によく対応するからである。一方遅れ時間の結果は図 9 に示したが、分子量が 30 万（実際用いられるのは数千から数万）の高濃度添加スラリーを除くと、ビンガム粘度によって整理されるようであるが、粘度が高い方が早く充填されると言う不思議な結果となっている。

#### 4. 中実顆粒は圧密しにくいスラリーから

遠心圧密試験によってスラリー調製条件を最適化するためには、図 3 でモデル化した成形プロセスのメカニズムを実験的に検討する必要がある。易焼結アルミナを試料として、pH によって凝集状態を変化させて、噴霧造粒乾燥造粒を行ってみた<sup>7)</sup>。図 10 はスラリー濃度をパラメータとしたときの、pH によるスラリー粘度の変化と顆粒形状を示している。図から明らかなとおり、粘度が同じでもスラリー濃度が低ければ中実で、高ければ陥没顆粒となる。興味深いのは、スラリー濃度が同じで粘度もほぼ同じ場合でも、pH が低ければ中実で高ければ陥没顆粒となることである。図 11 に、水銀ポロシメーターによって測定した顆粒内の比空間容積とスラリー pH の関係を示した。スラリー濃度によらずデーターは、一本の曲線により良く相関づけられている。興味深いのは、図 10 で pH=4.0 から 5.5 ぐらいまではスラリー粘度がほとんど一定で、pH が 5.5 を越すと急激に粘度が増加するのに、顆粒内の空隙はそれと逆で、pH=4.0～5.5 で空隙は増大し、pH>5.5 での増加はわずかである。噴霧乾燥時にスラリー滴に作用する毛管力などの外力は、pH によらず同じと考えら

れるから、図 11 はスラリー粒子の圧密され易さに対応していると言える。したがって、中実な顆粒を造粒したいときは、遠心圧密試験をして最終充填率が低くなるようにスラリーを調製すればよい。pH 調製でなく、実プロセスの分散剤系・バインダー系で実験を行い、やはり低い最終充填率のスラリーから中実顆粒が得られることを確認<sup>8)</sup>しているので、遠心圧密試験は噴霧造粒のスラリー評価として極めて有効な評価法といえる。

## 5. スラリーから焼結体まで一気通貫

顆粒形状を支配するスラリー特性は、遠心圧密試験で評価できることを示したが、成形体の密度と均質性を支配する顆粒特性の評価はどうか。成形体密度については圧縮試験をするだけのことだが、成形体均質性を支配する顆粒特性は何なのか、これまで有効な評価法がなかった。我々は図 12 に示すような成形体の均質性評価手法として、薄い顆粒充填層の圧密・応力緩和試験を提案<sup>9)</sup>し、図 13 に示すように粘性応力緩和の大きな顆粒体から均質性の高い成形体が得られる 것을予測した。応力緩和試験の途中段階で試料を取り出し、浸液透光法で顆粒の形態を観察した結果を図 14 に示したが、図 13 の予測通り応力緩和の大きな顆粒からは均質な成形体が得られている。

そこで実プロセスに近い系で、スラリー調製、噴霧造粒、一軸成形、焼結を行い、焼結体曲げ強度を測定して、我々の提唱する圧密・応力緩和試験、遠心圧密試験の有効性を検討してみた。未発表の内容なので結論だけ述べると図 15 となり、焼結体の強度を上げるためにには、中実で応力緩和しやすい顆粒を作ること、そのためにはスラリー調整時に、粒子の充填性は適度なところで押さえられる分散剤およびその濃度を選び、応力緩和を助長するバインダーを選択すればよいことがわかった。

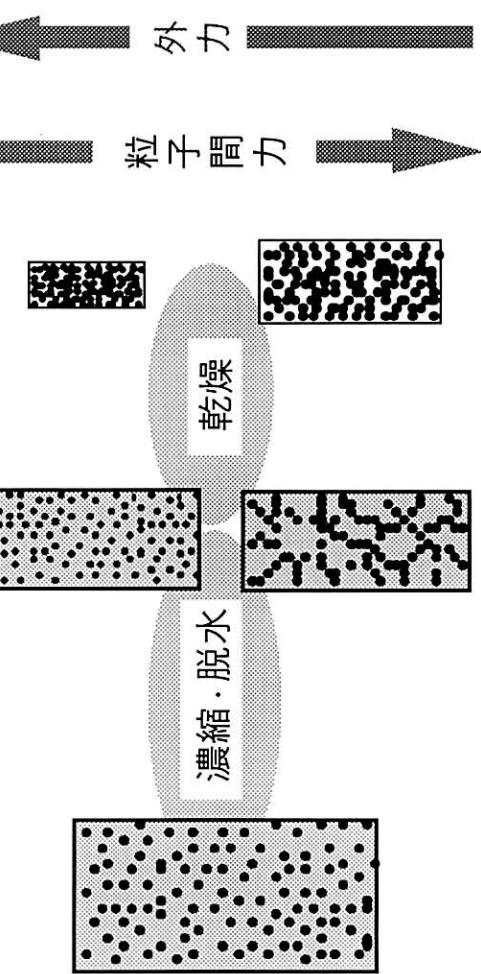
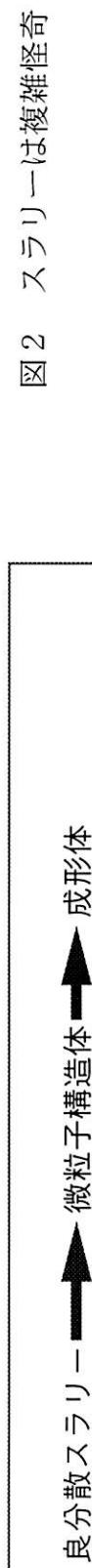
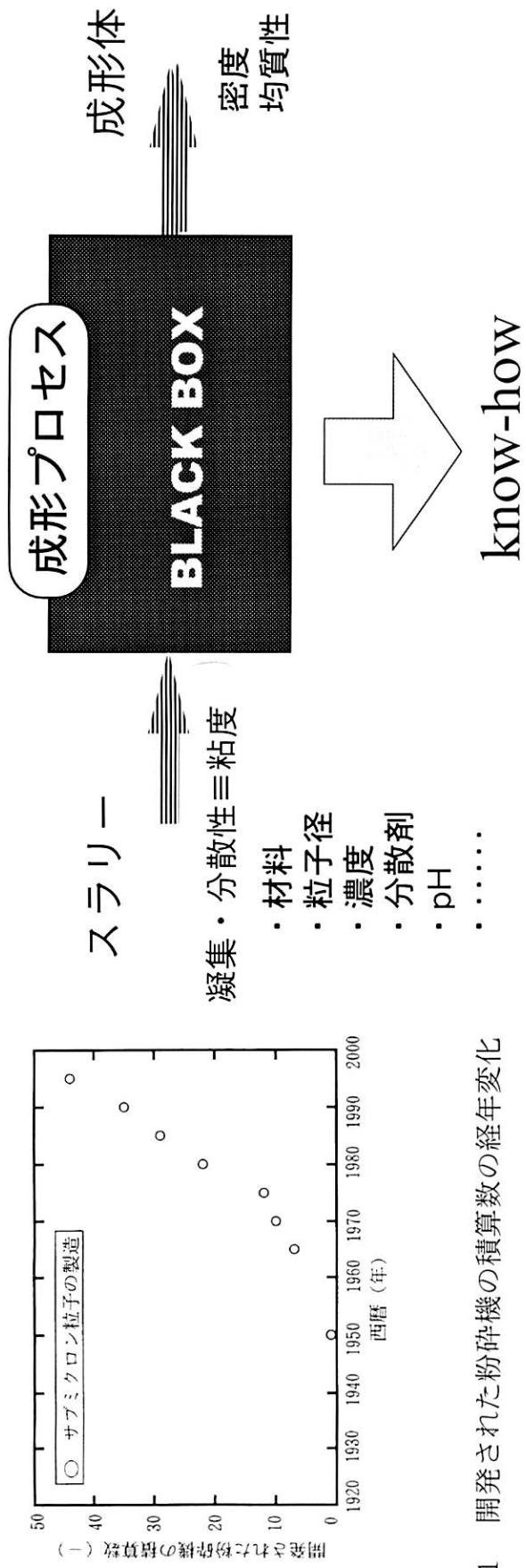
## おわりに

成形機構を模擬できる評価試験を考案することによって、比較的安価で汎用の装置で、まだ定性的ではあるがかなり成形プロセスを設計できることを示した。研究を進める過程で、なぜ固液分散系は固気分散系に比べて挙動が複雑なのか、複雑な挙動を解明する勘所はどの辺にあるのか、手がかりが得られたような気がする。セラミックス成形に限らず、スラリーハンドリングプロセスの設計を一日も早く可能にしたいものである。

なお本稿は、「粉体と工業」の 5 月号<sup>10)</sup>に掲載された内容を一部変更したものである。

## 引用文献

- 1) 神田 良照：粉体と工業，30, 53 (1998)
- 2) 椿 淳一郎ら；化学工学，61, 261 (1997)
- 3) 椿 淳一郎ら；Journal of the Ceramic Society of Japan, 106, 616 (1998)
- 4) 吉岡 直哉ら；化学工学，21, 66 (1957)
- 5) 宮沢正徳ら；化学工学第 31 回秋季大会講演要旨集，M206 (1998) 米沢
- 6) 吉田 宜史ら；Journal of the Ceramic Society of Japan, 107, 571(1999)
- 7) 椿 淳一郎ら；Journal of the Ceramic Society of Japan, 106, 1210 (1998)
- 8) 椿 淳一郎ら；投稿準備中
- 9) Tsubaki, J., et-ql ; PTF Topical Conference at the 1998 AIChE Annual Meeting, Miami Beach
- 10) 椿 淳一郎：粉体と工業，31, 31(1999)



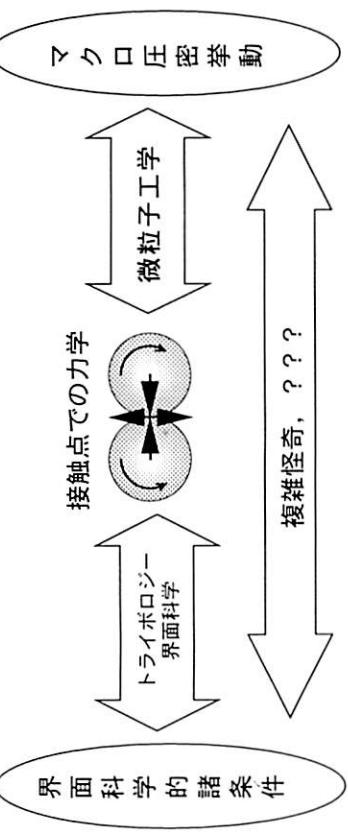


図4 話を単純に

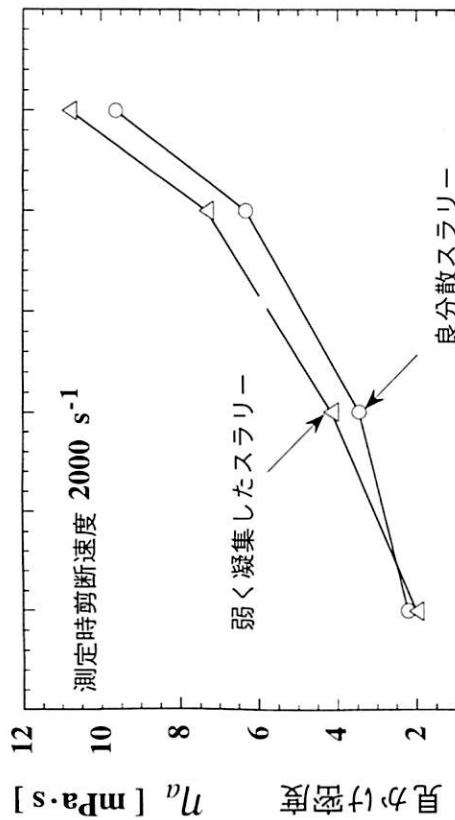


図5 凝集状態の違うスラリーの見かけ粘度

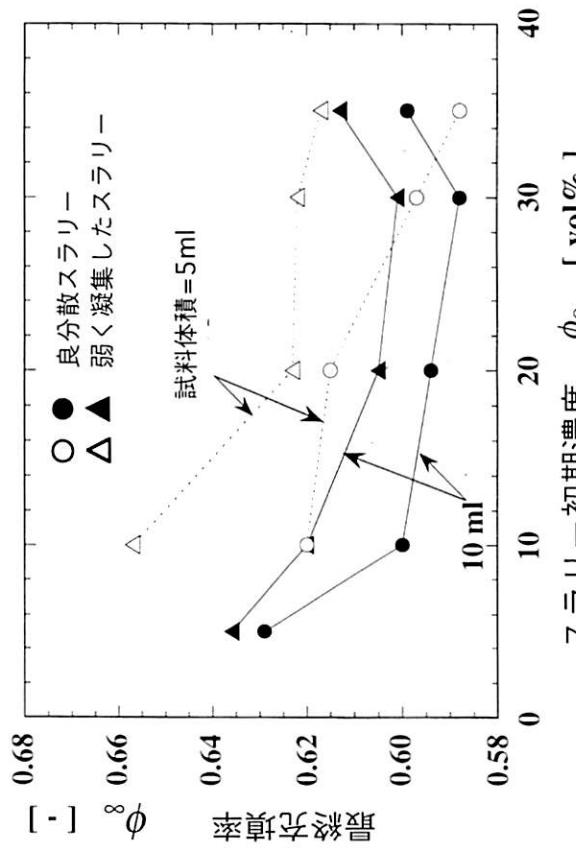


図6 凝集状態の違うスラリーの遠心圧密による最終充填率

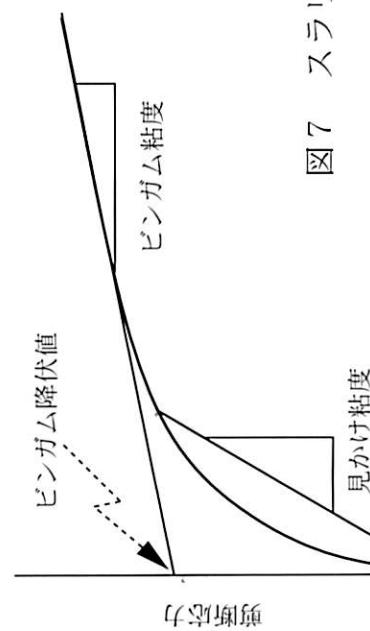


図7 スラリーの流動特性  
剪断速度

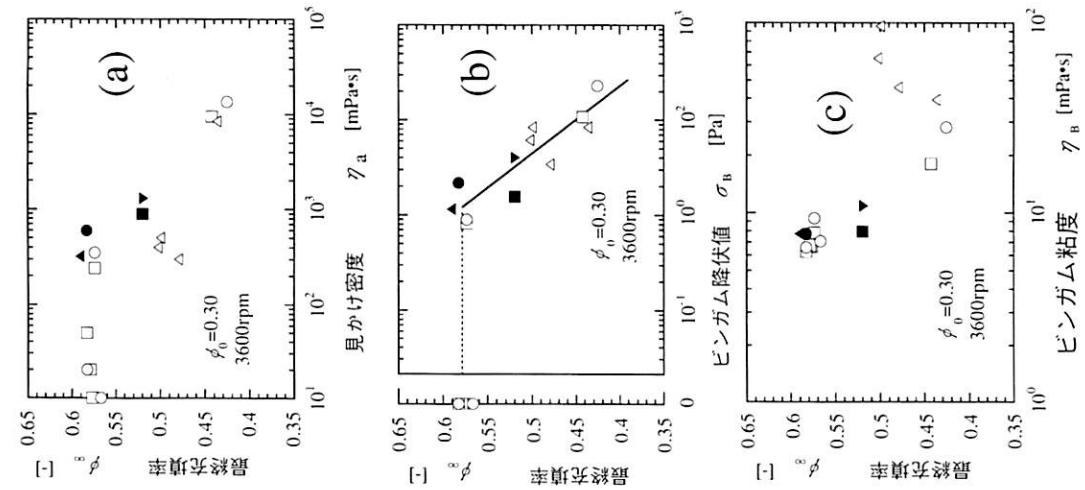


図 8 圧密最終充填率とスラリーの流動性 (□; 分子量2500,  
○; 6200, △; 300,000,  
■, ▲, ●, ▼; pHにより調整)

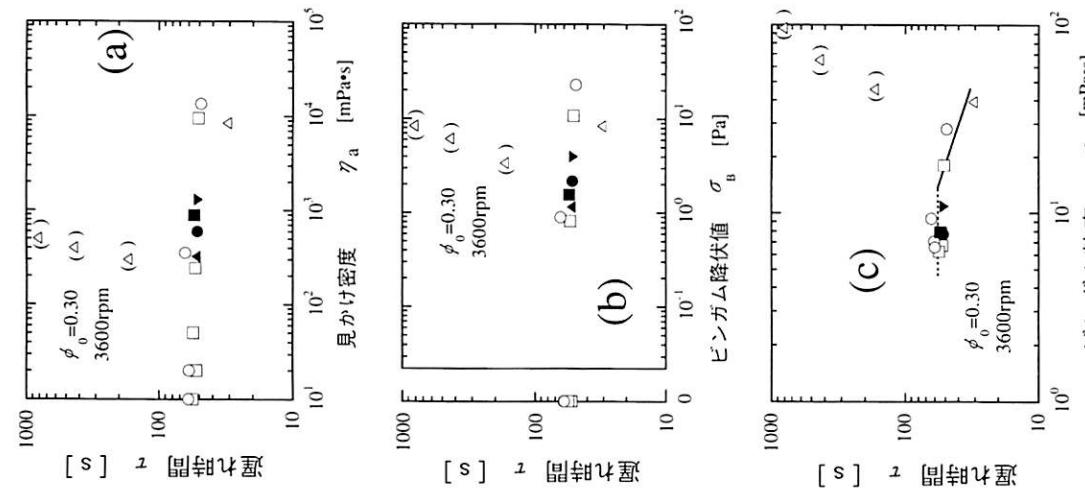


図 9 圧密遅れ時間とスラリーの流動性 (□; 分子量2500,  
○; 6200, △; 300,000,  
■, ▲, ●, ▼; pHにより調整)

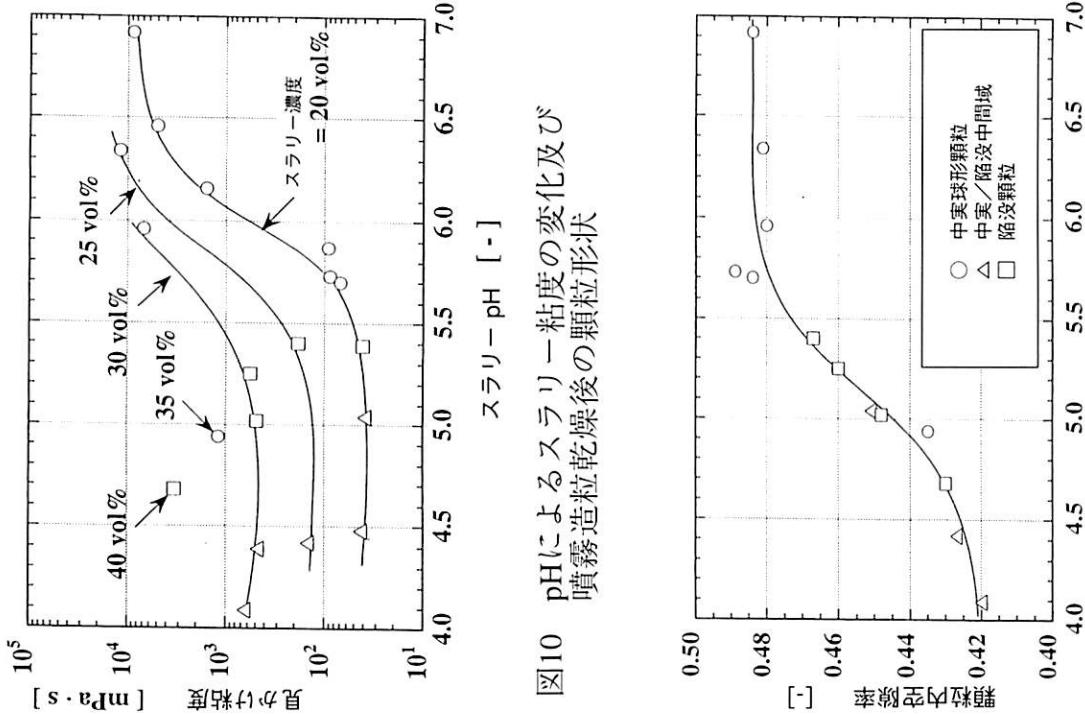


図10 pHによるスラリー粘度の変化及び  
噴霧造粒乾燥後の顆粒形状

図11 pHによる顆粒内空隙の変化

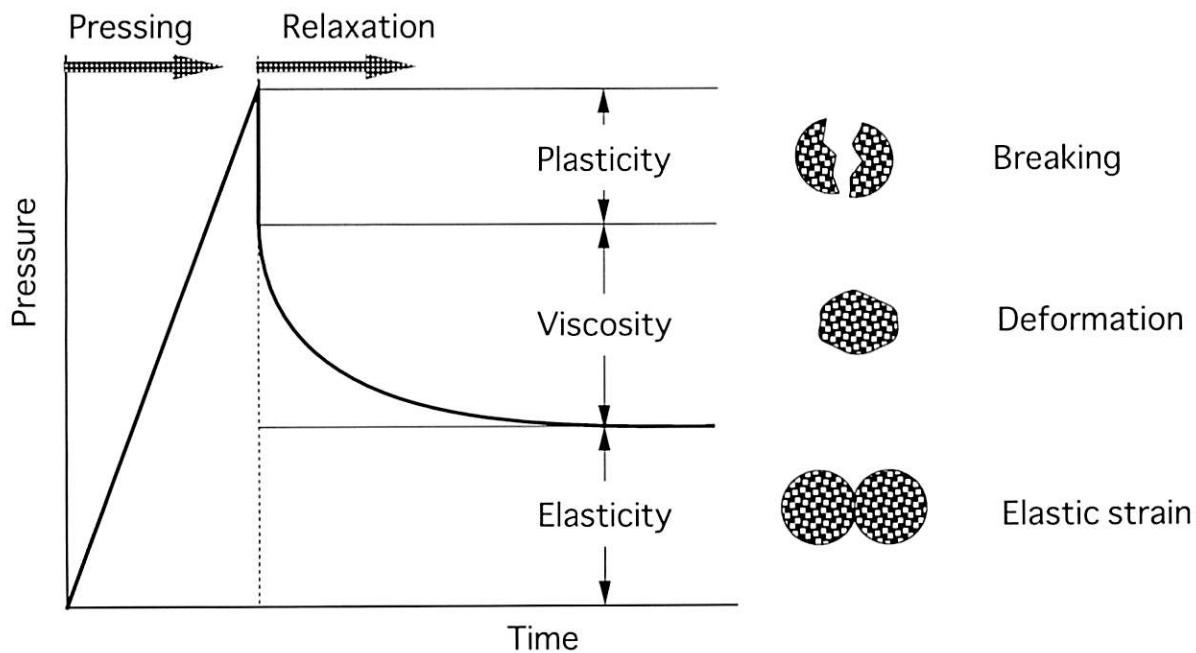


図12 圧密緩和パターンと顆粒特性

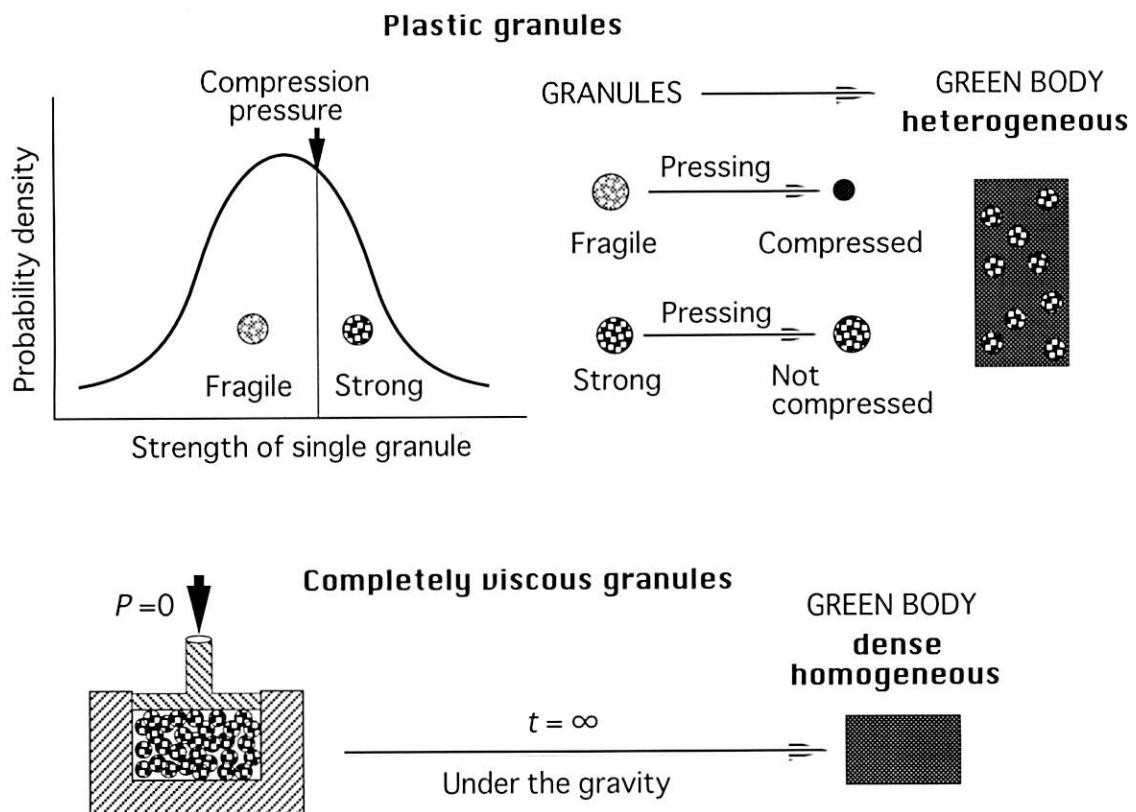
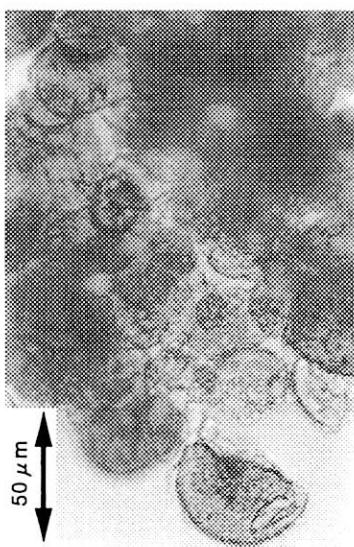
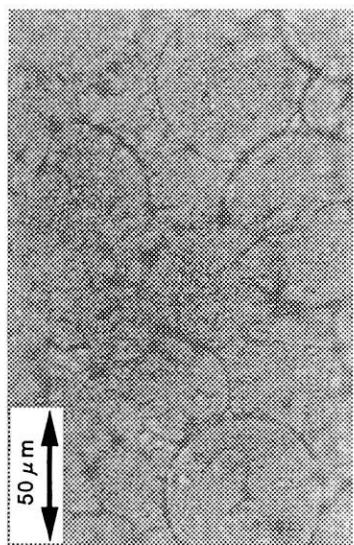


図13 顆粒特性と成形体均質性

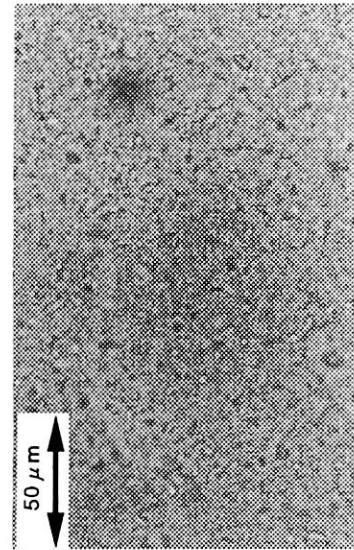


$n = 4$

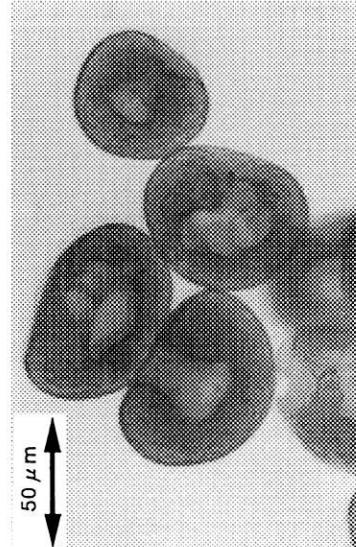
(a) Binder less granules ; G14



$n = 7$

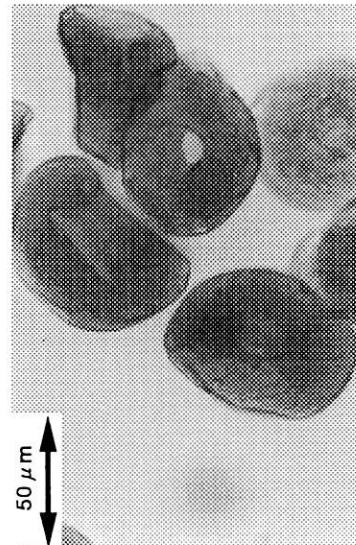


$n = 9$

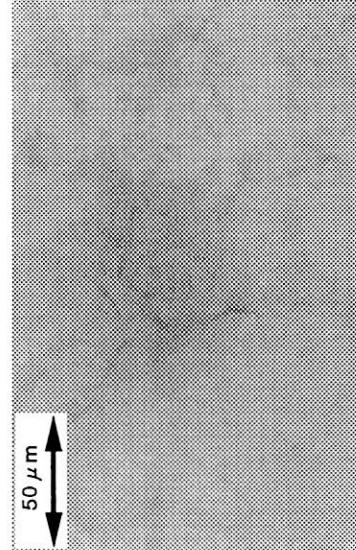


$n = 4$

(b) Binder contained granules ; G1

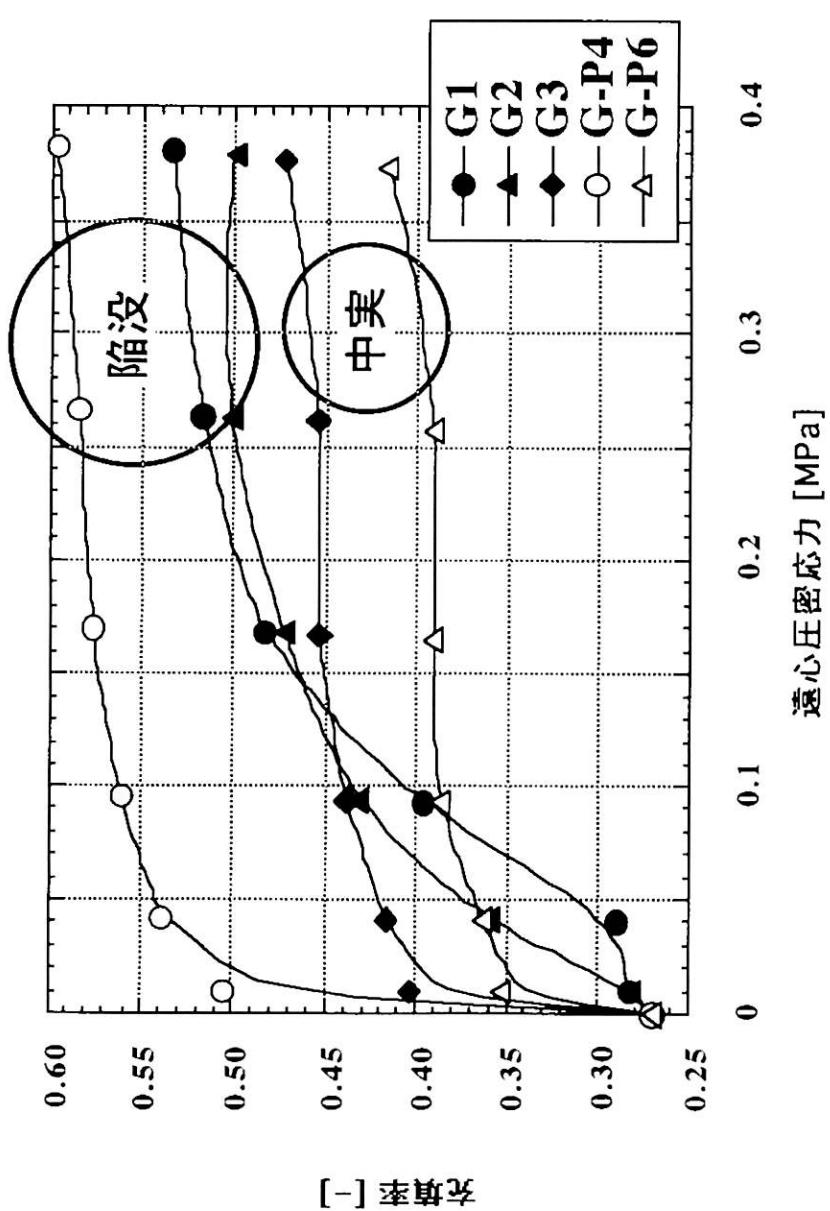


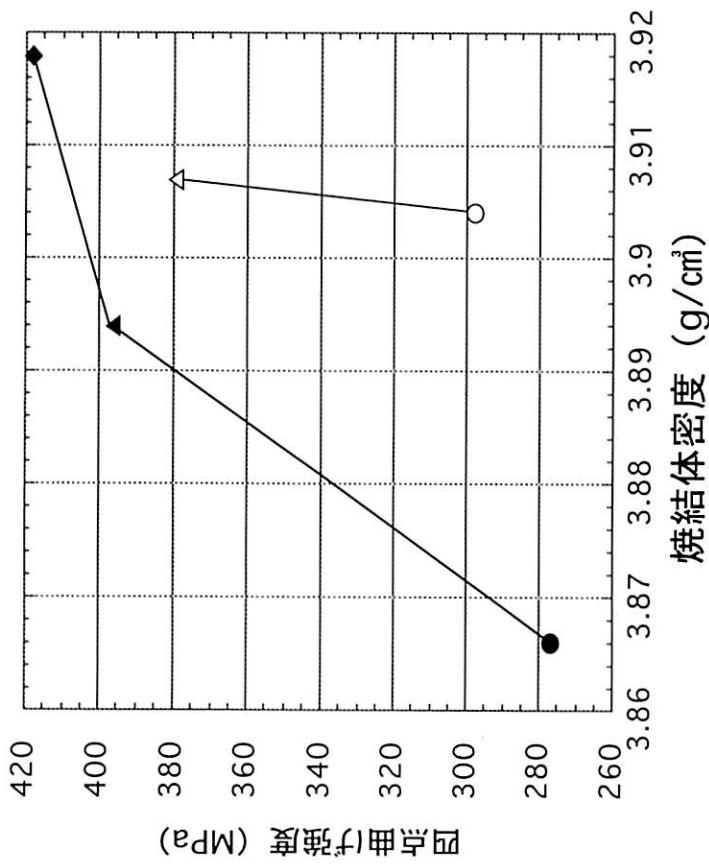
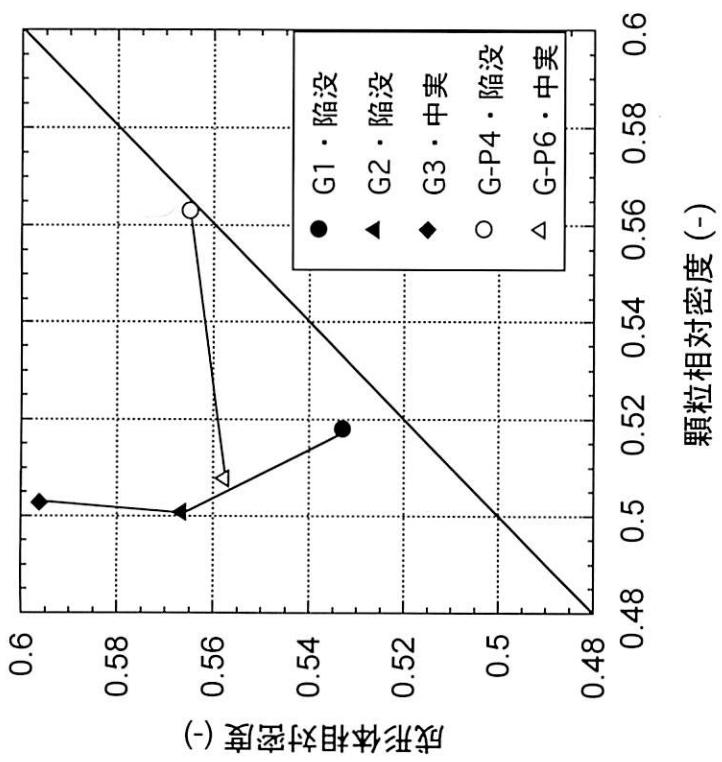
$n = 7$



$n = 10$

図14 壓密過程における顆粒形態





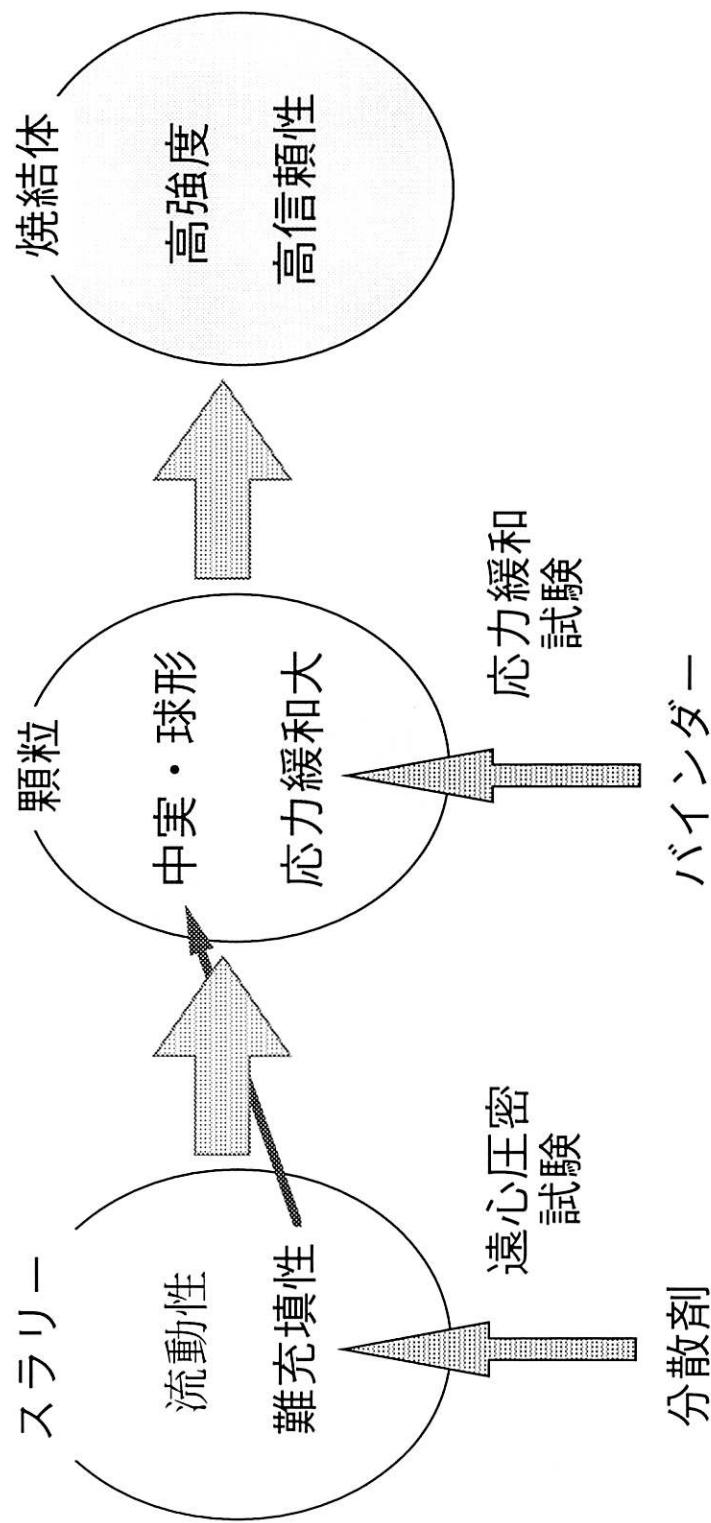


図15 一軸プレス成形のための顆粒およびスラリーー設計指針