スラリー粒子の凝集状態と成形体の充てん構造

荒川 正文*, 小林 秀紀*
平戸 啓一郎*, 井上 圭吉*

The Relationship between the Flocculation State of Particles and the Packing Structure on the Surface of Gypsum Mold

by

Masafumi ARAKAWA[†], Hideki KOBAYASHI[†]
Keiichiro HIRADO[†] and Keikichi INOUE[†]

Generally a slip-casting process is closely related to the flocculation state of particles. The present investigation was undertaken in order to understand the relationship between the flocculation state of the particles and the packing structure on the surface of gypsum mold.

The flocculation state of particles in an Al_2O_3 -slurry was discussed on the basis of rheological and sedimentation behavior as a function of dispersant concentration. It was found that these properties could be classified into three modes.

On the slurries, the rate and pressure in the absorption of water, the increase in the packing layer thickness, and the porosity and permeability of the packing layer were measured in order to explain the packing structure on the surface of mold.

From these measurements, the relationship between the flocculation state of the particles and the packing structure could be modelled.

Key Words : Slip Casting, Slurry, Aggregate Structure, Cast Layer

1. 緒 言

セラミックの成形法の一つである鑄込み成形とは、スラリーを吸水性の型に流し込み、水分を型に吸収させて成形体をえる方法である。この成形法において、均質でしかも緻密な着肉層をえるためには、スラリーの凝集状態や型への粒子の着肉状態を正しく把握することが必要である。

本研究報告では、これらを把握するために、試料として易焼結性低ソーダアルミナー水分散系スラリーを

用いて、スラリー中の粒子の凝集状態を、分散剤の添加によるレオロジー特性、沈降挙動などから検討し、さらに石膏型の媒液吸収速度、吸水圧力、着肉層の厚さの時間的変化、着肉層の空隙率および透過率変化から、スラリー中の粒子の着肉機構について考察した。

2. 実験方法

2.1 試 料

本実験に用いた試料粉体は、前報¹⁾と同様の易焼結性低ソーダアルミナで、真比重 3.93, 平均粒径 $0.4\mu m$, 比表面積 $5.5 m^2/g$ である。分散剤としては、ポリカルボン酸アンモニウム塩を用い、分散にはイオン交換水を使用した。スラリーは、35gのイオン交換水に分散剤を加えた水溶液にアルミナ 100 gを加えて前報と同様に調製した。

昭和63年3月11日受付

第25回粉体に関する討論会(1987年9月, 札幌)

* 京都工芸繊維大学工学部無機材料工学科

(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

TEL 075-791-3211 内線 521

[†] Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606

2.3 実験

2.3.1 スラリーの特性の測定

調製したスラリーの見かけ粘度および流動曲線は、回転式粘度計を用いて測定した。

試料の ζ 電位は、顕微鏡電気泳動法を用いた測定結果から計算した。

実験に用いた高濃度のスラリーは自然沈降にかなりの時間を要するために、ここでは釣合試験機による遠心式粒度分布測定装置²⁾を用いて同一遠心力場 ($1.19 \times 10^3 \text{ N}$)での沈降の時間的変化を測定した。この装置での沈降過程は、粒子の沈降によるスラリーの重心移動を連続的に検出できる。また重心の移動量がほぼ一定となった時点でのセル中の沈降体積を測定し、これを凝集粒子層の沈降体積とした。

2.3.2 石膏型の特性の測定

石膏の吸水圧力の測定は、前報¹⁾と同様の装置で行った。

石膏の吸水速度の測定には、Fig.1に示した装置を用いた。この装置は石膏をスラリー中に浸漬させ、石膏の吸水により型から押し出された空気量を石けん膜流量計で読み取るものである。単位時間あたりの吸水量から吸水速度を求めた。

2.3.3 着肉層の特性の測定

着肉層の厚さ変化は、石膏型を一定時間スラリー中に浸漬したのち、直接ノギスで測定して求めた。

空隙率の測定は、以下のようにして行った。断面積 $4.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ の石膏型を、条件の異なるスラリーに浸漬させ、一定時間経過後取り出して着肉層をつくり、できた層の厚さをただちに測定する。着肉層が乾燥したのち、その重量を測定し、アルミナの密度と、もとの体積から空隙率を算出した。

つぎに着肉層の透過率も、Fig.1に示す装置を用い

Fig. 1 Apparatus for measurement of water absorbing rate

て行った。初めに側面をシールした石膏型をスラリー中に浸漬し、一定時間経過後に引き上げて着肉層をつくる。そののちすばやくこれを水の中に浸漬させ、できた着肉層を透過した水の量を測定し、得られた値から透過率を計算した。

また、えられた乾燥成形体の排泥面について SEM 観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 スラリーの特性

Fig. 2 に分散剤添加量とスラリーの粘度および ζ 電位の関係を示した。ここで、分散剤添加量についてはアルミナ 100 g に対しての添加重量 [g] で表している。この図よりスラリーを大きく三つに区別することができる。(a) は、粘度が高く分散剤添加量とともに急激に粘度が低下する部分で、 ζ 電位は添加量につれて増大する。(b) は最も粘度の低い部分で、 ζ 電位が最大となり、粒子間の反発力が最も大きいと考えられる。(c) は分散剤の添加につれて徐々に粘度が高くなるが、 ζ 電位の変化は少ない。これらの代表としてアルミナ 100 g に対する分散剤添加量が (a) 0.18 g, (b) 0.30 g, (c) 1.00 g の 3 種のスラリーを調製した。以下の実験ではこれらを (a), (b), (c) とする。

Fig. 3 はこれら (a), (b), (c) の 3 種のスラリーの流動曲線である。この図と Fig. 2 とから (b) のスラリーはニュートン流動に近い挙動をもち、粒子はよく分散していると考えられる。(a) では激しく攪拌すると流動するが、攪拌を止めると急に固化するため、強い結合力を持った凝集構造をとっていると思われる。(c) のスラリーはこれらの中間的な構造をもつと考える。

Fig. 2 Relation between apparent viscosity (η_s), ζ -potential and concentration of dispersant

Fig. 3 Flow curves for sample slurries

Fig. 4 Change of sedimentation volume as sedimentation time

同様のことが遠心沈降法による重心の移動量の変化からもえられた。Fig. 4 は沈降時間と、検出した重心の移動量および実際の沈降体積により求められた体積圧縮率との関係を示している。ここで体積圧縮率とは以下のように定義した。濃厚スラリーの遠心力による粒子の充填を、粉体の圧密と同様に考えたときに、粒子凝集状態と充填機構の関係³⁾は、加えた遠心力による粒子の圧縮度の関係にあられるはずである。Cooper⁴⁾は粉体の圧縮過程を粒子群の充填と、個々の粒子の変形による空隙の消滅の二つの過程と考えて Eq. (1) を提案している。

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = \alpha_1 e^{k_1/P} + \alpha_2 e^{k_2/P} \quad (1)$$

V_0, V は加圧前および圧力 P における粉体の見かけ体積、 $\alpha_1, \alpha_2, k_1, k_2$ は実験的にえられる定数である。 V_∞ は圧密によって粒子が変形して全体が隙間なく 1 個の固体となったときの体積、すなわちその物質の比容である。しかし、一般的な条件下での無機粉体の圧密では粒子の変形は考えにくいので、ここでは球形均一粒子群の最密充填 (空隙率 0.26) における見かけ体積とした。

(b), (c) の系では、この加速度での体積圧縮率は、どちらも最密充填時の約 60% で、(a) の系では約 50% である。また直線 (b), (c) は傾きが同じで降伏値が

Table 1 Flocculation state of particles in sample slurries

	Yield value [dyne/cm ²]	F_f [N]
(a)	230.6	5.71×10^{-13}
(b)	17.4	0.43×10^{-13}
(c)	58.3	1.45×10^{-13}

異なっていることから、これら二つの系での充填構造はよく似ているが、粒子間の凝集状態に違いがあると思われる。(a) の系と (b), (c) の系との違いは、その凝集構造のためであると考えた。

前に述べたスラリーのレオロジー特性と沈降挙動との関係を説明するために、Fig. 3 の流動曲線より各系での降伏値を求め、その値を粒子の 1 接点当たりの凝集力 (F_f) に換算したものが Table 1 に示してある。ここでの降伏値は流動曲線の傾きを直線的に横軸に対して内挿することにより求めた値であり、粒子 1 接点あたりの凝集力はアルミナを直径 $0.4 \mu\text{m}$ の均一球形粒子と仮定し、粘度計のローター表面に均一に分散して存在していると仮定したときの値である。この表の値より (a) の系では (b) の系の約 13 倍、(c) の系は約 3 倍の見かけの凝集力を持っていると仮定できる。そこで、たとえば、もし一つ一つの粒子間の運動力にそれほど差がないと仮定すると、この見かけの凝集力の差はスラリー中の粒子が凝集体を形成し、その相互作用の強さに関係すると考えることができる。前に述べた体積圧縮率の変化の挙動は、これら凝集体の大きさと、その構造の強さの両方によるものであると考えられる。

3.2 石膏型への着肉機構

一般にスラリーの着肉は、石膏型への媒液の吸収による流れにつれて進行するが、その吸水性は型自身の濡れやすさと、できた着肉層に対する水の透過性の二つの因子によって影響され⁵⁾、前報¹⁾から着肉層の透過性に関する因子が、石膏型の透過性に関する因子よりも支配的であることがわかっている。Fig. 5 は前報¹⁾と同様に、先の 3 種のスラリーのついて測定した吸水速度の逆数と時間の平方根との関係を示したものである。切片は石膏型の透過性、傾きは着肉層の透過性に関する因子を示している。この図からも着肉層の透過性が石膏型の透過性よりも支配的であることがわかる。また、傾きの大小によりできた粒子充填層の透水性が、(b), (c), (a) の順であり、この順に着肉層が緻密であることを示している。

着肉層が均一な充填構造で形成される状態での着肉層の厚さの 2 乗と着肉時間の比は、時間によらず一定

Fig. 5 Flow resistance of the casting layer/gypsum mold system as a function of the square root of the casting time

Fig. 6 Relation between the square of layer thickness and the casting time

となることが報告され^{6,7)}ているが本実験では**Fig. 6**のように必ずしもこの関係が成立せず、(b)の分散系を除いては直線関係にならなかった。すなわち(a), (c)系ではまず凝集粒子のままで着肉して隙間の多い層を形成し、その層間透水圧によって崩壊してかなり密な充填層に圧密される。そのため透過水量が減るから再び凝集粒子による空隙の多い層の成長がはじまるという周期的な層形成過程を繰り返すことを示唆している。この機構では当然最初の崩壊圧密が決定的な影響をもつことは**Fig. 7**において明らかに認められ、約2 mmの厚さで着肉層空隙率がほぼ一定になることがわかる。これに対して(b)試料は厚さとともに空隙率が小さくなり、粒子充填構造が緻密化してゆく。なお、(b)の系でも**Fig. 6**では多少の周期性が認められ、完全分散でなく多少の凝集構造を形成していると思われる。しかし、その変化が小さいので粒子の充填が一樣

Fig. 7 Relation between the porosity of casting layer and the layer thickness

Fig. 8 Relation between the permeability (K) of casting layer and the casting time

に進む直線的な変化とみなした。

Fig. 8は三つの系での着肉層の透過率変化^{7~9)}である。この図の横軸は石膏型への着肉時間、縦軸の透過率はEq. (2)に示されるDarcyの式¹⁰⁾より求められた値である。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K \Delta P}{\eta L} \quad (2)$$

dV/dt は単位断面積あたりの吸水速度、 K は着肉層の透過率、 L は着肉層の厚さ、 ΔP は吸水圧力、 η は水の粘度である。

前報¹⁾より、石膏型の透過性は着肉層の透過性に比べて十分無視できることがわかっているの、ここでは着肉層の透過圧力を石膏型の吸水圧力とした。先の測定からえられた吸水圧力は0.046 MPaであった。

この図から(a)の系では着肉後およそ10秒付近まで急激に透過率が低下するがその後の変化は少なく、(c)の系でも約60秒以後はほぼ一定である。それらに対し

Fig.9 SEM photographs on drain side of the casting layer

て(b)の系では、できた着肉層の透過率がほぼ一定速度で減少する。前述の空隙率変化と同様に、(a)、(c)の系では、その時間で着肉層中の粒子の充填構造に変化が生じ、(b)の系では、充填が一定の状態のまま進行しているためであることがわかる。

各系での成形体のSEMによる観察からFig.9に示される成形体の排泥面では、(b)と(c)の系ではほとんど違いは見られなかったが、(a)の系は凹凸の多い疎な構造であることがわかる。(b)、(c)の系が平らで密な状態になっているのは、排泥後のスラリーの乾燥中に、粒子が再配列したためではないかと思われるが、それでも(a)の系は疎な状態をしていることから、かなり強い凝集状態であったと考えられる。

3.3 着肉機構モデル

前に述べたスラリー中での粒子の凝集構造と、それらが形成した着肉層の空隙率および透過率などの変化により着肉の機構はFig.10のようなモデルで示される。

(a)の系でのスラリーは、大きな凝集体をつくっているため、はじめはその凝集体が吸水圧力で崩れながら着肉が進行する。そしてごくわずかの間に凝集体が崩れなくなり、その後は凝集体での着肉が進行する。(b)の系では、空隙率や、透過率が一様に低下することから、できた着肉層の圧縮と粒子の充填が一緒であると考えられるため、全体として緻密な構造でゆっくりと着肉層が成長する。(c)は(a)と似た機構ではじめはその凝集体の構造が崩れながら着肉が進み、その後は凝集体での着肉が進行する。(a)と(c)の系での着肉の違いは、その凝集体の大きさと凝集の強さの違いによるためであると考えた。

4. 結 論

鑄込み成形におけるスラリーの凝集状態と、その着

Fig.10 Schematic diagram of casting process

肉の機構を考察した。

調製したスラリーの特性は、 ζ 電位、見かけ粘度、流動曲線、遠心沈降などの測定により、(a)粒子が大きなかたまりの比較的強い凝集構造をとっている系、(b)一様に分散している系、(c)網目状の弱い凝集構造をつくっている系の三つに大別することができた。

3種のスラリーの着肉機構は、着肉層厚さ測定、透過性、空隙率よりFig.10に示されるようなモデルで示すことができた。分散系のスラリーでは、個々の粒子が順々に着肉してゆくために、できた層は密になり着肉層の成長速度も小さくなる。それに対してスラリーが凝集構造をつくっている系での着肉は、その凝集単位で進むため、分散系に比べて着肉の速度は大きくなる。比較的石膏型に近い部分では凝集体が崩れながら着肉が進み、その後は次第に凝集体のまま着肉していくようになる。

Nomenclature

K	: permeability of casting layer	$[m^2]$	ΔP	: pressure drop of particle layer	$[Pa]$
P	: pressure	$[Pa]$	k_1, k_2	: constants	$[-]$

V	: powder volume	[m ³]	L	: layer thickness	[m]
V_0	: initial volume	[m ³]	α_1, α_2	: constants	[—]
V_∞	: volume of the most close packing	[m ³]	η	: viscosity	[poise]

References

- 1) Arakawa, M. and H. Kobayashi : *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **36**, 1172 (1987)
- 2) Arakawa, M. and G. Shimomura : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **21**, 12 (1984)
- 3) Arakawa, M. : *J. Soc. Mat. Sci. Japan*, **34**, 1245 (1985)
- 4) Cooper, A. R. and L. E. Eaton : *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 97 (1962)
- 5) Leenaars, A. F. M. and A. J. Burggraaf : *J. Colloid and Interface Sci.*, **105**, 27 (1985)
- 6) Yogyokyoikai : "Ceramic Processing", p. 158, Gihodo(1984)
- 7) Adcock, D. S. and I. C. McDowall : *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 355 (1957)
- 8) Li Jiatu and B. Rand : *Brit. Ceram. Trans. J.*, **83**, 186 (1984)
- 9) Tiller, F. M. and Chun-Der Tsai : *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 882 (1986)
- 10) Shirato, M. : "Shinpan Roka no Mekanizumu", p. 89, Tanin Syokan (1978)

<新刊紹介>

Powder and Bulk Solids Handling Processes —Instrumentation and Control—

著 者

井伊谷 鋼 一 (粉体工学会名誉会長)
増 田 弘 昭 (広島大学教授)
渡 辺 金之助 (三協電業社長)

Content

Introduction to Powder Handling Processes
Introduction to Instrumentation
Sampling of Particles
Powder Flow Rate
Particle Concentration in Suspensions
Level of Powder in Storage Vessels
Particle Size
Moisture Content
Pressure
Temperature
Viscosity of Slurries, Powder Composition and Motion Sensors

本書は Chemical Industries Series 34 として Marcel Dekker, Inc. から1988年6月に発行された。現場技術者および研究者にとって、粉体のハンドリングと制御に関する基本的な知識と応用のための適切なアドバイスを与える好適な書として紹介する。