湿式汙過を用いた 2 成分系材料の傾斜充填

岩 田 政 司*, 李 元 徳* 中 村 正 秋*, 外 山 茂 樹*

Packing of Binary Particulate Mixture with a Continuous Composition Profile by Using a Filtration Method

by

Masashi IWATA[†], Won-Deok YI[†],
Masaaki NAKAMURA[†] and Shigeki TOYAMA[†]

A packing technique which can smoothly vary the composition of a formed material is essential to develop a functionally gradient material. In this paper, a packing method based on semi-batchwise filtration operation of two slurries is investigated. One slurry of the light particles is put into a mixing tank, and then the other of the heavy particles is fed in continuously. A theoretical method predicting the composition profile of the functionally gradient material is presented on the basis of the mass balance combined with the filtration theory. Alumina and nickel particles are used in this study as an example of ceramics-metal composite. The experimental composition profiles are in good agreement with the calculated theoretical ones.

Key Words : Functionally Gradient Material, Composite Material, Packing Technique,
Nickel, Alumina

1. 緒 言

耐熱, 耐熱応力, 耐放射線, 耐薬品あるいは生体適合性に優れた新素材として, 性質が異なる 2 成分をその組成が肉厚方向に連続的に変化するように複合した傾斜機能材料 (Functionally Gradient Material, FGM)¹⁾ が提案されている。このような材料を実現するための成形手段として CVD²⁾, PVD³⁾, プラズマ溶射法⁴⁾, 薄層積層法⁵⁾, スラリー積層法⁶⁾, スラリー噴霧法⁷⁾等が提案されている。この内, 初めの三つは薄肉の傾斜材料を目指したものであり, 後の三つは厚肉の傾斜材料の

作製のため粒子状原料を出発物質とするものである。厚肉材料の成形法である薄層積層法は, 種々の混合比で 2 種類の粉体を乾式混合しておき, これを積層する方法である。また, スラリー積層法は種々の組成のスラリーに基材を順次浸漬していく方法, スラリー噴霧法は任意の組成のスラリーを熱した基板上に噴霧し乾燥させつつ積層する方法である。スラリー噴霧法はその運転条件を厳密に制御しないと良好な成形体を得ることが難しいとされており, 一方, 薄層積層法およびスラリー積層法は組成分布が階段状になる欠点がある。

本報では, 2 成分系の汉過において, スラリートンクの攪拌を適切に行い, 重力による沈降が無視できる場合には, スラリー組成とケーキ表面での組成が一致することを利用し, スラリー組成を連続的に変化させつつ汉過を行い, 平板状の厚肉の傾斜組成材料の成形体を作製する方法を提案した。この汉過式充填法では, 汉材の形状, 大きさを変えることにより, 複雑形状,

平成 4 年 3 月 28 日受付

2nd Word Congress PARTICLE TECHNOLOGY

(Sept. 1990, Kyoto)にて発表

*名古屋大学工学部分子化学工学科

(〒464-01 名古屋市千種区不老町 1)

TEL 052-781-5111 内線 3622

† Dept. of Chemical Engineering, Nagoya Univ., Furo-Cho,
Chikusa-Ku, Nagoya 464

大面積の成形体の作製も可能である。さらに、平板状の汙過ケーキを後で成形することによっても形状を付与できる。

一般に耐熱性に優れるが耐熱応力性に劣るセラミックスと耐熱応力性に優れるが耐熱性に劣る金属を原料に、耐熱および耐熱応力性に優れるFGMを作製するという観点から、本研究ではモデル粒子として、セラミックスとしてアルミナ、金属としてニッケルの各粉末を用い、汙過式充填法を検討した。

2. 理 論

2.1 連続汙過式充填法の基礎式

連続汙過式充填法の原理をFig. 1に示す。あらかじめ粒子Aおよび粒子Bを充分分散させた任意の濃度の2種類のスラリーA、Bを調製し、攪拌槽にて混合しつつ真空汙過し汙過ケーキを作製する。このとき、スラリーA、Bの供給濃度(C_{A0} , C_{B0})、供給速度(q_A , q_B)、抜き取り速度(q_s)を変えることにより、ケーキ厚さ方向の粒子組成を制御することができる。

混合タンク内が完全混合状態であるとする、タンクにおける各成分の濃度 C_A , C_B はEqs. (1), (2)で表わすことができる。

$$\frac{d\{(H-L_F)C_A\}}{dt} = q_A C_{A0} - (q_s + \frac{dL_F}{dt}) \times C_A - q_s C_A \quad (1)$$

$$\frac{d\{(H-L_F)C_B\}}{dt} = q_B C_{B0} - (q_s + \frac{dL_F}{dt}) \times C_B - q_s C_B \quad (2)$$

ここで H は汙材面から測ったスラリーの高さ、 L_F はある瞬間の汙過ケーキの厚さ、 t は汙過時間、 q_s は汙過速度である。Eqs. (1), (2)中の右辺第2項は、汙過の進行に伴うスラリーの消失速度である。

2.2 半回分汙過式充填法の傾斜組成分布

混合タンクの液位を一定に保ち、かつ抜き取り速度

Fig. 1 Packing technique of binary mixture by use of filtration operation

$q_s = 0$ で操作するとき、 $q_A = dv_A/dt$, $q_B = dv_B/dt$ および $q_s = dv/dt$ を考慮し、Eqs. (1), (2)を次のように変形することができる。

$$(H-L_F) \frac{dC_A}{dv} = C_{A0} \frac{dv_A}{dv} - C_A \quad (3)$$

$$(H-L_F) \frac{dC_B}{dv} = C_{B0} \frac{dv_B}{dv} - C_B \quad (4)$$

半回分汙過式充填法では、あらかじめA成分を混合タンクに濃度 C_{A0} で全量仕込んでおき($q_A = 0$)、汙過を開始すると同時にスラリーの液位 H を一定に保ちつつB成分のスラリー(濃度 C_{B0})を供給する場合には($q_B = q_s$)、Eqs. (3), (4)は以下のように簡単化される。

$$(H-L_F) \frac{dC_A}{dv} = -C_A \quad (5)$$

$$(H-L_F) \frac{dC_B}{dv} = C_{B0} - C_B \quad (6)$$

汙過ケーキの厚みの増加量 ΔL_F と、汙材単位断面積当りの汙液量の増加量 Δv の関係は、次式で表わすことができる⁸⁾。

$$\Delta L_F = \frac{(m-1)s}{\epsilon(1-ms)} \Delta v = k \Delta v \quad (7)$$

$$k = \frac{(m-1)s}{\epsilon(1-ms)} \quad (8)$$

ここで、 m , ϵ は厚さ ΔL_F の汙過ケーキの湿乾質量比および空隙率、 s はスラリー中の固体の質量分率である。Eq. (8)の k は、ケーキを構成する2成分の粒子組成や汙過条件により異なる値をとるが、簡単のため、混合タンク中の最初と最後のスラリー組成の算術平均値に対応した値 k_{av} を用いるとEq. (7)は近似的に $L_F = k_{av} v$ とすることができ、Eqs. (5), (6)は解析的に解かれ、以下のようになる。

$$C_A = C_{A0} \left(\frac{H - k_{av} v}{H} \right)^{1/k_{av}} \quad (9)$$

$$C_B = C_{B0} \left\{ 1 - \left(\frac{H - k_{av} v}{H} \right)^{1/k_{av}} \right\} \quad (10)$$

また、混合タンクの高さに比べ汙過ケーキの厚みが無視できる場合には、さらに簡単な次式が書ける。

$$C_A = C_{A0} \exp(-v/H) \quad (11)$$

$$C_B = C_{B0} \{1 - \exp(-v/H)\} \quad (12)$$

汙過の各瞬間において、混合タンクのスラリー組成は、その瞬間に形成されるケーキ最上部の組成と一致

すると仮定すると、上述の C_A 、 C_B の値を用いて以下のようにケーキ厚さ方向の組成分布を求めることができる。滲液量が Δv だけ得られたとき消失するスラリー量は $(1+k)\Delta v$ であるので、滲過ケーキ単位断面積当りの固体体積の増加分 $\Delta\omega$ は次のように表わされる。

$$\Delta\omega = \frac{(1+k)(C_A+C_B)\Delta v}{\rho_{AB}} \quad (13)$$

ここで、 ρ_{AB} はそのケーキ微小薄層におけるA、B両成分の平均固体密度である。滲過ケーキは一般に滲材面近くのは液の流動抵抗により緻密になるが、上部においては緩い構造をとるため、滲過終了後、機械的に圧密しような充填状態にする必要がある。固体を $\Delta\omega$ だけ含むケーキ微小薄層を圧密したときの厚さ ΔL_c と、ケーキの空隙比 e の関係は次のようになる。

$$\Delta L_c = \Delta\omega(1+e) = \frac{(1+k)(C_A+C_B)(1+e)}{\rho_{AB}}\Delta v \quad (14)$$

これを v に関して積分すれば、圧密されたケーキの厚み L_c と滲液量 v の関係が求まる。

$$L_c = \int_0^v \frac{(1+k)(C_A+C_B)(1+e)}{\rho_{AB}} dv \quad (15)$$

したがって、あらかじめ均質な組成の滲過ケーキにおいて、 k および e と組成の関係を求めておけば、Eqs. (9)、(10)あるいはEqs. (11)、(12)とEq. (15)を用い、傾斜組成分布を持つ成形体を設計することができる。

3. 実験装置および方法

3.1 実験装置および実験試料

Fig. 2に実験装置の概要を示す。混合タンクは内径75mm、高さ100mmの亚克力製で、中央下部に直径70mm、幅13mmの樞十字型搅拌羽根を設置した。搅拌回転数は300rpmとした。タンクの下部には内径20mm、高さ60mmの真鍮製滲過部を有する。滲過圧は-96kPaの真空圧を作用させた。

Fig. 3には、実験試料として用いたアルミナ粒子(不二見研磨材工業(株)WA#3000)とニッケル粒子(添川理化学(株))のレーザー散乱回折法による粒度分布を示した。SEM観察によるアルミナ及びニッケルの1次粒子の平均径はそれぞれ4.5および2.5 μm であるが、ニッケルは強磁性体のためかなり凝集体を形成していることがわかる。

3.2 混合条件の検討

傾斜充填物を作製するに先立ち、混合条件の検討を

Fig. 2 Schematic view of experimental apparatus

Fig. 3 Particle size distribution

行った。すなわち、アルミナ3gを分散させたスラリー150mlと、ニッケル3gを分散させたスラリー150mlを同時に混合タンクに添加し、搅拌速度 $N=100, 200, 300\text{rpm}$ で搅拌しつつ回分式で滲過し、厚さ方向の組成分布を調べた。その結果を**Fig. 4**に示す。図の横

Fig. 4 Effect of mixing rate on composition profile

軸は濾材面を原点として測ったケーキの厚さである。この場合 ($C_{A0}=C_{B0}$), 重力沈降の影響がなければ厚さ方向に均一な組成分布となるはずである。攪拌速度が増加するとともに厚さ方向に均質になる傾向がみられるが、凝集体を形成し見かけの粒子径が大きいニッケル粒子の重力沈降の影響を完全に防ぐことはできない。重力沈降の影響を表す尺度として Fig. 3 のメジアン径をもとに、代表速度として汭過速度 q_i をとった場合の、重力パラメーター $N_c (= D_p^2 (\rho_p - \rho) g / 18 \mu q_i)$ の値を計算した。汭過初期において両粒子の N_c の差は小さく、汭過の進行と共に N_c 値の差が広がり偏析の傾向が増すことがわかった。

3. 3 半回分汭過式充填法

偏析の影響を小さくするため、本研究では主として密度の小さいアルミナをあらかじめスラリータンクに入れておき、後からニッケルを徐々に供給する半回分式混合を採用した。すなわち、300ml のアルミナスラリー (初濃度 C_{A0}) をタンクに仕込んでおき、汭過速度 q_i とニッケルスラリー (初濃度 C_{B0}) の供給速度 q_B を等しくし、混合タンクの液面 (高さ H) を一定に保ちつつ真空汭過を行った。所定量のニッケルスラリー (通常 600ml とした) を添加した後、タンク内のスラリーを全量汭過した。汭過終了後、混合タンクを取り外し、直径 20mm, 長さ 60mm のステンレス製ピストンを汭過器に挿入し、材料試験機により 10MPa の圧力を作用させた。その後、ケーキはマイクロメータ付き移動台上で厚さ方向に 0.5mm 間隔で切断し、それぞれの切片を水に懸濁させ超音波照射により再分散させた。ニッケルは強磁性体であるため希土類磁石 ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, 最大エネルギー積 $(BH)_{\max} = 30\text{MGOe}$) を用いた磁気回収によりアルミナ粒子と分離し、それぞれ別々に乾燥し、ケーキ中の組成を求めた。

3. 4 汭過ケーキの特性値

任意の組成で混合した均質なスラリーを回分式真空汭過し、汭過終了時のケーキ厚さと汭液量から、Eq. (7) の k の値を求め、Fig. 5 に示した。また、このケーキを 10MPa で圧密し、圧縮平衡に達した後、その厚さ L_c から Eq. (14) の関係を用いて空隙比 e を求め、Fig. 6 に示した。Fig. 6 において、純ニッケルと純アルミナの空隙比が大きく異なるのは、前述のごとくニッケルが凝集体を形成し、見かけ粒子径が大きいためと思われる。

4. 結果および考察

4. 1 傾斜組成分布の検討

Fig. 7 に半回分式真空汭過法で作製した傾斜充填物

Fig. 5 Relation between coefficient k and composition of filter cake

Fig. 6 Relation between void ratio e of consolidated cake and its composition

Fig. 7 Photograph of vertical cross section of composite (corresponding to Fig. 9)

の断面写真の 1 例を示した。また、Figs. 8, 9 および 10 には、アルミナとニッケルの総添加量を 6g として、その割合を変えた場合の厚さ方向の組成分布を示した。すなわち、Fig. 8 ではニッケル粒子の総添加量がアルミナ粒子より多く、Fig. 9 では両粒子の総添加量が等

Fig. 8 Composition profile of alumina-nickel composite

Fig. 9 Composition profile of alumina-nickel composite

Fig. 10 Composition profile of alumina-nickel composite

しく、Fig. 10ではアルミナの総添加量をニッケル粒子より多くした。図で示すように、スラリー濃度を変えるだけで、充填物の組成分布を大きく変えられることがわかる。図中の実線はEqs. (11), (12)および(15)から求めた理論組成分布である。なお、本報の装置構造においては、Eqs. (9), (10)を用いた推定値は Eqs. (11), (12)によるものとほぼ同じ値を示した。理論値と実験値は良好に一致しており、上述の理論的取り扱いの妥当性を支持している。また、密度の小さいアルミナ粒子を最初に混合タンクの中に入れることにより、

ニッケルとアルミナ粒子の沉降速度の違いにもとづく偏析をかなり防ぐことができた。ケーキ上部において現れる一定組成の領域は、ニッケルスラリー600mlを注入後、スラリーの供給を停止し、混合タンクのスラリーが汨過されて得られる部分である。Figs. 8, 9 および10には、汨液量 v とケーキ厚 L_c の関係も合わせて示した。スラリー組成ならびに濃度が変わるために、 v と L_c の関係は直線的ではない。

4. 2 組成分布の制御

Eqs. (11), (12)および(15)を用いて、前述の混合様式におけるケーキ組成分布を種々のスラリー濃度で計算した。Fig. 11にはFigs. 8~10と同じ半回分式操作でスラリー量と固体の総添加量を固定し、アルミナとニッケルの割合を変えた場合の理論組成分布を示す。

Fig. 12にはアルミナとニッケルを等量用い、その液量を変えた場合の充填物の組成分布を示した。それぞれの下図は傾斜組成の部分規格化して示したものである。両図より、第1成分をあらかじめ全量混合タンクに入れておき、第2成分のみを後から加える半回分式混合様式によってかなりの範囲にわたって組成分布形状を制御できることが分かる。

4. 3 充填物組成分布の厳密な制御法

完全な直線分布あるいは放物線分布等、任意に設計

Fig. 11 Change of composition profile with feed concentration

Fig. 12 Change of composition profile with feed concentration

した組成成分

$$\frac{C_A}{C_A + C_B} = f(L_c) \quad (16)$$

を得るには、以下に述べるように供給スラリーの濃度と供給量を同時に制御しつつ濾過する必要がある。

一例として、Fig. 13の実線で示す放物線の組成分布をあらかじめ設定し、これを実現する方策を次に示す。A成分が単調減少する場合にはEqs. (3), (4)において $v_A = 0$, $v_B = v$ とすればよい。一方、A成分が単調増加する場合にはEqs. (3), (4)で $v_A = v$, $v_B = 0$ である。したがって、Fig. 13の組成分布を実現するA, B両成分の供給濃度 C_{A0} および C_{B0} は以下のように定めることができる。

1. L_c に対応する $\frac{C_A}{C_A + C_B}$ をEq. (16)より求め、 k および e の値をFigs. 5および6から求める。

2. ケーク厚さの増分 ΔL_c を与える濾液量の増分 Δv を仮定し、Eq. (5)の解析解であるEq. (11)およびEq. (16)より C_A , および C_B を求める。

3. Eq. (14)より ΔL_c に対応した Δv を計算し仮定値と比較する。

4. Δv を修正し、手順2へもどる。

Fig. 13 Parabolic composition profile with cake thickness

5. 計算値が収束した場合には差分化したEq. (4)よりその時点の C_{B0} の値を定める。

6. A成分の最小値が実現された後(この時 $C_B = C_B^*$, $v = v^*$ とする), B成分の供給を停止し, A成分の供給を開始する。これ以降は手順2のEq. (11)のかわりに

$$C_B = C_B^* \exp \{ - (v - v^*) / H \} \quad (17)$$

を用いて C_B の値を求めEq. (16)より C_A を求める。また、手順5において差分化したEq. (3)よりその時点の C_{A0} の値を定める。

Fig. 13の分布を得るため上記の手順で求めた C_A , C_{A0} , C_B , C_{B0} と v の関係をFig. 14に示した。Fig. 14に従って50個のビーカーに所定濃度のスラリーを準備し、前述のごとくスラリータンクの液位を一定に保ちつつ、これらのスラリーを順次加え濾過を行った。得られたケーキを分析した結果をFig. 13に点綴した。

Fig. 14 Relation among feed concentration, tank concentration and filtrate volume for obtaining parabolic composition profile in Fig. 13

汙過式充填法は、これまで提案されてきた方法に比べ充填物の組成制御が容易であるという長所を有するが、一方において、その成形速度は厳密に汙過の法則に支配される点に注意が必要である。すなわち、本法のように定圧汙過を行う場合、汙過時間はケーキ厚さの2乗に比例して増加する。また、汙過ケーキの流動抵抗は、粒子径が小さくなると急激に増大する。したがって、コロイドサイズの粒子を混合積層する場合には、汙過速度を向上させる工夫が必要である。本報では、供給スラリー濃度、スラリータンクの液位の制御は手作業で行ったが、これらの操作の自動化は容易であり、本報で示した各図よりさらに滑らかな組成分布を得ることが可能と考えられる。

5. 結 言

湿式汙過を用いた2成分粒子の傾斜組成充填物作製

Nomenclature

C_A	: concentration of component A in mixing tank (kg / m ³)	q_A	: feed rate of slurry A (m / s)
C_{AO}	: initial concentration of component A in mixing tank, or feed concentration of A (kg / m ³)	q_B	: feed rate of slurry B (m / s)
C_B	: concentration of component B in mixing tank (kg / m ³)	q_1	: filtration rate (m / s)
C_B^*	: value of C_B at $v=v^*$ (kg / m ³)	q_2	: discharge rate from mixing tank (m / s)
C_{BO}	: feed concentration of component B (kg / m ³)	s	: mass fraction of solid in slurry (-)
D_p	: diameter of particle (m)	t	: filtration time (s)
e	: void ratio of consolidated cake (-)	v	: volume of filtrate per unit cross sectional area (m)
g	: acceleration of gravity (m / s ²)	v^*	: value of v at the bottom of parabolic shape composition profile (m)
H	: height of mixing tank (m)	v_A	: feed volume of component A per unit cross sectional area (m)
k	: cake thickness when filtrate volume v is unity (-)	v_B	: feed volume of component B per unit cross sectional area (m)
k_{av}	: average k value (-)	ϵ	: porosity of cake (-)
L_c	: thickness of consolidated cake (m)	μ	: viscosity of filtrate (Pa·s)
L_F	: thickness of filter cake (m)	ρ	: density of liquid (kg / m ³)
m	: ratio of wet to dry cake mass (-)	ρ_{AB}	: average true density of composite (kg / m ³)
N	: revolution speed of impeller (1 / s)	ρ_p	: density of particles (kg / m ³)
N_G	: sedimentation parameter, $D_p^2(\rho_p - \rho)g/18\mu q_1$ (-)	ω	: volume of cake solid per unit cross sectional area (m)

References

- Niino, M. and S. Maeda : *Function & Materials* (CMC Press), 10(1), 22(1990)
- Sasaki, M., Y. Wang, T. Hirano and T. Hirai : *J. Ceramic Soc. Japan*, 97, 539(1989)
- Ikeno, S. : Preprint of 2nd. FGM Symposium, p. 19(1988)
- Kitaguchi, S., H. Hamatani, N. Shimoda, Y. Ichiyama and T. Saito : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 37, 918(1990)
- Watanabe, R. : *Function and Materials*(CMC Press), 8(2), 51(1988)
- Hyakubu, T., M. Tamura, C. Fujiwara, S. Nagata, S. Kiyoto, M. Niino and I. Shiota : Preprint of 4th. FGM Symposium, p.77(1991)
- Watanabe R. : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, 37, 922(1990)
- Shirato, M. : "Kagaku Kougaku", p.170, Maruzen (1980)

法を検討し、以下の結論を得た。

(1) 第1成分スラリーの全量を混合タンクにあらかじめ注入し、その液位を一定に保ちつつ一定濃度のスラリーを添加する混合様式において、厚さ方向の組成分布は、スラリー濃度、第2成分スラリー量を変化させることにより、制御が可能である。また、物質収支式と汙過理論を組み合わせることで、組成分布の推定が可能である。

(2) 2成分の重力パラメーター N_G の差が大きい場合、 N_G が小さい粒子を混合タンクに先に入れ、 N_G が大きい粒子を後から徐々に添加することによって、偏析を最小に止めることができる。

(3) 供給濃度を変化させつつ汙過することにより、厚さと組成の設計条件を厳密に満足できる充填物が実現できる。