

博士論文

直接観察による高濃度スラリー中の
粒子運動の解明

長岡技術科学大学 大学院

永澤 嘉浩

目次

第1章 序論.....	1-34
1-1. はじめに.....	1
1-2. セラミックス成形工程における問題点.....	2
1-3. スラリーにおける粒子の分散・凝集性に関する研究.....	4
1-3-1. DLVO 理論による粒子間相互作用.....	5
1-3-2. 非 DLVO 力による高分子吸着による粒子の分散安定性.....	8
1-3-3. 高濃度スラリーの流動性.....	11
1-3-4. 重力場におけるスラリー中の微粒子の運動.....	14
1-3-5. 高濃度分散系スラリーの直接観察における研究.....	19
1-4. 研究目的.....	21
1-5. 論文構成.....	22
参考文献.....	24
第2章 蛍光透明高濃度スラリーの調製と内部粒子の構造観察.....	35-58
2-1. 緒言.....	35
2-2. 実験方法.....	36
2-2-1. 原料粉体.....	36
2-2-2. 蛍光透明スラリーの調製.....	37
2-2-3. ζ 電位測定.....	37
2-2-4. レオロジー測定.....	38
2-2-5. CLSFM による内部粒子直接観察.....	39

2-2-6. CLSFM 観察用治具.....	40
2-3. 結果と考察.....	43
2-3-1. 原料粉体およびスラリーの特性評価.....	43
2-3-2. CLSFM による構造観察.....	48
2-3-3. CLSFM によるスラリーの動的構造解析.....	49
2-4. 結言.....	60
参考文献.....	60
第3章 粗大粒子を含む高濃度スラリーの複雑な粒子運動挙動.....	65-80
3-1. 緒言.....	65
3-2. 実験方法.....	65
3-2-1. 原料粉体.....	66
3-2-2. スラリーの調製.....	66
3-2-3. ζ電位測定およびレオロジー測定.....	67
3-2-4. CLSFM による内部粒子の直接観察.....	67
3-3. 結果と考察.....	67
3-3-1. 原料粉体およびスラリーの特性評価.....	67
3-3-2. CLSFM による構造観察.....	73
3-3-3. CLSFM によるスラリーの動的構造観察.....	74
3-3-4. スラリーの粒子運動観察と粘度の関連性.....	77
3-4. 結言.....	79
参考文献.....	80

第4章 分散・凝集性を制御した高濃度スラリー中の粒子運動の解明	81-103
4-1. 緒言.....	81
4-2. 実験方法.....	82
4-2-1. 原料粉体.....	82
4-2-2. スラリーの調製.....	82
4-2-3. レオロジー測定.....	84
4-2-4. 高分子添加による液中表面間力測定およびぬれ性観察.....	84
4-2-5. CLSFM によるスラリー直接観察.....	86
4-3. 結果と考察.....	89
4-3-1. 原料粉体およびスラリーの特性評価.....	89
4-3-2. 高分子添加による液中表面間力およびぬれ性評価.....	91
4-3-3. CLSFM による構造観察および配位数測定.....	94
4-3-4. CLSFM による分散・凝集系スラリーの動的構造の観察.....	100
4-4. 結言.....	107
参考文献.....	107
第5章 重力場を用いた高濃度スラリー中の粒子の沈降および堆積過程	112-127
5-1. 緒言.....	112
5-2. 実験方法.....	114
5-2-1. 原料粉体.....	114
5-2-2. スラリー調製.....	114
5-2-3. レオロジー測定.....	115
5-2-4. 巨視的なスラリーの沈降の定点観測.....	115
5-2-5. スラリー中の粒子の沈降および堆積過程の直接観察.....	115

5-3. 結果と考察.....	117
5-3-1. スラリーの特性評価.....	117
5-3-2. 巨視的なスラリーの沈降の定点観測.....	119
5-3-3. スラリー中の粒子沈降挙動.....	123
5-3-4. スラリー中の粒子堆積過程.....	131
5-4. 結言.....	135
参考文献.....	135
第6章 結論	138
発表論文, 学会発表一覧.....	140
謝辞	

第1章 序論

1-1 はじめに

セラミックスの起源である「焼き物」は古いもので約 1 万数千年前から食料の貯蔵などに用いられてきた。陶磁器では天然の鉱物を用いられている。現代では科学技術が発展し人工原料を調製することでファインセラミックスを造る技術が確立されている。(JIS 規格: R1600:2011) ファインセラミックス材料は原料組成によって電磁氣的・機械的・光学的機能を持つが微構造によっても影響を受けやすい。特に、粒子の充填性によって光学的・機械的な特性は影響を受ける。

[1]-[9] 一般に、ファインセラミックスは原料粉体を粉砕・混合・成形・焼結という工程を経て製造される。[10] 成形に用いられる粉体の特質は、目的に応じて多様な手法が開発されている。製品によっては複雑形状を求められるため成形工程も重要である。

製造に用いられる原料粉体は粒径が 10^{-7} - 10^{-5} m の微粒子である。この領域の微粒子は、粒子間に働く van der Waals 力 F_{vdw} が重力 F_g に対して大きいため、空気中の水分や有機物の影響を受けやすく、凝集(付着)しやすい。二つの力と粒子半径: r の関係式は

$$F_{vdw} = \frac{A}{12H} r \quad (1.1)$$

$$F_g = \frac{4}{3} \pi \rho_p g r^3 \quad (1.2)$$

で表される。Aは Hamaker 定数, Hは粒子間表面距離, ρ_p は粒子密度, g は重力

加速度である。Van der Waals 力は粒子径に比例するが、重力は粒子径の 3 乗に比例するため、数十ミクロン以下の粒子では重力が小さくなり、van der Waals 力の影響を受けやすくなる。つまり、セラミックス原料粉体のみでの成形は粒子間の凝集力の影響をうけるため、均一な状態で成形することが困難となる。セラミックス工業界では、微粒子をスラリー化させ固液混相流体とすることで、粒子の流動性および充填性を向上させている。

1-2 セラミックス成形工程における問題点

セラミックスは製造および製品の信頼性が十分高いとは言えず、寸法精度等の点でも改善の余地がある。Figure 1-1 に主な製造工程を示す。

成形工程には、大別して乾式と湿式成形法がある。[11]-[19] 乾式成形法では、金型に粉体を投入し圧力を印加させることで成形体ができる。微細な原料粉体を約 50 - 100 μm の二次粒子に造粒することで、粉体の流動性および充填性が改善されている。造粒方法は噴霧乾燥および転動造粒法などがあるが、顆粒特性はスラリーの調製方法で大きく変わる。[15] 顆粒を扱ったプレス成形法は量産性に優れているが、顆粒間の気孔、中空顆粒の内部気孔、および、バインダー偏析相の熱分解によって、焼結後に粗大欠陥が残るといった研究報告がされている。

[20]-[25]

湿式成形法の一つである鑄込み成形法は、スラリーを型に流し込み分散媒を型に吸収させて原料粉体を着肉させる方法である。[13] 乾式成形に比べ複雑形状の成形が可能である。[11] 湿式成形法では他にも、テープ成形・押出成形など用途に合せた成形法がある。[26]-[30] 鑄込み成形では安定した分散と、多孔質型に吸収させる水分を減らして工程を短時間化するために、粒子の体積分率が 0.3-0.5 の高濃度のスラリーが調製される。

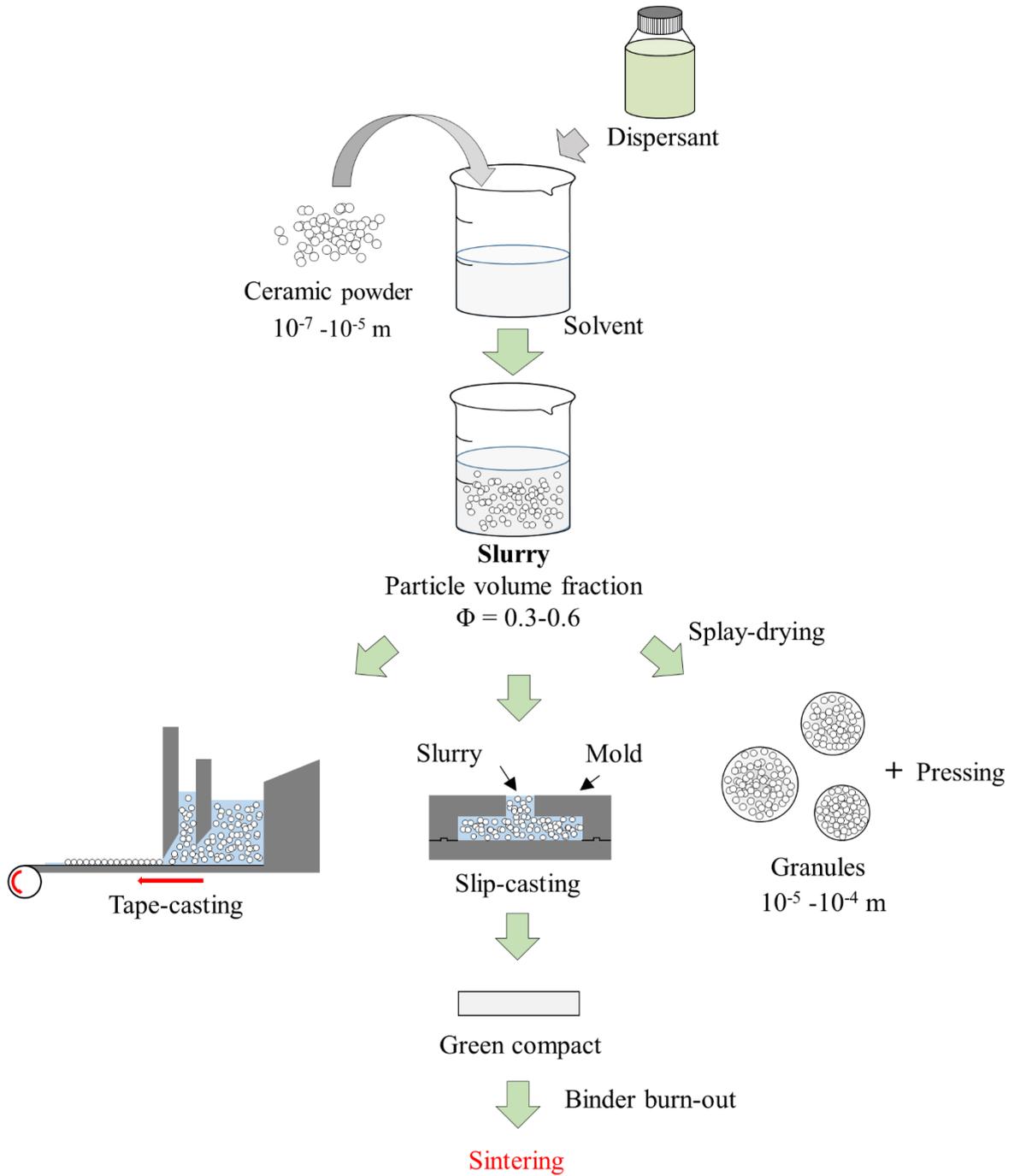


Figure 1-1 Ceramic manufacturing process

テープ成形でも成形シートの乾燥時の収縮と時間を減らすために、スラリー中の粒子の体積分率は通常 0.4 以上の高いスラリーが調製される。押出成形などに用いられるペーストでは、体積分率は 0.5 以上で、0.6 を超えることもある。このような高体積分率のスラリーでは、その分散性が重要となる。これはスラリー内部の粒子群の分散・凝集構造が、スラリーの充填率や成形体の構造に大きな影響を与えるためである。[31,32]

また、スラリー内部には、凝集体や粗大粒子が含まれることがある。これらの構造は均一に焼結しないため、焼結後に粗大欠陥になり、特性を下げってしまう。さらに、粒子の体積分率が高いスラリーの流動性と粒子群のダイナミックな動きによって、成形体中の粗密や配向等の構造が形成される可能性もある。高体積分率のスラリーでは粒子間の距離も近い為、クラスターのような弱い凝集構造を形成したり、異方性形状の粒子であれば配向したりすることも予想される。これは、焼結時の異方的な変形を引き起こす。

この他、スラリーを調製している際には高速攪拌などで分散させたとしても、成形段階では、型への鑄込み時または着肉時には、スラリーが非常に低速で流動するため上記のような疑似的な凝集構造を形成しやすく、成形体に不均一な構造を形成させる可能性もある。このように、セラミックスの成形においては、高体積分率のスラリー内部の粒子群、凝集体、粗大粒子などの構造と、その動的な条件での粒子運動の理解が重要となる。

1-3 スラリーにおける粒子の分散・凝集性に関する研究

スラリーは原料粉体である分散質と水やアルコール等の分散媒から調製される。分散質は物質の組成・粒子形状・粒度分布の要素を持つ。分散媒には分散質の要素をもとに各種溶媒を用いている。分散媒中粒子の分散・凝集または安定性

を制御するために分散剤，可塑剤，滑剤，および，結合剤などを添加する。これらの量は分散質の組成・固体濃度などに応じて調節され，条件の最適化には専門的な技術が必要とされる。工業界では経験的に調節する場合もある。分散媒に存在する粒子の分散・凝集性はコロイド化学から流体力学まで幅広い分野で研究されている。この節ではスラリーに関する古典的理論並びに分散・凝集性に関する研究について述べる。

1-3-1 DLVO 理論による粒子間相互作用

代表的なセラミックスである Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 などの酸化物微粒子は純水中で水和を起こすため粒子表面には OH 基を有する。このとき，分散媒と粒子の界面では電荷を持つ。分散媒の pH が高いアルカリ性になると OH 基から H^+ の引き抜きが起きるため負に帯電する。 pH が低い酸性側では H^+ を取り込み正に帯電する。Figure 1-2 に媒体中粒子界面における電気二重層の模式図および電位変化を示す。

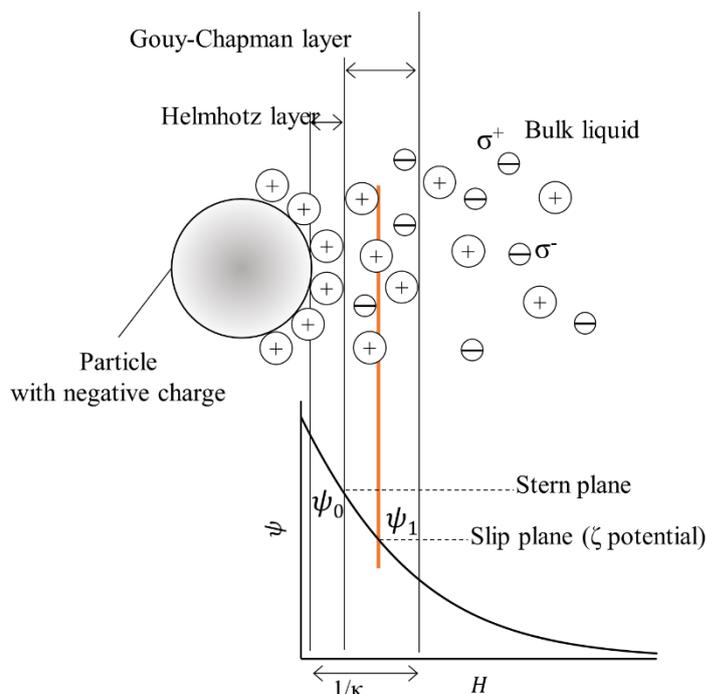


Figure 1-2 Electric double layer model

電気二重層モデルには Helmholtz model, Gouy-Chapman model, Stern model などが知られている。[33, 34] 粒子表面が負に電荷している場合, Fig. 1-2 に示すように正の荷電粒子 σ^+ が粒子表面に集まる。荷電粒子の分布は固定層(Helmholtz layer)と拡散層(Gouy-Chapman layer)の 2 種類に分けられる。Stern model では ψ_0 から ψ_1 の範囲は直線的に変化し固定層と拡散層の境界を Stern 面としている。Stern 面から少し離れたところにすべり面があり, これが ζ 電位となる。粒子表面から ζ 電位までの長さ κ^{-1} は以下の式となる。

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon K_B T}{2 N_A e^2 l} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

ϵ_0 は真空誘電率, ϵ は誘電率, K_B はボルツマン定数, T は絶対温度, N_A はアボガドロ数, e は電気素量である。 l はイオン強度を示しており, モル濃度 c および電荷の価数 z より以下の式で表せる。

$$l = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1.4)$$

ζ 電位の絶対値が高ければ粒子間に働く電気二重層斥力が増加し粒子が分散する。実際にはこれらコロイド分散系における分散・凝集は電気二重層斥力だけでなく Van der Waals 引力も考えなければならない。粒子間に作用する斥力と引力は DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeck) 理論により予測することができる。[35] 粒子間に働く全表面エネルギー V_T の関係式は

$$V_T = V_H + V_D \quad (1.5)$$

となる。 V_H は Van der waals 引力による相互作用エネルギー、 V_D は電気二重層斥力による相互作用エネルギーである。 V_T が正ならば粒子は分散状態であり、負ならば凝集状態となる。粒子間に働く V_H は(1.1)式から斥力を正としたとき(1.6)式で表されている。

$$V_H = -\frac{A_{121}}{12H}r \quad (1.6)$$

A_{121} は液中粒子間の Hamaker 定数であり真空中粒子間の Hamaker 定数 A_{11} および真空中液体間の A_{22} から求められる。 V_D は 粒子半径と電気二重層の長さの関係が $r \gg \kappa^{-1}$ のとき(1.7)式で表せる。

$$V_D = 2\pi r \varepsilon_0 \varepsilon \varphi^2 \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{H}{\kappa^{-1}} \right) \right] \quad (1.7)$$

π は円周率、 φ は表面電位である。全相互作用エネルギー V_T において A_{121} 、 ε_0 、 ε 、 H は定数である。つまり、粒子半径 r 、電気二重層の厚さ κ^{-1} 、表面電位 φ で粒子の分散性が決定される。 κ^{-1} は(1.3)式で与えられるため具体的には分散媒のイオン強度が関係する。Figure 1-3 に(1.5)式を用いた水中における直径 1 μm 球の SiO_2 粒子間の全相互作用の計算例を示す。 Fig. 1-3(a) は表面電位を一定値としてイオン強度を変化させた例である。イオン強度が増加すると V_D 値が低下し、 V_H が支配的となる。[36] Fig. 1-3(b) はイオン強度を一定値として表面電位値を変化させた例である。(1.7)式より分かるが粒子の表面電位が高ければ高いほど V_D 値は増加し斥力が増大する。[37]

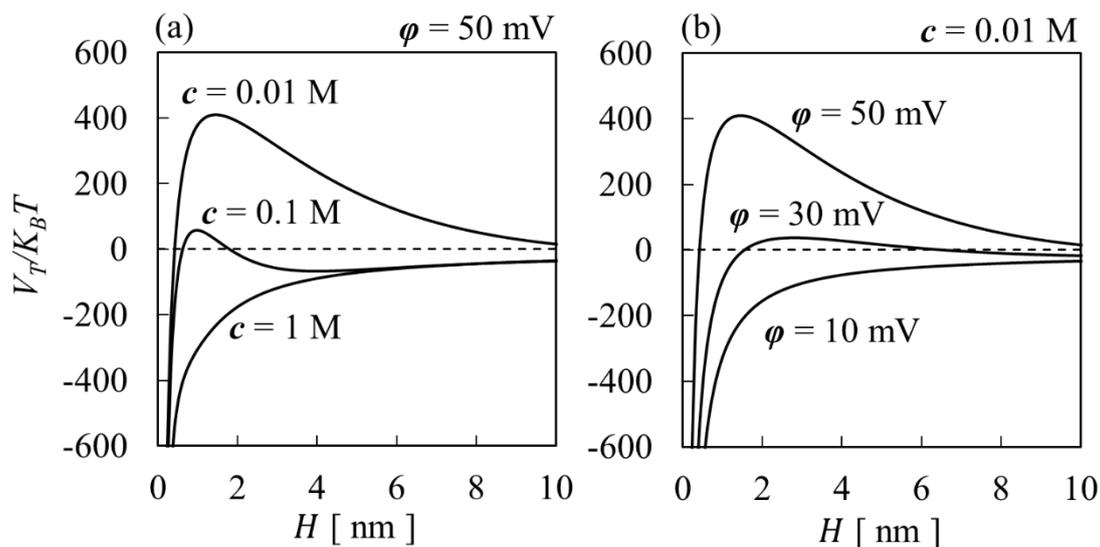


Figure 1-3 Potential energy of silica particles in DLVO theory

- (a) Constant surface potential
- (b) Constant ionic strength

以上の理論は純水中での相互作用力である。実際に調製されるスラリーには、高分子分散剤による表面の修飾が行われる。また、溶媒に非水系溶媒を用いる場合もあり、その場合は、この理論は厳密的には適用できない。DLVO 理論を適用できない相互作用力を非 DLVO 力としている。

1-3-2 非 DLVO 力による粒子表面の高分子吸着と分散安定性

粒子の分散の効果には、表面(または界面)張力、解こう性、安定性が重要となる。[38]-[40] 微粒子を扱うスラリー調製はそれぞれ、固/液、固/気、気/液の界面が存在する。特に、固/液の界面の影響が大きい。酸化物は基本的に親水基を表面にもつため、水中でも分散するが低級アルコールや非極性液体に比べて表面張力が大きいので非水系溶媒を扱うことが多い。[41]-[45] 解こう性および安定性は粒子間の静電反発力または立体反発を高分子界面活性剤によって液中粒子間に働く斥力を増大させることである。

界面活性剤の役割は 2 種類の物質の界面にある物質が集まって界面張力を弱める働きがある。具体的には、疎水基と親水基があり、親水基にはアニオン性、カチオン性、両性、非イオン性をもつ活性剤が存在し、分散媒および分散媒中粒子の表面電位によって選択する。高分子量を用いる粒子径に依存するが一般に、解こう性および安定性は分子量が 10000 前後を用いる場合が多い。このとき、粒子表面に吸着する高分子鎖にはいくつか種類がある。Figure 1-4 (a) に粒子表面に吸着した粒子の種類を示す。(i)は末端基のみの tail 吸着、(ii)は高分子吸着(loop または tail)、(iii)は平坦吸着を表している。[10]スラリー調製に用いる界面活性剤は多くの場合、(ii)の高分子吸着を目的としている。

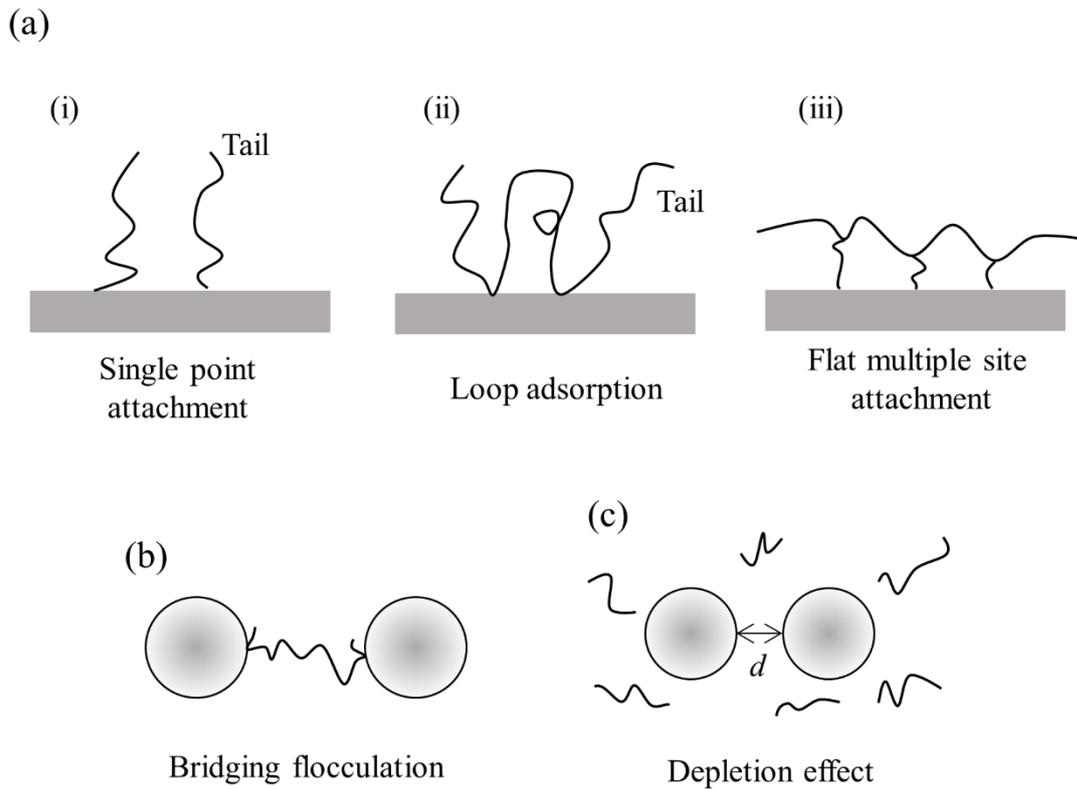


Figure 1-4 Types of polymer adsorption and agglomerations

(a) Adsorption type of polymer
 (b) and (c) Agglomeration/Flocculation type

ただし、表面の高分子量が少ない場合では吸着層が疎になる。そのため Fig. 1-4 (b)に示すような高分子吸着した粒子が接近しとき橋かけ凝集が起こる。さらに、溶液中粒子に非吸着性高分子が存在している場合、粒子間距離 d が高分子鎖よりも短くなると d 間に高分子が存在しにくくなる。このため粒子間に浸透圧が働き枯渇凝集が起きる。

スラリー調製には高分子の選択および濃度の最適性を検討しなければならない。このとき、粒子、分散媒、界面活性剤の親和性も重要視される。親和性はしばしば溶解パラメータ (Solubility Parameter; SP 値) によって評価している。[46]-[49] 混合に要するエネルギー (ΔE) は、成分 1 ならびに成分 2 がそれぞれの純物質として存在する場合の蒸発エネルギーとの差であるため以下の式で表せる。

$$\Delta E = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\}^2 \quad (1.8)$$

$n_i (i = 1, 2)$ はモル数、 $V_i (i = 1, 2)$ はそれぞれの成分のモル分子容積、 ΔE はモル蒸発エネルギー (凝集エネルギー) である。Hildebrand らは正則溶液論において $(\Delta E/V)^{1/2}$ の高溶解力のパラメータが重要として SP 値 (δ) を定義した。成分 1 と成分 2 の SP 値 δ_1 , δ_2 の差の絶対値が 0 に近づけば溶解度が大きくなる。単位は CGS 単位系では $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ で SI 単位では $\text{MPa}^{1/2}$ で表される。一般に、水や低級アルコール類の SP 値は高く混合しやすい。高分子の溶解度パラメータに関しては Kreveren らあるいは Feder による推算方法を用いる場合がある。[50, 51]

これら、溶媒同士における親和性または粒子表面の高分子吸着による分散制御による非 DLVO 力は実験的に表面間力装置 : (SFA) または走査型プローブ顕微鏡 : (SPM) によって直接的に観測されている。[52]-[59]

1-3-3 高濃度スラリーの流動性

スラリーなどの固液混相流体中の粒子の分散・凝集性の評価として最も扱われているのがレオメータなどによる粘度測定である。スラリーにせん断応力を印加させスラリーまたは内部粒子群の流動性を評価する。[60]-[66] Figure 1-5 に牽引流れ(クエット流れ)の模式図を示す。

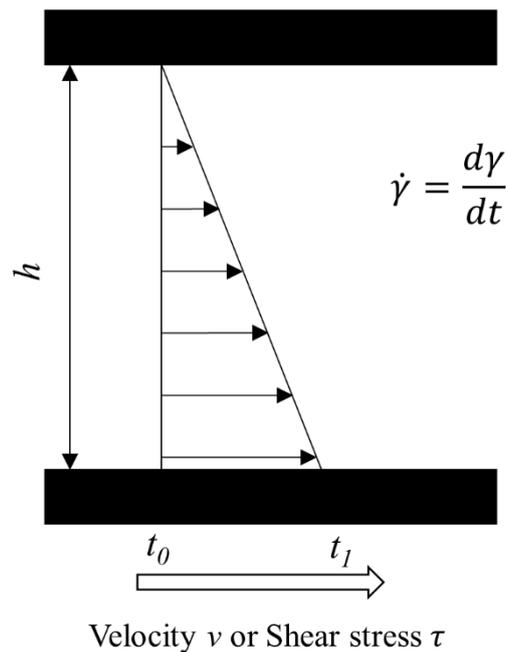


Figure 1-5 Schematic illustration of couette flow (unidirectional shearing flow)

時刻 t_0 から一定せん断応力 τ を加えたときせん断歪 γ は時刻 t に比例して増大する。このとき、せん断応力 τ を増大させることによりせん断歪勾配も増大する。つまり、 t_0 - t_1 におけるせん断歪速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 τ の関係は以下のようなになる。

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.9)$$

ここで、 η は粘性係数または粘度である。粘度は流動体の抵抗の大きさを表している。粘度が一定値を示す流体をニュートン（Newtonian）流体という。この場合、せん断応力とせん断速度の関係は比例関係にある。また、粘度 η がせん断速度によって変化する流体を非ニュートン（Non-Newtonian）流体という。Figure 1-6 に代表的な流動曲線を示す。

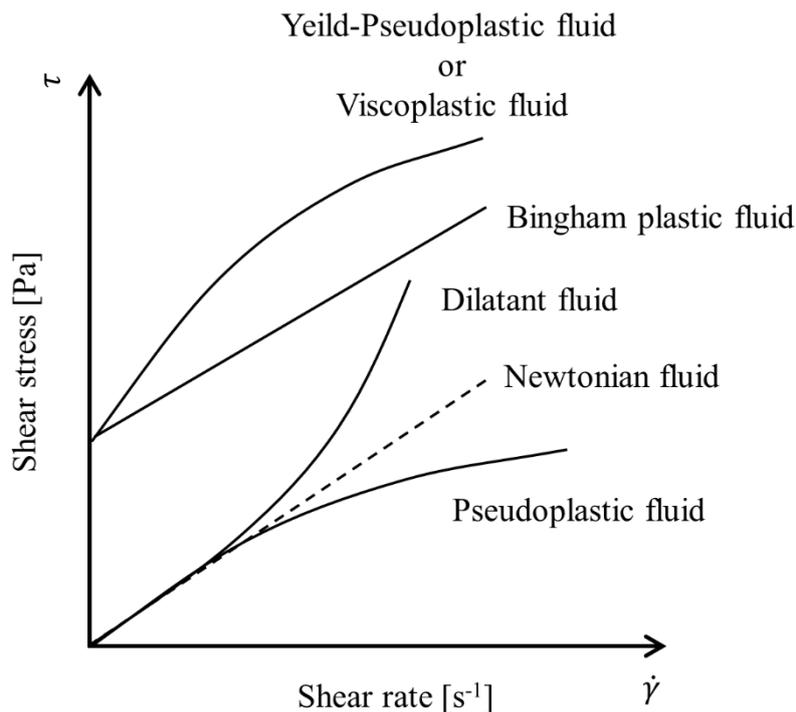


Figure 1-6 Types of flow behavior

非ニュートン流体は、一般的にべき乗則より(1.10)式で表される。

$$\tau = \eta \dot{\gamma}^n \quad (1.10)$$

ここで、 n は粘性指数である。 n の値が、 $0 < n < 1$ ならば凝塑性流体 (pseudoplastic fluids)となる。このときの挙動を Shear-thinning 挙動と呼ぶ。

$1 < n$ ならばダイラタント流体(Shear-thickening 挙動)となる。さらに、降伏値を持つような Non-Newtonian 流体などは、(1.11)式で表されている。

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}^n \quad (1.11)$$

τ_0 は降伏値で(1.11)式は Herschel-Buckley's model と呼ばれる。ここで、 n の値が、 $n=0$ のとき Bingham 流体と呼ぶ。 $0 < n < 1$ の場合、降伏値を持つ凝塑性流体(yield-pseudoplastic fluid)または粘塑性流体(Viscoplastic fluid)と呼ばれている。スラリーなどの固液混相流体、エマルジョン、血液などは微小な降伏値が存在していることが多い。[67]-[69] この場合も Shear-thinning 挙動となるが(1.10)式と(1.11)式は意味が異なる。本研究での Shear-thinning 挙動は(1.11)式の場合における挙動とする。スラリーの流動性は粒子形状、粒度分布、固体濃度、分散媒、分散剤の組合せで様々な挙動を示す。スラリーが非 Newtonian 流体となるのは、スラリー内部粒子の構造が変化することにより発現し、これらは模式的に表されている。Shear-thinning 挙動は内部粒子構造がせん断応力の印加と共に 3 次元網目構造が崩壊していくために生じる現象である。[70]-[72]ダイラタンシーにおける高せん断速度でのせん断応力増加は、内部粒子の体積膨張などが考えられている。また、スラリーの多くはチキソトロピーやレオペクシーなどの時間に依存したレオロジー的性質を示すことが知られている。[73] Figure 1-7 にチキソトロピーおよびレオペクシー挙動の模式図を示す。測定方法は定常せん断実験、周期的せん断実験、振動的せん断実験があるが本研究では、定常せん断実験を行った。チキソトロピーとは、せん断応力により構造が破壊され、静置させると回復する挙動である。レオペクシーはせん断速度によりその構造回復が促進される挙動であるとされている。

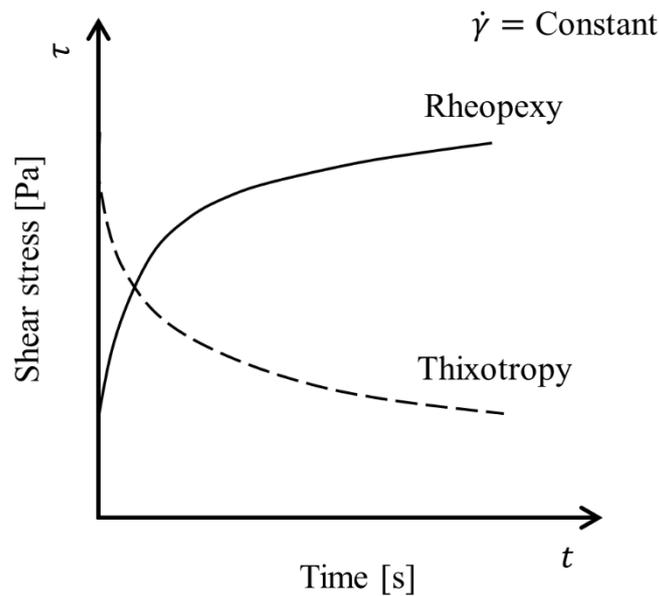


Figure 1-7 Time-dependent fluid behavior under constant shear rate

1-3-4 重力場におけるスラリー中の微粒子の運動

流動性はスラリーにせん断応力を印加させたときせん断速度依存性を評価する。一方で重力場を利用した粒子の沈降評価がある。[74]-[81] まず，希薄系での微粒子の沈降や運動について述べる。

体積分率 Φ が 0.01 以下の粒子間相互作用が働かない非常に希薄な系において，Stokes による沈降の理論が知られている。Figure 1-8 に重力場で沈降する球粒子に作用する力の模式図を示す。沈降粒子は重力方向に加速するが分散媒中では抗力 F_D が作用しているため一定速度となる。この速度を終端速度と呼ぶ。このときの運動方程式は(1.12)式となる。

$$F_g = F_D + F_b \quad (1.12)$$

ここで F_g は 粒子に働く重力で(1.2)式で表せる。

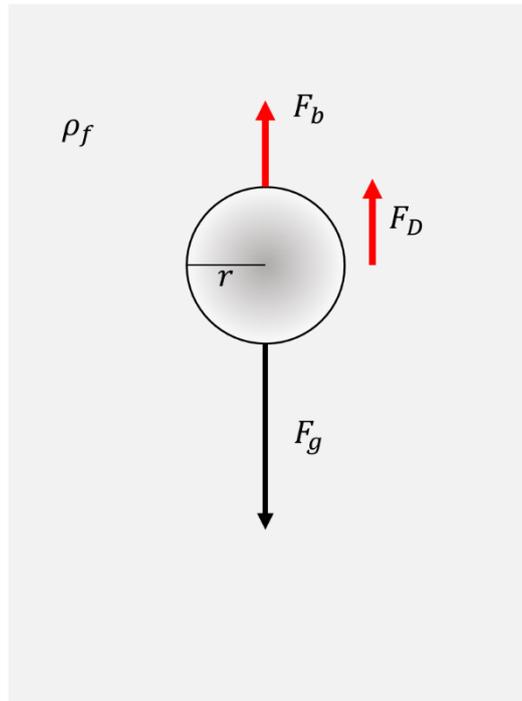


Figure 1-8 Force acting on the settling particles

F_D, F_b はそれぞれ粘性抵抗力，浮力で，次式で表せる。

$$F_D = \frac{1}{2} \pi r^2 C_D \rho_f v^2 \quad (1.13)$$

$$F_b = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_f g \quad (1.14)$$

F_D は粒子の投影面積あたりの力である。 C_D は抵抗係数， r は粒子半径， ρ_f は流体密度である。ここで(1.13)式の C_D は粒子レイノルズ数(Re)の関数で表される。Reは慣性力と粘性力の比で求められ，粒子の直径を d とすると次式となる。

$$\text{Re} = \frac{vd\rho_f}{\eta} \quad (1.15)$$

このとき、粒子の慣性力が著しく小さく、 $\text{Re} < 1$ の場合、 $C_d = 24/\text{Re}$ となる。この式を(1.13)式に代入すると、終端速度 v は、(1.16)式となる。

$$v = \frac{2}{9} \frac{g(\rho_p - \rho_f)r^2}{\eta} \quad (1.16)$$

この式は Stokes 式と呼ばれ、終端速度は粒子径の 2 乗に比例する。[82] 以上は、最初に述べた通り、体積分率 Φ が 0.01 以下の希薄系において成立する。

レイノルズ数 Re が低い場合、分散媒中の微粒子は溶媒の影響を受けて、ランダムに運動する。ある温度における液中の微粒子の拡散係数 D_0 は Stokes-Einstein の式

$$D_0 = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad (1.17)$$

で示される。ここで、 K_B はボルツマン定数である。また、このときの移動変位 σ と時間 t 秒との間に放物線則がなりたち、 t 秒後の粒子の移動変位 $\sigma(t)$ は次式で表される。

$$\sigma(t) = \sqrt{2D_0 t} \quad (1.18)$$

Figure 1-9 に 25 °C における水中のシリカ球粒子の粒子径が及ぼす沈降速度(1.16)式および粒子の移動変位(1.18)式の関係を示す。

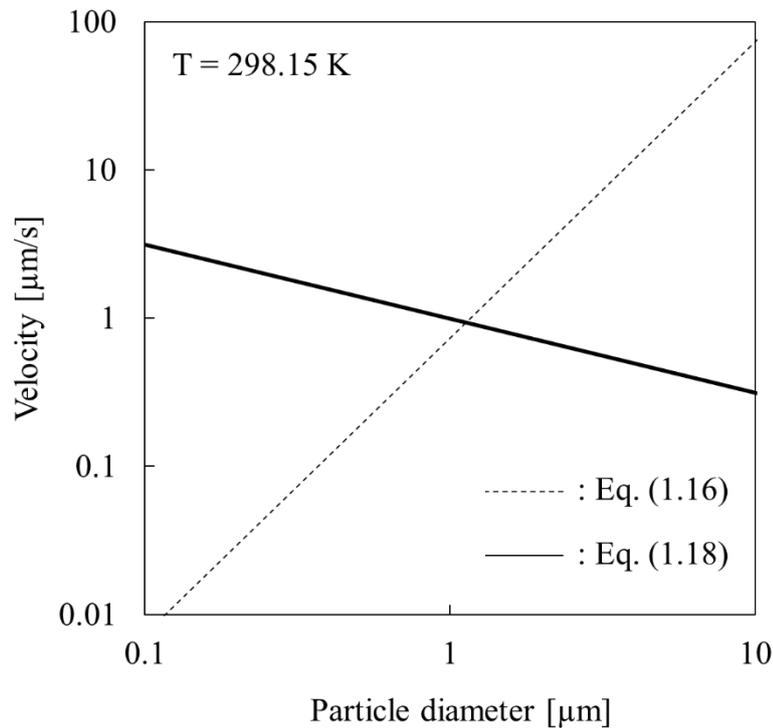


Figure 1-9 Relationship between the sedimentation rate and Particle fluctuation due to Brownian motion

水中においてシリカ球粒子は粒子径が約 1 μm を境界にブラウン運動による粒子の拡散の影響を受け始める。例えば、粒子径 100 nm 付近の粒子は重力場ではこの系において沈降速度よりも拡散の影響の方が大きいため沈降しにくい。(1.16)式および(1.18)式は粒径に依存するが流体粘度によっても影響される。水よりも粘度の高い分散媒を用いると Fig. 1-9 のクロスポイントは右にシフトする。また、移動粒子と拡散係数の関係は無次元数である Péclet 数(Pe)で表される。Pe は以下の粒子移動における移流と拡散の比で表される。[83]

$$Pe = \frac{rV_s}{D_0} = \frac{\left(\frac{4\pi}{3}\right)\Delta\rho gr^4}{K_B T} \quad (1.19)$$

Pe \ll 1ならばブラウン運動による拡散の影響が大きく, 1 \ll Peならば重力による沈降の影響を受けやすくなる。Figure 1-10 に 25 °C における水中のシリカ粒子の粒径と Pe の関係を示す。Pe は Fig. 1-9 のクロスポイントの粒径を境界に粒子径の 4 乗に比例する値である。

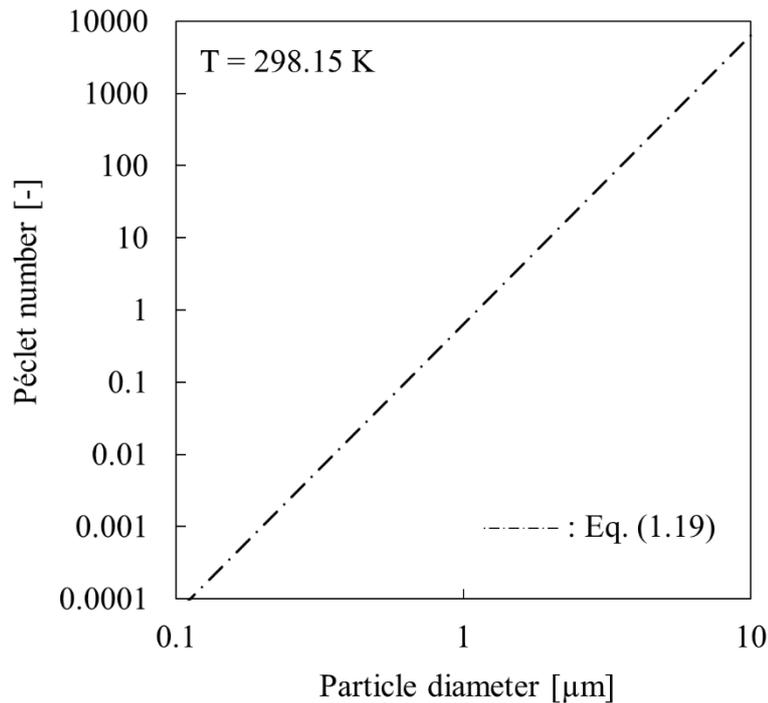


Figure 1-10 Relationship between silica particles in water and Péclet number

実際の高濃度系スラリーでは、粒子の体積分率が 0.3 を超える。このとき、粒子間距離が近づくため、粒子間の相互作用が強くなり、干渉沈降を引き起こすと考えられている。これまで多くの研究者が実験結果を解析して経験式を導出している。[84]-[97] その中でもよく用いられる式としては粒子の体積分率 Φ を用いた Richadson and Zaki による経験式が提案されている。[98]

$$\frac{V_m}{V} = (1 - \Phi)^n \quad (1.20)$$

V_m は実験値で求めた沈降速度， V は Stokes 式で求められる希薄系での沈降速度である。 n は定数であり，レイノルズ数 Re によって適用される数値が異なる。(1.20)式より，体積分率が増加すると V_m は減少する。高濃度系における沈降挙動の減少は粒子の沈降に対する流体力学的相互作用によるものと考えられるが直接観察は報告例が少ない。

1-3-5 高濃度分散系スラリーの直接観察における研究

高濃度分散系であるスラリーは，不連続的に粒子がキャピラリー内に充填している。このスラリーに応力を加えて歪を起こすことで充填されている粒子は運動を開始し，位置を変える。三次元的に動く粒子，構造変化，クラスター化などが考えられる。通常，高濃度系スラリーの内部粒子は溶媒との屈折率差で直接観察することができない。内部粒子の状態を直接観察する方法が望まれている。これまでのセラミックス分野での研究では希薄系スラリー中の粒子の網目構造を複製技術によって評価されている。[99,100] 一方，コロイド科学の分野でも高濃度系の粒子の分散性・流動性の観察は関心が高い。J. Lewis らは蛍光球および粒子と屈折率の近い溶媒を用いて分散・凝集性または管内の高濃度懸濁液中の粒子の流れを直接観察している。[101, 102] また，流体力学の分野でも高濃度系は関心が高い。高橋らは液晶相溶液や界面活性剤水溶液の内部構造と流動性特性を流動複屈折測定(レオ・オプティック測定法)を用いて評価している。[103, 104]

ファインセラミックス材料としてよく用いられるアルミナ(Al_2O_3)やシリカ(SiO_2)などは，本来，無色の透光性物質である。光学材料として用いられること

もある。これらの原料粉体や成形体の状態は、不透明(白色)に観察される。これは、周囲の空気と屈折率との屈折率差があるため、粉体表面で光が散乱するためである。粉体と等しい屈折率の溶媒を含浸させることで粉体表面の光散乱が起こらなくなるため、透明体として光学的に内部を観察することが可能となる。この原料粉体と溶媒の屈折率を合せる技術を浸液透光法と呼ばれ、セラミックス成形体の内部構造を直接観察する極めて重要な技術として用いられている。
[105]-[107]

Figure 1-11 にセラミックス粉体における浸液透光法の原理を示す。無色の粉体の周囲に、その粉体と同様の屈折率を持つ溶媒が存在すると、粉体表面での光の散乱が起こらなくなる。つまり、原料粉体と屈折率の等しい溶媒に、その粉体を混ぜることで透明なスラリーを作製することができる。溶媒に蛍光剤を溶解して蛍光顕微鏡を用いて観察すると、蛍光剤の存在する溶媒部分は明るく、存在しない粒子や気泡は黒く観察される。これによってスラリーに分散した粒子の識別が可能である。

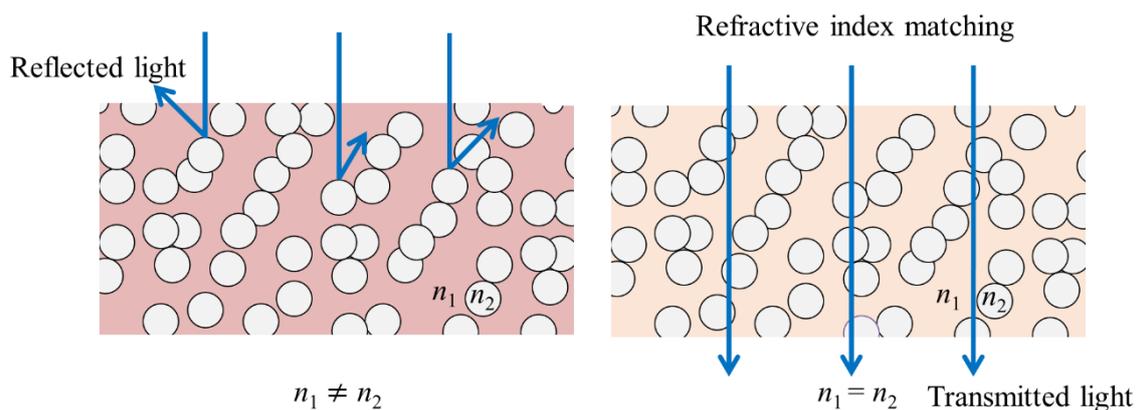


Figure 1-11 Technology for internal observation of slurry

n_1 : Refractive index of solvent
 n_2 : Refractive index of particle

1-4 研究目的

本研究の目的は、ファインセラミックスの成形における基礎研究として、高濃度スラリーの内部の粒子状態とその運動挙動を明らかにすることを目的とした。具体的には、単分散系、多分散系、粗大粒子の添加の効果、および、分散・凝集による高濃度スラリーの流動性について、その実際の内部の構造とその時間変化の観察によって明らかにする。観察結果は、高濃度スラリー中の推測される粒子の挙動にの検証となるだけでなく、多分散粒子や、粗大粒子、凝集体の挙動など、新たな知見も得られると期待される。

上記目的を達成するために、まず、モデル粉体としてシリカ粉体を用いて、蛍光透明スラリーを調製する。共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡を用いて、そのスラリーの内部構造を観察する。高濃度スラリーの **Shear thinning** 挙動、鋳込み成形時やテープ成形時の低せん断速度下での粒子運動を想定して、顕微鏡下で、せん断力を印加した時のスラリー内部の時間経過に伴う粒子運動を直接観察する。その際、大きな粒子を添加した系や粒度分布を変化させた系についても観察を行う。また、スラリーの分散・凝集性を制御した系においても、低せん断速度領域の粒子運動の直接観察を行う。これらの粒子の状態の時間変化を明らかにして、現状のレオロジー特性での理解と関連づけを行う。

さらに、高濃度スラリーの沈降挙動ならびに堆積過程を想定して、顕微鏡を用いてその沈降する粒子運動や堆積層の形成過程を直接観察する。最初に希薄系での観察を行い、従来の沈降理論と対応させる。次に、高濃度スラリーにおいて沈降および堆積過程の観察を行い、新たな知見を得ることとした。さらに、分散・凝集系を制御した高濃度スラリーを用いて、沈降充填時の欠陥生成過程を検討した。

1-5 論文構成

Figure 1-12 に本論文のフローチャートを示す。本論文は全 6 章で構成される。

第 1 章では主なセラミックス製造とその問題点および微粒子の分散・凝集性に関する研究と評価方法ならびに研究目的を述べた。

第 2 章では高濃度スラリーの内部粒子を観察可能とするため蛍光透明スラリーを調製し共焦点レーザー蛍光顕微鏡で直接観察をした。レオロジー測定の結果とスラリー内部構造の関連性を観察するために一定せん断速度を印加できる治具を用いて粒子の運動を直接観察した。

第 3 章では第 2 章の多分散系スラリーの複雑な挙動に注目し粒度分布の異なる粉体を混合させ粗大粒子の影響および複雑な粒子の運動を観察した。

第 4 章では第 2 章の発展系で粒子の分散・凝集を制御させその場観察を行った。粒子の分散・凝集制御には高分子を用いた。その評価には CLSFM 画像による配位数測定およびコロイドプローブによる液中表面間測定を行った。

第 5 章ではスラリーの沈降評価に注目し重力場における高濃度スラリー中の粒子の沈降挙動および堆積過程の直接観察を試みた。第 6 章で結論とした。

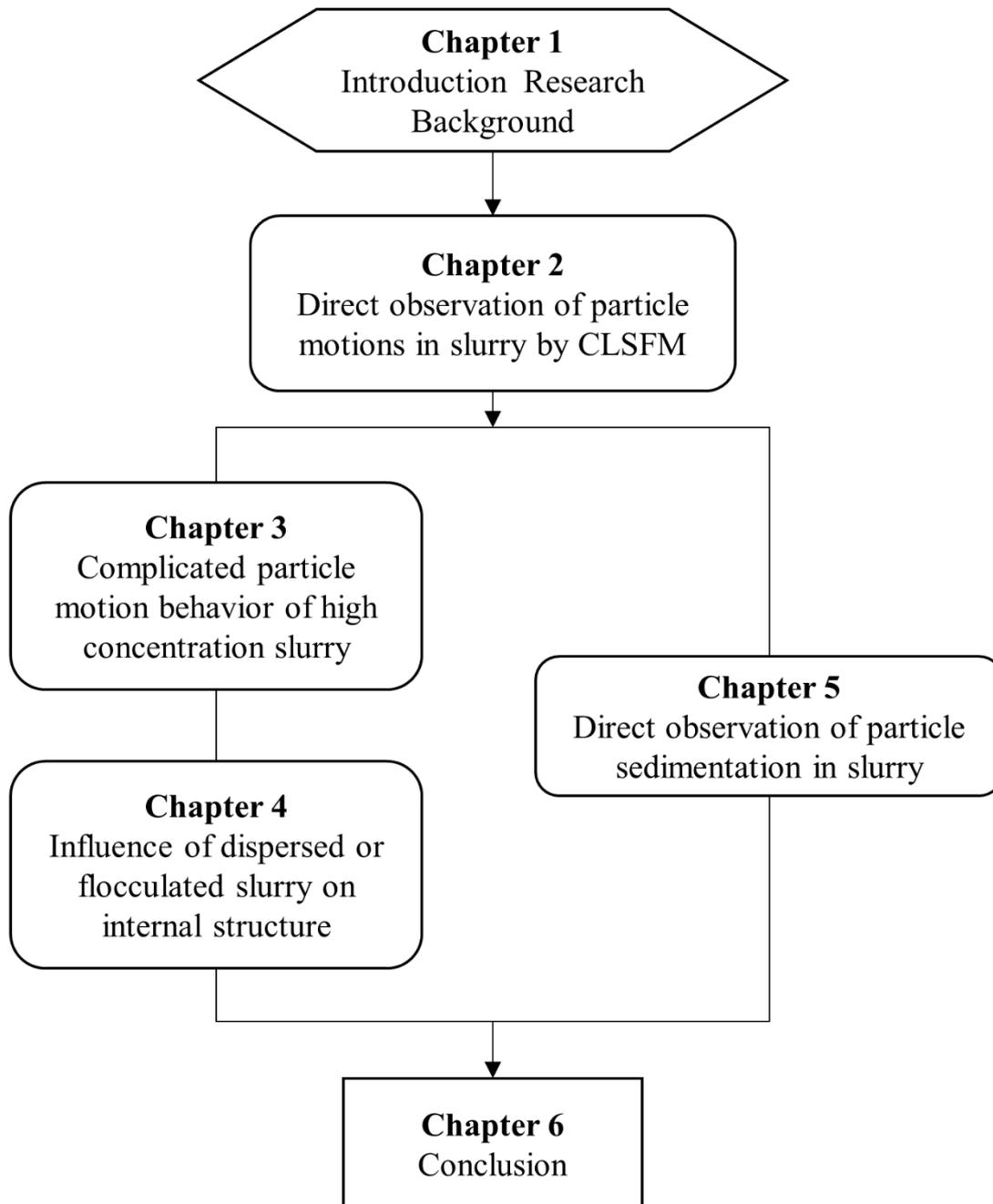


Figure 1-12 Flowchart of paper configuration

参考文献

- [1] W. H. Rhodes, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, 64 (1981) 19-22
- [2] P. F. Becher, "Document Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 255-169
- [3] A. Krell, P. Blank, "Grain Size Dependence of Hardness in Dense Submicrometer Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1118-1120
- [4] M. Yasuoka, K. Hirao, M. E. Brito, S. Kanzaki, "High-Strength and High-Fracture-Toughness Ceramics in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1853-1856
- [5] R. Apetz, M. P. B van Bruggen, "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 480-486
- [6] A. Krell, P. Blank, H. Ma, T. Hutzler, M. P. B. van Bruggen, R. Apetz, "Transparent Sintered Corundum with High Hardness and Strength," *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 12-18
- [7] S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, "Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 2077-2083
- [8] S. Tanaka, C. China-Pin, Z. Kato, K. Uematsu, "Effect of internal binder on microstructure in compacts made from granules," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 873-877
- [9] S. Tanaka, S. Goi, Z. Kato, "Influence of granule characteristics on fabrication of translucent alumina ceramics with high strength and reliability," *J. Ceram. Soc. Japan* 124 (2016) 426-431
- [10] M. N. Rahaman, (2003) "Ceramic Processing and Sintering," Second edition, CRC

Press

- [11] R. Gillissen, J. P. Erauw, A. Smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique," *Materials Design*, 21 (2000) 251-257
- [12] S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira, "Cordierite-based glass-ceramics processed by slip casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 185-193
- [13] Y. Hotta, T. Tsugoshi, T. Nagaoka, M. Yasuoka, K. Nakamura, K. Watari, "Effect of oligosaccharide alcohol addition to alumina slurry and translucent alumina produced by slip casting," *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 755-760
- [14] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, A. Miliadis, "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 363-373
- [15] S. J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 617-624
- [16] T. Fukasawa, M. Ando, T. Ohji, S. Kanzaki, "Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 230-232
- [17] S. W. Sofie and F. Dogan, "Freeze Casting of Aqueous Alumina Slurries with Glycerol" *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1459-1464
- [18] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet, "Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003) 263-271
- [19] G. Bertrand, P. Roy, C. Filiatre, C. Coddet, "Spray-dried ceramic powders: A quantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules," *Chem. Eng. Sci.*, 60 (2005) 95-102

- [20] D. C. C. Lam, "Effects of binder and compaction pressure on strength and fracture origins in bodies pressed from granules" *J. Ceram. Soc. Japan* 102 (1994) 1010-1015
- [21] H. Takahashi, N. Shinohara, K. Uematsu, T. Junichiro, "Influence of granule character and compaction on the mechanical properties of sintered silicon nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 843-848
- [22] S. Baklouti, T. Chartier, J. F. Baumard, "Mechanical properties of dry-pressed ceramic green products: The effect of the binder," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1992-1996
- [23] N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, K. Uematsu, "Morphological changes in process-related large pores of granular compacted and sintered alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1633-1640
- [24] S. Nakamura, S. Tanaka, R. Furushima, K. Sato, K. Uematsu, "Estimation of weibull modulus from coarser defect distribution in dry-pressed alumina ceramics," *J. Ceram. Soc. Japan* 117 (2009) 742-747
- [25] T. Hondo, Z. Kato, K. Yasuda, F. Watari, S. Tanaka, "Coarse pore evolution in dry-pressed alumina ceramics during sintering," *Adv. Powder. Technol.*, 27 (2016) 1006-1012
- [26] J. A. Lewis, K. A. Blackman, A. L. Ogden, J. A. Payne, L. F. Francis, "Rheological property and stress development during drying of tape-cast ceramic layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996) 3225-3234
- [27] T. Chartier, T. Rouxel, "Tape-cast Alumina-zirconia Laminates: Processing and Mechanical Properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (1997) 299-308
- [28] Z. Yuping, J. Dongliang, P. Greil, "Tape casting of aqueous Al₂O₃ slurries," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 17 (2000) 1691-1697
- [29] C. Van Hoy, A. Barda, M. Griffith, J. W. Halloran, "Microfabrication of ceramics by

co-extrusion,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 152-158

[30] I. Grida, J. R. G. Evans, “Extrusion freeforming of ceramics through fine nozzles,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003) 629-635

[31] Y. Hotta, H. Yilmaz, T. Shirai, K. Ohota, K. Sato, and K. Watari, “State of the Dispersant and Particle Surface During Wet-Jet Milling for Preparation of a Stable Slurry,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1095-1101.

[32] C. Tallon, M. Limacher, and G. V. Franks, “Effect of Particle Size on the Shaping of Ceramics by Slip Casting,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2819-2826

[33] P. Somasundaran, D. W. Fuerstenau, “Mechanisms of alkyl sulfonate adsorption at the alumina-water interface,” *J. Phys. chem.*, 70 (1966) 90-96

[34] R. J. Hunter, H. J. L Wright, “The dependence of electrokinetic potential on concentration of electrolyte,” *J. Colloid interface sci.*, 37 (1971) 564-580

[35] R. M Pasheley, “Hydration forces between mica surfaces in aqueous electrolyte solutions,” *J. Colloid interface sci.*, 80 (1981) 153-162

[36] A. Zita, M. Hemansson, “Effects of ionic strength on bacterial adhesion and stability of flocs in a wastewater activated sludge system,” *Appl. Environ. Microbiol.*, 60 (1994) 3041-3048

[37] J. D.G. Durán, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, F. González-Caballero, “Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions,” *J. Colloid interface sci.*, 229 (2000) 107-117

[38] N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel, “Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions,” *Powder. Tech.*, 160 (2005) 121-126

[39] G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, N. J. Wagner, “Electrosteric stabilization of colloidal dispersions,” *Langmuir*, 18 (2002) 6381-6390

- [40] B. Vincent, P. F. Luckham, F. A Waite, "The effect of free polymer on the stability of sterically stabilized dispersions," *J. Colloid interface sci.*, 73 (1980) 508-521
- [41] A. K. Van Helden, J. W. Jansen, A. Vrij, "Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents," *J. Colloid interface sci.*, 81 (1981) 354-368
- [42] A. P. Philipse, A. Vrij, "Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres," *J. Colloid interface sci.*, 128 (1989) 121-136
- [43] S. R. Raghavan, H. J. Walls, S. A. Khan, "Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding," *Langmuir*, 16 (2000) 7920-7930
- [44] N. Suppakam, H. Ishida, J. D. Cawley, "Roles of poly(propylene glycol) during solvent-based lamination of ceramic green tapes," *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 289-294
- [45] J. C. Liu, J. H. Jean, C. C. Li, "Dispersion of nano-sized γ -alumina powder in non-polar solvents," *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 882-887
- [46] R. Scott, R. Hildebrand, "The Solubility of Nonelectrolytes," *New York, Reinhold Publishing Corp.*, (1950) 374
- [47] Hansen, C. M., "The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities I," *J. Paint Technol.*, 505 (1967) 104-117
- [48] H. Yamamoto, "SP ti kiso-oyou to keisan houhou," *Johokikou* (2005) (in Japanese)
- [49] P. Somasundaran, S. Krishnakumar, S. C. Mehta, "A new model to describe the sorption of surfactants on solids in non-aqueous media," *J. Colloid Interface Sci.*, 292 (2005) 373-380
- [50] B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, "Stability of

Dispersions of Colloidal Alumina Particles in Aqueous Suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, 291(2005) 181-186

[51] J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, and H. Mori, “The Effects of the Concentration of a Polymer Dispersant on Apparent Viscosity and Sedimentation Behavior of Dense Slurries,” *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 3021-3026

[52] J. N. Israelachvili, G. E. Adams, “Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 74 (1978) 975-1001

[53] J. N. Israelachvili, R. M. Pashley, “Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions,” *J. Colloid interface sci.*, 98 (1984) 500-514

[54] T. H. Anderson, Y. Min, K. L. Weirich, H. Zeng, D. Fygenon, J. N. Israelachvili, “Formation of supported bilayers on silica substrates,” *Langmuir*, 25 (2009) 6997-7005

[55] W. A. Dueker, T. J. Senden, R. M. Pashley, “Measurement of forces in liquids using a force microscope,” *Langmuir*, 8 (1992) 1831-1836

[56] J. Nalaskowski, J. Drelich, J. Hupka, J. D. Mille, “Adhesion between Hydrocarbon Particles and Silica Surfaces with Different Degrees of Hydration As Determined by the AFM Colloidal Probe Technique,” *Langmuir*, 19 (2003) 5311-5317

[57] Y. Gan, G. V. Franks, “Charging Behavior of the Gibbsite Basal (001) Surface in NaCl Solution Investigated by AFM Colloidal Probe Technique,” *Langmuir*, 22 (2006) 6087-6092

[58] M. Iijam, M. Yoshimura, T. Tsuchiya, M. Tsukada, H. Ichikawa, Y. Fukumori, H. Kamiya, “Direct Measurement of Interactions between Stimulation-Responsive Drug Delivery Vehicles and Artificial Mucin Layers by Colloid Probe Atomic Force

Microscopy,” *Langmur*, 24 (2008) 3987-3992

[59] F. J. M. Ruiz-Cabello, G. Trefalt, Z. Csendes, P. Sinha, T. Oncsik, I. Szilagyi, P. Maroni, M. Borkovec, “Predicting Aggregation Rates of Colloidal Particles from Direct Force Measurements,” *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013) 11853-11862

[60] W. A. Ducker, E. P. Luther, D. R. Clarke, and F. E. Lange, “Effect of Zwitterionic Surfactants on Interparticle Forces, Rheology, and Particle Packing of Silicon Nitride Slurries,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 575-583

[61] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, A. K. Sum, C. A. Koh, and E. D. Sloan, “Viscosity and Yield Stresses of Ice Slurries Formed in Water-in-Oil Emulsions,” *J. Non-Newton. Fluid*, 166 (2011) 859-866

[62] J. Chun, T. Oh, M. Luna, and M. Schweiger, “Effect of Particle Size Distribution on Slurry Rheology: Nuclear Waste Simulant Slurries,” *Colloid. Surf. A Physicochem. Asp.*, 384 (2011) 304-310

[63] E. Ewais, A. A. Zaman, and W. Sigmund, “Temperature Induced Forming of Zirconia from Aqueous Slurries: Mechanism and Rheology,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 2805-2812

[64] B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, “Stability of Dispersions of Colloidal Alumina Particles in Aqueous Suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, 291(2005) 181-186

[65] J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, and H. Mori, “The Effects of the Concentration of a Polymer Dispersant on Apparent Viscosity and Sedimentation Behavior of Dense Slurries,” *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 3021-3026

[66] B. A. Horri, D. Dong, C. Selomulya, and H. Wang, “Rheological Behavior of NiO/YSZ Slurries for Drying-Free Casting,” *Powder Tech.*, 223 (2012) 116-22

- [67] P. Coussol, S. Proust, C. Ancey, "Rheological interpretation of deposits of yield stress fluids," *J. non-Newton. fluid mech.*, 66 (1996) 55-70
- [68] T. G. Mason, J. Bibette, D. A. Weitz, "Yielding and flow of monodisperse emulsions," *J. Colloid Interface Sci.*, 179 (1996) 439-448
- [69] C. Picart, J. M. Piau, H. Galliard, P. Carpentier, "Human blood shear yield stress and its hematocrit dependence," *J. Rheology*, 42 (1998) 1-12
- [70] G. V. Frank, Z. Zhou, N. J. Juin, and D. V. Boger, "Effect of Interparticle Forces on Shear Thickening of Oxide Suspensions," *J. Rheology*, 44 (2000) 459-79
- [71] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters F.R.S, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam, (1989)
- [72] R. J. Hunter, "Colloids and Fine Particles"; pp. 117-52 in *Introduction to Particle Technology*, 2nd Edition, Edited by M. Rhodes. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, (2008)
- [73] R. P. Chhabra and J. F. Richardson, *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology*, 2nd ed. Elsevier, (2008), ch1, 1-55
- [74] J. A. Yanez, T. Shikata, F. F. Lange, and D. S. Pearson, "Shear Modulus and Yield Stress Measurements of Attractive Alumina Particle Networks in Aqueous Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2917-2924
- [75] G. Tari, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, and O. Lyckfeldt, "Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina," *J. Eur. Ceram Soc.*, 18 (1998) 249-253
- [76] E. P. Luther, J. A. Yanez, G. V. Franks, D. S. Pearson, "Effect of Ammonium Citrate on the Rheology and Particle Packing of Alumina Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1495-1500
- [77] P. F. Luckham and M. A. Ukeje, "Effect of Particle Size Distribution on the Rheology

- of Dispersed Systems,” *J. Colloid Interface Sci.*, 220 (1999) 347-356
- [78] J. Persello, A. Magnin, J. Chang, J. M. Piau, and B. Cabane, “Flow of colloidal aqueous silica dispersions,” *J. Rheology.*, 38 (1994) 1845-1870
- [79] B. V. Velamakanni and F. F. Lange, “Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration” *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 166-172
- [80] M. Naito, Y. Fukuda, N. Yoshikawa, H. Kamiya, and J. Tsubaki, “Optimization of suspension characteristics for shaping processes,” *J. Eur Ceram. Soc.* 17 (1997) 251-257
- [81] R. A. Williams, C. G. Xie, F. J. Dickin, S. J. R. Simons, and M. S. Beck, “Multi-phase flow measurements in powder processing,” *Powder Tech.*, 66 (1991) 203-224
- [82] G. G. Stokes, *Cambridge Philosophical Soc.* 9 (1851) 8
- [83] P. N. Segre, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin, “Long-Range Correlations in Sedimentation,” *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 2574-2575
- [84] C. S. Robinson, “Some Factors Influencing Sedimentation”, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) 869-871
- [85] H. H Steinour, “Rate of sedimentaion”, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944) 618-624
- [86] G. J. Kynch, “A theory of sedimentation”, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 166-176
- [87] J. F. Richardson, W. N. Zaki, “The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow”, *Chem. Eng. Sci.*, 3 (1954) 65-73
- [88] G. K. Batchelor, “Sedimentation in a dilute dispersion of spheres”, *J. Fluid Mech.*, 52 (1972) 245-268
- [89] G. K. Batchelor, “Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. Part 1. General theory,” *J. Fluid Mech.*, 119 (1982) 379-408
- [90] G. K. Batchelor, and C. S. Wen, “Sedimentation in a dilute polydisperse system of

- interacting spheres. Part 2. Numerical results,” *J. Fluid Mech.*, 124 (1982) 495-528
- [91] J.-Z. Xue, E. Herbolzheimer, M. A. Rutgers, W. B. Russel, P. M. Chaikin, “Diffusion, Dispersion, and Settling of Hard Spheres”, *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 1715-1718
- [92] H. Nicolai, E. Guazzelli, “Effect of the vessel size on the hydrodynamic diffusion of sedimenting spheres”, *Phys. Fluids.*, 7 (1995) 3-5
- [93] É. Guazzelli, J. Hinch, “Fluctuations and Instability in Sedimentation”, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 43 (2011) 97-116
- [94] L. Hernando, A. Omari, D. Reungoat., “Experimental study of sedimentation of concentrated mono-disperse suspensions: Determination of sedimentation modes”, *Powder Tech.*, 258 (2014) 265-271
- [95] W. Xu, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, “Particle Structure and Stability of Colloidal Dispersions as Probed by the Kossel Diffraction Technique”, *J. Colloid Interface Sci.*, 191 (1997) 471-481
- [96] W. Xu, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, “The Effect of Many-Body Interactions on the Sedimentation of Monodisperse Particle Dispersions”, *J. Colloid Interface Sci.*, 197 (1998) 160-169
- [97] J. S. Vesaratchanon, A. Nikolov, D. T. Wasan, “Sedimentation of concentrated monodisperse colloidal suspensions: Role of collective particle interaction forces”, *J. Colloid Interface Sci.*, 322 (2008) 180-189
- [98] J. F. Richardson, W. N. Zaki, “The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow”, *Chem. Eng. Sci.*, 3 (1954) 65-73
- [99] M. Takahashi, M. Oya, and M. Fuji, “Transparent Observation of Particle Dispersion in Alumina Slurry Using *In Situ* Solidification,” *Adv. Powder Technol.*, 15 (2004) 97-107
- [100] C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, “Characterization of Heterocoagulation by

- Direct Observation Technique,” *Adv. Mater. Res.*, 11-12, (2006) 681-684
- [101] J. C. Conrad and J. A. Lewis, “Structure of Colloidal Gels During Microchannel Flow,” *Langmuir*, 24(2008) 7628-34
- [102] S. K. Rhodes, R. H. Lambeth, J. Gonzales, J. S. Moore, and J. A. Lewis, “Cationic Comb Polymer Superdispersants for Colloidal Silica Suspensions,” *Langmuir*, 25 (2009) 6787-92
- [103] T. Takahashi, Y. Tachii, and M. Shirakashi, “Structure Change of liquid Crystalline Solution of Hydroxypropylcellulose in Transient Shear Observed by Rheo-Optic Techniques” *Journal of the Society of Rheology*, Japan, 35(2007) 99-106 (in Japanese)
- [104] M. Ito, Y. Yoshitake, and T. Takahashi, “Temporal Shear Oscillation in Steady Shear Flow of CTAB/NaSal Wormlike Micellar Solutions,” *Journal of the Society of Rheology*, Japan, 43(2015) 39-45 (in Japanese)
- [105] K. Uematsu, J. Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, and K. Saito, “Direct Observation of Internal Structure in Spray-Dried Alumina Granules,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2555-2557
- [106] K. Uematsu, J. Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida, and K. Saito, “Direct Observation Method for Internal Structure of Ceramic Green Body,” *J. Ceram. Soc. Japan.*, 98 (1990) 515-516
- [107] K. Uematsu, “Immersion Microscopy for Detailed Characterization of Defects in Ceramic Powders and Green Bodies,” *Powder Tech.*, 88 (1996) 291-298

第 2 章

蛍光透明高濃度スラリーの調製と内部粒子の構造観察

2-1. 緒言

セラミックス成形は粒子を分散させた状態で高濃度スラリーを調製しなければならぬ。スラリー中の粒子群の構造が成形体の充填構造に影響を与えるからである。[1]-[5] スラリーなどのコロイド分散系の特性評価は第 1 章で述べたが粒子間相互作用、レオロジー、沈降試験などで特徴付けられている。[6]-[17] 特に、レオロジー特性はスラリーの流動性を迅速かつ簡易的に測定できるため好んで測定されている。粒子の体積分率が低い場合、分散系スラリーは Newtonian 挙動を示す。凝集系スラリーは Shear-thinning 挙動を示す。低いせん断速度では粒子群の構造が支配しており、せん断速度を増加させていくと構造が崩れ流動が支配的になりせん断応力が低下する。[18]-[20] 一方で、体積分率が高い場合でも Shear-thinning 挙動が起きる。いくつかの研究報告によれば低せん断領域では拡散現象によるブラウン運動が支配していると考えられている。[18] 高濃度系スラリーの内部粒子は分散質と分散媒の屈折率差で直接観察することができないため内部粒子の状態を直接観察する方法が望まれている。これまでの実験的研究によれば粒子の網目構造は走査型電子顕微鏡を用いたレプリカ技術によって評価されている。[21,22] 植松らは粉末成形体中の粒子の充填構造を「侵液透光法」によって観察する手法を提案している。[23]-[25] 材料と同じ屈折率をもつ分散媒を粉末成形体内に含侵させ成形体内部を直接観察する方法である。この方法は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CLSFM)を使用することで成形体内部に偏析したバインダーが光散乱によって暗く観察される。[26]-[28]

このように、分散質と分散媒の屈折率を一致させる技術はスラリー内部の直接観察に有効であり、コロイド化学の分野で研究されてきた。[29]-[33]

低せん断速度領域の高濃度スラリー中の粒子運動は成形体に大きな影響を及ぼす。本章における研究の目的は、浸液透光法の技術を高濃度スラリーで適応させ内部の粒子群の運動を解明することである。このとき、単分散系および多分散系の粒子を用いた。さらに、低せん断速度領域における粒子の動きに焦点を当てた。このとき、時間経過による一定せん断速度下でのせん断応力の依存性と直接観察による粒子群の動きを検討した。低せん断速度領域における粒子運動を直接観察することでレオロジー特性との対応を検討した。

2-2 実験方法

この節では原料粉体の特性評価、蛍光透明スラリーの調製と特性評価、共焦点レーザー走査型顕微鏡(CLSFM)による内部観察の方法について述べる。

2-2-1 原料粉体

原料粉体には粒度分布の異なる 2 種類の粉体を用いた。一つは、粒度分布の狭い球状非晶質シリカ粒子(KE-P250, 日本触媒(株), 純度 >99.8%, 平均粒径 $2.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$)を用いた。もう一方は、粒度分布の広い球状非晶質シリカ粒子(SO-C6, アドマテックス(株), 純度 >99.9%, 平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$)を用いた。粒度分布の狭い粒子はプラスチックフィルム等の充填材料に扱われており、有機化合物との互換性を向上させるため、粒子表面に界面活性剤が被覆されている。非晶質シリカはセラミックスの中でも屈折率が 1.459 と比較的到低い値を持つ。また、アルミナ等の結晶性粉体と異なり屈折率異方性が存在しないことから十分な透明化が期待できる。粉体評価は SEM 観察, X 線粒度分布測定および熱重量・示差熱測

定 (TG-DTA) を用いて界面活性剤の含有率を測定した。

2-2-2 蛍光透明スラリーの調製

分散媒にはグリセリン(ナカライテスク, 純度 $\geq 99.0\%$)を使用した。グリセリンは反応性が低く入手が簡易であり, 屈折率が 1.473 とシリカガラスに近い。グリセリンに水を添加することで容易に屈折率を合わせることができる。本研究では粒度分布の狭い粉体では 77wt%グリセリン水溶液, 粒度分布の広い粉体では 90wt%グリセリン水溶液を使用した。分散媒には CLSFM 観察のために蛍光色素(ローダミン 6G; 東京化成)を水溶液に少量添加した。グリセリン水溶液にローダミンを数粒加えて約 1 時間スターラーで攪拌し溶解させた。その後, 乳鉢内でグリセリン水溶液と原料粉体を混合させた。このとき, スラリー中の粒子の体積分率は 0.1-0.4 とした。スラリーは自転・公転ミキサー(あわとり練太郎, THINKY, ARE-310)を用いて脱泡処理を行った。脱泡は 1500 rpm で 30 秒間行った。

2-2-3 ζ 電位測定

グリセリン水溶液中の粒子の ζ 電位は電位測定装置(日本ルフト(株)顕微鏡電気泳動装置 Model502)を用いた。Figure 2-1 に電気泳動装置の概略図を示す。粒子が帯電していれば電場中で粒子は泳動される。泳動速度 v_E はすべり面の帯電 (ζ 電位)によって決まる。電極間距離 D_E と電圧 E_V から電場 E が求められる。ここで, 泳動速度 v_E と E で割った値を泳動度 v で表す。セル中での粒子の移動速度を測定した。 ζ 電位は (2.1) の式で表せる。

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (2.1)$$

ここで、 ζ は ζ 電位、 η は分散媒粘度、 ε_0 は真空誘電率、 v は泳動度、 ε は分散媒の比誘電率である。測定に使用したスラリー中の粒子の体積分率は 0.01 とした。このスラリーにおける見かけの pH は pH メーター(堀場製作所 (株), F-71)を用いて測定した。

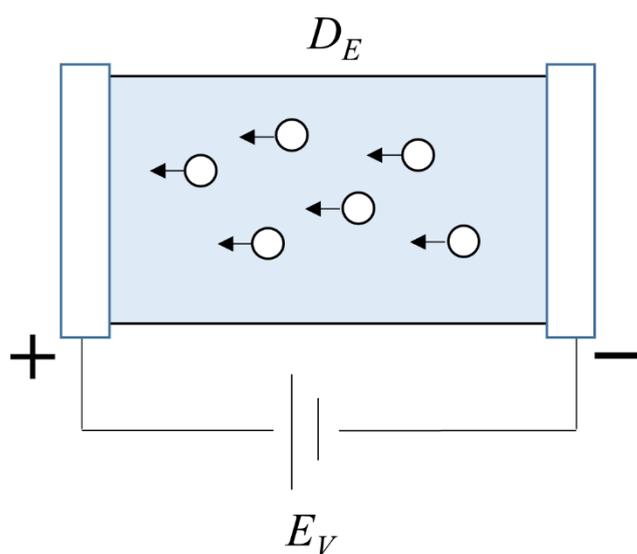


Figure 2-1 Schematic diagram of the electrophoretic method

2-2-4 レオロジー測定

スラリーのレオロジー評価にはコーンプレート型レオメータ (AntonPaar, Physica MCR301)を用いて行った。温度 25 °Cを保持した。粘度測定はせん断速度 10^{-3} s^{-1} から 100 s^{-1} の範囲で行った。粒度分布の狭い粉体では、スラリー調製で用いたローダミン含有の影響を検討するため、ローダミンが含まれていないスラリーも調製し測定した。また、一定せん断速度 0.01 s^{-1} のせん断応力-時間依存性を測定した。粒子の体積分率は 0.3, 0.4 で測定した。一方、粒度分布の広い粉体では体積分率:0.3-0.6 とした。

2-2-5 CLSFM による内部粒子直接観察

調製した透明スラリーの内部構造は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (CLSFM (Fluoview FV1000-D, BX-61, OLYMPUS))を用いて観察した。Figure 2-2 に CLSFM 装置の概略図を示す。

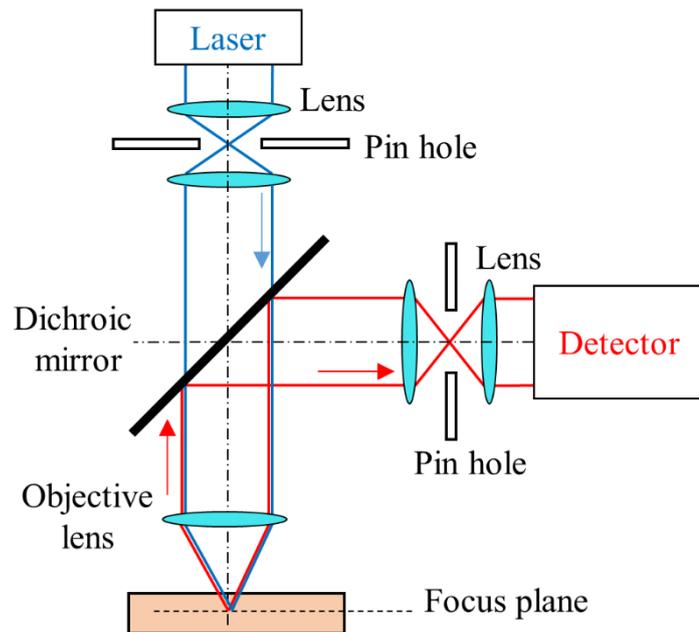


Figure 2-2 Schematic illustration of the confocal laser scanning fluorescence microscopy

レーザー走査型顕微鏡の特徴は、Ar⁺レーザーを対物レンズで観察スポットを絞る。蛍光試料から発せられる蛍光とレーザー反射光を遮光版によって分離することで蛍光のみの情報を光検出器に送られる。光信号から電気信号に変換されコンピュータ上に出力される。また、共焦点光学系の顕微鏡では焦点位置と像位置にピンホールを設置することで焦点位置以外の光を除外する。この効果によって試料の断面像を得ることができる。このときの焦点面の範囲は約 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ である。分散媒に蛍光液とすることで溶媒は明るく粒子は黒く観察される。

本研究では粒度分布の狭いスラリーにおける内部粒子群の均質性評価に動径

分布関数 $g(r)$ を利用した。Figure 2-3 に動径分布関数の測定方法を示す。半径 h および h_i 間にある粒子数を n とする。

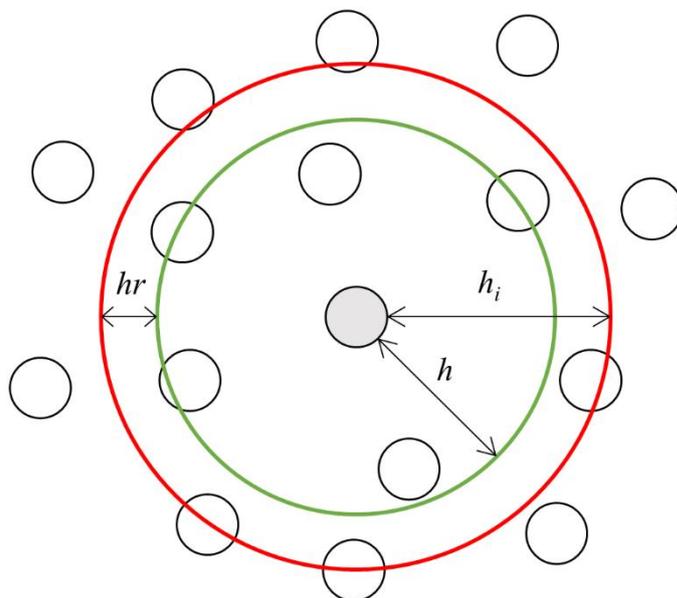


Figure 2-3 Measurement method of radial distribution

n の平均密度を ρ_n とすると(2.2)式が得られる。

$$g(r) = \frac{n}{\pi(h_i^2 - h^2)\rho_n} \quad (2.2)$$

h と h_i 間の距離 h_r は粒子の直径以下であることが必然であり，ここでは， h_r は0.5 μm とした。

2-2-6 CLSFM 観察用治具

Figure 2-4 に CLSFM 観察で使用した治具および観察視野領域の概略図を示す。観察治具は 2 枚のスライドガラスにスラリーを挟みテフロン樹脂製の枠の間に入れた構造となっている。二枚のスライドガラス間は約 80 μm とした。

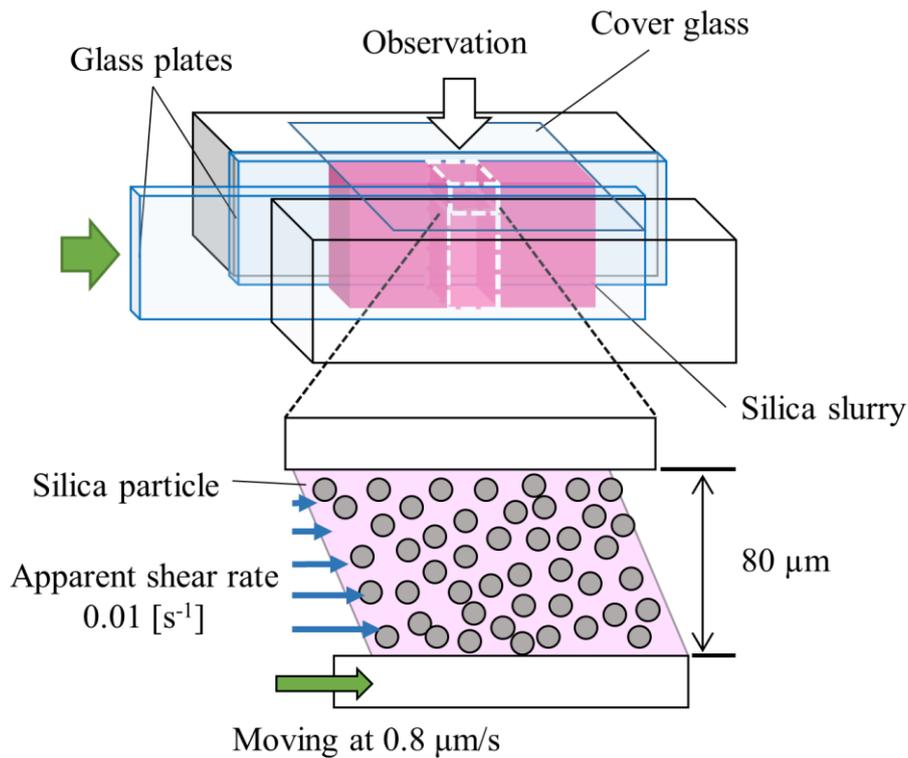


Figure 2-4 Schematic illustration of shear test system

一方のスライドガラスを STAGE CONTROLLER (SHOT-204MS, SGSP 15-10, SIGMA KOKI)を用いてスラリーにせん断応力を印加させた。このとき、スライドガラスの速度は $0.8 \mu\text{m/s}$ で、壁面間のせん断速度は 0.01 s^{-1} とすることで一定せん断速度におけるレオロジー測定と同じ条件下とした。観察深さはプレパラート表面(スラリー側)から $70 \mu\text{m}$ とした。

観察面が表面付近であると粒子が移動している場合、壁の効果が発生する。
 [34]このときの壁面による抵抗係数 β は以下の式で表す。

$$\beta = 1 - \left(\frac{9}{32}\right)\left(\frac{d}{L}\right) \quad (2.3)$$

L は粒子と壁の距離、 d は粒子直径である。

Figure 2-5 に抵抗係数 β と壁面からの粒子の距離との関係を示す。壁から $70\ \mu\text{m}$ 内部における β は誤差 1%まで抑えられる。

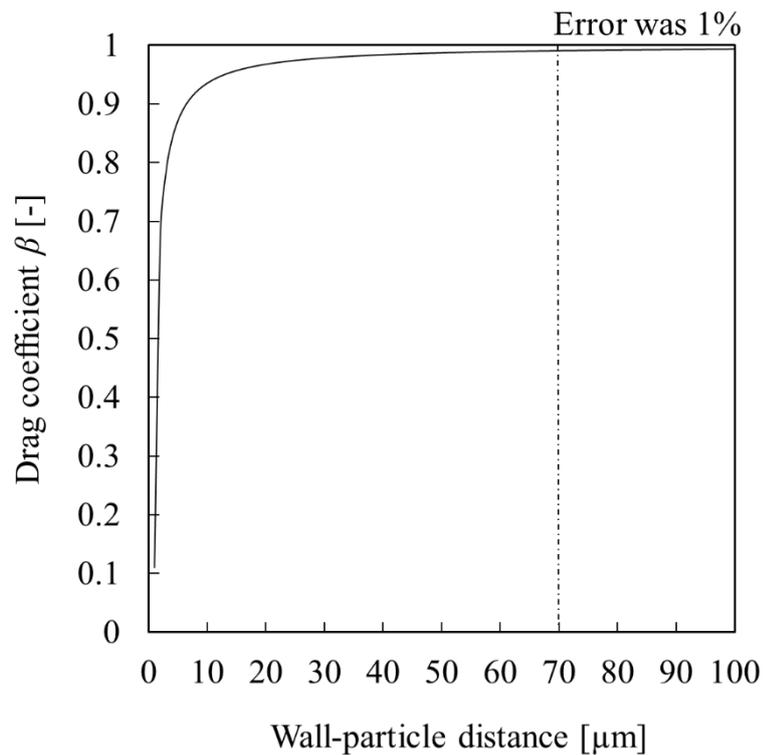


Figure 2-5 Drag coefficient vs wall-particle distance

CLSFM による一枚のスキャン時間は 0.89 秒とした。画像は連続 500 枚スキャンし、合計時間は約 400 秒とした。得られた複数の写真は、TIF または BMP 形式画像のファイルを結合し、動画形式のファイルへ変換できるソフト Windows Movie Maker Video (Microsoft) を用い変換し、視覚的に動画で内部粒子運動の様子を得られるようにした。画像採取はせん断開始直後に測定を始めた。

2-3 結果と考察

2-3-1 原料粉体およびスラリーの特性評価

Figure 2-6 に粒度分布の狭いシリカ粒子の SEM 像を示す。2.5 μm 球の粒子であることが確認できる。Figure 2-7 に粒度分布の広いシリカ粒子の SEM 像を示す。Fig.2-6 の粉体に比べ多分散粉体であることがわかる。

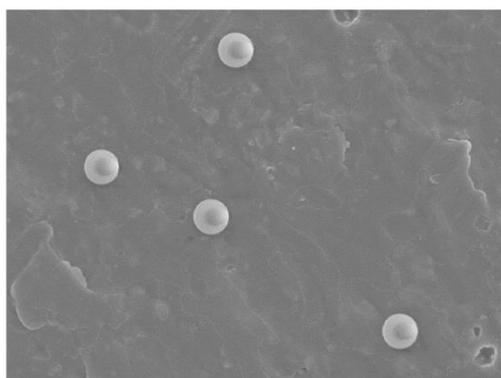


Figure 2-6 SEM micrograph of SiO_2 particles size with narrow size distribution

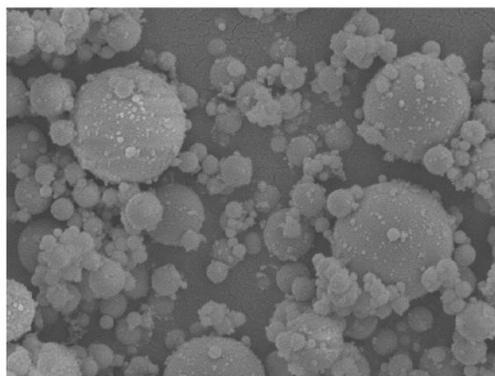


Figure 2-7 SEM micrograph of SiO_2 particles with wide size distribution

Figure 2-8 に粒度分布の狭い粉体の TG-DTA の結果を示す。試料加熱により 300° C での重量減少および発熱ピークがあることから界面活性剤等が燃焼していることがわかる。Figure 2-9 に粒度分布の広い粉体の TG-DTA の結果を示す。Fig. 2-8 のような発熱ピークは見られなかった。

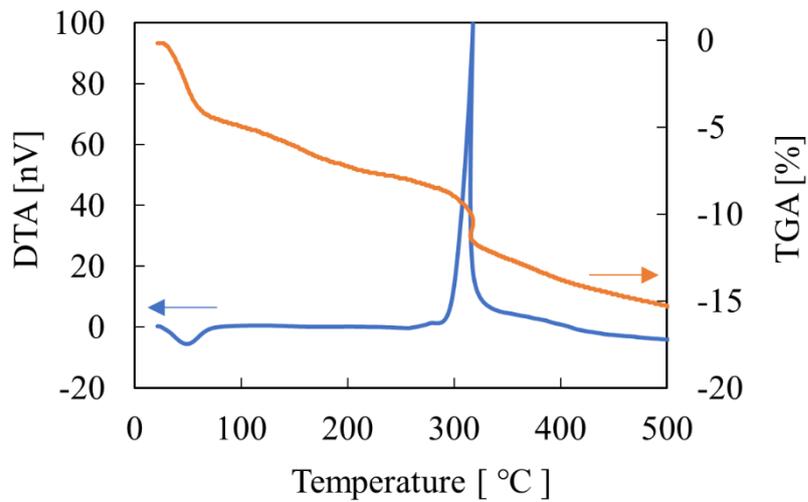


Figure 2-8 TG-DTA curves for the SiO₂ (narrow particles distribution)

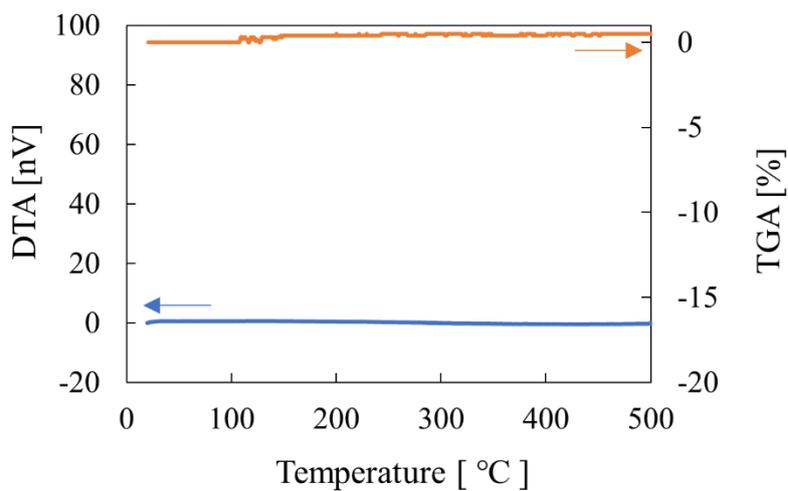


Figure 2-9 TG-DTA curves for the SiO₂ (wide particles distribution)

Figure 2-10 に両粉体の粒度分布の積算分布と頻度分布の測定結果を示す。粒度分布の広い粉体では $5\ \mu\text{m}$ 程度の粒子も多く含まれているのが確認できる。以後、粒度分布の狭い粉体を(a)、粒度分布の広い粉体を(b)とする。

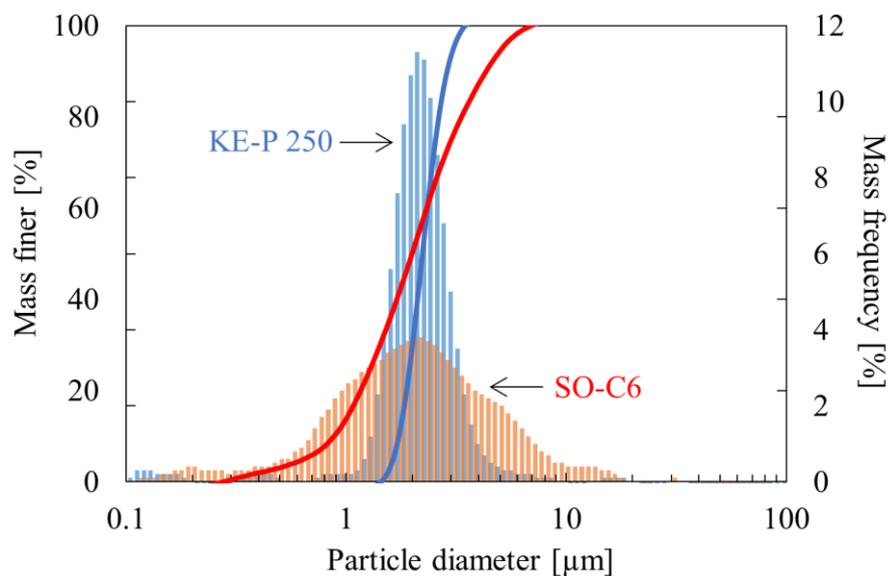


Figure 2-10 Particle size distribution

Figure 2-11 に(a)の粉体で調製したスラリー粘度結果を示す。体積分率 Φ は 0.1-0.4 の結果である。実線はローダミンが含有しないスラリーの粘度結果である。プロットで表しているのはローダミンを含むスラリーの粘度結果である。実線とプロットの実験結果がほぼ一致していることからローダミン添加による影響はないと考えられる。体積分率が 0.3 および 0.4 のスラリーでは低せん断領域で粘度が増加する Shear-thinning 挙動を示した。内部粒子群の構造は低せん断領域では若干の構造ができていると推測される。

Figure 2-12 に(b)の粉体を用いたスラリーの結果を示す。体積分率 0.3 および 0.4 の粘度は(a)のスラリーの粘度結果に比べ粘度増加はあまり見られなかった。体積分率 0.5 から粘度増加が見られた。Figure 2-13 に(a)および(b)の相対粘度と粒子の体積分率の関係を示す。

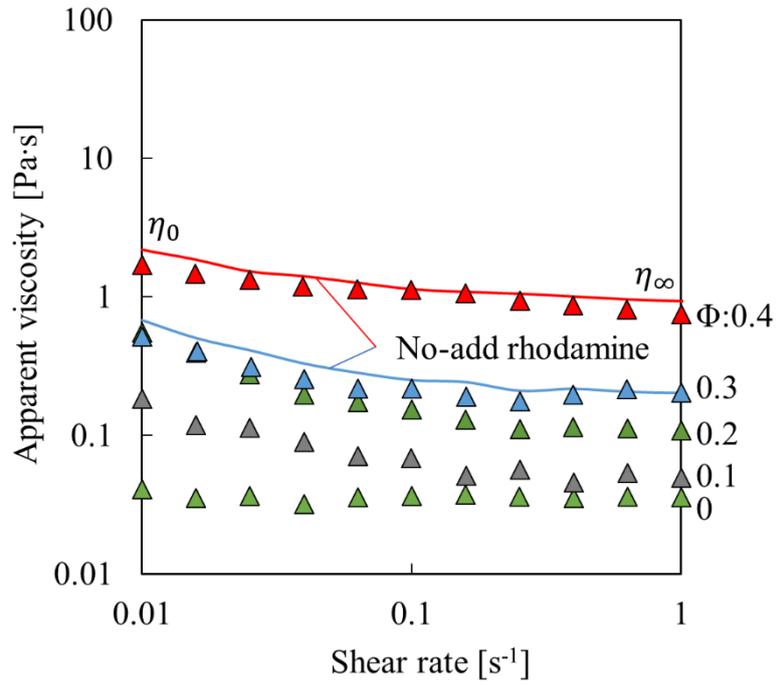


Figure 2-11 Apparent viscosity - shear rate curves for slurries with narrow particle size distribution

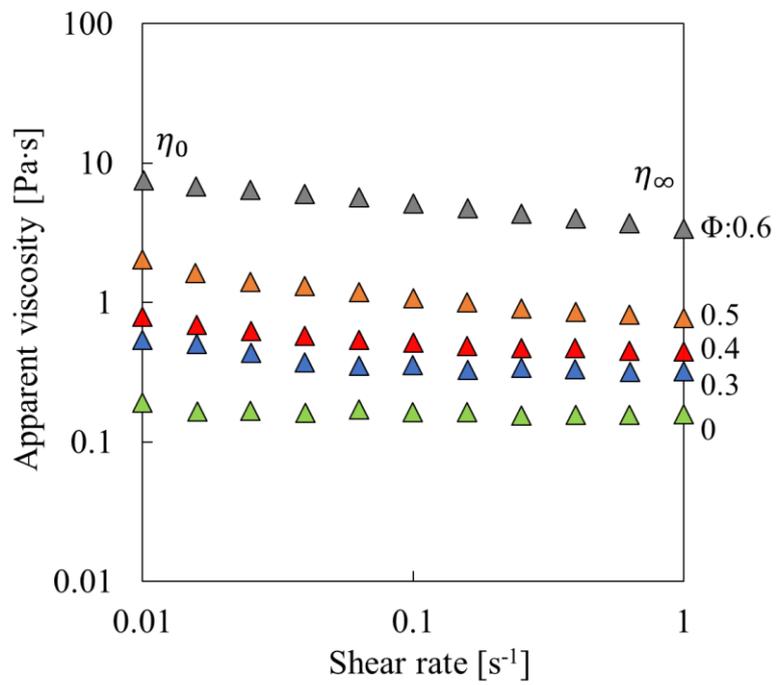


Figure 2-12 Apparent viscosity - shear rate curves for slurries with wide particle size distribution

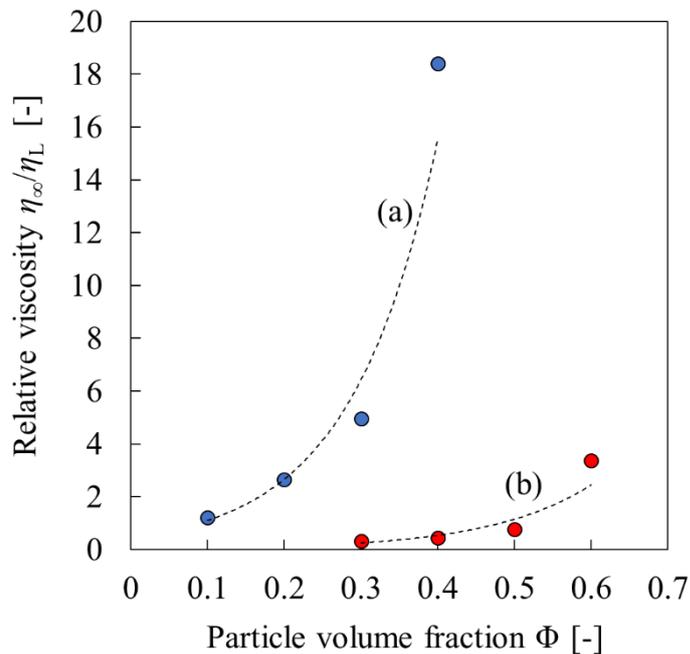


Figure 2-13 Relative viscosity of slurry vs particle volume fraction in slurry

- (a) Narrow particles size distribution
- (b) Wide particles size distribution

粒度分布の狭い系では、粒子の体積分率が 0.4 のとき粘度が急激に増加し、一方、広い粒度分布の系では、体積分率 0.6 でも粘度増加は緩やかであった。これは、粒子の最大充填率が影響していると考えられる。球形粒子の最大充填率は約 0.74 に対して粒度分布の広い球形粒子の充填率はそれ以上となる。(厳密には扱う粒径によって粒子間距離が異なる) つまり、同等の体積分率のスラリーを調製しても用いる粉体の粒度分布・粒径によってスラリー粘度は変わる。

体積分率 0.01 での ζ 電位測定の結果は -3.5mV でほぼ 0 に近い測定結果となった。見かけの pH は 7.5 だった。分散媒がグリセリン系であることが影響していると考えられる。

2-3-2 CLSFM による構造観察

Figure 2-14 に(a)の粉体で調製したスラリーの CLSFM 画像を示す。観察面はプレパレート表面から 20 μm 内部の結果である。

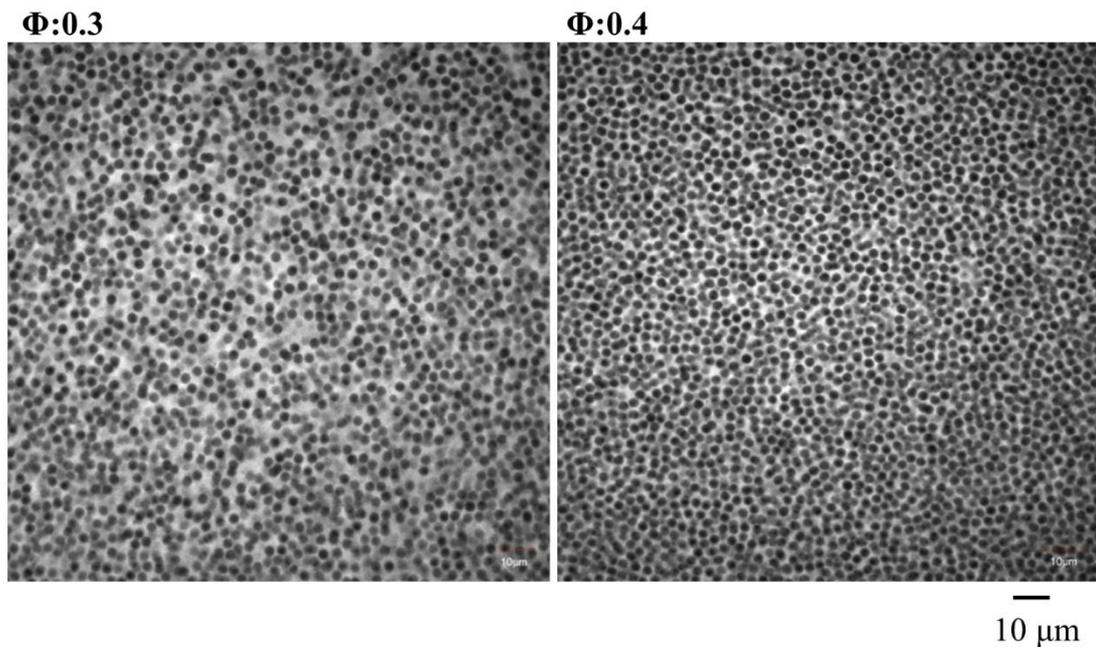


Figure 2-14 CLSFM images of the various silica slurries (narrow particles size distribution)

画面の白い部分が分散媒で黒い部分がシリカ粒子である。Fig. 2-14 の画像から粒子群が均一に分散している像が得られた。また、粒子同士が繋がっている部分も存在していることが確認できる。特に体積分率 0.4 は粒子間の隙間が体積分率 0.3 に比べて狭くなっている。体積分率と粒子間距離の関係については第 4 章で詳しく述べる。

Figure 2-15 に体積分率 0.3 および体積分率 0.4 それぞれの動径分布関数の結果を示す。Fig. 2-15 の体積分率 0.3 は大きな振幅と不規則な周期が確認できた。この周期は粒子の密度分布を表している。

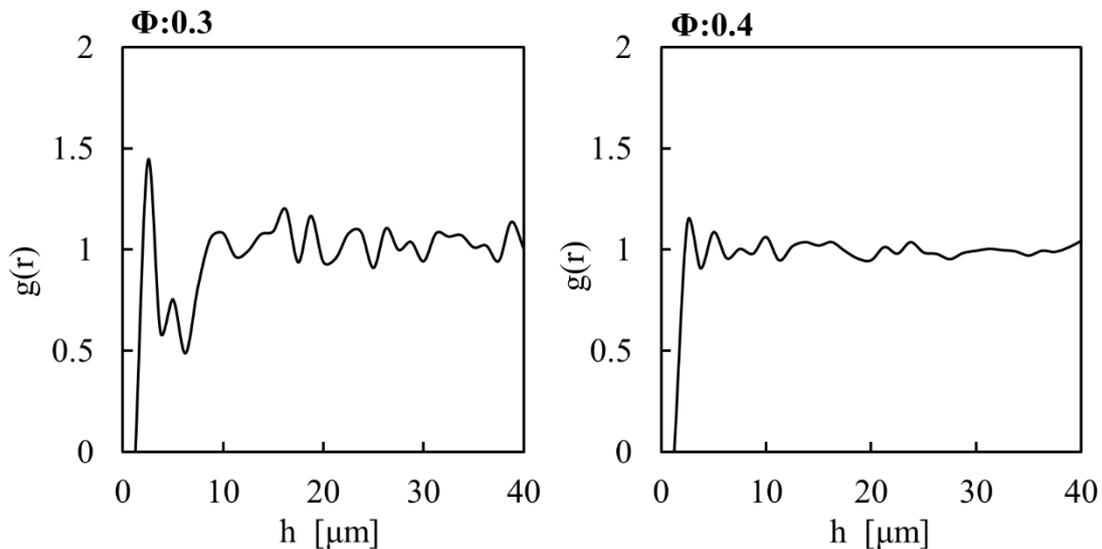


Figure 2-15 Experimental data for the radial distribution functions

一方、体積分率 0.4 は振幅が小さく一定の周期が見つかった。また、半径 10 μm 内で体積分率 0.3 は 3 つのピークを有していたが体積分率 0.4 では 4 つのピークが見つかった。この結果は体積分率 0.4 の粒子間が体積分率 0.3 よりも接近していることを示している。Figure 2-16 に(b)の粉体で調製したスラリーの CLSFM 画像を示す。体積分率 0.3 では(a)体積分率 0.3 の粒子間距離よりも隙間が多く存在しているのが確認できた。体積分率 0.6 では粒子間距離が狭くなっていた。

2-3-3 CLSFM によるスラリーの動的構造解析

動的観察結果を示すため、Figure 2-17 に観察条件と同じせん断速度で測定した(a)の粉体を用いた体積分率 0.3 および体積分率 0.4 のせん断応力-時間依存性を示す。狭い粒度分布の系である体積分率 0.3 では、一定のせん断応力の印加時間に伴い、せん断応力が増加するレオペクシー挙動を示した。体積分率 0.4 のスラリーでは、せん断応力が急激に増加する傾向が確認された。

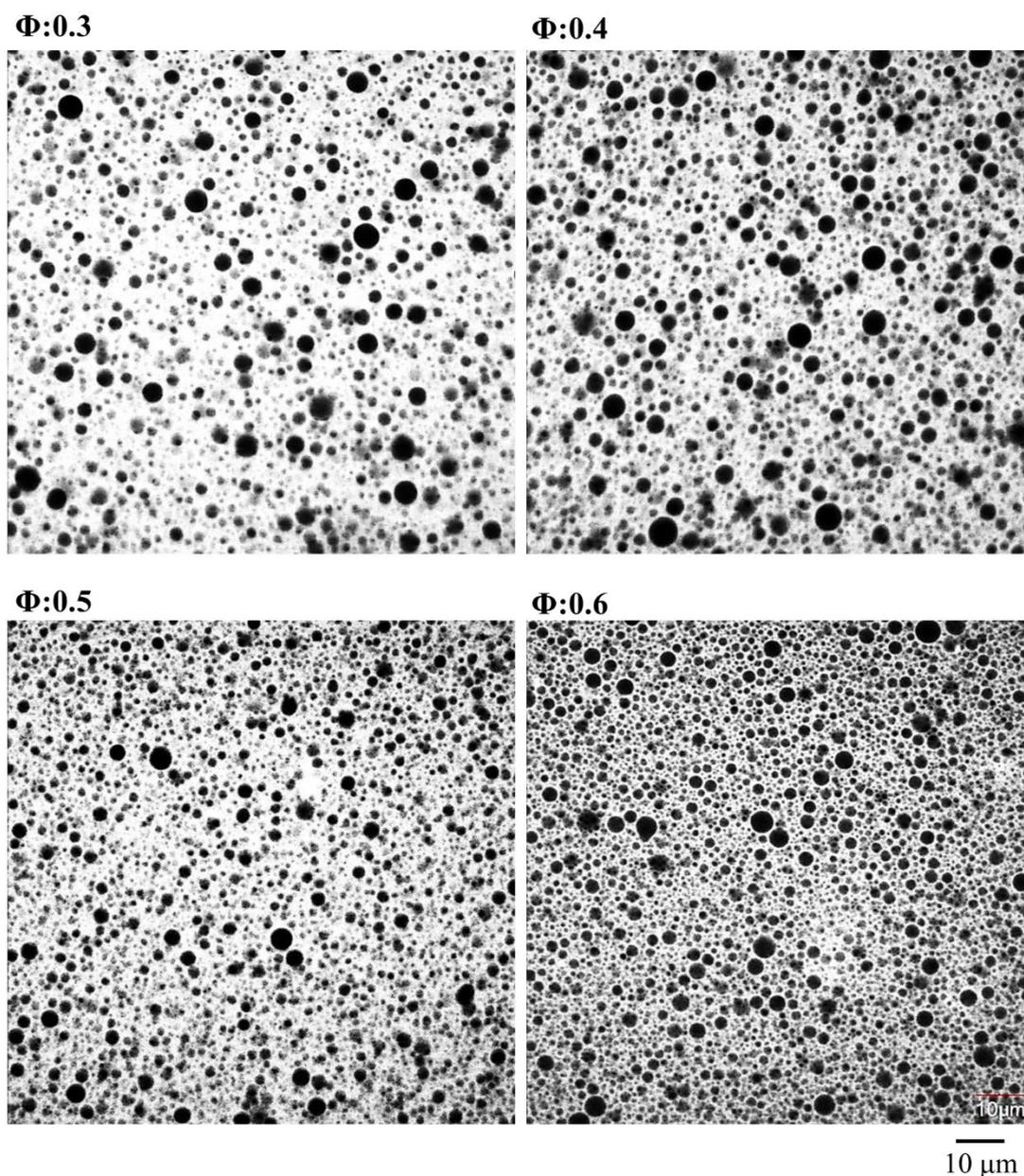


Figure 2-16 CLSFM images of the various silica slurries (wide particles size distribution)

測定開始後，10秒間でせん断応力が一定になった。

Figure 2-18 に(b)の粉体を用いた体積分率 0.3 から体積分率 0.6 の一定せん断速度 0.01 s^{-1} 下でのせん断応力-時間依存性を示す。体積分率の増加とともに，せん断応力が増加しているのを確認した。特に，体積分率 0.3-0.5 のせん断応力増加比と体積分率 0.6 でのせん断応力とでは，約二倍異なることが確認された。

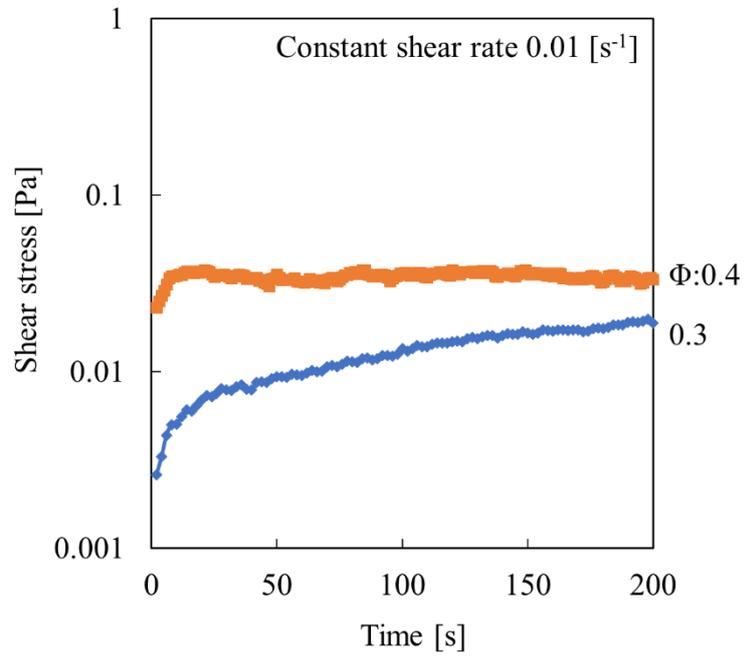


Figure 2-17 Time-dependence of the shear stress of slurries at constant shear rate (narrow particles size distribution)

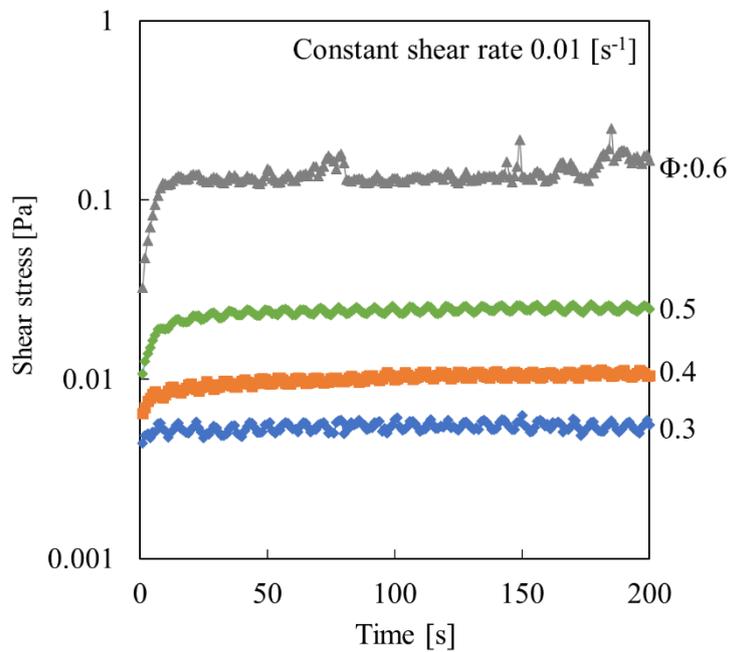


Figure 2-18 Time-dependence of the shear stress of slurries at constant shear rate (wide particles size distribution)

体積分率 0.3 から体積分率 0.5 のスラリーでは、一定せん断力下では、(a)のスラリーの結果にはみられないせん断応力の周期的な増減が得られた。体積分率 0.3-0.6 でレオペクシー挙動を示した。

Figure 2-19 に(a)の粉体で調製したスラリーの CLSM 連続観察による体積分率 0.3 の粒子追跡の結果を示す。

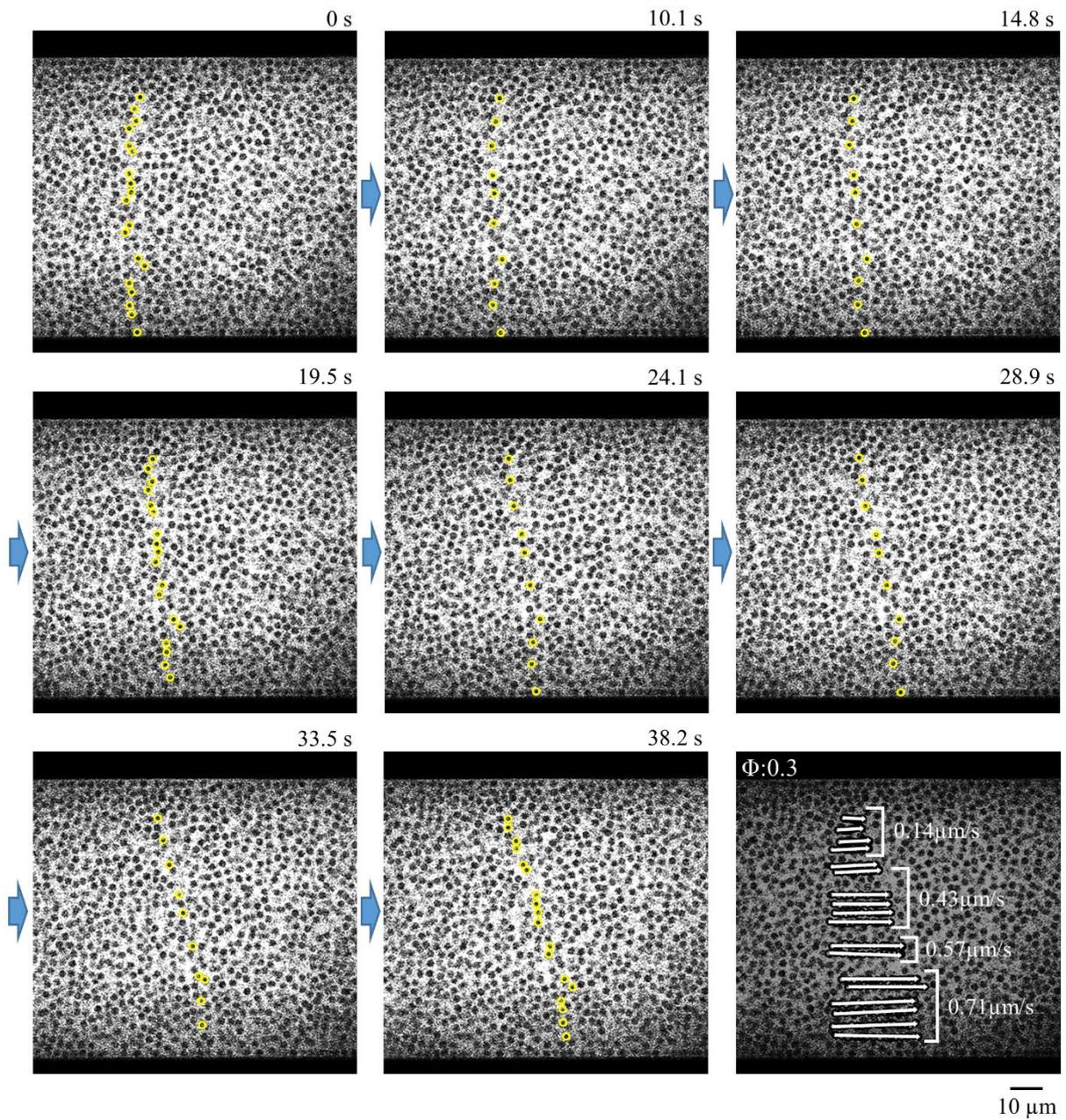


Figure 2-19 Flow rates of the particles in the slurry ($\Phi:0.3$)

体積分率 0.3 では，駆動側から 10 μm の位置までの粒子は，せん断応力印加方向に約 0.7 $\mu\text{m/s}$ で並行に移動していた。(Movie 1, narrow size distribution $\Phi:0.3$) 駆動側から徐々に距離が離れるとともに粒子の移動速度は減少した。駆動側から 40 μm の位置では粒子の移動速度は約 0.4 $\mu\text{m/s}$ となり，さらに駆動側から 70 μm の位置では移動速度は約 0.1 $\mu\text{m/s}$ まで減少した。Figure 2-20 に(a)の粉体で調製したスラリーの CLSMF 観察による体積分率 0.4 の結果を示す。

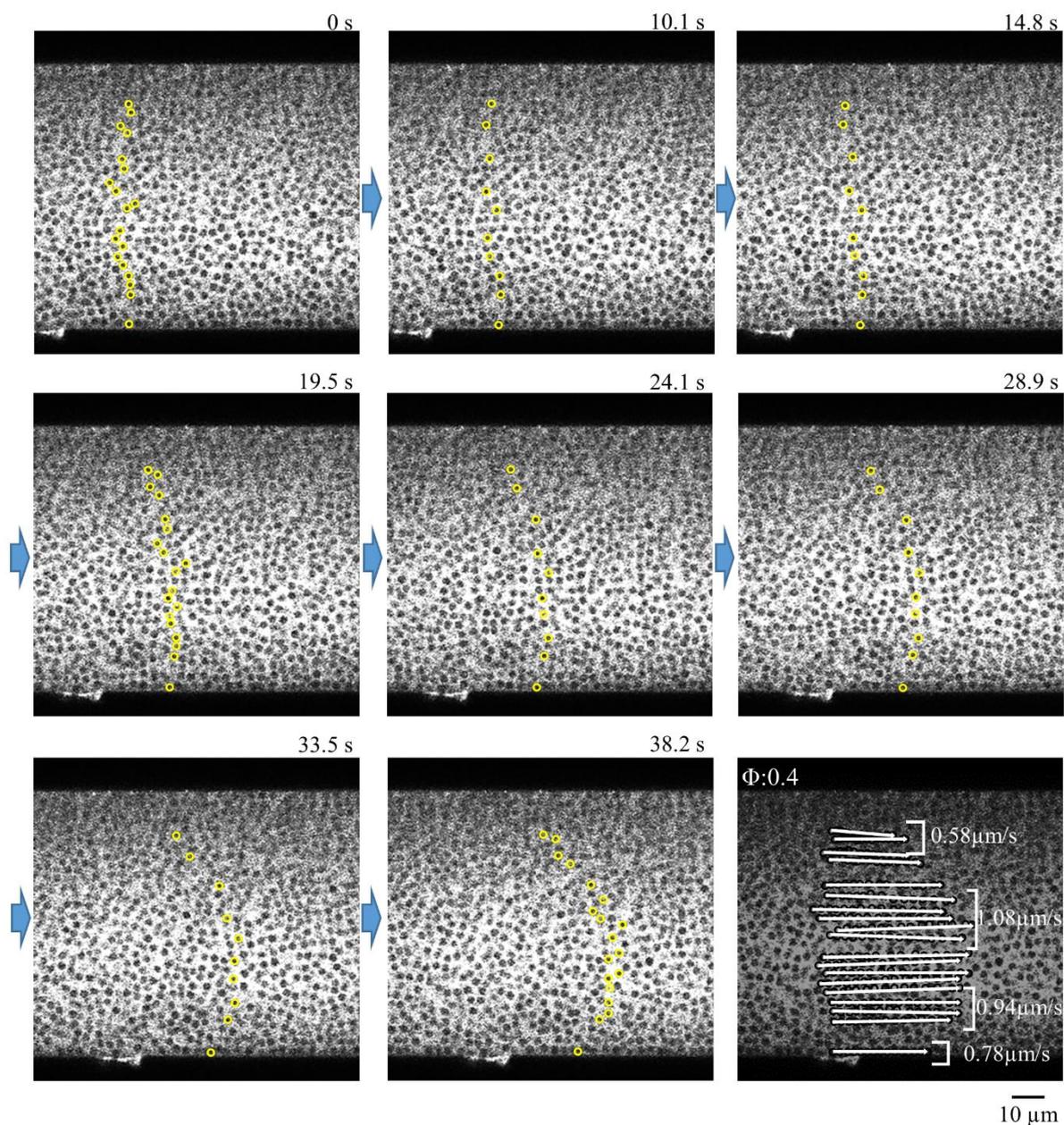


Figure 2-20 Flow rates of the particles in the slurry ($\Phi:0.4$)

駆動側から $60\ \mu\text{m}$ の範囲の粒子が一斉に移動している様子が得られた。(Movie 2, narrow size distribution $\Phi:0.4$) 移動速度は駆動側壁面付近の印加速度と同じ速度である $0.8\ \mu\text{m/s}$ に対して、駆動側から $20\ \mu\text{m}$ から $60\ \mu\text{m}$ では、移動速度が約 $1\ \mu\text{m/s}$ と速い速度であった。

時間経過による応力増加は一定せん断速度よって粒子が動き出す際の粒子間相互作用が影響していると考えられる。一方、体積分率 0.4 のスラリーは粒子間の距離が近いので、粒子間相互作用が強く働くため定常せん断速度下では壁面からある程度の距離まで一斉に粒子が移動すると考えられる。Figure 2-21 にせん断開始時の体積分率 0.3 の内部構造連続画像における集合粒子観察画像を示す。赤○は、せん断方向 x にのみ移動している粒子である。緑○の粒子は、焦点面に合ってきた粒子であり、青○は、逆に焦点面から消える粒子(損失粒子)である。言い換えると、青○および緑○の粒子は、 x 軸方向だけでなく z 軸方向にも移動している粒子である。粒子が徐々に移動しているのが確認でき、粒子が移動を開始してから 3 秒後では、駆動側から約 $60\ \mu\text{m}$ までの粒子全体が一つの集合として動いているのが確認された。さらに、集合粒子は時間経過につれて徐々に減少しているのが確認された。

共焦点系顕微鏡のため、粒子がその場に現れる場合は、焦点の合った粒子であり、逆に、焦点の合った粒子画像が消失する場合は、粒子がその場から消える。ここで、 z 軸方向の損失粒子には重力の影響によって起きると考えられるが後述の第 5 章の沈降試験の結果より体積分率 0.3 の粒子の沈降速度は約 $0.027\ \mu\text{m/s}$ と非常に遅い。加えて、せん断実験では 3 秒後に損失粒子が現れていること、プレートの移動速度が $0.8\ \mu\text{m/s}$ と約 30 倍の速度で移動させていること、平行移動している粒子が存在していることから、重力によって粒子が消えるとは考えにくい。

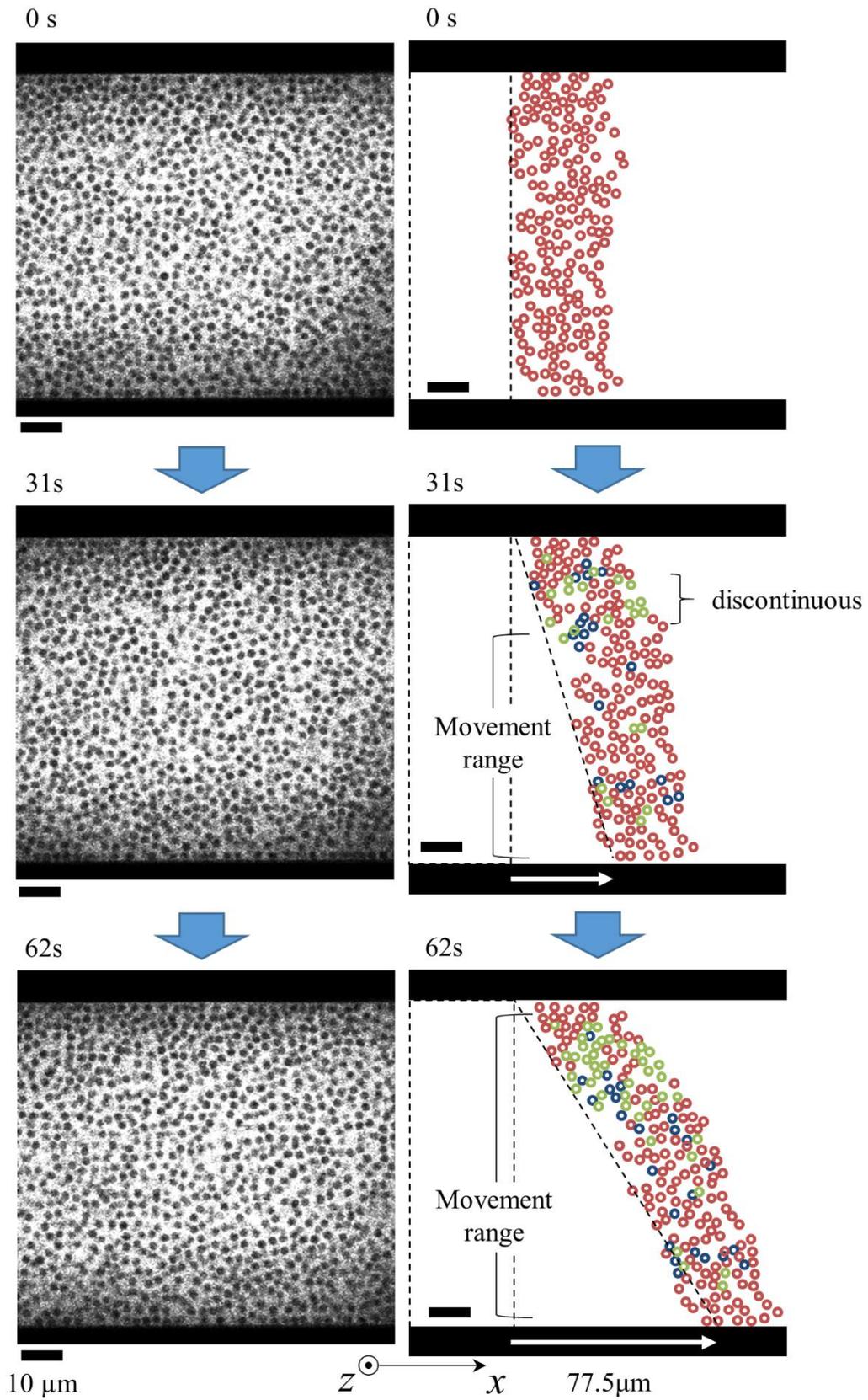


Figure 2-21 Analysis of particle motions in silica slurry (narrow particles size distribution $\Phi:0.3$)

三次元的に移動する粒子は駆動側から $60\ \mu\text{m}$ 以上の範囲から起こり、時間経過とともに徐々に三次元的に移動することが確認された。Fig. 2-17 で示したように一定せん断速度下での測定では、時間の経過に対して、せん断応力が徐々に増加していたことは、多次的に運動をする粒子数が時間とともに増えたためだと考えられる。

Figure 2-22 に(b)の粉体を用いたスラリーの体積分率 0.5 の観察結果を示す。粒子が一斉に移動するときと逆方向に移動する動画が得られた。(Movie 3, wide size distribution $\Phi:0.5$) 画像上に 4 粒子以上の鎖状に繋がっている粒子に注目し、鎖状粒子を黄色の線で結んだ。内部粒子の連続画像は、単分散、多分散、それぞれで挙動が明らかに異なり、粒子全体が駆動方向へ 12 秒間一斉に移動し、駆動側から約 $20\ \mu\text{m}$ 以上の距離にある粒子は駆動方向とは逆の方向に移動するという現象が観察された。この一連の動作が繰返されている様子が確認された。体積分率 0.5 の内部粒子は、水平方向だけでなく縦方向にも移動する粒子が数多く観察されたため、単分散系のように粒子を追跡することが難しかった。そのため、粒子全体が一斉に移動している運動と、逆方向に戻る運動の一連の動作で生じる鎖状に繋がった粒子に着目することとした。観察開始後 0 s から 14 s までは、粒子全体が右方向に向かって移動し、17 s 後から、粒子の「戻り」が確認され、28 s 後に再びもとの方向へ動いていた。また、せん断力を印加させる前の 0 s のとき、粒子は、他の粒子と接触せずに独立に存在しており、時間が経過するとともに鎖状に粒子が連結する様子が観察された。せん断力を印加してから 14 s 後では、鎖状につながった粒子が一つにまとまっている様子が確認された。17.5 s 後には、粒子が画面水平方向に連結し、それらが配列している様子が確認された。さらに時間が経過すると鎖状に連結した粒子は連結が崩れて、数個単位の列になる様子が観察された。

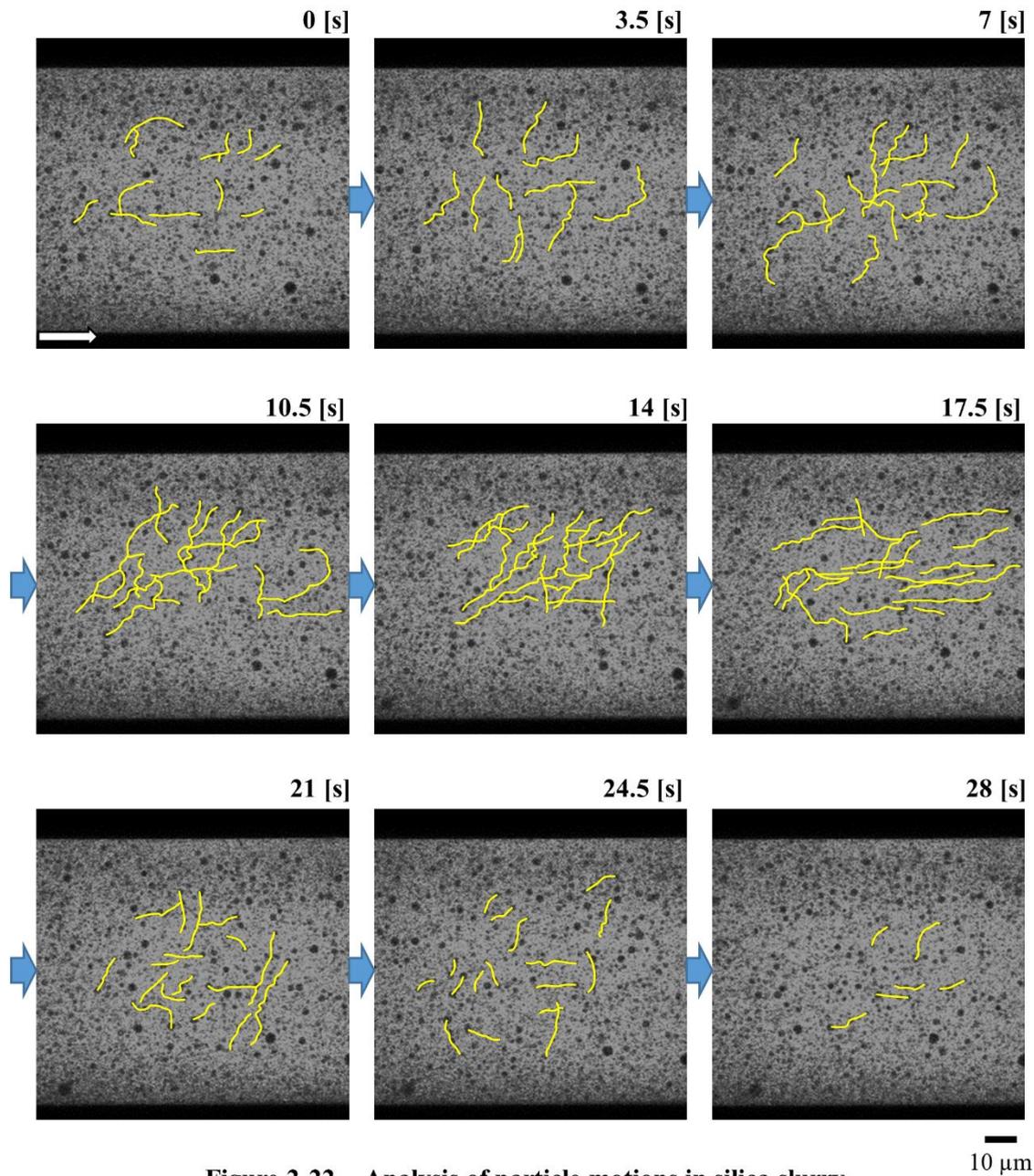


Figure 2-22 Analysis of particle motions in silica slurry (wide particles size distribution $\Phi:0.5$)

Figure 2-23 に(b)の粉体を用いた駆動開始時の体積分率 0.6 のスラリー内部構造の連続画像における解析結果を示す。(Movie 4, wide size distribution 体積分率:0.6) せん断力印加時の体積分率 0.6 のスラリーは、体積分率 0.5 のスラリーに比べ、せん断力を印加したときの粒子運動を追跡することが容易であった。体積分率 0.6 になると粘度が急激に増加したためである。また、両壁面 10 μm 以降の粒子全体が同じ方向に移動していることが確認された。また、同じ方向に移動する粒子は、まとまって移動していることがわかった。

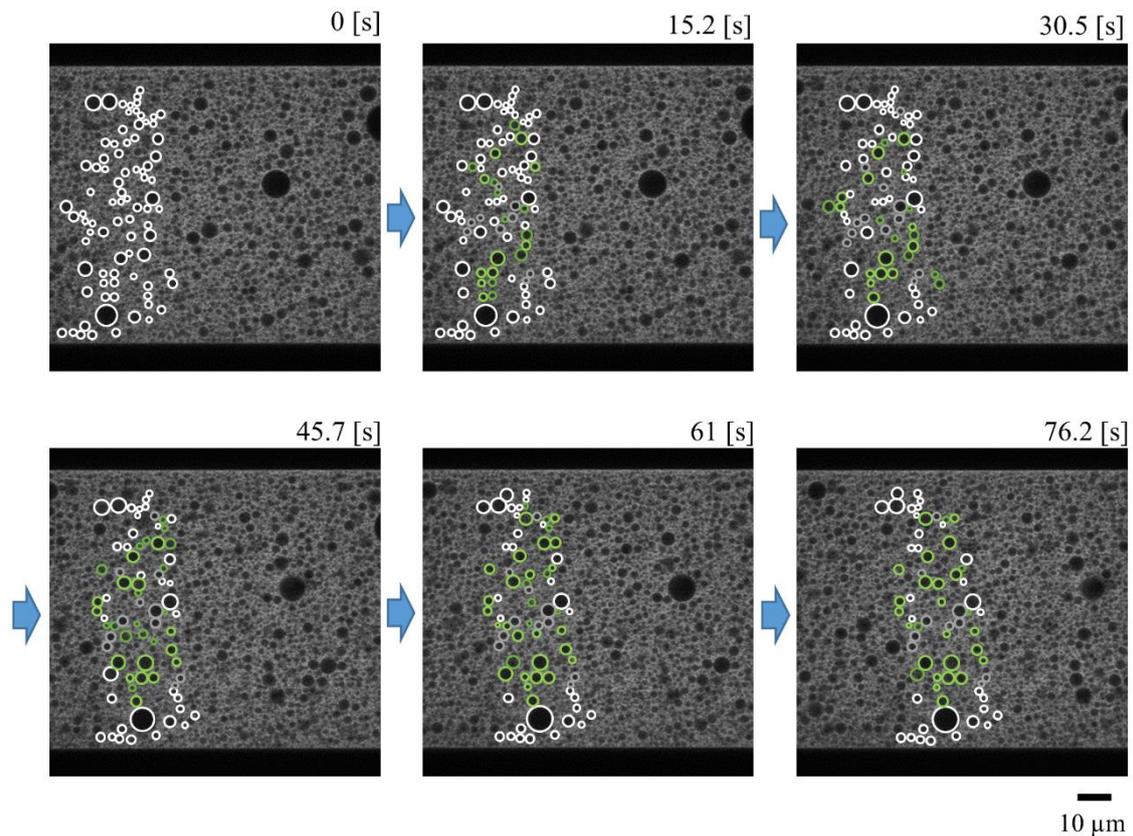


Figure 2-23 Analysis of particle motions in silica slurry
(wide particles size distribution $\Phi:0.6$)

(b)の粉体を用いた体積分率 0.5 のスラリーでは、せん断力印加時に、粒子全体が移動する現象と粒子が駆動方向とは逆に移動している様子が観察された。

画像解析より、粒子間ネットワーク構造の形成と崩壊が繰返されていることが確認できた。これは、まず、せん断力を印加することで徐々に鎖状に連結した粒子が形成され、その鎖状粒子同士がネットワークをつくり、粒子全体が移動し、次に、ネットワークがせん断応力に耐えられなくなって解こうし、鎖状粒子がせん断方向に配列してすべり、系に蓄えられた歪みを緩和するように粒子が逆戻りする現象が起きていると考えられる。Fig. 2-18 で示したようにレオメータによる一定せん断速度の測定では、せん断応力が時間の経過に対して、周期的に増減していた。粒子のネットワーク構造形成による応力増加と解こうによるせん断応力減少が二つの実測値の共通点であり、これが周期的に起きていると考えられる。ただし、増減の周期が約 12 s に対し、一連の粒子構造変化は、約 24 s と 12 秒間の時間差がある。これは、原因は不明であるが、測定系の違いが影響していると考えられる。

体積分率 0.6 のスラリーは、粘性が高いため、粒子全体が移動していると考えられるが、観察治具でスラリーを挟み込む際に、すでにパッキングされたような状態になっていた。せん断力を印加させると粒子全体がクラスター化し、移動していると考えられる。さらに、クラスター化した粒子は、Fig. 2-22 に示しているように垂直方向にも移動している。常にパッキングされている状態の粒子は、移動しながら x 軸および z 軸方向に滑りながら移動していると考えられる。一定せん断測定では、せん断応力がほぼ一定だが他のスラリーと比較してもせん断応力値が明らかに増大していた。また、ところどころに急激な応力の変動が確認された。粒子全体が移動している点と、応力一定という点は、(a)の粉体を用いた体積分率 0.4 のスラリーの結果と似ている。体積分率 0.6 などの高濃度スラリーでは、急激な応力変動とクラスター化した粒子の「滑り」が関係しているのではないかと考えられる。

2-4 結言

本章では、粒度分布の異なる球状シリカガラスを用いた透明蛍光スラリーにせん断応力を印加し、内部粒子の運動を共焦点走査型レーザー蛍光顕微鏡で観察した。また、観察治具と同じ条件である低せん断速度でのレオロジー測定を行い、せん断応力の時間依存性を調べた。粒度分布の狭い粉体を用いたスラリーでは、内部構造観察により、三次元移動している粒子の増加と関係していると考えられる。また、粒子群が若干の構造(凝集)をもっていたためその構造変化も影響していると考えられる。粒度分布の広い粉体を用いたスラリーではネットワークの構築と崩壊が繰り返されていた。また、5 μm 以上の粒子が z 軸方向に大きく移動していることも関係していた。第 3 章ではスラリー中の粗大粒子に注目した。

参考文献

- [1] J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2341-2359
- [2] W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstrom, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1557-1574
- [3] Y. Hotta, H. Yilmaz, T. Shirai, K. Ohota, K. Sato, and K. Watari, "State of the Dispersant and Particle Surface During Wet-Jet Milling for Preparation of a Stable Slurry," *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1095-1101
- [4] C. Tallon, M. Limacher, and G. V. Franks, "Effect of Particle Size on the Shaping of Ceramics by Slip Casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2819-2826
- [5] M. I. Zainuddin, S. Tanaka, R. Furushima, and K. Uematsu, "Influence of Particles Packing in Granules on the Particles Orientation in Compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31

(2011) 3-11

[6] W. A. Ducker, E. P. Luther, D. R. Clarke, and F. E. Lange, "Effect of Zwitterionic Surfactants on Interparticle Forces, Rheology, and Particle Packing of Silicon Nitride Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 575-583

[7] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, A. K. Sum, C. A. Koh, and E. D. Sloan, "Viscosity and Yield Stresses of Ice Slurries Formed in Water-in-Oil Emulsions," *J. Non-Newton. Fluid*, 166 (2011) 859-866

[8] J. Chun, T. Oh, M. Luna, and M. Schweiger, "Effect of Particle Size Distribution on Slurry Rheology: Nuclear Waste Simulant Slurries," *Colloid. Surf. A Physicochem. Asp.*, 384 (2011) 304-310

[9] E. Ewais, A. A. Zaman, and W. Sigmund, "Temperature Induced Forming of Zirconia from Aqueous Slurries: Mechanism and Rheology," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 2805-2812

[10] D. Lerche and T. Sobisch, "Evaluation of Particle Interactions by In Situ Visualization of Separation Behavior," *Colloid. Surf. A Physicochem. Asp.*, 440 (2014) 122-130

[11] B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, "Stability of Dispersions of Colloidal Alumina Particles in Aqueous Suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, 291 (2005) 181-186

[12] G. Tari, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, and O. Lyckfeldt, "Influence of Particle Colloidal Processing Size Distribution on of Alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 249-253

[13] J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, and H. Mori, "The Effects of the Concentration of a Polymer Dispersant on Apparent Viscosity and Sedimentation

Behavior of Dense Slurries,” *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 3021-3026

[14] B. A. Horri, D. Dong, C. Selomulya, and H. Wang, “Rheological Behavior of NiO/YSZ Slurries for Drying-Free Casting,” *Powder Tech.*, 223 (2012) 116-122

[15] T. Kakui, T. Miyauchi, and H. Kamiya, “Analysis of the Action Mechanism of Polymer Dispersant on Dense Ethanol Alumina Suspension Using Colloidal Probe AFM,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 655-661

[16] R. Furushima, S. Tanaka, Z. Kato, and K. Uematsu, “Fabrication of Highly Particle-Oriented Alumina Green Compact from Non-Aqueous Slurry,” *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119 (2011) 198-202

[17] N. Reis, C. Ainsley, and B. Derby, “Viscosity and Acoustic Behavior of Ceramic Suspensions Optimized for Phase-Change Ink-Jet Printing,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 802-808

[18] G. V. Frank, Z. Zhou, N. J. Juin, and D. V. Boger, “Effect of Interparticle Forces on Shear Thickening of Oxide Suspensions,” *J. Rheology*, 44 (2000) 459-479

[19] H. A. Barns, J. F. Hutton, and K. Walters *F.R.S*, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam, (1989)

[20] R. J. Hunter, “Colloids and Fine Particles”; *Introduction to Particle Technology*, 2nd Edition, Edited by M. Rhodes. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, (2008) 117-152

[21] M. Takahashi, M. Oya, and M. Fuji, “Transparent Observation of Particle Dispersion in Alumina Slurry Using *In Situ* Solidification,” *Adv. Powder Technol.*, 15 (2004) 97-107

[22] C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, “Characterization of Heterocoagulation by Direct Observation Technique,” *Adv. Mater. Res.*, 11-12 (2006) 681-684

[23] K. Uematsu, J. Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, and K. Saito, “Direct Observation of Internal Structure in Spray-Dried Alumina Granules,” *J. Am. Ceram.*

Soc., 73 (1990) 2555-2557

[24] K. Uematu, J. Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida, and K. Saito, "Direct Observation Method for Internal Structure of Ceramic Green Body," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 98 (1990) 515-516

[25] K. Uematsu, "Immersion Microscopy for Detailed Characterization of Defects in Ceramic Powders and Green Bodies," *Powder Tech.*, 88 (1996) 291-298

[26] Y. Saito, S. Tanaka, N. Uchida, and K. Uematsu, "CSLM for Ceramic Green Microstructure," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81 (2002) 35-38

[27] S. Tanaka, Z. Kato, N. Uchida, and K. Uematsu, "Direct Observation of Aggregates and Agglomerates in Alumina Granules," *Powder Technol.*, 129 (2003) 153-155

[28] S. Tanaka, C. Chia-Pin, Z. Kato, and K. Uematsu, "Effect of Internal Binder on Microstructure in Compacts Made from Granules," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 873-877

[29] A. van Blaaderen, A. Imhof, W. Hage, and A. Vrij, "Three-Dimensional Imaging of Submicrometer Colloidal Particles in Concentrated Suspensions Using Confocal Scanning Laser Microscopy," *Langmuir*, 8 (1992) 1514-1517

[30] M. M. van Schooneveld, V. W. A. de Villeneuve, R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, M. E. Leunissen, and W. K. Kegel, "Structure, Stability, and Formation Pathways of Colloidal Gels in Systems with Short-Range Attraction and Long-Range Repulsion," *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 4560-4564

[31] J. C. Conrad and J. A. Lewis, "Structure of Colloidal Gels During Microchannel Flow," *Langmuir*, 24 (2008) 7628-7634

[32] S. K. Rhodes, R. H. Lambeth, J. Gonzales, J. S. Moore, and J. A. Lewis, "Cationic Comb Polymer Superdispersants for Colloidal Silica Suspensions," *Langmuir*, 25

(2009) 6787-6792

[33] H. B. Eral, F. Mugele, and M. H. G. Duits, “Colloidal Dynamics Near a Particle-Covered Surface,” *Langmuir*, 27 (2011) 12297-12303

[34] J. Happel and H. Brenner, “Wall Effect on the Motion of a Single Particle,” (Martinus Nijhoff Publishers, 1983) 286–357

第 3 章

粗大粒子を含む高濃度スラリーの複雑な粒子運動挙動

3-1 緒言

セラミックス製造におけるコロイドプロセスは、スラリー中に存在する粒子群の分散性によって成形体構造に大きな影響を及ぼしている。[1]-[5]

セラミックス製造では、原料粉体中に粗大粒子が含まれることが知られている。これは、成形体中の不均一粒子充填構造となるだけでなく、焼結体の構造にも影響を及ぼす。本研究では粗大粒子の運動挙動に注目した。粒度分布の狭い粉体に粗大粒子を少量添加した混合スラリーを調製することでせん断応力下での粗大粒子の挙動を観察することができる。また、単分散系に存在する粗大粒子は凝集体と仮定できる。

第 2 章では蛍光透明スラリーを調製し、単分散系および多分散系の低せん断速度下における粒子運動観察を試みた。本章ではスラリー中に含まれる粗大粒子の運動挙動に注目した。粒子の体積分率を固定し粒度分布の狭い粉体で調製したスラリーに粗大粒子を含む粒度分布の広い粉体を少量含有させることで粗大粒子によるレオロジーへの影響およびせん断応力下での粒子運動の関係を考察する。さらに、粗大粒子の影響を検討するために粒径 $6\mu\text{m}$ の単分散球を少量含ませたスラリーを調製し内部観察を試みた。

3-2 実験方法

この節では用いた原料粉体の特性評価、スラリー調製およびレオロジー特性評価、CLSM による観察方法について述べる。

3-2-1 原料粉体

原料粉体には粒度分布の狭い球状シリカ (KE-S250, 日本触媒(株), 純度 > 99.8%, 平均粒径 $2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$), および粒度分布の広い球状シリカ(SO-C6, アドマテックス(株), 純度 >99.9%, 平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$) を用いた。粒度分布の狭い方の粉体は第 2 章に用いた KE-P250 とは異なり, 界面活性剤などは被覆していない粉体である。これは, 粒度分布の広い粉体と混合させたときの粉体同士の要因を取り除くためである。粉体の特性評価は SEM 観察, X 線粒度分布測定および熱重量・示唆熱測定 (TG-DTA) を行った。また, 直径 $6 \mu\text{m}$ の単分散シリカ球(ハイプレシリカ, 宇部エクシモ(株), 純度 >99.9%, 粒径 $6 \mu\text{m}$)を添加させた系についても観察を行った。

3-2-2 スラリーの調製

スラリーの調製は第 2 章 2-3-2 節の方法をもとに調製した。分散媒にはグリセリン(ナカライテスク, 純度 $\geq 99.0\%$)を用いた。本研究では 84wt%グリセリン水溶液を使用した。観察のために蛍光剤(ローダミン 6G; 東京化成)を水溶液中に 0.05wt%含ませた。蛍光グリセリン水溶液にシリカ粒子を添加した後, 攪拌混合および脱泡処理は遊星型攪拌機(THINKY, ARE-310)を用いた。攪拌条件は 700 rpm で 2 min, 脱泡モードは 2200 rpm で 0.5 min とした。粉体の体積分率は 0.4 とした。測定および観察に用いたスラリーは 3 種類調製した。粒度分布の狭い粉体を用いた体積分率 0.4 のスラリー(以降(a)スラリー), 粒度分布の広い粉体を用いた体積分率 0.4 のスラリー(以降(b)スラリー), (a)と(b)を体積分率で 0.37 : 0.03 とする混合スラリー(以降(c)スラリー)を調製した。

さらに, 粗大粒子の影響を詳しく調べるために(a)スラリーに単分散 $6 \mu\text{m}$ 球を 0.5 vol%含有した混合スラリーを調製した。体積分率は 0.3 とした。このとき,

スラリー調製は超音波ホモジナイザー(US-300T; 日本精機(株))および薄膜旋回法(FILMIX® Model 30-L; PRIMIX)による機械処理を施している。

3-2-3 ζ 電位測定およびレオロジー測定

調製した(a)のスラリーおよび(b)のスラリーはζ電位測定を電位測定装置(日本ルフト(株)顕微鏡電気泳動装置 Model502)を用いて測定した。また、このときの見かけの pH を pH メーター(堀場製作所 (株), F-71)を用いて測定した。

スラリーのレオロジー特性はコーン型レオメータ(AntonPaar, Physica MCR301)を用いた。せん断速度領域は 10^{-3} s^{-1} から 10^2 s^{-1} まで範囲で測定し 10^{-2} s^{-1} までの測定値を使用した。(a)スラリーおよび(c)スラリーを用いて一定せん断速度 0.01 s^{-1} でのせん断応力-時間依存性を測定した。測定温度は $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。

3-2-4 CLSFM によるスラリー内部粒子の直接観察

スラリーの内部観察には共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CLSFM) (Fluoview FV1000-D, BX-61, OLYMPUS)を使用した。第 2 章で使用した治具を用いて同観測条件で測定した。STAGE CONTROLLER (SHOT-204MS, SGSP 15-10, SIGMA KOKI)を用いてスライドガラスにせん断応力を印加させた。粒子速度解析にはソフトウェア(PIV(Particle Image Velocimetry) ImageJ plugin)を使用した。[6] ただし、単分散 $6 \mu\text{m}$ 球を 0.5 vol% 含有した混合スラリーは第 4 章で用いた治具を用いている。詳細は第 4 章で述べる。

3-3 結果と考察

3-3-1 原料粉体およびスラリーの特性評価

Figure 3-1 に粒度分布の狭いシリカ球(KE-S250)の SEM 画像を示す。また、こ

の粉体の TG-DTA の結果を Figure 3-2 に示す。第 2 章に用いた粉体(KE-P250)の TG-DTA の結果(Fig. 2-8)と比較すると KE-S250 は重量減少および発熱・吸熱ピークがない。

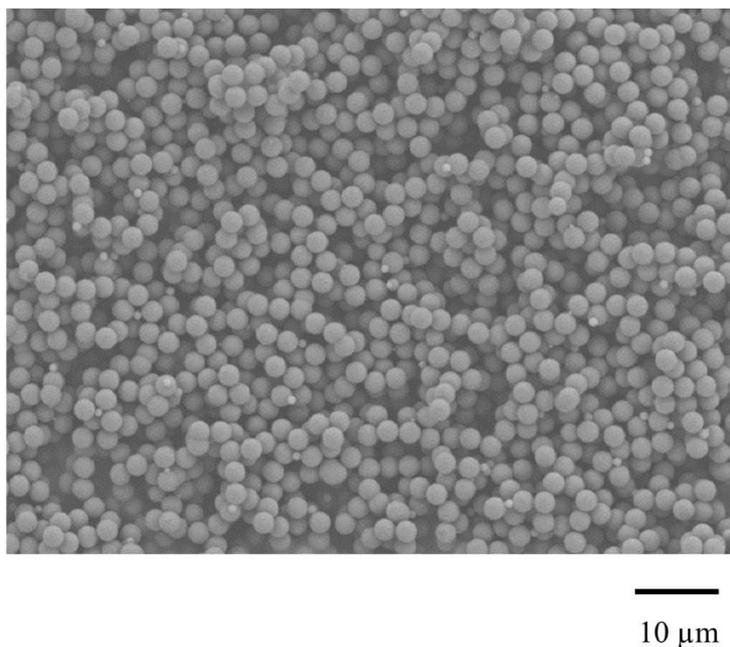


Figure 3-1 SEM Micrograph of SiO₂ particles

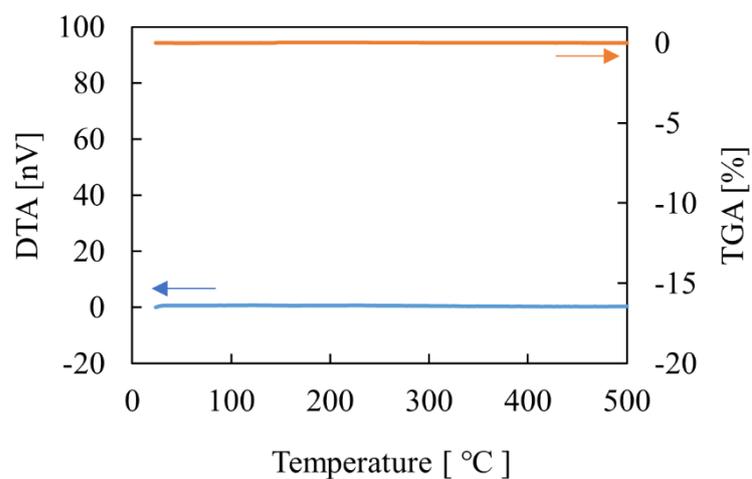


Figure 3-2 TG-DTA curves for the SiO₂ particles (KE-S250)

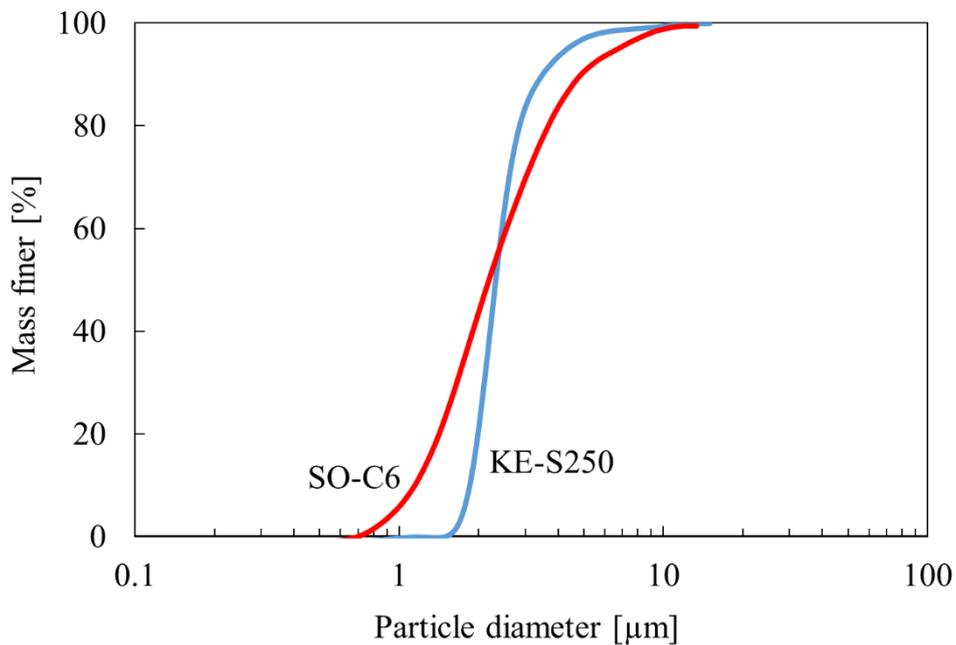


Figure 3-3 Particle size distribution

粒度分布の広い粉体(SO-C6)は第2章に用いた粉体である。Fig.2-7 および Fig. 2-9 より、KE-S250 に比べると多分散でかつ重量減少・発熱・吸熱ピークは見られない。この2種類のX線粒度分布測定の結果をFigure 3-3に示す。Fig. 3-3より粒度分布の広い粉体SO-C6は5 μm以上の粒子が約10%含有していることがわかる。

Figure 3-4にスラリーの粘度曲線を示す。粒子の体積分率は0.4である。(b)のスラリー以外はShear-thinning挙動を示した。高せん断速度領域で粘度が近似していることから体積分率0.4のスラリーである。(a)は粒度分布の狭い粉体(KE-S250)で調製したスラリー、(c)は(a)スラリーで用いた粉体と粒度分布の広い粉体を混合させたスラリーで体積分率 Φ は(a)0.37: (b)0.03とした。(c1)は(a)と(b)の体積分率を0.39:0.01で調製したスラリーである。(c)は粒度分布の広い粉体(SO-C6)で調製したスラリーである。

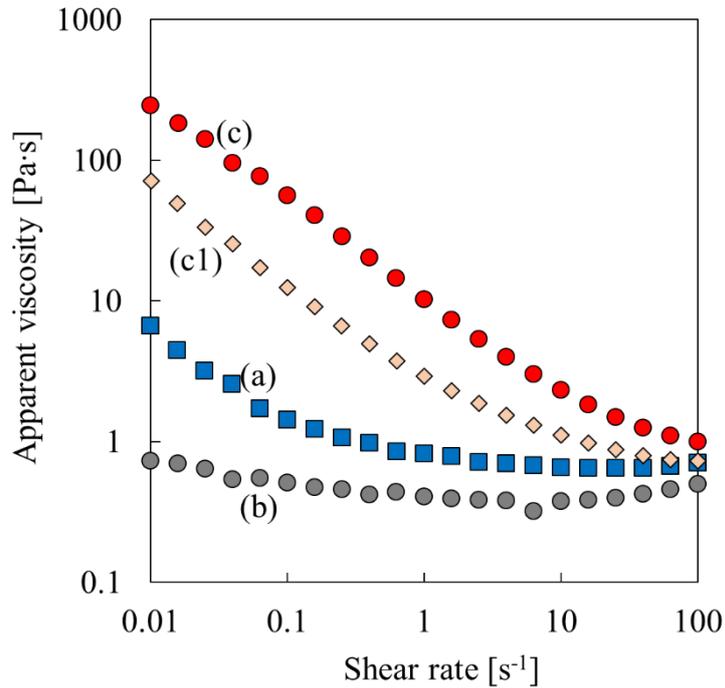


Figure 3-4 Apparent viscosity - shear rate curves
(Particle volume fraction $\Phi:0.4$)

- (a) Narrow particle size distribution
- (b) Wide particle size distribution
- (c) Mixed particles [(a) : (c), 0.37 : 0.03]
- (c1) Mixed particles [0.39 : 0.01]

(a)と(b)のスラリーを比較すると(b)のスラリーの方が粘度は低い。これは粒子粒度分布による最大充填率の影響であると考えられる。

第 2 章で述べたが同条件の体積分率であっても粒度分布が異なると最大充填率および粒子間距離が変わるため多分散系スラリーの方がより粘性は低下する。一方、(a)の粉体に(c)の粉体を混合させた(c)および(c1)スラリーは(a)スラリーと比較して低せん断速度領域で粘度が大きく増加していた。せん断速度 0.1s^{-1} で(b)は(a)約 0.5 倍、(c)は(a)の約 10 倍の粘度を示していた。多分散粒子を少量添加することで粗大粒子または極小粒子がスラリー内部で複雑な挙動が起きていると考えられる。

CLSFM 測定での画像はスキャン速度と解像度の関係から $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の観察は困難であるため粗大粒子の動きに注目する。

Figure 3-5 に(a)および(c)のスラリーの一定せん断速度 0.01s^{-1} によるせん断応力-時間依存性を示す。

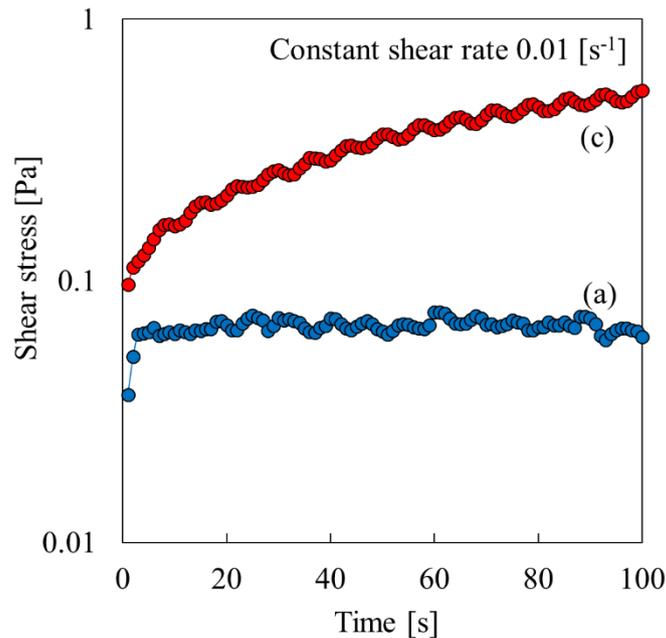


Figure 3-5 Time-dependence of the shear stress of slurries at constant shear rate
(Particle volume fraction $\Phi:0.4$)

- (a) Narrow particle size distribution
- (c) Mixed particles [(a) : (c), 0.37 : 0.03]

(a)のスラリーは第 2 章の体積分率 0.4 の結果と近似して測定開始直後の初期のせん断力で急激にせん断応力が上昇した。その後、せん断応力は一定となった。一方、多分散粒子が体積分率 0.03 含有している(c)のスラリーはせん断応力が時間とともに高くなる挙動を示した。

Figure 3-6 に体積分率:0.3 で調製したスラリーの粘度曲線を示す。(A)は(a)の粉体を用いた体積分率 0.3 のスラリーである。(B)は(A)のスラリー中に単分散シリカ $6\ \mu\text{m}$ を体積分率 0.005 で混合したスラリーである。

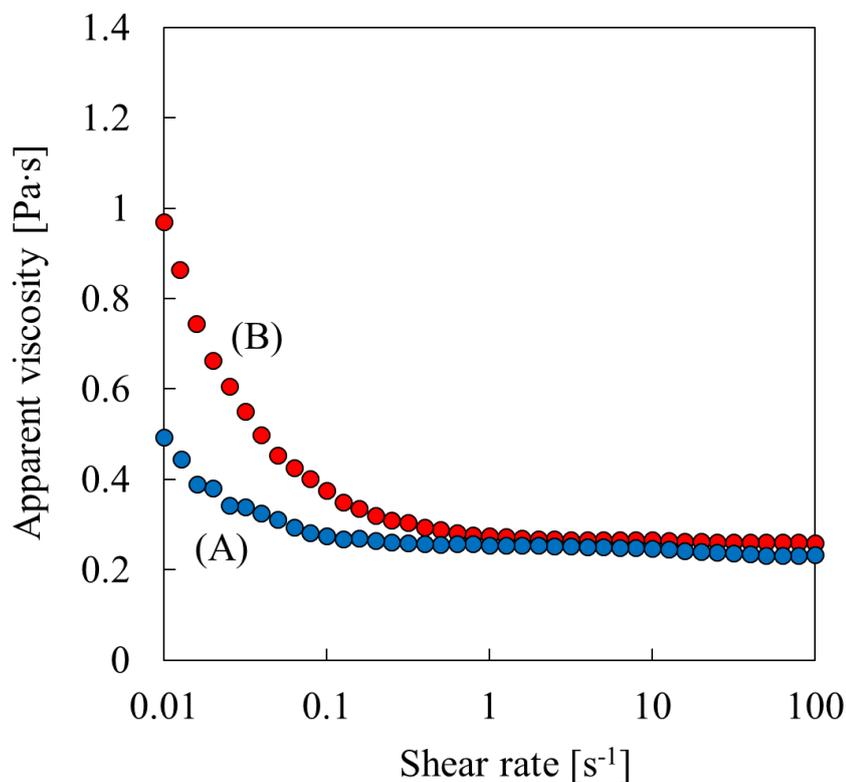


Figure 3-6 Apparent viscosity - shear rate curves
(Particle volume fraction $\Phi:0.3$)

(A) Narrow particle size distribution slurry

(B) Mixed particles [(A) : 6 μm particle, 0.295 : 0.05]

両スラリー共に *shear-thinning* 挙動を示しているが高せん断速度領域の粘度はほぼ同じ値を示している。せん断速度が 0.1 s^{-1} から(B)のスラリーの粘度が増加していた。2 μm の粒子群中に 6 μm の粗大粒子を少量添加することで低せん断速度領域の粘度が約 2 倍となった。この結果は Fig. 3-4 の粘度結果よりスラリー中に存在する粗大粒子は粘度増加に関係していると見込まれる。

3-3-2 CLSFM による構造観察

Figure 3-7 に体積分率 0.4 で調製したスラリーの CLSFM 画像を示す。(a)は粒度分布の狭い粉体(KE-S250)を用いたスラリーである。

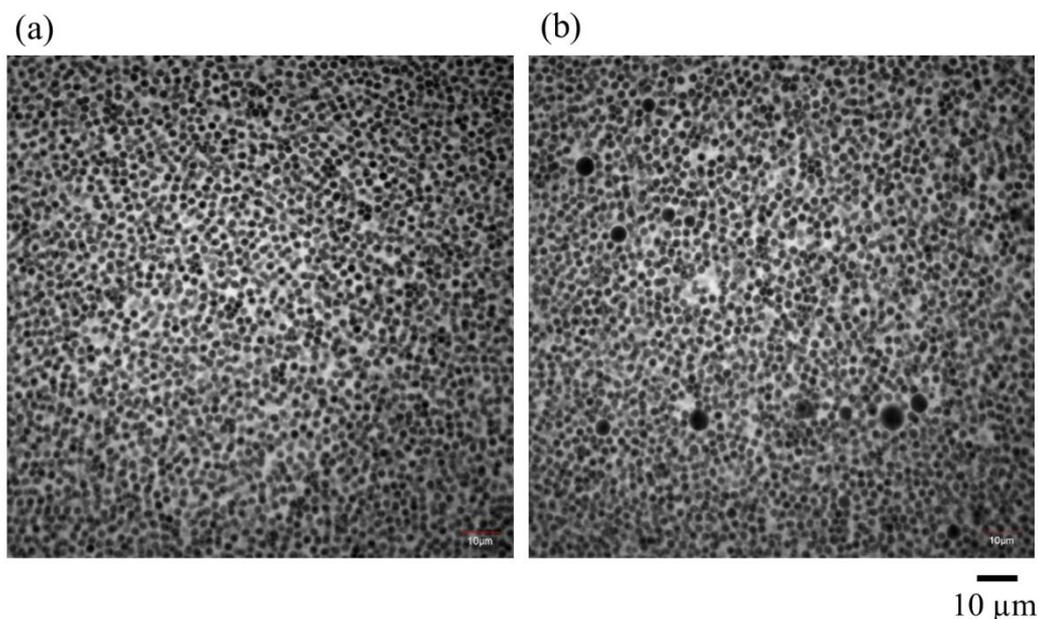


Figure 3-7 CLSFM images of silica slurries (Φ :0.4)

(a) Narrow particle size distribution slurry
(b) Mixed particles [(a) : (b), 0.37 : 0.03]

(b)は粗大粒子の体積分率 0.03(全粒子中 10%)が含まれるスラリーである。(a)のスラリーはおおよそ分散している様子が確認できた。(b)のスラリーもおおよそ(a)と同じような構造していた。(b)のスラリーには粗大粒子の周りなどに隙間が存在しているのが確認できた。高粘度に対する粒子の動きは動的観察において述べる。

Figure 3-8 に体積分率 0.3 で調製したスラリーの CLSFM 画像を示す。Fig. 3-8 に示しているスラリーの CLSFM 画像は凝集体 (agglomerate) を機械的に処理をしている。(A)は(a)の粉体を用いたスラリーである。(B)は単分散シリカ 6 μ m 球

を体積分率が 0.005 含有したスラリーである。(A)のスラリーは均一に粒子が分散している様子が確認できた。よく観察すると 2 次粒子や団子状に繋がっている粒子も存在していた。(B)のスラリーは(A)のスラリーに 6 μm 球が含まれている様子が確認できた。Fig. 3-7 (b) のスラリーのように粗大粒子の周りに隙間があることが観察された。

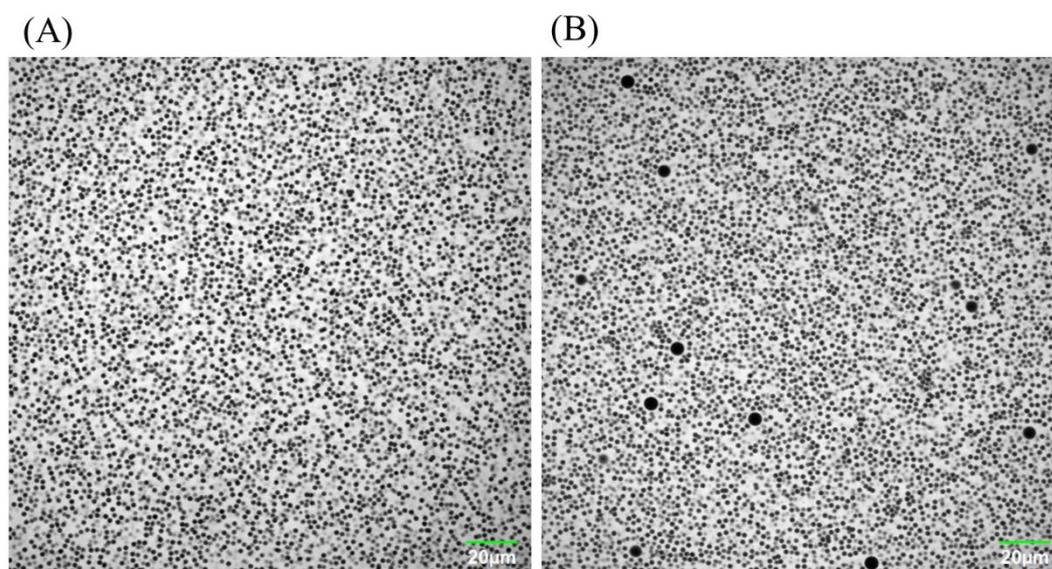


Figure 3-8 CLSFM images of silica slurries ($\Phi 0.3$)

(A) Narrow particle size distribution slurry

(B) Mixed particles [(A) : 6 μm particle, 0.295 : 0.005]

3-3-3 CLSFM によるスラリー内部粒子の動的構造観察

Figure 3-9 および Figure 3-10 にせん断応力下での体積分率 0.4 で調製スラリーの CLSFM 画像の結果を示す。Fig. 3-9 は (a) の粉体を用いた体積分率 0.4 のスラリー, Fig.3-10 は (b) の粉体を用いたスラリーの観察結果でせん断応力印加後の 8 -24 s 後の画像である。(a)のスラリー中の粒子はせん断応力印加方向に平行に移動していた。(Movie 5, narrow particle, $\Phi 0.4$)

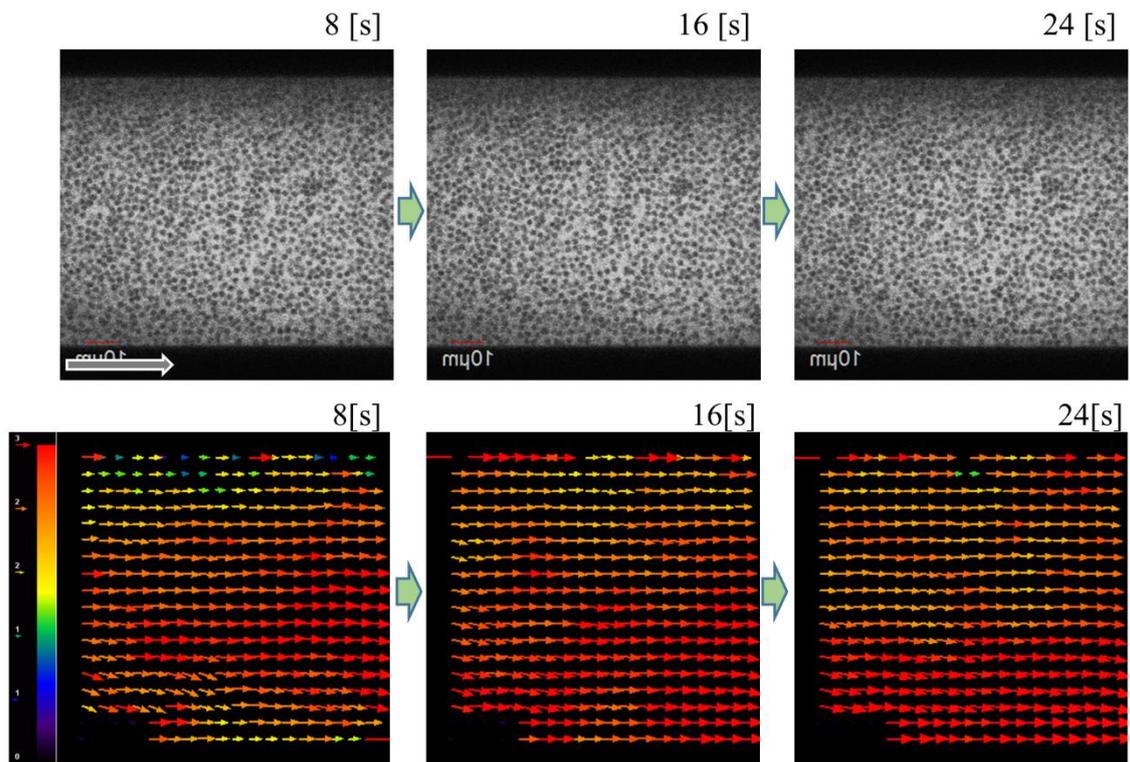


Figure 3-9 Particle motion in a silica slurry (a) under shear stress at a constant shear rate of 0.01 s^{-1}

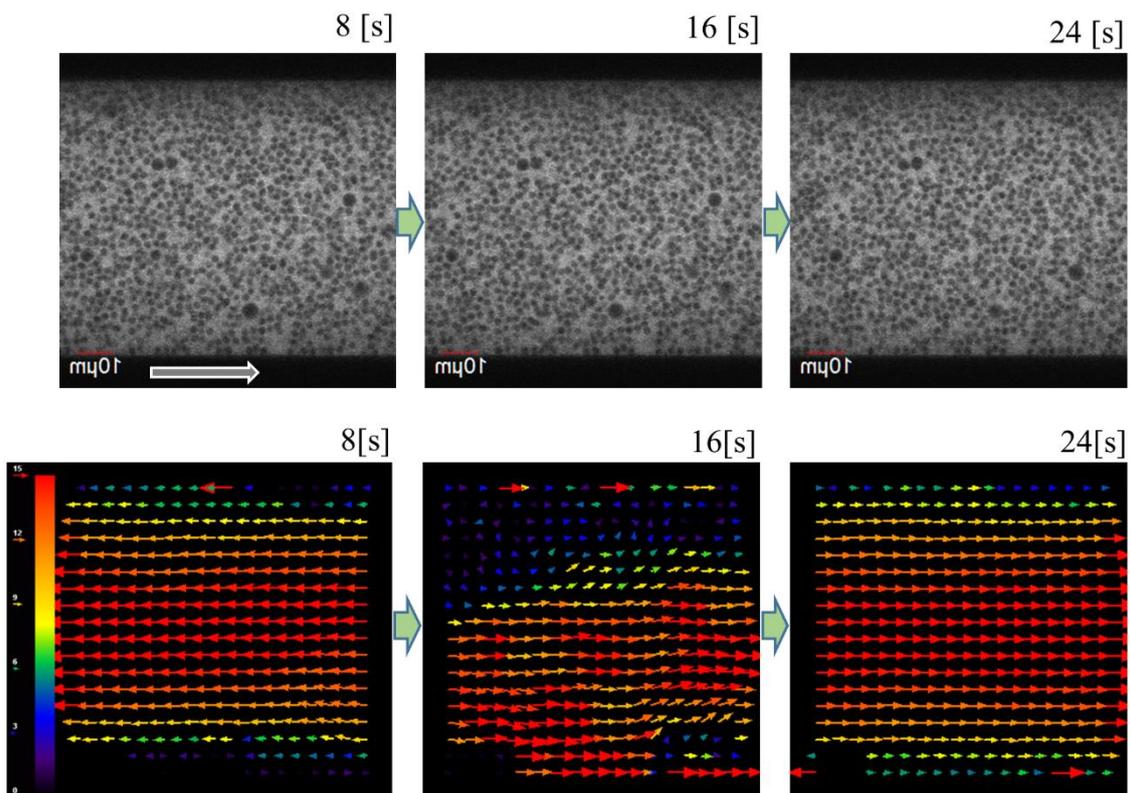


Figure 3-10 Particle motion in a mixed silica slurry (b) under shear stress at a constant shear rate of 0.01 s^{-1}

粒子の動きの追跡はソフトウェア(ImageJ plugin)を用いた。CLSFM の連続画像 2 枚を $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ で分割し、その範囲内の粒子の移動距離および移動方向をベクトルとして表示している。測定結果は Fig. 3-9 および Fig. 3-10 に示す。(a)のスラリーでは壁面から壁面までの粒子が平行に移動していることが確認できた。第 2 章の粒度分布の狭い粉体の体積分率 0.3 の結果では時間経過によって一体で動いていた粒子が徐々に解こうする様子が観察された。一方、体積分率 0.4 では粒子全体がまとまって移動する様子が観察された。本研究による体積分率 0.4 の結果もほぼ同じ運動挙動をしていた。この挙動は、粒子の高濃度化によって粒子間距離が短くなったことが原因であると考えられる。Fig. 3-5(a) のレオメータによる一定せん断速度 0.01 s^{-1} による結果で示したように、測定開始直後の初期にせん断応力が急激に増加した後、せん断応力が一定になっている現象は、直接観察の結果と良く一致する。

Fig. 3-10 の粗大粒子を含む混合スラリーの観察結果では全く異なる挙動が観察された。(Movie 6, mixed, narrow/wide, 0.375/0.05 distribution particle, $\Phi:0.4$) せん断応力を印加した初期では(a)のスラリーのようにせん断応力方向に移動するが、8 s 後では、進行方向とは逆の粒子が移動する様子が見られた。一連の動きを観察するとスラリーが一斉に流れた後にバネのように戻るように見られた。その後、また移動が始まり、少し戻るといった stick-slip 現象のような挙動が観察された。また、Fig. 3-10 の 16 s 後のベクトル表示で表すように粒子の移動が一様ではない。特に、大きい粒子とその周囲の粒子群の動きを観察すると、小さい粒子が大粒子を避けながら移動していた。均一に粒子が移動しようとするが大粒子の動きが遅いためこの現象が起きていると考えられる。ある程度粒径分布の揃った粒子に多分散粒子をわずかに添加することでスラリー全体の流動性に影響を与える。この粒子運動が stick-slip 現象を引き起こし、Fig. 3-5(b)のような

せん断応力が増加すると考えられる。

3-3-4 スラリーの粒子運動観察と粘度の関連性

Fig. 3-4 の粘度曲線で粒度分布の異なる粉体の混合スラリーが低せん断速度領域で約 10 倍の高い粘度を示した。スラリー中粒子を直接観察することで粘度増加の要因を示すことができる。

Figure 3-11 に異なる粒度分布の混合スラリーにおける粗大粒子周りの個々の粒子運動の運動観察結果を示す。

下の図は 3.2 s 間の粒子の移動距離と方向を示している。画像の下壁面は 0.8 $\mu\text{m/s}$ で移動している。下壁面付近の粒子は壁面を追従しながら左から右に移動している。その上部の粒子は下壁面粒子の後方に回り込むように移動していた。このとき、大粒子も小さな粒子を追従するように移動する。大粒子の移動距離は 2 μm 粒子約 1 個分であった。粒子径が変化していくことから画面に対して垂直方向に若干移動しており、大粒子の移動量は他の粒子と比較して半分程度であり、見かけ上詰まったように観察される。この大粒子の垂直方向の移動は Fig. 3-6 で示した(B)スラリーでも確認された。

Figure 3-12 に単分散 6 μm 球を粒度分布の狭い粉体と混合させた体積分率:0.3 のせん断応力印加時の結果を示す。(Movie 7, mixed 6 μm particle, Φ :0.3)黄色い○はその場で並進運動した粒子で緑は焦点に合った粒子、青は逆に焦点の合わなくなった粒子を表している。この場合も大粒子が垂直方向に移動する様子が観察された。このような複雑な粒子運動の振舞いが粘度増加を引き起こす場合もあると考えられる。

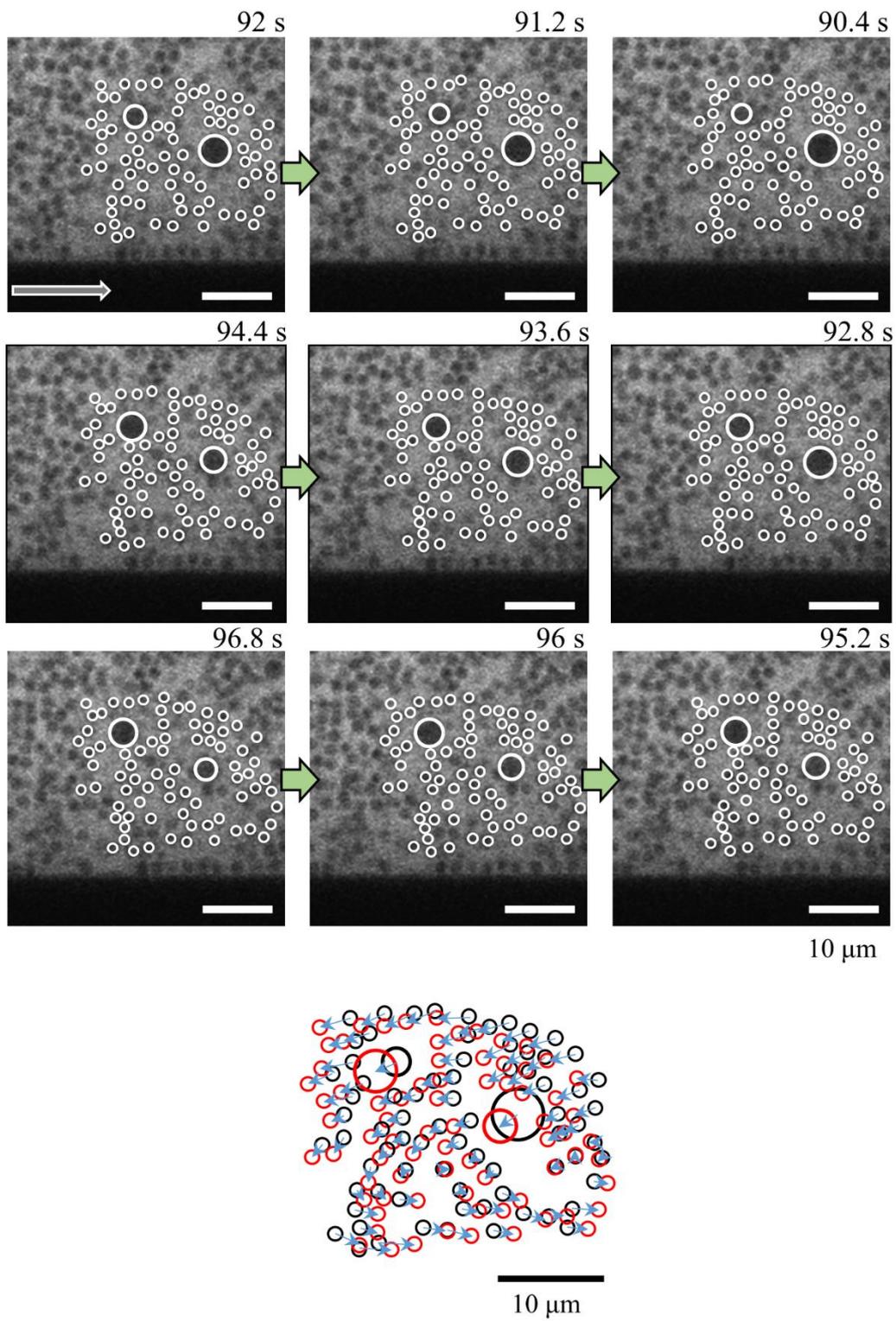


Figure 3-11 Particle motion in a mixed silica slurry under shear stress at a constant shear rate of 0.01 s^{-1}

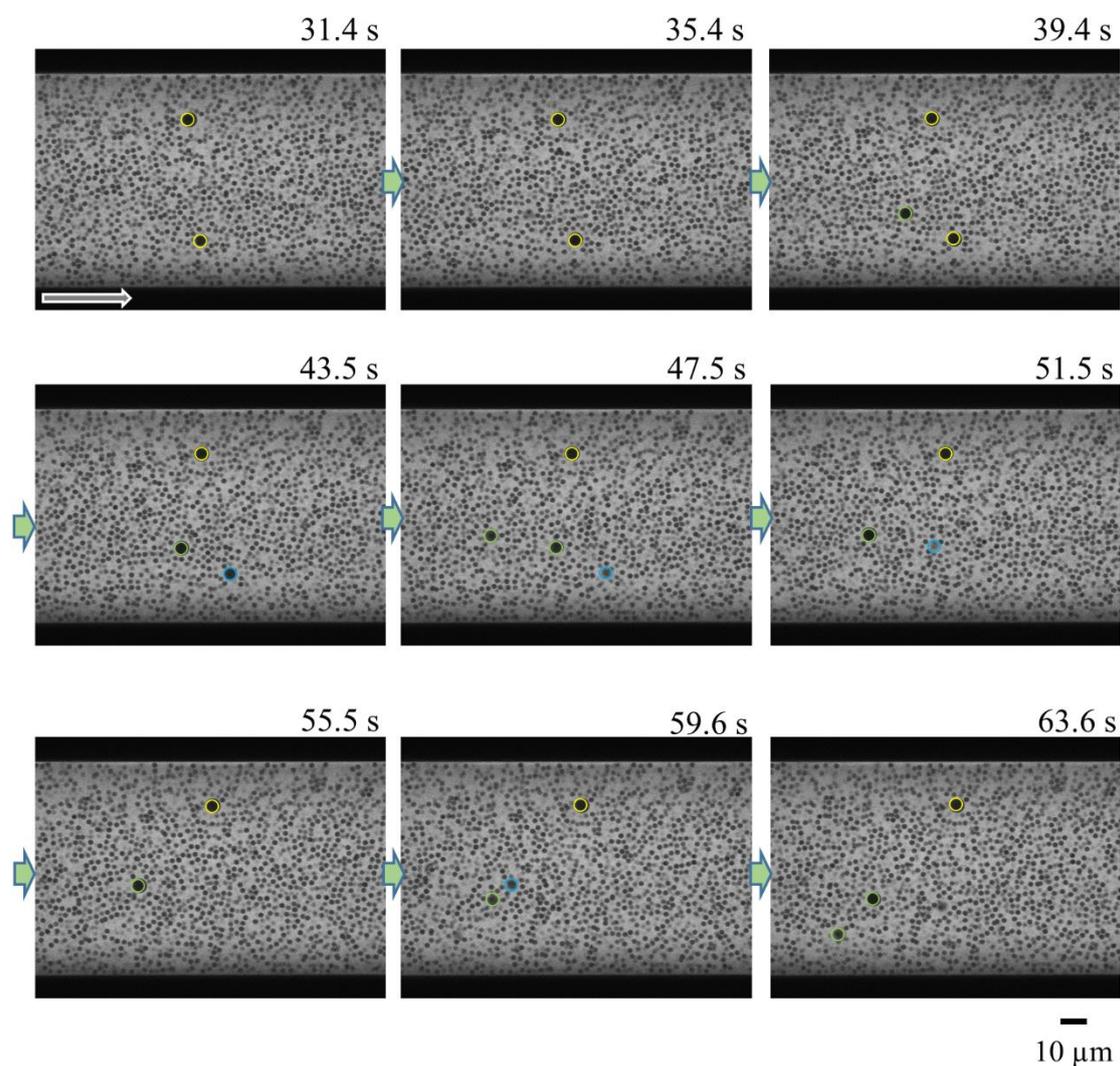


Figure 3-12 Particle motion in a mixed silica slurry under shear stress at a constant shear rate of 0.01 s^{-1}

3-4 結言

本章では高濃度スラリー内部を直接観察して粘度結果と対応させた。粒度分布の狭い粉体を用いたスラリーおよび粒度分布の異なる粉体の混合スラリーについて検討した。体積分率:0.4 の粒度分布の狭いスラリーでは粒子全体が一体となって移動している様子が観察された。一方, 混合スラリーは低せん断領域で著しく粘度が増加した。観察結果より stick-slip 挙動を示していた。添加した大きな粒子が周囲よりも遅い挙動を示すためこのような挙動を示すと考えられる。

参考文献

- [1] J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2341-2359
- [2] W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstrom, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1557-1574
- [3] Y. Hotta, H. Yilmaz, T. Shirai, K. Ohota, K. Sato, and K. Watari, "State of the Dispersant and Particle Surface During Wet-Jet Milling for Preparation of a Stable Slurry," *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1095-1101
- [4] C. Tallon, M. Limacher, and G. V. Franks, "Effect of Particle Size on the Shaping of Ceramics by Slip Casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2819-2826
- [5] M. I. Zainuddin, S. Tanaka, R. Furushima, and K. Uematsu, "Influence of Particles Packing in Granules on the Particles Orientation in Compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 3-11
- [6] Q. Tseng, PIV (Particle Image Velocimetry) ImageJ plugin, <https://sites.google.com/site/qingzongteng/piv>

第 4 章

分散・凝集性を制御した高濃度スラリー中の粒子運動の解明

4-1 緒言

セラミックス成形プロセスにおいてスラリー特性の最も重要な因子の一つは微粒子の分散・凝集制御である。[1]-[5]成形法にもよるがスラリーの体積分率 Φ_v は ≥ 0.3 と高い。第 1 章で述べたとおり、このスラリー中の粒子の分散性評価はレオロジー測定、沈降評価、表面間力測定などがある。[6]-[21]レオロジー測定の場合、低せん断速度までのせん断応力を測定する。スラリー全体を連続体と仮定し見かけ粘度が Newtonian 挙動に近似すれば内部の粒子は分散していると見なし粒子が凝集している場合は Shear-thinning 挙動を示す。[22]-[24] スラリー調製において粒子の分散性制御は、分散媒の pH を制御し粒子の表面電位(ζ 電位値)を増大させる方法または粒子表面に高分子を吸着させ分散剤の電荷による反発および立体反発を起こす方法などがある。[25]-[27] 微粒子の分散には湿潤性・解こう性・安定性を考慮しなければならない。分散媒が純水ならば DLVO 理論が適用できるが、非水系の場合はこの理論が成立しないため直接的に粒子間の表面間力測定を行い、分散・凝集性を評価している。[20]

共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡(CLSFM)を利用した高濃度スラリー中の粒子の直接観察をし、一定せん断速度によるせん断応力の増加は粒子運動に関連している可能性がある。しかし、粒子群に若干の構造が観察されており、分散・凝集状態は完全には判断されていない。レオロジー測定とスラリー中の粒子群の動的構造の関連性を粒子の分散・凝集制御と併せて議論できれば、セラミックス成形において重要な知見が得られると考えられる。

本章における研究目的はスラリー中粒子の分散・凝集性を制御し、Newtonian または Shear-thinning 挙動を示すスラリーを調製し動的観察を試みることである。このとき、粒子の分散性には高分子吸着による粒子の立体反発を利用した。動的観察はせん断応力の印加直後から時間経過による粒子群の動きに焦点を当てた。また、粒子の分散・凝集性評価には液中 AFM による表面間測定、レオロジー測定、直接観察による配位数測定によって評価した。さらに、定常せん断速度による時間依存性挙動と治具によるせん断実験を行い、分散系および凝集系スラリーのレオロジー特性と関連づけた。

4-2 実験方法

この節では原料粉体の特性評価、分散・凝集性制御した蛍光透明スラリーの調製と特性評価、AFM による粒子間相互作用測定方法、CLSFM 下での測定治具について述べる。

4-2-1 原料粉体

原料粉体は第 3 章で用いた球状非晶質シリカ粒子(KE-S250, 日本触媒, 純度 > 99.8%, 平均粒径 $2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$)を使用した。この粒子は第 2 章で扱った粒子とは異なり、界面活性剤などが粒子表面に吸着されていない粒子である。スラリーの分散性を制御する際、他の有機物が含有していると制御が難しくなるため本研究ではこの粒子を扱う。

4-2-2 スラリーの調製

分散媒にはグリセリン(ナカライテスク, 純度 $\geq 99.0\%$)を使用した。本研究では 84wt% グリセリン水溶液を使用した。分散媒には CLSFM 観察のために蛍光色

素(ローダミン 6G; 東京化成)が含まれる。グリセリン系スラリーであるため粒子表面電位を議論することは難しいが水溶液としているため粒子の表面電位(ζ電位)は負の電荷を持っていると推測した。水中でのシリカは負に帯電しているためである。本研究では、分散性を向上させるための高分子にポリエチレンイミン(Polyethylene Imine : PEI, 和光純薬(株), $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}]_n$, $M_w = 10000$) を用いた。粒子群の凝集の促進にはポリアクリル酸アミド(Polyacrylic Acid : PAA, 中京油脂, $[\text{CH}_2\text{CHCOONH}_4]_n$, $M_w = 6000-10000$, Celuna D-305) を用いた。Figure 4-1 に分子構造を示す。

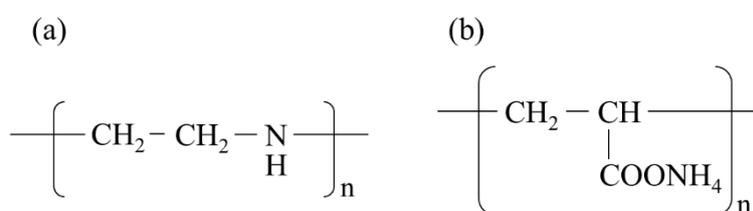


Figure 4-1 Molecular structure of polymer

(a) Polyethylene imine : PEI $M_w = 10000$

(b) Polyacrylic acid : PAA $M_w = 6000-10000$

PEI はアミノ基の極性を有するため水溶液中ではカチオン性として存在するため粒子表面に PEI が吸着する可能性がある。一方、PAA は水溶液中でカルボキシル基の極性を持ちアニオン性のため表面に吸着せず分散媒中に存在する可能性がある。高分子は粉体の重量に対して 0.5wt% 添加した。粒子の体積分率 Φ_v は 0.3 とした。各高分子はグリセリン水溶液中で 3 時間攪拌した。その後、粉体と混合し 3 h 攪拌した。調製したスラリーは超音波ホモジナイザー(US-300T; 日本精機(株))および薄膜旋回法(FILMIX® Model 30-L; PRIMIX)を用いて粒子を機械的に混合した。超音波処理は 30 秒を 3 サイクル、フィルミックスの測定条件は

回転数 5000 rpm で 10 分間を 2 サイクル行った。高分子を添加した溶液およびスラリーの見かけの pH を pH メーター(堀場製作所 (株), F-71)で測定した。PEI または PAA を添加した体積分率 0.001 のスラリーを ζ 電位測定装置(日本ルフト (株)顕微鏡電気泳動装置 Model502)を用いて ζ 電位を測定した。

4-2-3 レオロジー測定

スラリーの粘性および静的粘弾性評価にはコーン型レオメータ (Physic MCR301; Anton Paar GmbH, Graz, Austria)を使用した。粘性評価はせん断速度 10^{-2} - 10^2 s⁻¹ の範囲で測定した。定常せん断測定では一定せん断速度 10^{-2} s⁻¹ で 250 秒間測定した。定常せん断測定では治具の測定条件と同じにするために、測定前の前処理は行わないとした。粘度曲線のフィッティングには(4.1)式(*Herschel-Bulkley fluid model*)を利用した。

$$\eta = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4.1)$$

η は見かけ粘度, τ はせん断応力, τ_0 は降伏応力, $\dot{\gamma}$ はせん断速度, K は粘性係数, n は流動性指数を示す。ここで, $n < 1$ ならば Shear-thinning 挙動, $n = 1$ および $K = 0$ Newtonian 挙動, $n > 1$ は Shear-thickening 挙動を示す。

4-2-4 高分子添加による液中表面間力測定およびぬれ性観察

高分子添加による粒子間相互作用測定には原子間力顕微鏡 AFM (E-sweep; Hitachi, Tokyo, Japan)を使用した。また、液中での粒子間相互作用を測定するために液中観察ホルダー、溶液対応拡張セットを用いた。スキヤナは 20 μ m スキヤナ(走査範囲:面内 20 μ m, 垂直 1.5 μ m)を使用した。本研究では高分子を添加し

た媒体中のシリカにおいて表面間力がどの程度変化すのかを測定した。Figure 4-2 に AFM の概略図を示す。

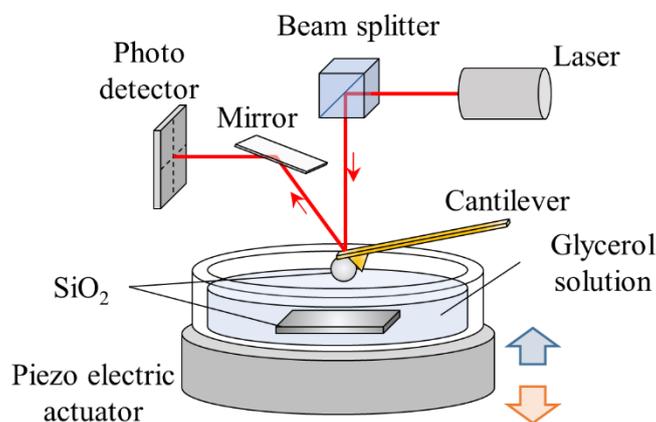


Figure 4-2 Schematic illustration of measurement of particle-substrate interaction by the Scanning Probe Microscope

粒子間相互作用を測定する際、マイクロマニピレーター(UG0544; Suruga Seki, Shizuoka, Japan)によってマイクロカンチレバー(SI-AF01, Epolead service Inc. Japan)の先端に単分散シリカ球 (N3N, Ube Exsymo Co., Ltd, Tokyo, Japan, Purity: > 99.9%, mean size: 6 μm)をエポキシ系樹脂によって接着させた。接着させた後、24 時間以上乾燥させた。基板には高純度合成石英ガラス基板(Labo-USQ, Daico Mfg Co., Ltd, Kyoto, Japan)を用いた。基板はコロイダルシリカ(MasterMet, Buehler Ltd., Illinois, USA)によって3 時間研磨した。研磨した基板は超音波処理をした。洗浄にはアンモニア水(28%) (Nacalai Tesque Inc., Osaka, Japan), 過酸化水素 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd, Osaka, Japan), 蒸留水をそれぞれ体積比で 1:1:3 の割合で混合した。このとき、混合溶液の pH は 10.8 であった。基板を混合溶液で洗浄した後、エタノールで3 回洗浄し、自然乾燥させた。基板の表面粗さの確認は AFM 測定によって行った。表面粗さ測定はコロイド研磨処理前と処理後で比較

した。測定面積は $400\ \mu\text{m}^2$, $100\ \mu\text{m}^2$, $25\ \mu\text{m}^2$ とした。液中 AFM での測定の際、シリカ基板と粒子を接着したコロイドプローブを基板に対して 0.5 wt% PEI または PAA を添加した 84 wt% グリセリン水溶液中で 4 時間放置させた。その後、粒子間力を測定した。この時、掃引時間は 60 [s] とした。

ぬれ性評価にはスラリー調製に用いた条件の PEI または PAA グリセリン水溶液とシリカ基板(Labo-USQ, Daico Mfg Co., Ltd, Kyoto, Japan)を用いた。マイクロピペットで約 $300\ \mu\text{L}$ の溶媒を基板から約 20 mm 離して滴下した。その後、一眼レフカメラ(EOS kiss X5)で撮影した。また、実体顕微鏡によって接触角を測定した。

4-2-5 CLSFM によるスラリーの直接観察

スラリーの内部構造観察には CLSFM を使用した。溶媒中の染料の放出された蛍光によって画像が習得することができる。観察深さはカバーガラス表面から $75\ \mu\text{m}$ とし、焦点深度は $\pm 0.5\ \mu\text{m}$ とした。調製したスラリーの分散・凝集性をホール付きスライドガラスで確認をした。得られた画像を 16 区画に分けて配位数を測定した。このとき、区画間での重複測定を避けるために区画間の線に触れている粒子は数えないこととした。粒子間表面が接触している場合、焦点深度の関係から粒子が接触していても蛍光部分が存在する。Figure 4-3 に CLSFM 観察時の焦点距離の関係を示す。重力方向を z 軸とし、粒子を y 軸(または x 軸)方向から観た断面像である。粒子接触面と焦点深度の関係は粒子間の接触部分から長さ h までの距離を計算できれば蛍光部分の距離を推算することができる。Fig. 4-3 より長さ h は三平方の定理より (4.2) 式で表せる。

$$h = \sqrt{l^2 - c^2} \quad (4.2)$$

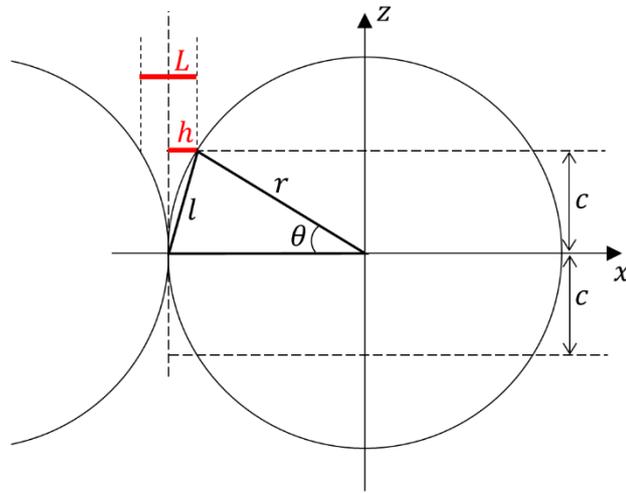


Figure 4-3 Definition of particle dispersion in CLSFM observation

ここで、 l は粒子接触部分から h までの弦の長さ、 c は焦点深度の距離である。粒子径と焦点深度距離で角度 θ は決定される。よって以下の (4.3) 式が得られる。

$$L = 2 \sqrt{\left(2r \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 - c^2} \quad (4.3)$$

L は接触粒子間の蛍光部分の距離、 r は粒子半径、 θ は c と r から求めた角度である。ここで θ は $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ である。観察条件は焦点深度 $\pm 0.5 \mu\text{m}$ 、用いた粒子径は $2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ である。よって L は $L < 0.27 \mu\text{m}$ で粒子は接触していると推定できる。本研究では粒子間距離 d は $d > 0.3 \mu\text{m}$ で分散しているとした。区画あたりの粒子数と区画面積から面積分率 Φ_s を求めた。

直接観察によるスラリー中の粒子の動きは専用の治具を用いた。観察方法は第2章とほぼ同条件だが実験精度を高めるため新しい治具を開発した。

Figure 4-4 に装置システムのモデルを示す。モデリングには無償 CAD (Autodesk(株), 123D Design) を利用した。(a)は3次元モデル, (b)は xy 座標モデルである。治具の上下に溝を掘り, スラリーの表面張力を利用することで毛管現象による流れを止めている。ガラスプレート間の距離は $80\ \mu\text{m}$ とした。せん断応力の印加はステージコントローラー (Shot-204ms and Sgsp 15-10; Siguma Koki Co. Ltd, Tokyo, Japan)を用いてガラス版の一方をスライドさせた。この時のスライド速度は $0.8\ \mu\text{m/s}$ とした。CLSFM を用いて連続観察することで粒子の動きを動画として得られる。体積分率 $v:0.3$ を観察する前に体積分率 $v:0.01$ で粒子運動を観察した。

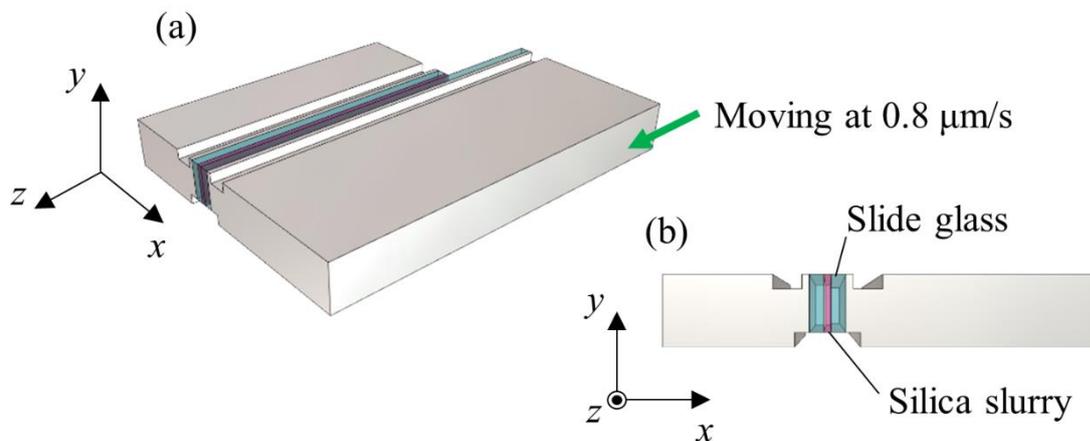


Figure 4-4 Schematic illustration of the observation system
(a) 3D model, (b) 2D model

4-3 結果と考察

4-3-1 原料粉体およびスラリーの特性評価

原料粉体の特性は第3章 Fig. 3-1 の SEM 像および Fig. 3-2 の TG-DTA 測定で述べている。Figure 4-5 に調製したスラリー粘度結果を示す。

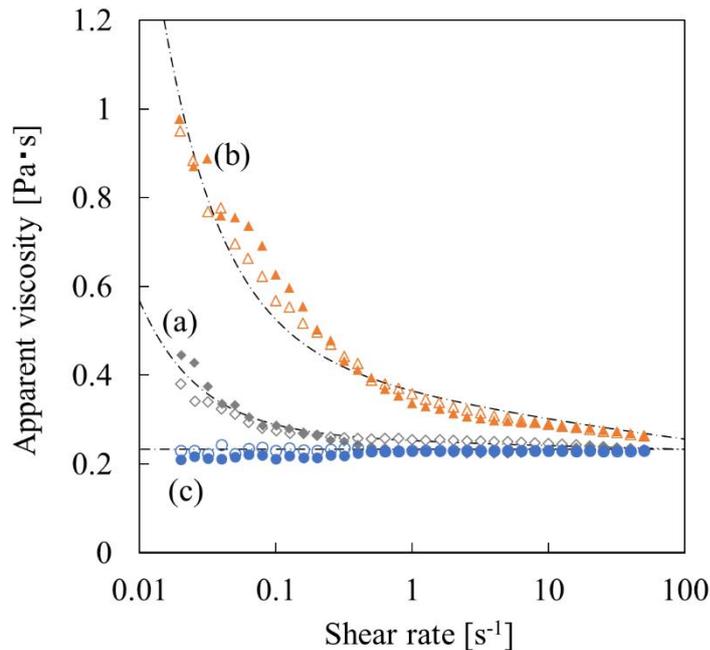


Figure 4-5 Apparent viscosity - shear rate curves for slurries

- (a) Without dispersant slurry (Particle volume fraction $\Phi:0.3$)
- (b) PAA 0.5 wt% added slurry ($\Phi:0.3$)
- (c) PEI 0.5wt% added slurry ($\Phi:0.3$)

(a)は高分子を添加していないスラリーの粘度曲線である。(b), (c)はそれぞれ PAA, PEI を添加したスラリーである。サンプル(a)および(b)は低せん断速度領域で粘度が増加する Shear-thinning 挙動を示した。PAA を添加させたことで大きく粘度が増加した。PEI を添加させたことで低-高せん断速度領域で粘度の増減が無くなり Newtonian 挙動を示した。また, (a)および(b)のスラリーは非線形を示し降伏値を持っていた。Herschel-Bulkley fluid model によるフィッティングにより, (c)は $n = 1, \tau_0 = 0$ [Pa]で近似し, Newtonian 流体であることがわかる。

(a)は $n = 0.985$, $\tau_0 = 0.003$ [Pa]で近似し, 若干の降伏値を持つ擬塑性流体 であることがわかる。(b)は $n = 0.93$, $\tau_0 = 0.011$ [Pa]で近似し, 高分子を添加していないスラリーの約 3.7 倍の降伏値となっていた。高せん断領域で粘度が近似していることから(b)の粘度はスラリー内部の粒子群の構造が変化していると考えられる。Figure 4-6 にそれぞれの定常せん断測定の結果を示す。せん断速度は 0.01 [s^{-1}]とした。PEI を添加したスラリーは時間経過による応力増加は見られなかったが PAA を添加させたスラリーは時間経過とともにせん断応力が増加した。120 秒付近でせん断応力が安定していた。PAA を添加したスラリー内部の粒子の構造がこの時間内で変化していると考えられる。

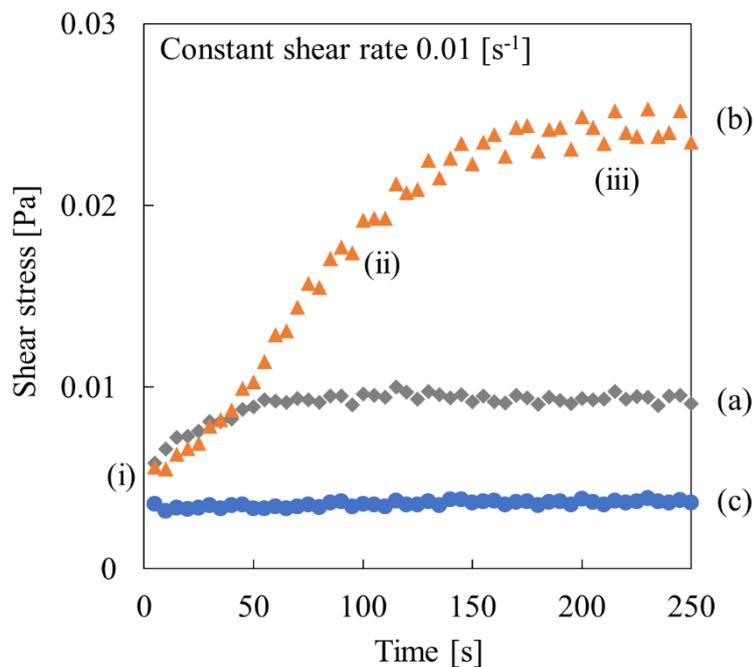


Figure 4-6 Dependence of time on shear stress of slurries at constant shear rate

- (a) Without dispersant slurry (Particle volume fraction $\Phi:0.3$)
- (b) PAA 0.5 wt% added slurry ($\Phi:0.3$)
- (c) PEI 0.5 wt% added slurry ($\Phi:0.3$)

(i) 0 [s], (ii) After 100 [s], (iii) After 200 [s]

4-3-2 高分子添加による液中表面間力およびぬれ性評価

Figure 4-7 に作製したコロイドプローブを示す。また、Figure 4-8 にコロイド研磨処理前とシリカ基板の AFM 像を示す。

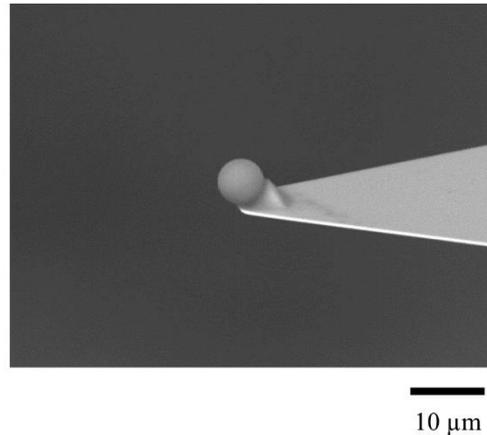


Figure 4-7 SEM Micrograph of colloid probe

カラーバーは z 軸方向の表面粗さを示している。(a-1), (b-1), (c-1)は $25 \mu\text{m}^2$, $100 \mu\text{m}^2$, $400 \mu\text{m}^2$ の測定結果である。研磨傷が多く $10 \mu\text{m}$ 以上の研磨傷も存在していた。(c-1)の平均表面粗さ R_a は 0.35 nm , 10 点平均粗さ R_z は 15 nm 程度あった。Figure 4-9 にコロイド研磨処理および洗浄後のシリカ基板の AFM 像を示す。(a-2), (b-2), (c-2)は $25 \mu\text{m}^2$, $100 \mu\text{m}^2$, $400 \mu\text{m}^2$ の測定結果である。処理前のような傷が無くなり(c-2)の平均表面粗さ R_a は 0.08 nm , 10 点平均粗さ R_z は, 4 nm まで抑えることができた。

Figure 4-10 に表面間力の測定結果を示す。PEI を添加した溶媒中での測定は反発力が 0.44 mNm^{-1} と他の溶媒に比べて斥力が大きいことがわかる。引力は -0.15 mNm^{-1} と小さくなっていた。PAA を添加した溶媒中での測定は斥力が 0.16 mNm^{-1} となり, 何も添加していない溶媒の結果とほぼ同じ結果(0.09 mNm^{-1})となった。また, 引力は -0.38 mNm^{-1} と PEI を添加した溶媒の約 2 倍の引力があった。さらに, 70 nm 付近でも弱い凝集が測定された。

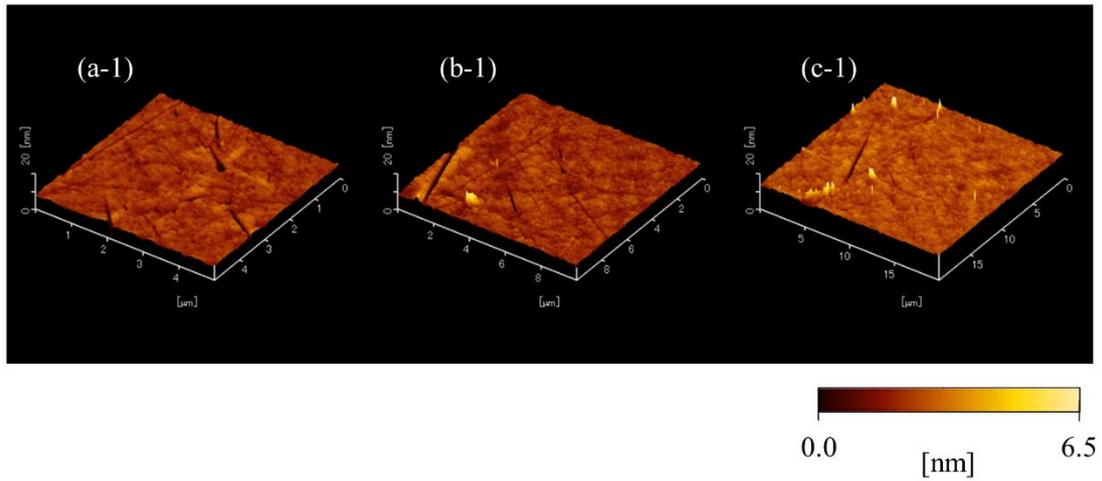


Figure 4-8 AFM images of the silica substance (no-colloidal polishing)

- (a-1) Observation area : $5 \times 5 \mu\text{m}$
- (b-1) $10 \times 10 \mu\text{m}$
- (c-1) $20 \times 20 \mu\text{m}$

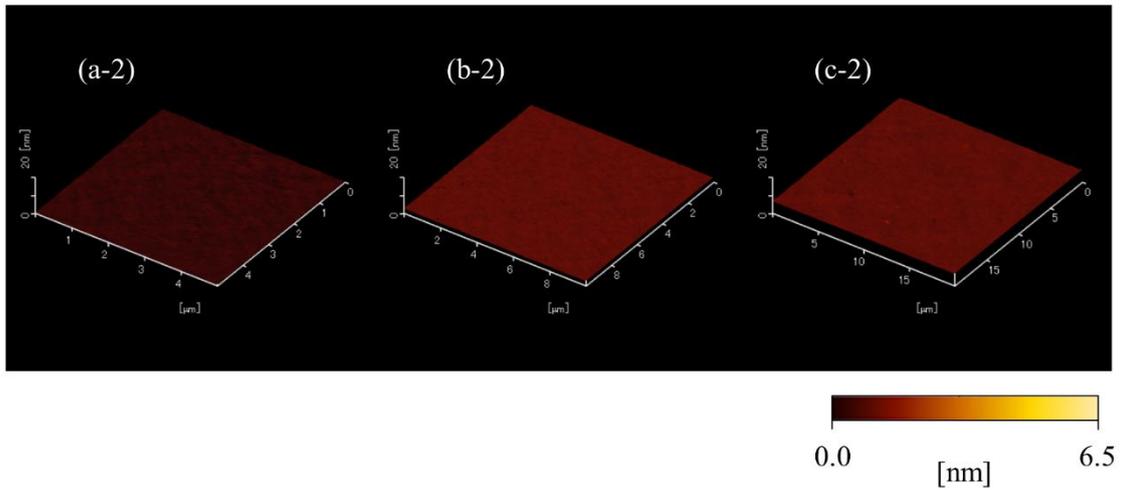


Figure 4-9 AFM images of the silica substance (colloidal polishing)

- (a-2) Observation area : $5 \times 5 \mu\text{m}$
- (b-2) $10 \times 10 \mu\text{m}$
- (c-2) $20 \times 20 \mu\text{m}$

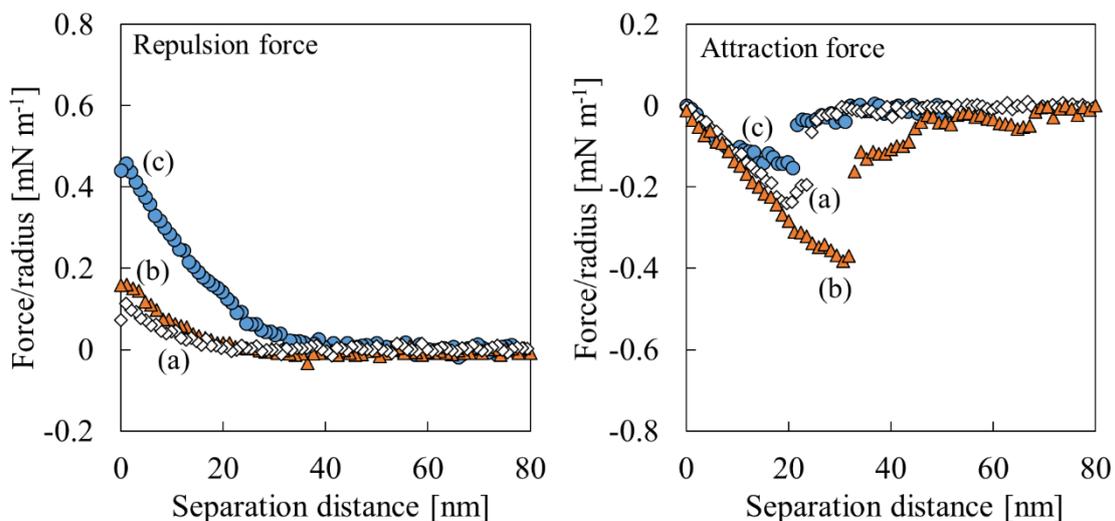


Figure 4-10 Force curve of silica surface interaction

- (a) Without dispersant
- (b) PAA 0.5 wt% added slurry
- (c) PEI 0.5wt% added slurry

Figure 4-11 にぬれ性測定の結果を示す。PAA を添加した溶媒は他の溶媒と比べてぬれ性が低くなっていた。また、PEI を添加した溶媒は高分子を添加していない溶媒よりもぬれ性が向上していた。接触角 θ はそれぞれ、高分子添加なしは $\theta=19^\circ$ 、PEI 添加は $\theta=14^\circ$ 、PAA 添加は $\theta=46^\circ$ となった。

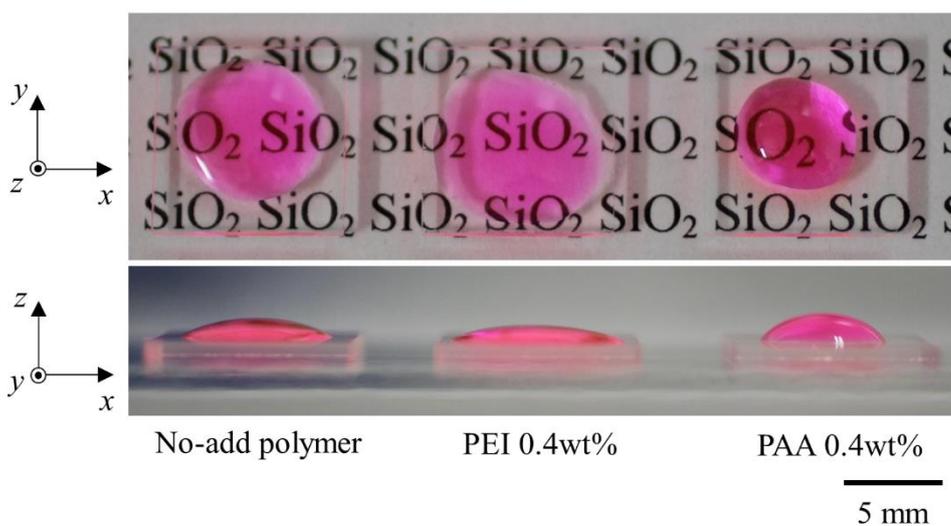


Figure 4-11 Evaluation of wettability of polymer-added glycerol solution and silica substrate

4-3-3 CLSFM による構造観察および配位数測定

Figure 4-12 に調製したスラリーの CLSFM による内部構造観察の結果を示す。(a)は高分子を添加していないスラリーの CLSFM 画像である。(b)および(c)はそれぞれ PAA, PEI を添加したスラリーの CLSFM 画像である。カバーガラスから 20 μm 内部の断面観察像であり, 黒く写っている部分がシリカ球で蛍光部分が溶媒である。低せん断領域で一番粘度が高く示していた Fig. 4-5 (b)の結果と同じスラリーである(b)の内部粒子の断面画像を観ると明らかに(a), (c)の粒子群構造と異なっている。互いの粒子同士が枝状に繋がっており, ネットワーク構造として存在していた。

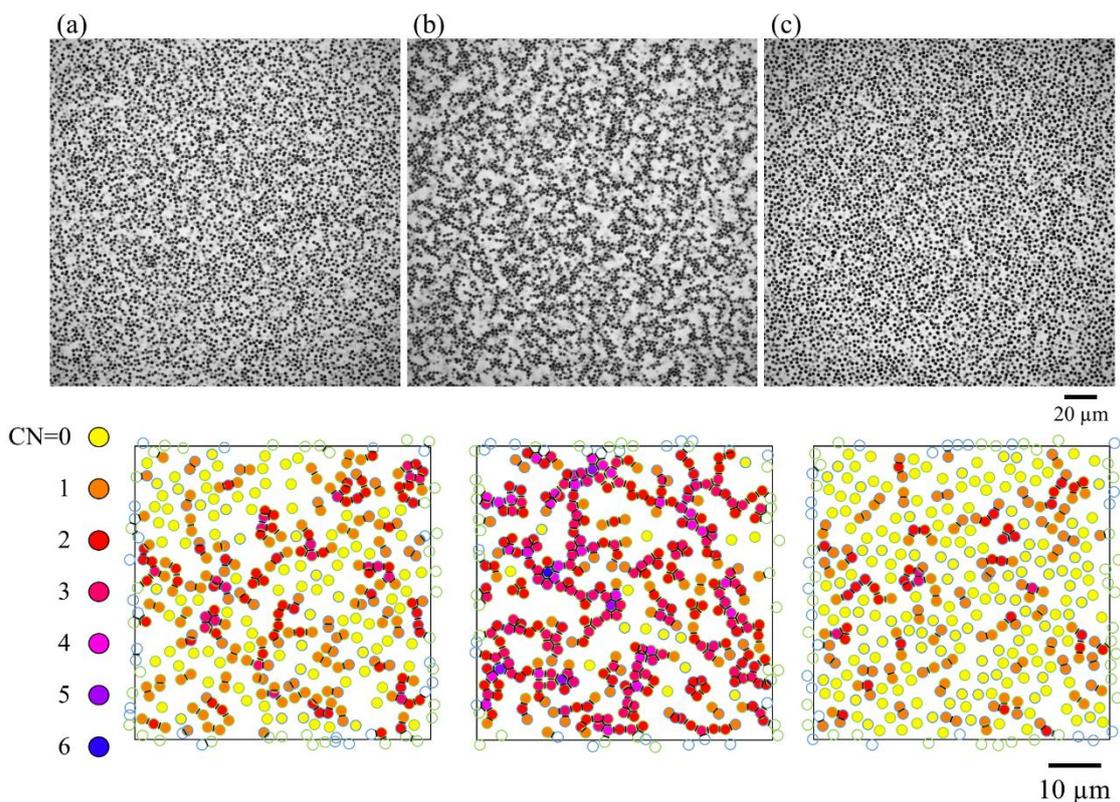


Figure 4-12 CLSFM images of the various silica slurries (Particle volume fraction $\Phi:0.3$) and result of coordination number

- (a) Without dispersant
- (b) PAA 0.5 wt% added slurry
- (c) PEI 0.5wt% added slurry

Figure 4-13 に各スラリーの配位数測定の結果を示す。

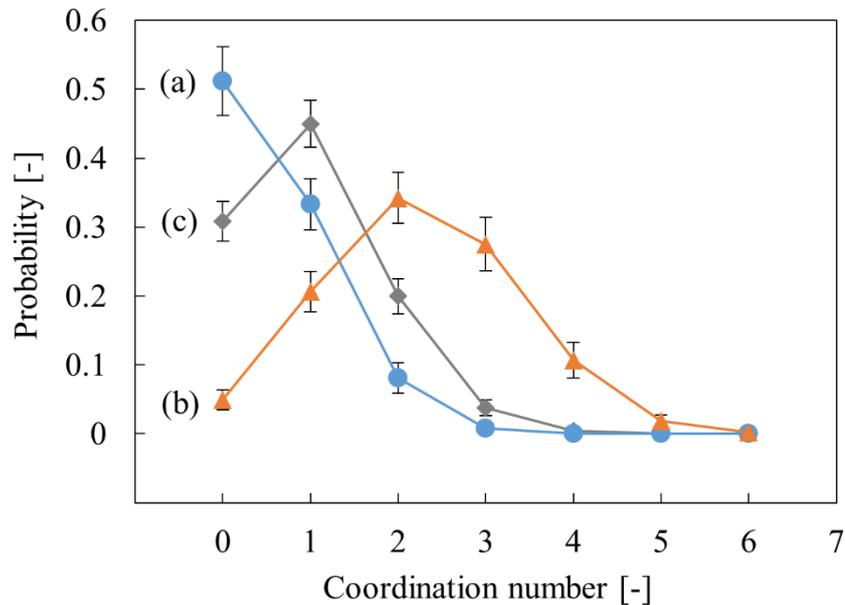


Figure 4-13 Probability distribution of coordination number in each slurries

(a) PEI 0.5wt% added slurry ($\Phi:0.3$)

(b) PAA 0.5 wt% added slurry ($\Phi:0.3$)

(c) Without dispersant slurry (Silica volume fraction $\Phi:0.3$)

(a), (b), (c)それぞれの測定数 N_{Total} は $N_{Total(a)} = 5174$, $N_{Total(b)} = 5431$, $N_{Total(c)} = 4832$ となった。よって、各区画の面積分率の平均値はそれぞれ $\Phi_s(a) = 0.479 \pm 0.023$, $\Phi_s(b) = 0.503 \pm 0.025$, $\Phi_s(c) = 0.448 \pm 0.024$ となった。ここで、CLSMF 画像はほぼ二次元像の情報である。空間中に単一球が均一に分散していると仮定すると Φ_v と球の体積 V から粒子間距離 d_{ip} が求められる。同じように、ある面積あたりに円が均一に分散していると仮定すれば円の面積 S から距離 d_{ic} が求められるため (4.4) 式および (4.5) 式が成り立つ。

$$d_{ic} = \left(\frac{S}{\Phi_s} \right)^{\frac{1}{2}} - D_{ic} \quad (4.4)$$

$$d_{ip} = \left(\frac{V}{\Phi_v} \right)^{\frac{1}{3}} - D_{ip} \quad (4.5)$$

ここで、 D_{ic} は円の直径、 D_{ip} は球の直径とする。 d_{ic} および d_{ip} の距離は円または球の配列によって変化する。2次元では1/2乗に3次元では1/3乗で距離に比例している。本研究では3次元の対象物を2次元で観察しているため $d_{ic} = d_{ip}$ 、 $D_{ic} = D_{ip}$ が成立し $\Phi_v < \Phi_s$ の関係が成立する。 Φ_v の粒子間距離からどの程度の Φ_s になるか推測しなければならない。単純に円の配列が三角形または四角形の配列があるとする。このとき、三角形配列の円間距離 d_{Tri} ならびに四角形配列の円間距離 d_{Qua} と Φ_s の関係には次式が成立する。

$$d_{Tri} = \left(\frac{\frac{\sqrt{3}}{6} \pi D^2}{\Phi_s} \right)^{\frac{1}{2}} - D \quad (4.6)$$

$$d_{Qua} = \left(\frac{\frac{1}{4} \pi D^2}{\Phi_s} \right)^{\frac{1}{2}} - D \quad (4.7)$$

ここで、 D は粒子の直径である。また、六方最密配列、立方配列と仮定した場合のそれぞれの粒子間距離 d_{hcp} 、 d_{Tri} と Φ_v 関係は以下の式が成り立つ。

$$d_{hcp} = \left(\frac{\frac{\sqrt{2}}{6} \pi D^3}{\Phi_v} \right)^{\frac{1}{3}} - D \quad (4.8)$$

$$d_{cub} = \left(\frac{\frac{1}{6} \pi D^3}{\Phi_v} \right)^{\frac{1}{3}} - D \quad (4.9)$$

Figure 4-14 に Φ_v , Φ_s と粒子間距離の関係を示す。横軸は粒子間距離 d_{ip} を粒子径 D で割り無次元化した値である。

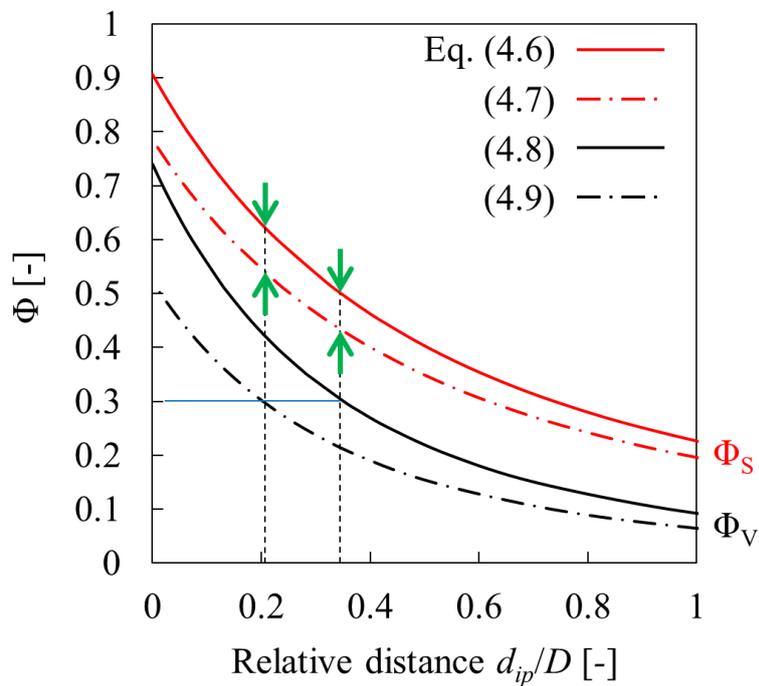


Figure 4-14 Relationship of the volume fraction (Φ_v) and area fraction (Φ_s)

粒子間距離 0 は、各配列構造における最大充填率を表している。立方配列における $\Phi_v = 0.3$ の粒子間距離は $0.204 D$ で Φ_s は $0.542 < \Phi_s < 0.626$ の範囲の面積分率であると推測する。六方配列における $\Phi_v = 0.3$ の粒子間距離は $0.351 D$ で Φ_s は $0.430 < \Phi_s < 0.497$ の範囲の面積分率であると推測できる。結果として $0.4302 < \Phi_s < 0.626$ の範囲で面積分率 Φ_s の値が得られると推測できる。よって、 $\Phi_v = 0.3$ の範囲内の結果といえる。(c)は $CN = 0$ が全体の 50%をしめており、3 サンプルの中で一番分散していた。(a)は $CN=1$ が多くダブレット状粒子が 45% 存在していた。(b)は $CN=2,3$ が多く粒子同士が繋がっているのがわかる。

以下、この系における分散・凝集機構を考察する。用いた溶媒・界面活性剤の親和性について推察する。Table. 4-1 に文献値による用いた物質の溶解パラメータ SP 値(δ)を示す。

Table. 4-1 Solubility parameter

Material	δ [MPa ^{1/2}]
Water	48 ^[28] 47.8 ^[29]
Glycerol	36 ^[28] 36.1 ^[29]
PEI	29.8 ^[30]
PAA	28.7 ^[30]

主に Hansen の溶解度パラメータを参考とした。[29] 高分子の SP 値の推算には Fedor の推算法を用いた。[30] 本研究で用いたグリセリンおよび水の δ が近似していることから溶解度は大きいと考えられる。また、高分子である PEI または PAA も近い値を示していることから両方の高分子は媒体中に溶解していると推察する。次に、高分子添加溶媒とシリカ粉体の分散・凝集機構について推察する。グリセリン系スラリーを調製しているため DLVO 理論は適応できない。しかし、16 wt% の水和物であるためシリカ表面は負の電荷であると考えられる。

した。凝集機構は枯渇効果によるものだが粒子群のネットワーク構造は粘弾性相分離現象によるものと考えられる。粘弾性相分離とは高分子溶液などにみられる動的非対称な系(2成分間の運動性が大きい差がある系)において普遍的現象である。凝集系の場合、粒子が互いに接触して集まろうとするが、接近した時に流体力学的相互作用によって対になった互いの粒子は同じ方向に揃えようとする力が働く。この現象は蛍光ポリスチレンラテックス粒子による希薄系懸濁液中の3次元構造構造観測によって明らかにされている。[34]

以上より、レオロジー測定、表面間力、CLSFMの直接観察の結果より、グリセリン系シリカスラリーはPEIを添加することで分散系スラリーとなり、PAAを添加することで凝集することが確認できた。分散系スラリーおよび凝集系スラリーを用いて動的構造観察をした。

4-3-4 CLSFMによる分散・凝集系スラリーの動的構造の観察

$\Phi_v 0.3$ の分散・凝集系スラリーの動的観察結果をFigure 4-16の結果を示す。せん断開始0sから200sの画像である。(A)はPEIを添加させて粒子を分散させた観察結果である。(Movie 8, PEI 0.5wt%, $\Phi:0.3$) (B)はPAAを添加させ粒子を凝集させた観察結果である。(Movie 9, PAA 0.5wt%, $\Phi:0.3$) Figure 4-17に(A)および(B)のスラリーにおける壁面間の粒子の移動量を示す。縦軸は、移動する下壁面からターゲット粒子までの距離を表しており、その値を壁面間距離で割った相対値である。横軸は画像24sあたりの粒子の移動量を24.8s間の壁面移動量で割った相対値である。Newtonian挙動を示す理想流れでは1:1で表せる。(A)および(B)は各秒間隔で70個(合計280個)の粒子を追跡した。

PEIを添加したスラリーは時間経過による粒子の移動量がほぼ1:1で近似していることから粒子がよく分散していると見なせる。

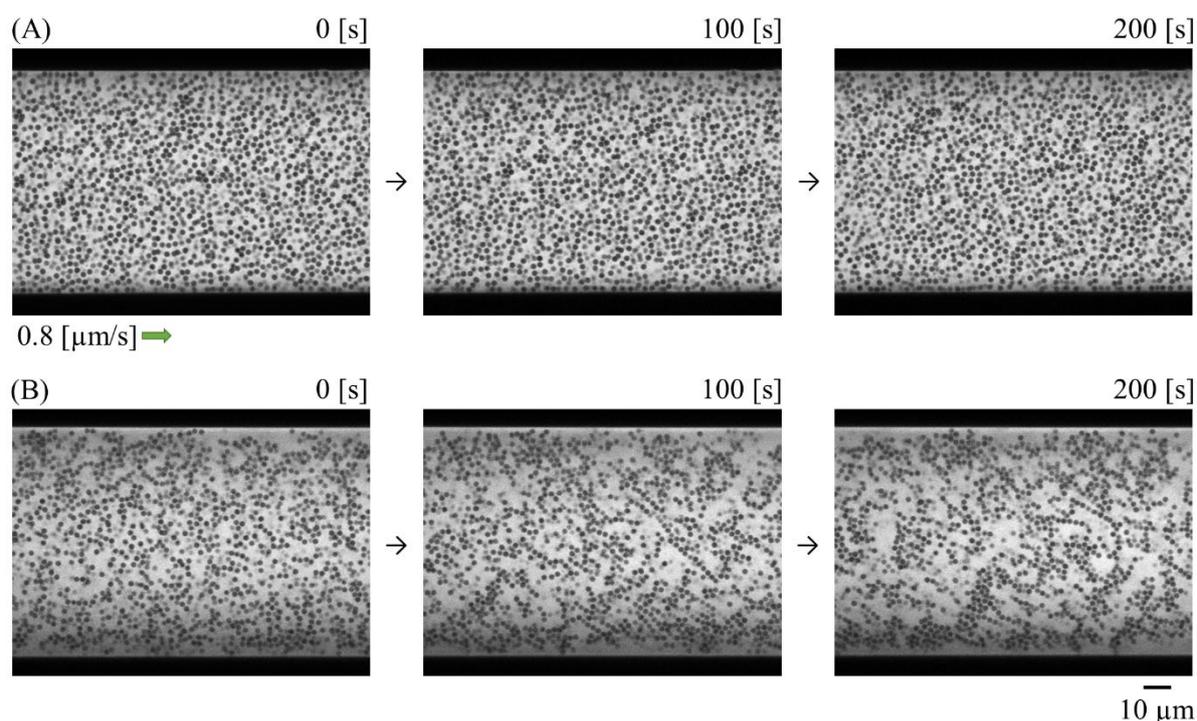


Figure 4-16 Particle motion in silica slurries at constant shear rate

(A) PEI 0.5wt% added slurry (Particle volume fraction Φ :0.3)

(B) PAA 0.5 wt% added slurry (Φ :0.3)

Fig. 4-16 および Fig. 4-17 より PEI を添加したスラリーは時間経過によって粒子群の構造は変化していないのが確認できた。また、粒子が単独で並進運動していた。本研究で用いた粉体は球状粒子であるため壁面間の速度差による粒子の回転は確認できなかった。一方、PAA を添加したスラリーは各経過時間で粒子の移動量が複雑な移動をしていた。観測開始直後では傾きが直線的であったが 29.8 ~ 54.6 s では曲線的な傾きであった。実際に画像を確認してみるとせん断応力の印加を開始して時間経過とともに粒子群の構造が変形していく様子が確認された。100 s 後の画像では鎖状粒子がせん断応力方向に向いている様子が確認された。200 s 後では、鎖状粒子がさらにせん断方向に傾いていた。応力を加えていない 0 s では粒子がネットワーク状に繋がっている様子が確認できた。

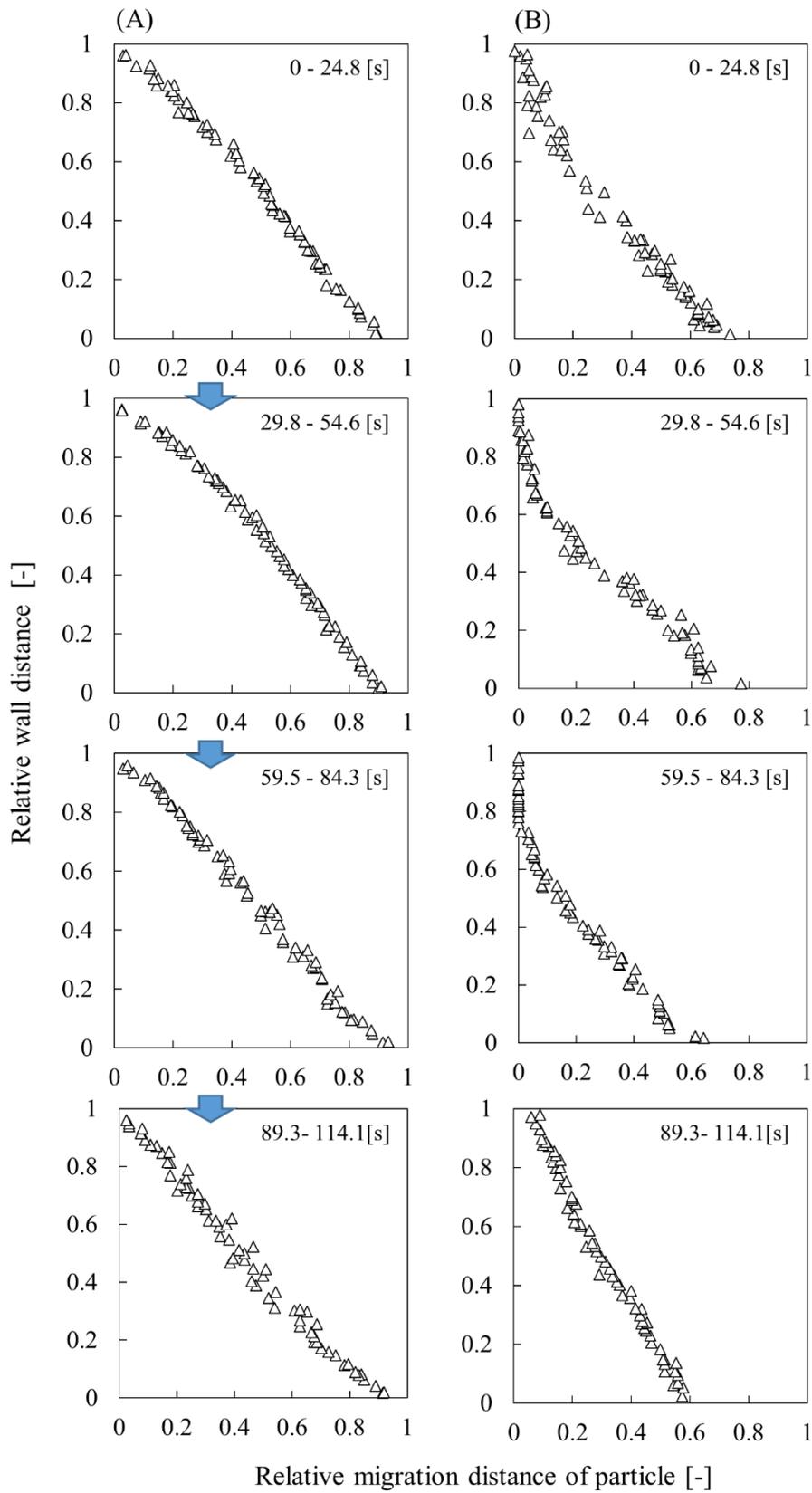


Figure 4-17 Particle migration distance in slurries at constant shear rate

(A) PEI 0.5wt% added slurry

(B) PAA 0.5wt% added slurry

このとき、粒子のない小さな空間が存在しているが時間経過とともにその空間がせん断変形によって狭くなり凝集体を形成し、大きな空間が存在していく様子も確認された。また、この変形の際、もともと繋がっていた粒子が引きちぎれる様子も観察された。この小さなリング状の空間の変形および鎖状粒子の破断が Fig. 4-7(b)の応力増加に影響している。

Figure 4-18 [I]に PAA を添加した凝集系スラリーの 50 s 間隔の配位数測定結果の画像を示す。壁面の矢印は時間経過によるスライドガラスの移動量を表している。測定条件は Fig. 4-13 と同じ方法である。凝集粒子をより分かりやすく観察するため配位数 0 の粒子は排除した。また、Fig. 4-18 [II]に各時間の配位数のヒストグラムを示す。せん断応力を加えていない 0 s は粒子同士がネットワーク状に繋がっており配位数 2 が多く存在していた。この結果は Fig. 4-13 の配位数測定の結果と同等の結果である。小さな空間も存在している。せん断応力印加開始 50 s 後ではせん断応力方向に傾いている鎖状粒子が下壁面付近で多く存在していた。さらに時間経過によって鎖状粒子の傾きが平行に変形している様子が観察された。このとき、画像上の実線(Newtonian 流体の場合の速度勾配)に注目すると鎖状粒子の傾きと実線の傾きがほぼ一致しているのが確認できる。これは、スライドガラスの移動によって粒子群がせん断変形を受けていると推察できる。また、せん断変形が起きることによって小さな空間が変形によって凝集体を形成していた。このとき、凝集の形成と同時に大きな空間が形成される。0-200 s までの配位数を測定でも時間経過によって配位数 0, 1, 2 が減少し、配位数 3, 4 が増加している結果が得られている。

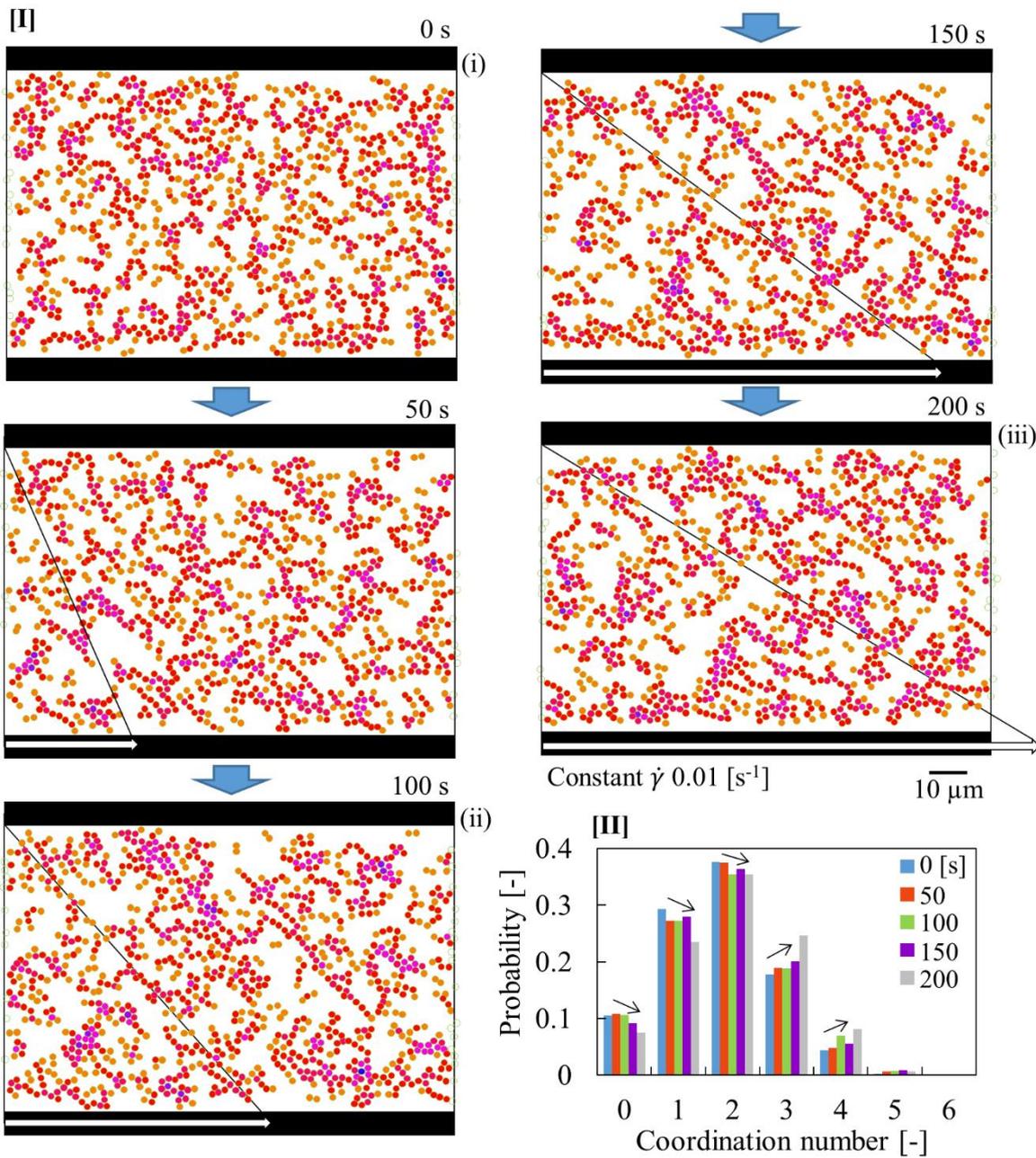


Figure 4-18 Time dependence of particle coordination number at constant shear rate

[I] Result of coordination number 0 - 200 s

[II] Probability distribution of coordination number 0 - 200 s

以上の観測結果から凝集系スラリーの定常せん断速度におけるせん断応力-時間依存性モデルを Figure 4-19 に示す。

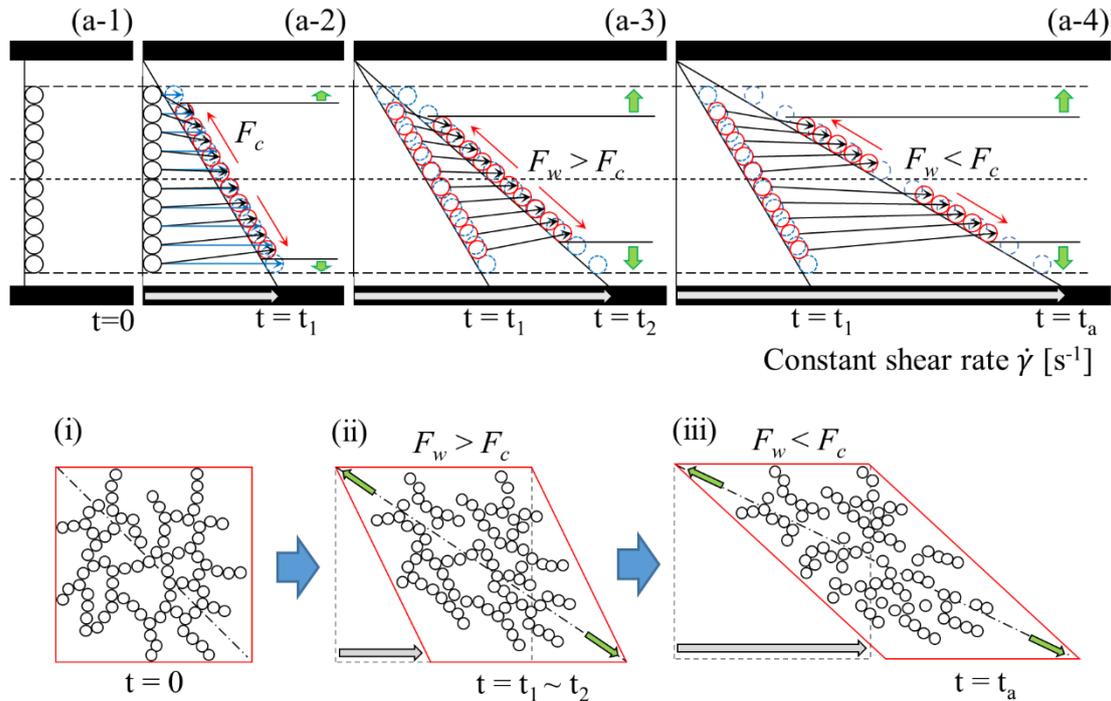


Figure 4-19 Particle motion model of high-concentration flocculation slurry
(i)-(iii) corresponds to the Figs. 4-6 and 4-18

凝集系スラリーは、個々の粒子が鎖状に連なって存在している。定常せん断速度でスライドガラスを移動させることで粒子群は鎖状粒子の破断とせん断変形起きていると推察する。まず, Fig. 4-19(a-1) から (a-4) で鎖状粒子の破断について説明する。(a-1)は $t=0$ で静止状態を表している。せん断力を印加させることで鎖状粒子は(a-2)のように群全体が回転しながら移動する。このとき、個々の粒子は並進運動しようとする力が働くため外側に向かって破断しようとする力(張力) F_c が働く。時間 t_2 までは F_c が粒子の凝集力 F_w より小さいため、そのまま鎖状粒子全体が回転するが粒子間は弱く繋がっているだけなので時間 t_a で最も弱い連結部で破断する。つまり、時間 t_2 までは張力が働くためにせん断応力は増

加する。時間 t_a で張力に耐えられず鎖状粒子が破断することでせん断応力が増加しなくなる。この時間経過によるせん断応力の増加は Fig. 4-7(b)の結果と対応している。観察結果でも連結した粒子が破断されていく様子が確認できた。次に、より実際の系に近づけた鎖状粒子のせん断変形について説明する。Fig. 4-19(i) に $t=0$ の状態の凝集系スラリーを示す。下の面にせん断力を印加させると変形が起きるため(ii)のように粒子群は変形する。点線部分に注目し、 t_2 になるとせん断変形によって点線部分の距離は長くなり(a-2)で示したように張力が働く。このとき、ネットワーク状粒子空間部分をリング状の粒子として観察するとせん断変形によってリングは徐々に細長くなる。つまり、リング状の粒子群は時間経過によって新たな凝集を引き起こす。ただし、すべてのリングが凝集するわけではなく小さいリングが優先的に凝集する。凝集した分、大きい空間部分が存在し始める。最終的には(iii)のように粗密な構造となって安定化する。Fig. 4-19(i) - (iii) のモデルは Fig. 4-6 および Fig. 4-18 の(i) - (iii)に対応している。Shear-thinning 挙動を示す凝集系スラリーにおける低せん断速度領域下での粒子群は時間経過によって変形が起きる。その変形によってある時間で粒子同士は破断が起きながら同時にリング状の粒子群は新たな凝集を引き起こすと考えられる。

粒子群が凝集体を形成する現象は流体力学的相互作用を考慮した数値シミュレーションによって同じような研究報告がある。田中らは流体粒子ダイナミクス法(fluid particle dynamics : FPD) を考案し、コロイドの流動特性や凝集過程を粒子間ポテンシャル・粒子の体積分率などを考慮した結果を導き出している。[35]-[37]ネットワーク構造が形成されている場合、粒子群全体は収縮することができないため粗大な凝集構造にはならない。せん断力によってネットワーク構造が破壊されることで凝集構造が新たに形成されたと考えられる。この結果は低せん断速度領域における凝集系スラリー中の粒子の基礎理解につながる。

4-4 結言

本研究では粒子群の構造を高分子添加によって制御した。Newtonian 挙動を示した分散系スラリーの動的直接観察では速度勾配が均一に表れていた。一定せん断速度によるせん断応力の増加が見られなかったことから粒子群が分散していると考えられる。Shear-thinning 挙動を示した凝集系スラリーはせん断方向に特異的な粒子構造が発現した。低せん断領域では粒子間の凝集力が大きく影響していることが動的観察によって確認できた。定常せん断速度による測定で時間経過によってせん断応力が大きく増加するのは低せん断領域では粒子群のネットワーク構造の変形と粒子の破断が影響していた。

参考文献

- [1] J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 2341-2359
- [2] W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstrom, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1557-1574
- [3] Y. Hotta, H. Yilmaz, T. Shirai, K. Ohota, K. Sato, and K. Watari, "State of the Dispersant and Particle Surface During Wet-Jet Milling for Preparation of a Stable Slurry," *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 1095-1101
- [4] C. Tallon, M. Limacher, and G. V. Franks, "Effect of Particle Size on the Shaping of Ceramics by Slip Casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 30 (2010) 2819-2826
- [5] M. I. Zainuddin, S. Tanaka, R. Furushima, and K. Uematsu, "Influence of Particles Packing in Granules on the Particles Orientation in Compacts," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 31 (2011) 3-11
- [6] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, A. K. Sum, C. A. Koh, and E. D. Sloan, "Viscosity

- and Yield Stresses of Ice Slurries Formed in Water-in-Oil Emulsions,” *J. Non-Newton. Fluid*, 166 (2011) 859-866
- [7] J. Chun, T. Oh, M. Luna, and M. Schweiger, “Effect of Particle Size Distribution on Slurry Rheology: Nuclear Waste Simulant Slurries,” *Colloid. Surf. A Physicochem. Asp.*, 384 (2011) 304-310
- [8] E. Ewais, A. A. Zaman, and W. Sigmund, “Temperature Induced Forming of Zirconia from Aqueous Slurries: Mechanism and Rheology,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002) 2805-2812
- [9] D. Lerche and T. Sobisch, “Evaluation of Particle Interactions by *In Situ* Visualization of Separation Behavior,” *Colloid. Surf. A Physicochem. Asp.*, 440 (2014) 122-130
- [10] B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, and M. Takahashi, “Stability of Dispersions of Colloidal Alumina Particles in Aqueous Suspensions,” *J. Colloid Interface Sci.*, 291 (2005) 181-186
- [11] G. Tari, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, and O. Lyckfeldt, “Influence of Particle Colloidal Processing Size Distribution on of Alumina,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 249-253
- [12] J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma, and H. Mori, “The Effects of the Concentration of a Polymer Dispersant on Aapparent Viscosity and Sedimentation Behavior of Dense Slurries,” *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 3021–3026
- [13] B. A. Horri, D. Dong, C. Selomulya, and H. Wang, “Rheological Behavior of NiO/YSZ Slurries for Drying-Free Casting,” *Powder Tech.*, 223 (2012) 116-122
- [14] T. Kakui, T. Miyauchi, and H. Kamiya, “Analysis of the Action Mechanism of Polymer Dispersant on Dense Ethanol Alumina Suspension Using Colloidal Probe AFM,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 655-661

- [15] J. N. Israelachvili, G. E. Adams, "Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* 74 (1978) 975-1001
- [39] J. N. Israelachvili, R. M. Pashley, "Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions," *J. Colloid interface sci.*, 98 (1984) 500-514
- [16] T. H. Anderson, Y. Min, K. L. Weirich, H. Zeng, D. Fygenon, J. N. Israelachvili, "Formation of supported bilayers on silica substrates," *Langmuir*, 25 (2009) 6997-7005
- [17] W. A. Dueker, T. J. Senden, R. M. Pashley, "Measurement of forces in liquids using a force microscope," *Langmuir*, 8 (1992) 1831-1836
- [18] J. Nalaskowski, J. Drelich, J. Hupka, J. D. Mille, "Adhesion between Hydrocarbon Particles and Silica Surfaces with Different Degrees of Hydration As Determined by the AFM Colloidal Probe Technique," *Langmuir*, 19 (2003) 5311-5317
- [19] Y. Gan, G. V. Franks, "Charging Behavior of the Gibbsite Basal (001) Surface in NaCl Solution Investigated by AFM Colloidal Probe Technique," *Langmuir*, 22 (2006) 6087-6092
- [20] M. Iijima, M. Yoshimura, T. Tsuchiya, M. Tsukada, H. Ichikawa, Y. Fukumori, H. Kamiya, "Direct Measurement of Interactions between Stimulation-Responsive Drug Delivery Vehicles and Artificial Mucin Layers by Colloid Probe Atomic Force Microscopy," *Langmuir*, 24 (2008) 3987-3992
- [21] F. J. M. Ruiz-Cabello, G. Trefalt, Z. Csendes, P. Sinha, T. Oncsik, I. Szilagyi, P. Maroni, M. Borkovec, "Predicting Aggregation Rates of Colloidal Particles from Direct Force Measurements," *J. Phys. Chem. B*, 117 (2013) 11853-11862
- [22] G. V. Frank, Z. Zhou, N. J. Juin, and D. V. Boger, "Effect of Interparticle Forces on

- Shear Thickening of Oxide Suspensions,” *J. Rheology*, 44 (2000) 459-479
- [23] H. A. Barns, J. F. Hutton, and K. Walters *F.R.S*, *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam, 1989
- [24] R. J. Hunter, “Colloids and Fine Particles”; pp. 117-152 in *Introduction to Particle Technology*, 2nd Edition, Edited by M. Rhodes. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2008
- [25] N. Mandzy, E. Grulke, T. Druffel, “Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions,” *Powder. Tech*, 160 (2005) 121-126
- [26] G. Fritz, V. Schädler, N. Willenbacher, N. J. Wagner, “Electrosteric stabilization of colloidal dispersions,” *Langmuir*, 18 (2002) 6381-6390
- [27] B. Vincent, P. F. Luckham, F. A Waite, “The effect of free polymer on the stability of sterically stabilized dispersions,” *J. Colloid interface sci.*, 73 (1980) 508-521
- [28] J. Burke, “Solubility Parameters: Theory and Application,” *the AIC Book and Paper Group Annual*, 3 (1984) 13-58
- [29] C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters: A User’s Handbook,” *CRC Press, Second Edition* (2007)
- [30] R. F. Fedors, “A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids,” *Polym. Eng. Sci.*, 14 (1974) 147-154
- [31] T. Nashima, H. Sudo, K. Furusawa, “Flocculation of polymer latex dispersion induced by a polyelectrolyte,” *Colloid Surf*, 67 (1992) 95-100
- [32] K. Furusawa, M. Ueda, T. Nashima, “Bridging and depletion flocculation of synthetic latices induced by polyelectrolytes,” *Colloid Surf A*, 153 (1999) 575-581
- [33] K. Furusawa, A. Sato, J. Shirai, T. Nashima, “Depletion Flocculation of Latex Dispersion in Ionic Micellar Systems,” *J. Colloid interface sci.*, 253 (2002) 273-278

- [34] H. Tanaka, Y. Nishikawa and T. Koyama, "Network-forming phase separation of colloidal suspensions," *J. Phys.: Condens. Matter*, 17 (2005) 143-153
- [35] H. Tanaka and T. Araki, "Simulation Method of Colloidal Suspensions with Hydrodynamic Interactions: Fluid Particle Dynamics," *Phys. Rev. Lett.*, 85 (2000) 1338-1341
- [36] H. Tanaka and T. Araki, "Viscoelastic phase separation in soft matter: Numerical-simulation study on its physical mechanism," *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006) 2108-2141
- [37] H. Tanaka and T. Araki, "Spontaneous coarsening of a colloidal network driven by self-generated mechanical stress" *Europhys. Lett.*, 79 (2007) 58003

第 5 章

重力場を用いた高濃度スラリー中の粒子の沈降および堆積過程

5-1 緒言

第 2 章から第 4 章までは定常せん断速度におけるレオロジー測定と動的直接観察による粒子群の挙動を対応させ議論した。一方で、スラリーの分散・凝集性の評価として重力または遠心力の加速度を利用した沈降試験がある。[1]-[8] スラリー中に凝集体(agglomeration または flocculation)が存在する場合、低せん断速度領域で粘度が増加する Shear-thinning 挙動を示し、降伏値を持つ擬塑性流体または粘塑性流体となる。しかし、スラリー中粒子の体積分率が 0.3 を超える分散スラリーを調製した場合でもこの挙動が起きる。粘性挙動のみで分散性を議論することは困難であるため簡易的な分散評価として沈降試験がある。スラリー内部の粒子の構造評価は、レオロジー特性の場合はスラリーを連続体と仮定しているため間接的な評価となるが、沈降速度評価は直接的な観察のため粒子群の構造を推定しやすい特徴がある。また、粒子が沈降した後の堆積層は成形体に大きな影響を与える。凝集体がスラリー中に存在する場合、凝集体同士が不規則に堆積するためである。

希薄系懸濁液の沈降速度は 1851 年に Stokes が粘性流体に対する浸漬体の作用する力を無限流体中の単一粒子の動きと粘性抵抗から(4-1)式を導出した。[9]

$$V_s = \frac{2}{9} \frac{g(\rho_s - \rho_f)r^2}{\eta} \quad (5.1)$$

ここで、 η は流体粘度、 r は粒子半径、 ρ_s は粒子密度、 ρ_f は流体密度、 g は重力加速度である。Stokes 式は体積分率 0.01 までしか成り立たない。この式を拡張し高濃度スラリー中の粒子の運動を説明する方法は多くの研究者によって研究されている。[10]-[23]高濃度スラリーの沈降速度は Stokes 式で得られた沈降速度よりも低い沈降速度を示し、干渉沈降関数 $f(\Phi)$ で表される。Richardson and Zaki は液体中の粒子の体積分率を用いて高濃度スラリー中の沈降速度 V_m と V_s を次のように求めた。[13]

$$f(\Phi) = \frac{V_m}{V_s} = (1 - \Phi)^n \quad (5.2)$$

n は定数でレイノルズ数(Re)によって 5 つの範囲に分けた経験式を得た。Re < 0.2 以下の層流領域では $n = 4.65$ でよく近似する。実際には、体積分率の増加による液体の上昇流によって粒子の沈降速度が遅れているが高濃度スラリー中の粒子の干渉沈降は理解が不十分である。Xu らは back-light scattering 技術を用いて単分散スラリー中の沈降挙動を調べた。[21]-[23]ガラス管の表面に散乱したレーザー光による回折パターンから濃度プロファイルを得ている。高濃度スラリー中の沈降を解明するには個々の粒子を動的に観察する必要がある。

第 2 章で高濃度スラリー中の粒子の観察を行っている。本章における研究は重力場における高濃度スラリー中の個々の粒子の沈降挙動および堆積過程の直接観察である。このとき、直接観察を可能とするため CLSFM のレーザー光の光路を変更させた。高濃度スラリー中の粒子の沈降挙動または堆積過程を直接観察することで粒子の揺動や堆積直後の粒子運動の解明することができる。高濃度系中の粒子の沈降・堆積過程を直接観察することによってファインセラミックス製造の更なる発展に繋がる基礎研究である。

5-2 実験方法

この節では原料粉体, 蛍光透明スラリーの調製, 粘度測定, 巨視的な沈降試験, CLSFM 下での測定治具と観察方法について述べる。

5-2-1 原料粉体

原料粉体には単分散球状非晶質シリカ粒子(KE-S250, 日本触媒, 純度 >99.8%, 平均粒径 $2.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$, 密度 2.20 g/cm^3)を使用した。第3章で扱った粒子と同じ界面活性剤などが粒子表面に吸着されていない粒子である。粒子の特性評価については第3章に記述する。

5-2-2 スラリー調製

分散媒にはグリセリン(ナカライテスク, 純度 $\geq 99.0\%$)を使用した。本研究では 84wt%グリセリン水溶液を使用した。溶媒は粒子との屈折率を一致させるためグリセリン水溶液(密度 1.20 g/cm^3)を調整した。スラリーの固体含有率体積分率は 0.05 - 0.4 とした。体積分率:0.05, 1 のスラリーは体積分率:0.3 のスラリーを調整後に希薄した。スラリーの分散には超音波分散(超音波ホモジナイザー, 島津製作所)および薄膜旋回法を用いた高せん断力による凝集体の解砕(フィルミックス, プライミックス)を行った。超音波処理は 30 秒を 3 サイクル, フィルミックスの測定条件は回転数 5000 rpm で 10 分間を 2 サイクル行った。また, 観察対象としてスラリーを機械的処理せずに乳鉢混合のみの体積分率 0.2, 0.3 のスラリーを調製した。

5-2-3 レオロジー測定

スラリーの粘性および静的粘弾性評価にはコーン型レオメータ (Physic MCR301; Anton Paar GmbH, Graz, Austria)を使用した。粘性評価はせん断速度 10^2 - 10^3 s^{-1} の範囲で測定した。粘度曲線のフィッティングには(4.1)式を利用した。測定温度は $25.0^\circ C$ とした。Vs に使用したグリセリン水溶液の粘度は一定せん断速度 $100s^{-1}$ で 200s 測定した。測定温度は沈降観察時の温度と同じ 19.0 - $21.0^\circ C$ とした。

5-2-4 巨視的なスラリーの沈降の定点観測

各濃度に調製したスラリーを試験管に投入しスラリー層とクリア層の界面高さを観察した。体積分率 0.05 - 40 までのスラリーをそれぞれ試験管に 9 mL 投入し静置させた。定点観測には一眼レフカメラ (EOS kiss X5) を使用し、12 時間おきに撮影した。室温は $20 \pm 1^\circ C$ とした。撮影した画像の界面高さから沈降速度を算出した。正規化には実測値 V_m を Stokes 式により求めた単一粒子の沈降速度 Vs で割って求めた。

5-2-5 スラリー中の粒子の沈降および堆積過程の直接観察

スラリーの内部観察は共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡 (CLSM) を使用した。粒子の沈降をその場観察するため、広帯域誘電体膜プリズムミラー (TECHSPEC®) を用いて顕微鏡の光路を変更させ横から観察できるようにした。Figure 5-1 に概略図を示す。

装置と対物レンズが直角になるように設計した。プリズムミラーを用いたことによる画像精度はスケールによって確認した。スラリーの分散性評価は正立モードで観察した。セル寸法は縦 $4 \times$ 横 $4 \times$ 高 29 mm とした。

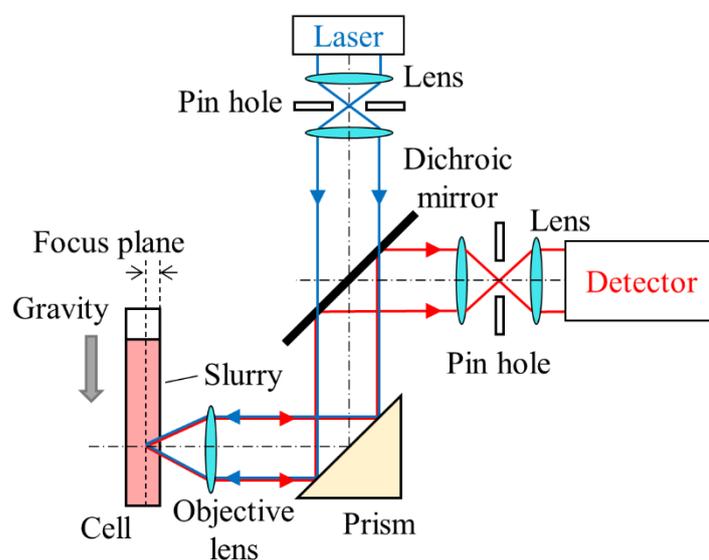


Figure 5-1 Schematic diagram of direct observation method of sedimentation behavior

セルにスラリーを約 0.3 mL 投入し、3 時間安定させた後に観察を行った。測定箇所は堆積層から 200 μm 上部から観察した。このとき、焦点深さは 70 μm とした。第 1 章で述べたが壁の効果を 1% まで抑えている。レーザー波長は 473 nm を使用した。スキャン枚数は 1000 枚、インターバル時間は 30 秒とし合計 8.3 時間測定した。さらに、体積分率 0.3 では堆積層が出るまでこのサイクルを 3 回繰り返した。沈降挙動では初期の観察データを用いた。体積分率 0.3 スラリーの堆積過程の観察は後期のデータを用いた。体積分率 0.01 は調製条件の同じスラリーを用いてインターバル時間 60 秒とした。また、本研究では凝集体の堆積過程にも注目し乳鉢混合した体積分率 0.2 の凝集系スラリーを用いて凝集体の堆積過程を直接観察した。Table. 5-1 に測定条件を示す。室温は 20 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ とした。

Table 5-1. Measurement conditions of CLSFM

Measurement mode	Image size [Pixel]	Scan mode	Sampling speed [μs/Pixel]	Zoom
Upright	1024×1024	XY	40.0	×1
Sedimentation	512×512	XYT*	8.0	×1.4

* Dimension : Interval time 30 or 60 [s]
Number of scans : 1000 × 3

5-3 結果と考察

5-3-1 スラリーの特性評価

Figure 5-2 に調製したスラリー中の粒子体積分率 0.01-0.4 までの粘度結果を示す。(A)は超音波処理およびフィルミックスによる高速攪拌したスラリー、(B)は乳鉢混合のみの粘度曲線である。体積分率:0.2 までは Newtonian 挙動を示した。体積分率 0.3 から若干の降伏値が現れていた。

また、体積分率 0.3 以上で Shear-thinning 挙動を示している。一方で、乳鉢混合した体積分率 0.2 は機械的処理を施した体積分率 0.2 より高い見かけ粘度を示した。また、低せん断域から高せん断域まで直線的に粘度が低下していた。この挙動は shear-thinning 挙動ではあるが降伏値を持たない。粒子間の凝集力は機械的処理を施したスラリーと同等だが解砕不足の凝集体が多く存在していると考えられる。体積分率 0.3 も同様に高い見かけ粘度を示した。CLSFM によるその場観察では体積分率 0.01 および 0.3 の沈降を観察した。Figure 5-3 に調製したグリセリン水溶液の温度依存性を示す。温度 19 - 21 °C で粘度は 0.064 - 0.071 [Pa·s] となった。(4.1)式に用いた流体粘度は 20 °C の $\eta = 0.068$ [Pa·s] となった。

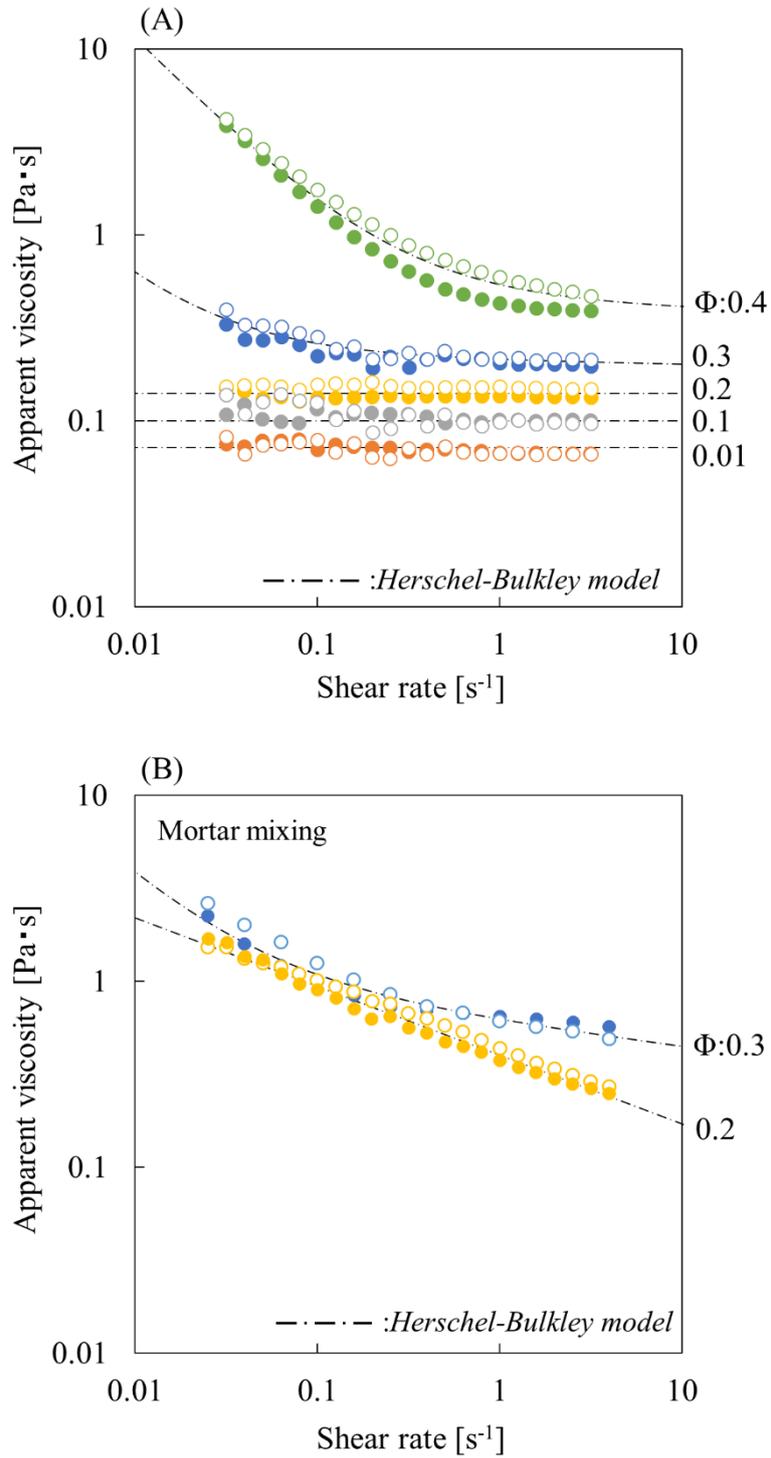


Figure 5-2 Apparent viscosity–shear rate curves for the different slurries

(A) Mechanical process (Ultrasonic + FILMIX)

(B) Mortar mixing

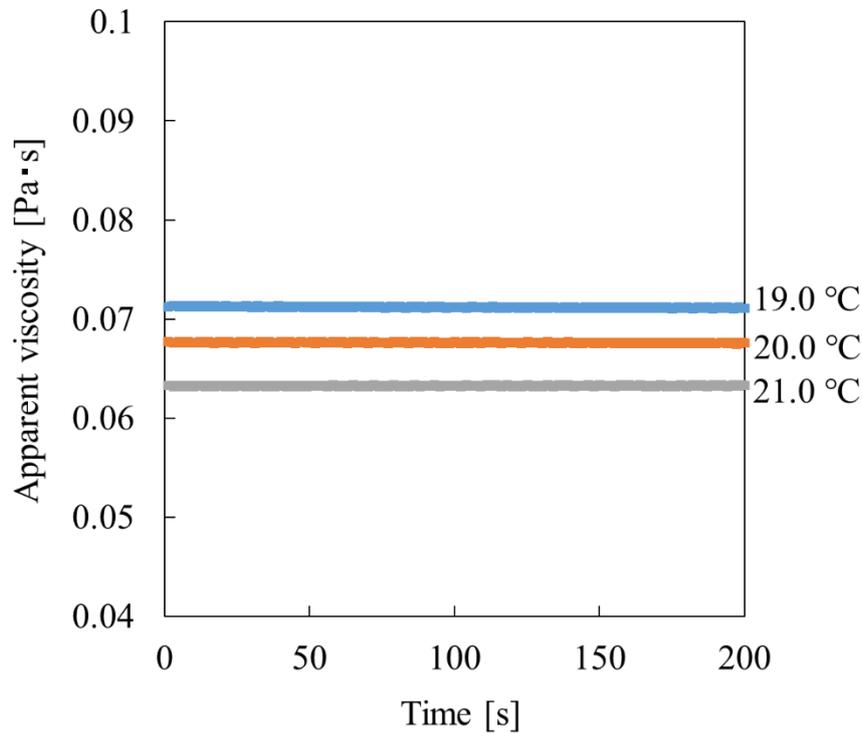


Figure 5-3 Effect of temperature on the viscosity of the glycerol solution

5-3-2 巨視的なスラリーの沈降の定点観測

Figure 5-4 に各スラリーの定点観測結果を示す。体積分率 0-0.4 を同時に観測した。体積分率 0.05 の観測開始初期はスラリー層の判別が不可能であったため、60 [h]後から観測した。時間経過によって粒子は沈降するが体積分率が増加するに従って沈降速度が遅くなっているのが確認できた。

Figure 5-5 に体積分率 0.05-0.4 の沈降試験における沈降時間と界面高さの関係を示す。粒子の体積分率が増加するにつれて界面高さの減少率が下がっているのが確認できる。

特に、体積分率 0.1 と 0.2 の沈降速度差が大きい。粘度測定のみで考えると体積分率 0.3 を境に粘度が増加している。同じスラリーであってもせん断応力場と静置場で粒子群の振舞いが異なっていると考えられる。

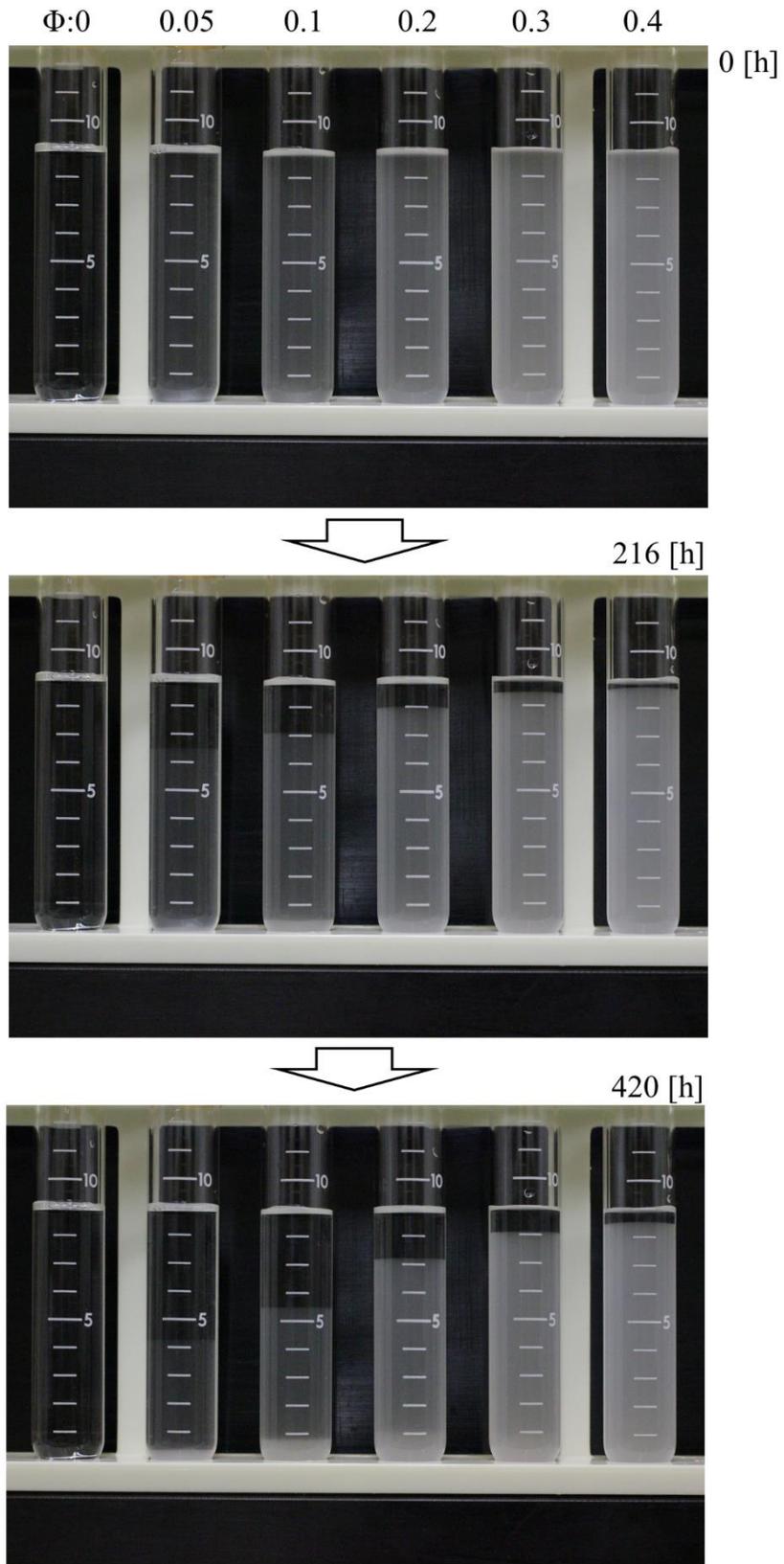


Figure 5-4 Fixed point observation of each slurries

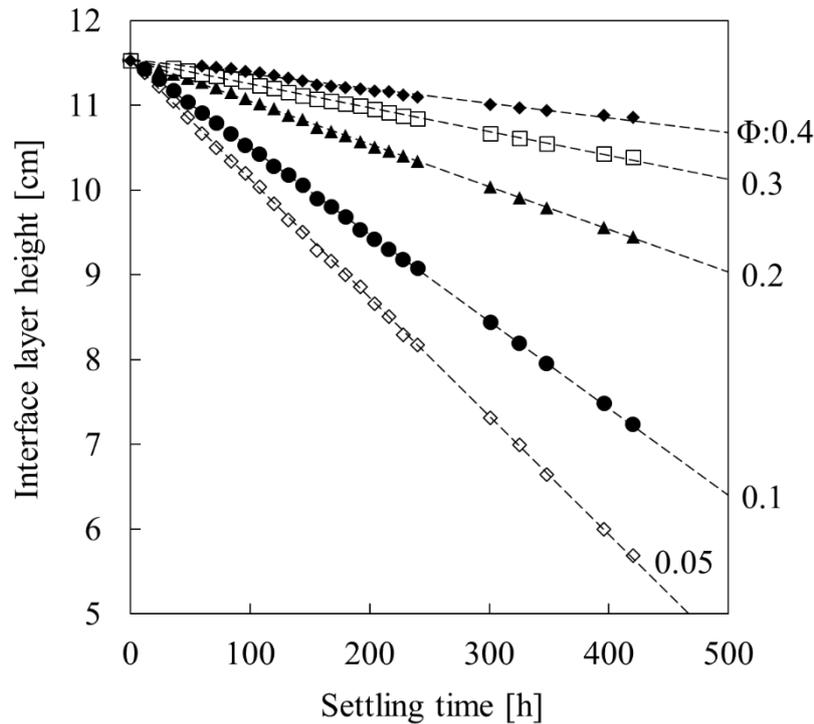


Figure 5-5 Settling curves for the different slurries

第 3 章で述べたが一定せん断速度をスラリーに与えた場合，内部粒子は六方配列と仮定すると体積分率 0.09-0.47 の間で時間経過によって粒子の接触が起きる。つまり，体積分率 0.3 を超えると壁面間の速度勾配の影響で粒子の衝突の影響を受けやすくなると考えられる。一方，静置場における粒子の沈降現象のみの挙動は時間経過による影響は受けない。つまり，体積分率の増加による粒子間距離が直接影響すると考えられる。第 4 章 Fig. 4-3 より，体積分率と粒子間距離は指数関係にあり，体積分率 0.1 の相対距離が $0.949D$ (D :粒子径)に対して体積分率 0.2 になると $0.547D$ と約 2 倍の粒子間距離の違いがある。また，体積分率 0.3 は $0.351D$ であり，体積分率 0.2 の粒子間距離と約 1.5 倍の違いがある。グラフの傾きから体積分率の沈降速度 V_{macro} を計算した。

Table. 5-2 に傾きから計算した沈降速度の結果を示す。 V_{macro} は体積分率 0.05 で $2.33 \pm 0.34 \mu\text{m}/\text{min}$ ，体積分率 0.3 で $0.47 \pm 0.10 \mu\text{m}/\text{min}$ となった。

Table 5-2. Sedimentation rate of each solid content slurries

Φ	Sedimentation rate [$\mu\text{m}/\text{min}$] (mean \pm s.d.)
0.05	2.33 ± 0.34
0.1	1.70 ± 0.20
0.2	0.83 ± 0.14
0.3	0.47 ± 0.10
0.4	0.30 ± 0.14

Figure 5-6 に正規化した沈降速度 V_{macro}/V_s と体積分率の関係を示す。高濃度スラリーは Richardson & Zaki 式($n = 4.65$)に近似しているのが確認できる。

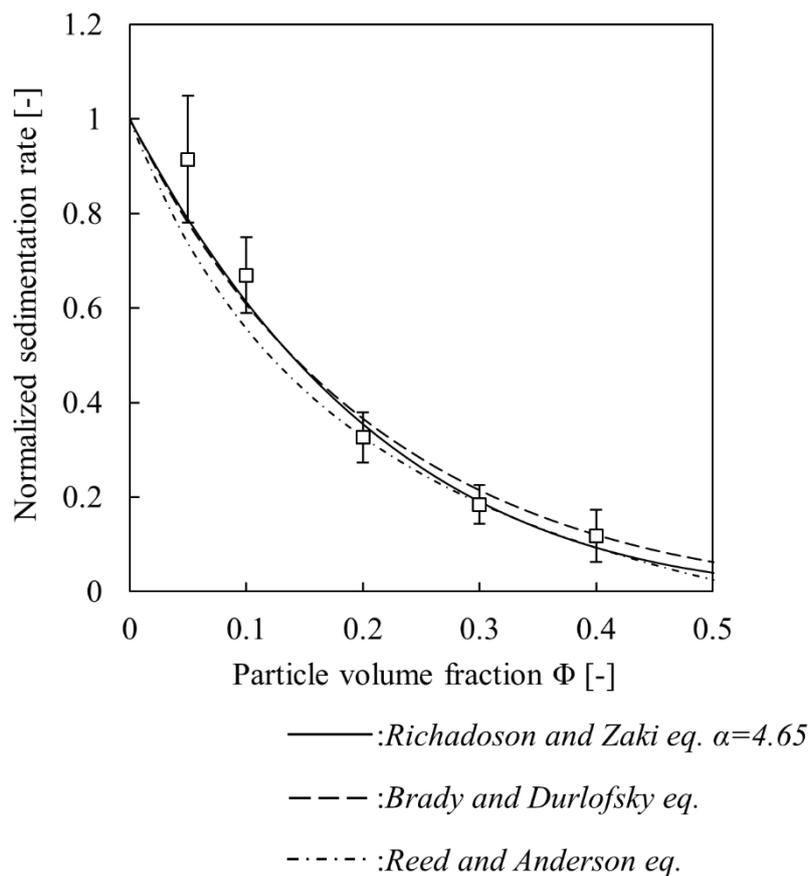


Figure 5-6 Relationship between the sedimentation rate and solid concentration

一方、希薄系スラリーは高濃度スラリーに比べて沈降速度にばらつきが見られた。これは、原料粉体の粒子径の標準偏差と関係していると考えられる。粒子の標準偏差は約 10 % である。(4.1)式より、沈降速度は粒子径の 2 乗で決定されるため 20%の沈降速度差が起きる。沈降速度差が起きるとスラリー層とクリア層の界面層の広がりを誘発するためデータにばらつきが起きたと考えられる。本研究では堆積層付近の沈降に注目した。

5-3-3 スラリー中の粒子の沈降挙動

Figure 5-7 に光路変更による影響の確認画像を示す。測定は反射モードで行った。Fig. 5-6 (a) は正立モード，(b) は光路変更時の画像である。プリズムミラーで光路変更を行うことにより左右対称の画像が得られる。(a)と(b)の画像から光路変更によるスケール等の誤差は見られなかった。

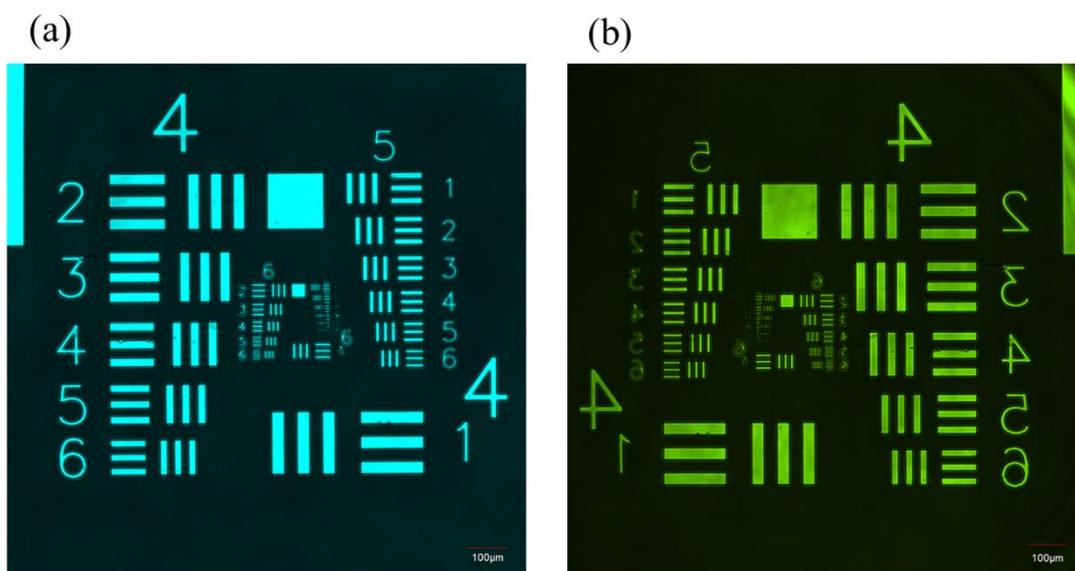


Figure 5-7 CLSFM images of scale verification

- (a) Upright mode
- (b) Sedimentation

Figure 5-8 に体積分率 0.01 および 0.3 の CLSFM 画像を示す。粒子が単独のもの
 と 2 粒子のものが存在していた。

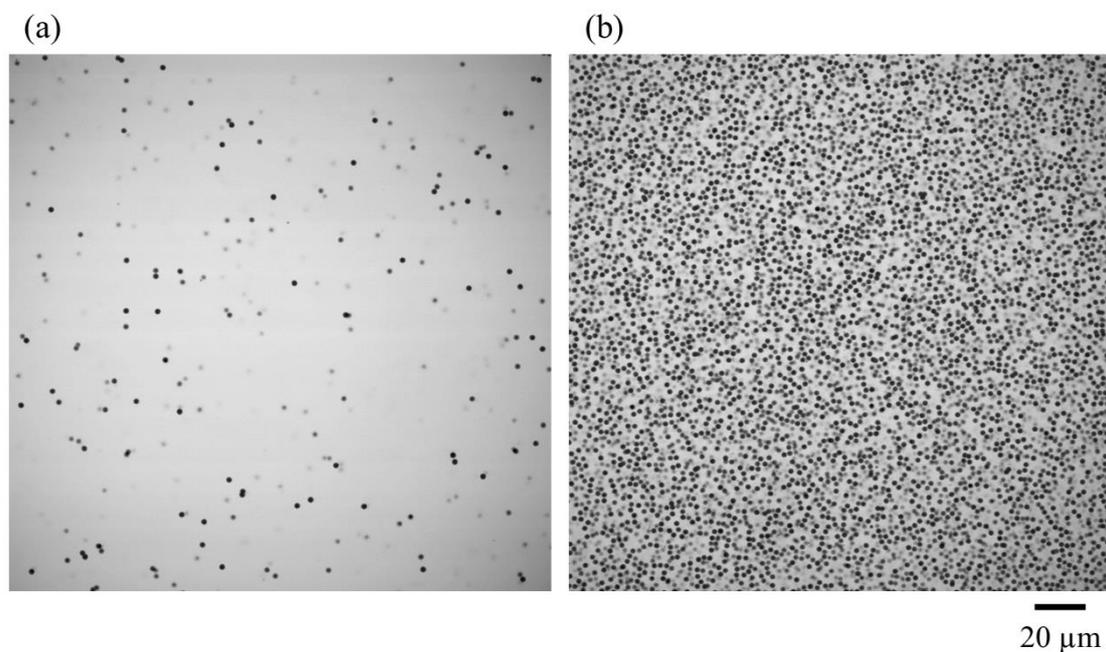


Figure 5-8 CLSFM images of the silica slurries

(a) $\Phi=0.01$

(b) $\Phi=0.3$

画像からある粒子に注目し粒子の粒間距離を求めた。測定数は約 70 とした。体
 積分率:0.01 は $16.7 \pm 10.6 \mu\text{m}$ (相対距離 $7.261 D$)、体積分率 0.3 は $2.4 \pm 1.8 \mu\text{m}$ (相
 対距離 $1.0 D$) の粒子間距離という結果となった。粒子間距離は理想状態の粒子間
 距離よりも長い結果となった。得られた像は断面像であるから単純に立方配列
 で考えるとその断面の粒子間の距離は最小値と最大値がある。

$$d_{min} = \left(\frac{\frac{1}{6} \pi D^3}{\Phi} \right)^{\frac{1}{3}} - D \quad (5.4)$$

$$d_{max} = \sqrt{3} \left(\frac{\frac{1}{6} \pi D^3}{\Phi} \right)^{\frac{1}{3}} - D \quad (5.5)$$

(5.3)式および(5.4)式より, 体積分率 0.01 は $2.74-5.48D$, 体積分率 0.3 は $0.20-1.09D$ の範囲と推測できる。しかし, 実測値はランダム配列であり, 測定粒子間に粒子が存在しているとは限らない。また, 2 粒子状の粒子が存在していることも関係している。体積分率 0.01 および 0.3 を用いて沈降過程を直接観察した。Figure 5-9 に体積分率 0.01 および 0.3 の 180 秒間の沈降過程を示す。(Movie 10, Sedimentation, $\Phi:0.01$ and Movie 11, Sedimentation, $\Phi:0.3$)

体積分率 0.01 の粒子は個別にゆっくりと変動しながら沈降している様子が観察された。180 秒間の沈降速度 V_{int} は, 体積分率 0.01 では $2.64 \pm 1.30 \mu\text{m}/\text{min}$, 体積分率 0.3 では $1.55 \pm 0.61 \mu\text{m}/\text{min}$ となった。体積分率 0.3 は体積分率 0.01 の粒子の動きに比べて各粒子が同じように沈降した。これは, 粒子が個々に分散せず, ある程度の相互作用があると考えられる。

Figure 5-10 に体積分率 0.3 の沈降過程の一部を示す。二枚の画像は 30 秒後の画像である。沈降速度は Fig. 5-10 (a)の方法で求めた。画像を 64 区画に分けその区画内に存在する粒子の中から代表粒子 5 個を選び 30 秒後の粒子を追跡した。測定する粒子間距離は $4 \mu\text{m}$ 以上離れた。粒子の移動量の y 成分を沈降速度とした。Figure 5-11 に 10 分置きに測定した結果を示す。測定した合計粒子数は $N=1920$ とした。この時の平均沈降速度 V_{int} は $1.58 \pm 0.66 [\mu\text{m}/\text{min}]$ となり, 180 秒間の結果と近似していた。ここで, 体積分率:0.3 において沈降速度 V_{macro} ($0.47 \pm 0.10 \mu\text{m}/\text{min}$) よりも V_{int} ($1.58 \pm 0.66 \mu\text{m}/\text{min}$) の速度の方が著しく速く沈降していた。

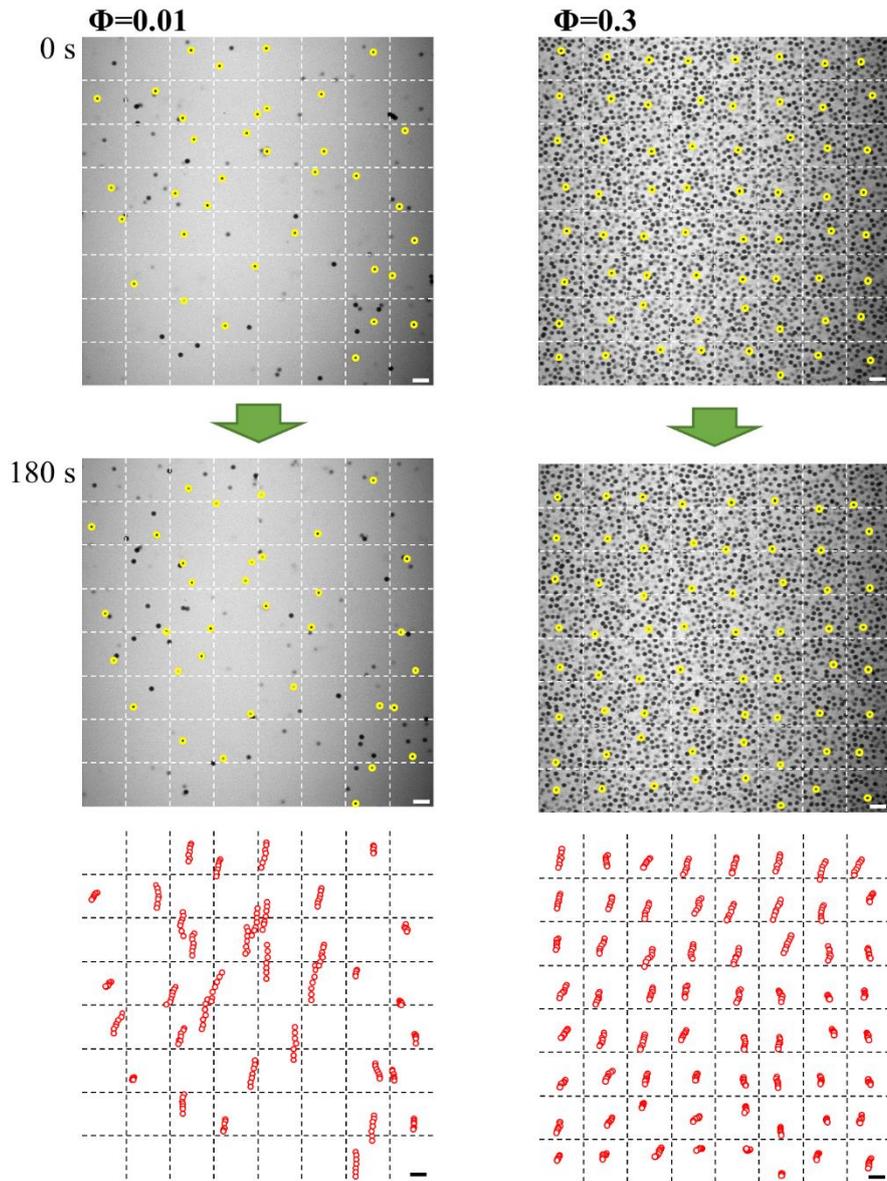


Figure 5-9 Observation image of sedimentation behavior by CLSFM ($\Phi=0.01$ and 0.3)

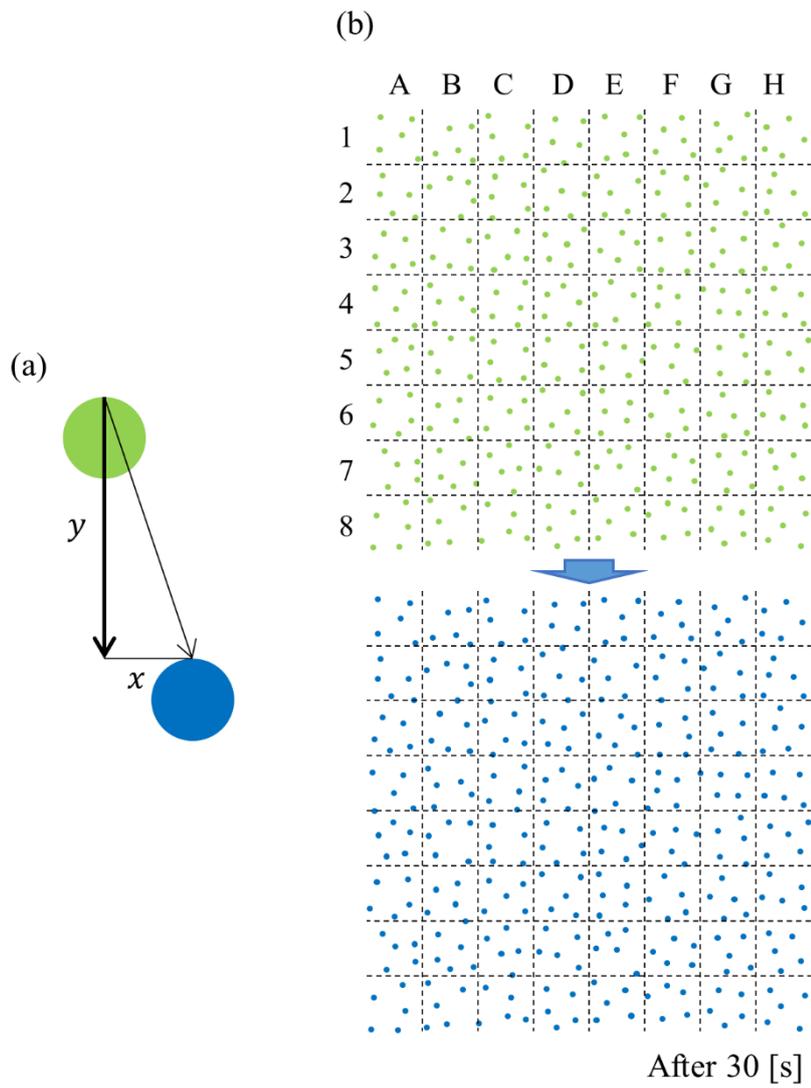


Figure 5-10 Observation image of sedimentation behavior by CLSFM ($\Phi = 0.3$)

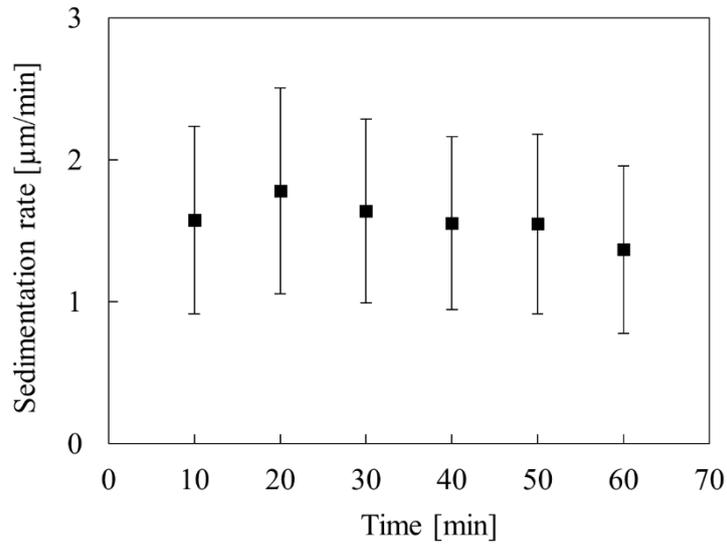


Figure 5-11 Sedimentation rate profile $\Phi:0.3$

V_{macro} は清澄層とスラリー層の界面を測定しているため液体の上昇流の影響を大きく受けていると考えられる。Fig. 5-9 の粒子変動は輸送現象の研究に関連しており、輸送速度と拡散速度から無次元数である Péclet 数 (Pe) で議論される。Pe 数は(4.6)式で表すことができる。

$$Pe = \frac{rV_s}{D_0} \quad (5.6)$$

ここで、 D_0 は拡散係数であり、粒子レイノルズ数(Re)の低い粒子の拡散係数は(5.7)式で表す。 $Pe > 1$ ならばブラウン運動による拡散速度よりも粒子の沈降速度が影響を受けやすくなる。

$$D_0 = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad (5.7)$$

K_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。(4.6)式より、 Pe は 20°C で18となった。つまり、粒子の沈降速度が支配的に作用していると考えられる。一方、ブラウン運動は普遍的な運動である。ブラウン運動による t 秒間の粒子の移動量は(4.7)式を用いて以下のように表せる。

$$\sigma(t) = \sqrt{2D_0t} \quad (5.8)$$

(5.8)式より、180秒間で $0.994 \mu\text{m/s}$ とななり、Fig. 4-8の粒子の変動と近似していると考えられる。ただし、 Pe は粒子半径の4乗で決定される。つまり、用いた粒子の変動は40%となる。(5.6)式と(5.8)式の数値で証明することは不十分である。以前の研究からグローバルな動きが粒子の変動の原因であるとされている。[24]

Figure 5-12に乳鉢混合によって調製したスラリー中の凝集体の沈降過程を示す。画像は10 min 間隔である。画像中の $20 \mu\text{m}$ 程度の凝集体が周囲の分散粒子よりも速い速度で沈降していく様子が確認できた。凝集体の移動量から速度は $2.06 \mu\text{m/min}$ となった。体積分率0.3の沈降速度 V_{int} よりも速い結果となった。このとき、凝集体上部で沈降とは逆の溶媒の流路が発生していた。凝集体の沈降による溶媒流は一次粒子の沈降による溶媒流よりも大きいため流路上の一次粒子が反重力方向に上がる粒子も存在した。この凝集体を粗大粒子と考えた場合、粒度分布が存在するスラリー中の粒子の沈降現象は複雑であることが分かる。

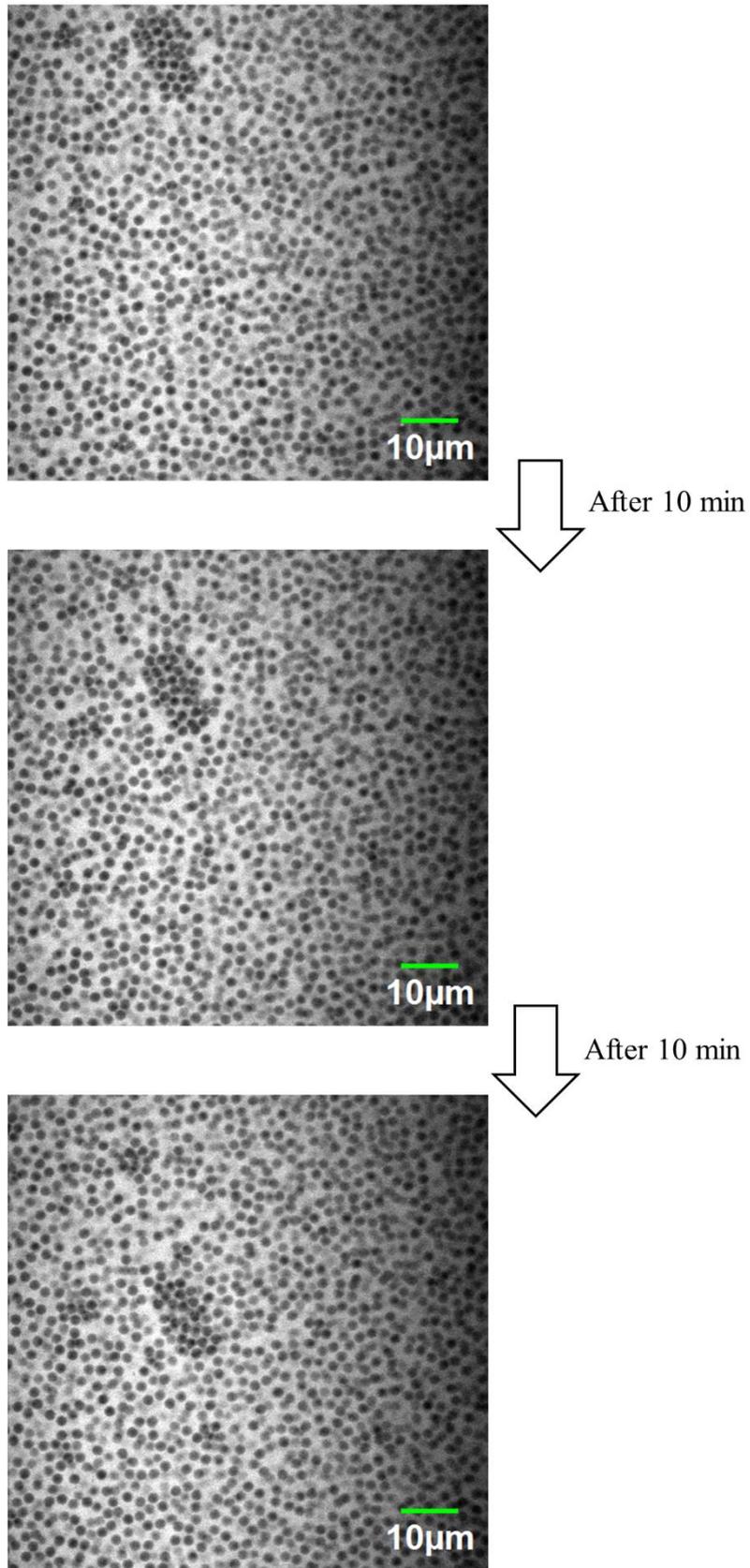


Figure 5-12 Sedimentation behavior of agglomeration particles in dispersion particles $\Phi:0.3$

5-3-4 スラリー中の粒子の堆積過程

Figure 5-13 に体積分率 0.01 の堆積過程の結果を示す。(Movie 12, Sediment layer, $\Phi:0.01$) 一次粒子が時間経過によって積立てられていく様子が観察された。また、堆積直後の粒子はブラウン運動によって安定した位置へ移動していた。100 min 間隔の堆積粒子から 500 min 間の堆積速度を求めた結果 $2.3 \pm 0.9 \mu\text{m/h}$ と沈降速度よりも遥かに遅かった。Figure 5-14 に体積分率 0.3 の堆積過程の結果を示す。(Movie 13, Sediment layer, $\Phi:0.3$) 希薄系とは異なり堆積層とスラリー層の境界が分かりにくい状態であった。粒子の沈降現象が終わった部分を堆積層とした。堆積速度は $9.0 \pm 0.3 \mu\text{m/h}$ と体積分率 0.01 の約 3.9 倍の堆積速度だった。スラリー層と堆積層の界面付近では体積分率 0.01 のようにブラウン運動をしている粒子が存在していたが、2, 3 粒子が繋がった粒子群がそのまま堆積していた。さらに、一度疎な部分ができただけの場合、その部分が空孔となっていた。空孔は約 $5 \mu\text{m}$ 程度のものが存在していた。スラリー中の粒子を堆積させる場合、完全に粒子を分散させた状態でないと最大充填とはならないと推察する。Figure 5-15 は乳鉢混合により調製した体積分率 0.2 スラリーの堆積過程である。(Movie 14, Sediment layer, $\Phi:0.2$) 最大で $50 \mu\text{m}$ 程度の粗大な凝集体がランダムに堆積していく様子が観察された。不均一な形状の凝集体間にできた空孔に分散粒子が徐々に詰まる様子が観られたが空孔は残った。最大で $20 \mu\text{m}$ 程度の空孔が存在していた。堆積過程で発生した空孔が後の成形体および焼結体に影響していると推察できる。

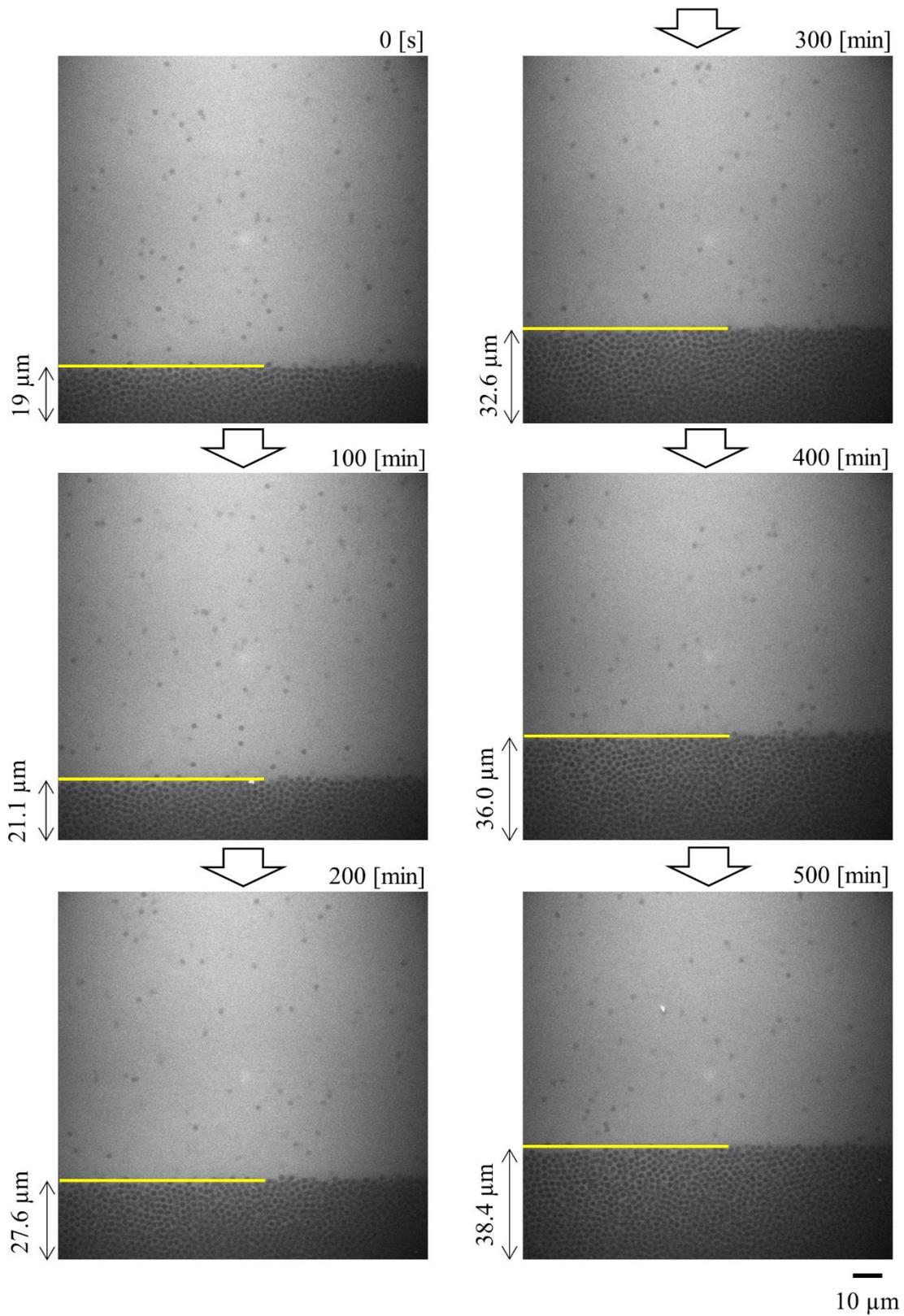


Figure 5-13 Sediment layer of slurry $\Phi:0.01$

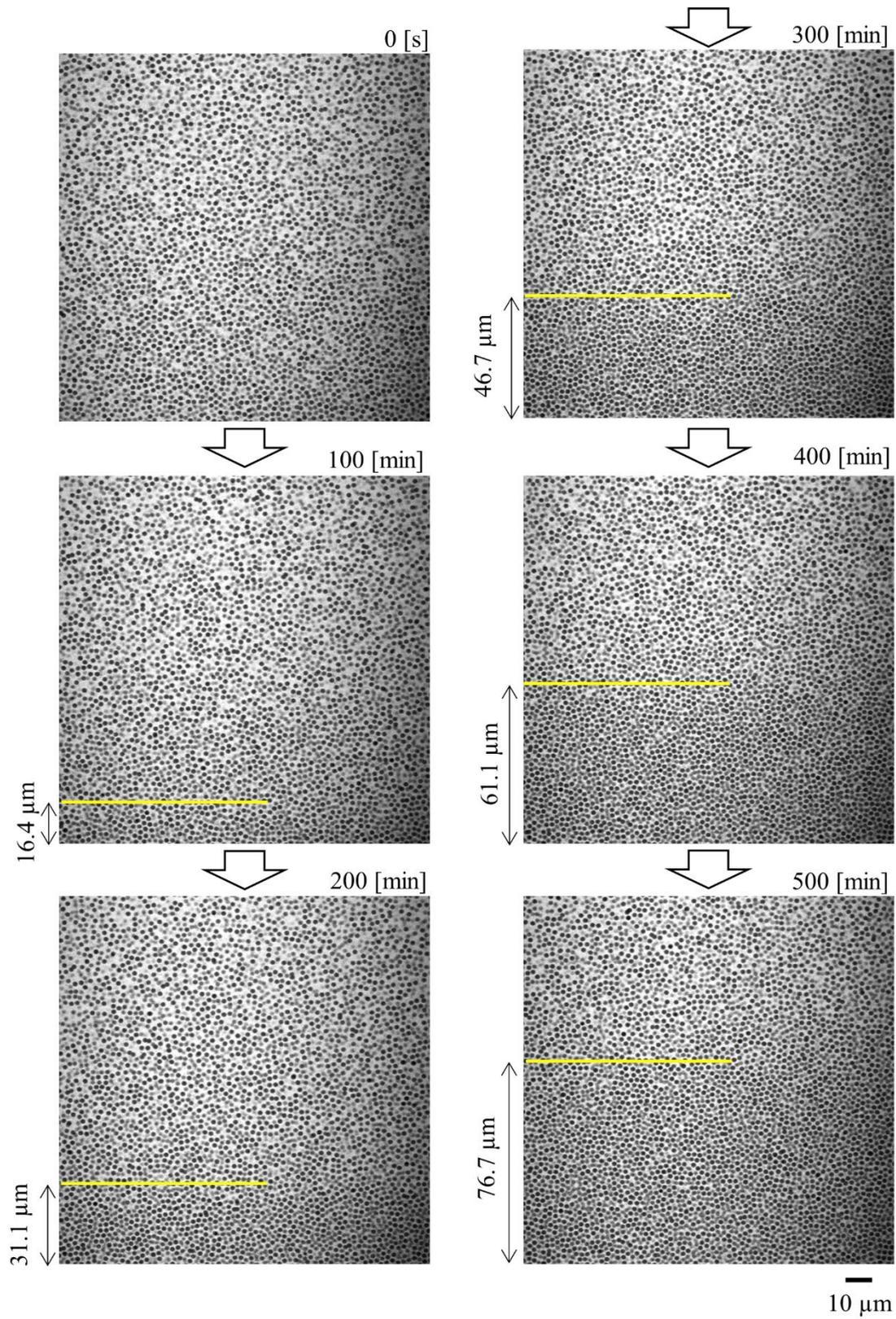


Figure 5-14 Sediment layer of slurry $\Phi:0.3$

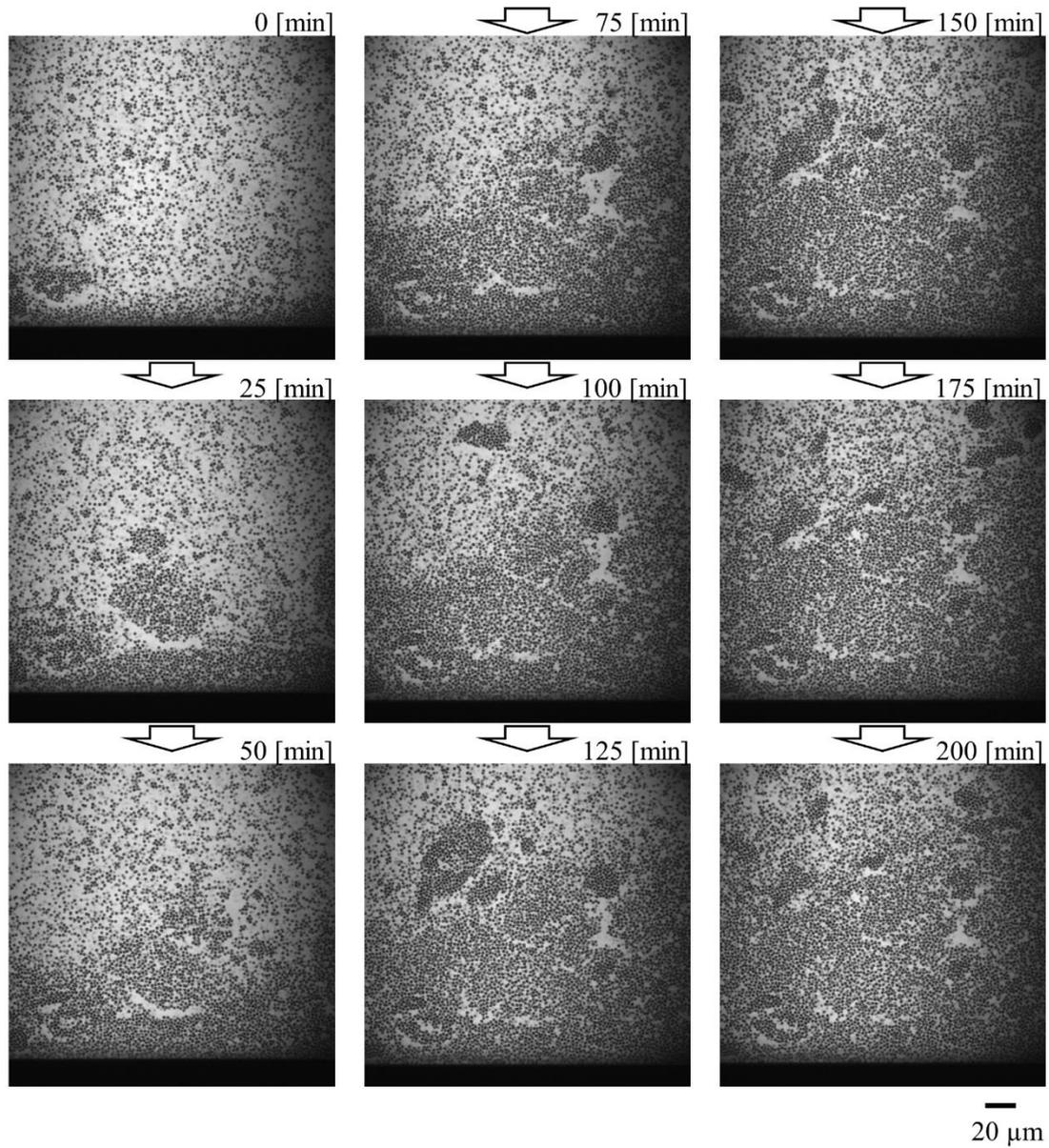


Figure 5-15 Sediment layer of agglomeration slurry $\Phi:0.2$

5-4 結言

本研究では CLSFM を用いて低濃度および高濃度スラリー中の粒子のその場で沈降挙動を直接観察した。プリズムで顕微鏡の光路を変更し、対物レンズを水平に向けることにより、沈降スラリーを直接観察することができた。スラリーは、各粒子はゆっくりと沈降し、同時に変動する動きを示した。沈降挙動を時間経過で画像取得することで V_{int} を測定した。体積分率 0.3 のスラリーでは、 V_{int} は $1.58 \pm 0.66 \mu\text{m}/\text{min}$ となり、 V_s よりも小さいが V_{macro} よりも大きいことが分かった。したがって、高濃度スラリー中の粒子沈降物を直接観察することにより、通常の沈降試験によって評価することができない実際の粒子沈降プロセスおよび干渉を明らかにすることができる。沈降中に得られた画像および V_{int} を用いて、高濃度スラリーおよび堆積層に形成された構造における粒子分散特性を正確に決定することができる。さらに、スラリー中に大きな粒子や凝集物などの不規則な粒子構造が存在する場合、スラリーへの影響を観察した画像に基づいて特定することができる。特に、堆積過程の結果より、スラリーのコロイドプロセスが如何に重要かが再確認された。

参考文献

- [1] J. A. Yanez, T. Shikata, F. F. Lange, and D. S. Pearson, "Shear Modulus and Yield Stress Measurements of Attractive Alumina Particle Networks in Aqueous Slurries," *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 2917-2924
- [2] G. Tari, J. M. F. Ferreira, A. T. Fonseca, and O. Lyckfeldt, "Influence of particle size distribution on colloidal processing of alumina," *J. Eur. Ceram Soc.*, 18 (1998) 249-253
- [3] E. P. Luther, J. A. Yanez, G. V. Franks, D. S. Pearson, "Effect of Ammonium Citrate

- on the Rheology and Particle Packing of Alumina Slurries,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1495-1500
- [4] P. F. Luckham and M. A. Ukeje, “Effect of Particle Size Distribution on the Rheology of Dispersed Systems,” *J. Colloid Interface Sci.*, 220 (1999) 347-356
- [5] J. Persello, A. Magnin, J. Chang, J. M. Piau, and B. Cabane, “Flow of colloidal aqueous silica dispersions,” *J. Rheology.*, 38 (1994) 1845-1870
- [6] B. V. Velamakanni and F. F. Lange, “Effect of Interparticle Potentials and Sedimentation on Particle Packing Density of Bimodal Particle Distributions During Pressure Filtration” *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 166-172
- [7] M. Naito, Y. Fukuda, N. Yoshikawa, H. Kamiya, and J. Tsubaki, “Optimization of suspension characteristics for shaping processes,” *J. Eur Ceram. Soc.* 17 (1997) 251-257
- [8] R. A. Williams, C. G. Xie, F. J. Dickin, S. J. R. Simons, and M. S. Beck, “Multi-phase flow measurements in powder processing,” *Powder Tech.*, 66 (1991) 203-224
- [9] G. G. Stokes, *Cambridge Philosophical Soc.* 9 (1851) 8
- [10] C. S. Robinson, “Some Factors Influencing Sedimentation”, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926) 869-871
- [11] H. H Steinour, “Rate of sedimentaion”, *Ind. Eng. Chem.*, 36 (1944) 618-624
- [12] G. J. Kynch, “A theory of sedimentation”, *Trans. Faraday Soc.*, 48 (1952) 166-176
- [13] J. F. Richardson, W. N. Zaki, “The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow”, *Chem. Eng. Sci.*, 3 (1954) 65-73
- [14] G. K. Batchelor, “Sedimentation in a dilute dispersion of spheres”, *J. Fluid Mech.*, 52 (1972) 245-268
- [15] G. K. Batchelor, “Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. Part 1. General theory,” *J. Fluid Mech.*, 119 (1982) 379-408

- [16] G. K. Batchelor, and C. S. Wen, "Sedimentation in a dilute polydisperse system of interacting spheres. Part 2. Numerical results," *J. Fluid Mech.*, 124 (1982) 495-528
- [17] J.-Z. Xue, E. Herbolzheimer, M. A. Rutgers, W. B. Russel, P. M. Chaikin, "Diffusion, Dispersion, and Settling of Hard Spheres", *Phys. Rev. Lett.*, 69 (1992) 1715-1718
- [18] H. Nicolai, E. Guazzelli, "Effect of the vessel size on the hydrodynamic diffusion of sedimenting spheres", *Phys. Fluids.*, 7 (1995) 3-5
- [19] É. Guazzelli, J. Hinch, "Fluctuations and Instability in Sedimentation", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 43 (2011) 97-116
- [20] L. Hernando, A. Omari, D. Reungoat., "Experimental study of sedimentation of concentrated mono-disperse suspensions: Determination of sedimentation modes", *Powder Tech.*, 258 (2014) 265-271
- [21] W. Xu, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, "Particle Structure and Stability of Colloidal Dispersions as Probed by the Kossel Diffraction Technique", *J. Colloid Interface Sci.*, 191 (1997) 471-481
- [22] W. Xu, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, "The Effect of Many-Body Interactions on the Sedimentation of Monodisperse Particle Dispersions", *J. Colloid Interface Sci.*, 197 (1998) 160-169
- [23] J. S. Vesaratchanon, A. Nikolov, D. T. Wasan, "Sedimentation of concentrated monodisperse colloidal suspensions: Role of collective particle interaction forces", *J. Colloid Interface Sci.*, 322 (2008) 180-189
- [24] P. N. Segre, E. Herbolzheimer, and P. M. Chaikin, "Long-Range Correlations in Sedimentation," *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 2574-2575

第 6 章 結論

本論文では、高濃度スラリーの定常せん断下での粒子運動の解明または静止流体中の粒子の沈降および堆積過程の解明であった。シリカ球を用いて蛍光で透明な高濃度スラリーを調製し共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡によってスラリー内部の粒子の運動を直接観察した。

せん断応力場では高濃度スラリーは粒子間距離が短く互いの粒子に影響を与えながら移動していた。粒度分布の広い粉体を用いたスラリーは応力方向に対して反対方向に周期的な移動する特異的な挙動を示した。高分子添加による凝集系ではせん断による粒子構造は破壊されず、せん断方向に粒子が配列する構造が観察された。分散系では低せん断領域であっても粒子が自由に移動していた、凝集系は低せん断速度領域においては鎖状粒子の構造がせん断変形していく様子が動的に観察された。定常せん断速度による測定で時間経過によってせん断応力が大きく増加するのは低せん断領域では粒子群のネットワーク構造の変形によるものであると考えられる。高濃度スラリーの流動性はせん断速度に依存するが定常せん断速度による時間依存性挙動も発生する。特に、低せん断速度領域での定常せん断速度-時間依存性挙動はスラリー中の粒子の分散機構に影響することがわかった。

重力場における高濃度スラリーの沈降および堆積過程では巨視的な沈降試験よりも CLSFM による観測結果の方が $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 速く沈降していた。CLSFM による高濃度スラリーおよび堆積層に形成された構造における粒子分散特性を正確に決定することができる。堆積過程の観察では、希薄系スラリーおよび高濃度スラリーで堆積過程が異なっていた。希薄系は 1 次粒子が堆積後にブラウン運

動によって安定した位置に移動しながら堆積していく様子が確認された。一方、高濃度系スラリーは堆積層とスラリー層の界面が希薄系のようにはっきりと分離していなかった。繋がった粒子や堆積速度が速いため不均一な堆積となった。粒子の分散・凝集制御が如何に重要であるかが確認できた。一次粒子レベルの分散が高密度成形体の作製の鍵となる。

以下に各章の検討結果を述べる。

第1章「序論」では本論文の目的と研究背景を述べた。第2章「蛍光透明高濃度スラリーの調製と内部粒子の構造観察」では界面活性剤が被覆した単分散シリカ粒子を用いて蛍光透明スラリーを調製し、内部観察を CLSFM によって観察した。第4章では粒子の分散・凝集性を制御し内部観察を行った。分散系スラリーは低せん断領域であっても粘度が増加しない Newtonian 挙動を示していたが凝集系では粘度が増加した。分散剤を添加していないスラリーと比較して約 2.6 倍の降伏値を持っていた。実際に内部観察を行うと断面像で配位数が分散系と凝集系で大きく異なっていた。分散系では独立している粒子が 50% 近く存在していたが凝集系スラリーはほぼ独立粒子が存在していなかった。第5章では重力場における粒子の沈降を直接観察した。プリズムで顕微鏡の光路を変更し、対物レンズを水平に向けることにより、沈降スラリーを直接観察することができた。高濃度系・希薄系で沈降および堆積過程が異なっていた。第6章では結論を述べた。

発表論文一覧

Y. Nagasawa, M. Uematsu, Y. Takahashi, Z. Kato, K. Uematsu and S. Tanaka, “Observation of Particle Motion in High-Concentration Ceramic Slurries”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 [5] 1429-1436 (2015) . . . 第2章

S. Tanaka, **Y. Nagasawa** and Z. Kato, “Complicated Flow Behavior of Silica Particles in Concentrated Slurry”, *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 53, 294-300 (2016)
. . . 第3章

Y. Nagasawa, Z. Kato, and S. Tanaka, “Particle sedimentation monitoring in high-concentration slurries”, *AIP Advances* 6, 115206 (2016) . . . 第5章

国際会議発表一覧

Y. Nagasawa, Z. Kato, K. Uematsu, S. Tanaka, “Particle Motion Analysis in Ceramic Paste with Various Particle Size Distributions”, *Materials Science & Technology, Montreal*, (2013)

Y. Nagasawa, Z. Kato, S. Tanaka, “Direct observation of particle motions in condensed slurry by confocal laser scanning fluorescent microscopy”, *39th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Florida* (2015)

Y. Nagasawa, Z. Kato, S. Tanaka, “Shear-thickening Behavior in Concentrated Slurries under Couette Flow”, *The 5th Int'l Conf. on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials and the 51st Summer Symposium on Powder Technology, Okayama* (2015)

Y. Nagasawa, Z. Kato, S. Tanaka, “Direct observation of particle-settling behavior in high concentration slurry”, *Materials Science & Technology, Columbus*, (2015)

Y. Nagasawa, Z. Kato, S. Tanaka, “Influence of dispersant on internal structure of slurry”, *13th International Conference on Ceramic Processing Science, Nara*, (2016)

国内会議発表一覧

永澤嘉浩, 加藤善二, 植松敬三, 田中諭, “高粘度単分散スラリー内の粒子構造観察”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2013)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “粒度分布がセラミックスラリー中の粒子運動におよぼす影響”, セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (2013)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “スラリー中粒子の内部観察による分散・凝集性の評価”, セラミックス基礎討論会 (2014)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “濃厚スラリーの内部構造におよぼす分散剤の影響”, 日本セラミックス協会年会 (2014)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “直接観察に基づく濃厚スラリー中の粗大粒子が及ぼす影響”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2014)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “共焦点走査型レーザー蛍光顕微鏡を用いたセラミックスラリー中の粒子運動観察”, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会 (2014)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “共焦点レーザー蛍光顕微鏡を用いたその場観察によるスラリー内部粒子の沈降評価”, セラミックス基礎討論会 (2015)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “クエット流れが高濃度スラリー中の粒子運動に与える影響”, 日本セラミックス協会年会 (2015)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “共焦点走査型レーザー蛍光顕微鏡による高濃度スラリーの沈降評価”, 日本セラミックス協会年会 (2015)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “分散性の異なるスラリー中の粒子の沈降および堆積過程の直接観察”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2015)

永澤嘉浩, 加藤善二, 田中諭, “単分散スラリーにおける擬塑性流動挙動の発現要因”, 日本セラミックス協会年会 (2016)