

湿式成形中の粒子集合構造形成過程のリアルタイム観察

高橋 拓実（機械・材料部 材料物性グループ）

1. はじめに

セラミックス製造は、粉体から焼結体に至るまで多段階の構造変化を伴う複雑な粉体プロセスであり、未だ経験と勘に頼る職人技術の域から脱却できていない。筆者はこのような現状の打開を目指す研究の一環で、光コヒーレンストモグラフィ（Optical Coherence Tomography: OCT）を基盤とする不透明材料の内部構造の非破壊観察技術の開発を進めている¹。本稿では特に、湿式成形に焦点を当てた観察技術について概説する。

湿式成形は、複雑形状のセラミックス製品を製造する成形方法であり、微細粒子を液体（分散媒）に分散させたスラリーを乾燥させて成形体を得る。そのため、製品の機能性や信頼性に直結する微細構造の基となる成形体中の粒子集合構造の的確な制御を実現する上で、スラリーの乾燥現象の実態の理解が不可欠である。スラリーの乾燥は、温度や湿度、加熱方式、表面との濡れ、外場の作用などに加えて、スラリーの構成要素である粒子、分散媒、有機系添加剤など、多様なプロセス因子の複雑な相互作用が粒子スケールから集合体スケールへの時空間的な構造変化を引き起こす現象である。したがって、乾燥現象の実態を明らかにするためにはプロセス因子と構造変化の直接的な接続が必要である。しかし、乾燥中のスラリーの内部構造情報を取得するためには、一般的にスラリーが不透明であること、乾燥に伴って被観察物の構成が大きく変化すること、実際の成形に近い環境下で一貫して観察することなど、様々なハードルをクリアしなければならない。

OCT は医療分野で急速に発展してきた生体計測技術である。被観察物に物質透過性の高い近赤外光を照射して、屈折率が異なる界面からプローブに入った散乱光の内、光干渉により反射直進光のみを選択的に検出する。その結果、深さ方向の信号強度の分布が得られる。この深さ方向スキャンを水平方向に連続して行い、信号強度を2Dでマッピング表示したものがOCT像である。したがって、OCT像の輝度は信号強度と対応する。OCTは光源と信号光の検出方法の違いから種類があるが、マルチスケールの構造変化が短時間で顕著に起こることが想定される場合には高い時空間分解能でのIn-situ観察でなければならない。この点に関して、波長可変レーザー光源を採用したOCT（Swept-Source OCT: SS-OCT）は最適な性能（msオーダーの時間分解能+ μm オーダーの空間分解能）を有している。本研究では、SS-OCTによるスラリーの内部構造のIn-situ観察だけでなく、重量変化、温湿度変化の同時測定によりスラリーの乾燥特性曲線を評価できるシステムを新たに構築することにより、スラリーの乾燥現象の実態を明らかにすることを目的とした。被観察物は、 Al_2O_3 粒子を含む水系スラリーとした。

2. スラリーの乾燥評価システム

表1にOCTの主要スペックを示す。また、本研究で開発したスラリーの乾燥評価システムの概要を図1に示す。スラリーを入れる型（内寸7mm角で撥水コートしたプラスチック容器）は電子天秤に直結する柱の先端に設置した。アクリルボックス内の温湿度が一定（約22℃、24%RH）になるようにクリーンエアシステムを経由してエアークンプレッサーで乾燥空気を導入した。型周辺の湿度が局所的に上昇して乾燥速度に影響しないよう、OCT観察は乾燥空気フロー下で行った。これに伴い、型の周囲には風防を設置して、流入空気による重量測定への影響がないことを確認した。中心波長1700nmのSS-OCT装置（IVS-4000、santec(株)製）のプローブを型の上方に設置した後、スラリーを電動ピペットで分注（0.2ml）して型にいった。図2はOCT観察中の様子である。スラリーの液面に映る赤いラインが観察位置であり、OCT像はライン直下の断

表1. 観察に用いたSS-OCT装置の主要スペック

中心波長	1700 nm
波長掃引幅	> 135 nm
軸方向分解能	9.4 μm (n=1)
横方向分解能	11.8 μm
焦点深さ	0.3 mm
掃引周波数	90 kHz

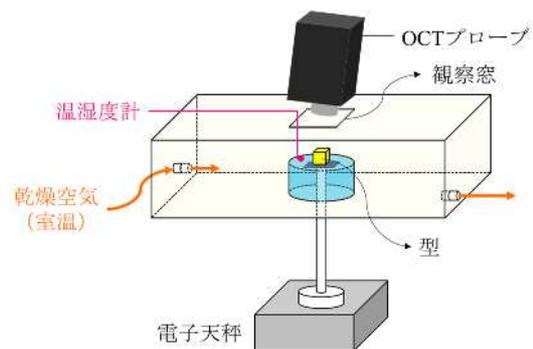


図1. 本研究で構築したスラリーの乾燥評価システム

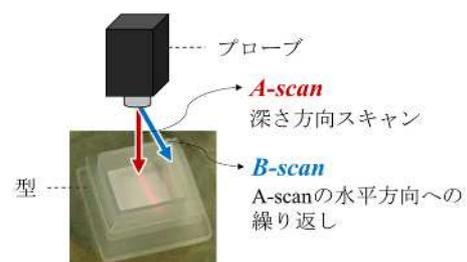


図2. OCT観察の様子

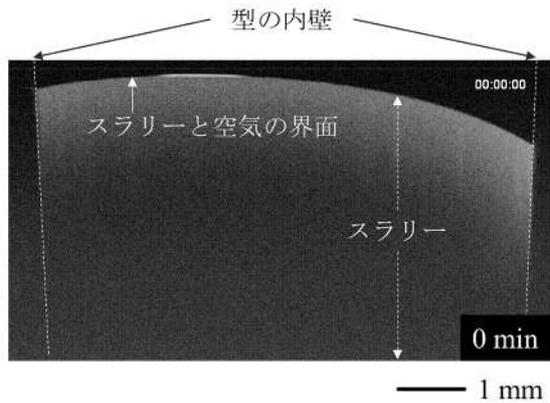


図3. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した $20 \text{ vol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ スラリーの OCT 像 (0 min)

面像となる。また、深さ方向スキャン (A-scan) を水平方向に繰り返す B-scan の範囲は、型の壁とスラリーが視野内に収まる 8 mm とした。撮像は 1 s 間隔で行った。観察と同時に重量測定を開始し、重量変化が一定になった時点で観察と測定を終了した。乾燥体の 3D イメージはボクセルサイズ $8.9 \mu\text{m}$ で取得した。

3. Al_2O_3 スラリーの乾燥過程の内部構造変化の動的観察と乾燥特性

図3は固体濃度 $20 \text{ vol}\%$ 、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した Al_2O_3 水系スラリーの OCT 像である。前述の通り、OCT 像の輝度は信号強度と対応していることから、輝度が高い領域には光を散乱する界面が存在する。例えば、プローブから試料までの間で減衰する要因がなく、屈折率差が大きいスラリーと空気の界面に相当する液面の信号強度は最も高くなるため、OCT 像上では最も輝度が高く表示されている。一方、スラリー内部の輝度は、深さ方向に低下した。これは、スラリー中に多数存在する Al_2O_3 粒子と水の界面に起因した多重散乱や、入射光 (1700 nm) の水に対する吸光による減衰が原因で、信号強度が深い位置では低下するためである。また、図3の OCT 像には分解能以下の微細構造からの信号光同士の干渉によるスペックルパターン (粒状のランダムパターン) も一様に生じている。別報では、スペックルパターンは構造敏感性を活かした定量的な解析も行っているため、興味があれば参照いただきたい²。図4は、図3のスラリーの OCT 観察と同時に測定した重量変化から作成した乾燥特性曲線である。図中の区間 A~D は、図5に示す OCT 像の特徴的な変化に基づいて分類したグループである。以下、各区間で起きている現象について詳細を述べる。

区間 A において、乾燥速度は上昇した後、一定になった。OCT 像ではスラリー内部での信号強度やパターンの激しい変化と、液面高さが徐々に低下する様子が見られた。前者の変化は、 Al_2O_3 粒子のブラウン運動を反映していると考えられる ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ の水中で Al_2O_3 の場合、 $<1 \mu\text{m}$ の粒子で顕在化する)。また、後者の変化から、体積収縮が一

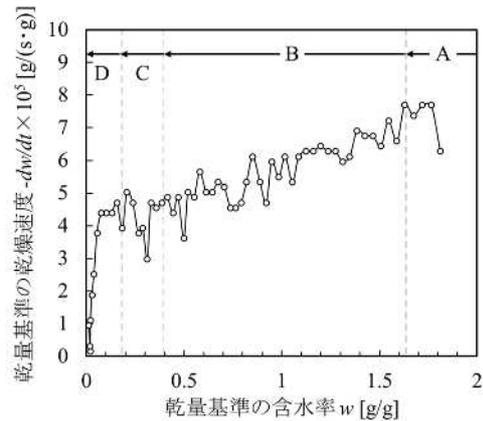


図4. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した $20 \text{ vol}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ スラリーの乾燥特性曲線

様に進行していることも分かった。以上のことから、液状水の表面蒸発による体積収縮のみが起きていると考えられ、区間 A は蒸発律速の定率乾燥期間に相当することが分かった。

区間 B の OCT 像ではまず、スペックルパターンが緩やかに変化する層 (例えば、図中の★の範囲) が液面から発生し、内部に拡大していく様子が観察された。これは濃縮層の形成過程が観察されたものと考えられる。濃縮層は、粒子の沈降速度やブラウン運動の拡散速度よりも蒸発速度が速い場合に形成される³ ことから、この段階は蒸発支配の乾燥状態であることがわかった。濃縮層がある程度成長すると体積収縮が進行し、内壁から剥離する様子が観察された。乾燥速度は区間 A から B に移行すると急激に低下したが、これは濃縮層が形成され、液状水の移動が制限されたためと考えられる。以上から、区間 B は、濃縮層の形成と成長により液移動律速になる減率乾燥期間に相当することが分かった。

区間 C では乾燥速度が大きく変化せず、OCT 像では体積収縮が見られなかったため、粒子集合構造の形成と乾燥は区間 B で概ね完了したことが示唆された。したがって、この段階で内部の液状水は不連続になり、局所的な内部蒸発が進行している状態であると考えられる。一方、減衰率が大きい高輝度領域が図中の▼の位置で発生し、水平方向に広がって帯状パターンを形成した後、約 1 h で表面に到達する様子が観察された。また、帯状パターンが形成される過程で、浮き上がる動きも見られた。さらに区間 D の OCT 像では、区間 C と同様、体積収縮は見られなかったが、帯状パターンの下方の輝度が徐々に上昇した。一方、乾燥速度は含水率の低下とともに著しく低下した。また、区間 C で高輝度領域が発生した▼位置と同じ位置に線状の高輝度パターンが観察され、下方の輝度は乾燥体より上方と同等だったことから、 Al_2O_3 粒子層の下方が空洞となっている面状欠陥の形成が示唆された。そこで乾燥体の外観を観察したところ、OCT 像の▼位置は型底面の凸部 (成形体では凹部) に沿ったき裂の進展経路であり、き裂は乾燥体の端部から進展していることが確認された (図 6)。以上の結果から、区間 C から D で観察された OCT 像の変

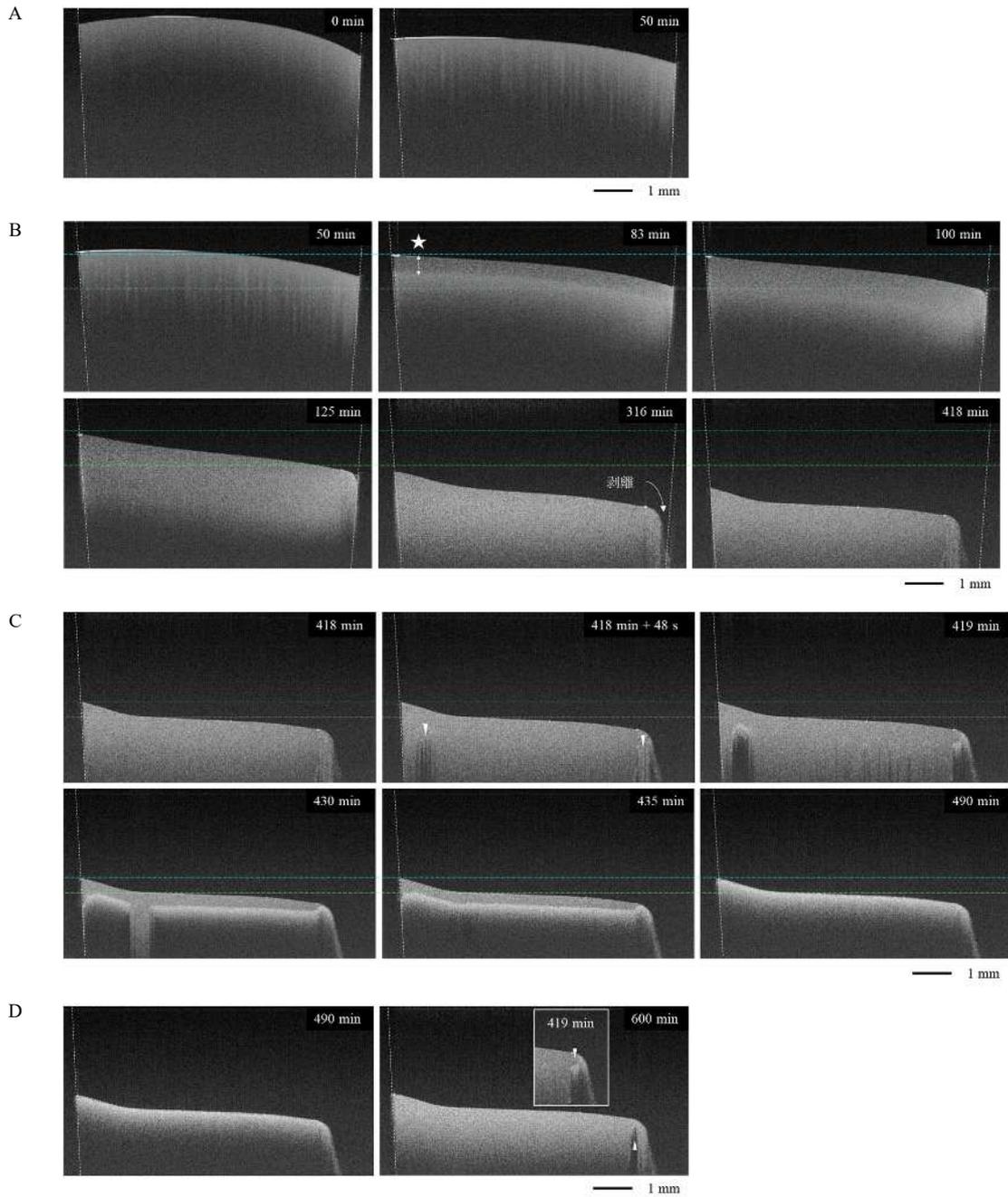


図5. 区間A～DにおけるOCT像の特徴的な変化

化は次のように考えられる。まず、先に離型した端部が入口となって空気が流入する。区間CのOCT像において、高輝度領域の発生は二箇所ではほぼ同時だったことから、空気は型底面の環状の凸部（乾燥体では凹部）に沿って流入し、型から剥離させたと考えられる。さらに流入した空気量がある水準に達すると、乾燥体の凹面を型から剥離させるだけの圧力が作用する。OCT像で見られた浮き上がりは、この過程を反映したと考えられる。一方、乾燥体の凹部では応力集中が生じるため、強度が低い箇所でき裂が発生したと考えられる。乾燥体の下方から流入した空気は、 Al_2O_3 粒子層を經由して上方に拡散する。この時、内部は液状水が不連続になり、局所的な内部蒸発が進行している状態と考えられるが、外部からの低湿度の空気の供給によ



図6. 乾燥体に内在する不均質構造の透過観察像（赤色ラインがOCT観察位置）

り、内部蒸発が促進され、水蒸気（霧粒）が発生した可能性がある。これは、Mie 散乱を起こす界面の数の急激な増加と同義である。すなわち、帯状パターンは内部蒸発で生じた水蒸気による散乱が反映されたものと考えられる。

4. 固体濃度が乾燥過程の内部構造変化と乾燥特性に及ぼす影響

図7は、固体濃度 40 vol% の Al_2O_3 水系スラリー（分散剤の種類と添加量は変更なし）の乾燥特性曲線である。20 vol% と比べると、乾燥速度は顕著に低かった。また、初期には乾燥速度が急激に低下した後に一定になる特徴的な挙動が見られた。

図8は、図7にマーカーで示した乾燥初期の OCT 像の変化である。体積収縮が起こっていない乾燥開始直後から、スペックルパターンが緩やかに変化する層（例えば、図中の★の範囲）の形成が液面から始まり、さらに 20 vol% よりも早く成長する様子が見られた。すなわち、40 vol% の場合は濃縮層の形成が早く、液状水の移動が制限されたことで、定率乾燥期間が現れずに減率乾燥期間が現れたことが明らかとなった。固体濃度が高い方が濃縮層の形成・成長速度が速い理由は、粒子が自由に移動できる空間が少なく、粒子再配列が十分に行われなかったためと考えられる。紙面の制限から割愛するが、濃縮層の信号強度は 20 vol% スラリーの方が高かったことから、40 vol% の濃縮層は疎な構造であることが示唆された。

さらに、濃縮層の形成過程では濃縮層中に高輝度領域が発生（図8の▼位置）した。この高輝度領域は大きく位置を変えることなく、乾燥後も残存した。そこで乾燥体の内部構造を赤外線顕微鏡で透過観察したところ、深さ方向に連続した複雑形状の粗大な空隙であることが分かった（図9）。

5. 今後の展開

本稿では割愛したが、画像相関法などによる濃縮層形成過程の定量的な解析や NIR 分光の同時測定なども進めている。また、本成果の論文化も進めている。

【参考文献】

1. 高橋 拓実, 多々見 純一, 粉体および粉末冶金, **70(10)**, 416-426(2023)
2. H. Kuroda, J. Tatami, M. Iijima, T. Takahashi, J. Ceram. Soc. Jap., **131(3)**, 37-41(2023)
3. C.M. Cardinal, Y.D. Jung, K.H. Ahn, L.F. Francis, AIChE Journal, **56**, 2769-2780 (2010)

【外部発表】 口頭発表 9 件、 論文発表 4 件

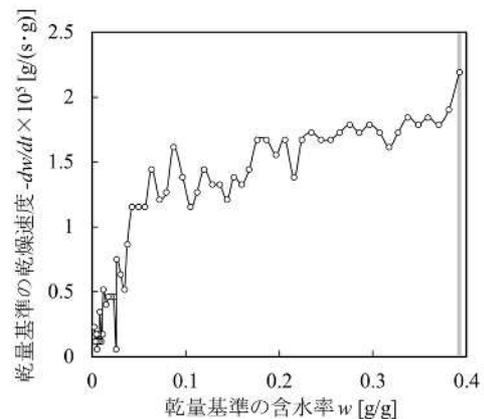


図7. ポリカルボン酸アンモニウムを 1 mg/m^2 添加した 40 vol% Al_2O_3 スラリーの乾燥特性曲線

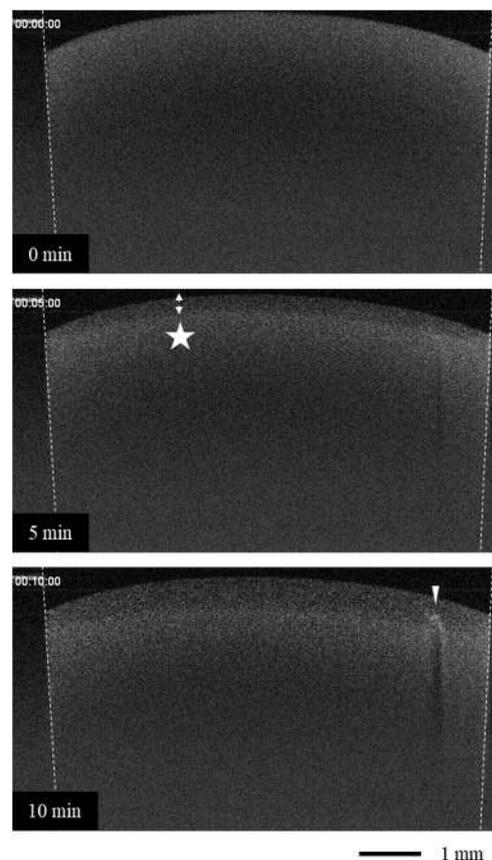


図8. 乾燥初期の OCT 像の変化

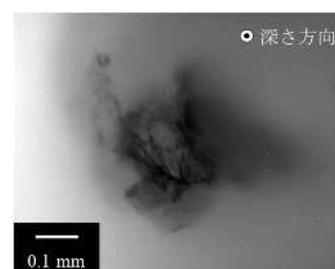


図9. 乾燥体に内在する不均質構造の透過観察像