

# Research on the Production of Zirconia Microspheres by Agglomeration in Liquid

(液中造粒法によるジルコニア微小球形体の製造に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

高強度・高靱性ジルコニア球形体は、コンタミネーションを嫌う電子材料原料、ファインセラミックス原料や高純度鉱物などをボールミル、媒体攪拌ミルにより微粉碎、混合、分散する際の媒体として広く用いられている。粉碎、混合効率の良さなどの点から、微粒子の超微粉碎、超微粒子の混合・分散には粒径 $500\mu\text{m}$ 以下の微小球形体を媒体として使うことが望ましい。しかし、従来の方法ではこのような微小球形体を製造することは困難であった。本論文は、このジルコニア高強度微小球形体を液中造粒法により製造するため、造粒方法、造粒機構、スケールアップ則、モニタリングシステムについて基礎的な研究を行ったものであり、高密度微小球形体の形成過程を明らかにし、目的の造粒体の製造を可能にした。

本論文は、7章で構成した。以下に、各章の概略を述べる。

第1章では、本研究の背景および目的、従来の関連する研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べた。

第2章では、三つの造粒方法について研究し、高強度のジルコニア球形体を得るには、懸濁媒としてパラフィン系有機液体を、架橋液体として水を用いる油中造粒法が最も適していることを確認した。

第3章では、油中造粒における造粒体形成に及ぼす攪拌強度および架橋液体量の影響、造粒体の圧密過程について検討し、スケールアップ則を導き、これを用いて高密度造粒体を得るための造粒装置を設計、製作した。造粒体の空隙に占める架橋液体の体積割合を飽和度とすると、攪拌に伴い造粒体の圧密が進行し、飽和度も変化する。造粒体の成長過程はこの飽和度の変化と密接に関係している。この関係に着目して、圧密過程、飽和度に及ぼす攪拌強度の影響を定量的に把握することにより、スケールアップ則を導いた。また、ジルコニア粉末を冷間等圧成形して作成したモデル造粒体について、空隙率と焼結後の密度との関係を調べた。高密度の焼結造粒体を得

るためには、油中造粒により空隙率0.51以下の造粒体を形成する必要がある。この目的を達成するために、スケールアップ則を用いて必要な攪拌エネルギーを与えることができる回分式横型造粒機を製作し、本造粒機により高密度の微小球形造粒体の製造を可能にした。

第4章では、前章の回分式横型造粒機を基に半連続式造粒システムを考案、製作し、これを用いて繰り返し造粒実験を行った結果について述べた。架橋液体添加量 $0.095\sim 0.125\text{ml/g}$ の範囲では、架橋液体添加量の減少に伴い、造粒時間は増加し、造粒体径は小さくなった。これらの造粒体の粒度分布の幅は極めて狭く、焼結後の平均径は $282\sim 701\mu\text{m}$ の範囲にあり、球形度1.14以下、密度 $5.93\text{g/cm}^3$ 以上の粒度の揃った高密度微小球形造粒体が得られた。同一の架橋液体添加量で半連続実験を行った時、造粒時間、焼結造粒体の諸性状値の再現性は良好であった。また、造粒実験中の消費電力、温度、圧力、レーザ光減衰量、ノイズを計測し、造粒過程をモニタリングする方法について検討した。その結果、レーザ光減衰量とノイズの相対エネルギーは、造粒条件に対応して特異な変動を示すことを見だし、これらの計測が造粒過程を把握するうえで有用な方法であることを示した。

第5章では、造粒実験中に発生するノイズのエネルギー特性を明らかにするため、種々の粒径のガラスビーズをモデル粒子として用い、これを前述の横型造粒機内に懸濁媒体とともに入れ、攪拌に伴い発生するノイズとガラスビーズの粒径、個数との関係について調べた。ノイズの計測は、低周波数領域、高周波数領域について行った。ガラスビーズの粒径、個数を変化させた場合、低周波数領域のノイズ信号には変化が認められなかったが、高周波数領域のノイズ信号には、それに対応した変化が認められた。ガラスビーズの個数または粒径とイベント発生率、相対エネルギー等の関係およびノイズの周波数解析結果より、ガラスビーズ懸濁液を攪拌した際に発生するノイズは、ガラスビーズと造粒槽内壁との衝突およびガラスビーズ間の衝突に起因して発生していることを確認した。また、高周波数領域で計測されたノイズ信号の相対エネルギーはガラスビーズの粒径と個数の関数として、あるいは粒径と質量の関数として表示した。従って、懸濁液中の粒子の質量が既知の場合、相対エネルギーから粒径を推定できるようになった。

第6章では、前章までの知見に基づき油中造粒において造粒体の回収率と造粒体径をオンラインモニタリングする方法を開発し、これを用いて高密度微小球形体が形成される過程を究明した。油中造粒過程で発生するノイズの相対エネルギーは、第5章で明らかにしたように造粒体平均径と、質量すなわち回収率の関数になる。造粒体の回収率はレーザ光減衰量より求められる。これらの結果から、レーザ光減衰量と相対エネルギーをオンライン計測することにより、造粒体平均径および回収率のオンラインモニタリングが可能であることを示した。この方法を用いて、油中造粒に

において高密度微小球形体が形成される過程を明らかにした。

第7章は、結論であり、本研究で得られた成果を総括した。

## 学位論文審査の要旨

主査	教授	中島	巖
副査	教授	佐藤	寿一
副査	教授	古市	隆三郎
副査	教授	篠原	邦夫
副査	助教授	恒川	昌美

高強度ジルコニア球形体は、コンタミネーションを嫌う電子材料原料、ファインセラミックス原料や高純度鉬物などをボールミル、媒体攪拌ミルにより微粉碎、混合、分散する際の媒体として広く用いられており、近年超微粒子用の微小球形体製造技術の確立が急務となっている。本論文は、このジルコニア高強度微小球形体を液中造粒法により製造するため、造粒方法、造粒機構、スケールアップ則、モニタリングシステムについて研究した結果をまとめたものであり、7章で構成している。以下、各章の概略を述べる。

第1章では、本研究の背景および目的、従来の関連する研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べている。

第2章では、三つの造粒方法について研究し、高強度のジルコニア球形体を得るには、懸濁媒としてパラフィン系有機液体を、架橋液体として水を用いる油中造粒法が最も適していることを確認している。

第3章では、油中造粒における造粒体形成に及ぼす攪拌強度および架橋液体量の影響、造粒体の圧密過程について検討し、スケールアップ則を導いている。また、これらの結果に基づいて高密度造粒体を得るための回分式横型造粒機を設計、製作し、本造粒機による高密度微小球形造粒体の製造を可能にしている。

第4章では、前章の回分式横型造粒機を基に半連続式造粒システムを考案、製作し、これを用いて繰り返し造粒実験を行い、粒度の揃った高密度微小球形造粒体を高い再現性で製造できることを実証している。また、造粒実験中の消費電力、温度、圧力、レーザ光減衰量、ノイズを計測

し、造粒過程をモニタリングする方法について検討している。その結果、レーザ光減衰量とノイズの相対エネルギーは、造粒条件に対応して特異な変動を示すことを見だし、これらが造粒過程を把握するうえで有用なパラメータになることを示している。

第5章では、造粒実験中に発生するノイズのエネルギー特性を明らかにするため、種々の粒径のガラスビーズをモデル粒子として用い、これを前述の横型造粒機内に懸濁媒体とともに入れ、攪拌に伴い発生するノイズとガラスビーズの粒径、個数との関係について調べている。高周波数領域で計測されたノイズ信号の相対エネルギーはガラスビーズの粒径と個数の関数として、あるいは粒径と質量の関数として表示できることを確認している。これより、懸濁液中の粒子の質量が既知の場合、相対エネルギーから粒径の推定が可能であることを実証している。

第6章では、前章までの知見に基づき油中造粒において造粒体の回収率と造粒体径をオンラインモニタリングする方法を開発し、これを用いて高密度微小球形体が形成される過程を究明している。油中造粒過程で発生するノイズの相対エネルギーは、第5章で明らかにしたように造粒体平均径と、質量すなわち回収率の関数になる。造粒体の回収率はレーザ光減衰量より求められる。これらの結果から、レーザ光減衰量と相対エネルギーをオンライン計測することにより、造粒体平均径および回収率のオンラインモニタリングが可能であることを確かめ、この方法を用いて、油中造粒において高密度微小球形体が形成される過程を明らかにしている。

第7章は、結論であり、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、著者は液中造粒法によるジルコニア微小球形体の製造を可能にし、その造粒機構を解明するとともに、半連続式造粒システム、オンラインモニタリングシステムを開発している。この成果は鉱物処理工学および粉体工学の発展に寄与するところ大である。よって、著者は、博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。