

## 特集：セラミックスと粉体技術

# 「神話」は本当か？ —スラリーは千変万化—

Is it OK Believing the Myth? Slurry Varies from Hour to Hour.

名古屋大学大学院 椿 淳一郎  
Junichiro TSUBAKI

### 1. はじめに

2011年3月11日の千年に一度といわれる大地震は、いわゆる原子力「安全神話」の真相を白日の下にさらけ出した。「安全神話」によって幾重にも守られていたのは原子炉ではなく、「原子力村」の利権であった。

原子力「安全神話」のようなおぞましさはないが、理屈抜きで信じられている「神話」がどの業界にもあるようである。セラミックス成形では、粒子濃度が同じなら、見かけ粘度が最も低いスラリーから、最も緻密な成形体が得られるという「神話」がある。

本稿では、この「神話」を信じていいものかどうか、筆者らのデータで検証してみたい。

### 2. 「神話」は正しくもあり、正しくもない

汎用の高純度アルミナで「神話」を検証してみよう。用いたアルミナは住友化学製のAES-12とAES-11Eで、AES-11EはAES-12に焼結助剤のMg成分が微量添加されている。これらのアルミナをポリカルボン酸アンモニウム（中京油脂、セルナD305）水溶液に分散し調製したスラリーの見かけ粘度を測定した結果が図-1<sup>1)</sup>である。見かけ粘度測定時のひずみ速度は17s<sup>-1</sup>である。どちらのアルミナでも見かけ粘度は、ある分散剤添加量で極小となっている。これらのスラリーを4週間静置し、堆積層の充填率を測定したのが図-2<sup>2)</sup>である。

「神話」によれば、見かけ粘度が最小となる分散剤添加量で充填率は最大になるはずである。AES-12では見かけ粘度が最小となる添加量0.7mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で、充填率もほぼ最大となっており確

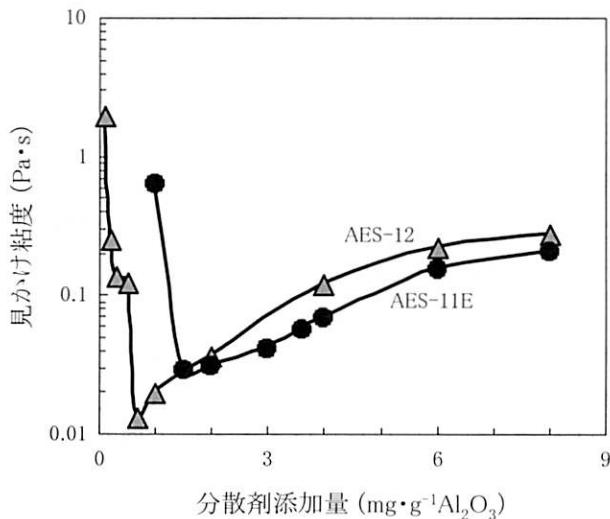


図-1 易焼結アルミナスラリーの見かけ粘度と分散剤添加量の関係

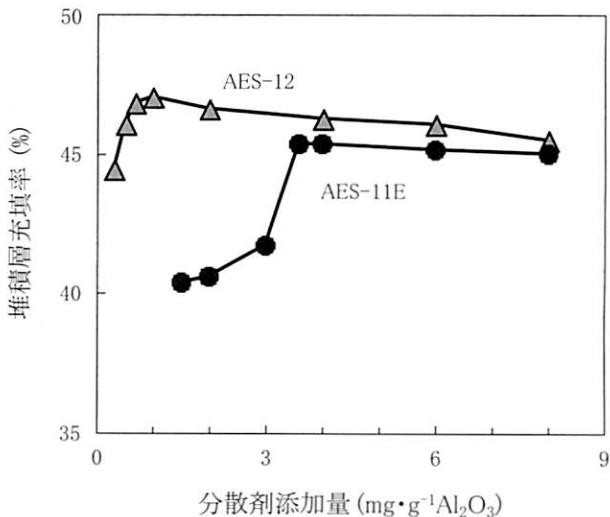


図-2 易焼結アルミナスラリーの堆積層充填率と分散剤添加量の関係

かに「神話」は成り立っている。ところが、AES-11Eでは、見かけ粘度は2.4mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で最小になっているのに、堆積層充填率は3.6mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で最大となり、「神話」は崩れ去っている。

このように「神話」は正しくもあり正しくもない。「神話」は多くの経験から生み出されたものと思われるが、それを裏付ける論理があるのかないのか次に検討してみたい。

### 3. 春風が吹けば、桶屋が儲かる

春風が吹けば、なぜ桶屋が儲かるか、その因果のつながりは、「春風が吹く→土埃が立つ→……→増えたネズミが桶をかじる→桶屋が儲かる」となっている。では、見かけ粘度が最も低いスラリーから、なぜ最も緻密な成形体が得られるか、その因果関係は「春風」のように単線ではなく、その因果関係は見かけ粘度からではなく、粒子間力から始まる。先ずは、「粒子間に反発力が働く→粒子は良く分散→見かけ粘度が低い」という因果関係と、「粒子間に反発力が働く→粒子は密に充填」という因果関係を結びつけたもので、見かけ粘度と充填性に直接的因果関係はない。

直接的因果関係はないが、粒子間に反発力が働く、必ず見かけ粘度は下がるし、堆積層の充填率は上るので「神話」として崇められている。ではなぜ「神話」どおりにならない不埒者が現れるのか。

### 4. 新たなスラリー評価手法、沈降静水圧法

スラリー中粒子の凝集・分散状態を評価する方法に、回分沈降試験がある。この方法はスラリーをシリンドーなどの直管に入れて、沈降界面高さを観察するだけなので、安価で簡単な上に得られる情報量も多く、大変有効な評価法ではあるが、何しろ時間がかかる。サブミクロン粒子で分散系になると、「月」単位で沈降界面高さを記録しなければならない。教育的には極めて優れた装置ではあるが、とても現場では使えない。

「月」を「分」とまではいかなくとも、「日」か「時間」単位まで短縮することを目的として、沈降静水圧式スラリー評価装置を開発した。その原理と応用例は本特集号の「沈降静水圧法を用いたスラリー評価」<sup>2)</sup>をご覧いただきたいが、現在図-3に示すHYSTAP-1と文献<sup>3)</sup>の図-1に示すHYSTAP-3が市販されている。このHYSTAP-3によりスラリーの変身ぶりが見事に捉えられることを以下に紹介する。

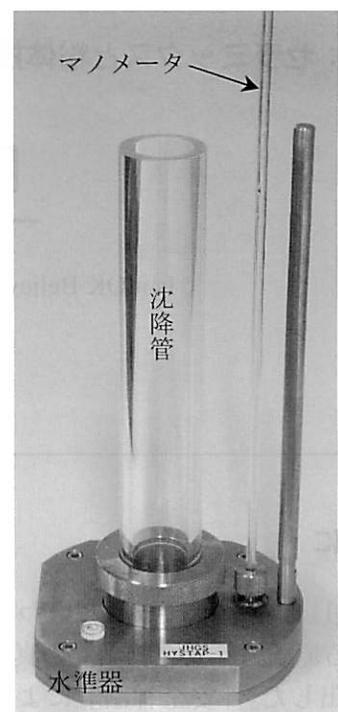


図-3 沈降静水圧式スラリー評価装置 HYSTAP-1

### 5. スラリーの変身

それでは早速、沈降堆積時の静水圧経時変化を見てみよう。図-4<sup>3)</sup>がAES-12で図-5<sup>3)</sup>がAES-11Eの結果である。

「神話」が成立しているAES-12では、見かけ粘度が最低となる添加量 $0.7\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ スラリーの静水圧低下速度は、図-4に見るとおり7日間一定でしかもゆっくりとした低下速度である。つまり粒子は良分散状態を保ちながら沈降しているといえる。これは粒子間には常に反発力が働いていることを意味するので、高充填率の堆積層が期待される。

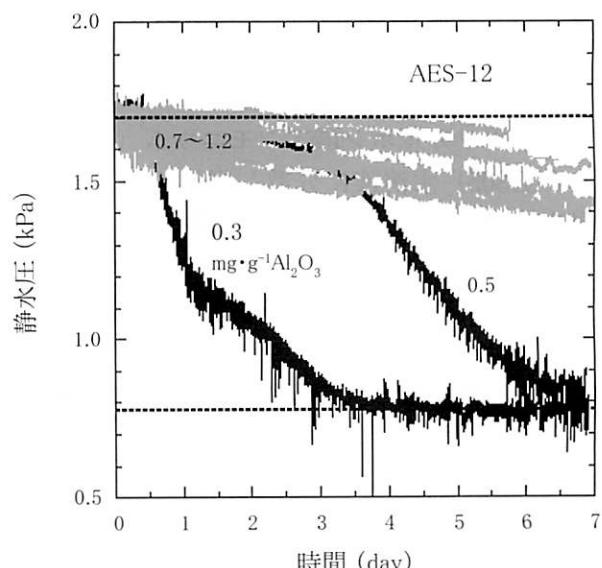


図-4 分散剤添加量が静水圧に及ぼす影響 (AES-12)

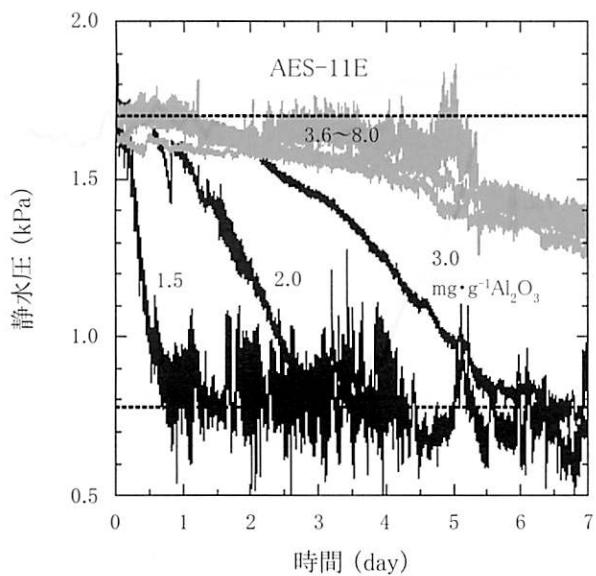


図-5 分散剤添加量が静水圧経時変化に及ぼす影響 (AES-11E)

一方「神話」が崩れているAES-11Eでは、見かけ粘度が最低となる添加量 $1.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ スラリーの静水圧低下速度は、図-5に見るとおり一定ではなく、図では分かりにくいが、沈降開始5時間後に低下速度は著しく大きくなっている。つまり見かけ粘度を測定したスラリー調製後には、粒子間に反発力が働き粒子は良分散状態にあったが、頑張りきれずに5時間後に凝集状態に移行したことを示している。図-5で静水圧はほぼ1日で $P_{\min}$ に達しているので、1日で全粒子は沈降し堆積層を形成していると考えられる。堆積層を形成している1日のうちの5時間が分散状態で、残りの19時間は凝集状態となっているので、得られる堆積層は嵩高くなるものと予想される。

以上の実験結果から判断すると、「神話」は崩れても「神話」の論理は崩れていないらしい。「神話」を崩しているのは、スラリー調製直後の見かけ粘度は、堆積層形成時のスラリー状態を代表していないためらしい。それで、調製後7日間攪拌しながら保存したスラリーの見かけ粘度を測定し、調製直後の値と比較してみると図-6、7<sup>1)</sup>になる。図-6にしめすAES-12では、7日後の値は調製直後の値とほぼ同じで、スラリーは変身していないことがわかる。それに対して図-7にしめすAES-11Eでは、スラリーは大変身し、見かけ粘度を最小にする添加量は $1.5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ から $3.6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ に移行している。そしてこの $3.6\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{Al}_2\text{O}_3$ という添加量は、図-2で充填率が最大となる添加量なので、AES-11Eでも見事に「神話」成立することになる。

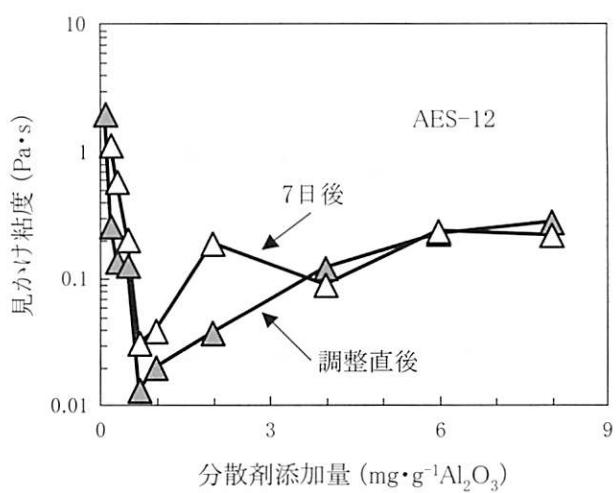


図-6 スラリー見かけ粘度の経時変化 (AES-12)

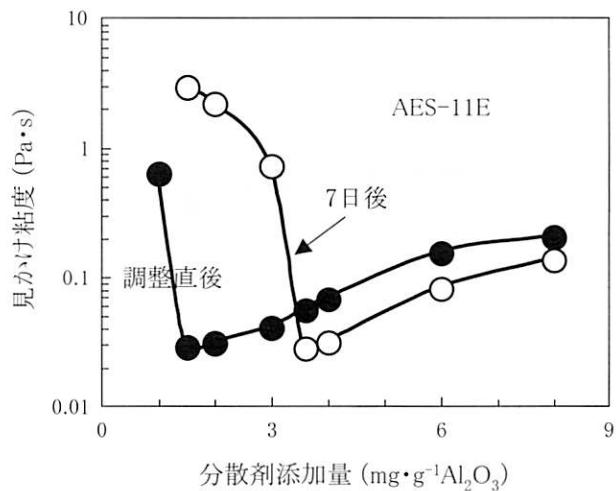


図-7 スラリー見かけ粘度の経時変化 (AES-11E)

## 6. 変身の痕跡

乾式の粉体層で、層高を高くすれば粉体層充填率は高くなることはあっても低くなることはない。ところが、スラリーでは初期高さを高くすると得られる堆積層の充填率は低くなるという奇妙な現象が見られる。図-8<sup>4)</sup>は、AES-11Eをポリアクリル酸アンモニウム水溶液に分散させたスラリーの堆積層充填率と初期高さの関係を示したものである。また図-9<sup>5)</sup>は、同じくAES-11EをpH調整した蒸留水に分散させたスラリーの堆積層充填率と初期高さの関係を示したものである。

高分子電解質でもpH調整でも起きる現象なので、粒子間力を計算できるpH調整で定量的に解析してみた。図-10<sup>5)</sup>が粒子間ポテンシャルの計算結果で、静水圧の経時変化を図-11<sup>5)</sup>に示した。ポテンシャル障壁を持たないpH6.8では、沈降開始直後にゲル化し静水圧は一気に低下する。

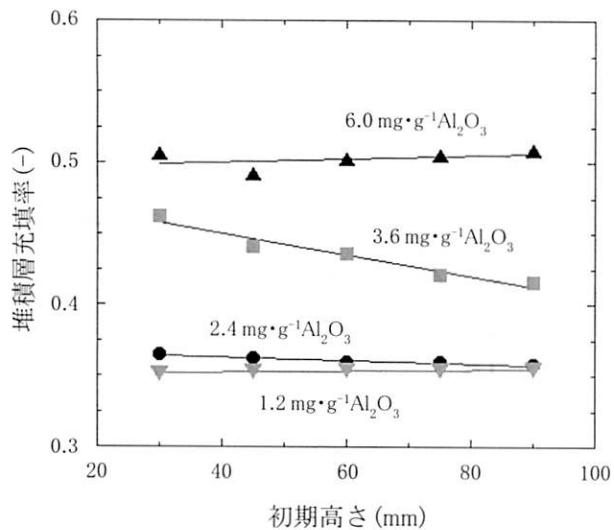


図-8 初期高さが堆積層充填率に及ぼす影響（ポリカルボン酸アンモニウム）

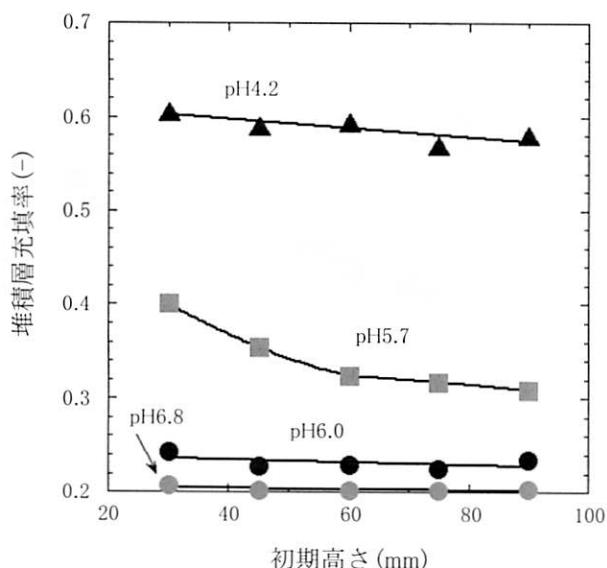


図-9 初期高さが堆積層充填率に及ぼす影響（pH）

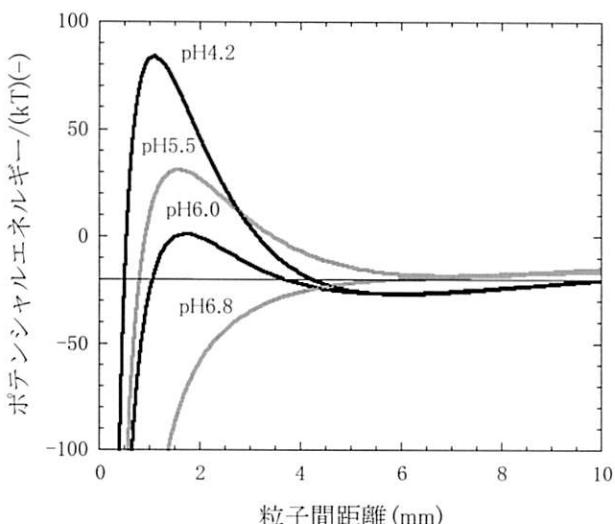


図-10 アルミナスラリー（図-9）のポテンシャルエネルギー

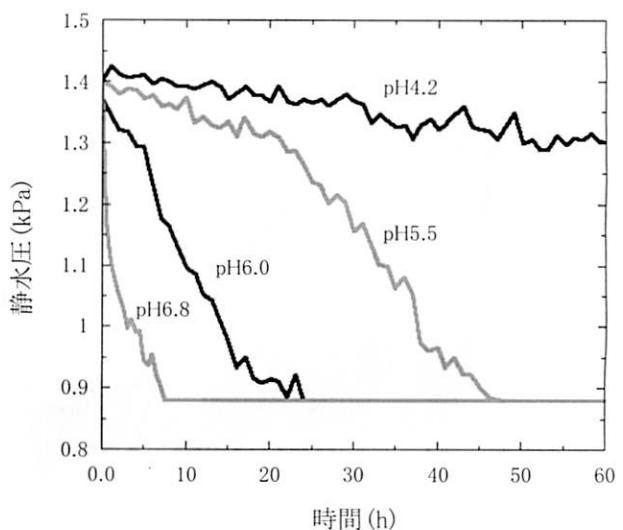


図-11 アルミナスラリー（図-9）の沈降静水圧

pH4.2とpH6.0では、静水圧の低下速度がほぼ一定なので、粒子は同じ分散・凝集状態を保って沈降・堆積しているといえる。一方、pH5.5では沈降開始後1日後あたりから静水圧の低下速度が大きくなっていることから、粒子は分散状態から凝集状態に変化したといえる。

図-11の静水圧経時変化から、沈降開始直後にゲル化するpH6.8、静水圧低下速度がほぼ一定のpH4.2、6.0の堆積層は一様で、静水圧低下速度が増すpH5.5では、堆積層下部は分散粒子で形成されるため密に、上部は凝集粒子で形成されるため疎に充填されると予測される。それで $\gamma$ 線密度計で堆積層の充填率分布を実測してみると、図-12<sup>5)</sup>に示すように予想どおりの結果となった。

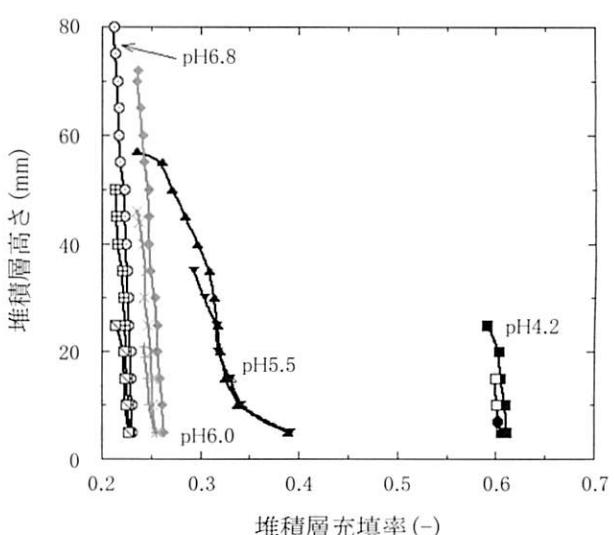


図-12 アルミナスラリー（図-9）の堆積層充填率（初期層高は、30、60、90mm）

## 7. おわりに

セラミックス業界の「神話」はどうやら信用できそうであるが、測定された見かけ粘度が、沈降・堆積中の粒子分散・凝集状態を代表できていれば、という前提条件が必要のようである。

スラリー調製直後の見かけ粘度がこの前提条件を満足しているか否かは、沈降静水圧法によって容易に判断できるので、スラリーを長時間保存しなければならないような場合には、沈降静水圧経時変化を測定されることをお勧めしたい。

セラミックス業界「神話」の検証に用いた沈降静水圧法は他の評価法を併せ用いることにより、リチウムイオン電池陽極構造の解析にも大きな力を発揮できる<sup>3)</sup>。またこれまで知り得なかったスラリーの性質を知ることができるので、従来とはまったく異なる発想のスラリープロセスも可能となり、脱水プレスを凌ぐクロスフロー過装置<sup>6),7)</sup>を開発する端緒にもなっている。

沈降静水圧法は、まだまだ力を発揮できそうな評価手法なので、より広くお使いいただければ幸いである。

## 引用文献

- Ohtsuka, M., H. Mizutani, S. IIO, K. Asai, T. Kiguchi, H. Satone, T. Mori and J. Tsubaki: "Effects of sintering additives on dispersion properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry containing polyacrylic dispersant", *J. European Ceramic Society*, 31, p. 517–522 (2011)

- 佐藤根 大士：“沈降静水圧法を用いたスラリー評価”、3, p. 35–39 (2011)
- 浅井 一輝：“スラリー中粒子集合状態の評価に関する研究”、名古屋大学学位論文 (2011)
- Tsubaki, J., 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 slurry", *Chemical Engineering Science*, 56, p. 3021–3026 (2001)
- 森 隆昌、伊藤 誠、杉本 理充、森 英利、椿 淳一郎：“液圧測定によるスラリー評価—沈降挙動に及ぼすスラリー初期高さの影響—”，粉体工学会誌、41, p. 522–528 (2994)
- Katsuoka, T., H. Satone, T. Yamada, T. Mori and J. Tsubaki: "Development of a novel high performance filtration system – Optimization of operating conditions", *Powder Technology*, 207, p. 154–158 (2011)
- Satone, H., T. Katsuoka, K. Asai, T. Yamada, T. Mori and J. Tsubaki: "Development of a novel high performance filtration system – Application for various hardly filterable materials", *Powder Technology*, in press, (2011)



椿 淳一郎  
名古屋大学大学院  
工学研究科 物質制御工学専攻 教授  
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
B2-3 (611)  
TEL : 052-789-3096 FAX : 052-789-3097  
E-mail : tsubaki@nuce.nagoya-u.ac.jp

## Adv. Powder Technol. Vol.22 No.6 (November 2011) Contents

### Original research papers

- Structural study of Zr doped PbTiO<sub>3</sub> materials by employing Rietveld method/ N. Sahu *et al.*  
Calculation of aerosol deposition in human lung airways using Horsfield geometric model/ S. Khorasanizade *et al.*  
Simulation and experimental studies of corona power loss in a dust loaded wire-duct electrostatic precipitator/ Z. Al-Hamouz *et al.*  
Synthesis and characterization of uniformly coated particles (cobalt compounds on copper compounds)/ I. ul Haq *et al.*

Effect of aerosol carriers on ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO powders/ L.A. Patil *et al.*

On the apparent particle dispersion in granular media/ Z. Qin *et al.*

Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution/ H. Zaghouane-Boudiaf *et al.*

Experimental study of the gas flow behavior in the inlet of a granular bed filter/ C.-J. Hsu *et al.*

Bed expansion and fluctuation in cylindrical gas solid fluidized beds with stirred promoters/ A. Sahoo

A new size distribution model by *t*-family

curves for comminution of limestones in an impact crusher/ V. Deniz

Validation of dynamic light scattering and centrifugal liquid sedimentation methods for nanoparticle characterisation/ A. Braun *et al.*

Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films treated with acid and base catalysts for dye-sensitized solar cells/ D.-W. Park *et al.*

Crystallization of aragonite CaCO<sub>3</sub> with complex structures/ H. Guo *et al.*

### Rapid communication

Synthesis and characterization of ZnO with hexagonal dumbbell-like bipods microstructures/ Y. Liu *et al.*