

粉体技術者のための粉体入門講座 40

スラリー徒然草-5

An Essay about Slurry-5

JHGS 株式会社こな椿ラボ、名古屋大学名誉教授 椿 淳一郎

JunIchiro TSUBAKI

4. 粒子/分散媒界面での挙動 (続き)

前回¹⁾は、スラリーの分散剤としてよく用いられる高分子電解質の不可思議な吸着挙動の一例を紹介したので、今回はその謎解きをしてみたい。

読者の皆さまにはお手数をおかけするが、前回の記事をお手元に置いて読み進めていただきたい。

ではまず、Mg 含有高純度アルミナ AES-11E への PCA 吸着量が、なぜ添加量だけで決まるか考えてみたい (図-4.1、図-4.2)。

添加量が同じであれば、粒子と PCA の比は当然のことながらスラリー濃度によらず一定となる。また吸着力が強く脱着が起こらなければ、飽和吸着量に達するまでは、添加した PCA はいつしか全量が吸着することになる。図-4.4 の AES-12 の結果がそれを裏付けている。

しかし、AES-11では飽和吸着量に達していないのに100%吸着していない。その犯人は AES-11E から溶け出した Mg^{2+} である。図-4.6 に示したように、スラリー中 Mg^{2+} が PCA の吸着サイトを食ってしまうため、PCA は吸着能を失い吸着できなくなったと考えられる。

添加量が同じであれば、 Mg^{2+} と PCA の比は同じなので、吸着能のない PCA の割合もスラリー濃度が変わっても同じになる。これで図-4.2 の最大 (飽和) 吸着量までの吸着挙動は説明できた。

最大吸着量はどうかだろう。Mg 含有の AES-11E は $3.8mg \cdot g^{-1} Al_2O_3$ であるのに対して、AES-12 は $1.8mg \cdot g^{-1} Al_2O_3$ と半分弱である。

これも原因は Mg^{2+} である。図-4.6 に示すように、スラリー中に Mg^{2+} がなければ、PCA は伸びた紐状のまま親水基 $-COO^-$ が粒子に吸着する。それに対して Mg^{2+} があると PCA は糸毬状になって吸着するので、粒子を覆い尽くす PCA 分子の数は増えることになる。

最後は、添加量が増えるとなぜ脱着が進行するのかである。これも犯人は Mg^{2+} である。

PCA と Mg^{2+} の比は、添加量が多くなると大きくなる。PCA が増えればフリーの Mg^{2+} は減り、やがてはゼロになる。スラリー中の Mg^{2+} が全て $-COO^-$ に捕まってしまうと、その後添加される PCA は伸びた紐状でスラリー中に存在することになる。

紐状 PCA では親水基 $-COO^-$ が元気なままであるので、糸毬状の PCA より吸着能は高く、紐状 PCA が優先的に吸着することになり、少ない分子数で粒子表面を覆うことになる。

図-4.2 の不思議は解釈できたので、この解釈の一般性を確かめるため、直鎖の炭化水素に1個の親水基 $-COO^-$ が付いた低分子電解質ラウリン酸ナトリウム ($C_{11}H_{23}COONa$) を用いて同じような実験を試みたが、PCA の結果とは似ても似つかない結果²⁾であった。

ようやく一つの頂に到達したと思ったら、その向こうにさらなる峯々がそびえ立っていた。我々の基礎体力と装備では、遭難必至なので引き返すことにした。

粒子と分散媒界面の挙動に関してはあらかた説明を終わったので、次はスラリー本体の挙動について説明したい。

5. スラリーの流動特性

本講座の第3回目³⁾で既に述べたように、スラリーは成形工程まではスムーズに流れてくれなくては困るが、成形後は逆に流れにくくなってはすぐには型崩れしてしまう。では、流動特性はどのように評価されるか。

図-5.1 に示すように、平行平板に例えば水を挟んで下の板を固定し上の板をずらしてみると、上の板に加えるせん断応力 τ [Pa] と板がずれる速度 u [$m \cdot s^{-1}$] は比例する。

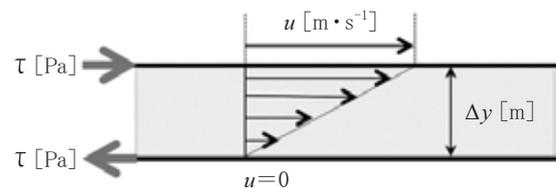


図-5.1 流動特性の評価原理

τ と u の関係は平板間隔 Δy [m] によっても変わるが、水の変形を $u/\Delta y$ で定義されるひずみ速度 (ずり速度) $\dot{\gamma}$ [s^{-1}] で表すと、 τ は図-5.2 の直線 (A) に示すように $\dot{\gamma}$ に比例する。

τ と $\dot{\gamma}$ が比例する流動はニュートン流動と呼ば

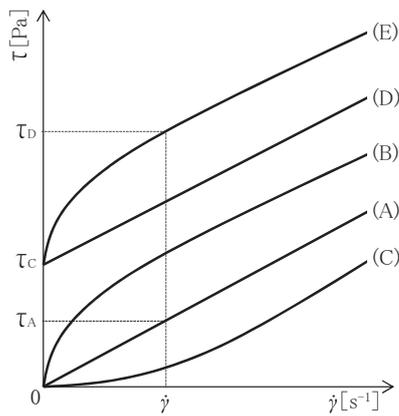


図-5.2 流動曲線と粘度の定義

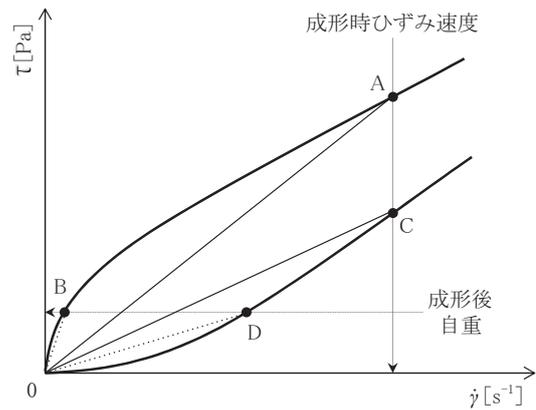


図-5.4 流動曲線と成形体の保形性

れ、粒子濃度が低い場合はスラリーでもニュートン流体（ニュートン流動する流体）となるが、濃度が上がると、**準粘性流動**（B）、**ダイラタント流動**もしくはせん断速度粘稠化（C）のような曲線になる。

またスラリー中の粒子が構造体を作ると、加えているせん断応力が**降伏値** τ_c に達するまでは固体の性質を示し、 $\tau > \tau_c$ となって始めてスラリーは流動する。降伏値を持つ流動は、**ビンガム（塑性）流動**（D）、**擬塑性流動**（E）と呼ばれる。

一般に流動性は、次式で定義される**見かけ粘度** μ_{app} [Pa·s] で評価される。

$$\mu_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (5-1)$$

ニュートン流体では、ひずみ速度によらず見かけ粘度は一定になるので、単に**粘度**と呼ばれる。

図-5.2 から明らかなように、見かけ粘度は、準粘性流動（B）、ビンガム流動（D）、擬塑性流動（E）ではひずみ速度と共に小さくなるが（shear thinning）、ダイラタント流動（C）では逆に大きくなる（shear thickening）。

流動曲線はスラリーの流れやすさの評価だけでなく、成形後の保形性の評価にも用いられる。例えば、図-5.3 のシート成形機でシートを成形する場合を考える。

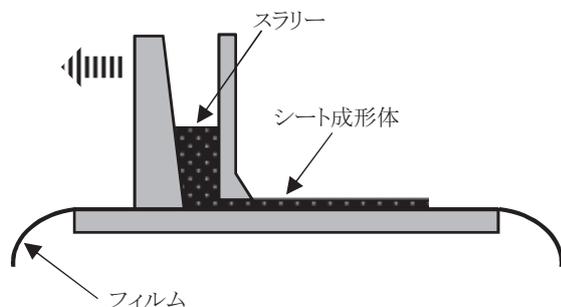


図-5.3 シート成形機

調製したスラリーが準粘性流体であれば、成形時の見かけ粘度は図-5.4 の直線 OA の傾きで表される。成形後に成形体には自重によりせん断応

力が作用するため、成形体の見かけ粘度は直線 OB の傾きとなり、流れにくくなるので形は保たれる。

スラリーが、自重によるせん断応力より大きな降伏値を持てば、形が崩れることはない。

それに対して調製したスラリーがダイラタント流体であると、成形時の見かけ粘度および成形体の見かけ粘度は、それぞれ図-5.4 の直線 OC、OD の傾きとなるため、成形体の見かけ粘度はスラリー見かけ粘度より低下し、形を保つことができなくなる。

ニュートン流体でない限り、見かけ粘度はひずみ速度で変わるため、スラリー操作時のひずみ速度を推定し、そのひずみ速度の見かけ粘度を測定することが大切である。

例えば、図-5.3 でブレードを毎秒10cm の速さで動かし、厚さ1mm シートを成形する場合は、ひずみ速度 100s^{-1} 近傍のデータは不可欠である。

次回は、見かけ粘度の測定法、測定例を紹介する。

引用文献

- 1) 椿 淳一郎：“粉体技術者のための粉体入門講座36 スラリー徒然草-4”、粉体技術、4、p.62-63 (2012)
- 2) 木口 崇彦、森 隆昌、椿 淳一郎：“アルミナ粒子へのカルボン酸塩の吸脱着機構の解明”、粉体工学会誌、49、p. 274-280 (2012)
- 3) 椿 淳一郎：“粉体技術者のための粉体入門講座36 スラリー徒然草-3”、粉体技術、4、p.78-79 (2012)



つばき じゅんいちろう
椿 淳一郎
JHGS (株)こな椿ラボ 主宰
名古屋大学名誉教授

〒509-0135 各務原市鷺沼羽場町5-72
TEL: 058-370-4538 FAX: 058-370-4538
E-mail: tsubaki@jhgs.jp
HP: <http://www.jhgs.jp/lab/>