

粉体技術者のための粉体入門講座 45

スラリー徒然草-10

An Essay about Slurry-10

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

6. 粒子の沈降挙動 (スラリー評価、続き)

今回は、スラリーの心変わりによって、スラリーの初期高さを高くしていくと堆積層の充填率が低下する、という乾式粉体層では考えられない現象を紹介した。

堆積層の充填率の話ならそれほど実害はないが、セラミックス成形の世界では、スラリーの心変わりは、これまで実に多くの人たちを悩ませ惑わしてきた。

セラミックスは、原料粉体をスラリーとして調製して形状を付与し、成形体を焼成して作られる。成形体の密度が低いと焼成時の収縮率が大きくなり、寸法精度が悪くなるため、成形体の密度はできるだけ高いことが望まれる。

成形体の密度を上げるには、本シリーズの初回 (Vol. 4, No. 10) に説明したように、粒子間に強い反発力を働かせなければならない。

しかし当然のことながら、スラリー調製時に粒子間力を直接評価することは不可能なので、スラリーの挙動から粒子間力を判断せざるを得ない。

粒子間に反発力が働いていれば、構造体を作らず個々に分散しているの、スラリー粘度は粒子体積分だけ分散媒粘度よりも高くなる。

このことから、スラリー条件の最適化を粘度評価によって行うことが多い。

確かに、図-10.1 を見てもらうと、調製直後の見かけ粘度が一番低い分散剤添加量で、堆積層の充填率は最も高くなっている。

図-10.1 のスラリーは、易焼結高純度アルミナ (住化AES-12) を分散剤 (ポリカルボン酸アンモ

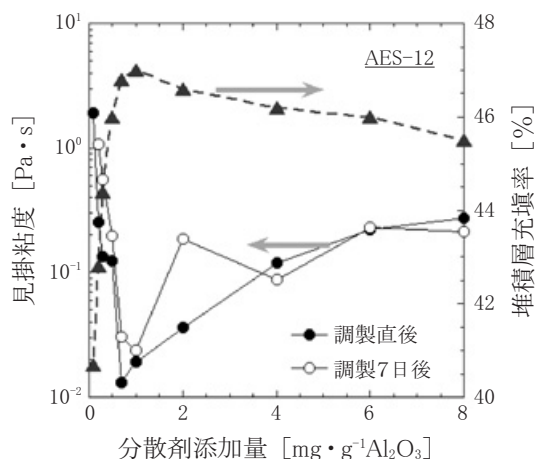


図-10.1 分散剤添加がスラリー見掛粘度堆積層充填率に及ぼす影響、およびその時間効果

ニウム、PCA) 水溶液に分散調製したものである。ところが、AES-12にMgO換算で0.1mass%のMgを添加したAES-11Eでは、図-10.2に示すように、調製直後の見かけ粘度が最小となっても堆積層の充填率はきわめて低い。

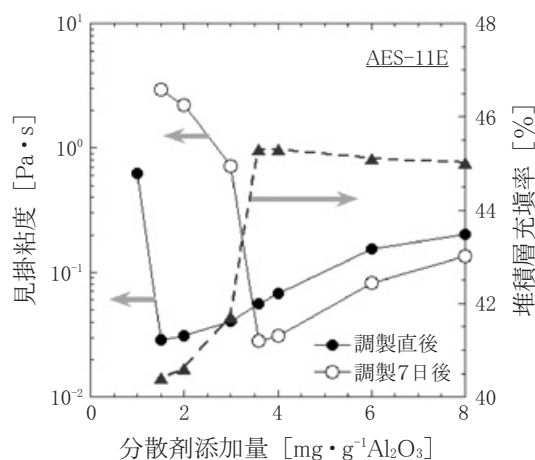


図-10.2 分散剤添加がスラリー見掛粘度堆積層充填率に及ぼす影響、およびその時間効果

この食い違いはなぜ起きるのか、粒子間に反発力が働いていても、密に充填されない場合があるのか、沈降静水圧法で粒子の沈降・堆積過程を観察してみた。

図-10.3がその結果であるが、図-10.1、10.2で最も高い堆積層充填率となる分散剤添加量では、AES-12、AES-11Eのどちらのスラリーでも、静水圧は少しずつ直線的に低下し、粒子はよく分散されていることを伺わせる。

それに対して、図-10.2で調製直後の見かけ粘度がほぼ最も低かったAES-11E添加量2.0mg·g⁻¹Al₂O₃のスラリーは、半日は頑張っ高い静水圧を保っていたものの、その後は息切れしたか急速に静水圧は低下している。

つまりAES-11Eの添加量2.0mg·g⁻¹Al₂O₃スラリーは、調製時は良い子でいたものの半日とは保たず、直ぐに地金がでてしまったということである。

粒子の沈降・堆積が終了するには数週間かかるので、堆積層は悪い子スラリーによって形成されていたことになる。

それで、悪い子になりきった調製7日後に見かけ粘度を測定してみると、図-10.2に示すように、AES-11Eでも堆積層充填率に対応している。

裏表のないAES-12では、図-10.1に示すように調製直後でも7日後でも変わらず堆積層充填率と見かけ粘度は対応している。

密な充填構造をとるためには、やはり粒子間には反発力が必要なようである。

スラリーの心変わりは大変迷惑であるが、良い子でいる間に成形を終わってしまえば、被害は免れられる。

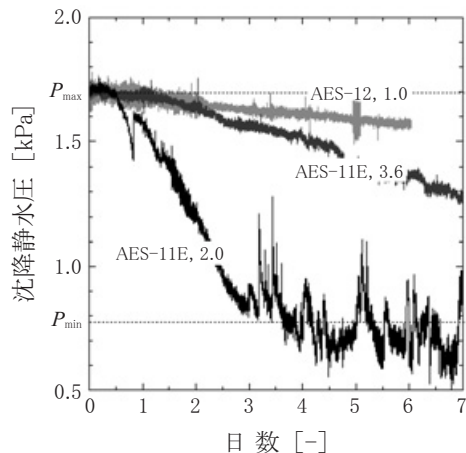


図-10.3 沈降静水圧の経時変化
(図中の数字は分散剤添加量 $[mg \cdot g^{-1} Al_2O_3]$)

沈降静水圧法は、スラリーの心変わりを簡便・安価に監視できる良い方法だと自負している。

粒子間に働く力は、分散剤の吸着状態に左右されるので、本シリーズの第4回目 (Vol. 5, No. 1) で紹介した吸着量の図を図-10.4 に再掲して考察してみる。

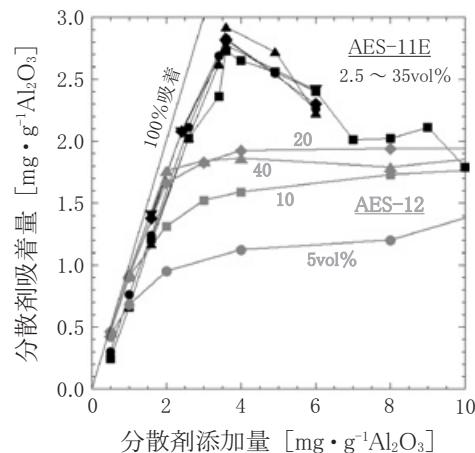


図-10.4 分散剤 (ポリカルボン酸アンモニウム) の吸着量

図-10.4で飽和吸着量は、AES-12、AES-11Eでそれぞれ1.8、2.8 $mg \cdot g^{-1} Al_2O_3$ 程度である。それに対して、AES-12で堆積層充填率が最大になる吸着量は、その半分強の1.0 $mg \cdot g^{-1} Al_2O_3$ である。

しかしAES-11Eでは、吸着量が同じく飽和吸着量の半分強なのに、スラリーは心変わりし低い堆積層充填率になってしまう。

分散剤として用いているPCAは、紐状に飽和結合している炭化水素鎖のあちこちに親水基である $-COO^-$ の髭が生えているような構造をしている。

AES-12ではPCAが粒子の全表面を覆わなくても、吸着したポリマーの存在と静電反発力が粒子同士の接触を防いでいるのに、なぜAES-11Eでは途中で心変わりして凝集してしまうのか。

原因は焼結助剤としてアルミナ粒子中に含まれている微量のMgと思われる。

粒子表面に顔を出しているMgは正に帯電してPCAの吸着サイトとなりうる。また粒子表面はPCAで飽和していないため、あちこちにそのような吸着サイトが顔を出していると考えてよい。

したがって一定時間経過後、粒子に吸着したPCAの親水基が、他の粒子の吸着サイトに吸着し架橋凝集を起こすことは十分あり得ることである。

沈降試験の試験時間を短縮する方法として、定圧汙過によって強制的に堆積層 (汉過ケーキ) を作る方法も有効である^{1)~3)}。

スラリーに一定の圧力をかけて汉過をすると、汉過抵抗に対応する汉過速度の逆数 dt/dV と時間 t のプロットは、スラリー条件によって4通りのパターンを描く。

形成されるケーキが均質なら、 dt/dV vs. t のプロットは直線となる。

汉過の進行とともにケーキ下部が圧密されると、汉過抵抗は少しずつ増えていくので、 dt/dV vs. t のプロットは下に凸の曲線となる。

それに対して、ケーキ形成時の粒子充填率が少しずつ低下していくと、ケーキ上部の汉過抵抗は低下するため、 dt/dV vs. t のプロットは上に凸の曲線となる。

粒子が塊状に凝集すると、沈降速度が汉過速度を上回り、スラリー中に上澄み層ができてしまう。

上澄み層が汉過される前に全ての粒子はケーキとなっているため、上澄みの汉過時に抵抗増加はなく、その間 dt/dV は t によらず一定値をとる。

重力沈降試験では、堆積層自重以上の圧密圧をかけることはできないが、定圧汉過法では自重より大きな圧密圧を自由にかけることができる。

さらに、汉液量の経時変化と汉過終了後にケーキ高さを測ることによって、ケーキ内の充填率分布をモデル計算によって定量的に求められるという利点も持っている。

紹介したいスラリー評価技術はまだまだあるが、残り2回となってきたので、今回は堆積層の固化現象を紹介したい。

引用文献

- 1) 椿 淳一郎、金 孝政、森 隆昌、杉本 理充、森 英利、佐々木 徳康：“定圧汉過を利用した新たなスラリー評価技術の開発”、粉体工学会誌、40、p. 438-443 (2003)
- 2) 金 孝政、森 隆昌、椿 淳一郎：“定圧汉過を利用した新たなスラリー評価技術の開発—ケーキ形成挙動の解析—”、*Journal of the Ceramic Society of Japan*、113、p. 761-767 (2005) (英文)
- 3) 山川 博雄、阿藤 賢次郎、坂本 宇樹：“現場で役立つスラリーの評価技術—定圧汉過試験装置によるスラリー分散状態評価—”、粉体技術、3、p. 40-44 (2011)



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 各務原市鵜沼羽場町5-72
TEL: 058-370-4538 FAX: 058-370-4538
E-mail: tsubaki@jhgs.jp
HP: <http://konatsubaki.jhgs.jp/>