

微量添加物がスラリー特性経時変化に及ぼす影響

Effects of trace amounts of additives on the aging of the slurry properties

北川陸¹, 立村猛², 森隆昌^{2*}

¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻

²法政大学生命科学部環境応用化学科

Riku Kitagawa¹, Takeshi Tatemura², Takamasa Mori^{2*}

¹Graduate School of Science and Engineering, Major in Applied Chemistry, Hosei University

²Department of Chemistry and Technology, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University

*Corresponding Author. tmori@hosei.ac.jp

Abstract

The apparent viscosity of slurries is important information to handle them for many kinds of industry. However, the apparent viscosity sometimes changes as time is elapsed, resulting in the variation of the products' quality fabricated through slurry processes such as slip casting, tape casting, etc. Therefore, in this paper, two types of alumina powder were used for slurry preparation and the time change of the apparent viscosities of the prepared slurry was compared. It was found that the apparent viscosity of the slurry prepared from the alumina containing a trace amount of sintering aid (Mg) increased with an increase in time after preparation, while the apparent viscosity hardly changed for the slurry of the alumina without sintering aid. However, both the adsorbed amount of dispersant and the dissolved amount of sintering aid reached at maximum values in a relatively short time compared to the time needed for the apparent viscosity change of the slurry, suggesting that the other factor to cause the time change of the apparent viscosity should be considered.

1. 緒言

一般的に微粉体を原料に用いる製品製造プロセスでは、粉体を適当な溶媒に分散させたスラリーを利用する機会が多い。したがって、製品の特性はスラリー中の粒子集合状態に強く依存する。スラリーの特性の中で粒子分散・凝集状態が影響を及ぼすものの1つに見かけ粘度がある。見かけ粘度はスラリーを取り扱う上で不可欠な評価指標であるが、スラリー調製直後からの経過時間によって見かけ粘度が変化し、プロセス上問題になることがたびたび起こる。したがって、調製直後のスラリーの状態のみならず、その経時変化を予測・抑制することは極めて重要である。しかしながら、これまでの研究では、スラリー特性に経時変化があること自体は報告されているが、どのようなスラリーで経時変化が起こるのか、あるいは経時変化のメカニズムは何なのか、といったことについては十分に解明されていない。

そこで本研究では、スラリー特性の経時変化を予測・抑制するための第一歩として、どのようなスラリーで経時変化が起こるのかを明らかにすることを目的としている。これまでの我々の研究で、焼結助剤を含むアルミナと含まないアルミナでは、スラリー粘度の経時変化に大きな違いが現れることを報告した。そこで本報では、焼結助剤を含むアルミナと含まないアルミナから種々の条件でスラリ

ーを調製し、見かけ粘度の経時変化を比較した。また経時変化が見られたスラリーについては、その原因解明を試みた。

2. 実験

2.1 実験試料

Table1 The composition of the powder

mass%	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	L.O.I	H ₂ O
AES12	99.9	0.06	-	0.01	0.04	0.01	0.01
AES11E	99.8	0.06	0.1	0.01	0.04	0.01	0.02

試料粉体には焼結助剤のマグネシウムを酸化物換算で0.11 mass%含むアルミナ粒子(住友化学, AES-11E, 平均粒子径 0.48 μm)とマグネシウムが含まれていないアルミナ粒子(住友化学, AES-12, 平均粒子径 0.48 μm)を用いた。分散剤には高分子電解質のポリカルボン酸アンモニウム(中京油脂, セルナ D-305, 高分子電解質濃度 40 mass%, 平均分子量 6,000-10,000)を用いた。分散媒にはイオン交換水を用いた。溶液中の Mg²⁺ 濃度調整には、MgCl₂ 無水物(和光純薬工業)を予め蒸留水に溶解させ、所定の濃度に調整した MgCl₂ 溶液を用いた。

2.2 スラリー調製

(1) AES11E スラリー

スラリーの粒子濃度は全て 20 vol%とした。分散剤の添加量は $2.0 \text{ mg} / \text{g} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ としてアルミナ粒子・イオン交換水を秤量し、1 h ボールミル混合を行った。その後 10 min 真空脱泡を行い、評価に用いるスラリーとした。

(2) AES12 スラリー

AES11Eと同様に粒子濃度は 20 vol%，分散剤添加量は $2.0 \text{ mg} / \text{g} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ とした。溶媒はイオン交換水と Mg イオンを含む水溶液の 2 種類を使用した。Mg イオンを含む水溶液は、Mg 濃度を 10 mM となるように調整した MgCl_2 水溶液を用いた。試料を秤量し、1 h ボールミル混合を行った後、10 min 真空脱泡を行い、評価に用いるスラリーとした。

2.3 スラリー評価

(1) 流動曲線測定

調製したスラリーを、共軸二重円筒型回転粘度計 (Anton Paar, Rheolab QC) を用いて、せん断速度を変化させたときのせん断応力を測定した。測定セルは 25°C に保ち、せん断速度を線形的に 180 s の間に最大せん断速度の $1,000 \text{ s}^{-1}$ にまで上昇させ、同じように 0 s^{-1} まで下降させた。

(2) 高分子電解質吸着量測定

調製したスラリーを遠心分離機にかけて上澄みを採取し、TOC (島津製作所 TOC-V CSN) を用いてその上澄み中の未吸着の高分子を測定し、粒子へのポリカルボン酸アンモニウム吸着量を算出した。

(4) Mg^{2+} の溶出量測定

調製したスラリーを遠心分離機にかけて上澄みを採取し、ICP 分光分析装置 (日立ハイテクサイエンス SPS7800) を用いて上澄み中の Mg^{2+} 濃度を測定した。

3. 結果及び考察

3-1. 流動特性評価

調製した各スラリーについて、調製直後から 5 日間経時的に流動曲線を測定した結果を Figs.1 - 3 に示す。

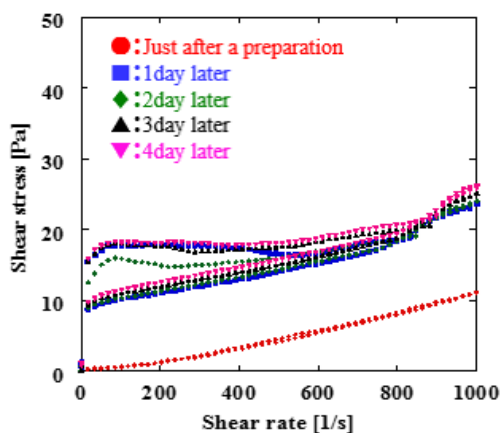


Fig.1 Flow curves of AES11E slurry

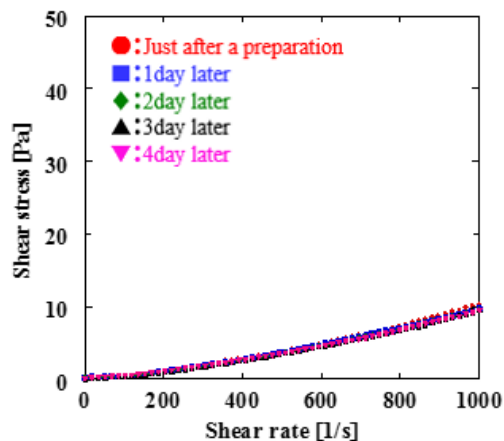


Fig.2 Flow curves of AES12 slurry

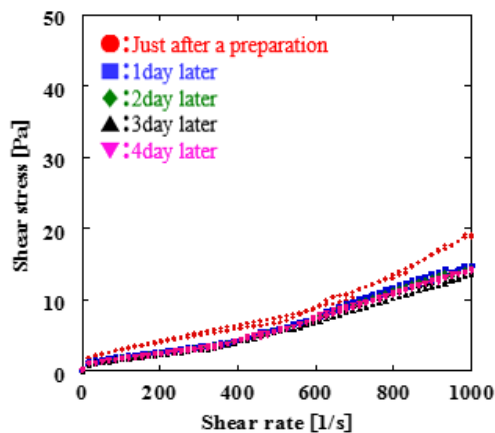


Fig.3 Flow curves of AES12+ Mg^{2+} slurry

以上の結果から、 Mg^{2+} の溶出が確認された AES11E スラリーは調製後 1 日経過すると見かけ粘度が増加した。 Mg^{2+} の溶出がない AES12 スラリーは AES11E のような見かけ粘度の増加は見られなかった。これらの結果は、溶出した金属イオンがスラリーの見かけ粘度の経時変化に影響していることを示唆するものである。そこで、焼結助剤を含まない AES12 スラリーに MgCl_2 水溶液を添加し、外部から Mg^{2+} を加えて、見かけ粘度が経時変化するかを観察した結果を Fig.3 に示す。予想に反して図からは AES11E スラリーの様な見かけ粘度の経時変化がないことがわかる。このことから、金属イオンが存在するだけではスラリー粘度の経時変化は起こらないものと考えられる。

3-2. 高分子電解質吸着量測定

調製した各スラリーについて、調製直後から5日間経時的にアルミナへのポリカルボン酸アンモニウムの吸着量を測定した結果を Fig.4 に示す。

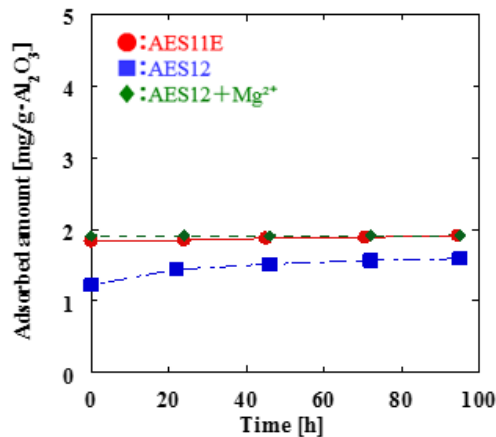


Fig.4 Adsorbed amount of polymer

図からアルミナへのポリカルボン酸の吸着速度は速く、吸着量は調製直後にはほとんど平衡に達していることが分かる。したがって、ポリカルボン酸の吸着量が時間とともに変化し、見かけ粘度の変化を引き起こしたわけではないことがわかった。

3-3. Mg²⁺の溶出量測定

調製した2種類のAES11Eスラリー(PCA添加量: 0, 2.0 mg/g·Al₂O₃)について、調製直後から5日間経時的に上澄み中のMg²⁺濃度を測定した結果を Fig.5 に示す。

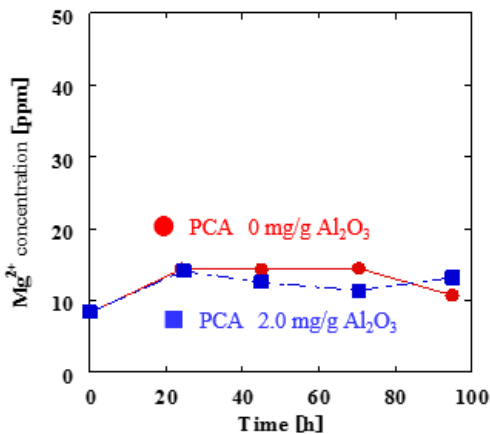


Fig.5 Magnesium ion concentration

図から、焼結助剤の成分であるMg²⁺の溶出速度も速く、ボールミル混合1hを行った後、調製直後にはほとんど平衡に達していることが分かる。イオンの溶出総量、すなわち溶液中のイオン濃度が時間とともに増加していくことにより、粒子の表面電位が低下する、あるいは吸着層厚みが減少するなどの効果により、スラリー粘度の経時変化が引き起こされているのではないかと考えられたが、それ以外の要因で経時変化が起きていることが示唆された。

4. 結言

本研究では、Mg²⁺の溶出があるアルミナ粒子とMg²⁺の溶出がないアルミナ粒子を用いてスラリー調製を行い、スラリー粘度の経時変化を測定することで、経時変化の要因の解明を試みた。その結果、AES11Eではスラリー粘度の経時変化が見られたが、AES12にMg²⁺を加えたスラリーでは粘度の経時変化が観察されなかった。また、分散剤吸着量及びMg²⁺濃度の経時変化もあわせて測定したが、いずれもスラリー調製直後に平衡値に達していることが分かった。したがって、スラリーの見かけ粘度の経時変化には他の要因が深く関わっている可能性が示唆され、金属イオンの溶出がないスラリーであっても、見かけ粘度が経時変化する可能性が否定できないと考えられる。

参考文献

- 1) T.Kiguchi, et al ; *J. Soc. Powder Technol, Japan*, 49, 100-107(2012)
- 2) H.Ohtsuka, et al ; *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 517-522
- 3) 椿淳一郎ほか; 基礎スラリー工学, 丸善出版(2016)