陶磁器素地の泥漿性質と基礎パラメーターとの関係*

渡 辺 信 彦

(東陶機器(株))

Relationship between Slip Properties and the Fundamental Parameters of Whiteware Bodies*

By

Nobuhiko WATANABE

(TOTO Ltd., Kitakyushu-shi)

Viscosity of casting slips, casting rate and thickness of remaining slip layer on draining were investigated to obtain equations expressed as functions of fundamental parameters, i.e. solid fraction (F_s), specific surface area (S_a) and hydration degree of solid (d_s). The results were summarized as follows.

(1) Viscosity of slips could be given by the equation $\eta = I(AF_s^{2/3})S_af(d/d_s)$, where $(AF_s^{2/3})S_a$ and $f(d/d_s)$ related to the contact area of particles and the binding force at contact points depending on water film thickness d , respectively. Viscosity coefficient (I) was found to be rather constant except slips with different type of flow curves.

(2) Casting rate could be calculated from the viscosity and the fundamental parameters. The reliability depended largely upon accuracy of the measured viscosity.

(3) The thickness of remaining slip layer on draining could be expressed by the equation $\Delta l = \theta/(\rho_s g \sin \alpha)$, where ρ_s , θ and α denoted slip density, yield value and draining angle, respectively.

[Received November 4, 1971]

1. 緒 言

鑄込泥漿の重要な性質の一つとして、粘性および着肉速度がある。両者は鑄込成形で最も重要な性質であり、工場ではそれらの性質の変動に十分な注意を払っている。泥漿の粘性が大きすぎる場合には、型への泥漿の流し込み速度が小さくなり、鑄込縞¹⁾などの欠点が出るし、極端な場合には型の細部にまで泥漿がはいり込まなくなる。さらに排泥時に余剰の泥漿が十分に流出せず、乾燥において切れを生じることが多い。逆に粘性が小さすぎる場合には、泥漿中の粗粒子が沈降するため鑄込体組織が不均一になり、また型の合わせ目から泥漿が漏れやすくなり、これらが欠点につながることもある。

泥漿の着肉速度は成形時間に関係しており、着肉速度が小さい場合には成形時間が長くなるから、製造上望ましくない。またその大小は鑄込体の諸性質に大きな影響があるため、製品欠点と強い相関関係を示すことが多い²⁾。この研究では、泥漿の粘性、着肉速度および排泥時の残留泥漿層厚さと基礎パラメーター——粒子充填率

F_s 、比表面積 S_a 、粒子水和度 d_s ——との関係について検討した。

泥漿の粘性は、固体分濃度が小さい場合には、一般に次式で示される。

$$\eta = \eta_0(1 + \kappa X_V) \dots \dots \dots (1)$$

η_0 は分散媒の粘性、 X_V は固体分容積率、 κ は粒子の形状で決まる係数である。Einstein は流体力学の基礎式から、球状粒子の場合に $\kappa = 2.5$ を得ており、Hatscheck は別の立場から $\kappa = 4.5$ を示している。(1) 式の他に多くの粘性式が発表されており、また使用されている³⁾。

鑄込泥漿は固体分濃度が大きく、また非ニュートン流動を示すため、(1) 式にあてはまらないことが多い。図-1 は鑄込泥漿の流動曲線例を示したものである。泥漿は一般に降伏値をもち、チクソトロピー性流動を示す。これは粒子間に架橋構造が生じており、流動によって構造が破壊されるためと考えられている。Worrall⁴⁾ は Moore⁵⁾ の考えを導入し、粘土泥漿の流動曲線を次式で表わしている。

$$F = \theta + \eta D + y \lambda D \dots \dots \dots (2)$$

F は剪断応力、 D は剪断速度、 θ は降伏値、 y は定数、

* 泥漿鑄込成形の管理について (IV)

Studies on Slip Casting Control (IV)

Fig. 1. Flow curves for two different slips.

λ は粒子間の架橋構造に関するパラメーターで、構造が完全である時に 1、完全に破壊された時に 0 であり、剪断速度、時間によって変化する。このような非ニュートン流体では、粘性はある剪断速度または剪断応力での F/D , または $4F/4D$ で表わされることが多く、前者は見掛粘性、後者は微分粘性と呼ばれている⁹⁾。

鑄込泥漿の粘性を基礎パラメーターから推定することは、その非ニュートン流動性から、非常にむづかしいと思われる。しかし粘性は泥漿の最も基礎的な性質であるので、大体の推定ができる程度でも利用価値は大きいと考えた。そこで第 1 に粘性推定式を導出し、その適応性を調べてみた。

着肉速度と諸要因との関係については、Adcock, McDowall⁷⁾ によって関係式が導出されており、著者はその式を利用して比表面積 S_a を求めている⁹⁾。そこで第 2 にその式および粘性推定式から、着肉速度に与える基礎パラメーターの影響を推定してみた。また実際の鑄込体の肉厚は、着肉厚さと排泥時の残留泥漿層厚さとの和になるので、第 3 に残留泥漿層厚さがどのような要因によって左右されるかを考察した。

2. 実験方法

種々の鑄込泥漿について次の項目を測定した。

(a) 基礎パラメーター (粒子充填率 F_3 , 比表面積 S_a , 粒子水和度 d_s)——石膏平板上にガラス円筒を立て、泥漿を流し込んだ。着肉厚さ l と時間 t を測定し、 $[\kappa=l^2/t]$ より着肉速度定数 κ を求めた。7 mm 着肉した時に排泥し、さらに鑄込体上部に水を加えて [着肉時間 $\times 1/2$] 時間静置した後、鑄込体を取り出し、その水分を測定した。鑄込体乾燥物について嵩比重を求めた。また泥漿水分を測定した。これらのデータから、すでに報告した式を用いて、 F_3 , S_a , d_s を計算した。

(b) 粘性, 降伏値——図-2 のような粘度計を用い、落差 h と流出速度 Q から流動曲線を求めた。剪断応力 P , 剪断速度 V は次式で計算した。

$$P = \frac{R(\rho_s g h)}{2l} \quad \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 2. Apparatus for viscosity measurement.

$$V = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

降伏値 θ は $[P-V]$ 曲線が P 軸を切る点から求めた。また粘性は次式で計算した。

$$\eta = \frac{200 - \theta}{V_{P=200}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

(c) 残留泥漿層厚さ——コップ状の石膏型に泥漿を流し込み、測定項目 (a) の 7 mm 着肉時間で排泥した。脱型後肉厚 L を測定し、 $[L-7 \text{ mm}]$ を残留泥漿層厚さとした。

3. 結果および考察

3.1 粘性推定式の導出

鑄込泥漿のような高濃度の泥漿では、粘性は主として粒子粒子間の相互作用によって定まると考えられる。いま図-3 のような球状粒子系で、上の粒子層を下の粒子層に対して du の速度ですべらせたとすると、粘性 η は定義から

$$\eta = \frac{P'_t}{\frac{du}{2r}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

r は粒子半径, P'_t はこの時に要した力である。

粘性 η は, (3) 式から, 単位時間に 1 粒子距離ずつ上層粒子をすべらせるのに必要な力 P_t に等しく, これは粒子間相互作用と粒子媒体間相互作用によって決定さ

Fig. 3. Model of particle movement during flow.

れる。しかし鑄込泥漿では、粒子間作用が主であり、粒子・媒体間作用は無視できると考えると、粘性 η は粒子間の結合力と粒子接触面積との積に比例することになる。すでに報告したように⁹⁾、接触面積は粒子充填率 F_3 と比表面積 S_a の函数 $[(AF_3^{2/3})S_a]$ に比例し、粒子間結合力は水膜厚さ d と粒子水和度 d_s の函数 $[f(d/d_s)]$ で表わされると考えると、粘性 η は次式のようになる。

$$\eta = I(AF_3^{2/3})S_a f(d/d_s) \dots\dots\dots (4)$$

いま特定の泥漿について、種々の水分での粘性を測定し、係数 $I=1$ として $[f(d/d_s)]$ 曲線を求めておけば、任意の泥漿の粘性がわかると係数 I が求まるから、これから類似した泥漿の粘性を推定することができると思われる。 I を粘度係数と名づけた。

$[f(d/d_s)]$ 曲線は次のようにして求めた。

(a) 特定の泥漿について水分を種々に変化させ、粘性 η 、基礎パラメーター F_3, S_a, d_s を測定した。

(b) 粘性係数を $I=1$ として、各水分での $[f(d/d_s)]$ を次式で求めた。

$$f(d/d_s) = \frac{\eta}{(AF_3^{2/3})S_a}$$

$[AF_3^{2/3}]$ の値は図-4 から求めた⁹⁾。

(c) 各水分での $[d/d_s]$ を次式で求めた。

$$\frac{d}{d_s} = \frac{F_3 - F_1}{S_a d_s F_1} \quad (F_1: \text{泥漿粒子体積率})$$

Fig. 4. $(AF_3^{2/3})$ versus F_3

Fig. 5. $f(d/d_s)$ versus d/d_s .

(d) $[d/d_s]$ に対して $[f(d/d_s)]$ をプロットした。図-5 に $[f(d/d_s)]$ 曲線の例を示してある。

3.2 粘性式の適応性

任意の泥漿の粘性は、粘度係数 I が既知であれば、(4) 式から次のようにして推定できる。

(a) 泥漿の基礎パラメーター F_3, S_a, d_s および泥漿粒子体積率 F_1 を求める。

(b) 次式によって $[d/d_s]$ を計算し、図-5 から $[f(d/d_s)]$ を求める。

$$\frac{d}{d_s} = \frac{F_3 - F_1}{S_a d_s F_1} \longrightarrow f(d/d_s)$$

(c) 粘性を次式で推定する。

$$\eta = I(AF_3^{2/3})S_a f(d/d_s)$$

このようにして求めた推定値が、実測値とどの程度対応するかについて調べてみた。図-6 は泥漿に水を加えていった場合の粘性変化を示したものである。粘性係数 $I=1$ として計算した推定値と実測値との対応は、図のように非常に良好である。この場合、基礎パラメーター F_3, S_a, d_s は泥漿濃度が変化しても大体一定であった。

図-7 は解膠剤添加量が異なる泥漿の粘性を示したものである。粘性推定値は係数 $I=1$ として求めた。推定

Fig. 6. Comparison of calculated and observed viscosity at various moisture content of slips.

Fig. 7. Comparison of calculated and observed viscosity for slips with different deflocculant contents and their fundamental parameters.

値と実測値とは、図のように対応関係を示しているが、ずれは若干大きいように思われる。図で解膠剤量に対し、粘性があまり変化していないのは、水分を調節して粘性が一定となるようにしたためである。図にはまた基礎パラメーター、泥漿水分の変化を示した。泥漿性質は解膠剤量によってかなり変動しているから、推定式は広い範囲の泥漿で成立すると考えられる。図-8 には種々の鑄込泥漿の粘性を示した。推定値と実測値との間に対応性は認められるが、D 泥漿のようにずれが大きいものもある。

図-9 には粘土量を変化させた場合の例を示した。この場合には推定値と実測値との相違が非常に大きかったため、図には粘度係数 I の変化を示してある。図-10 は粘土量に対する流動曲線の変化を示したものである。粘土量が少ない泥漿では、ダイラタント流動が見られる

Fig. 8. Comparison of calculated and observed viscosity of various casting slips.

Fig. 9. Change in viscosity coefficient with clay content.

Fig. 10. Flow curves of slips with various clay contents.

Fig. 11. Effect of fundamental parameters on moisture content of slips with same viscosity.

が、粘土量が多くなるにつれてチクソトロピー流動に変化している。粘土量に対する粘度係数 I の大きな変化は、このような流動形式の変化に関係していると思われる。

以上のように粘性推定値は実測値とあまり良い対応を示さず、特に流動形式が変化する場合には、ずれが著しいことが見られた。この理由は、推定式導出時の近似にもよるであろうが、非ニュートン流体の粘性を求めていることに大きな原因があると思われる。しかし流動曲線の形状がある程度類似している泥漿であれば、大体の粘性を推定することができるから、式 (4) は実際面で役立つであろうと考えられる。

図-11 には、粘性式を利用して、一定粘性 (10 ポイズ) の泥漿をつくった時の泥漿水分と基礎パラメーターとの関係を推定した。係数 I は一定として計算した。充填率 F_3 が増大すると、泥漿水分は小さくなる。また比表面積 S_a 、水和度 d_s が増大すると、水分は大きくなるが推定される。

3.3 着肉速度定数

泥漿鑄込過程では、着肉量 l と時間 t との間に次式が成立する。

$$l^2 = \kappa t$$

κ は定数となるので、これを着肉速度定数と名づけた。着肉速度定数と基礎パラメーターとの関係は、比表面積を求める際に考察したように、次式で表わされる⁹⁾。

$$\kappa = \frac{(0.292)(10)^8(1-F_3)^3}{S_a^2 \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \right) F_3^2} \dots \dots \dots (5)$$

すなわち κ は、粒子充填率 F_3 、比表面積 S_a 、鑄込体粒子体積率 F_2 、泥漿粒子体積率 F_1 に左右される。さらに F_2 、 F_1 は基礎パラメーター F_3 、 S_a 、 d_s によって決まるから、 κ は基礎パラメーターの関数である。そこで κ におよぼす基礎パラメーターの影響について推定した。

Fig. 12. Effect of fundamental parameters on casting rate.

鑄込体粒子体積率 F_2 と基礎パラメーターとの関係は、粒子水合度 d_s を求める際に考察したように⁸⁾

$$F_2 = \left(\frac{1.5}{1 + S_a d_s} - 0.5 \right) F_3 \dots\dots\dots (6)$$

また泥漿粒子体積率 F_1 と基礎パラメーターとの関係は、泥漿粘性を一定にした場合には、(4) 式および 図-5 から次のようにして求められる ($\eta=10$ ポイズ, $I=1$ として計算)。

$$f(d/d_s) = \frac{10}{(AF_3^{2/3})S_a} \longrightarrow \frac{d}{d_s} \longrightarrow d \longrightarrow F_1 = \frac{F_3}{1 + S_a d}$$

これらを考慮に入れて、基礎パラメーターと着肉速度定数 κ との関係の求めると、図-12 のようになる。

粒子充填率 F_3 が増加すると、 κ は減少する。この理由は、一つは気孔率減少による鑄込体の透水性の低下であり、いま一つは単位体積着肉時の型吸水量 $[F_2/F_1 - 1]$ の増大である。比表面積 S_a の増加も κ を減少させる。その原因は同様に鑄込体の透水性の低下と、型吸水量の増大である。粒子水合度 d_s の増加も κ を減少させる。この場合には、透水性には変化がなく、型吸水量のみが増大する。

しかし図-12 に示した傾向は、実際と必ずしも一致しないと思われる。その理由は次の通りである。比表面積 S_a は着肉速度定数 κ から (5) 式で求められる。すなわち $\kappa = f_1(F_3, S_a, F_2, F_1)$

また粒子水合度 d_s は、鑄込体粒子体積率 F_2 から (6) 式で求められる。すなわち

$$F_2 = f_2(F_3, S_a, d_s)$$

したがって

$$\kappa = f_3(F_3, S_a, d_s, F_1)$$

問題は泥漿粒子体積率 F_1 と基礎パラメーターとの関係式である。粘性式の適応性は、先に検討したようにあまり良好でなく、特に流動曲線の形式が変化する場合に良くないことが認められた。図-12 のように基礎パラメー

Fig. 13. Comparison of calculated and observed casting rate for slips with various deflocculant contents.

Fig. 14. Comparison of calculated and observed casting rate for slips with various clay contents.

ターが広範囲で変動する場合には、粘性係数 I を定数として考えることができず、 κ と基礎パラメーターとの関係も図とは異なったものになる可能性が大きい。

図-13 は解膠剤量を変化させた場合の着肉速度定数 κ を、図-14 は粘土量を変化させた場合の κ を示したものである。推定値は粘度係数 $I=1$ として求めた。解膠剤量が増大すると、着肉速度定数 κ は減少するが、この場合には推定値と実測値との対応は良好である。しかし粘土量が増大した場合には、大きなずれが見られる。粘土量が減少すると着肉速度は増加するが、推定値ほどに実測値は大きくならない。

3.4 残留泥漿層厚さ

(5) 式で得られる着肉量 l は、[泥漿-鑄込体] 境界までの肉厚を意味している。しかし実際の排出鑄込体の肉厚は、残留泥漿層があるためにこれより大きく、残留泥漿層厚さを Δl とすると、肉厚は $[l + \Delta l]$ になる。そこで残留泥漿層厚さ Δl がどのような要因によって左右されるかを考察してみた。

Fig. 15. Flow model of slip on draining.

いま図-15 のように斜面を泥漿が層流で流動している場合を考える。泥漿表面から l の距離にある A, B 面の微小部分 dh では、泥漿の斜面方向重力成分と面 A, B での剪断応力が等しくなるから

$$\rho_s g l dh \sin \alpha = P_t dh$$

ρ_s は泥漿の比重, P_t は面 A, B に作用する剪断応力である。ビンガム流体では、

$$\rho_s g l dh \sin \alpha = \left(\eta \frac{dv}{dl} + \theta \right) dh \dots \dots \dots (7)$$

$l \leq l_0$ では $dv/dl = 0$ とすると

$$l_0 = \frac{\theta}{\rho_s g \sin \alpha}$$

泥漿が流出し、泥漿層の厚さ L が l_0 になった時、泥漿は斜面を流動しなくなるから、残留泥漿層厚さ Δl は次式で推定できる。

$$\Delta l = \frac{\theta}{\rho_s g \sin \alpha} \dots \dots \dots (8)$$

次に (8) 式が実際にどの程度あてはまるかについて調べてみた。図-16 は泥漿の降伏値 θ と泥漿層厚さ Δl との関係を示したものである。実験ではコップ状の試料を鑄込成形し、着肉速度定数 κ から 7 mm 着肉時間を計算し、この時間で排泥した。脱型後鑄込体の肉厚 L を測定し、 $[L - 7 \text{ mm}]$ で泥漿層厚さを求めた。残留泥漿層厚さ Δl は、(8) 式から予想されるように、降伏値 θ に比例して増大している。

図-17 は排泥角度 α と泥漿層厚さとの関係を示したものである。(8) 式から排泥角度が小さくなると、泥漿層厚さは図の曲線のように大きくなることが推定されるが、

Fig. 16. Effect of yield value on thickness of remaining slip layer.

Fig. 17. Effect of draining angle on thickness of remaining slip layer.

実測点はこれと良く対応している。以上の例から残留泥漿層厚さは、(8) 式で推定できると考えてよいであろう。

4. 結 論

泥漿の粘性、着肉速度、残留泥漿層厚さと基礎パラメーターとの関係について研究し、次のような結論を得た。

1) 泥漿の粘性 η は、粒子充填率 F_3 、比表面積 S_a 、粒子水合度 d_s および泥漿水分 (粒子体積率 F_1) によって定まり、次式で推定できる。

$$\eta = I (A F_3^{2/3}) S_a f(d/d_s)$$

$$\frac{d}{d_s} = \frac{F_3 - F_1}{S_a d_s F_1}$$

$[f(d/d_s)]$ は水分変化に伴う粘性の変化項で、代表的な泥漿について実測して求めた。図-5 にその 1 例を示してある。 I は近似からのずれを示す係数で、粘度係数と名づけた。素地組成が大きく変わり、流動曲線が大きく変化する場合には、係数 I は一定と見なせないが、泥漿水分や基礎パラメーターの小さな変動の場合には定数と考えてよく、上式を用いて大体の粘性を推定できる。

2) 着肉速度定数 κ には次の関係が成立する。

$$\kappa = \frac{(0.292)(10)^8(1-F_3)^3}{S_a^2 \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \right) F_3^2}$$

式中の鑄込体粒子体積率 F_2 、泥漿粒子体積率 F_1 は基礎パラメーターの函数であるから、基礎パラメーターおよび粘性が決まると着肉速度定数を推定できる。しかし粘性の推定精度が悪いため、実際とよく一致しないことがある。

3) 排泥時の鑄込体肉厚は、着肉厚さ l に残留泥漿層厚さ Δl を加えたものである。残留泥漿層厚さ Δl は、泥漿降伏値 θ 、排泥角度 α 、泥漿比重 ρ_s に関係し、次式で表わされる。

$$\Delta l = \frac{\theta}{\rho_s g \sin \alpha}$$

本論文については、東京工業大学 素木洋一 教授に種々の適切なご指導をたまわった。ここに深甚なる謝意を表す。

文 献

- 1) R. Brückner, *Tonind.-Ztg.* **91** [10] 401-04 (1967).
- 2) R. West, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **47** [3] 287-91 (1968).
- 3) 「粉体材料の新しい取扱いに関する講習会」(1964) 奥田 聡「懸濁液のレオロジー」pp. 17-34.
- 4) Worrall, *Ceramics* **20** [247] 10-13 (1969).
- 5) Moore, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **58** [7 & 8] 470-94 (1959).
- 6) 中川 鶴太郎, 神戸 博太郎, “レオロジー” みすず書房 (1959) pp. 324-40.
- 7) D.S. Adcock, I.C. McDowall, *J. Am. Ceram. Soc.* **40** [10] 355-62 (1957).
- 8) 渡辺信彦, 窯協 **80** [5] 212-18 (1972).
- 9) 渡辺信彦, 窯協 **80** [6] 233-38 (1972).

(11/4/1971 受付)