Al₂O₃ コートされた黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性

川端浩二・吉松英之*・藤井英司・平櫛敬資・尾坂明義**・三浦嘉也***

岡山セラミックス技術振興財団, 705-0021 備前市西片上 1406-18

*岡山県工業技術センター, 701-1296 岡山市芳賀 5301

**岡山大学工学部生物機能工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

***岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Fluidity of Al₂O₃-Coated Graphite Powder Slurry

Koji KAWABATA, Hideyuki YOSHIMATSU*, Eiji FUJII, Keisuke HIRAGUSHI,
Akiyoshi OSAKA** and Yoshinari MIURA***

Okayama Ceramics Research Foundation, 1406-18, Nishikatakami, Bizen-shi 705-0021

*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-1296

**Department of Bioscience and Technology, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

***Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

Al₂O₃-coated graphite powder was prepared using ethyl acetoacetate aluminium diisopropoxide through the sol-gel method. The fluidity of the Al₂O₃-coated graphite powder slurry was studied. The apparent viscosity of a 2 mass% Al₂O₃-coated graphite powder slurry was lower than that of a graphite powder slurry in the range of 25-40 mass% solid loading. It is concluded that the fluidity of the Al₂O₃-coated graphite powder slurry depends on the fraction of free water of the slurry, the degree of dispersion and the wettability by water of the Al₂O₃-coated graphite powder.

[Received February 7, 2000; Accepted May 24, 2000]

Key-words: Al₂O₃, Sol-gel method, Coating, Graphite powder, Slurry, Fluidity

1. 緒 言

黒鉛は高熱伝導性及び低熱膨張性を示し、また、スラグに濡れにくい性質を有しており、耐火物の耐スラグ溶損及び浸潤性や耐スポール性を高めるための最良な素材である。そのため、黒鉛をマグネシアやアルミナなどと有機系樹脂で固めた定形耐火物は幅広く利用されている^{1)~4)}。しかし、黒鉛は水に対する濡れ性が悪いことから、水を分散媒とする不定形耐火物（水系不定形耐火物）として使用した場合、所定の流動特性を得るのに必要な添加水分量が増え、耐火物の物性劣化を引き起こすため、あまり利用されていない。黒鉛含有水系不定形耐火物の流動特性の改善方法としては、有機系分散剤による黒鉛粉末の表面改質⁵⁾や気流衝撃法による黒鉛粉末へのSiCコーティング処理⁶⁾などが報告されている。また、カーボン系粉末-水系スラリーの有機系分散剤添加による流動特性の向上⁷⁾は、カーボン系材料の鋳込み成形や発電用燃料として注目されている石炭-水系スラリー（coal water mixture, CWM）への応用として期待される。しかし、黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性の改善方法としての、有機系分散剤の添加は、表面張力の低下に伴う泡の発生の懸念、有機系分散剤が他の添加剤や有機系バインダーに悪影響を及ぼす懸念などが考えられる。

一方、著者らは、黒鉛を酸化物のコーティング層で表面改質することによる種々の性質の改良について検討している。その中で、アルミニウムキレート化合物を原料としてゾル-ゲル法によりコーティング層を形成後、熱分解によりAl₂O₃コーティングする手法でAl₂O₃コーティング黒鉛粉末を作製し、Al₂O₃コーティング処理により黒鉛粉末の水に対する濡れ性・親和性や耐酸化性が向上することを報告した⁸⁾。また、黒鉛粉末をAl₂O₃-SiO₂などのアルミナ系複合酸化物でコーティング処理することにより、Al₂O₃コーティング処理した場合と比較して耐酸化性が更に向上することを報告した⁹⁾。しかし、著者らは、前報⁸⁾において、黒鉛粉末をAl₂O₃コーティング処理する

ことにより、水に対する濡れ性、親和性が向上することは確認したものの、水を分散媒とした場合の流動特性については十分検討していない。そこで、本研究では、黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性の向上を目的として、黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性に及ぼすAl₂O₃コーティング効果について検討した。

2. 実験方法

黒鉛粉末には、平均粒径16 μm、純度99.9%の人造黒鉛（中越黒鉛工業所製、RA-44）を用いた。Al₂O₃コーティング原料には、アルミニウムキレート化合物であるエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド（川研ファインケミカル製、ALCH）を用いた。以下に、Al₂O₃コーティング黒鉛粉末の作製方法を示す。ALCHをエタノールに溶かした後、黒鉛粉末を加え、ホモジナイザー（5000 rpm）で0.5 h混合した。Al₂O₃のコーティング量は酸化物換算で黒鉛粉末に対して0~2 mass%とした。混合後、ロータリーエバポレーターを用いて50°Cで減圧乾燥により溶媒を除去し、更に、乾燥器中で100°C、3 h乾燥した。得られた乾燥体を解砕した後、大気雰囲気中300°C・h⁻¹で昇温し、300~500°Cで2 h熱処理を行いAl₂O₃コーティング黒鉛粉末を得た。

黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性の評価として、以下に示す粘度測定を行った。水と粉末試料をホモジナイザーで混合して調製したスラリーの20°Cにおける見掛け粘度を、E型粘度計（ブルックフィールド製、プログラマブルレオメーターDV-III）を使用して、せん断速度が2~500 s⁻¹の範囲で測定した。調製したスラリーの濃度は25~40 mass%とした。

黒鉛粉末-水系スラリー中の自由水量¹⁰⁾の測定を以下の手法により行った。粉末の濃度が25 mass%となる黒鉛粉末-水系スラリーをアスピレーターを用いて10 min吸引ろ過を行い、スラリーから分離した水の質量を測定した。これを黒鉛粉末-

水系スラリー中の粉末に拘束されていない自由水として定義し、自由水量はスラリー中の水に対する自由水の質量の割合で表した。

水を分散媒とした場合の粉末の分散性の評価として、沈降容積測定を以下の手順で行った。比色管（外径30 mm、高さ250 mm、容量100 cm³）に粉末試料2 gと水100 cm³を入れ、1 min かくはん後、静置して、24 h後の沈殿層の高さから、(1)式より沈降容積を求めた。一般に分散性の良好な粉末の沈降容積は小さくなる。

$$\text{沈降容積 (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\text{沈殿層の容積 (cm}^3\text{)}}{\text{沈殿層の試料質量 (g)}} \quad (1)$$

粉末の水に対する濡れ性（親水性）の評価として、水蒸気吸着量測定を以下の手順で行った。30℃、相対湿度80%に保持した容器内に、あらかじめ100℃で乾燥した粉末試料2 gを入れ、静置して、24 h後の水蒸気の吸着による質量増加量から、(2)式より水蒸気吸着量を求めた。一般に親水性の良好な粉末の水蒸気吸着量は大きくなる。(2)式で用いた粉末試料の比表面積は、モノソープ（ユアサアイオニクス製）を用いてBET一点法により測定した。黒鉛粉末の比表面積は6.3 m²・g⁻¹であった。300℃で熱処理したAl₂O₃コーティング黒鉛粉末の比表面積は、コーティング量が0.5、1.0及び2.0の場合が、それぞれ7.2 m²・g⁻¹、8.5 m²・g⁻¹及び11.7 m²・g⁻¹であった。

$$\begin{aligned} \text{水蒸気吸着量 (mg} \cdot \text{m}^{-2}\text{)} \\ = \frac{\text{単位質量当たりの質量増加量 (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}}{\text{粉末試料の比表面積 (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}} \quad (2) \end{aligned}$$

Al₂O₃ コーティング黒鉛粉末の表面状態の評価として、電位差滴定を電位差自動滴定装置（京都電子製、AT420WIN）を用いて、以下の手法により行った。まず、被滴定溶液であるKOH水溶液（0.02 mol・l⁻¹）50 mlに滴定溶液であるHCl水溶液（0.1 mol・l⁻¹）を0.5 mlずつ滴下することにより、ブランクの滴定曲線を測定した。次に、KOH水溶液（0.02 mol・l⁻¹）50 mlに0.8 gのAl₂O₃コーティング黒鉛粉末を懸濁させ、かくはんしながらHCl水溶液（0.1 mol・l⁻¹）を滴下することにより、粉体を懸濁させたときの滴定曲線を測定した。比較として、コーティング処理をしていない黒鉛粉末及びAl₂O₃粉末（昭和電工製AL150SG、比表面積4.0 m²・g⁻¹及び平均粒径2.0 μm）についても同様の滴定曲線を測定した。アルミナ粉末の場合は、懸濁させる試料量を2.5 gとした。pH測定は、HCl水溶液を毎分0.6 mlの注入速度で0.5 mlずつ滴下してから1 min後のpH値を測定値とした。滴定は24℃にて行った。

3. 結 果

3.1 Al₂O₃ コーティング黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性に及ぼす熱処理温度の影響

図1にAl₂O₃を1 mass%コーティングしたAl₂O₃コーティング黒鉛粉末（以下、Al₂O₃黒鉛粉末と称する）の熱処理温度とAl₂O₃コーティング黒鉛粉末-水系スラリー（以下、Al₂O₃黒鉛粉末スラリーと称する）の見掛け粘度の関係を示す。スラリー濃度は25 mass%とした。各試料共に、せん断速度の増加とともに、見掛け粘度は低下した。せん断速度が200 s⁻¹における見掛け粘度を比較すると、未処理粉末の見掛け粘度は39 mPa・sを示した。それに対し、Al₂O₃黒鉛粉末スラリーの見掛け粘度は、300℃、500℃及び700℃で熱処理した場合がそれぞれ、22 mPa・s、29 mPa・s及び49 mPa・sを示し、300℃及び500℃で熱処理した場合は未処理粉末の場合と比較して見掛け粘度は低下しており、300℃で熱処理した場合に最も低い見掛け粘度を示した。

Fig. 1. Apparent viscosity of the Al₂O₃-coated graphite powder slurries as a function of temperature.

Fig. 2. Apparent viscosity of the Al₂O₃-coated graphite powder slurries as a function of Al₂O₃ content.

3.2 Al₂O₃ コーティング黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性に及ぼすコーティング量の影響

図2に300℃で熱処理したAl₂O₃黒鉛粉末のコーティング量とAl₂O₃黒鉛粉末スラリーの見掛け粘度の関係を示す。スラリー濃度は、25 mass%とした。各試料共に、図1と同様に、せん断速度の増加とともに、見掛け粘度は低下した。せん断速度が200 s⁻¹における見掛け粘度を比較すると、コーティング量が0～2 mass%では、コーティング量の増加とともにスラリーの見掛け粘度は16 mPa・sまで低下した。以上の結果より、黒鉛粉末-水系スラリーの見掛け粘度は、Al₂O₃コーティング処理により低下し、流動特性が向上することが分かった。また、Al₂O₃黒鉛粉末の最適な作製条件は、熱処理温度が300℃及びコーティング量が2 mass%であることが分かった。以下

Fig. 3. Apparent viscosity of the Al_2O_3 -coated graphite powder slurries as a function of solid loading. Al_2O_3 content: 2 mass% and heat-treatment temperature: 300°C .

Fig. 4. Fraction of free water of the Al_2O_3 -coated graphite powder slurries as a function of Al_2O_3 content.

に示す Al_2O_3 黒鉛粉末は、熱処理温度 300°C 及びコーティング量 2 mass% の条件で作製した。

3.3 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性に及ぼすスラリー濃度の影響

各スラリー濃度における Al_2O_3 コーティング処理の有効性を調べるために、黒鉛粉末及び Al_2O_3 黒鉛粉末スラリーについて、スラリー濃度 25~40 mass% での見掛け粘度を比較した。その結果を図 3 に示す。見掛け粘度は、せん断速度 200 s^{-1} において測定したときの値を示す（以下に示す見掛け粘度についても、せん断速度 200 s^{-1} において測定したときの値とする）。いずれも、スラリー濃度の増加とともに見掛け粘度は増加した。黒鉛粉末の場合と比較して Al_2O_3 黒鉛粉末スラリーの見掛け粘度は低い値を示した。

4. 考 察

図 2 に示すように、黒鉛粉末-水系スラリーの見掛け粘度が Al_2O_3 コーティング処理により低下する原因について考察する。図 4 に 300°C で熱処理した Al_2O_3 黒鉛粉末のコーティング量と自由水量の関係を示す。コーティング量が 0~2 mass% では、コーティング量の増加とともに自由水量は 56~60% へと増加した。次に、図 2、図 4 で示した自由水量と見掛け粘度の関係を図 5 に示す。自由水量が 56~60% へと増加するとともに、見掛け粘度は 39 mPa·s から 16 mPa·s へとほぼ直線的に低下した。自由水量は、スラリー中の全水量から粉末に拘束されて流動特性に関与できないと考えられる水量を差し引いた水量であることから、自由水量の減少とともに見掛け粘度は増加すると考えることができる¹⁰⁾。したがって、黒鉛粉末-水系スラリーの見掛け粘度が Al_2O_3 コーティング処理により低下するのは、自由水量が増加したためであると考えられる。次に、図 4 に示すように、黒鉛粉末-水系スラリーの自由水量が Al_2O_3 コーティング処理により増加する原因について検討する。図 6 に 300°C で熱処理した Al_2O_3 黒鉛粉末のコーティング量と沈降容積の関係を示す。コーティング量が 0~1 mass% では、コーティング量の増加とともに沈降容積は $5.5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ から $2.5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ へと小さくなり、コーティング量が 1 mass% 以上で

Fig. 5. Apparent viscosity of the Al_2O_3 -coated graphite powder slurries as a function of fraction of free water.

は沈降容積は $2.3\sim 2.5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ で、ほぼ同程度の値を示した。次に、図 4、図 6 で示した沈降容積と自由水量の関係を図 7 に示す。図 7 より、沈降容積が小さくなり、分散性が向上するとともに、自由水量は増加する傾向を示した。以上の結果より、黒鉛粉末-水系スラリー中において Al_2O_3 コーティング処理により黒鉛粉末の分散性が向上したため、粉末に拘束される水の量が減少し、その結果、スラリーの自由水量が増加したものと考えられる¹⁰⁾。次に、図 6 に示すように、黒鉛粉末の沈降容積が Al_2O_3 コーティング処理により小さくなり、分散性が向上する原因について検討する。図 8 に 300°C で熱処理した Al_2O_3 黒鉛粉末のコーティング量と水蒸気吸着量の関係を示す。コーティング量が 0~1 mass% では、コーティング量の増加とともに水蒸気吸着量は $0.05\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ から $0.25\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ へと大きくなり、コーティング量が 1 mass% 以上では水蒸気吸

Fig. 6. Volume of sediment for the Al₂O₃-coated graphite powder as a function of Al₂O₃ content.

Fig. 8. Adsorbed amount of water vapor for the Al₂O₃-coated graphite powder as a function of Al₂O₃ content.

Fig. 7. Fraction of free water of the Al₂O₃-coated graphite powder slurries as a function of volume of sediment.

Fig. 9. Volume of sediment for the Al₂O₃-coated graphite powder as a function of adsorbed amount of water vapor.

着量は0.25~0.26 mg·m⁻²で、ほぼ同程度の値を示した。次に、図6、図8で示した水蒸気吸着量と沈降容積の関係を図9に示す。図9より、水蒸気吸着量が大きくなり、親水性が向上するとともに、沈降容積は減少し、分散性が向上する傾向を示した。以上の結果より、黒鉛粉末-水系スラリー中においてAl₂O₃ コーティング処理により黒鉛粉末の親水性が向上したため、スラリー中での分散性が向上し、沈降容積が減少したものと考えられる。次に、Al₂O₃ コーティング処理により黒鉛粉末の親水性が向上する原因について調べるために、Al₂O₃ 黒鉛粉末の表面状態について検討する。図10にAl₂O₃ 黒鉛粉末の電位差滴定曲線を示す。図10より、黒鉛粉末の電位差滴定曲線は、ブランクの電位差滴定曲線とほぼ同じであり、黒鉛粉末表面ではH⁺ イオンの吸脱着は起こっていない¹¹⁾。一方、Al₂O₃

黒鉛粉末の電位差滴定曲線は、ブランクの電位差滴定曲線とは異なり、両者が交差する等電点をpH 7.5付近に有し、それよりも高いpH域ではH⁺ イオンの脱離、低いpH域ではH⁺ イオンの吸着が起こっているものと考えられる¹¹⁾。また、Al₂O₃ 粉末の電位差滴定曲線より、pH 7.5付近に等電点を有しており、等電点よりも高いpH域ではH⁺ イオンの脱離、低いpH域ではH⁺ イオンの吸着が起こっているものと考えられる¹¹⁾。以上の結果より、Al₂O₃ 黒鉛粉末の表面状態は、Al₂O₃ コーティング処理により黒鉛粉末の表面状態とは異なり、H⁺ イオンの吸脱着性を有し、等電点を有するようになり、等電点であるpH 7.5よりも高いpH域では酸性的性質を、低いpH域では塩基的性質を示すことが分かった。また、Al₂O₃ 黒鉛粉末の挙動はAl₂O₃ 粉末と類似していることから、黒鉛粉末表面にAl₂O₃

Fig. 10. Potential titration curves of the Al_2O_3 -coated graphite powder.

コーティング層が形成されていることを示唆している。したがって、 Al_2O_3 コーティング処理により黒鉛粉末の親水性が向上するのは、黒鉛粉末と比較して親水性に富んだ Al_2O_3 成分が、黒鉛粉末の表面に良好なコーティング層を形成しているためであると考えられる⁸⁾。

5. まとめ

黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性の向上を目的として、黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性に及ぼす Al_2O_3 コーティング効果について検討した。その結果、黒鉛粉末-水系スラリーの流動特性は、 Al_2O_3 コーティング処理により向上することが分かった。また、 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末の最適作製条件

は、熱処理温度が 300°C 及びコーティング量が 2 mass% であり、その場合、黒鉛粉末-水系スラリーのスラリー濃度が 25～40 mass% において、黒鉛粉末の場合と比較して、 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末-水系スラリーは流動特性が優れていることが分かった。 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末は、 Al_2O_3 コーティング処理により親水性が向上したため、スラリー中での分散性が向上し、そのため、 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末-水系スラリーの自由水量が増加し、その結果、 Al_2O_3 コーティング黒鉛粉末-水系スラリーの見掛け粘度が低下し、流動特性が向上することが分かった。

謝 辞 本研究の遂行に当たって、有益なご指導、ご助言を頂いた新日本製鐵株式会社・内之倉克巳氏に感謝致します。

文 献

- 1) A. Watanabe and Y. Takeuchi, *Taikabutsu*, 32, 486-91 (1980) [in Japanese].
- 2) S. Hayashi, H. Takahashi, A. Watanabe, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 23-28 (1994) [in Japanese].
- 3) S. Hayashi, H. Takahashi, A. Watanabe, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 476-81 (1994) [in Japanese].
- 4) S. Hayashi, *Taikabutsu*, 49, 206-14 (1997) [in Japanese].
- 5) H. Kawasaki, J. Yoshitomi, H. Shikano and T. Hayashi, *Taikabutsu*, 41, 72-74 (1989) [in Japanese].
- 6) S. Sakamoto and Y. Ono, *Taikabutsu*, 44, 467-68 (1992) [in Japanese].
- 7) H. Asano, O. Sakurada, M. Hashiba, Y. Nurishi and S. Obata, Proceedings of the 10th Fall Meeting of the Ceramics Society of Japan (1997) p.117 [in Japanese].
- 8) H. Yoshimatsu, S. Fujiwara, R. Konishi, M. Miyawaki and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 929-34 (1995) [in Japanese].
- 9) K. Kawabata, H. Yoshimatsu, K. Fujiwara, H. Mihashi, K. Hiragushi, A. Osaka and Y. Miura, *J. Ceram. Soc. Japan*, 107, 832-37 (1999) [in Japanese].
- 10) A. Kawakami, E. Sakai, Y. Waseda, S. Honda, A. Itoh and M. Daimon, *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 1110-13 (1998) [in Japanese].
- 11) I. Tari, *Kinozairyo*, 15, 40-47 (1995) [in Japanese].