低pH条件下での水系高濃度スラリーの レオロジー特性の検討

上田 達也*, 北村 裕司*, 表 真一*
北 脇 浩*, 中村 雅彦**

Consideration on the Rheological Behavior of Aqueous Ceramic Condensed Slurry Under the Condition Lower pH

by

Tatsuya UEDA[†], Hiroshi KITAMURA[†], Shinichi OMOTE[†],

Hiroshi KITAWAKI[†] and Masahiko NAKAMURA^{††}

A rheological property of a condensed ceramic slurry used in the commercial production of high tension electrical insulators was discussed under the condition of lower pH. Two types of slurry were used, one was mainly composed of Kaolinitic clay, and the other was Sericitic clay. Discussions were based on the experimental results, i. e. the difference in the amount of adsorbed and desorbed ions on the particles surface, on the difference in the potential value, and on the microstructural difference observed through the SEM observation of those freeze-dried slurries. It was found that the difference in the rheological behavior between the two types of condensed ceramic slurry was brought about mainly by the difference in the aggregation state of the clay particles due to the exposed mineral species, such as SiO_2 or Al_2O_3 , which preferentially appeared in the cleavage depending on the type of clay minerals used.

Key Words : Amakusa Pottery Stone, Aggregation, Dispersed Structure, Zeta Potential

1. 緒 言

セラミックス製品のスラリー製造工程において、その分散と凝集の制御は製品品質を決定する重要な因子

の一つである。しかしながら、工業スラリーのレオロジー特性は、原料の質的変動により大きく変化するため、迅速かつ的確な調節は極めて難しい。特に天然原料は枯渇化が進んでおり、近年、その品位は大きく変動する傾向にある。

著者らは、がいし素地に使用されている構成鉱物種の異なる天草脈の陶石A(カオリナイト質)及び陶石B(セリサイト質)の2種の陶石原料に着目し、そのスラリー特性を研究した結果、前報¹⁾において、工業的に使用される水系スラリーの粒子集合構造を決定する因子は、粘土粒子へ吸着しているイオン種の違いであることを明らかにし、さらにスラリーのpHを変化させたときに起こった粒子集合構造の変化について、補足ながら粘土粒子の帯電変化で説明した。しかしなが

1995年 3月 10日受付

第32回粉体に関する討論会(1994年10月、つくば)にて発表

* 大トー(株)研究開発部原料研究G

(〒598 大阪府泉佐野市松原 3-4-38)

TEL. 0724-64-5881 内 362

** 京都工芸繊維大学工学部物質工学科

(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

TEL. 075-791-3211 内 527

† DAITO Co., Ltd

(3-4-38 Matsubara, Izumisano-shi, Osaka 598)

†† Dept. of Chem. and Mat. Tech., Faculty of Eng. and Design, Kyoto Inst. of Tech.,

(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606)

ら、陶石A、Bにおけるゼータ電位挙動のpH依存性の大きな差については、明確な説明にはいたらなかった。

そこで今回は、弱酸領域での粒子集合構造とゼータ電位の変化に着目して、今まで報告例を見ない多成分系鉱物原料である陶石スラリーの、ゼータ電位のpH依存性を決定する因子について、構成鉱物と吸着イオン量と関連づけて明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 スラリーの調製

前報¹⁾で用いた鉱脈が異なる天草産の陶石2種(以後A、Bと記し、各性状をTable 1, Fig. 1に示す)をアルミナボットで、A、Bともに含水率45wt%, 平均粒径5 μ m, 比表面積6m²/g程度にイオン交換水により湿式粉碎後、pHを調整し24時間混合して均一なスラリーを作った。なお、pHの調整には硝酸を使用した。

2.2 測定

2.2.1 スラリーの構造観察

含水率が70wt%一定となるようにスラリーのpHを各種に調整した後、凍結乾燥法により試料を作製した。そして、凍結乾燥試料内部の破面を走査型電子顕微鏡(以後SEMと記す)で観察した。

2.2.2 ゼータ電位測定

含水率が50wt%一定となるようにスラリーのpHを各種に調整した後、粒子輸送式電気泳動解析装置(島津-マイクロメリテックス製, Model 1202-02)を用いてゼータ電位を測定した。

Table 1 Comparison of chemical composition of two kinds of Amakusa pottery stone

(wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	78.1	14.5	0.11	0.05	0.13	1.27
B	79.0	13.7	0.03	0.06	0.10	2.88

Fig. 1 X-ray diffractograms of two kinds of Amakusa pottery stone

2.2.3 粘性測定

含水率が50wt%一定となるようにスラリーのpHを各種に調整した後、コンプレート型の回転粘度計(岩本製作所製レオベキシアナライザー PRX-705)を用いて測定した。測定条件は、試料を2分間、剪断速度75sec⁻¹をかけて前処理した後、2分間静置して、剪断速度を25sec⁻¹まで等速昇降させるチクソトロピックモードで行った。また、見かけ粘度は25sec⁻¹におけるトルクから計算する粘性で表した。

2.2.4 媒液中のイオン, および吸着イオン濃度の測定

含水率が50wt%一定となるようにスラリーのpHを各種に調整した後、高速遠心機で分離した上澄み液から、媒液中イオン濃度を測定した。また媒液中イオン抽出後の固形分に、塩化アンモニウム溶液を加えてイオン交換反応させた後、高速遠心機で分離した上澄み液から吸着イオン濃度を測定した。測定したイオンはNa⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, で原子吸光測定法で定量した。

3. 結果と考察

3.1 スラリーのSEM観察

pHが中性領域および弱酸領域における凍結乾燥試料破面の代表的な微構造観察結果をFig. 2に比較して示す。Fig. 2から、中性系(≒pH7)のAはカードパック構造による凝集を起こした集合体が他の集合体と連結して網目構造をとり、系全体にわたって発達している。カードパック構造はTable 2から分かるように、Aの主な吸着イオンがCa²⁺であり、Schulze-Hardyの法則^{2,3)}により、Ca²⁺はイオン半径が小さく、また凝集能力が強いことから、ファンデルワールス引力による層面と層面の付着でこの構造を形成している。一方、中性系(≒pH7)のBでは、Aのような網目構造は全く見られず分散状態である。次に弱酸領域(≒pH5)において、Aは中性系のときの構造と大きな変化が認められず、ファンデルワールス引力によるカードパック構造を保持している。Bは分散していた中性系と全く様相が変化し、広範囲に凝集し環状となり、Aよりも大きな環を形成して強固な架橋構造となる。そして、この組織中の空隙部は水が存在していたと思われる。これがAとの剪断場内での凝集粒子の移動時の有効体積分率の差となり、弱酸領域でのBの急激な粘性の上昇につながった。さらに、Fig. 3に示した粘性挙動の結果より、AはpH7まで緩やかに粘性が上昇した後、ほぼ一定となり、BはpH7から6の間で急激に粘性が上昇

Fig. 2 Comparison of particles aggregated structure in freeze-dry samples of dilute slurries

Table 2 Relationship between pH of slurries and concentration of cation

Slurry A										
pH	Dissolution ion(me /100g)					Adsorption ion(me /100g)				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
pH7.5	0.18	0.29	0.05	0.25	0.78	0.21	0.37	0.42	2.55	3.55
pH6.6	0.19	0.35	0.09	0.49	1.12	0.20	0.33	0.40	2.39	3.32
pH6.2	0.21	0.39	0.13	0.77	1.50	0.22	0.31	0.37	2.20	3.11
pH5.7	0.22	0.42	0.16	1.00	1.80	0.19	0.29	0.34	2.05	2.87
pH5.2	0.22	0.46	0.21	1.29	2.18	0.17	0.26	0.30	1.81	2.53
pH4.5	0.24	0.55	0.33	2.05	3.17	0.16	0.22	0.21	1.21	1.80
pH4.2	0.24	0.59	0.37	2.40	3.60	0.15	0.20	0.16	0.93	1.44
pH3.2	0.28	0.71	0.53	3.60	5.12	0.10	0.14	0.04	0.06	0.34

Slurry B										
pH	Dissolution ion(me /100g)					Adsorption ion(me /100g)				
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Total
pH6.9	0.16	0.63	0.06	0.07	0.92	0.26	1.39	0.70	0.47	2.82
pH6.4	0.18	0.72	0.04	0.05	0.99	0.23	1.37	0.73	0.47	2.80
pH6.2	0.21	0.86	0.04	0.05	1.16	0.21	1.31	0.72	0.48	2.72
pH5.6	0.26	1.05	0.05	0.07	1.43	0.18	1.16	0.72	0.50	2.56
pH4.9	0.31	1.41	0.12	0.10	1.95	0.16	0.90	0.65	0.46	2.17
pH4.8	0.30	1.46	0.20	0.17	2.13	0.15	0.84	0.56	0.40	1.95
pH4.0	0.32	1.91	0.62	0.46	3.31	0.15	0.49	0.20	0.17	1.01

Fig. 3 Relationship between pH of slurries and apparent viscosity

し、pH5以下でほとんど変化がないことから、AはpH7付近、BはpH5付近で上記の構造を取っているものと思われる。

3. 2 吸着および媒液中イオン濃度とゼータ電位
弱酸領域でのイオン濃度の挙動をTable 2, Fig. 4に、ゼータ電位をFig. 5に示す。まずイオン濃度の挙動であるが、これはA, Bとも酸性側に移るにつれて媒液中のイオン濃度が増加する反面、吸着イオン濃度が減少する傾向が認められる。この原因はプロトンによって、吸着している陽イオンと交換反応が起こるためと思われ、ゼータ電位の結果からも酸性に移るにつれて、ゼロに近づく傾向とも一致する。Fig. 5からAとBのゼータ電位の挙動を比べると、Aは弱酸側に移るにつれて緩やかにゼロに近づくのに対して、Bは急激に上昇している。これは先に説明したA, Bそれぞれの粘性の挙動と一致している。次に、A, Bの構成鉱物であるカオリナイト、セリサイトの粘土鉱物の模式図をFig. 6に示す。この図から、Aの構成鉱物で

Fig. 4 Relationship between pH of slurries and concentration of total cation

Fig. 5 Relationship between pH of slurries and zeta potential

Fig. 6 Structure of the Kaolinite and Sericite

あるカオリナイトはシリカ層とギブサイト層から成る2層構造、Bの構成鉱物のセリサイトはシリカ層がギブサイト層を挟んだ3層構造であり、3層構造の方が劈開破断によって、同位置換により負帯電しているシリカ層の露出が優先することが分かる。またA, BともFig. 1から粘土鉱物を除く残りの構成鉱物の大半が石英であることから、系全体の電位を支配している因子は石英による負帯電が主体となっている。また、A, Bの等電点に着目すると、Fig. 5からそれぞれpH3.5, pH4.0付近であり、これは一般的に報告されている石英の等電点⁴⁾がpH1.5~3.7であることと一致してい

Fig. 7 Comparison of pH dependence on quartz zeta potential with A and B calculated zeta potential by Nernst equation

る。ここで、プロトンを電位決定イオンとした場合に、A、Bそれぞれの等電点を通るNernst式と石英のゼータ電位のpH依存性⁵⁾について、**Fig. 7**に示す。まずBは粘土鉱物の違いによるシリカ層の露出面が多いため、Nernst式の挙動に近づくが、Aはギブサイト層の露出による影響で、Bと比較して少し緩やかな傾きを示すものと思われる。次にイオン分析結果からゼータ電位挙動に与える吸着イオンの影響を考えると、まずTable 2より、中性領域での吸着イオンは、それぞれAが主に Ca^{2+} 、Bが K^{+} と2価イオンであり、Fig. 4からは、Aの方が吸着イオン総量の多いことが分かる。さらに弱酸領域では、吸着イオンはプロトンと交換するものと考えられる。さらに、Aに吸着している

Ca^{2+} は、ゼータ電位に与える影響が大きいものの、1価イオンと比べてイオン半径が小さく、電荷が大きいため吸着力が大きく、プロトンと交換されにくいものと思われる。これらのことから、AのNernst式は、弱酸領域から中性領域に移行すると、Bよりもさらにゼータ電位が正に帯電するため、先に説明した粘土鉱物種の違いだけで考えた場合よりも、傾きがより緩やかになり、Fig. 5の挙動が説明できる。

4. 総 括

弱酸領域での陶石スラリーの粒子集合構造観察およびゼータ電位挙動について、以下の結果が得られた。

1) 中性系において、ファンデルワールス引力による層面-層面の付着で形成されたカードバック構造の凝集を取っているAは、弱酸領域において、カードバック構造内へのプロトンの進入はなく、その構造にはほとんど変化は見られない。一方、中性系で分散していたBは、弱酸領域において、強固な架橋凝集に変化し、pH5付近でその構造が完成されることが判明した。

2) 2層構造のカオリナイトと3層構造のセリサイトの違いから、その劈開破断によって露出したシリカ層と残りの主な構成鉱物である石英によってゼータ電位挙動がほぼ決定され、そのpH依存性は吸着しているイオン、すなわちカオリナイト質のAは主に Ca^{2+} 、セリサイト質のBは K^{+} と2価イオンの吸着により、プロトンとの交換反応によって挙動差が現れる。

Nomenclature

2θ : diffraction angle

(deg.)

References

- 1) Ueda, T., H. Kitamura, S. Omote, H. Kitawaki and M. Nakamura: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **31**, 635(1994)
- 2) Schulze H.: *J. Prakt. Chem.*(2), **25**, 431(1882); **27**, 320(1883)
- 3) Hardy W. B.: *Proc. Roy. Soc.*, **66**, 1100(1899); *J. Phys. Chem.*, **4**, 235(1900); *Z. Physic. Chem.*, **33**, 385(1900)
- 4) G. A. Parks: *Chem. Rev., Rev.*, **65**, 177(1965)
- 5) Usui, S.: "*Nippon Kougyou Kaishi*", **99**, 916(1983)