

ThO₂-水 系 に つ い て

島 田 欣 二

(受理 昭和 40 年 5 月 20 日)

ON THE ThO₂-WATER SYSTEM

Kinji SHIMADA

It is difficult to preparation of stable thoria slip because of high specific gravity (9.6). The purpose of this note is to describe a method whereby the difficulties of suspending thoria may be overcome. The use of carboxy methyl cellulose (CMC) overcomes difficulties caused by unstable thoria slip.

The viscosity of thoria slips was measured by Bingham viscosimeter and discussed on the relations of between viscosity of thoria slip and thoria concentration, CMC concentration, slip temperature, pH of thoria slip.

I. 緒 論

最近宇宙工学, 原子工学の発達にともない, 超高温耐火物や全く不純物を混入しないで純金属をとかすことのできる不活性耐火物 inert refractory の要求が高まってきた. この目的のため, 酸化物, 硫化物, 炭化物などが用いられており, ThO₂ もその 1 つである.

現在用いられている酸化トリウム耐火物は主として粉末加圧成形法によつて製造されており, 鑄込成形による湿式法では成功していない. 泥漿鑄込成形法は粉末加圧成形法に比較して, 一般に大量生産に適し, 複雑な形のものでも成形可能であるばかりでなく, 高級技術を成形に必要とせず, 成形品に歪が少ないので焼成に際し破損が少ないなど多くの利点がある.

酸化トリウムの泥漿鑄込について問題なのは, その比重が 9.7 で非常に大きいため, 酸化トリウム泥漿をそのまま石膏型に鑄込もうとすると, 絶えずかきまぜないかぎり急速に沈降してしまう. もし仮りに鑄込成形が可能であつたとしても強度は極めて弱いものとなることが考えられる. これらの困難を克服するため, Richardson¹⁾ は 酸化トリウム泥漿にクリオライト, 五酸化リンを加え, また Pierre²⁾ は PVA を添加して比較的安定な酸化トリウム泥漿をつくることに成功した.

本実験は酸化トリウム懸濁水に 1~2% の CMC を加えて泥漿をつくり, その粘性をビンガム式粘度計で測定し, 酸化トリウム泥漿の粘性におよぼす泥漿の濃度, 温度, pH および CMC 添加量の影響について検

討した.

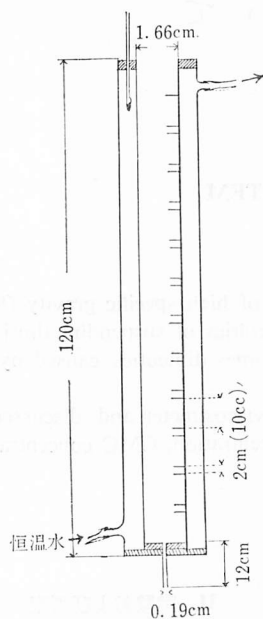
II. 実験および考察

(1) 実験装置と試料

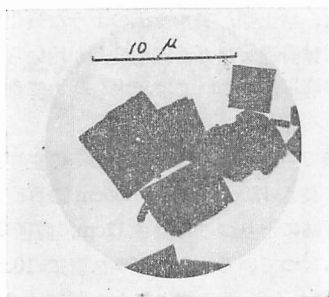
酸化トリウム泥漿の粘度測定にはビンガム式粘度計を用いた. 粘土類, アルミナのような酸化物泥漿の粘度測定には普通ビンガム式粘度計が用いられ, その理論および解析法については素木ら³⁾ の詳細な報告がある.

本実験で用いた装置は図・1 にその主要部分を示すように, 長さ 120cm, 直径 1.66cm の真直なガラス管とその下端にとりつけた長さ 12cm, 直径 0.19cm の毛細管からなっている. このガラス管に 10cc の容積の組を 11 個つくり, その組と組との間には 2 cm の間隔がおいてある. (図・1 参照) この 2 cm の間隔は泥漿が上部より落下する際, 100cc の目盛を通過する時間を読みとり易くするためであつて, 1 回の操作で 11 個所の 10cc の目盛を泥漿が通過する時間をストップウォッチで読みとることができる. 泥漿の温度を測定中一定温度に保持するため絶えず恒温水槽より恒温水を装置の外管のガラス管に環流させるとともに, 泥漿も恒温水槽に 20 分間浸漬して耐えずかきまぜて使用した.

使用した酸化トリウムは三徳金属 KK より購入したもので純度 98% 以上である. 粒子の大きさは図・2 の顕微鏡写真で示すように, ほぼ立方体で数 10 μ ~数 μ の粒径で比重 9.5 である.



図・1 ビンガム式粘度測定装置



図・2 酸化トリウムの電子顕微鏡写真

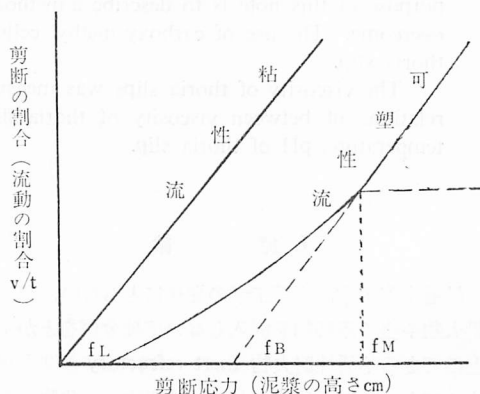
(2) 泥漿の粘度測定

粘土などの泥漿の性質の研究によくビンガム式粘度測定装置が用いられ、この種の測定装置は簡単でまた測定結果の解析に都合がよい。

真の液体は自重による外力のみで流動できるが、真の液体でない場合は流動させるためにある程度の外力、すなわちある種の内部抵抗に打ち勝つて流動を始めるに必要な力（降伏値 yield value）を要する。このような流動を可塑性流（plastic flow）といわれる。降伏値にはビンガム降伏値 f_B (Bingam yield value), 上限降伏値 f_M (upper yield value), 下限降伏値 f_L (lower yield value) などに区別されている³⁾。(図・3参照) また、 f_B/f_L の比を可塑比（plastic ratio）と

いい、この値が大きい泥漿は揺変性（thixotropy）が大きい。また、図・3 中可塑性流を示す部分が圧力軸となす角を α としたとき、 $\tan \alpha$ を易動度（mobility）といい、 $\tan \alpha$ の逆数が粘度係数となる。 f_L が大きく $\tan \alpha$ が小さい泥漿ほど可塑性が大きいことが知られている³⁾。

同一の装置を使用すれば、図・3 中の y 軸の剪断の割合は比較値として流動の割合となり、 x 軸の剪断応力はその部分の泥漿の高さで示すことができる。



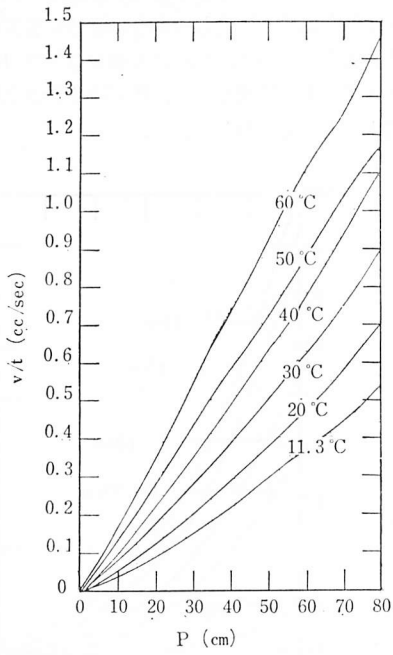
図・3 粘性流と可塑性流

(3) 泥漿の温度と粘度との関係

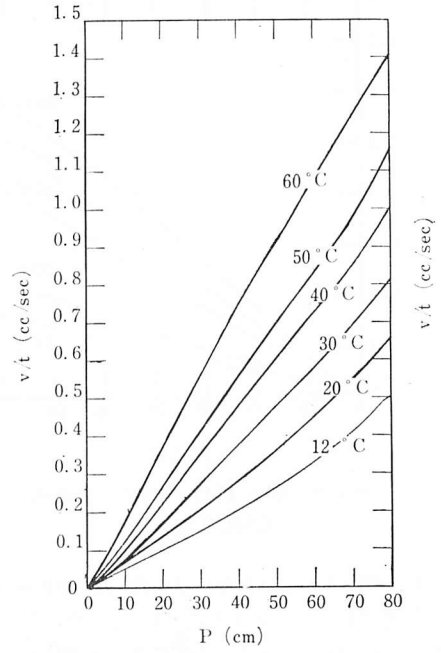
泥漿の温度が粘度や可塑性流の易動度におよぼす影響については、Tolstoi⁴⁾ がカオリンについて行つた実験があり、泥漿の温度が上昇するにしたがい粘度が急速に減少することが知られている。

著者は酸化トリウムの濃度の異なる5種類の泥漿について、泥漿の温度がどの程度粘度に影響をおよぼすものであるかを検討した。まず、CMCを1%となるように精秤して200ccの純水に溶解し、CMCが完全に溶解してから所定の量の酸化トリウムを加え、マグネチックスターラーで20時間かきまぜて均一な泥漿をつくる。このようにして20%, 30%, 40%, 50% および60% ThO_2 泥漿の粘度を15~60°Cの温度で測定し、その結果を図・4~図・8に示した。

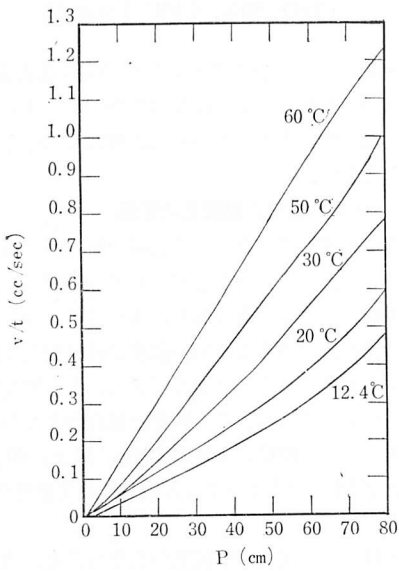
図・4~図・8に示すように、いずれの酸化トリウム泥漿の濃度の場合でも、泥漿の粘度は温度によつて大きく変化しており、温度上昇に伴つて粘度は減少する。また、 $v/t-P$ 曲線は温度上昇にしたがつて曲線の傾斜が大きくなり、50°Cを境にして曲線の変化する。この傾向は酸化トリウムの濃度の高いものほど明瞭に現われている。



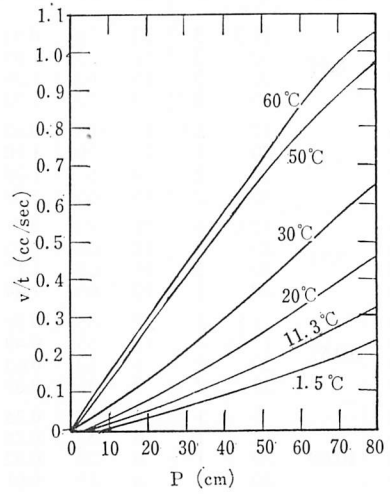
図・4 20% ThO₂ 泥漿の粘性曲線
(CMC 1%添加)



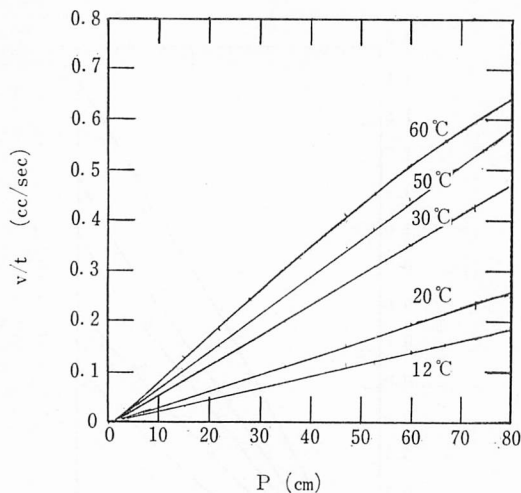
図・5 30% ThO₂ 泥漿の粘性曲線
(CMC 1%添加)



図・6 40% ThO₂ 泥漿の粘性曲線
(CMC 1%添加)



図・7 50% ThO₂ 泥漿の粘性曲線
(CMC 1%添加)



図・8 60% ThO₂ 泥漿の粘性曲線
(CMC 1%添加)

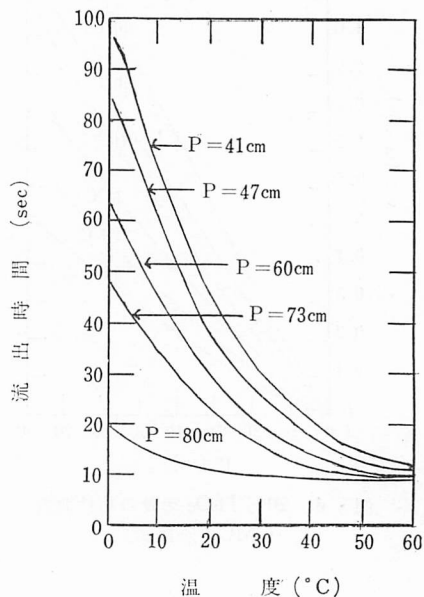
なお、図・4～図・8から f_L , f_B , f_M , $\tan \alpha$, $\eta(1/\tan \alpha)$ を求め、その結果を表・1に示した。表・1に示すとおり、 f_L は温度によつてほとんど変化しておらず、Tolstoi⁴⁾、素木ら⁵⁾ の実験結果と一致している。一方、 f_B , f_M は温度上昇とともに増加する。

表・1 各種 ThO₂ 泥漿の降伏値
易動度と温度との関係

濃度 (%)	pH	温度 (°C)	f_L	f_B	f_M	$\tan \alpha$	η
20	8.97	11.3	3	23	70	0.94	1.05
20		20	3	17	55	1.09	0.91
20		30	3	15	62	1.36	0.73
20		40	3	9	53	1.53	0.65
30	9.15	12	5	19	65	0.82	1.22
30		20	2	21	70	1.10	0.90
30		30	2	20	65	1.38	0.72
30		40	2	15	65	1.55	0.64
40	9.55	12.4	4	21	70	0.71	1.40
40		20	3	18	68	0.95	1.05
40		30	2	16	68	1.17	0.85
40		40	2	10	65	1.44	0.64
50	10.55	1.5	5	22	65	0.39	2.41
50		11.3	4	15	55	0.49	2.34
50		20	2	8	50	0.63	1.56
50		30	2	7	35	0.87	1.14
60	10.60	3	1	6	53	0.25	4.00
60		12	1	6	53	0.25	4.00
60		20	1	4	20	0.32	3.08
60		30	1	4	35	0.61	1.61

図・9は酸化トリウム50%濃度泥漿に CMC 1%を添加したものの流出時間に及ぼす温度の影響を示したもので、一定量の泥漿を高所から落した場合、圧力の

高いところでは温度の影響は少ないが圧力の低いところ、すなわち低所より落した場合は極めて温度の影響が大きいことがわかる。図中の縦軸には泥漿 10cc を流出するに要する時間を示し、 P 値はその時の平均の圧力を高さでもつて表わしている。



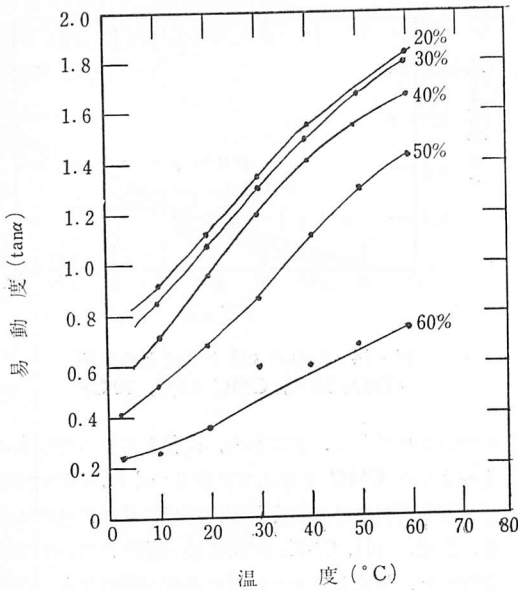
図・9 温度—圧力—流出時間の関係
(ThO₂ 50%, CMC 1%泥漿)

図・10は各種酸化トリウム泥漿の易動度と温度との関係を示したもので、泥漿の濃度が増大するにしたがつて易動度が小さくなり、高濃度になるほど変化がいちじるしい。

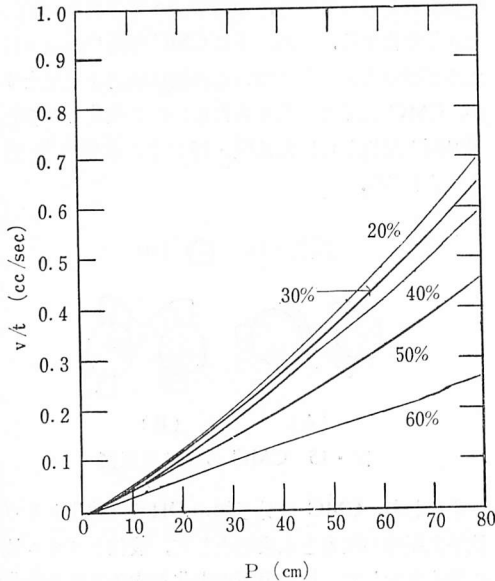
(4) 泥漿の濃度と粘度との関係

泥漿の濃度が濃いということは一定容積中における粒子の数が多いうことで、粒子の数が多くなると各粒子間の引力が大きくなり、また各粒子をとりまく水膜の総和が増加するため、濃度の薄い泥漿に比較して粘度が大きくなるのは当然である。非可塑性原料酸化トリウム泥漿についても同様な傾向があるか否かを検討するため、20°Cにおける20%、30%、40%、50%および60%酸化トリウム泥漿について粘度測定を行った。

図・11はその結果で、泥漿の粘度は濃度の増加とともに増大し、20~40%酸化トリウムの場合ではその粘度の増加率は微少であるが、50%以上になると急激に粘度が増加し、20%酸化トリウム泥漿に比較して、



図・10 各種濃度の酸化トリウム泥漿の $\tan \alpha$ と温度との関係



図・11 泥漿の濃度と粘度との関係 (20°C, CMC 1%)

50% ThO₂ で1.5倍, 60% ThO₂ では3.5倍に増大している。

なお、可塑性 f_B/f_L は泥漿の揺変性を示すもので、この値が大きいほど、揺変性が大きいといわれる。酸化トリウム泥漿の可塑性は表・2に示すように、濃度

の増加とともに可塑性も大きくなり、40%酸化トリウム泥漿で極大の9.0を示したのち、それ以上濃度が増加すると急速に減少することから、なんらかの性質の変化がこの濃度を境にして生じたものと思われる。

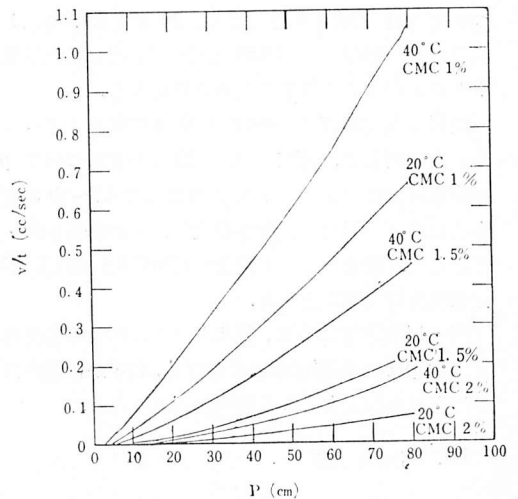
表・2 20°Cにおける酸化トリウム泥漿の濃度と可塑性との関係

ThO ₂ の濃度(%)	f_L	f_B	f_B/f_L	$\tan \alpha$
20	3	17	5.7	1.09
30	3	21	7.0	1.10
40	2	18	9.0	0.95
50	2	11	5.0	0.63
60	2	5	2.5	0.34

(5) CMC の量と泥漿の粘度との関係

酸化トリウムの比重は極めて重く、水と酸化トリウムだけでは安定な泥漿をつくることはできない。このため、強力な粘性をもつ物質の添加が必ず必要である。しかし、泥漿鑄込成形後、焼成過程があることを考慮に入れると、焼成に際し完全に焼きすてられるものでなくてはならない。このような物質としてPVA, CMC, ゼラチン, デキストリンなどが考えられる。筆者が実験した結果ではデキストリン, ゼラチンなどは酸化トリウム泥漿に安定性がなく, PVA と CMC はかなり安定な泥漿が得られ、特に CMC が優れていたので本実験では CMC を用いることにした。

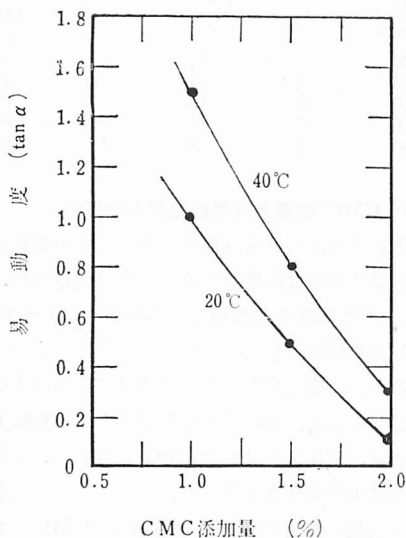
図・12は20%酸化トリウム泥漿の CMC 添加量によつて粘度が変化する状態を示したものである。20°C および 40°C における粘度は僅かな CMC の添加量の



図・12 CMC 添加量と粘度との関係

増加で粘性は急激に増加し、酸化トリウム泥漿におよぼす CMC 添加量の影響の大きいことを示している。

図・13 は同じく 20%酸化トリウム泥漿について CMC 添加量でどのように易動度が変化するかを示したもので、CMC の添加がわずかに増加するに伴い急激に粘度が大きくなっている。



図・13 泥漿の易動度と CMC 添加量との関係
(ThO₂ 20%泥漿)

(6) 泥漿の pH と粘度との関係

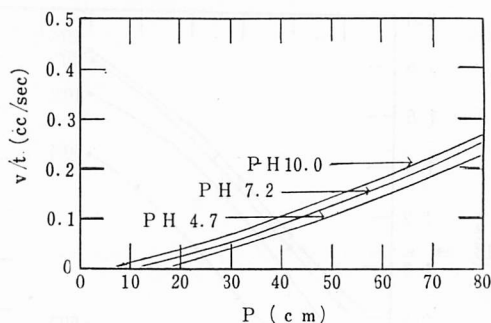
酸化トリウム泥漿 20~60% の 20°C における pH は表・1 に示すように酸化トリウムの濃度が高くなるにつれて pH の値も大きくなり、20% で 8.97 を示したものが 60% 泥漿では 10.60 となっている。これは酸化トリウムが水に溶解するためと思われる。

緩衝溶液 (M/5 酢酸溶液と M/5 酢酸ナトリウム混液) を使用して、酸化トリウム 20% 泥漿について pH を塩酸およびアンモニア水で調節して 4.7~10 に変化させた場合の泥漿の粘度を測定し、その結果を図・14 に示した。酸化トリウム泥漿は CMC 1.5% を添加し、泥漿温度は 20°C とした。

図・14 に示すように、酸化トリウム泥漿の粘度におよぼす pH の影響は極めて少なく、わずかに酸性にするほど粘度が大きくなる傾向が認められる。

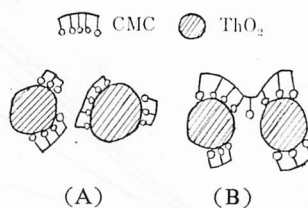
III. 結 論

鋳込成形法による酸化トリウム耐火物製造の予備的段階として酸化トリウム泥漿の粘度におよぼす諸因子



図・14 泥漿の pH と粘度との関係
(ThO₂ 20%, CMC 1.5%, 20°C)

について検討した。すなわち、酸化トリウム懸濁水に 1~2% の CMC を加えて泥漿をつくり、その粘度をビンガム式粘度計で測定して、泥漿の粘性に及ぼす濃度、温度、pH、CMC の量などの影響について実験を行った。酸化トリウム泥漿は温度が低いほど、濃度が高いほど、また CMC 添加量が多いほど粘性は大きい。これらの諸因子のうち特に CMC の添加量が大きな支配力をもっており、わずか 0.5% の相違で粘性が大きく変化する。このように CMC の添加が粘性に与える影響の大きい点について詳細な検討を必要とするが、CMC はイオン基をもたないので酸化トリウム粒子界面と反撥しないため図・15 のような吸着模型が考えられる⁶⁾。



図・15 CMC の吸着模型図

すなわち、CMC の分子鎖の OH 基は酸化トリウム粒子表面層の酸素と水素結合して、酸化トリウム粒子に強く吸着して、粒子表面を炭化水素鎖で疎水性化する。したがって水中ではその自由エネルギーを最小にするため酸化トリウム粒子はファンデルワール力によつて凝集し易くなる。また、(B) に示すように CMC が 2 個以上の粒子に吸着され、粒子体は酸化トリウム粒子界面の疎水性化により一部橋かけが関与しているとも考えられ、このため粘性が増加するものであろう。

本研究は昭和38年5月18日鳥取大学で行なわれた日本化学会中国四国支部会で報告したもので、本研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。

本実験に終始熱心に実験を行つた坪屋隆之君に深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) H. K. Richardson : J. Am. Ceram. Soc., **18** (2), 65~69 (1935).
- 2) P. D. ST. Pierre : Bull. Am. Ceram. Soc., **34**, 231~232 (1955).
- 3) 素木：窯協誌, **57**(637), 58~62 (1949).
- 4) M. Wolarowitch, D. Tolstoi : Koll. Ztschr., **70**, 165~174 (1935).
- 5) 素木：窯協誌, **57**(635), 37~41 (1949).
- 6) 井本：化学と工業, **16**, (4), 34 (1963).