法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-01-28

シート成形体の密度及び表面平滑度に及ぼすスラリー特性の影響

髙橋, 大樹 / TAKAHASHI, Daiki

(出版者 / Publisher) 法政大学大学院理工学研究科 (雑誌名 / Journal or Publication Title) 法政大学大学院紀要.理工学研究科編 (巻 / Volume) 63 (開始ページ / Start Page) 1 (終了ページ / End Page) 2 (発行年 / Year) 2022-03-24 (URL) https://doi.org/10.15002/00025298

シート成形体の密度及び表面平滑度に及ぼす スラリー特性の影響

EFFECT OF SLURRY PROPERTIES ON DENSITY AND SURFACE SMOOTHNESS OF TAPE-CAST GREEN BODY

高橋大樹 Daiki TAKAHASHI 指導教員 森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In this study, we conducted sedimentation test and flow curve measurement for nano particles slurries and density and glossiness measurements of the green sheet obtained from the slurries – in order to predict and control both the density and surface smoothness of the green sheet for ceramics tape casting process. It was found that the yield stress determined from the measured flow curve had a relatively good connection with the surface smoothness since all slurries prepared in this study had network structure. It was suggested that the difference of the PCA-PVA interaction in the slurry should affect the strength of the particles network structure, resulting in the difference of the yield stress of the flow curve.

Key Words : Slurry, Tape casting, Density, Surface smoothness

1. 緒言

セラミックシート成形プロセスでは、製品は原料粉末と 分散媒,種々の添加剤を混合したスラリーから製造される. 最終製品の特性は製品製造の出発点であるスラリー中の 粒子集合状態の影響を受けることが知られており、スラリ ー中の粒子集合状態を的確に評価することが重要となる.

従来からスラリー評価にはスラリーの見かけ粘度測定 が用いられてきた.しかし,測定結果が必ずしも成形体密 度と対応しないという結果が報告されている.これまでの 研究で,我々はシート成形体充填率と沈降堆積層充填率に は良好な相関があると報告した[1].しかしながら,この 研究では比較的大きいサブミクロンオーダーの原料粉末 を水に分散させたスラリーを用いており,粒子径がナノメ ートルオーダーのスラリーや非水系のスラリーについて までは検討できていない.

そこで、本研究ではナノ粒子スラリーや非水系のスラリ ーについてスラリー特性を評価し、成形体特性を予測・制 御する上でどのような評価が有効であるのかを検討した.

2. 実験方法

(1) スラリー調製

試料粉体にはチタン酸バリウム粒子(KZM-50, 平均粒 子径 50 nm, 堺化学工業), イオン交換水, 分散剤にポリカ ルボン酸アンモニウム(PCA, 中京油脂), バインダーにポ リビニルアルコール(PVA, 富士フィルム和光純薬), 抑泡 剤にアミド系ワックス (サンノプコ)を用いた. ビーズミ ル混合を行い,粒子体積濃度 10 vol%のスラリーを調製し た.また, PCA 添加量を 0.27-1.44 mg·m²-BaTiO₃ とし,粒 子集合状態の異なるスラリーを調製した. PVA 添加量は 4.13 mg·m²-BaTiO₃ で一定とした.また, PCA 添加量によ る粒子集合状態の違いを考察するため,各 PCA 添加量に 対して PVA 添加なしでもスラリーを調製した.

(2) スラリー評価

調製したスラリーの流動性をレオメータ(MCR302, Anton Paar)で測定した. せん断速度 20 s⁻¹の見かけ粘度を 溶媒粘度で除することで相対粘度を算出した. また,流動 曲線をキャッソン式で近似して降伏値を算出した. さらに, PVA 添加なしで調製したスラリーを遠沈管にサンプリン グ,遠心分離を行い,上澄み液を採取した. この上澄み液 中の未吸着 PCA 量を全有機炭素計(TOC-V,島津製作所) によって測定し,添加した PCA 量から引くことで吸着量 を測定した.

(3) シート成形体評価

調製したスラリーをドクターブレード法により成形し, シート成形体を得た.光沢計(VG7000,日本電色工業)を 用いてシート成形体表面の光沢度を測定した.

3. 実験結果および考察

図1に各 PCA 添加量における相対粘度及び降伏値を示 す.図より, PCA 添加量 0.36-1.08 mg·m⁻²-BaTiO₃ では相対 粘度が低くなり, PCA 添加量 0.27, 1.44 mg·m²-BaTiO₃ は 他の添加量に比べて相対粘度が高いことが分かる. また, 降伏値は PCA 添加量 0.27 mg·m⁻²-BaTiO₃ で最も高く, PCA 添加量 0.36 mg·m⁻²-BaTiO₃ で急激に減少した. その後, PCA 添加量に伴って増加する傾向になった.



図1 各 PCA 添加量における相対粘度及び降伏値

図2にPVA 添加なしで調製したスラリーの PCA 吸着量 を示す. PCA 添加量 0.36 mg·m⁻²-BaTiO3 までは添加したほ ぼ 100%の PCA が粒子に吸着しており、さらに添加量が増 加すると、未吸着の PCA がスラリー中に存在することが 分かる. したがって, PCA 添加量 0.27 mg·m⁻²-BaTiO3 で相 対粘度が若干高いのは粒子表面に吸着している PCA が完 全に表面を被覆できておらず、そこを PVA が架橋するこ とで粒子が凝集しているためと考えられる. PCA 添加量 0.36-1.08 mg·m⁻²-BaTiO3 で相対粘度が低いのは粒子表面に 飽和吸着している PCA に PVA が覆うように相互作用して いるため、粒子間を架橋する PVA が少なく分散している と考えられる. また, PCA 添加量 1.44 mg·m⁻²-BaTiO3 で相 対粘度が急激に高くなっているのは液中に多く存在して いる未吸着の PCA と PVA が相互作用し, 会合体をより多 く形成するため添加した PVA が粒子表面に吸着した PCA を完全に覆うように相互作用することができず、粒子間を 架橋する PVA が増加するため凝集すると考えられる.



図3(a)に各 PCA 添加量における相対粘度と光沢度の関

係を示す.一般的に相対粘度が低ければスラリー中の粒子 は分散しており,光沢度は高くなると考えられる.結果か ら,相対粘度と光沢度は概ね良い相関があることが分かる が,PCA 添加量 1.44 mg·m²-BaTiO₃ は傾向が異なってい る.これは,今回のスラリーはいずれも流動曲線に降伏値 があることから,粒子はネットワーク構造を形成しており, 相対粘度が低いことが必ずしも粒子の分散が良いことと は一致しないためであると考えられる.また,図3(b)は各 PCA 添加量における降伏値と光沢度の関係を示している. この結果から降伏値が低いスラリーは光沢度が高い傾向 にあることが分かる.降伏値はネットワーク構造の強度で あり,降伏値が低いことはネットワークが圧密され緻密化 されやすいことを示すことから,降伏値がシート表面の平 滑性を表す光沢度と良い相関があったものと考えられる.



4. 結言

本研究では、スラリー特性評価とシート成形体評価を比 較し、スラリー特性からシート成形体の表面光沢度を予測 できるのかを検証した.その結果、降伏値からシート成形 体表面の光沢度を予測できることが示唆された.

参考文献

1) N. Iwata, et al., *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **18**, 384-393, (2021).