

# 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

高橋, 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 (サンノプロ) 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  $0.27\text{--}1.44\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $4.13\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $20\text{ s}^{-1}$  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  $0.36\text{--}1.08\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  では相対

粘度が低くなり、PCA 添加量  $0.27, 1.44 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $0.27 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  で最も高く、PCA 添加量  $0.36 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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。

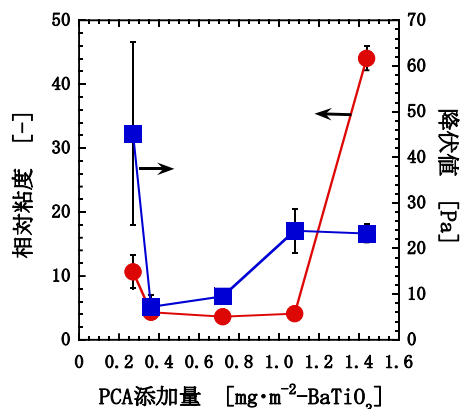


図1 各 PCA 添加量における相対粘度及び降伏値

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  $0.36 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $0.27 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $0.36\text{-}1.08 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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  $1.44 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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。

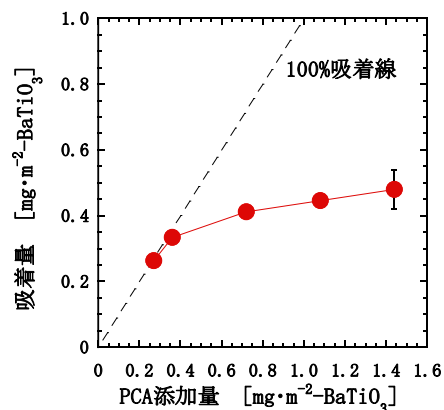


図2 各 PCA 添加量におけるPCA 吸着量

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  $1.44 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}\text{-BaTiO}_3$  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。

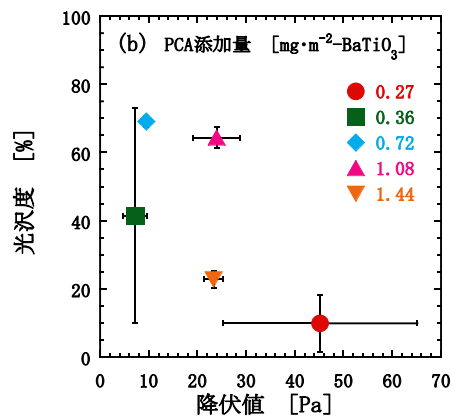
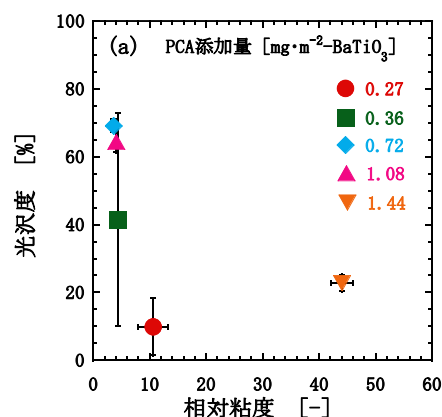


図3 スラリー評価と光沢度の関係  
(a) 相対粘度, (b) 降伏値

#### 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).