

テープ成形に用いる水系アルミナスラリーの流動特性

柳 炳煥・高橋 実・鈴木 傑

名古屋工業大学セラミックス研究施設, 507 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6

Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting

Beyond-hwan RYU, Minoru TAKAHASHI and Suguru SUZUKI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6, Asahigaoka, Tajimi-shi, Gifu 507

[Received September 9, 1992; Accepted February 15, 1993]

Dispersibility and fluidity of aqueous alumina slurry containing 3.75 wt% polyacrylic acid (binder), 3.75 wt% polyethylene glycol (plasticizer), and 1 wt% polyacrylic ammonium (dispersant) were studied for controlling density and microstructure of green sheet and sintered body by tape casting. At pH 1, the slurry behaved as Newtonian liquid with low viscosity and formed green sheet with 57.8% of theoretical density. The green sheet was densified to 99.2% of theoretical density by sintering at 1600°C for 1 h. In the slurry at pH 1.8 to 4.8, the apparent viscosity decreased with increasing shear rate (shear thinning behavior). The slurry at the isoelectric point (pH 2.4) showed the highest viscosity and yield stress because of the formation of particle agglomerates. The green sheet with 52.5% of theoretical density resulted in non-uniform structure of 98.6% of theoretical density by sintering at 1600°C for 1 h. On the other hand, the low-viscosity slurry showing Newtonian flow at pH > 5.8 led to green sheet of 55.7% theoretical density and sintered body of 99.8% of theoretical density with uniform structure at 1600°C for 1 h.

Key-words : Aqueous alumina slurry, Tape casting, Viscosity, Yield stress, Fluidity, Potential energy, Density, Microstructure

1. 緒 言

ドクターブレード法を用いたテープ成形において、周囲の環境を考慮した分散性のよい水系スラリーの調製が検討されている^{1)~3)}。スラリー中の粒子の分散状態はスラリーのレオロジー的性質に大きな影響を与える。目的とする成形体特性、又は焼結体特性を得るためには、最適なレオロジー的性質をスラリーに付与する必要がある。そのためには、粉体粒子の特性、添加剤（結合剤、可塑剤、分散剤）及び使用する分散媒について十分な検討をしておかなければならない。スラリー（コロイド分散系）の最も重要な物理的な性質は粒子が凝集しようとする傾向をもつことである⁴⁾。分散の安定性は、ブラウン運動により粒子間の出合いの際の相互作用力によって決まる。高分子電解質を添加した水系スラリー中で、凝集の主な原因は粒子間 London-van der Waals 力であり、一方、凝集に対し安定性（分散性）に寄与するのは粒子表面の電気二重層による静電反発力、又は粒子表面に吸着された高分子による立体

障害反発力である。このような粒子間相互作用力は粒子の表面特性、すなわち表面電荷、電解高分子の吸着などの状態に依存するようになる⁴⁾。また、スラリー中の粒子の表面特性は、スラリーの pH に依存する。したがって、pH の変化に対してスラリーの分散性、安定性を調べることは重要である。また、スラリーの分散特性及びレオロジー（流動）特性は、成形体及び焼結体の密度及び微構造に影響を与えると思われるので、それらの相互関係を調べることも重要である。

本研究ではドクターブレード法に用いる水系のアルミナスラリーを調製して、pH の変化に対するスラリーの分散特性及び流動特性が作製したグリーンシート及び焼結体の密度、微構造に及ぼす影響を調べ検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 スラリーの調製

アルミナ粉体（日本軽金属製，LS-231，平均粒径：0.69 μm ）26 vol% (57.6 wt%)，分散剤 1 wt%，及び蒸留水をボールミル（10 mm ϕ アルミナボール，ポリプロピレンポット）で約 1 h ミリングした後，結合剤と可塑剤とを混合，更に約 12 h ミリングして均一なスラリーを作った。これらを約 30 分間減圧下におき脱泡を行った。用いた有機剤は，結合剤：ポリアクリル酸（PAA， $-(\text{HCCOOHCH}_2)-_n$ ，分子量：150000，和光純薬工業製），可塑剤：ポリエチレングリコール（PEG， $-(\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO})-_n$ ，分子量：1000，和光純薬工業製），分散剤：ポリカルボン酸アンモニウム塩（PAN， $-(\text{H}_2\text{CHCCOONH}_4)-_n$ ，分子量：15000，中京油脂製，セルナー 305）である。なお，結合剤は成形後のシートの強度を考慮し水溶性の PAA を，可塑剤は成形時の結合剤の動きを補助する目的で分子量が結合剤の 1/100~1/150 である PEG を選び使用した。分散剤は，アルミナ粒子をまず水溶媒に分散させるために添加した。pH の調整には 0.1 N と 1 N の NH_4OH と HNO_3 を使用した。また，調製したスラリーの組成は前報⁵⁾を参考にして有機剤の総量をアルミナ粉に対し 8.5 wt%（分散剤 1 wt%，結合剤 3.75 wt%，可塑剤 3.75 wt%）に固定し，26 vol% アルミナスラリーの pH を変化

させた。

2.1.2 成形体及び焼結体の作製

調製したスラリーをドクターブレード（津川精機製作所製，DP-150）を用いてゲートの高さ1 mm，ベースフィルムの送り速度30 cm/minの条件でシートを成形し，40°Cで約1 h 乾燥してグリーンシートを得た。そして，成形体を大きき20 mm×30 mmに切断し，1400～1600°Cで1 h 焼成し焼結体を得た。

2.2 測定

2.2.1 ゼータ電位

2 wt%アルミナサスペンションをおのおののpHに調整した後，8.5 wt%の有機剤とイオン強度を調節するのに0.001 mol/l NH₄Clを加えた⁴⁾。そして，流動電位測定機（Streaming Potential Analyzer；島津製作所製，ZP-10B）を用いてゼータ電位を測定した。

2.2.2 粘性及び降伏値

B型粘度計（東京計器製）及びコーンプレート型粘度計（レオロジ社製，MR-1 SOLIQUID）を用いて有機剤溶液及びスラリーの粘性を室温で，せん断速度0.66から400 s⁻¹まで測定した。また，塑性流動を示すものはBinghamの式， $\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma}$ ，より τ_0 を求めてスラリーの降伏値⁶⁾とした。ただし， τ はスラリーのせん断応力， η_{pl} は塑性粘度， $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。

2.2.3 密度

グリーンシートのかさ密度は，110°Cで約12 h 乾燥した後，重量と寸法を測定することによって求めた。更に，有機剤を除いたアルミナのかさ密度を計算した。焼結体はアルキメデス法によりかさ密度を求めた⁷⁾。

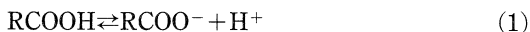
2.2.4 グリーンシート及び焼結体の微細構造の観察

焼結体をMicro cutter（マルトー製）で切り出し，それらの断面をSiC粒子（#2500，#4000，#6000，#8000）とダイヤモンド粒子ペースト（1 μm，0.25 μm）を用いて研磨し，焼成温度より50°C低い温度で15分間thermal etchingして走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 ゼータ電位及び静電反発力によるポテンシャルエネルギー

pH調整した場合の有機溶液を1.26 s⁻¹のせん断速度で粘性を測定して図1に示した。可塑剤（PEG）と分散剤（PAN）の溶液の粘性はpHによってほとんど変化せず低かった。結合剤（PAA）溶液の粘性はpH3から徐々に高くなりはじめpH4～8.5間で急激に上昇した。また，PAA，PEG，PANとを混合した場合の粘性はpH2から変化し始めpH6ではほぼ一定になった。PAA及びPANは次のように解離^{8),9)}し，解離度はpHに依存する。



また，PAAにpH調節のためにNH₄OHを加えると



となる。ただし， $R = \text{---}(\text{HC---CH}_2\text{---})\text{---}$ 。

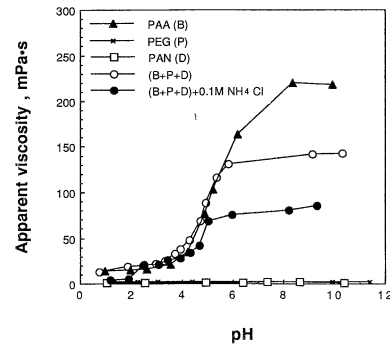
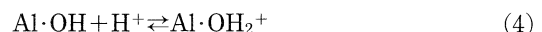


Fig. 1. Apparent viscosities at 1.26 s⁻¹ versus pH for binder (B: ▲), plasticizer (P: ×), dispersant (D: □), mixed organics (B+P+D: ○) and mixed organics with 0.1 M NH₄Cl (●) solutions. The concentrations of B, P and D were 3.83 × 10⁻⁴, 5.75 × 10⁻² and 4.08 × 10⁻⁴ mol/l, respectively.

ArnoldとOverbeek¹⁰⁾は高分子電解質（例えば，poly-methacrylic acid）の解離度と粘性との関係を説明している。溶液中の鎖状高分子電解質が解離すると，鎖上に近接して存在する同符号の電荷同士の高い静電反発力のために鎖は伸びた状態になると考えられる¹¹⁾。すなわち溶液中に占める高分子電解質の体積（分子のひろがり）は，高分子電解質の解離度に依存するものと思われる。したがって，流動の際の粘性は高分子電解質の解離度に関するものと考えられる。このようなpHに対するPAAの粘性と解離度との傾向はCesaranoら⁸⁾及びHirataら⁹⁾のpHによるPAAの解離の結果と類似している。図1の結果によると，PAAの解離は，pH3からはじまり，pH4から急に進みpH8.5で飽和したものと考えられる。PEGはイオン結合性化合物（塩）ではないのでpHによりほとんど解離しないと思われる。一方，PANは(2)式のように解離するが，分子量が低いのでpHの変化に対し粘性の変化はみられなかったものと思われる。また，有機剤（B+P+D）の解離は約pH2からはじまりpH6になると，既に解離が済んだと思われる。有機剤とPAAのみとの解離の差はPANが解離すると(2)式よりカルボン酸イオンの濃度が高くなり，PAAの解離が抑制されたと思われる。更に，有機剤溶液に0.1 M NH₄Clを加えると有機剤の解離はpH5で飽和になったと思われる。これはpH調節のために加えたNH₄OH ((3)式)とNH₄ClからのNH₄⁺イオン濃度が高くなり，PAAの解離が抑制されたためと思われる。

2 wt%アルミナサスペンション中のアルミナ粉体に対し8.5 wt%有機剤を加えた場合と有機剤中のおのおの3.75 wt%PAA，3.75 wt%PEG，1 wt%PANを加えた場合のゼータ電位の測定結果を図2に示した。アルミナ粉体のみの等電点はpH7.8であり，8.5 wt%有機剤（B+P+D）が添加された場合はpH2.4であった。アルミナのような酸化物表面は，水に接触することにより水和を起こして，OH基を有することが知られている⁴⁾。このような系は，溶媒中のpHにより表面電位が変化する。Al₂O₃の表面は酸性域で(4)式，アルカリ域で(5)式のように変化する。



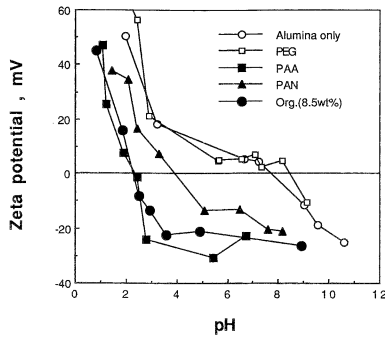
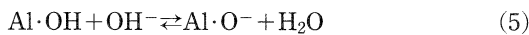


Fig. 2. Zeta potential versus pH for the suspension of alumina with or without organics. The concentration of carboxyl group of binder (PAA) and dispersant (PAN) on alumina surface are 9.7×10^{-5} and 8.4×10^{-6} mol/m², respectively.



したがって、低い pH ではプロトン付加により正の電荷を帯び、pH が高くなると OH 基からのプロトンの引き抜きで負に帯電する。ある pH で AlOH_2^+ と AlO^- の数が同じになると、見掛け上電荷がゼロになる (等電点)。

PAA 3.75 wt%, PEG 3.75 wt% と PAN 1 wt% が pH の変化に対しアルミナ表面の電荷に及ぼす影響を調べた結果、PAA と PAN とは表面電荷に影響を与えることが分かった (図 2)。しかし、PEG は解離しないのでアルミナ表面電荷の変化にはほとんど影響を与えなかった。アルミナサスペンション中では、PAA と PAN が pH により解離する ((1)式と(2)式) (図 1)。等電点以下の pH (pH < 7.8) でアルミナ粒子の表面は正に帯電している。有機剤を添加したサスペンション中のアルミナ表面の電荷量の変化は、アルミナ粒子自身の表面の正電荷の量と解離したカルボン酸イオンによる負電荷量の総和であり、pH により影響される。したがって、粒子表面の正電荷の量と PAA と PAN のカルボン酸イオン ($-\text{COO}^-$) による負電荷の量が同じになる pH が有機剤を加えたサスペンションの等電点になる。PAA と PAN のカルボキシルグループの濃度はアルミナ単位面積当たり 9.7×10^{-5} と 8.4×10^{-6} mol/m² であったので、等電点は PAN のみで pH 4 に、PAA のみで pH 2.4 まで低くなったものと思われる。今回の有機剤を 8.5 wt% 加えたアルミナサスペンションの等電点も pH 2.4 であった。このことと図 1 の粘性の結果より PAN の解離のために PAA の解離は抑制されるが、有機剤中の解離したカルボン酸イオンの全量は PAA のみの溶液中のカルボン酸イオンの量と同じになったと思われる。更に、有機剤の解離度は低い pH 域ほど低くなるから、pH < 2.4 になると、PAA と PAN とのカルボキシルグループの影響は少なくなり (図 1)、ゼータ電位は正になる。

以上、図 1 と図 2 の結果により作製したスラリー中の粒子の電荷及び分散状態のモデルを図 3 に示す。すなわち、粒子間分散力に寄与するポテンシャルエネルギーは pH 2.4 以下の場合電気二重層による反発力によるものが主となり、pH 5.8 以上ではイオン化され、拡張された PAA 立体障害と電気二重層によるものであり、pH 2.4~

pH of slurry	pH < 2.4	2.4 < pH < 5.8	pH > 5.8
surface charge of alumina	+	+	+ ; pH < 7.8 - ; pH > 7.8
dissociation of organics	$\alpha = 0$	$\alpha < \alpha_s$	$\alpha = \alpha_s$
total charge of particle	+	-	-
potential energy	electrostatic repulsion	polymer bridging + electrostatic repulsion	steric repulsion + electrostatic repulsion

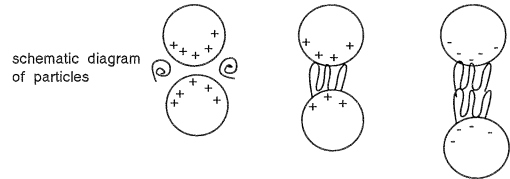


Fig. 3. Summary of charge on the powder surface and schematic diagram of particles for dispersion.

5.8間では高分子架橋凝集と電気二重層によるものの総和であると考えられる。

分散力に寄与する有機剤の立体障害の効果は 3.3 節 (図 6) で述べることにして、まず静電反発力によるポテンシャルエネルギーを調べてみる。粒子間相互作用力^{12)~18)}には引力 ((6)式, V_A) と反発力 ((8)式, V_R) とが作用し、系の (全) ポテンシャルエネルギーはそれらの総和から求められる。

$$V_A = -(a \times A) / 12H \quad (6)$$

ただし、 a : 粒子の直径, A : Hamaker 定数, H : 粒子表面間距離である。また、 A は、

$$A[pp/m] = (A[pp]^{1/2} - A[mm]^{1/2})^2 \quad (7)$$

で求められる。ただし、 $A[pp/m]$ は溶媒 [m] 中の粒子 [p] の Hamaker 定数である。ここで、アルミナの Hamaker 定数は、 $A[pp] = 15.5 \times 10^{-20}$ J を用いた¹⁵⁾。溶媒の Hamaker 定数は Fowkes の式¹⁹⁾、 $A[mm] = 2.8 \times 10^{-21} \gamma[d]$ を用い、 $\gamma[d]$ (dispersion force component of surface energy)¹⁹⁾ は、ここでは半径 1.5875×10^{-4} m の毛細管を用いて測定した表面張力の値 (63.2×10^{-3} N/m) を用いて 17.69×10^{-20} J と得られた。一方、反発力は粒子径が電気二重層の厚みよりはるかに大きい、 $\kappa a \gg 1$ の場合

$$V_R = (1/2) \times \epsilon \times a \times \phi_0^2 \times \ln\{1 + \exp(-\kappa H)\} \quad (8)$$

で表せる^{13),14)}。ただし、 ϵ : 水の誘電率, ϕ_0 : 表面電位, κ^{-1} : 電気二重層の厚さ、いわゆる Debye-Hückel length である。25°C 水溶液では、 $\kappa^{-1} = 3/(z \times C^{1/2}) \text{ \AA}$ と表せる。ただし、 z : イオン価数, C : イオンの濃度である。

pH の変化に対し、26 vol% アルミナスラリー中の静電反発力による粒子間相互作用力の計算結果を図 4 に表した。ただし、表面電位は実測のゼータ電位で近似した。粒子間ポテンシャルエネルギーの極大値は、pH = 1 では粒子間距離 5 \AA のとき 16 kT、また pH = 2 では 30 \AA のとき 0.6 kT であった。更に、電気二重層の厚さ (κ^{-1}) が粒子

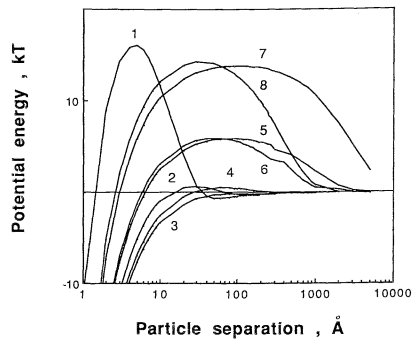


Fig. 4. Total potential energy of interaction between two alumina particles with electrical double layers as a function of particle distance. Attraction (V_A) and repulsion (V_R) energies were calculated by Eqs. (6) and (8) in the text, respectively, under the following conditions; a (particle diameter) = 6.9×10^{-7} m; A [pp] (Hamaker constant of alumina) = 15.5×10^{-20} J; A [mm] (Hamaker constant of medium) = 17.69×10^{-20} J; ϵ/ϵ_0 (dielectric constant of the solution) = 78.5; T (temperature) = 298 K; C (molar concentration of ion) = $[H^+]$ and $[OH^-]$; z (valence of the ion) = 1. The numbers of 1 to 8 indicate pH of alumina slurry; 1: pH 1, 2: pH 2, 3: pH 2.4, 4: pH 3, 5: pH 4, 6: pH 4.8, 7: pH 5.8, 8: pH 10.4.

径 (a) に比べ非常に小さくなり、すなわち、 $\kappa a > 200$ になるので、第2極小値 (secondary minimum) が pH=1 では 50 \AA 、pH=2 では 120 \AA にみられた。

有機剤の解離度 (図1) とゼータ電位 (図2) を参考にすると、pH 1 では解離度がほぼゼロで、しかもゼータ電位が高いので、スラリー中の粒子は粒子表面の電荷により電気二重層の静電反発力が高いことを示唆している。また、粒子間ポテンシャルエネルギーの最大値は pH 2.4 で最も低く ($\sim 0 \text{ kT}$)、 $5.8 < \text{pH} < 10.4$ では最大値は 14 kT であった。pH 2.4 では有機剤を添加したアルミナスラリーの等電点であるので、静電反発力はほとんど働かなくて引力だけが作用したものと思われる。

3.2 スラリーの流動特性

有機剤を含む水系の高濃度アルミナスラリーの流動性を把握するために、26 vol% アルミナスラリーに対し pH を変化させ粘性を測定した結果を図5に示した。pH 1 でスラリーの粘性は低く、せん断速度による変化もなくニュートン流動を示した。しかし、pH 1.8から4.8の領域で流動は粘性がせん断速度とともに減少する、いわゆる“shear

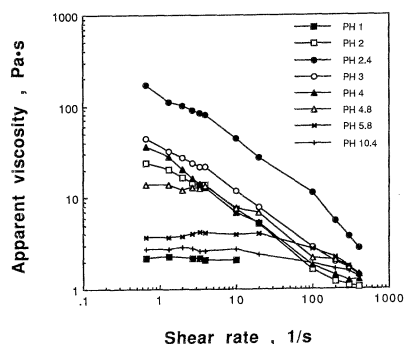


Fig. 5. Apparent viscosities of 26 vol% alumina slurry with mixed organics as a function of shear rate.

thinning” 現象がはっきり認められた。pH 2.4のスラリーで粘性はいずれのせん断速度でも高くなり、最大値を示した。また、pH 10.4では粘性は再び減少し、ほぼニュートン流動を示すようになった。

また、立体障害効果を確認するために0.01 M と0.1 M の NH_4Cl を添加し電気二重層の厚さをイオン強度調節により調べた⁴⁾。スラリーの粘性を $\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta$ (ただし、 $\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ はイオン強度調節したスラリー、 η はイオン強度調節する前のスラリー) の形でまとめてみると図6のようになった。粘性は $2.4 < \text{pH} < 5.8$ では高くなったが、pH 2.4以下と pH 5.8以上ではむしろ低くなった。また、 NH_4Cl の濃度が高いほど粘性の変化が大きかった。 $2.4 < \text{pH} < 5.8$ のスラリーは粒子の電気二重層の厚さが圧縮され添加された有機剤の高分子架橋凝集により粘性が高くなったと思われる。また、ニュートン流動を示した $\text{pH} > 5.8$ のスラリーは電気二重層の厚さが薄くなって粒子の有効体積が小さくなり粘性が低くなったと思われる。pH 1 のスラリーは初めから電気二重層の厚さが薄いのでイオン強度を調節しても静電反発力にはあまり影響が表れなかったと思われる。これらの結果よりイオン強度を調節してないスラリーを考えると、pH 1 では静電反発力、 $2.4 < \text{pH} < 5.8$ では高分子架橋凝集と静電反発力、pH 5.8以上では解離した PAA の立体障害と PAA と PAN による静電反発力の両方が作用していると推察される。

以上述べたことを考慮に入れ粘性の結果を考察してみると、pH 1 のスラリーはゼータ電位が高く、したがって、ポテンシャルエネルギーが高く、粒子間静電反発力が強くなり、安定な分散系を形成するので粘性が低くなり、しかもニュートン流動を示したものと思われる。一方、コロイド粒子のブラウン運動による熱運動エネルギーは室温で約 10 kT である^{13),14)}。したがって、コロイド粒子の安定な分散のためには粒子間ポテンシャルエネルギーが 10 kT 以上にならなければいけないと考えられる。スラリーの $2 < \text{pH} < 4.8$ ではゼータ電位の絶対値が 20 mV 以下で (図2)、粒子間静電反発力によるポテンシャルエネルギーが 10 kT 以下になり (図4)、また、高分子架橋凝集により (図6) 粒子間凝集が起こりやすく粘性が高くなり、しかも、shear thinning の現象が現れたものと考えられる。特

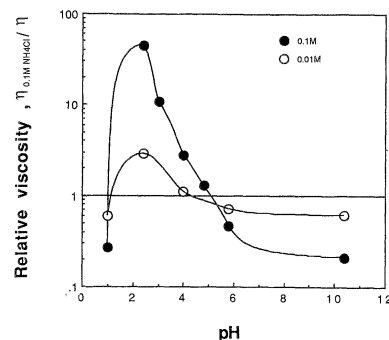


Fig. 6. Relative viscosities of slurry with 0.01 M (○) and 0.1 M NH_4Cl (●) as a function of pH.

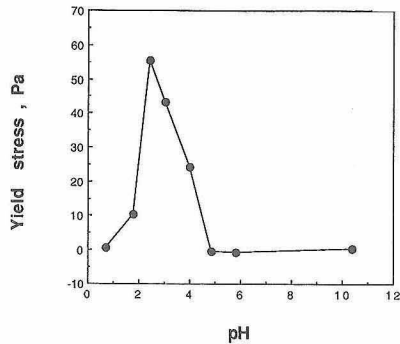


Fig. 7. Yield stress versus pH for 26 vol% alumina slurry with mixed organics.

に、pH 2.4ではゼータ電位が等電点に近いことから粒子間反発力はほとんど作用せず、高分子架橋凝集により粒子間凝集が起こって粘性が最も高くなったものと思われる。また、pH 5.8と10.4のスラリーはゼータ電位が約 -30 mVになり、静電反発力による粒子間ポテンシャルエネルギーも約 14 kTになった。更に、有機剤の解離度が高くPAAの立体障害効果もあるので、これらのスラリーは安定な分散状態で粘性が低く、しかもニュートン流動になったものと思われる。

アルミナスラリーのpHを変化させながら、せん断応力とせん断速度の関係から降伏値を求めた。降伏値(τ_0)はスラリーの塑性流動が起こるのに必要な力である。Hunterらによると、降伏値が高いほど凝集体が存在することを示唆している⁶⁾。pHの関数として求めた降伏値の結果を図7に示した。pH 1では降伏値が ~ 0 であり、pH 2.4で降伏値が極大を示した。pH 4.8 \sim 10.4間では降伏値は再び低下して ~ 0 になった。これはゼータ電位と静電反発力によるポテンシャルエネルギーの結果(図2と図3)を参照すると、pH 2.4の場合はゼータ電位が等電点に近いことより粒子間反発力はほとんど期待できず、更に高分子架橋凝集により粒子間凝集が起こって降伏値が最も大きくなったと思われる。また、pH 10.4ではゼータ電位が約 -30 mV、粒子間静電反発力によるポテンシャルエネルギーが約 14 kTで、更に、立体障害反発力により安定な分散状態となり凝集体が形成されなくなり、しかも、ニュートン流動(図5)を示したので降伏値も小さく ~ 0 になったものと思われる。

3.3 成形体と焼結体の密度及び微細構造

水系アルミナスラリーの分散特性、流動特性がグリーンシートの密度に及ぼす影響を把握するために、pHを変化させ、作製したグリーンシートの密度を測定し結果を図8に表した。pH 1で作製したグリーンシートの相対密度が約 58.0% で最も高かった。また、pH増加とともに相対密度は減少し、pH 2.4で 52.5% となり最も低くなった。すなわちグリーンシートはスラリーの降伏値が最も高いpHで相対密度は最も低くなった。つまり、スラリー中に凝集体が形成されるほど降伏値は高くなり、グリーンシートの相対密度は低くなったと考えられる。また、焼結体(1400

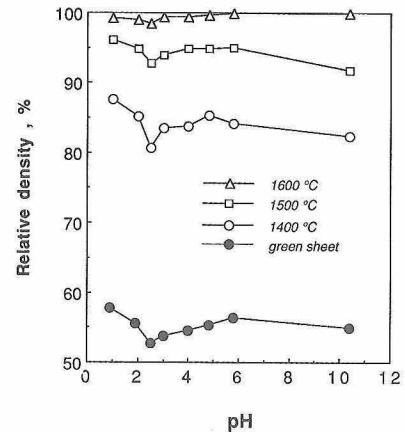


Fig. 8. Relative density versus pH for the green sheet (●) and sintered bodies at 1400°C (○), 1500°C (□) and 1600°C (△).

$\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で焼成)のかさ密度の結果をみると、焼結体のかさ密度はグリーンシートの密度の傾向とほぼ同じであり、また、焼結温度が高くなるほど高くなった。いずれの温度でも、スラリーの降伏値が高く、凝集体が最も形成されやすいpH 2.4でのものの焼結体密度が最も低くなった。pH 2.4とpH 10.4に調整したスラリーを用い作製したグリーンシートの表面と、これらを 1600°C で焼結した焼結体の断面の微構造をSEMにより観察した結果を図9に示した。pH 2.4でのグリーンシートと焼結体の微構造が不

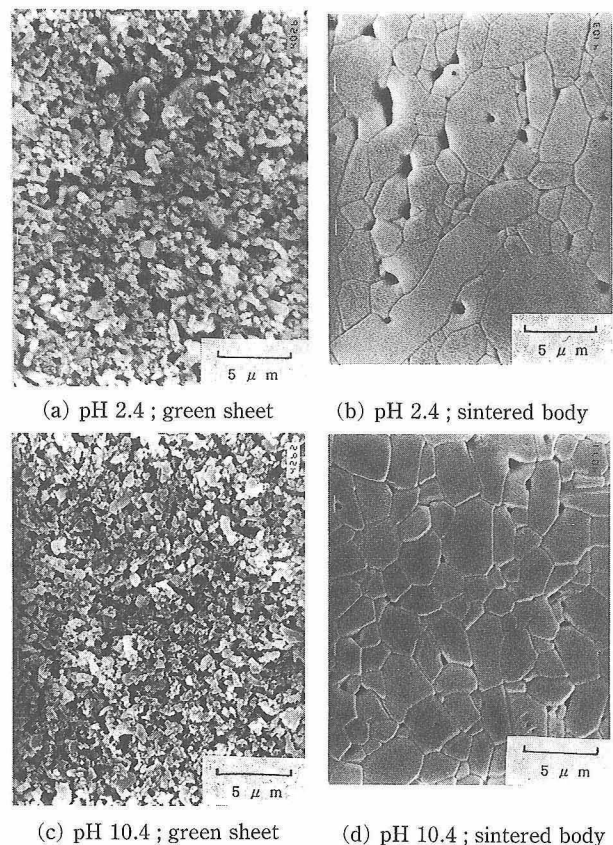


Fig. 9. Microstructures of green sheet ((a), (b): surface) and sintered body ((c), (d): cross section). The green sheet was sintered at 1600°C for 1 h and thermally etched at 1550°C for 15 min.

均一であった。これはスラリーの降伏値が高く、つまり、凝集体がより多くできた場合の方が微構造もより不均一になることを示していると思われる。

4. 総括

8.5 wt%の有機剤を添加して調製した水系アルミナスラリーのpH変化に関する分散特性及び流動特性は、成形体及び焼結体の密度及び微構造に次のような影響を与えた。

pH 1で、ゼータ電位が45 mV、静電反発力によるポテンシャルエネルギーが約16 kTと高いため、安定な分散状態になり、したがって粘性が低く、しかもニュートン流動を示した。凝集体があまり形成されないため降伏値が0.6 Paと低く、グリーンシート及び1600°Cの焼結体の相対密度が最も高く57.8, 99.2%となった。

pH 2.4で、等電点を示し、更に高分子架橋凝集によりスラリー中では粒子間凝集が起こり粘性と降伏値が最大になった。またせん断速度とともに粘性が減少する、いわゆる“shear thinning”の現象がはっきり認められた。グリーンシート及び焼結体(1600°C, 1 h)の相対密度も52.5, 98.5%と最も低くなり、焼結体の微構造も不均一であった。

pH > 5.8では、ゼータ電位が約-30 mVで静電反発力によるポテンシャルエネルギーが約16 kTと高く、更に、立体障害の反発力もある。これらのスラリーは安定な分散状態であり、凝集体があまり形成されなくなる。したがって、粘性が低く、しかもニュートン流動を表した。グリーンシート及び焼結体(1600°C, 1 h)の相対密度は55.0, 99.8%と高く、しかも焼結体の微構造は均一であった。

文献

- 1) R. E. Mistler, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 1022-27 (1990).
- 2) A. Roosen, "Ceramic Powder Science II", Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner, *Am. Ceram. Soc., Ohio* (1988) pp. 675-92.
- 3) N. Ushifusa and M. J. Cima, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2443-47 (1991); K. Nagada, "Ceramic Powder Science IV", Ed. by S. Hirano, G. L. Messing and H. Hausner, *Am. Ceram. Soc., Ohio* (1991) pp. 335-40.
- 4) 日本規格協会, "粉体: その機能と応用", 神保元二編集, 平文社 (1991) pp. 101-90; 北原文雄, 古澤那夫, "最新コロイド化学", 講談社 (1990) pp. 50-150.
- 5) 例えば, 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, *材料*, **40**, 1361-64 (1991); 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, *材料*, **41**, 557-60 (1992); 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 422-25 (1992).
- 6) 例えば, B. A. Firth and R. J. Hunter, *J. Colloid Sci.*, **57**, 248-56 (1976); R. J. Hunter and J. Frayne, *J. Colloid Sci.*, **71**, 30-38 (1979); R. J. Hunter and J. Frayne, *J. Colloid Sci.*, **76**, 107-15 (1980).
- 7) 例えば, "セラミックスのキャラクターゼーション技術", 窯業協会編集委員会講座小委員会編集, 技報堂 (1987) pp. 1-10.
- 8) J. Cesarano, III, I. A. Aksay and A. Bleier, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 250-55 (1988).
- 9) Y. Hirata, J. Kamikakimoto, A. Nishimoto and Y. Isihara, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 7-12 (1992).
- 10) R. Arnold and J. Th. G. Overbeek, *Rec. J. Neth. Chem. Soc.*, **69**, 192-206 (1950).
- 11) 中川鶴太郎, "レオロジー", 2nd ed., 岩波書店 (1989) pp. 106-56.
- 12) 例えば, J. A. Yopps and D. W. Fuerstenau, *J. Colloid Sci.*, **19**, 61-71 (1964); R. H. Yoon, T. Salman and G. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 483-93 (1979).
- 13) J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing", John Wiley & Sons, New York (1988) Chap. 10, pp. 132-51.
- 14) M. J. Rosen, "Surfactants and Interfacial Phenomena", 2nd ed., John Wiley & Sons (1989) Chap. 9, pp. 337-62.
- 15) D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", 3rd ed., Butterworths (1980) Chap. 7-8, pp. 142-200.
- 16) R. J. Hunter, "Foundation of Colloid Science, Vol. I", Clarendon Press, Sydney (1987) Chap. 7, pp. 395-449.
- 17) P. C. Hiemenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc. (1986) Chap. 12, pp. 677-735.
- 18) D. W. Fuerstenau, R. Herrena-Urbina and J. S. Hanson, "Ceramic Powder Science II", Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner, *Am. Ceram. Soc., Ohio* (1988) pp. 333-51.
- 19) R. E. Johnson, Jr. and W. H. Morrison, Jr., "Advanced in Ceramics, Vol. 21", Ed. by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasn, J. W. McCauley and R. A. Haber, *Am. Ceram. Soc., Ohio* (1987) pp. 323-48; F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **84**, 510-12 (1980).