水系高濃度アルミナスラリーの分散特性[†]

高 木 修* 與 語 一 之**
小 澤 正 邦*** 鈴 木 傑***

Dispersion of Concentrated Alumina Aqueous Slurry

by

Osamu TAKAGI*, Kazuyuki YOGO**, Masakuni OZAWA*** and Suguru SUZUKI***

The particle dispersion in concentrated alumina aqueous slurry was investigated from colloidal vibration potential (CVP) and viscosity. In the present work, the CVPs of the slurry (40mass%) were measured by an ultra-sonic vibration method as a function of pH and the concentration of organic dispersants, and viscosities were measured with a rotating cylinder viscometer for the slurries containing 0.04-4mass% dispersant at pH7. The CVP shifted to negative potential side with both increases in pH and the concentration of dispersant in the range of 0.04-2mass%. The minimum viscosity appeared at with 2mass% dispersant. Moreover, it was found by an elemental analysis that the surface of alumina particles were saturated with dispersant molecules at about 2mass%. From the above mentioned, the CVP measurement thought to be effective in evaluating the particle dispersion in the concentrated alumina aqueous slurry.

Key words: Colloidal vibration potential, Viscosity, ζ -potential, Isoelectric points, Aqueous ceramics slurry

1 緒 言

粒子表面の荷電状態を知ることは、スラリー中での粒子の分散、凝集状態を説明する上で非常に有意である。そして、高濃度セラミックススラリーのコロイド振動電位 (CVP: Colloidal Vibration Potential)¹⁾を測定することは、粒子表面の荷電状態を調べるのに有効である。従来、セラミックス粒子表面の荷電状態は、ゼータ電位として測定されてきた。ゼータ電位の測定法は DLVO 理論^{2), 3)}に基づいており、希薄濃度系で測定されている。このゼータ電位は、粒子の表面特性を知る上では極めて重要であり、多くの研究者により検討が行われてきた。^{4)~6)}しかし、鋳込み用のスラリーや機能性塗料を考えた場合のセラミックスペーストなど、実用的な高濃度分散系を検討する際には、各種の添加剤が粒子表面に吸着し、また溶液中にも各種の電解質成分が共存しており、ゼータ電位測定時の分散条件とは明らかに異なっている。CVP または超音波振動電位 (UVP: Ultrasonic Vibration Potential) と呼ばれる電位は、超音波などによりコロイド粒子を振動させた時、デバイ効果^{7), 8)}により 1/2 波長の位相に発生する電位差のことである。CVP とゼータ電位との大きな違いは、50% 以上の高濃度スラリーでも測定可能であるため、先に述べた実用的な分散系の状態で多様な検討が出来ることである。一般的な分散・凝集の評価方法としては、粒子の直接観察法として光学顕微鏡法、STM 法⁹⁾、AFM 法⁹⁾などがあり、物性測定による間接的評価法としては、沈降法、光散乱法やレオロジー法などがある。実用的な分散系スラリーの評価を行う場合、

粘度計やレオメーターで粘性を測定するレオメーター法を用いることが多い。これは測定が容易であることと、塗料などの分野では得られたパラメーターが、実際に必要な特性と良い相関を示すためであると考えられる。¹⁰⁾スラリーの分散性を調整する方法としては、分散剤の添加が有効であることが知られている。分散剤のイオン性や添加率、粒子表面との親和性や、分子量、分子構造に由来する粘性などによって粒子の分散性は、大きく変化することが考えられる。実際に市販されている水系高濃度ペーストなどでは、分散剤以外にも防かび剤や消泡剤、レベリング剤、増粘剤などの実に様々な物質が添加されており、電解質濃度も高い。

そこで本研究では、水系高濃度スラリーの pH を酸性側からアルカリ側へと変化させることで粒子表面の荷電状態を変化させ、その中で分散剤の添加量を変化させて、スラリーの CVP を測定した。また、分散剤の添加量を変化させたときの粘性の変化を検討することで、粘性の変化から考えられるスラリーの分散性の変化と、測定された CVP から考察される分散状態の変化との関係を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 スラリーの調製

本実験系では、粉体にアルミナ (住友化学工業(株)製 AKP-50: α - Al_2O_3 , 純度 99.99% 以上, 平均粒径 0.2 ~ 0.3 μm , BET 比表面積 10.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩 (東亜合成(株)製 A-6114: 分子量約 10000) を用いた。スラリーは、1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カ

[†] 原稿受理 平成 13 年 8 月 28 日 Received Aug. 28, 2001

* 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

** 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター (現在 (株)成田製陶所) 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

*** 正 会 員 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramics Res. Lab., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

リウム（和光純薬(株)製，試薬特級）水溶液に分散剤を添加し，ホモミキサー（TOKUSHU KIKA 製 T. K. AUTO HOMO MIXER）で溶液を十分かく拌（3000rpm，2min.）しながらアルミナ粉末を添加混合して調製した．本実験は，実用高濃度スラリーを考慮するため，電解質濃度を通常ゼータ電位の測定に用いられる電解質濃度よりも高く，臨界凝集濃度（塩化カリウムの場合 $0.02\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）¹¹⁾以上に添加して，故意に凝集系スラリーを作製し，それに分散剤を添加することによって分散性を変化させた．スラリー中のアルミナ固体濃度は，40mass%に固定した．分散剤の添加率は0.4～4.0mass%の範囲とした．

2・2 CVP 測定

スラリーは， $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸（和光純薬(株)製，試薬特級）を添加し，pHが3～4で安定したものを初期状態としてCVP測定用ポットに用意した．次にポンプを用いて，スラリーをポット下部から上部へ還流させ，またポット底部にスターラーバーを入れてスラリーをかく拌し，スラリー中のアルミナ粒子が沈殿しないようにした．スラリーのpHは， $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 水酸化カリウム（和光純薬(株)製，試薬特級）水溶液を還流中に徐々に添加することにより調整した．

$$\zeta = \frac{\text{CVP} \times \lambda_c \times \rho_1 \times \eta}{P_1 \times 2\phi(1-\phi)(\rho_2 - \rho_1) \times \varepsilon_0 \times D} \cdots (1)$$

ζ ：ゼータ電位 (mV)

η ：連続相の粘性 ($\text{Ns} \cdot \text{m}^{-2}$)

P_1 ：水中の音圧 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)

λ_c ：コロイド系の電気伝導度 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$)

ϕ ：体積濃度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ρ_1 ：連続相の密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ρ_2 ：コロイド相の密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

ε_0 ：真空中の誘電率 ($\text{C} \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

D ：連続相の比誘電率

CVPの測定は超音波振動法（500MHz）によりPEN-KEM7000（PEN-KEM社製）を用いて，測定した．ゼータ電位とCVPの関係は式（1）で関係付けられている．^{1), 12), 13)}式（1）からも分かるように，粒子のゼータ電位が一定であるならば，CVPはコロイド系の電気伝導度と粘性に反比例する．

2・3 粘性の測定

CVP測定スラリーの条件に合わせて，分散剤濃度を調整したスラリーを用意し，二重円筒型粘弾性測定装置（レオロジー社製：MR-500）を用いて剪断速度を0～210 s^{-1} の範囲で変化させ，せん断応力と粘性を測定した．

2・4 組成分析

CVP測定スラリーの条件に合わせて $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化カリウム溶液に分散剤およびアルミナ粒子を添加し，十分混合させた後に $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩酸および水酸化カリウム水溶液でpHを4，6，8，10に調整した．更に12時間平衡化させた後に，メンブレンフィルター（ニトロセルロース製，孔径0.10 μm ）で吸引濾過し，110℃，8時間乾燥して粉末を得た．この粉末に対して蛍光X線組成分析装置（理学(株)製 M3270 型 SPECTROMETER）で，無機組成成分を分析し，有機元素分析装置（柳本製作所 CHN CORDER MT-5 型）で有機組成成分（C，H，N）を分析した．

3 実験結果および考察

レオメーターで測定した pH7 のスラリーへの分散剤添加濃度と粘性の関係を Fig. 1 に示した．図から，せん断速度増とともに粘性が低くなる shear-thinning¹⁴⁾現象を示していることが分かった．せん断速度の変化に対するせん断応力の変化を直線近似し，その切片を降伏値として求めたものと分散剤添加濃度との関係を Fig. 2 に示した．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．^{15), 16)} Fig. 1 の結果と降伏値の変化より，分散剤添加濃度が2mass%の時に最も分散性が良くなっていると考えられる．これらのことから，分散剤添加濃度が0.04mass%から2.00mass%へ増加するに従って分散性は向上するので分散剤は正常に機能していたと考えられる．また，分散剤が4.00mass%になるとスラリーの状態は変化し，分散状態は，むしろ低下したと考えられる．この原因としては分散剤が過剰であるための Depletion 凝集^{17), 18)}と考えられる．以上から，分散剤濃度が2.00mass%以下の範囲でCVPと分散剤濃度の関係を検討した．その結果を Fig. 3 に示した．

分散剤濃度が低い0.04mass%の場合，スラリーのpH変化に関係なくCVPは，ほぼ0 μV であった．即ち，スラリー中の粒子表面の荷電状態は0 μV で，スラリーは分散性が悪く，凝集しやすい状態と考えられる．分散剤濃度が0.20mass%になるとスラリーが中性からアルカリ側の範囲でCVPは僅かに負を示した．このことから，このpHの範囲でスラリーは多少分散しやすくなっていると考えられる．更に分散剤添加濃度が0.80mass%以上ではCVPはpH4付近で0 μV となり，スラリーがアルカリ側

Fig. 1. Viscosity as a function of shear rate at pH7.

○ 0.04mass% □ 0.40mass% △ 0.80mass% ◆ 2.00mass% ● 4.00mass%

Fig. 2. Relation between added dispersant and yield stress at pH7.

Fig. 3. CVP of slurry added with dispersant from 0.04 to 2.00mass%.

—□—0.04mass% —△—0.20mass% —◇—0.80mass% —○—2.00mass%

になると、大きく負の方向へ移行した。更に分散剤濃度が2.00mass%になると同様にpH4付近でCVPは0μVになり、スラリーがアルカリ側になると、CVPは更に大きな負の方向にシフトした。分散剤添加濃度が2.00mass%以下の範囲では、分散剤濃度の増加にともなってCVP値はpHが大きくなるに従って負の値が大きくなる傾向を示したことから、スラリー中での粒子間の反発力が大きくなったと考えられ、アルカリ領域で分散性は向上したと思われる。

今回得られたCVPは、分散剤添加濃度の変化に関係なく全てのスラリーで、pH4付近で0になっていると考えた。式(1)より、CVP=0の場合、ゼータ電位は0となる。このゼータ電位が0となる点は等電点 (i. e. p.: isoelectric point) といわれており、粒子に固有の値とされている。⁴⁾アルミナ粒子の等電点はpH9付近¹⁹⁾とされており、本研究の結果とは異なった。これは前述のように今回はアルミナ粒子の表面に分散剤や電解質成分が特異吸着された粒子が分散、流動の基本粒子になっていたため、純粋なアルミナ粒子の等電点と異なる粒子を測定していると考えられる。^{6), 20), 21)}従って、今回測定した高濃度スラリーでの分散粒子の表面状態を調べることで、実用高濃度スラリーの分散性と粒子の状態の関係を把握できるものと考えた。まず、アルミナスラリーに添加した分散剤の効果については以下のように考えられる。

有機元素分析結果より、アルミナ粒子に吸着した分散剤含有率を算出した結果をFig. 4に示した。分散剤の粒子表面への吸着率は、分散剤含有率が0.04～0.8mass%までは、ほぼ添加量が粒子の表面に吸着しているが、添加率が2.0mass%以上になると溶液中に未吸着の分散剤が存在し、増加する傾向にあると思われる。この結果から、粉体に吸着する分散剤の量は0.8～2.0mass%でほぼ飽和しており、それ以上に添加された分散剤の吸着とは異なった機構によるものと考えられる。この吸着型はBDDT¹¹⁾の分類によるとⅡ型の吸着等温線であると考えられる。Ⅱ型の吸着等温線は、非多孔性の固体上で多分子層吸着が起こるときに得られる型¹¹⁾と考えられている。即ち、分散剤添加濃度が2.0mass%付近までは分散剤はアルミナ粒子の第1層目として吸着し、分散剤濃度が2.0mass%以上では飽和した分散剤が第2層目として吸着している。第2層目の吸着が起こる分散剤濃度の場合、未吸着の分散剤が分散媒側に多量に残るので、Fig. 2の

Fig. 4. Relation between pH and adsorbed dispersant.

○0.04 □0.20 △0.40 ●0.80 ■2.00 ▲4.00

分散剤添加濃度を4.0mass%にした場合の粘性の増加が、Depletion凝集が原因であるとした考察と一致した。CVPの変化に関しては、次のように考えられる。アルミナ濃度2mass%の低濃度スラリーでも、分散剤にポリカルボン酸アンモニウム塩1mass%を用いた系と同様に等電点がpH4付近となるゼータ電位を示す結果が報告⁶⁾されている。この結果はアルミナ粒子の表面電位の影響よりも粒子表面に吸着している分散剤などの影響が大きいと考えられる。分散剤として使用しているポリカルボン酸アンモニウム塩の官能基であるカルボキシル基がpH4付近から酸性側では非解離状態にあり、粒子に対してHelix構造^{22), 23)}をとって吸着していると考えられる。またpH6付近よりアルカリ側ではカルボキシル基は解離状態にあり、分散剤は粒子に対して延びたstretched^{22), 23)}状態で吸着していると考えられ、この官能基に対するカウンターイオンとしてのH⁺が表面電位を決定していると考えられる。pH4でのHelix構造での吸着に関しては、分散剤の吸着量が、中性からアルカリ側での吸着量に比較して僅かではあるが多くのことから示唆される。²²⁾更に、Table Iに分散剤を4.0mass%添加した場合のpHの変化に対する分散剤中の窒素・炭素比(N/C)を示した。pH4～8では、N/Cは、ほぼ一定であり、分散剤の化学的組成は変化していないと考えられる。しかし、pH10では、スラリー調製段階でアンモニア臭が発生し、また分析結果でも窒素がほぼ0になっており、分散媒中のアンモニウムイオンが非解離状態となって気体に変化したと考えられる。これらのことから、スラリー中の化学組成は、pH10以上では異なった状態になっていると考えられる。次に、粒子表面に吸着された無機成分については以下のように考えられる。分散剤濃度2.00mass%スラリーの場合のアルミナ粒子に吸着したKとCl量について、pHの変化に対するK/AlとCl/Alのモル比の関係をFig. 5に示した。この結果から、水酸化カリウムを添加してスラ

Table I. N/C ratio of power added with 4.0 mass% dispersant.

pH	N/C	(mol ratio)
4	0.08	
6	0.09	
8	0.08	
10	0.00

Fig. 5. Relation between K/Al ratios and pH.

リーの pH をアルカリ側にシフトさせた場合、pH4 ではカリウムの吸着率は塩素よりも少なかったが、pH6 からアルカリ側ではカリウムの吸着率は塩素吸着率よりも逆転して多くなっていることが分った。先ほどの分散剤の解離度と CVP の関係より pH6 よりもアルカリ側ではカルボキシル基が解離していることから、高濃度の電解質成分の内、カリウムの一部は、分散剤による表面電位を中和させる作用に寄与していると考えられる。このことは Fig. 3 において、分散剤添加濃度が 0.20mass% 以下と低い場合には、pH の変化に関わりなく CVP が 0 μ V 付近であることから示唆された。即ち、分散剤濃度 0.20mass% となる表面電位を中和するに十分な電解質が存在していると考えられる。

最後に高濃度スラリーの CVP と粘性の関係について調べてみる。pH7 の状態で分散剤添加濃度を変化させた場合の、スラリーの CVP の変化と降伏値の変化を Fig. 6 に示した。この結果より分散性の度合いを降伏値で代表するとするならば、高濃度スラリーにおいて CVP はスラリーの分散性と良い相関関係にあると考えられる。CVP 測定は高濃度スラリーの分散性の検討に有効であると考えられる。

4 ま と め

アルミナ粒子を用いた水系高濃度スラリーにおいて、分散剤の添加濃度を変化させ、スラリーの分散性を CVP と粘性により検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 高濃度スラリーの CVP の等電点 (i. e. p.) は pH4 付近であり、分散剤添加濃度が 0.04 ~ 2.00mass% の範

Fig. 6. Relation between added dispersant and CVP and yield stress at pH7.

围では、分散剤濃度が高くなると CVP 値は pH>4 領域で負に大きくシフトした。

(2) 分散剤濃度が 2.00mass% で粘性が最も低くなり、ニュートン粘性流動を示していることから分散性が最も向上していることが分った。

(3) ポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤として用いた場合、表面電位を決定するのはカルボキシル基に対する H⁺であり、中性からアルカリ域ではカルボキシル基が解離状態となる為、粒子は負に帯電すると考えられる。

(4) 高濃度電解質系では、分散剤添加濃度が低い場合、電解質成分の中和作用により CVP が 0 μ V に近くなった。

(5) 高濃度アルミナスラリーにおいて、分散剤添加濃度を変化させてスラリー中のアルミナの分散性を変化させた場合、CVP 値の変化と粘性（降伏値）による分散性の評価は良く一致しており、CVP の測定は、スラリーの分散性を評価する上で、非常に有意であることが分った。

参 考 文 献

- 1) J. A. Enderby, Proc. Phys. Soc., 207A, 321 (1951).
- 2) B. V. Derjaguin and L. Landau, Acta Physicochim., URSS, 14, 633 (1941).
- 3) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, 193 (1948).
- 4) 北原文雄, 渡辺 昌編 “界面電気現象”, p.164 (1983) 共立出版.
- 5) A. Kitahara and A. Watanabe Eds, Electrical Phenomena at Interfaces (Marcel Dekker), 169 (1984).
- 6) 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, J. Ceram. Soc. Jap., 101 [6], 643 (1993).
- 7) 神保元二, 小沢英一, 向阪保雄, 小宮山宏, 定方正毅, 吉沢昭宣, “微粒子ハンドブック”, p.69 (1991) 朝倉書店.
- 8) P. Debye, J. Chem. Phys., 1, 13 (1933).
- 9) G. Binnig and H. Rohrer, Rev. Mod. Phys., 50, 615 (1987).
- 10) T. C. Patton, “塗料の流動と顔料分散” (1971) 共立出版.
- 11) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- 12) B. J. Marlow, D. Fairhurst and H. P. Pendse, Langmuir, 4, 611 (1988).
- 13) Wo. Ostwald, Koll. Z., 36, 99 (1925).
- 14) B. A. Firth and R. J. Hunter, J. Colloid Sci., 57, 248 (1976).
- 15) R. J. Hunter and J. Frayne, J. Colloid Sci., 71, 30 (1979).
- 16) D. H. Napper, “Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion”, p.413 (1983) Academic Press, London.
- 17) S. Asakura and F. Osawa, J. Chem. Phys., 22, 1255 (1954).
- 18) G. A. Parks, Chem. Rev., 65, 77 (1965).
- 19) J. Th. G. Overbeek, Pure Appl. Chem., 52, 1151 (1980).
- 20) O. Stern, Z. Elektrochem., 30, 508 (1924).
- 21) S. Levine, G. Neale and N. Epstein, J. Colloid Interface Sci., 57, 424 (1976).
- 22) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行 “ゼータ電位”, p.126 (1995) サイエンス社.
- 23) K. Furusawa, M. Kanesaki and S. Yamashita, J. Colloid Interface Sci., 99, 341 (1984).