凝集速度法による窒化珪素懸濁液の分散特性の評価

The Evaluation of the Dispersion Behavior of Aqueous Silicon Nitride Suspensions by the Aggregation Rate Method

大佐々 邦 久*, 中 原 豊*, 川 原 真 樹*, 坂 田 智 美*

Kunihisa OSASA*, Yutaka NAKAHARA*, Masaki KAWAHARA*, Tomomi SAKATA*

The dispersion behavior of aqueous silicon nitride suspensions in the presence of polyacrylic ammonium as a dispersant was characterized using a method, which is based on the measurement of the aggregation rate. The stability factor which indicates the resistance of suspension to aggregate increased with increase in the amount of added dispersant, but it reached a limiting value in the high concentration range of the dispersant. The minimum amount of added dispersant to achieve sufficient stability was about 1mg/g-solid at pH 8~9 of a highly concentrated slurry. Both the minimum amounts obtained by the measurement of the volume of sedimentation and the apparent viscosity of a slurry agreed well. This confirmed the feasibility of using the aggregation rate method.

Key Words : Dispersion, Silicon Nitride, Aggregation Rate, Sedimentation Volume, Slurry Viscosity

1. 緒 言

液中における微粒子の分散制御は多くの工業分野、たとえばスラリーの鑄込み成型や、最近では厚膜成型などにおいて重要な課題である。これは、微粒子の分散状態がスラリーの流動特性、すなわち焼結体の構造に影響を及ぼし、製品の出来を直接左右するからである。従来、多くの研究が塗料調製などに関連して本分野で行われてきた。しかしスラリーは、普通、微粒子（異種粒子の組み合わせを含む）、複数の溶媒および各種の薬剤（pH調整剤、分散剤、可塑剤および結合剤など）などからなる複雑な系であるため、決まった調製手順はないと言っても過言ではなく、それぞれの組み合わせに対してノウハウ的に行われているのが現状であろう。また、スラリーの分散性の評価についても、その場に対応した手法を経験的に採用しているのが実情と思われる。

コロイドプロセッシング分野に関する研究は従来から数多い。たとえばアルミナや炭化珪素微粒子からなる水系スラリーを用いた鑄込み成型^{1, 2)} および厚膜成

型³⁾に関する研究では、pH調整や分散剤添加による粒子のゼータ電位変化が分散性に及ぼす影響、あるいは焼結特性に関する検討が行われてきた。また分散性に重要な影響を及ぼす窒化珪素粒子表面の表面状態を等電点測定から調べた例⁴⁾ および IR, ESCA や X線解析などにより評価した報告⁵⁾ などがある。

本報告では、スラリーの分散安定性の評価手段として、迅速な測定が可能で、試料も少なく済むなどの点から、希薄懸濁液系で採用されている凝集速度法に着目した。すなわち粒子のゼータ電位や分散剤吸着量などの基礎的な測定データを基に、凝集速度法と濃厚系における評価手段である沈殿体積法や粘度測定法との比較を行うことにより、凝集速度法が濃厚系の分散度評価法として適用できるかどうかについて検討した。

従来、凝集速度法は血球やリポソームなどの単分散ゾルからなる理想系の評価に採用されてきたが、セラミックス用微粒子などの複雑な系への適用はほとんど見られない。本研究ではセラミックス用原料である窒化珪素粉末を例にとって、分散剤添加下における分散性を様々な手法で検討した結果を報告する。

2. 実験試料および方法

窒化珪素微粒子はイミド分解法により合成されたも

1996年9月30日受付

*山口大学工学部応用化学工学科

(〒755 宇部市常盤台2557) TEL. 0836-35-9420

Dept. of Chem. Eng., Yamaguchi Univ.

(2557 Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

の (α 化率 97%, 比表面積 $10.9 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均粒子径 約 $0.3 \mu\text{m}$, (株)宇部興産提供, 商品名 SN-10E) を, また分散剤にはセラミック用分散剤であるアニオン性のポリカルボン酸アンモニウム塩 ($(\text{H}_2\text{CHCCOONH}_4)_n$, 分子量: 約 2000, (株)中京油脂製) を用いた。

懸濁液系の分散度合いは以下の三通りの方法で評価した。希薄懸濁液系 (固体濃度 $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$) では, 通常用いられる分光光度計より高い感度が得られる積分球式濁度計 ((株)日本精密光学製) を検出器として, 凝集速度法により行った。すなわち, 調整済みの懸濁液を超音波破砕機 (Sonifer model 250, Branson Co.) で分散処理した後, 直ちに石英セルに注入し, 濁度の時間変化をベンレコーダーに記録した。

沈殿体積法では, 固体濃度 20wt% のスラリーについて, 目盛り付き共栓試験管 (10ml) を用いて分散性を評価した。すなわち調整済みのスラリーを試験管内で再び超音波処理し, 次ので数回上下に転倒したのち, 恒温槽 (25°C) 内に静置した。2 週間以上経過して沈殿体積がほぼ一定となったときの値を読み取った。

濃厚系スラリー (66~68wt%) では, 共軸回転円筒粘度計 (Rotovisco RV-12, Haake Co.) を用いて, 見かけ粘度を測定することにより分散性を調べた。スラリー調整は, ポリエチレン容器 (250ml) に窒化珪素製ボール ($\phi 13 \text{ mm}$) 50 個および所定量の粉末と溶液を入れ, 24 時間分散処理することにより行った。

分散剤の吸着量測定は常法で行った。すなわち 100ml 共栓付き三角フラスコに懸濁液 (固体濃度 5wt%) 50ml を入れ, 30°C で 24 時間振蕩した後, 懸濁液の一部を高速遠心分離機 (12000rpm, 10 分) で処理し, 上澄み液中に残った分散剤量を TOC メータ (全有機炭素計) で測定した。また残りの懸濁液を用いて, pH および粒子のゼータ電位を測定した。ゼータ電位は顕微鏡式電気泳動装置 (model Mark II, Rank Brother Co.) で求めた。なお pH 調整には HNO_3 および KOH を用いた。

分散剤の荷電量はコロイド滴定法で測定した。すなわち 1/200N メチルグリコールキトサン溶液を分散剤溶液に添加し, トルイジンプルーを指示薬に 1/400N ポリビニル硫酸カリウム溶液で逆滴定することにより求めた⁶⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 粒子の表面特性と分散剤の吸着特性

Fig. 1 Zeta potential of α - Si_3N_4 as a function of pH

[Surface property of Si_3N_4]

Fig. 2 Reactions on the surface of α - Si_3N_4

高純度の窒化珪素微粒子は大きな表面エネルギーを有するため, その表面組成は酸素あるいは水蒸気の下で次式のように酸化されて, 酸化窒化物を経てシリカへと変化する。

したがって表面の酸素含有量は酸化度合いにより変化し, 表面物性にも大きな影響を及ぼす。ここでは酸化度合いを粒子の等電点変化を測定することにより調べた⁴⁾。Fig. 1 には, 粒子のゼータ電位の pH 変化を示す。受理したままの粒子の等電点は約 5.5 と得られた。図には, 粒子を電気炉で約 815°C で 5 時間熱処理した後のゼータ電位変化を示すが, 等電点は約 3 まで低下しており, 表面のほとんどの部分が SiO_2 に変化したことを示唆している。このような表面反応の様子を Fig. 2 に示す。すなわち表面が完全に酸化された場

合は、表面シラノール基 (Si-OH) により、等電点は約2となるが、酸化されていない場合は、シラザン基 (Si₂-NH) により、等電点は約9となる。したがって両方の官能基が混在する場合、その等電点は2から9の間にあることになり、粒子の等電点から酸化度合いを見積もることができる。この考え方に従えば、本実験で用いた粒子は中程度の酸化度合いを示すと言える。

分散剤の荷電量は吸着挙動に重要な影響を及ぼす。荷電量の pH 依存性を調べるため、Fig. 3 にはコロイド滴定の結果を示した。図から荷電量は、pH 6～7まではわずかな負電荷量を有するのみであるが、pH がそれ以上になると、カルボキシル基の解離が進むため、負電荷量が急増することが分かる。

Fig. 4 には、粒子のゼータ電位および分散剤の吸着量に及ぼす pH と分散剤添加量の影響を示した。ゼータ電位は添加量の増大とともに次第に減少するが、添加量が 20mg/g 以上では、減少傾向は頭打ちとなる。次に同図に併せ示した吸着特性についてみると、実験を行った添加量 28mg/g までは、pH 約 4～6 ではほぼ 100 % 吸着した。これは、この pH 範囲で粒子の電位はおおむね正であり、また分散剤の負電荷量も小さいため、ほぼ 100 % の吸着が可能になったと思われる。吸着量は pH 6 以上では次第に減少し、pH 8 以上となると吸着量は極端に低下するが、Fig. 4 からゼータ電位は分散剤添加により、pH の全範囲にわたってほぼ一様に低下しているのが分かる。この原因は次のように考えられる。ゼータ電位の低下は分散剤の吸着により生じ、その度合いは分散剤の吸着量とその電荷量に依存する。したがって分散剤の負電荷量の小さい低 pH 域では、吸着量が多くなり、また負電荷量の大きい高 pH 域では、吸着量が少なくなることにより、ゼータ電位は pH によらずほぼ一様に低下したと考えられる。以上のことから、分散剤の主な役割は粒子の負電位を増すことにより、粒子間の静電反発作用を増大させることにあると推測できる。また吸着機構は明らかではないが、負に帯電した粒子にアニオン性の分散剤が吸着していることから、特異的な吸着の可能性が高いと思われる。なお分散作用に対するポリマーの立体反発効果の寄与の度合いについては、用いた分散剤が一種のみであることもあり、特に考慮しなかった。

3. 2 懸濁液の分散特性

セラミックスの鋳込み成型や厚膜成型では、濃厚スラリーが用いられるため、分散度合いの評価もスラ

Fig. 3 Charge density of dispersant by colloid titration method

Fig. 4 Effects of pH and dispersant concentration on zeta potential and adsorption amount of dispersant

リーの流動特性の測定により行われるのが通例であろう。この方法は実際に即しているが、測定およびその後のデータ分析に熟練を要し、測定器によっては大量の試料が必要となるなど面倒な点も多い。特に窒化珪素懸濁液では、次式で示される加水分解反応が起きるため、濃厚スラリーの pH は約 8～9 と高い値に限定される。通常のスラリー調製では、pH 調整を行わないため、その範囲以外の pH における分散性を調べることは難しい。

Fig. 5 Effect of pH and dispersant concentration on stability factor

Fig. 6 Change of minimum amount of dispersant with pH

そこで、測定時間が短く試料もごく少量で済み、pH調整が可能な希薄懸濁液系において、凝集速度法により分散度合いを調べた。しかし粒子の種類によっては、pH以外に他の溶出イオンをも考慮して、凝集速度法の適用性を検討する必要がある。

粒子が初期に分散した状態にあれば、粒子はその間に働く反発力に応じた速度で凝集を開始し、懸濁液の濁度は見かけ上変化する。すなわち、粒子間の反発作用が弱いほど凝集速度は大となり、濁度-時間変化曲線の勾配は大となるであろう。もし分散系が単分散粒

子で構成され、温度勾配や沈降作用が無視できるような理想的な分散系、たとえばポソーム懸濁液など⁷⁾であれば、急速凝集速度は、粒子間に反発作用がないとした場合の Smoluchowski による拡散律速の凝集速度式に基づいて計算可能である。しかし粒子が粒度分布を有し形状も不定形であるなど、かならずしも理想系を満足していない場合には、理論計算は難しい。そこで分散剤無添加の条件において、粒子の等電点(約pH5.5)で凝集速度実験を行い、得られた濁度-時間変化曲線の初期勾配の値を急速凝集速度定数 k_0 に対応した値と見なした。そして緩速凝集条件下において同様にして得られた勾配 k との比を、次式のように安定度係数 W と定義し、分散度合いの指標とした。したがって W が大なるほど、分散が進行していることを表す。

$$W = k_0 / k \quad (3)$$

ここで凝集速度自体は、懸濁液の分散方法、粒子濃度および媒体特性などに依存すると思われる。しかし、同じ分散系で上記諸条件を同一とし、 W を k_0 と k との比で定義すれば、これら諸条件に関係なく、 W の値が得られるものと思われる。

Fig. 5 には分散剤濃度をパラメータに W vs. pH 曲線を示す。曲線はそれぞれの分散剤濃度において、ある pH で最小値をとる。分散剤濃度が増すとともに、最小値を示す pH は次第に小さくなるが、このことは Fig. 4 における等電点の測定値ともよく対応している。また W の値は最小値を境にその両側で増大するが、その傾向は pH 範囲により異なる。すなわち最小値を示す pH より小さい範囲では、分散剤濃度によらず、ほぼ同様な増大傾向を示す。一方、最小値を示す pH より大なる領域では、分散剤濃度が大になるほど、 W は顕著に増加した。そこで、この pH 範囲での分散剤の効果調べるため、Fig. 5 から読み取り、Fig. 6 に W に及ぼす分散剤濃度の影響を示した。 W の値は濃度の増加とともに初め急増するが、その後は漸増あるいは一定となる傾向をとる。pH 毎の大体的変曲点の移動を点線で示したが、pH が大になるとともに低濃度側に移行する。特に濃厚スラリーの表す pH8~9 においては、分散剤最小添加量は 1~2mg/g とすればよいことが分かる。また pH 毎の最小添加量におけるゼータ電位を Fig. 4 から読み取ると、おおむね -40mV と得られる。したがって本粒子の静電反発力による安定化には、この程度のゼータ電位が必要であることを示唆している。

Fig. 7 Sedimentation volume of slurry with various amounts of dispersant

Fig. 9 Relation between apparent viscosity of slurry and concentration of dispersant

Fig. 8 Relation between apparent viscosity of slurry and shear stress

次に沈殿体積の測定結果を Fig. 7 に示す。この方法は測定に長時間を要するが、評価は簡単明瞭である。すなわち凝集性が増すほど、沈殿体積は嵩高くなることを利用する。沈殿法では、スラリーの固体濃度が 20wt % と大きいので、前述の加水分解反応により、スラリーの pH は約 8.5 とかなり高くなった。スラリー体積は当初 10cm^3 である。沈殿体積は少量の分散剤添加で急減し、添加濃度 $1\sim 2\text{mg/g}$ で一定値に達した。この最小添加量は凝集速度法で得られた値とほぼ一致した。Koishi ら⁸⁾ は、沈殿体積に及ぼす分散剤濃度の影響を 4 タイプに分類した。すなわち A 型は分散剤の微量の添加で沈殿体積が急減したあと一定になる、B 型は分散剤濃度がかなり高いところで沈殿体積が一定となる、C 型は分散剤濃度の増加とともに徐々に沈殿体積が減少し、なかなか一定にならない、D 型は沈殿体積が分散剤濃度とともに単調に減少せず、複雑な挙動を示すものである。以上のモデルと比較する

と、本実験の結果はおおむね A タイプに属すると思われる。また分散剤濃度 0 における沈殿体積と分散剤を添加した場合の値との比も分散効果の指標として採用され、比の値が 3 以上であれば優れた分散剤と言える⁸⁾。本実験では、この比は約 4 となり、Wei ら⁹⁾ がアルミナについて得た値と同程度となった。以上のように、本実験の分散系では、沈殿タイプは A 型であり、前述の比の値も大きいことから、用いた薬剤は窒化珪素粒子に適した分散剤と言える。

3.3 スラリーの流動特性

スラリーの流動特性の測定は分散性の有効な評価手段であると同時に、実用的には型への流れ込み易さを見る上でも重要である。そこで他の評価法と比較する目的で、Fig. 8 にはスラリー濃度 67wt % (39vol %) において、分散剤濃度をパラメータとして、 η vs. τ の関係を示した。ここで η はスラリーの見かけ粘度、 τ は剪断応力である。スラリーは高剪断応力および低剪断応力の両範囲でニュートン流体、中間の剪断応力域で指数法則流体あるいはビンガム流体に近い振舞いを示す。このような挙動は高濃度スラリーでは普通に観察されており、粘度-剪断応力曲線は、次の修正 Dougherty-Krieger 式でよく近似できる¹⁰⁾。

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (b\tau)^n} \quad (4)$$

η は、剪断応力 τ が 0 および無限大における極限粘度、それぞれ η_0 および η_{∞} の関数で表される。指数 n は $1 \leq n \leq 2$ の範囲の値で、 b は分散剤や固体の濃度で変化する、ともに実験定数である。図から、流動特性は分散剤濃度で大きく影響されるが、中でも粘度が最

も小さく、また剪断応力による粘度変化も少ない、すなわちニュートン流体に近い挙動を示すのは、分散剤濃度 1.0mg/g 近傍で調整したスラリーであることが分かる。そこで $\tau = 19.2\text{Pa}$ 一定として見かけ粘度と分散剤添加濃度との関係を Fig. 9 に示した。粘度は $C \approx 1 \sim 2\text{mg/g}$ を境に、その両側で増加した。粘度を最小とする分散剤の値は、凝集速度法および沈殿体積法で得られた値とほぼ一致した。なお C の値が 1mg/g 以下において、粘度が増大するのは、分散剤の濃度の減少により、ゼータ電位の絶対値が低下するため、スラリーの不安定化が起きることによると思われる。また C の値が約 1mg/g 以上において、粘度が増大する理由は明らかでないが、高分子の架橋作用などの凝集作用によるものでないことは、Fig. 7 に示すように分散剤濃度が大なる範囲でも、沈殿体積はほぼ一定値で推移することからも推測できる。したがって原因としては、たとえば液中に残留する分散剤に基づく増粘作用（例えば分散剤のミセル化や媒液の高粘度化など）などが考えられるが、詳細は不明である。

Fig. 8 には、分散剤濃度を 1mg/g 一定として、流動特性に及ぼす固体濃度の影響も併せ示した。固体濃度 $66\text{wt}\%$ のスラリーでは、 $67\text{wt}\%$ のスラリーに比べて、粘度はより低く、剪断応力による粘度の変化も小さい。一方、濃度が $66\text{wt}\%$ から $68\text{wt}\%$ に増加するだけで、粘度は剪断応力の全範囲にわたって急増し、特に高剪断応力域で不連続な増粘現象が見られる。したがって固体濃度 $68\text{wt}\%$ ($40\text{vol}\%$) 近傍が、本スラリーの調製における固体濃度の上限値の目安と

なろう。

4. 結 言

窒化珪素希薄懸濁液の分散性に及ぼす pH および分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）などの影響を主に凝集速度法により調べた。その結果を高濃度スラリーの沈殿体積法および流動特性の測定結果に基づき検証することにより、以下の知見が得られた。

希薄懸濁液（固体濃度 100mg/dm^3 ）を用いて、凝集速度法により分散特性を評価した。凝集に対する抵抗度合いを表す安定度係数は、pH および分散剤濃度の増大とともに増加するが、高分散剤濃度では一定となる傾向を示し、各 pH 毎に最小添加量が存在した。特に窒化珪素微粒子の高濃度スラリーでは、Eq. (2) の加水分解反応のため、スラリーの pH は約 $8 \sim 9$ であるが、この pH 範囲における最小分散剤添加量は約 $1 \sim 2\text{mg/g}$ と得られた。

高濃度スラリーを用いて、沈殿体積（固体濃度 $20\text{wt}\%$ ）および見かけスラリー粘度（同 $67\text{wt}\%$ ）の測定に基づき分散性を調べたところ、pH $8 \sim 9$ において沈殿体積および粘度を最小とするに要した分散剤の最小添加量は、凝集速度法で得られた値とほぼ同程度となった。このことより、本実験で用いた窒化珪素粒子に関しては、凝集速度法に基づき高濃度スラリーの凝集度合いの一面を評価可能なことが示唆された。

【謝辞】本実験を行うに際して、試料をご提供を頂いた宇部興産株式会社に深謝の意を表します。

Nomenclature

b : experimental constant in Eq.(4)	(—)	n : experimental constant in Eq.(4)	(—)
C : concentration of dispersant	(mg/g)	V : sedimentation volume	(cm^3)
k : rate constant of slow aggregation	(1/s)	W : stability factor	(—)
k_0 : rate constant of rapid aggregation	(1/s)	ζ : Zeta potential	(mV)
q : charge density of dispersant	(meq/l)	η : apparent viscosity of slurry	($\text{mPa} \cdot \text{s}$)
m : adsorption amount of dispersant	(mg/g)	τ : shear stress	(Pa)

References

- 1) Arakawa, M., H. Kobayashi, K. Hirada and K. Inoue: "The Relationship between the Flocculation State of Particles and Packing Structure on the Surface of Gypsum Model", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 585 (1988)
- 2) Oshima, K., K. Oda, S. Sano and Y. Shibasaki: "Slip Casting of Silicon Nitride and Mechanical Properties of Sintered Body (Part 3)", *J. of Ceram. Soc. of Japan*, **101**, 416 (1993)
- 3) Ryu, B., M. Takahashi and S. Suzuki: "Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting", *J. of Ceram. Soc. of Japan*, **101**, 643 (1993)
- 4) Greil, P., R. Nitzsche, H. Friedrich and W. Hermel: "Evaluation of Oxygen Content on Silicon Nitride Powder Surface from the Measurement of the Isoelectric point", *J. of the European Ceram. Soc.* **7**, 353 (1991)

- 5) Bergstrom, L. and R. J. Pugh : "Interfacial Characterization of silicon nitride powders", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 103 (1989)
- 6) Senjyu, R. : Koroido Tekitei-hou, p. 3, Nankoudou, Tokyo (1967)
- 7) Gamon., B. L., J. W. Virden and J. C. Berg : "The Aggregation of an Electrostatically Stabilized Dipalmitoyl Phosphatidylcholine Vesicle System", *J. Colloid Interface Sci.*, **132**, 125 (1989)
- 8) Koishi, M and M. Tsunoda : Funtai no Hyoumenkagaku, p. 196, Nittkan Kougyousha, Tokyo (1977)
- 9) Wei, W. J., S. Lu and C. Hsieh : "Colloidal Processing and Fracture Strength of Alumina Prepared from Partially Agglomerated Theta-Phase powder", *J. of Ceram. Soc. of Japan*, **104**, 277 (1996)
- 10) Frith, W. J. and J. Mewis : "Rheology of Concentrated Suspensions – Experimental Investigations", *Powder Technology*, **51**, 27 (1987)