

ガラスセラミックス用スラリーの分散安定性評価

製品化支援技術グループ 窯業チーム 高石 大吾, 稲田 博文, 佐藤 昌利

要 旨

薄型表示パネル (FPD) 用ガラス基板のリサイクル技術の確立を目的として, 同ガラスを用いたセラミック材料の開発を行ってきた。FPD用ガラス基板を粉砕して得た粒径の異なる二種類の粉末を原料として用いたスラリーの分散安定性について, 粉末の粒子サイズ, スラリー濃度の違いによる影響を, 遠心沈降分析法と見掛け粘度の測定から評価した。遠心沈降法により, スラリーの沈降に対する安定性が最も良好となる分散剤添加量を明らかにした。

1. 緒言

近年, 薄型表示パネル (フラットパネルディスプレイ; FPD) を用いた製品が急速に普及し, これに伴い廃FPDも急激に増大することが予想される。そのため FPD用ガラスのリサイクル技術開発は喫緊の課題である。FPD用ガラスについては, ガラス基板以外の多用途利用による再資源化が重要であるとの指摘がある¹⁾。しかし, その組成や物性が一般的なガラスとは大きく異なることから, 再資源化技術は未だ確立されていない。我々は, 当該ガラスは高品位かつ特徴的な組成の原料であると捉え, 未利用資源として有効利用するため, セラミック材料へのマテリアルリサイクル技術の開発を目指し研究を行ってきた^{2,3)}。これまでに, 廃FPDガラスを50%以上使用して, 900℃以下の低温焼成可能な, 低誘電率・低損失係数・高電気絶縁性・耐熱衝撃性等の優れた特性を有すガラスセラミック材料の開発に成功している⁴⁾。研究開発の次の段階の目標は, 中小企業の現有設備を用いて種々のセラミック製品の製造が可能なプロセスの確立である。セラミックスの製造は, 原料粉末を成形・焼成する粉体プロセスであり, 同工程のほとんどにスラリー操作が含まれている。スラリーの分散安定性は, セラミックスの製造プロセスにおける成形条件や最終製品の特性に大きく影響を及ぼすことから, その物性を把握し制御することが必要であり, スラリー中の原料粉末を均一かつ安定に分散させておくことが極めて重要である。

スラリーの分散安定性を議論する際に, 液中粒子の「凝集に対する安定性」と「沈降に対する安定性」に分けて考えることの重要性が指摘されている⁵⁾。前者はDLVO理論を用いて解釈され, 主にゼータ電位測定により評価されてきた。しかしながら, 実際のセラミッ

クス製造に使用されるスラリーは, 含有する粒子の種類や大きさ, 濃度, 溶媒の種類, さらにそれらの組み合わせが様々である。したがって, 実用スラリーに対しては, DLVO理論の適用が困難な場合や, ゼータ電位測定の結果とスラリーの安定性が一致しない場合が少なくない。一方, 後者はストークスの式(1)に従い, 粒子の沈降挙動からスラリーの安定性を評価する。

$$u = \frac{(\rho_s - \rho)gx^2}{18\mu} \quad (1)$$

u ; 粒子の沈降速度, ρ_s ; 粒子密度,
 ρ ; 流体密度, x ; 粒子直径,
 g ; 重力加速度, μ ; 流体粘度

この式からも明らかなように, 粒子の沈降速度は, その粒子の大きさ, 密度や沈降させる媒質(液体)の粘性などに依存する。特に, 沈降速度は粒子直径の二乗に比例することから, 粒子が凝集して大きな二次粒子を形成すると沈降速度は大きくなり, 不安定なスラリーと評価される。

本研究では, FPD用ガラスの粉末を用いたスラリーの分散安定性について, 粉末の粒子サイズ, スラリー濃度の違いによる影響を, 遠心沈降分析法と見掛け粘度の測定から評価した。また得られた結果から, スラリーの分散安定性評価の手法について比較検討を行った。

2. 実験方法

原料として, 市販のFPD用ガラスの乾式粉砕品と, これをさらにボールミルで微粉砕して得たものと, 粒径の異なる2種類のガラス粉末を用いた。各粉末の粒度

分布はレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置LA-910（堀場製作所）にて測定した。

分散安定性評価用のスラリーは、FPDガラス粉末の含有量として4vol%（希薄系）及び20vol%（濃厚系）となるよう各ガラス粉末を秤量し、所定量の脱イオン水及び高分子カルボン酸系分散剤とともに、ボールミルにて24時間分散・混合することで調製した。

作製したスラリーについて、分散安定性評価装置LUMiSizer（日本ルフト（株））を用いた遠心沈降分析法⁶⁾により、25℃にて分散安定性（粒子沈降特性）を評価した。図1に装置外観と測定セルを示す。遠心沈降分析法は、遠心機によりスラリー中の粒子を強制的に沈降させ、その沈降過程を透過光量の変化としてリアルタイムで観測する。単位時間当たりの変化量から沈降速度を求め、沈降安定性を評価するものである。従来、沈降管を用いた自然沈降法では結果を得るまでに数日から数週間を要したが、遠心沈降法によれば最短1時間程度でより精度が高く情報量の多いデータが

得られる。また、見掛け粘度は音叉型振動式粘度計SV-10（（株）エーアンドディー）にて測定を行った。

3. 結果及び考察

市販のFPD用ガラスの乾式粉碎品のメディアン径 D_{50} は $8\mu\text{m}$ 、ボールミル微粉碎粉は $D_{50}=2\mu\text{m}$ であった。

図2に遠心沈降分析法によるメディアン径 $D_{50}=2\mu\text{m}$ のガラス粉末を用いたスラリーの透過光量プロファイルを示す。赤色の線が遠心開始直後（測定スタート）、緑色の線が遠心終了（測定終了）に対応している。分散剤無添加のスラリー（a）では、遠心沈降開始直後に対応する赤色の線が右側の測定セル底部に対応する位置まで進行しており、粒子はすぐに沈降して上澄みが形成されるため透過率が上昇したことを示している。また、遠心終期の緑色の線は重なっており、沈降挙動に変化がないことが分かる。分散剤の添加量が（b）0.50mass%、（c）1.0mass%と増加するに従い、遠心の時間が進んでも透過率が上昇しない部分、つまり沈降していない粒子により光が散乱・吸収されている部分

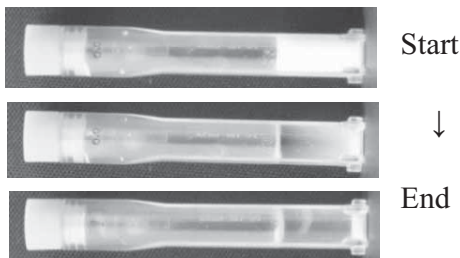
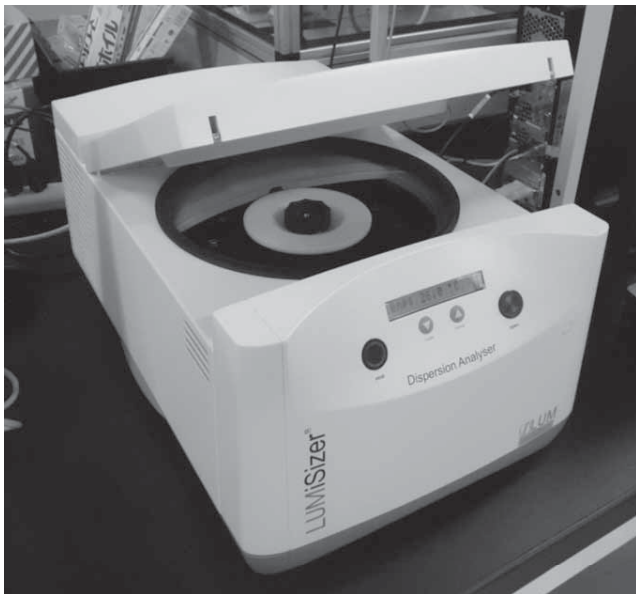
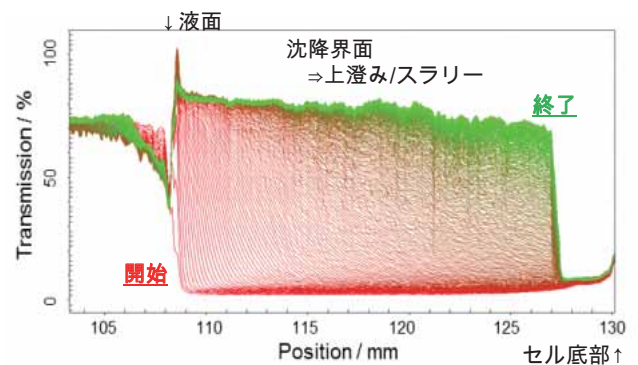


図1 分散安定性評価装置LUMiSizer[®]611の外観と測定セル



(a) Added dispersant = 0.0mass%

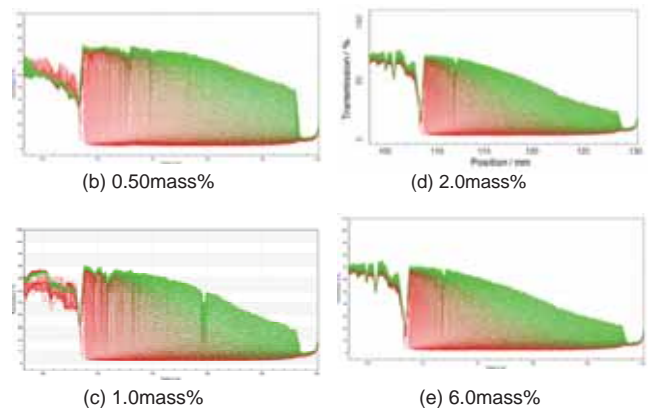


図2 遠心沈降分析によるFPDガラス粉末（ $D_{50}=2\mu\text{m}$ ）を用いたスラリーの透過光量プロファイル

が見られるようになる。分散剤2.0mass%添加スラリー(d)では、沈降は徐々に進行していることが分かる。つまり、粒子は安定に分散され、凝集粒子が形成されていないので沈降速度も小さいと考えられる。スラリーの分散安定性の解析結果を図3に示す。分散剤の添加量が増加するに伴い、透過光量の積分値の変化量を表すVelocityは減少していき、 $D_{50}=2\mu\text{m}$ では分散剤添加量が2.0mass%、また $8\mu\text{m}$ では0.1mass%で最小となった。粒径が小さくなるほど粒子の比表面積は大きくなるため、粒子を覆うための分散剤の添加量は増加する。各スラリーにおいて、上記の分散剤添加量付近で粒子の分散安定性が良好であることが示唆された。

ガラス粉末の濃度が4vol%と20vol%であるスラリーについて、 $D_{50}=8\mu\text{m}$ の場合の遠心沈降法の結果を図4、見掛け粘度の測定結果を図5に示す。遠心沈降法による評価では、希薄系でも濃厚系でも、分散安定性の最も良くなる分散剤の添加量は明瞭に示された。濃厚系の方が分散剤の最適添加量が若干増加したが、これは、固体粒子濃度が高くなったことにより、スラリー中の粒子間の衝突頻度が高くなり凝集しやすくなることの影響と推察される。一方、見掛け粘度の測定では、濃厚系では遠心沈降法の結果と非常に良い一致を示したが、希薄系では粘度の変化量が小さく、明確な分散剤添加の効果の評価することが困難であった。また、スラリー中の粉末濃度が高くなるとスラリーの見掛け粘度や密度が大きくなり、粒子の沈降に対する抵抗等も考慮する必要がある。遠心沈降法では、これらの相互作用によりVelocityは小さくなるため、濃厚系のスラ

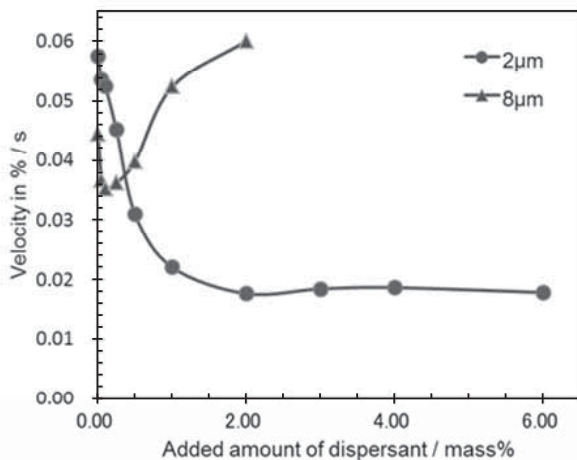


図3 粒径の異なる粒子を用いたスラリーの分散剤添加量に対する沈降安定性

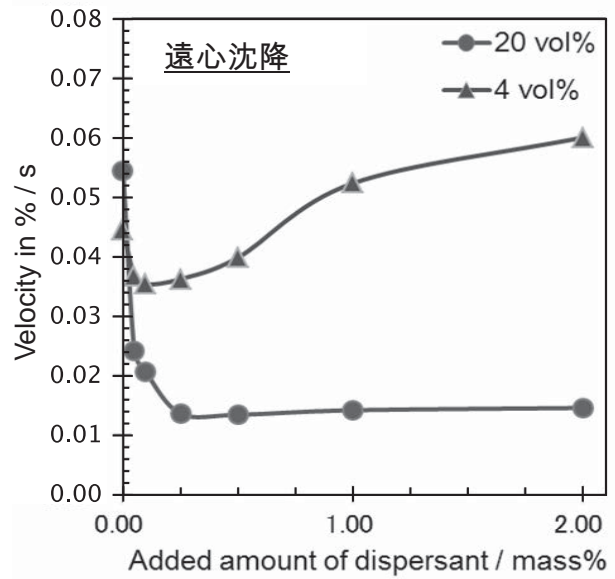


図4 粒子濃度の異なるスラリーの分散剤添加量に対する沈降安定性

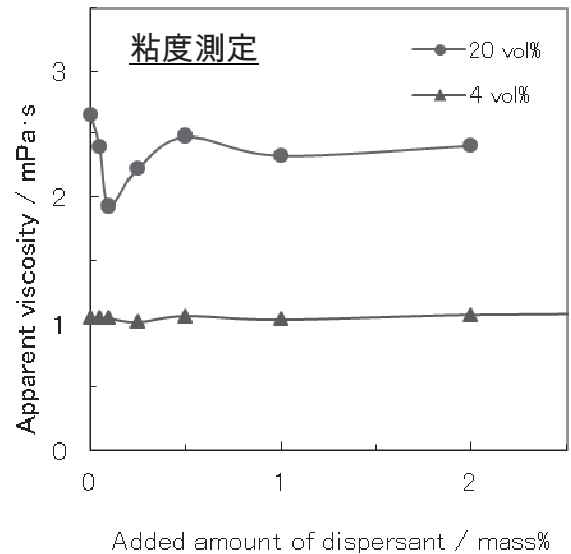


図5 粒子濃度の異なるスラリーの分散剤添加量に対する見掛け粘度

リーの方が粒子の沈降に対する安定性が良好に見える結果が得られたものと考えられる。

セラミックスの製造において、スラリーの分散・凝集の制御は非常に重要な問題である。分散安定性・沈降特性の評価は、新規の粉末材料を用いた製品開発や製造工程での品質管理には欠かせない手法である。沈降挙動を直接観察する遠心沈降分析法は、構成成分や

濃度に依らず、スラリーそのものの評価ができることから、極めて有効な評価手法といえる。

4. 結言

FPDガラス粉末を用い、粒径および固体粒子濃度を変えたスラリーの分散安定性について、遠心沈降法と粘度測定による評価を行った。得られた知見は以下の通りである。

- 1) 粒子サイズが小さくなると分散安定性の最も良好となる分散剤添加量は増加し、遠心沈降法による最適添加量の評価結果は、 $D_{50}=2\mu\text{m}$ では2.0mass%、 $8\mu\text{m}$ では0.1mass%であった。
- 2) 遠心沈降法から得られた分散安定性の最も良くなる分散剤添加量と、粘度測定から得られたスラリーの見掛け粘度を最も低下させる分散剤添加量は、濃厚系においては良い一致を示した。
- 3) 遠心沈降法は、スラリーの固体粒子濃度に依らず、分散安定性評価が可能であった。適用範囲が広く短時間で複数の試料を同時測定可能であり、研究開発から工業的実用スラリーの評価まで、有効な評価手法であると言える。

参考文献

- 1) 小山秀美ら：セラミックス，47 (2)，81 (2012) .
- 2) 高石大吾，稲田博文，佐藤昌利：京都市産業技術研究所研究報告，No.2，p.66 (2012) .
- 3) 高石大吾ら：日本セラミックス協会2012年年会予稿集，p.176 (2012) .
- 4) シャープ (株)，京都市，高石大吾，佐藤昌利，稲田博文：特許第5196444号.
- 5) 武田真一：粉体工学会誌，49 (6)，489-494 (2012) .
- 6) 武田真一：異種材料界面の測定と評価技術 (テクノシステム，2012) pp.272-274.