

セラミックスプロセスにおける 造粒と成形*

椿 淳一郎

1. はじめに

セラミックスは脆性材料であるため、欠陥を除去することは信頼性の向上にとって不可欠である。一方セラミックスの製造プロセスは全て粉体プロセスであるため、溶融状態での分子拡散による組成の均一化や空隙の除去が期待できない。さらに焼結は粒子接触点での物質移動により起こるので、成形体に充填率分布があると、焼結により接触点数の多いところでは緻密化が進み、少ないところはさらに疎になる。したがって、組成および構造がともに均質な成形体を得ることが、セラミックス製造におけるキーテクノロジーの一つである。著者らはここ数年、微粒子工学の立場からセラミックス成形工程を研究し、スラリーから成形体までの過程をそれなりに説明できるようになった。本稿では、最も一般的なプレス成形を取り上げ、よい顆粒とはどんな顆粒で、よい顆粒を作るためにはスラリーをどう調製すればよいのか、また顆粒とスラリーの新たな評価手法を紹介する。

2. よい顆粒とは？

2.1 変形する顆粒

よい顆粒とは、サラサラと金型の隅から隅まで流れ込み、圧を加えると顆粒の痕跡を残さず潰れてくれる顆粒である。つまり流動性と潰れ易さが重要である。流動性的評価はそれほど困難ではないが、問題は潰れ易さであ

る。従来の顆粒評価は「潰れ易さ＝圧縮強度」と言う観点から行われてきたが、あまりうまくいかなかった。もし顆粒が完全な粘性体（降伏値がゼロ）であれば、時間はかかるても自重のみで均質な成形体まで変形するはずである。そこで著者らは、強度ではなく変形挙動に着目した。変形挙動の定量的評価は、図1に示す圧密緩和試験によって行った。いまある物体にピストンの変位速度一定で圧縮圧をかけ、あるところでピストンを止めた場合を考える。ある物体が完全弾性体であれば、ピストン停止後も圧力は緩和されることなく保持される。それに対して、スライダーのような完全塑性体であれば、圧はピストン停止と同時にゼロになる。また完全粘性体であれば、圧力はゼロまで次第に緩和される。したがって顆粒充填層の圧密緩和試験を行えば、顆粒の変形挙動をそれなりに推定できるはずである。すなわち図1に示すように、圧密中に顆粒の破壊が起これば、それは塑性緩和として表れ、固い顆粒が残れば残留応力として表れるし、ゆっくり変形するのであれば粘性緩和として表れるはずである。そこでバインダー無添加と添加した2種のアルミナ顆粒を調製し、1分加圧15分緩和の操作を圧力が90 MPaになるまで繰り返した。その結果¹⁾が図2で、縦軸は緩和圧力を各回の圧縮圧で除した値であるが、バインダーの有無の違いが明らかに出ている。図3(a)と図4(a)はともに圧密緩和を4回繰り返したあととの充填層内部透過写真であるが、バインダー無添加顆粒では破壊の跡が認められるが、バインダー添加顆粒では変形しているだけである。図3(b)と図4(b)が、最終的に90 MPaで圧縮された成形体の内部透過写真であるが、バインダー添加顆粒から均質な成形体が得られていることがわかる。バインダー無添加および添加顆粒から得られた成形体を同一条件で焼結し4点曲げ試験を行った結果、やはりバインダー添加顆粒から得られた焼結体が高い強度を示し²⁾、圧密緩和試験による顆粒評価が有効であることを裏付けた。

2.2 中実球形

また一連の実験から、顆粒の相対密度（顆粒内一次粒子充填率）が焼結体強度に強く影響を及ぼしていることも分かった²⁾。バインダー添加の応力を緩和する顆粒でも、顆粒の相対密度が成形体相対密度と同程度であれば、当然未潰れ顆粒が残り、強度低下につながると予想される。では顆粒の相対密度をどう測るか。相対密度の高い顆粒は球状の陥没顆粒であることが多いため、顆粒充填層の充填率には顆粒相対密度の違いがほとんど表れない。顆粒相対密度は水銀ポロシメータによって測定されるが、現場的にはかなり手間のかかることである。

著者らは、顆粒形態を支配するスラリー条件を明らかにするために、pH調整によってアルミナスラリーの条件



Agglomeration and Forming in Ceramic Fabrication Process
Jun-Ichiro Tsubaki (正会員)

山形大学卒業後、修士、博士、助手時代を名古屋大学で過ごし、粒子形状、粉体物性の研究に従事。米国シラキュース大で集塵を研究し、帰国後助教授に昇進。その後JFCCに移りセラミックス標準化事業を立ち上げる。1994年名古屋大学に戻り、微粒子集合体の濃縮過程にはまる。現在名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻／分子化学工学専攻教授

連絡先；〒464-8603 名古屋大学大学院工学研究科 物質制御工学専攻

E-mail tsubaki@nuce.nagoya-u.ac.jp

* 2001年8月8日受理

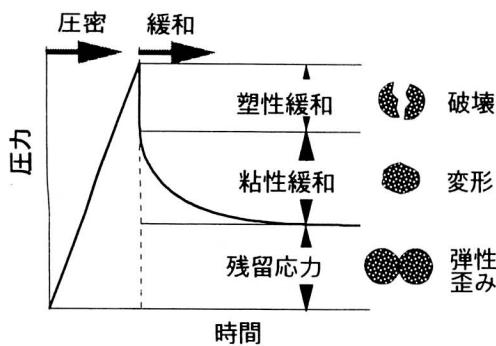


図 1 圧密緩和試験原理図

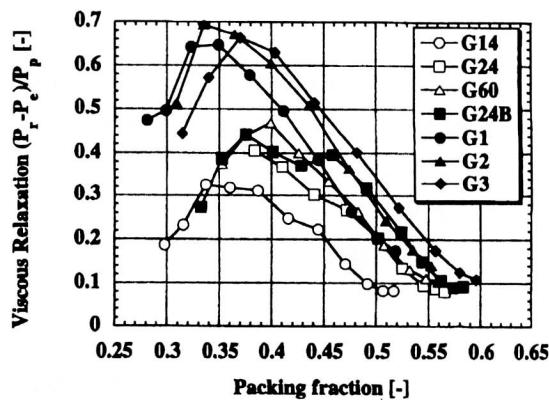


図 2 応力緩和試験結果 (バインダー無添加; G14, G24, G60, G24B バインダー添加; G1, G2, G3)

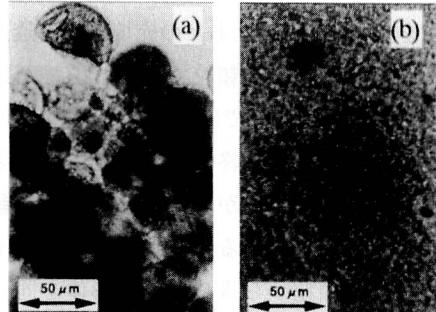


図 3 バインダー無添加顆粒 (a) 圧密緩和回数4回, (b) 成形体 (90 MPa)

を変え噴霧乾燥造粒の実験を行った³⁾。従来顆粒形態は一次粒子の凝集分散状態(見かけ粘度)によって支配されると言われてきたが、図5はその定説を否定している。また図6に示す顆粒内の空隙率とpHの関係を見ると、内部に窪みや空孔を持たない中実な顆粒は、高い空隙率となっていることが分かる。そこで著者らは、顆粒形態形成機構を図7のように考えた。噴霧されたスラリー滴表面では、熱風のため水分が蒸発する。粒子が充填されやすいスラリーでは、蒸発時に滴表面部の粒子濃度が増大し固い殻を形成する。水は殻を通して蒸発するため内部は減圧状態になり、あるところで陥没する。それに対して、粒子が充填されにくい場合は、滴表面部の粒子濃度は増大せず乾燥界面は顆粒内部に移動し、中実な顆粒となる。図6

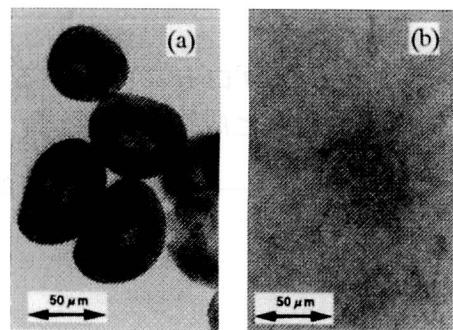


図 4 バインダー添加顆粒 (a) 圧密緩和回数4回, (b) 成形体 (90 MPa)

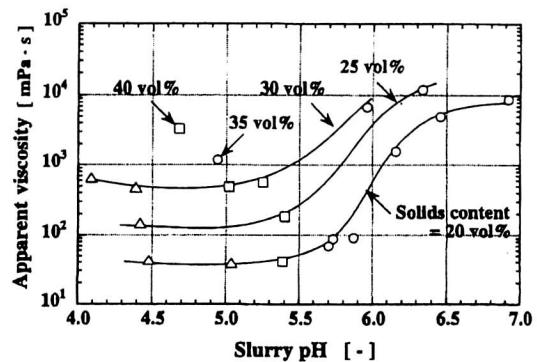


図 5 見かけ粘度と顆粒形態 (○; 中実球形, △; 陥没凹状, □; 中間形態)

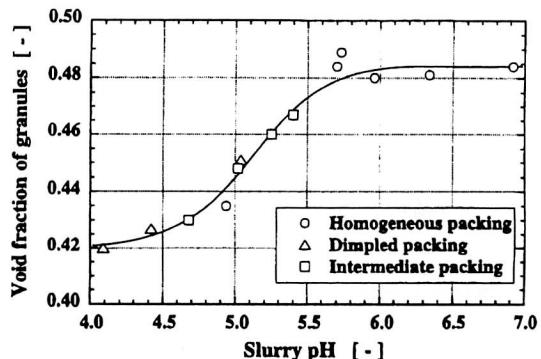


図 6 顆粒内空隙率と顆粒形態

に示す実験事実と図7の顆粒形成機構から、顆粒の相対密度は、常に陥没顆粒では高く、中実顆粒では低いといえる。したがって顆粒の相対密度を知るのに水銀ポロジメータは必要なく、顕微鏡で顆粒の形態を観察すれば簡単に顆粒の相対密度を推定することができる。

3. 充填性≠流動性

図7は、顆粒形態はスラリー中の粒子充填性によって決まる事を示しているので、粒子充填性を遠心沈降圧密で評価し、顆粒形態との関係を調べてみた。アルミナスラリーをpHと高分子分散剤で調製して実験した結果、どちらの場合も充填性のよいスラリーからは陥没顆粒が得られ、充填性の悪い顆粒からは中実な顆粒が得られた²⁾。

もし流動性と充填性が一致していれば、従来通り見か

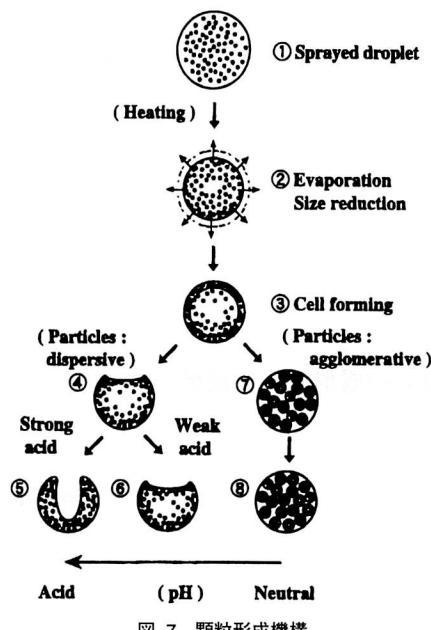


図 7 顆粒形成機構

け粘度で充填性も評価できることになる。アルミナスラリーを高分子分散剤で調製し、重力沈降、遠心圧密試験を行い、流動性と充填性の関係を調べてみた⁴⁾。図8にその結果を示したが、見かけ粘度が最低となる分散剤添加量と最密堆積層が得られる分散剤添加量は一致しないことが分かる。すなわち、流動性は良いが充填性は悪いスラリー条件があると言うことである。噴霧乾燥造粒ではこの領域にスラリーを調製してやれば、中実な顆粒を得ることができる。

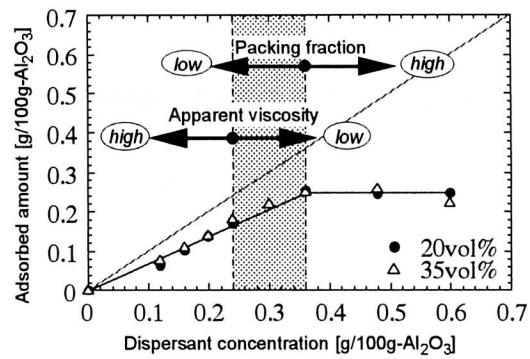


図 8 分散剤添加量がスラリーの流動性と圧縮性に及ぼす影響

4. おわりに

一連の実験により、プレス成形用顆粒に求められる顆粒特性は、相対密度が低く（すなわち中実顆粒）、圧縮力に対して粘性的に挙動することで、それらの特性は圧密緩和試験、顕微鏡観察によって簡単に評価できる。中実顆粒を得るためにには、スラリーを流動性は高く、充填性は低く調製すれば良いことが分かった。

スラリーの流動性と充填性が、一致しないスラリー条件が存在するという事実は重要で、固液分散系を扱う全ての産業分野で新たな技術展開を可能にするものと期待できる。

引用文献

- 1) 椿ら：*J. of the Ceramic Society of Japan*, **107**, 12 (1999) 1183-1187
- 2) Tsubaki, J. et al. : *J. of the American Ceramic Society*, 投稿中
- 3) 椿ら：*J. of the Ceramic Society of Japan*, **106**, 12 (1998) 1210-1214
- 4) Tsubaki, J. et al. : *Chemical Engineering Science*, **56**, 3021-3026 (2001)

正誤表

10号, p.557ページの対談者紹介の欄の佐藤奈々氏の“佐”の文字が“伊”となっていました。正しくは“佐藤奈々氏”です。

以上、読者および関係者に多大なるご迷惑をおかけしましたことを深くお詫びして訂正いたします。