

# セラミックス工業における化学工学の役割 —成形行程のノウハウを解き明かす—

椿 淳一郎

(名古屋大学大学院工学研究科)

# セラミックス工業における化学工学の役割 —成形行程のノウハウを解き明かす—

椿 淳一郎

*JunIchiro Tsubaki*

■ 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 教授 工学博士 ■

## 1. はじめに

工学はすべからく装置や生産工程を設計するための学問と思われるが、化学工学の対象は化学あるいは物理化学反応を伴い、行程の途中で相のみならず物質まで変化する極めて複雑な系であり、その解析は一筋縄ではいかない。化学工学独自の解析手法である次元解析は、入・出力の次元や装置の寸法を頼りに、何とかプロセスをモデル化しようとするものであり、そこに化学工学の執念のようなものを感じる。したがって対象とする系が複雑であればあるほど、化学工学はその真価を發揮する。

著者らはノウハウの塊といわれるセラミックス成形プロセスに挑み、乾式プレス成形行程の最適化で、少し化学工学の真価を發揮できたかなと思うので、以下に紹介する。

## 2. セラミックス成形の勘所

セラミックス板材とかペレットなどが工業材料として売られていないことから分かるとおり、セラミックス焼結体のプレス成形や射出成形などによる塑性加工は不可能である。したがってセラミックスでは、焼結する前の成形体の段階で形状が付与される。

焼結は、粒子接触点における物質移動により粒子が一体化しようとする現象である。そのため、接触点の多い(充填率が高い)部分ではより多く一体化が進んで充填率は高くなり、その分だけ収縮

率は大きくなる。したがって成形体の充填率にムラがあると、焼結体の寸法精度が落ちるだけでなく、内部に残った微細な気孔はセラミックスの機能を大きく低下させる。このようにセラミックス成形の勘所は、均質で緻密な成形体を作ることである。

最も一般的な成形法である乾式プレスにおいては、原料粉体をミリングによってスラリーに調製したのちスラリーをスプレードライヤーによって顆粒に乾燥し、その顆粒を金型に充填後プレスして成形体を得る。では、均質で緻密な成形体となる良い顆粒とはどんな顆粒で、その良い顆粒を得るためにスラリーをどのように調製すればよいのか。これまでノウハウの世界だった。

## 3. 良い顆粒とは

良い顆粒とは、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。流動性の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」という観点から行われてきた。確かに図1に示すように、顆粒に強度分布がありプレス圧が低いと未潰れ顆粒が残り成形体は不均質となる。しかし顆粒の強度試験によって成形体の均質性を予測することは、必ずしも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

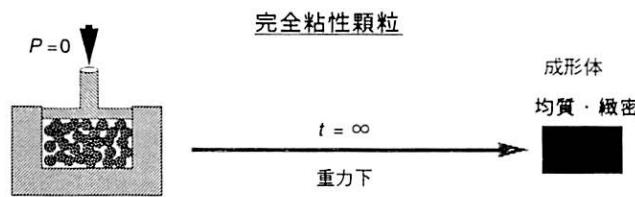
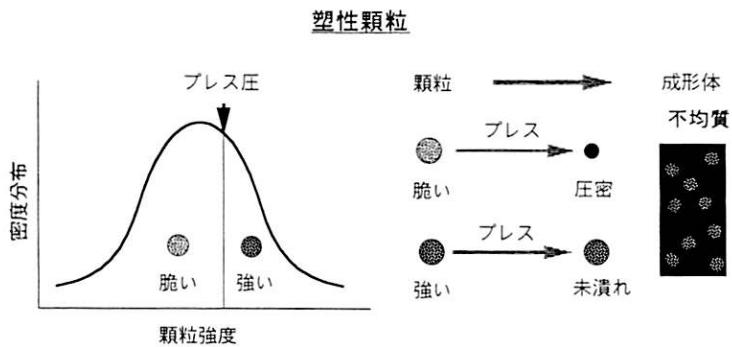


図1 颗粒特性と成形体均質性

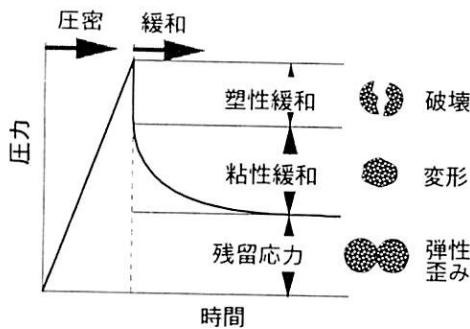


図2 压密・緩和試験原理図

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2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2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

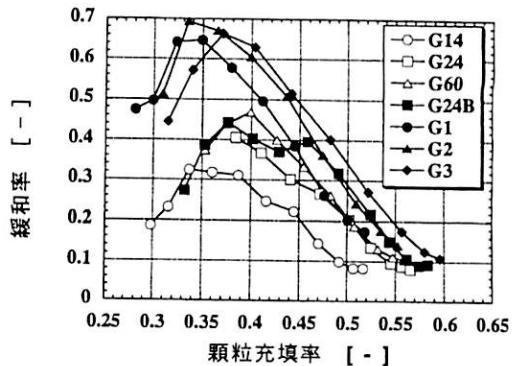


図3 応力緩和試験結果(バインダー無添加; G14, G24, G60, G24B, バインダー添加; G1, G2, G3)

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90MPaになるまで繰り返した。その結果<sup>11</sup>が図3で、縦軸は緩和圧力を各回の圧縮圧力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4(a)と図5(a)はともに圧密緩和を4回繰り返した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4(b)と図5(b)が、最終的に90MPaで圧縮された成形体

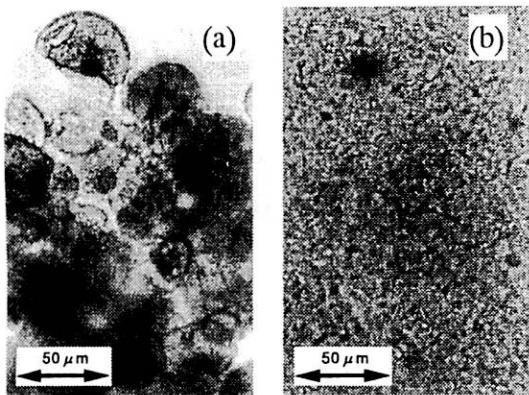


図4 バインダー無添加の顆粒  
(a)圧密緩和回数4回, (b)成形体(1 MPa)

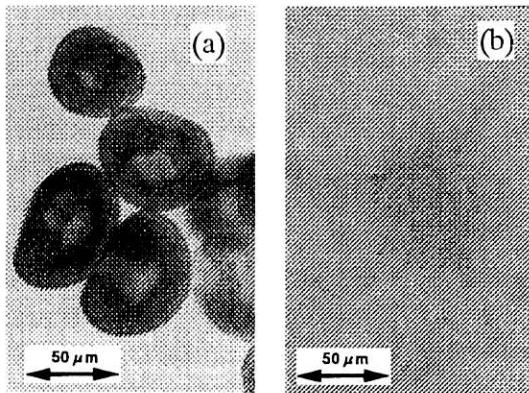


図5 バインダー添加顆粒  
(a)圧密緩和回数4回, (b)成形体(1 MPa)

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。バインダー無添加及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、図6に示すとおり、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<sup>2)</sup>、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。

顆粒の相対密度(顆粒内一次粒子充填率)が焼結体強度に及ぼす影響をみてみると、図7に示すように密度の低い(成形体密度との差が大きい)顆粒ほど、高い焼結体強度を与えることが分かる<sup>2)</sup>。

以上より、良い顆粒とは流動性が良く、変形し易く、相対密度の低い顆粒であるといえる。変形し易さの制御はバインダーの添加によって、評価は圧密・緩和試験によって可能であるが、顆粒の

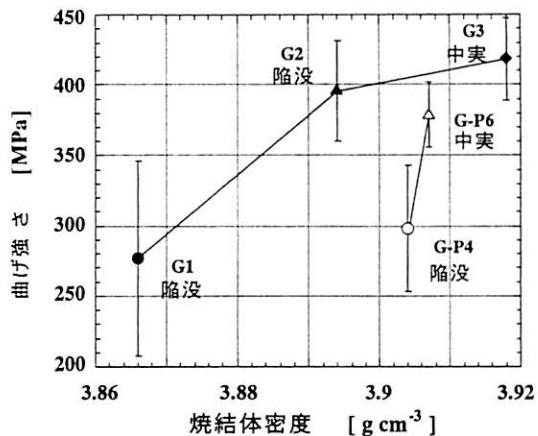


図6 焼結体の曲げ強さ(G1, G2, G3; バインダー添加, G-P4, G-P6; 無添加)

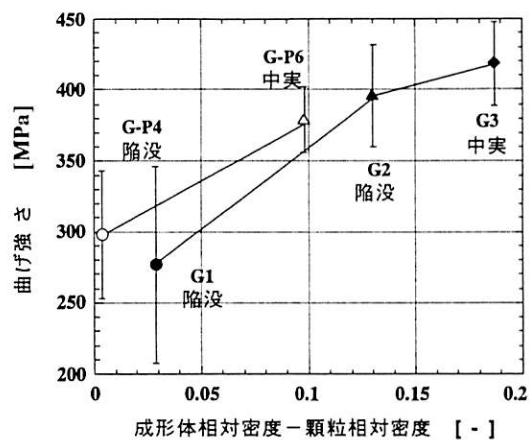


図7 焼結体の曲げ強さに及ぼす顆粒密度の影響(G1, G2, G3; バインダー添加, G-P4, G-P6; 無添加)

相対密度をどのように制御し評価するのかが問題として残る。

#### 4. 良いスラリーとは

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いわれてきた。著者らはその説を確認するために、pH調整によってアルミナスラリーの条件を変え噴霧乾燥造粒の実験を行った<sup>3)</sup>。その実験結果は、図8の顆粒形態形成機構によりよく説明することができた。噴霧されたスラリー一滴表面では、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

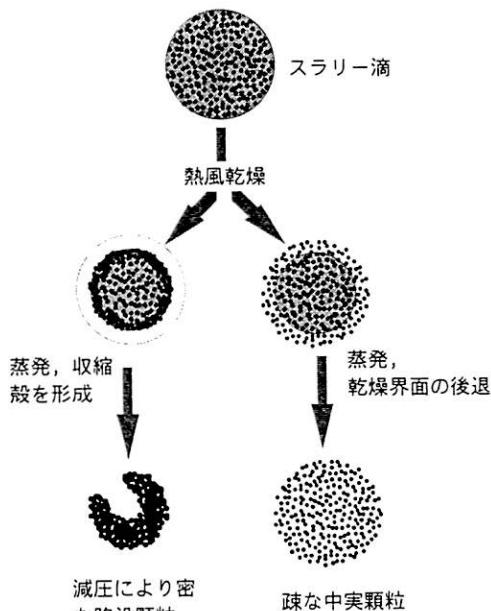


図8 顆粒形成機構

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、滴表層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8より、陥没顆粒の顆粒密度は常に高く、中実顆粒では常に低いといえる。したがって顆粒の相対密度を知るのに水銀ポロシメータは必要なく、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。

図8は、顆粒形態はスラリー中の粒子充填性によって決ることを示しているので、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、図9に示すとおり、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、充填性の悪いスラリーからは中実な顆粒が得られた<sup>2)</sup>。

以上より、乾式プレス成形において評価すべき顆粒およびスラリー特性とその試験法は図10のようにまとめられる。

## 5. スラリーの充填特性

もし流動性と充填性が一致していれば、従来通

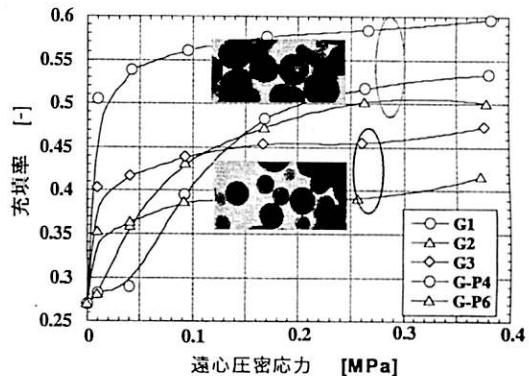


図9 顆粒形態とスラリー充填率

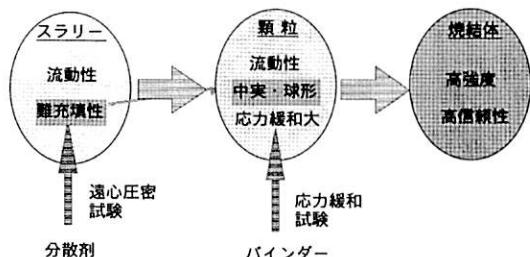


図10 乾式プレス成形で評価すべき顆粒およびスラリーの特性とその試験

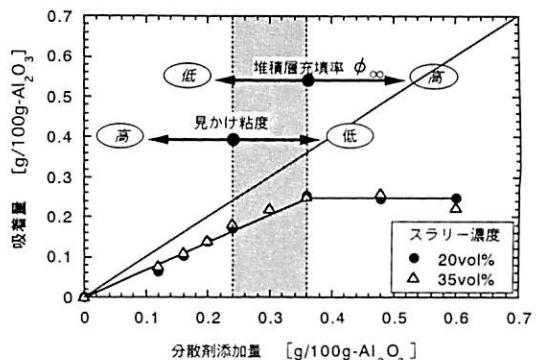


図11 見かけ粘度と充填特性

り見か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<sup>4)</sup>。図11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いうことである。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。

## 6. 新たなスラリー評価技術

遠心圧密試験は、新たなスラリー評価技術として極めて有効であることが実証されたが、欠点は測定に時間がかかることがある。サブミクロンの粒子だと遠心場においても、平衡状態に達するまでに数日を要する。測定時間を短縮するために、現在スラリー底部の液圧を測定、定圧濾過、超音波減衰を利用した新たなスラリー評価技術の開発を行っている。

また、新たな評価技術をセラミックス成形だけ

でなく、コーティング、水処理にも適用する研究を行っており、別の機会に研究成果を紹介させていただくことを楽しみにしている。

### 引用文献

- 1) 椿ら, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **107**, 12 (1999) 1183-1187
- 2) J. Tsubaki, et al., *J. of the Ceramic Society of Japan*, **110**, 10 (2002) 894-898
- 3) 椿ら, *J. of the Ceramic Society of Japan*, **106**, 12 (1998) 1210-1214
- 4) J. Tsubaki, et al., *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) 3021-3026