Journal of the Ceramic Society of Japan 103 [6] 616-621 (1995)

Paper

焼結体密度に及ぼすプロセス操作条件の定量的評価

堀田 禎・鹿野知幸†・野中正志††・椿 淳一郎*

(財)ファインセラミックスセンター試験研究所，456 名古屋市熱田区六野 2-4-1
*名古屋大学工学研究科マイクロシステム工学専攻，464-01 名古屋市千種区不老町

Empirical Evaluation of Process Operations Affecting Sintered Density

Tadashi HOTTA, Tomoyuki SHIKANO†, Masashi NONAKA†† and JunIchiro TSUBAKI*

Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456
**Department of Micro-System Engineering, Graduate School of Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01*

[Received December 2, 1994; Accepted March 14, 1995]

The effect of fabrication process operations on the sintered density was empirically discussed in order to optimize operation conditions. High purity alumina powders were used as raw powders : One η/θ-phase and three α-phase alumina powders. Their crystal phase, specific surface area, particle size, degree of aggregation and shape of primary particle are characterized. Alumina with the η/θ-phase had a large specific surface area. Three α-phase alumina powders were different each other in the primary particle shape or the degree of aggregation. The alumina powders were formed by uni-axial pressing and sintered. The following process operations were changed : milling, additive, binder, spray drying, CIPing. Each green compact was sintered under the same condition. An empirical equation is established for correlating the sintered density with the compact green density under any process conditions. A diagram is proposed from the empirical equation, and the effect of process operations on the green and sintered densities was discussed on the diagram. The effects of the process operations on the green and sintered bodies depended on the primary particle properties, especially particle shape. The CIPing and addition of additives always increased the green and/or sintered densities. However, spray drying and milling were efficient in powders consisting of dendritic primary particles, but no or negative effect of spray drying and milling on the green and sintered densities was observed in powders consisting of round primary particles and weak aggregates.

Key-words : *Alumina, Sintered density, Press forming, Milling, Additives, Binder, Spray drying, CIPing*

1. 緒 言

セラミックスの製造で最も基本的な製造プロセスの一つである金型プレスによる製造プロセスには，粉砕，スラリー調製，噴霧造粒，成形，焼成のプロセス操作が含まれている．これらの個々のプロセス操作に関しては従来から多くの研究がなされてきた．粉砕に関しては，1～5 mmφの小球ボールを使用することによるサブミクロン粉砕の可能性[1]，アルミナ懸濁液の振動ミル粉砕において粉砕助剤がスラリーの分散状態に及ぼす影響[2]など，噴霧造粒に関しては，スラリー特性及びバインダー種類が顆粒特性に及ぼす影響[3]などについて報告されている．また成形に関しては，噴霧造粒体のバインダーの種類，添加量及び湿度が成形体密度に及ぼす影響[4)~8)]，焼成に関しては，焼結助剤[9)~11)]及び焼成条件[11),12)]が焼結体の緻密化及び微構造に及ぼす影響などについて報告されている．これらの研究において，個々のプロセス操作の因子の影響はかなり検討されている．

しかし，実際の製造では，個々のプロセス操作の最適化はもちろんのこと，すべてのプロセス操作を最適化することにより品質の安定，生産性の向上が保障される．すべてのプロセス操作を最適化するには，原料粉体から焼結体までを通してプロセス全体を理解することが重要であるが，このような観点からの研究は少ない．著者らは，高純度アルミナ粉体を試料とし，金型プレスによる製造プロセスを取り上げ，原料粉体から焼結体までのプロセス全体を把握する研究を行い，成形体製造までの段階に関しては，成形体密度が原料粉体のタップ密度と成形圧力より推定できることを既に報告した[13]．

本報においては，焼結体密度と成形体密度の関係を定量的に考察し，両者を相関付ける実験式を提案するとともに，実験式に基づく線図より，各プロセス操作及び添加物の添加が成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響を考察する．

2. 実 験

試料には市販の4種類の高純度アルミナ（純度99.99 mass%以上）を用いた．焼結体の作製は，as-receivedの原料粉体に水のみを添加して一軸プレスにより成形し，電気炉により焼成する場合と，粉砕，噴霧造粒（バインダー添加を含む），CIP，焼結助剤添加等の操作を施した後に電気炉で焼成する場合に大別される2通りの方法で行っ

† 現在：岐阜県立大垣女子高等学校，503－01 岐阜県安八郡墨俣町上宿 465-1
Now with Ogaki Girls' Senior High School, 465-1, Kamijyuku, Sunomata-cho, Anpachi-gun, Gifu 503-01
†† 現在：旭化成工業(株)水島製作所，712 岡山県倉敷市潮通 3-13
Now with Asahi Chemical Industry Co., Ltd., 3-13, Ushiodori, Kurashiki-shi, Okayama 712

た.

2.1 原料粉体特性のキャラクタリゼーション

原料粉体特性のキャラクタリゼーションは，成形体密度，焼結体密度に関係すると思われる結晶相，粒子径分布，比表面積，粒子形状を選び，その評価を行った．結晶相の同定は粉末X線回折法により行った．粒子径分布の測定は，遠心沈降光透過式粒度分析装置（島津製作所製，SA-CP3）を用いて行った．分散媒は濃度0.2 mass%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた．分散は，100 ml ビーカーに原料粉体を約10 mg 取り，これに分散媒を50 ml 加え，超音波洗浄器（Honda, W-103T）で間接的に超音波を10 min 照射した．比表面積は，BET 法により測定した．粒子形状の観察は透過型電子顕微鏡（TEM：日本電子製，JEM-4000FX）で行った．

2.2 as-received 原料粉体を用いた成形体の作製

as-received 原料粉体に，適量の水分を添加し成形体を作製した．添加水分量は，原料粉体に蒸留水を添加して成形したとき，金型より水分があふれでない最大の水分量とした．金型寸法は20 mmφ で，成形圧力は12.3, 24.5, 49.0, 98.0 MPa とした．各試料とも，7.5 g 秤量し所定量の蒸留水を添加した後，金型へ充填して一軸プレスを行った．

2.3 諸操作を施した成形体の作製

プロセス操作及び添加物の影響を検討するため，**表1**に示すような各条件においても成形体を作製した．解膠剤はセルナD-305（中京油脂製）で添加量は固形分換算0.2 mass%，バインダーはセルナWD-830（中京油脂製）で添加量は固形分換算3 mass%，焼結助剤は硝酸マグネシウム（試薬特級，ナカライテスク製）で添加量は酸化マグネシウム換算で0.03 mass%とした．また焼結助剤の添加方法を比較するために酸化マグネシウム（試薬特級，和光純薬工業製）も用いた．

混合・粉砕は5 *l* のポットミルを用い，混合の場合は玉石を入れず湿式で12h，粉砕の場合は玉石を入れて湿式で96h 運転した．造粒はアトマイザー方式噴霧造粒機を用い，熱風温度200℃，スラリー供給量40 ml/min，アトマイザー回転数15000 rpm で運転した．

Table 1. Preparation Processes

		A	B	C	D	E	F
Mixing			○				
Milling				○	○	○	○
Additives	(1)				○	○	
	(2)						○
Binder			○	○	○	○	○
Spray Drying			○	○	○	○	○
CIP						○	

(1): magnesium nitrate.
(2): magnesium oxide.
CIP: Cold Isostatic Press.

成形体の作製には20 mmφ の金型を用い，7.5 g の造粒粉体を充填し，成形圧力12.3, 24.5, 49.0, 98.0 MPa で一軸プレスした．また CIP 操作は，296 MPa で行った．

成形体密度は，as-received 原料粉体に水分を添加して作製した成形体の場合は，乾燥後秤量し成形体寸法から求めた体積で除して求めた．そのほかの場合は，成形後に秤量し成形体寸法から求めた体積で除して密度を求めた．

2.4 焼　成

焼成は，電気炉で昇温速度4℃/min で1600℃まで昇温し，4h 保持して炉冷した．焼結体密度は，焼結後秤量し，焼結体寸法から求めた体積で除して求めた．

3. 実験結果及び考察

3.1 原料粉体特性の評価

表2に原料粉体の特性評価結果を示した．比表面積径はその測定原理から一次粒子の平均の大きさを代表している．また，平均粒子径は原料粉体を10 min 超音波分散した後測定した値であるので，ある解砕条件下での凝集粒子径を代表している．したがって両者の比より凝集状態を知ることができる．いまここで，両者の比を仮に凝集度と定

Table 2. Powder Properties

Sample No.	Crystal Phase	Specific Surface Area by B.E.T Method		Size Distribution [Median Size(μm)] 1)	Degree of Aggregation	Characteristics	
		Area (m^2/g)	Diameter (μm)			Agglomerate	Particle Shape
1	η・θ	47	0.035	1.58	44	solid	round 2)
2	α	3.5	0.43	2.19	5.1	weak	dendroid 3)
3	α	6.5	0.23	0.36	1.6	none	round 3)
4	α	9.8	0.15	0.32	2.1	none	dendroid 3)

1) the Centrifugal Photosedimentation.
2) Agglomerate Shape.
3) Primary Particle Shape.

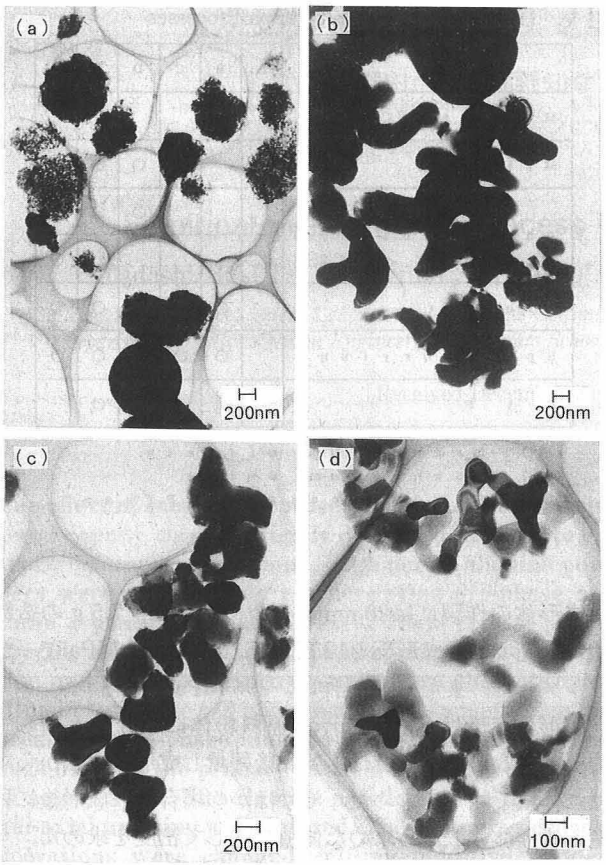

Fig. 1. Transmission electron micrographs of sample powders No. 1 (a), No. 2 (b), No. 3 (c) and No. 4 (d).

義すると，表2において，η/θアルミナの原料粉体1は，数十nmの一次粒子が10 minの超音波照射では解砕されないほど固く凝集している．αアルミナの場合は，η/θアルミナより一けた大きい一次粒子が柔らかく凝集している．原料粉体3, 4では，平均粒子径もサブミクロンオーダーで，一次粒子径に近く解砕されやすい．

次にTEM観察結果を**図1**に示す．図1 (a)のη/θアルミナ原料粉体1は，微細な一次粒子が空隙を含んで凝集しており，凝集体形状は塊状である．図1 (b)の原料粉体2は，凝集体が認められ，一次粒子形状はデンドライト状である．図1 (c)の原料粉体3及び図1 (d)の原料粉体4には顕著な凝集体は認められなかった．原料粉体3, 4は一次粒子形状が大きく異なり，原料粉体3が塊状，原料粉体4がデンドライト状である．

3.2 as-received原料粉体を用いて作製した試料の成形体密度と焼結体密度の関係

as-received原料粉体を用いて作製した試料の成形体密度と焼結体密度の関係を見いだすため，種々の線図を作成した結果，**図2**に示すような線図により，焼結体相対密度と成形体相対密度が直線で表されることが分かった．このため，成形体相対密度をρ_g^*，焼結体相対密度ρ_s^*とするとこれらの関係は，次の実験式で表される．

$$1-\rho_s^*=-k_1\exp(k_2\rho_g^*) \quad (1)$$

ここで，k_1とk_2は定数である．

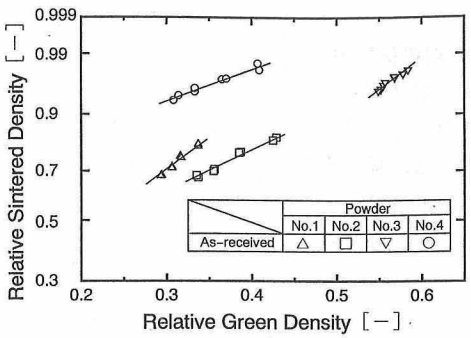

Fig. 2. Relationship between sintered density and green density for as-received powders.

図2で，as-received原料粉体を用いて作製した場合の，粉体特性が成形体密度と焼結体密度に及ぼす影響について見てみる．微細な一次粒子が固く凝集して空隙を含んだ凝集体を形成しているη/θアルミナ原料粉体1の成形体密度は最も低い．αアルミナの場合，一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体2, 4の成形体密度は低く，一次粒子形状が塊状の原料粉体3の成形体密度は高く，原料粉体の一次粒子形状が成形体密度に大きく影響している．次に焼結体密度について検討してみる．凝集体が認められた原料粉体1, 2の焼結体密度は低く，凝集体が認められない原料粉体3, 4の焼結体密度は高くなっており，原料粉体の凝集体の有無が焼結体密度に影響している．

3.3 原料粉体別のプロセス操作と添加物の影響評価

(1)式に基づく線図を用いて，プロセス操作及び添加物が，成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響を原料粉体ごとに見てみる．

まずαアルミナについて検討してみる．**図3**に，凝集体が認められ一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体2の場合を示した．図中の表は，実施したプロセス操作及び添加物の有無を示している．例えば，A (◎) はas-received原料粉体に蒸留水のみを添加し作製した焼結体を，B (△) は混合・バインダー添加・噴霧造粒し作製した焼結体を示しており以下同様である．図よりプロセス操作を施した試料及び添加物を添加した試料についても(1)式が成立する．as-received原料粉体に蒸留水を添加した

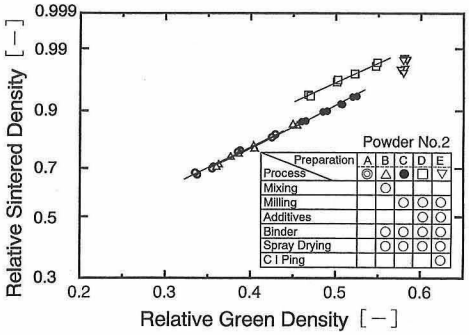

Fig. 3. Relationship between sintered density and green density for as-received and prepared No. 2 powder.

(A) に比べて，すべての場合において成形体密度が向上しており，特に粉砕操作及び CIP 操作により高い成形体密度が得られる．造粒操作を行った (B) 及び粉砕操作を行った (C) は，(A) の直線上にあることから，焼結体密度の向上は，成形体密度の向上によるものである．焼結助剤を添加した操作 (D) は，(A)(B)(C) の直線よりも上にあることから，焼結助剤添加が焼結体密度向上に効果的である．

次に凝集体が認められず，一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体 4 の場合を**図 4** に示した．原料粉体 2 と同様に，as-received 原料粉体に蒸留水を添加した (A) に比べて，すべての場合において成形体密度が向上している．特に粉砕操作，CIP 操作及び焼結助剤添加により成形体密度が向上した．各種操作，添加物の添加により成形体密度は向上したものの，焼結体密度の向上が認められなかった．これは，1600℃という焼成温度が原料粉体 4 には高すぎたためと考えられる．

凝集体が認められず，一次粒子形状が塊状の原料粉体 3 の場合を**図 5** に示した．as-received 原料粉体に蒸留水を添加した (A) の成形体密度が高く，CIP 操作以外の操作は成形体密度を低下させる．しかし，焼結体密度は，粉砕操作及び焼結助剤添加により向上している．

微細な一次粒子が固く凝集して空隙を含んだ凝集体を形成している η/θ アルミナ原料粉体 1 の場合を**図 6** に示した．as-received 原料粉体に蒸留水を添加し作製した (A)

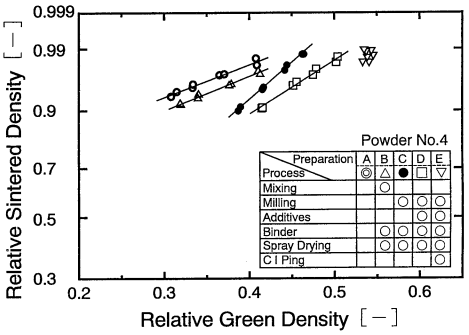

Fig. 4. Relationship between sintered density and green density for as-received and prepared No. 4 powder.

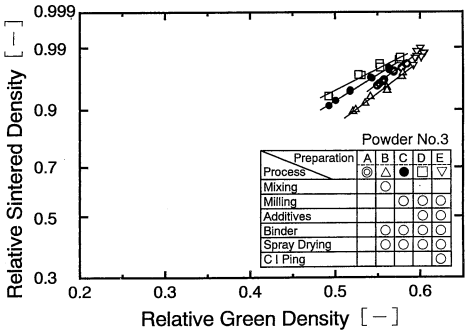

Fig. 5. Relationship between sintered density and green density for as-received and prepared No. 3 powder.

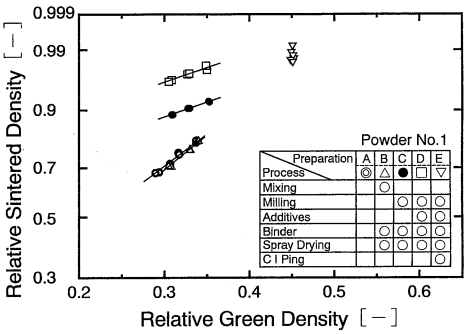

Fig. 6. Relationship between sintered density and green density for as-received and prepared No. 1 powder.

の成形体密度が低く，焼結体密度も低い．図から明らかなように，成形体密度の向上には，CIP 操作が効果的であり，他の操作及び焼結助剤の添加は効果が少ない．一方焼結体密度の向上には，粉砕操作，焼結助剤添加が効果的である．

以上，考察したように (1) 式に基づく線図を用いて，プロセス操作及び添加剤の添加が成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響を原料粉体ごとに評価できるため，(1) 式に基づく線図はプロセスの最適化にとって有効である．

3.4 プロセス操作及び添加物の添加が成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響

噴霧造粒，粉砕及び CIP の各プロセス操作及び焼結助剤の添加が成形体密度及び焼結体密度に及ぼす影響を見てみる．

まず噴霧造粒操作の効果を**図 7** で見てみる．微細な一次粒子が固く凝集している η/θ アルミナ原料粉体1と柔らかく凝集している α アルミナ原料粉体のうち，一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体 2, 4 では，この操作により成形体密度が向上しており，焼成条件が適当でなかった原料粉体 4 を除いて焼結体密度も向上している．しかし，一次粒子形状が塊状でもともと充填性がよい原料粉体 3 では，成形体密度及び焼結体密度が低下しており，噴霧造粒操作が悪影響を及ぼす場合もある．

つぎに，粉砕操作の効果を**図 8** で見てみる．微細な一次粒子が固く凝集している η/θ アルミナ原料粉体1は，粉砕

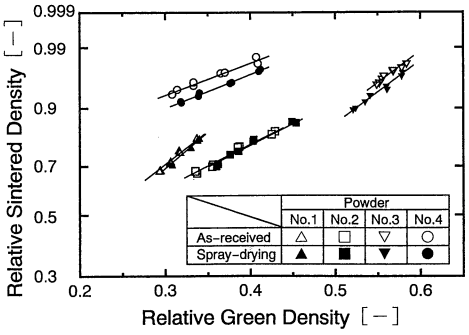

Fig. 7. Effects of spray drying on relationship between sintered density and green density for all powders.

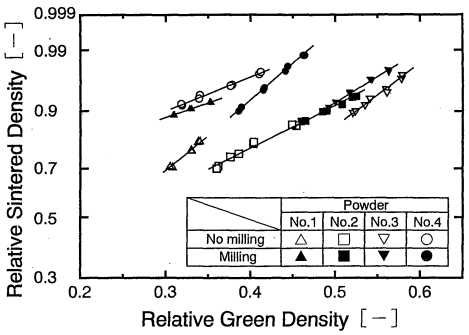

Fig. 8. Effects of milling on relationship between sintered density and green density for all powders.

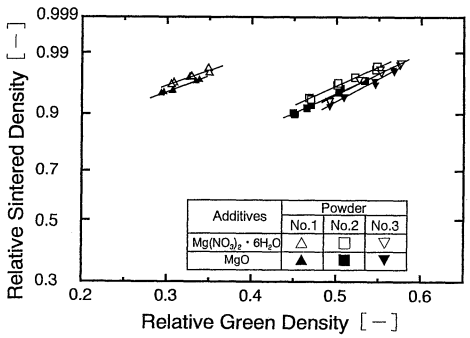

Fig. 10. Effects of additives compound on relationship between sintered density and green density for No. 1, No. 2 and No. 3 powders.

が不十分で成形体密度の向上は少ない．柔らかく凝集しているαアルミナ原料粉体のうち，一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体2, 4は，粉砕操作が成形体密度向上に効果的である．一次粒子形状が塊状でもともと充填性のよい原料粉体3では，粉砕操作により成形体密度が低くなっている．しかし，焼成条件が適当でなかった原料粉体4を除いて，粉砕操作は，焼結体密度を向上させるのに効果的である．

原料粉体4以外の焼成条件が適当であった原料粉体で，焼結助剤添加の効果を見てみる．BaeとBaikは，異常粒成長防止には原料粉体中のカルシウム不純物含有量以上の酸化マグネシウム添加が必要であることを報告している[14]．本研究で使用した各原料粉体の純度は99.99 mass%，焼結助剤添加量は酸化マグネシウム換算で0.03 mass%で，焼結体に異常粒成長は認められず，BaeとBaikの実験結果と一致した．**図9**より，焼結助剤添加により成形体密度はほとんど変わらないが，焼結体密度が向上しており，焼結助剤は焼結体密度向上に効果があることが分かる．次に，助剤の添加方法の違いを**図10**で見てみる．蒸留水に溶けやすい硝酸塩で添加した場合と蒸留水に溶けない酸化物で添加した場合の比較を行った．成形体密度は変わらないが，蒸留水に溶けやすい硝酸塩で添加した方が焼結体密度は高くなっている．

CIP操作の効果を**図11**で見てみる．CIP操作は，いずれの原料粉体においても成形体密度を向上させ，焼結体密度も向上させる．充填性の悪い原料粉体には，効果的な操作であることが分かる．

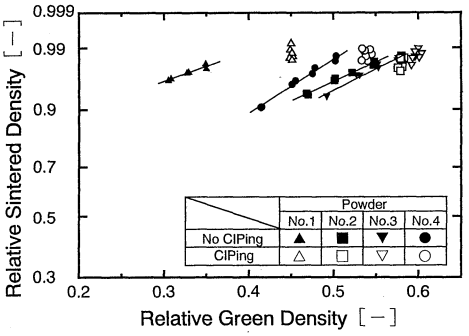

Fig. 11. Effects of CIPing on relationship between sintered density and green density for all powders.

以上のことから，プロセス操作が成形体密度，焼結体密度に及ぼす効果は,主に原料粉体の凝集状態と一次粒子形状により大きく影響されることが分かった．

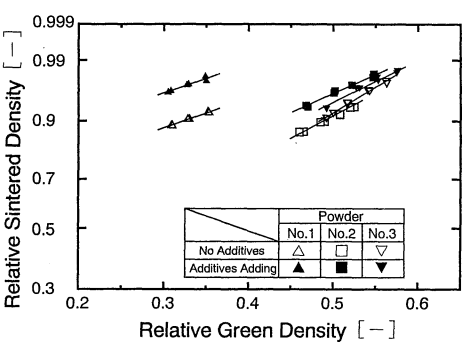

Fig. 9. Effects of additives on relationship between sintered density and green density for No. 1, No. 2 and No. 3 powders.

4. 結　論

高純度アルミナ粉体を試料とし，粉砕，噴霧造粒，金型プレス，焼成の各工程により焼結体を作製し，焼成以前の諸操作が成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響を実験的に検討して，以下の結果を得た．

(1) 焼結体相対密度ρ_s^*と成形体相対密度ρ_g^*は，

$$1-\rho_s^*=-k_1\exp(k_2\rho_g^*) \quad (1)$$

で表される．この式に基づく線図を用いることにより，プロセス操作及びバインダー，焼結助剤の添加が成形体密度，焼結体密度に及ぼす影響を評価でき，プロセスの最適化にとって有効であることが分かった．

(2) 本実験の範囲内では，プロセス操作及び焼結助剤添加が，成形体密度及び焼結体密度に及ぼす影響は次のようであった．

噴霧造粒：一次粒子形状が塊状の原料粉体では，成形体密度及び焼結体密度を低下させる場合もあるので注意が必要であるが，成形体密度及び焼結体密度を向上させる．

粉砕操作：一次粒子形状がデンドライト状の原料粉体の

成形体密度向上に効果的である．一次粒子形状が塊状の原料粉体では，成形体密度を低下させる．しかし，焼結体密度向上に効果的である．

焼結助剤添加：成形体密度は変わらないが焼結体密度向上に効果的である．

CIP 操作：成形体密度及び焼結体密度を向上させる．

謝　辞　この研究は，日本自転車振興会からの競輪収益の一部である機械振興資金の補助を受けて実施したものです．

文　献

1) 田中謙次，稲田　勇，脇野喜久男，上井　勲，材料，**37**, 1319–25 (1988).
2) M. D. Sacks and T. Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 242–47 (1983).
3) S. L. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 617–24 (1989).
4) C. A. Bruch, *Ceramic Age*, **83**, 44–53 (1967).
5) R. A. DiMilia and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 484–88 (1983).
6) R. G. Frey and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 199–203 (1984).
7) C. W. Nies and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 301–04 (1984).
8) R. A. DiMilia and J. S. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 667–72 (1983).
9) K. A. Berry and M. P. Hammer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 143–49 (1986).
10) J. Zhoa and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 860–66 (1987).
11) 住田成和，セラミックス論文誌，**99**, 538–44 (1991).
12) K. Uematsu, K. Itakura, N. Uchida and K. Miyashita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 74–78 (1990).
13) 椿　淳一郎，堀田　禎，鹿野知幸，外山茂樹，水野光国，*J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 320–25 (1992).
14) S. I. Bae and S. Baik, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2499–504 (1994).