

ゲルキャストイング成形法における 任意形状付与に関する研究

平成 22 年度

名古屋工業大学 未来材料創成工学専攻

吉野浩一

第1章 序論	5
1-1. 研究の背景	5
1-2 形状付与のためのセラミックプロセスへの現状と課題.....	5
1-2-1 形状付与安定化への現状と課題	5
1-2-2 形状付与技術高度化への現状と課題.....	7
1-3 形状付与自由度の高いゲルキャスト成形法.....	8
1-4 ゲルキャストティング成形法で解決すべき点	9
1-4-1 ゲルキャストティング成形法における形状付与技術安定化.....	9
1-4-2 ゲルキャストティング成形法における形状付与技術高度化.....	10
1-5 本研究の目的	10
第2章 ゲルキャスト成形体の焼成収縮不均一性発生要因メカニズム解明.....	13
2-1 緒言.....	13
2-2. 実験.....	14
2-2-1. ゲルキャストティング成形法	14
2-2-2. 分散剤添加条件の最適化.....	15
2-2-3. 焼成収縮挙動の評価	15
2-3. 結果及び考察.....	18
2-3.1 分散剤添加量の最適化.....	18
2. 3.2 スラリー濃度による収縮量変化	19
2.3.3 焼成収縮挙動の評価	20
2-3.4 粒成長状態からの粒子充填状態の考察.....	22

2-4	結論.....	25
第3章	ゲルキャスト成形体へ粒度分布が及ぼす影響.....	27
3-1.	緒言.....	27
3-2.	実験.....	28
3-2-1.	原料.....	28
3-2-2.	ゲルキャストイング成形法.....	29
3-2-3.	スラリーおよび成形体の評価.....	30
3-2-4.	粒度分布の測定および充填密度計算.....	30
3-3.	結果と考察.....	31
3-3-1.	分散剤添加量の最適化.....	31
3-3-2.	粒度分布からの理論充填密度計算.....	32
3-3-3.	分散状態による、スラリー中2次粒子径分布の変化.....	34
3-3-4.	粒度分布・分散状態による粘性挙動の変化.....	36
3-3-5.	粒度分布・分散状態による成形体特性の変化.....	37
3-3-6.	粒径サイズによるスラリー中粉体の粒度分布変化および理論・推定充填密度の比較.....	39
3-3-7.	粒径サイズによるスラリー粘性挙動への粒度配合の影響変化.....	41
3-3-8.	推定充填密度と成形体特性の比較.....	42
3-4.	結論.....	43
第4章	大型成形体作製のための大粒子粉体を含むスラリーの沈降抑制法.....	45
4-1	緒言.....	45

4-2. 実験.....	45
4-2-1. 原料.....	45
4-2-2. 成形法.....	46
4-2-3. スラリーおよび成形体の評価.....	47
4-2-4. 熱ラジカル発生剤による硬化速度短縮.....	47
4-3. 結果及び考察.....	48
4-3.1 熱ラジカル発生剤適用時の硬化速度及び生成ゲルの評価.....	48
4-3.2 粒度配合による充填性の調整.....	49
4-3.3 粒度配合の効果.....	50
4-3.3 大粒径粉体成形.....	51
4-3.4 成形体密度均一性の評価.....	54
4-4. 結論.....	56
第5章 微細形状成形のためのスラリー充填特性決定因子の調査.....	57
5-1 緒言.....	57
5-2. 実験.....	58
5-2-1. ゲルキャストスラリー濃度による粘度・降伏値の調整.....	58
5-2-2. ポリシラザン処理による濡れ性の調整.....	58
5-2-3. 型への充填性評価方法.....	58
5-2-4. スラリー降伏応力、充填力、表面張力の考察.....	60
5-2-4-1. スラリー充填先端面に加わる力.....	60
5-2-4-2. スラリー充填時の流体モデル.....	60

5-3. 結果及び考察.....	63
5-3-1. スラリー濃度とレオロジー.....	63
5-3-2. 成形型材質とスラリー濡れ性.....	64
5-3-3 スラリー充填度の評価.....	65
5-4. 結論.....	67
第6章 結言.....	68
6.1 ゲルキャスト成形体の焼成収縮不均一性発生要因メカニズム解明.....	68
6.2 ゲルキャスト成形体へ粒度分布が及ぼす影響.....	68
6.3 大型成形体作製のための大粒子粉体を含むスラリーの沈降抑制法.....	68
6.3 微細形状成形のためのスラリー充填特性決定因子の調査.....	69
謝辞.....	70

第1章 序論

1-1. 研究の背景

熱に強く、高強度、耐久性に優れていることから、セラミックスは主に構造材料として古くから食器、建材などに用いられてきた。近代では、圧電材料、磁性材料などの機能材料としての用途も加わり、半導体材料と並び先進技術の発展に欠かせないものとなっている。この様なセラミックスを用いた製品として、建材壁面用セラミックス、大面積基板製造装置用セラミックス、各種溶液のろ過用セラミックスフィルターなどの大型セラミックス部品、または圧電アクチュエーター、セラミックスコンデンサー、小型ガスタービンなどの微細寸法制御が必要な小型セラミックス部品らが挙げられる。

これらセラミックス製品の製造には、様々なセラミックスプロセスが選択され適用されている。セラミックス製品の製造においてセラミックスプロセスには、「形状付与の安定化」と「形状付与技術の高度化」が要求される。「形状付与の安定化」とは、高い寸法精度と低い不良率が、同一形状のセラミックスを多量に製造するために要求される。「形状付与技術の高度化」とは、セラミックス材料の機能を発現するために、またはセラミックス製品の用途に合わせて、所望の形状に成形するために要求される。また、「形状付与技術の高度化」は新機能を持った新製品の開発には必須であり、セラミックス材料の新たな用途の創出を可能にするものである。

1-2 形状付与のためのセラミックスプロセスへの現状と課題

1-2-1 形状付与安定化への現状と課題

一般的にセラミックス製品は、セラミックス粉体からの成形により形状が付与される。そして、焼成工程でセラミックスは収縮する。すなわち、焼成によりセラミックス材料の寸法は変化し、変形してしまう。そこで、通常、寸法調整の為に外形研削加工を行う。しかし、高強度なセラミックスの研削加工は、微小なチップングクラックなどの不良が生じ易い。近年、一般的な加工方法は、遊離砥粒加工から固定砥粒（砥石）加工技術へ転換し、寸法制御の自動化・加工時間短縮の検討が進んでいる¹⁾。しかし、以前高価な砥石が必要であり、製造時間の短縮とコスト低減への障害となっている。

一方で、焼成時の収縮が等方的、または最小限に抑制されれば、焼成後の加工工程を簡略化できる。このようなプロセスはニアネットシェイププロセスと呼ばれている²⁾。ニアネットシェイププロセスの実現、すなわち等方的な焼成収縮のためには、粉体粒子充填密度の均一性に優れた成形体を得られる成形法が要求される。またさらに、寸法変化割合を最小限にする為には、高密度の成形体を作製する成形法が要求される。これらのことから、「形状付与の安定化」の為には、粒子充填密度均一性に優れた高密度成形体を得ることが課題となる。

粒子充填密度均一性に優れた成形体を得るためには、ほとんどのプロセスで成形体の前身となるスラリー分散状態の制御が要求される。スラリーの分散状態は、一般的に粘性挙動の測定から間接的に評価される。スラリーの分散状態は主に分散剤添加条件によって制御される。分散剤過少条件では粉体粒子は塊状の凝集体を形成し、最適条件では一次粒子に近い状態になり、過剰条件ではパールチェーン上の凝集体を形成する³⁾。そして、成形法によって要求される分散状態は異なる。内藤らにより、加圧成形においては、適度な凝集体を含むスラリーを調整することにより空洞欠陥の無い顆粒を作製し、欠陥を抑えた成形体を得られたと報告されている⁴⁾。

また、高密度成形体を得るためには、高濃度スラリーからの成形が有用であり、分散状態の制御により流動性が確保できるスラリー濃度を向上する必要がある。さらに、粒子充填状態に着目した原料粉体の設計も重要である。鈴木らは、粉体層での粒子充填状態について粒度分布から推定計算を行い、粒子間空隙に微粒が配合充填される条件で、粒子充填密度の高い粉体層が得られることを示した⁵⁾。成形体密度を向上するために成形後に加圧する方策もあるが、このような手法では粒子充填が異方的に行われるため、等方的な焼成収縮が得られにくい。

以上のことから、粒子充填密度均一性に優れた高密度成形体を得るためには、分散状態が制御されたスラリーを用いて成形を行うことが要求される。一方で、成形時に加わる圧力または乾燥時の応力などの影響で、スラリー性状をそのまま反映した成形体を得ることは困難である。このために成形時の各種条件の最適化が必要となるが、制御因子が多いため、時間を要し、新機能を持った新製品の創出に対し大きな障害となっている。

1-2-2 形状付与技術高度化への現状と課題

セラミックス製品のサイズは圧電アクチュエーターなどのミクロンサイズのものから、浄水ろ過フィルターなどのメートルサイズのものまでである。また、建材壁面用などの単純形状のものから、セラミックスタービンの様な複雑形状を要求されるものもある。それぞれのサイズ・形状に対して最適なプロセスが選択され、セラミックス粉末からの成形がなされている。Fig.1-1 にセラミックス製品のサイズとこれに対応するセラミックス成形法の関係を示す。

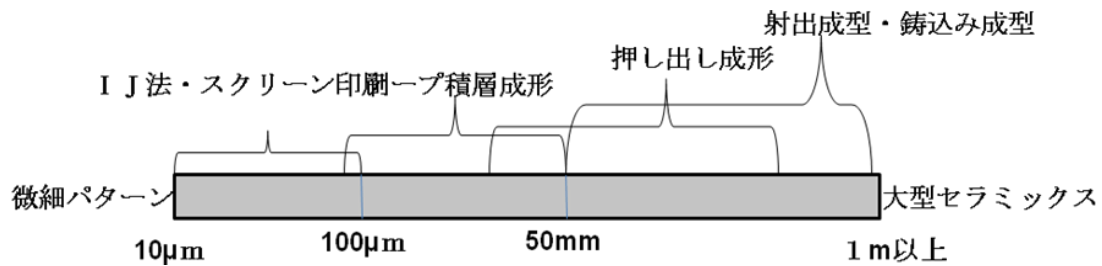


Fig.1.1 セラミックス成形法と寸法サイズの関係

最も一般的なセラミックス成形法として加圧成形法が挙げられる。1~5mm程度の厚みと数十mm程度の大きさの成形体を得るのに適している。有機バインダーとセラミックス粉を混合して造粒した顆粒を成形体の前身として用いる⁶⁾。簡便で、量産向きである一方で、その複雑形状の成形は困難である。このため、形状付与プロセスとしてスラリーを成形体の前身として、乾燥またはスラリー中に含有させる有機成分の硬化により形状を固定する成形法が用いられている。

微小形状のセラミックス成形法として、インクジェット法が近年注目されている。セラミックス粒子を含有するインク（スラリー）を基板上へ吐出塗布し、所望の微細パターンまたは立体形状を得るものである^{7,8)}。微細配線パターンでは、従来のスクリーン印刷技術[*]においてライン/スペース間隔が30μm/30μmが限界とされていたのに対し、10μm/10μmで膜厚10μmの厚膜形成が可能となっている。

複雑形状、大型形状の成形のために近年、セラミックススラリーを製品形態に近い形状の型へ注型し固化後に脱型することを特徴として有する成形法の研究がなされている。これら成形法は成形型の形状により数mm~1mサイズの成形体を得ることができ

る。吸水性のある石膏型へスラリーを注型し成形体を得る鑄込み成形法は、白磁食器の成形をはじめ様々なセラミックス製品の製法として従来から用いられている。型近傍と内部での水分残留状態に差が生じ易く、均一な粒子充填性を有する成形体を得るのが困難である。これに対し、型へのスラリー注入後に遠心回転や、揺動を加えることで不均一性を改善し、数百 mm ϕ の成形体を得られている⁹⁾。また吸水性型を不要とするため、射出成形法では、熱可塑性樹脂中にセラミックス粒子を分散させ加熱により流動化し、成形型への注型後に冷却により固化し成形体を得る。粒子充填密度均一性の高い成形体が得やすいが、流入可能な低粘性を得るために、スラリー中へ含有させる粉体の高濃度化が困難となり、高密度成形体を得るのが困難となっている。またこれら、これらの成形法では、スラリー固化中に発生する成形体中の内部応力、変形、および脱型後の乾燥・焼成中に生じる変形を制御することが、ニアネットシェイプを実現するための必須事項となる。

以上のことから、各種形状に対して最適な成形法を選択することが、新たな形状を持った製品の開発では重要になる。そして、セラミックス機能デバイスの作製には、複数の部位、セラミックスを組み合わせて製品を形成するため、複数の成形法を組み合わせる必要がある。一方で、各種成形法においては成形条件の最適化に開発期間のほとんどを費やす。これらの背景から、セラミックス製品の継続的な新展開のためには、一つの成形法で各種形状が作製可能になることが要求される。すなわち形状付与技術の安定化と高度化のためには、成形条件最適化時の因子が少なく、形状付与自由度の高い成形法が要求されている。

1-3 形状付与自由度の高いゲルキャスト成形法

粒子充填密度均一性に優れた高密度成形体を得るためには、最適化されたスラリー性状をそのまま反映し、成形条件最適化時の因子が少なく、形状付与自由度の高い簡便な成形法として、ゲルキャスト成形法が挙げられる²⁾。これは、分散媒にセラミックス粉体、有機モノマーを含むスラリーを調製し、開始剤および触媒を混ぜた後、不透水型に流し込み、モノマーがラジカル重合（ゲル硬化）することにより分散媒中にポリマーのネットワークが形成され、その場固化により湿潤成形体を得る成形方法である。湿潤成形体は、含有水分を乾燥により除去することにより硬質な乾燥成形体となる。またスラ

リーの流動過程と固化過程が完全に分離し、固化過程で粉体には外力は加わらず、粒子がその場で固定されるという特徴を有するため、密度均一性に優れた湿潤成形体を得やすい。ゲルキャスト成形法は、成形体特性にスラリー性状が直接反映されるその場固化という特徴から、他のセラミックプロセスと比較してプロセス条件の最適化を検討する際に調整すべき因子が少ない利点がある。

1-4 ゲルキャスト成形法で解決すべき点

1-4-1 ゲルキャスト成形法における形状付与技術安定化

ゲルキャスト成形法においても、形状付与の安定性の為には、等方的な焼成収縮を得る、または収縮量を抑制することが要求される。そして、粒子充填密度均一性に優れた高密度成形体を得ることが課題となる。ゲルキャスト成形法はその場固化という特徴から、成形体特性にスラリー性状が直接的に反映される。すなわち、粉体粒子分散性に優れたスラリーから密度均一性に優れた成形体を得ることができる。同様に、高密度成形体を得るためには、高濃度スラリーの調整が要求される。高濃度にスラリーを調整し、且つ注型可能な流動性を確保するためにも、粒子分散性に優れたスラリーが要求される。スラリー中の粒子濃度の上昇によりスラリー粘度は上昇し、流動性が失われる。これに対し、粒子分散性を向上することにより流動性が確保できる³⁾。

Zhangらは、60vol%の高濃度スラリーを調整し、粒子充填密度60%以上の高密度シリコン成形体を得たと報告している¹⁰⁾。また、M.A.Janneyらは、53.8vol%の粒子充填密度、密度バラツキを0.2wt%以下のSiN製のセラミックスローターをゲルキャスト成形法で作製したと報告している¹¹⁾。

既往の研究では、スラリー性状を制御することにより、粒子充填状態均一性に優れた高密度成形体が得られることが示されてきた。一方で、スラリー性状以外の要因で焼成収縮均一性および成形体密度へ影響を与える因子の有無について明らかにする必要がある。たとえば、成形体中での粒子接点が一方向に優先的に分布していることにより、焼成収縮の異方性が発生し得る。また、粒度分布を制御し粒子充填特性を向上させることにより成形体密度の向上が期待できる。スラリー性状以外の成形体特性決定因子を明らかにし、これらを制御する手法について検討する必要がある。

1-4-2 ゲルキャストリング成形法における形状付与技術高度化

ゲルキャストリング成形法は、形状付与自由度が高く、成形型の形状を選択することにより、ミクロンオーダーの微小形状からメートルオーダーの大型形状まで作製可能なプロセスである。また、その場固化という特徴から、成形時に何らかの加圧を行う必要がないために、これまで不可能であった複雑形状の作製も可能であると期待できる。代表的な形状として、大型形状および微細形状を作製するために、ゲルキャストリング成形法において克服すべき課題について挙げ、この解決方法について提案する。

大型成形体を作製する際には、焼成進行度を均一に調整する必要があるために、大粒径粉体を成形する技術が求められる。大粒径粉体を含むスラリーは静置中の粒子沈降が早期に生じるため、注型後からスラリー固化の間に粉体濃度勾配が生じ、均質な成形体の作製が困難であると危惧される。これに対し、ゲルキャストリング成形法における固化速度を短縮する手法が方策として挙げられる。粒子沈降が生じる前にスラリー固化を完了させることにより、均質な成形体の作製が期待できる。しかし、注型中に固化反応が開始してしまうと、スラリー粘性の上昇、型へのスラリー充填不良などの不具合が発生するために、注型後に硬化反応を開始する手法が求められる。

また微細構造を有する複雑形状を作成する際には、微細部へのスラリー充填性の確保が課題になる。成形型においては、スラリーと濡れ性の良いものを使用すると脱型が困難であり、濡れ性の悪い型を使用すると脱型は容易であるが、気泡が残留し易いことが懸念される。そして、粘度の高いスラリーは、気泡残留の要因となり得る。これらのことから、微細形状への充填性へ影響を与えるパラメーターについて、明らかにし、型とスラリーの濡れ性およびスラリー粘性の影響度について評価する必要があると考える。

1-5 本研究の目的

以上の背景から、下記の4つの項目の研究に取り組んだ。

1. ゲルキャスト成形体の焼成収縮不均一性発生要因メカニズム解明

「形状付与安定化」のために、ゲルキャストリング成形法において作製した成形体の焼成収縮率、焼成収縮方向、粒成長状態の観察結果から、スラリー性状以外の焼成収縮挙動決定因子について調査した。

2. ゲルキャスト成形体へ粒度分布が及ぼす影響

「形状付与安定化」のために、成形体強度向上と低い焼成収縮率がえられる高密度成形体の作製が要求される。そこで、ゲルキャスト成形法に用いる原料粉体の粒度分布の制御により成形体密度向上を狙う。得られた知見から、成形体密度向上への原料粉体粒度分布の設計指針を得た。

3. 大型成形体作製のための大粒子粉体を含むスラリーの沈降抑制法

「形状付与の高度化」のために、大型成形体成形時に要求される、大粒径粉体を用いたゲルキャスト成形を実施。大粒径粉体の沈降による密度不均一性と成形体の変形について、硬化速度短縮の硬化について調査した。

4. 微細形状成形のための、スラリー充填特性決定因子の調査

「形状付与技術の高度化」のために微細形状成形時に懸念される、成形型微細部へのスラリー充填性について調査した。得られた知見から、スラリー性状、成形型濡れ性、充填力のスラリー充填性への影響度を考察した。

これらゲルキャスト成形法の形状付与に関する研究により、ゲルキャスト成形法をセラミックス製品の製造プロセスへ適用し、新機能を持った新製品の継続的な創出のために、「形状付与の安定化」、「形状付与の高度化」のための要素技術を確立することを目的とし研究を行った。

参考文献

- 1) 大森 整, *砥粒工学会誌*, **44**, 161(2000)
- 2) O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strelow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70(10)**, 1641(1991)

- 3) M. Takahashi, M. Oya and M. Fuji, *Adv. Pow. Tech.*, **15(1)**, 97(2004)
- 4) M. Naito, T. Hotta, H. Abe, N. Shinohara, M. Okumiya and K. Uematsu: *Brit. Ceram Proc.*, **61**, 119(2000)
- 5) M. Suzuki, H. Kada and M. Hirota, *Adv. Powd. Tech.*, **10**, 353(1999)
- 6) H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo and J. Tsubaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 49(1995)
- 7) 日経エレクトロニクス, **6.17月号**, 67(2002)
- 8) J. Moon, J.E. Grau, V. Knezevic, M. J. Cima and E. M. Sachs, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 755(2002)
- 9) 荒川正文, *材料*, **39(446)**, 1481(1990)
- 10) Q. Zang and M. Gu, *Mat. Sci. Eng. A*, **399**, 351(2005)
- 11) M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle and G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 581(1998)

第2章 ゲルキャスト成形体の焼成収縮不均一性発生要因メカニズム解明

2-1 緒言.

前章で述べたとおり、ゲルキャストリング成形法では既往の研究^{1)~3)}においてスラリー性状の最適化によって密度均一性の高い成形体を得られている。特に、M. A. Janneyらにより、SiN 製セラミックスローターをゲルキャストリング成形法により作製することにより、53.8%の高密度成形体を密度分布が0.2%以内で得たと報告されている。さらに、これらの報告によれば、55vol%以上の高濃度スラリーを用いることにより焼成収縮率は15-17%に抑制できることが示されている。

一方で、ニアネットシェイププロセスを実現するためには、スラリー性状以外の焼成収縮挙動決定因子を明らかにする必要があると考えられる。たとえば、スラリー固化中の粒子の沈降は分散性に優れたスラリーでも生じ、成形体上下部での粒子充填密度差が生じる要因となり得る。本章では、成形体中の粒子充填状態へ影響を及ぼす因子を明らかにするため、焼成収縮挙動の測定と焼成体粒成長状態の観察結果から考察した。

2-2. 実験

2-2-1. ゲルキャストニング成形法

図 2.1 にゲルキャストプロセスの成形体作製手順を示す。

アルミナ粉体 (AL-160AG4、メジアン径 : $0.55\mu\text{m}$ 、昭和電工 (株))、イオン交換水、分散剤 : カルボン酸アンモニウム (セルナ D-305、中京油脂)、モノマー : メタクリル酸アミド (和光化学 (株)) および架橋剤 : N,N'-メチレンビスアクリルアミド (和光化学(株)) を 48 時間ポット混合し、アルミナ粉体濃度 53vol% (81.8wt%)、54vol% (82.4wt%)、55vol% (83.0wt%) のスラリーをそれぞれ調整した。モノマーおよび架橋剤添加量は、アルミナ粉体に対しそれぞれ、9wt%および 0.45wt% (モノマー : 架橋剤比=20 : 1) とした。反応開始剤として、過硫酸アンモニウム、触媒 : N, N, N', N'-テトラメチレンジアミンは脱法攪拌時に添加した。成形型へ注型後、その場固化し、湿潤な硬化体を得た。これを室温で 6 日間乾燥したのち、 80°C 、0.1Pa の条件で真空乾燥を行い成形体を得た。

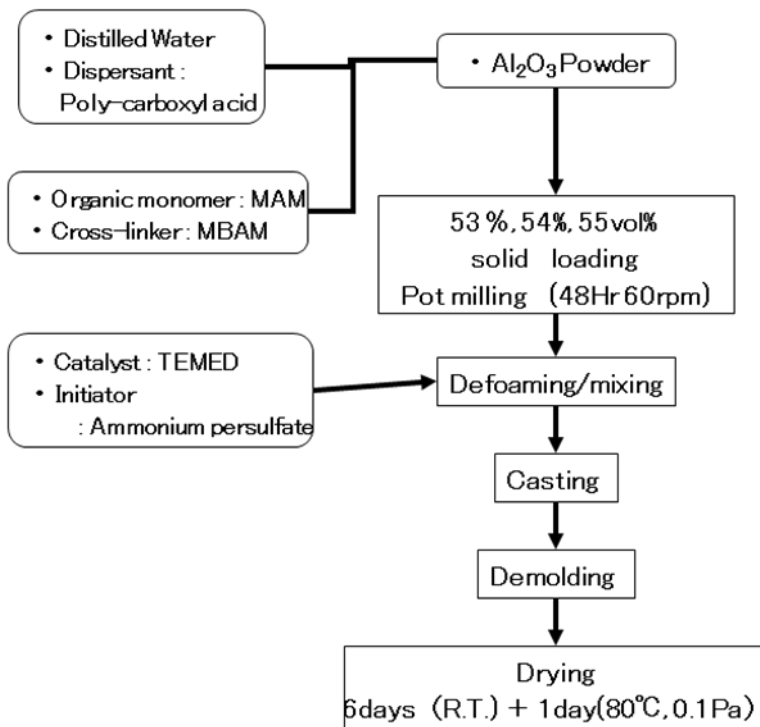


Fig.2.1 Gel-casting method procedure.

2-2-2. 分散剤添加条件の最適化

分散剤添加量は、粘度測定により分散状態を評価し最適分散状態が得られる添加量を決定した。分散剤添加量を 0.28~0.4wt%まで 0.2wt%ずつ変化させながら 53vol%、54vol%、および 55vol%において、B 型粘度計 (LVT、ブルックフィールド社製) にて粘度を測定し最も低粘性が得られる条件を最適分散条件とした。

2-2-3. 焼成収縮挙動の評価

焼成時の収縮挙動を評価するために、図 2.2 の様に示すように 70mm×70mm×20mm の型を用いて成形を行った。型は図に示すように、平型および縦型の 2 種類を用いた。成形・乾燥後に 9 分割し、各部分での焼成前後の寸法を比較測定した。平型を

用いて成形した成形体より切り出した部分を図 2.2 に示す番号を用いて F-1, F-2..., F-9 と呼ぶ。同様に縦型を用いて成形した成形体より切り出した部分を V-1, V-2, ..., V-9 と呼ぶ。仮焼成温度は 700°C、本焼成温度は 1600°C とした。平型を用いることで、面内方向の収縮挙動を精密に測定・観察することを目的とした。縦型を用いることで、成形体上下における収縮挙動の差を精密に測定・観察することを目的とした。型の材質として、アクリル樹脂を用いた。また、各パートにおける粒成長状態を断面研磨を行ったのちに 1500°C で粒界を除去して観察した。観察には電界放出式走査型電子顕微鏡 (JSM-7600, 日本電子製) を用いた。

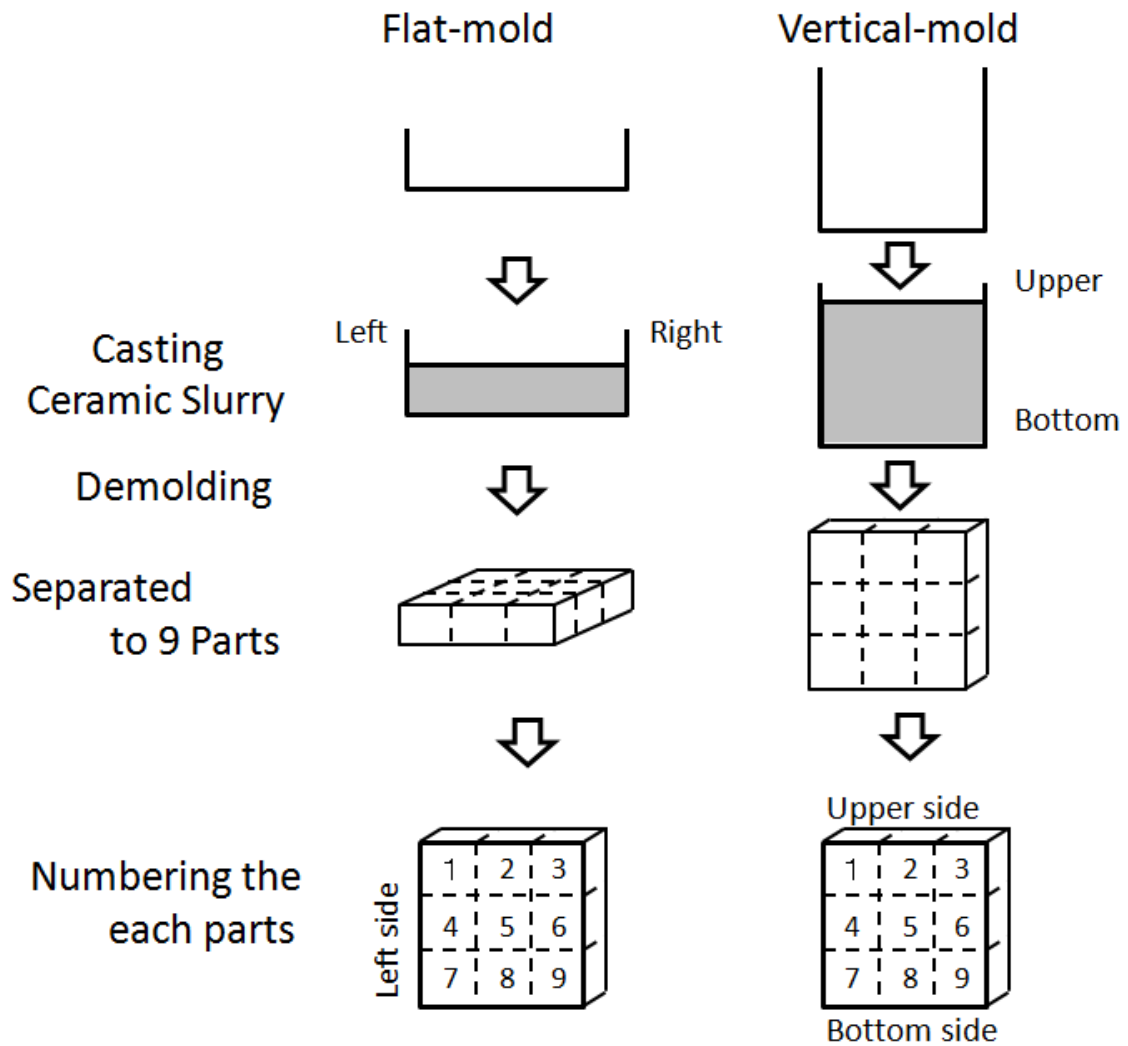


Fig.2.2 Green body with the Flat-mold and the Vertical-mold were separated to 9 parts for measuring sintering shrinkage and observation.

2-3. 結果及び考察

2-3.1 分散剤添加量の最適化

スラリー分散状態の影響を除去して考察を行うため、スラリー分散条件の最適化を行った。図 2.3 に分散剤の添加量をアルミナ粉体に対し 0.3wt%~0.4wt%まで変化させて測定した、粉体濃度 53vol%、54vol%、および 55vol%スラリーの粘度の値を示す。

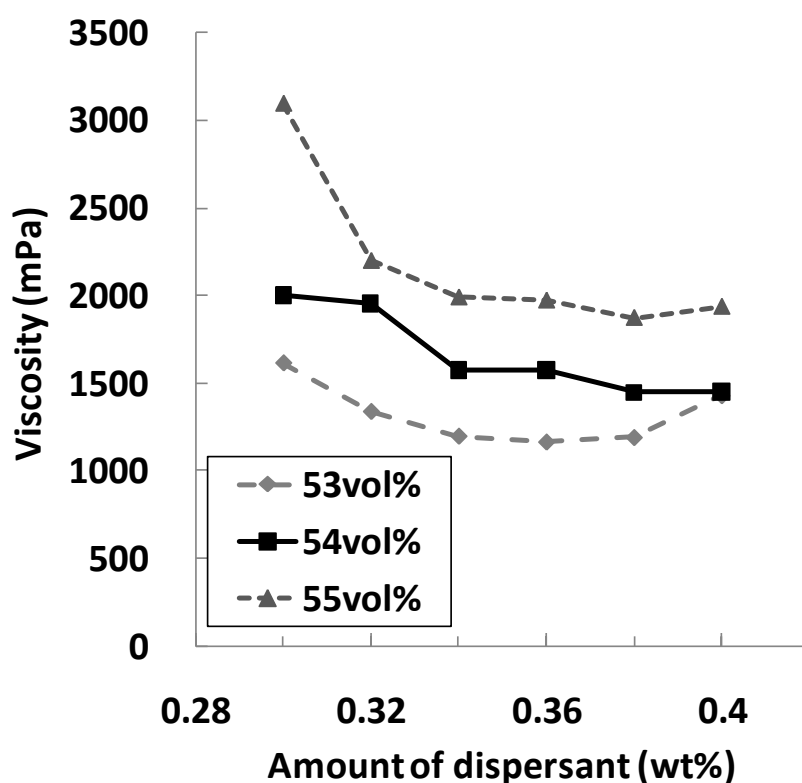


Fig.2.3 The static viscosity with amount of dispersant, in different slurry solid loading

スラリー粉体濃度が 53vol%のとき、分散剤添加量は 0.36wt%で最も低くなり 1165 mPa となった。一方で、54vol%および 55vol%においては 0.38wt%添加時に粘度はそれぞれ最少となり、1448 mPa および 1872mPa となった。これらの結果から、0.35wt%~0.38wt%添加時において良好な分散状態が得られるものと考えられる。本実験では分

散剤添加条件：0.36wt%添加にて作製したスラリーを用いて、凝集構造による影響を抑えた条件で検討を行った。

2.3.2 スラリー濃度による収縮量変化

ニアネットシェイププロセスにおいては、焼成収縮率が小さい事も、焼成前後の寸法誤差を抑えるためには重要なことである。そこで、粉体濃度 53vol%、54vol%、および 55vol%それぞれの収縮割合について比較した。図 2.4 は、平型で各粉体濃度のスラリーから作製した焼成体の、粉体濃度と焼成収縮率の平均値の関係を示す。

焼成収縮率は、スラリーの粉体濃度が 53vol%から 55vol%で、15.6%から 14.8%に低下した。またさらに、図 2.3 より高濃度化によるスラリーの粘性上昇は、53vol%スラリーで 1165mPa に対し、55vol%で 1971mPa となっていた。ゲルキャスト法へ適用可能なスラリー粘性については、型形状・材質の影響についての検討が必要であるが、2000mPa 未満であれば経験的に適用可能であると考えられる。

これらのことから、53vol%から 55vol%へのスラリー高濃度化により、焼成収縮率は 1%低減可能であることが示された。

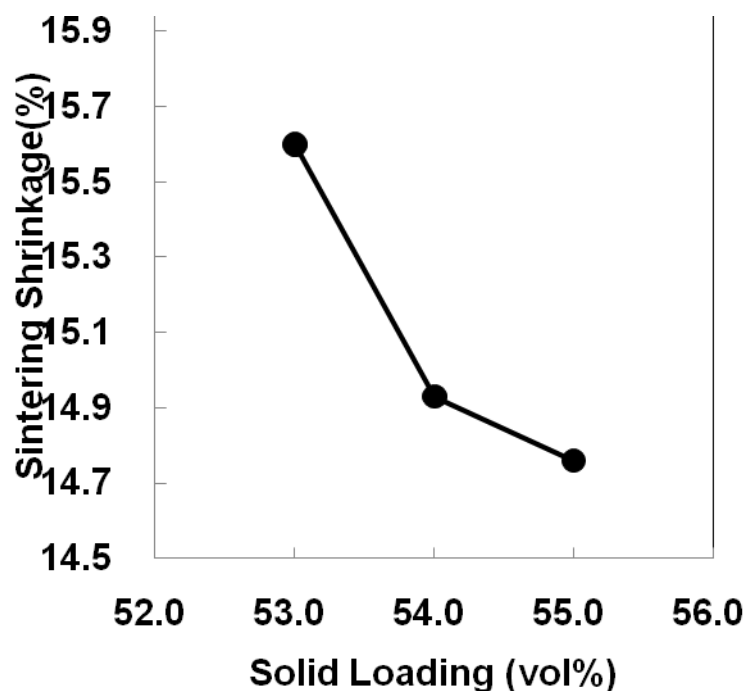


Fig.2.4 The average of sintering shrinkage of each with different slurry solid loading. The sintering shrinkage was reduced to 14.6% in 55vol% solid loading.

2.3.3 焼成収縮挙動の評価

焼成収縮挙動について評価するために焼成体の外観観察と焼成前後の寸法変化を測定した。図 2.5 に粉体濃度 53vol%スラリーより作製した焼成体の外観写真について(a)平型を用いたもの、および(b)縦型を用いたものについて示す。図 2.5(a),(b)より成形時に上面だった部分で収縮率が大きく、凹状に焼成体に変形する傾向がみられた。

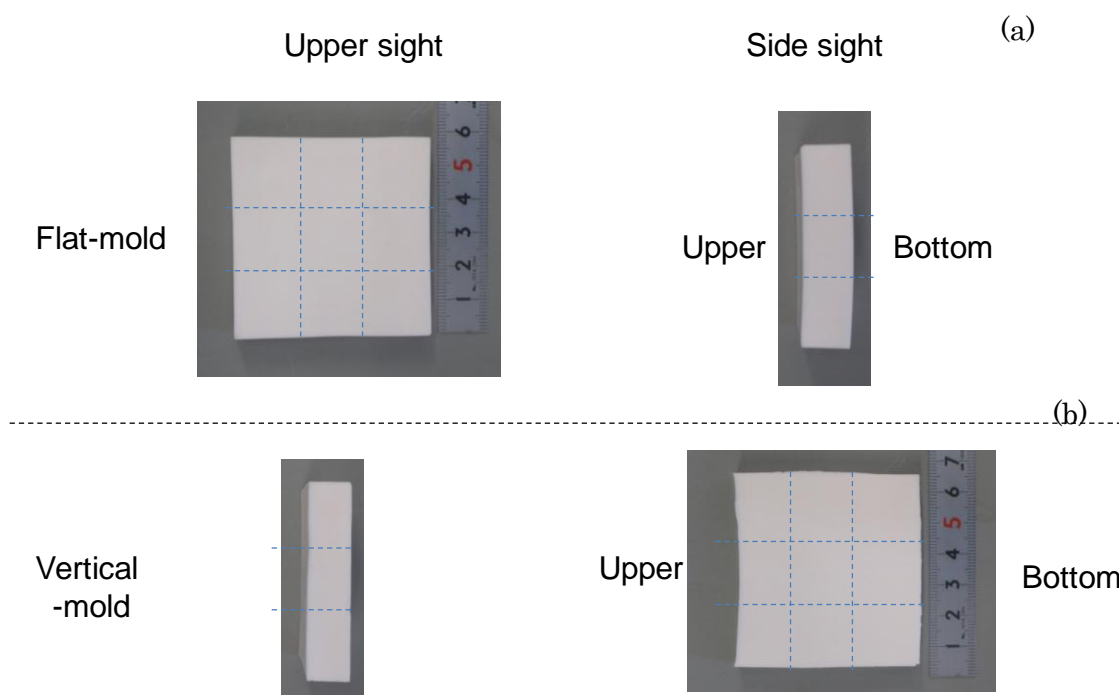


Fig.2.5 Picture of sintered body , which fabricated from (a) Flat-mold and (b) Vertical-mold.

焼成前後の寸法変化について、最も収縮率が大きい 53vol%のスラリーより作製した焼成体を用いて測定した。図 2.6(a)に粉体濃度 53vol%スラリーを用いて平型に成形し焼成した焼成体の F-1~F-9 における横 : X、縦 : Y、厚み Z の焼成収縮率を示す。焼成収縮率は、F-2,F-8,F-4 および F-6 の角部に挟まれた部分で一方向 (X または Y) に収縮率が大きく、他方向 (Y または X) に小さくなる傾向が見られた。そして、F-2 および F-8 では X 方向で F-4 および F-6 では Y 方向で焼成収縮率は小さく、14%程度となった。そして、F-2 および F-8 では Y 方向で、F-4 および F-6 で焼成収縮率は大きく 16%程度となった。さらに、F-1,F-3,F-7 および F-9 においては X 方向、Y 方向の焼成収縮率はほぼ同じで、15.5%となった。Z 方向の収縮率は、中心の F-5 で最も高く 16.7%となった。

またさらに図 2.6(b)に X,Y,Z 方向の収縮割合の和の平均値を各パートに対して示す。収縮割合の平均値は 15.6%程度で、各パートでほぼ一定となった。これらのことから、

成形体の各パートでの焼成前後の密度変化は一定であるが、収縮方向は部分的に異なり、中心に向かって優先的に収縮する傾向がみられた。

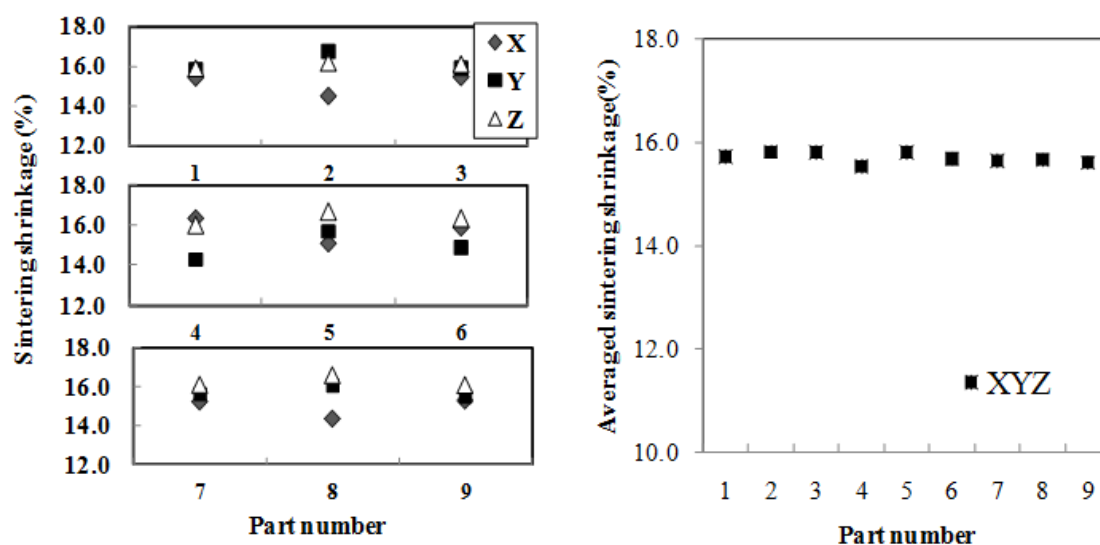


Fig.2.6 The Sintering shrinkage(%) of (a) each directions, and (b) average of each directions in each parts(showed in Figure 1), shaped by the Flat-mold green body. The shrinkage occurred toward center of the sintered body, although average of each direction were almost constant.

2-3.4 粒成長状態からの粒子充填状態の考察

焼成収縮決定因子について考察を行うために、粒成長状態の観察を行った。Fig.2.7に平型を用いた作製した焼成体の断面 SEM 写真を(a)F-1における外周部近傍（成形時型近傍）、(b)F-5における中心部（成形時 中心部）について示す。図 2.7(a)より、外周部近傍には長軸の粒子が方向性を持って配列しているのが見られる。この長軸粒子は、外周面（成形時は型壁面）に対し平行に配列している。そして、外周面から中心部に向かってこの長軸粒子はみられなくなっていた。一方で、図 2.7(b)より焼成体中心部には長軸粒子もみられず、粒子形状はどれも等方的であった。一般に、粒成長は粉体粒子接点を中心に粒子が一体化して生じる。このため、粒成長は粒子接点が多い方向に優先的

に生じる。一方で F-1 外周面は、成形時に成形型壁面に面した多部分である。これらのことより、成形型壁近傍での粒子充填状態は図 2.8 に示すようになっておりと推察する。すなわち、スラリーと成形型壁面との間には何らかの相互作用力が働いており、成形時において成形型壁面に沿って粒子は密に配列されていたと予想される。この結果、型近傍で局所的に粉体密度が増加し、長軸粒子状に粒成長していると考えられる。

以上のことから、成形体外周表面近傍での焼成収縮率は低下し、内部で大きく、焼成収縮が中心に向かって生じていたと考えられる。

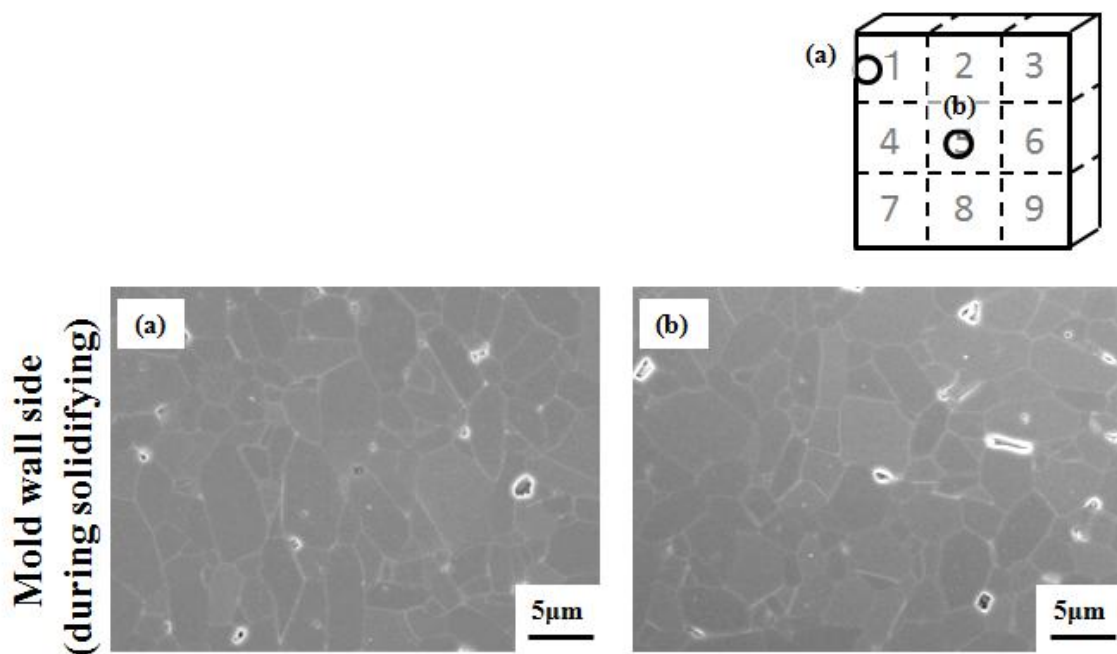


Fig.2.7 The Grain structure of Sintered body by Flat-mold, with (a)near the outside of “F-1”, and (b)central of “F-5”. There are long grains along the wall side.

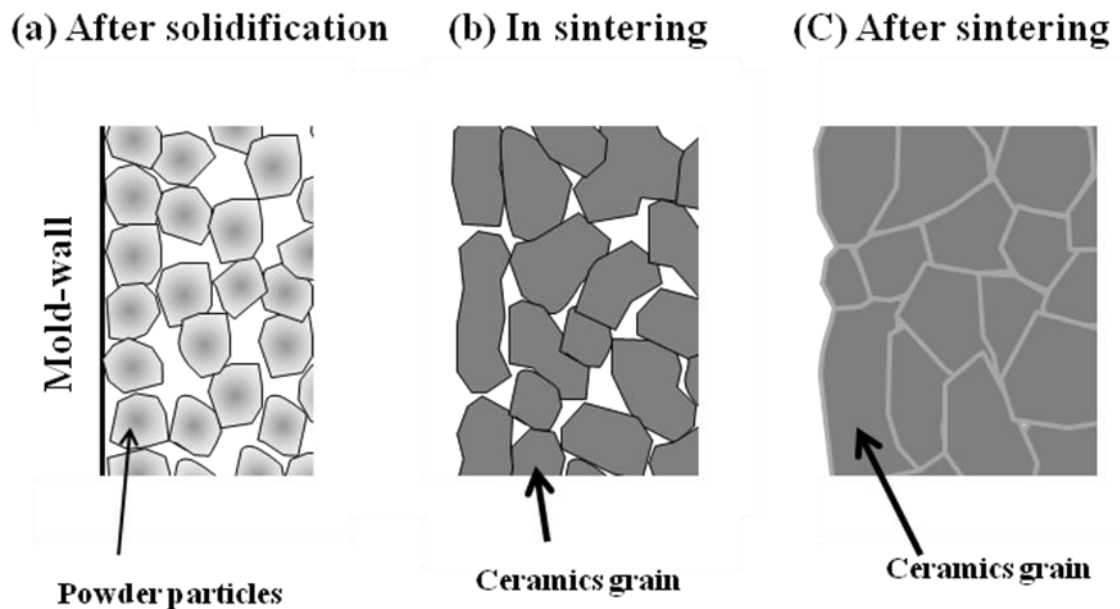


Fig.2.8 (a) The estimated powder particle packing state at wall-side after solidified body, (b) The estimated grain growth state, and (c) The observed grain growth state in sintering body, near the outside(mold-wall side), refer to Fig.2.7 (a).

一方、縦型においても、焼成体外周面に沿って長軸粒子が配列しており、平型と同様の傾向が得られた。また、Fig.2.9に縦型を用いて作製した焼成体(a)V-1 および(b)V-9のそれぞれの中心部の断面SEM写真を示す。V-1は成形時に上部にあり、V-9は下部に位置していた。これらSEM写真より、V-1においては粒径は2~4 μm であるのに対し、V-9においてほとんどの粒子の粒径は4 μm 以上となっている。すなわち、成形時に下部に位置していたV-9において粒成長が促進されている傾向がみられた。一般的に粒子充填密度の向上も粒成長を促進する。これらのことから、粒子沈降の影響により上下部における焼成収縮差が生じていたものと考えられる。

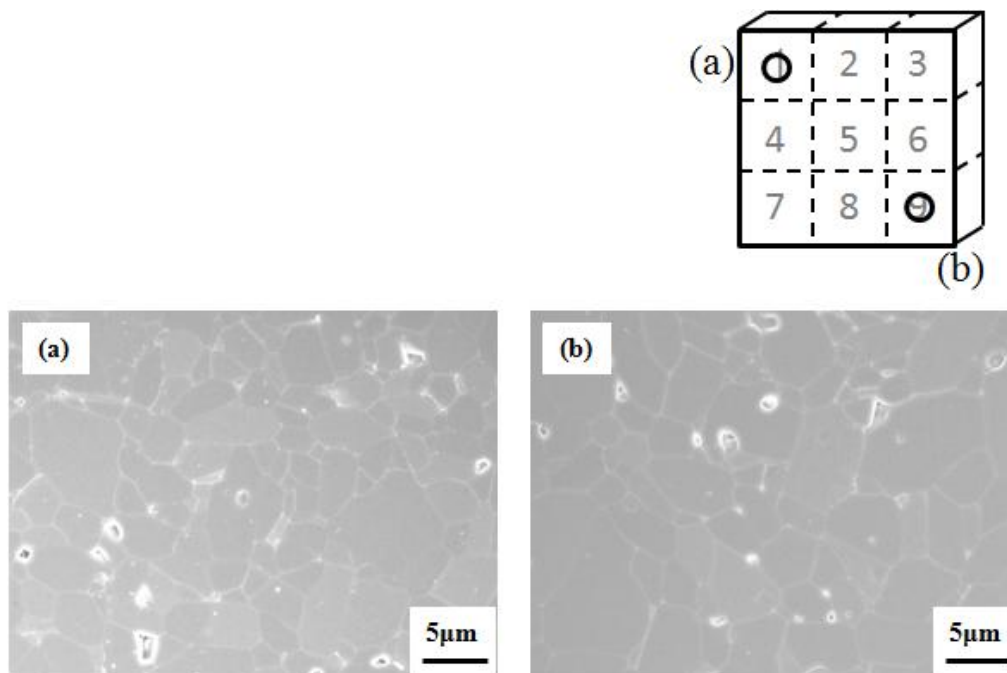


Fig.2.9 The Grain structure of Sintered body by Vertical-mold, with central of (a) "V-1", and (b) "V-9". The mostly grain size is larger in (b) "V-9" bottom of the sintered body.

2-4 結論

ゲルキャストリング成形法において作製した成形体の、焼成体収縮挙動決定因子について、スラリー性状以外の要因の調査を行った。平面方向および縦方向における焼成収縮挙動の測定結果より、等方的な焼成収縮は得られず、中心に向かった収縮が得られた。また、成形体上部における焼成収縮が大きくなる傾向が見られた。一方で、焼成体を9分割して焼成収縮挙動を評価した結果、各部分における焼成収縮率の総和の平均はほぼ一定となった。

そして、断面 SEM 観察による粒成長状態の観察より、成形時に成形型壁面に面した部分に沿って、長軸粒子の配列が見られた。またさらに、成形体下部において粒成長の促進する傾向を確認した。

これらの結果より、成型型とスラリーの何らかの相互作用と、成型時に生じる注型後からその場固化反応終了までの粒子沈降の影響で、焼成収縮は不均一になり、焼成後の変形を生じているものと考えられる。焼成収縮を等方的にし、形状付与の安定化を得るためには、これらの影響についても解決する必要があることが示された。

参考文献

- 1) M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle and G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 581 (1998).
- 2) A. C. Youn, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 612(1991).
- 3) K.Prabhakaran and C. Pavithran, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1115 (2000)

第3章 ゲルキャスト成形体へ粒度分布が及ぼす影響

3-1. 緒言

「形状付与の安定化」のためには、粒子充填密度の高い成形体を得ることが重要であることを、第1章で述べた。ゲルキャスト成形法においては、高濃度スラリーを用いることに高密度成形体が得られることが示されてきた^{1),2)}。一方で、原料粉体の充填性を向上させることも、高い粒子充填密度を得るために重要である。粉体充填層の充填密度について、鈴木らは、粉体充填層において粒度分布より粒子充填状態をシュミレーションし、空隙率を算出した。そして、均一径粒度分布から離れた条件で、空隙が減少することを示した^{3),4)}。空隙率を ε とすると、充填密度は $(1 - \varepsilon)$ で表され、空隙率の減少により充填密度が増大する。すなわち、粉体粒子間空隙に微粒を配合充填することによりさらなる高密度化が期待される。しかしスラリープロセスでは、溶媒中で粒子は凝集体を形成するために、原料と異なった粒度分布を持つ粉体として振る舞う。一般的に、粒子間空隙への充填を狙って微粒粉体を原料に配合しても、成形体密度は低下してしまう。これは、微粒が高次凝集体を形成し易く、見積もりよりも大きい径を形成するためと推定される。凝集体の形状および凝集径などの状態は、スラリーへの分散剤添加条件または粒子自身の形状、粒径サイズ、表面活性の影響を受けて変化する⁵⁾。

そこで本章では、粒子凝集の影響が加味されたスラリーの粒度分布と、ゲルキャスト成形法により得られた成形体の充填密度との相関性について評価した。粒子凝集の影響は粒径サイズの増大により低下することから、メジアン径 $3\mu\text{m}$ および $0.78\mu\text{m}$ の粉体に対し $0.4\mu\text{m}$ の粉体を配合し、スラリーの粒度分布および粘性挙動について比較し分散・凝集状態を考察した。また、乾燥収縮率および成形体密度を評価し粒子充填状態について考察した。そして、スラリー中での凝集粒子を含んだ粉体粒度分布から、鈴木らのモデルを用いて充填密度の推定を行った。得られた推定充填密度と成形体より評価した粒子充填密度との関係について考察を行い、成形体高密度化の為の粉体粒度分布条件に対する設計指針を得ることを目的として検討を行った。

3-2. 実験

3-2-1. 原料

異なる粒度分布を持つアルミナ粉体を配合し原料粉体を調整した。一般的に用いられているアルミナ粉末、住友化学社製スミコランダムを用いて、それぞれ”A”(AA-03 メジアン径：0.4 μ m)、“B”(メジアン径：0.78 μ m)、および”C”(メジアン径：3.0 μ m)とした。これら粉体のレーザー回折・散乱法により測定した粒度分布を Fig.3.1 に示す。またさらに Fig.3.2 は、(a)粉体”A”,(b)”B”および(c)”C”それぞれの SEM 写真をそれぞれ示す。粉体”B”および”C”に対する”A”の配合割合 $A/(A+B)$ または $A/(A+C)$ を 0% から 50% まで 10% ずつ変化させて実験を行った。本報告では、それぞれの組み合わせで配合された粉体を”A/B”および”A/C”と表記する。

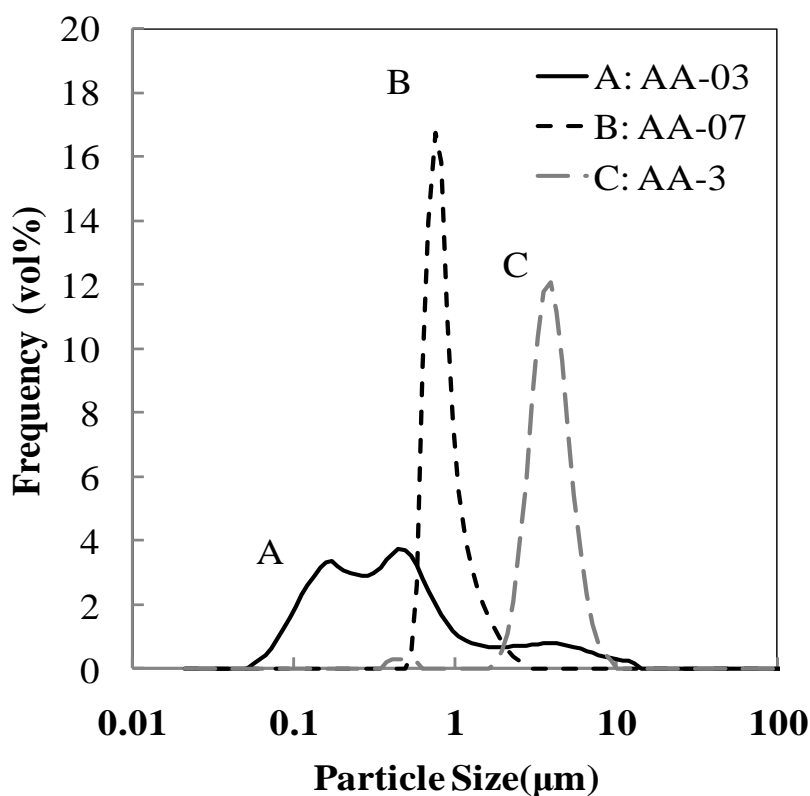


Fig3.1 Particle size distribution of powder “A,” B” and “C”.

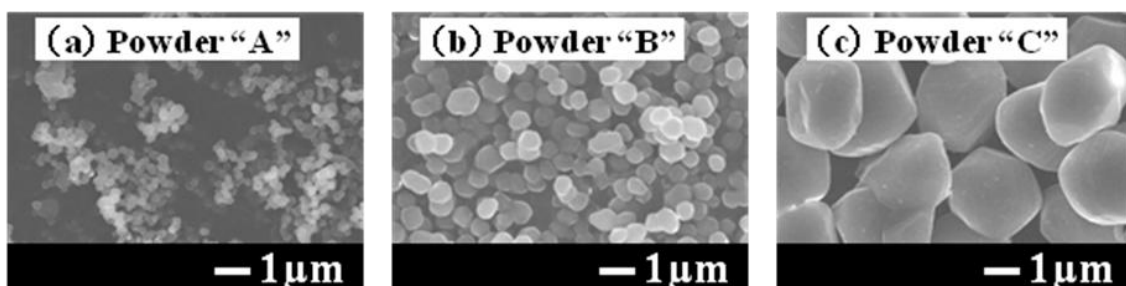


Fig.3.2 SEM photograph of powder (a) “A”,(b)”B” and (c)”C”.

3-2-2. ゲルキャストニング成形法

アルミナ粉体、分散剤、有機モノマー、架橋剤およびイオン交換水を混合することによりゲルキャストスラリーを調合した[3-8]。アルミナスラリーの濃度は 55vol%

(83wt%) になるように調整した。分散剤（カオーセラ 2100,花王（株））は、原料粉体の比表面積 1m^2 あたり 1.2mg、2mg および 7.8mg になるように調整して添加した。同粉体重量であっても、粉体の配合する比と組み合わせによって粉体の表面積は変化する。そこで、分散剤添加量は比表面積を基準に調整した。そして、これら分散剤添加条件を変えることによって変化する、粉体分散状態の変化が充填特性に与える影響について考察した。有機モノマー：メチレンアクリルアミド（和光化学(株)）と架橋剤：N,N'-メチレンビスアクリルアミド（和光化学（株））は、アルミナ粉末に対してそれぞれ 3.9wt%および 1.3wt%になるように調整して添加した。スラリー混合はボールミルにて 48 時間行い、反応開始剤：過硫酸アンモニウム（和光化学（株））を加えることにより重合反応を開始し、その場固化した。また、重合反応の触媒として、反応開始剤と同時に N,N,N',N'-テトラメチルエチルジアミン（和光化学（株））を加えた。その場固化により得られた、湿潤なゲルキャスト硬化体は、脱型後に、室温で 6 日間乾燥後にさらに真空乾燥（0.1Pa 80°C）24 時間を行い、成形体を得た。

3-2-3. スラリーおよび成形体の評価

スラリー粘性については、注型時の流動により加わるせん断応力に相当する測定条件である、せん断速度 15s^{-1} の時の見かけ粘度について粘度・粘弾性測定装置

(Rheostress600, HAAKE 社製) を用いて評価した。成形体は $25\text{mm}\phi \times 20\text{mm}$ の成形型を用いて作製した。乾燥前の硬化体の寸法は成形型の寸法と同一と考え、乾燥後の成形体寸法との差分から乾燥収縮割合を算出し評価した。成形体と型の寸法はデジタルマイクロメーター (MDQ, ミットヨ製) を用いて測定した。

3-2-4. 粒度分布の測定および充填密度計算

粒度分布の測定はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置 (マイクロトラック MT3000, 日機装 (株) 製) によって行った。原料粉体の粒度分布は、粉体をイオン交換水に分散させ、ホモジナイザー (UH-600S, SMT Co(Ltd.) 製) で解砕処理を行なった後に測定を行った。スラリーにおける粒度分布は、レーザー透過率が 80% になるようにイオン交換水でスラリーを希釈して行った。超音波印加などの解砕処理は行わず測定した。分散剤の吸着状態はスラリー濃度によらず変化しないと考えられる。すなわち、スラリーを希釈し解砕処理を行わないで測定した粒度分布は、スラリー中での分散状態を反映するものとして評価した。

さらに、粒度分布より鈴木らのモデルを用いて充填密度の計算を行った^{4),5)}。成形体の空隙率を ε とすると、充填密度は $(1-\varepsilon)$ となる。鈴木らのモデルによれば、空隙率 ε は式 (1) より求められる。

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^m S_{V_j} \cdot \varepsilon_j \quad (1)$$

ここで、 ε_j は任意の粒径を持つ粒子 j と、これに接触する粒子 k が形成する部分的な空隙率 $\varepsilon(j,k)$ の総和であり、式 (2) より求められる。そして、 S_{V_j} は粒子 j の粉体中での体積割合を示し、粒度分布測定結果より得られる。

$$\varepsilon_j = \beta_j \sum_{k=1}^m Sa_k \cdot \varepsilon(j, k) \quad (2)$$

式(2)中で、 β_j は比例定数であり、実測値 0.43 と同粒径をもつ粒子同士が形成する空隙率との比で求められる。最密充填時の空隙率 0.26 を用いて、 $\beta_j=0.43/0.26$ と仮定した。またさらに、 Sa_k は接触粒子 k の比表面積基準の存在割合を示し、粉体粒子形状が球体であると仮定して、粒度分布測定結果より算出された。またさらに、 $\varepsilon(j, k)$ は粒子 j と粒子 k の粒径比から幾何学的に算出された。

原料粉体より測定し粒度分布を配合割合に乗じて、理論的な粒度分布を合成し、これより”理論充填密度”を鈴木らのモデルにより算出した。任意の粉体” X ”” Y ”における粒度分布を $P(X), P(Y)$ とそれぞれ表すと、粉体” X ”の配合割合が r とすると、配合粉体の粒度分布 $P(XY)$ は次式(3)で表される。

$$P(XY) = r \times P(X) + (1-r) \times P(Y) \quad (3)$$

また、スラリー中より測定した粒度分布から計算された充填密度を”推定充填密度”として考察を行った。

3-3. 結果と考察

3-3-1. 分散剤添加量の最適化

分散剤添加量と分散状態の関係について調査するため、粉体”B”を用いた 44vol%スラリーにおいて、異なる分散剤添加量における粘度の測定を行った。

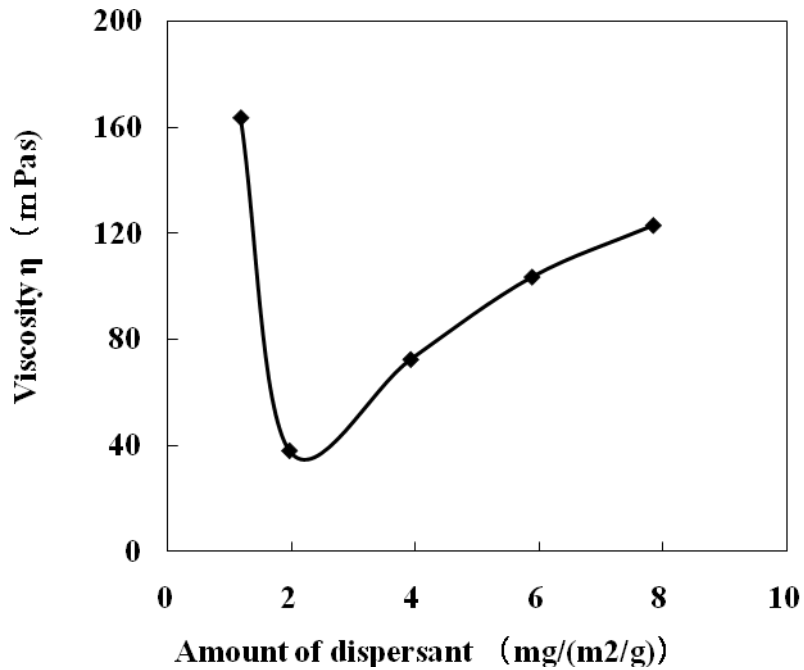


Fig.3.3 Apparent viscosity with amount of dispersant additive.

Fig.3.3 は粉体表面積 1m²あたりの分散剤添加量に対するスラリーの粘性変化を示す。図 3.3 より分散剤添加条件が 2.0mg の時に最も粘性が低下しており、これを最適的添加条件とした。さらに、1.2mg を過少添加条件、7.8mg を過剰添加条件とした。

3-3-2. 粒度分布からの理論充填密度計算

Fig.3.4(a)に粉体”A”、粉体”B”で個別に測定した粒度分布を、それぞれの配合割合で足し合わせた粒度分布を示す。さらに得られた粒度分布から鈴木らのモデルより計算された理論充填密度の変化を Fig3.4(b)に示す。粉体配合割合とは、粉体”A”、および”B”の混合後の総量に対する粉体”A”の割合を示す。

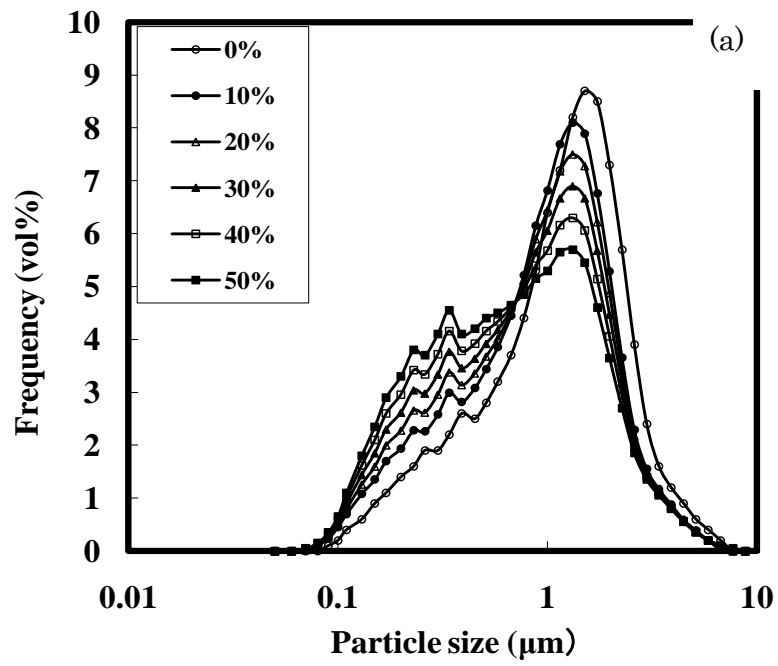


Fig.3.4(a) Calculated Particle size distribution which were mixed of powder “A” and “B”, in different mixing ratio.

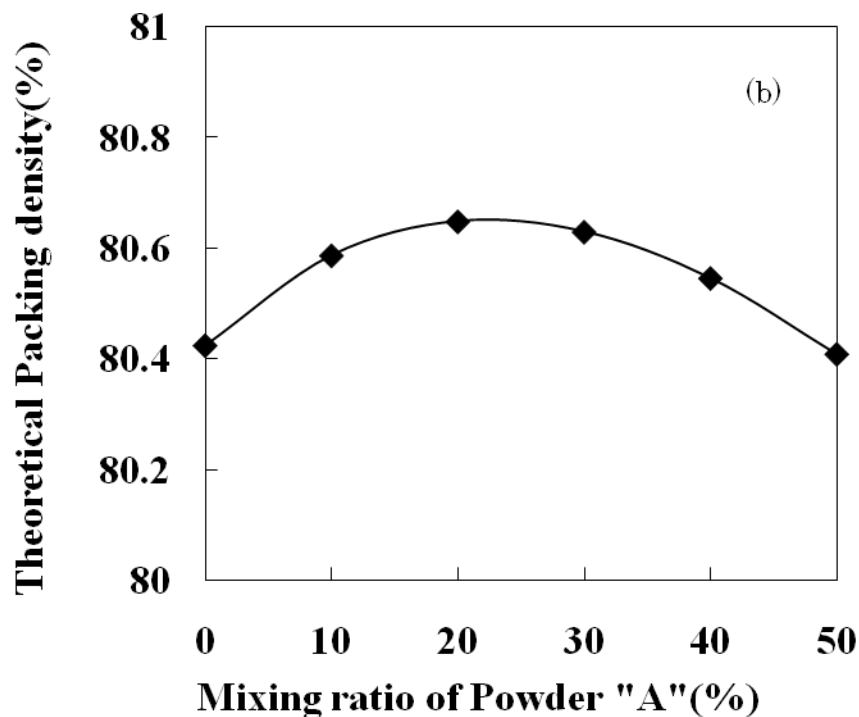


Fig.3.4(b) Theoretical Packing density which was calculated from Particle size distribution of Fig3.4(a)

Fig.3.4(a)より、粉体"A"の配合割合が増加することにより、低粒径粒子が増加することが分かる。そして Fig.3.4(b)より粉体"A"の混合割合が 20-30%において最も充填率が高くなるとの計算結果が得られた。これは、最密充填時の 26%ある空隙に微粒が混合される条件と考えられる。

3-3-3. 分散状態による、スラリー中 2 次粒子径分布の変化

Fig.3.4(a)において、原料粉体を配合した際の粒度分布の変化について算出した。実際のスラリー中において、粉体粒子は凝集体を形成する。そこで、異なる分散剤添加条件においてスラリー中粉体の粒度分布を測定し、その変化について考察を行った。Fig3.5 に分散剤添加条件が(a)過少添加条件、(b)最適添加条件、そして(c)過剰添加条件の時の

スラリーにおいて測定した粒度分布を示す。それぞれの添加条件で、粉末”A”は0から50%まで配合した。

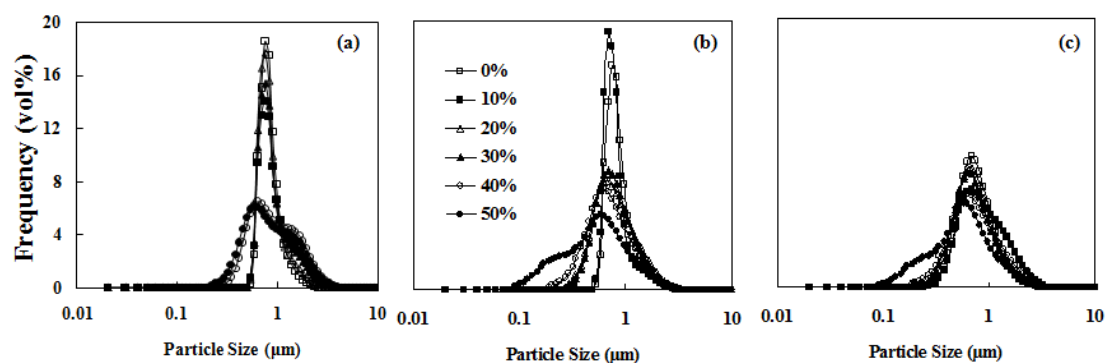


Fig.3.5 (a)shortage dispersant condition,1.2mg/m², (b)optimized dispersant condition, 2.0mg/m², and (c)excessive dispersant condition 7.8mg/m²

いずれの添加・配合条件においても、分布のピーク値は0.7μm程度であり、粉体Bのメジアン径が1.1μmであるのに対し、低粒径側へシフトしている。これは、いずれの添加・配合条件においても0.7μm未満の粒子が凝集体を生成し、0.7μm程度の2次粒子が多く生成していることを示唆している。図3.4(a)から、過少添加条件で配合条件が0-30%においては、0.5μm未満の粒子径がほとんど観測されず、これらの粒径を持つ1次粒子はすべて凝集体を形成している。そして、40-50%の配合条件で小粒径側の分布が広がるとともに、1.7μm程度の粒径が観測され、粉体”A”が過剰に増加することにより、粉体Bと凝集体を生成したものと考えられる。

過剰添加条件 (Fig3.5(c)) において、粉体”A”配合割合50%以外の条件では、いずれの分布もほぼ同様の広がりを見せていた。メカニズムについてはさらなる検討が必要だが、配合条件よりも分散状態によって、スラリー中の凝集粒子径が一定になり易い傾向が見られた。

3-3-4. 粒度分布・分散状態による粘性挙動の変化

各分散剤添加条件において、粉体”B”に対し粉体”A”を配合し粘性挙動の変化について測定を行った。Fig3.6 に見かけ粘度 η の粉体”A”配合割合に対する変化を示す。

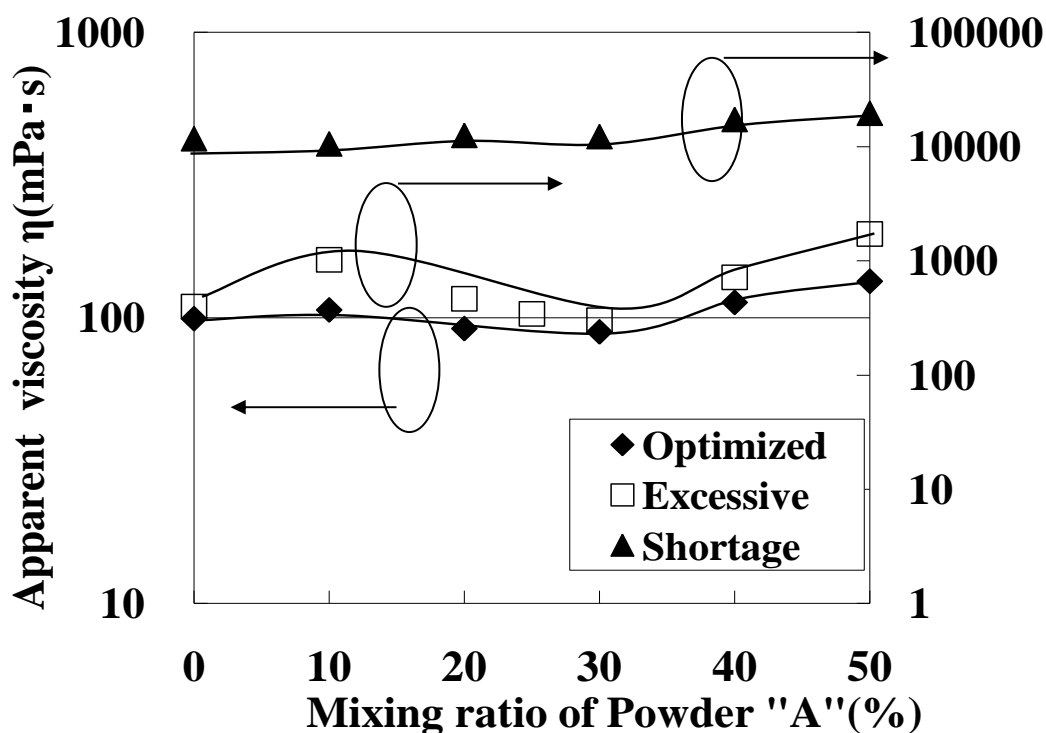


Fig.3.6 The apparent viscosity η with the percentage mixing ratio of “A”, in each dispersant condition.

最適添加条件および過剰添加条件において、粉体の充填度が最も高くなると推定される、配合割合が 20-30wt%において最少となる傾向が見られた。これら静的粘度と理論充填密度 (Fig3.4(a)) の計算結果について相関性が見られている。充填密度の高い条件では、一定の粉体濃度においても、スラリー中での粒子接触を抑制できるため、流動性は向上し、粘性が低下する。原料粉体とスラリー中では、異なる粒度分布が得られてい

たが、理論充填密度が最も高くなる条件で、最適添加条件および過剰添加条件でも粘性が低下する傾向がみられていた。これは、流動中に加わるせん断応力による凝集粒子の解砕が進むことにより、原料粉体を配合した状態に近くなっているものと考えられる。

過少添加条件においては、粉体”A”配合割合が 0-30%でほぼ一定であるが、30-50%でわずかに増加する傾向がみられている。図 3.3(a)より粉体”A”配合割合が 40%,50%において、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微粒の増加がみられており、これが粘性上昇の要因となっていると考えられる。分散剤過少条件では、流動中の凝集粒子の解砕を示すような、粘性の変化は見られなかった。

3-3-5. 粒度分布・分散状態による成形体特性の変化

各分散剤添加条件において、異なる配合条件のスラリーを用いて成形体を作製し、成形体密度および乾燥収縮割合について測定した。Fig3.7(a)は各条件で作製した成形体の成形体相対密度、Fig3.7(b)はそれぞれの乾燥収縮割合を示す。図 3.5 より、過少添加条件および最適添加条件において、成形体相対密度は理論充填密度 (Fig3.4(b)) が最も高かった 30%において最大となり、それぞれ相対密度は 58%および 58.5%となったが、乾燥収縮量はほぼ一定であった。一方で、過剰添加条件において、成形体相対密度は、密度は粉体”A”配合割合が 30-50%で増加し、配合割合 50%で成形体密度 60.9%となった。

ここまでの結果から、理論充填密度の向上する条件で最適分散条件では、成形体相対密度が向上する結果が得られた。一方で、スラリー中において粒度分布は原料粉体と比較して異なり、分散状態によっては、理論充填密度と成形体相対密度の相関性が得られなかった。スラリー中における粒度分布から成形体相対密度の向上する条件を推定し、粉体粒度の設計指針を得るためには、凝集度を抑制した条件での粒度分布の影響を評価する必要がある。そこで、3.3.6 章以降では、凝集度の影響が抑制するため、配合する母粉体にメジアン径が $3.0\mu\text{m}$ の粉体”C”を用いてさらに研究を進めた。

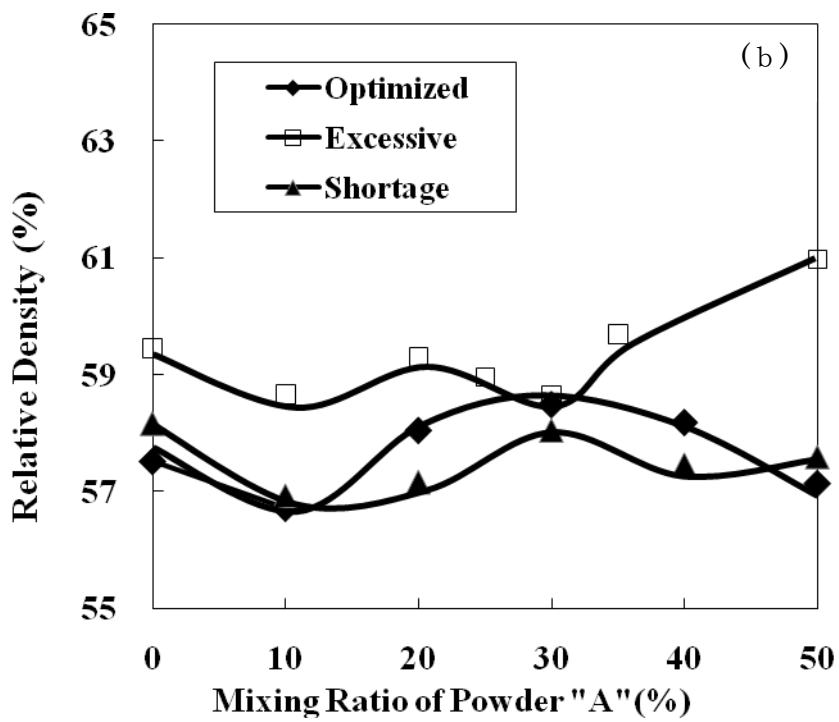
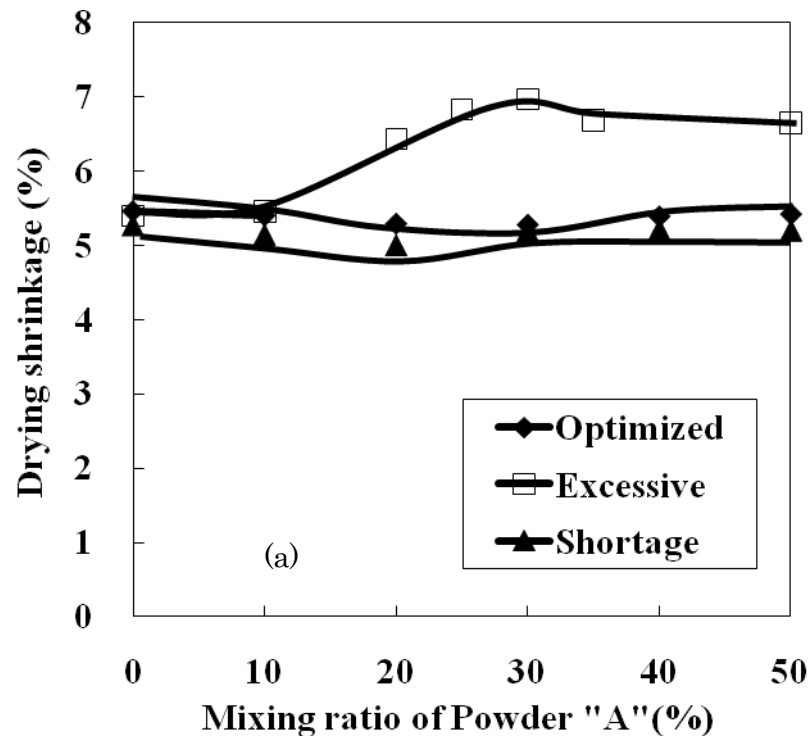


Fig.3.7 (a)Relative density and (b) Drying shrinkage with mixing ratio of "A"

3-3-6. 粒径サイズによるスラリー中粉体の粒度分布変化および理論・推定充填密度の比較

異なる母粉体を用いた、混合粉体“A/B”および“A/C”においてスラリー作製後に測定した粒度分布を比較し、粒径サイズによる凝集度の影響度の変化を考察した。分散剤添加条件はいずれも最適条件として、粉体表面積 1m^2 に対し 2mg となるように調整した。

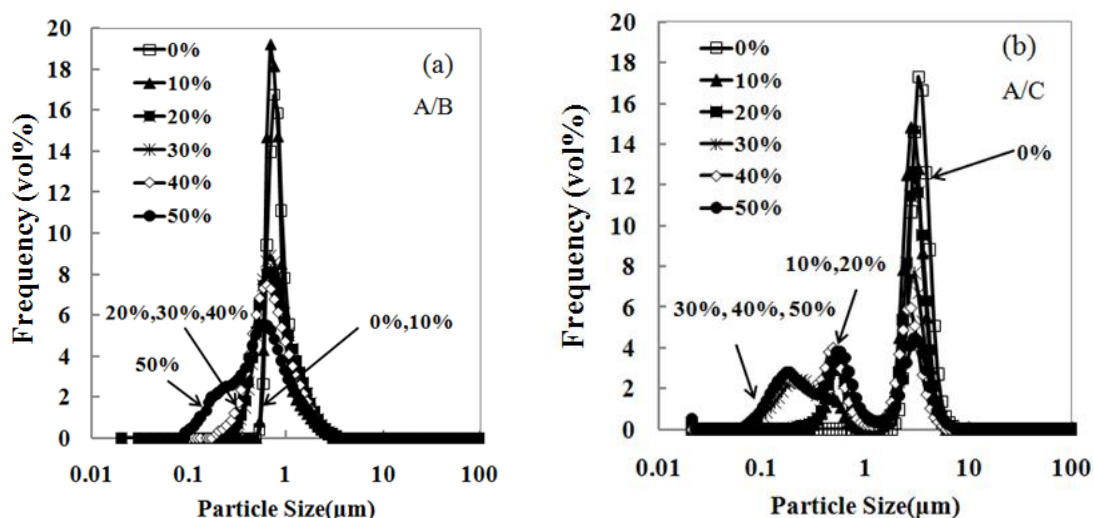


Fig3.8 The particle size distribution in alumina slurry of blended powder (a)“A/B”, and (b) “A/C”, with different percentage of blending ratio “A”.

Fig3.8 に異なる配合比の(a)“A/B”(Fig.3.5 (b)と同様)および(b)“A/C”より作製したスラリーの粒度分布を示す。Fig.3.8(a)より、分布の形状は粉体“A”配合割合が、0%から40%でシングルピークとなっており、粉体“A”由来の $0.4\mu\text{m}$ 以下の粒子は観測されなかった。ピークのモード径は $0.7\mu\text{m}$ 付近となっていた。50%では、 $0.4\mu\text{m}$ 付近の粉体“A”由来の粒子が観測されている。これらの結果から、“A/B”配合スラリー中においては、粉体“A”配合割合が0%から40%の条件では、ほとんどの粉体“A”由来の粒子が凝集粒子を形成していることが示された。配合割合50%の結果より、粉体“A”由来の微粒が過剰になると、凝集体を形成しきれなくなったため、 $0.4\mu\text{m}$ 以下の粒子が観測されたと推察する。Fig3.8(b)より、“A/C”配合スラリーにおいては、粉体“A”配合割合が10%、20%ではダブルピークの分布を示し、30%から50%ではトリプルピークの分布を示した。これら低粒径側のピークは粉体“A”由来の粒子を示している。Fig3.8 (a)で配合割合10%から40%で粉体“A”由来の微粒が観測されてなかったのに対し、“A/C”配合スラリーでは顕著に観測された。これらの結果より、“A/C”配合スラリーでは粉体“A”由来の微粒の

凝集粒子が減少していることが分かった。これは、粉体"C"において凝集度が低下していることと、 $3\mu\text{m}$ 程度の粒子が、粉体"A"由来の粒子の凝集粒子を解砕し分散が進んだ効果であると考察する。

さらにスラリーの粒度分布から、鈴木らのモデル^{3,4)}を用いて充填密度の推定計算を行った。図3(a)は推定計算した"A/B"および"A/C"における推定充填密度の粉体"A"配合割合に対する変化を示す。また図3(b)に原料粉体の粒度分布を粉体"A"配合割合に乗じて合成し、得られた粒度分布より計算した理論充填密度の粉体"A"配合割合に対する変化を示す。

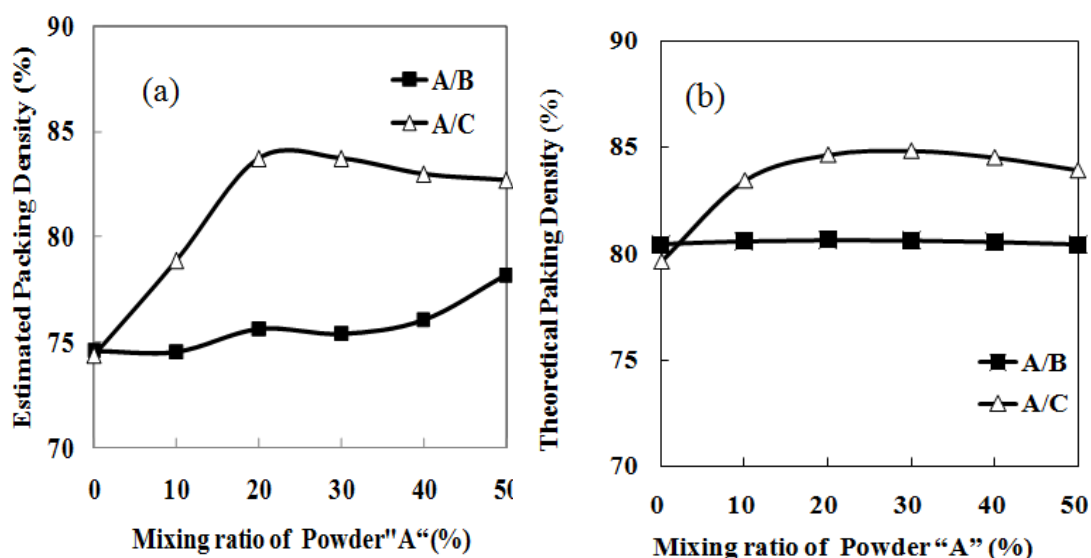


Fig.3.9 (a)The estimated packing density from particle size distribution in slurry, and (b) Theoretical Packing density from raw powder particle size distribution of blended powder "A/B" and "A/C".

Fig.3.9(a)より"A/B"配合スラリーにおいては、粉体"A"配合割合の増加に伴い推定充填密度は増加し、配合割合50%において、最大値の78%となると計算された。これに対し、"A/B"配合粉体における理論充填密度は、図3(b)より配合割合30%で最大値81%となるが、配合割合に対する変化傾向はほぼ一定となると計算された。いずれの配合割合においても推定充填密度は理論充填密度よりも低くなっていた。これは、"A/B"配合スラリー中では粉体"A"由来の微粒が凝集粒子を形成し実効的な粒径が増大していたため、

粉体”B”の粒子間空隙に充填されないことを示す。故に、推定充填密度は理論充填密度に対して低下していたと考察する。一方で、”A/C”配合スラリーにおいては、推定充填密度の粉体”A”配合割合に対する変化傾向は理論充填密度とほぼ同様に変動している。そして、20%から50%では理論および推定充填密度の値もほぼ同様となった。粉体”A”配合割合が20%で”A/C”配合粉体における理論充填密度の最大値が85%となるのに対し、推定充填密度は同配合条件で84%と計算された。これは、スラリー中での粒子凝集の影響が抑えられているためと考察する。またさらに、”A/B”および”A/C”における推定充填密度、理論充填密度をそれぞれ比較すると、”A/C”において各充填密度が高くなる傾向がみられている。すなわち、粒径比の増大により粒子間空隙が拡張し、粉体”A”が充填され易くなっていることを示す。

3-3-7. 粒径サイズによるスラリー粘性挙動への粒度配合の影響変化

Fig.3.9 は”A/B” (Fig.3.6 と同様) および”A/C”配合スラリーにおける、粉体”A”配合割合に対する見かけ粘度の変化を示す。

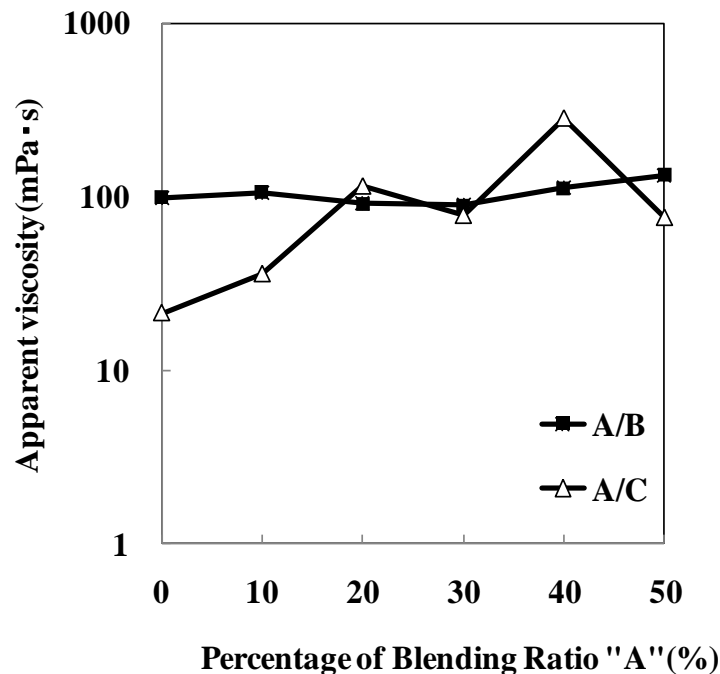


Fig.3.10 Apparent viscosity with blending ratio of “A” in slurry of blended powder “A/B” and “A/C”.

“A/B”スラリーでは粉体“A”配合割合に対し、理論充填密度が向上する条件で粘性が低下したことを、3. 3.4 章で述べた。しかし、“A/C”配合スラリーと比較すると、変化割合は小さく、ほぼ一定にみられる。一方で、“A/C”配合スラリーにおいては、粉体“A”配合割合の増加に伴い粘性は増加する傾向が見られ、配合割合 20%および 40%では極大となる傾向がみられていた。これは、粉体“C”由来の粒子により解砕が進んだために、分散剤が実質的に不足した状態になったためと推察する。Fig3.3(b)では、粉体“C”を配合することにより粉体“A”由来の一次粒子が観測されている。粉体“C”由来の粒子は、粒子径が大きいため慣性力が粉体“B”由来の粒子より大きく、凝集粒子を解砕する効果を有しているものと予想される。すなわち、分散剤添加量の最適化実験時には解砕し切れなかった凝集粒子が、粉体“C”を配合した効果により解砕され、分散剤に対する粒子表面積が実質的に増加したと考察する。この結果からも、粉体“C”由来の粒子がスラリー中の凝集粒子を解砕したものと考えられ、その結果として粉体“A”配合割合の増加に伴い粘性が増加し不安定になっていると推察する。

3-3-8. 推定充填密度と成形体特性の比較

スラリー中の粒度分布より推定した充填密度が成形体特性へ与える影響について考察するため、乾燥時の収縮率と成形体密度について評価を行った。成形体中に含まれる有機成分の添加量はほぼ一定であることから、成形体密度が粒子充填密度を反映しているものとして考察した。Fig3.11(a)は“A/B”および“A/C”配合スラリーにおいて、異なる粉体“A”配合割合より成形体を作製し、測定した乾燥収縮率を示す（“A/B” Fig.3.7(a)より）。“A/B”配合スラリーより作製した成形体においては、乾燥収縮挙動はいずれの粉体“A”配合割合に対しても 5.5%程度で一定となった。“A/C”配合スラリーにおいては、収縮率は 0%から 20%で急激に増加し、20%から 40%で増大し最大収縮率は 7%となった。この変化挙動は、スラリーにおける粒度分布より推定した充填密度の傾向（図 3(a)）と類似しており、推定充填密度の高い条件では達成し得る成形体密度が向上したため、乾燥収縮率が増加したものと考察する。また、乾燥収縮率は“A/B”配合スラリーより作製した成形体と比較して、“A/C”スラリーより作製した成形体で、粉体“A”の配合により向上する結果が得られた。

さらに、これら成形体において測定した成形体相対密度を Fig.3.7(b)に示す。"A/B"配合スラリーより作製した成形体においては、理論充填密度が最大となる粉体"A"配合割合：30%のときに成形体相対密度が最大となり 58.5%とないたのに対し(3.3.5 章)、"A/C"配合スラリーより作製した成形体においては、配合割合が 20%から 40%で成形体相対密度は向上し、配合割合 40%のときに最大の成形体相対密度 63.1%が得られた。粉体"A"配合割合に対する変化挙動は、"A/C"配合スラリーより作製した成形体において、スラリー中の粒度分布より推定した充填密度および乾式粉体より計算した理論充填密度との相関性が見られた。一方で、推定された最大充填密度 83%に対し、得られた成形体相対密度は 63.1%であった。ゲルキャストニング成形法においては、成形体相対密度はスラリー濃度によっても影響を受ける^{1),2)}。絶対値の推定には、この様な因子の影響についてのさらなる検討が必要である。一方で、Fig.3.11 (b)より充填特性の向上によって相対密度が向上する傾向が見られた。このことから、成形体相対密度の増加傾向の推定には、鈴木らのモデルによる粒度分布の評価が有用であることが示された。

3-4. 結論

ゲルキャストニング成形法において、スラリー中での凝集粒子を含んだ粉体粒度分布から、鈴木らのモデルを用いて充填密度の推定を行った。得られた推定充填密度と成形体より測定した充填密度との関係について考察を行い、成形体高密度化のための粉体粒度分布条件に対する設計指針を得ることを目的として検討を行った。その結果、メジアン径 0.78 μm 粉体と 0.4 μm 粉体を配合し原料を調整した際には、凝集体生成の影響によりスラリー中粒度分布と成形体相対密度との相関性は得られなかった。一方で、メジアン径 3.0 μm 粉体と 0.4 μm 粉体を配合し原料を調整した際に、推定充填密度と配合割合に対する変化傾向に相関性が見られた。すなわち、粉体凝集の影響を抑制することにより、鈴木らのモデルを充填密度向上条件の推定に適用可能であることが分かった。そして、凝集粒子を含んだスラリー中粒度分布においても、粒子間空隙へ微粒が充填され易い条件で成形体高密度化が期待できることが示された。

参考文献

- 12) Q. Zang and M. Gu, *Mat. Sci. Eng. A*, **399**, 351(2005)
- 13) M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle and G. Westmoreland, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 581(1998)
- 14) Suzuki, M., H. Kada and M. Hirota, *Adv. Pow. Technol.*, **10**, 353 (1999)
- 15) Suzuki, M., H. Sato, M. Hasegawa, M. Hirota, *Pow Technol.*, **118**, 53 (2001)
- 16) Takahashi, M., M. Oya and M. Fuji, *Adv, Powd, Tech*, **15**(1), 97 (2004)

第4章 大型成形体作製のための大粒子粉体を含むスラリーの沈降抑制法

4-1 緒言.

建材壁面用セラミックス、大面積基板製造装置用セラミックス、各種溶液のろ過用セラミックスフィルターなどの大型セラミックスを作製する際に、小粒径粉体を用いると、成形体内外部での乾燥・焼成進行度の差が顕著に生じ、収縮量の差によるクラックが生成する。そこで、大粒径粉体を用いて、焼成収縮を抑え、成形体内外部の焼成進行度を均一に保つことが要求される。しかし、ゲルキャストプロセスにおいては、大粒径粉体を含むスラリーは静置中の粒子沈降が早期に生じるため、注型後からスラリー固化の間に粉体濃度勾配が生じ、均質な成形体の作製が困難であると危惧される。

本章では、粒度配合により充填特性に優れた粉体を調製し、濃度均一性が得られ易い高濃度スラリーを用いて、大粒径粉体のゲルキャスト成形を行った。小粒径粉体を配合することによりスラリー粘性の上昇が懸念されるため、粉体充填特性と粘性の関係を調査し、適度な配合条件を決定した。そして、硬化速度の制御によりスラリー中の粉体濃度勾配が生じる前にスラリーその場固化過程を完了させ、粒子沈降の影響を排除することについて検討を行った。具体的には、加熱により硬化速度が制御可能な熱ラジカル発生剤であるアゾ化合物を反応開始剤として用いたゲルキャストプロセスにより、大粒径粉体より成形体を作製し、粉体充填密度（成形体密度）分布について評価した。

4-2. 実験

4-2-1. 原料

粒度分布の異なる粉体を混合し、充填率の向上について検討した。原料（試料）粉体として、微粒アルミナ粉体”A”（AA-03，メジアン径：0.4 μm ，住友化学(株)製）および大粒径アルミナ粉体”D”（D;AA-18，メジアン径：18 μm ，住友化学(株)製を用いた。さらに、母粉体として粉体”B”（AA-07，メジアン径 0.78 μm ，住友化学(株)製）および粉体”C”（AA-3，メジアン径 3.0 μm ，住友化学(株)製）を用いて比較した。これら粉体を配合し、粒度分布を調整することにより、各粉体の充填特性を制御した。粒度分布の調整により制御される理論充填密度については、鈴木らのモデル^{1),2)}を用いて計算し

た。鈴木らのモデルは、粉体中の各粒径と、これに接触する粒径とが構成する部分的な空隙率を、粒径比から幾何学的に算出し、部分的な空隙率に各粒径の粉体における存在割合を乗じた総和から統計的に粉体全体の空隙率を算出している（3.2.4 章参照）。これは粒度分布の変化による充填率の変化を反映するモデルとして、推定計算に用いた。

4-2-2. ゲルキャスト成形法

Fig.4.1 にゲルキャストプロセスの成形体作製手順を示す。

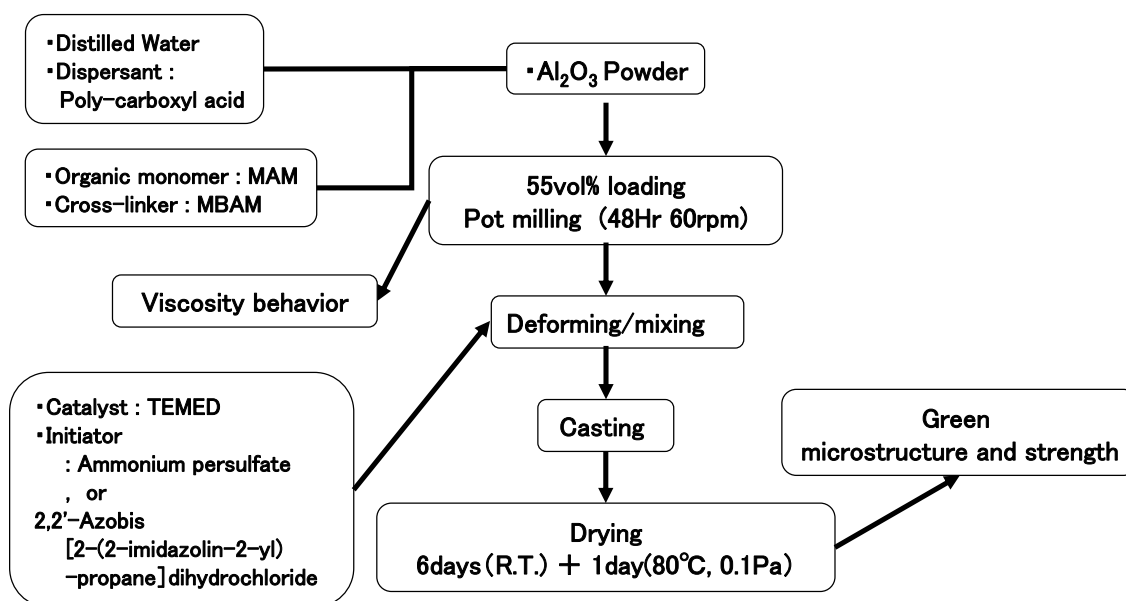


Fig.4.1 Procedure of preparing green body by gel-cast method

粒度配合により粒度分布を調整したアルミナ粉体、イオン交換水、ポリカルボン酸系分散剤（カオーセラ 2100，花王製）、モノマー：メタクリル酸アミド（和光化学(株)）および架橋剤：N,N'-メチレンビスアクリルアミド(和光化学(株))を48時間ポット混合し、アルミナ粉体濃度55vol%のスラリーを調整した。分散剤添加量は、粉体”B”への添加実験結果から、最も低粘性のスラリーが得られた添加条件である、粉体の表面積1m²あたり2mgとした。同重量であっても粒度配合条件により、表面積が異なるため、分散剤添加条件は比表面積を基準として決定した。モノマーおよび架橋剤添加量は、アルミナ粉体に対しそれぞれ、3.9wt%および1.3wt%（モノマー：架橋剤比=3：1）と

した。反応開始剤として、2種類のラジカル発生剤をそれぞれ用いて比較、検討を行った。従来のゲルキャストプロセスに関する研究²⁻⁸⁾で、用いられている触媒系ラジカル発生剤として、過硫酸アンモニウム、触媒：N, N, N', N'-テトラメチレンジアミンを用いた。そして熱ラジカル発生剤として2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾ-2-リル)プロパン]ジヒドロクロリドを添加し、恒温槽にて80℃、15分加熱した。反応開始剤を添加し混合・脱泡後に注型、その場固化し、湿潤な硬化体を得た。これを室温で6日間乾燥後にさらに真空乾燥(0.1Pa 80℃)24時間を行い、成形体を得た。

4-2-3. スラリーおよび成形体の評価

スラリー粘性については、注型時の流動により加わるせん断応力に相当する測定条件である、ローター速度15 s⁻¹の見かけ粘性について粘度・粘弾性測定装置

(Rheostress600, 英弘精機製)を用いて、評価した。成形体の評価は、走査型電子顕微鏡(JSM-6390LA, 日本電子製)による微構造観察、精密万能試験機(AGS, 島津製作所製)を用いた3点曲げ強度測定を行った。

また、成形体密度均一性の評価を行う為に、20mm φ × 75mm の型へ注型し、垂直に立てて円柱状成形体を作製し、離型乾燥後に15mm 間隔で鉛直方向に分割し密度を評価した

4-2-4. 熱ラジカル発生剤による硬化速度短縮

予備実験において、粉体”D”を用いたスラリーは10分程度の静置で粒子が沈降し堆積層が形成されることを確認した。ゲルキャストプロセスによる成形体作製においては、このようなスラリー中粉体の濃度勾配による粉体密度均一性への悪影響が懸念される。そこで、粒子沈降の影響を排除するために、熱ラジカル発生剤によるゲル硬化速度の制御について検討した。

モノマー/架橋剤/イオン交換水の混合溶液中に、①通常の反応開始剤：過硫酸アンモニウムおよび触媒のN,N'-テトラメチルジアミン、②熱ラジカル発生剤の2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾ-2-リル)プロパン]ジヒドロクロリドを加えてそれぞれゲル化した。これら溶液はゲル硬化により、疎な湿潤ゲルとなり白濁する。そこで、溶液がゲル硬化し白

濁するまでの時間を硬化時間として測定した。さらに、生成ゲルの熱分解挙動について、熱重量/示差熱分析計 (TG-8120, リガク製) の測定を行った。

4-3. 結果及び考察

4-3.1 熱ラジカル発生剤適用時の硬化速度及び生成ゲルの評価

はじめに、異なる反応開始剤において生成するゲルの硬化速度と熱分解挙動を比較した。粉体を含まない、モノマー：メタクリル酸アミドおよび架橋剤：N,N'-メチレンビスアクリルアミドをイオン交換水に混合溶解したのちに、通常の反応開始剤(a)：過硫酸アンモニウムおよび触媒の N,N'-テトラメチルジアミン、または熱ラジカル発生剤 (b)：2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾ-2-リル)プロパン] ジヒドロクロリドを加えてそれぞれゲル化した。触媒系反応開始剤を用いた (a) のゲルは室温に 30 分放置することで白濁、ゲル硬化したのに対し、熱ラジカル発生剤を用いた (b) のゲルは 80°C 中に恒温槽 10 分置くことにより白濁、ゲル硬化し、硬化速度を短縮することが出来た。

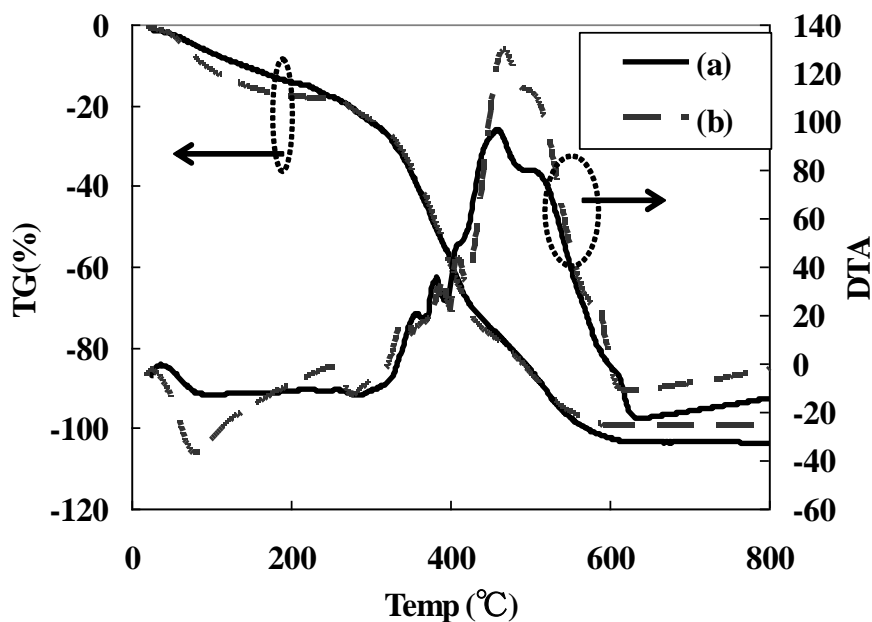


Fig.4.2 TG/DTA Measurement of Gel-cast samples polymerized using the (a) Persulfate, and (b) Thermal radical generator.

Fig.4.2 に、これらゲルを乾燥後に測定した TG/DTA の結果を示す。結果より熱分解挙動はほぼ同様であり、反応開始剤の違いは生成したゲルの熱分解挙動に大きな影響を与えなかったものと判断される。

4-3.2 粒度配合による充填性の調整

粉体層の充填密度は、粒子間の付着性、および粒度分布すなわち粒径比と分布の広がりにより決定される。Fig4.に粉体”D”に対し粉体”A”を配合し粒度分布を変化させた際の、理論充填密度の変化を、鈴木らのモデル^{3),4)}を用いて計算した結果を示す。

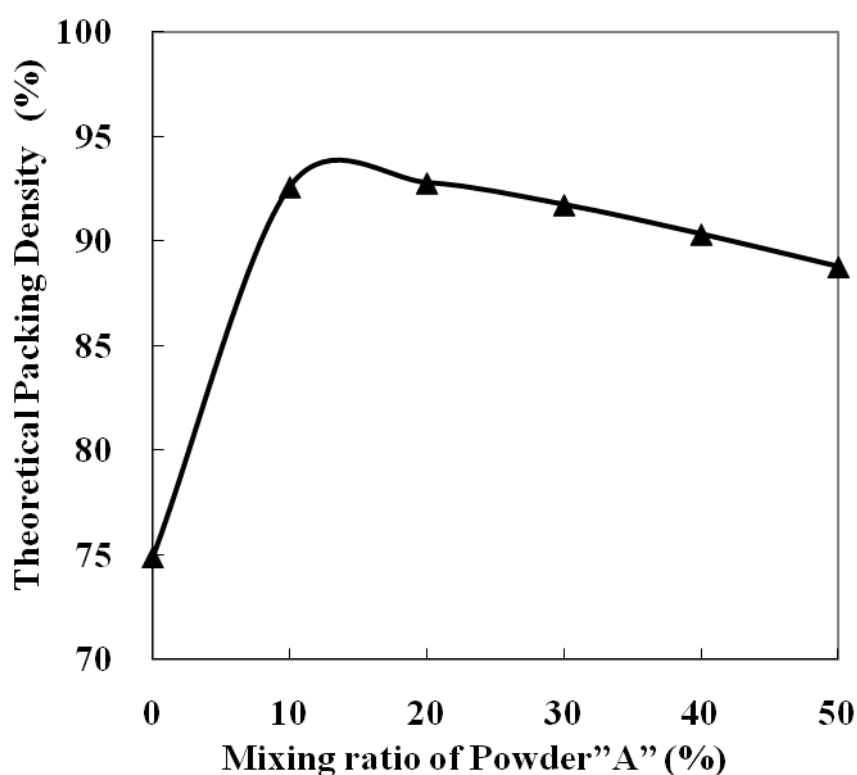


Fig.4.3 Variation of theoretical packing density with mixing ratio of powder "A"

Fig.4.3 において、これら粉体を配合した際に推定される充填率の変化は、いずれの粉体を配合した際でも、粉体”A”の割合が 20~30%において最も高くなった。そして、粉体配合 A/D=20/80 で 93%になると推定された。配合前の粒子の充填率は 70~80%程度であり、これらの空隙に対し、配合した小粒子が充填することにより充填率が向上していることが分かる。また、前章中の Fig3.9 (b)において粉体”A”と粉体”C”を配合した

際の理論充填密度は最大で 85%であった。このことから、粒径比の増大により理論充填密度が増大することが示された。

4-3.3 粒度配合の効果

粒度配合による、スラリーへの影響について、見かけ粘性評価により考察を行った。図 4.5 に、粉体”B”に対して粉体”A”を 0~50%配合して作製したスラリーの粘性の変化と、これらスラリーより作製した成形体の曲げ強度を示す。

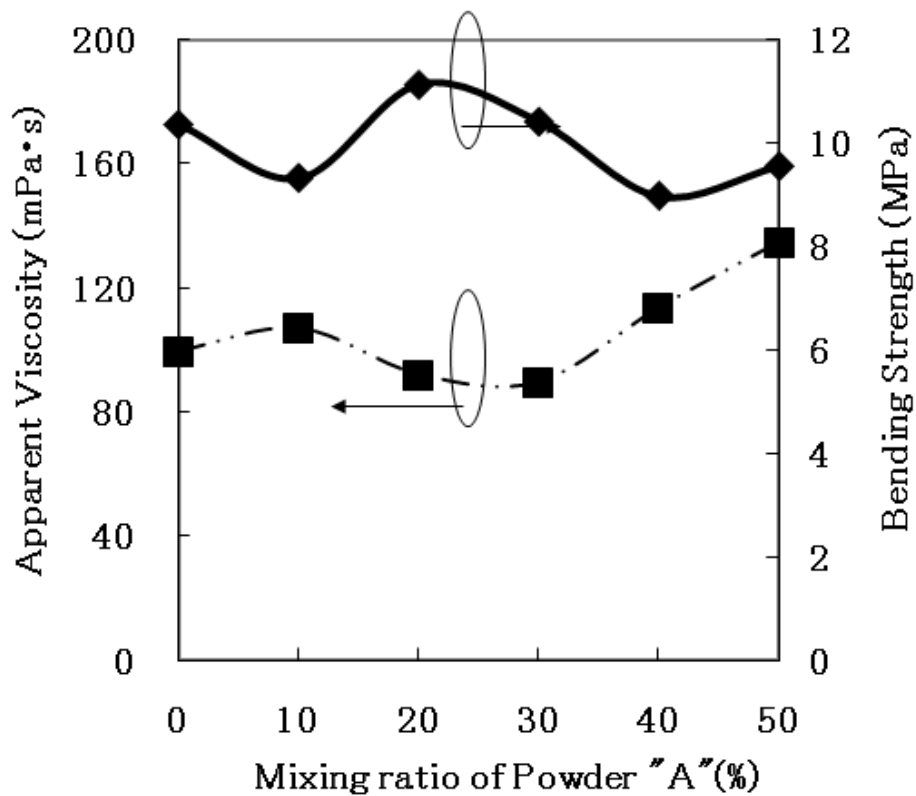


Fig4.4 Apparent viscosity, and bending strength of green body with Mixing ratio of Powder "A".

見かけ粘度は、図 4.4 で推定充填率が最も高かった 20~30%の配合条件で最も低くなり、全体的には粉体”A”の配合量の増加により粘性が上昇する傾向が見られた。これは、一定の粉体濃度においても粒度配合により充填率の高い条件で、スラリー中での粒子接触を抑制できる為、流動性が向上し、粘性が低下していると考えられる^{3),4)}。そして、

成形体強度においては、この推定充填率の高い20~30%において最大となる傾向が見られた。これは、流動性の向上により、成形体中の欠陥が生成するのを抑えられているためと考えられる。これらの事から、充填率の高い粒度分布を持つ粉体より、欠陥の生成を抑えた均一性に優れたゲルキャスト成形体を作製できるものと考えられる。

4-3.3 大粒径粉体成形

大型成形に有利な大粒径の粉体”D”に対して粉体”A”を、Fig.4.3より最も充填率が高くなると推定される配合条件配合割合20%で混合し、成形体を作製した。また、小粒径粉体の”B”及び”C”に対して粉体”A”を配合割合30%として作製した成形体の密度均一性について比較した。粉体”A”と”D”を配合し調整したスラリーにおいて、硬化時間が30分の通常の触媒系ラジカル発生剤：過硫酸アンモニウムを用いて、成形体を作製した。Fig.4.5に乾燥後の成形体の外観写真を示す。

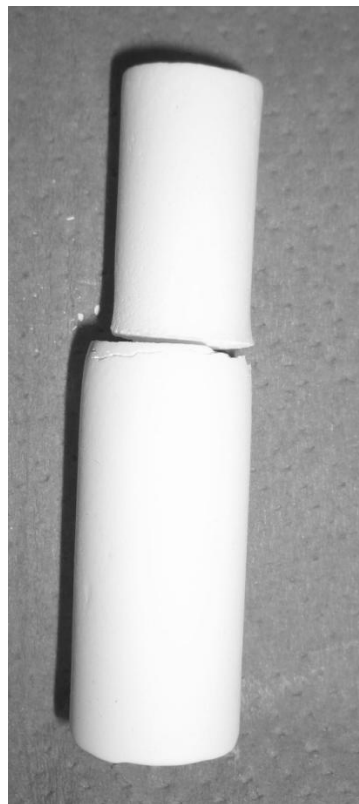


Fig4.5 Photograph of green body after drying and hardening with persulfate, usual radical generator. A crack appears at the boundary between upper and lower part, which is usually cause by different drying shrinkage.

脱型直後は円柱状の湿潤成形体が得られていたが、乾燥後は型の形状から大きく変形し、成形体上部が大きく収縮し、上部と下部の境界で成形体が割れてしまった。さらに、この成形体上部においては、非常に脆く、脱型後の取り扱い中に、粉々に割れてしまった。この要因について考察する為に、乾燥後の成形体の微構造観察を行った。Fig4.6に、成形体の上部および下部の破断面微構造の SEM 写真を示す。

成形体上部(a-U)および下部(a-L)どちらにおいても、微構造の粗密状態に大きな差は見られず、ほぼ同等の割合で大粒径粉および小粒径粉が見られる。そして、大粒径粉(粉体 D 由来)の隙間に、小粒径粉(粉体 A 由来)が充填されているのが確認できた。

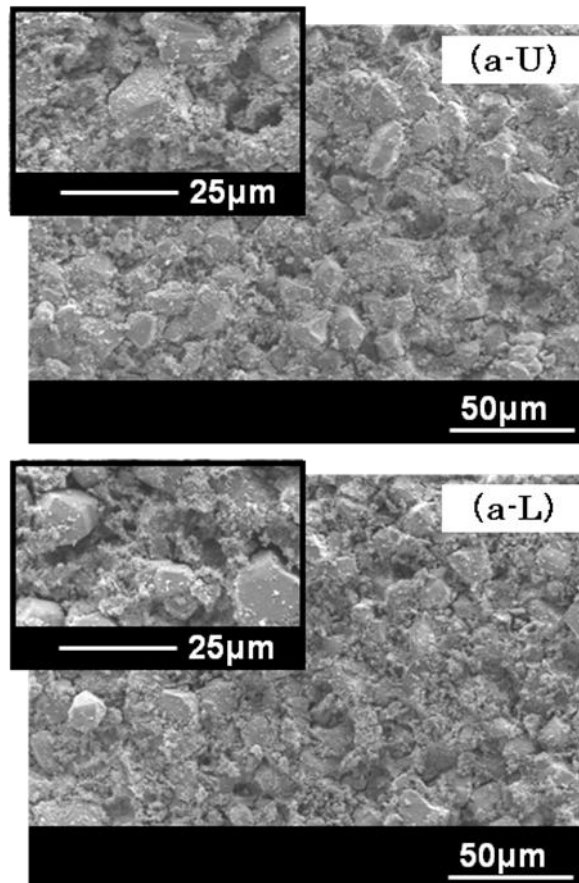


Fig4.6 SEM photograph of (a-U)Upper, and (a-L)Lower part of green body with blending “A” to “D”.

この結果より考えられる、湿潤状態および乾燥状態での成形体中粒子充填状態の模式図を Fig4.7 に示す。注型後の硬化反応が開始する前において、粒子沈降の影響により、

粉体濃度の偏析が生じ、湿潤成形体上部で粉体の含有割合が小さく下部で大きくなっていくと考えられる。そして、粉体含有割合の小さい成形体上部では、乾燥による収縮が大きくなり、上下部で収縮量の差による歪が生じ、境界部での割れが発生したものと考えられる。また特に、Fig4.6において、乾燥後成形体中の上下部における大小粒径粉の存在比に大きな差は確認されなかったことから、大粒径粉の沈降により生じる沈降流の影響により小粒径粉の沈降も生じていると考えられる。

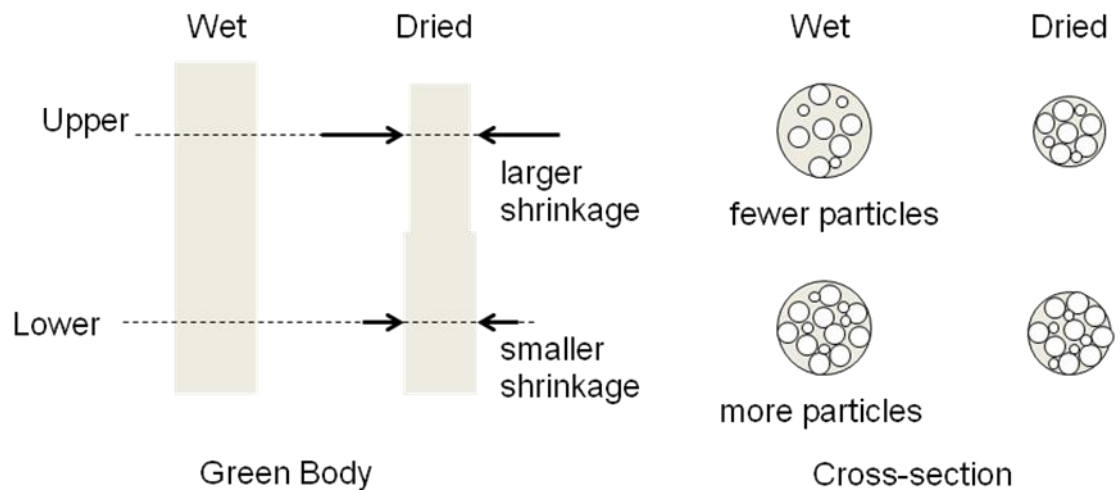


Fig4.7 Model of particle packing states during wet to dried green body in hardening with presulfate, usual radical generator.

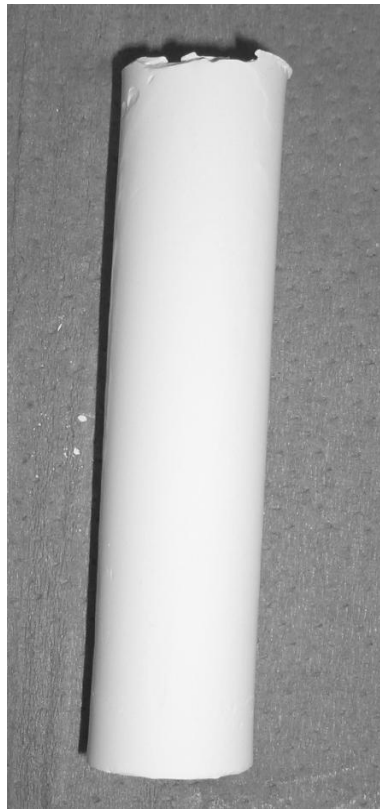


Fig4.8 Photograph of green body after drying and hardening for Thermal radical generator. Green body appears no deformation.

そこで、熱ラジカル発生剤：2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾ-2-リル)プロパン]ジヒドロクロリドを用いて、80°Cの加熱により硬化時間を10分に調整し、同様の円柱状成形体を作製した。Fig4.8に成形体外観写真を示す。(b)熱ラジカル発生剤を用いて硬化時間を制御して得た成形体においては、上下部での乾燥収縮の大きな違いはみられず、円柱状の成形体を得られた。硬化時間の制御により湿潤成形体中における、粒子沈降による、粒子充填密度差が生じず、成形体上下部の乾燥収縮差が生じなかったと考えられる。

4-3.4 成形体密度均一性の評価

熱ラジカル発生剤を用いて作製した成形体(b)について、密度分布を Fig4.9 に示す。また、同時に粉体 B および C に粉体 A を配合し、触媒系ラジカル発生剤を用いて硬化し、作製した成形体について測定した密度分布についても示す。

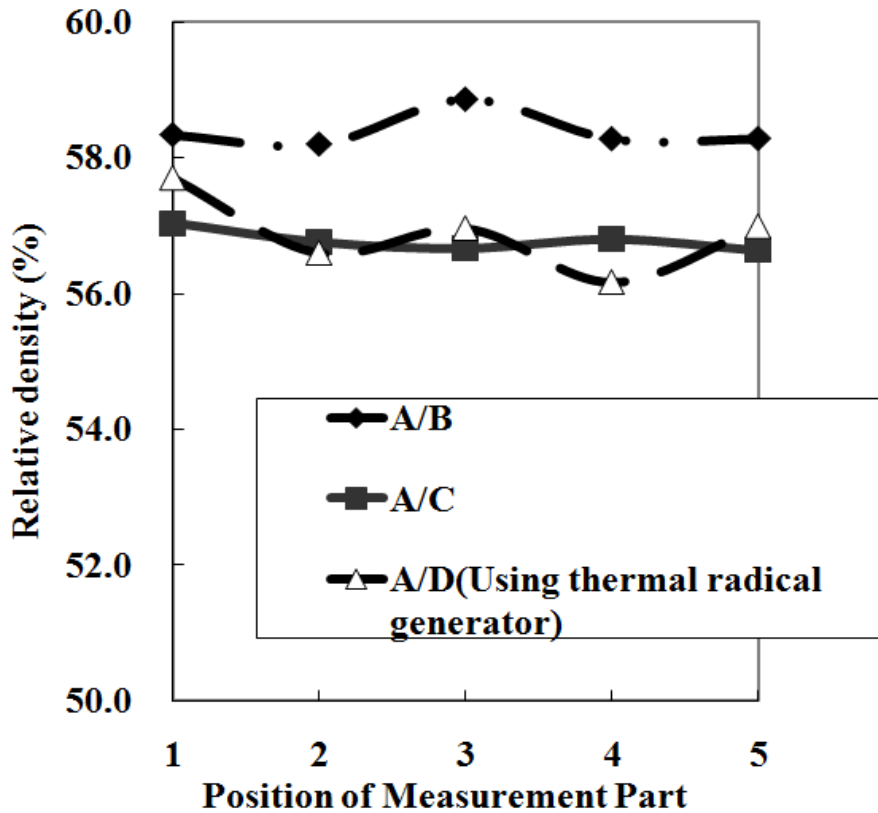


Fig4.9 Distribution of green density for cylinder shaped green body (1:Lower~5:Upper)

いずれの成形体においても密度は 2.3g/cm^3 となりほぼ均一な成形体を得られた。特に A/C 配合成形体においては、最上部（位置 5）と最下部（位置 1）との密度差が 0.02g/cm^3 に抑えられていた。A/D 配合成形体においても、熱ラジカル発生剤を用いることにより、ほぼ均一な成形体を得ることが出来た。

粉体”A”、”B”および”C”においてはメジアン径は $5\mu\text{m}$ 以下である。すなわち、今回の実験条件において、30 分以内の硬化時間であれば $5\mu\text{m}$ 未満の粒子の沈降の影響なく均一な成形体を得られていた。そして、 $18\mu\text{m}$ 以上の粒子を含む、粉体”D”においても熱ラジカル発生剤により硬化速度を 10 分とすることにより沈降の影響なく均一な成形体を得ることが出来た。

4-4. 結論

大型成形体の作製に有利な、大粒径粉体を用いてゲルキャストプロセスによる均一性に優れた成形体の作製について検討を行った。この際、硬化時間 30 分の条件では、粒子沈降により生じたスラリー中の濃度偏析により、湿潤成形体中において粉体密度差が生じ、成形体上下部で収縮差が生じた。一方で、熱ラジカル発生剤を用いて硬化速度を 10 分に短縮することにより、均一粉体密度分布を持つ成形体を得られた。

これにより、粒子沈降によるスラリー中濃度勾配が生じる前に、ゲルキャスト硬化反応を完了することで、粒子沈降の影響を排除し、大粒径粉体においても均一な粉体密度分布を持つ成形体を得られることが示された。

参考文献

- (1) Suzuki, M., H. Kada and M. Hirota, *Adv. Pow. Technol.*, **10**, 353 (1999)
- (2) Suzuki, M., H. Sato, M. Hasegawa, M. Hirota, *Pow. Technol.*, **118**, 53 (2001)
- (3) Robinson, J. V., *J. Phys. Colloid Chem.*, **53**, 1042 (1949)
- (4) Robinson, J. V., *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 455 (1951)

第5章 微細形状成形のためのスラリー充填特性決定因子の調査

5-1 緒言.

ゲルキャスト成形法において、微細形状を成形する際の予想される問題として、成形型微細部へのスラリー充填不良が挙げられる。高粘度スラリーは微細部への充填不良が発生し易いことが直感的に推察される。また、スラリー固化後の脱型を容易にするために型へ塗布する離型剤による、型の濡れ性が悪化もスラリー充填特性への悪影響が懸念される。

一方で、形状付与自由度の向上のためには、微細部へ充填可能なスラリー粘性領域が広いことが要求される。また、微細形状を持つ成形型は脱型時の不良が発生し易いため、離型剤の塗布は必須である。これらの背景から、本章では成形型微細部への充填不良が発生するメカニズムについて、スラリー粘性または型濡れ性の影響の考察を行った。

5-2. 実験

5-2-1. ゲルキャストスラリー濃度による粘度・降伏値の調整

スラリー粘性による、型微細部への充填性の相違を評価するため、異なる濃度のゲルキャストスラリーを作製した。スラリー中のセラミックス濃度の増大により、見かけ粘度および降伏応力は増大する。アルミナ粉末（160sg4：昭和電工（株））を、イオン交換水を混合しスラリーを作製した。分散剤は、セルナ D-305（中京油脂（株）製）を用いた。分散剤添加量は、最適な分散状態が得られる 0.35wt%とした¹⁾。

粘度および降伏応力の測定は、粘度・粘弾性測定装置（Rheostress600, HAAKE 社製）を用いて測定した。降伏応力は、せん断速度とせん断応力の間、Casson 関係が成り立つとして、算出した²⁾。

5-2-2. ポリシラザン処理による濡れ性の調整

成形型とセラミックススラリーの濡れ性は、成形型上へポリシラザン（1.1.1.3.3.3-Hexamethyldisilazane, Acros Organics Co. Ltd, 製）をコートして調整した。石英ガラス板または、コーン状成形型は UV 照射装置 Photo Surface Processor (PL16-110D, SEN LIGHTS CORP.)により 15 分 UV 照射を行いガラス表面上の汚染をオゾン分解した。ポリシラザンコート処理はキシレン（関東化学（株））希釈したポリシラザン溶液中に 24 時間ディッピングして行った。

成形型とセラミックススラリーの濡れ性について、接触角の測定により評価した。接触角計 CA-X（協和界面科学(株)）を用いて、液滴容積を 0.2cc として測定を行った。接触角の測定は、バラツキが大きいため、7 回測定を繰り返しこの平均値を評価した。

5-2-3. 型への充填性評価方法

セラミックススラリーの型微細部への充填性を評価するために、コーン形状の型を用いて評価を行った。Fig.5.1(a)に用いた型の寸法を示す。このコーン型に Fig.5.2(b)に示すように、流入角 θ で 0.4ml 流入し、その後垂直に立てて重力充填した。スラリーの充填が止まったスラリー先端面の直径を評価し、スラリー濃度および型との濡れ性による変化を比較した。

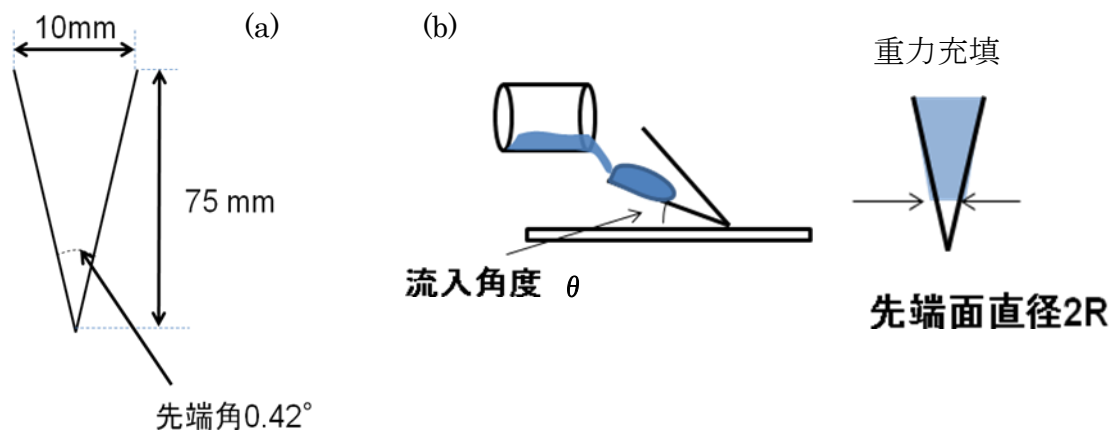


Fig.5.1 (a) Size of cone-mold, and (b) Procedure of casting.

5-2-4. スラリー降伏応力、充填力、表面張力の考察

5-2-4-1. スラリー充填先端面に加わる力

コーン型への重力充填時における、スラリー先端面に加わる力は、重力による充填力と、型壁面とスラリー間の界面張力の総和と考えた。半径 R の細孔への流体圧入に必要な圧力 p' は次式で与えられる。

$$p' = \frac{2\gamma_1 \cos\theta}{R} \quad (5.1.1)$$

なわち、充填力 P は、次式(5.1.2)で表される。

$$P = mg - \frac{2\gamma_1 \cos\theta}{R} \quad (5.1.2)$$

ここで、 R はスラリー先端面におけるコーン型内半径、 γ_1 は流体の表面張力である。この様な充填力 P がスラリー濃度により変化するスラリー重量 m と充填が進むに従って減少するコーン型内径 R および型濡れ性により変化する θ による変化をもとに、実験結果の考察を行った。

5-2-4-2. スラリー充填時の流体モデル

コーン状成形型へ流入したスラリーは、重力充填のために垂直に固定し静置した。コーン内における、先端液面の速度分布は、直円管内を流れるビンガム塑性流体のモデルを用いて次のように考える²⁾。

中心からの距離 r における、流体（スラリー）の軸方向速度（せん断速度）を u とすると、 u は半径 r のみの関数であり $du/dr < 0$ である。 r におけるせん断応力を τ として、式(5.1.3)とおくと、

$$\frac{du}{dr} = -g(\tau) \quad (5.1.3)$$

すなわち、

$$u = - \int g(\tau) dr + C \quad (5.1.4)$$

ある座標 z における管内半径を R とすると、管壁面では、 $r=R$ で $u=0$ であるから、式(5.1.4)は式(5.1.5)となる。

$$u = \int_r^R g(\tau) dr \quad (5.1.5)$$

また、管内で流体が占める距離 L としたときに、充填力 P とせん断応力とのつり合いは、次式(5.1.6)で表される。

$$\pi r^2 P = 2\pi r L \tau \quad (5.1.6)$$

すなわち、 τ は式(5.1.7)で表される。

$$\tau = \frac{rP}{2L} \quad (5.1.7)$$

管壁面において、 $r=R$ でせん断応力は最大となり、これを τ_w とすると、

$$\tau_w = \frac{RP}{2L} \quad (5.1.8)$$

とおくと、 τ と τ_w の関係は次のようになる。

$$\tau = \frac{r}{R} \tau_w \quad (5.1.9)$$

よって、式(5.1.9)を用いて式(5.1.5)は式(5.1.10)で表される。

$$u = \frac{\tau_w}{R} \int_r^R g(\tau) d\tau \quad (5.1.10)$$

一方で、セラミックススラリーは、降伏応力 τ_0 以上のせん断応力 τ が印加されることにより流動し、せん断速度 $g(\tau)$ は $(\tau - \tau_0)$ に比例するため式(5.1.11)のように表わされる。

$$\tau - \tau_0 = \eta \cdot g(\tau) \quad (\tau \geq \tau_0) \quad (5.1.11)$$

ここで、比例定数 η は塑性粘度である。式(5.1.10)に式(5.1.11)を代入すると

$$u = \frac{\tau_w}{R} \int_r^R \frac{\tau - \tau_0}{\eta} d\tau = \frac{R}{2\eta\tau_w} (\tau - \tau_0)^2 \quad (5.1.12)$$

が得られる。さらに、式(5.1.8) および式(5.1.9)より、

$$u = \frac{P}{2\eta L} (R - r_0)^2 \quad (5.1.13)$$

となる。すなわち、 $0 < r < r_0$ の範囲でスラリーは栓流となり、管内径 $R > r_0$ となるときにスラリーの充填が止まる。コーン型のなかでは、管内径がスラリー充填の進行に伴い減少する。そして、 $R = r_0$ 以上では速度は 0 になり充填は停止する。コーンへ流入したスラリーの充填が止まった位置のコーンの内径とスラリーの降伏応力について評価し考察を行った。

5-3. 結果及び考察

5-3-1. スラリー濃度とレオロジー

スラリー濃度の変化による、見かけ粘度および降伏応力の変化を評価した。Fig.5.3 にスラリー濃度と見かけ粘度、および降伏応力の関係について示す。

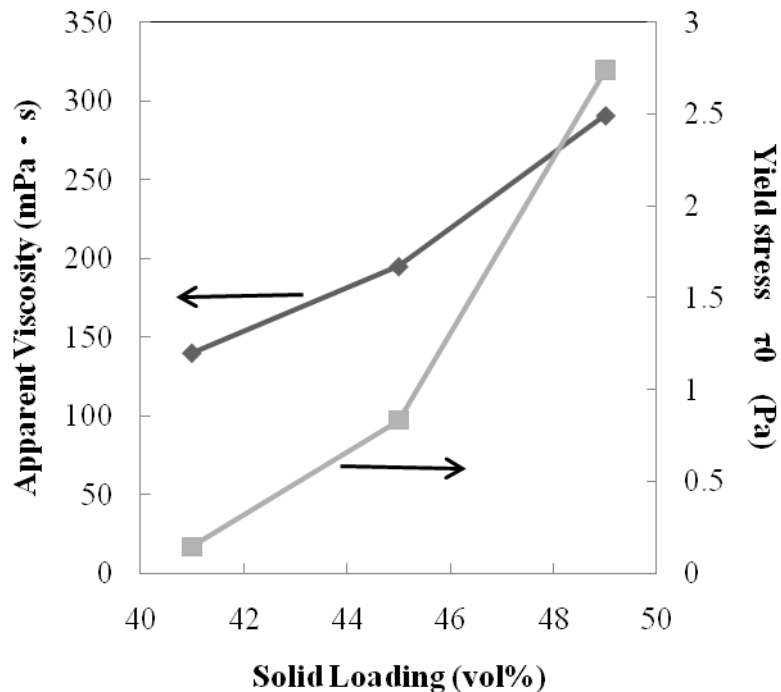


Fig.5.3 Apparent Viscosity and Yield stress τ_0 with solid loading of slurry.

スラリー濃度を41vol%から49vol%まで増大したのに伴い、スラリー粘度は140 mPa·s から294mPa·s に上昇し、降伏応力は0.15Pa から2.74Pa まで増加した。スラリー濃度の増大に伴い降伏応力が増大し管内での流動が難しくなると予想される。

5-3-2. 成形型材質とスラリー濡れ性

ポリシラザンコート処理の有無によるスラリー滴に対する濡れ性状態の変化の評価を行った。Fig.5.4 にポリシラザンコート処理済および未処理ガラス基板において、異なる濃度のスラリーで接触角の測定を行った結果を示す。

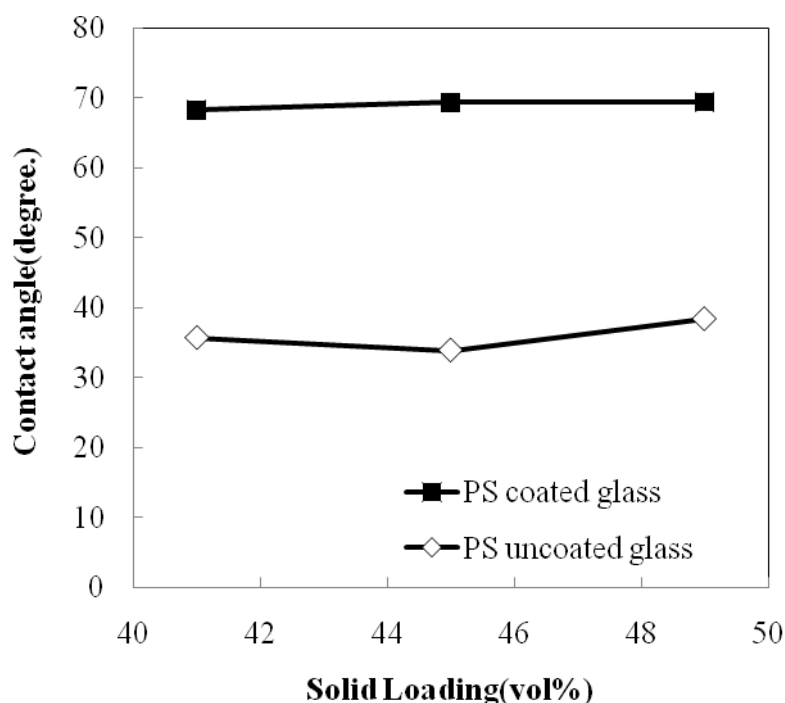


Fig.5.4 Contact angle with different solid loading of slurry, with PS coated glass and uncoated glass.

イオン交換水においては、ポリシラザンコート未処理ガラスで接触角 4° 、ポリシラザンコート処理済ガラスで接触角 65° となった。スラリー濃度に対して接触角は一定になる傾向が得られた。これは粒子分散溶液の接触角は、溶媒と基板との相互作用の影響が大きいためと考えられる。そして、ポリシラザンコート処理済ガラス板で接触角は 68° でほぼ一定であり、ポリシラザンコート未処理のもので接触角が 35° でほぼ一定になったのと比較して高くなる結果が得られた。すなわち、ポリシラザンコート処理によりスラリー溶媒である水に対し撥水性が発現し、接触角が増大していることが示された。

5-3-3 スラリー充填度の評価

次に異なる濃度のスラリーにおける異なる降伏応力と、ポリシラザンコート有無による成形型表面濡れ性の変化が、コーン状成形型先端へのスラリー充填性に与える影響について評価した。

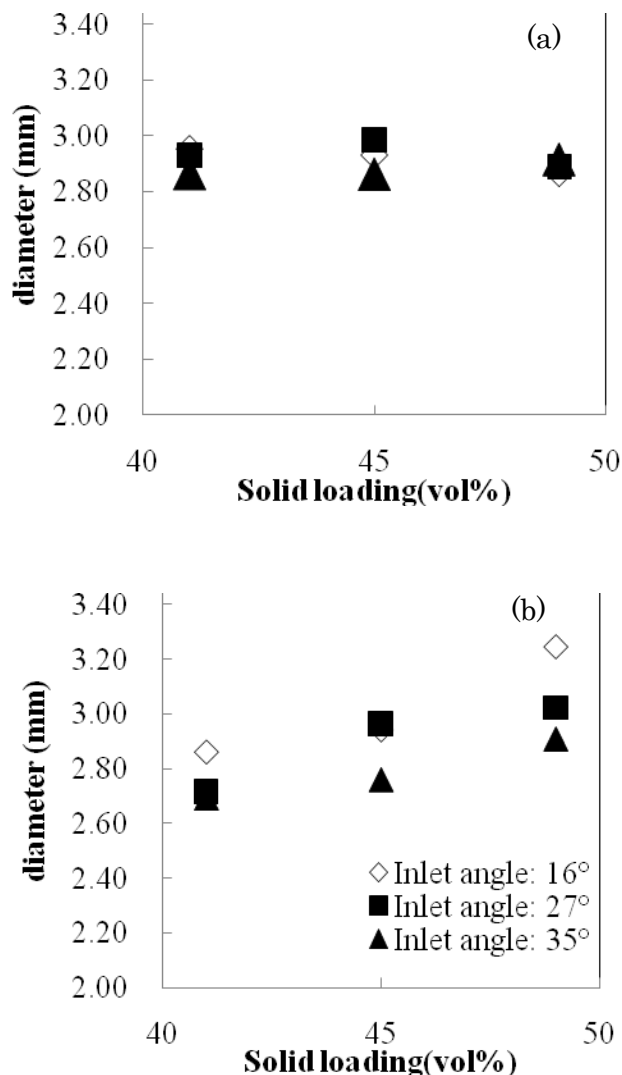


Fig5.5 The diameter of apical surface in (a) PS uncoated, and (b) PS coated mold

コーン状成形型において、異なる濃度のスラリーを流入角 16°、27°、および 35° として流入したのち、垂直に静置し重力充填した。充填が止まったスラリー先端面におけるコーン型内径”2R”を測定した。Fig.5.5(a)にポリシラザンコ

ート未処理の型で測定した、Fig.5.5(b)にポリシラザンコート処理を行った型で測定した、コーン管内径のスラリー濃度に対する変化を示す。

Fig.5.5(a),(b)より、いずれのスラリー濃度、ポリシラザンコート処理の有無において、流入角による先端直径の顕著な変化は見られなかった。これは、スラリー流入後に重力充填により充填が進んでいることを示す。

Fig.5.5(a)よりポリシラザンコート未処理ガラスの型では、スラリー濃度に対し、先端面直径は、2.9mm程度でほぼ一定になる傾向が得られた。一方で、Fig.5.5(b)よりポリシラザンコート処理ガラスにおいては、スラリー濃度の増加に伴い先端面直径は2.7mmから3.0mm程度まで増大する傾向が見られた。

またさらに、Fig.5.6に接触角および充填先端面直径測定結果を式(5.1.2)に代入し充填力Pを求めた結果を示す。ポリシラザンコート未処理ガラスでは、処理済ガラスよりも接触角の低下により、充填力が低下し、充填力は負の値となっている。

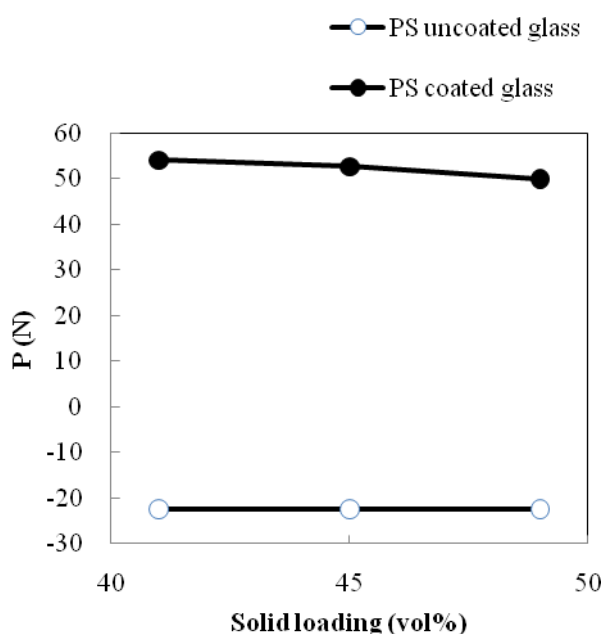


Fig.5.6 Filling force "P" with solid loading of slurry, refer to Fig5.4 and Fig.5.5.

充填力Pはポリシラザンコート処理済ガラスにおいて、スラリー濃度の増大に伴い減少すると計算された。またさらに、式(5.1.12)より、コーン型内半径 $R=r_0$ となる条件でスラリーの充填は停止する。そして式(5.1.8)より、 r_0 は次のように表される。

$$r_0 = \frac{\tau_0}{\tau_w}$$

(5.5.1)

すなわち、降伏応力 τ_0 の増大に伴い r_0 は増大する。図 5.5(b)において、スラリー濃度の増加、すなわち降伏応力の増大により流入が停止したスラリー先端面の直径 $2R$ が増大しており、式(5.5.1)および式(5.1.12)が示す通りの傾向が得られていた。特に、濃度 49vol%スラリーにおいて降伏応力は 2.74Pa であり、これに対し、先端面直径は 2.8mm であった。

一方で、Fig.5.5. (a)においては、スラリー濃度の増大によるスラリー先端面の直径 $2R$ の増大はみられず、ほぼ一定となっていた。また、充填力 P は接触角が小さいために低下し、負の値となっていた。すなわち、ポリシラザン未処理ガラスでは、成型型壁面がスラリーに付着する力が強く、十分な充填力が得られなかったと推定される。そして、重力充填による充填の進行はごく僅かで、ほぼ一定となっていたと推定される。

5-4. 結論

成型型微細部への充填不良が発生するメカニズムについて、スラリー粘性または型濡れ性の影響について、コーン状成型型への注型実験を行い、考察を行った。その結果、スラリーの充填性に対し、スラリーの降伏応力との相関性が見られた。特に降伏応力 2.74Pa のスラリーであっても、2.8mm ϕ の微細部へ重力充填が可能であることが確認された。一方で、スラリーと濡れ性の良い型においては、充填力が低下することが懸念された。

参考文献

- (1) Takahashi, M., M. Oya and M. Fuji, *Adv, Powd, Tech*, 15(1), 97 (2004)
- (2) 中村喜代次, “非ニュートン流体力学”, P56, コロナ社 (1997)

第6章 結言

ゲルキャスト成形法をセラミックス製品の製造プロセスへ適用し、新機能を持った新製品の継続的な創出のために、「形状付与の安定化」、「形状付与の高度化」のための要素技術を確立することを目的とし研究を行った。

その結果、以下のことが明らかになった。

6.1 ゲルキャスト成形体の焼成収縮不均一性発生要因メカニズム解明

「形状付与安定化」のために、等方的な焼成収縮が要求される。そこで、ゲルキャスト成形法において作製した成形体の、焼成体収縮挙動決定因子について、スラリー性状以外の要因の調査を行った。成型型とスラリーの何らかの相互作用と、成形時に生じる注型後からその場固化反応終了までの粒子沈降の影響で、焼成収縮は不均一になり、焼成後の変形を生じていた。焼成収縮を等方的にし、「形状付与安定化」を得るためには、これらの影響についても解決する必要があることが示された。

6.2 ゲルキャスト成形体へ粒度分布が及ぼす影響

「形状付与安定化」のために、成形体強度を向上し、焼成収縮率を抑制する高密度成形体を得ることが要求される。そこで、成形体高密度化のための粉体粒度分布条件に対する設計指針を得ることを目的として検討を行った。その結果、粉体凝集の影響を抑制することにより、鈴木らのモデルを充填密度向上条件の推定に適用可能であることが分かった。そして、凝集粒子を含んだスラリー中粒度分布においても、粒子間空隙へ微粒が充填され易い条件で成形体高密度化が可能であることが示された。

6.3 大型成形体作製のための大粒子粉体を含むスラリーの沈降抑制法

「形状付与技術の高度化」のために、大型成形体の作製に有利な、大粒径粉体を用いてゲルキャストプロセスによる均一性に優れた成形体の作製について検討を行った。そして、粒子沈降によるスラリー中濃度勾配が生じる前に、ゲルキャスト硬化反応を完了することで、粒子沈降の影響を排除し、大粒径粉体においても均一な粉体密度分布を持つ成形体を得られることが示された。

6.3 微細形状成形のためのスラリー充填特性決定因子の調査

「形状付与技術の高度化のために」微細形状成形時に問題となると考えられる、成形型微細部への充填不良が発生するメカニズムについて、スラリー粘性または型濡れ性の影響について考察を行った。その結果、スラリーの充填性に対し、スラリーの降伏応力との相関性が見られた。特に降伏応力 2.74Pa のスラリーであっても、2.8mmφの微細部へ重力充填が可能であることが確認された。一方で、スラリーと濡れ性の良い型においては、充填力が低下することが懸念された。

以上のことから、ゲルキャストニング成形法における「形状付与の安定化」および「形状付与の高度化」のための指針を明らかにすることができた。そして、ゲルキャストニング成形法を新機能を持った新製品へ展開するための要素技術を得た。

謝辞

本研究に関しまして、終始、適切丁寧なご指導をいただき、数々のご配慮をいただきました名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 藤 正督教授に深く感謝の意を表します。本論文をまとめるにあたり、適切かつ有用なご助言をいただきました、名古屋工業大学 太田敏孝教授、高木 幸治准教授に感謝いたします。本研究に関しまして、ご助言と有用なご意見をいただきました名古屋工業大学 学長 高橋 実教授に深く感謝の意を表します。

また実験を進め、本研究をまとめる上で有用なご助言とご協力をいただきました、名古屋工業大学 白井 孝准教授に深く感謝いたします。実験を実施する上で多大なご協力をいただきました土本順造氏に深く感謝いたします。

また本論文の草稿を作成するにあたり、ご助言いただき、実験装置の使用に際しご協力いただきました 高井千加氏、加藤丈明氏、Aplauck Eiadua 氏、Virtudazo Raymond 氏に深く感謝いたします。3年間を通して、私の研究生活に多大なご協力をいただきました名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター インテリジェントプロセス設計研究グループの皆様感謝いたします。特に加藤丈明氏におかれましては、同期生として常々ご支援いただきました。重ねて感謝いたします。

本研究は日本ガイシ株式会社より、社会人ドクターとして名古屋工業大学 博士後期課程へ入学し取り組んだものであります。就学をご支援いただきました日本ガイシ株式会社 七瀧 努部長、山口浩文グループマネージャーに感謝いたします。修了に向けてご支援、ご配慮いただきました日本ガイシ株式会社 一木武典グループマネージャーに感謝いたします。

また、入学当初は会社業務と研究の両立が難しく、社内において周囲の方々にご迷惑をおかけしました。特に日本ガイシ株式会社 佐藤 圭主任、近藤浩一氏 両氏におかれましては、多大なご配慮とご協力をいただきました。深く感謝いたします。

最後に、この3年間の本研究への取り組みは、私生活における家族の協力がなければ成り立つものではありませんでした。息子 爽真、瑛人、何よりも妻 純子に深く深く感謝します。

学会発表

2009年 3月

日本セラミックス協会 年会（東京理科大学）

「スラリーレオロジー特性に及ぼす粉体の粒度分布の影響」

吉野浩一、藤 正督、高橋 実

2009年 6月

Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics
(STAC-3) (横浜)

“Effect of Particle Size Distribution with Particles Size Blending on the Green Body and
Rheological Properties of the Gel-Cast Method”

Koichi Yoshino, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

2009年 8月

粉体工学会 夏期シンポジウム（浜松）

「熱反応性開始剤を用いたゲルキャスト法による、均一性に優れた大型成形体の作製」

吉野浩一、藤 正督、高橋 実

2009年 9月

The Third International Conference on the Characterization and Control of
Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New
Metallic Glasses and Inorganic Materials(ICCCI 2009) (岡山)

“Effect of Particle Dispersion on the Drying Behavior for the Gel-Casting Method“

Koichi Yoshino, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

2010年 11月

Third International Congress on Ceramics (ICC3) (大阪)

“The Effect of Particle Size Distribution on Strength and Density Uniformity of
Gel-Cast Green Body”

Koichi Yoshino, Takashi Shirai, Junzo Tuchimoto, Masayoshi Fuji

研究論文

「大型成形体作製を志向したゲルキャストリング用スラリー調整」

吉野浩一、藤 正督、高橋 実

粉体工学会誌, 47, 2010, 9-15

“Effect of particle dispersion on the drying behavior for the gel-casting method”

Koichi Yoshino, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Ceramic Transaction, 219, 2010, 311-317

「ゲルキャストリング成形法における成形体密度へ及ぼす粒度分布の影響」

吉野浩一、藤 正督

粉体工学会誌, 48, 2011, (掲載予定)

“ Observation of sintering behavior and grain growth in Gel-cast method for near net shape”

Koichi Yoshino, Takashi Shirai, Junzo Tuchimoto, Masayoshi Fuji

Journal of Ceramic Society of Japan, 119, 2011 (掲載予定)