

鑄込み成形における三次元的着肉挙動の実験的解析

高橋 実・清水 準・鶴沼英郎・松林重治*・植木正憲*

名古屋工業大学セラミックス研究施設, 507 多治見市旭ヶ丘 10-6-29

*新日本製鐵(株)先端技術研究所, 211 川崎市中原区井田 1618

Experimental Analysis of Three Dimensional Consolidation Behavior in Slip Casting

Minoru TAKAHASHI, Jun SHIMIZU, Hidero UNUMA,
Shigeharu MATSUBAYASHI* and Masanori UEKI*

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi-shi 507

*Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi 211

[Received June 1, 1995; Accepted August 24, 1995]

Consolidation behavior in slip casting of a well-dispersed alumina slurry was experimentally analyzed, using wall-sealed, bottom-sealed and unsealed cylindrical plaster molds. Solid front (the interface between the consolidated layer and slurry in the cavity) and liquid front (the interface between the dry and saturated part in the plaster) were simultaneously measured. Both fronts grew not in one dimension but in three dimensions, depending on the type of mold. There was a similarity in the growth patterns between solid and liquid fronts. It was found that three dimensional suction potential of the plaster mold caused the curved growth patterns. The region deposited at early stages of casting yielded a higher bulk density than the region deposited at late stages of casting. The mean bulk density and homogeneity of cast bodies were also dependent on the type of mold.

Key-words : Slip casting, Plaster mold, Solid front, Liquid front, Density distribution, Three dimensional consolidation

1. 緒 言

セッコウ型を用いた鑄込み成形は複雑形状品や大型品が安価に製造できる特長を有し、食器、衛生陶器あるいは耐火物などの伝統的セラミックスの主要な成形法の一つである¹⁾。近年では高分子分散剤が開発され、電子部品、ポンプ部品、エンジン部品などファインセラミックスへの応用も図られている。

しかし、ファインセラミックスへの鑄込み成形の適用に際しては、寸法精度が低いことと厚肉大型化が困難なことが問題になっている。この解決にはスラリー調製→成形→乾燥→焼成にわたったプロセス最適化が必要であるが、重要なポイントは成形体の均質性の制御である。なぜなら、低い寸法精度や大型製品における亀裂発生は多くの場合に成形体の粒子充填構造の不均質性が原因となるからである。

ところで、鑄込み成形は汙過と同じ機構で着肉層が形成され²⁾、汙過の駆動力はセッコウ型の毛管吸引圧である。したがって、スラリー特性に加えて型特性が粒子充填構造を支配する主要因になる。スラリーは基本的に高濃度か

つ良分散状態に調製することが大切であり、レオロジー的あるいは界面化学的手法による研究が多く見られる^{3)~9)}。これに対して型の吸水や浸透特性^{10)~14)}あるいは型の形状の観点から鑄込み成形を検討した研究は比較的少ない。特に、型形状に関する研究はKostićら¹⁵⁾による複雑形状物に対する着肉速度パラメーターの提案あるいはTillerとHsyung¹⁶⁾による円柱形状物の二次元的理論解析などが散見されるのみである。

粒子充填構造を解明するにはスラリー特性と型特性の双方からのアプローチが必要であるが、いずれにしても与えられたスラリーと型の条件下における着肉挙動を知ることが出発となる。しかし、従来の研究^{2),16)}では着肉挙動は一次元的なものとして暗黙裡に仮定されているだけで、着肉層の成長過程を詳細に観察した例は見受けられない。そこで、本研究では良分散状態に調製したアルミナスラリーと3種のモデル円柱型を用い、着肉層の発達及びこれと一対の関係にあるセッコウ型内における水の浸透面の発達を実験的に明らかにすることを目的とした。更に、成形体の密度分布や粒子充填構造と着肉挙動あるいは浸透挙動との相関を併せて検討した。

2. 実 験

2.1 スラリーの調製

モデルセラミック粉末として市販アルミナ(昭和電工製, AL160SG-4)を用いた。純度99.58%, BET比表面積5.3 m²/g, 平均粒子径0.6 μm及び密度3930 kg/m³である。

アルミナ粉末/分散剤/蒸留水からなるスラリーをボールミリングにより調製した。固体濃度は85 mass% (58.8 vol%)とし、高分子分散剤(中京油脂製, セルナ D-305)はアルミナに対して0.36 mass%添加し、48hの混合を行った。予備試験の結果、この添加量でスラリー粘度は極小となり、良分散状態を示す。ミリング終了後、真空脱泡したスラリーを試験に供した。

2.2 セッコウ型の作製

セッコウ(ノリタケカンパニーリミテド製, 一般用特級グレード)に対して蒸留水63 mass%を配合し、いくつかの型を作製した。図1(a)~(c)にソリッドフロント(着肉

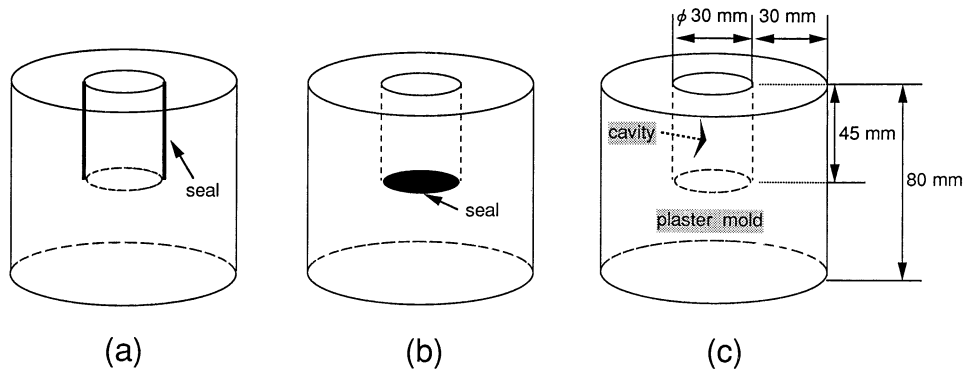


Fig. 1. Schematic representation of plaster molds, illustrating a (a) bottom type, (b) side type and (c) side-bottom type.

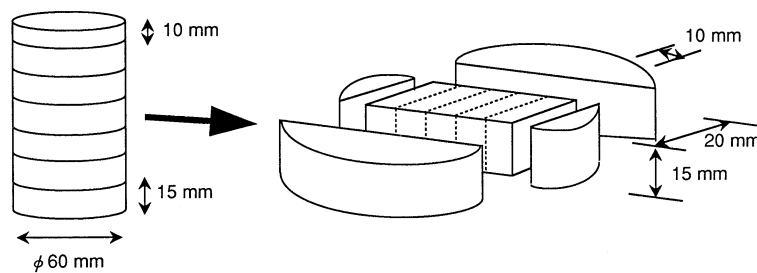


Fig. 2. Method for obtaining samples to measure bulk density.

層成長面) 及びリキッドフロント (セッコウ型内への水の浸透面) の観察に用いた円柱型を示す. 図 1 (a), (b) はおのおの側面あるいは底面をシールし吸水方向を制限した型, 図 1 (c) は吸水方向を制限していない型である. おのおの, 底面型 (図 1 (a)), 側面型 (図 1 (b)) 及び全面型 (図 1 (c)) と呼ぶ. 測定の数と精度を増すために図 1 (a)~(c) の型よりも大きな寸法の円柱型 (深さ 1000 mm, 内径 60 mm) を別に用意し, 成形体の密度分布を求めた. 別途作製したセッコウ円柱を用い, 祖父江らの方法¹⁷⁾ により測定した吸水圧は 46.4 kPa であった.

2.3 着肉及び浸透挙動の観測

本系スラリーのレオロジー特性に影響を与えない赤色水性インクを用いて, スラリーを着色した. 着色スラリーをキャビティー (型の鑄込み部) に充満した時点を開始時刻とし, その後所定時間ごとに排泥を行った. 乾燥後, セッコウ型の中心部を着肉層ごと切断し, 染色面から一対のリキッドフロントとソリッドフロントを測定した.

巨視的着肉挙動を調べるために, 図 1 (a)~(c) の型上部に目盛付きガラス円筒を取り付け, 所定時間ごとに吸水量すなわち沓過量を測定した. ガラス円筒部のスラリー高さは高々 10 cm 程度である. セッコウの吸水圧 46.4 kPa を考慮すれば, 沓過駆動力に対するスラリーヘッドの影響は無視される. 大きなセッコウ型を用いた成形試験においても, 型上部にガラス円筒を取り付け, 吸水が停止した時点で脱型を行った.

2.4 成形体の密度分布測定と粒子充填状態の観察

成形体からのサンプリング方法を図 2 に示す. ただし,

スラリー注入口における誤差を考え, 上部 10 mm の範囲は除外した. 切出し試料を 900°C, 1h でか焼処理し, アルキメデス法によりかさ密度を求めた. か焼処理は水中浸漬あるいは煮沸時の試料崩壊を防ぐためであり, このか焼条件では試料収縮は無視された.

成形体各部における粒子充填状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. また, 一線破断法により粒径分布を求めた. 拡大 SEM 写真に水平 4 等分線を引き, 各線分の平均値を個々粒子の粒径とした.

3. 結果と考察

3.1 ソリッド及びリキッドフロントの発達

図 3 にソリッドフロントの成長過程を示す. 測定誤差によりフロントの一部に逆転が見られるが, 各型における成長パターンの概略は十分に読み取れる. 底面型 (図 3 (a)) では, 極めて初期には吸水面に平行にソリッドフロントは発達する. しかし, 数分以降では幾分か下に凸の曲面形状となる. ただし, 側面近傍の測定線が一部消えている. 排泥時にシールした壁面にスラリーが付着し, 不明瞭な着肉層境界となったため削除した. 側面型 (図 3 (b)) も底面型と同様に初期では壁面に平行なソリッドフロントが生じるが, 後期においては下に凸のパターンを示す. 全面型 (図 3 (c)) では着肉初期より非一次的に発達する. 特に, 円柱底縁部に向かって凸の傾向を示すのが注目される. 成長速度を見ると, 全面型ではほぼ 40 min で着肉は完了する. 一方, 底面型では 150 min 及び側面型では 50 min 以降ではソリッドフロントの発達は見掛け上停止している.

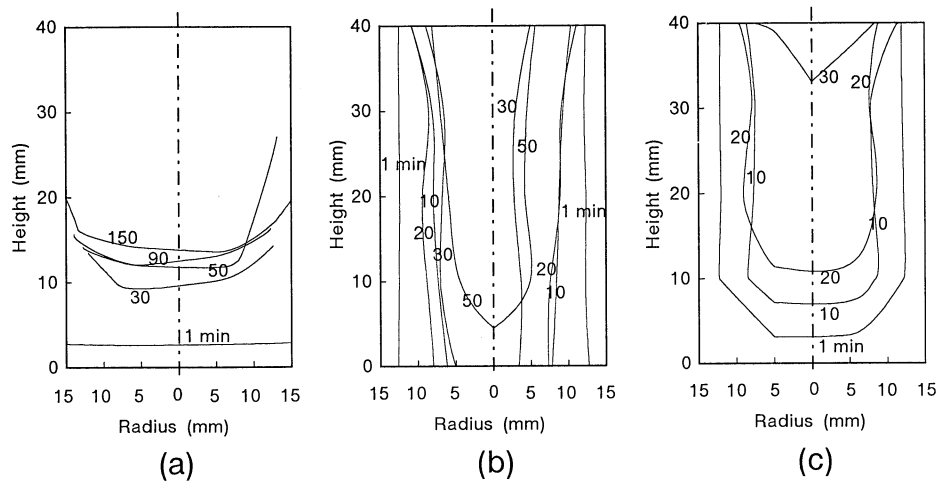


Fig. 3. Development of solid front in the (a) bottom, (b) side and (c) side-bottom mold systems.

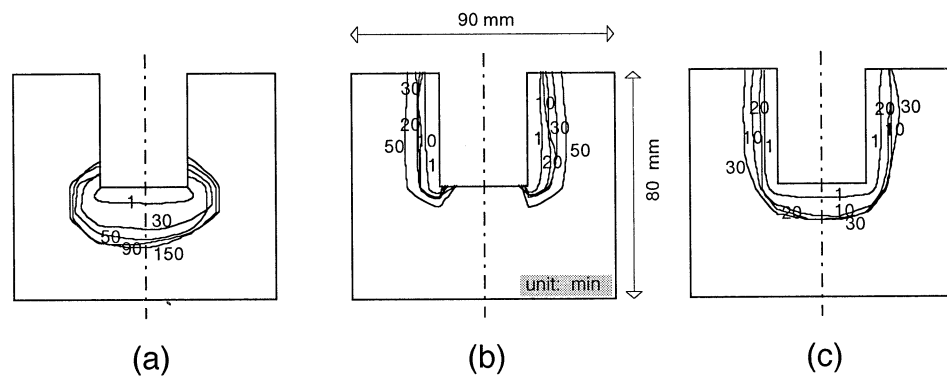


Fig. 4. Development of liquid front in the (a) bottom, (b) side and (c) side-bottom mold systems.

ソリッドフロントに対応したリキッドフロントの成長過程を図4に示す。底面型(図4(a))において、リキッドフロントは円柱底部の周りにだ円状に発達する。吸水面縁部の影響は側面型(図4(b))及び全面型(図4(c))でも認められる。全面型では円柱底部のエッジ方向にも吸水圧が作用する。この結果、放物線状のリキッドフロントが形成される。底面型及び側面型ではスラリーが接触するセッコウ型面は底面及び側面だけである。しかし、吸水能を持つセッコウ型全体は3次元的に広がっているため、側面や底面方向への浸透が重畳されリキッドフロントは曲面を形成する。

図3と図4を対比すると、ソリッドフロントとリキッドフロントの成長パターンが相似していることが注目される。すなわち、底面型では側面方向の吸水の寄与により中心部より側壁で、側面型では底面方向の吸水の寄与により上部より下部側でのソリッドフロントの発達がもたらされる。全面型では側面及び底面方向の吸水が働く円柱底縁部に向かって、ソリッドフロントの発達が助長される。

これまで、図5に示すようにソリッド及びリキッドフロントは型吸水面に対して平行に成長するとの仮定の下に着肉挙動の解析が行われてきた^{2),16)}。図1(a)に対応する条

件は図5(a)であり、図1(b)に対応する条件は図5(b)である。しかし、加圧滲過を別として、セッコウ型を用いた鑄込みでは図1(a)や図1(b)に類似した実験条件が妥当である。このような状況では、ソリッドフロントは初期を除けば一次的には発達しないことを本実験結果は示す。更に、どのような形状にせよ経験的には全面型が用いられるが、ソリッドフロントは必ずしもキャビティー形状に相似的に発達しないことを認識しておくことは重要である。

3.2 巨視的着肉挙動

図3、図4の着肉及び浸透過程に対応した吸水量と時間の関係を図6に示す。最終吸水量は底面型<側面型<全面型の順に大きいが、側面型と全面型の差異はわずかである。また、吸水速度も底面型<側面型<全面型の順に大きい。吸水速度はセッコウキャビティーの滲過面積にも依存するため、型の差異に付随した大小関係自体はあまり意味がない。しかし、吸水速度の時間に伴う変化はソリッドフロントの発達と密接な関連がある。図3(a),(b)で、側面型では50 min、底面型では150 min たつとソリッドフロントの成長はほとんど認められなくなる。一方、図6から分かるように、これ以上の時間では双方の型とも吸水量増加は非常に少ない。したがって、鑄込み後期における着肉

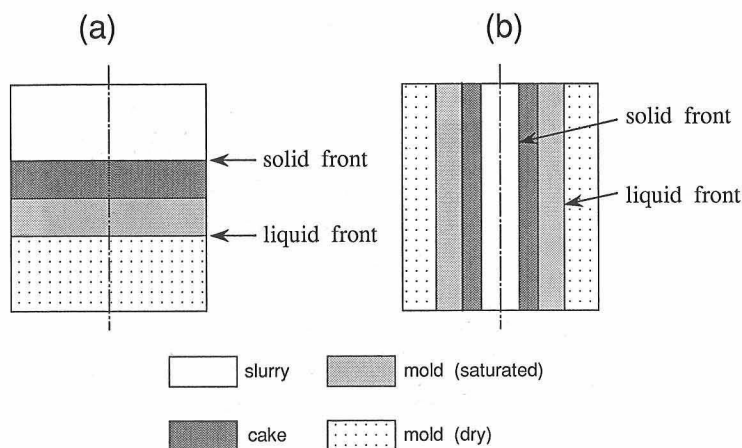


Fig. 5. Schematic cross-sectional views of the ideal filtration in cylindrical mold systems, illustrating (a) vertical deposition on a circular surface and (b) inward deposition on a cylindrical surface.

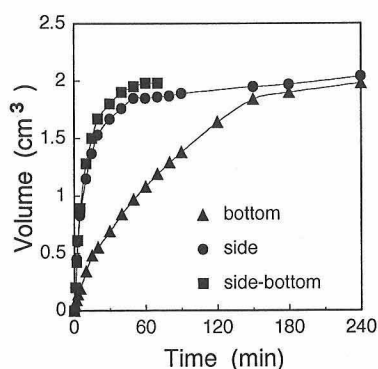


Fig. 6. Relation between filtrate volume and time.

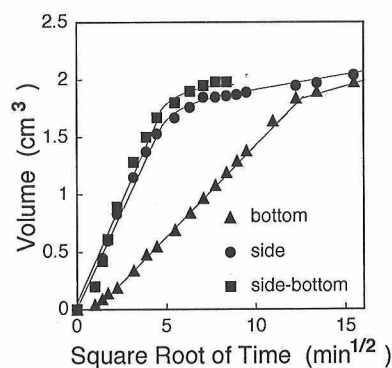


Fig. 7. Relation between filtrate volume and square root of time.

層は出発スラリー状態に近く、これが排泥時に流出して図3(a), (b)の見掛けの成長停止をもたらしたと考えられる。全面型では初期の吸水速度も高く、約40 minで吸水はほとんど停止した。

物質収支を考えれば吸水量は着肉量に比例する。AdcockとMcdowall²⁾は着肉速度に関して一次元的解析を行い(図5(a)), 着肉厚さ(着肉量)が時間の平方根に比例する式を誘導した。一方TillerとHsyung¹⁶⁾は円柱型に対して、内壁側及び外壁側に着肉する場合を解析した(図5(b))。内壁着肉は本系の側面型に類似するが、骨子は着肉進行に伴う着肉層半径の減少に対する補正である。なぜなら、円筒曲面では着肉厚さと着肉量は比例せず、スラリーと着肉層との境界面積も一定とならないためである。しかし、着肉初期はAdcock式で近似できることを結論している。そこで、吸水量を時間の平方根に対してプロットした関係を図7に示す。底面型では150 min程度まで直線関係で整理される。1 min前後におけるずれは測定開始時刻の誤差による。後期では水で飽和されたセッコウ型内部における透水抵抗が無視できなくなり、直線は折点を示す。側面型と全面型は同じような挙動を示す。約20 minまでは直線関係が成立し、その後は勾配が漸次緩やかになる。側面型と全面型の着肉後期にはセッコウ型内の抵抗た

けでなく透過面の減少の影響を受けるためと考えられる。

ところで、AdcockやTillerらの関係式の誘導には、①着肉層密度が一定及び②ソリッド及びリキッドフロントはセッコウ型吸水面に平行に発達するとの仮定が置かれている。①の仮定は非圧密性の着肉層の仮定と同じであり、後述するように本系における着肉層の密度は巨視的にはほぼ一定とみなせる。しかし、前節で②の仮定は図3(a)のような単純な場合でも成立しないことを示した。それにもかかわらず、着肉初期にはすべての型ともAdcockらの関係式で整理された。現状では、複雑なソリッドあるいはリキッドフロント形状を考慮した解析式を誘導することは困難である。強調したい点は、巨視的着肉量が時間の平方根に比例しても、それは必ずしも一次元的な着肉層成長を意味しないことである。

3.3 成形体の密度分布

図8に成形体密度測定結果を示す。脱型時間は底面型で120h、側面型で72hならびに全面型で24hであった。図3で検討した型と寸法は異なるが、ソリッドフロント成長パターンと密度分布パターンとは相関が認められる。すなわち、初期に着肉した領域ほど密度が高くなる傾向にある。底面型(図8(a))では底面から上面方向に、側面型(図8(b))では側面から中心部方向に密度減少が認めら

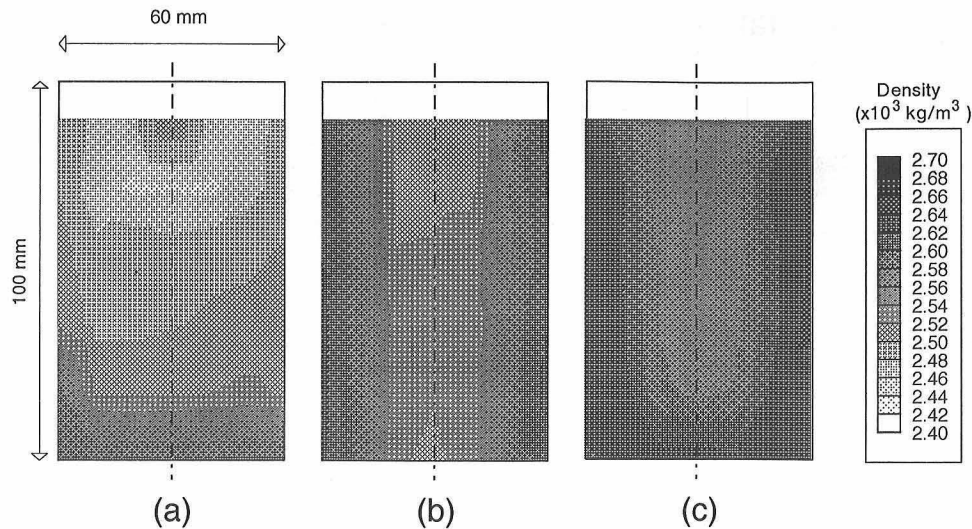


Fig. 8. Density distributions for the cast bodies in the (a) bottom, (b) side and (c) side-bottom mold systems.

れる。これに対して、全面型（図8(c)）では比較的均一な密度分布となる。平均密度は底面型（63.1%）<側面型（64.6%）<全面型（65.6%）の順に高くなった。おのこの平均密度を100とした場合、ばらつきは底面型で97.8~103.8，側面型で98.6~102.0，全面型で98.1~101.5であった。この程度のばらつきでは着肉層の透過特性は大きく変化しないと考えられる。しかし、本研究の範囲外であるが、焼成に伴う亀裂発生や寸法精度の問題に対しては重大な影響を与える可能性がある。なお、底面型では、スラリー注入口の直下に相当する上部中心に高密度領域が生じている。恐らく、脱型に120hもの長時間を要したため、スラリーヘッドによる圧密や注入口からの固化の影響を受けたものと思われる。

一般に、吸水圧は着肉層の固体粒子にかかる圧力と液圧との和に等しくなり、セッコウ型面に近づくほど粒子群に加わる有効圧力が増加する。この圧力増加のため着肉層は多かれ少なかれ圧密性を示し、凝集スラリーほどその程度が強いことが知られている。つまり、型面に近いほどあるいは初期に着肉した領域ほど密度が高くなる^{10),18)}。本系は良分散スラリーであり、全面型のばらつき98.1~101.5を考えると極端な圧密性を示さない。ただし、このわずかな密度変化が着肉層の圧密性によって生じたものか否かに関しては不明な点もある。考慮すべき機構としてはパーコレーション効果がある。後述するように壁面近傍ではパーコレーション¹²⁾による微粒子の偏析が観察され、既着肉層への微粒子の追加充填も吸水方向の密度勾配形成に寄与する。しかし、パーコレーション効果は全面型よりも底面型で顕著であるにもかかわらず、全面型の方が平均密度が高い。一方、着肉完了時間は全面型の方が底面型よりもはるかに短い。着肉層の発達は汨液流速を遅くし、後期では流速は極端に低くなる。したがって、時間に伴う着肉層密度の減少の理由として、着肉時における粒子のパッキング自体が汨液流速に依存することも考えられる。更に、長時間鋳込みでは沈降の影響も現れる。しかし、本スラリーは

58.8 vol%と極めて高濃度であり、5dを要した底面吸水型の成形体上部にわずかに上澄み液が認められる程度であったことを考慮するとその寄与は小さいと思われる。

3.4 成形体内の粒子充填構造

図9~図11に成形体各部位におけるSEM観察像を示す。底面型では上部（図9(a)）から底部（図9(b)）にかけて粒子が密に充填し、図8(a)の結果と一致する。着肉層と型吸水面の接触部（図9(c)）ではパーコレーションにより微粒子が偏析し、クリーム状の層が現れる。吸水が制限されているシール側面接触部ではクリーム状の層は認められなかった。側面型では主吸水方向である円柱の中心部（図10(b)）から側面方向（図10(c)）に向かって微粒子が偏析する。また、上部（図10(a)）よりも底部（図10(b)）の方が密に充填され、粒径も幾分か小さい。恐ら

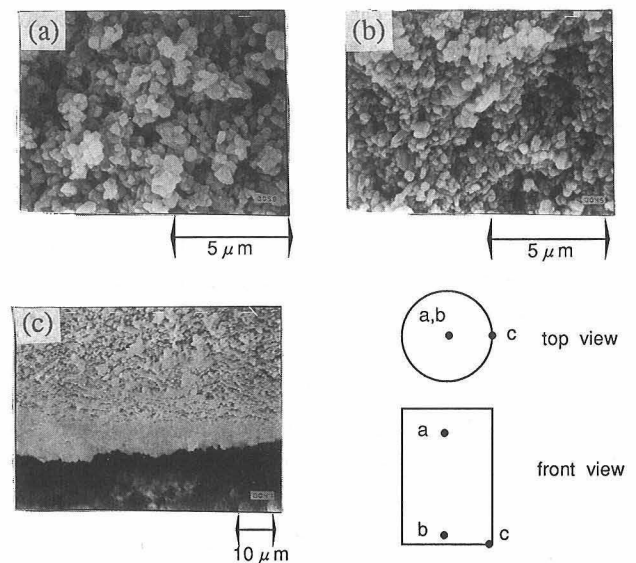


Fig. 9. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the bottom mold system.

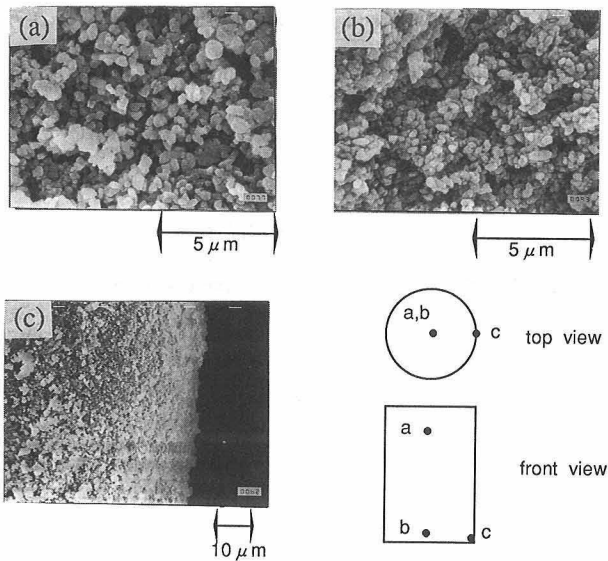


Fig. 10. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the side mold system.

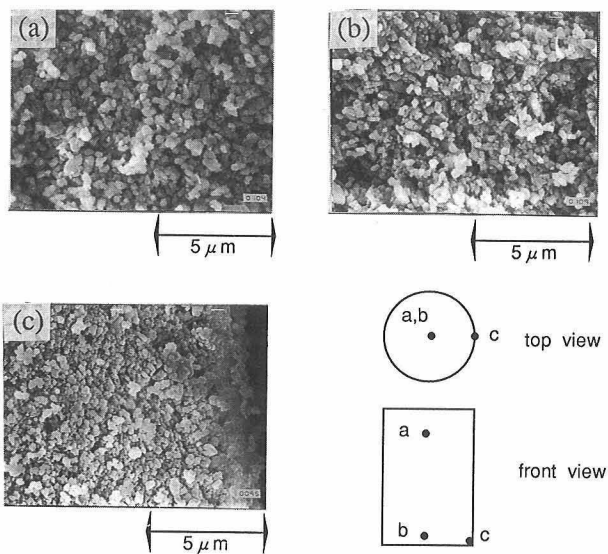


Fig. 11. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the side-bottom mold system.

く、図4 (b)に示したように円柱底縁部では側面方向だけでなく底面方向の吸水も作用するためと考えられる。全面型で底面型と側面型の構造が混在するような充填状態であった。しかし、上下方向 (図11(a), (b)) あるいは円柱の半径方向 (図11(b), (c)) への密度減少や粒度偏析が緩和されている。全面型は着肉速度が速いため、パーコレーション効果が減じたものと思われる。

図12に成形体内各部における粒度分析結果を示す。いずれの型においても主な吸水方向に粒度偏析が生じており、SEM観察と一致する。すなわち、底面型 (図12(a)) では上部→底部、側面型 (図12(b)) では中心→側面に向かって微粒子の存在確率が増す。全面型 (図12(c)) でも上部→底部ならびに中心→側面への粒度偏析の傾向がうかがえる。

4. 総括

3種のモデル円筒型を用い、アルミナスラリーの着肉及び浸透挙動を観測した。ソリッドフロント (着肉面) 及びリキッドフロント (浸透面) はセッコウ型の吸水方向に依存して、非一次的に発達することが分かった。また、着肉初期における巨視的着肉量は時間の平方根に比例したが、それが一次的な着肉層の成長に対応するものではないことを指摘した。更に、ソリッドフロント成長パターンと成形体の密度分布パターンとは相関があることを明らかにした。これらの結果は複雑形状品や大型品の鋳込み成形に対して有用な知見を与えるものと考えられる。

謝辞 本研究の遂行に当たり、アルミナ粉及び分散剤の提供を頂いた昭和電工(株)及び中京油脂(株)に感謝申し上げます。また、セッコウ型作製ならびにスラリー調製に助言を頂いた土本順造氏ならびに戸高栄弘氏 (岐阜県陶磁器試験場) に感謝致します。

文献

- 1) 渡辺信彦, “セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形”, 窯業協会編集委員会講座小委員会編, 窯業協会 (1984) pp. 150-68.
- 2) D. S. Adcock and I. C. McDowall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 355-62 (1957).
- 3) D. W. Fuerstenau, R. Herrera-Urbina and J. S. Hanson, “Ceramic Powder Science II, A”, Ed. by G. L. Messing, E.

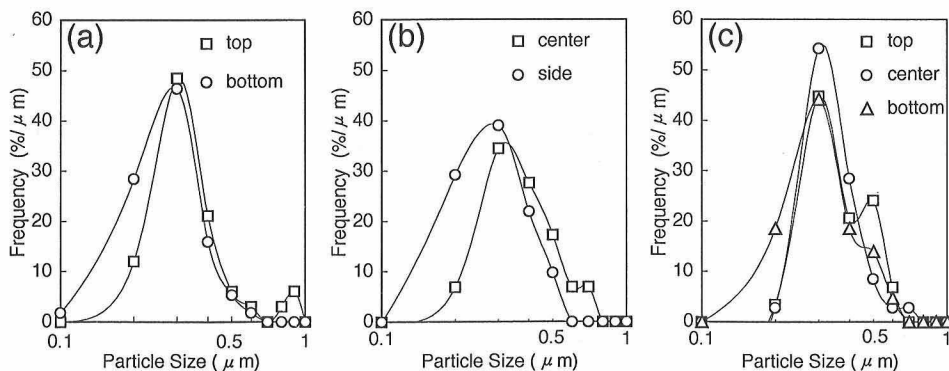


Fig. 12. Particle size distributions for the cast bodies in the (a) bottom, (b) side and (c) side-bottom mold systems.

- R. Fuller and H. Hausner, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, OH (1988) pp. 333-51.
- 4) J. Cesarano, III and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 250-55 (1988).
 - 5) J. Cesarano, III and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1062-67 (1988).
 - 6) K. E. Howard, C. D. E. Lakeman and D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1062-67 (1990).
 - 7) L. Bergström, C. H. Schilling and I. A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 3305-14 (1992).
 - 8) D. A. Barclay, "Forming Science and Technology for Ceramics", Ed. by M. J. Cima, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, OH (1992) pp. 81-87.
 - 9) J. C. Chang, F. F. Lange and D. S. Pearson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 19-26 (1994).
 - 10) F. M. Tiller and C.-D. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 882-87 (1986).
 - 11) S. J. Lukasiewicz and J. S. Reed, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1008-14 (1988).
 - 12) J. H. D. Hampton, S. B. Savage and R. A. L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1040-45 (1988).
 - 13) 李 冷, 王 炳華, 荒川正文, 粉体工学会誌, **28**, 684-88 (1991).
 - 14) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 928-31 (1993).
 - 15) B. Kostić, D. Kićević and M. Gašlič, *Ceram. Int.*, **16**, 281-84 (1990).
 - 16) F. M. Tiller and N. B. Hsyung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 210-18 (1991).
 - 17) 祖父江昌久, 酒井淳次, 中村浩介, 窯協, **95**, 309-15 (1987).
 - 18) 白戸紋平, 入谷英司, 新垣 勉, "化学工学の進歩18——汙過技術", 化学工学協会編, 槇書店 (1984) pp. 41-60.