

高濃度アルミナスラリーの鑄込み成形に及ぼすセッコウ型特性の影響

高橋 実・清水 準・鶴沼英郎・松林重治*・植木正憲*・鈴木久男**

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

**静岡大学工学部物質工学科, 432 浜松市城北 3-5-1

Effect of Characteristics of Plaster Mold on the Slip Casting of High Concentrated Alumina Slurry

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

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

**Department of Materials Science, Shizuoka University, 3-5-1, Johoku, Hamamatsu-shi 432

Effect of suction pressure p_{cap} and permeability K_m of plaster mold on the slip casting of a high concentrated alumina slurry of 58.8 vol% was investigated. Three cylindrical plaster molds were fabricated from the slurries having water-to-plaster mass ratios of 0.55, 0.63 and 1, and designated as the 55%-mold, 63%-mold and 100%-mold. The 55%, 63% and 100%-molds were characterized by low p_{cap} and low K_m , high p_{cap} and low K_m , and low p_{cap} and high K_m , respectively. Casting rate at an early stage increased with increasing $p_{cap} \times K_m$ or K_m , and average bulk density of cast body increased with increasing p_{cap} . Local green density increased from the center toward the wall of mold because of consolidation of the compressible cake. High $p_{cap} \times K_m$ and low p_{cap} enhanced percolation effect, and resulted in remarkable segregation of fine particles near the mold wall. Green body with a high relative density of 66.3% and a homogeneous density distribution was obtained from the 63%-mold showing high p_{cap} and low K_m .

[Received August 9, 1995; Accepted February 9, 1996]

Key-words: Slip casting, Alumina slurry, Plaster mold, Suction pressure, Permeability, Green density distribution

1. 緒 言

セッコウ型を用いた泥漿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、伝統的セラミックスのみならずファインセラミックスへの応用も図られている¹⁾。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や厚肉大型化が困難なことが問題になっている。これらの問題は成形体の乾燥収縮率が大きいことあるいはその異方性に起因することが多い。したがって、解決の一つの方向は高密度で均質な成形体を得ることであり、鑄込み時における着肉挙動を知ることが重要となる。着肉挙動はスラリー特性と型特性によって支配されるが、スラリー特性に比べて型特性に着目した研究は少ない。この観点から、前報²⁾では3種の円筒セッコウ型を用いて良分散アルミナスラリーを鑄込み、型吸水面の変化が着肉挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、着肉層成長面及びセッコウ型内への水の浸透面はセッコウ型の吸水面形状に依存して、非一次元的に発達することが分かった。本研究では、吸水圧と透水係数が異なる3種の円筒セッコウ型を用い、型特性とスラリーの着肉挙動及び成形体密度分布との関係を実験的に解析することを目的とする。

2. 実 験

2.1 セッコウ型の作製と評価

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)に蒸留水を加え、真空かくはん機(春富電機製、VC-1)を用いてセッコウスラリーを調製した。コンシステンシー(水/セッコウ質量比)を0.55, 0.63及び1.0と変え、吸水圧測定用円柱(外径60 mm, 高さ100 mm)、透過率測定用円柱(外径60 mm, 高さ30 mm)、吸水量測定用円筒型(内径30 mm, 高さ45 mm)及び鑄込み成形用円筒型(内径60 mm, 高さ100 mm)を作製した。コンシステンシーに応じて、各型を便宜的に55%型, 63%型及び100%型と呼ぶ。なお、セッコウメーカーによる標準コンシステンシーは0.63である。また、本実験における63%型は前報²⁾の全面吸水型と同じである。

祖父江ら³⁾の方法に準じた吸水圧測定装置を図1に示す。手順は、まずコックAを開き上部タンクから一定量の蒸留水をガラス筒に入れる。コックAを素早く閉じた後、コックBを開く。セッコウによる吸水が進むと水面が下降し、系内の空気圧が低下する。吸水が平衡に達した時点のマノメーター差圧から吸水圧を定めた。図2に透過率測定装置を示す⁴⁾。コックA, Bを微調整して系内を約10 kPaに減圧する。セッコウ試料上面から水が浸透し、試料が水で飽和されると流量が一定となる。定常状態に

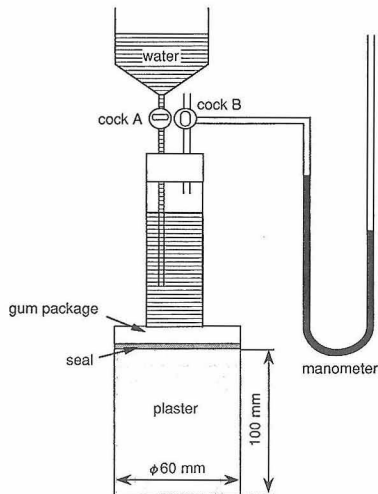


Fig. 1. Schematic illustration of apparatus for measurement of suction pressure.

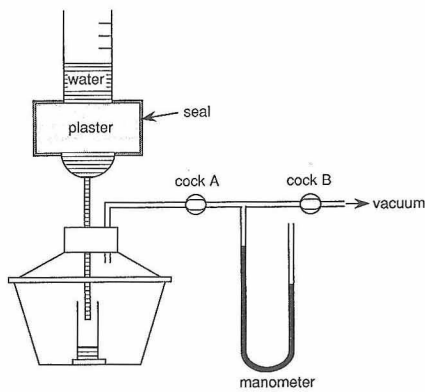


Fig. 2. Schematic illustration of apparatus for measurement of permeability.

なった時点で単位時間当たりの透水量をガラス筒の目盛から読み取った。透過率は次の Darcy 式から計算した。

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{K_m \cdot \Delta P \cdot A}{L \cdot \eta} \quad (1)$$

ここで、 K_m : セッコウ型の透過率 (m^2)、 Q : 透水量 (m^3)、 t : 時間 (s)、 ΔP : 差圧 (Pa)、 L : 試料高さ (m)、 A : 透水断面積 (m^2) 及び η : 水の粘度 ($Pa \cdot s$) である。

セッコウ型の気孔特性として、開気孔率をアルキメデス法により、気孔径分布を水銀圧入法により測定した。また、セッコウ粒子と気孔の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

2.2 スラリー調製

セラミックス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 $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $0.6 \mu\text{m}$ 及び密度 $3930 \text{ kg}/\text{m}^3$ である。アルミナ/分散剤/蒸留水からなるスラリーをボールミルにより48h 混合した。その際、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) をアルミナに対して0.36 mass% 添加した。予備試験の結果、この添加量でスラリー粘度は極小値を示す。

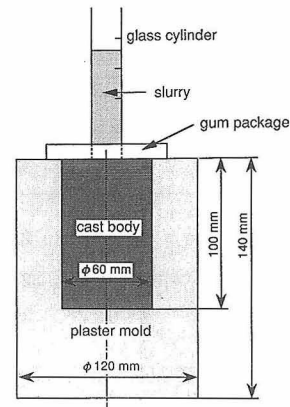


Fig. 3. Schematic illustration of slip casting system.

ミリング終了後、真空脱泡したスラリーを用いて吸水量測定及び鑄込み成形を行った。

2.3 鑄込み試験と成形体の評価

図3に鑄込み成形試験装置を示す。また、成形試験装置と同様な構造で寸法の小さい円筒型を用いて吸水量すなわち汙過量を測定した。吸水量は上部に取り付けたガラス円筒の目盛変化から読みとった。本実験で用いたスラリーは極めて高濃度であり、流動限界に近いためにわずかな吸水量で着肉が完了する。型内にスラリーを充填するためには約1 min を要するが、スラリーのセッコウ型への流し込みと同時に吸水は始まる。更に鑄込み初期ほど吸水速度は速いため、鑄込み初期の吸水量測定には誤差が伴う。そこで成形体かさ密度、スラリー密度、吸水量間の物質収支式から最終吸水量を計算し (最終吸水量計算値 - 最終吸水量実測値) を各時間における吸水量実測値に加えて吸水量-時間曲線を作成した。

乾燥後の大型円柱成形体の中心断面部に沿って矩形試料 ($10 \times 20 \times 15 \text{ mm}$) を切り出し、 900°C 、1h で仮焼処理してアルキメデス法によりかさ密度を求めた²⁾。仮焼試料の気孔はほとんどが開気孔と仮定できるため、粒子体積 = {(乾燥質量 - 水中質量) / 水の密度} 及び気孔体積 = {(飽水質量 - 乾燥質量) / 水の密度} の和から試料全体積を求めた。成形体の粒子充填状態は SEM により観察した。

3. 結果

3.1 セッコウ型特性

表1に3種のセッコウ型の吸水圧 p_{cap} 、透過率 K_m 及び開気孔率 ϵ_m を示す。 p_{cap} は55%型 < 100%型 < 63%型となった。しかし、55%型と100%型との差は小さく、63%型よりも約15%低い値が得られた。一方、 K_m は55%型 < 63%型 < 100%型とコンシステンシーの増加に伴って増加した。55%型から63%型では13%、63%型から100%型では35%増加した。3種の型の相対的な特徴をまとめると、55%型は p_{cap} 小、 K_m 小、63%型は p_{cap} 大、 K_m 小及び100%型は p_{cap} 小、 K_m 大となる。コンシステンシーの増加は K_m と同様に ϵ_m も増加させた。

図4に細孔分布曲線を示す。気孔径は55%型から63%

Table 1. Characteristics of Plaster Molds and Casting Data

Consistency	P_{cap} (kPa)	K_m (10^{-14} m^2)	ϵ_m	d_c (μm)	$P_{cap} \cdot K_m$ ($\text{kPa} \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$)	Q_t (cm^3)	ρ_s (kg/m^3)	ρ_l (kg/m^3)
55	40.3	2.15	0.448	3.85	86.6	3.61	2589	2560
63	46.4	2.39	0.499	3.06	110.9	3.80	2604	2610
100	41.1	3.22	0.626	3.85	132.3	3.67	2593	2600

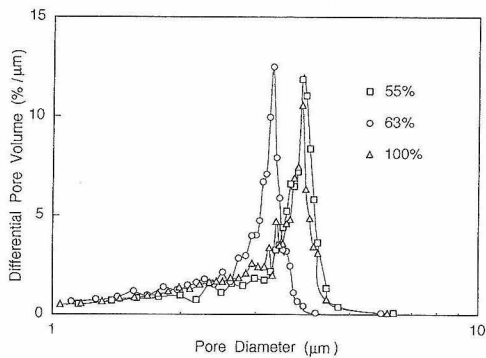


Fig. 4. Pore size distributions of the 55%, 63% and 100%-molds.

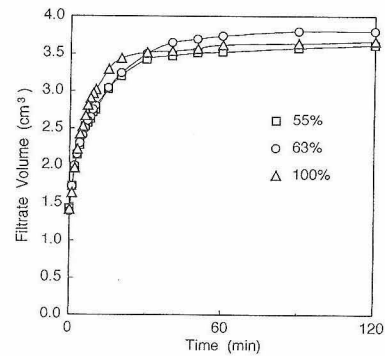


Fig. 6. Relation between filtrate volume and time.

型で減少し、100%型では再び増加する。55%型の気孔径は100%型よりも若干大きい傾向を示す。表1に気孔のモード径 d_c を記す。図5は各型の破断面に対するSEM像である。55%型では二水セッコウ粒子の成長が不十分で、アスペクト比の小さい針状結晶や不規則形状の結晶が認められる(図5(a))。63%型では針状結晶が均一に成長し微細気孔を形成する(図5(b))。100%型では針状粒子が大きく成長する(図5(c))。

3.2 スラリーの吸水挙動

図6に吸水量-時間曲線に及ぼすセッコウ型特性の影響を示す。吸水初期では100%型の吸水量が最も多い。63%型の初期吸水量は100%型よりも少ないが、30 minをすぎると100%型を上回る。55%型の20 min付近までの吸水

量は63%型とあまり変わらないが、20 min以降では63%型よりも明らかに少なくなる。吸水量測定後に得られた小型成形体のかさ密度 ρ_s から逆算した最終吸水量 Q_t は55%型<100%型<63%型の順となる(表1)。なお、63%型では 2604 kg/m^3 (相対密度で66.3%)もの高いかさ密度が得られている。図7に吸水速度の時間変化を示す。図6の時間に関する微分曲線に相当し、わずかな読みとり誤差が拡大されているが、いずれの型も吸水すなわち着肉が進むにつれて急激に吸水速度は減少する。100%型の吸水速度は初期には最も高いが、10 min以降では55%型及び63%型よりも低くなる。55%型及び63%型の吸水速度は同様な変化を示す。しかし、63%型の方が全体的に幾分か高く、63%型の最終吸水量が55%型よりも多いことに

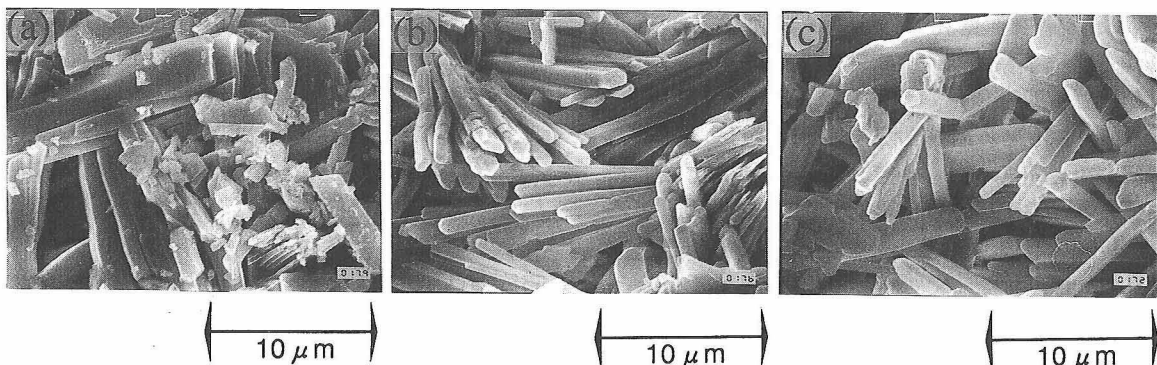


Fig. 5. SEM micrographs of fracture surfaces of the (a) 55%, (b) 63% and (c) 100%-molds.

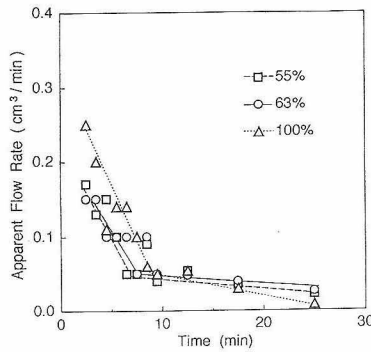


Fig. 7. Relation between apparent flow rate and time.

結びつく。

3.3 成形体の密度分布

図8に大型円柱成形体の中央断面部に沿った密度分布を示す。各型とも側面及び底面方向に向かって高密度となり、等密度線は下に凸の放物線の形状を示す。55%型では中心部に低密度領域が顕著に現れる(図8(a))。63%型を用いた場合は密度分布幅が小さく、比較的均一な成形体を得られる(図8(b))。100%型では上部中心付近での低密度領域の発生ならびに壁面近傍(左壁中央部及び右壁上部)における高密度領域の局部的形成が特徴的である(図8(c))。各測定試験片のかさ密度の算術平均値 ρ_1 は55%型<100%型<63%型である(表1)。なお、3.2節で述べた ρ_s は成形体全体の仮焼試料に対する測定値であり、 ρ_1 は切り出し試料に対する測定値の算術平均である。したがって、 ρ_1 の計算には切り出し位置の半径に対して重みを掛ける必要があるが、切り出し方法²⁾を考えると正確な処理は難しい。 ρ_s と ρ_1 の微妙な差異をもたらす他の要因として、二つの型の大きさや底面/側面比の差異が考えられる(参照、2.1節)。

3.4 成形体の粒子充填構造

図9~図11に3種の型を用いて得た大型成形体破断面のSEM観察像を示す。55%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、微粒子の存在割合が増加する傾向にある。同様な粒子充填状態の変化は100%型(図11(a), (b))についても認められるが、63%型(図10(a), (b))ではあまり明瞭でない。また、着肉層と型面の接触部では、図9(c)、図10(c)及び図11(c)の右端部に見られるようなクリーム状の微粒子偏析層(以下、クリーム層と呼ぶ)が形成される。クリーム層の厚さは63%型(約5 μ m)<100%型(約20 μ m)<55%型(約30 μ m)の順に大きくなった。

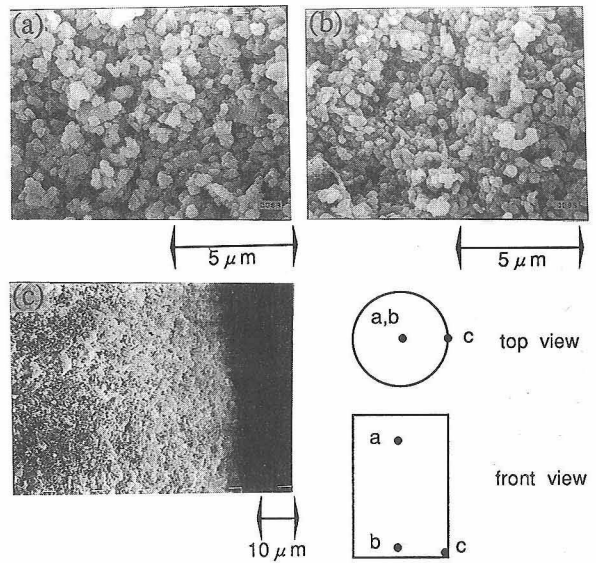


Fig. 9. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the 55%-mold system.

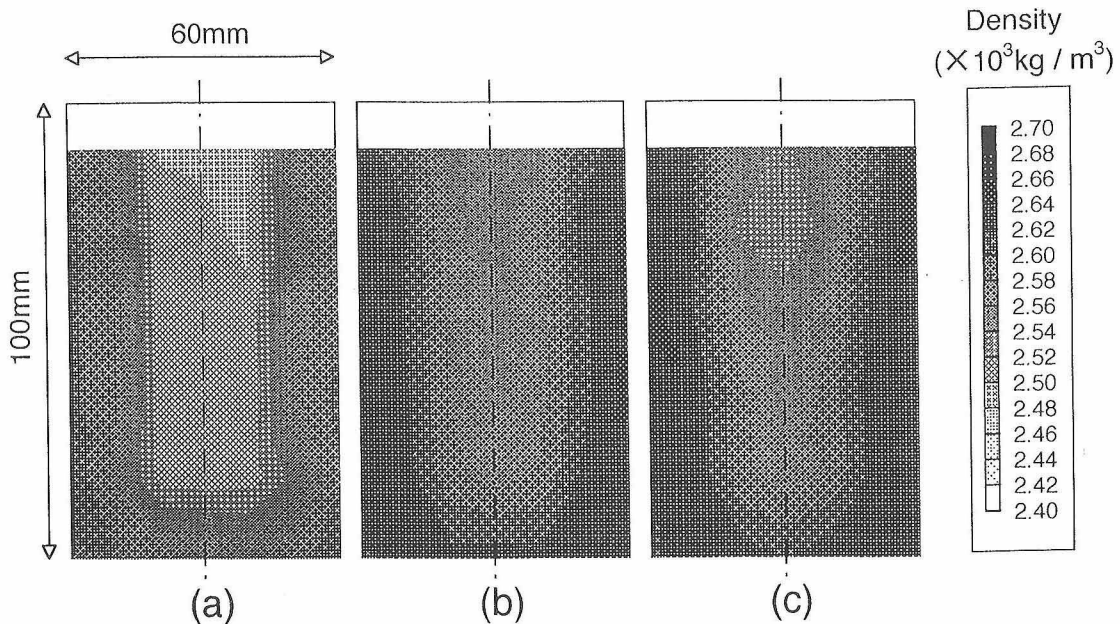


Fig. 8. Density distributions of cast bodies in the (a) 55%, (b) 63% and (c) 100%-molds.

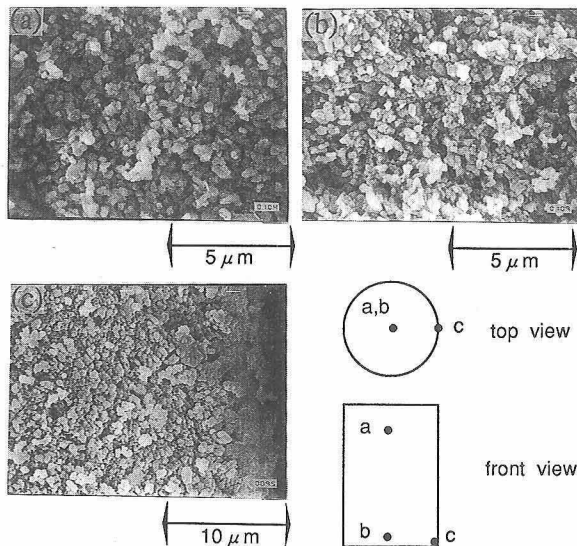


Fig. 10. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the 63%-mold system.

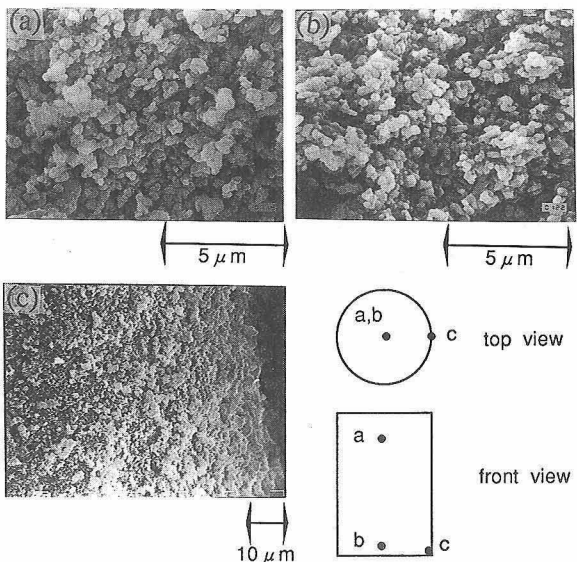


Fig. 11. SEM micrographs of a cast body at (a) near the top, (b) near the bottom and (c) near the periphery in the 100%-mold system.

4. 考察

4.1 セッコウ型特性

セッコウ型は微細な気孔からなる多孔体であり、その透過率は Kozeny-Carman 式で近似される⁵⁾。

$$K_m = \frac{B \varepsilon_m^3 d_p^2}{(1 - \varepsilon_m)^2} = B \cdot \varepsilon_m \cdot \left(\frac{\varepsilon_m d_p}{1 - \varepsilon_m} \right)^2 \quad (2)$$

ここで、 K_m : セッコウ型の透過率、 ε_m : 型の開気孔率及び d_p : 粒径である。 B は気孔形状や気孔径分布に依存する定数である。右辺括弧内の $\varepsilon_m d_p / (1 - \varepsilon_m)$ は動水半径に比例する量である。この項を気孔径に置き換えて考えれば、 ε_m と気孔径が大きいくほど K_m は大きくなる。

コンシステンシーの増加は反応に消費されない水を増加

させ、 ε_m の増加をもたらす (表 1)。一方、気孔のモード径 d_c は 63% 型で $3.06 \mu\text{m}$ 、55% 型と 100% 型で $3.85 \mu\text{m}$ となり (表 1, 図 4)、これは二水セッコウ針状結晶の不十分な成長 (図 5 (a))、均一な成長 (図 5 (b)) 及び過剰な成長 (図 5 (c)) に対応する。したがって、55% 型から 63% 型では ε_m は増加するが、気孔径が減少するために K_m の増加は比較的小さい。63% 型から 100% 型では ε_m の増加に気孔径の増加が重畳し、 K_m は著しく増加する (表 1)。

セッコウ型の微細気孔は水との濡れが良いため毛管負圧すなわち吸水圧が発生し、汜過駆動力をもたらす。吸水圧は (3) 式で近似される⁶⁾。

$$p_{\text{cap}} = \frac{4.6(1 - \varepsilon_m)\sigma}{d_p \varepsilon_m} \quad (3)$$

ここで、 σ は水の表面張力である。 $(1 - \varepsilon_m) / d_p \varepsilon_m$ の項は本質的に気孔径の逆数を意味し、気孔径が小さいほど p_{cap} は大きくなる。

p_{cap} は 55% 型から 63% 型でいったんは増加するが 100% 型では減少する (表 1)。図 4 で気孔モード径が 63% 型で極小となることに対応し、 p_{cap} に関して最適コンシステンシーが存在する。コンシステンシー変化に伴って p_{cap} が極大を示す挙動は李ら⁴⁾ も報告している。彼らの結果では、コンシステンシーの低い領域では気孔径はバイモーダル分布を示し、全気孔量に対する細気孔量の割合はほぼ同じである。したがって、コンシステンシー増加に伴う全気孔量の増加は、細気孔量を増加させるので吸水圧が増加する。一方、コンシステンシーが高すぎると結晶が大きく成長するために細気孔量が減少し、吸水圧に極大が生じると考察している。本実験でも、高コンシステンシー域にある 100% 型では針状粒子が著しく成長し (図 5 (c))、李らの考察を支持する。しかし、低コンシステンシー域の 55% 型では気孔径のバイモーダル分布は明瞭には認められなかった (図 4)。図 5 (a) を見ると、55% 型では反応水の不足によって針状セッコウ粒子の発達が生じ、細管状の微細気孔が少ないため低い吸水圧を示すと考えられる。

K_m 及び p_{cap} とセッコウ型微構造との関係の解明は本研究の主題ではないが、前述したように図 5 (a) ~ (c) で各型の気孔形態はかなり異なることが予測される。 K_m 及び p_{cap} の正確な解釈には、水銀ポロシメーターによる気孔径測定の際の気孔形状に対する仮定を含め、3 次元気孔構造の解析ならびに気孔径分布の詳細な検討が必要となることを注意する。

4.2 スラリーの吸水挙動と成形体密度

汜過理論に基づく着肉層厚さと鑄込み時間の関係式は Adcock と McDowall⁷⁾ により初めて示された。この理論式ではセッコウ型の透水抵抗は無視され、一次的な着肉層成長及び着肉層の非圧密性が仮定されている。セッコウ型の透水抵抗と着肉層の圧密性を考慮した着肉速度式は Aksay と Schilling⁸⁾ として Tiller と Tsai⁹⁾ により誘導された。更に、Tiller と Hsyung は非圧密性の円筒曲面着肉層

に対して一次元的成長を表す式を導いた⁶⁾。本系に最も近い系は Tiller と Hsyung による円筒内壁着肉の場合である。しかし、前報²⁾で述べたように本実験における鑄込みシステム (図3) では着肉層は三次元的に成長し、一次元的着肉層成長の仮定に合わない。現段階では、曲面上着肉層の三次元的成長を表す解析式の誘導は極めて困難である。そこで、円筒表面への一次元的な内壁着肉を示す Darcy 式 ((4)式)⁶⁾に依拠し、セッコウ型の p_{cap} 及び K_m の役割を定性的に論議する。

$$\frac{1}{2\pi} \frac{dQ}{dt} = \frac{p_{cap}}{\eta \left(\frac{1}{K_c} \ln \frac{a}{r_c} + \frac{1}{K_m} \ln \frac{R_L}{a} \right)} \quad (4)$$

ここで、 Q : 吸水量、 t : 時間、 a : 円筒型の内径、 r_c : 着肉層表面の半径、 R_L : セッコウ型内への水透過面の半径及び K_c : 着肉層の透過率である。なお、測定セッコウ型の側面に対する底面の沝過面積比は 1/6 であるが、底面方向への吸水は考慮されていないことを注意する。

(4)式から、吸水速度に対して着肉層及びセッコウ型の二つの透過率 K_c 及び K_m が影響する。一般に、 K_m は K_c よりもはるかに大きい。更に円筒着肉の特徴を示す a/r_c 及び R_L/a の項を比べると、 r_c は内径側への減少及び R_L は外径側へ増加するため a/r_c は R_L/a よりも相対的に大きく増加する。したがって、着肉進行に伴って型抵抗の寄与は急激に減少する。しかし、型抵抗が無視できない極めて初期の着肉では、沝過速度は p_{cap} と K_m の積に比例することが(4)式からうかがえる。実際、 $p_{cap} \times K_m$ は 55% 型 < 63% 型 < 100% 型であり (表1)、初期吸水速度の順に一致する (図7)。なお、単純には K_m と初期吸水速度の間に相関が認められる。セッコウ型の p_{cap} と K_m は基本的にコンシステンシーに依存するため、初期吸水速度が $p_{cap} \times K_m$ あるいは K_m のいずれに強く支配されるかを実証することは難しい。しかし、例えば p_{cap} と K_m を独立に制御できる可能性があるセラミック型¹⁰⁾を用いれば、これら二つのパラメーターと初期吸水速度の関係を明確にできるものと思われる。

最終吸水量及び成形体密度は 55% 型 < 100% 型 < 63% 型である (表1)。ところで、本スラリーは分散剤を添加して見掛け粘度を極小に調製してある。しかし、回転粘度計 (レオロジ製, MR-500) を用いたレオロジ測定結果は、図12のようにせん断速度の増加に伴って見掛け粘度が減少するせん断速度流動化を示す。一般に、せん断速度流動化はせん断速度の増加に伴う凝集粒子の破壊によって生じる¹¹⁾。すなわち、本スラリーは幾分か凝集粒子を含んでいると考えられる。一方、凝集粒子は圧密性を示すため、沝過圧力が高いほど高密度着肉層を形成する⁹⁾。したがって、 p_{cap} の大小 (55% 型 < 100% 型 < 63% 型) が最終吸水量もしくは成形体密度の差をもたらした要因と考えられる。なお、Hampton ら¹¹⁾はかさ密度を 650~1300 kg/m³ に調製したセッコウ型を用いて、アルミナスラリーの鑄込み挙動を検討した。その結果、セッコウ型特性は成形体密度に影響しないと述べている。しかし、Hampton ら

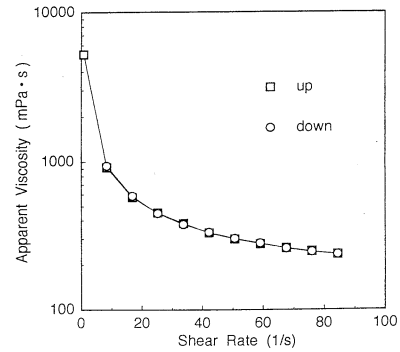


Fig. 12. Apparent viscosity versus shear rate for the alumina slurry containing 0.36 mass% of dispersant.

による成形体かさ密度は実際には 2000~2300 kg/m³ に分布している。本実験での成形体かさ密度の最大差は高々 50 kg/m³ (相対密度で 1.3%) であり、この程度の差を論じていることを付記する。

4.3 成形体密度分布と粒子充填構造

鑄込み成形では着肉速度と着肉層の平均密度だけでなく、着肉層の均質な密度分布が問われる。図8で各型とも壁面に近づくほど密度が高くなる。沝過理論によれば、吸水圧は液圧と固体粒子に加わる圧力の和で表され、固体粒子に加わる圧力はセッコウ型面に近づくほど増加する⁹⁾。前述したように本スラリーは若干の圧密性を示す。このため、圧密効果によって壁面近傍ほど高密度となる。また、各型とも等密度線が幾分か下に凸の放物線の形状を示すのは、セッコウ型の三次元的吸水能による²⁾。この形状は着肉層前線の成長過程にほぼ一致し、早い時期に形成された着肉層ほど圧密効果を強く受けて高密度となることを意味する。平均密度を 100 とした場合、各型でのばらつきは 55% 型で 97.8~102.0、63% 型で 98.1~101.5 ならびに 100% 型で 97.4~101.7 である。強い圧密をもたらす 63% 型で最も均質な成形体が得られた。55% 型で中心部に低密度領域が顕著に現れる理由は p_{cap} が小さく、圧密効果が弱いためであろう。しかし、55% 型と同程度の p_{cap} を持つ 100% 型の壁面近傍での密度は比較的高い。この理由は不明であるが、後述するパーコレーション効果に加えて粒子慣性効果が挙げられる。55% 型と比べると 100% 型の初期吸水速度は速く (図7)、これに対応しセッコウ型面へ向かう粒子速度も速いと考えられる。すなわち、着肉層の圧密現象は静力学的条件で一般には説明されるが、粒子速度が速い初期段階では慣性力もたらす既着肉層への衝突効果も圧密因子となる可能性があることを示唆する。更に図8(c)を詳細に見ると、100% 型では左壁中央部及び右壁上部に局部的に高密度領域が形成されている。セッコウ型へスラリーを流し込むと、瞬時に型面近傍で吸水が起こる。一方、スラリーの型への充填には約 1 min を要する。この間、円柱型内のスラリー面より上では吸水がなく、下では激しい吸水が生じる状況にある。このため、スラリー一面の境界で不安定な流れが発生し、初期吸水速度が極めて高い 100% 型では壁面近傍での密度むらが顕著にな

ると思われる。

着肉層の密度分布に影響を及ぼす他の重要因子としてパーコレーション（滲液の移動に伴って微粒子が既着肉層の粗粒子間空隙を通り抜ける現象）¹¹⁾がある。図9~11で上部から底部にかけての微粒子存在割合の増加ならびに型面接触部でのクリーム層はこの効果によって生じる。少なくとも、クリーム層は吸水を制限した型面では観察されず、滲液流れに伴う現象であることには疑いが無い²⁾。同じスラリーに対して、パーコレーションによる偏析層の厚さは滲過時間、滲液流速及び既着肉層気孔率に依存する¹¹⁾。図6には2h程度の吸水挙動を示してあるが、脱型が可能となるには実際には数日を要する。脱型可能時間を正確に決定することは難しいが、経験的に63%型の脱型日数は100%型や55%型に比べて短い。パーコレーションは滲液移動に伴う現象であり、滲過時間が短いほど換言すれば脱型時間が短くなるほどパーコレーションによる偏析効果は弱くなるとみなせる。更に、63%型は強い圧密効果により初期から低気孔率の着肉層が形成され、微粒子の通り抜けが生じにくくなる。この二つの理由により、63%型はクリーム層の厚さが約5 μm と比較的薄く、全体として偏析の少ない着肉層が形成されたと思われる。55%型のクリーム層が約30 μm と厚く、成形体中心部からセッコウ型面に向かって微粒子が多くなる傾向は63%型と逆の理由による。100%型も55%型と同様の理由により微粒子偏析が顕著になったと考えられる。なお、100%型は63%型の密度分布パターンに類似するが（図8(b), (c)）、63%型に比べて壁面近傍での微粒子割合が多い（図10, 図11）。100%型の初期の滲液流速は極めて速く、着肉初期でのパーコレーション効果が強かったためと思われる。

圧密及びパーコレーションとも既着肉層の密度を増加させ、その結果として透水抵抗を増加させる。したがって、吸水速度に対しては着肉層厚さの増加に伴う透水抵抗の増加、着肉層の密度増加に伴う透水抵抗の増加及び着肉層の圧密に伴う微量の滲液のわき出しが重なって影響する。逆に、吸水速度の変化はパーコレーションに影響する。このため、吸水速度変化を定量的に説明することはかなり難しい。図7の7~10 minにおける吸水速度の屈曲点は、セッコウ型抵抗がほぼ無視できると同時に圧密やパーコレーション効果が弱まり、非圧密性着肉層の定常滲過に近似できる状態への移行を意味すると思われるが、詳細な物理的意味は不明である。

以上をまとめると、高濃度良分散スラリーに対して高密度で均質な厚肉大型成形体を得るためには圧密効果が強い（高 p_{cap} ）型を用いることが一つの指針となることが言えよう。高 p_{cap} は初期着肉層の密度を高くするためパーコレーションによる粒度偏析を抑制する効果も持つ。更に、速い初期吸水速度はパーコレーションを助長するおそれがあり、 $p_{\text{cap}} \times K_m$ もしくは K_m を適度に低くすることが壁

面近傍での偏析を防ぐために必要と考えられる。なお、図8では高々50 kg/m³の密度差が強調されているが、小型品の鑄込みでは問題にならないばらつきであろう。しかし、大型品では密度分布パターンや粒度偏析の微妙な差異が乾燥・焼結時の亀裂発生あるいは寸法変化に影響することは十分に考えられ、この点に関しては別途に報告する予定である。

5. 総括

吸水圧 p_{cap} 及び透過率 K_m が異なる3種の円柱セッコウ型を用い、高濃度アルミナスラリーの鑄込み試験を行った。その結果、初期吸水速度は $p_{\text{cap}} \times K_m$ もしくは K_m に依存した。また、成形体の平均密度は p_{cap} に主に支配され、局所密度は壁面に近いほど高い値が得られた。いずれも、本スラリーが持つ若干の圧密性に起因することが推察された。更に、高い初期吸水速度ならびに低い圧密効果はパーコレーションを助長させることを指摘した。以上の結果に基づき、高密度かつ均質な厚肉大型成形体を得るための一つの指針として、 p_{cap} が高くかつ $p_{\text{cap}} \times K_m$ （もしくは K_m ）が適度に小さいセッコウ型を用いることを提案した。なお、本実験で用いた比較的良く分散したスラリーに対しては、セッコウ型コンシステンシーが0.63のとき、最も均質な成形体を得られた。しかし、凝集系あるいは低濃度系スラリーでは最適なセッコウ型も変わると考えられ、その検討は今後の課題である。

謝辞 本研究の遂行に当たりアルミナ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ならびに戸高栄弘(岐阜県陶磁器試験場)の両氏に感謝致します。

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) 高橋 実, 清水 準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1160-66 (1995).
- 3) 祖父江昌久, 酒井淳次, 中村浩介, 窯協, **95**, 309-15 (1987).
- 4) 李 冷, 王 炳華, 荒川正文, 粉体工学会誌, **28**, 684-88 (1991).
- 5) 三輪茂雄, “粉粒体工学”, 朝倉書店 (1984) pp. 310-14.
- 6) F. M. Tiller and N. B. Hsyung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 210-18 (1991).
- 7) D. S. Adcock and I. C. McDowall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 355-62 (1957).
- 8) I. A. Aksay and C. H. Schilling, “Forming of Ceramics”, Ed. by J. A. Mangels and G. L. Messing, *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, OH (1984) pp. 85-93.
- 9) F. M. Tiller and C.-D. Tsai, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 882-87 (1986).
- 10) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 928-31 (1993).
- 11) J. H. D. Hampton, S. B. Savage and R. A. L. Drew, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1040-45 (1988).