

セラミックス粉体成形の壁

藤 正督, 山川智弘, 渡辺秀夫, 遠藤健司, 高橋 実

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Tasks in Ceramics Powder Forming to Be Overcome

Masayoshi Fuji, Tomohiro Yamakawa, Hideo Watanabe, Takeshi Endo and Minoru Takahashi

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Abstract :

Most of industrial materials are made originally from powder as a raw material and are shaped into a desired shape, which is called powder forming process. The powder forming is a series of operations that transform particulate materials into a bulk body having a certain external shape and internal structure, and is related to unit operations such as size reduction, classification, mixing, kneading, de-foaming and granulation. The powder forming processes are very important since properties of green body such as packing structure and density distribution of particles in the body dominate qualities of final products after sintering process. In this paper, we will review representative methods of ceramics powder forming such as pressing, extrusion molding, injection molding, slip casting and tape casting with a special focus on tasks in each method to be overcome for a better processing in the ceramics powder forming in the future.

1 はじめに

(1) 成形とは

材料は一般的に一次元、二次元、三次元の形態を問わず何らかの形状を持って使用される。また熔融固化などを除けば、多くの工業材料は粉体を出発原料とし、粉体を目的の形状に仕上げる粉体成形工程が不可欠となる。ここで粉体成形とは、密着不十分な粉体を所望の形状と構造を持った密着物体にする操作である。関連する諸操作として、成形前には粉碎、解砕、分級、混合、混練、脱泡、造粒などがある。与えられた出発原料を適切な成形原料にするためにはこれらの機械的操作だけでは不十分で、分散剤、可塑剤、結合剤などのプロセッシング助剤が添加される。また成形後には成形法に依存して成形体の乾燥や脱脂が成形操作以上に重要かつ困難な場合がある。このようにして得た焼結前の成形体の粒子充填構造、特に密度とその分布、空隙構造あるいは粒子配向は焼結挙動に強く影響し、セラミックス製品の材料特性は焼結前プロセスでその運命を支配されるといっても過言ではない。

成形工程の原料の流動（形状付与）と固化（保形）において、流動化は機械力や重力を利用している。成形法の特徴は表1に示すように固化原理に現れる⁽¹⁾。固化と

は、何らかの手段・経路により、成形体の粒子間結合力をハンドリングや加工に耐えるほどに強くすることである。一方で成形中には形を造るために高い流動性が求められる。すなわち、成形操作では形を造り、その形を保つというレオロジー的に相反する要請を両立させることが求められる。このため成形法の選択に際しては流動と固化のどちらを重視するかを考慮する必要があるが、さらに製品として求められるサイズ、形状、寸法精度、量産性、コストあるいは保有している装置やプロセス技術の蓄積などを総合的に勘案して最終的な成形法が選択される。

表1 代表的なセラミックス成形法の固化原理¹⁾

成形法	充填状態	保形手段
加 圧	ドライ～ファニキュラー	粒子間距離短縮 (接触力)
押 出	キャピラリー	原料降伏値利用
射 出	キャピラリー	分散媒固化
鑄 込	スラリー	固/液分離
テ ー プ	スラリー	乾燥

以上のように粉体成形はレオロジー的に矛盾を抱え込んだ操作であるとともに、前後にわたる複雑なプロセス連鎖の中で高度技術化が要求されている。この中でセラミックスの高機能化、高信頼性、コスト低減を達成するための成形の現状課題は、プロセス導入欠陥の排除ならびにニアネットシェーピング技術の確立として要約される。

(2) 粉体のレオロジー特性と最適成形条件の設定

ある成形法が選択されたなら、金型要素（設計と製作）、プロセス制御（装置の選定、操作条件）、成形原料特性の3つの要因を考慮し、最適成形条件を決定する必要がある。これらの要因の中には、成形機の開発、機器全般についての磨耗対策、適切な有機原料の選択や開発なども含まれる。これらは、各々の要因は独立ではなく相互に関係があり、全体として最適化を図る必要がある。例として、押し出し成形を考えると、原料のビンガム塑性流動が利用される。成形機内では押し出し成形圧力によって流動し、口金によって形が造られる。押し出し後には、重力に耐えて形を維持しなければならないが、その保形力は降伏値によってもたらされる。これは、成形体の大きさや形状が異なれば押し出し機内での流動挙動が変わるだけでなく、必要とされる降伏値も変わることを意味する。この例に限らず、ほとんどの成形法において、上述した3つの要因の中でも特に成形原料のレオロジー特性を把握することが良好な成形を達するために大切である⁽²⁻⁴⁾。

以降、代表的な成形法について概説し、それぞれの成形法における「壁」について議論する。

2 加圧成形の壁

加圧成形には、金型の中に原料粉体を充填し、一軸方向に加圧することによって成形体を得る一軸加圧成形、ゴム型を利用した冷間静水圧加圧（CIP）成形などがある。主な特徴は、量産容易、寸法精度良（±1%）、乾燥収縮縮小などにある。タイル、点火プラグ、コンデンサー、ICパッケージ等の成形に用いられる。

図1に一般的な加圧成形の模式図を示す⁽⁵⁾。基本的に充填、加圧、抜圧、抜き出しの4工程からなる。加圧による顆粒の挙動は、次のように連続的に起こる。加圧成形は、まず、原料粉の金型への初期充填を均一に行うことが大きな焦点となる。一般的に、成形密度が高いと焼結時に収縮率が低くなるため、得られる焼結体の密度は高くなる傾向にある。粉体の動きの大部分は、圧縮の初期段階で生じるため、初期成形体内の粒子の不均一な充填構造は最終的な成形体の充填構造に持ち越され、焼成体の変形等の要因となる⁽⁵⁻⁷⁾。また、粉体-金型壁面間には加圧力と粉体間摩擦係数に応じた摩擦力が生じることににより不均一密度分布がもたらされ、大型成形体にな

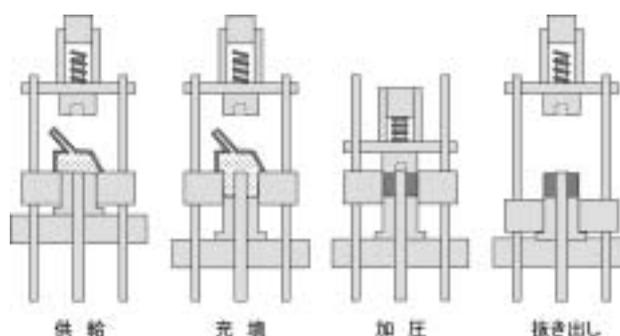


図1 加圧成形図⁽⁵⁾

るほどその影響は著しい。加圧成形の課題を整理すると、

- (1) 流動性が良く潰れやすい顆粒調製
- (2) 摩擦による成形体構造への影響
- (3) 結合剤等の影響を考慮した粒子充填構造の制御
- (4) 大型・複雑形状部材への適用

が挙げられる。本章では、加圧成形における問題点の所在、現状の解決法およびそれに向けた取り組みについて解説する。

(1) 顆粒調製

加圧成形体の構造は、顆粒の特性に大きく影響を受けることから、目的に適した顆粒を作製することが重要である。工業的に用いられるセラミックス原料の多くは0.01 - 10 μm の微細な1次粒子であり、数十~数百 μm に造粒し、自由流動性を付与する。顆粒は様々な方法により作製されるが、成形助剤を含むスラリー乾燥との兼ね合いや流動性の良い顆粒の調製などの観点から噴霧乾燥法が主に利用される。顆粒の構造や特性は、スラリーのレオロジーの性質と相関がある。スラリー濃度が高く、高せん断速度域での粘性が高いほど顆粒径が増加する。また、降伏値が小さい、すなわち分散性が高いスラリーほど顆粒密度が高くなることが知られている。椿ら⁽⁸⁾ならびにWalkerら⁽⁹⁾は、アルミナ粉体を分散条件（pH4~）、凝集条件（pH8~）で調製したスラリーを用いて顆粒を噴霧乾燥法によって作製し、顆粒と圧縮挙動との関係を検討した^(8,9)。分散状態に調整した顆粒は、液滴の乾燥過程で粒子が顆粒表面に移動し、表面が陥没した顆粒となる⁽⁸⁾。顆粒の表面状態は、滑らかで流動性が良いが、1次粒子が密に充填しているため強く潰れにくい。一方、凝集条件では、1次粒子が移動せずに液滴が乾燥するため、中実で球形の形態となる。また、1次粒子が緩く結合しているため、顆粒密度は低く、顆粒自体は潰れやすい⁽¹⁰⁾。しかし、表面に凹凸が形成されているため、形状から期待されるよりも流動性が劣る。

顆粒の充填性の評価にはかさ密度が使用されることが多い⁽¹¹⁾。かさ密度には、顆粒を静かに容器に入れて静止

させたときのかさ密度。また、顆粒を容器に入れた後、容器にタップによる衝撃を加え、体積変化がなくなったときのタップ密度が使用される。これらかさ密度は、ハウスナー比 (Hausner ratio) として知られており、下記の式で定義されている。

$$\text{ハウスナー比} = \text{タップ密度} / \text{かさ密度}$$

静止させたときのかさ密度が大きい方が、すぐに粉体層が均一に充填されているとみなすことができるため、重力流動性は良く、充填に寄与しやすいとされる。このように、顆粒の充填性を直接的に評価することも行われる。

(2) 圧縮にともなう粒子充填構造の変化

神谷ら⁽¹²⁾は、噴霧乾燥法で得られた顆粒に圧力を変化させ加圧した成形体内の気孔分布を測定した (図2)。成形体中の開気孔径分布には2つの山があり、小さい方の気孔は顆粒内部の空隙に、大きい方は顆粒間の空隙に対応する。成形圧が大きくなると、顆粒間の空隙の大きさと量が減る一方、顆粒内の空隙にはあまり変化がない。800MPaまで加圧すると、圧力の増加に伴って、単一分布へと変化することがわかる。すなわち、成形圧が大きくなると、まず顆粒がつぶれて顆粒間の大きな空隙が埋められ、さらに圧力を増すと顆粒自体が圧密され気孔径は単一分布になり気孔径は減少する。

Walkerら⁽⁹⁾は、アルミナ焼結体の破壊強度は顆粒径に依存することを指摘している。顆粒の大きさを支配する要因は、顆粒作製手法によって異なる。また、阿部ら⁽¹³⁾はIP圧力の上昇とともに焼結後の空隙の大きさが小さくなるが、588MPaの高圧で作製した成形体中にも顆粒痕が観察されることを確認している。このような顆粒の残留は破壊源となり、焼結体強度の低下をもたらす。一般に顆粒が強すぎると、成形体内に顆粒形態が残存し易く、焼結時の異常粒子成長や焼結体欠陥につながる。また、顆粒を構成する粒子や結合剤として添加されるポリマーは荷重を加えると弾性変形あるいは粘弾性変形する。抜圧に際して、粒子やポリマーの弾性変形分の回復を受けて成形体全体としても弾性回復する現象をスプリングバックと呼び、スプリングバックが大きいと成形体に割れを引き起こす。この防止策として抜圧速度の制御や結合剤の変更などが行われている。

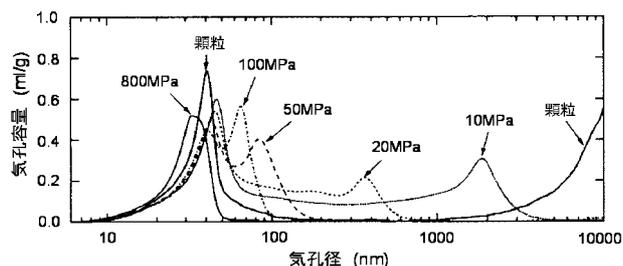


図2 顆粒を加圧した成形体内の気孔分布⁽¹²⁾

成形体強度を増大するために結合剤を添加するのが普通であるが、噴霧乾燥時において結合剤が偏析したり、あるいは脱脂が不適切であると割れなどを起こす。結合剤の種類によっては使用環境も成形体あるいは焼結体の欠陥発生に影響する。アルコール基を持つPVA (ポリビニールアルコール) は吸着水が増えるとガラス転移温度 (T_g) が下がり、顆粒の変形挙動が大きく変わる。季節によって製品特性が変動する理由として、PVAの T_g に対する温度や湿度の影響⁽¹⁴⁾が報告されている。

(3) 大型・複雑形状部材への適用

加圧成形では、金型との摩擦により成形体の不均一な密度分布が生じる。一軸加圧に伴う成形体中の圧力分布の等圧線を図3に示す⁽¹⁵⁾。高圧になると、最高圧力部分は成形体の中央部分に現れ、それを取り囲むように低圧部分が存在するようになる。圧力分布と密度分布は1対1に対応するものではないが、不均一な圧力分布は成形体内に不均一な密度分布を引き起こす。大型・複雑形状成形体の作製では、成形体内の密度差が小型・単純形状の成形体よりも顕著になるため、割れ、反りや変形が深刻な問題になる。そのため、等方的に加圧できるCIP成形が利用されている。CIP成形は、ゴム型などのように変形が可能な型に粉体や予備的に成形した試料を入れて静水圧により等方的に圧縮して成形する手法である。湿式法と乾式法との2種類があり、大型・複雑形状部材の作製には、ゴム型を直接、水などの液中に入れて等方圧を作用させる湿式法が用いられている。また、予め成形したものをCIPする場合では、一軸成形時点での密度ムラの影響がCIP後の成形体にも反映されるので、成形体の上下面等に密度差が生じ変形することがある⁽¹⁶⁾。乾式法は、ゴム型を有した压力容器に粉末をいれて等方的に加圧する手法である。水を介して加圧するものではないため、湿式法と比べて密度ムラを起こしやすい。

また、摩擦が関与する別の問題として、金型の磨耗が

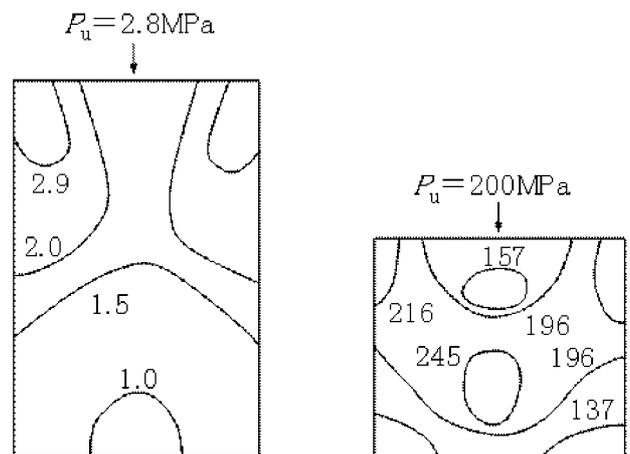


図3 粉体層における圧力分布⁽¹⁵⁾

挙げられる。金型内の粉体を圧縮すると粒子と壁面の接触点で摩擦が働き、金型表面を磨耗する。磨耗粉は成形体表面に付着し、コンタミネーションの要因となる。潤滑剤を金型壁に塗布し、粒子との摩擦を極力減らすことが求められる。

3 押出し成形の壁

押出し成形は、練り土、坯土、ペーストあるいはコンパウンドなどと呼ばれる可塑性原料に圧力を加え、口金を通して、一定断面形状品を得る方法である(図4)。押出し成形は湿潤粉体を用いるために寸法精度がやや劣るが、一定断面形状の長尺物の成形に適し、量産性にも優れている。口金の形状を変えることにより様々な断面形状の製品に対応する。この特徴を利用して、碍子、グラファイト電極、タイルなどの成形ならびに湿式造粒法として利用され、近年では、透光性アルミナ管、絶縁基板、電気および磁気セラミックスあるいは機能性繊維にも応用されている。

押出し成形法の壁として以下の2点が上げられる。

- (1) 口金を通して押し出される際のコンパウンドの流動挙動が成形体欠陥の発生に影響するが、押し出し成形の要求する粉体濃度ではコンパウンドのレオロジー特性は液量に対して敏感に変化し、また成形機内での力学場は複雑であるため一定条件で測定されるレオロジーデータからの混練挙動解析が困難。
- (2) 異方性粒子を用いる場合、口金部分での流れにより流れ方向に配向し、配向が顕著な場合中心部と外縁部の配向度の差によって欠陥が生じる。

押出し成形機内部における流動性に起因する押し出し物の欠陥とその原因をまとめる。押し出し成形における欠陥発生の原因としては、異物、空気の巻き込み、圧縮力やコンパウンドの付着力の不足、不適切な金型設計や乾燥条件などがあげられる。空気の巻き込みを防ぐにはコン

パウンドの十分な真空脱気が必要とされる。オーガ押し出しでは、コンパウンドはオーガの回転により混練機内部でコイル状に流動し、スパーサや口金流入部で圧縮力が働いて圧密される。コンパウンドの可塑性や付着強度、あるいは圧密が不十分であると、ラミネーションと呼ばれる欠陥が発生する。カラスの足型亀裂⁽¹⁷⁾は、コンパウンド中の硬凝集粒子によって生じる。乾燥時に、硬凝集粒子に比べて周囲のコンパウンドは大きく収縮する。このため、応力が誘起され、放射状に破断が起こる。不十分な混練あるいは口金流入部のデッドスペースの滞留物の周期的排出によりこれら凝集粒子は混入する。これらの欠陥形成防止には、コンパウンドの温度の均一化、コンパウンド硬度の増大、粗大粒子の除去、押し出し速度の増大などの効果がある⁽¹⁸⁾。また、押し出し圧力が大きいとコンパウンドから溶媒の分離(スクイー징)が起り欠陥の原因となる。良好な成形を行うためには、押し出し圧力とコンパウンドの透過率を小さくすることが望ましいがこれらは相反する要求となる。たとえばアルミナの系で等電点付近のpHで凝集が強い系では、押し出し圧力は小さいが溶媒の透過率が大きくなり、pHを高くし良分散にすると逆の傾向を示すことが報告されている⁽¹⁹⁾。

成形機的设计とともにコンパウンドの管理も欠陥の少ない成形に不可欠である。押し出し成形全体を通じてコンパウンドに要求される特性は、①可塑性、②平滑性、③保形性、④乾燥後の生地強度である。粉体-水系の混合は、水分量の増加に伴い、固体混合→混練→攪拌へと移る。混練の領域は、いわゆるキャピラリー域近傍にあり、粒子間の水膜がある厚さになるまでは、流体塊として挙動する⁽²⁰⁾。コンパウンドはキャピラリー域に調製することが要求される。キャピラリー域に対応する粉体濃度はトルクレオメータでの水添加-トルク曲線の極大点から得られるCPVC(Critical Powder Volume Concentration)付近とされる。この領域では一般に、粘土系のコンパウンドでは、水分量、粘土の鉱物組成、粒子径、粒子の形態、吸着イオン種などが、他方、非可塑性コンパウンドでは、原料の種類、粒子径、成形助剤の種類・組み合わせ・添加量などコンパウンドのレオロジー特性に影響を与える因子の調整が重要である⁽²⁰⁾。アルミナ、ジルコニアなどに代表されるファインセラミックス原料は非可塑性であり、水だけの添加では十分な可塑性が得られない。したがって有機系の成形助剤を添加する。成形機内での高温状態では低粘性、押し出し後の冷却状態ではゲル化により高粘性を発現することを利用してメチルセルロースなどの結合剤が添加される。

コンパウンドは本質的に粘弾塑性的性質を示し、その挙動は工業的に取り扱う物質の中でも最も複雑なものの一つといえる。粘性要素は、記憶現象と言われるような経時変化をもたらす。また、キャピラリー域近傍では、わずかな液相量の変化によってもレオロジー特性は大き

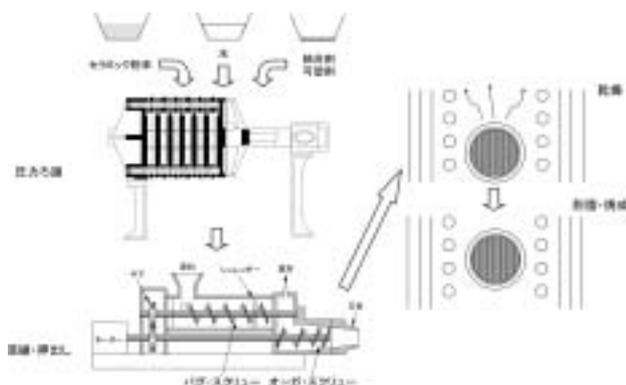


図4 押し出し成形工程の概念図

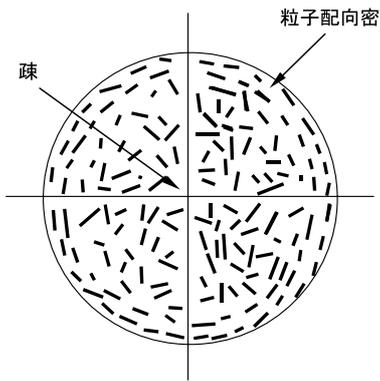


図5 異方性粒子の配向

く変動する。したがって、胴部や口金流入部で強い圧密を受け、同時に含水量が微妙に変化する成形機内のコンパウンドの挙動を通常の方法で測定したレオロジー特性から推測することは困難である。コンパウンドの特性の管理方法として工業的には硬度評価（針入度試験）が行われる。さらに、一軸加压試験、粘度測定やCPVC測定などを併用すると、原料間の可塑性の差異が明瞭に把握される⁽²¹⁾。実際の押し出し成形機の口金近傍にかかる圧力をセンサーで読み取り解析することでコンパウンド評価を行う試みもある⁽²²⁾。

粒子の配向に起因する問題について、細い流路において外側と内側に速度差があり、異方性の粒子は流れ方向に沿って配向する傾向にある⁽²³⁾。図5のように外側の方がより配向するため、乾燥や焼結時の収縮挙動は中心部と外側で異なり欠陥の元となりやすい。アスペクト比の低い等方的な粒子の使用により配向は抑えられる。この欠点を逆に利用した自動車排ガス用ハニカムセラミックス製造の例がある。自動車排ガス用ハニカムセラミックスでは、触媒担体としての薄い隔壁（数百 μm ）からなる細孔構造が要求される。さらに、耐熱衝撃性を高めるには、コーディエライト結晶の配向が要件となり、成形時に原料のカオリナイト粒子を配向させる必要がある。このカオリナイト粒子の配向に押し出し成形の粒子配向性を用いている。この配向には複雑な流路設計が要求されるため放電加工などによる精密な口金製作が必要である⁽²⁴⁾。カーボンやタングステンカーバイドなどで口金表面を処理し表面粗さを制御した口金によって効率的な配向をさせた報告もある。

4 射出成形の壁

射出成形とは、セラミックス粉体と熱可塑性（あるいは熱硬化性）樹脂からなるコンパウンドを、高圧力を加えて金型に射出充填し、圧縮、冷却固化（熱硬化性樹脂では加熱固化）の過程を経て成形体を作製する方法である（図6）。分散媒自体の固化によって保形する点が押し

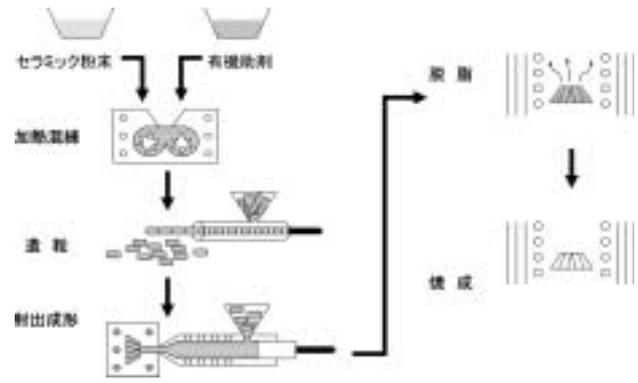


図6 射出成形のながれ

し成形と異なる。成形体は加熱分解などにより樹脂を除去（脱脂）後、セラミックス粉体だけの成形体とする。

射出成形法は、複雑形状、厳しい寸法精度かつ量産が要求される製品の成形法として用いられている。現状では、ノズル、歯車、光コネクタ用フェール⁽²⁵⁾など小型精密品の製造に用いられている。射出成形法はプラスチック成形、セラミックス粉体成形のほかにも金属粉体の成形にも用いられ、金属粉にセラミック粉体を混合して成形し焼結することで金属-セラミックコンポジットが得られる。たとえばステンレス粉体にTiCを混合して焼結することにより金属のみで作成した場合よりも強い強度を持つ微細な部品が得られる報告もある⁽²⁶⁾。射出成形には押し出し成形と同様、粉体-樹脂コンパウンドが用いられる。

塑性成形に属する射出成形は原料コンパウンドを粒子間の空隙を分散媒が満たした状態となるキャピラリー領域に調整する必要がある。適正粉体濃度はCPVCから推定される。粉体濃度がCPVCから樹脂量の多いスラリー領域に偏れば脱脂時の成形体の形状保持が難しいが、一方、樹脂量のより少ない粉体間の空間が樹脂で満たされていないファニキュラー域側では樹脂に満たされていない空間が多く脱脂時の熱分解ガスの放出に有利と考えられるがコンパウンド流動性が低下し、押し出し機胴部や口金の破損を生じることがある⁽²⁷⁾。

- (1) 射出成形の特長である高い成形精度を実現するには、充填性の向上を目的としてコンパウンドのレオロジー調整が必要でありその目的のために有機助剤が用いられる。ただし脱脂時のガス放出による欠陥を増加させるため加えられる助剤の量には限界がある。
- (2) 射出成形過程は非等温過程であるため、等温下で測定されるレオロジーデータによる成形機内でのコンパウンド流動の直接的な評価は不可能である。

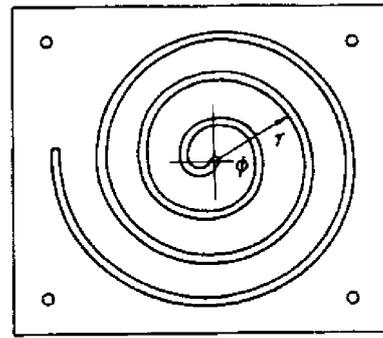
脱脂時には分解した助剤が気孔を通して排出されなけ

ればならず大きな成形体を脱脂しようとする場合には気化した助剤の膨張により欠陥が発生しやすい。脱脂時の欠陥の改善には、脱脂速度（加熱速度）の制御とガス発生や収縮の原因となる樹脂および有機助剤の調整が行われる。

加熱による脱脂では加熱昇温速度、成形体寸法、雰囲気、雰囲気圧力により成形体の重量減少速度つまり、脱脂速度が変化する。昇温速度が低い場合にはゆっくりと分解物が放出され欠陥も少なく細孔の小さい成形体を得られる⁽²⁸⁾。このとき雰囲気を制御することによって分解温度を変えることができる。水素と窒素の混合気体、窒素あるいは二酸化炭素雰囲気中での脱脂により欠陥の少ない成形体を得られている^(29,30)。脱脂過程は分解に続く分解物の放出を含むため周囲の気圧を制御することでもその速度を変えることができる。シリカ成形体の例では0.1MPaの加圧では効果がみられないものの0.6および1.0MPaの加圧条件ではより早い昇温速度においても表面および内部の欠陥が現れなくなる。Hammondら⁽³¹⁾は常圧では起こるはずの樹脂の沸騰が起こらなくなること、樹脂が高温になることにより樹脂自体の粘度が減少し粉体間の毛管作用による移動量が大きくなること加圧による欠陥減少の理由であると考察している。加熱条件ではなくコンパウンド調製での対策として易分解性の樹脂を用いて脱脂の効率を上げること、また昇華性の物質を添加して脱脂初期に物質移動のための貫通孔を形成させることなどがあげられる。

また加熱による分解以外の脱脂方法をとることも有用である。主に抽出であり、特に常温の液体では得られない浸透性、溶解性を示す超臨界流体を用いてワックスなどの低分子量樹脂に対する脱脂が行われ従来の加熱脱脂と比較して速く、また確実に樹脂を除去できることが報告されている⁽³²⁻³⁴⁾。また、パラフィンワックスの脱脂に超臨界二酸化炭素中に有機溶媒を添加することによってさらに脱脂効率が上がる報告⁽³⁵⁾もある。他の抽出による脱脂手法としてオートクレーブ中の水蒸気による抽出⁽³⁶⁾、水溶性の樹脂、助剤を用いて60度の温水で除去後残りを加熱脱脂する方法⁽³⁷⁾、ヘキサン⁽³⁸⁾、PEGによる抽出などが提案されている。また抽出でも従来どおりの加熱でもない方法としてマイクロ波加熱なども適用されている⁽³⁹⁾。

加熱あるいは抽出条件でなくコンパウンドの調整での対策として易分解性の樹脂を用いて脱脂の効率を上げること、また昇華性の物質を添加して脱脂初期に物質移動のための貫通孔を形成させることなども欠陥防止に有効である。脱脂で問題となっている樹脂および助剤は上述の通り金型内での流動の促進を目的として加えられるが粒子の分散性がよければこれらの有機物添加量を減少させることができる。粒子分散性の向上のためにカップリング剤による表面修飾などが行われている。



$$(r = a\phi, a = 9/\pi)$$

図7 スパイラルフロー金型

脱脂工程の最適化に必要な評価として、熱重量分析による温度変化に対する重量減少の測定、成形体の電子顕微鏡などによる観察、細孔径分布測定などが有効である。

射出成形過程は、基本的に非等温過程であるため等温で精密に測定された原料コンパウンドのレオロジー特性値を用いて、直接に成形性を評価することが困難である。現状ではフローテスターやメルトインデクサーを用いた、一定荷重および一定時間におけるダイからの流出量の測定やスパイラルフロー長（図7）が利用される。フローテスターは等温下での物性を対象とするため成形性評価よりも原料管理に向いている。一方スパイラルフロー長の測定は実際に成形することに相当するので成形性の具体的な指標となる。セラミックス成形においてはスパイラルフロー長が小型、単純形状ならば10cm、複雑形状の場合は20 - 30cmが適正の目安となる⁽⁴⁰⁾。

5 鑄込み成形の壁

鑄込み成形とは、原料セラミックス粉体を溶媒に分散させ流動性を持つように調製したスラリー（泥しょう）を型に流し込むことにより成形する方法である。代表的な鑄込み成形（排泥鑄込み）の工程概略図を図8に示す⁽⁴¹⁾。まずスラリーを石こうなどの透水性を有する型に流し込む（図8(1)）。この時、型の吸水により型壁に沿って粒子濃度が増し粒子が密着した着肉層（ケーキ）が形成される（同図(2)）。着肉層が目的の肉厚になったら、過剰のスラリーを排出して（同図(3)）若干の乾燥後、離型することにより湿潤成形体を得る（同図(4)）。成形体はこの後乾燥・脱脂・焼結工程を経て焼結体となる。鑄込み成形は、主として陶磁器食器や衛生陶器の成形に利用され、生産性の点では加圧成形や押し出し成形に比べ劣るが、任意形状の型を使用することで複雑形状品の成形が可能であり、設備コストが安価であるので多品種少量生産に適している。

鑄込み成形法を複雑形状品のニアネットシェイピング技術として確立するためには、焼結体寸法精度の向上が

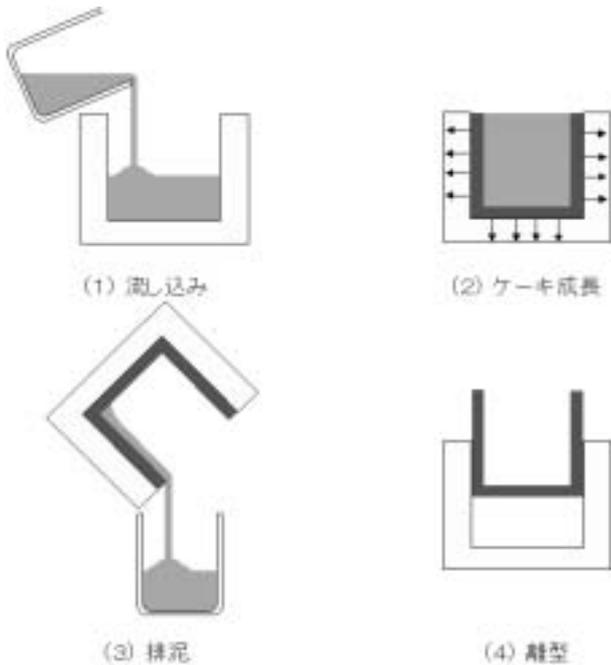


図8 排泥鑄込み成形の工程概略図⁽⁴¹⁾

課題となる。鑄込み成形を利用した複雑形状品焼結体の低い寸法精度は、成形体の不均一な粒子充填構造に由来することが多い。成形体の不均一な充填構造の把握は、乾燥あるいは焼結時における割れ及び収縮率の予測に必要不可欠である。均一充填構造を得るためには原料スラリー中粒子の良分散が必要であるが、他方、ナノ粒子が良分散した場合などには石こう型の細孔内に粒子が侵入するために、成形できない、離型が困難、型の目詰まりによる寿命および生産性の低下などの問題が生じる。また、鑄型としての石こうの吸水性などの特性および着肉挙動の理解は均一充填構造を得るために重要である。さらに多成分スラリーを用いた場合には上記の事情がさらに複雑になることが予想される。以上の論点をまとめると以下の4点が挙げられる。

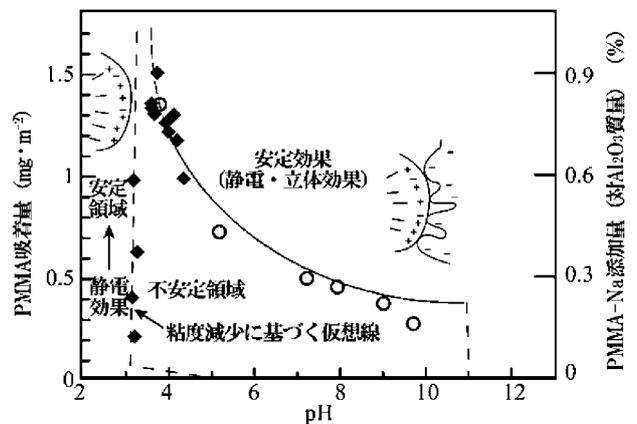
- 1) 成形体の均一充填構造……スラリー中粒子の分散
- 2) 使用粒子サイズの制限……石こう型細孔サイズ
- 3) 着肉層形成挙動の制御……石こう特性・着肉挙動の理解
- 4) 多成分スラリー適用……上記問題の複雑化

これまで、陶磁器産業などの現場では「職人技」と評されるように経験と勘に基づき上述の課題に対処されていたのが実情であろう。本節では、この「鑄込み成形の壁」に関して、原料スラリー調製・評価、および、着肉挙動の理解という観点から、問題の所在、現状の解決法およびそれに向けた取り組みについて概説する。

(1) 原料スラリー中粒子の分散状態およびその評価

鑄込み成形は、スラリー中の粒子分散・凝集の制御が重要な成形法である。すなわち、原料であるスラリー中の粒子の分散状態が成形体の構造・均一性に直結し、たとえば成形体中における粗大凝集体や残存気泡等の存在は乾燥・焼結工程での割れの原因になり得る。また、スラリー中の粒子分散性が悪く、鑄込み時に粒子沈降によって成形体の不均一性が生じる場合、その後の乾燥・焼成時に変形（反り）を起こす可能性が高い。したがって、基本的には、原料セラミックス粒子の分散（ないしは凝集）状態が均一に保たれたスラリーを調製することが望ましい。

原料粉体と分散媒のみを機械的に解砕するだけでは安定かつ良好な分散状態のスラリーを得ることは難しく、スラリー調製時に分散剤を加えることが一般的である。高分子分散剤は、後述するように原料粒子の表面に吸着することで効果を発揮するので、原料粒子に適した分散剤を選択することが重要である。たとえば、アルミナ粉体の場合、水中でのゼータ電位（界面動電位）はプラスであるので、ポリカルボン酸のアンモニア塩などの水中で解離しマイナス電荷をもつ高分子分散剤が用いられる。解離した高分子の側鎖の一部がアルミナに吸着し、残り部分が水中で静電斥力および立体反発効果に寄与することで分散効果が得られるものと考えられている。Cesaranoら⁽⁴²⁾は、アルミナスラリー調製におけるPMMA（ポリメタクリル酸ナトリウム）の静電・立体効果（electrosteric effect）を、分散剤の吸着量と電離状態、界面電位、粘度、粒子沈降などの諸測定から検討し、スラリーの安定および不安定分散の領域を図9のようにPMMA吸着量対pH線図として整理した。図中の実線は、PMMA吸着量データに基づくものであり、安定な分散スラリーを得るのに必要なPMMA吸着量を意味する。



(注) ○ : 吸着データによるプロット
◆ : PMMA-Na添加量と粘度変化からプロット

図9 PMMA吸着量をpHの関数として示した α - Al_2O_3 (20vol%)スラリーのコロイド的安定性マップ⁽⁴²⁾

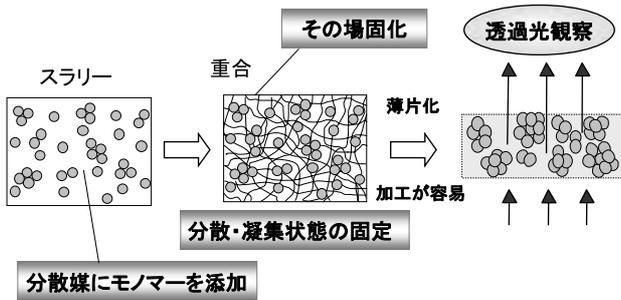


図 10 その場固化成形法を利用したスラリーの分散・凝集状態の観察⁽⁴³⁾

このように pH ごとに安定分散に必要な分散剤量は異なり、また pH3.3 以下ではアルミナ粒子表面電荷による静電作用のみによりスラリーが安定化するとされる。

スラリー中粒子の分散・凝集状態は、スラリーのレオロジー特性、とりわけ見かけ粘度測定から間接的に評価されることが多い。分散剤添加量の増加に伴い、スラリーの見かけ粘度は低下し、過剰な添加では粘度は再増加するので、極小値の見かけ粘度を有するスラリーが最も分散性が良いと判断される。しかし、こうしたレオロジーに基づく分散・凝集状態の評価ではスラリー中の粒子構造がどのように反映されているか不明である。実際、見かけ粘度が同一に調製されたスラリーを用いた場合でも、その後の成形プロセスでのハンドリング、あるいは最終的な材料特性が著しく異なることは珍しくない。したがって、スラリー中の粒子分散・凝集状態を直接的に評価することが望ましい。

こうした観点から、筆者らはスラリー中粒子の分散状態を分散媒ごと固定化し直接観察する、その場固化観察法⁽⁴³⁻⁴⁶⁾を開発した。その場固化観察法の概念図を図 10 に示す。この方法では、モノマーを含むスラリーを型に流し込み、重合反応させることによって形成したポリマーの網目構造中にセラミックス粒子を保持させる。これは、ゲルキャストイングと呼ばれる成形方法と同じである。重合反応による網目構造の形成が極めて短時間に進行することを利用して、スラリー中粒子の分散・凝集状態を固定し、得られた成形体を薄片化した試料を透過光観察することにより、スラリー中粒子の三次元的な構造を把握することが可能である。その場固化観察の例として、10mass% アルミナスラリーの薄片試料（厚さ 3 μm ）の透過光観察像を、分散剤添加による見かけ粘度の変化と対応させて図 11 に示す。分散剤の添加量によって粒子の分散状態が大きく異なっていることが極めて明瞭に観察される。図中の見かけ粘度のデータは、分散剤添加量 0.2mass% までは減少するが、その後は 0.6mass% まではほとんど一定の値を示している。一方、観察像を見ると分散剤の添加量を増すとネットワーク構造から分散状態を経て島状の凝集構造に変化する。見か

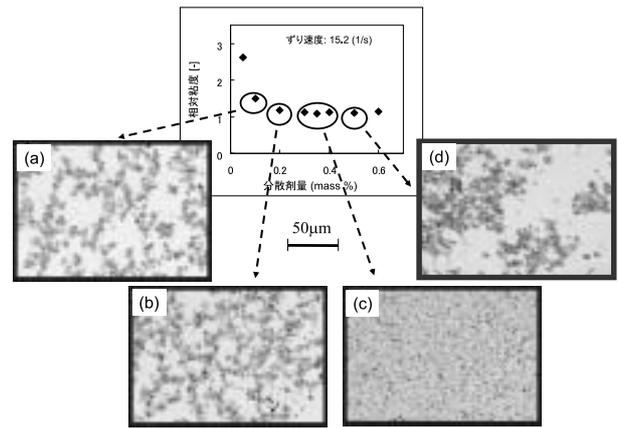


図 11 アルミナスラリーその場固化観察像と見かけ粘度の関係（スラリー濃度 10mass%、試料厚み 3 μm 、透過光観察）⁽⁴⁴⁾

け粘度測定ではスラリー中の粒子構造を十分に判別することは困難であるが、その場固化観察を用いることによりスラリー中粒子の分散・凝集状態の評価が可能であることが分かる。

ここまで述べてきたように、スラリー調製に関しては、基本的に粒子の良分散が求められるが、石こう型を用いた鑄込み成形では、スラリー中の粒子径が石こうの細孔サイズよりもかなり小さい場合には石こう壁細孔に粒子が侵入してしまい、型のクロッキング（目詰まり）が生じ着肉層が形成されないという相反的な問題が生じる。とりわけ昨今のナノテクノロジーによって産み出される各種超微粒子を使用する際には、これは大きな制限要因である。このように一次粒子径が極端に小さい超微粒子を使う際には、適度に凝集させるなどの工夫が必要となるが、焼結時の異常粒成長などへの影響に配慮しなければならない。

(2) 鑄込み時の着肉層形成挙動

鑄込み成形における着肉層形成過程は本質的にろ過プロセスである。すなわち、セラミックススラリーを透水性型に流し込み、ろ過機構により着肉層が形成される。ろ過の駆動力は型の毛管吸引力に依存する。石こう型は、安価、円滑表面、細孔構造と高い気孔率（40～50%）そして型製作が容易であるなどの理由で多用される。石こうの針状結晶が形成する毛管によって、約 50kPa の吸引圧が達成される⁽⁴⁷⁾。鑄込み成形における着肉層形成の模式図を、それに対応する固体圧および液体圧のプロフィールとともに図 12 に示す。着肉層（ケーキ）と分散媒で飽和された型の一部がろ過抵抗をもたらし、2つの異なる多孔体が直列につながった流れの問題として扱えられる。一般に、着肉のごく初期段階では、型の透水抵抗は無視できない。筆者ら⁽⁴⁷⁾は、異なるコンシステンシー（水/石こう質量比）で作製された、吸水圧と透過率の異なる円筒石こう型を用いて、型特性とスラリーの

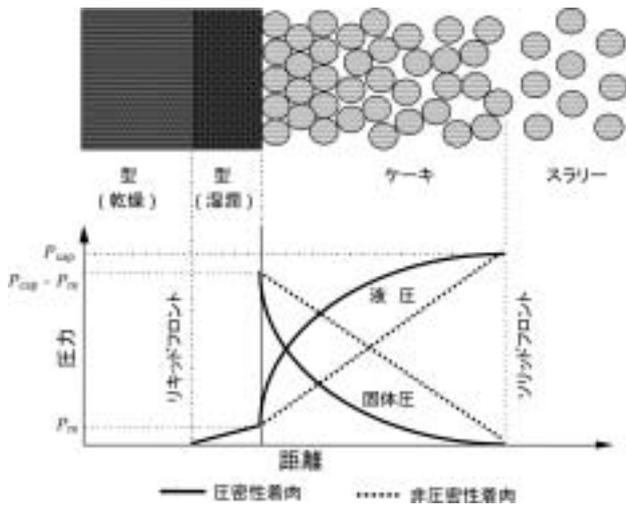


図 12 鑄込み成形における着肉成長の模式図

着肉挙動などの関連を実験的に解析した。その結果、鑄込み時の初期吸水速度は、石こう型の吸水圧と透過率の積に依存することが示された。また、成形体の平均密度は主に吸水圧に支配され、局所的密度は型壁面に近いほど高い値が得られた。さらに、高い吸水圧はパーコレーションによる粒子偏析を助長する。したがって、高密度かつ均質な厚肉成形体を得るための一つの指針としては、吸水圧が高くかつ吸水圧と透過率の積が適度に小さい石こう型を用いることが提案されている。

型への吸水に伴い着肉層が形成されれば、一般に着肉層の透過率は石こうのそれに比べ小さく、着肉層のろ過抵抗が支配的となる。たとえば、ダルシー (Darcy) の式を用いて解析すると、着肉厚さ L [m] は時間 t [s] の $1/2$ 乗に比例して増加し、ある着肉厚さ L を得るための鑄込み時間 t は $(\eta_L / JK_p \Delta p)$ に比例する⁽⁴⁸⁾。 η_L は分散媒粘度 [Pa·s]、 Δp は着肉層にかかる圧力差 [Pa]、 K_p は着肉層透過率 [m²]、 J はスラリー濃度と着肉層濃度の関数である。透過率 K_p は着肉層の気孔率と気孔径に依存し、したがって、スラリーの分散状態に相関する。分散が不十分なスラリーでは、凝集粒子間隙を分散媒が透過するため、鑄込み速度は速いが大きな空隙率の成形体得られる。逆に、良分散スラリーでは、着肉速度は遅いが緻密な成形体となる。

図 12 に示したモデルは一次元であるが、複雑形状品の鑄込み成形では、当然ながら三次元的な着肉成長が起こり、解析的な着肉速度式を得ることは困難であるため、実験的あるいは数値的解析が必要となる。実験的解析⁽⁴⁹⁾は、成形体の密度分布や粒子充填構造と着肉あるいは浸透挙動とを関連づける上で有効な手段であるが、多様な形状の石こう型に対して、実験により着肉プロフィールを決定するには多大な労力を要する。そこで、有限要素法 (Finite Element Method: FEM) を用いて円筒型における着肉プロフィールの経時変化の予測が試みられ

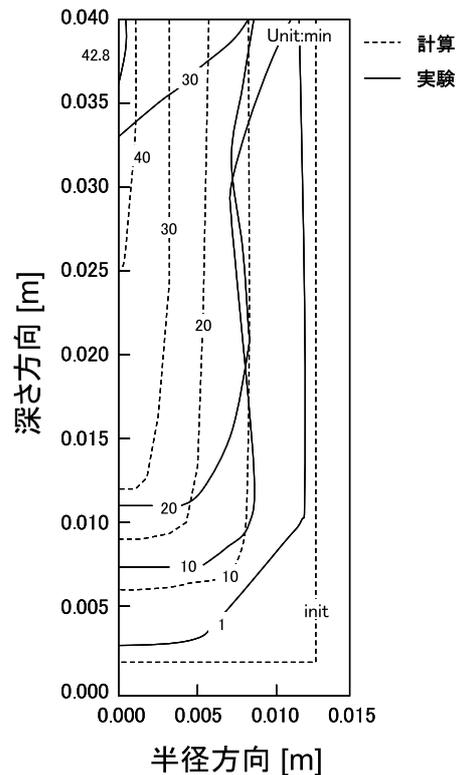


図 13 着肉プロフィールの実験結果と計算結果の対比⁽⁵¹⁾

ている^(50,51)。図 13 に数値計算と実験で求めた着肉プロフィールを示す。この図は横軸に石こう型中心からの半径距離を示し、点線および実線がソリッドフロントの計算および実測値である。双方の結果を比較すると、コーナー部での丸みを帯びたプロフィールが一致するだけでなく、10min でほぼ同じ形状を示している。このように、着肉初期段階では、数値計算結果は実際の着肉層発達過程を良く表現できている。しかし、着肉後期では数値計算結果と実験結果との差が大きい。実測値は所定時間ごとに排泥を行ってソリッドフロントを決定するが、その際に着肉層崩壊が生じることもあり、正確な決定はかなり困難である。着肉層崩壊は着肉後期ほど起こりやすく、これが後期における数値計算結果との差異を生じている一つの理由として考えられる。いずれにしても、実験による着肉プロフィールの決定には曖昧さが伴うだけでなく多大な労力を要するが、シミュレーションによって容易かつ迅速に着肉プロフィールは計算され、特に着肉初期では精度良く予測される。

ここまで述べてきたように計算機シミュレーションは着肉挙動理解のために有用であるが、次に必要なのは着肉層形成を制御することである。たとえば、図 13 では角の部分 (型底部と側面部が繋がる箇所) では着肉層が他に比べ厚くなっているが、この部分だけ吸水性的低い石こうを使うことで着肉層の厚みを他と同じにすることが出来ると期待される。このように着肉層形成機構の知見から型設計へのフィードバックが均一充填構造の成

形体を得るために必要である。

6 テープ成形の壁

テープ成形とは、分散媒にセラミックス原料粉体、分散剤およびバインダーを混合したスラリーをドクターブレードやダイコートなどの装置を用いてキャリアフィルムなどの支持体上に所定の厚みに塗工し乾燥させることでシート状の成形体（グリーンシート）を作製する方法である。図 14 にドクターブレード法によるテープ成形工程の概略図を示す。原料スラリーはブレードとキャリアフィルムとのギャップから一定速度で移動するキャリアフィルム上に所定の厚みでキャストされる。キャストされたスラリーは、その後乾燥装置を通過することによってグリーンシートとなる。テープ成形で得られるグリーンシートは、セラミックス基板、IC 用セラミックパッケージ、セラミックス積層コンデンサーなど電気・電子関連分野での需要が多い。したがって、成形後グリーンシートの打ち抜き加工やメタライジング、積層化などの後工程が伴い、シートには平滑性、柔軟性などが求められると共に、運搬などのハンドリングに耐えられる力学特性、機械加工性、化学的性質などが問題になる。

テープ成形において最も問題になるのは、乾燥工程におけるグリーンシートのひび、割れ、反り等の発生である。図 14 に示したようにテープ成形ではキャストと乾燥工程が直結しており、スラリーをキャリアフィルム上に均一にキャストできたとしても乾燥条件が不適当であれば、表面粗さが大きくなったりひび割れを起こしたりして、良質のシートに仕上がらない場合が多くある。グリーンシートの欠陥発生は不均一密度に起因すると考えられるので、当然ながらスラリー中粒子の良分散及び成形・乾燥時における密度の不均一化を抑えることが重要になる。乾燥速度の向上およびバインダーや可塑剤の溶解性の高さから、スラリーの溶媒としては有機溶媒が多く使われているが、環境負荷低減の観点からは水系スラリーへの転換が望まれる。前述のように密度均一化の為にはスラリー中粒子の良分散が望まれるが、他方テープ成形後に粒子同士を互いに強固に結びつけておく

必要からバインダーの添加、またグリーンシートの可塑性を調節する意味で可塑剤も添加される。したがって、分散剤、バインダー、可塑剤の組み合わせと調合比を適切に設定することで、キャストにに適したレオロジー特性、スラリー中粒子の分散性、適度な可塑性を有するスラリーを調製することが肝要になる。前述の通り、テープ成形によるグリーンシートは電子部品としての需要が多いが、この場合寸法精度の向上が大きな課題である。コンデンサーに関しては、大容量化且つ小型化の要請があり、これを満たすためには積層コンデンサーの単位層として現状 $1\mu\text{m}$ と言われるグリーンシートの厚みの壁を打ち破ることが必要である。以上まとめると、テープ成形の課題は以下の 4 点にまとめられる。

- 1) グリーンシートの密度均一化
- 2) 非水系から水系スラリーへの転換
- 3) スラリーのレオロジー特性、粒子分散性とグリーンシートの可塑性の調和
- 4) 完成品の寸法精度の向上

これらの各々の課題については克服が可能としても、実際にはこれらの問題が相互的に絡みあっているため状況はより複雑であり、それこそが「テープ成形の壁」である。たとえば、シート状にキャストするためにはレオロジー特性が重要であるが、これに対し粒子分散性とスラリーへのバインダーおよび可塑剤添加はそれぞれ独立あるいは複合して影響を与え、これらを上手く調節しないと、成形ができていてもシートの密度不均一化の問題を引き起こしたり乾燥時に欠陥が発生したりする。したがって、本質的な壁の克服のためには、これら課題を包括的に解決する必要がある。これまで、電子部品製造などの現場では試行錯誤的な努力により製品品質と生産性の向上がなされてきたのが実情であり、またそうしたノウハウはメーカー各社の機密になっている。本節では、この「テープ成形の壁」に関して、原料スラリーの調製、スラリーのレオロジー特性と成形性・グリーンシート特性の関係という観点から、問題の所在、現状の解決法およびそれに向けた取り組みについて概説する。

(1) 原料スラリー調製

スラリーは溶媒によって、大きく水系と非水系に分類できる。水を溶媒として用いた場合、pH を適切に調整することで粒子間の静電反発力を非水系溶媒の場合に比べ大きくすることができるので粒子分散の面からは有利であるように思われるが、実際にはバインダー・可塑剤の選択性の高さ及び乾燥速度の高さから有機溶媒が使われることが多い。有機溶媒としては各種アルコール、ケトン、飽和脂肪酸、クロロエチレン、アルカン等が用いられ、実際にはこれらを混合した共沸混合物として用い

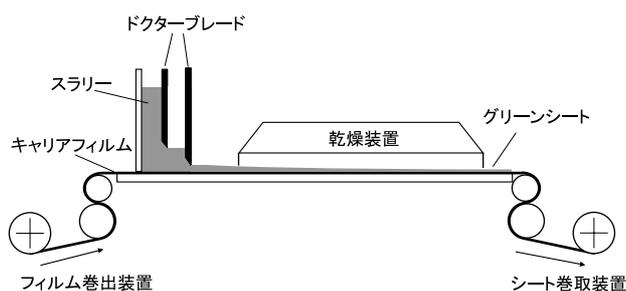


図 14 ドクターブレード法の概略図

られることがある⁽⁵²⁾。しかし、有機溶媒は可燃性で有害なものが多いので地球環境への負荷を考慮すると必ずしも適切ではなく将来は水系への移行が望まれている。

鑄込み成形の項で述べた通り、高分子電解質は粒子表面に吸着することで静電反発力および立体障害効果によって粒子間の凝集を抑えることで粒子分散に寄与する。静電反発力は非水溶媒中では水中よりも一般に小さい。これは、非水溶媒はイオン濃度と比誘電率が低いからである。したがって、高分子分散剤の効果としては立体障害による安定化がメインになる。また、非水系での静電安定性の為には界面活性剤が使われる。これは分子内に親水性および疎水性の部分を含み備えている所謂両親媒性の物質である。いずれにしても、粒子への吸着が分散効果の要であり、原料粒子および使用溶媒によって適切な分散剤を選択することが重要である。

テープ成形用スラリーに添加されるバインダーを選択する場合の目安は、(1) 系との適合性、(2) 安定化助剤としての機能性、(3) 粒子間の潤滑効果、(4) 溶媒の揮発、(5) 脱脂が容易、(6) 低濃度で効果大、(7) 高強度、高靱性の付与、(8) 低ガラス転移温度などである⁽⁵²⁾。セラミックスプロセスで使用されるバインダーは非イオン性か弱陰イオン性で高分子量のものが多い。セルロースおよびその誘導体は水系スラリーによく用いられる。ビニルタイプのバインダーは、たとえば、ポリビニルアルコール (PVA) は水系に用いられ、ポリビニルブチラール (PVB: ポリビニルブチラール) は非水系によく用いられる。テープ成形の乾燥過程でのバインダーの表面への偏析が問題になる。これはグリーンシートの不均一強度、ひび、割れを引き起こす原因となる。メチルセルロースゲルは高温 (ガラス転移温度 T_g 以上) で比較的安定であり、脱水は高い拡散速度で起こるので高速乾燥が可能になる。そのときバインダーは三次元構造で成形体内に残り表面移動は起こらない。バインダーを含むスラリーのレオロジーは複雑であり、一般に高粘性である。バインダー溶液の粘性効果を調べ、バインダーは使用するプロセスにあわせて選択しなくてはならない。一般に、テープ成形では、低～中位の粘性効果を示すアクリル系、ビニル系のバインダーが有効であり、グリーンシートの厚さ、溶媒の揮発、良好なシート表面を作り出すための添加限界等を把握しておく必要がある。たとえば薄膜には、高揮発性の溶媒、厚膜には低揮発性の溶媒が適している。

可塑剤はグリーンシートのハンドリング、貯蔵を良くするためにスラリーに加えられる。可塑剤の最も重要な効果は、バインダーの T_g を下げることにより室温でも作業を可能にすることである。低分子量でしかも高柔軟性を持つ可塑剤はバインダーが動くときの抵抗を減少させるコロの役割を果たす。しかし、可塑剤の添加はグリーンシート強度を低下させるので注意が必要である。

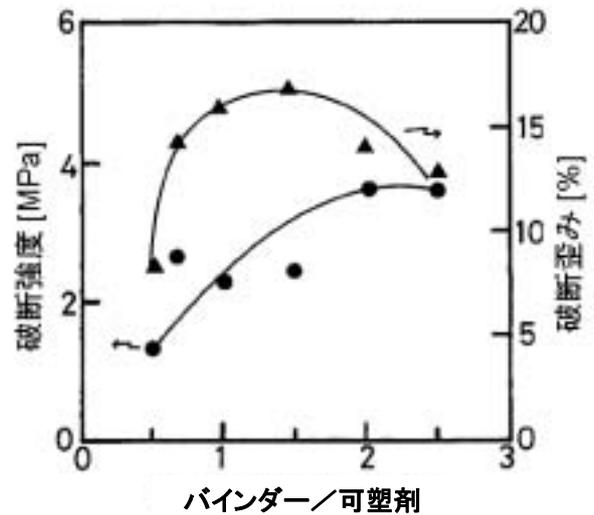


図 15 グリーンシートの強度および破断歪みに対するバインダー/可塑剤比の影響 (全有機物添加量 8.5wt.%)⁽⁵³⁾

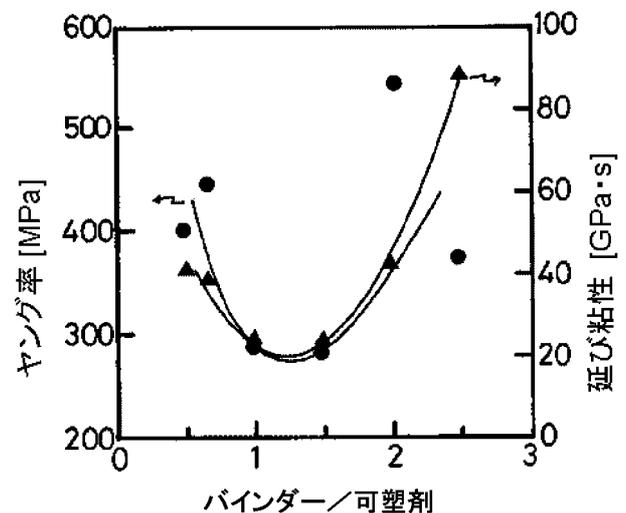


図 16 グリーンシートの弾性率および伸び粘性に対するバインダー/可塑剤比の影響 (全有機物添加量 8.5wt.%)⁽⁵³⁾

バインダー+可塑剤系では、脱脂時に化学組成や脱脂条件の変化をもたらすので残渣を残してはいけない。バインダー/可塑剤の組み合わせ比が適切なとき、グリーンシートは最適な柔軟性を示す。バインダー (PVB) /可塑剤 (BPBG: ブチルフタルルグリコール酸ブチル) の比に対してアルミナグリーンシートの破断までの伸び、強度、伸び粘性、弾性率を調べた例を図 15,16 に示す⁽⁵³⁾。強度はバインダー比の増加に伴って増加するが、破断伸びは一定のバインダー/可塑剤比において極大値を示す。また弾性率と伸び粘性は一定のバインダー/可塑剤比において極小値を示す。このように、グリーンシートの機械的特性はバインダー/可塑剤の比に影響を受け、グリーンシートに求められる強度・柔軟性に応じてバインダー/可塑剤の量比を調整する必要がある。

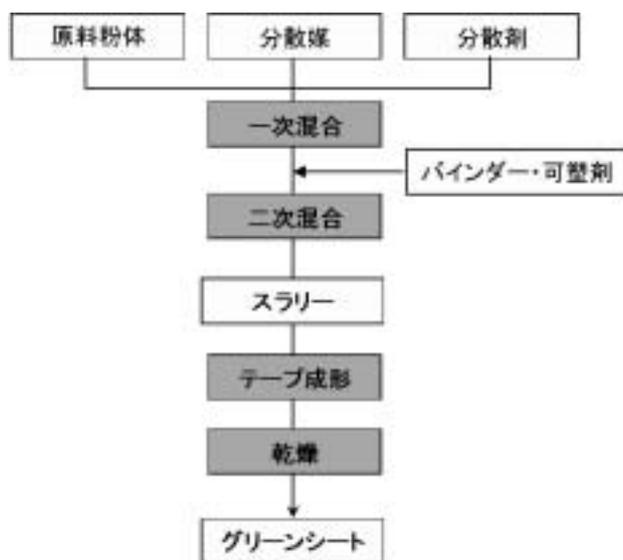
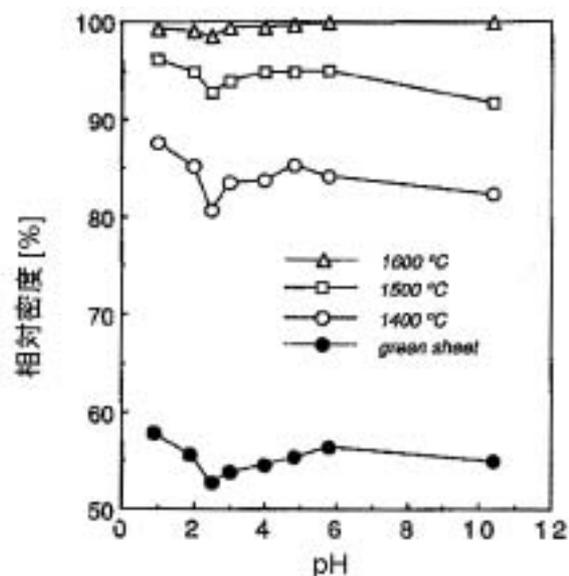


図 17 テープ成形の工程フローチャート

(2) スラリーのレオロジー特性と成形性およびグリーンシート特性との関係

図 17 に示したとおり、テープ成形用のスラリー調製では、まず原料粉体、分散媒および分散剤を混ぜボールミルなどを用いて解砕操作を行い（一次混合）、続いてバインダー及び可塑剤を添加して再度混合操作を行う（二次混合）、という工程が一般的である。分散剤およびバインダー・可塑剤の添加順序は重要であり、粒子表面へ積極的に付着させる目的で分散剤は最初に混合される。Cannon らは BaTiO_3 スラリーのレオロジーに関して添加順序の重要性を報告している⁽⁵⁴⁾。分散剤を最初に加えると粒子表面に分散剤が強力に吸着するため粘度が下がり、他の添加物を加えても分散剤は容易には脱離しない。一方、分散剤を後で加えると吸着が阻害され粘度は最初に加えた場合に比べ高いが、混合時間の経過に伴い徐々に分散剤とバインダーとが置換され粘度が下がる現象が確認されている。

スラリーのレオロジー挙動を把握することは重要である。グリーンシートの密度を高くするため、あるいは成形後の溶媒揮発による収縮を減らすため、固体濃度を出来るだけ高くするのが基本であるが、実際には乾燥速度や後加工との兼ね合いもあり 20 - 30vol.% の固体濃度が用いられることが多い。また、ドクターブレードから流出するのに適した粘度にスラリーを調整することも重要である。粘度が低すぎると粒子沈降やスプレッディング（広がり）が生じる。スラリー粘度は所望のシート厚みにも依るが、5 ~ 25Pa・s ほどが比較的キャストし易い⁽⁵²⁾。可塑剤添加は T_g のみならずレオロジー挙動に影響する。たとえば、フタル酸ベンジルブチルは粒子間を潤滑することでスラリー粘度を下げ、ポリエチレングリ

図 18 アルミナグリーンシート及び焼結体の相対密度の pH プロファイル⁽⁵⁵⁾

コールは粒子間架橋を形成しむしろ粘度を高める。

このようなスラリーのレオロジー特性とグリーンシート（およびその焼結体）の特性を関連付けることは、プロセスの観点から非常に重要である。図 18 はアルミナ水系スラリーのテープ成形による得られたグリーンシートおよび焼結体の相対密度を原料スラリーの pH に対してプロットしたものである⁽⁵⁵⁾。ゼータ電位測定から求められた等電点 $\text{pH}2.4$ 付近で見かけ粘度及び降伏応力が大きく、スラリーは凝集していることが確かめられている⁽⁵⁵⁾。したがって、図 18 の結果はこのスラリー中粒子の凝集を反映してグリーンシートおよび焼結体の密度がこの pH で密度が最低になっていることが分かる。永田⁽⁵⁶⁾はアルミナ水系スラリーを用いて、レオロジー特性およびグリーンシート特性に対する分散剤およびバインダーの影響を調べた。その結果、スラリー粘度およびグリーンシートの強度及び伸びを、分散剤とバインダーの酸度の比を用いて関連づけた。その他、横山ら⁽⁵⁷⁾は、高濃度ジルコニア水系スラリーのテープ成形を試み、適正分散剤量スラリーにバインダーを添加しテープ成形に適したスラリー粘度に調整することで、欠陥発生無しに 98% の相対密度を有するジルコニア焼結体を得た。Luo ら⁽⁵⁸⁾は AIN のテープ成形において、水系および非水系スラリーを用いた比較を行っている。その結果、水系ではボールミル中に若干の酸素含有量の増加が認められるが AIN 焼結体の熱伝導率に影響を及ぼすほどではないこと、また水系の方が固体濃度を高めることができるがスラリー粘度が低くなってしまふことなどの知見を得た。

テープ成形において、とりわけ電子部品の製造という観点からは、完成品寸法精度の向上が重要な課題である。

グリーンシートの厚みや密度のバラツキは積層化した場合などには大きな問題であり、これと同じ意味で焼結時の収縮率のバラツキを抑えることが重要である⁽⁵⁹⁾。

7 まとめ

本稿では、今日の粉体成形法における課題を整理し論じた。本節では幾つかの視点から次世代の粉体成形について提言したい。

まず、現状技術の延長線上にある成形の課題についてセラミックスを例として述べる。セラミックスの工業材料としての普及への課題としては、「高信頼性」の確立ならびに「製造コストの低減化」が挙げられる。すなわち1つの流れとして、「脆性の克服」と「無欠陥」を目標としたセラミックス製造プロセスの確立である。これには、粉体合成、粉碎・混合・混練・造粒などの成形前調製、成形および焼成の全プロセスに対する見直しが必要である。また、焼結後のセラミックスの加工は困難であり、寸法精度を保証する加工コストが最終製品の高コスト化をもたらす。このため、後加工の不要なニアネットシェーピング技術への要求も依然として強い。均質な成形体を得るためには従来の機械的操作に基づく固化では困難であり、物理化学的あるいは生化学的反応に着目した新しい固化原理、たとえばゲルキャスト法のような成形法の開発と成形体の評価法の開発が鍵となるであろう^(43-46,60,61)。

現状の粉体成形プロセスの潜在的な無駄を改善克服するという視点からは、次のような成形像が見えてくる。現在の工業的プロセスでは、原料は湿式合成が主力である。したがって、濾過分離→乾燥→分散→成形の工程を経るのが一般的である。このプロセスでは、湿式で原料を合成しながら乾燥し再分散しているという無駄がある。つまり、濾過→分散→成形の工程が可能ならば無駄を省くことが可能である。この場合、現状のシステムでは原料メーカーは製品をスラリーで供給することになる。輸送コストや原料の安定性の問題が生じるので、実現にはオンサイトで原料供給が必要となるであろう。これまでの分業の枠組みでは、採算性に欠ける提案であると思われる。しかし、今後厳しくなる環境やエネルギー問題に関する規制しだいでは、業界全体の枠組みが立地もからみ改変する可能性も否定できない。

乾燥プロセスの無駄を省くという意味では、一貫したドライプロセスを確立するという方向性もある。実現には、原料から成形体になるまでの粒子間距離の変化に対応し、ロングレンジでは潤滑剤、ショートレンジでは結合剤として機能するプロセッシング助剤の開発とドライコーティング技術の確立が必要であろう。また、さらなる究極な成形としては、原料合成と成形工程が一体化することが望まれる。かなり限定された目的では、CVD

による成膜やゾルゲル法の例はあるが、汎用性や大型化などの対応は難しい。新たな成形方法の開発がまたれる。

コスト低減、迅速化は、成形プロセスにおいても要求されている。そこで、モールドフリーでの成形も研究が進められている。生体が貝殻真珠層のような、有機層と無機層が交互に積層したコンポジットを生成するプロセスを模倣し、セラミックス成形体を作製する手法がある。被成形物の形状を断面分割した情報を画像ファイルとしてコンピュータに取り込み、断面体を積層化することで成形体が得られる⁽⁶²⁾。適当な幅の粉体層に各断面形状に対応した部分だけ結合剤を噴霧する。これを高さ方向に順次繰り返す、最後に結合剤がない部分を除去すれば、所望の立体形状物が得られる。このように、貝殻の成長のような積層成形法は、特定成形型の形状物を成形するのではないため剛体型が不要である。複雑形状品型の作製コストが高いことを考えると、今後この様な多品種対応型の成形法において、試作品あるいは少量の成形に大きなメリットをもたらすと考えられる。

次に、新たな概念に基づく次世代粉体成形について述べる。DNAは二重らせん構造になっており、お互いのらせんは、特定の塩基が組みとすることで結ばれている。何らかの原因でどちらかのらせんが損傷した場合には、反対のらせん中のペアー基の情報をもとに再生することで遺伝情報を守っているそうである。こんな仕組みを粉体成形に持ち込めないであろうか？その技術開発の第一歩は、DNAの二重らせん間の特定塩基対のような認識機能を導入し、選択的粒子凝集を制御する技術を確認することであろう。このような技術が可能となれば、原料粉体を調合し水に分散するだけで、設計どおりの材料が自己組織的に組みあがる。これは極端な例かもしれないが、粒子表面の性質をトリガーとした自己組織化や関連の機能材料は実現しつつある。

21世紀が直面している問題である環境・エネルギーという視点から述べれば、環境・エネルギーという新しい価値観、たとえば、二酸化炭素排出量、エネルギー消費量などの観点から成形法を選択することが求められるであろう、あるいは環境適合型の新成形法の開発が問われるであろう。著者らのグループでは環境・エネルギーの観点から、廃棄物を原料として用い、エンドレスリサイクル可能なヒートアイランド現象緩和建材の開発を行っている^(63,64)。また、セラミックス製造工程で最も無駄なエネルギー消費が大きい焼成工程を省略した、いわゆる無焼成セラミックスの開発をすすめている⁽⁶⁵⁾。究極には原料粉体と水だけで成形が行われ、環境へ負荷をかける物質の発生・放出がなく、エネルギー効率の良い成形プロセスの実現を夢見ている。

最後に労働者不足問題に立脚した視点から粉体成形を眺めたい。ファインセラミックスの台頭とともにここ10年強における成形操作を含めたセラミックスプロセッ

ングの科学と工学の発展には目覚しいものがある。しかし、工業レベルでの成形工程の最適化は様々な要因を考慮しなければならず、熟練技術者の経験と勘に頼らざるを得ない面も残されている。一方で2007年問題が象徴するように、労働人口の低下で技能伝承が十分できない状況に直面している。種々の材料に固有な評価手法・装置の開発やコンピュータシミュレーションを積極的に進め、原料合成から最終製品にわたるトータルプロセスの中で「暗闇」部分を解明してゆく必要がある。

著者らの興味からセラミックスの粉体成形に偏った記述となったが、本稿がセラミックス粉体だけでなく、粉体から作製される工業材料の設計と開発の一助になることを念願する。

参考文献

- (1) 高橋 実, 鈴木 傑, 資源処理技術, **35**(1) 21-27 (1988)
- (2) 高橋 実, 鈴木 傑, 粉体工学会誌, **25** 456-461 (1988)
- (3) 高橋 実, セラミックス, **36**(5) 338-339 (2001)
- (4) 高橋 実, 粉体工学会誌, **31** 500-508 (1994)
- (5) 高橋 実, 鈴木 傑, 資源処理技術, **B35**(1) 21-27 (1988)
- (6) M. Takahashi and S.Suzuki, *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, **64**(9), 1257-1261 (1985)
- (7) M. Takahashi, S.Suzuki and M.Kosakai, *Journal of the American Ceramic Society*, **69**(1) 9-12 (1986)
- (8) 椿 淳一郎 廣瀬達也 塩田耕一郎 内海良治 森 英利, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **106** 1210-1214 (1998)
- (9) W. J. Walker Jr. and J. S. Reed, *Journal of the American Ceramic Society*, **82** 1711-1719 (1999)
- (10) 奥本良博 安宅 建 近藤祥人 石崎幸三, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105** 771-774 (1997)
- (11) L. Berrin, D. W. Johnson Jr. and D. J. Nitti, *American Ceramic Soc. Bull.*, **55** 840-844 (1972)
- (12) H. Kamiya, K. Isomura and G. Jimbo and J. Tsubaki, *Journal of the American Ceramic Society*, **78** 49-57 (1995)
- (13) H. Abe, T. Hotta, M. Naito, N. Shinohara, M. Okuyama, H. Kamiya and K. Uematsu, *Powder Technology*, **119** 194-200 (2001)
- (14) T. Hotta, K. Nakahira, M. Naito, N. Shinohara, M. Okumiya and K. Uematsu, *Journal of the Material Research*, **14** 2974-2979 (1999)
- (15) D. Train and C.J. Lewis, *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*. **40** 235 (1962)
- (16) K.Uematsu. *Powder Technology*, **88**(3) 291-298. (1996)
- (17) G. C. Robinson, Eds. G. Y. Onoda, Jr. and L. L. Hench, 391-407, John Wiley & Sons (1978)
- (18) 山本 登, 和田重孝, セラミックス, **12**, 37-42 (1976)
- (19) J. S. Reed, *Principles of Ceramics Processing*, 355-379, Wiley (1986)
- (20) 色川秀男, セラミックス, **18**, 699 (1983)
- (21) 高橋 実, 鈴木 傑, 酒巻弘行, 平井敏夫, 藤吉加一, 名古屋工業大学窯業技術研究施設年報, **15**, 3-10 (1988)
- (22) B.D. Russell, J. Lasenby, S. Blackburn and D.I. Wilson, *Powder Technology*. (2003), **132**(2-3), 233-248
- (23) S. Blackburn, H. Mills and N. El-Bakbakh, *British Ceramic Transactions*. (1998), **97**(5), 205-213.
- (24) I.W. Lachman, R.D. Bagley and R.M. Lewis, *American Ceramic Society Bulletin*, **60**, 202-205 (1981)
- (25) 植田祐治, プラスチックスエージ (2001), **47**(11), 92-99
- (26) N.H.Loh, S.B. Tor and K.A. Kohr, *Journal of Materials Processing Technology*, **108**(3), 2001, 398-407
- (27) 高橋 実, 鈴木 傑, 粉体工学会誌, **25**(11) 755-760 (1988)
- (28) D.-M. Liu and W.J. Tseng, *Ceramics International*, **24**(6), 1998, 471-481
- (29) M. Trunec and J. Cihlar, *Journal of the European Ceramic Society*, **17**(2-3), 203-209 (1997)
- (30) J.-L. Huang, C.-H. Lin and H.-H. Lu, *Ceramics International*, **24**(2), 99-104 (1998)
- (31) P.D. Hammond and J.R.G. Evans, *Journal of the European Ceramic Society*, **15**(2), 117-125. (1995)
- (32) T. Chartier, M. Ferrato and J.F. Baumard, *Journal of the American Ceramic Society*, **78**(7), 1787-1792 (1995)
- (33) T. Chartier, E. Delhomme, J.-F. Baumard, P. Marteau and R. Tufeu, *Ceramics. Transaction*, **94**, 561-570 (1999)
- (34) Y. Wu, W. Si and H. Miao, *Key Engineering Materials*, **336-338**, 1012-1016 (2007).
- (35) F. Bordet, T. Chartier and J.-F. Baumard, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**(7), 1067-1072 (2002).
- (36) S. Jones, M.R. Jolly, S. Blackburn, J.-C. Gebelin, A. Cendrowicz and K. Lewis, *Journal of Materials Science & Technology*, **19**(7), 907-914. (2003)
- (37) H.I. Bakan and M. Gunes, *Key Engineering Materials*, **264-268**, 313-316. (2004)
- (38) R.V.B. Oliveira, V. Soldi, M.C. Fredel and A.T.N. Pires, *Journal of Materials Processing Technology*, **160**(2), 213-220 (2005).
- (39) Y.A. Owusu and P.J. Gielisse, *Ceramics Transaction*. **36** 307-315. (1993)
- (40) 窯業協会編, セラミックスの製造プロセス, p206, (1984)
- (41) D. W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, p.187, Dekker (1982)
- (42) J. Cesarano III, I. A. Aksay and A. Bleier, *Journal of the American Ceramic Society*, **71**, 1093-1099 (1996)
- (43) 高橋 実, 大矢正代, 藤 正督, **40**, 410-417 (2003)
- (44) M. Takahashi, M. Oya and M. Fuji, *Advanced Powder Technology*, **15**, 97-107 (2004)
- (45) M. Oya and M. Takahashi, *Ceramics Transactions*, **133**, 47-52 (2002)

- (46) C. Takai, M. Fuji and M. Takahashi, *Ceramic Transactions*, **146**, 67-72 (2005)
- (47) 高橋 実, 清水 準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲, 鈴木久男, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**, 510-516 (1996)
- (48) D. S. Adcock and J. C. McDowall, *Journal of the American Ceramic Society*, **40**, 355-362 (1957)
- (49) 高橋 実, 清水 準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **103**, 1160-1166 (1995)
- (50) M. Takahashi, J. Shimizu, H. Unuma and T. Aragaki, *Ceramic Transactions*, **83**, 203-210 (1998)
- (51) 清水 準, 高橋 実, 新垣 勉, 鶴沼英郎, 植木正憲, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **105**, 891-896 (1997)
- (52) 鈴木 傑, 名古屋工業大学セラミックス研究施設年報, **3**, 1-12 (1993)
- (53) B. Ryu, M. Takahashi and S. Suzuki, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 422-425 (1992)
- (54) L. Braun, J. R. Jr. Morris and W. R. Cannon, *American Ceramic Society Bulletin*, **64**, 727-729 (1985)
- (55) 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **101**, 643-648 (1993)
- (56) 永田公一, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **100**, 1271-1275 (1992)
- (57) K. Yokoyama, A. Itou, J. Tuchimoto, M. Fuji and M. Takahashi, *Materials Processing for Properties and Performance*, **vol.2**, 212-218 (2004)
- (58) Z. J. Luo, B. L. Zhang, W. L. Li and H. R. Zhaung, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**, 497-499 (2005)
- (59) 大塚寛治, 粉体工学会誌, **28**, 759-764 (1991)
- (60) O. O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow, *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, 1641-1649 (1991)
- (61) M. Takahashi, K. Adachi, R. L. Menchavez and M. Fuji., *Journal of Material Science*, **41**, 1965-1972 (2006)
- (62) A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, I. K. Kemda, G. L. Messin, J. Blackwell, P. C. Rieke and D. H. Thompson, *Science.*, **255**(5048), 1098-1105 (1992)
- (63) F.-Z. Zhang, T. Kato, M. Fuji and M. Takahashi, *Journal of the European Ceramic Society.*, **26**, 667-671 (2006)
- (64) 高橋 実, 藤 正督, 山川智弘, セラミックデータブック 2007 **vol.35**. 工業製品技術協会 105-107 (2007)
- (65) T. Yamakawa, M. Fuji and M. Takahashi, *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2007*, 793-795 (2007)