セラミックス顆粒の圧縮変形特性が CIP 成形性及び焼結性に及ぼす影響 (第 2 報)

——顆粒特性が CIP 成形体中の密度分布に及ぼす影響——

宮田 昇・石田陽一・塩貝達也・松尾陽太郎*

日本セメント(株)中央研究所, 135 東京都江東区清澄 1-2-23

*東京工業大学工学部無機材料工学科, 152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

The Effect of Characteristics of Compressive Deformation of Ceramic Granules on CIP Compaction Behavior and Sinterability (Part 2)

——The Effect of Characteristics of Ceramic Granules on Density Graduation in CIP Compact——

Noboru MIYATA, Yoichi ISHIDA, Tatsuya SHIOGAI and Yohtaro MATSUO*

Central Research Laboratory, Nihon Cement Co., Ltd., 1-2-23, Kiyosumi, Koto-ku, Tokyo 135

*Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

Bulk densities and their sintering shrinkages of different radius compact disks cut from a CIP compact were measured to investigate the influence of compressibility of granules in compression test on density distribution in a CIP compact. Two kinds of granules, Al_2O_3 and SiC , with different compressibility were used. Bulk densities of compact disks increased with increasing the radius of disks and sintering shrinkages decreased with increasing the radius. All these things made it clear that there was density distribution in radial directions of CIP compacts. SiC compact by CIP produced much larger difference of density in radial direction, compared with Al_2O_3 compact. It seemed reasonable to suppose that the compressibility and surface condition of granules had an influence on producing differences of density in radial direction.

[Received December 11, 1995; Accepted March 15, 1996]

Key-words : Ceramic granules, Shrinkage, CIP compaction, Green density, Density distribution, Surface condition

1. 緒 言

セラミックス製品を焼成する際の各部の変形や割れの発生には成形と焼成の両工程が関与していると考えられる。焼成工程が変形や割れの発生に大きく影響を及ぼすことは当然考えられるが、その前の成形工程で生じた欠陥が製品中に残存したり、成形工程で生じた密度分布が原因で焼成時の製品各部の収縮率が異なることが多々ある。すなわち、焼成工程での収縮率管理という点からも、成形工程で均質な密度分布を持つ成形体を作製することが望ましい。

セラミックス成形体を製造する際には、一次粒子の集合体である顆粒が広く使われている。成形方法を圧縮成形法に限ってみると、均質な成形体を得るためには、顆粒特性として適当な強度をもっていることや流動性が大きいこと等が要求される¹⁾。その中でも、顆粒の力学的挙動を把握して管理することは、均質な成形体を製造するための一つの重要な因子と考えられる。

このように従来より顆粒特性の測定や顆粒特性と成形性に関する報告はあるが、顆粒特性の中で、顆粒 1 個ごとの圧縮特性を測定し、成形体中の均質性との関係について検討された例はない。

セラミックス顆粒 1 個ごとの力学的性質を測定することは、成形性に関する新しい知見を得る試験方法として期待できる。これまでに著者らは顆粒自身の圧縮特性を測定し、成形性との関係について検討してきた^{2)~4)}。その中

で顆粒 1 個ごとに圧縮試験を行った結果、顆粒はその種類により荷重-変位曲線や破壊挙動が異なること、そして、顆粒 1 個ごとの圧縮変形挙動はセラミックスの CIP 成形性に強く関連していることを明らかにした。

そうした成形挙動の違いは成形体の性質として最も重要な密度分布に影響し、その結果として、焼成時の収縮率分布にも影響を及ぼすことが考えられる。そこで本報告では、前報で圧縮特性を測定したセラミックス顆粒のうち、圧縮挙動の異なる典型的な例として、2 種類の顆粒 Al_2O_3 、 SiC を用いて同じ大きさの CIP 成形体を作製して、その成形体から直径の異なる円板形状の試料を削り出して焼成実験を行い、各試料の成形体密度、焼成収縮率を測定することで、顆粒の圧縮特性が成形体中の密度分布に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

セラミックス原料粉末として、一次粒子が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ からなる 2 種類の顆粒を用いた。原料粉末を造粒するに当たり結合剤として、 Al_2O_3 は PVA 系及び脂肪酸系結合剤を合せて 2.5 mass%、 SiC は PVA 系及び脂肪酸系結合剤を合せて 6 mass% 添加した。各顆粒の圧縮特性の詳細は前報文献⁴⁾に記されているが、荷重-変位曲線、及び、タップ充填したときの密度と破壊時の引張強度をそれぞれ図 1、表 1 に示した。

Fig. 1. Typical load-displacement curves observed compressive tests for (a) Al_2O_3 and (b) SiC granules.

Table 1. Characteristics of Granules Used in This Experiment

	tap-relative density	tensile strength
Al_2O_3	28.1 %	1.40 MPa
SiC	22.9 %	0.56 MPa

Fig. 2. Different radius compact disks cut from a CIP compact.

これらの顆粒を用いて、直径が55 mm、長さが560 mmの成形体を、CIP 法にて作製した。CIP 圧力は、 Al_2O_3 が120 MPa、SiC が135 MPaである。得られた成形体中の直径方向の密度分布を測定するために、図2に示すように、同心上から直径が15, 25, 35, 45 mmで高さが15 mmの円板状の試料をそれぞれ3個ずつ成形体の中心部から削り出して、かさ密度を測定した。

その後、 Al_2O_3 は大気中で1600°C、SiCは1800°Cまで真空後にアルゴン雰囲気中で2075°Cで焼成した。得られた焼結後の試料のかさ密度をアルキメデス法により測定し、直径、高さ方向の収縮率を測定した。

また SiC 焼結体について、各試料の焼結後の変形の様子を、非接触式の表面形状測定システム (UBM; フォトニクス製) を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 成形体の密度

図3に、大型 CIP 成形体から削り出された各試料のかさ密度を測定して相対密度で表した結果を実線で示す。図中の各点は、3個の測定値の平均値である。 Al_2O_3 と SiC のいずれの成形体とも直径が増加するとともに、かさ密度

Fig. 3. Relationship between diameter of compacts and their green density.

はわずかに増加している。直径が15 mm と45 mm の試料でかさ密度の増加する傾きは、 Al_2O_3 が0.13%, SiC が0.30%であり、試料の直径が大きくなるにつれてかさ密度が大きくなる傾向は、SiC の方が Al_2O_3 に比べて大きかった。

図3は、同じ大きさの CIP 成形体から直径の異なる円板状の試料を削り出してかさ密度を測定していることから、直径の小さい試料の密度は成形体の中心部の密度を、直径の大きい試料の密度は成形体の中心部から外部までを含めた密度を表している。そこで各部の真の密度を、以下の方法により推定した。

図2の CIP 成形体について、中心から距離 r の位置の真の密度 $\rho(r)$ が(1)式で表されるとすると、中心から距離 r_1 までの平均密度 $\bar{\rho}(r_1)$ は(2)式で表される。

$$\rho(r) = c_0 + c_1 \cdot r + c_2 \cdot r^2 \quad (1)$$

$$\bar{\rho}(r_1) = \frac{1}{\pi r_1^2} \int_0^{r_1} \rho(r) \cdot 2\pi r \cdot dr \quad (2)$$

ただし、 c_0, c_1, c_2 は定数である。(1)式を(2)式に代入して整理すると、中心から距離 r_1 までの平均密度 $\bar{\rho}(r_1)$ を表す式として(3)式が得られる。

$$\bar{\rho}(r_1) = c_0 + (2c_1/3) \cdot r_1 + (c_2/2) \cdot r_1^2 \quad (3)$$

したがって、図3中の試料の半径 (r_1) と、それに対応する試料の密度の値 ($\bar{\rho}(r_1)$) を(3)式に代入して、 c_0, c_1, c_2 に関する連立方程式を解くことで、(1)式より、中心から距離 r の位置の真の密度 $\rho(r)$ が計算で求められる。

Al_2O_3 と SiC について、図3の結果を用いて、(1)式の定数 c_0, c_1, c_2 を求めた結果を表2に、(1)式を用いて成形体中の各部の真の密度を計算した結果を、図3中に破線

Table 2. Constants of c_1, c_2 , and c_3 Using Eq. (1) Described in Fig. 3

	c_1	c_2	c_3
Al_2O_3	57.57	0.009	-0.0001
SiC	59.36	0.006	0.0002

で示した。

計算より推定される各位置における真の密度は、各直径の試料の密度を測定した結果に比べて大きくなっている。これは、半径 r の試料の密度の測定結果が、密度の低い中心部から密度の高い距離 r の位置までの平均の密度を表しているため、実際の距離 r の密度よりも低くなったためである。そして、中心からの距離 r に対して真の密度が増加する傾きは、SiC の方が Al_2O_3 に比べて大きかった。

以上のように、 Al_2O_3 と SiC の成形体密度を測定した結果、いずれの場合とも、直径の小さい試料の方が密度が低いことから、今回作製した CIP 成形体については、中心部の方が外部に比べて密度が低いことが明らかになった。更に図 3 の結果より、成形体の中心から距離 r の位置の実際の密度を推定する式として、(1)式が得られた。

3.2 焼成収縮率

Al_2O_3 、及び、SiC について、焼成後の試料のかさ密度を測定した結果を表 3 に示す。 Al_2O_3 についてはいずれの直径の試料ともに 3.90 g/cm^3 で相対密度が 98%，SiC についてはいずれの直径の試料ともに 3.14 g/cm^3 で相対密度は 98% であり、両試料ともにほぼ理論密度に達していた。 Al_2O_3 、SiC とともに、直径が大きくなっても密度は変化していないので、この範囲の試料の大きさでは形状が大きくなっても得られる焼結体の緻密化には影響を及ぼしていない。そして、各試料ともに十分に密度が上がっていることから、焼成により直径方向、高さ方向ともに十分に収縮していると考えられる。

Al_2O_3 、及び、SiC の焼成による直径方向の収縮率を、成形体の直径に対してプロットした結果を図 4 に示す。 Al_2O_3 の直径方向の収縮率は、直径が大きくなるとともに

Table 3. Bulk Density after Sintering				
diameter /mm	15	25	35	45
Al_2O_3	3.90	3.90	3.90	3.90
SiC	3.14	3.14	3.14	3.14

Fig. 4. Relationship between diameter of compacts and sintering shrinkage in radial direction.

Fig. 5. Relationship between diameter of compacts and sintering shrinkage in axial direction.

わずかに減少する傾向があり、 $\phi 15 \text{ mm}$ の試料の収縮率が 16.95% に対して $\phi 45 \text{ mm}$ では 16.80% と、0.15% 減少していた。一方、SiC の直径方向の収縮率は、試料の直径が大きくなるとともに大きく減少しており、 $\phi 15 \text{ mm}$ の試料の収縮率が 18.95% に対して $\phi 45 \text{ mm}$ では 18.45% と、0.50% 減少していた。したがって、成形体の直径が大きくなると直径方向の収縮率が減少する割合は、SiC の方が Al_2O_3 に比べて大きかった。

図 5 には同様にして、厚さ方向の焼成による収縮率を、成形体の直径に対してプロットした結果を示す。 Al_2O_3 の厚さ方向の収縮率は、直径が大きくなるとともにわずかに減少していた。この結果は、直径方向の収縮率の測定結果とほぼ同じであった。一方、SiC の厚さ方向の収縮率も、試料の直径が 15 mm から 35 mm までは直径が大きくなるとともにわずかに減少しており、これは Al_2O_3 の場合と同様の結果であった。SiC の場合、試料の直径が大きくなるとともに直径方向の収縮率は大きく減少したのに対し、厚さ方向の収縮率は異なる傾向を示した。ただし、直径が 45 mm のものは他の場合に比べて収縮率が非常に小さかった。この点については原因は不明である。

以上のように、一つの円柱形状の CIP 成形体からさまざまな直径をもつ成形体を削り出して焼成したときに、各試料の直径方向の焼成収縮率は、試料の直径が大きくなるとともに減少した。この結果は、成形体のかさ密度の測定値から推定される直径方向の密度分布の結果と良い対応を示した。更に、成形体の密度分布、ならびに、焼成収縮率の測定結果より、用いる原料顆粒の種類により、成形体中に密度分布が生じやすい場合と生じにくい場合があった。

成形体中の密度分布や焼成収縮率が焼結体形状に及ぼす影響を調べるために、SiC について、焼結後の試料の変形の様子を UBM を用いて測定した。結果を図 6 に示す。

$\phi 15 \text{ mm}$ の試料では、焼成時の上面、下面ともに、中心部の方が端部よりやや窪んでいる様子が観察される。 $\phi 25 \text{ mm}$ の試料では、上下面ともにほとんど変形は観察されなかった。一方、 $\phi 35 \text{ mm}$ の試料ではわずかながら上に凸に変形しており、 $\phi 45 \text{ mm}$ の試料では焼成後に数 10 μm

Fig. 6. Observation of deformation after sintering for SiC specimens from $\phi 15$ to $\phi 45$ mm.

程度と、大きく上に凸にそり上がっている様子が観察された。つまり、SiC の焼成後の試料は、直径の小さな試料は中心部がわずかに窪み、直径の大きな試料は焼成時にそり上がる現象が見られた。しかし、成形体中の密度分布や焼成収縮率と焼結体形状の変形挙動との間には、密接な関係は認められなかった。むしろ、 $\phi 35$ mm, 45 mm の試料で観察されたそり上がりは、焼成時の上下面での熱伝導の違いが原因で収縮速度が異なること、つまり底面の敷板に熱を奪われるために昇温され難い成形体下面の方が成形体上面に比べて収縮速度が遅くなったことが原因と考えられる。

3.3 顆粒の圧縮特性と CIP 成形体中の密度分布との関係に関する考察

CIP 成形法を用いると密度分布の均一な成形体が得られると言われているが、今回の結果では、 Al_2O_3 と SiC のいずれの成形体とも密度分布を示した。従来、円柱形状の CIP 成形体中の均質性について、微小硬度を測定することにより中心部の方が表面近傍に比べて密度が低くなる傾向にあるという結果が報告されている⁵⁾。今回の密度分布の測定結果は、こうした微小硬度より推定される密度分布と同様の傾向を示した。しかし密度分布のつき方は Al_2O_3 成形体と SiC 成形体では異なり、SiC では明らかな密度分布を示したのに対し、 Al_2O_3 では密度分布がわずかで比較的均質な成形体であった。均質な成形体を得るためには、顆粒が適当な強度をもっていることや顆粒形状が球形に近いことなどの条件が必要とされている¹⁾。そこで、用いた顆粒の種類によって成形体中の密度分布のつき方が異なった原因を調べるために、顆粒の圧縮特性、ならびに、用いた顆粒の形状及び表面性状の比較と、成形体中での顆粒形状の観察を行った。

Fig. 7. SEM images of surface of granules. (a) Al_2O_3 and (b) SiC.

表 1 は、図 1 の顆粒 1 個ごとの荷重-変位曲線の変曲点より、破壊が始まったときの荷重を求め、顆粒の引張強度を測定した結果である。顆粒 1 個ごとの強度の測定結果より、 Al_2O_3 は顆粒がつぶれるまでに大きな荷重を必要とするつぶれにくい顆粒であるのに対し、SiC は圧縮時の強度が低いつぶれやすい顆粒であった。

Al_2O_3 と SiC の顆粒の、形状及び表面状態を SEM 観察した結果を図 7 に示す。二つの顆粒の特徴として、 Al_2O_3 顆粒は粒子が密充填した球形をしており表面が滑らかであるのに対し、SiC 顆粒は粗な充填構造をしていて表面の凹凸が非常に激しいことが挙げられる。

図 8 には、円柱形状の CIP 成形体を作製したときと同じ条件で作製された Al_2O_3 、及び、SiC の各成形体について、成形体中心部の破断面を SEM 観察した結果を示す。図 8 より、 Al_2O_3 成形体については、中心部でも顆粒がつぶれずにその形状を残している様子が認められる。一方、SiC 成形体の場合には顆粒の形骸は全く認められず、成形体中で顆粒が完全につぶれていた。

したがって Al_2O_3 成形体については、原料に用いた顆粒が強度が高くてつぶれにくく、更に表面が滑らかな構造であるために、今回の成形圧力の範囲では、顆粒が内部まで均質に充填されたことで、密度差の小さな成形体になったと推測される。SiC 成形体については、原料に用いた顆粒が強度が低くてつぶれやすく、更に表面の凹凸が激しいために、顆粒の充填が表面が密で内部になるほど粗になったことで、密度差が大きな成形体になったと思われる。

Fig. 8. SEM photographs of fracture surface of compact. (a) Al_2O_3 and (b) SiC .

このように密度分布の均質な成形体を得られやすいといわれている CIP 成形体中にも密度分布があり、そので

き方には、顆粒 1 個ごとの強度や圧縮挙動、ならびに、顆粒の表面性状等が強く影響していることが、今回の実験により明らかになった。

4. 結 言

顆粒の圧縮時の変形挙動が成形体中の密度分布に及ぼす影響を調べるために、性質の異なる 2 種類の顆粒を用いて大型の CIP 成形体を作製し、これから直径の異なる円板を削り出して、かさ密度、及び、焼結時の収縮率を測定した。削り出された成形体のかさ密度は円板の直径が増加するとともに増加した。各成形体のかさ密度の測定結果より直径方向の密度分布を推定し、更に、焼成時の直径方向の収縮率は円板の直径が増加するとともに減少していた。 SiC 顆粒を用いた成形体の方が、 Al_2O_3 顆粒を用いた成形体に比べて、直径方向に密度分布がしやすい傾向があった。その原因として、顆粒 1 個ごとの強度や圧縮時の変形挙動、ならびに、顆粒の表面状態が影響していると考えられた。

文 献

- 1) 山本博孝, セラミックス, 18, 277-88 (1983).
- 2) 宮田 昇, 石田陽一, 塩貝達也, 山岸千丈, 松尾陽太郎, 日本機械学会第72期総会講演会講演論文集, 52-53 (1995-2).
- 3) 宮田 昇, 石田陽一, 塩貝達也, 松尾陽太郎, 粉体粉末冶金協会平成7年度春季大会予稿集, 153 (1995).
- 4) 宮田 昇, 石田陽一, 塩貝達也, 松尾陽太郎, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 1275-81 (1995).
- 5) 阿部修実, 神崎修三, 田端英世, セラミックス論文誌, 97, 32-37 (1989).