粘土-長石- Al_2O_3 系セラミックスの 水可塑プレス成形における顆粒水分の影響[†]

高橋 やよい* 城 岸 賢*
塩 見 治 久** 佐 藤 昌 利***

Effect of Water Content on Semi-Dry Press Forming for Ceramics Granules

by

Yayoi TAKAHASHI*, Satoru JOGAN*, Haruhisa SHIOMI** and Masatoshi SATO***

Semi-dry press forming using ceramics granules with plasticity due to large amount of water was attempted. The granules with a fair amount of water were prepared using a stirring granulator and compared with the spray-dried granules generally used for press forming. In order to investigate the compaction behavior of the granules, press forming was carried out under various pressures. The relative density of a compacted body increased with increasing water content of the granules. The pressure dependence of the relative density of the powder compact was small in the case of the high water content granules. The granules containing large amount of water had a loose agglomerate structure, so they were easily deformed and crushed at low pressure. On the other hand, dry granules were hardly deformed because of their rigid agglomerate structure. Therefore, the volume change of the granules containing much water during pressing was larger than that of the dry granules, resulting in high relative densities of powder compacts at low pressure. Moreover, in the case of wet granules, the firing shrinkage of the powder compact was independent of forming pressure and homogeneous sintered bodies were obtained even at low forming pressure.

Key words: Stirring granule, Semi-dry press forming, Compaction behavior, Powder compact, Agglomerate structure

1 緒 言

金型プレス成形法は、セラミックスの成形法の中でも生産性が高く、工業的に広く用いられている。金型に粉末原料を充填し、加圧することによって成形体を得る方法であるので、寸法精度の良い成形が可能となり、耐火物やタイル、電気部品などの磁性材料の成形に多く利用されている。¹⁾

プレス成形法の中でも主流となっている乾式プレス成形法は、一般にスプレードライヤーにより造粒された流動性の高い顆粒を用いる成形方法であるので、工程の自動化が容易である。また、得られる成形体表面が平滑であり、バリ取りなどの仕上げが不要という特長がある。²⁾しかし、スプレードライヤーによる顆粒は水分が0~1%と絶乾に近いことから成形体の生強度を得るために過剰に有機バインダーを添加しており、固く凝集した顆粒構造を破壊するために高い成形圧が必要となり、金型の磨耗やラミネーションの発生などの問題が生じている。またプレス成形法による成形は加圧による強制的な成形であるため、完全に均一な成形体は得られにくく、密度や強度のばらつきが起りやすい。そのため、対象となる形状は比較的単純なものに限られている。^{3)~4)}複雑形状の

成形に対しては、プレス成形後の機械加工や射出成形等のほかの成形法を用いる等の方法が採られている。⁵⁾プレス成形後の後加工においては、加工設備のコストの問題、欠けや亀裂の発生などによる歩留まりの低下などが問題となっている。射出成形など有機材料を過剰に使用する成形法においては、脱脂工程を導入するために工程が複雑化することに加え、有機材料の分解時に多量の CO_2 や分解異臭が発生するなどの問題がある。¹⁾

一方、水可塑成形法は、水分量を10~15%に調整し「練り土」状の顆粒にした粘土を用いたプレス成形法である。可塑性が生じるためには粒子が細かく、扁平であり、粒子表面の水膜が厚いことが要件とされており、多くの粘土はこれらの条件を備えている。⁶⁾この方法では、水を多く含むために有機バインダーの添加量を減らすことができるため、焼成時に発生するバインダー分解異臭の低減化や焼成時間の短縮などの効果が期待できる。⁷⁾しかし、プレス成形における顆粒水分が緻密化にどのような影響を与えるかは詳しく報告されていない。

そこで本研究では、乾式かく拌造粒装置により水を多く含む顆粒を作製し、従来から乾式プレス成形に用いられているスプレードライヤー顆粒との比較を行った。ま

† 原稿受理 平成20年9月4日 Received Sep. 4, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町, Dept. Chem. & Master. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

** 正 会 員 京都工芸繊維大学工学部物質工学科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎, Dept. Chem. & Master. Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

*** 京都市産業技術研究所工業技術センター 〒600-8813 京都市下京区中堂寺南町, Kyoto Muni. Ind. Res. Inst., Shimogyo-ku, Kyoto, 600-8813

た, 水分含有量の異なる顆粒を用いて水可塑成形を行い, 成形時の圧密充填挙動と焼成に伴う緻密化挙動に対する顆粒水分の影響を検討した。

2 実 験

2・1 顆粒の調製

アルミナ (30%)—長石 (30%)—可塑性粘土 (30%) を主原料とし, 副原料として炭酸カルシウムおよび滑石を含む市販の電気絶縁・耐熱セラミックス素地調合粉末 (KSA素地, 京都市産業技術研究所³⁾)を用いて, Fig. 1に示す乾式かく拌造粒装置 (新栄機械製作所, SMQ-350-100型)により, 水を多く含む顆粒の調製を行った。乾式かく拌造粒は, かく拌・混合による一次造粒と破碎・整粒による二次工程に分けて行った。Fig. 1 (a)に示した装置内に原料粉末を加え, かく拌翼を 60rpm で回転しながら水 (12wt%)⁸⁾を噴霧してかく拌および混合を行った。二次工程は Fig. 1 (b)に示した装置で, 一次工程で得られた団子状の凝集粉を回転速度 2200rpm の粉碎機で破碎し, 16メッシュのふるいで整粒した。次に, 10%のバインダー水溶液 (クラレ製, イソバン 104) を原料粉末に対して 0.4wt% になるように噴霧しながら転動板の回転速度 60rpm で転

動造粒し, 水分を 12wt% 程度含む顆粒を得た。これをエアバス乾燥により水分を 0wt% と 6wt% (以下 SG0%, SG6%, SG12% 顆粒と略称) に調整した。

また, 同原料を用いてディスクタイプのスプレードライヤー (マキノ製, MSD-20 型, 乾燥室内径 2m, 最高水分蒸発量 20kg/hr, ディスク径 65φ ピンタイプ, ディスク回転数 13000rpm) によって比較試料とする顆粒 (以下 SPD 顆粒と略称) を作製した。

顆粒の特性評価として, 顆粒および原料粉末の粒度分布をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置 (HORIBA LA-910W (株堀場製作所) により測定した。また, 各顆粒について, 安息角の測定による流動性の評価⁹⁾および, デジタルマイクロスコープ (デジタル HF マイクロスコープ VH-8000 (株) KEYENCE) を用いた顕微鏡観察を行った。

2・2 圧密充填試験

SG 顆粒と SPD 顆粒について約 5g を量り取り直径 20mm の円柱状の金型に充填させ, 油圧式ハンドプレス (SSP-10A 型 (株) 島津製作所) を用いて 10 ~ 190MPa の範囲で一軸一方向加圧によるプレス成形を行った。プレス成形により得られたペレット状の成形体を乾燥させた後, 成形体の重量, 直径, および厚みを測定し, 式 (1) からかさ密度を求め, 原料粉末の真密度 ($2.78\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) を用いて式 (2) から相対密度を求めた。

圧密充填特性は, 各成形圧における相対密度と Cooper の式¹⁰⁾による体積減少率によって評価した。

$$\frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty} = a_1 \exp\left(-\frac{k_1}{P}\right) + a_2 \exp\left(-\frac{k_2}{P}\right)$$

V_0 は未加圧状態の粉体層の体積, V_∞ はすべての空孔が充填された成形体の理論上の体積, P は一軸圧縮応力, a_1 , a_2 , k_1 , k_2 は定数である。また, 左辺の $(V_0 - V)/(V_0 - V_\infty)$ は, 加圧による体積変化量を示す体積減少率 V^* を示している。

体積減少率

$$V^* = \frac{V_0 - V}{V_0 - V_\infty}$$

ここで, V_0 は自然充填させた状態の粉体層の高さと金型の直径から算出した体積, V_∞ は粉末の真密度 ($2.78\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) と顆粒充填量から求めた体積を用いた。

また, 各成形体について水銀圧入式ポロシメーター (マイクロメリテックス, Auto Pore III, 島津製作所) を用いて細孔径分布測定を行った。これにより, SG 顆粒と SPD 顆粒の細孔径分布の比較や, 顆粒の水分含有率による細孔径分布の比較を行った。

2・3 焼成に伴う緻密化挙動

2・2 節で得られた各成形体について, 電気炉を用いて 1000 ~ 1250°C の各温度で 1 時間の焼成を行った。(昇温速度 5°C/min)

これらの焼成体について重量, 直径, および厚みを測定し, かさ密度を求め, 相対密度を算出した。また, この測定値を用いて焼成に伴う体積収縮率を算出した。

次に, 各焼成体について液中秤量法を用いて開気孔率および閉気孔率の測定を行った。

(a) Primary granulator

(b) Secondary granulator

Fig. 1 Schematic presentation of a stirring granulator.

3 結果および考察

3・1 顆粒の特性

Fig. 2 に示す顆粒の顕微鏡観察および Fig. 3 に示す粒度分布測定結果より、SG 顆粒は丸みを帯びた形状をしており、粒度分布は $5\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 、メディアン径は $467.0\mu\text{m}$ であった SPD 顆粒は球状で、内部に窪みをもつ顆粒も見られた。粒度分布は $10\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ 、メディアン径は $67.9\mu\text{m}$ であることが分かった。どちらの顆粒も、均一な粒径を持つ顆粒を得ることが出来た。

乾式かく拌造粒装置を用いた造粒では、かく拌・混合工程で作製した大きな団子状の凝集粉を破碎し、ふるいを通して整粒した。この整粒された小顆粒が、転動工程で少量のバインダーにより寄せ集まって1つの顆粒を形成しており、中実構造をしていると考えられる。

スプレードライヤーを用いた造粒では、噴霧されて液滴化したスラリーが表面張力によって球状になる。内部に取り残された水分の蒸発速度が表面から乾燥する速度よりも大きくなると、蒸気が表面個体層を破って逃げるため、凹みを持った中空構造の顆粒が得られることが知られている。¹¹⁾ 本実験で得られた SPD 顆粒においてもこのような中空構造が確認できた。

Table 1 に各顆粒の安息角の測定結果を示す。水分含有量が多くなるほど、安息角が大きくなっており、流動性が劣っていることが分かった。顆粒の流動性を高めるには、(1) 顆粒の形状が球状であること、(2) 顆粒の粒度

Table 1 Angle of repose for granules.

	Angle of repose	Fluidity
Powder	48.6	Poor
SG0wt%	35.6	Fairly good
SG6wt%	36.9	Fairly good
SG12wt%	43.6	Ordinary
SPD	30.4	Excellent

が揃っていること、(3) 顆粒間で相互作用が働かないことが必要とされる。⁹⁾ (1) および (2) については、Fig. 2 および 3 に示した結果より条件を満たしていると判断できる。(3) について、水を多く含む顆粒は顆粒表面にも水分を有しており、顆粒同士の付着が起るために流動性が阻害されたものと考えられる。SG 顆粒は、最も流動性の良い SPD 顆粒に比べるとやや劣っているものの、金型プレス成形に利用可能な流動性を持つ顆粒を調製することが出来た。

3・2 圧密充填試験

Fig. 4 に成形圧と Cooper の式による体積減少率 V^* との関係を示す。SPD 顆粒や SG0% 顆粒では、低圧側での体積減少率が小さく、成形圧の増加に伴って体積減少率が大きく増加しており、水分含有量の多くなるにつれて、低圧側での体積減少率が大きく、SG12% では、ほとんど圧力依存性が見られなかった。

Fig. 5 に成形圧に対する各顆粒の成形体のかき密度の変化を示す。水を多く含む SG12% 顆粒は最も低圧側で高い密度を示したが、成形圧の増加に伴う密度の変化は見られず一定であり、高い成形圧では最も低い密度となった。水分含有率の低い顆粒は、低い成形圧では密度が低く、成形圧の増加に伴って密度が高くなっており、成形圧の依存性を示した。

Fig. 6 (a) SPD 顆粒 (b) SG0% 顆粒 (c) SG6% 顆粒 (d) SG12% 顆粒について、成形圧 15MPa および 95MPa における成形体の細孔径分布の変化を示す。水分含有量の少ない顆粒は、低い成形圧では比較的大きな細孔が残っており、成形圧が高くなると細孔が小さい側へシフトして

Fig. 2 Micrographs of stirring granules and spray-dried granules.

Fig. 3 Particle size distributions of raw materials, SG granules and SPD granules.

Fig. 4 Compaction behaviors of granular beds with different preparations.

Fig. 5 Variation of bulk densities of power compacts with forming pressure.

おり、細孔容積も減少していることから、圧力の依存性が大きいことが分かった。一方、水分含有量の多い顆粒では、SG6% 顆粒は圧力の依存性がわずかに見られるものの、SG12% 顆粒は低い成形圧においても細孔径が小さく、成形圧の増加に伴う大きな変化はほとんど見られなかった。すなわち、顆粒中に含まれる水分が多いものほど、成形圧力の依存性が小さくなっていることが分かる。

顆粒を用いたプレス成形において、成形圧が低い領域では顆粒の粗充填が進み、成形圧が増加するにつれて顆粒の変形及び小さな粒子の集合体へと分割された顆粒の再配列により充填が進行する。^{12)~13)}

一般に、個々の粒子がよく分散している場合には、成形圧の増加によって直線的に体積減少率が増加する。一方、粒子が強い凝集状態にある顆粒を用いた場合には、低い圧力では顆粒の変形あるいは破壊が起こらず、粉体層の体積減少は小さく、高い圧力で顆粒の変形や破壊が起こり密充填へと進行する。そのため、高压領域での体積減少率の変化が大きくなる。また、粒子が弱く変形しやすい凝集粒子を形成する場合には、比較的低い圧力で顆粒の変形が起こり、充填が進行する。このため、低压側での粉体層の体積変化が大きくなり、密充填に近づくので成形圧の増加に伴う体積変化は小さくなる。¹²⁾

Fig. 4 の Cooper プロットより、水分含有量の多い顆粒は低压側での粉体層の体積変化が大きく、成形圧の増加に伴う体積変化は小さいことから、粒子が弱い凝集状態にあると推察される。特に SG12% 顆粒では粒子表面における水膜が厚いため、水膜の働きによって粒子間の凝集性が低くなり、粒子同士が弱く結合していると考えられる。低压でも、水膜を介して粒子が容易に移動でき、粒子間ですべりが起こるために顆粒が変形しやすく、また、水膜を通して成形圧力が伝達しやすいと考えられる。よって、低い成形圧で顆粒が容易に変形しながら充填が進行したために、体積減少率が大きくなり、その後の成形圧の増加に伴う体積減少率は小さくなったと考えられる。なお、SG12% 顆粒は他の顆粒に比べて水分を多く含んでおり、空隙が水を充満することにより粒子が移動できる範囲が限られているため、低压において粒子の移動が完了した後、かさ密度が一定以上に増加しなかったものと思われる。

Fig. 6 Pore size distributions for pressed bodies of granule. (a) SPD, (b) SG0%, (c) SG6%, (d) SG12%.

水分含有量の少ない顆粒では、水膜が存在しないことから粒子間の摩擦が大きく、粒子の移動が阻害されるため、低压では粒子の移動が起こりにくく、顆粒の変形が困難であると考えられる。¹⁴⁾ Fig. 6 より、顆粒中の細孔を表すピークが小さい側にシフトしていることから、高压になると、顆粒が更に小さな粒子に分割され、再配列が進行していると推察される。SG6% 顆粒と SG0% 顆粒は、どちらも顆粒の水分調整時のエアバス乾燥により水分が

抜けたことで細孔が残存しており、SPD 顆粒の場合は中空構造であるために、顆粒中に残存する細孔がつぶれることにより、顆粒の破壊が起こりやすいものと推察される。以上のことから、水分含有量の少ない顆粒は、顆粒の変形が起こりにくく、顆粒の破壊が起こりながら緻密化が進行するために高い成形圧が必要であるのに対し、水分含有量の多い顆粒では、顆粒の塑性変形により緻密化するため、より低い成形圧でも十分に充填が進行し、緻密化した成形体を得ることが出来たものと考えられる。

3・3 焼成に伴う緻密化挙動

Fig. 7 (a)SPD 顆粒 (b) SG12% 顆粒について、焼成温度に対する焼成体の収縮率の変化を示す。SG12% 顆粒では、1200℃で最も緻密化した焼成体を得られ、成形圧による差はほとんど見られなかった。一方 SPD 顆粒では、1200℃で最も緻密化した焼成体を得るには 30MPa 以上の圧力が必要であった。30MPa 以下の圧力で緻密化した焼成体を得るためには、12% 顆粒は 1200℃で緻密化したのに対し、SPD 顆粒では 1250℃以上の焼成温度が必要であることが分かった。また、成形圧による収縮率の差が大きく現れ、30MPa 以下では、SG12% 顆粒に比較して非常に大きな収縮率を示し、SG12% 顆粒と同等以下の収縮率に抑えるためには 60MPa 以上の圧力で成形する必要があった。

12% 顆粒の 1250℃焼成体の収縮率が低下する理由について検討するため、各顆粒の焼成体の開口および閉気孔率の測定を行った結果を Fig. 8 に示す。

開気孔率を見ると、1200℃で最も緻密化した焼成体は、1200℃でほぼ 0% になり 1250℃で最も緻密化した焼成体は 1250℃でほぼ 0% になった。12% 顆粒の焼成体は、1250℃になると開気孔率は 0% のまま変化せず、閉気孔

Fig. 7 Variation of volume shrinkage for sintered bodies with firing temperature. (a) SPD, (b) SG12%.

Fig. 8 Variation of porosities for sintered bodies fired at 1200°C and 1250°C.

率が増加していることが分かった。これらの結果から、閉気孔が増大し、内部圧力の増加により焼結体が膨張し、体積収縮率が低下したものと考えられる。

Fig. 9 に SPD 顆粒と SG12% 顆粒について、成形体上部と底部の直径方向の収縮率の成形依存性を示す。Fig. 10 には、焼成体の断面の外形写真を示す。SPD 顆粒では、成形体上部と底部での収縮差が大きく、Fig. 10 に示すように直円錐形の焼成体となったが、SG12% 顆粒では各圧力において底部と上部での収縮率に差がなく、均一な円柱体となった。また、SPD 顆粒では高い成形圧において、Fig. 11 の矢印部分にラミネーションの発生が確認された。この様な高圧でのラミネーションの発生は、SG0% 顆粒においても認められた。水を多く含む顆粒を用いたプレス成形では、低い成形圧においても十分に圧力が伝達し、緻密な成形体が得られるとともに場所による粗密が生じにくく、焼成時に均一に収縮するため、上部と底部での寸法差が小さくなると考えられる。ラミネーション

Fig. 9 Variation of linear shrinkage of powder compacts fired at 1200°C with forming pressure.

Fig. 10 Photographs of cross sections of sintered bodies at 1200°C.

Fig. 11 Photographs of cross sections of SPD 95MPa.

は、主に成形体を金型から取り出す際に発生する。加圧後に減圧する際、成形体内部で圧縮されていた空気が膨張するために生じるラミネーション、もしくは、金型から取り出す際に圧縮されていた粉末が膨張する力によって生じるラミネーションである。¹⁵⁾これらの亀裂は、成形圧が高すぎる場合や、成形体の強度が十分でない場合に起こる。水分含有量の少ない顆粒は、粒子間の結合力が弱いいため、成形体の強度が低いことが推測でき、ラミネーションが発生したものと考えられる。水を多く含む顆粒は高い成形圧においてもラミネーションが発生していないことから、水が有機バインダーと同様に粒子間の結合力を増加させ、成形体の強度を維持する働きを持つことが分かった。

水を多く含む顆粒は、顆粒の塑性変形により緻密化するため、圧力分布が生じ易い複雑な形状の成形にも有効であることが期待出来る。

4 結 論

乾式かく拌造粒装置により水を多く含む顆粒を作製し、水分含有量の異なる顆粒を用いて水可塑性成形を行い、成形時の圧密充填挙動と焼成に伴う緻密化挙動に対する顆粒水分の影響を検討した。また、従来のプレス成形に用いられているスプレードライヤー顆粒との比較を行った。その結果、以下のような知見を得た。

水分含有量の少ない顆粒を用いたプレス成形では、成形体の強度が不足しており、ラミネーションが発生したが、水分を多く含むことで、成形体の強度を維持する働きを持つことが分かった。

水を多く含む顆粒を用いたプレス成形では、水分含有量の多い顆粒ほど、顆粒中の水膜を通して成形圧力が伝達しやすく、また、顆粒の塑性変形により低い成形圧で充填が進行するため、緻密化な成形体を得ることが出来

た。そのため、焼成時にはスプレードライヤー顆粒と比較してより低い温度において緻密かつ均一な焼成体を得ることが出来た。

プレス成形において顆粒中に含まれる水分は、成形体の強度を維持するとともに、顆粒の塑性変形を促し、圧力伝達性を向上させる働きを持つことが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) N. Tanaka and M. Sato, "Kyokoushi Ceramics Seizo Gijyutu Handbook", Kyoto City Sangyo Gijyutu Center, Kyoto Ceramics Forum, p.279 (2006).
- 2) Editorial Committee-bull. Ceramic Society of Japan, "Ceramic Processing : Powder Preparation and Forming", 5th ed., Ceramic Society of Japan, p.146 (1998).
- 3) M. Sato, H. Shiomi and T. Nakano, "Preparation of granules for Semi-Dry Forming with a Stirring Granulator and Their Compaction Behavior", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.109, pp.74-76 (2001).
- 4) M. Sato and H. Shiomi, "Compaction Behavior of Granules for Semi-Dry Press Forming Obtained with a Stirring Granulator", Materials Science for the 21ST Century Vol.B, pp.107-110 (2001).
- 5) Nippon Funtai Gijyutu-Kyokai, "Funtai Seikei Handbook", pp.318-331 (1987) Nikkan Kogyo Shimbun.
- 6) The Ceramic Society of Japan, "Ceramics no Seizo Process -Funtai Chossei to Seikei-", p.174 (1998) Gihodo-Shuppan.
- 7) N. Tanaka and M. Sato, "Kyokoushi Ceramics Seizo Gijyutu Handbook", Kyoto City Sangyo Gijyutu Center, Kyoto Ceramics Forum, pp.496-497 (2006).
- 8) M. Sato, T. Nakano and H. Shiomi, "Analysis of Load Propagation Mechanisms in Compacts of Granules with Fair Amount of Water", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.49, pp.611-615 (2000).
- 9) Kyoto Kougei Seni Daigaku Muki Zairyou Kougakuka, "Ceramics Jikken Manual", pp.44-51 (1989) Nikkan Kogyo Shinbun.
- 10) A. R. Cooper and L. E. Eaton, "Compaction Behavior of Several Ceramic Powders", Journal of American Ceramic Society, Vol.45, No.3, pp.97-101 (1962).
- 11) Nippon Ceramic-Kyokai, "Ceramics no Seizo Process -Funmatu Chossei to Seikei-", p.37 (1988) Gihodo-Shuppan.
- 12) Nippon Funtai Gijyutu-Kyokai, "Funtai Seikei Handbook", pp.76-77 (1987) Nikkan Kogyo Shimbun.
- 13) M. Arakawa, M. Kishi, M. Tsunoda, M. Takeuchi and S. Ito, "Saishin Funtai no Zairyosekkei", pp.124-126 (1998) Techno System.
- 14) The Ceramic Society of Japan, "Ceramics no Seizo Process -Funtai Chossei to Seikei-", p.185 (1998) Gihodo-Shuppan.
- 15) Y. Shiraki, "Nyumon Fine Ceramics Seizo Gijyutu", p.95 (1984) Gihodo-Syuppan.