技術資料

セラミック粉体の成形*

島 井 駿 蔵**

Forming of Ceramic Powder*

by Shunzo Shimai**

キーワード：セラミック粉体，成形，加圧成形，スプリングバック，クラック，ラミネーション，脱脂，焼結体

1. はじめに

工業製品にしても芸術品としても，材質とともに，製品形状や表面状態が，製品としての価値を与えている。

金属製品の形は，鋳造や素材の加工によって作られており，切削や研削のような除去加工と，溶接などの接合加工が多用されている。プラスチック製品の形は，おもに射出成形，押出し成形などの成形方法によって作られている。セラミックスの場合は，成形工程とその後の加工工程で形が作られ，価値が与えられている。

セラミックスの成形工程は，重要な工程であるにもかかわらず，その内容がわかり難いと言われている。セラミックスの成形体は，そのまま商品として世にでないことが，その最大の理由であろう。また成形工程が，多

くの要素によって構成されており，個々の要素が変わると，不遍的データとして利用できず，成形工程が科学的にしっかりと捉えられないことも，セラミックスの成形がわかり難い理由である。

ここで，セラミックスの成形についての理解を深めるために，成形工程が，セラミックス製造工程全体の中で，どのように位置づけられるのか，さまざまな視点から眺め，成形の目的と機能についての全体像を考えてみよう。

セラミックスの成形方法としては，被成形物の流動性の異なる，乾式加圧成形からスリップキャストインズまで各種あるが，ここでは，加圧成形を例にして，実際の成形における問題点を考察し，成形工程をできるだけ解析的に説明してみよう。

2. 成形工程と成形体

2.1 成形工程の機能

セラミックスの成形工程は，多くの役割を持っている。一つは，セラミックス粉体を，望ましい状態に充填することである。二つ目の役割は，全体の形を作り込むということである。このように作り込まれた成形体を維持するためには，強度が必要である。これが三番目の役割である。これが成形工程の基本的な役割である。

ところが，最終製品で要求される寸法精度や表面状態を持った成形体を作ることが難しかったり，せっかく精度良く作った成形体も焼成変形してしまうことが多く，実際には加工工程が必要になってくる。そうすると，加工のできる成形体，加工のしやすい成形体が欲しいという要求が，成形工程にたいしてなされる。

また成形体を焼成する時に，成形体に含まれるバインダーなどの有機物が，溶融，分解，蒸発，燃焼する。このとき，焼成中のセラミックスに，クラックを発生させ

表1 セラミックスの成形法

被成形物の状態	成形法
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1; border-left: 1px dashed black; margin: 0 5px;"> <div style="text-align: center;">乾</div> <div style="text-align: center;">↑</div> <div style="text-align: center;">↓</div> <div style="text-align: center;">湿</div> </div> </div>	アイススタティック成形 (静水圧成形)
	一軸加圧成形
	射出成形
	ブロー成形 ローラー成形 押出し成形
	鋳込み成形
	湿式WIP 乾式DIP 加熱式(Warm)IP 油圧成形機 メカニカルプレス カムプレス ロータリープレス フリクションプレス インジェクション成形機 トランスファー成形機
	オーガーマシン 油圧押し出し機 常圧鋳込み成形 圧力鋳込み成形 EPD成形 ドクターブレード成形 Vプロセス

*原稿受付 平成2年2月5日

** 東芝セラミックス(株)中央研究所 Toshiba Ceramics Co., Ltd

図1 成形工程の機能

てしまうことがある。そこで、脱バインダーが容易な成形体にならなければならないという要求が、成形前処理の制限条件としてフィードバックされる。

このように、成形工程は、後工程を可能にするとか、後工程を楽にするという役割も持たされている。

2.2 セラミックス成形体

成形体を構成するセラミックス粉体は、硬度が高く、粉体そのものが成形時の加圧などによって変形することはない。セラミックス粉体としては、凝集体となっているもの、単粒子に分散されているものなど、形態が異なるものがあるが、良好なセラミックス焼結体をつくるには、粒子径の揃っている粉体が良いとされている。また、液相焼結によってセラミックスになるような原料粉体には、無機焼結助剤が添加される。

成形されるセラミックス粉体には、バインダーと呼ばれる結合剤が添加される。バインダーとしては、PVA（ポリビニルアルコール）、MC（メチルセルロース）、PVAC（ポリビニルアセテート）などの有機高分子が用いられる。

その他に、バインダー皮膜を軟らかくするための可塑剤、セラミックス粉体と水を混合する際の発泡を防止するための消泡剤など、いろいろな機能を持った副材料が添加される。焼結助剤として、水溶性の無機塩が添加される場合もある。また空気中の水蒸気を吸収して、水分も含んでいる。

セラミックス成形体とは、セラミックス粉体と、これらの添加物や水分の複合材料とみなすこともできる。一般的には、セラミックス粉体 50 VOL%程度、有機物などが 0~50 VOL%程度で、残りの 0~50 %が空隙である。

3. 成形にたいする視点

セラミックスには、材料として強度が高い、耐摩耗性に優れている、高温で変化しない、電気絶縁性が高いとか、さまざまな特性が要求されている。それらの諸特性は、セラミックスの化学成分と微細構造によって決まる。さらにセラミックスの微細構造は、熱処理前の成形体の構造と、焼成という熱処理条件によって決まる。つまり、高特性のセラミックスを作ろうとするならば、良い成形体をつくらなければならない。

良い成形体とは、良いセラミックスが安くできるような成形体であろう。ここで、セラミックスの材質、製品品質、経済性という三つの視点が、まず必要になる。

(1) 材質的視点

材質的視点として、成形体におけるセラミックス粉体の充填について考えてみよう。

成形体を加熱して焼結することで、成形体はセラミックスになる。この焼結という現象の駆動力は、セラミックス粉体の持っている表面エネルギーである。粒径が小さく比表面積の大きな粉体の方が、より低温の焼結でセラミックス体となる。焼結時の加熱は、焼結という状態変化を可能にし、かつ速度を速めるために行う。焼結の目的は緻密化である。焼結において、成形体中の粉体同志が接触していない部分は、粉体粒子の一体化が進行せず、そこは気孔となる。このような気孔をできるだけ少なくするために、成形体としては、粉体の充填密度が高く、全体にわたって均質なことが重要となる。

成形体中の粉体密度が部分的に下がる原因は、次の四つが主である。

- ①セラミックス粉体が、密度の低い凝集体となっている。
- ②成形される造粒粉が硬過ぎて、加圧しても均一につぶれない。
- ③有機物などが混入している。
- ④部分的に加圧力が低く、密度が上がっていない。

上の③、④は、材質の問題とともに、製品としてどうか

図2 セラミックス成形への視点

という問題でもある。

(2) 製品品質からの視点

製品品質からの視点として、セラミックスの寸法精度が重要である。この点については、加圧成形を一例として後で説明する。その他に、成形体の表面状態も製品としての価値を左右する。

(3) 経済的視点

実際の製造においては、セラミックスを安く作らなければならないという経済的要求があり、歩留り、時間、装置の値段、消耗品などを考慮して成形工程を組み立てる必要がある。

(4) その他の視点

目的とする成形体は、その形によって成形方法が選択される。角板、円板、フランジ形状なら一軸加圧成形、長尺管、ハニカムなら押出し成形、薄板ならドクターブレード成形が一般的である。

成形体の大きさから適当な成形方法が選択される。大きな板は油圧プレス、小さい板はカムプレスというように、成形機種を選択が行われる。

セラミックスの成形工程に対する視点として、セラミックスの研究開発から製造に至る時点によって、それぞれの段階で重要なポイントが異なる。研究段階では、材質的な要素や成形の可能性が重要だが、あとになればなるほど、精度のばらつき、歩留まりなどの経済的度合が高くなる。重要度にあわせて、評価項目を取捨選択する必要がある。

量産か多品種少量生産かというような生産形態によっても、適当な成形方法の選択が行われる。同じ製品形状でも、一個ならアイソスタティック成形、一万個なら射出成形を選択するというようになる。

以上のように、さまざまな視点から成形工程を把握しなければならない。

4. 加 圧 成 形

成形工程において、成形体ができるまでのメカニズムを数段階の細部工程に分けて考えると、その内容が理解し易い。そこで、加圧成形を例にとり、成形の細部工程における各要素の挙動について図示してみよう。その中で、成形時に成形体に亀裂が入るとか、うまく成形できないという根本的な問題と、成形体の精度について詳しく説明してみよう。

4.1 加圧成形の要素

加圧成形を理解するには、成形されるセラミックス粉体だけでなく、粉体間や型内の空気、型、成形機の挙動について考える必要がある。加圧成形工程は、造粒粉の

図3 加圧成形の細部工程

搬送、充填加圧、保圧、圧粉体の減圧、脱型という細部工程によって構成されている。これらの細部工程における粉体や空気などの挙動を明らかにすることで、加圧成形工程が良く理解できる。

加圧成形されるセラミックス粉体は、型内に速やかに充填するために、流れの良い造粒粉という形にしてある。造粒工程は、加圧成形の補助的な前工程だが、造粒粉の特性がセラミックスの特性や、成形工程の経済性に与える影響は大きい。

4.2 加圧成形の問題点

加圧成形には、成形体に亀裂がはいり、欠けるという根源の問題がある。成形体に何等かの力が働き、この力が成形体の強度より勝ると、成形体は破壊する。成形体に加わる力は、次の原因によるものがほとんどである。

- ①成形体と型との相互作用によるもの。
- ②成形体中に閉じ込められた空気が膨張しようとする力によるもの。
- ③成形体の焼成中に成形体中の有機物が蒸発、燃焼する際のガスや熱によるもの。

これらについて詳しく説明してみよう。

(1) スプリングバック

造粒粉を加圧することによって、造粒粉はつぶれ、粉体は緻密に充填されてゆく。続いて減圧されるに従って、圧縮された成形体や金型は、それぞれの材料の弾性率に反比例して膨張してゆく。

成形体の弾性率は、造粒粉に添加されているバインダー弾性率とほとんど同じ大きさであることが多い。その大きさは金型の弾性率に比べると2桁小さい、拘束状

図 4 加圧後減圧時の膨張

態になれば、圧粉体は、減圧時には金型より寸法が大きくなる。

金型成形において、パンチをダイスから抜いて、成形体が金型内にあるうちに減圧してしまうと、成形体は金型によって拘束されているので大きくなれない。これを無理に金型から押し出そうとすると、金型の両面を強く摩擦し、金型を摩耗させることになる。成形体の大部分が金型から解放され、一部が拘束されたような状態になると、成形体中には大きな剪断応力が内在し、成形体が破損する場合もある。

また薄板形状の成形体は、金型の中で膨張する力が成形体の形を維持する力に勝り、金型中で反ってしまう。

金型成形におけるスプリングバックによる問題を解決するために、成形機側の対策として、いくらか加圧したまま、ダイスから成形体を取り出す機構が設けられている。

アイソスタティック成形においては、スプリングバックは、プラス効果とマイナス面という両側面を持っている。

プラス効果は、成形体の脱型時に発揮される。アイソスタティックプレスでチューブ形状の成形体を作るときには、マンドレルと呼ばれる金属製芯金を用いる。成形体の減圧膨張率が、マンドレルの膨張率より大きいことが、マンドレルと成形体内面に隙間を生じさせ、成形体を難なくマンドレルより抜き出すことができる。

一方マイナス面としては、成形体の破壊という問題を引き起こす。

減圧時に成形体がマンドレルより膨張するとき、径方向の膨張は脱型を容易にするが、縦方向の膨張は成形体端部よりのクラック発生につながる。膨張後の成形体寸法が充填寸法より大きくなると、成形体はアイソスタ

ティック成形用型に拘束されることになる。成形体端部は、形が整っていないので、局部に応力が集中してクラックを発生する。

(2) アイソスタティック成形における成形体破損

アイソスタティック成形においては、水圧を造粒粉に伝達するのにゴム型が用いられる。ゴム型は、加圧時に造粒粉を押して圧粉体とする。減圧時には、膨張して、ある圧力になると圧粉体（成形体）から離れる。ここでゴム型が圧粉体より離れる前に圧粉体表面に対して垂直に膨張することで、圧粉体表面を引っ張る。ゴム型の設計に際しては、減圧時のゴム型の膨張について考慮すれば、破損という問題は大部分解決する。

(3) ラミネーション

加圧時に成形体中に閉じ込められた空気が、減圧時に膨張して、成形体を破壊することがある。一軸加圧成形においては、成形体の中央部で層状に破壊するため、この現象はラミネーションと呼ばれる。この現象は、成形体中の水分などの液体が、閉じ込められた空気の通路を塞ぐことによって発生するので、液体を含まない造粒粉による成形では発生することはまれである。

成形体の強度を高くするという手段で、ラミネーションを防止しようとするならば、バインダー添加率を増加すれば良い。しかし、そうすると造粉粒が硬くなってしまい、加圧によって充分つぶれないで、成形体中に造粒粉会合面による隙間が残る。これはセラミックス中に欠陥として残り、セラミックスの強度特性などを低下させる。そこで、アイソスタティック成形においては、加圧前に真空ポンプで脱気したり、金型成形においては、加圧速度を制御したり、低圧で加圧して空気を追い出した後で高圧をかけるというような手段で、ラミネーションを防止している。

(4) 脱バインダー時の破壊

正確には成形体の破壊といえないが、成形工程に密接に結び付いているのが、脱バインダー時の破壊である。脱バインダー挙動は、射出成形のようにバインダー添加率の大きい成形法においては、最も重要なポイントの一つであり、その他の成形法においても、成形条件を制限している。

バインダーを加熱すると、溶融、分解、ガス発生、燃焼というように、その熱的挙動は複雑である。これらのうち、セラミックスを破壊させる力は、バインダーが分解して発生するガスの圧力が主であると考えられる。加熱中における被焼成物の破壊を防止しようとするれば、バインダー分解によるガス発生速度を遅くし、ガスの抜けをスムーズにすれば良いわけである。セラミックス成形

体中の気体の通り道は、粉体間の空隙である。この空隙の大きさと存在量が、脱ガス時における透過抵抗を左右する。粉体中の気体の透過抵抗は、Kozeny-Carmanの式などで表されているように、空隙の仮想半径の自乗に反比例する。

例えば平均粒径 $1\mu\text{m}$ の粉体で作られた成形体と、 $0.1\mu\text{m}$ の粉体で作られた成形体の脱バインダーの難しさを比較するとき、粉体の大きさが $1/10$ だから 100 倍難しいという感覚で、脱バインダー条件を設定すれば間違いはない。

セラミックス原料粉体の粒径を小さくして、焼結温度を低下させ、セラミックスの結晶粒子径を小さくすることで、セラミックスを高性能化しようとする努力がなされており、成形体を構成するセラミックス粉体粒径と脱バインダーの難しさに関する以上のような考察は、ますます重要となる。

4.3 成形体の密度

高い精度のセラミックスを得るためには、成形体の密度が目標値になり、成形体各部分の密度のばらつきが少ないことが必要である。焼成条件が同じならば、成形密度が焼成収縮率を決め、これが焼成体の寸法を決めるからである。ここで成形密度を左右する要因について考えてみよう。

成形密度にたいしては、セラミックス粉体、各種添加物、成形圧力が主決定要因である。粉体の粒度配合によって、成形密度を制御する、圧力を高くして成形密度を上げる、バインダー、可塑剤、すべり剤の添加によって密度が変わるということは、よく知られている。成形圧力が、成形されるセラミックス粉体の各部分に実質的に均一にかかっていることも重要であり、金型成形においては、造粒粉の充填密度と、パンチの移動距離、型壁との相互作用によって部分的な密度不足が発生することがある。

バインダーなどの有機添加物の特性も、圧密挙動を左右し、成形密度にも大きな影響を与えている。例えば、加圧成形前の造粒粉の水分含有率によって、バインダーのガラス転移点が変わり、バインダーの可塑性が変化し、成形密度が変わる。

5. お わ り に

ここで、セラミックスの成形が難しい理由をもう一度整理してみよう。

① 動き難いものを動かす。

プラスチックの成形は、プラスチックそのものを軟化流動させ、形を作るが、セラミックスの成形は、変形し

ない粉体の再配列である。ある形を作るためには、本来動き難いものを、何かの助けを借りて動かす必要がある。

② 成形後に材質形状とも変化する。

成形後の焼成という熱処理によって、成形体の材質と形状が変わってしまう。ところが、一般的には成形体と焼成体の因果関係の明確化や、成形体の評価が充分でない。極端にいうとセラミックスができれば良いという意識がある。成形体のマイクロクラックの評価、成形体の内部応力、密度分布、微細構造の評価をより正確に行う必要がある。

③ 要因数が多い。

表面に現れる現象のもとになっている要因の数が多く、ある量的な関係を持ってオーバーラップしている。これまで、加圧成形体の破壊について原因を説明してきたが、複数の破壊要因が同時に存在していることもあり得る。

以上のような理由によって、一見似たようなものでも成形できない、寸法が少し大きくなっただけで成形できない、装置が変わると違うものができるといようなことが起こり易い。その結果、成形は難しいということになる。

セラミックスの成形は簡単でないが、これからの成形技術について、次のように考えてみた。

成形の目的と機能を理解して、既存の成形法が、本当にセラミックスの成形に合っているかを問い直すべきであろう。上で述べた加圧成形以外の成形法においても、成形工程を細部工程にわけて、各部分の被成形物、型、成形装置の挙動を考えることにより、セラミックス成形にたいする理解が深まると思われる。

そこからもっと自由に考えを進めれば、既存のセラミックスにあった成形法のみならず新規なセラミックスを成形するのに、目的に適合した成形法が考案できると思われる。

実際の成形においては、バインダーなどの成形助剤の効果が大きく、成形技術のブレイクスルーには、成形助剤の寄与が大きいと思われる。

成形機を生産性という面からみると、既存の装置は、不十分なものである。例えば、加圧成形機の稼働率を、加圧されている時のみ働いていると考えると、ほとんどの成形機は遊んでいる割合が多い。

セラミックス成形技術の発展のためには、成形メカニズムの解析、成形助剤の開発、成形装置開発のコンビネーションが不可欠である。