

第1章 原料の合成・製造プロセス

第1節 セラミックス粉体製造プロセスの流れ

大阪大学
内藤 牧男

東洋炭素株式会社
近藤 光

1 原料粉体の製造方法

セラミックスを製造する最も一般的な方法は、原料粉体から成形体を作製し、焼成するプロセスから構成される。原料粉体の製造方法には、図1に示すように、固体を微細化して粉体を作製する方法（ブレイクダウン法）と、原子、分子を積み上げて固体粒子を生成する方法（ビルドアップ法）の2つのアプローチがある。

ブレイクダウン法では、固体に機械的作用を加えて微細化する粉碎法が一般的に利用される。粉碎法には、固体を乾いた状態、すなわち気相中で微細化する乾式粉碎と、液中で微細化する湿式粉碎がある。また粉碎法では、大きな固体を一段の粉碎操作で μm オーダーまでに微細化することは極めて困難なので、通常は粗粉碎、中粉碎、微粉碎、超微粉碎というように、目的とする粉体の粒子径が徐々に小さくなるように、数段階の操作によって粉碎するのが効率的である。

一方ビルドアップ法においては、気相中で粒子を生成する気相法と液中で粒子を合成する液相法の2つの方法がある。前者には、物理的な方法（PVD）と化学的な方法（CVD）がある。また後者には、図1に示すように多様な手法が提案されている。

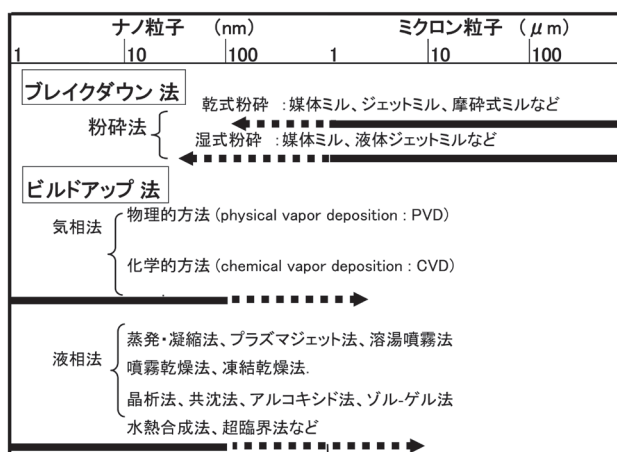


図1 粉体製造方法の2つのアプローチ

第1章 原料の合成・製造プロセス

ビルドアップ法で粒子を合成するには、原子、分子単位から集積していく必要があるため、ナノ粒子サイズでの合成を得意とする。この方法は、一般的にはサブミクロン以上の粒子を量産するには適していない。一方、ブレイクダウン法では、 μm オーダーのサイズの粒子まで粉碎することは比較的容易であるが、 $1\ \mu\text{m}$ 以下のサイズまで固体を機械的に微細化することは、極めて困難である。従って、従来は $0.1\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲での粒子を効率的に得ることは極めて困難とされ、この領域を「サブミクロンの谷間」と呼ぶこともあった。しかし近年では、ビルドアップ法の技術の向上に加えて、粉碎法でも、特に液中での湿式微粉碎技術を向上させることによって、微細な粒子にも効果的に機械的作用を加えることができるようになったことから、粉体の製造方法におけるこの谷間は、克服されてきた。

また、特にビルドアップ法で合成される粉体は、合成された時点で、凝集体構造の二次粒子を形成していることが多いので、粉碎法を利用して一次粒子に近い状態まで、機械的に凝集体を分散させることが必要になる。粉碎法を利用した凝集体の分散方法を「解砕」というが、解砕を活用してビルドアップ法で作製された粒子の有効活用ができる。

2 セラミックス製造プロセスにおける原料粉体の構造制御

2.1 セラミックスの製造プロセス

原料粉体からセラミックスを作製するまでの製造プロセスを図2に示す。図は、原料粉体から造粒体を調製し、これを加圧成形後、焼成するというプロセスであり、最も一般的なセラミックスの作製方法といえる。

セラミックスは、粉体が集積した成形体を高温で焼成して作製するため、粉体の焼

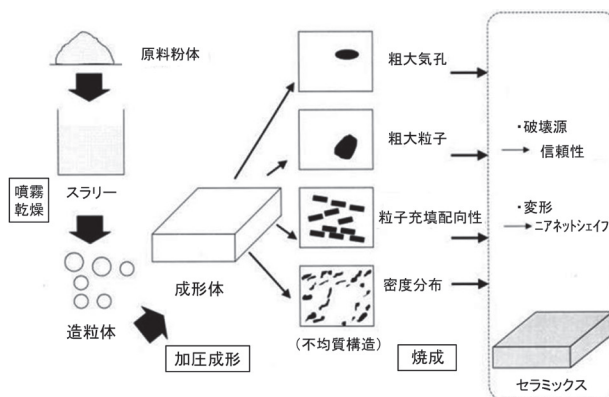


図2 セラミックスの製造プロセスの一例

結性向上の観点から、粒子径の小さい原料粉体が必要とされる。しかし、付着、凝集性の強い微細な原料粉体を直接加圧することによって、均質な成形体を作製することは困難である。この問題を解決するために、粉体を液中に分散したスラリーを調製し、それを噴霧乾燥造粒（スプレードライヤー）によって液滴化、乾燥して造粒体にする。造粒体にすると見掛けの粒子径が増大し、粉体の流動性は向上することから、均質に加圧成形することが可能になる。

成形体を焼成後のセラミックスは高い機械的強度を有するが、その内部に粗大気孔や粗大粒子などの不均質構造が存在すると、それらが破壊の起点（破壊源）となる。その結果、強度が低下するため、セラミックスの信頼性が低下する。これらの不均質構造の原因の大半は、焼成前の成形体中の粗大気孔や粗大粒子によるものであるため、成形体段階でこれらを制御することが望ましい。

一方、図に見るように原料粒子の形状異方性による成形体中の粒子充填配向性や、成形体内部に密度分布などの不均質構造が発生すると、焼結体の割れやひずみなどの原因となる。そこで目的とする形状の最終製品を得るためには、焼結体の加工が必要となる。この加工費を低減し、歩留まりを向上させて製造コストの低減を図る観点からは、焼成後に目的とするサイズに近い焼結体を作ることが必要である。そのためには、成形体中の不均質構造をあらかじめ十分に制御することが不可欠である。

以上より、セラミックスの信頼性向上と製造コストの低減という基本的な課題の解決には、成形体中の粉体の不均質構造制御が重要な役割を果たすことがわかる。そして、成形体の構造制御を実現するためには、成形体の前駆体となる造粒体の特性制御、造粒体の特性に影響するスラリーの特性制御、そしてその原料となる粉体の特性制御が不可欠であるといえる。

以下では、原料粉体中に存在する微量粗大粒子と原料粉体のスラリー調製条件の2つに着目し、これらが成形体中の不均質構造の形成と、セラミックスの強度特性に及ぼす影響について具体的に説明する。これらの事例を通じて、原料粉体制御の重要性を指摘する。

2.2 原料粉体中の粗大(凝集)粒子制御

2.2.1 原料粉体中の微量粗大粒子がセラミックスの特性に及ぼす影響

原料粉体中に微量の粗大粒子が存在すると、それが成形体中の粗大粒子の存在に大きく影響する。そこで、まず粗大粒子の微量混入がセラミックスの信頼性にどの程度影響するのか、モデル的な実験結果を紹介する。

まず、アルミナセラミックス原料粉体中の粗大粒子をふるいによって分離した後に、それを表1に示す3つの粗大粒子範囲に分けて、モデル粗大粒子を作製する。次に、それぞれの粗大粒子0.01~0.1mass%を、分離後の原料粉体に添加して3種類のスラリー

表1 粗大粒子を微量添加した3種類のアルミナ粉体スラリーから鑄込み成形によって作製された成形体、ならびに焼結体の密度測定結果¹⁾

スラリー No.	粗大粒子サイズ/ μm	密度/ 10^3kgm^{-3}	
		成形体	焼結体
1	38~45	2.31	3.95
2	53~63	2.32	3.95
3	75~90	2.31	3.96

を調製する。そして、スラリーの鑄込み成形によって3種類の成形体を作製し、その後焼成してアルミナ焼結体を作製した。表には、作製された成形体と焼結体の密度も示すが、これらの値は粗大粒子の添加率が微量であれば、粗大粒子サイズが異なってもほとんど影響を受けないことがわかる。

一方、図3は、得られた3種類の焼結体の強度と破壊靱性値を示したものである。図より粗大粒子の添加がごく微量の場合、焼結体の破壊靱性値には影響しないものの、その曲げ強度分布には大きく影響することがわかる。具体的には粗大粒子のサイズが大きいほど、曲げ強度は明らかに低下する。

図4aは、焼結体の強度を測定後、その破断面を観察した結果である。明らかに、粗大粒子が破壊源である様子が観察できる。またbは、赤外顕微鏡によって焼結体の内部構造の観察をした結果である。写真中の黒いドットが粗大粒子を表している。原料粉体として添加した粗大粒子は多孔質構造をしていたため、焼成によってもほとんど粒成長していない状態で焼結体中に存在し、これが破壊源になったことが理解できる。

2.2.2 原料粉体中の微量粗大粒子の粉碎

以上より、原料粉体中の微量粗大粒子が、セラミックスの信頼性に大きく影響することがわかった。そこで高品質のセラミックスを作製するための原料粉体においては、粗大粒子の精密な管理が必要となる。通常、原料粉体からスラリーを調製する場合には、最終的にふるいを用いて粗大粒子を除去することによって、その精密な制御が可能である。しかし、粗大粒子を制御するには、ふるいによる分離だけでなく、前もって粗大粒子を効率的に粉碎しておくことも大事である。

例えば図5aは、窒化ケイ素粉体を液中ボールミルにて粉碎した場合に、平均粒子径に及ぼす媒体ボール径と粉碎時間の影響を見たものである。ここで平均粒子径には、レーザ回折散乱法によって測定した累積50%径を用いている。図より、媒体ボール径にかかわらず、平均粒子径は粉碎時間とともに同様に減少することがわかる。一方bは、45 μm 以上の粗大粒子含有率に及ぼす粉碎条件の影響を見たものである。ここで興味深いのは、媒体ボール径が大きいほど、短時間で粗大粒子を効果的に粉碎できること