

セラミックス粉体成形の基礎的解明と材料創製への展開

Fundamentals of Ceramics Powder Forming Processes and Further Development for Novel Materials

高橋 実

Minoru TAKAHASHI, Ph. D.

名古屋工業大学 理事・副学長

Executive Director/Vice President, Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

筆者は、粉体成形を中心としたセラミックプロセスの研究に従事してきた。セラミックス粉体成形は、産業上極めて重要な基本技術であるにも関わらず、生産現場では経験と勘に頼った工程管理がなされており、成形プロセスの科学的解明及び学問的体系化が遅れていた。そこで、原料調製と成形特性との関係を追及するという基本的観点から、セラミックス粉体成形における様々な問題を関連する造粒、混合、乾燥などの操作との関係において明らかにしてきた。

本稿では、これまでの研究群のなかから、伝統的なセラミックス成形である加圧成形と鑄込み成形、およびゲル化反応を利用したゲルキャスト成形について筆者らの研究成果を概観するとともに、成形原料の評価法として独自に開発したその場固化観察法およびスラリー排出時間測定法について述べ、これら粉体成形の研究を新規材料創製へ展開した最近の事例として、環境セラミックス多孔体、導電性セラミックスおよび新規な中空粒子合成法の開発について紹介する。

2. セラミックス粉体成形

粉体成形とは、密着不十分な粉体を所望する形状と構造を持った粘着かつ密着した物体に転換することである。セラミックス粉体を対象とした成形では、得られる成形体は焼成工程前の中間品であり、成形体の良し悪しが最終製品の品質を運命付ける。具体的には、寸法精度の向上や緻密な粒子充填構造を実現することが成形プロセスの課題である。セラミックス成形原料

の状態（ドライ粉体からスラリー）は大きく異なり、加圧成形、射出成形、押し出し成形、鑄込み成形、テープ成形などに分類される。本稿では、乾式成形の例として加圧成形、湿式成形として鑄込み成形、比較的新しい成形法としてゲルキャスト成形について、筆者らの研究成果を中心に概説する。

2.1 加圧成形

加圧成形とは、原料を型内に充填し加圧して圧粉成形体を得る方法である。工程としては、セラミックス粉体と分散剤や結合剤を加えた分散媒とを混合したスラリーを調製し、噴霧乾燥法などにより造粒した顆粒を型に計量・充填した後、圧力をかけて圧密した圧粉体を型から取り出す^{1,2,3)}。

型内に充填した顆粒層の加圧による状態変化を模式的に図1に示す^{4,5)}。充填初期状態(a)では顆粒内の空隙および顆粒間に大きな空隙が存在するが、圧力増加に伴い、顆粒を単位とした再配列および顆粒の変形・破壊が進み顆粒間の大きな空隙が減少する(b)。さらに圧力が増すと、顆粒自体の圧密すなわち一次粒子の再配列あるいは変形と破壊が起こり、顆粒内の空隙が減少する(c)。顆粒粉の加圧による崩壊、再配列が圧密特性、ひいては成形体構造に影響するので、顆粒の適切な設計およびそのための評価が重要である。顆粒特性としては、形状、粒子径、密度、含水量が重要である。これらに加えて、結合剤などの助剤添加の影響を含めた総合的特性として顆粒強度や変形特性が定まり、成形挙動に結びつく。加圧成形工程初期の供給・計量・充填に関しては、顆粒の流動性および充填性の観点から、球形で高密度な粒子径の揃った顆粒は

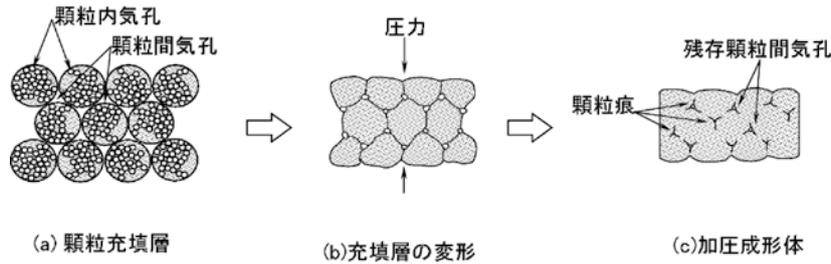


図1 顆粒充填層の圧密変形過程のモデル^{4,5)}

ど一般に有利であるが、適当な圧力において破壊することが求められる。

筆者らは、顆粒塑性変形を引き起こす降伏圧から一次粒子へ崩壊する消滅圧の間における成形特性を一個顆粒特性と結ぶ検討を行った^{4,5)}。図2に一個顆粒の力学特性測定装置^{4,5)}を示す。圧縮荷重 f_g に対する顆粒の垂直変形量 h_g は実験式(式1)で整理できる。

$$h_g \propto D_g^{-b} f_g^m \quad [1]$$

D_g は顆粒径、 b と m は顆粒調製条件に関する定数である。

成形体中の空隙要素には、顆粒粉体層の見かけ空隙率 ε_b 、顆粒間空隙率 ε 、顆粒内空隙率 ε_g がある。図3に見かけおよび顆粒間の空隙率と成形圧との関係を示す⁶⁾。見かけ空隙率は顆粒内空隙の減少(顆粒密度の増加)とともに減少する(成形体密度の増加)。一方、焼成時に障害となる顆粒間空隙率は、顆粒内空隙の減少とともに増加する。このように顆粒密度の変化は成形体密度および顆粒間空隙率に相反する影響を及ぼす⁶⁾。なお、金型の壁面効果を別にすれば、顆粒径は成形特性自体にはほとんど影響を与えないことが実験的にも理論的にも示された。

また、Rumpfによる一次粒子粉体層に対する引張強度式⁷⁾と式1を用いて、顆粒粉体層に対する引張強度式は次式で表せる^{4,8)}。

$$S_{lg} \propto D_g^{2(m+\gamma)-b-1} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1-(m+\gamma)} P^{m+\gamma} \quad [2]$$

ここで、 S_{lg} は引張強度、 ε は顆粒間空隙率、 P は成形圧、 γ は顆粒間付着力と顆粒接触変形面積に関するパラメータである。

粉体のマクロな評価法として重要であり圧縮式とも密接な関係があるタッピング特性を拡張Cooper式(式3)にもとづき、形状や粒子径の異なるガラス球、フライアッシュ、木節粘土、チタニア粉を例に解析した^{9,10)}。

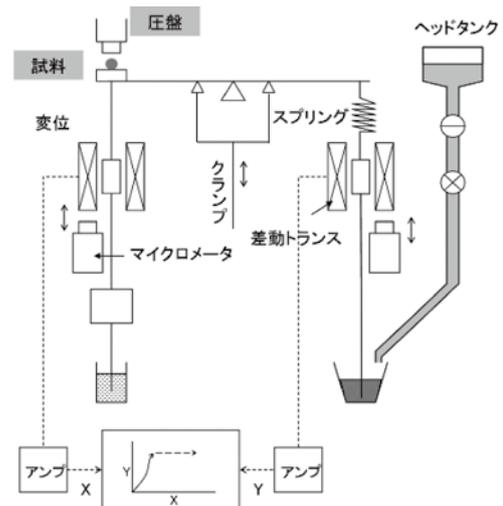


図2 一個顆粒圧縮試験機^{4,5)}

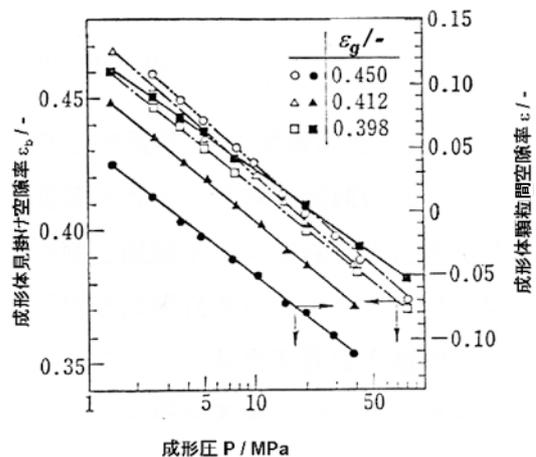


図3 圧密特性に及ぼす顆粒内空隙率 ε_g の影響^{4,5)}

$$V^* = \int_0^{\infty} f(k) \cdot \exp(-pk) dk \quad [3]$$

ここで、 V^* はかさ減り度、 k は充填定数、 p は加圧力の逆数である。

図4は粉体層初期かさ体積からのかさ減り度 V^* をタッピング回数の逆数 $1/N$ に対してプロットした結果である。逆ラプラス変換の数値解析によって得た

$F(k)$ の積算である $F(k)$ を充填定数 k の関数として表したのが図 5 である。粉体特性の差異が傾き m の違いや屈曲点の有無として把握される。

加圧成形特性の解明には計算機シミュレーション¹¹⁾ は有力な方法であり、さらなる発展が期待される。

2.2 鑄込み成形

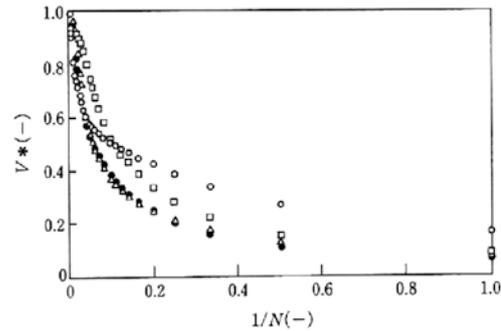
鑄込み成形とは、スラリーを透水性の型に流し込み、型の吸水を利用して成形体を得る方法である。型には主に石こうが用いられ、複雑形状や薄肉の成形体が作製される。着肉層（ケーキ）形成はろ過プロセスと同じである（図 6）。着肉層と型という二つの異なる多孔体が直列した流れの問題として捉えられる。

筆者らは、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が異なる円筒石こう型を用いて、型特性とスラリーの着肉挙動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¹²⁾。また、成形体の平均密度は主に吸水圧に支配され、局部的密度は型壁面に近いほど高い値が得られた。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、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を提案した。

着肉挙動の理論的解析は 1 次元モデル（図 6）や二次元モデルでの解析例があるが^{13,14)}、実際の鑄込み成形では型の 3 次元的形状を反映した着肉が起こる。筆者らは、実際の成形条件を考慮し、着肉が側面だけでなく底面でも生じる円筒型に対して三次元着肉過程の実験的ならびに数値解析を試みた¹⁵⁾。

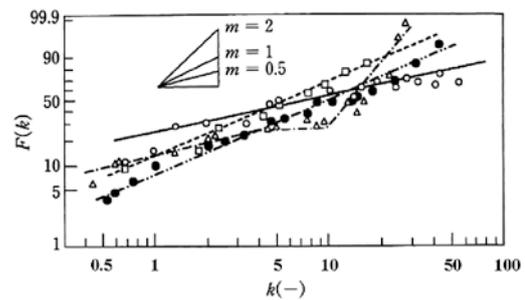
図 7 に、鑄込み時のソリッドフロント（着肉層表面）の経時変化を示す。円筒型底面のみから吸水した場合 (a) および側面のみから吸水した場合 (b) では、着肉初期過程において吸水面に対して相似的なソリッドフロントが観察される。底面・側面から同時に吸水した場合 (c) では、着肉層は初期段階から円筒形状とは異なるプロフィールを示す。特に円柱底縁部に向かって凸の傾向を示す。

しかし、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 (FEM) を用いた鑄込み着肉過程のシミュレーションを試みた^{16,17)}。図 8 に、数値計算と実験で求めた着肉プロフィールを示す¹⁷⁾。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



(注) ○：ガラス球，△：フライアッシュ，●：木節粘土
□：チタニア

図 4 粉体層かさ減り度とタッピング回数との関係¹⁰⁾



(注) ○：ガラス球，△：フライアッシュ，●：木節粘土
□：チタニア

図 5 タッピング充填定数 k の積算分布¹⁰⁾

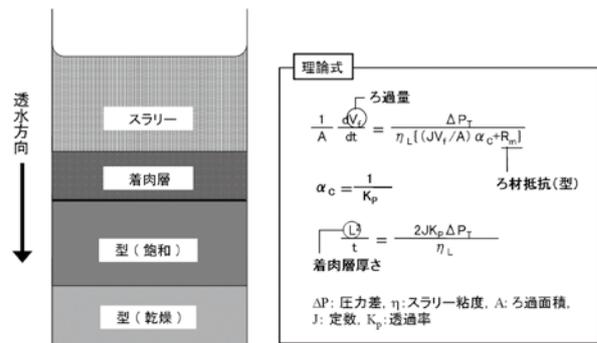


図 6 鑄込み成形における着肉過程の一次元モデル

く、10min でもほぼ同じ形状を示している。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る一つの理由として考えられる。なお、成形体密度の実測値プロフィールと数値計算で得た着肉プロフィールは類似する¹⁷⁾。着肉層

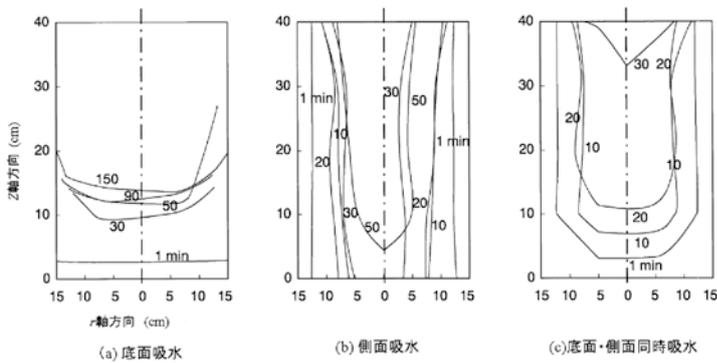


図7 円筒石こう型におけるソリッドフロントの経時変化の実測例¹⁵⁾

固体粒子に加わる有効圧は、型壁面に近づくほど大きくなり、圧密性着肉層では壁面近傍ほど着肉層密度は高くなる¹⁸⁾。実験に用いたアルミナスラリーは良分散状態に調製したものであるが、レオロジー特性から推測すると圧縮性を持つことが示唆され、このために密度勾配が生じると考えられる。FEM解析では着肉層の非圧縮性すなわち着肉層が同じ密度分布を持つことを仮定しているが、密度分布プロフィールと着肉プロフィールがほぼ一致することは極めて興味深い。

成形後の乾燥・脱脂・焼成工程においてしばしば割れや変形を生じる。筆者らはAE (Acoustic Emission) によるクラック発生を検知を試みた。図9に鑄込み成形体の乾燥 (a) および脱脂特性評価 (b) の試作装置を示す。図10および図11に乾燥速度曲線とAE発生時刻および脱脂減量曲線とAE発生時刻との関係を示す。乾燥時には、減率乾燥速度第二段においてAE発生の傾向が見られ、脱脂時には分散剤の分解開始直前にお

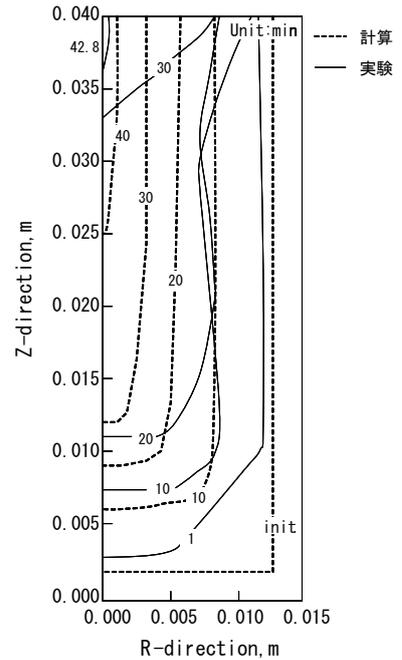


図8 着肉プロフィールの実験結果と計算結果の比較¹⁷⁾

いてAE発生の傾向が見られ、この段階での注意深い制御が必要であることが示唆される。

2.3 ゲルキャストリング成形

図12にゲルキャストリング成形法の概略を示す¹⁹⁾。分散媒にモノマーを溶解させたセラミックスラリーを調製し、非透水型に流し込む。型内でモノマーがラジカル重合することにより、分散媒中にポリマーのネットワークが形成され、ゲル湿潤成形体を得られる。その後は通常の湿式成形体と同様に、乾燥、脱脂、焼

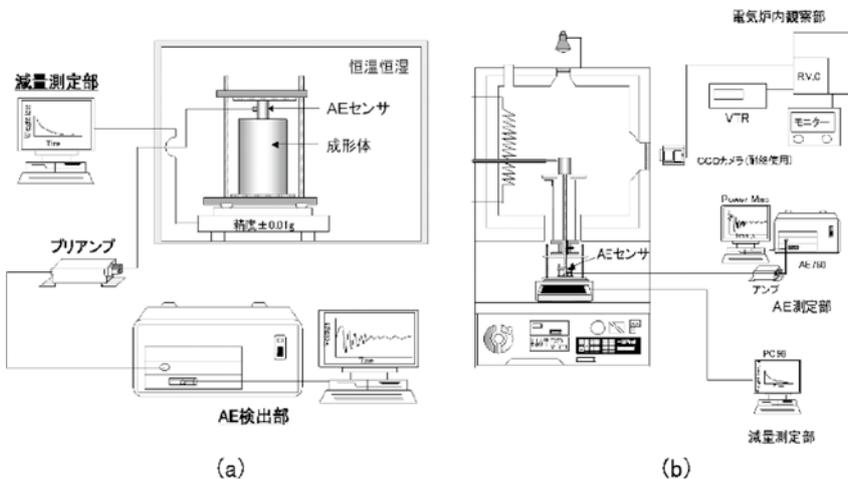


図9 AEセンサーを用いた成形体の乾燥 (a) および脱脂特性 (b) 評価試作装置

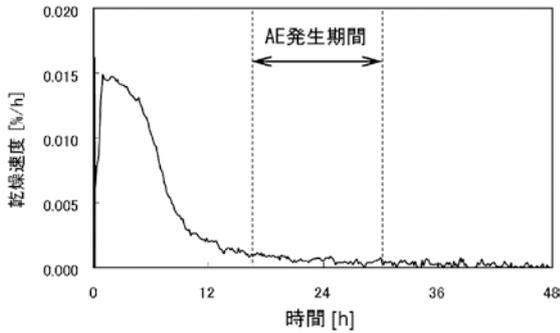


図10 アルミナ鑄込み成形体の乾燥速度の時間変化と AE 発生期間の関係

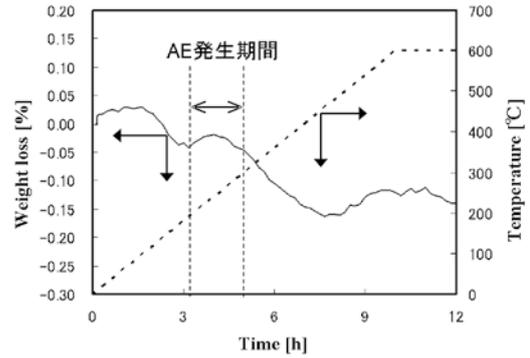


図11 乾燥鑄込み成形体の重量減少曲線と AE 発生期間の関係

成といった工程を経て、製品化される。

ラジカル重合反応を用いるモノマー系では、酸素がラジカルをトラップするためスラリー調製を含め、成形中は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行う必要がある。そこで、環境面や安全面への配慮や、作業の容易性を目的として、寒天などの天然高分子を利用したゲルキャスト法を検討した²⁰⁾。加熱により溶解（ゾル化）させる点と、固化（ゲル化）反応が冷却に伴い起こる点以外は、モノマーを用いる場合と同じである。大気下での成形を可能にした点で、ゲルキャスト法成形法の汎用性を高めることに有用な手法である。

多孔質セラミックスを作製する場合のゲルキャスト法の手順を図13に示す^{21~24)}。基本的には緻密体を成形するのと同じ手順であるが、スラリーへの気泡の導入と安定化のために界面活性剤を加える。起泡は機械的攪拌によって行われる。ゲルキャスト法を用いた多孔体製造における気孔制御は、界面活性剤、ゲル化剤添加量やスラリー温度、スラリー濃度等を変化させることにより行われる²³⁾。界面活性剤の種類を変えると、気孔径や気孔率が変化する。また、ゲル化剤添加量やスラリー温度を変えるとゲル化時間が変化し、ゲル化の間に気泡の合一、膨張、収縮の結果、気孔径が変化する。このような気孔制御を応用し、積層気孔構造を有する多孔質セラミックスの作製も可能である²⁴⁾。界面活性剤やゲル化剤添加量を変化させ、気泡の径や量が異なるスラリーを2種類用意し、型に流し込んだ一方のスラリーの上に他方のスラリーを流し込む。スラリーは混ざり合うことなく固化し、図14に示すように異なる2種類の気孔構造を有した成形体を得られる。図14(b)はX線-CT像による多孔体断面写真である。接合界面に境界層や欠陥等は

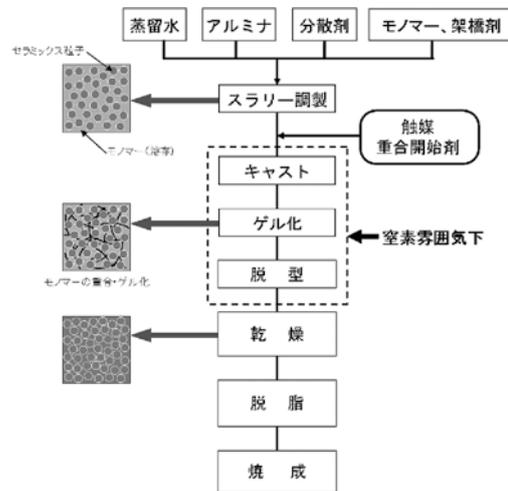


図12 ゲルキャスト法プロセス

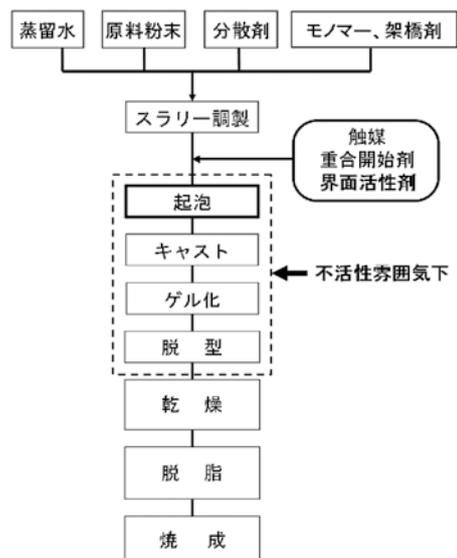


図13 ゲルキャスト法による多孔体作製プロセス

全く見られず、完全に接合していることがわかる。

3. 成形原料と成形体の評価

セラミックス系原料は乾燥粉体から樹脂等を混練したコンパウンドや分散媒等と混合したスラリーまで固／気／液の比率と構造によって大別されるが、原料調製段階でスラリー状態を経由することが多い。このため、スラリー中の粒子分散状態の適切な評価法の開発が求められている。スラリー中粒子の分散・凝集状態の直接的観察法として「その場固化観察法」、また簡便評価法として「スラリー排出時間 (DT)」測定法について紹介する。

3.1 その場固化観察法

スラリー中粒子の分散凝集状態は、レオロジー特性測定から間接的に評価されることが多い。例えば、セラミックススラリーでは高分子電解質分散剤添加量の増加に伴い、スラリーの見かけ粘度が低下し、過剰な添加では粘度は再増加するのが一般的であり、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、レオロジー挙動に基づく分散・凝集状態の評価が、実際の状態をどのように反映しているかは不明である。実際、見かけ粘度を同一に調製したスラリーでも、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焼結体特性において著しく異なることは珍しくない。これらの原因は、スラリーの粒子分散・凝集状態と関連している。従って、スラリーの粒子分散・凝集状態を直接的に評価することが望まれる。

こうした観点から、鋳込みや遠心沈降、加圧ろ過等を利用してスラリーを固化し、得られた成形体を観察する方法が提案されている。しかしこれらの従来法では、固化過程で分散媒の移動及び除去があり、スラリーと観察試料では状態が異なる。このズレを解消するために、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」を著者らは提案した^{25~28)}。概念図を図15に示す。

スラリーの固化にはゲルキャストリングを用いる。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。10mass%アルミナスラリーの薄片試料(厚さ3 μ m)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16に示

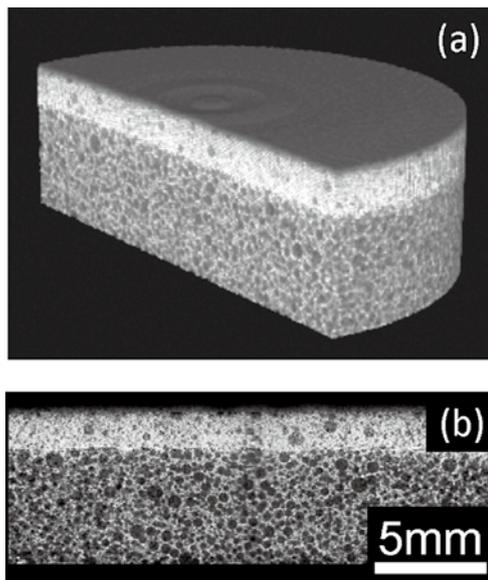


図14 積層構造をもつ多孔質セラミックス：
(a) 外観写真，(b) X線-CT像による多孔体断面写真

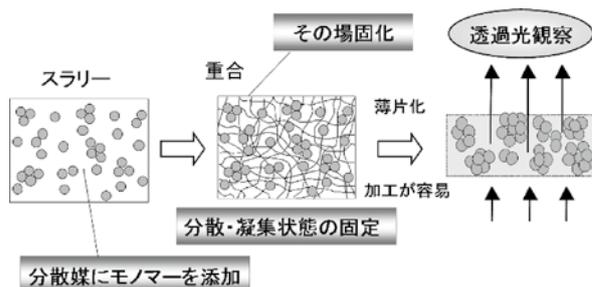


図15 その場固化成形法を利用したスラリーの分散凝集状態の観察²⁵⁾

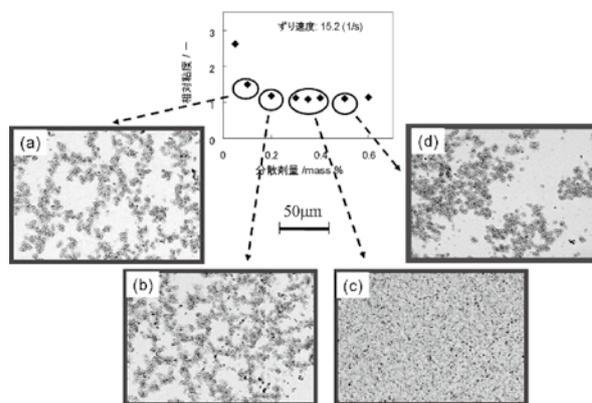


図16 その場固化観察像と見かけ粘度の関係
(スラリー濃度10mass%，試料厚み3mm，透過光観察)

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。分散剤が不足している領域 ($\leq 0.2\text{mass}\%$) では、いわゆるパールチェーン状のネットワーク構造が形成されており (a), 分散剤量の増加に伴いこのネットワーク構造の単位が小さくなる (b)。分散剤の量が最適であると考えられる領域 ($0.3\sim 0.4\text{mass}\%$) では、単分散に近い状態 (c) であり、それ以上の過剰量の分散剤が添加された領域では、大きさが不ぞろいな島状構造の凝集体 (d) が観察される。見かけ粘度は、分散剤添加量 $0.2\text{mass}\%$ から $0.6\text{mass}\%$ まではほとんど一定であるが、粒子分散状態は異なっていることが分かる。分散剤の添加量の増加に伴う粒子の分散状態変化の模式図をモデル (図17) に示す。

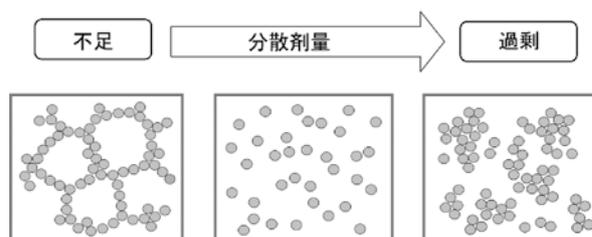


図17 分散剤添加量増加に伴う粒子分散状態の変化

ナノサイズ粒子スラリーの構造評価も光学顕微鏡の代わりに TEM を用いることで可能である²⁶⁾。また、既往の評価法では困難である二成分スラリー^{29,30)} や非水系スラリー³¹⁾ に対しても有効である。

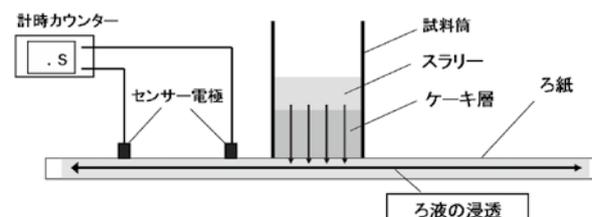


図18 スラリー排出時間 (DT) 測定装置の概念図

3.2 スラリー排出時間 (DT) 測定

凝集スラリーではケーキが疎で逆に分散スラリーではケーキが密であるという点に着目し、スラリー排出時間 (Drain Time : DT) 測定法を開発した。測定装置を模式的に図18に示す。

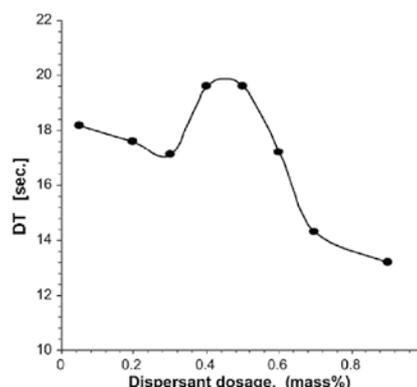


図19 DT 値と分散剤添加量の関係³²⁾

ろ紙上に形成されるケーキを通過し水が浸透する。浸透水が半径方向の二点間を通過するのに要する時間が DT として測定される。スラリーの分散状態が悪ければ、ケーキは疎構造になり、分散媒は容易に着肉層を通過するため、DT は小さい値をとる。スラリーの分散状態が良い場合はケーキは密構造になり、DT は大きな値をとる。図19に示す通り、DT を分散剤添加量に対してプロットすると極大値を持ち、この分散剤添加量が最適値として決定される^{32,33)}。図20に示すように、ゼータ電位測定により得られる等電点や、レオロジー測定などにより得られる最適分散剤添加量と一致する^{32,33)}。DT 測定は数分から数十分を要するのみであり、他の測定に比べ測定時間が短く簡便であるという利点を有する。また、DT 測定の過程は擬似的な鑄込み成形時の着肉層形成過程である。従って、DT 測定は成形時の粒子の分散凝集状態を直接的に反映すると考えられ、スラリーの性質から成形体の性質を予測するという本来の目的に合致した測定法であり、生産現場でのスラリーの品質管理等への活用が期待される。

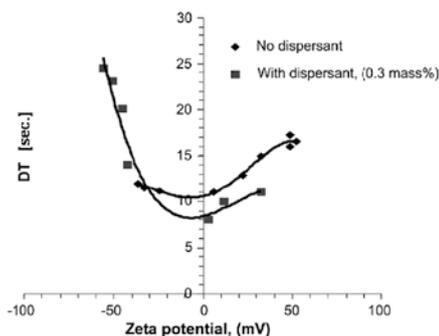


図20 DT 値とゼータ電位の関係³²⁾

4. 新材料合成への展開

4.1 環境セラミックス多孔体

多孔質セラミックスは、軽量性、断熱性、透過性、吸音性などの特性を有し、これらの特性を生かして、フィルター、センサー、触媒、建材等へ応用される^{34~41)}。これらの物性を支配する要因の中で、特に気孔

率及び気孔径ならびに気孔構造が重要である。

ゲルキャスティング法により作製したセラミックス多孔体の機能性材料としての応用例を紹介する。2.3節で示した積層気孔構造を有する多孔体(図14)は、セラミックスフィルターとしての応用を考えて作られている^{35~37)}。細かい気孔を持つ層は、粉塵がフィルター表面で堆積するのを容易にするとともに、フィルター内に入り込むのを防止する効果がある。また、大きな気孔を持つ層は透過率が大きくなり、圧力低下を防止する。これらの効果により、集塵性能に優れ、かつその性能が低下しにくい高い強度を有するフィルターとして利用できる。図21に示すのは剣山状に突起の付いた型を用いて作製した、コーディエライト多孔体である³⁴⁾。突起により形成される穴は成形体を貫通していない。この形状により集塵効果を維持しながら透過率を向上させることができる。

貫通気孔を有する多孔質セラミックスの応用として、吸音建材がある。気孔径、気孔分布、気孔形状等を制御することで、特定の周波数域における吸音特性の向上が可能であることから、様々な用途に対応できる耐火性吸音建材が作製できる^{24,38)}。

また都市部におけるヒートアイランド現象の緩和対策の一環として、屋上緑化材や壁面緑化材への展開も図られている^{39~41)}。屋上緑化は、樹木の蒸散作用などによって周囲の気温を下げるほか、騒音の低減など様々なメリットがあるが、建物の蓄積荷重に制限があることから、普及が十分に図られていないのが現状である。ゲルキャスティング法により作製した多孔体セラミックスは、その高い気孔率から高保水性、高断熱性といった特徴を有しており、穿孔しその孔に植栽することも可能である(図22)。ゲルキャスティング法は、使用原料の可塑性に依存しない成形法であるため、建材、ガラス等の廃材や低品位資源を原料として用いることができ、資源の再利用化など環境に配慮した製品開発も可能である。

4.2 導電性セラミックス

工業分野で一般的に利用されている導電性セラミックスには、半導体である炭化珪素セラミックスや、イオン導電性を示すジルコニア系セラミックスの他に、セラミックス原料に様々な導電性フィラーを添加することにより導電性を付与したのものがある。しかし、最も汎用性のあるコンポジット系導電性セラミックスは添加剤の偏析や配向が起りやすく、均質な導電性セ

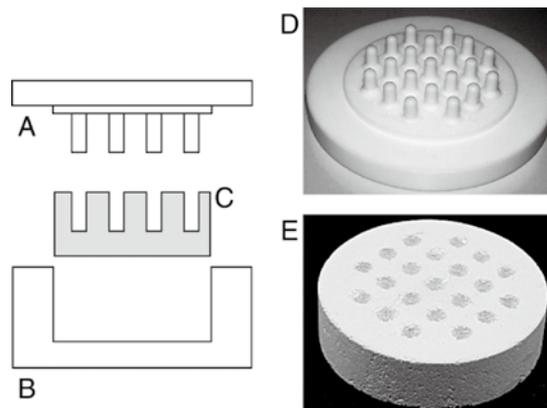


図21 剣山状の突起のついたテフロン型(A, D)を用いて作製したコーディエライト多孔体(C, E)

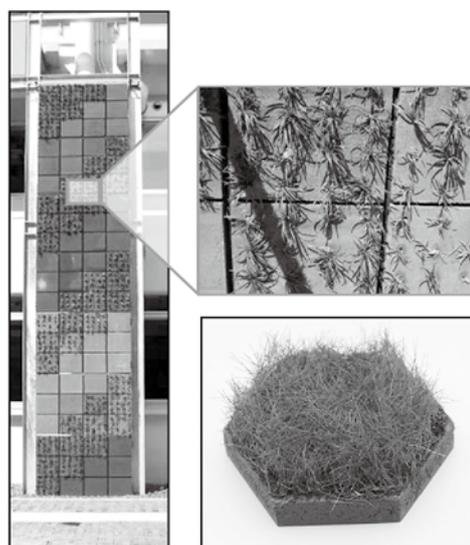


図22 ヒートアイランド緩和材

ラミックスを得るのは困難である。

そこで我々は、ゲルキャスティング成形体中に均一に形成されたポリマーネットワークを利用して、不活性(還元)雰囲気中での焼成により、ポリマーネットワークをそのままカーボンネットワークに変化させ、これを導電パスとした導電性セラミックスを開発した^{42~45)}。図23に作製した導電性セラミックスのTEM観察結果を示す⁴⁶⁾。実際、マトリックス中にナノサイズのカーボンネットワーク(NCN)が存在し、これらが導電パスとなることを明らかにした^{46,47)}。また通常、大気圧下では2,000℃以上の高温熱処理が必要なグラファイト化が、1,300℃程度の焼成温度から進行し(図24)、1,700℃の焼成では高配向熱分解黒鉛(HOPG)に匹敵する黒鉛化率となることが分かった⁴⁸⁾。

本手法による作製した導電性セラミックスの抵抗率は、NCNのグラファイト構造に強く依存し、作製条件により導電性を絶縁体（抵抗率 $1.015\Omega\cdot\text{cm}$ ）から導電体（ $10\text{-}1\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）まで幅広く制御できる。また多孔体についても同様に方法で導電性の付与が可能であり⁴⁹⁾、セラミックス固有の耐食性や機械的強度を損ねることなく各種電極として十分な導電性を有する新規材料として注目を集めている。

4.3 中空粒子合成

中空粒子は、同じ外径の中実粒子に比べ高比表面積で低かさ密度であり、低熱伝導率、高誘電率や独特な光学特性といった性質を有し、様々な材料への応用が期待される材料である。中空粒子の合成法としては、無機・有機の固体粒子や液滴をテンプレートとしてその表面にシェル材料をコーティング・析出させた後にテンプレートを化学的ないしは物理的に除去する方法が一般的である。我々は、気泡を用いた多孔体作製からヒントを得てバブルテンプレート法という気体をテンプレートとした容易かつ低コストな中空粒子作製法を開発した⁵⁰⁻⁵⁷⁾。一例として炭酸ガスをコアとして合成した中空炭酸カルシウム粒子の電子顕微鏡写真を図25に示す。この合成法では、アンモニアを含む塩化カルシウム水溶液に炭酸ガスの微細気泡を導入し、炭酸イオンとカルシウムイオンの反応により生成するナノオーダーの炭酸カルシウム微細結晶を気泡界面に析出あるいは凝集させシェルを形成させる。この合成スキームを図26に示す。

本合成法は気体をコアテンプレートとして活用するという斬新な方法であり、従来の製造法とは発想が全く異なる。W/O エマルション法や有機粒子テンプレート法のようなコアの除去工程がなく、排出される廃棄生成物の処理も不要である。従って工程が簡素化されるため、設備設計が容易でありコストも大幅に低減できる。同様なプロセスにより酸化亜鉛チューブの合成も可能である⁵⁸⁻⁶¹⁾。

5. おわりに

本稿では、セラミックス粉体成形の基礎から材料創製への展開について、筆者らが行ってきた研究を紹介した。ファインセラミックスの台頭とともに20世紀後半における成形操作を含めたセラミックスプロセスの科学と工学の発展には目覚ましいものがある。しか

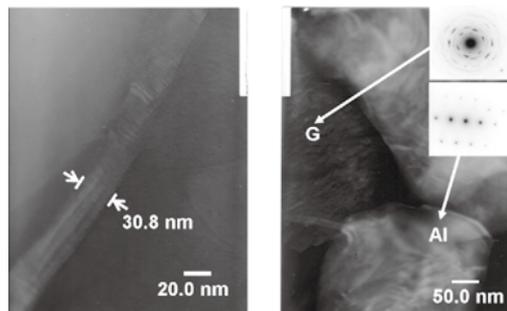


図23 導電性セラミックスのTEM像：
図中 G=Graphite, Al=Alumina

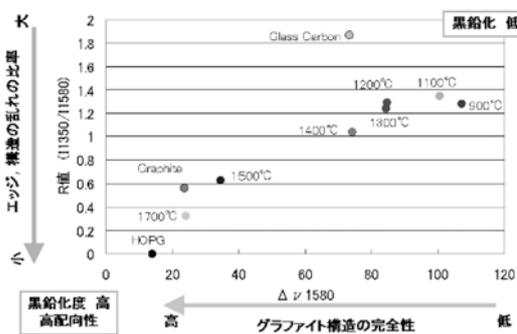


図24 導電性セラミックスの黒鉛化度マッピング

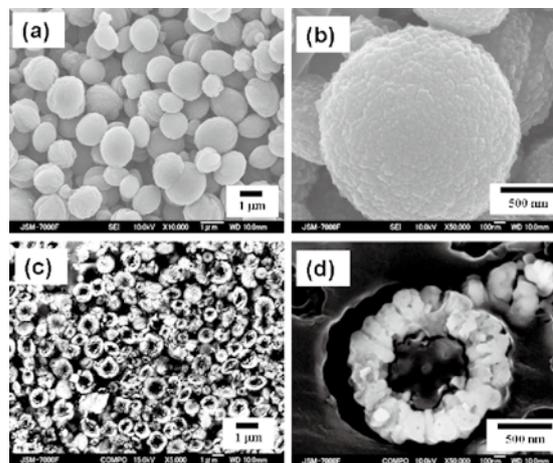


図25 炭酸カルシウム中空粒子のSEM像

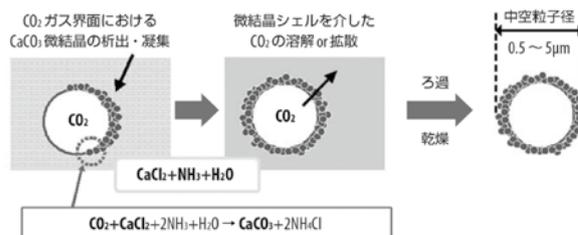


図26 バブルテンプレート法による炭酸カルシウム中空粒子合成モデル

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未だに残されている。今後は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。また、環境という今後避けては通れない価値観、例えば、二酸化炭素排出量、エネルギー消費量などの観点を取り込んだプロセス設計が要求されたり、あるいは環境適合型の新成形法が開発が問われたりすることもある。このような情況への対応を含めて、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れば幸いである。

参考文献

- 高橋実, 太田敏孝: “サイエンス&テクノロジーシリーズ2 機能性粉体”, 信山社サイテック(1991) pp.447-481.
- 高橋実: “微粒子工学体系 第I巻 基本技術”, フジ・テクノシステム (2001) pp.934-944.
- 鈴木傑, 高橋実: “化学工学の進歩19 粉粒体工学” 化学工学協会編, 槇書房 (1985) pp.198-217.
- 高橋実, 小林種雄, 鈴木傑: 材料, 32, 953-957 (1997).
- M. Takahashi, S. Suzuki: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 1257-1261 (1985).
- 高橋実, 鈴木傑, 小林種雄, 小坂井守, 岡野靖彦: 名古屋工業大学窯業研究施設年報, 9, 13-22 (1982).
- H. Rumpf: *Chemie Ingenieur Technik*, 42, 538-540 (1970).
- M. Takahashi, S. Suzuki, M. Kosakai: *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 9-12 (1986).
- A. R. Cooper, Jr., L.E. Eaton: *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 97-101 (1962).
- M. Takahashi, S. Suzuki: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1587-1590 (1986).
- 粉体工学会編: “粉体シミュレーション入門—コンピュータで粉体技術を創造する”, 産業図書 (1999).
- 高橋実, 清水準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲, 鈴木久男: *J. Ceram. Soc Jpn.*, 104, 510-516 (1996).
- D. S. Adcock, J. C. McDowall: *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 355-362 (1957).
- F. M. Tiller, N. B. Nsyung: *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 210-18 (1991).
- 高橋実, 清水準, 鶴沼英郎, 松林重治, 植木正憲: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103, 1160-66 (1995).
- M. Takahashi, J. Shimizu, H. Unuma, T. Aragaki: *Ceram. Trans.*, 83, 203-10 (1998).
- 清水準, 高橋実, 新垣勉, 鶴沼英郎, 植木正憲: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 105, 891-96 (1997).
- A. E. Scheidegger: “The Physics of Flow through Porous Media”, pp.54-69, Univ. Toront Press, London (1957).
- O. Omatete, M. A. Janney and R. A. Strehlow: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70 (10) ,1641 (1991).
- K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi: *J. Ceram. Soc. Japan*, 112 (5) ,S138-S143 (2004).
- M. Takahashi, T. Mizuno, Y. Shiroki, T. Yokoyama, H. Abe and M. Naito: *Ceram. Trans.*, 112, 559 (2001).
- S. Izuhara, K. Kawazumi, M. Yasuda, H. Suzuki and M. Takahashi: *Ceram. Trans.*, 112, 553-558 (2001).
- K. Adachi, M. Fuji and M. Takahashi: *Materials Processing for Properties and Performance*, 2, 219-225 (2004).
- F. Zhang, T. Kato, M. Fuji and M. Takahashi: *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 667-671 (2006).
- 高橋実, 大矢正代, 藤正督: 粉体工学会誌, 40, 410-417 (2003).
- M. Takahashi, M. Oya, M. Fuji: *Adv. Powder Technol.*, 15, 97-107 (2004).
- M. Oya, M. Takahashi: *Ceram. Trans.*, 133, 47-52 (2002).
- C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi: *Ceram. Trans.*, 146, 67-72 (2005).
- Chika Takai, Masayoshi Fuji, and Minoru Takahashi: *Advanced Materials Research*, 11-12, 681-684 (2006).
- 川出広樹, 渡辺秀夫, 白井 孝, 藤 正督, 高橋実: 日本セラミックス協会 第47回基礎科学討論会, 2009年1月, 大阪.
- 渡辺 秀夫, 田村 彩, 遠藤 健司, 藤 正督, 高橋 実: 第45回粉体に関する討論会, 2007年10

- 月, 岡山.
- 32) B. P. Singh, R. Menchavez, M. Fuji, M. Takahashi: *J. Colloid Int. Sci.*, **300**, 163-168 (2006).
- 33) B. P. Singh, R. Menchavez, A. Tamura, M. Fuji, M. Takahashi: *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, **65**, 203-209 (2006).
- 34) M. Fuji, T. Kato, F. Zhang and M. Takahashi: *Ceramics International*, **32**, 797-802 (2006).
- 35) 藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和: 粉体工学会誌, **40** [3], 169 (2003).
- 36) M. Fuji, Y. Shiroki, M. Takahashi, S. Izuhara, H. Suzuki and T. Yokoyama: *Advanced Gas Cleaning Technology*, 65-71 (2005).
- 37) M. Fuji, Y. Shiroki, R. Menchavez, H. Takegami, M. Takahashi, H. Suzuki, S. Izuhara and T. Yokoyama: *Powder Technology*, **172** [1], 57-62 (2007).
- 38) T. Shirai, K. Kato, Y. Endo, H. Watanabe, M. Fuji and M. Takahashi: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **34**, 117-120 (2009).
- 39) 高橋 実, 藤 正督, 山川智弘: セラミックスデータブック2007, **35**, 105-107 (2007).
- 40) T. Kato, K. Ohashi, M. Fuji and M. Takahashi: *J. Ceram. Soc. Japan*, **116**, 212-215 (2008).
- 41) M. Takahashi, R. Menchavez, M. Fuji and H. Takegami: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **29**, 823-828 (2009).
- 42) M. Takahashi, K. Adachi, R. Menchavez and M. Fuji: *Key Engineering Materials*, **317-318**, 657-660 (2006).
- 43) R. Menchavez, K. Adachi, M. Fuji and M. Takahashi: *Advanced Materials Research (AICAM2005)*, **11-12**, 493-496 (2006).
- 44) M. Takahashi, K. Adachi, R. Menchavez and M. Fuji, *J. Mater. Sci.* **41**, 1965-1972 (2006).
- 45) R. Menchavez, M. Fuji, T. Yamakawa, T. Endo and M. Takahashi: *Material Science Forum (PRICM6)*, 2123-2126 (2007).
- 46) R. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi: *Advanced Materials*, **20**, 2345-2351 (2008).
- 47) R. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi: *J. Euro. Ceram. Soc.*, **29**, 949-954 (2009).
- 48) T. Kato, T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji and M. Takahashi: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, accepted.
- 49) R. Menchavez, M. Fuji, H. Takegami and M. Takahashi: *Materials Letters*, **61**, 754-756 (2007).
- 50) 特開2005-281034.
- 51) Y. S. Han, H. G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi: *J. Cryst. Growth*, **276**, 541-548 (2005).
- 52) Y. S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi: *Chem. Lett.*, **34**, 152-153 (2005).
- 53) G. Hadiko, Y. S. Han, M. Fuji and M. Takahashi: *Mater. Lett.*, **59**, 2519-2522 (2005).
- 54) G. Hadiko, Y. S. Han, M. Fuji, M. Takahashi: *Key Engineering Materials*, **317-318**, 65-68 (2006).
- 55) G. Hadiko, Y. S. Han, M. Fuji, M. Takahashi: *Advanced Materials Research*, **11-12**, 677-680 (2006).
- 56) Y. S. Han, Y. Tarutani, M. Fuji, M. Takahashi: *Advanced Materials Research*, **11-12**, 673-676 (2006).
- 57) Y. S. Han, L. W. Lin, M. Fuji, T. Endo, H. Watanabe, M. Takahashi: *Ceram. Trans.*, **198**, 263-268 (2007).
- 58) L. W. Lin, Y. S. Han, M. Fuji, T. Endo, X. Wang, M. Takahashi: *J. Ceram. Soc. Jpn*, **116**, 198-200 (2008).
- 59) Y. S. Han, L. W. Lin, M. Fuji, M. Takahashi: *Chem. Lett.*, **36**, 1002-1003 (2007).
- 60) L. W. Lin, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi: *Adv. Powder Technol.*, **20**, 185-189 (2009).
- 61) L. W. Lin, H. Watanabe, M. Fuji, T. Endo, M. Takahashi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, S165-S167 (2009).

Captions

- Fig. 1 Schematic illustration of compressive consolidation and deformation processes for a packed bed of granules
- Fig. 2 Compressive test system for single granule
- Fig. 3 Effect of inter-granule porosity ε_g on consolidation characteristics
- Fig. 4 Relationship between decreasing ratio of powder bed volume and the number of tapping
- Fig. 5 Cumulative distribution of tapping packing

- constant k
- Fig. 6 One dimensional model of cake formation process for slip casting
- Fig. 7 Development of solid front in the (a) bottom, (b) side and (c) side-bottom mold systems
- Fig. 8 Comparison between numerical results and experimentally obtained solid fronts
- Fig. 9 Prototypes for characterization of drying (a) and debinding (b) of green body using AE sensor
- Fig. 10 Drying rate curve of slip-cast green body of alumina and a period for generation of AE signals
- Fig. 11 Weight-loss curve of a dried green body and a period for a period for generation of AE signals
- Fig. 12 Gel-casting process
- Fig. 13 Fabrication process for porous ceramics by gel-casting method
- Fig. 14 Porous ceramics with a laminated structure: (a) appearance and (b) X-ray CT cross-sectional images of the porous body
- Fig. 15 Schematic illustration of observation method for particle dispersion/coagulation in slurry using *in-situ* solidification method
- Fig. 16 Relationship between images of *in-situ* solidification images and apparent viscosity of slurry (slurry concentration 10 mass%, sample thickness 3 μ m, transparent optical microscopic images)
- Fig. 17 Change in particle dispersion pattern due to increase in the amount of dispersant added
- Fig. 18 Schematic diagram for measurement system of slurry drain time (DT)
- Fig. 19 Effect of amount of dispersant on DT of aqueous alumina suspensions at 1.28 solid volume percent
- Fig. 20 Variation of DT with zeta potential of colloidal alumina suspension
- Fig. 21 Porous body of cordierite (C, E) fabricated with use of a Teflon mold with pin-folders (A, D)
- Fig. 22 Material for mitigating heat-island phenomena
- Fig. 23 Morphologies of pyrolyzed carbon networks formed within sintered dense gel-cast alumina (G = graphite, Al = alumina)
- Fig. 24 Mapping for degree of graphitization of conductive ceramics
- Fig. 25 SEM images of hollow calcium carbonate particle
- Fig. 26 Model for synthesis of hollow calcium carbonate particles by bubble-templating method