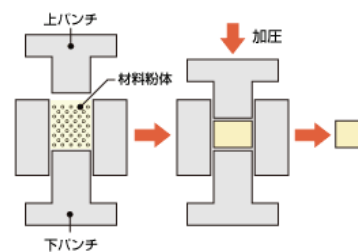
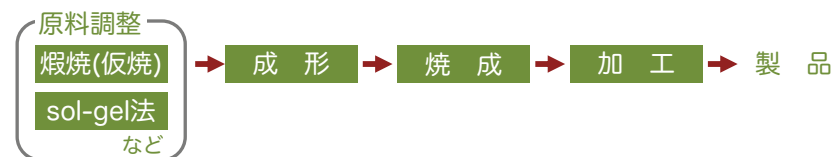


セラミックス材料学2019 (4回目) セラミックス材料の製造プロセス (粉体の成形と焼結)

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp

代表的なセラミックスの製造プロセス



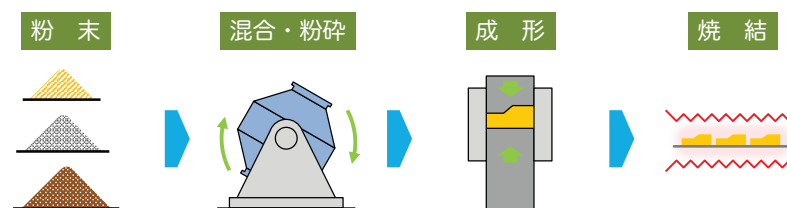
3

2019 セラミックス材料学の講義日程 (予定)

- | | | |
|-------|------|----------------------------|
| 10/3 | 第1回 | ガイダンスとセラミックス概論 |
| 10/10 | 第2回 | 無機材料化学と結晶構造1：基礎無機化学 |
| 10/17 | — | 月曜日の振り替え講義日 (月曜の講義の日です) |
| 10/24 | 第3回 | 無機材料化学と結晶構造2：配位数と結晶構造 |
| 10/31 | 第4回 | 材料の作製プロセス1：粉体の成形と焼結 |
| 11/7 | 第5回 | 材料の作製プロセス2：薄膜作製法 |
| 11/14 | 第6回 | ガラスの結晶化と構造 |
| 11/21 | 第7回 | 中間試験, セラミックス材料の機能1：絶縁性と誘電性 |
| 11/28 | 第8回 | セラミックス材料の機能2：圧電性・焦電性・強誘電性 |
| 12/5 | 第9回 | セラミックス材料の機能3：結晶構造と誘電性 |
| 12/12 | 第10回 | セラミックス材料の機能4：光学特性 |
| 12/19 | 第11回 | セラミックス材料の機能5：電子伝導性とイオン伝導性 |
| 12/26 | 第12回 | その他セラミックス材料の機能と応用 |
| 1/9 | 第13回 | 中間試験, セラミックス材料の機械的特性 |
| 1/16 | 第14回 | 代表的なセラミックス材料 |
| 1/23 | 第15回 | まとめ |
| 1/30 | 第16回 | 最終試験 |

2

セラミックス材料の成形・焼結プロセス

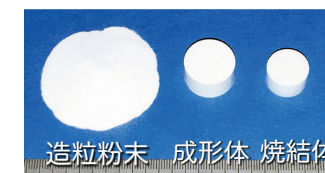


焼結プロセスの基本的な工程

焼結とは

粉末成形体を融点以下の温度に加熱して、粉末粒子が互いに凝着または融着して、多結晶体に変化する現象

成形された圧粉体 (グリーン) を焼結することで緻密化する。



アルミナの造粒粉末、成形体、焼結体

粉末焼結法のメリット

◆ 組成自由度

- 高融点のセラミックスや金属を成形できる。
- セラミックスと金属の複合材料を作製できる。

◆ 成形性

- 金型などと反応し易い原料も、鍛造や鋳造と違い、反応を避けて成形できる。
- 塑性変形が難しい材料も、**塑性加工を経ず成形**できる。
- 後加工を省略して、成形後の追加加工を必要とせず完成品に仕上げることができる(**ニア・ネット・シェイプ**)。

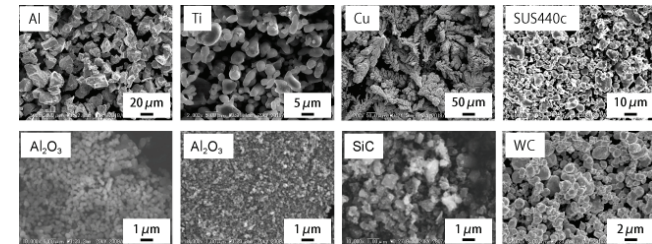
◆ 相対密度の調整

- 過程で気孔を含むため、密度が真密度(100%の状態)よりも小さくなり、**部品重量を軽減**することができる。
- **多孔質材料**を造ることができる。
- 金属粉末の粒子の間隙である気孔に、潤滑油を行き渡らせることで(含油軸受)、効率の良い潤滑が可能になる。

5

焼結に用いる各種粉末

- ◆ 大きさも形状も様々 (製法、材料の種類に大きく依存)
- ◆ 必ずしも粒子径がそろっているわけではない
→ 粒径をそろえる分級



粉末粒子径が小さくなると

- 粒子同士の接触面積が大きくなって、焼結の**進行速度が速くなる**。
- ある粒子径より小さくなると (ナノ粒子)、**焼結温度が低下する**。
- × 成形時の**流動性が悪くなる**。
- × (粒子径に**バラツキ**がある時) さらに焼結の際に、**小さい粒子が先に焼結して緻密化する**。

7

粉末焼結法のデメリット

◆ 原料価格

- 材料を粉末にする必要があるため、**原料価格が高くなる**場合がある

◆ 寸法制度が低い

- 材料内部に気孔が残留し、**緻密な部品を作るのは非常に難しくなる**。
- 粉末は成形時に高さ方向に密度差(気孔のばらつき)が生じる。そのため、**強度が部分的に異なったり、重心が中心に定まらない**こともある。

◆ 強度等の機械的性質

- (軽量化というメリットにもなり得るが) 密度が真密度よりも小さくなる特性がある。このように、真密度の状態よりも気孔があることで、**強度等の機械的性質や材料機能が劣る**ことが想定される。

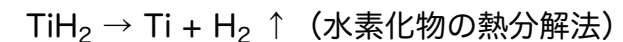
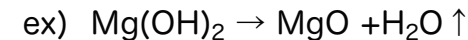
◆ 形状制限

- 金型を使用する加工であるため、加工の大きさと粉末の動きによって形状が制限される。そのため、**大型形状の製造は困難**である。

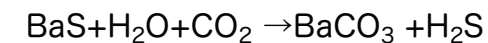
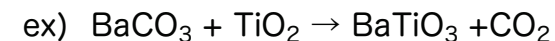
6

粉末の作製方法

(1) 熱分解法(thermal decomposition)



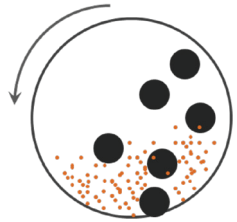
(2) 固体反応法(solid-state reaction)



このほか、
固相反応を利用した多種多様な方法のほか、
液相反応を利用した方法も多数ある

8

混合・粉砕



ボールミル装置の概念図

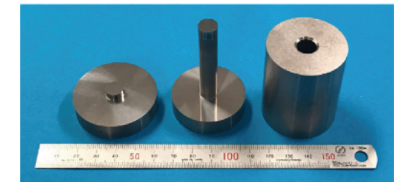


ボールミル装置 [中央化工機 (株)]

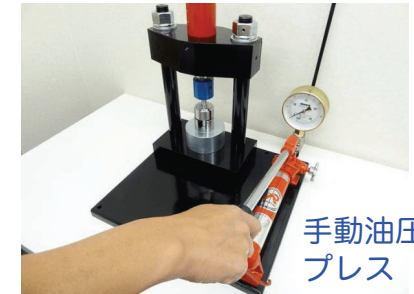
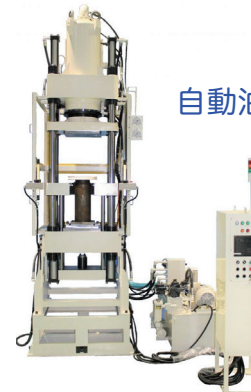
9

成形工程 - 金型成形 -

金型



自動油圧プレス



手動油圧プレス

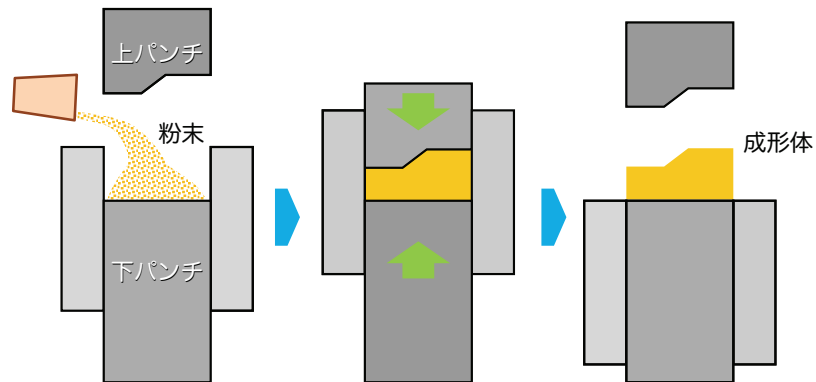
11

成形工程 - 金型成形 -

粉末充填

加圧

成形体取出



粉末の金型成形の流れ

10

成形工程 - テープキャスト法 -



12

焼結法の種類

◆ 焼結機構

➢ 固相焼結

物質が固体内部の拡散現象によって移動

➢ 液相焼結

物質が粉末表面に生成した微量の液体に溶解し移動した後に析出

◆ 圧力

➢ 常圧焼結

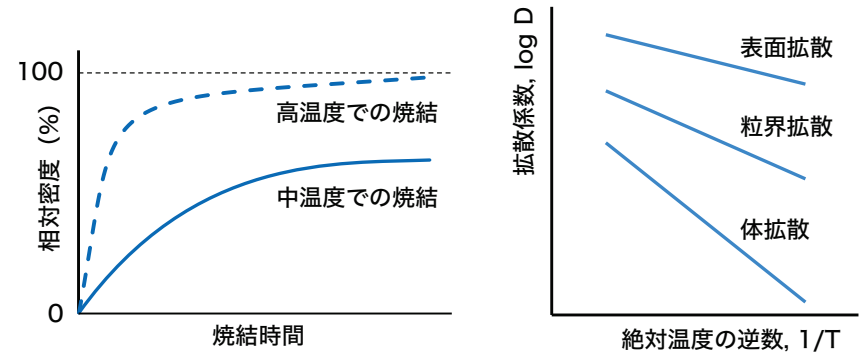
原料を粉末成形体とし、大気圧下の各種雰囲気中で焼成・緻密化

➢ 加圧焼結

加圧しながら高温で、粉末原料を焼結する方法

- ・ ホットプレス法
- ・ 放電プラズマ焼結 (SPS法)
- ・ HIP法 (熱間静水圧加圧)

固相焼結と拡散



焼結体の相対密度の時間依存性

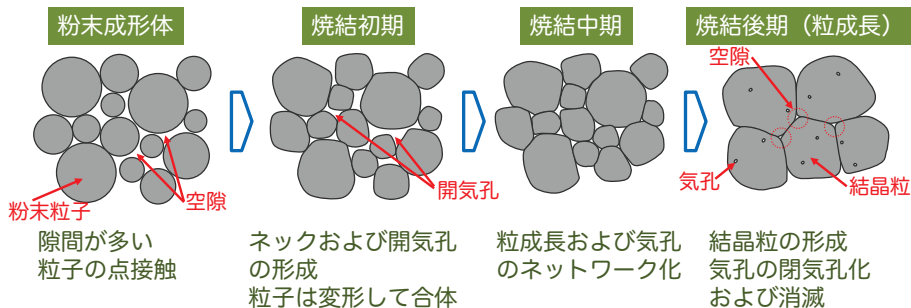
各拡散機構の拡散係数の温度依存性

表面拡散 > 粒界拡散 > 体拡散

$$\text{相対密度(\%)} = \frac{\text{測定密度 (見かけの密度)}}{\text{真密度 (理論密度)}} \times 100$$

固相焼結のメカニズム

固相焼結の進み方

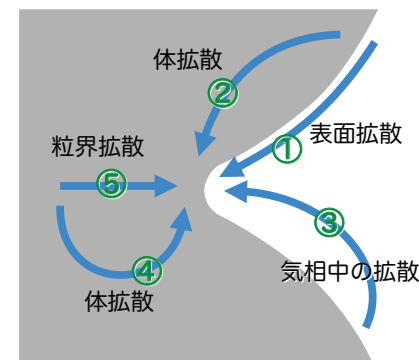


粒子 粒子間のネック形成 ➡ 変形・合体 ➡ 粒成長 ➡ 粗大化

空隙 開気孔 ➡ 気孔のネットワーク化 ➡ 閉気孔 ➡ 縮小・消滅

緻密化

焼結中の物質移動



- ① 粒子表面から表面を通る
- ② 粒子表面から粒子内部を通る
- ③ 粒子表面から気相を通る

➡ 粒子間距離は変わらない

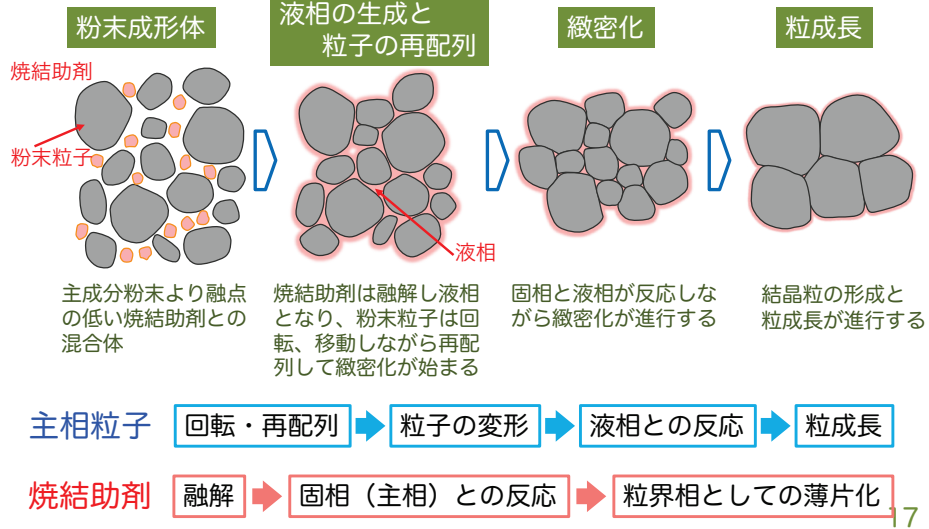
- ④ ネック内部から粒子内部を通る
- ⑤ ネック内部から粒接合部(粒界)

➡ 粒子間距離が短くなる: 緻密化

初期焼結における物質移動とネック成長

液相焼結のメカニズム

液相焼結の進み方



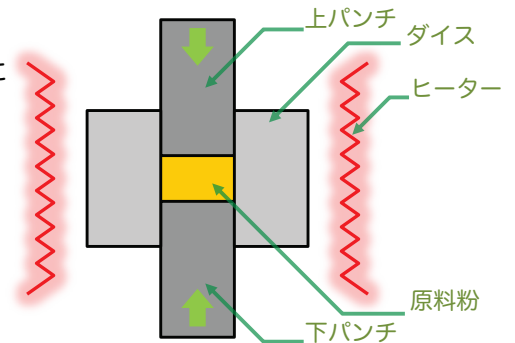
7

加圧焼結法 —ホットプレス法—

ホットプレス法 (Hot Pressing) : 粉体を高温に加熱しながら圧力を加えて焼結させて成形する方法

カーボン製の型（ダイス）に原料粉末を入れて、一軸成形圧で加圧。

高周波加熱によりカーボン型を加熱しながら加圧して焼結



特徴：高温、短時間焼結が可能
(高純度、高密度の焼結体製造法)

19

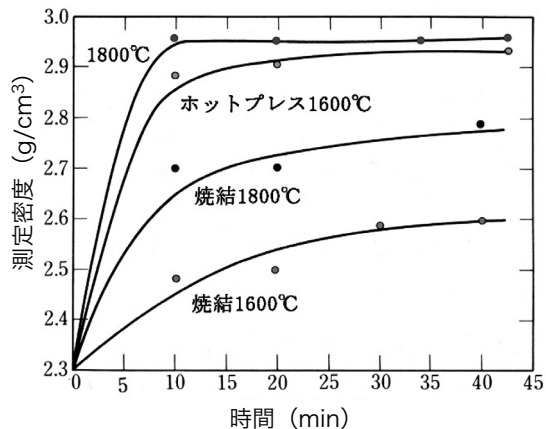
加圧焼結法

ホットプレスの方が、常圧焼結よりも

- 焼結の反応速度が速い
- 最終到達密度が大きい

ホットプレスの方が、常圧焼結よりも

- 焼結の反応速度が速い
- 最終到達密度が大きい



常圧焼結およびホットプレス焼結 (加圧力145 kg/cm²) によるベリリア (BeO) の緻密化

18

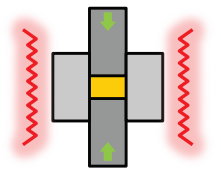
ホットプレス法

メリット

- ① 理論密度にきわめて近いものが成形できる。
- ② ホットプレス法以外では焼結しない材料がある。
- ③ 加圧しない方法に比べて低温かつ短時間で焼結できるため、焼結に伴う結晶成長を防げる。
- ④ 焼結剤添加の必要が少ないため高純度の製品を得やすい。
- ⑤ 焼結速度に対する原料粒度の影響があまり大きくないので、微粒でも粗粒でも焼結できる。
- ⑥ 複合酸化物の合成と成形焼結を同時に行なえる。
- ⑦ 焼成収縮がないため寸法形状の正確なものを成形できる。

デメリット

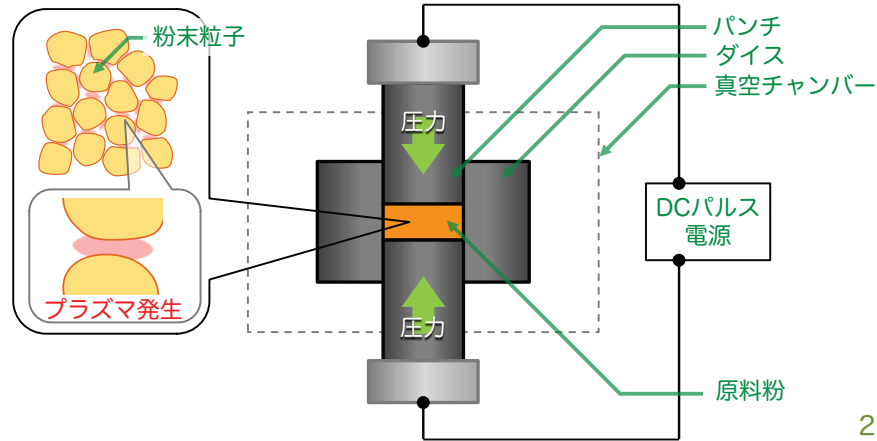
- ① 成形できる形状が限定されている。
- ② 特別なものを除き、1回の操作で1個を成形するのが原則であるため、量産には不適當である。
- ③ 成形型の寿命が短く高価



20

加圧焼結法 —放電プラズマ焼結法 (SPS法)—

放電プラズマ焼結(SPS: Spark Plasma Sintering) 法：
型に充填した原料粉を加圧しながらパルス通電加熱により
焼結する方法。SPS法と呼ばれることが多い。



21

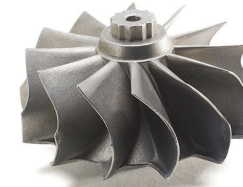
HIPによる製品例



セラミックス包丁



人工関節



ローター

静水圧を用いるため、
カプセルの設計次第で
複雑な形状の製品を
ニアネットシェプで
製作できる。

23

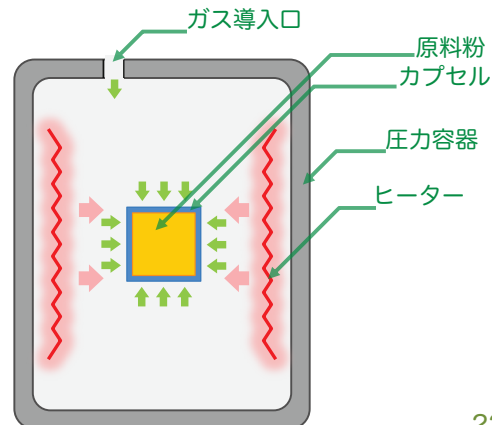
加圧焼結法 —熱間静水圧加圧 (HIP) 法—

熱間静水圧加圧法, HIP (Hot Isostatic Pressing) :
不活性ガスを圧力媒体として数10~200MPaの等方的な圧力(静水圧)
と数100~2000°Cの高温を被処理体に同時に加えて処理する方法

通常はアルゴンなどのガスを
圧力媒体として等方的な圧力
を加える

静水圧を用いるため、カプセル
の設計次第で複雑な形状の製品
をニアネットシェプで製作でき
る。

カプセルを用いるカプセル法と、
用いないカプセルフリー法があ
る。



22