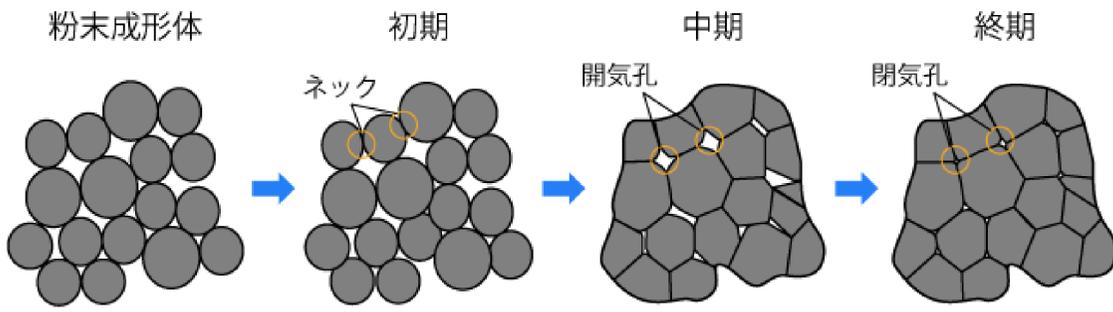


セラミックスの焼結

セラミックスにおける焼結過程について



神島化学工業製のYAGセラミックスにおける焼結温度領域
 焼結初期過程 1000°C~1250°C
 焼結中期過程 1250°C~1600°C
 焼結終期過程 1600°C~1750°C
 (八木：博士論文 電気通信大学 (2006).)

主な焼結手法の分類

- ・ 負圧焼結 → 真空焼結
- ・ 常圧焼結 → 固相焼結, 液相焼結, ガス圧焼結, ホットプレス焼結 (HP)
- ・ 加圧焼結 → 熱間等方圧プレス焼結 (HIP), 超高温高压合成, パルス通電加圧焼結 (SPS), マイクロ波・ミリ波焼結
- ・ 電磁場支援焼結 → レーザー焼結, 電磁補助焼結/フラッシュ焼結

常圧固相焼成炉

脱脂 (dewaxing) 工程 (<1000°C)

プロセス中でバインダー(結合剤)やデフロキュラント(解膠剤)等の添加物を粉末に加える。これらは基本的に有機物であり、除去工程が必要

脱脂条件が適当でない場合には残炭(材料中に炭素として残留)し焼成体性能が成果する。

焼き鈍し (annealing) 工程 (>1000°C)

真空などの還元雰囲気下で試料を焼成した場合、組織中の酸素が欠損して結晶欠陥となる場合がある

酸化雰囲気焼成で欠陥除去が可能

最高温度：1150°C
 常用最高温度：1150°C
 電源容量：1Φ 100V 21A
 有効寸法：200 mm x 250 mm x H 150 mm

分子研における常圧炉



マッフル炉 (FO300、ヤマト科学)
 最高温度：1150°C
 常用最高温度：1150°C
 電源容量：1Φ 100V 21A
 有効寸法：200 mm x 250 mm x H 150 mm



マッフル炉 (FO310、ヤマト科学)
 最高温度：1150°C
 常用最高温度：1150°C
 電源容量：1Φ 200V 11A
 有効寸法：200 mm x 250 mm x H 150 mm



マッフル炉 (FO410、ヤマト科学)
 最高温度：1150°C
 常用最高温度：1150°C
 電源容量：1Φ 200V 12A
 有効寸法：200 mm x 300 mm x H 150 mm

SPring-8における常圧炉



大気雰囲気高温炉 (KBF524N1、モトヤマ)
 最高温度：1700°C
 常用最高温度：1600°C
 電源容量：1Φ 200V 30A
 有効寸法：215 mm x 255 mm x H 165 mm

真空焼成炉 (Vacuum sintering furnace)

真空焼結のメリット

- ・ 試料が雰囲気と無反応
- ・ 不純物除去
- ・ 脱気泡
- ・ 低融点化

分類	加熱温度	センサー	ヒータ材質	用途
超超高温	1600°C~	放射温度計	カーボン、W	ファインセラミックス焼成
超高温	1400~1700°C	白金ロジウム熱電対 (B, R, S)	カーボン、Mo	ファインセラミックス焼成
高温	1000~1500°C	白金ロジウム熱電対 (B, R, S)	カーボン、Mo、SiC	粉末金属焼結 ロウ付け、真空溶解
中高温	700~1100°C	クロメル/アルメル熱電対 (K)	カンタルヒータ	金属/工具合金の焼入・焼戻 高純度ガラスの溶解
中温	200~700°C	クロメル/アルメル熱電対 (K)	シースヒータ	半導体部品等のベーキング 電池材料の焼成 有機材料の表面改質、乾燥
低温	40~200°C	コンスタンタン熱電対 (K, E)	熱媒油循環、バンド・リボン・シースヒータ	食品加工 電子回路部品などの乾燥 有機EL合成



超高温真空・雰囲気炉 (TSM-050-ST、アクティブ)

最高温度 (炉体にダメージがあるが昇温可能) : 1700°C
 常用最高温度 : 1600°C (Ar or 真空雰囲気の場合)
 1500°C (N₂雰囲気の場合)
 到達真空度 : 5x10⁻³ Pa @RT
 有効寸法 : Φ 50 mm x H 70 mm



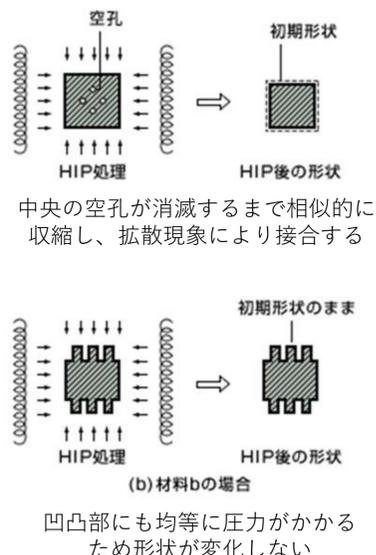
炉内には上部からアクセス、熱シールド (リフレクタ) はモリブデン製、ヒーターはクリーンなタングステン製 (メタル炉はコンタミが出ないがカーボン炉に比べ高価)

熱間等方圧プレス装置 (HIP: Hot Isostatic Press)

HIP焼結の原理

・ 数100~2000°Cの高温媒体を数10~200MPaの高圧で試料に晒すことにより、等方的な圧力を被処理体に加えて加熱処理を行う。

・ 通常はアルゴンなどのガスを圧力媒体として用いる。



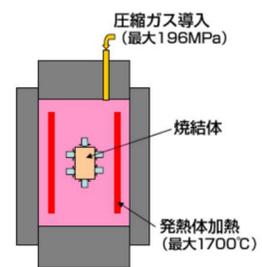
等方圧プレスのメリット

- ・ 加圧による被処理体の形状変化がほとんど相似的収縮のみとなる
- ・ 製品設計や歩留まり向上が容易。

熱間静水圧プレス@JFCC (SYSTEM 20J、神戸製鋼)



- ・ 雰囲気：窒素orアルゴン
- ・ 最高温度：1600°C (実質)



- ・ 最高圧力：186MPa (実質)
- ・ 処理容器：φ100mm x 180mmH

XRD計測によるセラミックスの配向観察

X線およびX線の回折現象

X線とはなんだろうか

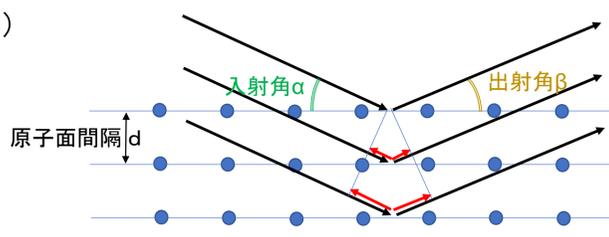
- ・電磁波(位相が揃えば強め合い、ずれば弱め合う)
- ・短波長(一般的に軟X線が10nm~100pm、硬X線が100pm~1pm)
- ・対陰極に純銅を用いた銅管球から発生するCu-K α 線で0.154nm
- ・X線の波長は、原子構造を調べるにはちょうど良い定規となる

原子配列に関する情報を得るための要件

- ・原子の種類が区別できる
 - ・内部の隠れた原子まで個々の位置が確認できる
 - ・できるだけ多くの異なった方向からの情報が得られること
- 現在においても直接的観察手法としてはX線解析しかない

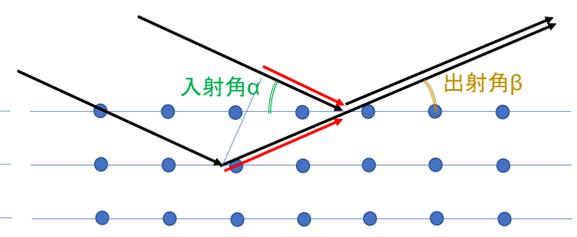
X線の回折条件~位相が揃い高い散乱強度が得られる条件

・Braggの回折条件(1)



光路長差が波長の整数倍になれば
回折光は強め合う
 $d \sin \alpha + d \sin \beta = n\lambda$

・Braggの回折条件(2)



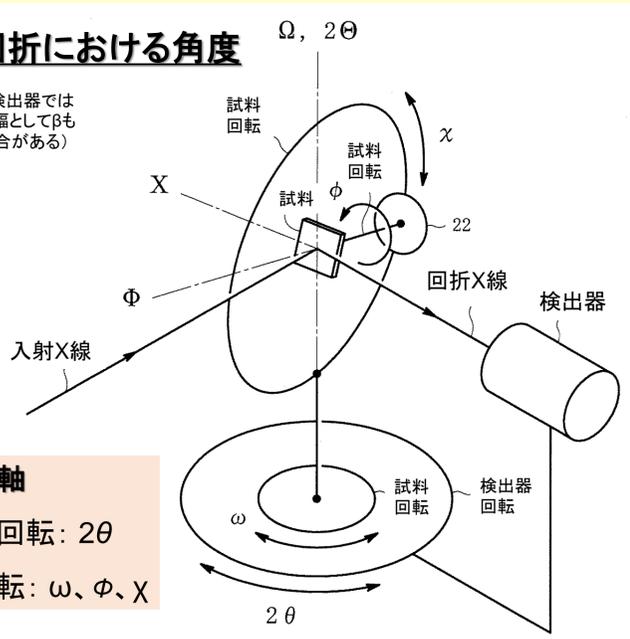
入射光間の光路長の差が
波長の整数倍で強め合う
 $\frac{d}{\sin \beta} - \frac{d}{\sin \alpha} \cos(\alpha + \beta) = n\lambda$

→ $\alpha = \beta$ かつ $2d \sin \alpha = n\lambda$

X線の回折角度および結晶の面について

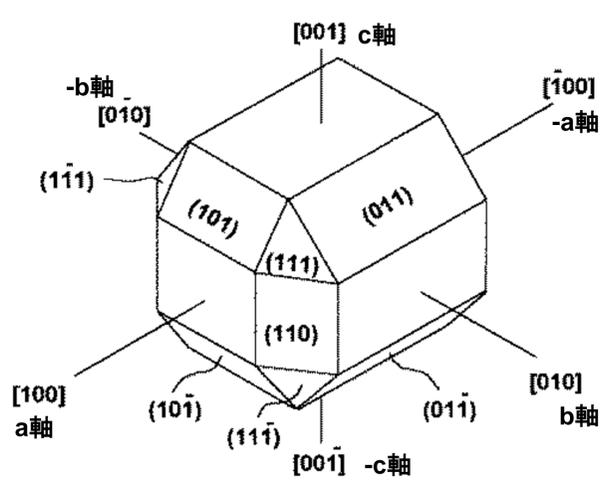
X線回折における角度

(多次元検出器ではX線照射幅として β も用いる場合がある)



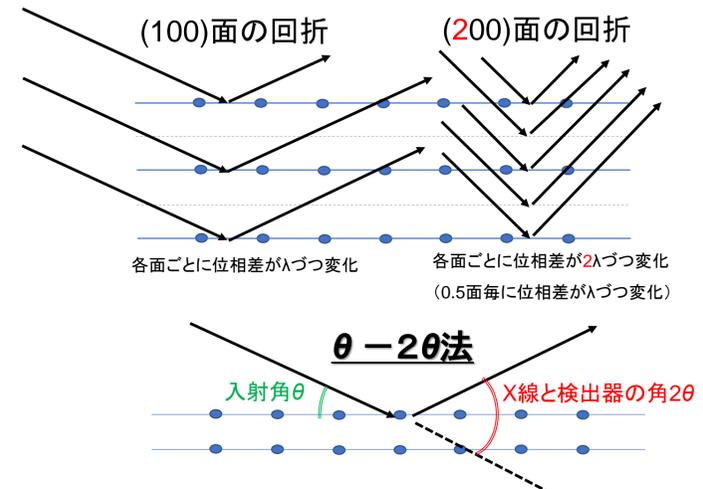
主要四軸
検出器回転: 2θ
試料回転: ω, ϕ, χ

代表的な結晶面の立体配置



結晶軸は[]で、結晶面は()で表記するのが一般的

高次の結晶面による回折ピーク



X線入射角 θ と検出器の角度 2θ のみをスキャン

RINT-Ultima III

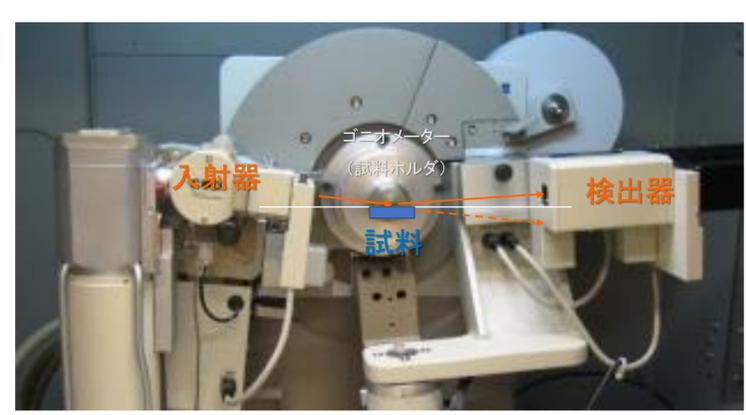
粉末X線回折装置 RINT-Ultima III (理学)



設置場所
山手3号館
1階X線回折測定室

Target : Cu
印加電圧 : 40 kV
電流値 : 40 mA

RINT-Ultima IIIによる $\theta - 2\theta$ 法

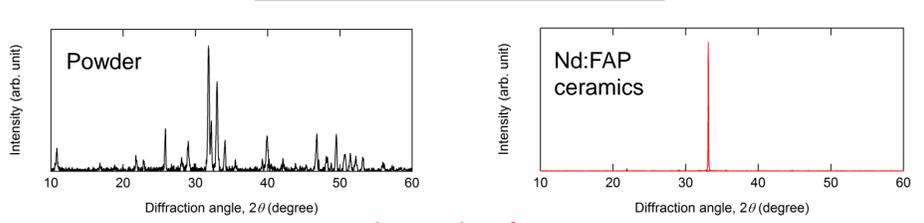


試料面に対し
 $\alpha = \beta = \theta$
で入射した場合、
試料面に対して
平行となる結晶面
のみX線回折ピーク
が検出される

↓
試料面のセラミック
グレインの面方位が
評価できる

ロットゲーリング因子による配向度の評価

ロットゲーリング因子の定義

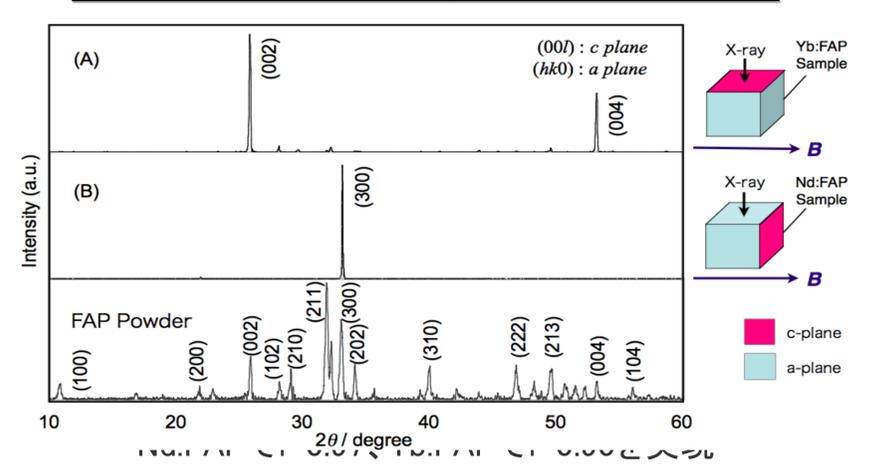


Un-controlled
 $\rho_0 = \frac{\sum I(hk0)}{\sum I(hkl)}$
 $f = 0.00$

Lotgering factor
 $f = \frac{\rho - \rho_0}{1 - \rho_0}$

Controlled orientation
 $\rho = \frac{\sum I(hk0)}{\sum I(hkl)}$
 $f = 0.97$

分子研で作成した配向制御レーザーセラミックス

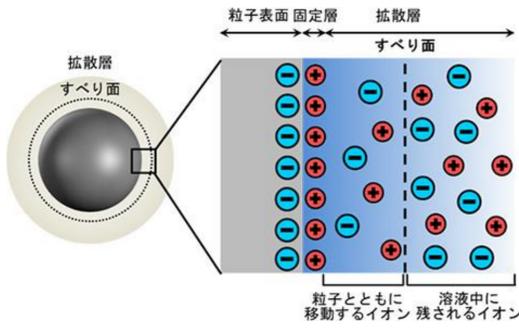
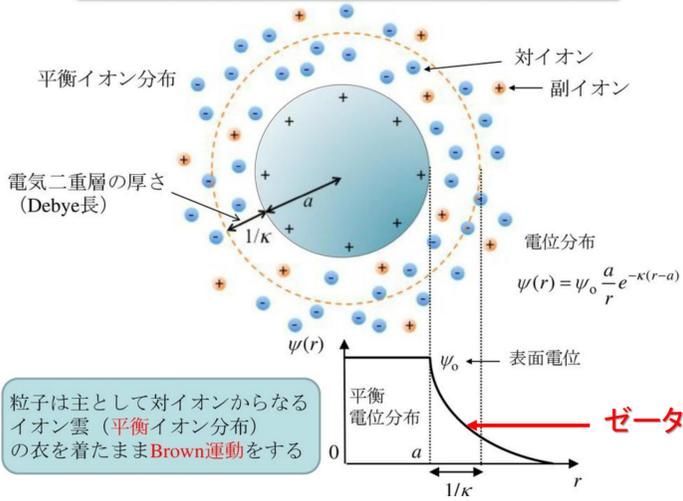


完全配向で $f=1$ 、完全にランダムで $f=0$: 配向度評価に利用できる

ゼータ電位計によるスラリー評価

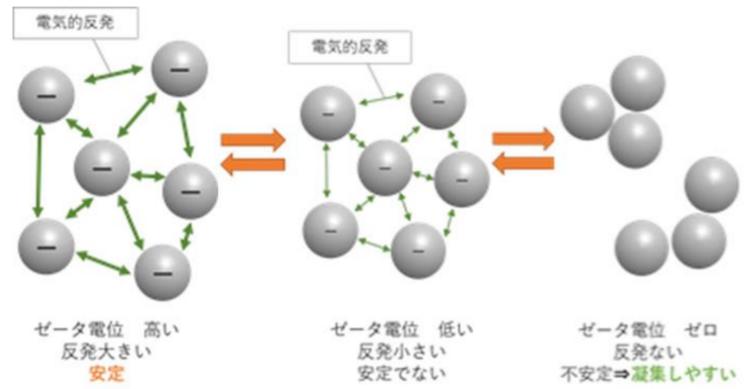
溶媒中の微小粒子の振舞いとゼータ電位

粒子は裸ではなく拡散電気二重層に囲まれている



溶媒中では、粉末は電解質イオンをまとめて移動し、ある表面電位を持つソフト粒子のようにふるまう。
この表面電位をゼータ電位とする。
※電気二重層の最外殻は粒子とともに移動しない

ゼータ電位は粉末分散性の一つの指標となる

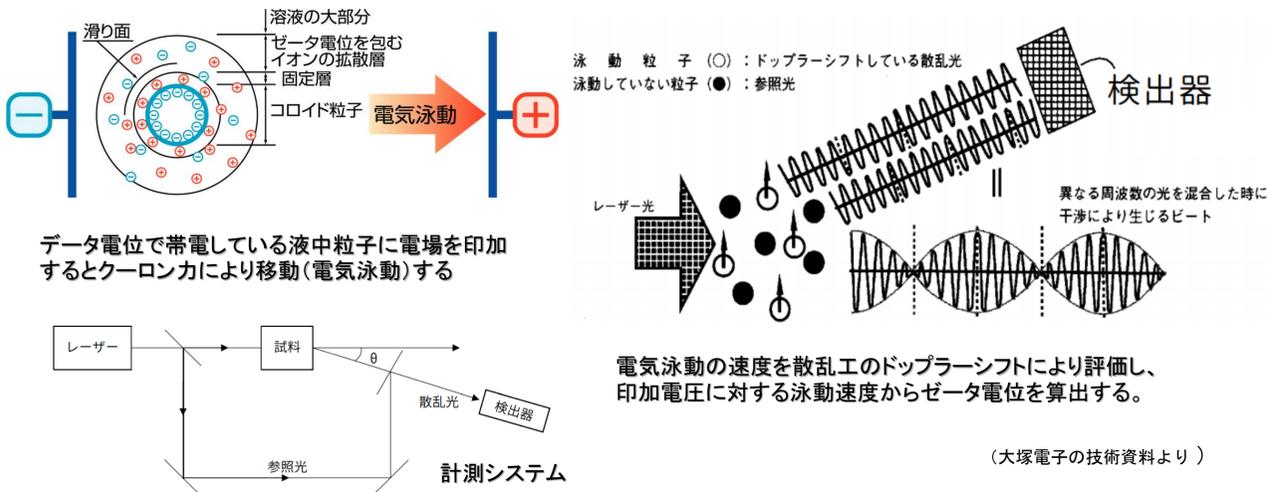


ゼータ電位の計測方法

ゼータ電位・粒径測定システム ELSZ-1000ZS (大塚電子)

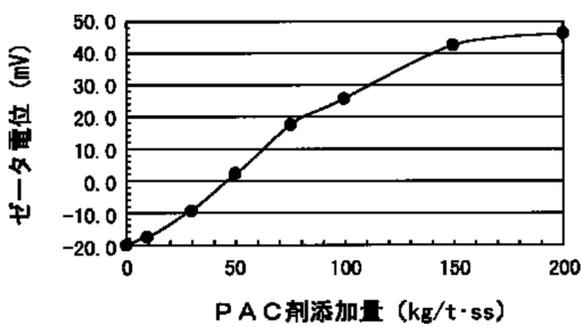


電気泳動レーザードップラー光散乱法



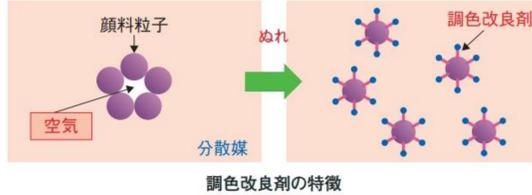
解膠剤によるゼータ電位調製および分散特性の向上

解膠剤添加によるゼータ電位制御

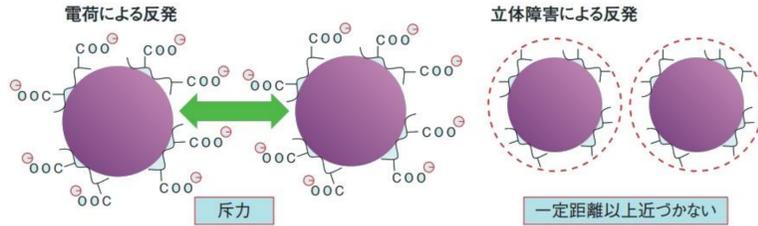


(公開番号2001-303887：西松建設)

① 解こう：すばやくぬらして空気を液体で置換



② 分散安定化



解膠剤を過添加した場合

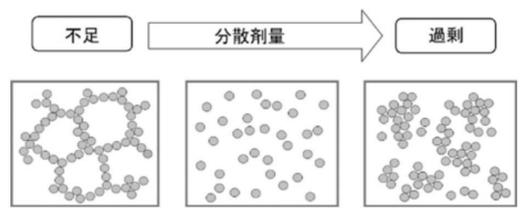


図17 分散剤添加量増加に伴う粒子分散状態の変化

解膠剤高分子どうしが結合することになり、粒子表面に吸着した解膠剤と架橋化することで、逆に粒子凝集が促進する。

(高橋実：粉砕No. 53 p.9 (2010.))

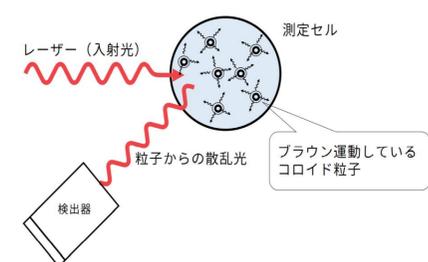
動的散乱法による粒子径分布計測

様々な粒度分布計測手法

粒子名称	1Å(0.1nm)	1nm	10nm	100nm	1μm	10μm	100μm	1mm
コロイド粒子								
ファインセラミックス原料								
磁気テープ粉								
トナー								
カーボンブラック								
染料								
顔料								
コロイダルシリカ								
酸化チタン								
ラテックス・エマルジョン								
リポソーム								
ミセル								
クラスター・分子								
化粧品・ペーパーパウダー								
測定法	動的散乱法(ELSZ series, nanoSAQLA)		電子顕微鏡		二次元イメージセンサ・光学顕微鏡		レーザー回折法	

ELSZ-1000ZSの粒子径計測機能

動的散乱法 (JIS Z 8828)
数ミクロン径以下の粒子径を計測可能

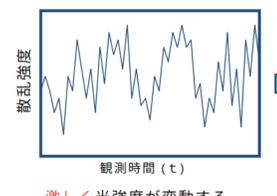


アインシュタイン・ストークスの式

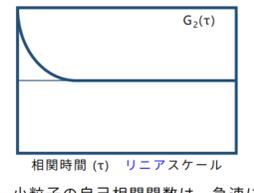
$$d = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D}$$

拡散係数Dと溶媒粘度ηから粒径dを求める

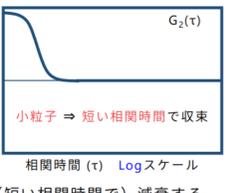
小粒子からの散乱光の揺らぎ



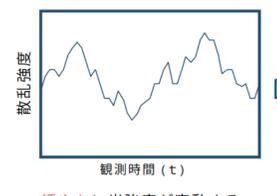
自己相関関数 (Linear相関計)



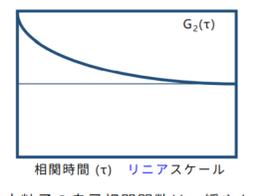
自己相関関数 (Log相関計)



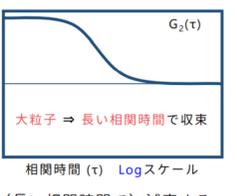
大粒子からの散乱光の揺らぎ



自己相関関数



自己相関関数

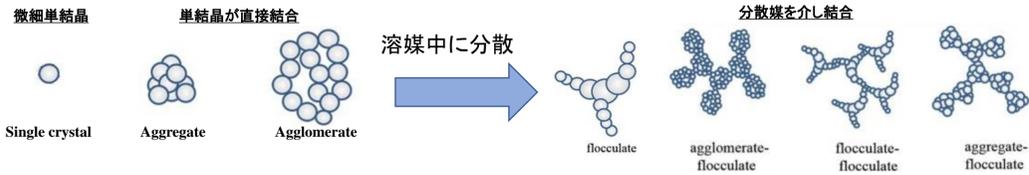


粉末の解砕・粉碎混合手法について

粉末の状態とスラリー（粉末を液中に分散させた泥漿）について

粉末のマイクロ構造

- 一次粒子: それより細かく解砕することが困難な粒子
微小単結晶、および強固な微細単結晶の凝集体 (Aggregate)
- 二次粒子: より小さな粒子にほぐすことのできる粒子
一次粒子の弱い凝集体 (Agglomerate)、集合体 (floculate)

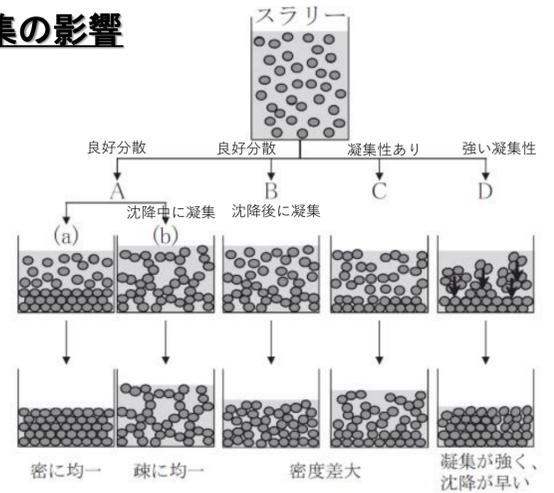


成形体作成に対する粉末凝集の影響

一次粒子への粉末解砕はセラミックスに含まれる空隙の低減に不可欠

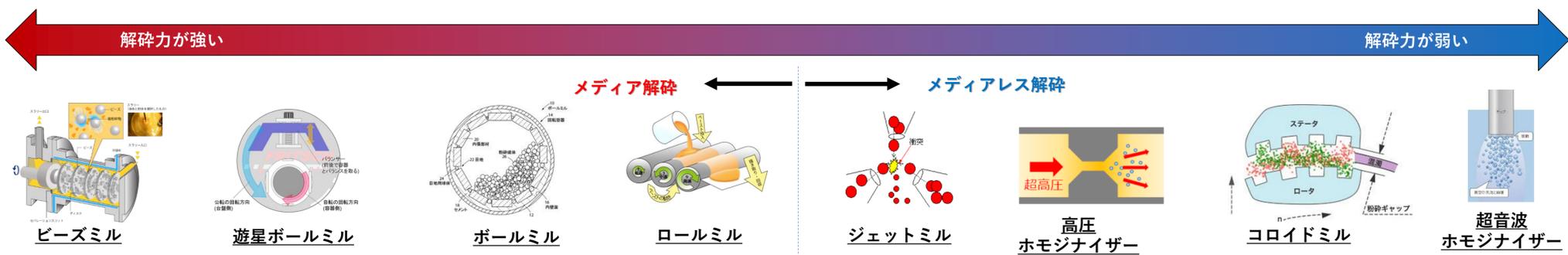
解砕・分散が不十分であれば、成形体に空隙ができる

焼結後、空隙は空孔となる



(粉体技術 Vol. 3 No.11 p.42より)

様々な粉末解砕手法



メディア解砕法

解砕用媒体（ジルコニアビーズやセラミックボールなど）と粉の衝突により、媒体有効径のおよそ1/1000のサイズまで微粒化する

ビーズミル



ファーストミルFST
(アシザワファインテック)
※平等Gではデモ評価の実績あり

出力: 350W
回転数: ~ 6220 rpm
ビーズ径: 0.05~0.5mm
容量: 32.6 ml
吐出量: 5~90 ml/min

粒子をマイクロやナノサイズまで細かくする微粉碎・分散機。粉砕室内のビーズ（粉砕メディア）に回転軸で運動を与え、ビーズ間の衝突やせん断等によって対象物を微細化する。

遊星ボールミル



pulverisette 6
(FRITSCH)

出力: 1100W
回転速度: 10 ~ 600 rpm
ボール径: 1~40mm
最大容量: 225 ml
最終粒度: > 1 μm

ボールと試料を入れるミルポットの自転運動と、ポットを乗せたステージの回転（公転運動）で、試料の解砕、分級を行う。自転・公転を逆方向に行うことでより強力な遠心力をかけることができ一次粒子自体の粉砕が可能である。

ボールミル



ANZ-52D
ANZ-72D
(日陶科学)

ポット回転速度
20 ~ 390 rpm
ポット径: 80 mm ~ 180 mm (ANZ-52D)
120 mm ~ 300 mm (ANZ-72D)

大量の試料を処理できる

硬質のボールと、材料を円筒形の容器に入れて回転させることで、材料をすりつぶして微細化する。

メディアレス解砕法

解砕用媒体を使用することなく、粉体それ自身もしくは溶媒中の圧力差を利用して二次粒子を一次粒子に「ほぐす」

超高压解砕装置

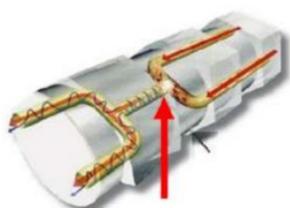


NAGS 20
(常光)
※卓上型超高压ホモジナイザー

最高圧力: 200 MPa
吐出流量: 35 ml/min
最小処理量: 8 ml

スラリー状の試料を最高200MPaに加圧し、流路径140 μmのH型ノズルを通し、スラリー同士を対衝突させることにより乳化・分散・解砕を行う。

試料同士の衝突で解砕するため、カーボンナノチューブ等の柔らかい試料でも解砕が可能



超音波ホモジナイザー



H3-650

MODEL H3-650
(カワジリマシナリー)
※エアークラック防止機能付き
最高出力: 650 W
発振周波数: 20 kHz

「浸食分散」で二次粒子解砕を行う
(本機以外は「分裂分散」で解砕)

・キャビテーションを発生させ、真空気泡の破裂による高温・高圧の反応場を生成

・粒子はサイズにより反応場に引き寄せられる加速度が異なるために凝集がほぐれる

・微粒化した粒子は流動するため、他の粒子に直接的な応力をかけない（ストレスフリー解砕）

