

大型セラミックス焼成技術の開発

Firing of Large Engineering Ceramic Parts

原藤正一⁽¹⁾ 満留辰郎⁽²⁾ 長谷川順三⁽³⁾ 原義明⁽⁴⁾
 Shoichi HARATO Tatsurou MITSUDOME Junzo HASEGAWA Yoshiaki HARA
 松本紘美⁽⁵⁾ 野瀬哲郎⁽⁶⁾ 菅原光男⁽⁷⁾
 Hiromi MATSUMOTO Tetsurou NOSE Mitsuo SUGAWARA

抄 録

新日本製鐵新素材事業本部で製品化に取り組んだ大型の構造用セラミックス部材について、その安定焼成技術を開発した。この開発は、脱脂現象の調査、焼結現象の調査、焼成炉内伝熱実態の調査、焼成シミュレーション技術の適用、の4項目で構成される。得られた知見や技術の適用により、従来の経験だけでは焼成が困難であった大型セラミックス部材が安定的に製造できるようになった。

Abstract

To support the research being conducted by Nippon Steel's New Materials Divisions Group on the commercial production of large engineering ceramic parts, a technology for firing large ceramic parts with higher yield has been developed through the investigation of the following four items: investigation of de-waxing behavior, investigation of sintering behavior, measurement of heat transfer in a firing furnace, and computer simulation of the sintering process. The technology developed based on the findings obtained from the above investigations makes possible the production of large engineering ceramic parts which cannot be satisfactorily fired by the conventional empirical method.

1. 緒 言

新日本製鐵と黒崎窯業は、構造用ファインセラミックスの共同開発に取り組み(1985年10月~1989年10月)、アルミナ、ジルコニア、サイアロン、炭化珪素の単純小形状部材(板、円柱、円筒)について製造条件の整備を完了した。

しかしながら、開発の進展に伴い対象とする商品が大型・複雑化し、従来の経験的な知見に基づく技術の延長では焼成条件不適合に起因する割れ、ひびが発生し、商品開発上の大きな阻害要因になってきた。このため、焼成現象を正確に把握し、操業条件を最適化させることにより、コストの低減、品質、納期の安定化を達成することが要求された。

このような背景から、

- (1)セラミックス焼成における各素過程の現象の定量的把握
- (2)シミュレーションによる温度・応力分布の推定
- (3)焼成条件の最適化

を目標に、大型セラミックス部材の安定焼成技術の開発に取り組んだ。

本報は、まず焼成技術開発のアプローチの考え方、各素過程の調査結果及び得られた知見を述べた後、実際の適用例について述べる。

2. 開発内容

2.1 開発におけるアプローチ方法

開発におけるアプローチのイメージを図1に示す。焼成過程は、

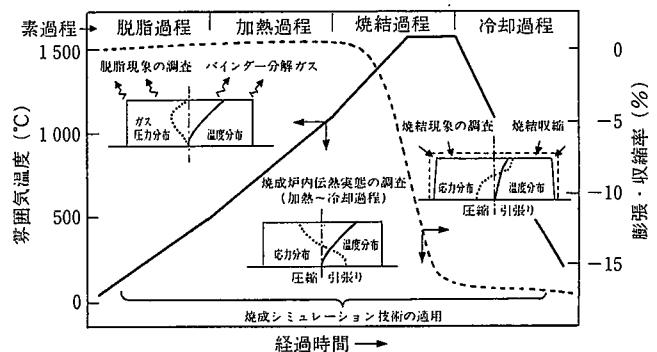


図1 開発アプローチのイメージ図

*⁽¹⁾ 新素材事業本部 電子・産業基礎部材事業部 掛長
 *⁽²⁾ 黒崎窯業(株) 研究開発本部 課長代理
 *⁽³⁾ 新素材事業本部 電子・産業基礎部材事業部 部長代理
 *⁽⁴⁾ 新素材事業本部 電子・産業基礎部材事業部 部長

*⁽⁵⁾ 技術開発本部 プロセス技術研究所
 加工プロセス研究部 主幹研究員 工博
 *⁽⁶⁾ 技術開発本部 先端技術研究所
 セラミックス・新金属研究部 主任研究員
 *⁽⁷⁾ 黒崎窯業(株) 研究開発本部 室長

一般的に被焼成体を炉内にセットし、雰囲気温度を制御することにより被焼成体を加熱、冷却し、緻密化させるプロセスである。大まかには1)脱脂過程、2)加熱過程、3)焼結過程、4)冷却過程の4素過程で構成される。

現状の焼成プロセスは被焼成体の表面からの伝熱を前提としており、雰囲気温度を上昇、下降させると必然的に被焼成体内部に温度分布を生じ、加えて脱脂過程では熱分解ガスが、焼結過程では収縮不均一が、又、加熱・冷却過程では温度分布が応力の発生源となる。割れを防止し、健全な焼成体を得るにはそれぞれの素過程で発生する各種の応力を被焼成体の強度以下に制御しながら焼成を完結する必要がある。

従って開発におけるアプローチ方法として、焼成過程の伝熱・脱脂・焼結現象を理論に基づき定量的に調査、把握し、更に焼成全過程をシミュレーションすることにより被焼成体内の温度や応力の推移、分布を推定し、最終的に最適操業条件を設定する方法を確立しようとした。

開発対象としたセラミックス部材は、写真1に示すようなジルコニア（正方晶ジルコニア）含有アルミナ材質のXYステージ用大型部材である。

2.2 脱脂現象の調査

セラミックスの成形性付与のために添加される有機質バインダーを脱脂（脱バインダー）する過程での割れの原因を推定するため、バインダー類の熱分解挙動の調査や昇温時の被焼成体の重量減少、寸法変化の調査を行い、熱分解ガスによる成形体内部のガス圧力上

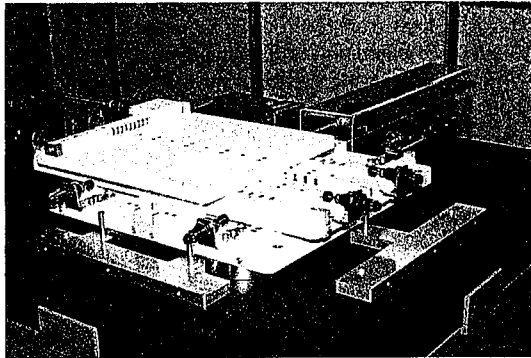


写真1 XYステージ用大型セラミックス部材
材質：ジルコニア含有アルミナ
部材寸法：510mm×500mm×43mm

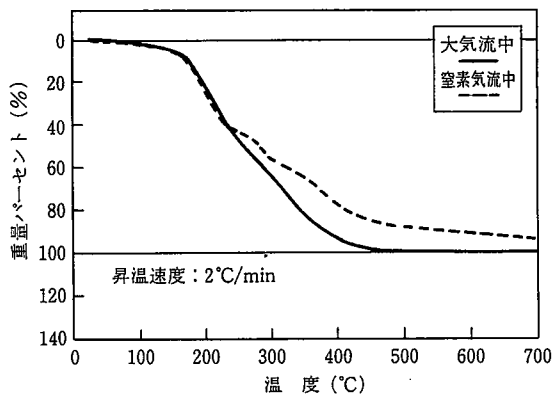


図2 バインダーの熱分解曲線
（大気流中及び窒素気流中）

昇の推定を試みることにより、下記の知見が得られた。

(1)図2に示すように昇温と共にバインダー（ポリビニルアルコール系）が分解し、大気流中、窒素気流中とも300°C付近までに熱分解が60%及び70%まで完了すること、700°Cまでの加熱の範囲で非酸化雰囲気においても95%程度までは分解されることを確認し、又、熱重量変化・質量分析同時測定(TG-MS)の結果、図3に示すように不活性ガス中での熱分解生成物は主に一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気及びアセトアルデヒドであることを確認した。

(2)被焼成体の重量減少、寸法変化の調査により、図4に示すようにジルコニア含有アルミナは脱脂に伴い寸法が増大すること、又、250°Cでの温度保持で寸法増大の傾向から逸脱し、収縮に転ずる異常な挙動を示すことが明らかになった。この寸法増大と異常な収縮は正方晶ジルコニアの単斜晶ジルコニアへの変態が関与していることを確かめた。

(3)熱分解ガスによる被焼成体内部の圧力上昇の推定は、先ず基礎調査としてバインダーの分解速度及び被焼成体の通気率の測定を行った。

等温熱天秤測定から250°C付近までの分解速度が一次反応として(1)式にまとめられ、分解反応の活性化エネルギーは158kJ/molであった。

$$\xi = 1 - \exp(-k_0 t) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 ξ :分解率、 t :保持時間、 k_0 :反応速度定数 ($2.78 \times 10^{-5}/s$)

通気率の測定から、脱脂量と通気率の関係がKozeny-Carmanの式(2)を使ってよく説明できることが分かった。

$$a = \frac{\epsilon^3}{45(1-\epsilon)^2} \frac{1}{r_p^2} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 a :通気率、 ϵ :気孔率、 r_p :平均気孔半径

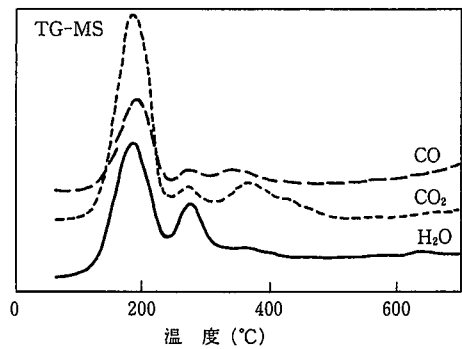


図3 バインダー熱分解時の個別イオン強度

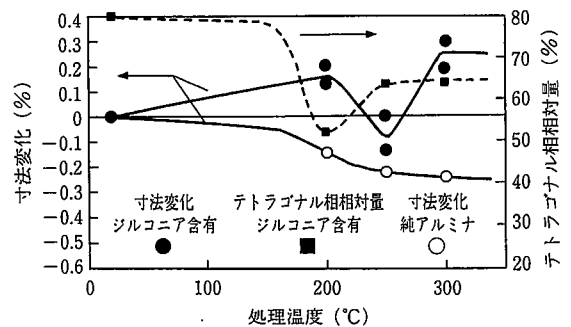


図4 加熱による寸法変化とジルコニアのテトラゴナル相対量の変化

(1)式、(2)式及び成形体の熱伝導率、比熱のデータを使い、ガスの移動が拡散方程式に従うとして、図5に示すような成形体内に発生するガス圧力の一次元非定常シミュレーションを行った。図5より成形体中心部のガス圧力の極大値は厚みにほぼ比例すること、又、保持温度を変えたシミュレーションから、保持温度が約20°C高くなると圧力値が30%も大きくなることなどの計算結果が得られた。等速昇温条件でのガス圧力の極大値と昇温速度、成形体厚み、通気率との関係は下記に示す実験式にまとめられた。

$$P_{max} = \frac{K \left(\frac{dT}{dt} \right)^{0.5} \cdot d}{a^{0.5}} \quad \dots\dots(3)$$

ここで、 P_{max} ：内部ガス圧力の極大値、 K ：常数、 dT/dt ：昇温速度、 d ：成形体厚み

以上のことから、大型セラミックスの脱脂過程では、熱分解ガスの圧力上昇による被焼成体の割れを防止するために厳密な温度コントロールが必要なことが示された。

2.3 焼結現象の調査

2.3.1 焼結現象の熱的・速度論的調査^{1,2)}

ジルコニア含有アルミナの等速昇温及び等温収縮挙動を熱膨張計を用いて調査した。又、等温収縮データを用いて焼結収縮の定式化を試みた。

(1)図6に0.5、1、2及び4°C/minでの等速昇温での収縮測定結果を示す。焼結は約1200°Cより始まり、試験最高温度の1500°Cでは、13.4%、12.5%、11.7%及び9.5%の収縮率となった。収縮速度は、いずれの昇温速度でも収縮率約9%で極大(7×10⁻⁴/°C)となり、それ以上の収縮率では遅くなった。収縮速度が極大となる温度は各々の昇温速度で、1410°C、1440°C、1460°C及び1490°Cであった。

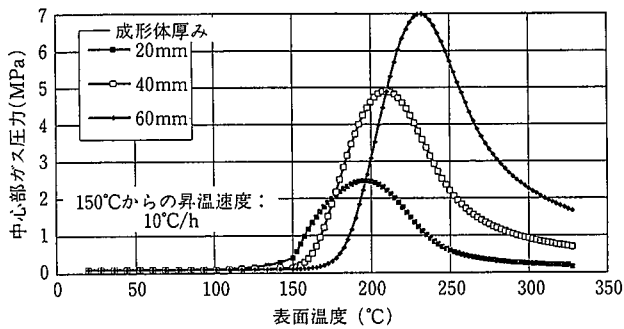


図5 成形体中心部のガス圧シミュレーション例

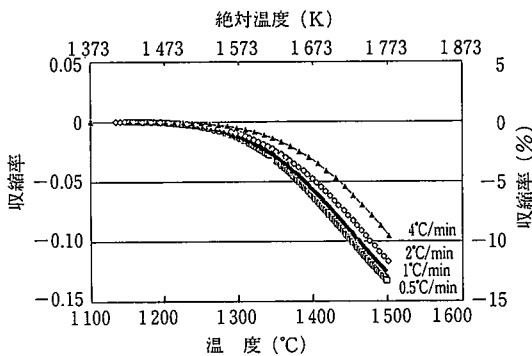


図6 等速昇温収縮曲線

又、別の実験で、1575°Cまで昇温した焼結体は、17.1%と理論的な収縮率17.3%近くまで収縮し、十分緻密化することが分かった。

(2)等温収縮の測定結果を図7に示す。理想的な球状粒子からなる単一相粉体系の等温過程での拡散律速の焼結初期の速度式は(4)式で表され、比例常数 q が0.33~0.4となる。実際の測定データから計算された q の値は焼結の進行と共に単調に減少することが判明した。

$$\ln(f) = q \cdot \ln \left(\frac{KDt}{kT_k r^p} \right) \quad \dots\dots(4)$$

ここで、 f ：収縮率、 T_k ：絶対温度、 t ：経過時間、 r ：粒子半径、 D ：律速する拡散メカニズムの拡散係数、 k ：ボルツマン常数、 p, q ：拡散メカニズムで決定される常数

(3)(4)式は収縮率が小さい焼結初期での理論式という制約があるが、 q を変数と考えれば実験式として収縮率の全範囲に適用できる可能性がある。等温収縮データの解析より q が各温度で $\ln(f)$ の一次関数で回帰できることが確認できた。

$$q = d \ln(f) / d \ln(t) = C_1 \cdot \ln(f) + C_2$$

この回帰係数 C_1, C_2 を用い、任意の温度における収縮率と経過時間の関係を(5)式のように定式化した。

$$\ln(f) = (1/C_1) (S \cdot t^{C_1} - C_2) \quad \dots\dots(5)$$

又、(4)式を時間の対数で微分した式との比較から、次の関係式が導かれる。

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= d \ln(q) / d \ln(t) \\ C_2 &= q \{ 1 - d(p \cdot \ln(r)) / d \ln(t) \} \\ S &= q / t^{C_1} \end{aligned} \right\} \dots\dots(6)$$

パラメータ C_1, C_2, S は全て温度の関数として定式化され、 C_1, S は焼結メカニズムが一定でなく刻々と変化することを表し、 C_2 は粒径に代表される微構造の変化に関係したパラメータと考えられる。

(4)又、焼結過程における被焼成体の微構造の変化を詳細に観察した結果、焼結の進行と共に、まずナノメートルサイズの粒子が消滅し、その後徐々に平均径が大きくなっていくことも確認できた。

以上より、ジルコニア含有アルミナの焼結はほぼ1200°C~1575°Cの範囲で進行するが、1400°Cから1500°Cで収縮速度が極大となるので、焼結収縮速度差による割れが問題になる場合この温度域を最も緩やかに昇温するべきであると推定された。

2.3.2 焼結途中の高温塑性現象の調査^{3,4)}

セラミックスも高温においては塑性挙動が発現するので、焼結・冷却過程の応力を推定するには高温塑性時の応力とひずみの関係を把握する必要がある。焼結完了後の冷却過程の塑性挙動は十分に緻密化した焼結体を測定することで、又、焼結過程の塑性挙動は緻密化途中の仮焼体を調査することで推定できると考えた。そこで、焼

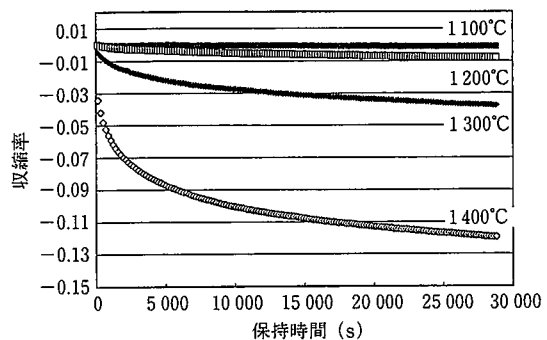


図7 等温収縮曲線

結体及び仮焼体の高温塑性時の応力とひずみの関係を高温曲げ試験機を利用し、一定ひずみ速度条件下で測定した。

(1)焼結体は図8に示すように1360°C以上の温度領域で塑性現象が観察され、応力値は単調に増加後、定常状態になりほぼ一定値(以後変形応力と呼ぶ)を示すことが確認された。図9に示すように変形応力とひずみ速度とはそれぞれの対数値が直線関係にあり、その傾き(以後応力指数と呼ぶ)が約1であった。又、変形応力と温度との関係では、温度が高いほど変形応力値レベルが低く、アレニウスプロットから活性化エネルギーも推定できた。

以上の結果より、焼結体の高温塑性挙動は拡散クリープの式でほぼ扱えることが分かり、変形応力と温度及びひずみ速度との間に下記の実験式に定式化できた。

$$\dot{\epsilon} = K_r \sigma^{n_r} \exp\left(-\frac{Q_r}{RT_r}\right) \quad \dots\dots(7)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$: ひずみ速度、 σ : 変形応力、 Q_r : 活性化エネルギー(473 kJ/mol)、 R : 気体常数、 n_r : 応力指数(1.37)、 K_r : 常数

(2)仮焼体の高温塑性挙動を調査した研究例はほとんど見られないが、今回任意の温度水準で仮焼した仮焼体を用い、仮焼温度と同一温度下で応力の推移を調査した。その結果、仮焼体は1100°C以上の温度領域で塑性挙動を示し、焼結体と同様に応力は単調に増加後ほぼ一定値で推移することが確認された。図10に示すように変形応力とひずみ速度はそれぞれの対数値が直線関係にあるが、焼結体と異なり、温度が上昇するにつれて応力値レベルが一度減少後増加に転ずること、又、応力指数も約3から約2に低下後再び増加することが判明した。

これは、温度の上昇に伴い仮焼体内部に存在する気孔が減少し、密度が上昇すること、及びセラミックス粒子径が粒成長で増大することなどにより塑性メカニズムが焼結の進行と共に変化することにより起因すると推定されることから、仮焼体では温度の影響に加え、密

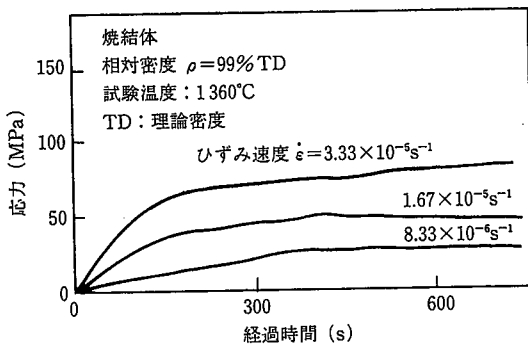


図8 焼結体の高温塑性挙動

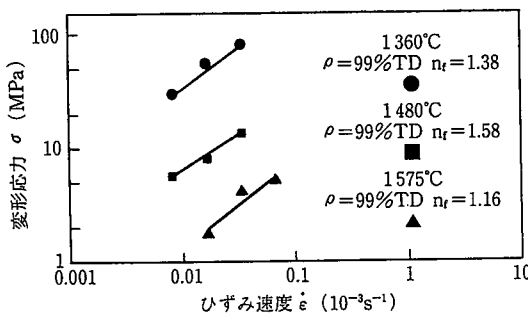


図9 焼結体の変形応力とひずみ速度との関係

度(気孔率)や粒子径の効果を考慮した下記の実験式に定式化した。

$$\dot{\epsilon} = K_p \frac{\sigma^{n_p}}{T_k d_0^m \rho^l} \exp\left(-\frac{Q_p}{RT_k}\right) \quad \dots\dots(8)$$

ここで、 Q_p : 活性化エネルギー、 d_0 : 正規化した粒径、 ρ : 相対密度、 K_p : 常数、 n_p : 応力指数(温度の関数)、 m, l : 粒径、密度の影響を表す指数

2.4 焼成炉内伝熱実態の調査

焼成炉内での熱伝達機構、特に被焼成物の内部の熱伝達状況を定量的に把握するため、小型電気炉と熱電対を用い、大型セラミック部材の形状を考慮した平板形状の被焼成体について測温試験を行い、各種焼成パターンや焼成条件下での被焼成体内の温度分布・推移を調査した。又、被焼成体のサイズ(厚み、幅)の効果についても調査を行った。

実際の測温例を図11、12に示す。図11は、小形状に適用する焼成パターンについての雰囲気温度と被焼成物の上下面の温度差との関係を“マッフル”のない場合とある場合について示している。図12は各種の焼成パターンで昇温した場合の雰囲気温度800°Cでの被焼成体内の温度分布の差異を示している。これらの測温により以下のことが判明した。

(1)図11及び12に示すように、焼成プロセスにおいて最も大きな温度差が発生するのは加熱過程(脱脂完了から焼結開始まで)であり、昇温速度にほぼ比例して温度差が発生する。これは脱脂体~仮焼体の熱伝導率が低いことが原因であり、厚み40mmにわたり約200°Cの温度差が発生した場合に割れが発生することも分かった。

(2)図11に示すように、焼結過程では焼結の進行に伴って被焼成体内の温度差が急速に縮まることが判明した。これは、焼結の進行による密度の上昇で被焼成体の熱伝導率が急速に向上することが原因であると推定される。以上の結果より、従来の焼成では加熱過程の

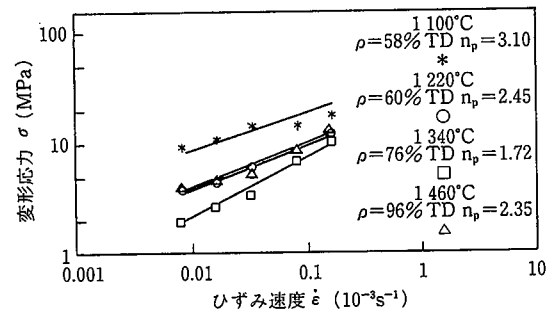


図10 仮焼体の変形応力とひずみ速度との関係

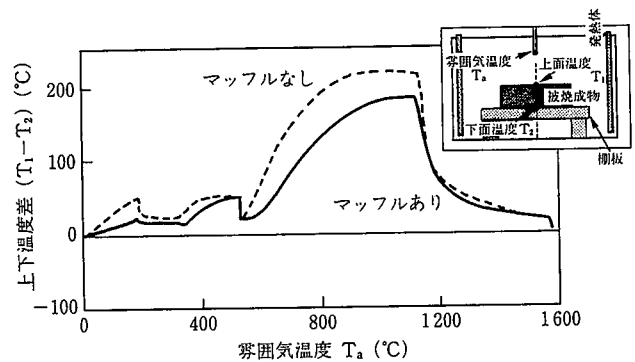


図11 被焼成体の温度分布、温度推移の測定例

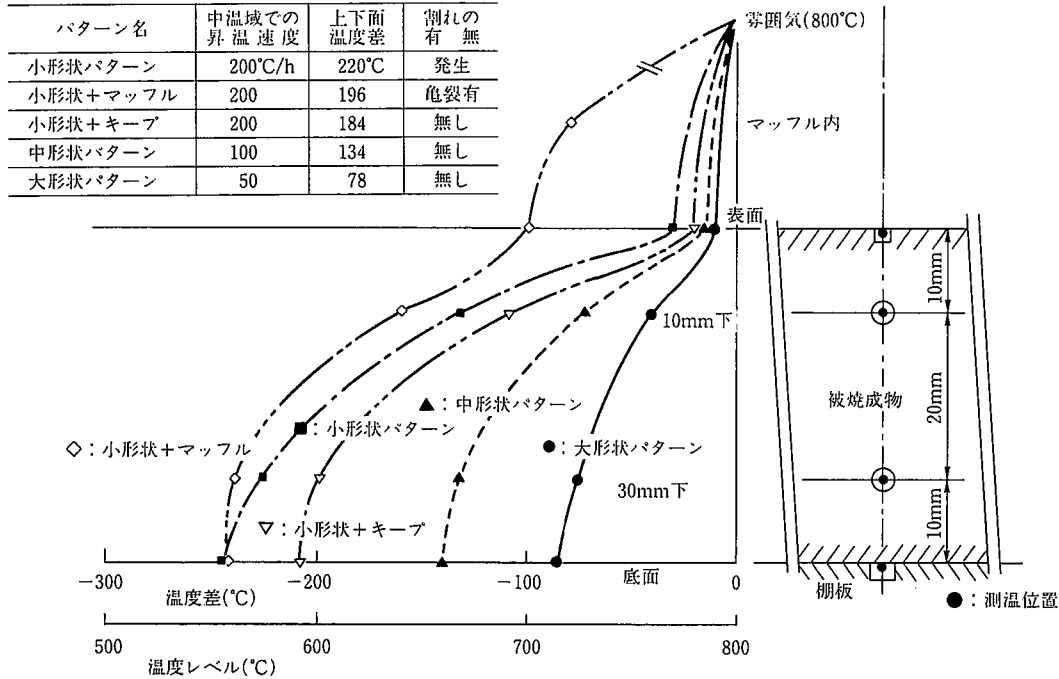


図 12 被焼成体内の温度分布測定例

昇温速度を一般的に焼結過程より速くしていたが、加熱過程の昇温速度はできるだけ緩やかにすべきことが示唆された。

(3)図12に示したように焼成の際に実施する温度均一化のための各種対策（被焼成物を耐火物で取り囲む“マッフル”とか、危険温度領域に入る前に一定温度で保持する“キープ”など）が、実際に被焼成体の温度分布均一化に効果があることが温度分布の実測で確認された。

2.5 焼成シミュレーション技術の適用による発生応力推定

2.5.1 物性値と境界条件⁹⁾

焼成過程では、成形体→脱脂体→仮焼体→焼結体と温度の上昇に伴って密度が変化し、熱的・機械的物性が変化するので、それらの物性を最終的には温度の関数として定式化する必要がある。焼成シミュレーションには主に、1)焼結速度式、2)焼成過程全般にわたる応力の推定式、及び3)熱的物性の温度・密度依存性を表す式の三つの関係式が必要である。

(1)焼結速度式は、焼結開始から最終段階にわたり密度と温度との関係を記述できる式が必要であり、焼結現象の調査の項で述べた調査と並行して焼成シミュレーション用に定式化を試みた。小型円盤を用い、小型電気炉で測定した到達温度と到達密度のデータを解析することにより昇温速度水準毎に下記の式で表すことができた。

$$d\rho/dt = (1-\rho)S_0 \exp(S_1 T + S_2 T^2) \quad \dots\dots(9)$$

ここで、t：時間、T：温度、S₀、S₁、S₂：回帰係数

(2)応力の推定式は、弾性領域内でのヤング率を超音波法及び圧縮法で実測し、密度の依存性を取り込んだ式を定式化した。高温塑性領域では焼結途中の高温塑性挙動の項で述べた結果を踏まえ、冷却過程における焼結体及び焼結過程における仮焼体の高温塑性挙動を総括的に表せる応力とひずみの構成式を下記のように定式化した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-(Y_1 T + Y_2 T^2)\} \cdot \epsilon^{\gamma_1} \cdot \rho^{\gamma_2} \quad \dots\dots(10)$$

ここで、σ₀、Y₁、Y₂、Y₃：回帰係数 Y₄：密度の影響を表す指数
又、機械的境界条件として、被焼成体が厚いことを配慮して図13に

示すように被焼成体と棚板との接触面に高さ方向の拘束条件を付加した。

(3)熱的物性は、熱伝導率をレーザーフラッシュ法及び熱線法で測定し、温度、密度の依存性を組み込み定式化した。又、図13に示す熱的境界条件である熱伝達係数や放射率の設定に当たっては、焼成炉内伝熱実態の調査結果に適合するように、それぞれの係数の修正を行い、精度向上を図った。

2.5.2 焼成シミュレーション⁹⁾

焼成シミュレーションは、新日本製鐵プロセス技術研究所加工プロセス研究部が開発された大変形有限要素法解析プログラム⁹⁾を使用した。モデル形状として円盤形状、穴開きの円盤形状及び円筒形状について検討を行った。ここでは図13に示す焼成炉内伝熱実態の調査との対応がつけやすく、もっとも単純な円盤形状についての計算結果について概説する。

シミュレーションは焼成過程を、1)加熱過程、2)焼結過程、3)冷却過程の三つの素過程に分けて行った。図14に円盤モデルでの計算結果の一例を示す。焼成過程全般について温度、応力の推移や分布、焼結時の収縮の状況を定量的に推定することが可能になり、焼成過程の応力発生について以下のことが分かった。

- (1)加熱過程：加熱過程で最も温度差が発生し、それにほぼ比例する熱応力が底面部に発生する。被焼成体の強度が最も低下する過程でもあり、亀裂発生の可能性が最も高い。このことから、“脱脂完了後、焼結過程までの加熱領域はある程度急速に昇温しても特に問題はない”とする従来の焼成の考え方を改めるべきことが応力の面から示された。
- (2)焼結過程：焼結初期には被焼成体表層部に引張力が発生し、焼結後期には底面部に引張力が発生するが、その応力値は塑性挙動により緩和され、加熱過程に比べて絶対値は小さく、この過程で応力により割れが発生する危険性は低いと推定された。
- (3)冷却過程：底面部に焼結収縮の不均一に起因すると推定される引

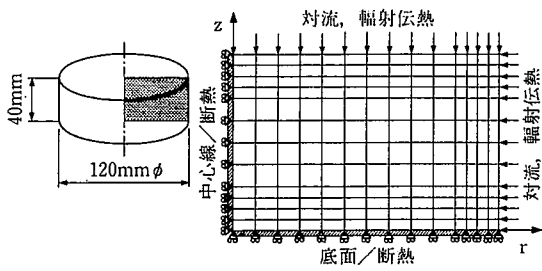


図 13 円盤モデル (120mm 径×40mm 厚さ)

張応力が計算された。これは焼成完了後に内部応力が残留することを示唆している。

2.6 大型セラミックス部材への適用

以上述べてきた種々の知見をもとに、下記の 4 項目に留意し、実際の焼成に適用した。

- (1) 脱脂速度が極大となる温度で温度保持し、均一で無理のない脱バインダーを実現する。
- (2) 加熱過程の中温域 (500~1000°C) での温度保持を追加し、被焼成物の温度差発生、応力発生を抑制する。
- (3) 炉天井部のマッフルを強化 (2 重) することにより、被焼成物上部からの伝熱を抑制し、温度分布の均一化を促進する。
- (4) 焼結時の敷板との摩擦低減のために使用する被焼成物と同材質の敷物“生とち”は、温度差の拡大により総合的に考えて応力低減には逆効果であるとの認識から使用しない。

写真 2 に対策実施前後での焼成状況を示す。従来の経験的知見に基づく対策では焼成が困難であった XY ステージ用大型アルミナセラミックス (写真 1, 部材寸法: 510mm×500mm×43mm) の健全な焼成体を得ることができた。

更に、本開発により確立された安定焼成技術は、電子・半導体用製造装置用及び耐摩耗・耐熱用大型セラミックス部材の焼成において材質を越えて汎用的に適用され、成果を上げている。

3. 結 言

焼成過程を素過程に分け、それぞれの現象を理論的、定量的に調査、把握することから始め、焼成過程全般にわたりシミュレーション技術を適用し、被焼成体の温度や応力の分布、推移を推定することが可能となった。これにより、従来経験的推定に頼っていた焼成条件設定から、理論に基づいた操業条件設定法へと移行することができ、大型セラミックス部材を安定焼成できる汎用的な技術を確立

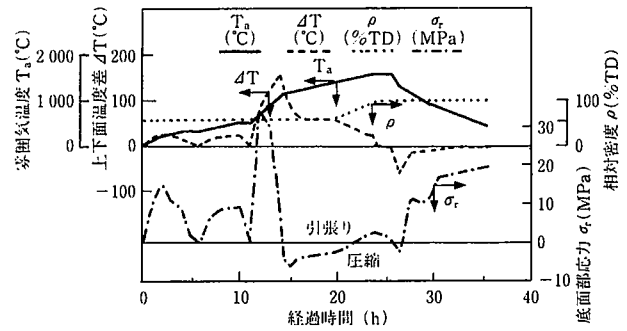
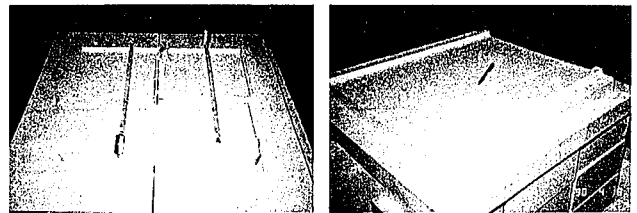


図 14 円盤モデルの焼成シミュレーション例



(a) 対策実施前 (b) 対策実施後 (焼成成功時)

写真 2 対策実施前後での大型アルミナセラミックス部材の焼成状況

した。

現在、この手法を一層押し進め、最終製品により近い形状に焼成することができる“ニアネット焼成技術”の開発にも取り組んでいる。

参 照 文 献

- 1) 満留辰郎 ほか：日本セラミックス協会第 4 回秋期シンポジウム講演予稿集, 1991, p.159
- 2) 満留辰郎 ほか：日本セラミックス協会・耐火物技術協会九州支部平成 3 年度秋季合同研究発表会, 1991, p.43
- 3) 原藤正一 ほか：日本セラミックス協会第 4 回秋期シンポジウム講演予稿集, 1991, p.171
- 4) 原藤正一 ほか：日本セラミックス協会・耐火物技術協会九州支部平成 3 年度秋季合同研究発表会, 1991, p.67
- 5) 松本敏美 ほか：新日鉄技報. (342), 3(1991)
- 6) 神沢淳 ほか：多孔材料ハンドブック. アイシービー, 1988
- 7) 近藤連一：多孔材料. 技報堂, 1973
- 8) 日本セラミックス協会：ファインセラミックス工学ハンドブック. 初版. 技報堂出版, 1989
- 9) 浜野健也：ファインセラミックスハンドブック. 初版. 朝倉書店, 1988