

氏 名	むら た しげ かず 村 田 茂 一
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 138 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	凝集法によるセラミックスの設計
審 査 委 員	(主査) 教 授 中 村 雅 彦 教 授 林 國 郎 教 授 林 良 之 教 授 大 田 陸 夫

論 文 内 容 の 要 旨

従来の工業用セラミックス粉体スラリーの調製は、無機系解膠剤や分子量が数千～数万の比較的低分子量のポリマーを用いて粒子間の電荷の反発作用やポリマーを粒子に吸着させて静電気及び立体障害的な反発力を利用して粒子を分散させる方法が一般的である。上述の従来プロセスでは原則的にセラミックス粒子を出来るだけ均一に分散して内部欠陥や収縮の少ない緻密な成形体及び焼結体を得ることを目指している。しかし、上述の従来法は単一組成粉体系や粒度分布が狭い単分散系セラミックス粉体には有効な概念であるが、陶磁器など多数種の粉体を原料とする一般工業用セラミックスでは個々の原料成分が広範な粒度分布を持つ極めて複雑なヘテロ系である。従って、適切なスラリー特性や成形体を得るためには解膠剤の選定は極めて難しく、成形時の成分偏析や組織的不均一を伴いやすくスラリーや成形体の均一化に問題がある。そこで、本研究は上述の問題を解決するための一つの手法として、少量の繊維と多量の無機粉体を水中で十分に混合させて得られるスラリーに高分子凝集剤を添加し、予め繊維に無機粉体を凝集付着させて、抄造法を用いて長尺の紙状成形体を得る新しいセラミックス素地（主に大型の板状材料）の設計と実際の工業的製造プロセスを確立するための工学的指針を提案することを目的とした。

本論文は、セラミックス粉体として汎用性が高く市販されている粒度の異なるアブライト、カオリン、アルミナを用い、ポリマーとしても市販されている汎用のイオン性の異なる 3 種のポリメタクリル酸エステルの第 4 級アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウムおよびポリアクリルアミドを用いた。凝集スラリー系の基本構成単位である凝集フロックの特性を調べるために、凝集スラリーのレオロジー特性、凝集操作における調製パラメータ、得られた成形体の焼成前後の諸特性を比較検討した。論文の構成は、用いた原料粉体種や凝集剤種が多く、かつそれらの調節条件も多岐にわたるため、緒言、実験、結果と考察、結言という一編の論文形式に統一して、下記の下線ゴチック項目に示すように得られた全成果から、個々の検討目的項目をまとめて分類記述し、検討内容と成果内容の把握が分かりやすくなるようにした。

凝集スラリー（フロック）の基本的性質（Ⅰ）：①フロックの形成はレオロジー式の粘性指数が最小に、かつ、 ζ 電位がゼロに向かって急速に成長する第 1 段階と、それら変数の増加と共に緩慢成長する第 2 段階により進行する。②上記のフロック成長挙動は粉体粒子径とポリマー濃度に依存する。③粉体粒子径が小さいほど、また、臨界濃度を越えない範囲内でポリマー濃度が高いほど大きなフロックが形成される。

凝集スラリー（フロック）の基本的性質（Ⅱ）：①上記の第 1 段階は媒液の条件因子に支配された相互作用に左右される。②上記の第 2 段階はフロックの因子に支配された相互作用に左右される。③第 1 及び第 2 の両段階はフロックの最密充填組織が達成される特定の媒液体積分率値で収斂し、この収斂点での媒液体積分率は単一フロック内の媒液体積分率値に一致する。

凝集の制御（Ⅰ）：①カチオン性ポリマーは粒子が負帯電を示す Si-O 部（アルミナの等電点以上の高 pH で Al-O(OH) 部）に、アニオン性ポリマーは正帯電を示す Al-O(OH) 部に、ノニオン性ポリマーは水素結合により Al-O(OH) 部（低 pH では静電的に Si-O 部）にそれぞれ吸着する。②この吸着量は pH に依存し、いずれのポリマー種でも多くの場合低 pH で吸着量は増加し、pH の増加と共に減少する。③シリカ成分を含む粉体/カチオン性ポリマー系では枯渇凝集現象が現れる。④上述の吸着現象はポリマーのイオン性とコンフォメーションの両者が重畳する静電的および立体的因子に支配される。

凝集の制御（Ⅱ）：①フロックの構造は粉体粒子の化学組成、粒子径、粒子濃度、スラリーの pH、ポリマー添加率、ポリマーのイオン性に依存する。②上記フロックの構造は静電的相互作用、ポリマーサイズ、粒子表面間距離に支配される。③フロックの形成は、セラミックス粉体系で従来から考えられている静電的引力と架橋作用力だけではなく、ポリマーの粒子表面被覆力と枯渇作用も加わって起こる。

凝集の制御（Ⅲ）：①平衡ポリマー吸着量は粒子径の減少、臨界粒子径以下での平衡ポリマー濃度の増加、粒子濃度の増加、ポリマー添加率の増加と共に減少し、それぞれの系の臨界値から枯渇凝集が生じる。②粉体種はアブライトだけではなくシリカでも粒子径が小さくなれば枯渇凝集が生じる。③上記系の平衡ポリマー吸着量と粒子表面間平均距離とのプロットから枯渇凝集の支配因子はポリマーのサイズと粒子表面間距離の兼ね合いである。

凝集スラリーの成形特性及び焼成特性：①化学組成や粒子径が異なるヘテロセラミックス系スラリーに対して最適なポリマー添加率を選定することにより均一な組織を持つ成形体を得ることが出来る。②成形特性は、負吸着スラリー系では低収縮率化、低空隙率化、微少メダアン細孔径化を示すのに対して、正吸着スラリー系では上記系に比べて高収縮率、高空隙率、大メダアン細孔径化を示し、空隙の多い構造となるが、細孔径の分布は単分散化の傾向を示し細孔サイズが揃った組織体が得られる。③焼成特性は、系に特有の焼成温度を境にして空隙率の大小関係は逆転し、特定焼成温度以下では負吸着系の方が空隙率が低下し、特定焼成温度以上では正吸着系の方が低空隙率を示す。④負吸着系の焼結体の緻密化は、フロックサイズを小さく調製することと成形時の機械的圧密を施すことにより促進出来る。

上記の粉体スラリー系の分散・凝集挙動、成形体組織と焼成体特性などの関連性などの基礎的検討を通じて、本研究の骨子である大型板状セラミックスの製造を凝集プロセスを利用して適正に設計および製造の確立への指針を示して結言した。

論文審査の結果の要旨

従来の湿式セラミックス製造法で一般化している粉体粒子の高度分散プロセスの概念とは発想を異にする繊維とヘテロ粉体の混合系内での凝集プロセスに着目した点に独創性がある。さらに、実際に現在大量に利用されている幾つかの汎用セラミック粉体原料を用いて、得られた基礎的知見に基づいて焼成後の材料の内部組織や諸特性を変化させて合成した点で工学的に価値がある。特に、工業用セラミック粉体系において枯渇凝集現象を実験的に新規に確認した点はセラミックス合成プロセスの観点から極めて有益な知見で有る。従って、セラミックス工学的見地から本研究の成果は、特に大型の板状のセラミックス材料の製造に対して極めて有益であると判断した。本論文の内容は学術論文誌に 2 編が掲載済み及び 3 編が審査中である。計 5 編の論文はすべて申請者の筆頭著者である。