

素 木 洋 一 著



技報堂出版株式会社

8/53
2007

素木洋一 著

セラミック 製造プロセス

江苏工业学院图书馆
藏书章

技報堂出版株式会社

著者略歴

大正3年 東京に生る
昭和15年 東京工業大学卒業
昭和50年 東京工業大学名誉教授
現 在 東京芸術大学講師（非常勤） 工学博士
著 書 焼結セラミック詳論Ⅰ 釉とその顔料（技報堂出版），わかりやすい工業用陶磁器（技報堂出版），
図解工業用陶磁器（技報堂出版），セラミックス手帳（技報堂出版），陶芸のための科学（建設総合資料社），焼結セラミック詳論Ⅱ 建築用セラミック材料（技報堂出版），焼結セラミック詳論Ⅲ 築炉用セラミック材料（技報堂出版），セラミックスの実際知識（東洋経済新報社），焼結セラミック詳論Ⅳ ファインセラミックス（技報堂出版），セラミック製造プロセスⅠ（技報堂出版），セラミック製造プロセスⅡ（技報堂出版），その他

セラミック製造プロセス III

定価 4,500円

1980年2月25日 1版2刷 発行

3058-15041-1419

検印廃止

© 著者 素木 洋一
発行者 大 濱 亮 一
発行所 技報堂出版株式会社



日本書籍出版協会会員
自然科学書協会会員
工学書協会会員

〒107 東京都港区赤坂 1-11-41 第1興和ビル
電話 販売 (03) (585) 0166
編集 (03) (584) 4784~6
振替口座 東京 4-10番

落丁・乱丁はお取替えいたします

印刷 秀英社 製本 清澄製本

まえがき

セラミックスには適正な価格で同じ精度で造られ、同じ性質を示し、しかも使用に当ってはできるだけ長期にわたって耐久性を示すことが要求されている。製品としては目的に応じた各種各様の形状や組織などをもっていることが必要であり、このために製造工程も多岐にわたっている。

製品の種類、性質、用途については既に「焼結セラミック詳論、1, 2, 3, 4」(技報堂出版刊)に詳細な説明を行なったが、「釉とその顔料」以外では製造工程について大部分を省略した。

セラミックスは coarse ceramics から fine ceramics へと進歩し、最近ではさらに ultrafine-grain ceramics の時代に入り、微構造と性質との関係が解明されるにつれて製造工程上の問題がとくに重要視されてきている。このため最近になって多くの講習会でセラミック製造プロセスについての問題が取上げられ、講義の依頼が多く、その都度私自身の今日までの経験や内外の多くの工場で実際に勉強させて頂いた成果を骨子として系統だてて一書にまとめておきたいと心掛けてきた。

技報堂出版株式会社の大濱亮一社長はこの計画に賛同され、出版を快く引受けて頂くことができた。深く感謝している次第である。本書のレイアウトからやっかいな校正の仕事までのすべての業務を遂行された編集部の鈴木敏行氏にも御礼を申し上げたい。

昭和53年9月

素 木 洋 一

第Ⅲ巻の刊行にあたって

セラミック製造プロセスは3巻から成る。第Ⅰ巻と第Ⅱ巻の主な内容は次のようである。

第Ⅰ巻

第1章 セラミック製造プロセス概要

- 1.1 セラミックスの均一性を支配する要因
- 1.2 セラミックス製造の目的
- 1.3 間接的製造工程
- 1.4 セラミックスの不均一性に見掛け上の性質
- 1.5 表面加工の問題
- 1.6 セラミック原料に及ぼす熱の作用

第2章 成形助剤と成形用補助材料

- 2.1 概 要
- 2.2 水
- 2.3 解膠剤と凝膠剤
- 2.4 有機結合剤
- 2.5 潤滑剤
- 2.6 合成表面活性剤
- 2.7 粉碎助剤
- 2.8 乾燥助剤
- 2.9 可燃性物質と発泡剤
- 2.10 石膏型
- 2.11 透過性成型型
- 2.12 ポリ塩化ビニールおよびその他の合成屈撓性物質型
- 2.13 押出しおよび加圧成型用型
- 2.14 機械装置部品としての鋼と鉄

第3章 セラミック素地の粉碎と汙過

- 3.1 粗砕と粉碎
- 3.2 泥漿の混合と脱鉄

3.3 汙 過

第4章 泥漿鑄込み成形

- 4.1 概 要
- 4.2 粘土鉱物のコロイド的性質
- 4.3 粘土-水分散系のレオロジー
- 4.4 鑄込み泥漿
- 4.5 鑄込み性状
- 4.6 鑄込み泥漿の調整と使用
- 4.7 鑄込みで発生する欠点
- 4.8 振動鑄込み成形およびチクソトロピー鑄込み成形
- 4.9 粘土を含まない素地の鑄込み成形
- 4.10 電気泳動法によるセラミック（とくにアルミナ）の成形
- 4.11 テープ鑄込み成形

第Ⅱ巻

第5章 塑性成形

- 5.1 概 要
- 5.2 粘土の可塑性と成形性
- 5.3 可塑性の増加と低下の方法
- 5.4 混 合
- 5.5 汙 過
- 5.6 脱水を行なわない湿式調整法
- 5.7 捏練と捏練機
- 5.8 オーガーによる押出しとオーガーマシン
- 5.9 ピストンによる押出し
- 5.10 非粘土坯土の押出し成形

- 5.11 建築用およびその他の粘土製品の
塑性成形

第6章 乾式および半乾式加圧成形

- 6.1 概 要
- 6.2 ドライプレスにおける問題点
- 6.3 顆粒（団粒）の製造
- 6.4 顆粒の試験
- 6.5 突固めと加圧による耐火物質の成
形
- 6.6 加圧成形方法の選択
- 6.7 連続加圧成形
- 6.8 振動成形
- 6.9 アイソスタティックプレス

第7章 ホットプレス法

- 7.1 概 要
- 7.2 ホットプレスにおける緻密化機構
- 7.3 ホットプレスの目的
- 7.4 装置と操作上の管理事項

- 7.5 工程上の制限事項

- 7.6 緻密化助剤

- 7.7 ホットアイソスタティックプレス

- 7.8 電子材料のホットプレス

第8章 高温無機物の被覆方法

- 8.1 概 要
- 8.2 サーメットの電着
- 8.3 電気泳動による被覆
- 8.4 気相蒸着法
- 8.5 珐瑯掛け
- 8.6 発熱反応による被覆
- 8.7 泥漿法
- 8.8 炎熔射によるセラミック・コーティ
ング
- 8.9 炎熔射を用いたセラミックスの成
形
- 8.10 蒸着を利用したアルミナ焼結体の
製造

目 次

第9章 乾 燥	1
9.1 概 要	1
9.2 粘土を含む可塑性素地の乾燥過程	2
9.3 非粘土セラミック素地の乾燥	27
9.4 乾燥収縮	31
9.5 乾燥中に発生する反りと亀裂	39
9.6 泥漿鑄込み成形素地と機械ろくろ成形素地の乾燥	43
9.7 乾燥における熱の伝達	46
9.8 乾燥器または乾燥機	52
9.8.1 加熱を用いない乾燥装置	54
9.8.2 加熱された乾燥装置	54
9.9 乾燥器の効率	69
第10章 焼 成	73
10.1 概 要	73
10.2 焼成反応	76
10.2.1 焙 り	76
10.2.2 1 000° C までの反応：酸化反応と分解反応	78
10.2.3 1 000° C 以上の反応：素地の熟成	97
10.2.4 ゼーゲル錐熔融温度	105
10.2.5 蒸発と還元	110
10.2.6 焼成色	112
10.2.7 冷 却	115

10.3	熱化学	115
10.4	焼成素地の構造	127
10.5	製品に発生する欠点	129
10.6	焼成窯	131
10.6.1	不連続窯	131
10.6.2	連続窯（焼成帯移動）	136
10.6.3	トンネル窯	137
10.7	フリット窯	145
10.8	窯の選択基準	147
10.9	保護雰囲気	162
10.10	匣鉢と窯詰め道具	164
10.11	窯詰め時における道具立て	168
第11章 粉末ガラスによる封着, 琺瑯掛け, およびガラス焼結体		177
11.1	はんだガラス(中間封止ガラス)	178
11.1.1	概 要	178
11.1.2	はんだガラスの組成と製造	179
11.1.3	はんだガラスの性質とその試験	183
11.2	琺 瑯	186
11.2.1	琺瑯の製造	186
11.2.2	琺瑯掛け操作	189
11.2.3	琺瑯の応用	189
11.3	耐真空焼結ガラス	193
11.4	マルチフォームガラス	200
11.5	焼結熔融石英	202
11.5.1	焼結熔融石英の製造方法	202
11.5.2	泥漿鑄込み熔融石英	203
11.5.3	熔融石英キャストブル	204
11.5.4	熔融石英セラミック多泡体	204

第12章 セラミック—金属封着	205
12.1 概 要	205
12.2 セラミック表面のメタライゼーション	206
12.2.1 活性雰囲気処理方法	207
12.2.2 不活性雰囲気処理方法	208
12.3 セラミック—金属封着に用いられる工業的方法	210
12.3.1 重金属によるセラミック—金属封着	210
12.3.2 セラミック表面に酸化物層を焼結させ、その後表面層を金属に まで還元させて行なうセラミック—金属封着	211
12.3.3 ガラスを補助剤としたセラミック—金属封着	211
12.3.4 貴金属被覆	211
12.3.5 活性金属を補助剤としたセラミック—金属封着	212
12.3.6 モリブデン—マンガン混合物によるセラミック—金属封着	212
12.3.7 MoO_3 によるセラミック—金属封着	213
12.4 セラミック—金属封着の結合機構	213
12.4.1 重金属技術	213
12.4.2 MoO_3 によるセラミック—金属封着	215
12.4.3 モリブデン—マンガン混合物によるセラミック—金属封着	217
12.4.4 活性金属によるセラミック—金属封着	226
12.5 セラミックのメタライジングにおける注意事項	227
12.6 純焼結アルミナの高温封着	228
第13章 非酸化物セラミックスの製造	231
13.1 焼結窒化珪素の製造	231
13.1.1 概 要	231
13.1.2 窒化珪素の合成	232
13.1.3 焼結窒化珪素の製造工程	241
13.1.4 窒化珪素の焼結	245
13.1.5 窒化珪素の炭化珪素添加による性質の改善	248
13.1.6 結合剤としての窒化珪素	250
13.2 焼結窒化硼素の製造	252

13.2.1	概 要	252
13.2.2	窒化硼素の合成	254
13.2.3	焼結窒化硼素の製造工程	258
13.3	焼結窒化アルミニウムの製造	261
13.3.1	概 要	261
13.3.2	窒化アルミニウムの合成	263
13.3.3	焼結窒化アルミニウムの製造	264
13.4	二珪化モリブデンと二珪化モリブデン—アルミナ系サーメ ツトの製造	268
13.4.1	概 要	268
13.4.2	焼結二珪化モリブデンの製造	269
13.4.3	二珪化モリブデン—アルミナ系サーメットの性質	270
13.5	焼結炭化珪素の製造	273
13.5.1	概 要	273
13.5.2	反応焼結による製造	274
13.5.3	ホットプレスによる製造	276
13.6	焼結硼化物の製造	277
13.6.1	概 要	277
13.6.2	硼化物の合成	278
13.6.3	焼結硼化物の製造工程	284
13.7	サーメットの製造	288
13.7.1	概 要	288
13.7.2	出発原料	306
13.7.3	酸化物—金属系サーメット	309
13.7.4	炭化物—金属系サーメット	315
13.7.5	セラミック繊維基サーメット	339
13.7.6	溶浸酸化物サーメット	340
文 献		343
索 引		375

第9章 乾 燥

9.1 概 要

セラミック素地の成形では水を用いることが非常に多い。焼成の始まる前にこの水を除いてしまわなければならない。もし水分をもったままの素地を焼成窯に入れると加熱過程が強制的に行なわれるので、素地に含まれている水分が急速に蒸発し、その際に生ずるガス圧のために素地は破裂することになる。どのような場合でも乾燥を焼成窯以外で行なうことが合理的である。

古い時代には乾燥は自然にまかせていたので問題ではなかったが、工業生産に入ってから乾燥はとくに技術的に重要な課題になった。基本的な問題としては乾燥設備をできるだけ小さくして生産を促進するために乾燥時間を如何に短縮させるかという点である。人工的な乾燥においてはエネルギーの面から考える必要がある。いま、含水量25%の素地1kgを乾燥するには0.25kgの水を蒸発させなければならない。水1kgの蒸発熱は20°Cで585 kcalなので、この素地1kgを乾燥するのに必要な熱量は146kcalとなる。この熱

量を素地を焼成するのに必要な熱量と比較してみると次のようになる。すなわち 0.75 kg の乾燥素地を 1200°C で焼成する場合、1kg で 300kcal 必要であるので、したがって少なくとも 225kcal を要する。いま、素地中の粘土成分が 50% あるとすると、この結晶水を追出すためにはなお約 200kcal/kg の熱量が必要であるから、 $0.75 \times 0.5 \times 200 = 75.0\text{kcal}$ が必要となり、結局焼成に要する熱量は 300kcal となる。乾燥に 146kcal が必要であるから、乾燥から焼成までに要する熱量は 446kcal となる。しかしこの熱量は 100% 完全にご利用されることはあり得ないので実際上はさらに大きな熱量が必要になる。素地を 1200°C に加熱したときに判然とした熱量 225kcal は失われず、冷却の際に再び取出すことができるので、セラミックの焼成による廃熱は素地の乾燥に利用することが基本的に必要になり、経済的な立場から、たとえば乾燥室やトンネル乾燥機を焼成素地の冷却空気で加熱したりするわけである。

乾燥を行なう場合の水の状態は粘土を湿らせていく過程と全く逆の関係にあり、収縮は膨潤と対応する。したがってこの乾燥による収縮を調整することが技術者にとって最も困難な問題の一つである。この意味では粘土を含まない素地やタイルのような乾式加圧成形素地ではそれほど乾燥の困難さはない。

9.2 粘土を含む可塑性素地の乾燥過程

湿ったセラミック成形体では水は次の 3 種類の状態で存在している。

- (1) 水膜で覆われている水（皮膜水）
- (2) 粒子間を満たしている水（気孔水）
- (3) 粒子の表面に吸着している水（吸着水）

素地内の水の物理的状态が異なっているためにそれぞれの種類の水は同時にではなく連続して追出される。最も簡単に除かれるのが皮膜水である。吸着水は最も強固に附着しており、これを完全に除くには 200~300°C が必要である。乾燥では、成形体から蒸発した水は内部から移動してきた気孔水と置換し、その結果粒子は相互にさらに接近し、素地全体としては収縮する。乾燥のこの段階では容積の減少は明らかに蒸発した水の容積と等しい。水は明確に 3 段階を経て放出される。この現象は多くの研究者が述べているが、E. Bourry (1926) がこれを極めて明確に図示した(図-9.1)。第 1 段階では水は気孔から放出されて粒子は接近し、素地の容積はそのために減少する。一例として粘土 75wt.%, 水 25wt.% からなる素地では容積比で粘土 55 部、水 45 部に相当する。Bourry の図において、第 1 段階の終りでは素地は容積で 6% 収縮する。収縮は失われた水の容積と比例し、

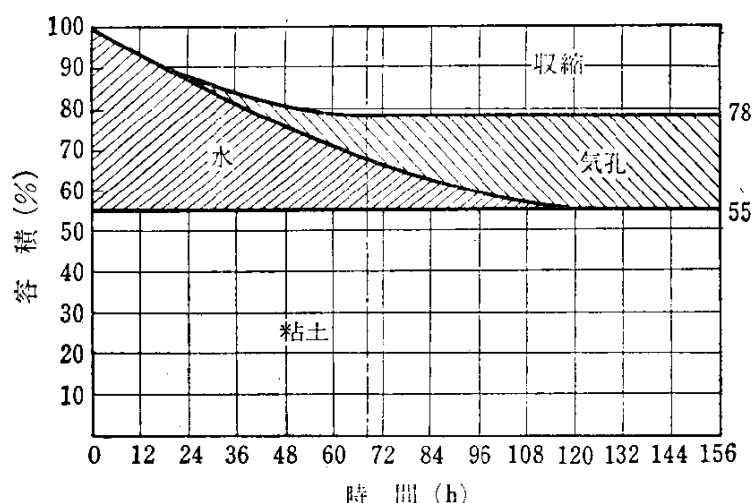


図-9.1 粘土素地の乾燥図

粘土粒子は相互に接近するが空気はいまだ気孔の中には入ってこない。

第2段階では水がさらに失われて収縮が続き、22vol. % H_2O で最高に達する。ここで空気は気孔に侵入し、それ以上の収縮を起こさずに一部粒子間空隙に残っていた水と一部皮膜として粒子をとりまいていた水と置換する。収縮の終点では素地はその可塑性を失い真の弾性体を示す (H. Thiemecke, 1936; 素木, 福浦, 1955)。

第3段階では粒子をとりまくゲルの皮膜が乾燥する。収縮はほとんど増加せず、これに対して気孔が増加するのは個々の粒子が形成している気細管内の水がなくなるためである。図に示した状態を数値で示すと次のようである。

	開 始	第1段階の終り 12 h	第2段階の終り 69 h	第3段階の終り 156 h
粘 土	55 vol. %	55 vol. %	55 vol. %	55 vol. %
水	45 "	39 "	12 "	—
収 縮	—	6 "	22 "	22 "
気 孔	—	—	11 "	23 "

水が失われるに従って乾燥素地の見掛け比重は増加し、気孔の形成が開始されるときに最高値に達する。それから水のあった部分に空気が入るとそれだけ見掛け比重は減少する。

可塑性粘土の典型的な容積収縮曲線を図-9.2に示す。成形時の含水量から含水量約9%の間までは容積の変化は除かれた水の容積と等しい。水 1cm^3 は 1g であるから、試料の容積と含水量との関係を同一目盛のグラフに画くと 45° の傾斜をもった直線となる (Newitt, Coleman, 1952)。PからLまでの直線的な収縮のところでは素地表面の水がい

まだ残っている。L点では表面水はほとんど除かれ、粒子は接近し気孔は完全に水で飽和されている。この状態を“半（生）乾き”（leather-hard）という*1。水の放出されたあとが一部空気と置換された状態のときを“白地”（white-hard）といい、Dの状態を“完全乾燥”（bone-dry）という。

実際の場合にはこの図に示したような半乾きのところで直線が急角度で方向を変えるものではなく、この部分が丸味をもった曲線となる。この理由は素地の各部分が同時に収縮を止めるものではなく、内部がこの状態になる以前に表面は収縮を終了しているからである。また、多孔性のシャモットを大量に含む素地では、乾燥による容積収縮はときにかなり変わった状態を示す。すなわち図-9.3に示すように、主収縮を示す部分は45°の直線からかなりずれてくる。

収縮が終了すると素地の性質は塑性状態から脆性状態に移るわけであるが、収縮が不均一であると塑性状態のときには塑性変形を示し、脆性状態ではもはや塑性変形は起こらない。不均一な容積変化は脆性状態で

は応力を発生させる。この場合応力の大きさが素地の強度よりも大きいと亀裂が発生し、この差が比較的少ない場合には反りが起こる。すなわち反りや亀裂の発生は応力を除くための手段である。乾燥技術で最も重量なことは、素地の全容積にわたって同時に塑性状態から脆性状態に移すような乾燥過程にもっていくことである。すなわち塑性状態で変形を起こさず、脆性状態で亀裂が発生しないように徐々にしかも注意深く乾燥を行なうことである。

乾燥過程はガラスの冷却過程とよく似ている。粘稠液の状態成形した透明な品物はガ

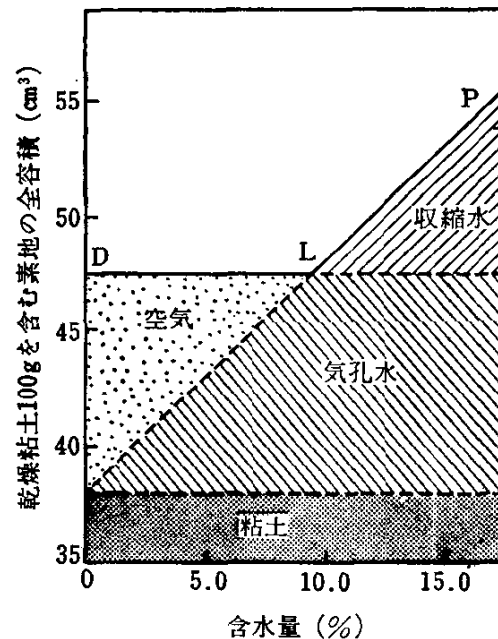


図-9.2 可塑性粘土-水混合物の乾燥中の容積変化

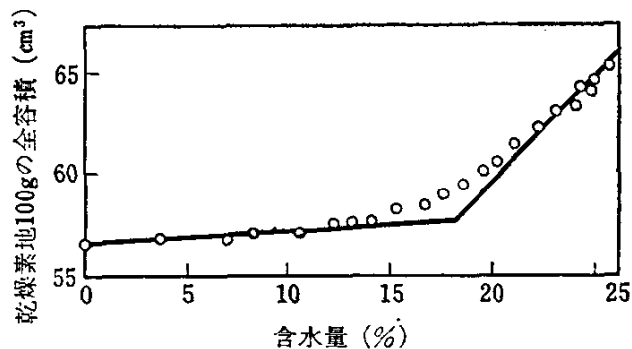


図-9.3 多孔シャモット-粘土混合物の容積乾燥収縮曲線

*1 このときの含水量を leather-hard moisture content という。

ラスの転移点で塑性状態から脆性状態に移る。ガラス技術ではこの移り目をとくに注意し、熱上げ (heating up) といって特別な炉で行なう。熱上げの作用状態は室温で偏光を用いたひずみ検査器で調整する。光を通さないセラミック乾燥素地では光学的なひずみ試験を利用することができない。成形体に乾燥亀裂が発生しないときにひずみがなくなった状態にあると判断する以外に方法はない。

乾燥の際に素地内で生ずる過程を W. Pukall (1926) は別の面から観察した。多孔性球状体の端に長さ 78cm のガラス管を固定し、球状体のまわりを練土で厚く覆う。球状体とガラス管を水で満たし、さかさにして管の端を水銀の入った容器の中に入れる (図-9.4)。練土から水分が蒸発し始めるとガラス管内の水と置換される。これが終ると管内を上昇する水銀で置換され、ほとんど粘土球のところまで、すなわち気圧の高さよりほんのわずかに低いところまで上昇する。この高さは多孔性球状体の表面が濡れている間は保たれる。さらに水の蒸発が続くと表面に乾燥部分が現われ始め、空気が入ることができるようになるので水銀柱は下がる。

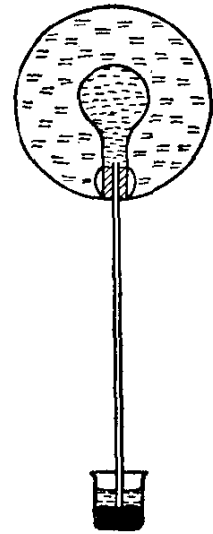
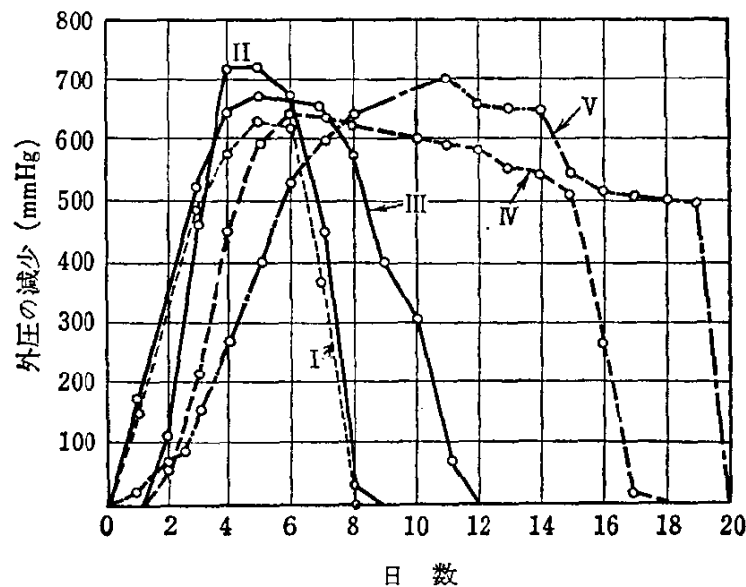


図-9.4 粘土内の吸引力を証明する Pukall の実験



- I 耐火煉瓦坏土
- II 坩器坏土
- III 屋根瓦粘土
- IV 中程度の可塑性粘土
- V 可塑性粘土

図-9.5 粘土類の乾燥過程

W. Pukall (1928) はこの実験を数種の粘土と坯土について行なった。試料のねかし、混練その他を非常に注意して行ない、真に均一な練土とし、亀裂の発生を最小限に止めるように作製した。どの場合も水銀は約700mmまで上昇したが、**図-9.5**にみられるようにその経過は粘土や坯土によっていくらか変わってくる。W. Pukall はこの実験から乾燥過程に関する次のような重要な知見をまとめた。

- (1) 粘土、粘土素地、およびその他の細かい気孔からなる素地の室温における乾燥は表面から起こるが、素地内部層に同時に起こる乾燥よりも早くはない。
- (2) 乾燥は大気圧とは無関係である。
- (3) 表面から水が蒸発すると素地の中心は冷却される。
- (4) 乾燥中に素地内部で負圧が生ずる。
- (5) これは測定でき、水銀柱で700mm (9.45kg/cm^2 に相当) よりいくらか大きい。
- (6) この現象は粘土の可塑性の大小にかかわらず、また粘土素地でも類似の状態および大きさで起こり、時間の因子だけが変わるにすぎない。
- (7) 負圧によって発生するひずみは素地の強度には無関係である。
- (8) ひずみは一般に乾燥が完全に行なわれる以前に最高に達する。
- (9) 粘土素地にみられるように、素地が変形を起こすと内部ひずみはその大きさに直接比例した収縮を起こす。したがって乾燥と収縮とは相互に密接に結びついている。
- (10) 乾燥過程は素地をとりまく空気の水蒸気を取入れる能力、すなわちその飽和度、温度、および空気の流れる速度に左右される。
- (11) 水蒸気を取除くためのよい条件は表面を内部よりも早く乾燥させないようにすること、および相当に減圧状態にある内部を水の沸点に到達させることである。

Pukall の実験では球状の練土を試料に用いたため重力、摩擦、および対流が無視できる。Pearse, Oliver, Newitt (1949) によれば粘土についての典型的な乾燥曲線は**図-9.6**のようである。恒率乾燥期 AB と DE は、動かない附着空気膜を通して蒸気の拡散によって乾燥は曝された表面だけで起こる (**図-9.7** 参照)。試料の内部から水は表面に向かって動き、その間絶えず蒸発した水と置換される。乾燥速度は内部から補充されるより早く表面が乾燥されるほど大きくなければ外部の状態だけに左右され

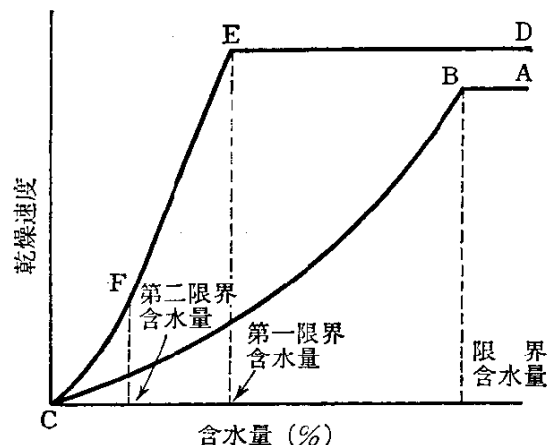


図-9.6 典型的な乾燥速度曲線



図-9.7 対流で乾燥させる場合の濡れた面における平衡状態

る。実際にいろいろ種類の異なった物質で実験してみると乾燥は同じ速度で行なわれ、水の蒸発は表面からだけ起こることがわかる。一例を表-9.1に示す。

表-9.1 一定の条件の下における種々の物質の蒸発速度

物 質	蒸 発 速 度 g/h/cm ²
水	0.27
石 灰 顔 料	0.21
やすりで削った真鍮屑	0.24
微 砂	0.20~0.24
粘 土	0.23~0.27

Powell, Griffiths (1935) によると、長さ L cm、幅 B cm の水平面に温度 T° を一定に保って接線方向の空気を速度 V cm/s で送った場合の全蒸発速度 W は次式で与えられる。

(1) V が 100~300cm/s の間の値では、

$$W = 2.12 \times 10^{-7} L^{0.71} B (P_w - P_a) (1 + 0.121 V^{0.85})$$

(2) V が 100cm/s 以下の値のとき

$$W = 4.3 \times 10^{-7} L^{0.73} B^{0.8} (P_w - P_a) (1 + 0.121 V^{0.85})$$

ここに P_w は T° における飽和圧力、 P_a は空気流内の蒸気圧で両者とも mmHg で示す。

減率乾燥期はある場合には乾燥速度軸に対し絶えず凹状に曲っており、また他の物質では直線 EF と曲った部分 FC に分けることができる (図-9.6)。この減率乾燥第一段では水はなお表面から蒸発するが、表面が乾燥され始めると速度は低下する。この段階は恒率乾燥期と同じく周囲の状態に大きく影響される。減率乾燥第二段は素地の気孔内での蒸発とそれに続く表面への蒸気の移動を包含している。これは外部条件にはそれほど敏感ではない。この状態

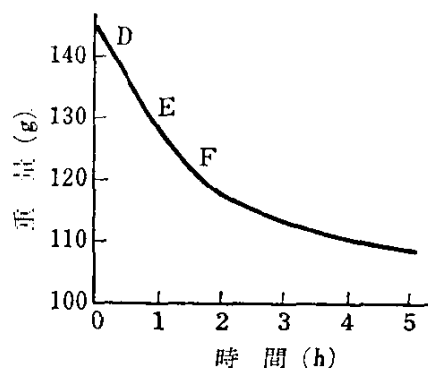


図-9.8 典型な乾燥曲線