

## セラミックス成形用スラリーへのセルロースナノファイバー添加効果

窯業系チーム 高石 大吾, 稲田 博文, 荒川 裕也  
第一工業製薬(株) 北村 武大

## 要 旨

先進セラミックスの高機能化、高信頼性化を実現するため、成形プロセスの革新が強く求められている。TEMPO 酸化セルロースナノファイバー (TCNF) を、セラミックス鑄込み成形プロセス用の有機成形助剤として添加した場合の効果について検討を行った。TCNF 添加アルミナスラリーは、沈降に対する高い分散安定性を示した。鑄込み成形において、TCNF 添加アルミナスラリーを用いた場合、石膏型からの脱型性に優れた効果を発揮した。得られた成形体を焼成したところ、従来のバインダーを用いた場合と同等の特性を有する緻密なアルミナ焼結体が得られた。

## 1. 緒 言

先進セラミックスは、エネルギー、自動車、エレクトロニクス分野等に用いられ、科学技術の進歩発展を支えるキーマテリアルとしてますます重要となっている。そのため高機能化、高信頼性化の要求が高まっており、その実現には微構造の制御が課題である。成形プロセスにおける粒子分散安定性の向上、高濃度スラリーの調製、高充填率の成形体の作製等による成形技術の高度化、つまりニアネットシェイププロセスの革新が強く求められている。成形プロセスへの新たな成形助剤の適用は、これらを解決する有効な手段であると考えられる。

近年脚光を浴びているセルロースナノファイバー（以下、CNF）は環境に優しいバイオマス資源であり、自動車部品、電子デバイス材料等、多くの応用が期待されている。CNF の一つである TEMPO 酸化 CNF（以下、TCNF）は、特殊な分散機能、増粘性等を有しており<sup>1,2)</sup>、セラミックス成形プロセスへの応用が期待される。これまで、CNF のセラミックススラリー用成形助剤としての可能性について検討した報告はいくつか存在するが<sup>3-7)</sup>、実際のセラミックス成形プロセスにおける効果について研究した例はない。セラミックスの鑄込み成形は、粒子を均一に充填できるため、比較的大型で複雑な形状の製品の成形が可能であるが、それを実現するためには、均質で安定な高濃度スラリー作製が求められる。本研究では、TCNF の有する特徴的な分散特性やレオロジー特性に着目し、セラミックス鑄込み成形法に適用した場合の TCNF 添加効果を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 沈降試験

アルミナスラリー (2.0mass%) を作製し、これに TCNF として第一工業製薬 (株) のレオクリスタ<sup>®</sup> を、0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2mass%、比較として CMC 及びポリカルボン酸アンモニウム塩をそれぞれ所定量添加し、評価用スラリーを調製した。沈降試験によりスラリー中の粒子の分散・凝集性を評価した。

## 2.2 鑄込み成形

鑄込み成形用成形助剤として添加した場合の成形性への効果を調べるため、アルミナ 100g、分散剤 0.2g、水 25g のスラリーを作製し、結合剤として TCNF（レオクリスタ<sup>®</sup>、第一工業製薬 (株)）をアルミナ 100g に対し固形分で 0.05g 添加した。比較のために、未変性セルロース（セリッシュ KY100G）、CMC（セロゲン BSH-12）及び市販バインダーを所定量添加したアルミナスラリーも作製した。石膏型への鑄込み成形として、板状型 (40 × 55 × 6mm) への充填鑄込み及びルツボ型 (φ 55 × 45mm) への排泥鑄込みを実施し、石膏型からの脱型性と成形体の乾燥収縮について評価した。得られた成形体を所定の温度で焼成し、吸水率及び曲げ強さを測定した。また破断面について SEM 観察（日本電子 (株) JSM-5900LV）を行った。

## 3. 実験結果及び考察

図 1 に沈降試験の結果を示す。分散剤無添加、ポリアクリル酸アンモニウム塩及び TCNF 添加濃度 0.05mass% 以下のスラリーは、開始直後から沈降し始め、1 日では



- ① ポリカルボン酸アンモニウム塩 0.20%
- ② CMC 0.20%
- ③ 無添加
- ④ TCNF 0.02%
- ⑤ TCNF 0.05%
- ⑥ TCNF 0.10%
- ⑦ TCNF 0.20%

図1. 沈降試験の結果

ば完全に沈降した。CMCは数時間後には沈降が始まり、24時間後には明瞭な界面が確認された。TCNF添加濃度0.2mass%スラリーは1カ月後も安定であった。この結果から、TCNFはセラミックススラリーに対して高い分散安定性を発現することが明らかとなった。図2に、鑄込み成形により得られた成形体及び焼成体を示す。乾燥収縮を比較すると、TCNFが最も大きかった。未変性セルロースはTCNFの半分程度の収縮であり、CMCは無添加と同程度であった。収縮率が大きい方が鑄込み型からの脱型には有利である。石膏型による鑄込成形において、TCNF添加スラリーを用いた場合、型からの成形体の脱型性が優れていることが明らかとなった。脱型性は実際の生産プロセスでは極めて重要であり、TCNFがセラミックス成形技術の高度化に寄与する可能性を示唆する。得られた成形体はクラックの発生はなく、ハンドリング性も良好であり、実用的な成形体強度を有していた。焼成体の曲げ強度は一般的なアルミナセ

ラミックスと同等の約400MPa程度を示し、吸水率は0%であった。図3にTCNF無添加及び添加した焼成体



図2. 鑄込み成形により得られた成形体及び焼成体

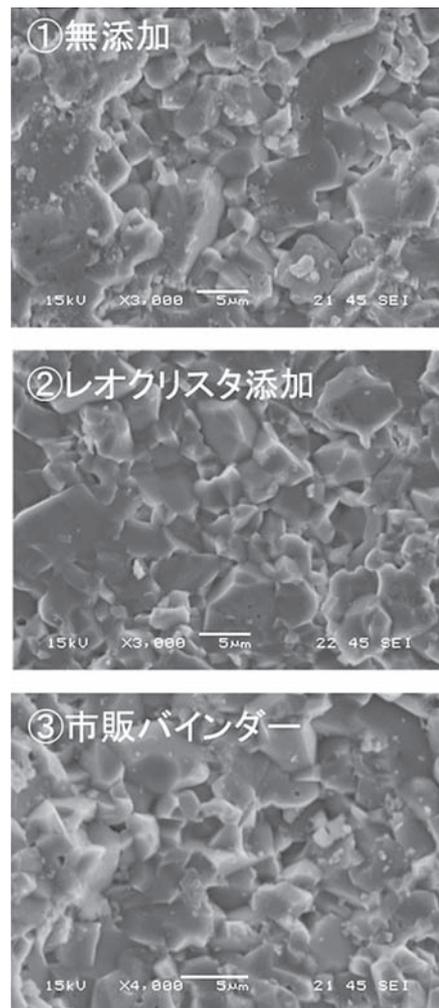


図3. アルミナ焼成体の断面のSEM画像

の破断面のSEM観察像を示す。TCNFを添加した試料はいずれも緻密な焼結体となっており、粗大な欠陥は観察されず、結晶粒子サイズはTCNF無添加の試料と比較して顕著な差は認められなかった。TCNFは鋳込成形に使用されている一般的な成形助剤と同等に、他の成形助剤と共存して使用可能であり、セラミックス製品の高機能化、高信頼性化に有効である可能性が示唆された。

#### 4. 結 言

TEMPO酸化セルロースナノファイバー(TCNF)をセラミックス鋳込み成形用有機助剤として添加し、その効果について以下の知見を得た。

- 1) TCNFは、セラミックススラリーに対して高い分散安定性、沈降抑制効果を示した。
- 2) 鋳込み成形における成形体の脱型性・離型性に優れた効果を発揮し、流動性調整剤、結合剤としての有効性を見出した。
- 3) 鋳込み成形に使用されている一般的な成形助剤と同等に、他の成形助剤と共存して使用可能である。
- 4) TCNFをバインダーとして用いて、従来のバインダーと同様の微構造を有する緻密なアルミナ焼結体が得られた。
- 5) 上記特性から、TCNFはセラミックス成形用有機助剤として、製造プロセスの高度化、高機能化、高信頼性化に有効であることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) DKSレポート2015, p11-12 (2015)
- 2) DKSレポート2016, p22 (2016)
- 3) 長岡孝明 他, 日本セラミックス協会2017年年会, 1J22.
- 4) 近藤直樹 他, 日本セラミックス協会2017年年会, 1J23
- 5) 林 他, 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム, 3J08 (2017)
- 6) 近藤直樹 他, J. Ceram. Soc. Jpn. 125[7] 2017
- 7) 長岡孝明 他, 日本セラミックス協会2018年年会, 3C05