

粉末圧延におけるセラミックス板状粒子の配向制御

香川大学工学部 材料創造工学科

教授 品川一成

(平成22年度一般研究開発助成 AF-2010003)

キーワード：粉末圧延，セラミックス，異周速圧延

1. 研究の目的と背景

従来の圧電素子は鉛を含む物質が使用されているため、代替用の非鉛系圧電材料の特性向上が望まれている。特性向上には結晶軸を一方方向に揃えることが有効で、結晶を配向させる代表的な方法としてテンプレート粒成長 (TGG) 法が開発されている¹⁾。TGG法では異方性板状粒子を混合したスラリーをシート成形し、焼結中の粒成長により結晶軸を揃える。しかし、結晶粒が粗大化すれば、特性に悪影響を与える可能性がある。ここで、板状粒子の配向、緻密化および結晶粒微細化を達成するためには、粉末圧延の適用が考えられる。圧延による配向成形が可能になれば、圧電特性の向上だけでなく、生産効率の改善も期待できる。

異方性粒子の圧延配向法は、磁性材料における特性向上に対してすでに研究されてきており²⁾、誘電材料においても報告されている³⁾。しかし、圧延中の板状粒子の挙動に関して詳しく報告した研究は見当たらない。そこで本研究では、圧延条件が板状粒子の配向挙動に及ぼす影響を明らかにし、配向制御の指針を明らかにすることを目的とする。対象とする材料は、新規に開発された板状BaTiO₃粒子⁴⁾を念頭においているが、量産化が未だであるため、同様の寸法形状を持つアルミナ粉末をモデル材料として用いる。また、従来、結晶配向を評価するにはしばしばX線分析が用いられるが、本研究は圧延中の板状粒子の回転について着目するため、成形体の断面を直接観察し、粒子の配向を評価する。

ところで磁性粉末材料は金属シースに封入して圧延することができるが、圧電材料にこの方法は適用できない。セラミックスの粉末圧延に際し、まずは杯土を双ロール圧延機にて延伸させるプロセスを確立した。次に、繰り返し圧延、逐次圧延、および異周速圧延の3種類の方法について、次に挙げる条件をそれぞれ変えて圧延を行い、配向挙動への影響を調査した。

- 1) 繰り返し圧延：圧延回数，ロール径，ロール周速，試験片初期幅。
- 2) 逐次圧延：圧下率，試験片初期厚さ
- 3) 異周速圧延：ロール周速比，ロールギャップ

なお、異周速圧延による結果に関しては、すでに結晶配向法として先行しているシート成形を用いて粉末圧延と同様な成形体を作製し、結果を比較した。

2. 実験方法

2-1 供試材

モデル材料として平均粒子径5.0 μm 、平均厚み0.20 μm 、比表面積3.28 m^2/g の板状アルミナ粉末 (キンセイマテック㈱, セ

ラフYFA05025) を用いた。バインダーにメチルセルローズ (信越化学工業㈱, メトローズ90SH-30000) 2wt%水溶液を用いた。

板状アルミナ粉末とバインダー水溶液を配合、混練し、成形型に入れ、単軸プレスにより板状試験片を成形した。一方、比較のために行ったシート成形のスラリー作製には、トルエン、エタノール、フタル酸ジブチル、ポリビニルブチラールを用いた。

2-2 各成形条件

1) 繰り返し圧延

ロール径 $D = 40, 60, 80\text{mm}$ 、ロール周速 $V = 0.05, 0.10, 0.15\text{m/min}$ 、ロールギャップ $G = 1.00\text{mm}$ に対し、試験片の初期幅 $W = 10, 20, 30\text{mm}$ 、試験片の初期厚さ $T = 2.0\text{mm}$ 、長さ $L = 40\text{mm}$ の条件で、図1に示すように1回当たり50%の圧下および折り畳み作業を $N = 11$ 回まで繰り返した。

2) 逐次圧延

$D = 40\text{mm}$ 、 $V = 0.10\text{m/min}$ 、 $W = 10\text{mm}$ 、 $L = 40\text{mm}$ の条件を用い、表1に示すように1回の圧下率が10%となるようにロールギャップ G を設定し、最後の G (試験片の最終厚さの設定) が1.00 mm になるまで、順次圧延を行った。表中に示した試験片の初期厚さ T は、最終厚さと圧下率の設定から逆算で求めた。

3) 異周速圧延

$D = 40\text{mm}$ 、 $W = 10\text{mm}$ の条件で、表2に示すように、ロールギャップ G および第1ロールの周速 V_1 を設定した。基準ロール (第2ロール) の周速は $V_2 = 0.030\text{m/min}$ で固定した。なお、 G を変える際は、見かけのせん断ひずみ速度

$$\dot{\gamma} = \frac{V_1 - V_2}{G} \quad (1)$$

が一定になるように、 V_1 を調整してある。また、試験片寸法 T 、 L は G に合わせて、適宜、調整した。

4) シート成形

板状アルミナ粉末とバインダー類を混合後、2日間攪拌し、スラリーを準備した。成形機にてドクターブレードの隙間を0.10 mm に設定し、グリーンシートを作製した。シートは乾燥後、縦100 mm 、横10 mm の長方形に切り取って5回折りたたみ、単軸プレスにより約30 kN で加圧し、32層の積層材とした。

2-3 配向挙動の調査

圧延後の成形体を焼成温度1100 $^{\circ}\text{C}$ 、保持時間10 min で軽く焼結し、焼結体断面を研磨してSEM写真を撮影した。画像解析により各板状粒子の水平方向からの角度 θ (圧延方向は $\theta = 90^{\circ}$) と面積を測定した。これより5 $^{\circ}$ ごとの面積率の分布をグラフ化するとともに、面積率で重み付けした平均角度 $\bar{\theta}$ 及び標準偏差 σ を算出し、配向度の指標とした。

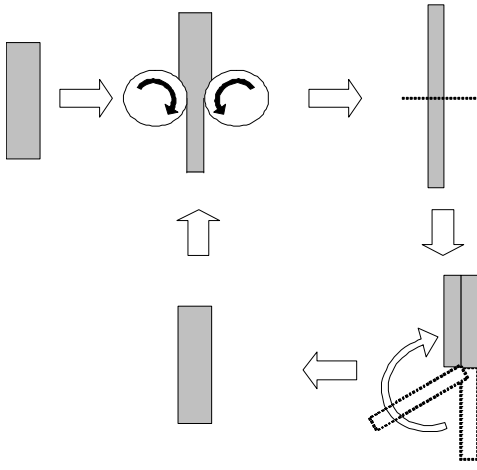


図1 繰り返し圧延の模式図

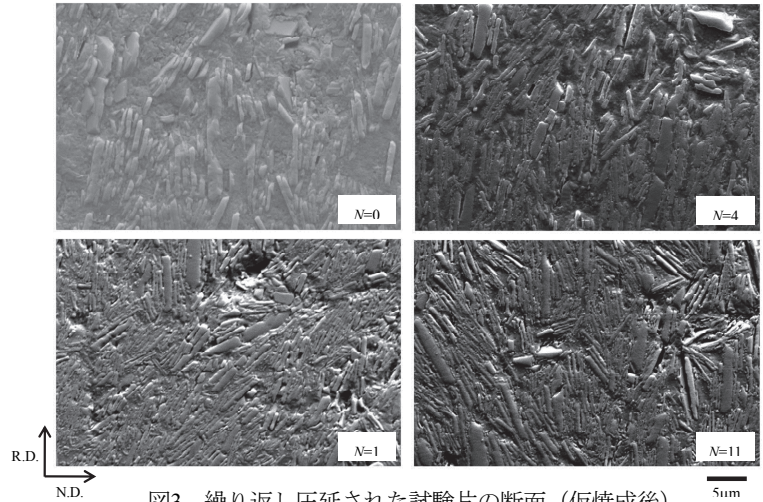


図3 繰り返し圧延された試験片の断面（仮焼成後）
($D=40\text{mm}$, $V=0.10\text{m/min}$)

表1 逐次圧延での初期厚さ $T(\text{mm})$ と各圧下率 $R(\%)$ でのロールギャップ $G(\text{mm})$

$T \backslash R$	1.11	1.25	1.43	1.67	2.00	2.5	3.33	5.00	10.0
10	1.00	1.13	1.29	1.50	1.80	2.25	3.00	4.50	9.00
20		1.00	1.14	1.33	1.60	2.00	2.67	4.00	8.00
30			1.00	1.17	1.40	1.75	2.33	3.50	7.00
40				1.00	1.20	1.50	2.00	3.00	6.00
50					1.00	1.25	1.67	2.50	5.00
60						1.00	1.33	2.00	4.00
70							1.00	1.50	3.00
80								1.00	2.00
90									1.00

(ロール径 $D=40\text{mm}$, 周速 $V=0.10\text{m/min}$, 初期幅 $W=10\text{mm}$)

表2 異周速圧延の条件

$\dot{\gamma}$ ($10^3/\text{min}$)	0.00	0.05	0.10	0.10	0.10	0.10
G (mm)	0.15	0.15	0.03	0.15	0.30	0.90
T (mm)	4.0	4.0	0.8	4.0	4.0	3.0
L (mm)	20.0	20.0	20.0	20.0	40.0	160.0
V_1 (m/min)	0.030	0.038	0.033	0.045	0.060	0.120

($\dot{\gamma}$: みかけのせん断ひずみ速度, G : ロールギャップ, T , L : 試験片の初期厚さと長さ, V_1 : 第1ロールの周速)



図2 繰り返し圧延された試験片($D=40\text{mm}$, $V=0.05\text{m/min}$)

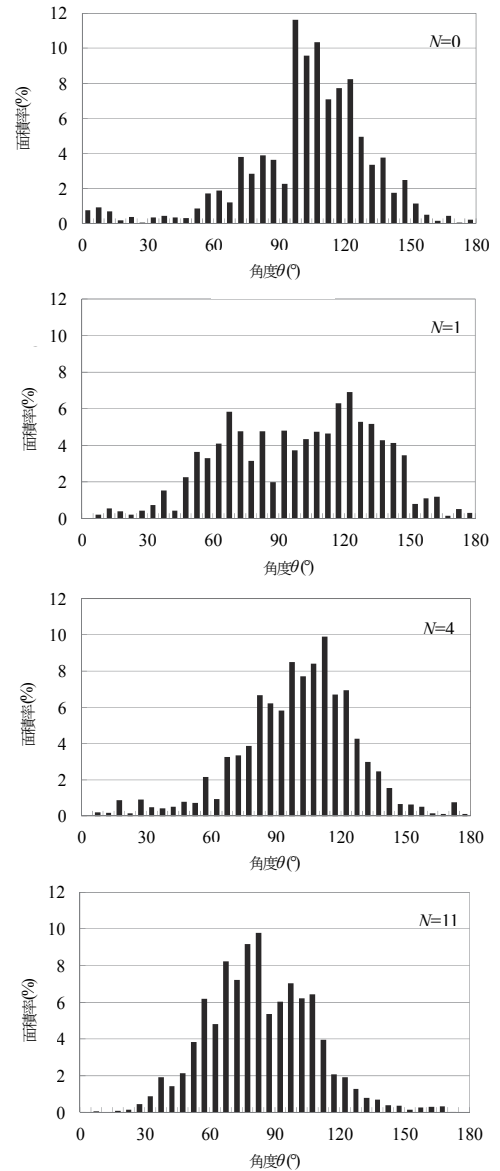


図4 繰り返し圧延による板状粒子の方位分布の変化
($D=40\text{mm}$, $V=0.10\text{m/min}$)

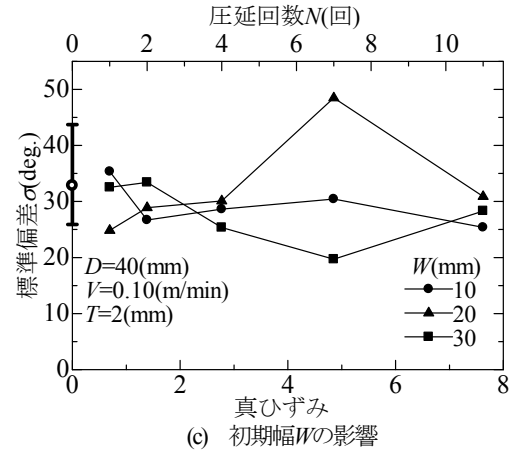
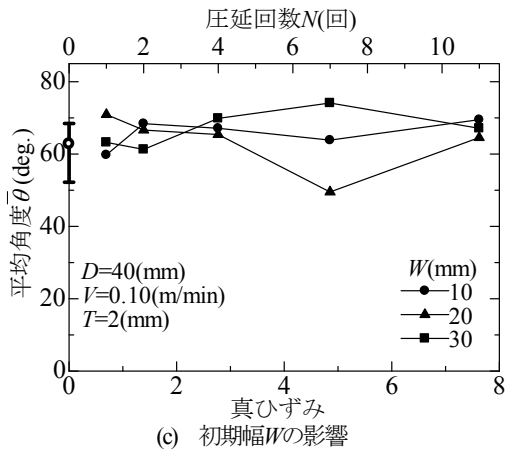
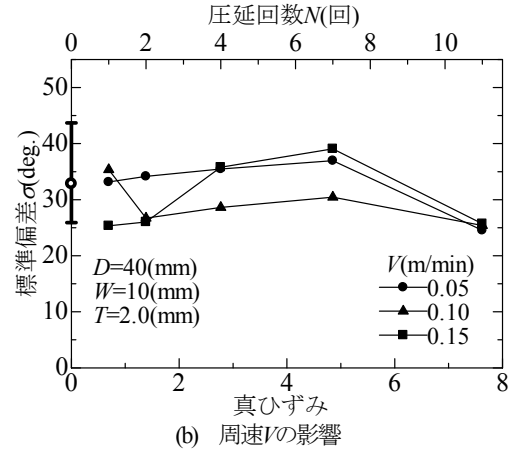
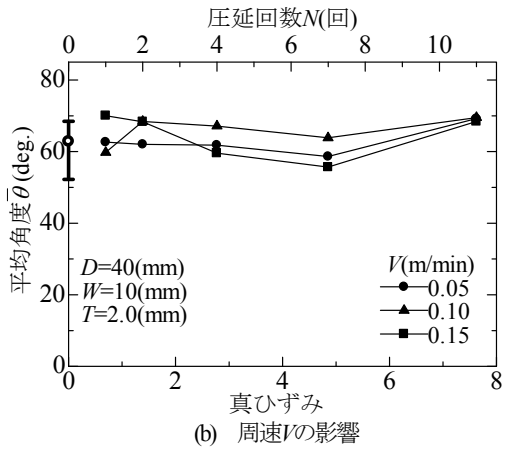
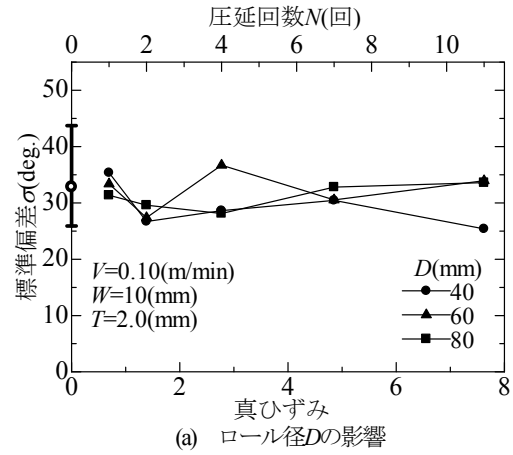
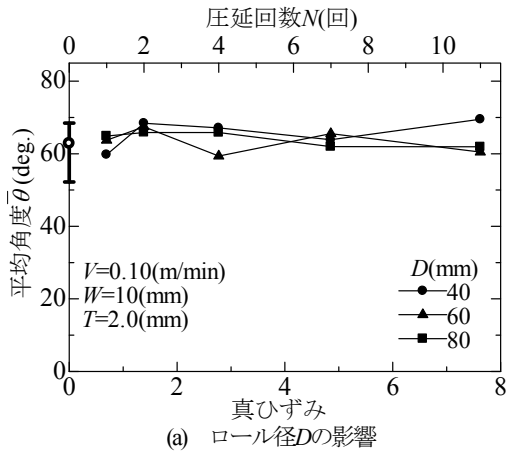


図5 繰り返し圧延における $\bar{\theta}$ の変化

図6 繰り返し圧延における σ の変化

3. 結果および考察

3-1 繰り返し圧延

図2は繰り返し圧延による試験片の形状変化の例を示す。1回の圧延により試験片は主に圧延方向に伸びるが、折り畳み作業を繰り返すことによって、見かけの長さは次第に短くなり、幅が増える。図3は仮焼成後の試験片断面の例である。この断面より板状粒子の方位分布を計測した例が図4となる。同様の図をすべての条件について作成し、平均角度と標準偏差を算出した結果を次に示す。

図5、6は、平均角度 $\bar{\theta}$ と標準偏差 σ の変化を繰り返し圧延で付与された真ひずみに対し、それぞれプロットしたものである。(a)はロール径、(b)はロール周速、(c)は試験片の初期幅の影響を示している。上の横軸は真ひずみに対応する圧延回数 N である。図には圧延前($N=0$)の試験片に対する値も示してあるが、混練、プレス成形によりある程度の配向が先になされていることがわかる。圧延回数を増やすごとに平均角度が 90° に近づき、標準偏差が小さくなることが期待されたが、ばらつきが大きく、その傾向は見られなかった。試

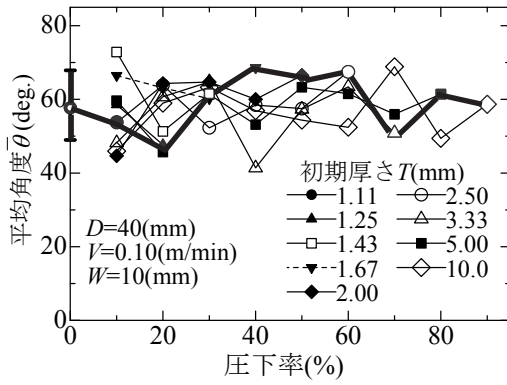


図7 逐次圧延における $\bar{\theta}$ の変化

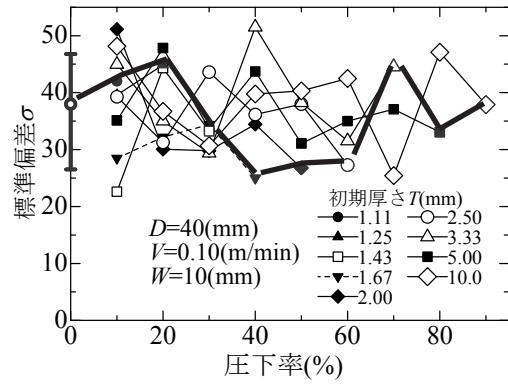


図8 逐次圧延における σ の変化

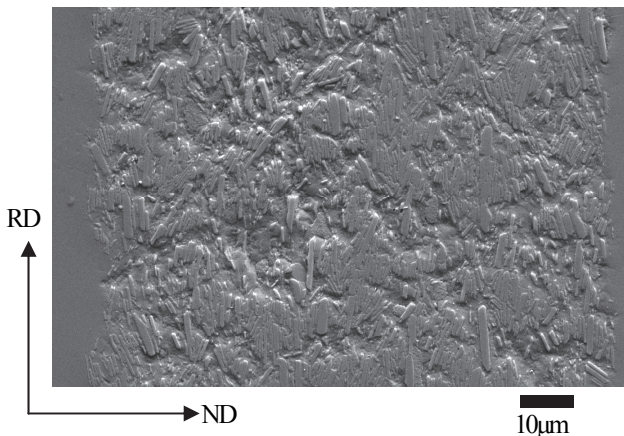


図9 異周速圧延された試験片の断面 (仮焼成後)
($G=0.03\text{mm}$, $\dot{\gamma}=0.10(10^3/\text{min})$)

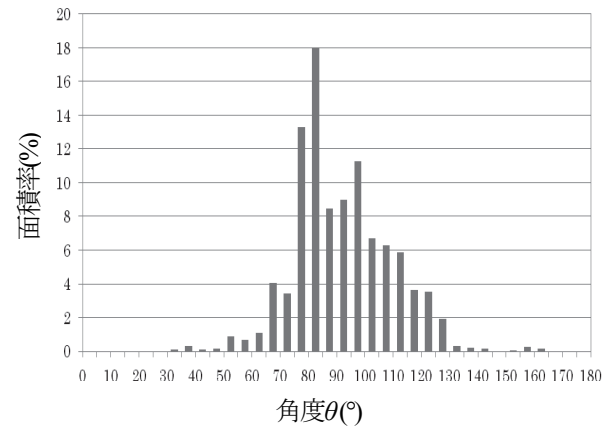


図10 異周速圧延による板状粒子の方位分布
($G=0.03\text{mm}$, $\dot{\gamma}=0.10(10^3/\text{min})$)

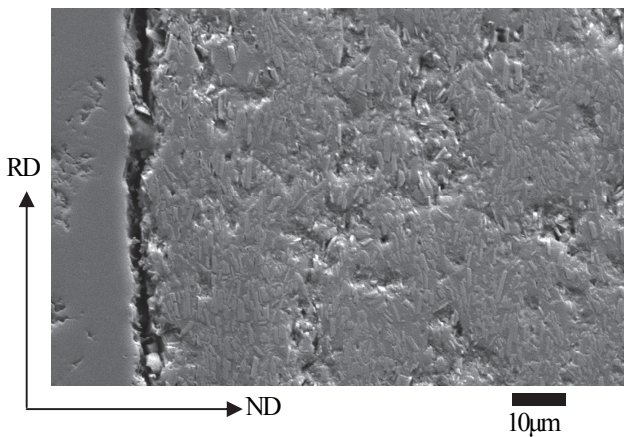


図11 シート成形材の断面 (仮焼成後)

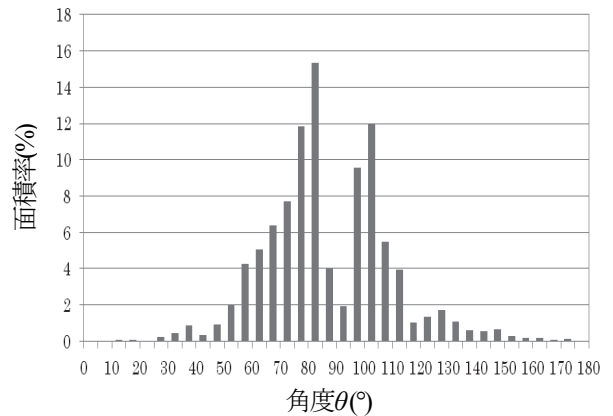


図12 シート成形による板状粒子の方位分布

験片を折り畳む際に、接合面で配向が乱れた可能性もある。繰り返し圧延の有効性を示すことはできなかった。

3-2 逐次圧延

図7, 8に逐次圧延での圧下率に対する平均角度 $\bar{\theta}$ と標準偏差 σ の変化をそれぞれ示す。逐次圧延では、繰り返し圧延と同様、圧延を繰り返すごとに配向度が上がると期待されたが、ここで、圧下率と圧延回数との組み合わせを考えてみる。最終厚さ1mmの試験片を得るには、例えば初期厚さ10mmで数回圧延する方法と、試験片の初期厚さを薄くして1回で圧延する方法がある。後者の場合、圧延回数が少ないので、単純

に考えれば配向度は前者に比べて低くなるであろう。一方、前者は試験片が厚くなるので不均一変形しやすく、中央部は配向しにくくなることが考えられる。そのため、1回当たりの圧延で比べると、試験片の厚さは薄いほうが、配向度を上げるのに有利と推測される。従って最終の配向度で比較する場合は必ずしも圧延回数が多いほうが、配向度が高くなるとは限らないと言える。このようなことから、図7, 8は配向度を向上させるための初期厚さと最終圧下率の最適な組み合わせを調べた結果と解釈できる。図中の太線は、各初期厚さの条件に対して、最終圧下率のデータのみをつなげた線

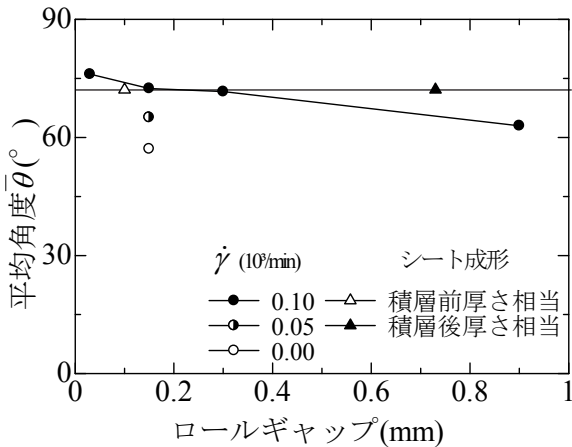


図13 異周速圧延とシート成形における $\bar{\theta}$ の変化
($\dot{\gamma}$: みかけのせん断ひずみ速度)

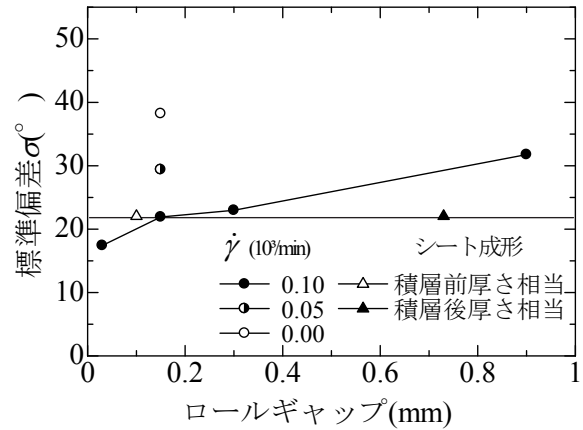


図14 異周速圧延とシート成形における σ の変化
($\dot{\gamma}$: みかけのせん断ひずみ速度)

ある。今回の結果では、圧延回数が4~6回の辺りで、平均角度、標準偏差ともに良くなる傾向がわずかに見られるが、ばらつきも大きく、上記の考えを証明するには至らない。効果が不明瞭であり、逐次圧延の有利性についても示せなかった。

3-3 異周速圧延

図9に異周速圧延でロールギャップ0.03mm、みかけのせん断ひずみ速度0.10(10³/min)の場合の試験片断面写真を示す。図10は、これより得られた板状粒子の方位分布である。また、比較のために作製したシート成形材の断面写真を図11に、それにおける板状粒子の方位分布を図12に示す。シート成形での平均角度は72°、標準偏差は22°であるのに対し、異周速圧延では平均角度が76°、標準偏差が17°となり、より良い値が得られた。

図13、14では異周速圧延とシート成形での平均角度 $\bar{\theta}$ と標準偏差 σ の値を、横軸をロールギャップにとり、各条件について、それぞれ示した。シート成形の配向度は、実際に測定した積層後の厚さ0.73mmの他、積層前の1層の厚さ0.10mmの位置にもプロットしてある。異周速圧延では、周速差が大きく、ロールギャップが小さい方が、配向度が良かった。異周速圧延の配向度は、シート成形材1層分と比較すると、同等以上の値が得られたと言える。ただし、シート成形材32層に相当するロールギャップで比較すると配向度が良いとは言えない。生産効率の点で、積層なしで配向度の良い厚い成形体を得るプロセスが望ましいことを考えると、さらなる改善が必要である。

ロールギャップを小さくした方が良い結果が得られた理由は次のように考えられる。板状粒子に対して試験片の厚さが厚い場合は、圧下しても、板状粒子が粒子間のすきまに入り込むだけで、それ以上回転しないと考えられる。圧延後の

試験片の薄さが板状粒子の厚さと同程度である場合、粒子は回転せざるを得ない。ただし、使用する板状粒子は数マイクロンであり、圧延後の試験片の厚さを薄くするには物理的な限界がある。それを補うために、異周速圧延により板状粒子の回転を促進することが有効であったと考えられる。

4. 結び

セラミックス板状粒子の粉末圧延において、種々の圧延方法、圧延条件の配向挙動への影響を調査した。繰り返し圧延、逐次圧延については、圧延条件を変えても、ばらつきが大きく、配向に対する明確な傾向を得るには至らなかった。一方、異周速圧延を適用した場合、ロールギャップを小さく、周速差が大きくなることで、板状粒子の回転が促進され、配向度が良くなることがわかった。シート成形と比較しても、圧延後の試験片が薄いときは同等以上の配向度を得られた。

これらの結果より、粉末圧延によるセラミックス板状粒子の配向制御に対し、有益な方針を与えられた。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり一般研究開発助成をいただきました公益財団法人天田財団に対し、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) T. Kimura, J. Ceram. Soc. Japan, **114-1**(2006), 15-25.
- 2) 沖本邦郎, 水江宏, 山口勝, 佐藤富雄, 渡部正之, 堀石七生, 粉体および粉末冶金, **39-11**(1992), 964-969.
- 3) K. Ishii and S. Tashiro, J. Ceram. Soc. Japan, **116-12** (2008), 1304-1308.
- 4) Q. Feng, M. Hirasawa, and K. Yanagisawa, Chem. Mater., **13**(2001), 290-296.