

セラミック薄板の乾燥収縮と変形挙動

名古屋産業科学研究所 板谷 義紀

1. はじめに

セラミックスの用途は多岐にわたっており、そのニーズは益々拡大している。なかでも電子部品用に薄膜状セラミック製造のニーズが高まっているが、セラミックスの研究開発は材料科学的観点からのものがほとんどで、製造プロセスに関してはほとんどが経験に依存している。

セラミックス製造のウェットプロセスでは、多くの場合、成形後の乾燥に最も時間を要し、急速乾燥は割れや湾曲などの不良率の増大に繋がり、特に薄膜化するほど弱い内部応力でもクラックが生成しやすくなる。通常セラミックスの乾燥は成型体を対象とするため、粉粒体とは異なり水分の内部拡散抵抗が大きくなり乾燥速度の著しい低下を引き起こすだけでなく、乾燥収縮に伴う変形や内部応力生成さらには割れなどの欠陥が生じるなどの問題を有している。これまでこれららの欠陥が生じるのを抑制するために、十分遅い乾燥速度で時間をかけて乾燥が行われている。このような現状にも関わらず、セラミックス乾燥促進や高効率化および制御技術開発に関する報告は十分とは言えない。しかし、乾燥プロセスでは、焼成の事前処理として完全に脱水させる必要があり、省エネルギー化の観点からも乾燥時間の短縮、さらには精密な形状のセラミックスの製造が要求され、製品の品質に直接影響を与える乾燥制御技術の開発がきわめて重要になる。

セラミックスの乾燥収縮や内部応力生成に関する基礎研究については、これまでに数多く行われており[1-10]、ハンドブック[11]でも紹介されている。これらによると湿り材料中の水分は、母材の空隙中で材料表面との相互作用によるポテンシャル力で保持されている。また湿り材料中の水分移動は、一般に固体中に保持されているポテンシャルの勾配が推進力として生じる。セラミックスの乾燥に関連するポテンシャルは、毛管力によるキャピラリーサクションポテンシャルと電気化学的なオスモティックサクションポテンシャルに大別される。キャピラリーサクションポテンシャルは $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度以上の粒状層で、オスモティックサクションポテンシャルはサブミクロンオーダーの粉体層で支配的になる。粘土の乾燥収縮は、通常固体微粒子表面電位と水電離イオンとの相互作用によるオスモティックサクションポテンシャルが主要因となって生じることが知られている。粘土の乾燥収縮挙動は、古くから数多くの研究者により計測されており、マクロな挙動としては、含水率が大きい場合には含水率の減少に伴いほぼ直線的に収縮し、ある限界の含水率に達するとそれ以上の収縮は進行せずに停止する。

収縮を伴う乾燥機構に関しては、円柱形の粘土を対象としてオスモティックサクションポテンシャルによる水分移動と収縮による内部応力を考慮した2次元解析が初期の研究と言える[8, 9]。しかし、乾燥速度については境界条件で既知として与えられており、伝熱との同時解析は行われていない。本研究者らは、平板の熱・物質移動と乾燥収縮による応力を同時に考慮した3次元解析を行ってきている[2, 11, 12]。これらの解析では、熱・物質移動に温度と含水率を推進力とする有効熱伝導と有効拡散でモデル化し、応力-歪み関係には線形粘弾性モデルを導入して、全ての支配方程式を有限要素法により解いている。しかし、セラミック薄板乾燥を対象にした乾燥収縮・内

部応力生成・変形挙動に関する研究報告はこれまでにほとんど見受けられない。

本研究では、セラミックス薄板製造で乾燥速度の促進による生産効率の飛躍的な向上を図るうえで、乾燥収縮による変形の予測、成形の定量的な設計法の確立、乾燥割れの低減などの課題解決を目的として、熱風乾燥実験結果と比較しつつ理論モデルによる予測手法の開発を行った。具体的には、厚さ 1mm 程度の平板状に成形したカオリリン薄板の熱風乾燥を対象として、実験で得られた含水率、温度および変形の経時変化を予測しうる熱物質移動および粘弾性応力の同時解析モデルに関する研究を行った。ここでは、これまでにすでに報告している主に文献[13]の内容について紹介する。

2. 理論解析モデル

2.1 乾燥過程の熱・物質移動モデル

セラミック薄板の乾燥では、押し出し成形されたシート状の薄板を連続的に乾燥する場合と成形薄板をバッチ式で乾燥する場合が想定される。また、ベルトや試料台上の薄板を上方から片面乾燥する場合とメッシュ等に乗せて両面乾燥する場合を考えられる。そこで、モデル化に際しては、Fig. 1 に示すようにシートの任意の位置に着目すれば、移動距離 y と経過時間 t は等価と見なせるので、連続式とバッチ式ともに乾燥時間の非定常現象として扱うことができる。

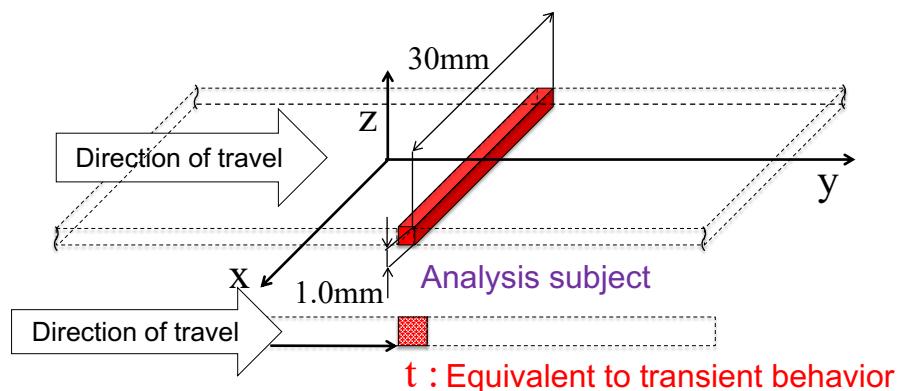


Fig. 1 セラミック薄板シートの連続乾燥とバッチ乾燥の等価性モデル図

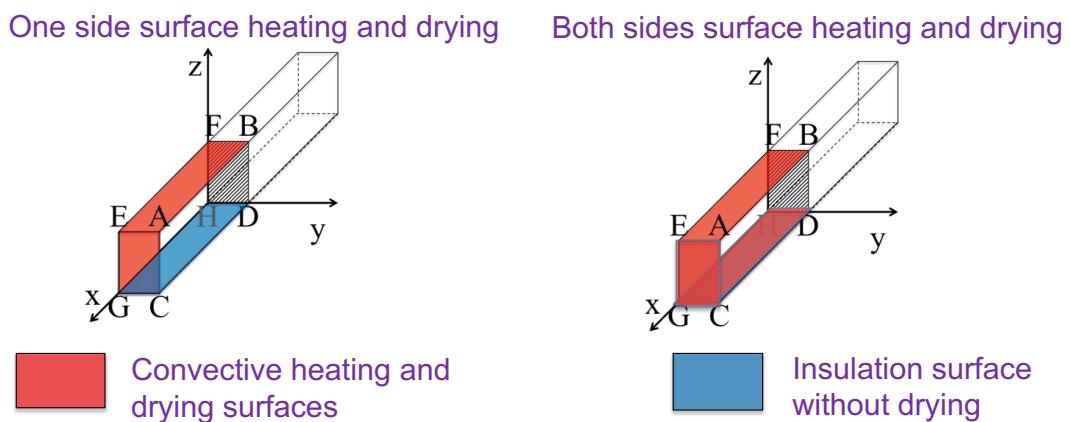


Fig. 2 片面乾燥と両面乾燥モデル

一方、片面乾燥と両面乾燥では乾燥と収縮挙動が異なるので、両ケースについて検

討しておくことは重要な課題である。Fig. 2 は、片面乾燥と両面乾燥それぞれのモデルを示したもので、前者は下面のみが熱的には断熱、物質移動は非乾燥面とし、上面と側面および両面乾燥の 3 面は対流加熱と乾燥面としている。また、 y 方向に直交面はシートの連続乾燥を想定した場合に y 軸方向の熱物質移動を無視小と仮定して、断熱・非乾燥面としている。バッチ式の場合にも、 y 方向にある程度の幅を有する薄板では y 方向の熱物質移動が無視小と仮定しうる。さらに薄板の対称性から x 方向の半分の部分を解析対象としている。

以上のモデルに基づき、熱物質移動の支配方程式は 3 次元非定常熱伝導方程式と拡散方程式を連成、境界条件は Fig. 2 に基づき、以下の通り与えられる。

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{q}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{J}) \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{q} および \mathbf{J} はそれぞれ試料中の熱および物質移動速度を表し、次式で与えられる。

$$\mathbf{q} = -\lambda \cdot \text{grad}(T) \quad (3)$$

$$\mathbf{J} = -D \cdot \text{grad}(C) \quad (4)$$

初期および加熱・乾燥面の境界条件は以下のようになる。

$$t = 0; T = T_0, C = C_0 \quad (5)$$

$$t > 0; h(T_a - T_s) + \phi\sigma_r(T_a - T_s) - \eta L_a k(H_e - H_a) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} \quad (6)$$

$$\eta k(H_e - H_a) = \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \quad (7)$$

ここで、 T_a および T_s は熱風および試料表面の温度、 C は試料単位体積当たりの含水質量、 L_a は水の蒸発潜熱、 h と k は熱伝達係数と物質移動係数、 σ_r と ϕ はステファン・ボルツマン定数と輻射黒度、 η は減率乾燥速度に関する相関係数で次式により推算した。

$$W \geq W_c; \eta = 1 \quad (8)$$

$$W < W_c; \eta = W/W_c \quad (9)$$

W は乾き材料単位質量当たりの含水率で、 W_c は限界含水率である。含水量を表す C と W は次式の関係で表される。

$$W = C/\rho_d \quad (10)$$

ここで、 ρ_d は湿り材料単位体積当たりの乾き材料質量で定義される乾き密度である。Eqs. (6) と (7) は、Fig. 2 中の断熱・非乾燥面 ABDC と面 EFHG、および対称面 FBDH に対しては、以下の通りとなる。

$$t > 0; \mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (11)$$

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (12)$$

熱伝達係数 h は実験で得られた定率乾燥速度から求め、物質移動係数 k は熱と物質のアナロジーにより、次式のように Lewis の関係式から求められる。

$$h/k = c_H \quad (24)$$

ここで、 c_H は湿り空気の比熱である。

2.2 乾燥収縮による内部応力生成・変形モデル

収縮と内部応力生成挙動については、3次元線形粘弾性モデルを仮定すると、以下のような構成方程式、平衡方程式、変位・歪み関係式から構成される。

$$\text{構成方程式: } \sigma_{ij} = \int_0^t G_{ijkl}(t-\tau) \frac{\partial}{\partial \tau} [\varepsilon_{kl}(\tau) - \varepsilon_{kl}^s] d\tau \quad (13)$$

$$\text{平衡方程式: } \sigma_{ij,j} + F_i = 0 \quad (14)$$

$$\text{変位・歪み関係式: } \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (U_{i,j} + U_{j,i}) \quad (15)$$

ここで、 σ は応力、 ε は歪み、 t は時間、 τ は積分変数、 F は外力、 U は変位である。添字 i, j, k, l は x, y, z 方向を表し、 $\sigma_{ij,j}$ は応力 σ_{ij} の j 方向で偏微分、 $U_{i,j}$ は変位の i 成分を j 方向で偏微分したものを示す。また、 G_{ijkl} は応力と歪み関係のテンソルで、次式で定義される。

$$G_{ijkl} = \frac{1}{3} [G_2(t) - G_1(t)] \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{2} G_1(t) [\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}] \quad (16)$$

$$G_1(t) = 2G(t) \quad (17)$$

$$G_2(t) = 3K(t) \quad (18)$$

ここで、 G と K はそれぞれ剪断と本体モジュール、 δ_{ij} は Kronecker のデルタ関数、 ε_{kl}^s は内部応力を受けない状態での自由歪で、局所含水率の関数で表される。これらのパラメータは、次式を用いた[13]。

$$G(t) = \frac{1}{2} E(t)(1 + \nu) \quad (19)$$

$$K(t) = \frac{1}{3} E(t)(1 - 2\nu) \quad (20)$$

$$E(t) = 7.0 \times 10^4 \exp\left(\frac{-t}{1.7 \times 10^4}\right) \quad (21)$$

ここで、 ν はポアソン比に相当するパラメータであり、本解析では 0.3 とした。

湿り試料の密度 ρ は、初期状態で $1.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であり、乾き密度 ρ_d は初期含水率から求めた。体収縮率は湿り試料成形体の乾燥前後での体積変化量から経験式を決定し、次式の線形関係で推算した。

$$S_V(W) = 0.14W + 0.958 \text{ for } W < 0.3 \text{ kg/kg-d.s.} \quad (22)$$

また、自由歪みは次式から求められる。

$$\varepsilon^s = 1 - S_V^{1/3} \quad (23)$$

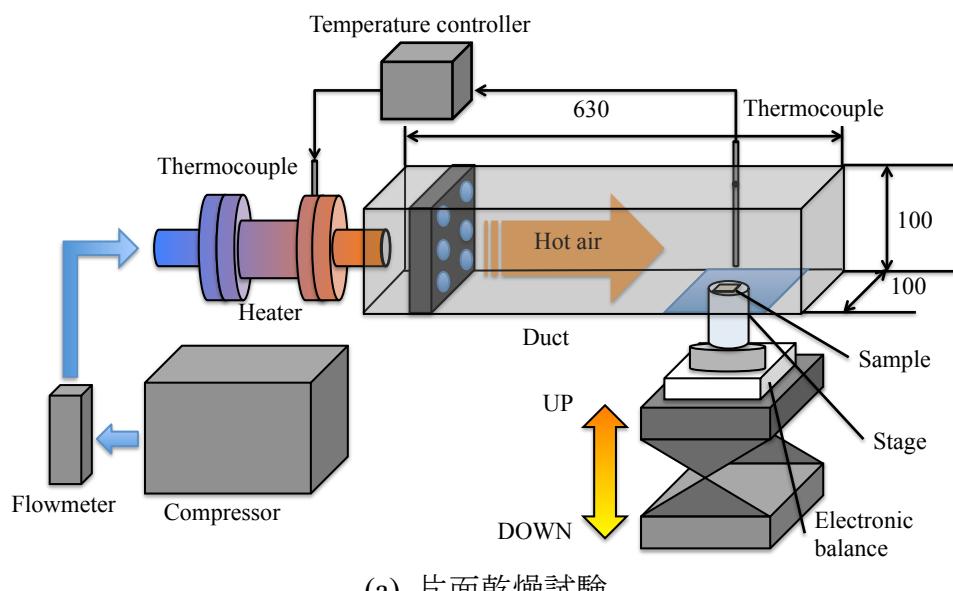
これらの諸物性値を用いて、基礎構成方程式は有限要素法により解くことができる。詳細は文献[1-4, 11-13]に示されているので、ここでは省略する。

3. セラミック薄板乾燥実験装置および方法

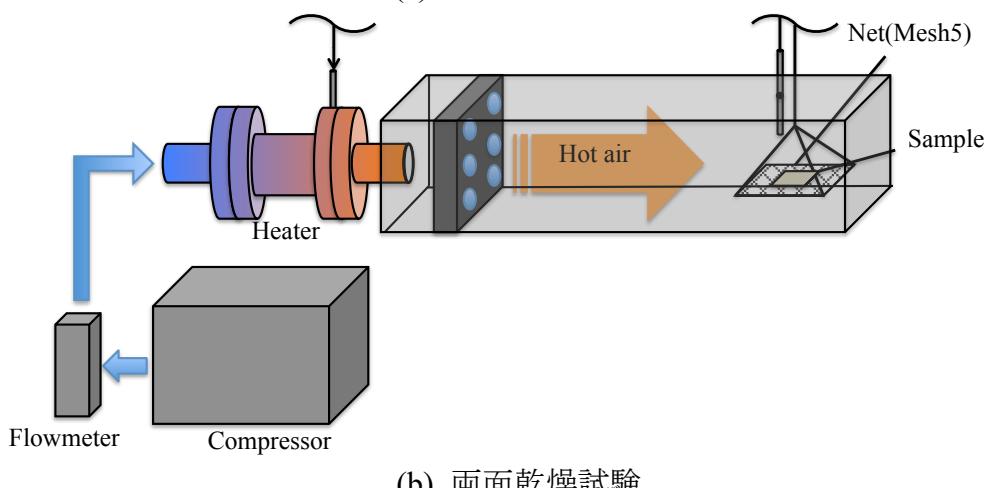
試料のカオリンは、KCM 社製の Eckalite 1 を用いた。主成分は SiO_2 45.6%, Al_2O_3 38.9%であり、粒子径は $8\mu\text{m}$ アンダーの質量分率 86%である。薄板の成型には、カオリンに所定の水を加えて、Fig. 3 に示す金型により、縦 10 mm, 横 30 mm, 厚さ 1 mm にプレス成形することによりカオリン薄板試料を作成した。



Fig. 3 薄板試料成型用金型



(a) 片面乾燥試験。



(b) 両面乾燥試験

Fig. 4 热風乾燥実験装置の概略図

上述のように成型されたカオリン薄板の乾燥実験は, Fig. 4 に示すように厚さ 15mm のスタイルフォーム製のダクト内に薄板試料を設置して熱風乾燥を行った。熱風はコンプレッサーから流量計を通して、電気ヒーターにより加熱してダクトへ供給した。また乾燥方法による乾燥挙動への影響を明らかにするために、試料上面と側面を加熱・乾燥面とする片面乾燥、および試料全面を加熱・乾燥面とする両面乾燥の 2 通りの方式を採用し、それぞれ Fig. 4(a) および(b) に示す。片面乾燥は電子天秤上に置いたステージ上に薄板試料表面がダクト内底面高さに配置するように設置した。一方、両面乾燥では、上部の電子天秤に試料を乗せた金網をダクト中心位置に吊り下げて、乾燥実験を開始した。熱風温度は試料設置位置の直上の K タイプシーズ熱電対により計測および温度制御を行った。また、試料表面温度は K タイプ熱電対素線を試料上表面中心位置に設置することにより計測した。乾燥速度は、電子天秤により試料重量の経時変化を計測することにより求めた。

4. 実験および理論解析結果

4.1 試料の乾燥と収縮・変形挙動

薄板試料の乾燥実験結果として、両面乾燥と片面乾燥条件で 100°C および 120°C の熱風で乾燥させたときの含水率と試料表面温度の経時変化を Fig. 5 に示す。●と○印はそれぞれ片面乾燥と両面乾燥時の含水率、破線は試料表面温度の経時変化の実験結果である。また含水率と温度の解析結果は実線で併記されている。いずれの場合にも予熱、定率乾燥、減率乾燥期間が認められ、乾燥の典型的な乾燥パターンにより乾燥が進行している。特に定率乾燥期間では、一点鎖線で熱風空気温度と湿度での湿球温度を図示するように、試料温度が湿球温度でほぼ一定温度となる。実験と解析結果は、概ね良好に一致しており、本理論解析モデルの妥当性が示された。ただし、片面乾燥時の乾燥後半で温度にやや誤差が認められ、実験での温度が高くなっている。これは後述するように、片面乾燥では上方への湾曲変形が生じて、下面の一部も熱風により加熱されることがその主な理由と考えられる。

含水率と温度の経時変化について実験と解析の一一致に基づき、Fig. 6 に熱風温度 100°C について、片面と両面乾燥過程での温度と含水率分布の解析結果を一例として示す。図は Fig. 2 の ABDC 面の分布を等温線で示している。また、分布は乾燥開始から 120 と 300 秒後の乾燥時間に加えて、片面乾燥については 300 秒後の両面乾燥の平均含水率とほぼ等しい 480 秒後についても示している。いずれの分布も試料厚さ方向 (z 方向) は拡大表示し、横方向は左右対称のため縦中心軸断面半分の分布を図示している。等高線の数値は含水率については初期含水率で正規化、温度については初期温度からの昇温を初期と熱風温度差で正規化している。片面乾燥の乾燥時間 120 秒と 300 秒、両面乾燥の 120 秒における分布は定率乾燥期間であるため、温度はほぼ均一分布であるのに対して、片面乾燥の 480 秒と両面乾燥の 300 秒の分布は減率乾燥期間であり、温度に大きな分布が認められる。含水率分布は片面乾燥では上部側面から乾燥が進行しているのに対して、両面乾燥では上部と下部で対称な含水率分布を示し、乾燥方法に対応して想定される典型的な分布が得られている。また、外枠の輪郭は乾燥収縮による変形を表しており、片面乾燥では乾燥の進行とともに上方へ湾曲しており、Fig. 7 の乾燥前後で観察された試料の写真でも湾曲した変形が見られ、このような変形挙動が解析でもよく再現されている。

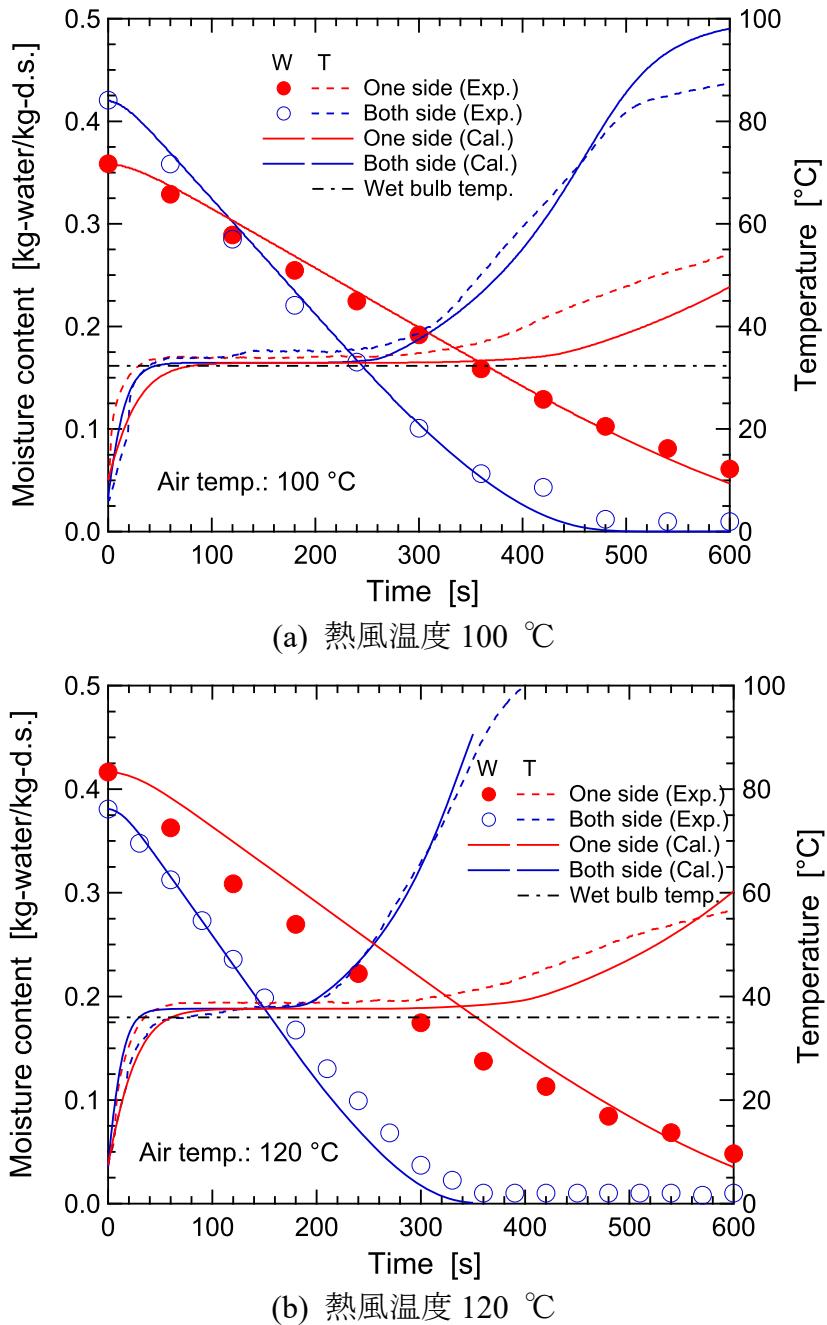
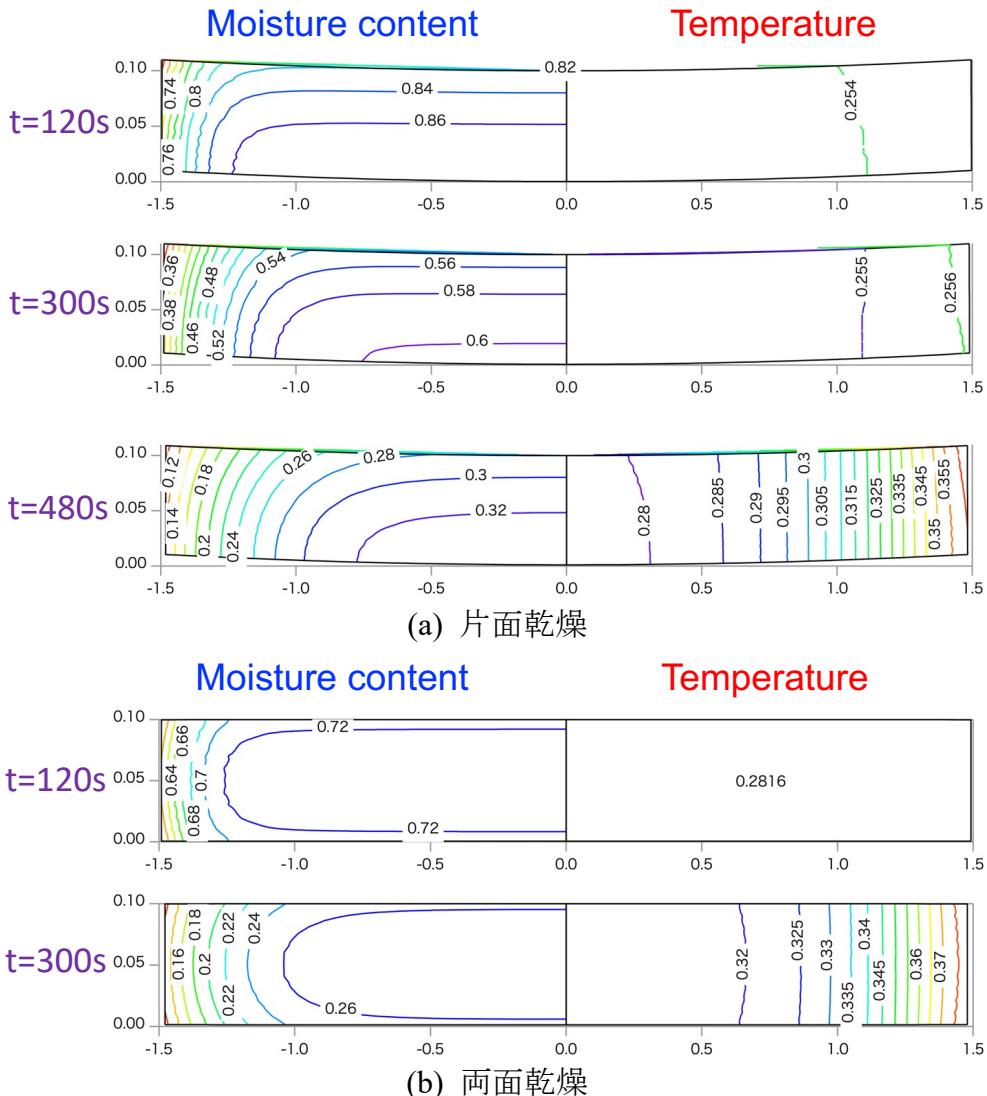


Fig. 5 热风温度 100°Cでの薄板乾燥挙動の実験と解析結果

4.2 試料内部応力生成挙動

前節の実験条件に対する理論解析では、内部応力生成についても同時解析を行っており、図 8 に乾燥の進行に伴う最大主応力挙動を示している。本図では、両面乾燥と片面乾燥では乾燥速度が乾燥面積の違いから大きく異なるため、乾燥時間ではなく試料全体の平均含水率に対する主応力の変化を示している。また、試料内部位置によって引張応力または圧縮応力が生成し、正值で最大引張応力、負値で最大圧縮応力をそれぞれプロットしている。ただし、それぞれの最大応力位置は異なるため、必ずしもスムーズな応力挙動を示していないことに注意が必要である。乾燥と変形挙動から予測されるように、両面乾燥では片面乾燥に比べて乾燥速度が速いため、最大引張応力が乾燥初期で大きいが、乾燥後半では片面乾燥の方が湾曲変形により逆に大きくなつ

ている。一方、圧縮応力は乾燥期間全体を通して乾燥速度が速い両面乾燥の方が試料内部で強い応力を受ける結果となる。また、比較のために熱風温度が 120°C の場合についての結果も図示しており、全体の傾向は 100°C の場合とほぼ同様であるが、応力の絶対値は大きくなっている。



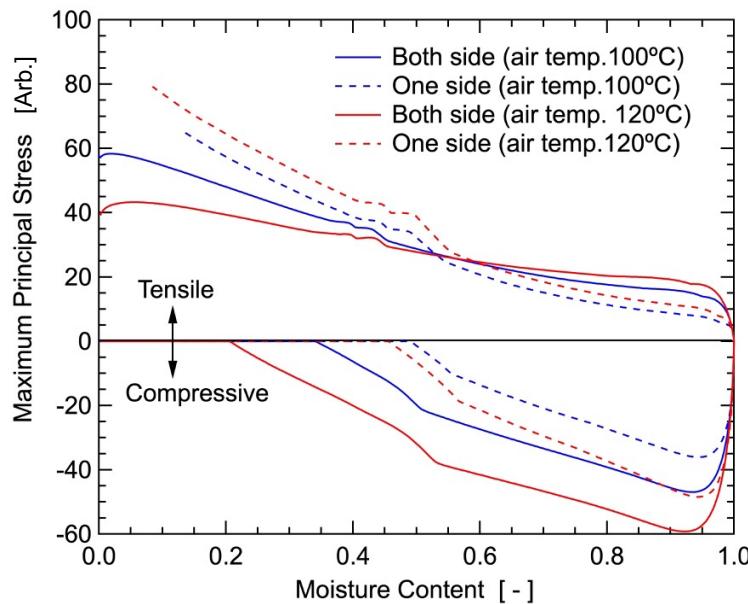


Fig. 8 含水率に対する引張と圧縮最大主応力

以上の結果に基づき、今後さらに詳細な研究を通して、乾燥収縮による乾燥後の形状を正確に予測するとともに、異常な変形や内部応力割れなどを抑制するための乾燥条件や乾燥前の成型形状設計手法の探索が期待される。

5. 結論

セラミック薄板の熱風乾燥特性および乾燥収縮による内部応力生成と変形挙動を解明するために、カオリンを用いて薄板状に成形した試料を片面乾燥および両面乾燥した場合について、実験と理論モデルによる解析結果を比較検討した。得られた主要な結果は以下の通りである。

1. 薄板の乾燥特性はいずれの条件においても代表的な乾燥パターンである予熱、定率、減率の乾燥期間が実験的に認められ、理論結果からも再現された。
2. 実験と理論解析による乾燥特性と変形挙動の結果は良好な一致が得られ、理論モデルの妥当性が示された。
3. 片面乾燥では試料が乾燥面方向へ湾曲する変形挙動が生じ、理論モデルでも同様の形状変化が解析された。
4. 内部応力は乾燥初期では、割れの大きな要因となる最大引張り主応力が、乾燥速度が速い両面乾燥で片面乾燥に比べて大きくなるが、乾燥後半では片面乾燥の大きな変形により逆転する傾向が理論的に示された。

Nomenclature

| | | |
|-----|--|-------------------|
| c | specific heat of wet sample | J/(kg K) |
| C | moisture concentration | kg/m ³ |
| D | diffusivity | m ² /s |
| E | parameter estimated by Equation (20) | Pa |
| F | body force | Pa |
| G | tensor correlating between stress and strain or shear module | Pa |

| | | |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|
| h | heat transfer coefficient | W/(m ² K) |
| H | humidity | kg/kg |
| \mathbf{J} | mass transfer flux vector | kg/(m ² s) |
| k | mass transfer coefficient | kg/(m ² s) |
| K | bulk module | Pa |
| L_a | latent heat | J/kg |
| \mathbf{n} | unit vector normal to surface | - |
| \mathbf{q} | heat transfer flux vector | W/m ² |
| S_V | volume shrinkage | - |
| t | time | s |
| T | temperature | K |
| U | displacement | m |
| W | moisture content | kg/kg |

Greek Symbols

| | | |
|---------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| δ | Kronecker delta | - |
| ε | strain | - |
| λ | thermal conductivity | W/(m K) |
| ν | parameter equivalent to Poisson ratio | - |
| ρ | density | kg/m ³ |
| σ | stress | Pa |
| σ_s | Stefan-Boltzmann constant | W/(m ² K ⁴) |
| τ | dummy parameter of integration | s |
| ϕ | blackness | - |

Subscripts

| | |
|--------------|----------------------|
| 0 | initial state |
| a | hot air |
| c | constant rate period |
| d | dry state |
| e | saturated state |
| H | wet air |
| i, j, k, l | x, y, z coordinate |
| s | surface of sample |

Superscripts

| | |
|-----|-------------|
| s | free strain |
|-----|-------------|

References

1. Gong, Z. X., Mujumdar, A. S., Itaya, Y., Mori, S. and Hasatani, M. (1998), Drying of Clay and Nonclay Media: Heat and Mass Transfer and Quality Aspects, *Drying Technology* **16** (6), 1119-1152.
2. Itaya, Y., Taniguchi, S. and Hasatani, M. (1997), A Numerical Study of Transient Deformation and Stress Behavior of a Clay Slab during Drying, *Drying Technology* **15** (1), 1-21.
3. Itaya, Y., Mori, S. and Hasatani, M. (1999), Effect of Intermittent Heating on Drying-Induced Strain-Stress of Molded Clay, *Drying Technology* **17** (7&8), 1261-1271.
4. Itaya, Y., Okouchi, K. and Mori, S. (2001), Effect of heating modes on internal strain-stress formation during drying of molded ceramics, *Drying Technology* **19** (7), 1491-1504.

5. Kowalski, S. J. and Rybicki, A. (2004), Qualitative aspect of convective and microwave drying of saturated porous materials, *Drying Technology* **22** (5), 1173-1189.
6. Kowalski, S. J., Rajewska, K. and Rybicki, A. (2004), Mechanical effects in saturated capillary-porous materials during convective and microwave drying, *Drying Technology* **22** (10), 2291-2308.
7. Scherer, G.W. (1990), Theory of Drying, *J. American Ceramic Society*, 73 (1), 3-14.
8. Shishido, I., Maruyama, T., Funaki, M. and Ohtani, S. (1987), On the Drying Mechanism of Shrinkage Material, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **13** (1), 78-85.
9. Shishido, I. Muramatsu T. and Ohtani, S. (1988), Local Moisture Content and Stress Distributions within Clay during Drying Shrinkage, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **14** (1), 87-94.
10. Kowalski, S. J. and Rybicki, A. (2014), Thermo-hydro-mechanical Aspect of Drying, *Handbook of Industrial Drying*, 4th Edition, pp.1239-1260.
11. Hasatani, M., Itaya, Y. and Hayakawa, K., (1992), Fundamental Study on Shrinkage of Formed Clay during Drying., *Drying Technology*, 10(4), pp.1013-1036.
12. Itaya, Y., Mabuchi, S. and Hasatani, M., (1995), Deformation Behavior of Ceramic Slabs by Nonuniform Drying., *Drying Technology*, 13(3), pp.801-819.
13. Itaya, Y., Hanai, H., Kobayashi, N., Nakagawa, T. (2020), Drying-Induced Strain-Stress and Deformation of Thin Ceramic Plate, *ChemEngineering*, 4, 9 (<https://doi.org/10.3390/chemengineering4010009>)