チタン酸バリウムの泥漿鑄込み成形*

素木洋一・大津賀 望・二宮秀明

(東京工業大学)

Slip Casting of Barium Titanate

By

Yoichi SHIRAKI, Nozomu OTSUKA and Hideaki NINOMIYA

(Tokyo Institute of Technology)

Problems in slip casting of barium titanate are discussed and analyzed. The most important factors to control the casting slips are the particle size, particle-size distribution, and the calcination temperature of the mixture of BaCO_3 and TiO_2 . The rheological properties of slips are discussed also.

[Received October 26, 1973]

1. 緒 言

泥漿鑄込みでチタン酸バリウムを成形する試みはそれほど新しい問題ではなく、すでに 1946 年に von Hippel¹⁾が報告している。彼らは解膠剤にタンニン酸とアンモニアを用いて小さな試験体を試作したが、アメリカの Naval Research Laboratory で追試を行なった結果では、生強度が弱く大型素地を製造することはできなかったという。この問題を解決する目的で J.F. Murray²⁾は解膠剤の研究を行ない、グリセロール、タンニン酸、トリエチルアミン、および低粘度のポリビニールアルコールの混合物が良好であることを明らかにした。また、素木³⁾はエチレンジアミン、またはタンニン酸とアンモニアで鑄込みを行ない、取扱い容易な成形体を得ている。

既に報告したように泥漿鑄込み成形では、とくに非可塑性原料のみを用いる場合には、コロイドの性質をもつ微細粒子の含有量がその可否を決定する第 1 の要因となる⁴⁾。また、合成原料を使用する場合には焼成温度も大きな問題となる。NRL の報告にはこれらの問題については全くふれておらず、したがって、同じ解膠剤を用いても成形体の生強度に大きな差がでる原因となる。

本研究ではとくに粒度分布と解膠による泥漿の流動状態の変化を対象に実験を行なった。

2. 実験方法

2.1 原 料

純度 98% 以上のアナタス型酸化チタンと分析用試薬の炭酸バリウムを用い、モル比で $\text{TiO}_2 : \text{BaCO}_3 = 1 : 1$ になるように調合し、ボールミルで 3.5 時間湿式粉碎混

合を行ない、脱水後 1000°C から 1300°C までの間を 50°C おきに煅焼した。各々の煅焼物について同じ条件で 15 時間ボールミルで湿式粉碎し、そのおのおのについてまず予備実験用の試料を作製した。

泥漿の性質の測定用チタン酸バリウムは混合物を 1200°C で煅焼し、大型ボールミルで 15 時間湿式粉碎したものを主原料とし、さらに粒度調整用に湿式振動ミルで 1 日微粉碎したものと 1250°C の煅焼物を湿式ボールミルで 1 日粉碎したものを用意した。粒度分析はすべてアンドレアゼンピペット法によった。

2.2 成 形

泥漿の流動性はストーマー粘度計を用い、円錐形の石膏型⁵⁾を用いて鑄込みの状態を調べた。

煅焼温度によってチタン酸バリウムの誘電率が変化するので⁶⁾、この条件をきめるために予備実験につくった煅焼粉碎物についてポリビニールアルコール溶液を結合剤に用い、800~2000 kg/cm² で直径 35 mm、厚さ 2~5 mm の円板を加圧成形でつくり、これを誘電率測定用試料とした。

工業的に泥漿鑄込み成形を行なう場合にはアルカリの使用をさけなければならないが、先の実験³⁾からも明らかなように、アンモニウム塩と保護コロイドを使用すれば可能なので、本実験ではとくに粒度分布と泥漿の流動性との関係を主体にしたので、ピロリン酸ソーダのみを解膠剤にえらんで研究を行なった。

3. 実験結果と考察

3.1 煅焼温度の選定

使用した酸化チタンと炭酸バリウムとの反応の状態、

* 泥漿鑄込みの研究(第11報) Studies on Slip Casting (XI)

Fig. 1. Changes in true specific gravity of barium titanate after heating.

および安定化の温度範囲などを知る目的で各煅焼温度における灼熱減量, 真比重, および熱膨脹を求めた。

灼熱減量の理論値は 15.87% であるが, 1000°C で 8.1%, 1050°C で 15.82%, 1100°C で 15.90% となり, 1100°C 以上で煅焼すれば炭酸ガスは十分に放出されたとみてよい。純水を媒液に用いて測定した真比重は図-1 のようであり, 1150°C 煅焼物が最低の値を示している。この原因はおそらく CO_2 雰囲気のために反応過程に生成される Ba_2TiO_4 の生成が阻害され, そのために完全には BaTiO_3 にならないこと⁷⁾, 媒液の水による水和⁸⁾, 微細気孔の存在⁹⁾によるとみてよい。E.J. Brajer¹⁰⁾によると, 1200°C 以下で数時間煅焼すれば反応は完全になるが, 一般には 1350°C で煅焼した方がよいという。

Fig. 2. Thermal expansion of pressed $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ powder.

乾式加圧成形でつくった試験体を用いて熱膨脹を測定した結果を図-2 に示す。これから明らかなように 1200°C 付近から BaTiO_3 の膨脹が認められ, それ以前の温度は再結晶化が進行している範囲になる。

乾式加圧成形素地を電気炉で 100°C/h の割合で所定の温度まで加熱し, 最高温度に 3 時間保持, 自然冷却した焼成体について収縮率および周波数 0.5 MHz で同調法で誘電率を測定した。焼成収縮率は A. Palatzky¹¹⁾の結果と同じく煅焼温度が高くなるほど小さくなり, また, 成形圧が高くなるほど小さくなる。焼成温度 1360°C における収縮率を図-3 に, 煅焼温度を変えた試料の成

Fig. 3. Relations between forming pressure and fired shrinkage at 1360°C of calcined BaTiO_3 . No. 1 calcined at 1000°C, No. 2 1050°C, No. 3 1100°C, No. 4 1200°C, No. 5 1250°C, and No. 6 1300°C.

Fig. 4. Effect of calcining and firing temperature upon dielectric constants at 20°C of BaTiO_3 .

Fig. 5. Effect of calcining temperature upon the grindability of BaTiO_3 . Particle size distribution curves of calcined BaTiO_3 , used in measure dielectric constants.

A : calcined at 1200°C, and ball-milled 15 hrs
 B : calcined at 1200°C, and ball-milled 72 hrs
 C : calcined at 1250°C, and ball-milled 24 hrs
 D : calcined at 1200°C, ball-milled 15 hrs and then ground 24 hrs in vibration mill

Fig. 6. Particle size distribution curves of wet ball-milled and wet vibration-milled calcined BaTiO_3 , used in study of rheological and casting properties.

形体の焼成温度と誘電率との関係を図-4 に示す。これらの結果から、焼成温度が低い場合には板焼温度にかかわらず誘電率のばらつきが大きくなる。板焼温度が低い場合には焼成温度を高くしても同じ結果を示す。

板焼温度を変え、同一条件で湿式粉碎した微粉砕物の粒度分布は図-5 に示すように、1200°C を超えると急激に粉砕が困難になることが理解できる。

以上の板焼実験および焼成体の誘電率の測定結果からみて、板焼温度を 1200°C にすることが安全であることが理解できる。

3.2 泥漿の流動性

実験に使用した 1200°C 板焼微粉砕物の粒度分布は、図-6 のようである。すなわち、一般的に行なわれている湿式ボールミル粉砕では、鑄込み成形を支配するコロイド部分の含有量の増加はみられず、湿式振動ミルによる場合には粒径分布範囲が狭くなる。また、1250°C 板焼物は先の図-5 から明らかなように微粉砕は困難である。なお、図-5 と図-6 とではミルの容積などが著しく異なっているため、粒度分布曲線はいくらか異なっている。

これらの各微粉砕物単味を用い、泥漿の流動状態を測定した。泥漿は規定量の純水に粉砕物を加えて攪拌し、2 時間放置後、さらに 30 分間強力攪拌してから脱気処理して調製した。試料Aについて含水量をかえたときの測定結果を図-7 に、含水量 22% 泥漿に解膠剤を添加したときの状態を図-8 に示す。すなわち、解膠剤のない場合は粒子の凝集状態が不安定で、ずり応力に対する分散状態を規定することはできない。解膠剤添加泥漿では、添加量によって著しい流動の変化を示す。解膠剤の少ない場合には明らかにチクソトロピーを示し、さらに多くなると、逆チクソトロピーあるいはダイラタンシーを示すようになる。このような異常を示すのは粉砕物が

Fig. 7. Viscometer curves for suspensions of BaTiO_3 (A) dispersed in water as measured on Stormer viscometer (water contents noted on curves).

Fig. 8. Effect of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ on flow of suspensions of BaTiO_3 (A) dispersed in 22% water (percent of deflocculant noted on curves).

Fig. 9. Effect of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ on flow of suspensions of BaTiO_3 (A) dispersed in 25% water (percent of deflocculant noted on curves).

多孔性であること、粉砕によって完全には一次粒子になり得ないこと、コロイド粒子の量が少なすぎるために再凝集が急速に行なわれることなどの理由によると思われる。図-9 に示すように解膠剤が多すぎるとダイラタンシーを示すのは二次凝集のために生成される凝集体がほぼ一定の大きさになるためである。したがって、分散に最適な解膠剤の添加量は試料重量に対して 0.2~0.3 wt% の範囲になる。すなわち図-10 のようである。

Fig. 10. Apparent viscosity of suspensions of $\text{BaTiO}_3(\text{A})$ dispersed in 22% water (calculated from Fig. 8, load 370 grams).

Fig. 11. Flow properties of $\text{BaTiO}_3(\text{B})$ (water contents noted on curves).

Fig. 12. Effect of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ on flow of suspensions of $\text{BaTiO}_3(\text{B})$ dispersed in 25% water (percent of deflocculant noted on curves).

72 時間粉碎物についての測定結果を図-11, 12 に示す。この試料Bは試料Aよりも微細にはなっているが、 1μ 以下の含有量はほとんど変わらず、粗粒が少なくなり、粒度分布範囲が狭められた形になっている。そのため解膠剤で分散させたときでも典型的なダイランシーを示すことになる。

1250°C 煅焼、湿式ボールミル粉碎を行なった試料についての測定結果を図-13 に示す。すなわち、煅焼温度が高いために焼結反応が十分に進み、破砕面が不活性と

Fig. 13. Effect of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ on flow of suspensions of $\text{BaTiO}_3(\text{C})$ dispersed in 18% water (percent of deflocculant noted on curves).

Fig. 14. Apparent viscosity of suspensions of $\text{BaTiO}_3(\text{C})$ dispersed in 18% water (calculated from Fig. 13, load 170 grams). The broken line is shown in Fig. 10.

Fig. 15. Flow properties of suspensions of four kind of BaTiO_3 in 25% water and with 0.3% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

なり、同時に粉碎効果が悪くなるために泥漿の粘度は非常に小さくなる。また図-14 に示すように、最低粘度を示す解膠剤の添加量も少なくてすむ。

実験に使用した微粉碎物の含水率 25% の泥漿に解膠剤 0.3% 添加して調整した泥漿の流動曲線をまとめて図-15 に示す。

Table 1. Drain casting properties of calcined BaTiO_3 .

Sample	Water content of slip (%)	Amount of $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (%)	Rate of cast	Release from mold
A	22	0.3	very fast	fair
		0.1	very bad	very bad
B	22	0.3	very fast	no good
		0.5	very fast	no good
		0.3	fair	no good
D	22	0.3	very fast	no good
C	18	0.2	very fast	no good

3.3 排泥鑄込み

前項に示したそれぞれの泥漿を用いて排泥鑄込み成形を行なった。結果を表-1 に示す。

このように、いずれの場合も排泥鑄込み泥漿としては満足できる状態にはならない。このためにフェライトの泥漿鑄込み成形⁴⁾の場合と同じく生原料をいろいろの割合に混合して実験を行なったが、満足すべき結果は得られなかった。酸化チタンのみでは塩酸¹²⁾または NH_4OH や NaOH ¹³⁾ で解膠し、鑄込み成形が可能であることからみて、この原因は粉碎中におこる未反応の BaO の水和物を如何に取扱うかがこの問題になる。しかし、この点については検討中である。

3.4 泥漿鑄込み成形可能な坏土の調整

先の例⁴⁾に従い、粉碎物 A を主原料とし、これに振動ミル粉碎物などを種々の割合に混合してピロ磷酸ソーダによる解膠実験および排泥鑄込み実験を行なった。これらのうちで、排泥鑄込み成形容易な坏土は粒度組成が図-16 のようで、含水量は 15%，解膠剤は 0.3% が良好であり、そのときの流動曲線は図-17 のようであった。しかし、この程度の微細粒子の含有量では未だ不足であり、これを補うためには保護コロイドの使用^{2), 3)}が必要になる。

4. 結 言

チタン酸バリウム素地の泥漿鑄込み成形を効果的に行なうための条件を研究し、次の結果を得た。

(1) 原料混合物の煅焼温度は 1200°C が最適である。煅焼温度が低すぎると泥漿調整中に水和をおこし、高すぎると粉碎が困難になる。

(2) 煅焼物は普通の粉碎方法では塑性流を示すような粒度分布状態にはならず、泥漿鑄込み成形に最も必要なコロイド粒子が得られない。このために特別な粉碎方法を検討する必要がある。

(3) ボールミル粉碎物と振動ミル粉碎物とを混合して得られる、泥漿鑄込み性能の良好な粒度は、 1μ 以下が 15% 以上で中粒と粗粒を半々程度にすることが必要

Fig. 16. Suitable particle size distribution curve for casting slip of BaTiO_3 . Fig. 17. Suitable flow property of casting slip of BaTiO_3 .

である。

(4) 保護コロイドを添加しない場合には、鑄込み泥漿の濃度を 80% にすることができる。

文 献

- 1) A. von Hippel, R.G. Breckenridge, F.G. Chesley, L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.* **38** [11] 1097-1109 (1946).
- 2) J.F. Murray, Naval Research Laboratory Report 4483, Feb. 18 (1955) p. 9.
- 3) 素木洋一, 窯協 **67** [1] 34-41 (1959).
- 4) 素木洋一, 大津賀 望, 横山効生, 窯協 **82** [8] 430-35 (1974).
- 5) 素木洋一, 窯協 **72** [4] 117-22 (1964).
- 6) J.J. Rosenthal, S.D. Stoddard, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **37** [8] 370-75 (1958).
- 7) L.K. Templeton, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **42** [5] 212-16 (1959).
- 8) E.N. Bunting, G.R. Shelton, A.S. Creamer, *J. Am. Ceram. Soc.* **30** [4] 114-25 (1947).
- 9) F. Hartmann, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **11** [2] 47-62 (1930).
- 10) E.J. Brajer, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **36** [9] 333-36 (1957).
- 11) A. Palatzky, *Silikattechnik* **10** [2] 65-69 (1959).
- 12) 素木洋一, “泥漿と鑄込み” 窯業協会 (1948) p. 35.
- 13) Kr. Simeonov, *Ber. Deut. Keram. Ges.* **40** [7] 422-23 (1963).

(10/26/1973 受付)