アルミナにおける成形体及び焼結体特性に及ぼす原料調製条件の影響

杉浦勇夫・野村 浩・篠原伸広*・椿 淳一郎

(財)ファインセラミックスセンター, 456 名古屋市熱田区六野 2-4¹

*旭硝子(株)中央研究所, 221 横浜市神奈川区羽沢町 1150

Effect of Preparation Conditions on Properties of Green and Sintered Body in Alumina

Isao SUGIURA, Hiroshi NOMURA, Nobuhiro SHINOHARA* and Jun-ichiro TSUBAKI

Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1, Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456

*Research Center, Asahi Glass Co., Ltd., 1150, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221

The effect of preparation conditions of alumina ceramics to the properties of green and sintered bodies was investigated. In this experiment, both ball milling and attrition milling techniques were applied to prepare the suspensions, and the effects of the content of an organic binder, the temperature of spray drying, and the pressure of uniaxial mold pressing and CIPing were studied to the properties of green and sintered samples. Results indicated that the density and the pore size distribution of the green compact depended upon the content of a binder, showing the densities of compacts before dewaxing were higher in the case of more amount of an added binder probably due to the effects of improved plasticity and lubricity of granules. After dewaxing, however, the addition of lower amount of a binder contributed to the increase of green densities with the formation of small pores in the matrix. Decrease of an added binder was also effective to obtain the increased density and the improved bending strength after sintering.

Key-words: Alumina, Binder, Ball mill, Attrition mill, Green density, Sintered body, Bending strength

1. 緒 言

構造用ファインセラミックスが、ユーザーから信頼を得て広く使用されるためには、特性上の欠点である脆さを克服することと製造コストの低減が必要である。セラミックス製品の多くはそのコストの半分近くが加工コストであり、この加工コスト低減のための研究開発が各方面で進められている。しかし研究者が使用するファインセラミックス試験片の多くは、その素性が明らかでなかったり特性がまちまちであるため、貴重な研究データを相互比較できないのが現状である。

以上のようなことから、ファインセラミックスの加工に関する工作機械や工具などの統一的性能評価ができるような、標準的なファインセラミックス試料を供給することが必要であると考えられ、はじめに使用量の多いアルミナ焼結体の開発を行った。

これまで、アルミナ焼結体の製造研究について、特に焼結助剤添加量及び焼結条件が焼結体の特性や微構造に与える影響¹⁾について検討を進めてきた。本報では原料調製条

件、特にバインダー配合量が成形体及び焼結体特性に与える影響について考察を行った。これまでバインダーの特性と成形性については、バインダーのゲル化特性を利用した顆粒の調製²⁾や、成形時におけるバインダー強度に与える湿度の効果^{3),4)}、あるいはバインダーのガラス転移温度と成形性^{5),6)}、また成形体の圧密構造が焼結体に与える影響⁷⁾やスプレードライ粉の成形性⁸⁾について論じられてきた。しかしプレス成形においてバインダーの配合量や原料調製時の条件が成形性や、特に焼結体の特性にどのような影響を与えるかについてはあまり明らかにされていない。

本報告では、第一にバインダー配合量が成形圧の変化に伴い成形体密度や成形体の累積細孔容積にどのような影響を与え、その結果として焼結体密度がどのように変化していくのかを考察し、第二に媒体かくはんミルを使用したときの原料調製条件が最終的に焼結体の密度や強度に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 アルミナ焼結体の基本的製造プロセス

本実験のプロセスを図1に示す。原料のアルミナは、純度99.8 wt%で平均粒径0.4 μm の住友化学工業製の低ソーダ易焼結性アルミナである。原料には焼結助剤としてマグネシアが0.1 wt%添加されている。粉碎方法はボールミルと量産を念頭に置いた媒体かくはんミルの2種類である。この2種類の 방법으로粉碎処理されたスラリーにバインダーを所定量加えかくはん混合する。

バインダー混合後のスラリーをスプレードライヤーで乾燥、造粒し、顆粒を金型及びCIP成形した。成形体は室温から500°Cまで15時間で昇温し、500°Cで2時間保持して脱脂を行った。焼成は1600°C、保持時間2時間で行い、焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。また曲げ強度は室温の4点曲げ強度でJIS R1601に従い測定した。

2.2 ボールミルによる原料調製実験

原料の調製は5 lのポリエチレンポットに原料、解膠剤、蒸留水を加え直径2 mmのアルミナボールで24時間混合した。スラリーの配合割合は表1に示す。バインダーの配合量は固形分換算で原料に対して1.5, 3.0, 6.0 wt%である。混合後のスラリーにワックス系バインダー(中京油

Fig. 1. Fabrication process of Al_2O_3 body.Table 1. Composition of Al_2O_3 slurries with various binder contents.

Al_2O_3 Powder(g)	Water(g)	Dispersant(g)	Binder as solid (wt% added to powder)
2000	900	10	1.5
2000	900	10	3.0
2000	900	10	6.0

脂製、セルナ WD830) を所定量加え、かくはん混合しスプレードライヤーで造粒した。顆粒はその大きさと形状を光学顕微鏡で観察し、更にタップ密度を測定した。30～120 MPa の圧力で金型成形した成形体の寸法は直径20 mm 厚さ約12 mm である。その後成形体を150～300 MPa の圧力でCIP 処理した。この成形体のバインダーを含んだ脱脂前と、バインダーを分解処理した脱脂後の密度を寸法、重量から求め、水銀ポロシメータによる細孔径分布の測定を行った。

2.3 媒体かくはんミルによる原料調製実験

媒体かくはんミル (アシザワ製, PM5RL-V) は、粉砕部のベッセル、シャフト及びディスクがウレタンでライニングしてある。粉砕には直径2 mm のアルミナボールを使用した。スラリーの粉砕混合時間は30分と330分とした。バインダーの配合量については、2.1節のボールミル粉砕実験の結果を参考にして、少量のバインダー配合による実験を行うこととし、原料に対して0.5 wt% と1.5 wt% の配合割合とした。また顆粒の製造条件は熱風入口温度を120℃と170℃の2水準とした。成形は20 MPa の圧力で金型成形した。成形体の寸法は直径20 mm 厚さ約12 mm と、曲げ強度測定用の50×60×約5 mm である。金型成形後、成形体を150～200 MPa の圧力でCIP 処理した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ボールミルで調製した原料を用いた場合の成形体、焼結体の性質

図2に顆粒のタップ密度とバインダー配合量の関係を示してある。タップ密度はバインダーの配合量が多くなるに従って小さくなることを示している。なお、顆粒の光学顕微鏡の観察結果において、バインダーの配合量の違いによる顆粒の寸法、形状の差は特に認められなかった。

図3は脱脂前と脱脂後の成形体相対密度と成形圧力の関係を示しており、脱脂前の成形体は成形圧が高くなるに従って、成形体相対密度はバインダー配合量の多い方が高い値を示している。しかし、脱脂後の成形体はバインダーの少ない方が成形圧に関係なく、成形体相対密度は同じかやや高くなっていることが分かる。

図4及び図5には水銀ポロシメータによる細孔分布測定結果を示してある。図4は脱脂前のCIP圧が300 MPaにおける累積細孔容積と細孔径の関係を示してあり、バインダー配合量の多い方が累積細孔容積は小さいことを示している。また図5の脱脂後のCIP圧300 MPaではバインダー配合量の少ない方がやや小さい累積細孔容積を示している。つまり、成形体に圧力が加わるによりバインダーの配合の多い方が可塑性、潤滑性の効果がより強く発揮され充填性はよくなり、累積細孔容積は小さく、結果として密度は高くなる。しかし脱脂後はバインダーが抜け、図

Fig. 2. The relation between tap density and binder content of granules.

Fig. 3. The relation between relative green density and applied pressure on the before and after dewaxing compacts.

Fig. 4. Pore distribution of compact before dewaxing, which was compacted under 300 MPa.

Fig. 5. Pore distribution of compact after dewaxing, which was compacted under 300 MPa.

Fig. 6. The relation between relative sintered density and applied pressure.

5のように累積細孔容積はバインダー配合量の少ない方がやや小さい結果を示した。この結果は図3の脱脂前後の成形体相対密度と成形圧力の結果に対応している。

図6は焼結体相対密度と成形圧の関係を示したものである。成形圧が低圧側では、バインダー配合量の少ない方が焼結体密度は高い値を示し、成形圧が高くなるに従ってその傾向は小さくなっていくが、成形圧が300 MPaになっても図6の結果はバインダーの少ない方が依然としてその密度は高く、図3の脱脂後の成形体密度と成形圧力の関係とほぼ同じ傾向を示している。

Fig. 7. SEM photographs of thermal etched surface of compact with 1.5 wt% binder (a) and with 6.0 wt% binder (b).

図7(a),(b)にバインダー配合量が1.5 wt%と6 wt%の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (熱エッチング面) を示す。図7からバインダー配合量による組織の差はほとんど認められなかった。

3.2 媒体かくはんミルで調製した原料を用いた場合の成形体、焼結体の性質

原料の粒度分布は原料が易焼結性のアルミナでもともと粉砕が十分されていたということもあり、粉砕前後とも粒度分布の差はほとんどなかった。

スプレードライヤーによる顆粒の製造は2種類の温度で行ったが、外見上は顆粒の形状や寸法にほとんど差は認められなかった。表2はこれら顆粒の相対タップ密度をバインダー配合量に対して示したものである。バインダー配合量の少ない方が密度は高い値を示し、これはすべての条件 (粉砕時間、スプレー温度) にかかわらず同じ傾向を示した。

Table 2. Relative tap density (%) of granulated powders with various preparation conditions.

Preparation conditions		Binder content	
		0.5wt%	1.5wt%
Milling time = 30min.	Spray drying temp. = 120°C	36.3	34.6
	Spray drying temp. = 170°C	36.0	33.9
Milling time = 330min.	Spray drying temp. = 120°C	35.3	34.9
	Spray drying temp. = 170°C	34.9	34.3

Fig. 8. The relation between relative green density and applied pressure.

Fig. 9. The relation between relative sintered density and applied pressure.

図8は脱脂前の成形体相対密度と成形圧の関係を示したものであるが、成形圧が高くなるとバインダー配合量の多い方が密度は同じかやや高くなる傾向を示している。しかし、焼結体の結果は図9に示したように成形圧が高くなってもバインダー配合量の少ない方が密度は高いままになっている。

表3は焼結体密度を示したものであるが、バインダー配合量の少ない方が密度は高い傾向を示し、粉碎時間が30分の方が330分に比べ密度はわずかであるが高い結果となった。

表4は焼結体の4点曲げ強度を示した結果であるが、バインダー配合量の少ない方が多い方より10%程度強度は高い値を示した。また粉碎時間においても、粉碎時間が30分の方が330分に比べスプレー温度が120℃あるいは170℃にかかわらず、曲げ強度は高い値を示した。

以上より成形体から焼結体までの各段階において、バインダーの配合量がかなり影響を与えており、バインダーの配合量が多いと焼結体の特性は下がる傾向にある。バインダーの影響については、バインダーの分解とその分解物がセラミックスの焼結に与える影響に着目した実験が行われ、バインダーのバーンアウトが不十分であると、炭素残留量の多い焼結体ほど収縮率あるいは密度が低くなる⁹⁾との報告があり、バインダーの配合量が多いと残留炭素の影響が出やすくなっていることも考えられる。しかし本実験では表5に示すように、脱脂後の炭素量はバインダーの多少にかかわらずほとんど同じ値を示した。

Table 3. Relative sintered density (%) of compacts prepared by various conditions.

Preparation conditions		Binder content	
		0.5wt%	1.5wt%
Milling time = 30min.	Spray drying temp. = 120°C	98.7	98.3
	Spray drying temp. = 170°C	98.6	98.2
Milling time = 330min.	Spray drying temp. = 120°C	98.5	98.1
	Spray drying temp. = 170°C	98.5	98.0

Table 4. Four-point bending strength (MPa) of sintered bodies.

Preparation conditions		Binder content	
		0.5wt%	1.5wt%
Milling time = 30min.	Spray drying temp. = 120°C	411.6	370.4
	Spray drying temp. = 170°C	407.7	363.6
Milling time = 330min.	Spray drying temp. = 120°C	390.0	350.8
	Spray drying temp. = 170°C	358.7	335.2

Table 5. Determination of carbon content in compacts before and after dewaxing.

Preparation conditions		Binder content	
		0.5wt%	1.5wt%
Milling time = 30min.	Before dewaxing	0.50wt% as carbon	1.10wt% as carbon
	After dewaxing	0.04wt% as carbon	0.04wt% as carbon
Milling time = 330min.	Before dewaxing	0.50wt% as carbon	1.27wt% as carbon
	After dewaxing	0.05wt% as carbon	0.04wt% as carbon

粉碎処理時間が30分の方が330分より焼結体の強度が高い結果を示したが、混合時間が長くなることにより不純物混入や、ミルの摩耗等の要因が考えられるが明らかではない。しかし粉碎混合においては適度な混合時間を設定する必要がある。

4. 結 言

アルミナの原料調製実験において、バインダーの配合量を変えたボールミルによる原料調製実験及び原料調製条件(バインダー配合量、粉碎時間、顆粒製造時のスプレー温度)を変えた媒体かくはんミルによる原料調製実験から顆粒の特性、成形性、焼結体特性について検討を行い以下の結果を得た。

(1) 脱脂前の成形体密度はバインダーの配合量の多い方が高い値を示し、脱脂後の成形体密度はバインダーの多

い方が低い値を示した。

(2) 焼結体の特性はバインダーの配合が多いと少ないものより密度、曲げ強度共に低い値を示した。

(3) 以上の結果、成形操作に支障のない限りバインダーの配合ができるだけ少ない条件で、原料の調製をする必要のあることが分かった。

謝 辞 本研究は、日本自転車振興会からの競輪収益の一部である機械振興資金の補助を受けて実施したものです。

文 献

- 1) 奥田 博, 椿 淳一郎, 杉浦勇夫, 堀田 禎, 佐久間かおり, 日本セラミックス協会'89年会講演予稿集 (1989) p. 444.
- 2) 矢吹達美, 吉松英之, 光石一太, 川崎仁士, 窯協, 95,

1115-18 (1987).

- 3) C. E. Scott and H. J. Gilbertson, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 579-81 (1982).
- 4) J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 212-20 (1982).
- 5) C. W. Nies and G. L. Messing, "Forming of Ceramics, Vol. 19", Ed. by J. A. Mangels and G. L. Messing, *Am. Ceram. Soc.* (1984) pp. 58-66.
- 6) C. W. Nies and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 301-04 (1984).
- 7) S. Inada, T. Kimura and T. Yamaguchi, *Ceram. Int'l*, **16**, 369-73 (1990).
- 8) R. G. Frey and J. W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 199-203 (1984).
- 9) 大塚寛治, 宇佐美 保, 関端正雄, 窯協, **89**, 309-18 (1981).