スリップキャスト用アルミナ鋳込み型の開発

近藤直樹[†]・田邊恵介・日向秀樹・長岡孝明・北 英紀

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98

Development of alumina mold for slip-casting

Naoki KONDO,[†] Keisuke TANABE, Hideki HYUGA, Takaaki NAGAOKA and Hideki KITA

Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Shimoshidami 2266-98, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560

Slip-casting is widely used as one of the shaping methods of ceramics. Gypsum molds used for slip-casting are expendables, and industrial wastes after use. In this work, we attempted to develop alumina mold, which are used as substitute for the gypsum molds. Alumina mold also have heat resistance, therefore, it is applicable for a new manufacturing process, where alumina mold and slip-casted green body are fired together without de-molding. Here, we introduce ceramic mold and sintered alumina bodies made by using the mold.

©2010 The Ceramic Society of Japan. All rights reserved.

Key-words: Alumina mold, Slip casting, Near-net shape, Firing

[Received October 26, 2009; Accepted January 15, 2010]

1. 緒 言

鋳込み成形法（スリップキャスト法）は、セラミックス製造によく用いられるプロセスの1つである。セラミック粉末を高濃度に分散させたスラリーを石膏型に流し込み、スラリー中の水分を石膏型に吸収、粉末を固化させることにより成形体を得ることができる。この際用いられる石膏型は、型取りが容易、吸水性が良い、離型性が良い、等の鋳込み成形用として優れた特性を有している¹⁾。一方で、石膏型は消耗品であり、繰り返し使用により寸法精度や脱型性が低下するため、15～100回程度の使用で廃棄される。陶磁器用の型として使用された廃石膏は、6～7割が再利用され、残り（1999年で約8500トンと推定）は産業廃棄物として埋め立て処分されている²⁾。昨今の処分場不足のため、埋め立て処分量の削減が求められている。

そこで、本研究では、石膏型に替わる鋳込み型として用いることができるセラミック型を開発することとした。これまでも同用途のセラミック型は提案されているため³⁾、ここでは単純な鋳込み型としてではなく、セラミック型の特徴、すなわち耐熱性に優れる点を活かし、セラミック型にスラリーを鋳込み、固化させて成形体を得た後、成形体を型から脱型することなく型ごと焼成する、という新しいセラミックの製造プロセスを含めて提案することとした。この方法により、成形体を型と同時にハンドリングすることが可能となることから、バインダー量の削減やハンドリング困難な大型品・薄肉品製造への適用が期待できる。

2. 開発方針と性能評価

型の開発は以下の方針に基づき、進めることとした。

1) 型は低コストで汎用性の高いものとする。よって、ここではアルミナをベース材とし、粗大アルミナと微細アルミナの粒度配合をおこなうことによって、気孔率を調整し、かつ、焼結による寸法変化を抑制することとした。

2) 型の形状化方法は、石膏に近いものとする。よって、ここでは上記アルミナに少量のアルミナセメントと水を加え混練した後、流し込みにより型取りすることとした。型は固化後に焼成をおこなうことで、鋳込み型として使用可能となる。

3) 型を用いて製造する製品は、アルミナを想定することとした。アルミナは酸化物系セラミックスのうちで最も汎用性の高いものであり、焼成温度も1600°C近辺と高めである。この温度域での使用可能性を検証しておけば、より低温で焼成する陶磁器等にも使用可能となる。

型としての性能評価は以下の観点でおこなった。

1) 石膏型とアルミナ型の比較をおこなった。それぞれの型について組織、表面、濡れ性を検証し、また、型を用いて作成した製品表面観察をおこない、アルミナ型を用いた場合でも、石膏型を用いた場合と同等の製品が得られることを検証した。

2) アルミナ型の特徴を活かすための性能の検証をおこなった。すなわち、セラミックを鋳込み型として使用し、成形体と型を同時に焼成する、というプロセスを取る場合、

- i) 吸水性：石膏同等の吸水性、成形性を有する。
- ii) 離型性：焼成後、型から容易に取り出せる。
- iii) 寸法安定性：焼成温度まで加熱しても、型が変形しない。
- iv) 耐久性：型の繰り返しの使用が可能。

[†] Corresponding author: N. Kondo; E-mail: naoki-kondo@aist.go.jp

Fig. 1. Alumina mold (right) and sintered alumina (left).

Fig. 2. Alumina mold (right) and sintered alumina (left).

の4項目を満たすことが必要である。この4項目について繰り返し使用を想定した試験をおこない、性能評価をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 アルミナ型の作成

原料として、サブミクロン $\sim 150\mu\text{m}$ まで粒度の異なる数種類の微細粒アルミナと $150\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 以下の粗大粒電融アルミナを配合した。微細粒アルミナと粗大粒アルミナの配合重量比は1:1を目安とした。この配合は、粗大粒が骨格をつくり高温焼成時の焼結収縮を抑制、微細粒がその隙間を埋めて鋳込み可能な滑らかな表面をつくる、適度な気孔率をもたせることで吸水性を実現する、という効果を狙ったものである。

上記混合原料に少量のアルミナセメントと水を加え混練した後、流し込みにより型取りした。固化、乾燥ののち、 1600°C にて2時間の焼成をおこない、使用型を作成した。作成した型の例をFig. 1およびFig. 2に示す。それぞれ右側がアルミナ製鋳込み型の写真である。特にFig. 2では型取りをおこなった元型表面の模様が転写できている。

3.2 石膏型とアルミナ型の比較

上記で作成したアルミナ型と比較用の石膏型について、気孔率、気孔径分布、組織、濡れ性を調査し、比較をおこなっ

Fig. 3. Pore size distributions of (a) gypsum and (b) alumina molds measured by mercury porosimetry.

た。

水銀圧入法により気孔径分布を測定した結果をFig. 3に示す。石膏型とアルミナ型の気孔率はそれぞれ63%と30%であり、石膏型のほうがよりシャープな気孔径分布のピークを有していた。平均気孔径は $2.4\mu\text{m}$ と $2.5\mu\text{m}$ 、最小径は $0.12\mu\text{m}$ と $0.15\mu\text{m}$ と、ほぼ同じであり、最大径は $7.7\mu\text{m}$ と $12.6\mu\text{m}$ でややアルミナ型のほうが大きくなっていた。

石膏型とアルミナ型の表面組織を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) により観察した。結果をFig. 4(a)およびFig. 5(a)に示す。石膏型表面は、針状の結晶が絡み合った組織となっており、針状結晶のすきまに気孔が存在していた。一方、アルミナ型表面では、アルミナ粒子が部分焼結 (ネッキング) した組織となっており、アルミナ粒子のすきまに気孔が存在していた。加えて、微細なクラックが観察できた。

石膏型は難濡れ性 (疎水性) を有することが、鋳込み成形に有利であるとされている¹⁾。難濡れ性により、石膏型表面の微細気孔へのスラリー進入が妨げられ、良好な離型性を示す。もし、表面気孔にスラリーが進入すると、アンカー効果により成形体の離型が困難になり、また、目詰まりをおこして吸水性の低下につながる。そこで、ポリカルボン酸アンモニウム塩を分散剤に用いて鋳込み用に調整したアルミナスラリー (純度99.5%) を用いて型への接触角を調べた。石膏型へのスラリーの接触角が 119° であるのに対し、アルミナ型では 105° であり、アルミナ型のほうが難濡れ性に劣っていた。これは、アルミナ粉末をスラリー化する際に加えた分散剤

Fig. 4. Surface structures of (a) gypsum mold and (b) sintered alumina. Sintered alumina was slip-casted into gypsum mold, followed by de-molding and sintering.

Fig. 5. Surface structures of (a) alumina mold and (b) sintered alumina. Sintered alumina was slip-casted into alumina mold, followed by sintering without de-molding.

が、同種材料であるアルミナ型にも作用して、濡れ性を低下させたものと考えられる。そこで、難濡れ性向上と離型性を実現する離型剤の使用を検討した。今回開発したアルミナ型は、成形体と同時に焼成するため、焼成時に燃焼し灰分が残らない疎水性ポリマーを選定し、アルミナ型表面へ塗布した後、接触角を測定したところ、143度へと難濡れ性が大幅に向上した。

3.3 アルミナ型の性能検証

作成したアルミナ型を用いて、今回提案する「セラミックス型にスラリーを鋳込み、固化させて成形体を得た後、成形体を型から脱型することなく型ごと焼成する」という製造プロセスの可能性を検証した。

離型剤を塗布した型に、前述したアルミナスラリーを流し込み、着肉後に排泥、乾燥させた後、脱型なしで型ごと1600℃2hの焼成をおこなった。得られたアルミナ焼結体の例をFig. 1およびFig. 2に示す。それぞれ左側が焼結体の写真である。Fig. 1では1辺の長さ3 cm、厚み1.5 mmの焼結体を得られた。Fig. 2では型表面の模様が転写できた0.7 mmの薄肉焼結体を得ることができた。

得られた焼結体の表面を、石膏型を用いる通常プロセスで

作成した焼結体表面と比較した。結果をFig. 4(b)およびFig. 5(b)に示す。SEM観察によれば、焼成面の粗さは同程度であった。アルミナ型を用い、脱型なしで型ごと焼成した場合でも、石膏型を用いた場合と同等の製品が得られることが確認できた。

鋳込み成形の着肉時に吸水性の問題はみられなかった。着肉はスラリー中の水分が型に吸収され、流動性を失った粉末が型内面に堆積する、というフィルタープロセスで進行する。石膏型の場合、水の流動抵抗は着肉層内のほうが石膏内より高く、着肉速度は初期を除き着肉層内の水の流動抵抗によって決まる、とされている¹⁾。アルミナ型の場合、石膏型に比べて気孔率は低い、同様の理由で吸水性に問題がなかったものと考えられる。

石膏型を鋳込み成形に使用する際、成形体が石膏型由来のカルシウム (Ca) により汚染されることがある。今回作成した型には、アルミナセメントの成分値と配合量より概算すると、CaOは1.7重量%、SiO₂は0.2重量%、TiO₂は0.01重量%、MgOやFe₂O₃はそれ以下、が含まれる。そこで、Caに注目し、この型を用いて焼成したアルミナ表面の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析 (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS) 測定をおこなったが、Caの汚染は検出されなかった。ただし、

Fig. 6. (a) Damaged mold surface and (b) stuck on sintered alumina surface. Here, de-molding agent was not used for slip-casting.

EDS の検出限界が0.2%程度となるため、より微量の Ca 汚染は別手法での検証が必要となる。石膏型からの Ca 汚染は、石膏からの溶出によるものと石膏型の磨耗による付着が原因とされる。今回作成した型は、アルミナを主成分とし、かつ、焼成をおこなうことで粒子間の結合が強固となっているため、Ca の溶出はおこりにくく、磨耗も少ないため、Ca の汚染防止には有利であると考えられる。

ここで、離型剤の効果を示す。上述の例は離型剤を使用しているが、使用しなかった場合、Fig. 6 に示すような、焼結体への型の焼きつきと型の破損が頻発した。離型剤を使用することにより、このような焼きつきを防止できた。離型剤を使用しなかった場合、型表面の粗大気孔あるいはクラックにスラリーが進入して成形体が固着し、焼成後の焼きつきにつながったものと考えられる。離型剤には、塗布することにより、スラリーの進入を防止し、焼成後の離型を容易にする効果が期待できる。

型の繰り返し使用可能性を検証するため、鋳込みと1600°C 2 h の焼成を20回あまりおこなった。この繰り返し後も、作成直後と同様にアルミナ焼結体を得ることができた。

また、繰り返し使用を想定した1600°Cでの保持をおこなって、型の寸法変化と表面状態の変化を観察した。寸法変化をFig. 7 に示す。ここでは作成直後の状態を基準として示してある。使用型作成時の1600°C 2 h の焼成により、型取りした

Fig. 7. Linear shrinkage of the alumina mold during soaking at 1600°C.

Fig. 8. Surface structures of (a) alumina mold after soaking at 1600°C for 48 h and (b) sintered alumina fabricated by using the mold.

元型より1.3%の線収縮がみられた。また、1600°C 48 h の保持後には、使用型より1.2%の収縮がみられた。その表面をFig. 8(a)に示す。初期にみられたFig. 5(a)に示すような微細なクラックが高温保持により拡大していた。型の焼結が進行し、クラック拡大につながったものと考えられる。

1600°C 48時間保持後の型を用いてアルミナ焼結体を作成した。保持後も、作成直後と同様にアルミナ焼結体を得ること

ができた。得られた焼結体の表面状態を観察した結果、Fig. 8(b)に示すように、一部に型表面のクラックの転写が疑われる高さ数 μm の段差が観察された。この段差は、焼結体全体に対しては微細なものである。これを除き、全般に初期の型を用いて作成した焼結体と大きな差はみられず、この型は繰り返し使用に耐えうるものといえる。

本手法を広く応用するためには、他の材料への適用について検討する必要がある。特に、焼成時にガラス等の液相成分を大量に生じる材料や、アルミナ型と反応しやすい成分を含む材料では、張り付きや反応などの問題が生じる可能性があると思われる。これまでに、液相成分を含む例として、今回の型およびプロセスにより、シリカ 5 重量%およびマグネシア 3 重量%を含む液相焼結アルミナの作成が可能であることを確認してある。今後、より多くの液相成分を含む例や反応性に富む成分を含む例での検証が必要である。

4. まとめ

(1) アルミナ製鋳込み型を作成するとともに、型が耐熱性に優れるという特長を活かし、型にスラリーを鋳込み、固化させて成形体を得た後、成形体を脱型することなく型ごと焼成する、という新しいセラミックスの製造プロセスを提案した。

(2) 上記方法により、アルミナ焼結体を得ることができ

た。

(3) アルミナ型の性能評価とそれを用いて作成したアルミナ焼結体の評価をおこない、石膏型を用いた場合と比較した。結果、アルミナ型を用いる場合でも石膏型と同等のアルミナ焼結体を得ることができることがわかった。

(4) 離型剤を使用しない場合、型への焼き付きが頻発したが、焼成時に消失する離型剤を使用することで問題解決できた。

(5) 鋳込みにより作成した成形体を型と同時にハンドリングすることが可能となることから、バインダー量の削減やハンドリング困難な大型品・薄肉品製造への適用が期待できる。

謝 辞 本研究は、文部科学省都市エリア産学官連携促進事業「環境調和性成形型及び製品化技術の開発-非石膏型によるプレス・鋳込み成形量産システムの開発」として行われた。

References

- 1) “Ceramics Processing -Powder Preparation and Forming-,” The Ceramic Society of Japan (1984) pp. 158-159.
- 2) SAN-ESU GYPSUM CO., LTD., <http://www.san-esugypsum.co.jp/hurugata.html>.
- 3) Y. Kondo, Y. Hashizuka, M. Nakahara and K. Yokota, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 928-931 (1993).