研究速報

高純度アルミナのスリップキャスト成形とその焼結体

(名古屋工業技術試験所) 水田博之, 芝崎靖雄, 酒井清介
(大明化学工業株) 片桐誠, (ニッコー株) 藤本久和

Hiroyuki Mizuta, Yasuo Shibasaki, Kiyosuke Sakai, Makoto Katagiri, and Hisakazu Fujimoto :
Slip Casting and Sintering of High purity Alumina

Slip casting method for submicron high purity alumina was developed by optimizing the concentration of slip and dispersant, and using resin mold as a substitute for plaster and apparatus with vacuum-pressure system. The results obtained were summarized follows :

- 1) High density green body (>80%) was obtained.
- 2) High strength alumina (700~800MPa) was obtained after sintering the body at 1250~1300°C. This value is equal to that of alumina sintered under HIP and HP at 1500~1600°C.
- 3) This high strength comes from uniformly controlled small grain size (1~3 μ m) of sintered body which results in grain fracturing instead of grain boundary fracturing of conventional alumina ceramics.

(Received August 12, 1988)

I 緒 言

最近のセラミックスの高純度化に伴って、その原料粉体も同様の傾向にある。特に易焼結性を反映した表面活性の高い微粉末のスリップキャスト成形において、ち密な焼結体を得るには分散処理の制御技術が極めて重要になっている。低ソーダアルミナ原料を用いたスリップキャスト成形の報告は多いが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾、高純度アルミナ原料を主としたサブミクロンのスリップキャスト成形に関する報告は少ない。また高純度アルミナのスリップキャスト成形に石膏型を用いた場合、型からのCa, S等の不純物の混入により焼結性が著しく阻害され、更に着色の原因となる等の欠陥が問題になっている⁽⁴⁾。これ等の問題点を解決するために、1次粒子からなる分散性の良いスリップ調整と不純物が混入しないと考えられる合成樹脂製の微細連通気孔を有した型材を用いて真空・加圧法によるスリップキャスト成形を行った。この結果、従来のアルミナセラミックスと比較して、より低温焼結でち密化が可能であり、しかも高強度な焼結体が得られることが分かった。本研究では、スリップ組成及びその流動方向における焼結体の均質性を曲げ強度と関連させて検討した。

II 実験方法

II-1 高純度アルミナ原料

高純度アルミナの製法はアンモニウムドーソナイト ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) を出発原料としてこれを仮焼して得た $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末である⁽⁵⁾。実験には2次凝集粒子の少ない単粒子に粉碎したものをを用いた(大明化学工業製: TM-D)。その化学組成及び粉体の特性をTable 1に示す。

II-2 スリップ調整

分散剤は金属陽イオン系不純物の混入が少ないポリカルボン酸型のアンモニウム塩(東亜合成製:アロンA-6114)を用い,また溶媒には蒸留水を使用して調整を行った。アルミナ原料に対する分散剤濃度は予備実験の検討から次のように設定した。即ち,スリップの見掛け粘度が最小値を示し完全解膠と考えられた0.7wt%と,これより粘度が高くて若干解膠不足の0.6wt%とである。なお過解膠以上の濃度においては成形体に亀裂が発生し,同様な欠陥が低ソーダアルミナのスリップキャスト成形でも指摘されており省略した³⁾。スリップは低水分率を目標にし予備実験から本アルミナの臨界水分量と考えられる23wt%とこれより若干高い水分率の25wt%とである。分散処理はアルミナ2000gをバッチ量に所定量の分散剤と蒸留水を加えて,原料アルミナと同質のボール(径10mmφ)3000gとアルミナ製ボットミル(日本化学陶業製:SSA型・3000ml)を用いて約16時間の混合を行った後,約20分間の真空脱泡(約760mmHg)処理を行った。

Table 1 Properties of high purity alumina powder.

純度	99.99%	不純物	ppm
比表面積	14.0m ² /g	Na, K Fe Si	8,3 8 15
1次粒子径	0.1μm	Mn, Cr, Cu	1
平均粒子径	0.4μm	Th, U	<4(ppb)

A : 真空ポンプ E : 型締め機
B : コンプレッサー F : スリップ
C : タンク G : 多孔質樹脂型
D : 攪はん機

Fig. 1 Schematic diagram of vacuum-pressure casting apparatus.

II-3 スリップの粘度測定

真空脱泡後のスリップの粘度は回転式粘度計(東京計器製:E型粘度計)と循環式恒温槽を用いて,スリップ温度を $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$ で測定した。ローター回転数は1~100rpmの範囲を自動操作でずり速度-ずり応力を測定しずり流動曲線を作成した。また見掛け粘度値は5rpmのずり速度を採用した。

II-4 真空・加圧法によるスリップキャスト成形

合成樹脂製の型材(ニッコー製:セラブラスト)は,50~200μmの粗い連通孔径を有した下面層と10μm以下の微細孔径を有する成形面層の2層構造からなり,その強度は石膏型の10倍以上である。この型自体には毛細管現象による水を吸収する力が弱いために,型の連通気孔を通じ減圧吸引が必要である。Fig. 1に本実験で用いた真空・加圧鑄込装置(高木製作所製:AT-477)の構成を模式図で示す。着肉形成時は型内部を真空ポンプにより減圧吸引してスラリーの水分を濾過させる。一定の減圧吸引後は逆に型内部にコンプレッサーの圧縮空気(約2.0kg/cm²)を送り成形体を離型させる方法である。本実験では,真空・加圧容器中のスリップを圧力6kg/cm²で型内に送り,直ちに減圧

吸引して30分間を成形時間として板状成形体(10×60×80mm)を製作した。

II-5 成形体及び焼結体の特性試験

成形体は室温並びに115℃で十分に乾燥後、電気炉(大気雰囲気中)により約40℃/hr.で昇温し、所定温度(1250, 1300, 1350, 1400℃)で約3.0時間焼結した後、炉中で自然放冷した。かさ密度は水中重量法により求め、生密度は800℃で仮焼を行い測定した。試料の微構造は走査型電子顕微鏡(日立製:S-530形)で破面及び鏡面仕上げ後のサマールエッチング処理を行い観察した。また一般的なスリップキャスト成形ではスリップの流動方向で型界面における粒子充填の進行が急速であり、このために欠陥として層状の構造ができることや、また成形体の中心部は外部に比べて粗充填になり易い^{1), 3), 4)}。このようなスリップの流動方向に伴う成形体組織の不均一性を調べるために、強度試料の厚み(3mm)方向をスリップの流動方向面に平行(∥)及び垂直(⊥)とに分けて検討した。試料の切削加工及び研磨はダイヤモンド1カッター(レジノイドボンド#120)、仕上げ研磨(#400)によつて強度試料(3×4×40mm)を製作した。強度測定はオートグラフ(島津製作所製:AG-500A)を用い3点曲げ法によりスパン30mm, クロスヘッド速度0.5mm/minでJIS-R1601に準じて行なった。

III 結果と考察

III-1 スリップの特性

スリップのレオロジー的な特徴はいずれもが擬塑性流体であり、また回転数によるずり速度の上昇・下降時で示される流動曲線は同一経路をたどりチクソトロピー性が認められなかった。これらの擬塑性に対するずり速度と見掛け粘度の関係を両対数にプロットし流動性の違いをFig. 2に示す。ずり速度の増加によるスリップの見掛け粘度の低下(直線の勾配)は凝集構造の強度に対応している⁶⁾。この関係からスリップ組成での臨界水分量(23wt%)や解膠不足の分散剤量(0.6wt%)では粘度が高いが直線の勾配に大きな差がないことから凝集構造の強度には差がないものと推定される。

Fig. 2 Viscosity vs shear rate of casting slips.

III-2 成形体及び焼結体の特性

スリップ組成と成形体及び焼結体の各特性値の結果をTable 2にまとめて示す。スリップ粘度は6.6~1.8 Pa.sと大きな差を示すが、成形体の生密度は2.40~2.44 g/cm³であり、粘度に比べて大きな差がなく各スリップにおける粒子の分散状態は適切と考えられる。また焼結体のか

さ密度はすでに1250℃において理論密度の98%を達成しており易焼結性が反映された。更に焼成収縮率は所定温度範囲において約15%以下であり、特にスリッ濃度間の違いによる差が認められなかった。焼結体の平均曲げ強度は分散剤量の差によって、また後述のワイブル分布(Fig. 3)で示すように有意な差が認められた。即ち、完全解膠のものより、若干解膠不足の方が明らかに高い強度が得られる。この要因として、前者では分散剤の量が多いためにその加熱分解後に生じたガスが残留し孤立気孔(電顕写真後述)が多いために内部欠陥となり強度が低下したものと考えられる。後者では孤立気孔が少ないこと、更に分散粒子の弱い凝集傾向により着肉過程での透水性が比較的に良いために着肉層が均質性であったためと考えられる⁷⁾。

III-3 焼結体の均質性

スリッの流動方向に対する組織の不均一性を調べるために、平行(Ⅱ)及び垂直(Ⅰ)試料とに分けた焼結体の曲げ強度とワイブル係数では特に大きな差は認められなかった。そこで平行(Ⅱ)及び垂直(Ⅰ)試料とを同一にして曲げ強度とワイブル分布の関係をFig. 3に示す。図からも流動方向でその分布には偏りが無いことが示され、これにより流動方向で粒子充填による組織に大きな違いがなく焼結体は均一と考えられる。

III-4 焼成温度による焼結体の強度

Table 2 Characteristic of slips composition for green bodies and sintered bodies at 1350℃.

水分量 (wt%)	23		25	
分散剤量 (wt%)	0.6	0.7	0.6	0.7
スラリー粘度 (Pa.s)	6.6	2.5	3.6	1.8
粘性指数 (n)	0.59	0.54	0.51	0.47
成形体生密度 (g/cc)	2.41	2.44	2.40	2.42
焼結体かさ密度 (g/cc)	3.97	3.96	3.96	3.95
平均曲げ強度 (MPa)	683	591	706	573
ワイブル係数 (m)	8.3	8.9	10.2	6.3
平均曲げ強度 (MPa)				
垂直方向 (⊥)	742	613	702	613
平行方向 (Ⅱ)	638	587	721	583

Fig.3 Relationship between Weibull plotted and bending strength of sintered bodies at 1350℃.

焼成温度を変えた曲げ強度の結果をFig. 4に、また試料の破面及び鏡面熱エッチング試料の代表的な微構造の観察をFig. 5にそれぞれ示す。温度の低い1250℃では800MPaと最高値を示した。しかしこれより温度が高くなり、最高温度の1400℃では平均560MPaであり強度が約30%低下した。また破面及び熱エッチング試料のSEM像で観察されるように強度は焼結体の粒径に依存していることが示される。即ち、1350℃以下の焼結体では粒成長が約1~3 μm と小さくて均質であり、また破面の組織は主に粒内破壊で進展しており強度の高い要因になっている。これに対して、1400℃の組織では粒成長が大きく約5 μm 以上のものが認められ、その破面は粒界破壊が支配的であり温度によって破壊の組織に違いが認められた。また粒径と強度の関係には、粒径が大きくなると焼成後の冷却過程でアルミナの高い熱膨張率とその異方性により熱応力が生じ粒界に亀裂が伴い強度の低下が考えられる⁸⁾。このためにち密で高強度の焼結体を得るには1250~1300℃の低い温度が望ましいことが分かった。

Fig.4 Relationship between firing temperature and sintered bodies.

IV 結 語

サブミクロンの高純度アルミナのスリップキャスト成形に樹脂製の型を用いて、スリップの組成及び成形体や焼結体について検討し次のような結果を得た。

- 1) 複雑成形の可能なスリップキャスト法でち密な成形体(密度60%以上)が得られた。
- 2) 曲げ強度は平均700~800MPaであり、これはHIP及びホットプレス焼結体に匹敵する高強度のものが得られた。
- 3) 分散剤の量は若干解膠不足(0.6wt%)の方がよりち密な焼結体を得られた。
- 4) 焼成温度は粒成長の大きさ(約1~3 μm)と強度特性から1250~1300℃が適切と考えられた。
- 5) スリップキャスト成形に合成樹脂型を用いることにより石膏型で生ずる多くの問題が改善されることが分かった。

本実験の遂行に当りワイブルプロットのプログラム及び強度測定に名古屋工業技術試験所渡村信治博士、小塚晃透氏、伊藤勝氏の御協力を賜った。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐藤, 斉藤, 田中: 京都市工業試験場研究報告, NO11号(1983), 46.
- 2) 田中, 荒木, 杉原, 鳥居: 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 第12号(1983), 21.

- 3) 国枝：三重県窯業試験場年報，Vol. 20 (1985)，4.
- 4) 水田，伊藤，渡村，芝崎，竹内：窯業協会 62年年会講演予稿集 (1987)，2106, 659.
- 5) 加藤，伊賀，幡野，伊沢：窯業協会，84 [5] (1976)，215.
- 6) 川崎：NEW FOOD INDUSTRY Vol. 22 (1980,) No. 4~6.
- 7) 荒川，小林，松山，西川：材料，第36巻第410号 (1987)，16.
- 8) 松尾，木村：耐火物，No. 11 (1987)，39-653.

Fig. 5 Scanning electron micrographs of sintered bodies microstructures.
A: Fracture surfaces, B: Polished and thermal etched surfaces,