研 究

アルミナ超微粉の加圧鋳込み成形

田島 俊造, 鈴木 裕之, 黒木 英憲

広島大学工学部第一類, 〒724 広島市鏡山1-4-1.

Pressure Slip Casting of Submicron Alumina Powder

Shunzo Tashima, Hiroyuki Suzuki and Hidenori Kuroki

Cluster1, Fac. Eng., Hiroshima University, 1-4-1 kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724.

Received August 28, 1992

Compacts are formed by pressure (0.9MPa) slip casting from a submicron Al_2O_3 powder using sheet filter. The process is compared with the conventional one using plaster mold. Two types of filters are ; 1. acetyl-cellulose sheet with the thickness of $125\mu\text{m}$ and the hole size of $0.2\mu\text{m}$ backed by a plate of porous aluminum ; 2. plaster mold reinforced by analuminum tube. An Al_2O_3 powder with the average particle size of $0.22\mu\text{m}$ and the purity of 99.99% is dispersed in a ball mill to prepare slips with coefficients of viscosity in the range of 400~600mPa·sec.

The results obtained are summarized as follows:

1. The rate of increase in the depth of the cake formed from the slip is represented by a constant $K=L^2/t$ (L :the thickness of the cake [mm], t :the time [min]). The value of K is $0.08\text{mm}^2/\text{min}$ in conventional slip casting with the plaster mold and about $1.0\text{mm}^2/\text{min}$ in pressure slip casting with the plaster mold or the cellulose sheet.
2. The sintering of the compacts are obstructed by the contamination from a plaster mold. The thickness of the contaminated layer in the compacts is about a few millimeter from the cake-mold interface.
3. Density of 99 to 99.5% and bending strength above 700MPa are obtained in the alumina compacts sintered at 1250°C for 1.5hr, in the pressure slip casting with the acetyl-cellulose sheet filter.

1 緒 論

最近, ファインセラミックスを強靱な機械部品として用いるためサブミクロン粉末を均一かつ高密度に固化す

る成形技術の開発が強く望まれている¹⁻³⁾. その一つとして泥漿による鋳込み成形法が注目され, 泥漿を濾過, 着肉させる方法として, 従来の石膏型に代えて多孔樹脂

型を使用し加圧成形する方法が報告されている²⁻⁴⁾。この方法では成形体の汚染が少なく加圧により成形速度も改善されるなどの特長を有するが、なお目詰まりが発生し易く型の寿命が不安定、型材中の気孔径の制御が困難などの問題がある。

本実験では、泥漿を濾過する材料としてセルロース・シートを使用する加圧鑄込み成形を試み、正確な着肉速度の測定方法を確立して着肉速度定数を求めると共に、成形体の諸特性などを評価して実用化の可能性を検討した。さらに、従来の石膏型を使用した鑄込み成形法との比較も行った。

2 実験方法

2.1 使用材料

本実験で使用した市販アルミナ粉末（大明化学製タイミクロンTM-DAR）の特性をTable 1に示す。2次凝集粒子の少ない単粒子に粉碎されたもので、非常に微細かつ高純度である。分散処理の条件及び泥漿の特性はTable 2に示すように既報⁵⁾とほとんど同様である。すなわち、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム（東亜合成化学製アロンA-6114）を、結合剤にはアクリルポリマー（東亜合成化学製AS-7503）を用い、結合剤の添加量は成形体強度を検討して0.1mass%とした。泥漿の粘度はずり速度 19.2s^{-1} において $400\sim 600\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

なお、泥漿の水分量は22~28%で検討したところ、低い場合に多少着肉速度が速いほかは、成形体、焼成体のいずれに対しても影響が小さかったため、25%の場合に

Table 1 Properties of the alumina powder used.

Purity	99.99%	Impurity(ppm)					
Surface area	15.1m ² /g	Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
Average particle size	0.22μm	13	9	3	2	2	1

(Analytical values by Taimei-Chemical Company)

Table 2 Compositions and properties of slips.

Solvent (Ion-exchanged water)	25 mass%
Dispersion agent (Poly-carboxylic ammonium)	0.6 mass%
Binder (Acrylic polymer)	0.1 mass%
Dispersion time	16~48 hr
Coefficient of viscosity	400~ 600mPa·s

ついでのみ示す。

2.2 成形法

成形法の概略をFig.1に示す。内径10×高さ90mm(肉厚3mm)のアルミニウム製の金型底部を所定の多孔体で塞いで泥漿を装填、上部より0.9MPaの圧縮空気を送って成形した。

底部は、1. シート状フィルター(酢酸セルロース製、厚さ125μm、孔径0.2μm)の背後に多孔金型を置いたもの； 2. 石膏型を金枠で補強したもの； の2種類とした。なお、石膏型では加圧しない通常の鑄込みも行った。

2.3 着肉厚さ測定

従来、泥漿鑄込み成形法の着肉厚さ測定は、所定時間着肉後に泥漿を排出し、型に付着した部分を着肉層として扱う方法⁴⁾が一般的である。しかし、この方法では着肉層上部に流動性の低下した泥漿が中間層として付着残留しているので、その部分は乾燥焼成時の収縮が特に大きくなる。寸法精度重視の機械部品成形に当たっては、これを着肉層と見なすことはできないから、緻密に充填された本来の着肉層を正確に測定するため、中間層を含む金型内の着肉層に測定子を押し込む方法を考案した。

実験装置をFig.2に示す。手順は、金型上部から着肉層に対し鉛直方向に測定子を静かに挿入し、測定子が止まった状態で10sec間静置、次に測定子上部までの高さをハイトゲージで測定した。ここで測定子に載せる重錘を適当に選定すれば、中間層に影響されることなく正確な着肉厚さを測定できる。重錘の大きさは以下の方法で決定した。

石膏型を用いて加圧しない通常の鑄込みを行い、90min後に泥漿を排出して着肉部分の水分分布を測定した結果を最大、最小値を併記してFig.3に示す。試料数は50個である。図中、鑄型界面から5mmまでは水分量14%以下でばらつきが小さいが、5mmを越えると水分量が多くばらつきも大きい。このばらつきの大きい部分が中間層と見なされる。そこで、前述の方法による成形体高さの測定値が5mmとなるよう測定子の重錘を調整したところ300gとなった。この場合、着肉層と判定された部分の水分量の標準偏差は、成形体高さの測定値に関係なく0.21mass%と小さく、本押し込み法は実用度の高い測定法と考えられる。

2.4 成形体の乾燥・焼成

成形体はまず室温で8hr、さらに40℃で8hr、100℃で4hr乾燥した。次に、大気炉により120℃/hrで昇温して500℃で1hr脱脂を行い、その後200℃/hrで昇温して800℃で1hr仮焼成、あるいは1250℃で1.5hr焼成を行った。

Fig.1 Molds.

Fig.2 Apparatus for measurement of the cake depth formed from a slip.

Fig.3 Moisture distribution of cakes.

焼成後は炉中で240℃/hrで常温まで冷却した。

2.5 成形体及び焼成体の評価方法

成形体及び焼成体の評価は、ほぼ直径10×高さ12mmの生成形体を作製して中央部で上下に切断し、それぞれの成形体水分量、粒子充填率、Ig.loss(800℃,1hr灼熱減量)、焼成体かさ(相対)密度などを測定して行った。また、焼成体破面及び鏡面仕上げ熱腐食面をSEMによって観察した。

なお、成形体粒子充填率は800℃仮焼成体を用いて水中重量法により測定した。仮焼成体を用いたのは乾燥しただけの成形体では水中測定が困難なためである。また、焼成体かさ密度も水中重量法により測定した。

3 結果及び考察

3.1 着肉速度

泥漿鑄込み成形における着肉厚さと着肉時間との関係は、D.S.Adcockら⁶⁾及び正笠⁷⁾等によって、着肉厚さの2乗と時間が比例関係となることが示されている。すなわち、

$$L^2 \propto t$$

$$\therefore K = L^2 / t \quad \dots\dots(1)$$

ただし、K: 着肉速度定数(mm²/min)

L: 着肉厚さ(mm)

t: 時間(min)

石膏型及びセルローズ・シートを用いて着肉速度を測定した結果を、着肉速度定数Kの計算結果も含めてFig.4に示す。

石膏型を使用して無加圧で鑄込んだ場合、Kが0.08mm²/minと小さく、成形に長時間を要する。しかも、実際に長時間連続して成形を続けると泥漿は2次凝集するので、

Fig.4 Relationship between L^2 and time.

着肉が進行せず厚肉の成形体はできない。すなわち、この程度のK値では実用に適さないと考えられる。この様に従来⁸⁾より低い値となったのは、泥漿の粉体粒子が微細化するとKが小さくなる⁹⁾ことその他に、従来の泥漿を排出する方法による着肉厚さ測定法では着肉後に上澄み泥漿を流し去るだけなので、中間層を着肉層の一部とみなしてKを過大に測定していた可能性がある。不完全着肉の中間層は、成形体の粒子充填率が低く乾燥焼成時の寸法変化率が大いので、寸法精度が重視されるファインセラミックスの成形では従来のように着肉層として扱うべきではないと考えられる。

一方加圧成形は、石膏型の場合もセルロース・シートの場合も、共にKが $1.0\text{mm}^2/\text{min}$ 前後であった。このように石膏型を使用しても加圧することによってKを大きくすることができる。またセルロース・シートと石膏型の値が同等なことから、これらはよく似た機構で着肉しているであろう⁴⁾。

3.2 成形体の特性

水分量、粒子充填率、Ig. loss をTable 3に示す。水分量は石膏型及びセルロース・シートのいずれを使用しても、13.3~13.6%でほぼ同様に低く、上下方向の勾配も小さい。

粒子充填率も石膏型及びセルロース・シート使用の両場合に、62.8~63.0%でほぼそろっており、全てセラミックス成形体の理想的な粒子充填率である60%を越えている。

Ig. lossでは、石膏型使用とセルロース・シート使用に多少の違いが認められた。セルロース・シートでは成形体水分量と同様に成形体上部で値が大いのにに対し、石膏型では成形体下部の方が値が大きい。これは石膏型表面から有機物を含んだ不純物が浸透したことを示唆している。

以上、石膏型下部のIg. lossを除いて全体的に均一で良好な成形体を得られた。もちろんこれには、従来の報告と異なって不完全着肉部分(中間層)を除き、本来の着肉層のみで評価したことも寄与しているはずである。

3.3 焼成体の特性

1250℃-1.5hr焼成体の外観を検討したところ、石膏型を使用した場合、成形体底部に焼成が他に比べ不完全な部分が認められた。焼成体を切断してガラス板上に置き、光を透過して撮影した写真をPhoto.1に示す。セルロース・シート使用の場合は全体に半透光性であったが、石膏の場合に下部の型界面付近が白濁していた。この部分の破面のSEM写真を800℃仮焼成体の破面と比較して

Photo.2に示す。アルミナ粒子の焼成が全く進行せず全体に粒界破壊であり、800℃仮焼成体の破面に類似した状態であった。この白濁部は、無加圧の場合、成形時間4hrでの3mmまで徐々に成長しその後は変化がなく、加圧の場合、成形時間1hrで1.5mmまで成長しその後多少薄くなる傾向であった。加圧した場合は泥漿から型方向への水の流れが速く、汚染物質の拡散が防がれるのであろう。

この白濁部のみを切り取ってかさ(相対)密度を測定した結果をFig.5に示す。石膏型を使用した場合、上部では相対密度が98.6%以上であるが、白濁部(下部の界面から3mm)は相対密度が低く1250℃では焼成困難であった。一方、セルロース・シートを使用した場合、成形体上部、下部が共に相対密度99%以上になり、均質な焼成体を得られた。

Table 3 Properties of compacts. (%)
(Pressure: 0.9MPa)

		Plaster	Cellulose
Moisture of green compact	Top	13.5	13.6
	Bottom	13.3	13.5
Relative green density	Top	62.8	62.9
	Bottom	63.0	63.0
Ignition loss	Top	0.86	0.86
	Bottom	0.92	0.76

Photo.1 Transmission photograph of compacts sintered at 1250℃ for 1.5hr.

Photo.2 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of a compact semi-sintered at 800℃ for 1.0 hr, and a compact sintered at 1250℃ for 1.5 hr showing an area near cake-plaster interface.

石膏型の場合に型界面部で焼成が進行しないのは、水田ら³⁾が示しているように石膏型からのCaやSの汚染によるものと推測され、石膏型による成形では高品質のアルミナ焼成体を得ることが困難と考えられる。ただ、型界面から数mm以上内部では高い焼成密度が得られており、成形後に表面を削除できる場合には石膏型でも問題ないであろう。

他方、セルローズ・シートを使用した場合の1250℃-1.5hr焼成体について破面及び鏡面仕上げ熱腐食面を観察したSEM写真はPhoto.3のようであった。破壊は主に粒内を通して進展しており、熱腐食面でもボイドが観察されず粒径がそろって全体に均一かつ緻密な組織が観察された。熱腐食写真の切片長から算出した平均粒径は約0.9 μ mで、高強度が予想できる。実際、この焼成体を用いて4点曲げ強さ試験(JIS R1061)を行った結果は724.2MPa(標準偏差83.3MPa)であり、ばらつきがやや大きい³⁾が、ほぼ多孔樹脂型の場合³⁾と同等の高強度であった。

従って、多孔樹脂型に代えて使い捨てのセルローズ・シートを用いる本実験の方法では、反復使用時の樹脂型

の目詰まり問題を回避し、しかも樹脂型と同様に型からの汚染も回避できることが長所である。

4 結 論

平均粒径0.22 μ mの高純度アルミナ超微粉の泥漿を用いて加圧鑄込み成形法(0.9MPa)について検討し、次のような結果を得た。

1. 着肉部に直接測定子を押し込む測定法によれば、従来の泥漿を排出する方法に比べ実測的な着肉速度が測定できる。
2. 1.の方法によると、本実験で使用したアルミナ超微粉の着肉速度は、加圧した場合、石膏型及びセルローズ・シートのいずれを使用しても定数 $K \approx 1.0 \text{ mm}^2/\text{min}$ であってかなり速いが、石膏型を使用して加圧しない場合は $K = 0.08 \text{ mm}^2/\text{min}$ となって非常に遅い。
3. 石膏型を使用した場合、加圧の有無に関係なく型表面から不純物の汚染があり焼成が阻害される。汚染層の最大厚さは、無加圧の場合成形時間約4hrで約3mm、加圧の場合成形時間1hrで約1.5mmである。
4. セルローズ・シートを使用して加圧成形した場合、1250℃の低温焼成で、微細で緻密かつ高強度の焼成体(平均粒径0.9 μ m, 相対密度99%以上, 4点曲げ強度700MPa以上)を得ることができ、多孔樹脂型と同程度の結果であった。

文 献

- 1) 高橋実, 鈴木傑: ケミカルエンジニアリング, (1987) 281.
- 2) 水田博之, 芝崎靖雄, 酒井清介, 片桐 誠, 藤本久和: 粉体および粉末冶金, 35(1988) 619.
- 3) 水田博之, 芝崎靖雄: 金属, 59(1989) 6, 14
- 4) 星幸二, 深谷英世, 伊藤政巳: 愛知県常滑窯業技術センター報告, 17(1990) 35.
- 5) 田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992) 39.
- 6) D.S. Adcock and I.C. McDowall: J. Am. Ceram. Soc., 40(1957) 355.
- 7) 正笠俊司: 日本機械学会第68期全国大会講演会講演論文集 Vol. A, 218(1990).
- 8) 内村勝次: セラミックスの成形法の新しい概念とノウハウについての徹底研究, 日本セラミックス協会陶磁器部会 (1991.7.12開催) 資料, 42.
- 9) 滝本幹夫: セラミックスの成形法の新しい概念とノウハウについての徹底研究, 日本セラミックス協会陶磁器部会 (1991.7.12開催) 資料, 26.

Fig.5 Relative density in 1250℃-1.5hr sintered compacts.(%)

Photo.3 Scanning electron micrographs of fracture surface and polished-and-thermal-etched surface of compacts sintered at 1250℃ for 1.5hr.