スラリキャストした金属・セラミックのガス雰囲気反応焼結による多孔質セラミック

今村 正人^{☆1}, 中島 紀一^{☆1}, 柳沢 章^{☆2}
野口 裕之^{☆3}, 中川 威雄^{☆3}

^{☆1} 新東工業(株)東京研究所, 〒338 浦和市西堀4-6-10.

^{☆2} 日本工業大学機械工学科, 〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町学園台4-1.

^{☆3} 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.

Reaction Sintering of Porous Ceramic from Slurry Cast Metal-ceramic Green Compact in Gas Atmosphere

Masato Imamura^{☆1}, Kiichi Nakajima^{☆1}, Akira Yanagisawa^{☆2}
Hiroyuki Noguchi^{☆3} and Takeo Nakagawa^{☆3}

^{☆1} Tokyo Research Center, Sintokogio Ltd., Nishibori, Urawa 338.

^{☆2} Dept. Mech. Eng., Nippon Inst. of Tech., Gakuendai Miyashiro, Saitama 345.

^{☆3} Institute of Industrial Science, Tokyo University, Roppongi Minato, Tokyo 106.

Received January 13, 1993

Porous ceramics were made by means of sintering the compacts manufactured by slurry casted mixtures of the powders of metal and ceramics in the atmospheres of various gases. According to this method, some near-net shaped porous ceramics were acquired owing to the balance of the size change between the expansion in the reaction process of the metal powders and the atmosphere gas and the shrinkage in the sintering process. Some conceptional descriptions about this method are made in this paper.

1 緒 言

スラリキャストした金属・セラミック混合粉末多孔質成形体をガス雰囲気内で焼結することにより、雰囲気ガスと金属との反応焼結（セラミック化）過程での膨張とその後の焼結収縮がバランスして寸法変化が小さい焼結体が製造できる。著者らはこの方法を用いて通常の金型成形で用いる大がかりな設備を用いずに、鉄-ムライト混合粉末成形体を製造し、さらに大気中で酸化焼結することにより、金型寸法とほぼ等しい寸法を示す、酸化鉄-ムライト複合焼結体の製造が可能であることを示した^{1, 2)}。金属粉末として鉄粉を用いた場合には固相反応であるが、アルミなど³⁻⁵⁾の比

較的低融点の金属を用いた場合には液相反応となり反応挙動は異なる。これらの自己反応焼結⁶⁾挙動についての基本的概念のまとめを報告する。

2 ニヤネットシェイプ成形のための考え方

一般に粉末成形体は焼結で収縮するため、寸法変化を小さくする為になんらかの方法で膨張因子を焼結工程に導入する必要がある。通常の方法の場合にはこれは期待できないので、収縮分を見込んで大きめに作る必要がある（伸尺の使用）。反応焼結の場合には付加反応で成形体を膨張させる事が可能で、金属系の焼結材では一般的に行なわれているが、これをセラミックの焼結に利用する。

具体的には金属のガス化合物であるセラミックそのものを粉末成形・焼結して製品を作るのではなく、セラミックを構成する金属を粉末成形し、焼結時に成形体外から導入したガスと反応焼結させてセラミック製品を作る方法で、付加反応により膨張をもたらす事で寸法変化を小さくできる（Fig.1 参照）。

Fig.1 Schematic illustration of slurry-casting and self reaction sintering.

3 グリーン体の成形

3.1 振動スラリーキャスト

成形法として無加圧成形法の一つである振動スラリーキャストを用いる。

通常の圧縮成形では製造可能な成形体の大きさが使用するプレス能力に依存し、しかも金型成形の場合には成形抵抗により成形体の均一性も問題となる。

スラリーキャストでは溶媒を使用して粉末を流動化させるため、成形にあたって加圧力を必要とせずに粉末を型内に流入できる。流動性を与えるための適切な溶媒量は粉末の粒度分布に応じて変化する³⁻⁵⁾。そのため、使用する粉末粒間を埋めるだけの最低限の溶媒を添加して湿潤したあとで、チクソトロピーを生かして振動により流動化する（低エネルギー無加圧成形）。今回は、使用している粉末の平均粒径が約数 $10\mu\text{m}$ と大きく溶媒との分離傾向が大きいため振動方式を使用する。

作用させる振動は振幅と振動数が問題になる。これは掲載重量に依存する。さらにスラリーに関しては加振時間によりその性状は大きく変化する。基本的にはスラリー中の粉末粒子1個を移動させ、

これを連鎖的に進行させれば良いのでそれほど大きな振動は必要としない。スラリー粘性におよぼすこれらの効果は Fig. 2 に示すように比較的大きいので、基本的には振幅 1mm以下で振動数100Hz以下で十分な流動性を与えることができる。ところが実際の加振状態では追従時間や溶媒添加量に対する流動性の変化が大きいため、コンクリー

Fig.2 Effect of frequency, amplitude and binder content on the viscosity.

Fig.3 Variation of slump value with time.

ト工学で使われるモルタルの流動性を示すスランプ値の変化が Fig.3⁷⁾ に示されるように著しく変化する。

3.2 自硬性セラミック

しかも溶媒としてそれ自身が固化特性をもつ自硬性無機バインダ（加水分解エチルシリケート）を用いているため、成形ムラを生じる可能性が小さく、比較的均一な成形体を簡便に得られるためである^{1-5, 7-9)}。この際、型に凹凸を設ける事で微細転写も可能となる。加えて、石膏型の使用のようにスリップ中の溶媒液の抽出により固化せず、バインダの硬化後に溶媒を乾燥除去できることも特徴である。この際、乾燥クラック防止のために強化用繊維（ファイバ）を利用する事もある⁹⁾。また、脱泡不良の改善や過剰バインダの抜き取りが必要であれば低加圧力成形（流動成形）する事もある⁹⁾。

4 ガス反応焼結（自己反応焼結⁶⁾）

反応焼結は基本となる物質を混合したグリーン成形体マトリクスでの元素間の反応である。今回は反应用ガスをグリーン体の系外の雰囲気から導入し、反応させる方式である。成形体は多孔質であり、連通気孔を通じて表面だけでなく内部までガスの進入が進む¹⁰⁾ので、比較的容易に反応焼結が進行し、成形体内の金属粉のセラミック化が進み既に存在するセラミック粒子間を拡げると共に基地強度が生じる。類似反応にCVDとCVIの関係がある。

5 基地膨張のための基本アイデア（考慮点）

反応焼結を進める際に種々の問題が生じたので、対策を講じて処理する。

問題点①：ガスとの反応以前にマトリクス材料の焼結が進む

対 策：流動層あるいは俠雑物を入れる

意 図：マトリクス材を分離・分散

問題点②：セラミック粉末粒径（金属粉末粒径に對して）

対 策：小さくする（従来法：凝集防止）

大きくする（石垣構造）

意 図：金属粉の分離

→ セラミック粉間の拡大の促進

これらの関係をまとめて Fig. 4¹¹⁾に示した。

問題点③：見掛けの膨張量が小さい

対 策：バインダ量を少なくする

意 図：ガス反応膨張を積極的に利用するため、雰囲気湿度の調整により充填密度を上げる事で、相対膨張量を大きくする。

6 ガス反応の実例

セラミック特に、酸素あるいは窒素化合物の場合には金属粉末成形体のガス反応焼結が可能である。

Fig.4 Schematic illustration of reaction-sintering between aluminium and oxygen in atmosphere.

6.1 酸化(大気)雰囲気

◎ Fe (介在相: ムライト)

Fig. 5 に示すように反応層の成長は時間に対して一次式¹²⁾で現れ、充分なガスの供給がなされる表面反応律則である。しかも、反応焼結温度へ迅速に昇温するほうが成長速度が大きいことから、酸化物の核生成頻度が高く反応が進みやすい事を示唆している。

Fig.5 Effect of heating rate on the sintering of iron-mullite.

◎ Al (介在相: アルミナ)

通常の圧縮成形体では金属粉の湧出が起きるため、20%¹³⁾以上金属粉を入れる事ができなかったが、無加圧成形多孔体ではそれ以上も可能である。基本的に強度は反応で生じたセラミック量に比例するので、金属相は多い方が望ましいが、多過ぎても反応が遅れるので、適切な配合量が存在する。勿論、焼結温度の効果も大きく、比較的高い(1573 K)方が望ましい。原料アルミ粉に含まれるガス量からもとめて約数nmのアルミナ皮膜に覆われているものの、これを微細に破壊して熔融アルミが流失し、雰囲気ガスと反応して、酸化アルミとなり、アルミ自体の焼結温度に比較して500~700Kも低い温度で反応し、ほぼ連続的にセラミック化していくものと考察している³⁻⁵⁾。

◎ Al (介在相: ムライト)

セラミック粉としてアルミナ・シリカ系のムライト粉を用いた場合にはシリカよりもアルミナの方が安定であるため、

となり、シリコンがアルミと置換する(テルミット反応)³¹⁾。

6.2 窒化雰囲気

◎ Si (介在相: 窒化珪素)

Feの場合とほぼ同じ条件⁷⁾。

◎ Al (介在相: アルミナ)

反応熱が大きいので、連鎖的に急速に反応が進み、表面の気孔を塞ぐ。その場合には焼結温度を下けている⁸⁾。

7 結 言

スラリキャストによる自硬多孔質グリーン成形体のガス雰囲気下での直接ガス反応焼結により、強度のある寸法変化の小さい複雑形状の多孔質焼結体が製造できる。

文 献

- 1) 今村正人, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 37(1990)521.
- 2) 今村正人, 宮本和彦, 魏杰, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 37(1990)1199.
- 3) 今村正人, 中島紀一, 柳沢章, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 40(掲載予定).
- 4) 今村正人, 中島紀一, 本吉道喜, 柳沢章, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 40(掲載予定).
- 5) 今村正人, 中島紀一, 市川義崇, 柳沢章, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 40(掲載予定).
- 6) 塩野剛司, 高岷, 古村展之, 西田俊彦, 西川友三: 旭硝子財団研究報告, 58(1991)69.
- 7) 堤信久, 今村正人, 石毛俊郎: 鋳物, 81(1989)411.
- 8) 今村正人, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 35(1988)625.
- 9) 今村正人, 柳沢章, 野口裕之, 中川威雄: 粉体及び粉末冶金, 35(1988)629.
- 10) I. Ljungberg, P. U. Gummesson: Precision Metal Molding, 17(1959)30.
- 11) 本吉道喜, 市川義崇, 柳沢章, 今村正人, 中島紀一, 中川威雄: 日本MRS第4回年次講演大会(1992) P16.
- 12) 笛木和雄: 電気化学, 37(1969)312.
- 13) 松尾重友, 米谷勝利, 松木義明: 窯協, 73(1965) 82.