Y-PSZ の泥しょう鑄込成形と焼結 (第1報) —泥しょう調製条件の検討—

佐野 三郎^{☆1}, 小泉 憲一^{☆2}, 伴野 巧^{☆1}, 芝崎 靖雄^{☆1}, 小田 喜一^{☆1}

^{☆1} 名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1. ^{☆2} セラミックス水可塑成形技術研究組合,
〒462 名古屋市北区平手町1-1.

Slip Casting and Sintering of Y-PSZ (Part 1) —Preparation Conditions of Slurry—

Saburo Sano^{☆1}, Kenichi Koizumi^{☆2}, Takumi Banno^{☆1}, Yasuo Shibasaki^{☆1} and Kiichi Oda^{☆1}

^{☆1} National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462. ^{☆2} Wet Forming of
Ceramics Technology Research Association, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received June 17, 1997

SYNOPSIS

This study is concerned with the fabrication of engineering ceramics parts with complicated shape by using slip casting process. Preparation conditions of slurries for 3 kinds yttria partially stabilized zirconia (Y-PSZ) powders were examined by the measurement of zeta-potential and viscosity. As the powder characteristics, the isoelectric points of Y-PSZ powders were determined from zeta-potential measurement to be pH7.9 and 9.0 for powders produced by hydrolysis and pH5.3 for a powder produced by neutralization coprecipitation. Well-dispersed slurries were found for Y-PSZ powders by adding organic polymer deflocculant (polycarboxylic ammonium) to the zeta-potential of the powder becoming enough high at the negative side. When the adding amount of deflocculant was shorted and the zeta-potential was around 0mV, the viscosity of the slurry becoming very high and can't use for slip casting. In a case of a Y-PSZ powder produced by hydrolysis, low viscosity slurry can be prepared without adding deflocculant since the zeta-potential is high enough at the positive side.

KEY WORDS

Slip casting, Y-PSZ, Zeta-potential, Apparent viscosity

1 緒 言

セラミックスを構造部材に応用する場合, 多種多様の形状のものが要求される。このような複雑形状物の成形に対して, 泥しょう鑄込法は有力な成形法であると考えられる。鑄込成形法の特長は (1) 複雑形状物の成形が可能, (2) 大形の成形が可能, (3) 設備が安価, (4) 多品種少量生産に適しているなどが挙げられるが, (5) 生産性に劣る, (6) 形状精度が悪い, (7) 製造管理が難しく歩留まりが悪いなどの問題もある。著者らは, 従来のセッコウ型を用いた鑄込成形における問題点の解決策の一つとして, 不純物の混入を少なくできるという特長のある樹脂製多孔質型を用いた泥しょう鑄込成形によるアルミナ^{1,2)}, 窒化ケイ素^{3,7)}, 炭化ケイ素⁸⁾

などの成形について報告してきた。これらの研究において, 泥しょうの調製条件については原料粉体のゼータ電位測定により泥しょうの安定性, 分散剤の最適添加量などを評価できることを明らかにした。安定化ジルコニアの泥しょう鑄込成形については, 武部らにより固体電解質型燃料電池用の材料の作製が試みられている^{9,10)}。しかしながら, 代表的な高強度ファインセラミックス材料である部分安定化ジルコニアの泥しょう鑄込成形についてはほとんど報告がないのが現状である。

本研究は, ファインセラミックスの泥しょう鑄込による高密度成形を目的としたもので, その一環として, 3種類のイトリヤ部分安定化ジルコニア (Y-PSZ)

原料粉体を対象に、高濃度・高分散泥しょうの調製条件を検討した。

2 実験方法

2.1 試料の作製

原料粉体として3種類の3mol%Y₂O₃添加部分安定化ジルコニア(東ソー製;TZ-3Y, 共立窯業原料製;KZ-3YF及びKZ-3Y)を用いた。TZ-3Y及びKZ-3YFは加水分解法, KZ-3Yは中和共沈法により合成された粉末である。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩(東亜合成化学製;アロンA-6114)を用いた。

泥しょうの調製条件を検討するために、ジルコニアポット(0.4L)とジルコニアボール(直径10mm)を用い、所定量の原料粉体に蒸留水と分散剤を加え、約16h粉碎・混合して泥しょうを作製した。

なお、分散剤添加量は原料粉体に対する分散剤固形分のmass%として表示した。

2.2 測定

原料粉体の粒度分布は、X線式沈降型粒度分布測定装置(Quantachrome社製;Microscan)を用いて測定した。分散剤としてピロリン酸ナトリウムを指定量添加し、超音波分散処理を行った。

原料粉体のゼータ電位は、0.01mol-KCl水溶液(0.3L)に対し2Vol%の原料粉体を加え、一昼夜振とう機によりかくはん・混合した後、超音波振動式電気泳動自動滴定装置(Pen Kem社;Acoustrophoretictitrator System 7000)を用いてpHあるいは分散剤添加量を変化させながら測定した。pHを変化させる測定では、HCl水溶液によりpH3にした後、KOH水溶液を滴下してアルカリ性側に变化させながらゼータ電位を測定した。

泥しょうの粘度は、E-型粘度計(トキメック製;Visconic ELD)を用いて、20℃, せん断速度0~70s⁻¹の範囲で測定した。

3 結果と考察

3.1 粒度分布

Fig.1に原料粉体の粒度分布の測定結果を示す。この図から、加水分解法で製造されたTZ-3Y及びKZ-3YFの平均粒径は、それぞれ、0.17及び0.20μmであり85%以上が1μm以下の微細な粒子であることが分かる。中和共沈法で製造されたKZ-3Yの平均粒径は0.60μmと大きな値を示している。BET法により測定したKZ-3Yの比表面積は17.6m²/gと、TZ-3Yの13.6m²/g, KZ-3YFの10.5m²/gと比べて大きいことと併せて考えれば、加

Fig.1 Particle size distributions of Y-PSZ powders.

Fig.2 Zeta-potential of Y-PSZ powders as functions of pH.

水分解法で製造された原料粉体は比較的凝集が弱く、中和共沈法で製造された原料粉体は強く凝集しているものと考えられる。

3.2 Y-PSZ 原料粉体のゼータ電位

Fig.2に、pHによるゼータ電位変化の測定結果を示す。等電点は加水分解法で製造されたTZ-3Y及びKZ-3YFが、それぞれ、pH9.0及び7.9とアルカリ性側であったの対し、中和共沈法で製造されたKZ-3YはpH5.3と酸性側であった。ゼータ電位の大きさは、アルカリ性側ではpH11付近において約-20~-30mVと原料粉体の種類にかかわらずほぼ一定の値を示した。酸性側ではその値は大きく異なり、pH4付近では加水分解法で製造されたTZ-3Yが約+55mV, KZ-3YFが約+35mVと大きな値であったの対し、中和共沈法で製造されたKZ-3Yは約+5mVと小さな値であった。pHに

よるゼータ電位の変化はTZ-3Y > KZ-3YF > KZ-3Yの順に大きかった。

以上のように、pHによるY-PSZ原料粉体のゼータ電位変化は、合成法の違いによるだけでなく、同じ合成法によるものでも大きく異なることが分かった。これは、同じ合成法によるものでも合成プロセスの微妙な違い、合成後の処理方法の違いなどが影響しているためだと考えられる。

3.3 分散剤添加によるゼータ電位の変化

Fig.3から5に、各原料粉体について分散剤を滴下しながらゼータ電位とpHの変化を測定した結果を示す。いずれの原料粉体も分散剤滴下初期には分散剤滴下量の増加とともにゼータ電位は負側に大きくなり、pHはアルカリ性側に大きくなる傾向が認められる。分散剤滴下量がある一定量以上になると、分散剤滴下量を増やしてもゼータ電位とpHは変化せずほぼ一定の値を示した。加水分解法で製造されたTZ-3YとKZ-3YFと比較して、中和共沈法により製造されたKZ-3Yの方が変化の割合が小さく、ゼータ電位とpHが一定の値になるのにより多くの分散剤の滴下が必要であった。ほぼ一定値になったときのゼータ電位とpHはTZ-3Yが-36mVでpH8.6、KZ-3YFが-40mVでpH8.3、KZ-3Yが-31mVでpH7.4であった。

蒸留水に懸濁させたときのpHとゼータ電位 (Fig.3から5で、分散剤滴下量0mass%のときの値) はTZ-3YがpH5.9で+43mV、KZ-3YFがpH5.9で+30mV、KZ-3YがpH5.3で+3.5mVであった。KZ-3Yを蒸留水に懸濁したときのKZ-3Yのゼータ電位は非常に小さく、このことから、粒度分布測定の際に原料粉体が超音波分散処理では分散できないほど強く凝集していたことが理解される。

Fig.3から5のグラフ上で、ゼータ電位が減少している部分と一定になっている部分に接線を引き、その交点での分散剤滴下量を求めた。この量は、原料粉体の表面が分散剤で完全に覆われる量に相当すると考えている。その値は、TZ-3Yが0.16mass%, KZ-3YFが0.14mass%, KZ-3Yが0.38mass%である。前述のBET法による比表面積の測定結果を用いて、単位表面積あたりの分散剤添加量を計算すれば、TZ-3Yは0.12g/m²、KZ-3YFは0.13g/m²となり、ほぼ同じ大きさである。中和共沈法で製造されたKZ-3Yは0.22g/m²で、加水分解法のもの2倍近い値となった。

以上のように、ポリカルボン酸アンモニウム塩を添加することにより、ゼータ電位を負側に大きくするこ

Fig.3 Zeta-potential of Y-PSZ powder (TZ-3Y) as a function of added amount of deflocculant.

Fig.4 Zeta-potential of Y-PSZ powder (KZ-3YF) as a function of added amount of deflocculant.

Fig.5 Zeta-potential of Y-PSZ powder (KZ-3Y) as a function of added amount of deflocculant.

とができた。単位表面積あたりに必要な分散剤添加量は、中和共沈法のは加水分解法のもの約2倍と考えられる。

Fig.6 Apparent viscosity vs added amount of deflocculant for Y-PSZ (TZ-3Y) slurries.

Fig.7 Apparent viscosity vs added amount of deflocculant for Y-PSZ (KZ-3YF) slurries.

3.4 泥しょう特性

Fig.6 から 8 に、水分率と分散剤添加量を変化させて調製した泥しょうの、せん断速度 $13.8s^{-1}$ における見掛け粘度の測定結果を示す。水分率は 30, 50 および 70mass% とし、分散剤添加量は 0 から 1.0mass% の範囲で変化させた。

Fig.6 に示したように、水分率 30mass% の TZ-3Y 泥しょうは、分散剤を添加しなくても見掛け粘度が $150mPa \cdot s$ と低く、泥しょう調製が可能であった。分散剤の添加量を増やしていくと急激に見掛け粘度が大きくなるが、0.6mass% 程度の添加量で再び粘度が低く、流動性の良い泥しょうが得られた。水分量 30mass% の場合、0.1~0.5mass% 程度の分散剤を添加したものの見掛け粘度は測定不能なほど大きくなった。この、分散剤添加により見掛け粘度が大きくなる現象は、次のように説明できる。Fig.3 に示したように、分散剤無添加時の TZ-3Y のゼータ電位は +43mV であるが、分散剤添加量の増加とともに小さくなり、分散剤添加量 0.08mass% で 0mV になる。さらに分散剤を加えていくと、ゼータ電位は負側に大きくなっていく。ゼータ電位の正負にかかわらず、その値が十分に大きければ粒子間の静電反発力により良好な分散状態が得られ、見掛け粘度は小さくなる。ゼータ電位が小さい場合には、静電反発力も小さいために良好な分散状態は得られず、泥しょうの見掛け粘度が大きくなると考えられる。Fig.6 で、水分量 70mass% の場合に注目す

Fig.8 Apparent viscosity vs added amount of deflocculant for Y-PSZ (KZ-3Y) slurries.

ば、泥しょうの見掛け粘度は分散剤添加量 0.08mass% で極大となり、分散剤添加量がそれよりも多くても少なくても見掛け粘度は小さくなっている。Fig.3 で、ゼータ電位が 0mV となる分散剤添加量は 0.08mass% であり、見掛け粘度の極大値との良い一致が認められる。

KZ-3YF は、水分量 30mass% で分散剤無添加の場合、流動性が悪く粘度の測定ができなかった。Fig.7 に示したように、水分量 70mass% では、TZ-3Y 泥しょうと同様な見掛け粘度の変化が認められた。見掛け粘度の極大値における分散剤添加量は 0.04mass% であり、Fig.4 でのゼータ電位が 0mV になる分散剤添加量 0.06mass%

と近い値となった。

中和共沈法で製造されたKZ-3Yも、水分量30mass%で分散剤無添加のものは流動性が悪く、粘度測定ができなかった。Fig.8に示したように、水分量70mass%では分散剤添加量0mass%のときの見掛け粘度がもっとも高く、分散剤添加量の増加とともに低下した。Fig.5に示したように、蒸留水に懸濁したときのKZ-3Yのゼータ電位は+3.5mVと低いことから、分散剤無添加のときの泥しうの見掛け粘度が大きくなるものと考えられる。

前述のように、Fig.3から5の分散剤添加による原料粉体のゼータ電位測定の結果から、原料粉体の表面が完全に分散剤で覆われると考えられる分散剤添加量は、TZ-3Yが $0.16\text{mass}\%$ 、KZ-3YFが $0.14\text{mass}\%$ 、KZ-3Yが $0.38\text{mass}\%$ であった。Fig.6から8で水分率が70mass%のとき、泥しうの粘度が十分に低くなる分散剤添加量は、TZ-3Yが $0.24\text{mass}\%$ 、KZ-3YFが $0.18\text{mass}\%$ 、KZ-3Yが $0.4\text{mass}\%$ であり、ゼータ電位挙動から予測される値よりも少し大きな値であった。水分量が少なくなると、低粘度泥しうを作製するのに必要な分散剤添加量は多くなり、水分量30mass%ではTZ-3Yが $0.63\text{mass}\%$ 、KZ-3YFが $0.42\text{mass}\%$ 、KZ-3Yが $0.8\text{mass}\%$ である。ゼータ電位測定時の水分率は約89mass%(98Vol%)であることも併せて考えれば、Y-PSZ原料粉体に対する分散剤の最適添加量は水分率が大きくなるほど少なくなるものと考えられる。

低ソーダアルミナの泥しう調製¹⁾では、分散剤添加によるゼータ電位変化の測定結果から予想した分散剤の最適添加量と、見掛け粘度測定の結果から求めた分散剤添加量は良く一致していたが、Y-PSZの場合は分散剤の最適添加量は泥しうの水分率に大きく影響されることが分かった。

4 結 論

セラミックスの高密度成形を目的として、合成法の異なる3種類のY-PSZ原料粉体を対象に、高濃度・高

分散泥しうの調製条件について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

(1) Y-PSZ原料粉体のゼータ電位挙動は合成法によって異なり、加水分解法によるものの等電点はpH7.9から9.0、中和共沈法によるものはpH5.3であった。

(2) 加水分解法で製造されたTZ-3Y粉体は、蒸留水に懸濁したときの+43mVと大きく、分散剤無添加で流動性の良い泥しうを調製できた。

(3) 3種類の原料粉体は、分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム塩を添加すると、ゼータ電位が負側に変化した。ゼータ電位が0mV付近になる分散剤添加量では泥しうの粘度は非常に大きくなり、さらに負側で十分な大きさのゼータ電位になるまで分散剤を添加することにより、流動性の良い泥しうを調製できた。

文 献

- 1) 佐野三郎, 水田博之, 前田雅喜, 寺西久広, 小田喜一, 芝崎靖雄: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 794.
- 2) 佐野三郎, 水田博之, 前田雅喜, 寺西久広, 小田喜一, 芝崎靖雄: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 800.
- 3) 小田喜一, 水田博之, 芝崎靖雄, 大嶋一之: セラミックス論文誌, 100 (1992) 714.
- 4) 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄: セラミックス論文誌, 101 (1992) 1032.
- 5) 大嶋一之, 小田喜一, 佐野三郎, 芝崎靖雄: セラミックス論文誌, 101 (1993) 416.
- 6) 佐野三郎, 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄: セラミックス論文誌, 101 (1993) 941.
- 7) 佐野三郎, 大嶋一之, 小田喜一, 芝崎靖雄: セラミックス論文誌, 103 (1995) 943.
- 8) 佐野三郎, 伴野巧, 小田喜一, 芝崎靖雄: セラミックス論文誌, 104 (1996) 984.
- 9) 武部博倫, 吉原直樹, 森永健次: セラミックス論文誌, 98 (1990) 136.
- 10) 武部博倫, 森永健次: セラミックス日本論文誌, 98 (1990) 1088.