研 究

Y-PSZの泥しょう鑄込成形と焼結(第2報) -泥しょう鑄込成形と焼結-

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, 〒462-0057 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, 〒462-0057 名古屋市北区平手町1-1.

Slip Casting and Sintering of Y-PSZ (Part 2) -Slip Casting and Sintering-

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 462-0057.^{☆2}Wet Forming of Ceramics Technology Research Association, 1-1 Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462-0057.

Received May 7, 1999

SYNOPSIS

This study is concerned with the fabrication of engineering ceramics with complicated shapes by using the Slip Casting Process. In the previous report, we showed the conditions for preparing well-dispersed and high solid content Y-PSZ slurries. In this report, we will show the results of slip casting and sintering of Y-PSZ. High density green bodies, from 46 to 50% of the theoretical density, were obtained by the slip casting using well-dispersed and high solid content slurries of 3 kinds of starting powders. From high density green bodies, high density sintered bodies, above 99%, were obtained at the sintering conditions at 1500°C, 2h, in air for 3 kinds of starting powders. The bending strength for sintered bodies showed from 1 to 1.2GPa when the green bodies were sintered at from 1350 to 1500°C in air.

KEY WORDS

Slip casting, Y-PSZ, Sintering, Density, Bending strength

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の成形に対して, 泥しょう鑄込法は有力な成形方法であると考えられる. 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材料の作製が試みられている^{1,2)}. 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.

前報³⁾では, 合成法の異なる3種類のイットリア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について検討した結果を報告した. そこでは, Y-PSZ原料粉体のゼータ電位挙動は合成法によって異なること, 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ことにより流動性の良い泥しょうを調製できることなどを明らかにした.

本報告では, 3種類のイットリア部分安定化ジルコニア原料粉体を対象に, 前報で得られた結果をもとに鑄込成形用の泥

しょうを調製し, 樹脂製多孔質型を用いたろ過成形と焼結を行い, 密度測定と曲げ強度測定を行った結果について報告する.

2 実験方法

2.1 成形体の作製

原料粉体として3種類の3mol%イットリア添加部分安定化ジルコニア(東ソー製: TZ-3Y, 共立窯業製: KZ-3YFおよびKZ-3Y)を用いた. TZ-3Yおよび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.

前報で得られた結果をもとに, 水分量30mass%の泥しょうを調製した. 分散剤としてはポリカルボン酸アンモニウム塩(東亜合成化学工業製: アロンA-6114)を用い, TZ-3Yについては0, 0.4および0.5mass%, KZ-3YFについては0.5, 0.6および0.7mass%, KZ-3Yについては0.8および1.0mass%添加した. ここで, 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. 泥しょうは, ジルコニアボット(0.4ℓ)とジルコニアボール(直径10mm)を用い, 原料粉体に所定量

の蒸留水と分散剤を加え、約16h粉碎・混合して作製した。作製した泥しょうは、約600sの減圧脱泡処理を行った後、泥しょう鑄込成形に使用した。

成形体は、樹脂製多孔質型(ニッコー製:セラプラスト)を用いた真空ろ過により作製した。成形体作製の手順は以下のとおりである。樹脂製多孔質型の上に取り付けたシリコンゴム製の型内に泥しょうを注ぎ、樹脂製多孔質型から所定時間真空引きして成形する。成形後、逆向きにコンプレッサーからの約0.2MPaの空気圧により加圧し、成形体を樹脂製多孔質型から離型する。成形体は、密度測定用に直径20mm、厚さ5mmのものを、曲げ強度測定用に縦52mm、横22mm、厚さ5mmのものを作製した。

2.2 焼結

作製した成形体を十分に乾燥、仮焼(大気中、800°C、2h)した後、超高温炉(モトヤマ製:スーパーバーン)により大気中、1000~1500°C、2hの条件で焼結した。

2.3 測定

成形体及び焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。800°Cで仮焼した試料の密度を成形体密度としたが、この条件での仮焼による密度変化はほとんど無いことを確認している。

焼結体の曲げ強度はJIS R-1601に準拠した3点曲げ法により行った。曲げ試験片には、板状焼結体から3×4×40mmに切り出し、表面研磨したものを用いた。3点曲げ試験は万能試験機(島津製:オートグラフ AG-500D)を用い、支点間距離を30mm、ストローク速度を0.5mm・min⁻¹として室温で行った。

3 実験結果及び考察

3.1 成形体の密度

Fig.1に、水分率を30mass%と一定にし、分散剤添加量を変化させて作製したY-PSZ泥しょうを用いて、真空ろ過成形により作製した成形体の密度測定結果を示す。分散剤添加量は、前報³⁾で示した分散剤滴下によるゼータ電位変化の測定結果および泥しょうの見掛け粘度の測定結果から得られた、低

粘性の泥しょうが得られる条件である。

この図から、中和共沈法で製造されたKZ-3Yと比較して、加水分解法で製造されたTZ-3YおよびKZ-3YFの方が成形体密度が高くなっている傾向が認められる。TZ-3Yでは、分散剤を添加したものの密度が2.8~2.9g・cm⁻³であるのに対し、分散剤無添加のものの方が3.0g・cm⁻³と成形体密度が高くなっている。KZ-3YF成形体の密度は2.9~3.0g・cm⁻³である。中和共沈法で作製されたKZ-3Yの成形体密度は、分散剤添加量が0.8mass%のとき2.4g・cm⁻³、1.0mass%のとき2.8g・cm⁻³であり、分散剤添加量の影響が大きいことが認められる。加水分解法で製造された原料粉体から作製した成形体のうちで最も密度の高いものは相対密度約50%であったのに対して、中和共沈法で製造された原料粉体から作製した成形体のうちで最も密度の高いものは相対密度約48%である。いずれにしても、Y-PSZの成形体密度としては高い値であり、高分散・高濃度泥しょうを用いた鑄込成形により、高密度の成形体を作製できたといえる。

3.2 焼結体の密度

Fig.2から4に、Fig.1で示した各成形体を大気中で温度を変化させて焼結したときの焼結体密度と焼結温度の関係を示す。焼結雰囲気は大気、焼結時間は2h、昇降温速度を120°C/hとした。

加水分解法で製造されたTZ-3YおよびKZ-3YFでは、1000°C付近からち密化が始まり、1300°Cまでは急激にち密化が進行し、1300°C以上では密度の変化曲線が緩やかになっているのが認められる。1300°C以下では、泥しょうの分散剤添加量の違い、すなわち成形体密度の違い、に由来すると思われる焼結体密度の違いが認められるが、焼結温度が1400°C以上になるとこの違いもほとんど認められなくなり、密度6.0g・cm⁻³(相対密度で99%)以上の高密度な焼結体を得られている。

中和共沈法で製造されたKZ-3Yの場合は、Fig.4に示したように焼結曲線の傾きが少し緩やかになっているのが認められる。また、分散剤を0.8Mass%添加したものと1.0Mass%添加

Fig.1 Density of green bodies formed by slip casting using Y-PSZ slurries of various added amount deflocculant.

Fig.2 Density of sintered bodies as a function of sintering temperature for TZ-3Y.

したものでは, 1300°C以下の焼結温度で約7%程度と比較的大きな密度の違いが認められる。この密度の違いを, Fig.1に示した成形体密度の測定結果から考えれば, KZ-3Yでは成形体密度の分散剤添加量依存性が大きく, 分散剤添加量0.8mass%ものが $2.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (相対密度: 約39%), 分散剤添加量1.0mass%ものが $2.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (相対密度: 約46%)であったことに原因があると考えられる。焼結温度が1500°Cと高くなると, 両者の密度のはほとんど同じになり, 相対密度99%以上の焼結体を得られた。

以上のように, 真空ろ過成形により作製したY-PSZ成形体を大気焼結体の密度は, 焼結温度1400°C以上ではほぼ一定の値を示し, 1500°Cで焼結することにより, 原料粉体の種類によらず相対密度が99%以上の焼結体を得られることが分かった。

3.3 焼結体の曲げ強度

Fig.5から7に, 焼結温度を1350~1500°C, 焼結時間を2hとして作製したY-PSZ焼結体の, 曲げ強度の測定結果を示す。

曲げ強度は, 10点の平均値を示している。いずれの焼結温度で作製した焼結体の平均曲げ強度も1から1.2GPaの間にあ

Fig.5 Bending strength of sintered bodies as a function of sintering temperature for TZ-3Y.

Fig.3 Density of sintered bodies as a function of sintering temperature for KZ-3YF.

Fig.6 Bending strength of sintered bodies as a function of sintering temperature for KZ-3YF.

Fig.4 Density of sintered bodies as a function of sintering temperature for KZ-3Y.

Fig.7 Bending strength of sintered bodies as a function of sintering temperature for KZ-3Y.

り、焼結温度による平均曲げ強度の変化はほとんど認められない、また、原料粉体の違いによる焼結体強度の違いもほとんど無いことが認められる。この平均曲げ強度1GPa以上という値は、他の製法のものと同色の強度である。

以上の結果から、泥しょう鑄込法で作製したY-PSZ成形体は、成形体密度が40%以上であれば、大気中、1350°C以上の温度で焼結することにより密度が高く(焼結温度1500°Cでは相対密度で99%以上)、平均曲げ強度が約1GPa以上と高強度の焼結体を作製できることが分かった。

4 結 言

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、泥しょう鑄込成形および焼結について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 最適量の分散剤を添加して作製した流動性の良いY-PSZ泥しょうを用いて、真空ろ過成形により相対密度46~50%の成形体を作製することができた。Y-PSZは、分散剤無添加の泥しょうからも相対密度約50%の成形体を作製することができた。

- (2) 真空ろ過成形により作製したY-PSZ成形体の大気での焼結体の密度は、焼結温度1400°C以上ではほぼ一定の値を示し、1500°Cで焼結することにより、原料粉体の種類によらず相対密度が99%以上の焼結体が得られた。
- (3) 1350から1500°Cで焼結したものの平均曲げ強度は1から1.2GPaの間にあり、原料粉体の違いによる焼結体強度の違いは認められなかった。

文 献

- 1) 武部博倫, 吉原直樹, 森永健次: "スリップキャスト法による固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜の製法", 日本セラミックス協会学術論文誌, 98(1190)136-143.
- 2) 武部博倫, 森永健次: "スリップキャスト法による緻密及び多孔質層からなる固体電解質型燃料電池用YSZ管の作製", 日本セラミックス協会学術論文誌, 98(1190)1088-1092.
- 3) 佐野三郎, 小泉憲一, 伴野 巧, 芝崎靖雄, 小田喜一: "Y-PSZの泥しょう鑄込成形と焼結(第1報)", 粉体および粉末冶金, 44(1997)876-880.