

難加工性構造用セラミックスの加工性向上

光松正人^{*1}、水野修^{*2}

Improvement of Machining of Structural Ceramics

Masato MITSUMATSU and Osamu MIZUNO

Seto Ceramic Research Center, AITEC^{*1}

構造用酸化物セラミックスの機械加工性を向上させるために、バナジウム酸ランタンを添加して焼成した。バナジウム酸ランタンは水溶液中で合成した。このバナジウム酸ランタンをアルミナ及びムライトと混合し、一軸プレスした後所定の温度で1～4時間焼成した。タングステンカーバイト製先端工具を用いて電動ドリルで穴あけ加工を試みた結果、アルミナ-バナジウム酸ランタン複合体及びムライト-バナジウム酸ランタン複合体のいずれもバナジウム酸ランタンの添加量が30%以上で穴あけ加工が可能であった。

1. はじめに

マシナブルセラミックスが市場に出て久しいが、現在市場性があるものは雲母鉱物を晶出させた結晶化ガラスがほとんどである。この結晶化ガラスは耐熱性、耐酸性、耐アルカリ性等が構造用セラミックスに比べて小さく、構造用部材としてのセラミックスに期待される性能に乏しい。また、結晶化ガラスはガラス相中から微結晶が晶出する組成に限られるため、求める性能の結晶化ガラスが新規に得られる可能性は低い。

一方、アルミナ、ムライト等に代表される構造用酸化物セラミックスはすでに市場にいきなり、金属材料、プラスチック材料に並ぶ工業用材料として認知されているが、焼成体の加工性が低いことから応用分野が事実上制限されている。構造用セラミックスの加工性が向上して、金属加工用の工具を用いて構造用セラミックスが容易に加工できるようになれば、新たな市場の創出が期待できる。

結晶系がモナザイト型のリン酸ランタンはアルミナ等の酸化物セラミックスと混合して酸化焼成しても化合物を作らないとする報告がある¹⁾。これを利用してリン酸ランタンとアルミナとの混合物を酸化焼成することにより新しいマシナブルセラミックスを創出する研究が進められている²⁾。この現象の原理についての詳細は不明であるが、構造と化学組成が類似した物質は同様の性質を有することが期待される。モナザイト型の結晶系を有する物質に希土類バナジウム酸塩がある。バナジウム酸ランタン焼結体は単味でマシナブル性を示すことが知られている。

そこで、構造用セラミックスに希土類バナジウム酸塩を複

合させることでこれらの特徴を保持しながら構造用セラミックスの加工性向上を図る。今回はマシナブルアルミナとマシナブルムライトの合成を試みる。

2. 実験方法

2.1 原材料及び試薬

アルミナとムライトは市販品の、それぞれ工業用高純度原料粉体を用いた。

バナジウム酸ランタンの合成に用いた酸化バナジウム、酸化ランタン、塩酸、アンモニア及びアセトンは特級試薬を用いた。水は蒸留水を用いた。

アルミナ粉末またはムライト粉末と、合成したバナジウム酸ランタン粉末の湿式混合にはエチルアルコールを用いた。エチルアルコールは一級試薬を用いた。

2.2 バナジウム酸ランタンの湿式合成

バナジウム酸ランタンの湿式合成の流れを図1に示す。バナジウム酸ランタンの合成方法は次のとおりとした。

酸化ランタンを希塩酸に溶解してランタン溶液を、酸化バナジウム()をアンモニア水に溶解してバナジウム溶液をそれぞれ調製する。これら2種類の溶液をランタンとバナジウムのモル比が1:1となるように混合し、攪拌しながら塩酸で混合溶液をpH2に調整した後、アンモニア水でpH9に調整する。生成した沈殿が白色になってから室温で24時間攪拌して沈殿を得る。この沈殿を水洗した後アセトンで洗浄する。室温で1日風乾した後60の乾燥器中で24時間乾燥させ、600で仮焼してバナジウム酸ランタン粉体を得る。

^{*1} 瀬戸窯業技術センター 開発技術室 ^{*2} 瀬戸窯業技術センター 応用技術室

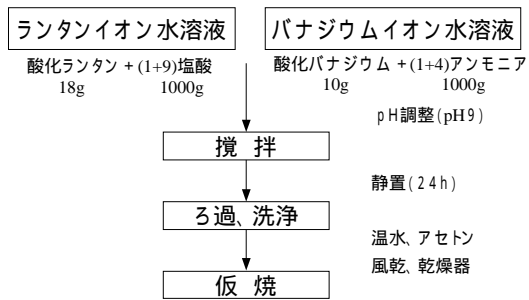


図1 バナジン酸ランタンの合成方法

2.3 バナジン酸ランタン粉末及び焼成体の物性

バナジン酸ランタンの焼成には電気炉を用いた。

鉱物の同定にはX線回折装置を、組織の観察と化学成分の分析にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置を、曲げ強さの測定には万能試験機を、熱膨張率の測定には熱機械測定装置をそれぞれ用いた。

2.4 バナジン酸ランタン添加酸化セラミックス焼成体の物性

アルミナ粉末またはムライト粉末と、合成したバナジン酸ランタン粉末の混合は、エチルアルコールを用いた湿式混合とした。混合にはナイロン製ポットミルと直径10mmのナイロン被覆鉄球を用いた。

試料の焼成には電気炉を用いた。

鉱物の同定にはX線回折装置を、組織の観察と化学成分の分析にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置を、曲げ強さの測定には万能試験機を、熱膨張率の測定には熱機械測定装置をそれぞれ用いた。

3. 結果と考察

3.1 バナジン酸ランタンの物性

得られたバナジン酸ランタンを種々の温度で仮焼した。その粉末X線回折図を図2に示す。粉末X線回折測定の結果から、得られたバナジン酸ランタンはモナザイト型単斜晶系バナジン酸ランタン (LaVO_4) で、他の物質の回折ピークは認められなかった。これを単味で一軸プレス成型 (プレス圧 50 MPa、加圧時間 3 分間) し、焼成温度 1100 ~ 1600、焼成時間 3 時間で焼成したときの相対密度を図3に示す。相対密度が 95% 以上で十分に焼結していると考えられるが、1500 焼成で相対密度 96% (5.10 / 5.31)、吸水率 0.04% の焼結体を得た。この焼結体の熱膨張係数は 2.72×10^{-6} で、曲げ強さは 120 MPa であった。

この焼結体の加工性について、タングステンカーバイト

製先端工具を用いて電動ドリルで穴あけ加工を試みた。加工条件は先端工具直径 1.0 mm、回転数 6400 回転、加重 69 N とした。加工後の試料を図4に示す。また、加工面の電子顕微鏡写真を図5に示す。図5から大きな亀裂が見られず、加工性は良好であるといえる。

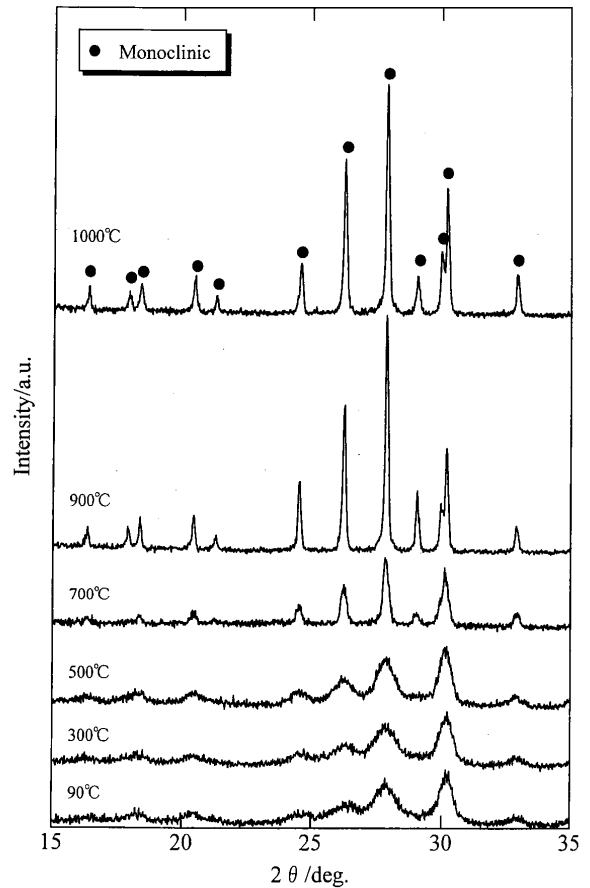


図2 バナジン酸ランタンのX線回折図

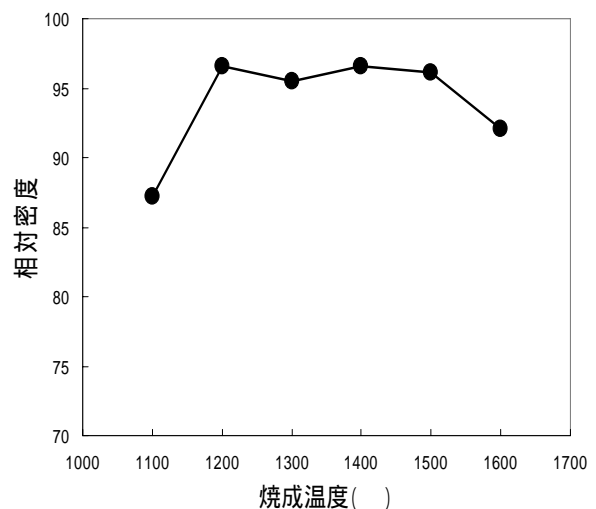


図3 焼結体の相対密度に及ぼす焼成温度の影響

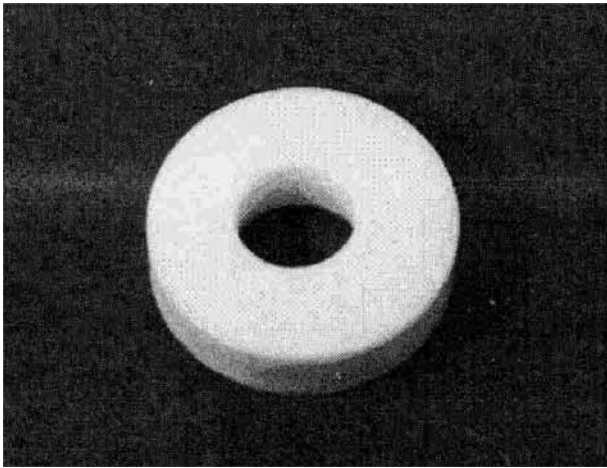


図4 穴あけ加工した焼成試料

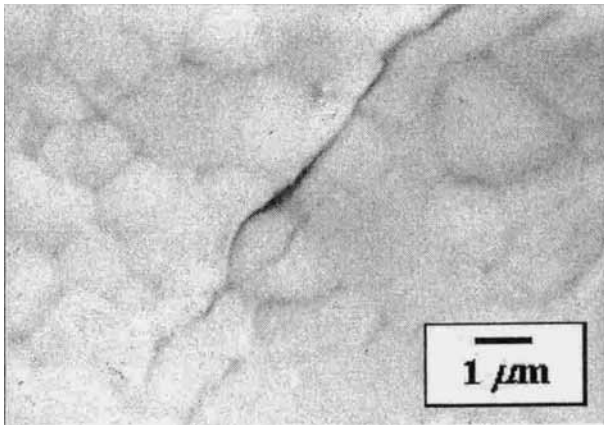


図5 加工面の電子顕微鏡観察

3.2 アルミナ、ムライトのバナジウム酸ランタンとの複合化

市販の工業用高純度アルミナ粉末または工業用高純度ムライト粉末に、合成したバナジウム酸ランタン粉末を所定量(50mass%以下)添加し、ポットミルを用いて湿式混合し、ろ過、風乾の後50MPaで3分間一軸プレスした。これを昇温速度毎分5、所定の温度で1~4時間焼成した。

アルミナ - バナジウム酸ランタン複合体の粉末X線回折の結果を図6に、ムライト - バナジウム酸ランタン複合体の粉末X線回折の結果を図7にそれぞれ示す。図6及び図7からアルミナ、ムライト共にバナジウム酸ランタンとは反応していないことがわかった。

バナジウム酸ランタンの添加量の添加量とアルミナ - バナジウム酸ランタン複合体の相対密度との関係を図8に示す。バナジウム酸ランタンの添加量にかかわらず95%でほぼ一定であった。バナジウム酸ランタンの添加量の添加量とムライト - バナジウム酸ランタン複合体の相対密度との関係を図8に併せて示す。ムライト - バナジウム酸ランタン複合体については同様に92%であった。これらの結果から、

バナジウム酸ランタンはアルミナ及びムライトの焼結を阻害しないと考えられる。

加工性については、タングステンカーバイト製先端工具を用いて電動ドリルで穴あけ加工を試みた。加工条件は先端工具直径1.0mm、回転数6400回転、加重69Nとした。結果を図9に示す。図9から、アルミナ - バナジウム酸ランタン複合体及びムライト - バナジウム酸ランタン複合体のいずれもバナジウム酸ランタンの添加量が30%以上で穴あけ加工が可能であった。

アルミナ - バナジウム酸ランタン複合体の加工部分の電子顕微鏡写真を図10に示す。かけ、われ、亀裂は認められなかった。よって、穴あけ加工は可能であると考えられる。加工部分の、アルミナとバナジウム酸ランタンの界面を図11に示す。亀裂はバナジウム酸ランタンの部分を選択的に通り、アルミナとの界面で止まっている。これが、亀裂が進展しない原因であると考えられる。

熱膨張率はアルミナ、ムライトともそれぞれの単味の熱膨張係数と変わらなかった。

アルミナ - バナジウム酸ランタン複合体及びムライト - バナジウム酸ランタン複合体の曲げ強さを図12に示す。いずれも曲げ強さはそれぞれの成分の重量比による加重平均値を上回った。

耐熱衝撃性については、いずれも温度差200で異常を認めなかったが温度差300で亀裂を生じた。耐熱衝撃性の向上は認められなかった。

なお、比較のために耐火物用ムライト原料粉末とバナジウム酸ランタンを混合して焼成したところ、粉末X線回折による測定では高純度原料粉末と複合させた焼結体との顕著な差異を認めなかったが、焼成体はスポンジ様の多孔体であった。

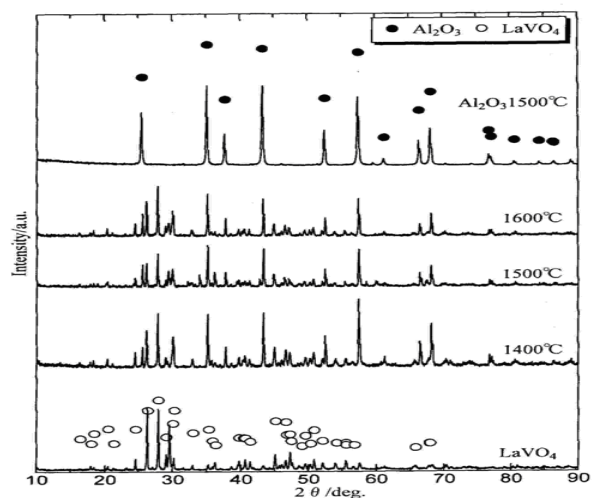


図6 アルミナ - バナジウム酸ランタン複合体の粉末X線

回折

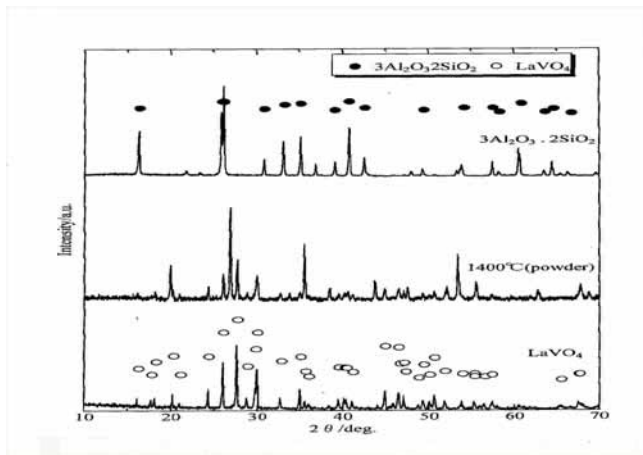


図7 ムライト - バナジン酸ランタン複合体の粉末X線回折

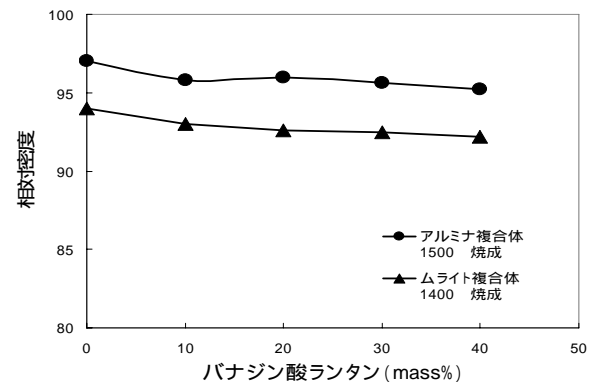


図8 バナジン酸ランタンの添加量の添加量と相対密度

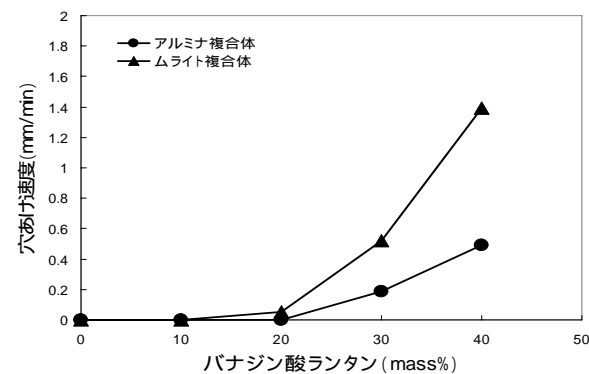


図9 バナジン酸ランタンの添加量の添加量と加工性

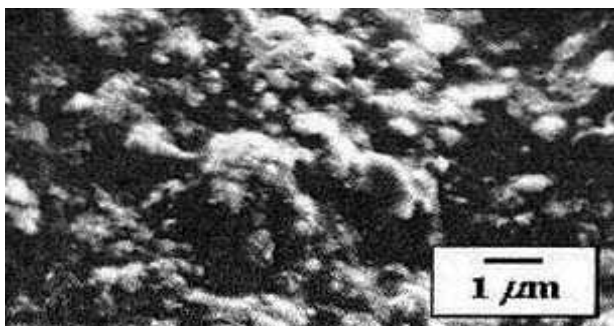
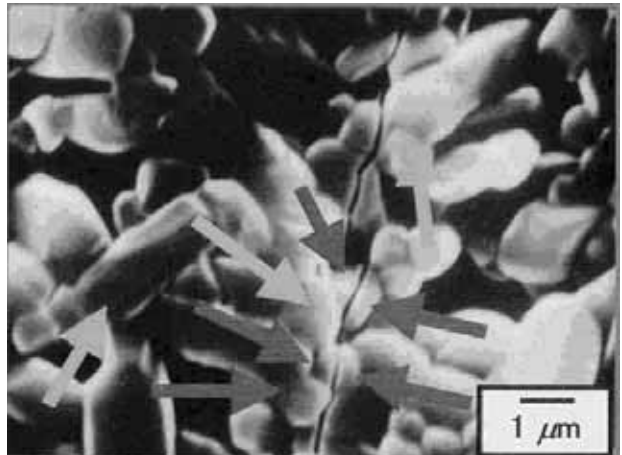


図10 アルミナ - バナジン酸ランタン複合体の加工部分



白矢印：アルミナ 黒矢印：バナジン酸ランタン

図11 アルミナとバナジン酸ランタンの界面

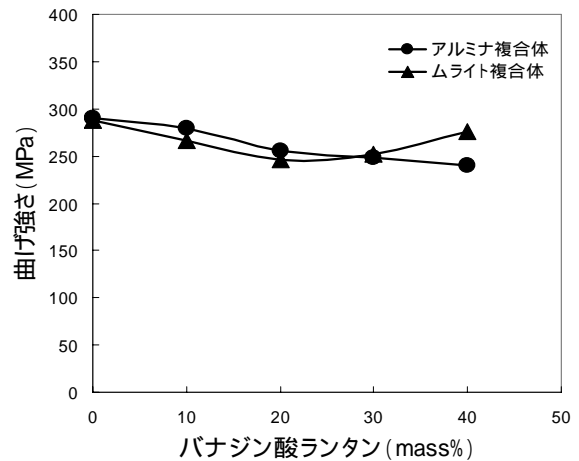


図12 複合体の曲げ強さ

4. 結び

構造用酸化物セラミックスの機械加工性を向上させるために、水溶液中から合成したバナジン酸ランタンを添加した。

粉末X線回折の結果からアルミナ、ムライト共にバナジン酸ランタンとは反応していないことがわかった。

加工性については、タングステンカーバイト製先端工具を用いて電動ドリルで穴あけ加工を試みた結果、アルミナ - バナジン酸ランタン複合体及びムライト - バナジン酸ランタン複合体のいずれもバナジン酸ランタンの添加量が30%以上で穴あけ加工が可能であった。

文献

- 1) Y. Hikichi, T. Ota, T. Hattori: *Miner. J.*, **19**, 123 (1997)
- 2) D. B. Marshall, P. E. D. Morgan, R. M. Housley, J. T. Cheung

: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 951 (1998)