

## チタン酸アルミニウムセラミックスの焼成方法の改良

後藤喜良<sup>\*1</sup>、林 直宏<sup>\*1</sup>、安藤敏夫<sup>\*2</sup>

## Improvements on the Firing Methods of Aluminum Titanate Ceramics

Kiyoshi GOTO, Naohiro HAYASHI and Toshio ANDO

Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*1</sup>

平成 14 年度以来、チタン酸アルミニウム( $Al_2TiO_5$ )セラミックスをアルミニウム合金の溶湯接触部材に適用するため、長さ 930mmの直管部材を試作しながら、その製造方法を検討してきた。今年度は昨年度に原料の改良が行われたので、主に焼成方法の再検討を行い、ガス炉から電気炉焼成への転換、焼成温度の低下及び焼成時間の短縮が図れた。

## 1. はじめに

アルミニウム合金の鑄造工程で使用されるチタン酸アルミニウム(以後 $Al_2TiO_5$ と記す)セラミックス製の大型部材(楕円直管形状:長さ 930 mm、長円外径 73 mm、長円内径 37 mm)について、平成 14 年度から製造プロセスの確立を目指し研究を行ってきた。

平成 14 年度は試作部材の均質性を評価し、密度のバラツキ、組成の偏析及び気孔の残留が確認された。

平成 15 年度は原料組成の変更、粒度の微細化及び鑄込成形方法の改良を行い、密度のバラツキ、組成の偏析を解消し、結晶粒径の均一化につながった。気孔については数、径とも減少したが無くすことはできなかった。

平成 16 年度は気孔除去のための更なる成形方法の工夫と原料の組成、粒度が改良されているので焼成方法の再検討を行った。

しょうの供給・排出を行うと共に、焼結体密度の増加と気孔の減少を目的に泥しょうタンクを石膏型上部から更に 50 cm上へ持ち上げ、泥しょう自重による圧力鑄込み成形を行った。

表 1  $Al_2TiO_5$ 粉末の ICP分析結果 (wt.%)

原料型番	TM-19	TM-20	TM-20
使用年度	平成 14	平成 15	平成 16
入手日	2002,6,12	2003,5,7	2004,3,4
$Al_2O_3$	51.63	51.93	52.09
$TiO_2$	41.13	39.27	39.39
$SiO_2$	5.05	6.38	6.14
$Fe_2O_3$	1.70	1.92	1.92
$Nb_2O_3$	0.15	0.17	0.17
$K_2O$	0.15	0.18	0.18
CaO	0.12	0.07	0.07
MgO	0.07	0.07	0.07
Total	100.00	99.99	99.99

今年度は更なる気孔除去対策として、石膏型全体を減圧して成形体外側表面に残存する気孔を石膏型側に吸引することを考えた。具体策は石膏型全体をビニル袋で密閉し、泥しょう作製時に使用した脱泡機の吸引口をビニル袋に接続して減圧しながら着肉させた。着肉時間は原料粒子が細かくなっていることと脱泡効果を上げるために 20 から 40 分間へと長くした。

## 2.3 焼成方法、条件の検討

これまでの焼成は、 $Al_2TiO_5$ が還元雰囲気では 1200 以上で分解するため、高温ガス炉による酸化炎焼成を行ってきた。酸化焼成をするのであれば、還元炎焼成に適しているガス炉を使う必要はないと考え、高温電気炉による空気中焼成を試みた。焼成用試料は加圧成形した直管部材(TM-20-2)を長さ 80mmに切断して作成した。

焼成は以下の条件で行った。

(1) 焼成温度: 1460 ~ 1580、30 毎 5 水準

## 2. 実験方法

## 2.1 チタン酸アルミニウム原料

丸ス釉薬(資)製 $Al_2TiO_5$ 粉末TM-20を使用した。表 1 に各年度の使用原料の組成分析結果を示す。この原料は平成 15 年度に、焼結体の結晶粒径制御を目的に合成段階で $SiO_2$ 量を 5.05 から 6.38wt.%に増やすと共に、密度のバラツキと組成の重量偏析防止のために合成原料の粉碎方法を変更して粉末の微細化を図り、粉末粒子のメジアン径を 3.8  $\mu m$ から 2.2  $\mu m$ へと小さくしたものである。

## 2.2 鑄込成形用泥しょう調製

分散媒に水道水を、分散剤にセルナ D-305(中京油脂製)を使用した。組成の重量偏析の原因と考えられる原料粒子の沈殿を防止するために、水分量を調製して泥しょうの粘度を 29 から 120 mPa·s へと高くした。

## 2.3 排泥鑄込み成形

直管内側の鑄込みスジ防止のため石膏型底部からの泥

\*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

- (2) 焼成温度保持時間：1 時間
- (3) 昇温速度：1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 /min の 5 水準
- (4) 雰囲気：空气中
- (5) 炉内設置方法：炭化ケイ素製の棚板にアルミナピース(1mm)を敷き、その上に直管の円筒を立てた状態で試料を設置した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 成形方法の改善による気孔除去技術

減圧成形した部材(TM-20-3)の焼成外観は、亀裂や変形はなく鑄込成形時上下部の肉厚も揃っている。しかし、X線透視像観察による残留気孔は、鑄込成形時の上部に多く存在し、平成 15 年度の改良部材(TM-20-1：原料を改良したもの)よりも多くなり、期待した効果はなかった。

これは泥しょう粘度(120mPa・s)を高くしたので自然消泡しなかったことと、減圧により泥しょう中から泡を発生させてしまったためと考えられる。

以上の結果から、信頼性向上のため課題として最後まで残っていた気孔の除去対策は泥しょうを加圧して着肉時に消泡する方法が完全に無くすことはできないまでも、気孔を少量でしかも小さなサイズに留める方法である。

今後は、圧力の大きさと加圧のタイミングなどの工夫や石膏型を振動させ泥しょうの粘度を下げて消泡するなどの改良点が考えられる。

#### 3.2 焼成条件が焼結体性状に及ぼす影響

焼結体の物性について、**図 1** に焼成温度と焼結密度の関係を、**表 2** に焼成温度と曲げ強さの関係を、**表 3** に昇温速度と焼成収縮率の関係を示す。焼結密度、曲げ強さは昨年度と同じ試料形状、測定法により測定した。

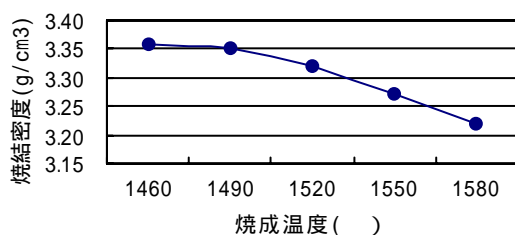


図1 焼成温度と焼結密度の関係

表 2 焼成温度と曲げ強さの関係

焼成温度(°C)	1460	1490	1520	1550	1580
曲げ強さ(MPa)	28.1	20.1	15.9	不可	不可

焼成収縮率は楕円形状の長円径の長さから算出した。

ただし、曲げ強さについては 1550, 1580 焼結体に同心円状の大きな亀裂が入っており、所定寸法に切断することができなかった。焼結密度は小形状(14×5×7mm)の角柱 3 本を切り出し測定した。

表 3 昇温速度と焼成収縮率の関係

昇温速度( /min)	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
焼成収縮率(%)	9.24	9.21	9.15	9.27	9.33

図 1 の焼結密度が焼成温度の上昇とともに小さくなっていることと、焼成温度 1550, 1580 の試料に亀裂が入り、中空部分があることから推測できるとおり、1550 以上は過焼成で、「ふくれ」を起こしてしまったものと考えられる。曲げ強さにおいては 1520 焼成のものが 16MPa あり、昨年度改良部材(TM-20-1)と同じであるが、1490 焼成の 20MPa、1460 焼成の 28MPa の値は室温強度としては今までにない高い値である。これらのことは昨年度に合成原料のSiO<sub>2</sub>量を増やし、原料粒子の微細化を図ったことが最適焼成温度を 1580 から 1460 前後まで約 100 以上も低下させる効果をもたらしたことになる。

表 3 の昇温速度を変化させたどの焼結体も表面クラックや割れの発生はなく、同じ濃い灰色の焼成呈色である。焼成収縮率は 9.2%前後で焼成温度ほど影響は少ない。したがって、昇温速度 2 /min で焼いたとしても、現状の 1 /min に比べ、10 時間以上の焼成時間の短縮になる。

### 4. 結び

チタン酸アルミニウム製直管部材の主に焼成方法の改良を行い、次の結果を得た。

- (1) 電気炉焼成ができ、自動化につながる。
- (2) 焼成温度を現状のガス炉焼成より、約 100 以上低くできる。
- (3) 昇温速度を速くしても部材に割れなどが生じないので、焼成時間を現在よりも 10 時間以上短縮できる。

### 謝辞

本研究は、平成 16 年度先端技術共同研究推進事業として、(財)ファインセラミックスセンターと共同で実施したものである。共同研究メンバーである材料技術研究所の松平恒昭氏及び密度測定などで協力いただいた方々に対し感謝の意を表します。