

# チタニアセラミックスに適合するマシナブル化剤の合成

光松正人<sup>\*1</sup>、林 直宏<sup>\*2</sup>

## Synthesis of Machinable Additives for the Titania Ceramics

Masato MITSUMATSU<sup>\*1</sup> and Naohiro HAYASHI<sup>\*2</sup>

Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*1\*2</sup>

チタニアセラミックスの機械加工性を向上させるために、チタン酸マグネシウムを添加して焼成した。チタン酸マグネシウムは固相反応で合成した。このチタン酸マグネシウムをチタニアと混合し、一軸プレスした後トンネルキルンで焼成した。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、チタニア - チタン酸マグネシウム複合体はチタン酸マグネシウムの添加量が5%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は易加工性というセラミックスとしては特異な特性が注目され、多種多様な製品が市場に提供されているが、市場性があるものはその多くが雲母鉱物を晶出させた結晶化ガラスである。この結晶化ガラスは耐熱性、耐摩耗性、曲げ強さ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わたり、金属材料、プラスチック材料に並ぶ工業用材料として広く認められているが、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容易に加工できるようになれば、構造用セラミックスの新たな市場の創出が期待できる。筆者らはアルミナ、ジルコニアおよびムライトについて、マシナブル化剤としてバナジン酸ランタンを添加することによるマシナブル化について検討してきた<sup>1)2)</sup>が、これらの構造用酸化物セラミックスはいずれもマシナブル化が可能であった。しかし、バナジン酸ランタンは合成に工数が掛かるために高価であり、これを用いたマシナブルセラミックスは結果的に高価なものとなる。

本年度は難加工性の構造用酸化物セラミックスであるチタニアセラミックスに加工性を付与することを目的としてマシナブル化剤を合成した。また、合成方法としては工業的な量産が可能なる方法を検討した。

マイカがチタニアの粉碎助剤および焼結助剤として働くこと、マイカを添加して調製したチタニア焼結体は加工性が向上する例があることが経験的に知られている。チタン酸マグネシウムはマイカとチタニアを加熱して生じる化合物のうちでもっとも単純なものの一つである。チタン酸アルミニウムは結晶の軸方向の熱膨張率の違いから結晶に亀裂を有し、またc軸方向の熱膨張率が負の値をとることから低熱膨張性セラミックスとして工業的に注目されている。チタン酸マグネシウムは、チタン酸アルミニウムと同様の構造を持つ物質であり、チタン酸アルミニウムと比較して微粉化しやすい、強度が強い、等の特徴がある。

### 2. 実験方法

#### 2.1 原材料及び試薬

チタニアには工業用アナターゼ(チタン工業製クロノス KA-30、純度 99%、平均粒径 0.39  $\mu\text{m}$ )を、炭酸マグネシウムには工業用塩基性炭酸マグネシウム(富田製薬製工業炭酸マグネシウム、純度 80%)を用いた。湿式ボールミル混合にはエチルアルコール(特級試薬)を用いた。

ただし、予備試験に用いたチタニアには二酸化チタン(共立マテリアル製アナターゼ型、純度 99.5%、平均粒径 0.30  $\mu\text{m}$ )を、マイカには工業用フッ素金雲母(トピー工業製 PDM-7、純度 99.9%)を、湿式ボールミル混合にはエチルアルコール(特級試薬)をそれぞれ用いた。

#### 2.2 予備試験

予備試験として試薬による実験を行った。その流れを図1に示す。

チタニアにマイカを所定の割合で混合し、らいかい機で

<sup>\*1</sup> 瀬戸窯業技術センター 開発技術室(現常滑窯業技術センター 応用技術室) <sup>\*2</sup> 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

混合した後、ボールミルで24時間湿式混合した。乾燥器中で80℃で24時間乾燥した後、一軸プレス成形(プレス圧50MPa、加圧時間3分)し、電気炉中で焼成した。この焼成体について粉末X線回折およびSEM観察を行った。また、この焼成体について市販の金属加工用先端工具を用いて穴あけ加工を行った。

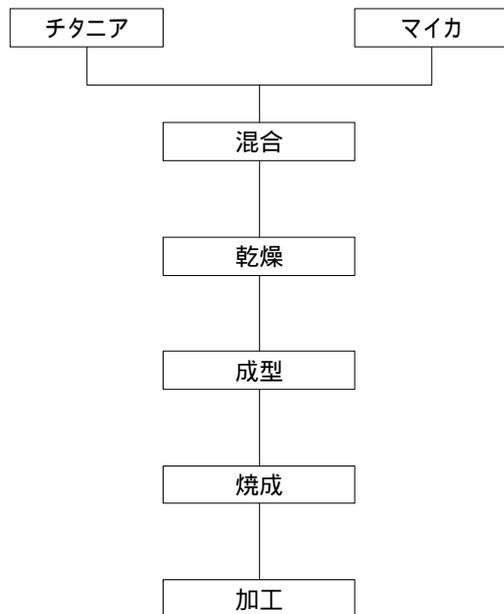


図1 予備試験フロー

### 2.3 チタン酸マグネシウムの合成

予備試験の結果からマシナブル化剤としてチタン酸マグネシウムを選定し、これを合成した。チタン酸マグネシウムはチタニアとフッ素金雲母を反応させて合成される一番単純な組成である。チタン酸マグネシウムはチタニアと塩基性炭酸マグネシウムをTi:Mgのモル比が化学量論比になるように混合し電気炉中で所定の温度で焼成し、これを粉砕し、軽く押し固めたものを再び同じ焼成温度で焼成して得た。合成したチタン酸マグネシウムは成形圧50MPaで一軸プレス成形が可能であった。チタニア95%、チタン酸マグネシウム5%の混合分体についても同様に成形可能であった。

### 2.4 マシナブルチタニア原料粉体の成形

工業用チタニア粉体に2.3と同様に合成したチタン酸マグネシウムを外割で5%添加し、粘結剤等を添加してスプレードライヤーを用いてプレス成形用顆粒粉を調製し、これを所定の成形圧で一軸プレス成形してセッター(窯炉内で焼成体の下に使う敷き板)を成形した。成形体の寸法は158mm×155mm×3mmとした。

### 2.5 マシナブルチタニアの焼成

成形体をトンネルキルンで1300℃焼成して呼び寸法5

インチ(一辺約125mm)のセッターを試作した。焼成の際には炭化ケイ素製の棚板を用い、敷き粉はアルミナ、マグネシア、チタニア、不使用の4種類を検討した。また、平焼きと重ね焼きを検討した。

### 2.6 マシナブルチタニアの穴あけ加工

市販の金属加工用先端工具(超硬、1)を用いて、荷重29.4N、回転数6400rpmの条件で穴あけ加工を行い、加工速度の測定を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 予備試験

チタニアにマイカを所定の割合で添加して電気炉中で焼成した。焼成体のX線回折図の例を図2、図3に示す。試料をマイカ中で埋め焼きした焼成体の方がチタン酸マグネシウムの生成量が多かった。焼成体の研磨面のSEM写真を図4~図6に示す。マイカ中で埋め焼きした試料にはチタン酸マグネシウムの棒状の結晶が観察された。焼成体を穴あけ加工した結果を図7に示す。破断することなく穴あけ加工が可能であった。この試料について、加工速度を測定した。その結果を図8に示す。これらの結果から、チタニアにマイカを添加して焼成することで、チタニア-チタン酸マグネシウム複合体が生成し、これは穴あけ加工が可能であることがわかった。

### 3.2 チタニアマシナブル化剤の合成

チタニアと炭酸マグネシウムを1350℃焼成して合成したチタン酸マグネシウムのX線回折図を図9に示す。一度焼きした試料ではチタン酸マグネシウム以外(未反応のチタニア、酸化マグネシウム)のピークが認められたが、二度焼きした試料ではチタン酸マグネシウム以外の回折ピークは認められなかった。ここでは図示しないが、1300℃焼成の試験体では二度焼きした後もX線回折図中にチタン酸マグネシウム以外のピークが観察された。この結果からマシナブル化剤に用いるチタン酸マグネシウムは1350℃で二度焼きしたものをを用いることとした。

### 3.3 実操業炉による焼成

マシナブルチタニア原料粉体を成形するプレス成形圧を30~50MPaに変化させて成形性を検討した。40MPa以下の成形圧では焼成体に欠け、ひび割れ等の欠点を生じた。50MPaで成形した焼成体では外観上の異常は観察されなかった。この結果からマシナブルチタニアの成形圧は50MPaとした。

焼成用具の検討を行った。炭化ケイ素製の棚板に直接接した面には焦げ茶色の反応痕が生じた。また、マグネシアの敷き粉は成形体と反応して焼成体表面に付着し欠点となった。アルミナの敷き粉とチタニアの敷き粉を用いた焼成体については外観上の異常は認められなかった。成形体

を3枚重ねて重ね焼きした結果、すべての焼成体にキレが生じたが、これは焼成収縮が大きいことによると思われる。重ね焼きせず1枚のみで焼成した焼成体にはキレ、反り、欠け等の欠点は観察されなかった。

マシナブルチタニアに対して市販の金属加工用先端工具を用いて穴あけ加工を行い、チタン酸マグネシウムの添加量が55%で加工が可能であることを認めた。加工速度は1.1mm/minであった。

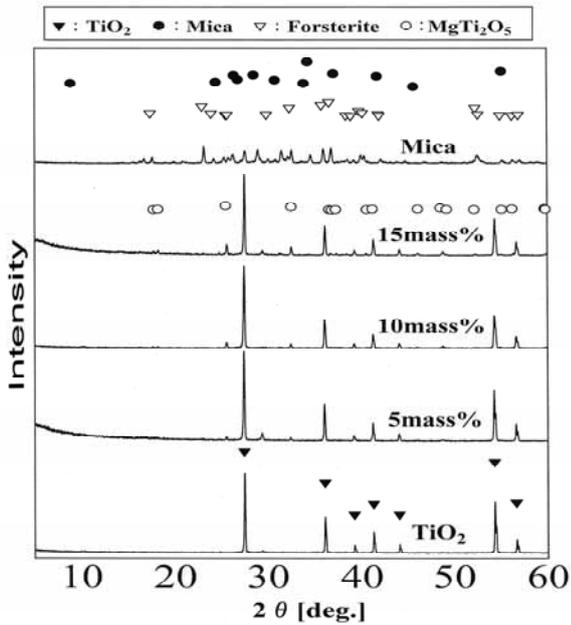


図2 1300 焼成体の X 線回折図

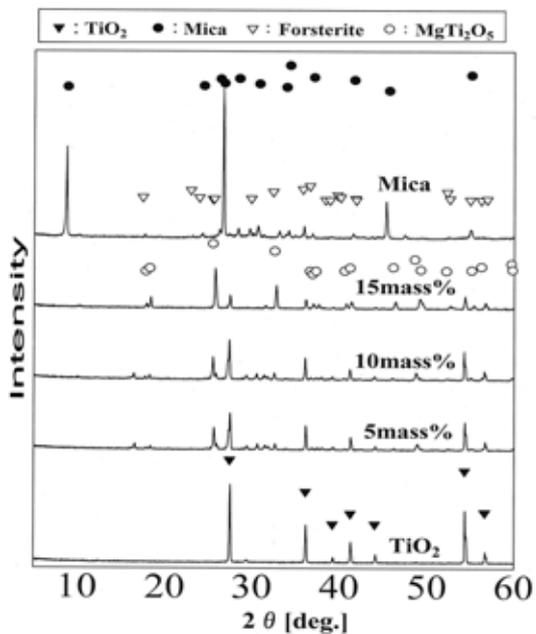


図3 マイカ中で埋め焼きした 1300 焼成体の X 線回折図

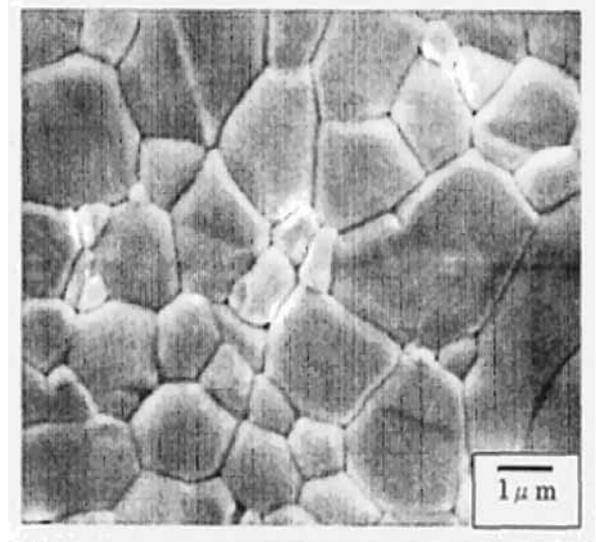


図4 チタニア 1300 焼成体の SEM 像

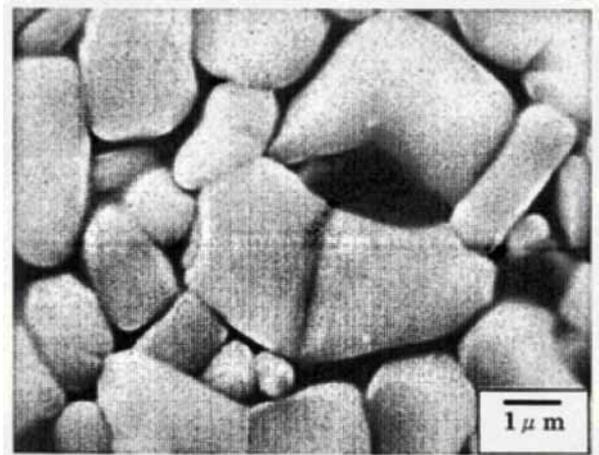


図5 マイカ 15%添加チタニア 1300 焼成体の SEM 像

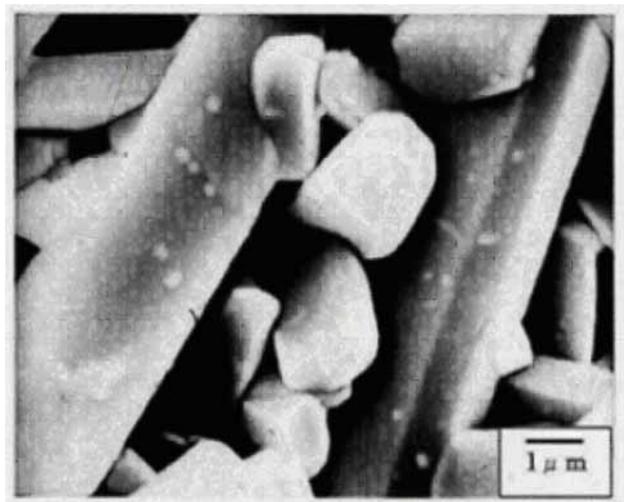


図6 マイカ 15%添加チタニア 1300 焼成体（埋め焼き）の SEM 像

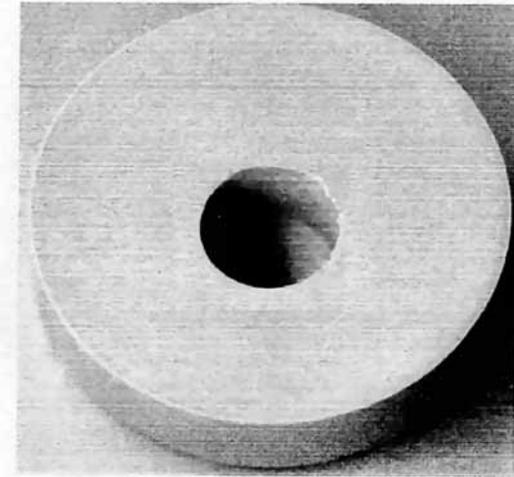


図7 焼成体の穴あけ加工

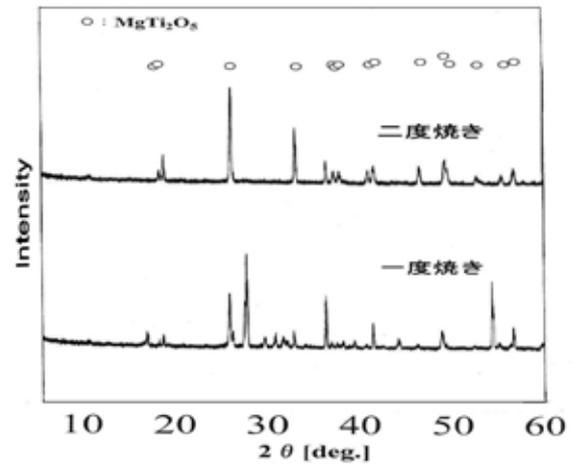


図9 合成したチタン酸マグネシウムのX線回折図

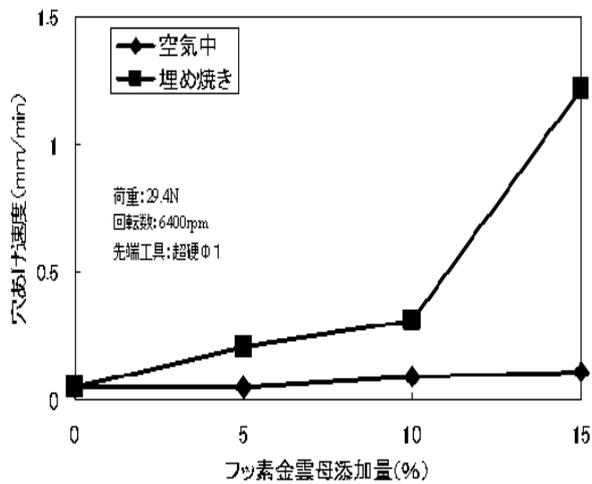


図8 1300 焼成体の穴あけ加工速度

#### 4. 結論

チタニアと炭酸マグネシウムを二度焼きして合成したチタン酸マグネシウムはチタニアのマシナブル化剤として有効であった。チタン酸マグネシウムを5%添加したマシナブルチタニアを用いて、プレス圧50MPa、アルミナ敷き粉を用い一枚焼き、トンネルキルン1300焼成の条件で作製した呼び寸法5インチのセッターは通常のチタニア同様に焼成が可能であり、かつ穴あけ加工が可能であった。

#### 文献

- 1) 光松ほか：難加工性構造用セラミックスの加工性向上，愛知県産業技術研究所研究報告，4，112（2005）
- 2) 光松ほか：酸化物系構造用セラミックスに適合するマシナブル化剤の研究，愛知県産業技術研究所研究報告，5，124（2006）