

アルミナセラミックスの加温圧入成形

山崎 達夫 星 幸二 鳥居 高夫

Hot Molding of Alumina Ceramics under Low Pressure

by

Tatsuo YAMAZAKI, Koji HOSHI

and Takao TORII

アルミナ原料及びバインダーの配合試験を実施し、原料の粒度・バインダー・成形助剤と粘性との関係について検討した。粘性が良好な配合例について加温圧入成形試験を行ない、成形性について調べた。また、脱脂及び焼成試験を実施し、脱脂性、焼結性について検討した。バインダー・成形助剤の検討により、平均粒子径が約 $0.5\mu\text{m}$ の微粒アルミナでも、バインダーと成形助剤の含量が16%以下で成形可能であり、収縮率を16%以下に抑えることができた。平均粒子径が約 $2\mu\text{m}$ のアルミナでは、バインダーと成形助剤の含量が10%以下で成形可能となった。バインダーとしてはパラフィンワックス、成形助剤としてはオレイン酸、密ろうが有効である。特に密ろうはバインダー量を少なくし、脱脂性に優れた成形助剤である。

1. まえがき

ファインセラミックスの成形法には、プレス成形法、押出成形法などがあるが、製品形状が複雑になってくると、これらの成形法では機械加工などの後処理が必要となり、形状によっては成形不可能な場合がある。

加温圧入成形法によれば、かなり複雑な形状でも、均質な成形体が量産可能である。しかし、バインダー、成形・脱脂条件などについて、不明な点が残されている。本研究ではアルミナセラミックスの加温圧入成形技術の確立を図るために、バインダー、成形・脱脂条件などについて検討した。

2. 試験方法

2.1 使用原料

使用したアルミナ原料はAL-160 SG, LS-23, AL-170, LS-24の易焼結性低ソーダアルミナ4種類で、その物性を表1に示す。

バインダーとして5種類のパラフィンワックス、配合ワックス、成形助剤としてオレイン酸、密ろう、ステアリン酸、パルミチン酸を使用した。その特性を表2に示す。

2.2 配合試験

ラボプラストミルのミキサーを100℃まで昇温した後、アルミナ原料と成形助剤を投入し、しば

表1 アルミナ原料の物性

品 名	平均粒子径 (μm)	成形かさ比重	焼成かさ比重	焼成収縮率 (%)	焼成条件
AL-160 SG	0.47	2.06	3.91	17.2	1,550℃ 2 hr
LS-23	0.45	2.01	3.93	18.7	1,550℃ 2 hr
AL-170	1.20	2.37	3.80	13.1	1,700℃ 2 hr
LS-24	2.22	2.48	3.85	13.6	1,700℃ 2 hr

表2 主なバインダー及び成形助剤の物性

品 名	融 点 (°C)
パラフィン A	44
パラフィン B	47
パラフィン C	50
パラフィン D	60
パラフィン E	70
配合ワックス	75
密 ろ う	64

らく混練する。パラフィンワックス等を順次添加し、混練トルクを測定した。混練トルクの小さいものをここでは粘性が低いものとした。使用したブレードはローラー型、回転数は50 rpmである。なお、一部の試験はB型粘度計により粘性を調べた。

2.3 加温圧入成形試験

粘性が良好な配合例について成形試験を行ない、成形性を調べた。アルミナ原料、バインダー及び成形助剤を一定量配合し、加熱混練機を用いて十分混合混練を行なう。混練したスラリーを加温圧入成形装置のタンクに投入し、加熱、脱泡した。その後、金型を所定の場所にセットし、成形を行なった。試験体の寸法は60×60×5 mmである。成形かさ比重等の測定を行なった。

2.4 脱脂試験

加温圧入成形法ではバインダーを多く必要とするので、脱バインダー性すなわち脱脂性の検討は重要である。バインダーの熱天秤試験を行ない、バインダーの加熱重量減曲線を求めた。また、成形体について脱脂炉により、昇温速度を変えて脱脂を行ない、ひび割れ、はがれ、へたりなどを検査し、脱脂性を検討した。

2.5 焼成試験

脱脂試験体を最高温度1600°C、30 min保持で焼成し、かさ比重、収縮率を測定し、焼結性を検討した。

3. 試験結果と考察

3.1 配合試験

図1-1に成形助剤としてオレイン酸を1%使用したときの混練トルクとパラフィン量の関係を示す。AL-170、LS-24はトルク曲線が重なり、パラフィン量が7%以下になるとトルクが急激に増大し、粘性が高くなる。LS-23、AL-160SGのトルク曲線はよく似ている。パラフィン量が12%以下になるとトルクが急激に増大し、粘性が高くなる。

図1-2に成形助剤として密ろうを2%使用したときの混練トルクとパラフィン量の関係を示す。

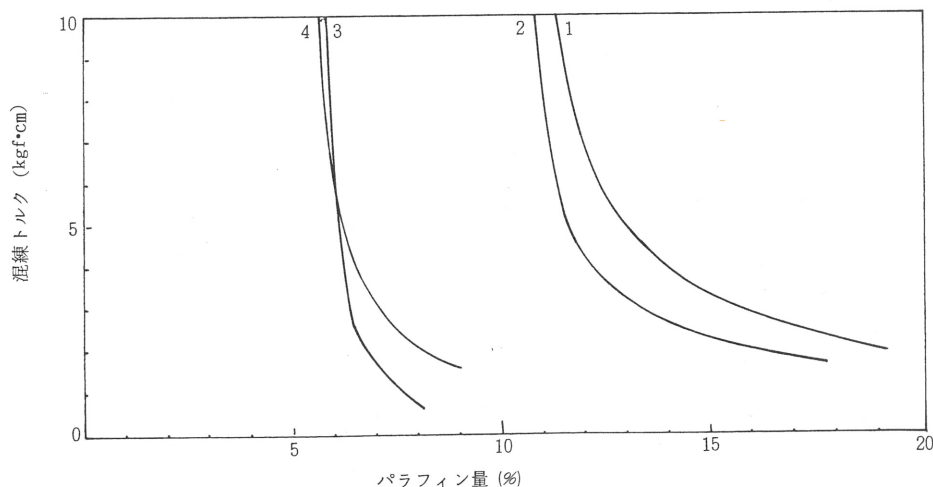


図1-1 混練トルクとパラフィン量の関係

アルミナ：100
パラフィンC
オレイン酸：1

1. LS-23 2. AL-160SG
3. LS-24 4. AL-170

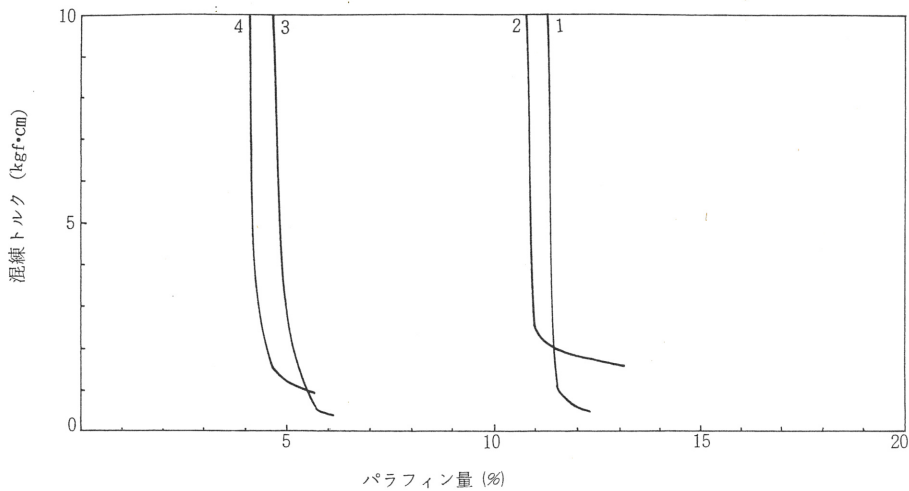


図1-2 混練トルクとパラフィン量の関係

アルミナ：100
 パラフィンC
 密ろう：2

1. LS-23	2. AL-160SG
3. LS-24	4. AL-170

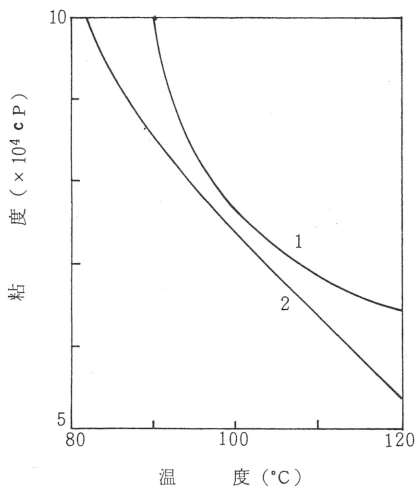


図2 成形助剤と粘度

アルミナAL-160SG：100
 パラフィンA：16
 成形助剤：1

1. ステアリン酸	2. オレイン酸
3. パルチミン酸 (10^5 cP 以上)	

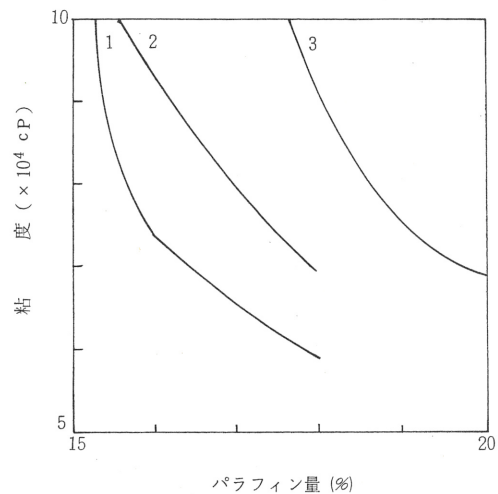


図3 粘度とパラフィン量の関係 (温度 100 °C)

アルミナAL-160SG：100
 オレイン酸：1

1. パラフィンA
2. パラフィンC
3. パラフィンD

す。AL-170, LS-24 はパラフィン量が5%以下になるとトルクが急激に増大し、粘性が高くなる。AL-160SG, LS-23 はパラフィン量が12%以下になると、トルクが増える。成形助剤として密ろうを使用した場合、パラフィンとアルミナとの配

合物の混練トルクが一定になるのに長時間を必要とし、アルミナとのなじみがオレイン酸より悪い。

その他の成形助剤について試験結果を図2に示す。これはB型粘度計で測定したものである。ステアリン酸はオレイン酸と同様に粘度低下効果が

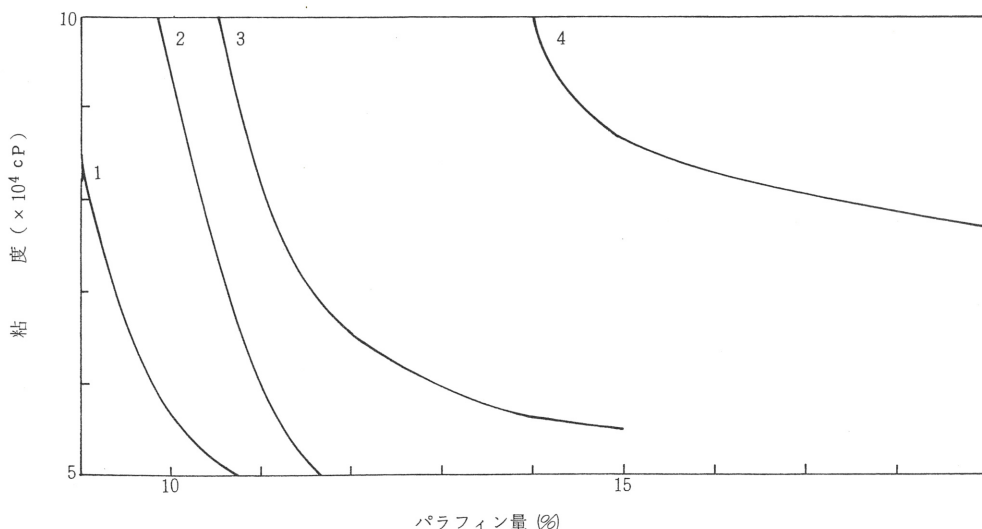


図4 粘度とパラフィン量の関係 (温度 100 °C)

アルミナAL-170 : 100	1. パラフィンA	2. パラフィンC
オレイン酸 : 1	3. パラフィンD	4. 配合ワックス (オレイン酸無添加)

認められるが、オレイン酸より若干効果が劣る。

パルミチン酸は効果が少ない。

パラフィンの種類、量と粘度の関係を図3、4に示す。AL-160SGの場合、パラフィンの融点が高いほど粘度も高くなる。パラフィン量が16%の場合、パラフィンAは 7×10^4 cP、パラフィンCは 9×10^4 cPであるがパラフィンDは 10^5 cPを大きく上回っている。粘性の面からは、融点の低いパラフィンが有効である。

AL-170の場合、配合ワックスは融点が75°Cと高いので、配合量14%で粘度は 10^5 cP以上になるが、パラフィンA、パラフィンCはパラフィン量10%以下になると 10^5 cP以上になる。配合ワックスよりも低融点のパラフィンの方が粘性の面では優れている。

3.2 加温圧入成形試験

3.2.1 成形条件と成形性状

配合試験結果により、成形可能な配合（アルミナAL-160SG 100%、パラフィンC 14%、密ろう2%）で成形条件と成形性状の関係について検討し、その試験結果を表3に示す。

成形時間を5～60秒まで変化させたところ、13秒未満では十分充てんされていないが、13秒以上の成形時間で充てんしている。圧入流量は変化させたが、かさ密度において顕著な差は認められな

表3-1 成形時間と成形性状

成形時間(sec)	かさ比重	成形収縮率(%)
5	2.61	0.60
8	2.65	0.59
13	2.68	0.50
16	2.67	0.44
30	2.67	0.47
60	2.67	0.49

表3-2 タンク温度と成形性状

タンク温度(°C)	かさ比重	成形収縮率(%)
80	2.67	0.43
90	2.68	0.50
100	2.68	0.48
110	2.69	0.48
120	2.68	0.57

表3-3 成形圧力と成形性状

成形圧力(kgf/cm ²)	かさ比重	成形収縮率(%)
3	2.66	0.48
4	2.65	0.50
5	2.66	0.47

い。タンク温度を80～120°Cまで変えたところ、80、90°Cではパイプがつまり易く、120°Cでは収縮が若干大きくなる。タンク温度は100～110°Cが良い。金型温度は低い方が脱型し易く、温度が高くなると脱型しにくい。成形圧力は3、4、5 kgf/cm²

と変化させたが、顕著な差は認められなかった。

以上の結果により、成形圧力 5 kgf/cm²、圧入流量を最大にし、タンク温度 100℃、金型温度 10℃以下、成形時間 13 秒と成形条件を一定にして成形試験を行なった。

3.2.2 各種アルミナと成形性状

成形試験結果を表 4, 5, 6, 7 に示す。

(1) AL-160SG

成形助剤としてオレイン酸を使用した場合、パラフィンの配合量が 16%未満ではスラリーの粘性が高く、成形しにくい。成形助剤として密ろうを使用した場合はパラフィンの配合量が 12%以下で成形可能である。密ろうがオレイン酸よりパラフィン量の低減に有効であることが判明した。この時の成形かさ比重は 2.77 (脱脂かさ比重: 2.43) であり、プレス成形における成形かさ比重 2.06 を上回り、よく充てんされている。

(2) LS-23

AL-160SG で密ろうの優位性が確められたので、成形助剤として密ろうを用い、成形した。パラフィン量が 14%でも成形可能であるが、AL-160SG より、パラフィン量を若干多く必要とする。14%の時の成形かさ比重は 2.68 (脱脂かさ比重 2.30) でプレス成形の成形かさ比重 2.01 と比べてよく充てんされている。

(3) AL-170

パラフィン量が 8%でも成形可能であり、成形かさ比重 3.01 (脱脂かさ比重 2.72) である。AL-160SG, LS-23 に比べて良く充てんされている。

(4) LS-24

パラフィン量が 8%で成形かさ比重 3.00 (脱脂かさ比重 2.72) である。パラフィン量 6%では成形がかなり困難であり、成形体にも歪みが生じている。

AL-170, LS-24 はどちらも幅広い粒度分布をもち、もともと充てんし易く、プレス成形時においてもかさ比重 2.40 であるが、加温圧入成形法のかさ比重はそれらを上回っている。また、AL-160SG, LS-23 と比べて、成形かさ比重が大きいので、本成形法においても、粒度分布に注意を払うことにより、より大きな成形かさ比重の成形体を得ることができる。

表 4 アルミナ AL-160SG の成形試験結果

番号	AL-160SG	パラフィン (%)	成形助剤 (%)	成形かさ比重
1	100	A : 16	オレイン酸 : 1	2.63
2	100	A : 18	オレイン酸 : 1	2.54
3	100	A : 20	オレイン酸 : 1	2.47
4	100	C : 14	密ろう : 2	2.67
5	100	D : 14	密ろう : 2	2.68
6	100	E : 14	密ろう : 2	2.70
7	100	B : 13	密ろう : 2	2.74
8	100	B : 12	密ろう : 2	2.77
9	100	B : 11	密ろう : 2	2.82

表 5 アルミナ LS-23 の成形試験

番号	LS-23	パラフィン (%)	成形助剤 (%)	成形かさ比重
10	100	A : 14	密ろう : 2	2.68

表 6 アルミナ AL-170 の成形試験

番号	AL-170	パラフィン (%)	成形助剤 (%)	成形かさ比重
20	100	C : 8	密ろう : 2	3.01

表 7 アルミナ LS-24 の成形試験

番号	LS-24	パラフィン (%)	成形助剤 (%)	成形かさ比重
30	100	C : 14	密ろう : 2	2.68
31	100	C : 12	密ろう : 2	2.78
32	100	C : 10	密ろう : 2	2.89
33	100	C : 8	密ろう : 2	3.00
34	100	C : 6	密ろう : 2	3.11

本成形法による成形体のかさ比重はプレス成形のそれよりも大きな値を示している。バインダー等を多く必要とすることから考えると、成形かさ比重は小さいと推定されるが、実際は逆の結果となった。理由として、バインダー等にアルミナが良く分散して、粉体の充てんが良くなったことが考えられる。

3.3 脱脂試験

パラフィン等バインダーの加熱重量減曲線を図 5 に示す。パラフィンは比較的低温から分解蒸発が起き、約 250℃で熱分解が完了する。配合ワックス、マイクロワックスは約 200℃から分解蒸発がはじまり、500℃前後で熱分解が完了する。配合ワックス、マイクロワックスはステップ状に曲線が変化している。一般的には、バインダーの分解蒸発が徐々に進行することが望ましく、加熱重量

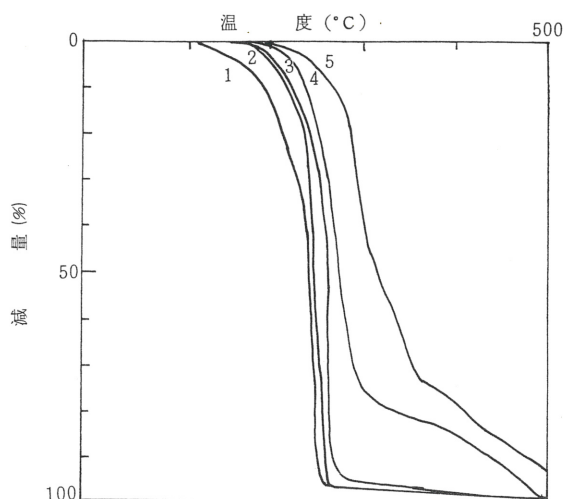


図5 バインダーの加熱重量減曲線

1. パラフィンA 2. パラフィンC
3. パラフィンD 4. 配合ワックス
5. マイクロワックス

表8 脱脂性状

番 号	昇温速度 (°C/hr)		
	6	8	16
1	○	○	○
2	×	×	×
3	×	×	×
4	○	○	○
5	○	○	○
6		×	×
7		○	×
8		○	×
9		○	×
10		○	○
20		○	○
30		○	○
31		○	○
32		○	○
33		○	○
34		×	×

○ 脱脂性良好

× 脱脂性不良

減曲線が急激に変化しないことが良いとされている。従って、パラフィンをバインダーとして使用する場合、昇温速度等の制御により、脱脂速度をコントロールする必要がある。

成形体の脱脂試験結果を表8に示す。

昇温速度 8°C/hr でひび割れ、はがれなどの欠点認められた試料は 2, 3, 6, 34 であった。

表9 焼成性状 (1,600°C30min 保持)

番 号	収縮率(%)	かさ比重
1	15.30	3.90
4	15.70	3.91
5	15.90	3.88
7	15.00	3.94
8	14.50	3.91
9	13.50	3.94
10	14.50	3.88
20	5.46	3.35
31	7.33	3.11
32	7.29	3.25
33	6.73	3.41

2, 3 はパラフィン量が多く、へたりが見られる。6 は高融点のパラフィンを配合した成形体である。34 はパラフィン量が少なく、成形時に歪みがたまっておりそれが脱脂の際ひび割れを発生させたものと考えられる。

昇温速度 16°C/hr で欠点認められた試料は 2, 3, 6, 7, 8, 9, 34 である。7, 8, 9 は平均粒子径が約 0.5 μm の微粒のアルミナであり、バインダー量の少ない配合例である。一般的には、バインダー量が少なければ脱脂性が良好であり、7, 8, 9 も脱脂性が良好であるはずである。このことは充てん密度の高さと原料が微粒のアルミナであることにより生じたと考えられる。

また、バインダー量が多い成形体あるいは低融点のパラフィン成形体はへたりが発生し易い傾向にあるので、耐火物粉末の中に埋めるとか、温度の急激な変化を防ぐ必要がある。

バインダーとして低融点のパラフィンを使用した場合、へたり及びさやとの融着を生じ易いので、パラフィン B, C, D が適切である。

3.4 焼成試験

表9に焼成性状を示す。AL-160SG, LS-23 の場合、かさ比重が 3.9 前後で良く焼結している。収縮率は 16% 以下で、プレス成形時の 17~19% よりも小さい値である。収縮率は成形かさ比重が大きいものほど小さい値を示す。従って、収縮を小さくし、寸法精度を高めるには、成形かさ比重の増加が望ましい。AL-170, LS-24 の場合も同様な結果である。

4. まとめ

アルミナセラミックスの加温圧入成形におけるバインダー、成形条件、脱脂条件について検討した結果、次のことが判った。

(1) バインダー、成形助剤の検討により、平均粒子径約 $0.5\mu\text{m}$ の微粒アルミナでも、バインダーと成形助剤の含量を 16% 以下でも成形可能であり、収縮率を 16% 以下に抑えることができた。また、平均粒子径が約 $2\mu\text{m}$ のアルミナではその含量を 10% 以下で成形可能となった。

(2) バインダーとしてパラフィンが有効であり、成形助剤として、オレイン酸、密ろうが効果がある。特に、密ろうはオレイン酸より少ないバインダー量で成形可能で、脱脂性に優れている。

(3) 8°C/hr の昇温速度で、脱脂性が良好な配合例もいくつか判明した。ただし、脱脂条件は成形体の形状によって変更する必要がある。

謝辞

本研究実施にあたり、貴重な助言と御指導を賜りました名古屋工業大学 加藤悦朗教授に深く感謝いたします。