

セラミックスの加温圧入成形

山崎 達夫 永柳 辰一 星 幸二 長谷川龍三*

Hot Molding of Ceramics under Low Pressure
by

Tatsuo YAMAZAKI, Tatsuichi NAGAYANAGI,
Koji HOSHI and Ryuzo HASEGAWA

部分安定化ジルコニア, コーディエライト, スポジュメンについて, バインダー, 成形助剤, 成形・脱脂条件を検討した。平均粒子径が約 $0.9\ \mu\text{m}$ である部分安定化ジルコニアは, バインダーと成形助剤の含量が 14% で成形可能であり, 成形かさ比重は 3.44 でプレス成形体比重を大きく上回った。焼成温度 1400°C でかさ比重が 6 をこえ, 収縮率は 21% 程度となった。平均粒子径が約 $4\ \mu\text{m}$ であるコーディエライトはバインダーと成形助剤の含量が 15% で成形可能であり, 成形かさ比重は 2.02 であった。焼成温度 1425°C でかさ比重 2.39 の焼結体が得られた。平均粒子径が約 $2.4\ \mu\text{m}$ であるスポジュメンは含量が 18% で成形できる。

1. まえがき

加温圧入成形法によれば, かなり複雑な形状でも均質な製品を量産可能である。しかし, バインダー, 成形助剤, 成形・脱脂条件などについて不明な点が残されている。本センターでは, 昭和 59 年度アルミナセラミックスについて研究を実施し, バインダーとしてパラフィンワックス, 成形助剤として蜜ろうが有効であること及び粒度構成により, バインダー量が大きく変化することを報告¹⁾(以下前報と略す。)した。昭和 60 年度においては, 部分安定化ジルコニア(以下ジルコニアと略す。)コーディエライト, スポジュメンについて

バインダー, 成形助剤等を検討した。

2. 試験方法

2.1 使用原料

使用した原料はジルコニア 2 種類, コーディエライト 3 種類, スポジュメン 2 種類であり, その物性を表 1, 2, 3 に示す。バインダーとしてはパラフィンワックス(融点 50°C), 成形助剤として蜜ろう, 各種ワックス, オレイン酸等を使用した。

2.2 配合試験

前報と同様に, ラボプラストミルにより, セラミックス原料とバインダー及び成形助剤の混合スラリーの混練トルクを測り, 粘性を検討した。

表 1 ジルコニア原料の物性

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
A	0.92	2.28	5.97	27.4	$1500^\circ\text{C} 1\text{hr}$
B	0.61	2.31	5.91	26.9	$1500^\circ\text{C} 1\text{hr}$

表 2 コーディエライト原料の物性

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
A (SS-200)	11	1.30	1.49	4.45	$1425^\circ\text{C} 1\text{hr}$
B	4.0	1.40	2.21	14.2	$1425^\circ\text{C} 1\text{hr}$
C	3.0	1.37	2.49	17.8	$1425^\circ\text{C} 1\text{hr}$

表3 スポジューメン原料の物性

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
S-A	2.9	1.31	2.22	16.6	1350°C 1hr
S-2	2.4	1.35	2.23	14.2	1300°C 1hr

2.3 加温圧入成形試験

配合試験結果が良好な配合例について、加温圧入成形を行い、成形性について検討した。混練方法及び成形条件は前報と同様である。

2.4 脱脂・焼成試験

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い、ひび割れ、はがれ、へたりなどを調べ、脱脂性を検討した。脱脂試験体を所定の温度で焼成し、かさ比重、収縮率、曲げ強さを測定し焼結性を検討した。

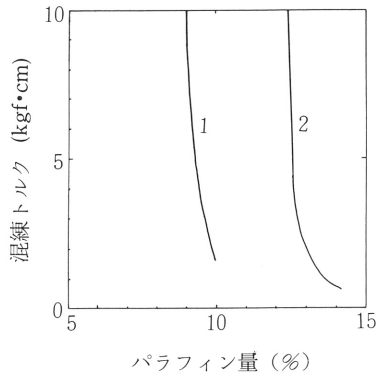


図1. ジルコニアの種類と混練トルク
(成形助剤：蜜ろう2%)

1. ジルコニア A 2. ジルコニア B

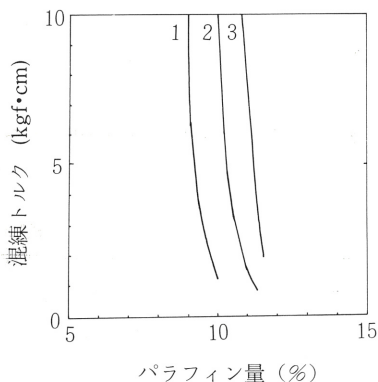


図2 成形助剤と混練トルク
(ジルコニア：A, 成形助剤：2%)

1. 蜜ろう 2. モンタンワックス
3. 木ろう

3. 試験結果と考察

3.1 配合試験

3.1.1 ジルコニア

図1に成形助剤として蜜ろうを2%使用したときの混練トルクとバインダー量の関係を示す。前報のアルミナの例によれば、混練トルクが2.5

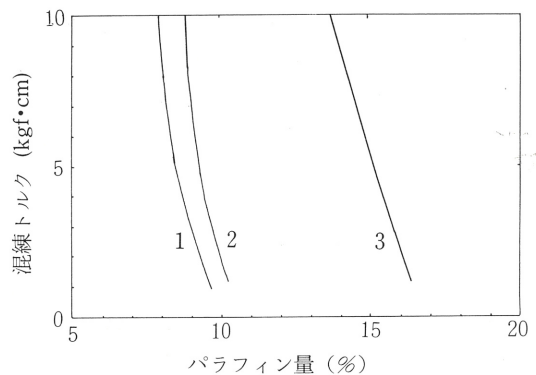


図3 コーディエライトの種類と混練トルク
(成形助剤：蜜ろう2%)

1. コーディエライトC 2. コーディエライトB
3. コーディエライトA

kgf·cm 以下になれば、成形可能となる場合が多いので、ジルコニアの混練トルクが2.5 kgf·cm になるパラフィン量を求めるとAが9.7%、Bが12.8%である。成形に必要なパラフィン量はAの方が3%程度少くて良いと推定される。ジルコニアAとBの平均粒子径を比較するとBがAより小さく、混練トルクより大きい。アルミナの場合とよく合う。図2によれば、蜜ろうはモンタンワックスと比べて混練トルクの低減効果が大きい。従って成形助剤として蜜ろうを選択した。

3.1.2 コーディエライト

図3にコーディエライトの種類と混練トルクの関係を示す。平均粒子径が小さくなるにつれて混練トルクが小さくなる。アルミナの例に反する。平均粒子径が4 μm でアルミナの例と比べてか

なり大きいことによると考える。

図4に成形助剤の種類と混練トルクの関係を示す。蜜ろうとライスワックスがほぼ同じトルク曲線を示しており、有効な成形助剤である。蜜ろうの量を2から3%増やしても、トルク曲線は余り変化しない。従って、蜜ろうは2%で十分である。

3.1.3 スポジューメン

図5にスポジューメンの種類と混練トルクの関係を示す。混練トルクが2.5 kgf・cmになるパラフィン量はS-Aが10.9%, S-2が9.3%である。平均粒子径の小さいS-2が混練トルクは小さい。

図6, 7に成形助剤と混練トルクの関係を示す。S-2の場合, 2.5 kgf・cmになるパラフィン量は,

蜜ろうが9.3%, モンタンワックスが9.8%, ライスワックスが10.4%, カルナウバワックスが10.9%, オレイン酸が14.8%である。天然ワックスは大きな違いはないが, オレイン酸は多くのパラフィン量を必要とする。S-AもS-2と同様である。

3.2 加温圧入成形試験

3.2.1 ジルコニア

成形試験結果を表4に示す。Aの場合, パラフィン量が12%のとき, 成形かさ比重は3.44でありプレス成形体の比重を大きく上回っている。Bの場合, パラフィン量が14%のとき, 成形かさ

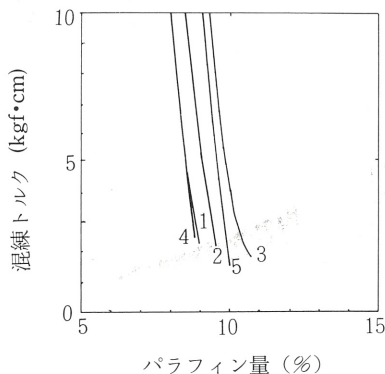


図4 成形助剤と混練トルク
(コーディエライト: C, 成形助剤: 2%)

1. 蜜ろう 2. カルナウバワックス
3. 木ろう 4. ライスワックス
5. モンタンワックス

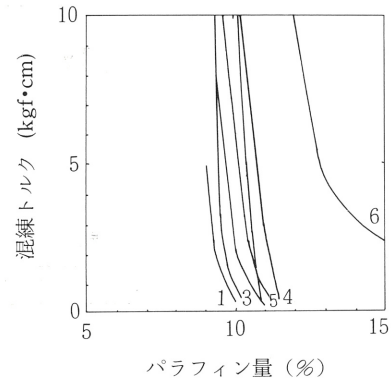


図6 成形助剤と混練トルク
(スポジューメン: S-2, 成形助剤: 2%,
但しオレイン酸1%)

1. 蜜ろう 2. 木ろう 3. モンタンワックス
4. カルナウバワックス 5. ライスワックス
6. オレイン酸 7. CD-12

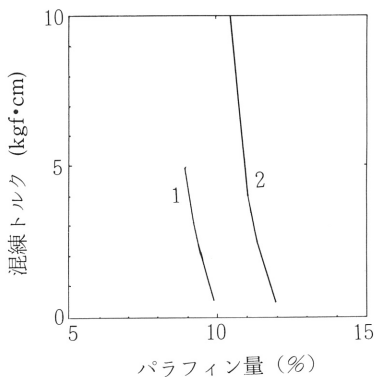


図5 スポジューメンの種類と混練トルク
(成形助剤: 蜜ろう2%)

1. スポジューメンS-2
2. スポジューメンS-A

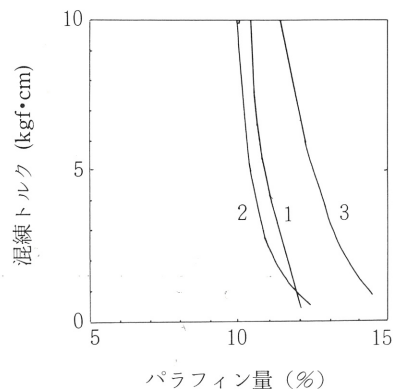


図7 成形助剤と混練トルク
(スポジューメン: S-A, 成形助剤: 2%,
但しオレイン酸1%)

1. 蜜ろう 2. モンタンワックス 3. オレイン酸

比重は3.29である。

3.2.2 コーディエライト

成形試験結果を表5に示す。コーディエライトAはパラフィン量18%が成形限界であり、BCは共にパラフィン量13%が成形限界である。成形かさ比重はAが1.94, Bが2.02, Cが2.04である。パラフィン量が多くなるにつれて成形かさ比重が小さくなる。従って、パラフィン量を減らすと、充てんが良くなり、焼成収縮率をへらすことができる。ライスワックスを成形助剤とした配合例では、成形体に割れを生じ易く、成形助剤としては

蜜ろうより劣る。

3.2.3 スポジュメン

成形試験結果を表6に示す。スポジュメンS-A, S-2も共に16%未満でも成形可能であるが、S-2でパラフィン量が16%のとき、1.87(脱脂かさ比重1.58)で、プレス成形体比重より大きく、よく充てんされている。

3.3 脱脂・焼成試験

3.3.1 ジルコニア

脱脂・焼成試験結果を表7, 8に示す。ジルコニアは微粒であるので、耐火性の粉に理めて脱脂

表4 ジルコニアの成形試験結果

番号	ジルコニア	パラフィンワックス (%)	蜜ろう (%)	成形かさ比重
A 1	A	12	2	3.44
A 2	A	13	2	3.36
A 3	A	14	2	3.29
B 1	B	14	2	3.29

表5 コーディエライトの成形試験結果

番号	コーディエライト	パラフィンワックス (%)	蜜ろう (%)	成形かさ比重
CA 1	A	18	2	1.94
CB 1	B	18	2	1.94
CB 2	B	17	2	1.95
CB 3	B	16	2	1.97
CB 4	B	15	2	1.99
CB 5	B	14	2	2.02
CB 6	B	13	2	2.02
CC 1	C	18	2	1.95
CC 3	C	16	2	1.97
CC 6	C	13	2	2.04

表6 スポジュメンの成形試験結果

番号	スポジュメン	パラフィンワックス (%)	蜜ろう (%)	成形かさ比重
S-A 1	S-A	18	2	1.84
S-A 2	S-A	17	2	1.86
S-A 3	S-A	16	2	1.88
S-2 1	S-2	18	2	1.83
S-2 2	S-2	17	2	1.84
S-2 3	S-2	16	2	1.87

した。昇温速度をアルミナと比べて遅くする必要がある。

A 原料の場合、焼成温度 1400℃で吸水率が 0 に近く、かさ比重は 6 を越えている。プレス成形体よりも焼結温度は 50℃低くなっている。収縮率は 20~22%で、バインダー量の増加と共に大きくなっている。寸法精度の向上を図るためには収縮率の低下が望まれる。そのためにはバインダー量

を少なくして成形すればよい。常温の曲げ強さは他の成形法で得たデータと同程度の値 (58 kgf/mm²) を示す。

B 原料の場合、焼成温度 1400℃で十分焼結している。かさ比重は 6 で A より若干小さく、クラックが発生している。成形に要するバインダー量も多く、この成形法は余り適していない粉体である。

3.3.2 コーディエライト

表 9, 10 に脱脂・焼成試験結果を示す。A, B は脱脂性が良好であるが C はパラフィン量が多くてもひび割れを発生し易く、脱脂性が劣る。パラフィン量を多くするか、昇温速度を遅くすれば、脱脂による不良が発生しにくくなる。粒子径が小さかったり、バインダー量が成形限界付近になると脱脂しにくい傾向にある。

焼成温度 1425℃では A は焼結が進まず、収縮

表 7 ジルコニアの脱脂性状

番号	昇温速度	
	4℃/hr	8℃/hr
1	○	
2	○	
3	○	
1	×	

○ 脱脂性良好 × 脱脂性不良

表 9 コーディエライトの脱脂性状

番号	昇温速度	
	4℃/hr	8℃/hr
B 1		○
B 1		○
B 2		○
B 3		○
B 4		○
B 5		○
B 6		○
C 1	○	×
C 2	×	×
C 3	×	×

表 11 スポジューメンの脱脂性状

番号	昇温速度	
	4℃/hr	8℃/hr
S-A 1		○
S-A 2		○
S-A 3		○
S-2 1	○	×
S-2 2	○	×
S-2 3	○	×

表 8 ジルコニアの焼成性状 (1500℃ 1hr 保持)

番号	焼成収縮率(%)	焼成かさ比重
1	20.7	6.07
2	21.3	6.05
3	22.0	6.05
1	22.7	6.01

表 10 コーディエライトの焼成性状 (1425℃ 1hr 保持)

番号	焼成収縮率(%)	焼成かさ比重	焼成曲げ強さ(kgf/mm ²)
A 1	4.4	1.86	8.3
B 1	10.9	2.34	14
B 2	10.6	2.34	12
B 3	10.8	2.34	12
B 4	9.9	2.37	14
B 5	9.3	2.37	15
B 6	9.1	2.39	17
C 1	12.8	2.48	14

表 12 スポジューメンの焼成性状 (1275℃ 1hr 保持)

番号	焼成収縮率(%)	焼成かさ比重	焼成曲げ強さ(kgf/mm ²)
S-A 1	3.8	1.72	5.7
S-A 2	4.7	1.80	6.4
S-A 3	4.4	1.82	6.8
S-2 1	9.9	2.07	7.5
S-2 2	8.9	2.10	7.4
S-2 3	8.7	2.19	7.4

も小さいが、B、Cは焼結が進み収縮率も9%以上になる。焼成温度幅はBよりもCが広い。

焼成曲げ強さはバインダー量が少なくなるにつれて大きくなっている。これはかさ比重の増加により素地がち密になっているからである。

3.3.3 スポンジューメン

表 11.12 に脱脂・焼成試験結果を示す。S-Aは脱脂性が良好であるが、S-2は脱脂しにくい。コーディエライトと同様に粒度が細かすぎたり、バインダーが少なくなると脱脂不良になり易い。

S-Aは1300℃以下では焼結せず1325℃でようやく焼結する。S-2は1275℃で焼結する。但し焼成温度幅は狭いため、焼成管理には十分注意する必要がある。S-AよりS-2の方が曲げ強さは大きくなっている。

4. まとめ

(1)加温圧入成形法はバインダーを多く使用するにもかかわらず、プレス成形法と比べて、複雑な形状を成形できるのみならず、低収縮率、焼結温度の低下が期待される成形法であることが判明し

た。

(2)平均粒子径が約 $0.9\mu\text{m}$ であるジルコニアはバインダーと成形助剤の含量が14%で成形可能であり、収縮率を21%程度におさえることができる。コーディエライトはその含量を15%以下で成形可能であり、スポンジューメンではその含量を18%以下で成形可能である。

(3)コーディエライト及びスポンジューメンではバインダーの容積比が小さいので、バインダーが蒸発しにくく、脱脂時間を多く必要とする。また、ジルコニアも一次粒子が極めて微細であるため、脱脂しにくい。従って、脱脂方法、脱脂条件等に十分注意する必要がある。

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 加藤悦朗教授ならびに宇都宮大学宇津木弘教授に深く感謝致します。

参考文献

- (1) 山崎ほか：愛知県常滑窯業技術センター報告, No 12, 21~27 ('85)