

セラミックススリップキャスト成形用鑄型の研究

Study of Mould for Slip Casting of Ceramics

山崎 昭造* 佐藤 隆治*
Shozo Yamazaki Takaharu Sato

要 旨

窒化珪素セラミックスの成形方法のひとつであるスリップキャスト成形に用いられる石膏型の型材質を改質することにより、スラリーの着肉速度が優れた着肉性鑄型材を開発した。

本鑄型材は、石膏を母材に、セラミックス微粒子を添加することにより細孔径及び気孔率を制御したもの、およびセラミック粉末を母材に、水溶性高分子を添加することにより親水性を制御したものの二種類である。

ABSTRACT

Two new mould materials were developed by modifying the existing gypsum for slip casting in the forming process of silicon nitride. They demonstrate a high casting rate.

The one consists of gypsum matrix filled with fine ceramic particles to control mould factor of pore diameter and porosity. The other consists of fine ceramic particle with added water soluble polymer to control mould factor of water affinity.

1. まえがき

現在、自動車用エンジン部材を始め、航空宇宙分野等で高温高強度材料としてセラミックスの応用研究が展開されている。このセラミックスとしては、窒化珪素が有望視され、すでにターボチャージャー用ローターとして実用化に至っている。その成形手法としては、プレス成形、射出成形、押出成形、テープ成形、スリップキャスト成形等が知られている。スリップキャスト成形は、主に大型複雑形状の衛生陶器の量産に古くから用いられている手法であり、セラミックス粉体を液体の中に懸濁させたスラリーを吸収性のある鑄型に流し込んで所期の形状を得る手法である。従って、流動性のあるスラリーさえ作れば、他の成形方法よりも容易に成形体を得ることが可能であり、窒化珪素系セラミックスの部品化にとっても量産性の高い手法と言える。

その鑄型材には従来から溶媒の吸収性に優れる石膏型

が主に使用されている。Fig. 1 に、スリップキャストのプロセスおよび鑄型材に要求される特性をまとめた。ここで着肉速度 (Casting rate) とは、スラリーの溶媒が型へ吸収されることにより型表面に粉体が堆積して形成される成形体の成長速度のことであり、生産性に直接影響する最も重要な因子である。現状用いられている石膏型の着肉速度には限界があり、石膏原料の調整法を工夫してもせいぜい 10～20% 程度の改善しか得られない。そこで、鑄型の真空引きおよびスラリーへの加圧操作を行う加圧鑄込成形方法が研究されているが、外的手法であり、鑄型材そのものの改質による研究はなされていない。

本研究では鑄型の改質により、型の吸収特性を制御することによって着肉速度の飛躍的向上を試みた。まず予備実験として、従来の石膏型における細孔径および気孔率が着肉速度に及ぼす影響を詳細に検討し、鑄型材改質の方向性を探ることとした。

* 和光基礎技術研究センター

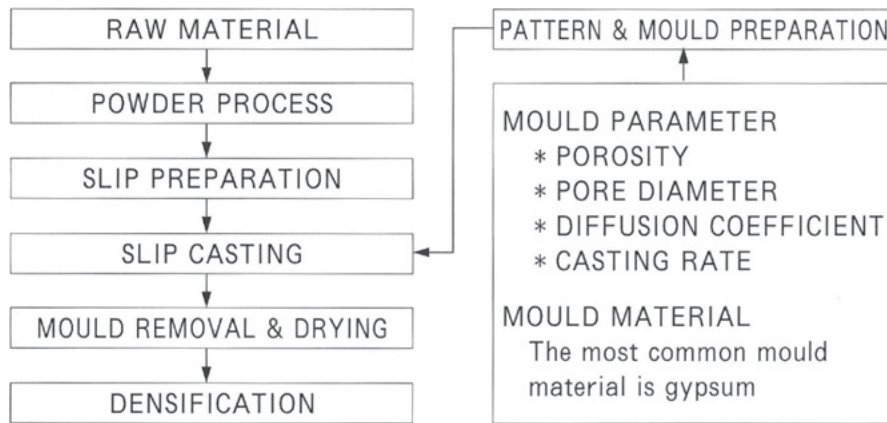


Fig. 1 Process Flow and Mould Parameter

2. 鋳型設計

着肉速度を支配する物理現象は、スラリーから鋳型への水の移動つまり吸水現象である¹⁾。Fig. 2 に吸水および着肉現象を示す。鋳型内へ水が吸水されることにより鋳型面上に粒子が堆積し、成形体が得られる。

一般に、

Q = 単位断面あたりの吸水量

t = 時間

η = 液体の粘度

k = 透過率

K = 有効透過率、 $k = \eta K$

S = 圧力差

P = 加圧力

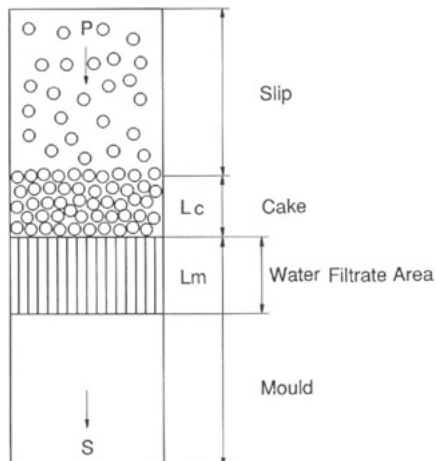


Fig. 2 Schematic View of Slip Casting

dP/dL = 圧力勾配

σ = スラリー中の固体の容積濃度

ρ = 気孔率

L = 厚さ

添字 m = 型側、添字 c = スラリー側

とおくと、

$$Q = L_c \{ (1 - \rho_c) / \sigma - 1 \} = L_m \rho_m \dots \dots \dots (1)$$

Darcy の法則から

$$dQ/dt = K_c (dP/dL)_c = K_m (dP/dL)_m \dots \dots \dots (2)$$

圧力から、

$$S + P = L_c (dP/dL)_c + L_m (dP/dL)_m \dots \dots \dots (3)$$

これから流れの式

$$Q^2 = \frac{2(S+P)}{1/K_c \{ (1 - \rho_c) / \sigma - 1 \} + 1/K_m \rho_m} \cdot t \dots \dots (4)$$

が導かれている。(4)式から鋳型側の圧力差(S)、気孔率(ρ_m)および有効透過率(K_m)の値を大きくすれば、着肉速度を向上させることが可能であることが判る。つまり、溶媒を吸収する駆動力となる吸水圧力および溶媒の吸収力に影響する気孔率を大きくすればよいことになる。吸水圧力の向上策は、鋳型の毛細管引力を高めれば良い。その方策として、以下の2つの手法が考えられる。

- ① 石膏型に形成されている細孔を微粒子添加により埋め、微細孔を形成させることにより細孔径を小さくし毛細管引力を高める。
- ② 鋳型の構成母材そのものを、微細孔が形成され易いセ

ラミックス微粒子に変更する。更に、溶媒である水に対する親水性を高めるために、水溶性高分子を添加する。

なお、気孔率は微細孔の形成により同時に向上することが見込まれたので、気孔率だけに注目した方策は打たなかった。

そこで本研究では、石膏を母材としてセラミック粒子を分散させた鋳型および、セラミック粒子を母材として水溶性高分子を添加した鋳型の2種類を試作し、その着肉速度への影響を調べた。なお、セラミックス粒子としては、成形材料と同一素材の窒化珪素を用いた。

3. 実験方法

3.1. 鋳型の製作

3.1.1. 比較用石膏型

使用した石膏型は、30～40wt%の範囲で混水量を変化させ、真空攪拌法によりスラリー状に調整した後に成形した。

3.1.2. 微粒子分散型

母材となる石膏に、セラミックス微粒子を40wt%以下の範囲で添加分散させた。分散用のセラミックス粒子には、窒化珪素、アルミナ、シリカ、ジルコニアの粉末を用い、Fig. 3にそれぞれの粒度分布を示す。それぞれ全固形分に対し30wt%の混水量を用い、超音波ホモジナイザー

によりスラリー状に調整した後に成形した。

3.1.3. 微粒子母材型

粒子分散に用いたものと同一な窒化珪素粉末に、分子量3000～4000のポリエチレングリコールを0～30wt%の範囲で添加し、全固形分に対し50wt%の混水量を用いスラリー状に調整した後に乾燥固化した。

3.2. 成形体用スラリーの調整方法

焼結助剤として2.5wt%のイットリア粉末および1wt%のアルミナ粉末が添加された窒化珪素粉末に対して30wt%の水に分散剤としてアンモニア水を加えて調整した。これをφ15mmの窒化珪素ボールを用い、ボールミル混練を40時間行った後、真空脱泡処理、成形に供した。

3.3. 鋳型材の物性評価方法

3.3.1. 水の拡散係数測定

水の拡散係数 D_g は、鋳型の底部を水に浸し、 t 秒後に吸収され上昇した高さ x (cm)を測定し、 $D_g = x^2/t$ (cm^2/sec)の関係より求めた。

3.3.2. スラリーの着肉速度測定

鋳型上面に内径5cmのシリンダーを置き、シリンダー内にスラリーを注入し、1時間後にスラリーを除去し、着肉した成形体厚さ L (cm)を測定した。石膏型の着肉厚さに対する百分率を着肉比とした。着肉速度定数

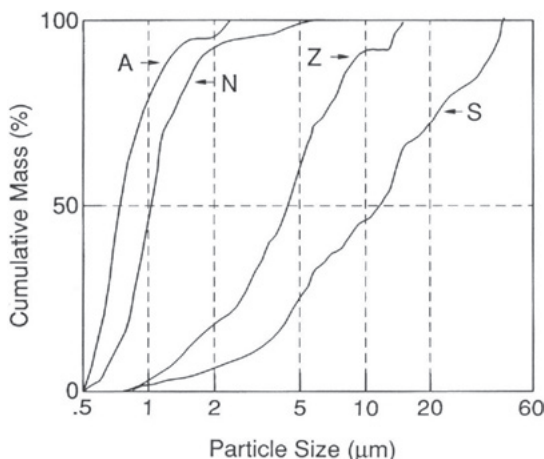


Fig. 3 Particle Size Distribution of A: Alumina, N: Silicon Nitride, Z: Zirconia, S: Silica

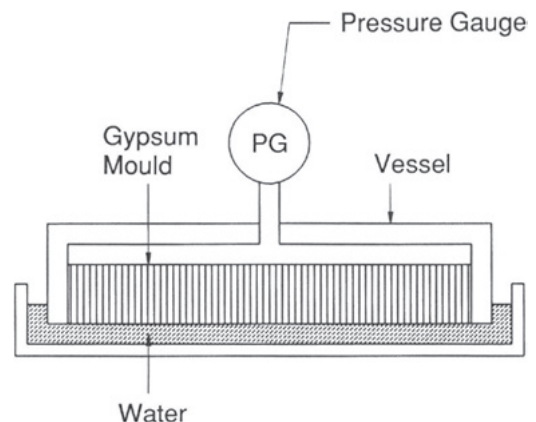


Fig. 4 Experimental Apparatus

は、 L^2/t より算出した。

3.3.3. 吸水圧力測定

吸水圧力の測定は Fig. 4 に示す装置で行った。鋳型が吸水すると、型内の空気が追い出され空気溜の圧力が上昇し、吸水量に応じた圧力で平衡する。この平衡圧力を圧力計により測定し吸水圧力とした。

3.3.4. 細孔径および気孔率の測定

鋳型の細孔径および気孔率は、水銀圧入法により測定した。

4. 結果および考察

4.1. 石膏型における着肉速度

30～40wt%の混水量の範囲で調整した石膏型について細孔径と気孔率の関係をプロットしたものを Fig. 5 に示す。細孔径と気孔率には正の相関関係があり、細孔径を小さくして気孔率を大きくすることは従来の調整条件では難しいことが判る。なお、吸水圧力は細孔径の値が小さくなるにつれて増大し、その結果を Fig. 6 に示す。吸水圧力は毛細管引力に起因する現象であり、細孔径に反比例して毛細管引力は大きくなる。

従って石膏型は、細孔径が大きくなるにつれて気孔率および拡散係数の値は大きくなり、吸水圧力の値は逆に小さくなる特性を有している。ところがこの石膏型を用いスラリーの着肉速度定数を求めると、Fig. 7 に結果を

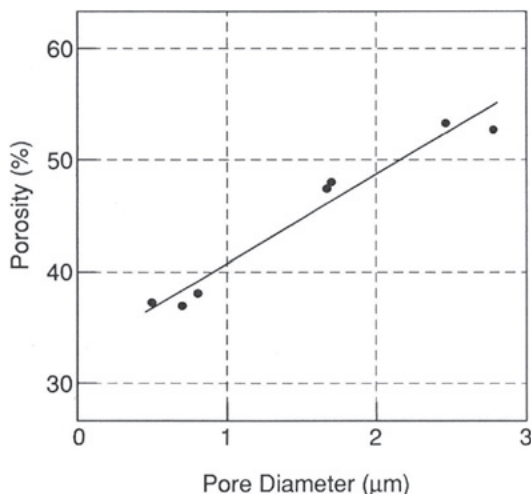


Fig. 5 Porosity of Gypsum Mould as a Function of Pore Diameter

示す様に拡散係数に依存しないほぼ一定値 $2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{sec}$ が得られた。これは、成形体から鋳型への水の流動が律速となっているためであると考えられる。拡散係数が大きいと、スラリー中の水が急激に型内へ拡散することにより、鋳型との界面に透水性に劣る層が形成される。ここで、得られた成形体単体での水の拡散係数は、測定結果より、実際の成形中の石膏型と成形体との界面での

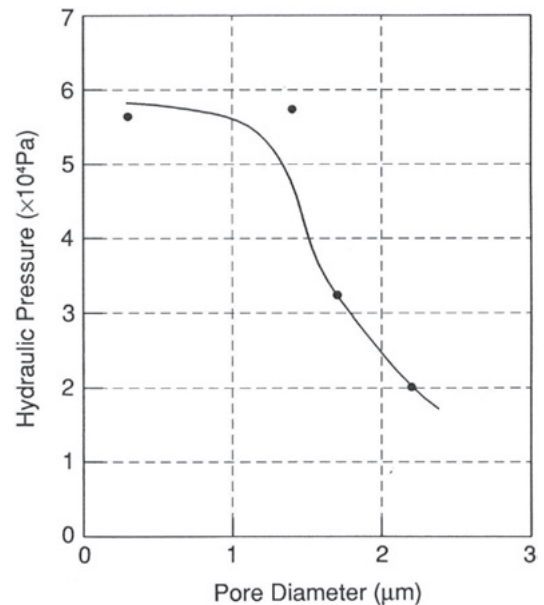


Fig. 6 Hydraulic Pressure of Gypsum Mould as a Function of Pore Diameter

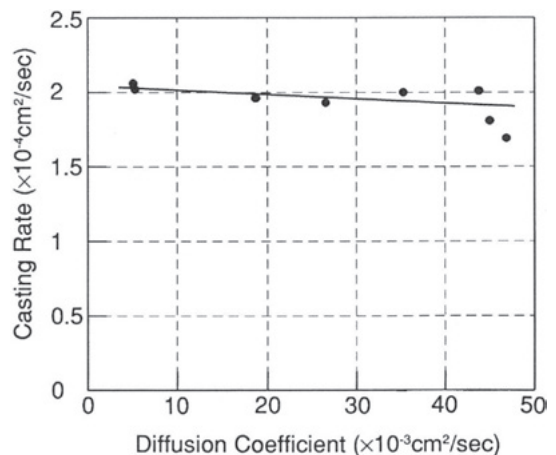


Fig. 7 Casting Rate of Si_3N_4 Cake as a Function of Diffusion Coefficient of Gypsum Mould

拡散係数に比較的大きいことが判っている。つまり着肉速度は、水の移動に従うため理想的には3倍以上に高められる可能性があることになる。

4.2. 微粒子分散型の着肉性

石膏中に平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末を 10～40wt% の範囲で分散させた鑄型の着肉性を、Fig. 8 に示す。30～40wt% の添加領域で、石膏型に対して 190% の着肉性が認められた。30wt% の窒化珪素粉末を分散させた鑄型の細孔径分布を Fig. 9 に示す。二つのピークが認められ、各々は微粒子分散により形成された $0.4\mu\text{m}$ 前

後の細孔と母材石膏に元々ある $2\sim 3\mu\text{m}$ の細孔のピークに相当する。この鑄型の破断面組織を Fig. 10 に、石膏型と比較して示す。石膏型は、針状粒子により構成されている。微粒子分散型は、石膏の針状粒子間に窒化珪素粒子が詰まっている状態となっている。鑄型の拡散係数、吸水圧力および気孔率は、それぞれ $4.7 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{sec}$ 、 $6.3 \times 10^4 \text{Pa}$ および 50% である。この鑄型は同気孔率の石膏型と比較すると拡散係数は小さく、吸水圧力は大きなものとなっている。つまり細孔径の異なる鑄型をハイブリッド化した状態が得られたことによる吸水圧力の増大が着肉特性に良い効果をもたらしたものと考えられる。

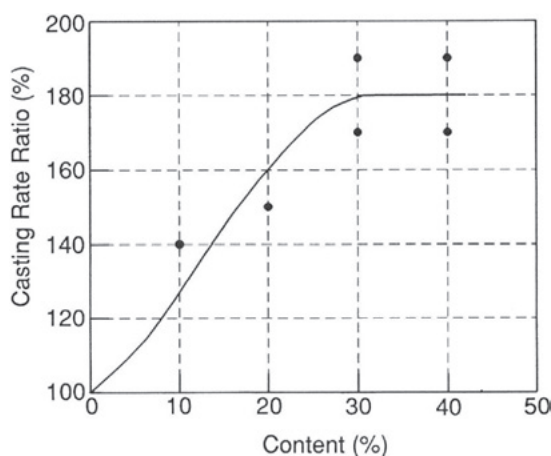


Fig. 8 Effect of Si_3N_4 Particle Content in Gypsum Mould on Casting Rate Ratio of Si_3N_4 Cake

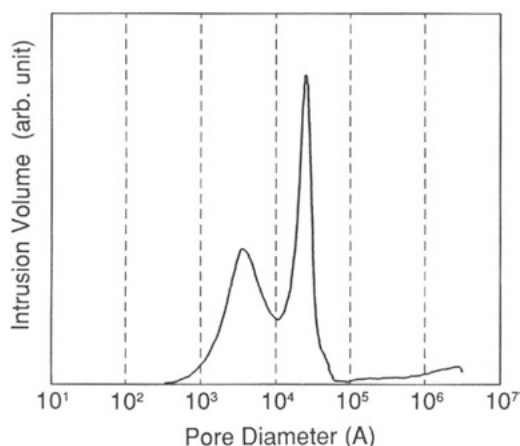
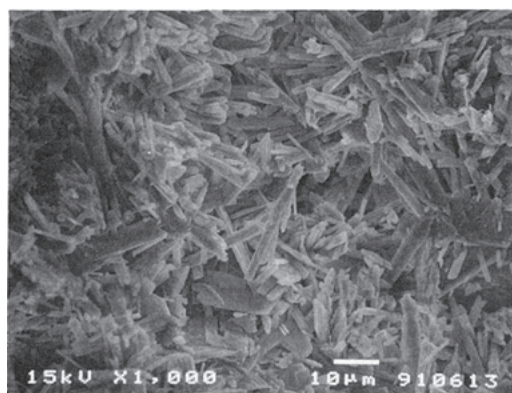
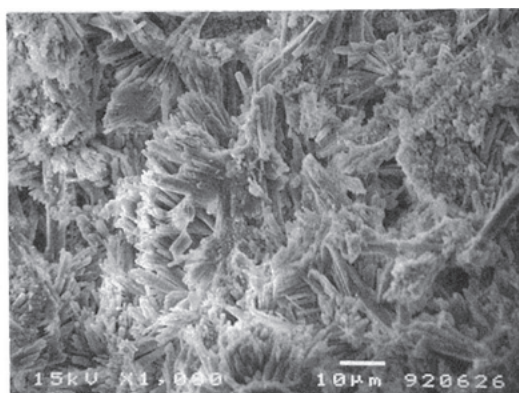


Fig. 9 Pore Size Distribution of Mould Dispersed with 30wt% Si_3N_4 Particle



(a) Gypsum Mould



(b) Ceramic Particle Dispersed Mould

Fig. 10 SEM Photographs of Fractured Surfaces of Moulds

Table 1 Effect of Fine Particle Content in Gypsum Mould on Casting Rate of Si_3N_4 Cakes

COMPOSITION	CASTING RATE
GYPSUM-30wt% ALUMINA	140%
GYPSUM-24wt% SILICA	130%
GYPSUM-30wt% ZIRCONIA	130%
GYPSUM	100%

因みにアルミナ、シリカ、ジルコニアの粒子を分散させた場合の着肉性を Table 1 に示す。窒化珪素粉末と同様に着肉性の向上が認められたが、何れも着肉性は窒化珪素粉末より劣ったものとなった。

4.3. 微粒子母材型の着肉性

平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ の窒化珪素粉末のみを成形した鋳型の細孔直径は、 $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程であり、石膏型と比較すると 10 分の 1 の値であった。粒子分散型の結果からこの細孔径の値により着肉性は、優れているものと予想されたが、結果は石膏型と同等であった。これは、微細孔による吸水圧力の寄与にも係わらず、鋳型中での水の流動抵抗が高いためと考えられる。流動抵抗が高くなる原因と

しては、水に対する粉末の親水性の悪さがある。そこで粉末の親水性を改質するために、水溶性高分子の添加を行った。窒化珪素粉末を母材とし、水溶性高分子としてはポリエチレングリコールを 40wt% の範囲内で添加した。その鋳型の着肉性を、Fig. 11 に示す。ポリエチレングリコールの添加量が $8\sim 12\text{wt}\%$ の範囲に着肉のピークが認められ、通常の石膏型に対し $200\sim 340\%$ の値が得られ、本研究で用いたスラリーの最大着肉速度に近いものとなっている。鋳型の破断面組織を Fig. 12 に示す。微粒子より構成されサブミクロンオーダーの細孔が形成されている。またこの鋳型から得られた成形体は、細孔径および密度の測定結果より、石膏型より得られたものと同品質であった。

この様な、ポリエチレングリコールの添加効果は親水性向上に寄与する反面、次の様な現象も起こす。添加量が $0\sim 14\text{wt}\%$ の範囲内における各鋳型の細孔径は、添加量に依らず一定であった。このことは、細孔によって発生する吸水圧力は、各鋳型において差がないことを意味している。従って、水溶性高分子の添加は、成形体から鋳型への水の流動性の向上に寄与しているものと推測される。これは、添加されたポリエチレングリコールにスラリー中の水の粘性を高める働きがあり、そのために型内での水の流動抵抗を増加させ、結果的に前述した拡散係数が小さくなるためであると考えられる。

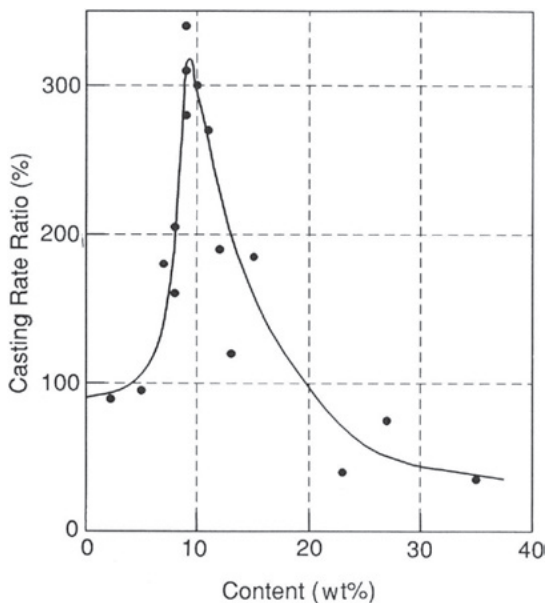


Fig. 11 Effect of Polyethyleneglycol Content in Si_3N_4 Particle Compacted Mould on Casting Rate of Si_3N_4 cake

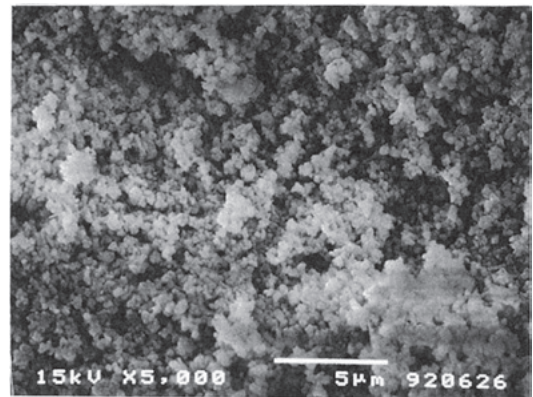


Fig. 12 SEM Photograph of Fractured Surface of Mould Compacted with Fine Particle

5. まとめ

スリップキャストにおける鑄型の着肉現象の解析に基づいて着肉性を大巾に改善する新たな2種類のセラミックス鑄型を開発した。

(1)石膏母材への粒径 $0.8\mu\text{m}$ の窒化珪素粒子を分散させることにより、吸水圧に寄与する $1\mu\text{m}$ 以下の細孔が形成されて、着肉性は約90%向上する。これは、同吸水圧の石膏型に比べ気孔率が高い値となっていることによる。

(2)窒化珪素の微粒子母材に水溶性高分子を添加することにより、著しい着肉性の改善が認められ、石膏型に対し100~240%向上する。これは、型内における水の流動抵抗が増加し、結果として拡散係数が抑えられるためと考えられる。

参考文献

- 1) 素木 洋一: セラミック製造プロセス I, (1984), 技報堂, 210

■ 著 者 ■



山 崎 昭 造



佐 藤 隆 治