

アルミナセラミックス用結合剤及び滑剤の開発

—PVA及びステアリン酸系について—

谷 本 雅

岡山理科大学工学部機械工学科

(昭和62年9月30日 受理)

1. はじめに

近年のセラミックスの利用範囲の拡大と共に、セラミックスの成形品の形状が多様化してきた。より高強度で且つより信頼度の高いセラミックス成形品を製造するため、原材料、成形法、成形法に適した有機物添加剤等様々な改良改善が行われてきた。しかしこれらのうち添加剤の調合に関する情報は、製品の分析から逆探知することは出来ない為、ノウハウになっており、数多く報告されていないのが現状である^{1~3)}。

また工業的には、セラミックス原材料の粉末に有機物添加剤を混合した後、ドライ・スプレー法で造粒した顆粒のフルイ分けをして粒度の調整を行う。このような顆粒を使用すると、原料供給用の容器および金型の内壁への付着がすくなく、連続作業の際に原料詰りが防止出来、取り扱いが便利である。また成形時に粒子の流動性が良く均一に充填し易いので製品の質の向上が計られると言われて、よく利用されている。しかしこのドライ・スプレー法は、装置が巨大でしかも運転経費が多大であるという欠点がある。したがってこの造粒工程が省略できれば製品のコスト低減に役立つものと思われる。

このような観点から、造粒しないで高強度のセラミックス製品を焼成出来る結合剤、滑剤の開発を試みた。

本研究では、セラミックス粉末はアルミナを使用し、バインダーとしてはポリビニールアルコール、滑剤にケロシン、ステアリン酸、ステアリン酸アルミニウム・ジ及びステアリン酸アルミニウム・モノを混合した試料の一軸圧縮成形、焼成後の曲げ試験を行った。これらの実験結果の比較材として同じアルミナ粉末にアクリルエマルジョンをバインダーとして混合しドライ・スプレー法で造粒し粒度分布を調整した商用品を、同様の成形、焼成し曲げ試験を行ったのでその結果を報告する。

2. 実験方法

2-1 使用材料の品質

使用したアルミナ粉末は低ソーダ法で作製された平均粒径0.6ミクロン(昭和軽金属製のAL-160SG, 分析表によるアルミナの純度99.3%)の粉末である。結合剤のポリビニールアルコール(以後PVAと略記する)は重合度500, 鹼化度88.0mol%である。滑剤としてのケロシン, ステアリン酸, ステアリン酸アルミニウム・ジ(以後ジと略記する), ステアリン酸アルミニウム・モノ(以後モノと略記する)を使用しその品質はいずれも試薬一級品である。

2-2 試料混煉

室温の水にPVAを5質量%添加しよく攪拌した後一日放置して溶解させ完全に溶解している事を肉眼で確認した。アルミナにこのPVA水溶液を, 重量比でアルミナ100に対してPVA1の割合になるように混合した。混煉は最初ガラス製のビーカー(容量100cc)を使用しガラス棒で攪拌した。水分の一部が蒸発(約10-15%程度)したとき滑剤を添加し攪拌後ビーカーから取り出しアルミナ製乳鉢で更に粉碎した。PVA水溶液を添加後滑剤を添加するまでの時間, 滑剤を添加後プレス開始までの時間等(即ち残留水分, ケロシン量の調節)については試行錯誤的に試験した。比較試料として使用したアクリルエマルジョン結合剤添加試料(エスアイセラミックス社提供)はアルミナ100に対してアクリル3の割合で調合し, ドライ・スプレー法にて造粒し100-120メッシュ(150-120ミクロン)の間の顆粒を選別したものである。

2-3 成型法

金型は一軸片押圧縮用でキャビティ寸法3.7mm×49mm×25mmである。この金型に約2.5グラムの粉末を均一に詰め, ポンチで圧縮成型した。圧縮圧力は1トン/cm²である。加圧速度は1分間で1トンまで等速度で加圧しその後1トンで5分間保持した。

2-4 脱脂(予備焼成)及び本焼成

予備焼成炉は内径5cm長さ60cmの磁性管の外周にニクロム線を巻きアスベストで断熱した炉を使用した。脱脂する試料はアルミニウム製の半円柱のセッターの上に載せて炉内に入れた。温度測定はアルミニウムのセッターに熱電対挿入用の穴を穿け, クロメル・アルメル熱電対で測定した。昇温速度は基本的には160℃までは2時間, 400℃までは10℃/hrであったが, しかし脱脂の状況を解放された炉の入口で常時監視しており白煙が出始めたり有機物のにおいが激しい時はその温度に約1時間程度保持しこれらの症状が緩和された後昇温した。400℃で1時間保持した後, 電源を切り炉中冷却した。室温にまで冷却した試料は引き続き本焼成された。

本焼成炉は電気炉を使用しその形状は次のとおりである。発熱体部は内径64mm全長750mm発熱有効長500mmの螺旋形で材質はSiCである。発熱体の外周600mm長は耐火レンガで断熱してある。発熱体の内側に外径60mm内径54mm全長1500mmのアルミナ製の磁性管を挿入し両端にフランジを取り付けた。磁性管内の温度分布を測定した結果1600°C±10°Cの範囲は中央部の200mmであった。温度測定はPt-Pt-13%Rh熱電対を使用し電圧測定は電位差計によった。補助的に放射温度計を用いた。アルミナ製のセッターに載せた試料を磁性管内の温度分布が均等な中央部に入れ焼成した。昇温速度は300°C/hrとした。1600°Cに到達した後2時間その温度に保持し電源を切り炉中冷却した。室温にまで下がるのに約半日を要した。

2-5 曲げ試験

焼成後の試料の寸法は概ね3.2mm×4.2mm×40mmである。曲げ試験のJIS規格通りの形状⁴⁾に試料を研削、研磨する事はしなかった。焼成したままの試片での曲げ試験を行った。3点曲げ試験での支点間距離は36mmである。

試料番号	PVA	ステアリン酸	ケロシン	ステアリン酸 アルミニウム・モノ	ステアリン酸 アルミニウム・ジ
No. 1	1				
No. 2	1	0.3			
No. 3	1		0.3		
No. 4	1	0.3	3		
No. 5	1		9.7	0.3	
No. 6	1		4.6		0.14
No. 7	1		9.7		0.3
No. 8	1		16.2		0.5
No. 9	アクリル：水	1：1	のエマルジョン	3	
No. 1-No. 8の試料 水 20					

表1. アルミナ粉末100gに対する成形助剤の初期の添加量 (g)

3. 実験結果及び考察

アルミナに混合された水が混煉中に気化するためその残存量の成型品の品質に及ぼす影響を調べた。その結果、添加水分量の30—50%までの蒸発即ち質量比で概ねアルミナ100部に対し水12部前後 (wet pressing の範囲)⁵⁾の割合で含有している時が良好な成型体を得られるようである。これより含有量が多い時に成型すると離型性が悪く成型品が壊れ易い、またこれより含有量が少ない時には離型性は良いが成型品の嵩密度が小さく壊れ易いという傾向が判かった。したがって良好な成型体を得られる範囲で実験を行った。

結合剤PVAを1%, 種々の滑剤を添加した試料についての初期の配合割合を第1表

試料番号	嵩密度(g/cm ³)	抗折強度(kgf/mm ²)
No. 1	3.81	26.2
No. 2	3.84	28.1
No. 3	3.86	35.1
No. 4	3.87	37.3
No. 5	3.82	29.3
No. 6	3.88	38.8
No. 7	3.85	37.8
No. 8	3.87	30.7
No. 9	3.57	23.3

表2. 嵩密度と抗折強度

に示し、第2表に1600°C, 2時間焼成した試料について得られた嵩密度及び抗折強度を示す。ここに示す嵩密度とは、マイクロメーターを使用して試料外形寸法を計測し求めた体積をV空气中で測定した試料質量をWとして、W/Vである。試料番号No. 7, 8を

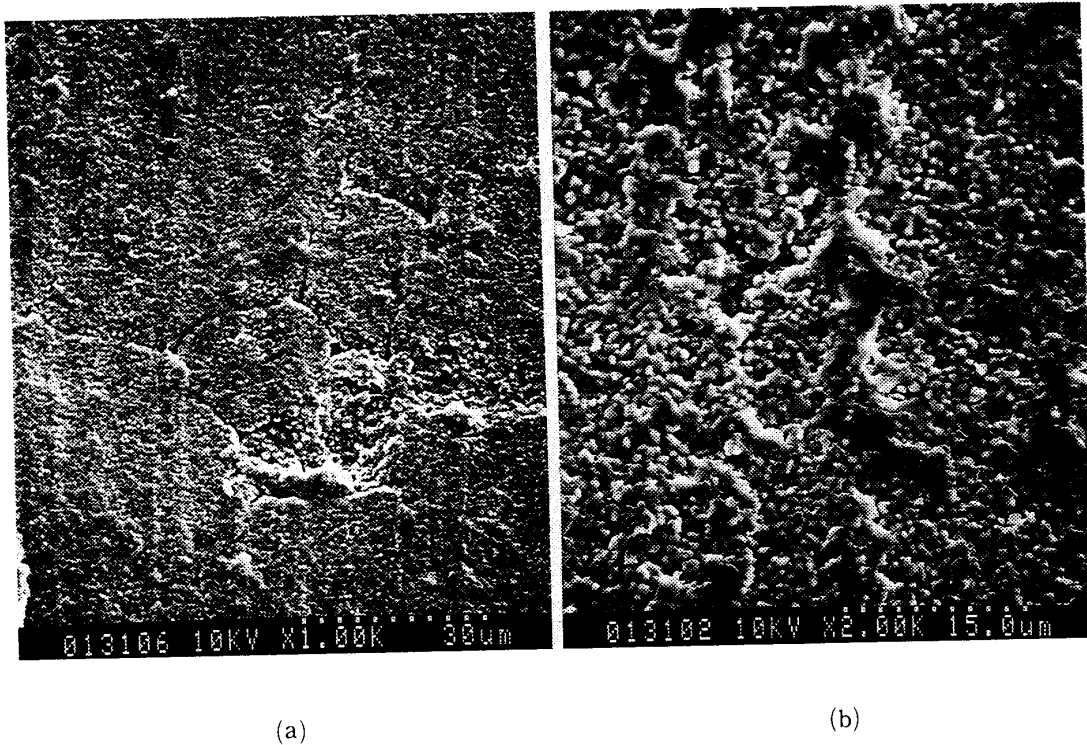


写真1. 1600℃焼成表面の走査電子顕微鏡写真 (a)No.9の試料 (b)No.1の試料

除くと概ね嵩密度の大きいものが抗折強度も大きいという常識的な傾向がみられ体積測定精度は容認出来る範囲であろうと思われる。

今回の実験では抗折強度は商用品のアクリルエマルジョンを添加した試料の場合が最も小さくなった。また密度も極端に小さい事からこの試片中にはかなり多量の欠陥が存在しているものと考えられた。したがって走査電子顕微鏡で試片表面の観察を行った。同様にPVA添加の試料についても観察した。それぞれは写真1.(a),(b)に示す。(a)はアクリル添加の試料であるが多数の亀裂が観察された。この亀裂の一部では両側の粒子が互いに接触して粒成長して丁度橋を架けたようになった部分が観測されているため、この亀裂は本焼成以前に出来ていたものと解釈される。したがってこの亀裂の生成理由について考察してみる。示差熱天秤分析によるアクリル及びPVAの揮散状態を調査した結果によると、アクリルの揮散挙動は狭い温度幅で消失し、PVAはその逆であるといわれている⁶⁾。アクリルの爆発的揮散のため生じた亀裂ならばその形状は不規則なものとなるであろう。亀裂の形状から判断すると、むしろ加圧時の顆粒同士の結び付きが緩やかな部分があり、顆粒表面の粒子同志の粒成長が起らないで界面が残ったためと考えたほうが妥当であろう。このような亀裂が試料片内部に多数存在すると表2のNo.9の低密度、低抗折強度が説明できる。写真1.(b)はPVA添加系のうち密度の最も小さい

No. 1 の試料であるが亀裂は全く観察されなかった。したがってNo. 2 からNo. 8 までの試料については観察しなかった。

再び表 2 の結果について考察する。PVA系ではPVA単味の場合抗折強度は最も小さい。ステアリン酸を添加した場合多少改善されている。しかしステアリン酸顆粒とアルミナ粉末とを乳鉢で機械的に混煉しても、個々の粉末表面にステアリン酸が一様に付着しない為、潤滑性がほとんど改善されなかったと考える。潤滑剤として液体のケロシンを添加したものは可成り改良されている事が判る。ケロシンにステアリン酸を溶解させて混合した場合には抗折強度はさらに良くなっている。粒子表面に付着するステアリン酸の量が増加したため潤滑性が良くなったためと思われる。ステアリン酸のアルミニウム化合物を添加した場合化合物の種類により差異がある。すなわちモノの場合は強度は低く好ましくない結果になった。ジの場合は今回の実験での最高の抗折強度 (No. 6) が得られた。ところがジの添加量が0.5%の場合には強度は低下している (No. 8), その添加量は0.3%以下に抑えたほうが良いように思われる。ステアリン酸アルミニウム・ジが熱分解した結果どのような化合物が生成されるか明らかではないが、Al 原子が残存するとすれば、高温では Al_2O_3 が生成されるであろう。しかしジの添加量が多くなると強度が下がっていることから、例えば $Al(OH)_3$ のようなアルミナ以外の組成のものが生成されている可能性もあるが、これら生成物の詳細については今回は調査しなかった。

アルミナ (粒径 $2.5\mu m$) の本焼成前の密度と成形圧力との関係では圧力の増加と共に密度の増加が報告されているが、今回の試料の場合 2 トン/cm² で加圧しても焼成前の密度は 1 トンの場合と同じであった。

アルミナにPVA他を混合した場合、PVAの混合量を 1—3% に増加するとそれに対応して抗折強度は 30—60 (kg f/mm²) へと増加するとの報告があるが⁶⁾、PVA 1% 添加した本研究の場合、39 (kg f/mm²) となっており造粒しなくても 30% 程度増強出来ており更にPVAの量を増加すれば強度の増加が期待できる可能性はあるので、今後研究の余地はある。また試片の表面を研磨して曲げ試験を行えば、より大きい強度は期待できる。したがって造粒しない材料を使用しても可成り高強度の焼成品を得ることが可能なように思われる。

4. まとめ

アルミナ粉末にPVA結合剤を 1% 添加し、さらにケロシン及びステアリン酸系の各種滑剤を混入したセラミック原材料の成型、焼成、抗折強度実験を行ない、次のような結果を得た。

1. PVA 1% の時 アルミナ：ステアリン酸アルミニウム・ジの混合比が 100：(0.

14-0.3) の場合1600℃ 2時間焼成では抗折強度 (39kg f/mm²) が最も大きく、造粒しなくてもかなり高強度の焼成品が得られる事が分かった。

2. 前項のジの比が0.5の場合は強度は低下した。
3. PVA添加の場合 溶媒の水の残存量がグリーン成型体の強度に大きい影響を与え12%程度の時が最良の様に思われる。
4. 室温で成型する場合、結合剤としてアクリルエマルジョンを使用するのは適切ではないように思われる。

謝 辞

今回の研究を遂行するに際し、松浦克治氏 (第一化成KK) には金型、アルミナ粉末の提供等多大な便宜を計って戴きました事を記して深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 素木洋一：セラミックス製造プロセスI, p. 67, 技報堂, 1978年
- 2) 素木洋一：セラミックス製造プロセスII, p. 83, 技報堂, 1978年
- 3) 齋藤勝義：ファインセラミックスの成形と有機材料, p. 148, シーエムシー, 1985年
- 4) 浜野健也編：ファインセラミックスハンドブック, p. 259, 朝倉書店, 1984年
- 5) 素本洋一：入門ファインセラミックス製造技術, p. 182, 技報堂, 1984年
- 6) 齋藤勝義：ファインセラミックスの成形と有機材料, p. 165, シーエムシー, 1985年

**Development of Binder and Lubricant for
Alumina Ceramics
PVA and Aluminium Stearate Systems**

Tadashi TANIMOTO

*Department of Mechanical Engineering,
Okayama University of Science,
Ridai-cho, Okayama 700, Japan
(Received September 30, 1987)*

Although the dry spray method is very useful method for the ceramics powder to granulate, but it's method cost dear. Therefore, unless using granulating, we can obtain cheap ceramic goods. And then, we tried the development of the binder and the suitable lubricant for the Al_2O_3 ceramics. In the case of this study, we used 1% PVA as the binder. The results obtained show the large bending strength, when the ratios of the composition are as follow; Al_2O_3 : PVA : Kerosene : Aluminium Stearate · Di are 100 : 1 : (5—10) : (0.1—0.3). The sintering achieved at 1600°C during 2 hrs. The use of Aluminium Stearate · Mono introduced an unfavorable result of less bending strength.