

分散安定性に優れたジルコニアスラリーの作製

窯業系チーム 稲田 博文, 荒川 裕也, 高石 大吾
 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 佐野 三郎

要 旨

鑄込成形に適した部分安定化ジルコニアスラリーの作製を目的に実験を行った結果、加水分解法で作製された高比表面積な部分安定化ジルコニアに、D-ソルビトールを加えたスラリーの分散安定性は高く、充填密度の高くかつハンドリング可能な程度の強度を有する成形体が得られた。焼成後、相対密度99%の緻密な焼成体を得られた。

1. 緒 言

セラミックスを実際に利用するためには、目的の形状へと加工する必要がある。金属材料などを成形する場合、加熱により融かし、型に流し込んで成形する（鑄造）ことが出来る。しかし、セラミックスは融点が高く、また融解により成分が分解したりして鑄造が困難である。そこで、原料粉末を融かさずに反応させる焼結法により製造される。また、金属では成形体にプレス加工あるいは切断や研削といった方法で後から加工を行うことが出来るが、一般的にセラミックスは金属に比べて硬く脆いため成形後の加工は困難であり、成形時にほぼ出来上がりの形状である必要がある。また、成形が不十分な場合、成形体に変形もしくは強度が低下する。したがって、成形法はセラミックスの合成プロセスにおいて、実用性を決定する重要な位置を占めている。

セラミックスを構造部材に応用する場合、多種多様な形状のものが要求される。このような複雑形状物の成形に対して、鑄込成形法は有力な成形法である。鑄込成形法の特長は(1)複雑形状物の成形が可能、(2)大形の成形が可能、(3)設備が安価、(4)多品種少量生産に適しているなどが挙げられる。一方、(5)生産性に劣る、(6)形状精度が悪い、(7)製造管理が難しく歩留まりが悪いなどの問題もある²⁾。

部分安定化ジルコニアは、代表的な高強度ファインセラミックス材料であり、様々な分野で使用されている。微小結晶粒子で構成されるジルコニアは、強度、靱性、耐摩耗性に加え、耐久性、耐候性が大幅に向上し、各種構造材や生活用品などの材料として幅広く利用されている³⁾。一方、原料の一次粒子が微細な場合、鑄込成形法に必要な高濃度・高安定性スラリーの作製が困難なため、粒子の大きい（比表面積の小さい）ジ

ルコニア粉末が使用される。そのため、ジルコニアが有する優れた特性を十分に発揮できていない。

そこで本研究では、高比表面積な部分安定化ジルコニア粉末を用いて鑄込成形に適したスラリーの作製に関する実験を行った結果、分散安定性に優れたスラリーが得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1. 使用原料

原料粉末として東ソー製 3 mol% イットリア添加部分安定化ジルコニア（以下TZ-3Yとする）を用いた。平均粒径は0.17 μm であり、比表面積は13.6 m^2/g である。分散剤として東亜合成化学製 ポリカルボン酸アンモニウム塩（以下A6114とする）を用いた。結合剤として日研化成製D-ソルビトール（以下SC-5とする）を用いた。

2. 2. スラリーの作製

スラリーは、所定量の成形助剤（A6114,SC-5）を加えた水溶液に、TZ-3Yを加え、直径10 mmのジルコニアボールを用いて一晚ボールミル混合後、脱泡することで作製された。調合割合を表1に示す。A6114およびSC-5は、いずれも水溶液であるが、表には固形分として換算した値を示した。TZ-3Y-WAは、相対密度99%

表1 スラリーの調合割合

	TZ-3Y (g)	water (g)	A6114 (g)	SC-5 (g)
TZ-3Y-WA	100	42.86	0.6	-
TZ-3Y-W	100	42.86	-	-
TZ-3Y-WS0.3	100	42.86	-	0.3
TZ-3Y-WS0.5	100	42.86	-	0.5

以上の緻密体が得られたことを著者らが以前に報告したスラリーである⁴⁾。

2. 3. スラリーの流動性の測定

得られたスラリーを共軸二重円筒型粘度計(HAAKE製VT 550)により測定した。せん断速度を 20 s^{-1} から 1000 s^{-1} まで上昇させ測定を行った。

2. 4. 成形体の作製

図1に示した装置を用いて真空鋳込成形を行った。成形方法は以下の通り。樹脂製多孔質型の上に乗せた円形亚克力パイプ型の中に、シリコン型を入れ、その中にスラリーを注いだ後、成形体全体が固化するまで樹脂製多孔質型を通して減圧した。固化後、樹脂製多孔質型を通して加圧、脱型し、成形体を得た。なお、離型を容易にするため、多孔質型とシリコン型の間に濾紙を挟んだ。

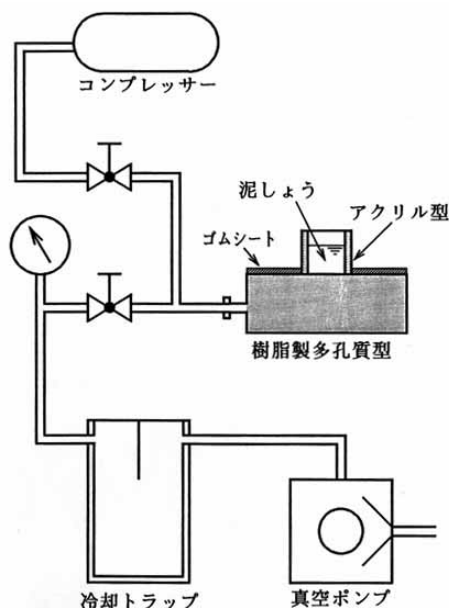


図1 真空鋳込み成形装置の模式図

2. 5. 気孔率および密度の測定

成形体の気孔率および密度測定は、 800°C で2時間仮焼したものを水中重量法(JIS R 1634に遵守)で測定した。なお、この仮焼条件による試料の線収縮率は1%以下であった。

2. 6. 熱収縮の測定

測定試料には、 800°C で仮焼した試料を用いた。

MAC SCIENCE製 TD5000Sを用いて昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 1600°C まで昇温し、熱収縮曲線を測定した。

2. 7. 焼成体の作製

得られた仮焼体を 1500°C で焼成することで焼成体を得た。

3. 結果および考察

3. 1 分散条件の異なるスラリーの作製

図2にスラリーのせん断速度に対する見掛け粘度の測定結果を示す。せん断速度 100 s^{-1} では、A6114を含まないTZ-3Y-Wスラリーの方がA6114を含むTZ-3Y-WAスラリーと比較して、見掛け粘度が5倍低い値を示した。

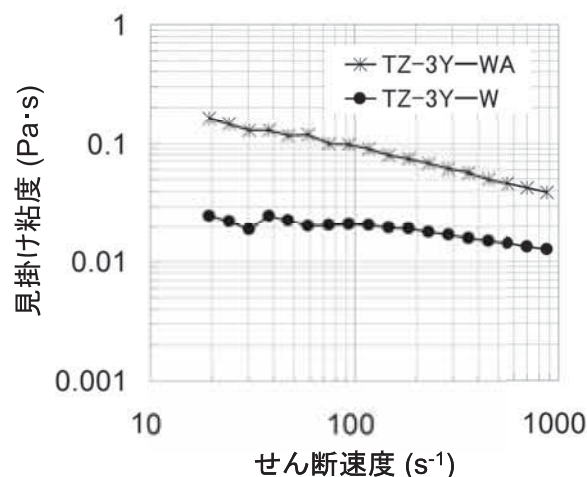


図2 分散剤を含む及び含まないスラリーのせん断速度に対する見掛け粘度 (測定温度： 25°C)

分散安定性に優れたスラリーを得るためには、ボールミル混合による機械的手段で分散された粒子の再凝集を防ぐ必要がある。分散化された粒子の凝集を防ぎ、分散を安定化させる作用として、粒子表面電荷から生じる電氣的斥力の作用および、粒子に吸着した高分子の立体障害斥力の作用がある。

A6114には多数のカルボキシル基が存在する。A6114がTZ-3Y粒子に吸着することで、表面に吸着層を形成し、カルボキシル基から脱プロトンにより粒子に負の表面電位を与える。したがって、A6114は、電氣的斥力と立体障害斥力の両方の作用により粒子を分散安定化させる。一方、粒子表面に吸着出来ず、非吸着性高分子となったものは、枯渇効果により粒子を凝集させ

る作用を示す。

著者らは、ゼータ電位測定の結果から、加水分解法で作製されたTZ-3Yの等電点がpH9前後であり、それよりも酸性側でゼータ電位の値がプラスになる結果を得ている。TZ-3Y粉末にA6114を滴下することで、ゼータ電位の値は、小さくなりやがて負の値を示す。

今回作製したTZ-3Y-WAスラリーには、見掛け粘度がもっとも低い値を示した含有量である0.6%のA6114を含んでいる。一方、A6114がTZ-3Y粉末表面を完全に覆うのに必要となる量は、TZ-3Y 100 gに対して、0.16 gとの結果を得ている。したがって、一部のA6114は、スラリー中において、粒子表面に吸着せず、枯渇効果により凝集の作用を生じていると考えられる。

一方、TZ-3Yは分散剤添加なしで高濃度スラリーの作製が可能であった (TZ-3Y-W)。ゼータ電位の値は、+43 mVでスラリーのpHは5.9であった。したがって、TZ-3Y-Wはプラスに帯電することで流動性の高いスラリーになった。TZ-3Y-WにはTZ-3Y-WAのように凝集させる成分を含んでいないことから、TZ-3Y-Wよりもより高い流動性を示したと考えられる。

3. 2 分散条件の異なるスラリーから得られた成形体の物性及び焼成収縮挙動

表2にTZ-3Y-WスラリーおよびTZ-3Y-WAスラリーから作製された試料の気孔率および密度測定の結果を示す。TZ-3Y-W仮焼体の方がTZ-3Y-WAのそれよりも、気孔率が低く、かさ密度は高い値を示した。一般的に、分散性の高いスラリーは、粒子が最密充填するため、成形体の気孔率が小さくなる。一方、凝集性の高いスラリーから作製された成形体は、かさ高い凝集粒子の着肉により、内部の空隙が多く形成され気孔率が高くなる。従って、TZ-3Y-Wスラリーの方がTZ-3Y-WAスラリーよりも分散性が高いといえる。

表2 仮焼体の気孔率および密度

	気孔率(%)	かさ密度(g/cm ³)	見掛け密度(g/cm ³)
TZ-3Y-W	49.0	3.03	5.94
TZ-3Y-WA	52.3	2.82	5.91

図3にTZ-3Y-WスラリーおよびTZ-3Y-WAスラリーから作製された仮焼体の熱収縮曲線を示す。両仮焼体とも900°C付近から焼結に伴う収縮が開始した。収縮がほぼ完了する温度は、TZ-3Y-W仮焼体が1450°Cである

のに対し、TZ-3Y-WAは1500°Cであった。この結果から、より密度の高い仮焼体の方が、より低温で緻密化を完了するといえる。

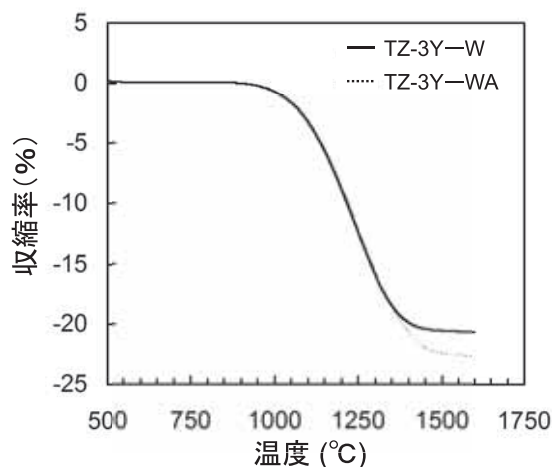


図3 作製された仮焼体の熱収縮曲線

以上の結果から、これまでに報告したA6114を含むTZ-3Y-WAスラリーよりも、A6114を含まないTZ-3Y-Wスラリーの方が、スラリーの分散性が高く、低温焼成可能であることが分かった。しかし、実際に鋳込み成形を行うためには、取り扱い時に成形体が壊れない程度の強度を付与させる必要がある。

3. 3 分散安定性を損なわない結合剤の検討

ポリカルボン酸アンモニウム塩は一般的な分散剤であり、粒子表面を負に帯電させる。カチオン系の高分子を加えると、静電力により凝集するため、上記分散剤を使用した場合は、アクリル系のものが用いられる。TZ-3Y-Wは正に帯電しているため、一般的な結合剤が使用できない。そこで、D-ソルビトール (SC-5) を結合剤として検討した結果、スラリーの安定性を損なうことなく成形体強度を高めることが出来た。

TZ-3Y-Wスラリーに結合剤を含む系の流動特性を評価した。図4にSC-5を所定量含む各種スラリーのせん断速度に対する見掛け粘度の測定結果を示す。結合剤の含有量が増加するに従い、見掛け粘度の値が減少する傾向を示した。図5にスラリーの流動曲線を示す。試料名TZ-3Y-WS0.3 180 minは、TZ-3Y-WS0.3スラリーの粘度測定後、測定容器内で180分間静置させた試料である。両スラリーともほぼ同じ流動曲線を描いた。分散安定化されたスラリーにおいても、時間の経過と共に、粒子の凝集が生じ、せん断応力が増加する結果、

流動曲線の傾きが大きくなる。従って、流動曲線の傾きに相当する見掛け粘度が増加する。A6114を含むスラリーの場合、45分経過後に見掛け粘度が2～3倍程度上昇するという結果が得られている。TZ-3Y-WS0.3スラリーの時間経過に対する見掛け粘度の変化は、A6114を含むスラリーと比較して無視できるほど小さいことから、このスラリーの分散安定性は非常に高いと考えられる。

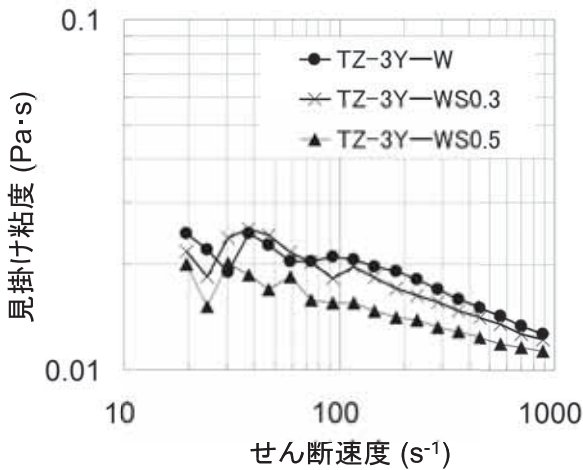


図4 結合剤添加量の異なる各種スラリーのせん断速度に対する見掛け粘度（測定温度：25°C）

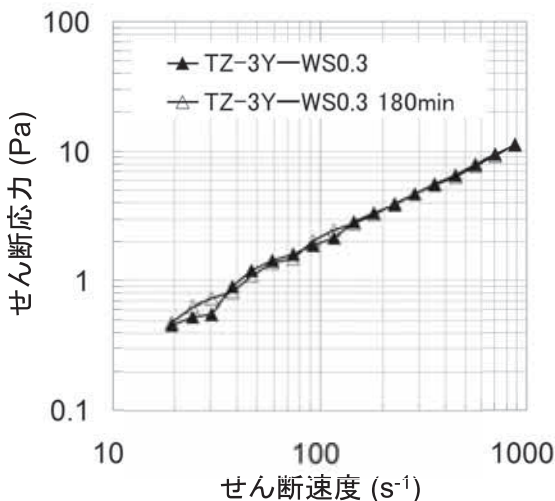


図5 180分静置前後のスラリーのせん断速度に対するせん断応力（測定温度：25°C）

図6に、得られた部分安定化ジルコニア焼成体を研削研磨処理した試料を示す。試料の相対密度は99%以上であった。本研究で得られた分散安定性に優れるスラリーを用いて緻密な焼成体が作製可能であることが分かった。

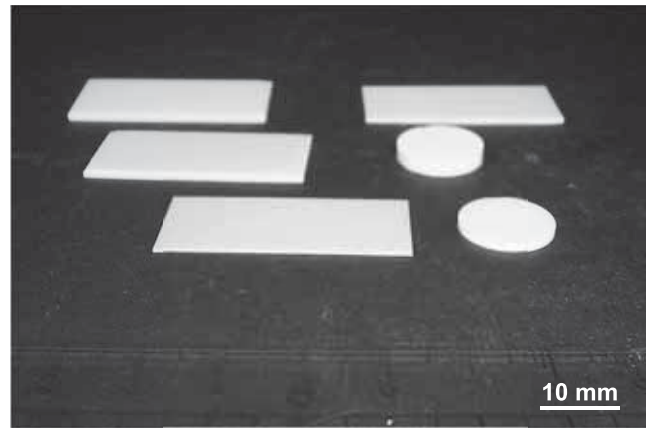


図6 部分安定化ジルコニア焼成体の外観

4. まとめ

多孔質樹脂型を用いた真空鋳込成形により平板の作製を行った。得られた結果を以下にまとめる。

(1)A6114を含まないスラリー（TZ-3Y-W）の見掛け粘度は、A6114を含むスラリー（TZ-3Y-WA）と比較して、約5倍低い値を示した。

(2)A6114を含まないTZ-3Y-Wスラリーから得られた仮焼体のかさ密度は、A6114を含むそれと比較して大きく、かさ密度の高い成形体を得ることができた。

(3)A6114を含まないTZ-3Y-Wスラリーから得られた仮焼体は、A6114を含むそれと比較してより低温で緻密化を完了することが分かった。

(4)SC-5の含有量が増加するに従い、スラリーの見掛け粘度の値が減少する傾向を示した。

(5)A6114を含まず、SC-5を含むTZ-3Y-WS0.3スラリーは高い分散安定性を示した。

(6)本実験で得られたスラリーを用いて、相対密度99%以上の緻密な焼成体を作製することができた。

参考文献

- 1) 植松敬三：セラミックス, 40(9), p.686 (2005)
- 2) 小田喜一, 他：日本セラミックス協会学術論文誌, 100, p.714 (1992)
- 3) K.Matsui et.al.: Scientific Reports, 4, p.4758(2014)
- 4) 佐野三郎, 小泉憲一, 伴野巧, 芝崎靖雄, 小田喜一：粉体および粉末冶金, 46, p.1058 (1999)