

# 加圧成形用ジルコニア原料粉末

鈴木 木 一  
吉 光 幹 治  
尾 崎 邦 夫

## Partially Stabilized Zirconia Powder Designed for the Die and Rubber Pressing Uses

Hajime SUZUKI  
Kanji YOSHIMITU  
Kunio OZAKI

Partially stabilized zirconia powder containing organic binder has been produced. This powder with good green density leads to a variety of ceramic products of high bending strength. Mean bending strength estimated exceeds 100 kg/mm<sup>2</sup>.

Table 1. Chemical analysis of TZ-3Y powder

Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.21 wt%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.078 "
SiO <sub>2</sub>	0.002 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.002 "
Na <sub>2</sub> O	0.006 "
TiO <sub>2</sub>	0.013 "
Ig. Loss	0.60 "

### 1. はじめに

高強度、高靱性セラミックス用原料としての Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系部分安定化ジルコニア（以後、Y-PSZ と呼ぶ）粉末は、各種の産業分野で注目され活発な用途開発が行われている<sup>1)</sup>。ところで、Y-PSZ 粉末の成形法は金型成形法、ラバープレス成形法等の加圧成形法が現在の主流であり、これらの成形法に於ける成形助剤（以後、成形用バインダーと呼ぶ）の選定は、成形性や焼結体特性

Table 2 Characteristics of TZ-3Y and TZ-3YA powder

Characters		TZ-3Y	TZ-3YA
Aerated Bulk Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	1.23	1.14
Packed Bulk Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	1.48	1.27
Compressibility	[%]	17	11
Angle of Repose	[°]	30	29
Angle of Spatula	[°]	46	28
Cohesiveness	[%]	48	39
Angle of Fall	[°]	16	10
Angle of Difference	[°]	19	
Dispersibility	[%]	32	41
Flowability		Medium	Better
Floodability		Very Strong	Very Strong
Specific Surface Area	[m <sup>2</sup> /g]	18	—
Tetragonal Phase Content	[%]	80	—
Crystallite Size	[Å]	220	—

を決定する最も重要な因子の一つである。成形用バインダーの選定や粉末との調合，調製法はセラミックスメーカー各社の独特な技術によるところが大きいのが現状であるが，その様な独特な技術を駆使せずに所定の性能を有するセラミックスを生産出来る様に原料粉末を制御するのは原料メーカーの役割である。

筆者らの種々のバインダーについて検討を重ね，加圧成形用バインダーをドーブした粉末（以後，TZ-3YAと呼ぶ）を開発した。ここではその粉末特性，成形特性，焼結体特性について報告する。

## 2. 粉末特性

本粉末は  $Y_2O_3$  を 3 モル% 固溶した部分安定化ジルコニア（以後，TZ-3Y と呼ぶ）に成形用有機バインダーを添加，調整してスプレー造粒したものであり，成形用有機バインダーとしてアクリル系のバインダーを TZ-



Fig. 1 Granulated particles of TZ-3Y

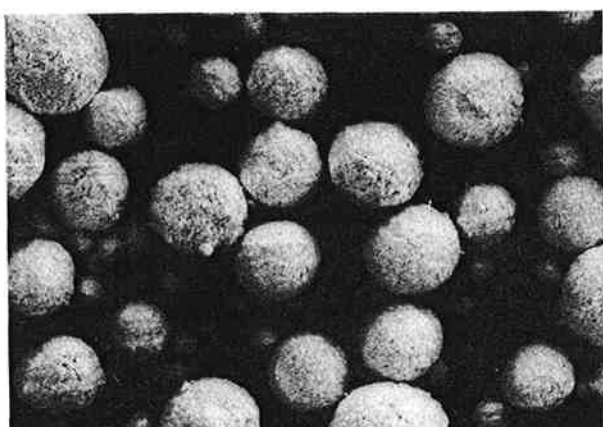


Fig. 2 Granulated particles of TZ-3YA

3Y 粉末に対して 3 wt% ドーブしたものである。使用した TZ-3Y 粉末の化学分析値を Table 1 に示す。次に TZ-3Y 及び TZ-3YA 粉末の粉末特性の比較を Table 2 に，透過型電子顕鏡写真による造粒粒子形状比較を Fig. 1, Fig. 2 に示す。TZ-3YA 粉末の嵩密度は TZ-3Y 粉末のそれと比較して小さく，圧縮比も小さい。即ち，造粒粒子が TZ-3Y 粒子と比較して多孔質であると考えられるが，それは Fig. 1, Fig. 2 から推察される。

## 3. 成形特性

### (1) 成形体の作製法

金型成形による成形体の作製は，縦 34.0 mm，横 57.0 mm の金型に粉末 25 g を充填し，上下よりの一軸加圧によって行った。ラバープレス成形（又は C. I. P. と呼ぶ）は上記金型を使用し，圧力 500 kg/cm<sup>2</sup> で予備成形した後，湿式ラバープレスによって行った。

### (2) 成形体密度

成形圧力と成形体密度の関係を Fig. 3 に示す。TZ-3YA の成形体密度は TZ-3Y のそれと比較して 3~5% 高くなっている。また金型成形法より C. I. P. 成形法による方が成形体密度が高くなる。

### (3) 線収縮率

上記成形体を焼結した時の容積変化を線収縮率として Fig. 4 に示した。収縮率は成形体の一辺の長さを  $l_0$  とし，焼結後のその長さを  $l$  とした時， $(l_0 - l)/l_0 \times 100$  で示した。成形圧力を高くすると収縮率が小さくなると共にそのバラツキも小さくなる。また金型成形法より C. I. P. 成形法による方がバラツキが小さい。

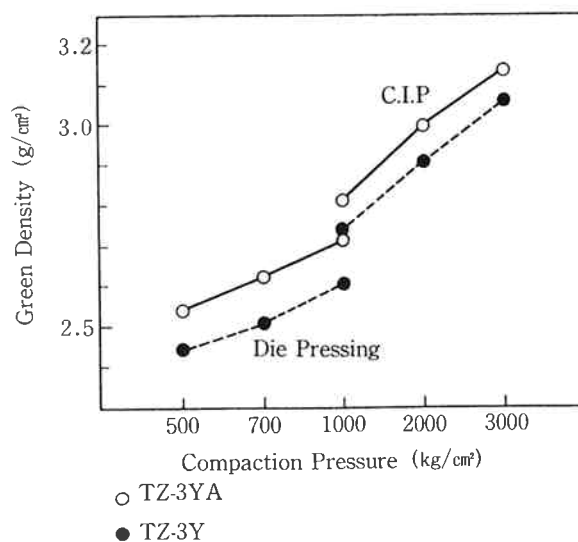


Fig. 3 Green density as a function of compaction pressure

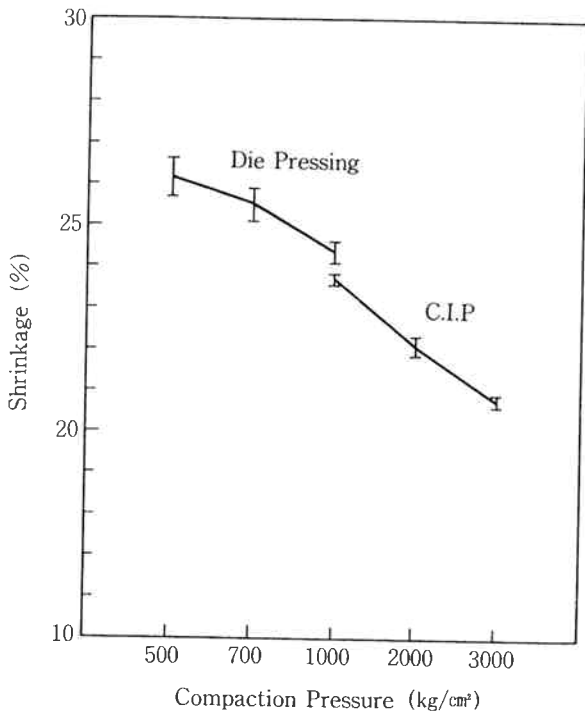


Fig. 4 Shrinkage of TZ-3YA as a function of compaction pressure

〔4〕 造粒粒子の硬さ

一般に成形用有機バインダーをドーブした造粒粒子はドーブしない粒子に比較して硬く、加圧成形時に造粒粒子がつぶれにくくなるため、成形体を焼成して得られるセラミックス中に大きなポアを作る原因となり得る。高強セラミックス材料としての用途には、このポアの存在

が破壊源となるため、造粒粒子の硬さ、つぶれ性には十分な配慮が必要となる。TZ-3YA 粉末について、成形圧力を変化させて得られた各々の成形体の内部を SEM により観察した結果を Fig. 5 に示す。金型成形圧力 500 kg/cm<sup>2</sup> 以上では造粒粒子は完全につぶれている状況が観察される。TZ-3Y 粉末の加圧成形体の場合も、スプレー造粒条件により造粒粒子の硬さが異なるが、やわらかくスプレー造粒した粒子ではほぼ 500 kg/cm<sup>2</sup> 以上の成形圧力で粒子がつぶれており<sup>2)</sup>、ほぼ同様の結果が得られている。

4. 焼結特性

〔1〕 焼結体の作製法

前述した各種成形体を大気雰囲気下にて 10~50°C/hr の昇温速度で 800°C まで昇温して 2 hr 保持して十分に脱脂した後室温まで冷却した。次にこの仮結体を大気雰囲気下にて 100°C/hr の昇温速度で 1500°C まで昇温して 2 hr 保持後 1000°C までは 100°C/hr の速度で冷却し、以後は自然放冷することにより焼結体を作製した。代表的昇降温スケジュールを Fig. 6 に示す。

〔2〕 焼結体の密度測定法

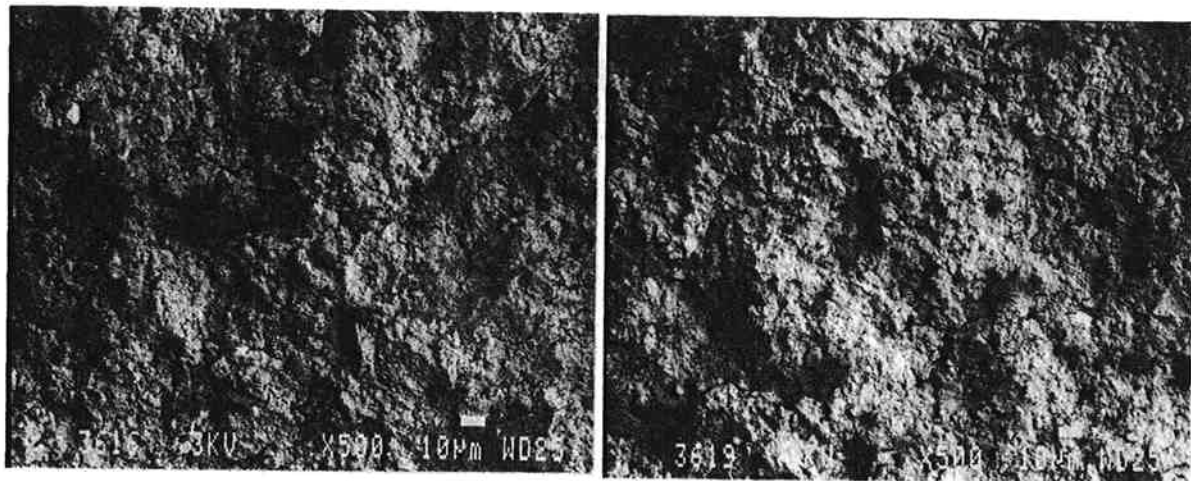
測定媒体として純水を用い、アルキメデス法により密度を測定し、純水の温度補正を行って求めた。

〔3〕 曲げ強度の測定法

ファインセラミックスの曲げ強さ試験法 (JIS R1601) に準拠して、3点曲げ強度を測定した。

〔4〕 昇温速度の影響

脱脂及び焼結時の昇温速度の曲げ強度への影響を Fig



(A)

Compaction pressure 500 kg/cm<sup>2</sup>

(B)

Compaction pressure 1000 kg/cm<sup>2</sup>

Fig. 5 Scanning electron micrographs of green bodies prepared under several compaction pressures

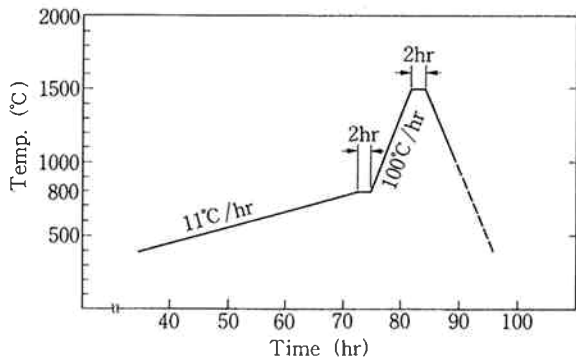


Fig. 6 Typical heating and cooling schedule on sintering

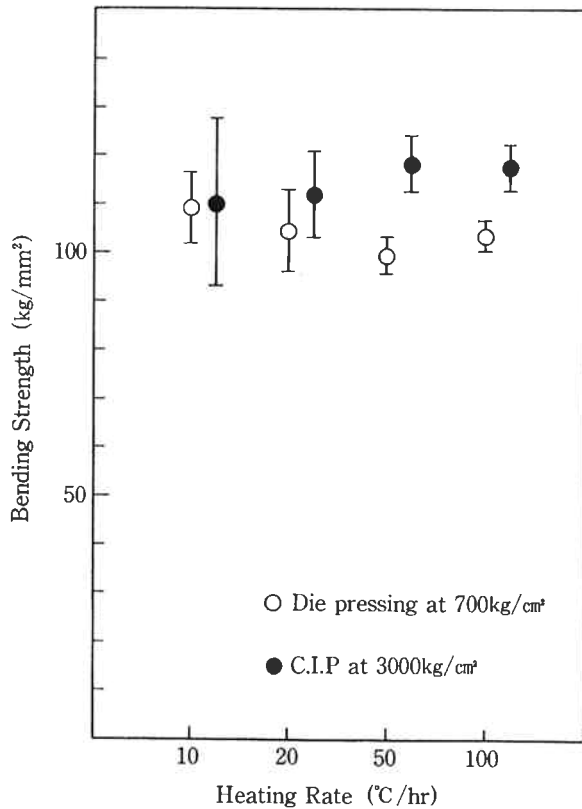


Fig. 7 Heating rate on bending strength of sintered body

7 に示した。昇温速度は 10~100°C の間で変化させたが、焼結体曲げ強度への影響は見られなかった。

TZ-3Y 及び TZ-3YA について、焼結体密度の比較を Fig. 8 に示す。TZ-3YA の焼結体密度は TZ-3Y より高く、焼結性の良さを示している。

次に TZ-3Y 及び TZ-3YA の 3 点曲げ強度を Fig. 9 及び Fig. 10 に示す。TZ-3YA は成形圧力の低い所で TZ-3Y より高強度となり、これは低圧力でも成形性が良いことを示す。

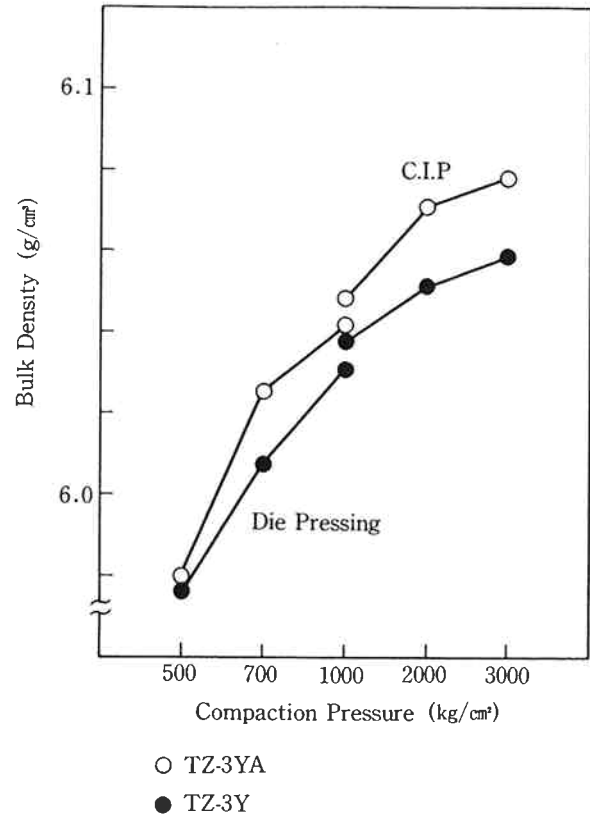


Fig. 8 Bulk density of sintered body, TZ-3Y and TZ-3YA

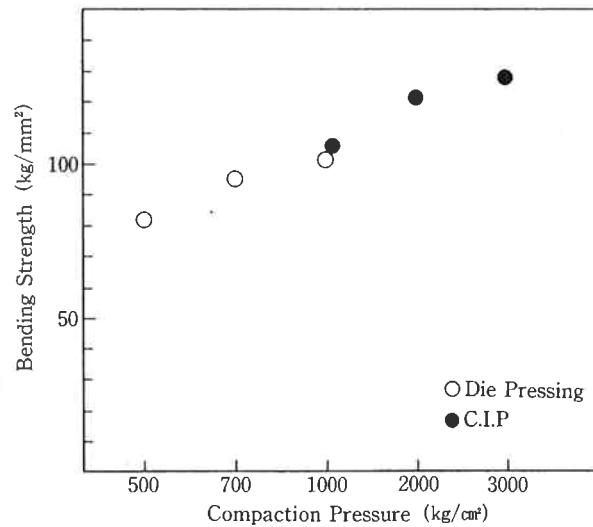


Fig. 9 Bending strength of sintered body, TZ-3Y

## 5. セラミックスの試作

TZ-3YA 粉末を使用して、金型及びラバープレス成形法により各種セラミックスを試作してその性能を調べた。その結果を Table 3 に示す。脱脂、焼結条件は前述の焼結体作製法に準じて行った。

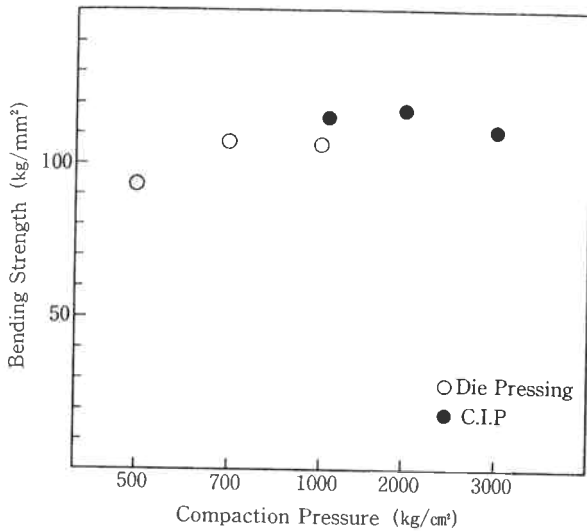


Fig. 10 Bending strength of sintered body, TZ-3YA

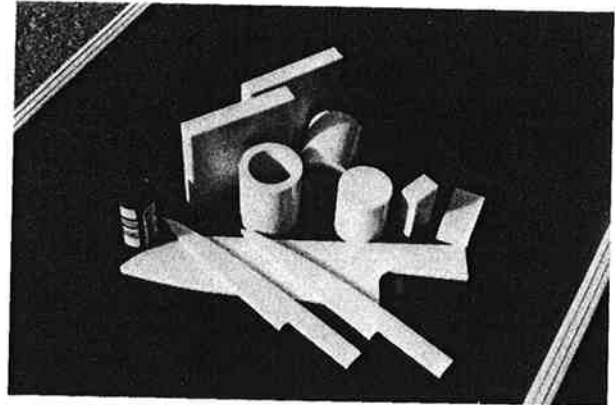


Fig. 11 Some ceramics using TZ-3YA

Table 3 Preparation of some ceramics using TZ-3YA

	Size [mm]	Green Density [g/cm³]	Bulk Density [g/cm³]	Compaction Pressure [kg/cm²]
Plate	94×94×5 <sup>t</sup>	2.70	6.07	Die Pressing 1000
	94×94×15 <sup>t</sup>	2.69	6.05	Die Pressing 2000
	94×94×13 <sup>t</sup>	2.99	6.05	Rubber Pressing 2000
Bar	42 <sup>φ</sup> ×50 <sup>H</sup>	2.99	5.96	Rubber Pressing 2000
Pipe	49 <sup>φ</sup> ×36 <sup>ID</sup> ×58 <sup>OD</sup>	2.96	6.07	Rubber Pressing 2000
Table Knife	200 <sup>L</sup> ×5 <sup>t</sup>	—	6.09	Die Pressing 1000
Kitchen Knife	290 <sup>L</sup> ×5 <sup>t</sup>	—	6.09	Rubber Pressing 1000

薄物（厚み 5 mm 前後）の作製には成形圧力 1 ton/cm<sup>2</sup> あれば、得られる焼結体は十分に高密度となる。ムク棒の如く肉厚の厚い物では少し密度が低下するが、割れ等も発生せず焼結することが可能である。またパイプの成形、焼結も可能である。テーブルナイフ、キッチンナイフ等の成形、焼結には、刃先や、エッジ部、鋭角部が一般にはカケ易く、またクラックが発生し易いと云われるが、これらに関しても問題なく成形・焼結が可能であった。

得られた各種セラミックスの写真を Fig. 11 に示す。

## 6. おわりに

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系部分安定化ジルコニアにアクリル系の成形用有機バインダーをドーブした造粒粉末を開発した。その

粉末特性、成形特性、焼結特性は次の通りである。

- ① 造粒粒子は流動性に優れ、成形時に充分つぶれる程度の硬さである。
- ② 成形性が良く、生密度が高い。
- ③ 高密度、高強度の焼結体が得られる。
- ④ 複雑形状、肉厚の厚い形状のセラミックスが製作可能である。

## 文 献

- 1) 鈴木, 片山; ジルコニア, セラミックス 3, 「高強度ジルコニアセラミックス (原料粉末)」, 1~13 (1984) 内田老鶴圃(株)
- 2) 鈴木, 尾崎; エレクトロニク・セラミックス, 7月号, 33 (1985)