

Development of Si_3N_4 -BN Casting Mould for High Pressure Slip Casting



磯村 敬一郎
Keiichiro Isomura
鉄鋼研究所 耐熱無機
材料研究部 主任研究
員(掛長)



鎌倉 和彦
Kazuhiko Kamakura
鉄鋼研究所 耐熱無機
材料研究部



船橋 敏彦
Toshihiko Funabashi
鉄鋼研究所 耐熱無機
材料研究部 主任研究
員(課長)



小笠原 一紀
Kazuki Ogasahara
新事業本部 新素材事
業推進部 主査(課長)

1 緒 言

スリップキャスティング成形法は泥漿鑄込み成形法とも呼ばれ、射出成形と並ぶニアネットシェイプ成形技術として知られている。自動車用セラミック部品に代表される構造用セラミックスの開発において、最終製品の多くが複雑形状であること、セラミックスが優れた機械的特性を有するが故に難加工性であること、さらにファインセラミックスの場合は原料が高価であることなどから、実用化するためには製造コストという点でニアネットシェイプ成形技術の確立は不可欠である。本技術の確立が構造用セラミックスの用途拡大の鍵を握っていると言っても過言ではない。

セラミックスのニアネットシェイプ成形技術としては射出成形技術開発が先行しており、プラスチックの製造で培われた金型技術、成形機械技術等の高い完成度を誇っている。自動車用 Si_3N_4 タービンロータはその代表例として知られている¹⁾。しかしながら、射出成形では急激な冷却凝固が困難なことで脱脂に非常に長時間を要す

要旨

量産性に優れるニアネットシェイプ成形技術として期待される超高压スリップキャスティング法に適した Si_3N_4 -BN 系複合セラミックス鑄型を開発した。本鑄型は、微細な気孔径を有し、BN が Si_3N_4 マトリックス中に均一分散した均質多孔質体で、BN 粒径制御により任意に気孔径、気孔率等の気孔特性を制御できる。本鑄型は、優れた機械的特性、通気性、耐水性および面精度を有し、ファインセラミックスのような超微粉を成形しても目詰まりしない利点を持ち、スリップキャスティング法が射出成形法並みの量産性と鑄型耐久性を具備することを可能にした。今後、自動車用セラミックス等の構造用セラミックスのみならず、従来の陶磁器などの各分野での用途拡大が期待される。

Synopsis:

Si_3N_4 -BN composite ceramic moulds have been developed for the high pressure slip casting technique which is expected to be as efficient as a near net shaping technique with high productivity. The mould has a porous, homogeneous structure with ultra-fine pore sizes. The pore size and porosity of the moulds can be controlled by the grain size of BN powder as a raw material. The mould exhibits excellent mechanical properties, high permeability, good abrasion resistivity to water and good surface smoothness. The Si_3N_4 -BN moulds coupled with high-pressure slip casting machines make it possible to produce advanced ceramic bodies efficiently and economically without clogging the moulds during operation. In the near future, large-scale practical application of Si_3N_4 -BN moulds would take place in many fields, for example, structural ceramics for automobile engine parts, other advanced ceramics and various porcelains.

ることから大型形状および厚肉形状への適用が難しく、また中空形状への適用も難しいという問題があり、ニアネットシェイプ成形技術として満足できる状況ではない。一方、スリップキャスティング成形法は大型厚肉形状や中空複雑形状まで比較的容易に成形できる利点があるが、陶磁器、衛生陶器等の窯業製品に利用されてきたことから手工業的域を脱しておらず、量産性に劣ることから一部に應用されているにすぎない。しかしながら、前述の射出成形の短所から、近年、ファインセラミックスのスリップキャスティングへの適用が強く望まれるようになり、種々の開発が精力的に進められている^{2),3)}。

本報では、工業的に量産が可能な超高压スリップキャスティング法に適した Si_3N_4 -BN 鑄型の開発について、気孔構造制御技術、機械的特性評価、微構造組織解析を中心に述べる。

* 平成4年1月8日原稿受付

2 スリップキャスト技術の動向

2.1 現状と問題点

従来のスリップキャスト法の成形の基本原理は、流し込んだスラリー中の水分が石膏型の毛細管吸引力より自然吸水され、粉末が型面から着肉堆積して成形体となることである。石膏型 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は、原料の半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) と水でスラリーを作製し、雌型に流し込むと水和硬化反応による自己硬化により作られる。利点としては優れた吸水能と離型性を有し、極めて安価で大型複雑形状まで可能なことである⁴⁾。その反面、耐圧強度、耐水性および耐摩耗性が劣り、成形速度が小さく、寸法や面精度の変化を生じるために型寿命も短い等の欠点がある。したがって、工業的に量産化を考えた場合、成形に時間がかかるために大量の石膏型を準備して管理する必要がある、製造コストという点で極めて不利である。

これに対して、石膏型を用いたスリップキャスト法に代わるべく高压成形により高効率な量産性を可能にするために、耐久性に優れた樹脂型やセラミックス型が開発されてきた^{5,6)}。しかしながら、平均気孔径が $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ と大きいことによるスラリー中の粒子の目詰まり、強度不足、クランプ時の変形、難加工性等、種々の問題を生じて実用域には達していない。

2.2 超高压スリップキャスト用鑄型の開発

超高压スリップキャスト用鑄型として要求される主な特性は、

- (1) 耐圧強度、耐摩耗性および耐水性が優れる
- (2) 寸法精度が高い
- (3) 形状自由度が大きい
- (4) ファインセラミックスのようなサブミクロンの粒子でも目詰まりしない気孔径を有する
- (5) 通気性（吸水性）が優れる
- (6) 面精度が優れる

等がある。これらの特性以外に加工性に優れていれば、低加工コストで複雑形状品用の型を寸法精度よく製造できる。

これらのことを考慮して、著者らは鑄型の材質として当社で開発した Si_3N_4 -BN 系複合セラミックスに着目した。本セラミックスは、鑄型として耐圧強度、耐摩耗性および耐水性が優れ、易加工性であり、平均気孔径がサブミクロンのレベルで、かつ、気孔径が極めてシャープな連通多孔質体であるなどの特徴を有している⁷⁻⁹⁾。また Si_3N_4 -BN 自体もスリップキャストにより製造できるので、大型複雑形状まで製造可能である。

以上のことから、 Si_3N_4 -BN 系複合セラミックスが超高压スリップキャスト用鑄型として要求特性を満たす可能性が大きい。したがって、鑄型としての開発要素は、気孔特性の制御技術とそれに伴う鑄型特性の評価が中心となる。 Si_3N_4 -BN が多孔質となるのは、 Si_3N_4 の緻密化を BN が阻害することによって生じるが、従来の開発では BN 粉末を 1 種類に固定していたため、まず、BN 粉末の粒径の違い等による気孔特性への影響を把握する必要がある。

3 実験方法

3.1 出発原料

本実験に用いた Si_3N_4 と BN の原料特性を Table 1 および 2 に示す。BN 粉末は現在市販されている六方晶窒化硼素 (h-BN) 粉末で、粒径が最大、最小のタイプとその中間の 3 水準の 5 種類を用意した。 Si_3N_4 粉末は、現在市販品の中で最も高強度焼結体が得られる高純度かつ超微粉を選んだ。

Table 1 Properties of Si_3N_4 powder

$[\alpha/(\alpha+\beta)] \times 100$		(%)	>97
Impurities	Fe	(ppm)	<50
	Al	(ppm)	<10
	Ca	(ppm)	<10
	Mg	(ppm)	<10
Specific surface area		(m^2/g)	10~11
Particle size D_{50}		(μm)	0.7

Note α : $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
 β : $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Table 2 Particle size (D_{50}) of various BN powder (μm)

BN powder	A	B	C	D	E
Particle size D_{50}	0.2	0.9	4.5	7.0	11.0

3.2 製造工程

Fig. 1 に Si_3N_4 -BN 鑄型の製造工程を示す。BN 含有率が 10, 20, 30, 40 wt% になるように Si_3N_4 粉末、BN 粉末および Si_3N_4 の焼結助剤としての Al_2O_3 、 Y_2O_3 粉末の各粉末を秤量し、水およ

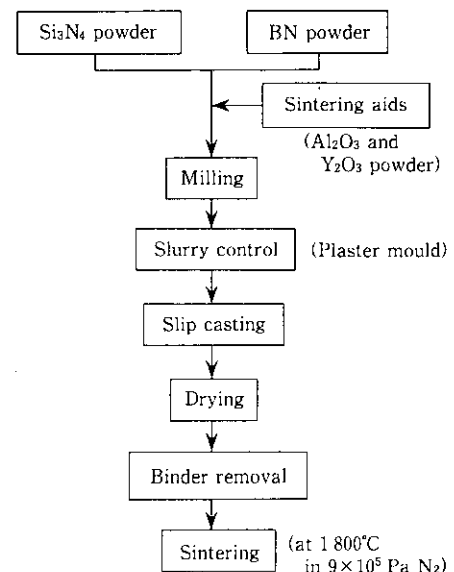


Fig. 1 Experimental procedure

び分散剤と共にボールミル中で 12 h 混合し、さらにバインダーを加えてスリップキャストリング用スラリーとした。このスラリーを石膏型に流し込み、100 mm×100 mm×10 mm の板形状を成形したのちに、乾燥、脱脂を経て、 9×10^5 Pa、 N_2 中にて $1850^\circ\text{C} \times 4$ h という条件下で焼成し、評価用焼結体とした。

3.3 評価項目および評価方法

Table 3 に評価項目を示す。

微構造組織の解析は、SEM による焼結体破面の組織観察を行った。気孔径分布は、水銀圧入法によるポロシメーターにて測定し、気孔率は実測した見掛けかさ密度と組成から計算で求めた理論密度との差から求めた。曲げ強度は、JIS 規格に基づく 3 点曲げ強度を測定した ($n=41$)。耐摩耗性はショア硬度で評価することにし、焼

Table 3 Evaluation terms

Analysis of microstructures
Porosity and pore size distribution
Permeability
3-point bending strength
Shore hardness
Surface roughness

結体の表面を #1000 のダイヤモンド砥石により研磨した試験片について測定した。通気率は、研磨した焼結体の側面をシールし、その上面に 1×10^5 Pa のエア圧力を加え、焼結体を通ずる空気の流れを測定する方法により求めた。

4 実験結果

4.1 微構造組織

Photo 1 に平均粒径 $0.9 \mu\text{m}$ および $11.0 \mu\text{m}$ の BN を用いた Si_3N_4 -BN 焼結体破面の SEM 像を示す。各々 BN 含有量 20, 30 および 40 wt% のいずれにおいても、りん片状の六方晶系の BN 粒子が Si_3N_4 マトリックス中に均一分散していることがわかる。

4.2 気孔特性

Fig. 2 に各粒径の BN における BN 20 wt% での気孔径分布を示す。Fig. 2 より BN 粒径が大きいほど平均気孔径は大きくなり、いずれも非常にシャープな気孔径分布を示すことがわかる。また、BN 含有量と平均気孔径の関係を Fig. 3 に示すが、平均気孔径は BN 粒径によって決定され、BN 含有量にかかわらずほぼ一定であることがわかった。また、平均気孔径は $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ の微細な範囲であることがわかる。

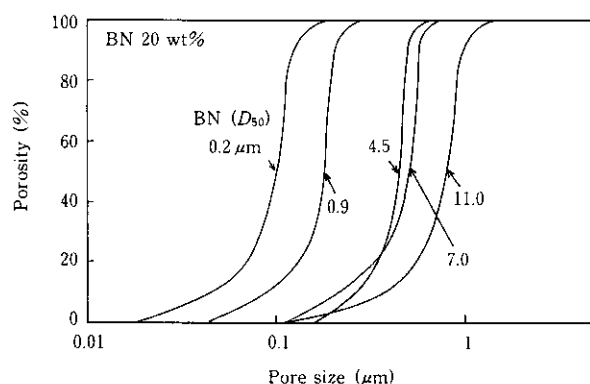


Fig. 2 Effects of grain size (D_{50}) of BN powder on the pore size distribution of Si_3N_4 -BN ceramics

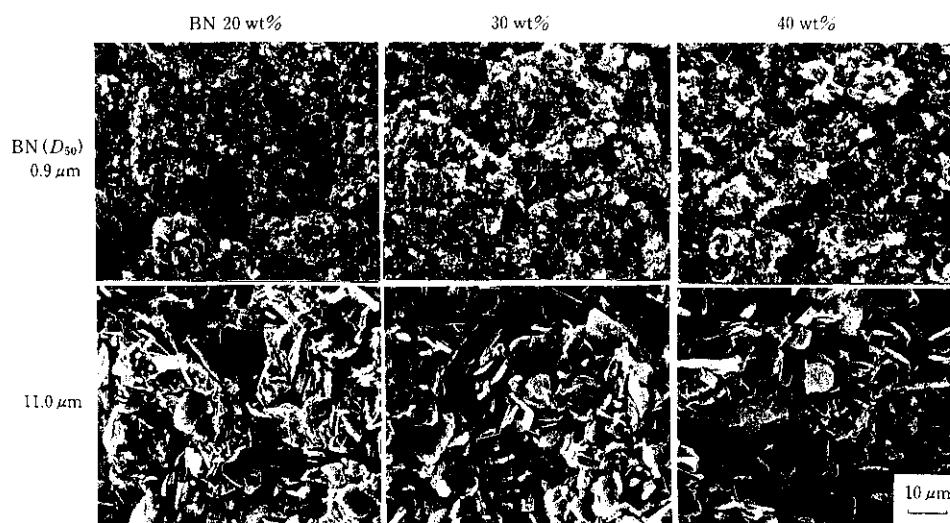


Photo 1 SEM photographs of Si_3N_4 -BN

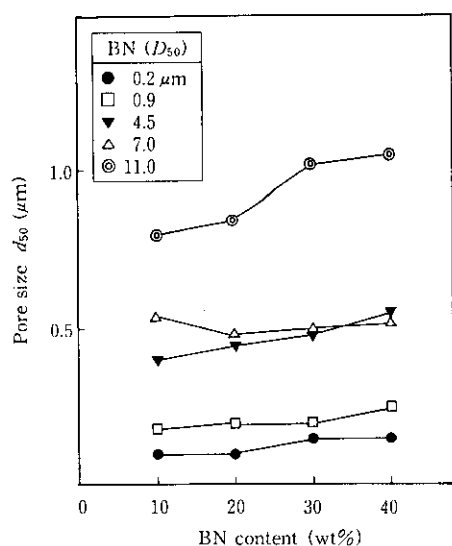


Fig. 3 Effects of BN content and grain size of BN powder on the pore size (d_{50}) of Si_3N_4 -BN ceramics

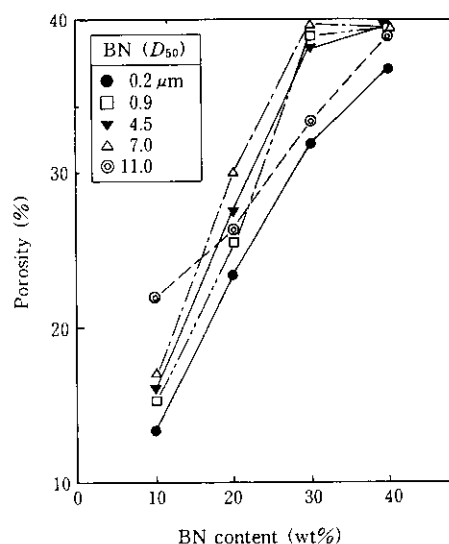


Fig. 4 Effects of BN content and grain size of BN powder on the porosity of Si_3N_4 -BN ceramics

Fig. 4に各粒径のBNにおけるBN含有量と気孔率との関係を示す。いずれのBN粒径においてもBN含有量の増加につれて気孔率は増加するが、BN粒径との相関はほとんどなく、その差も大きいものではない。また気孔率は10~40%の範囲であり、石膏型や樹脂型の20~40%と同じレベルである。

Fig. 5に各BN粒径におけるBN含有量と通気率との関係を示す。BN粒径が大きく、BN含有量が多いほど通気率が高くなる。この通気率は石膏型に比べると低い値であるが、スリップキャスト用鋳型としてはBN粒径が0.9 μm の場合を除いて実用上問題ない範囲と判断される。

4.3 機械的特性

Fig. 6に各BN粒径におけるBN含有量と3点曲げ強度との関係を示す。いずれもBN含有量の増加につれて強度は低下し、BN

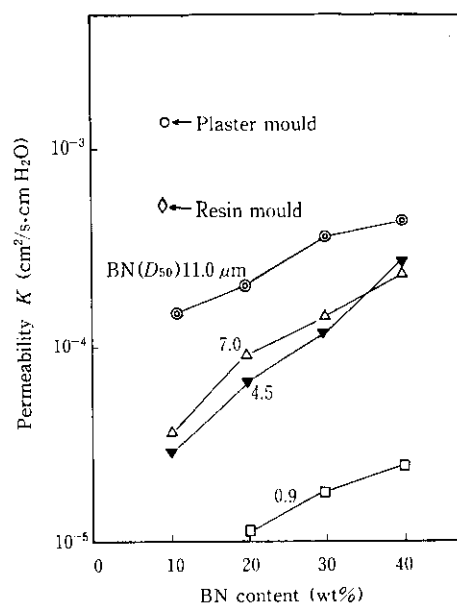


Fig. 5 Effects of BN content and grain size of BN powder on the permeability of Si_3N_4 -BN ceramics

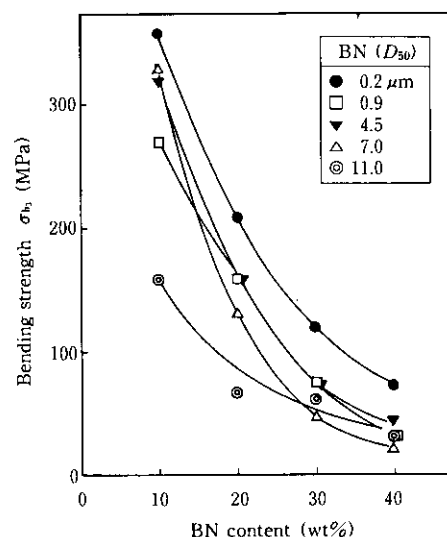


Fig. 6 Effects of BN content and grain size of BN powder on the 3-point bending strength (σ_{bs}) of Si_3N_4 -BN ceramics

粒径が大きいくほど強度が低い傾向を示す。これらの強度は2~30 kgf/mm^2 であり、石膏型が約0.3 kgf/mm^2 、樹脂型が約2 kgf/mm^2 から比較すれば格段に高い。

4.4 表面粗度

Fig. 7に、各BN粒径のBN含有量10および40 wt%における研削ダイヤモンド砥石粗さ(R_a)と表面粗度の関係を示す。いずれも#600以下では砥石が細くなるにつれ、表面粗度は小さくなるが、#600以上ではほとんど変化しない。また、同じ砥石を用いた場合、BN粒径が小さいほど表面粗度は小さくなる。石膏型や樹脂型では R_a は約2 μm であるので、同等以上の表面精度の型が得られることがわかる。

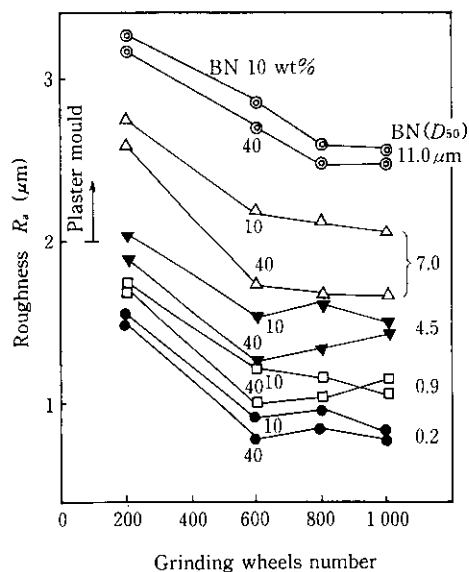


Fig. 7 Effects of grinding wheels number and grain size and content of BN powder on the surface roughness (R_a) of Si_3N_4 -BN ceramics

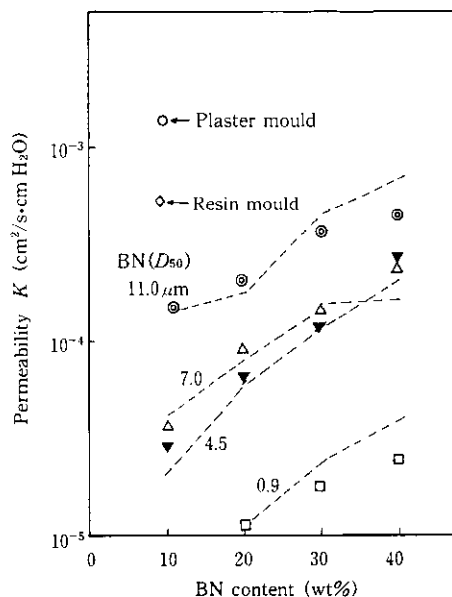


Fig. 8 Comparison of measured permeability with calculated value (dotted line) based on Eq. (1)

5 考 察

5.1 微構造組織と気孔特性

Si_3N_4 -BN が Si_3N_4 マトリックス中に BN 粒子が極めて均一に分散している組織になっているのは、 Si_3N_4 -BN の製造工程においてスリップキャスト成形に用いたスラリー中の粒子が極めて均一に分散していることにより、BN 粒子が均一に分散した成形体が得られたことによる。 Si_3N_4 -BN の気孔率が BN 含有量の増加につれて増加するのは、 Si_3N_4 の緻密化を阻害する BN 量が増加するためと推測される。

Si_3N_4 -BN の気孔径分布が極めてシャープであるのは、 Si_3N_4 の緻密化を阻害する BN 粒子が均一分散していることから、気孔の発生も均一であるためと推測される。

Si_3N_4 -BN の平均気孔径が、BN 含有量に関係なく BN 粒径に支配されるのは、BN 粒子が Si_3N_4 の緻密化を阻害することから、気孔は BN 粒子の周囲に発生し、BN 粒径が大きいほどその周囲の気孔径は大きくなるが、BN 粒子はその含有量が増えても凝集粒を作ることなく均一分散しているため、BN 含有量には支配されないことによるものと考えられる。平均気孔径は微細かつ均一なので、ファインセラミックスのようなサブミクロンの粒子でも目詰まりしないことが期待される。

多孔質体の通気率 K については、従来から (1) 式が知られている¹⁰⁾。

$$K = Ad_{50}^2 P / (1 - P)^3 \quad (1)$$

ここで、 d_{50} : 平均気孔径 (μm)

P : 気孔率

A : 定数 (5.9×10^{-6})

(1) 式は比較的大きさの揃った気孔分布で連通気孔の場合に成り立つと言われており、 Si_3N_4 -BN に適用してみた。平均気孔径と気孔率はそれぞれ Fig. 3 と Fig. 4 の実測値を用いて、(1) 式より計算した結果と通気率の実測値の比較を Fig. 8 に示す。Fig. 8 より明らかなように通気率の計測値と実測値とはよく一致しており、

Si_3N_4 -BN の通気率は (1) 式により概算・推定できることがわかる。今後、必要な通気率を有する型材の製造のための材料設計に大いに役立つと考えられる。このことから、 Si_3N_4 -BN 焼型が連通気孔体であり、気孔径分布がシャープであることもわかる。また、焼型として使用可能な通気率は約 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{cm H}_2\text{O}$ 以上であり、BN 粒径 $0.9 \mu\text{m}$ を除いて実用上問題ない範囲に入る。

5.2 機械的特性

Si_3N_4 -BN の強度が BN 含有量の増加につれて低下するのは、気孔率の増加が大きな要因と考えられ、同じ BN 含有量の場合、BN 粒径の大きい方が強度が低い傾向にあるのは気孔径、すなわち破壊欠陥が大きくなるためと考えられる。セラミックスの強度が気孔率により大きく支配されることは、従来から知られており、Dockworth が導いた関係式がよく知られている¹¹⁾。その関係式を (2) 式に示す。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (2)$$

ここで、 σ : 気孔率 P での強度

σ_0 : 気孔率 0% での強度

P : 気孔率

b : 定数

(2) 式を用いて Si_3N_4 -BN の強度と気孔率の関係を整理したのが Fig. 9 で、ほぼ (2) 式で整理され、BN 含有量と BN 粒径がわかれば、強度も概算・推定でき、必要な型特性を有する型材開発のための材料設計手段として適用可能である。

ショア硬度と気孔率の関係を示す式は知られていないが、強度と同様な次に示す (3) 式を適用して評価した。

ショアの JIS 表示は "HS" なので、

$$\text{HS} = \text{HS}_0 \exp(-bP) \quad (3)$$

ここで、HS: 気孔率 P でのショア硬度

HS_0 : 気孔率 0% でのショア硬度

P : 気孔率

b : 定数

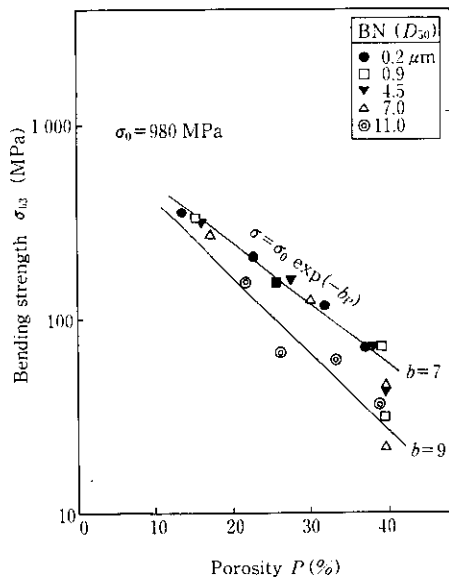


Fig. 9 Comparison of measured bending strength (σ_{b3}) with calculated value (solid line) based on Eq. (2)

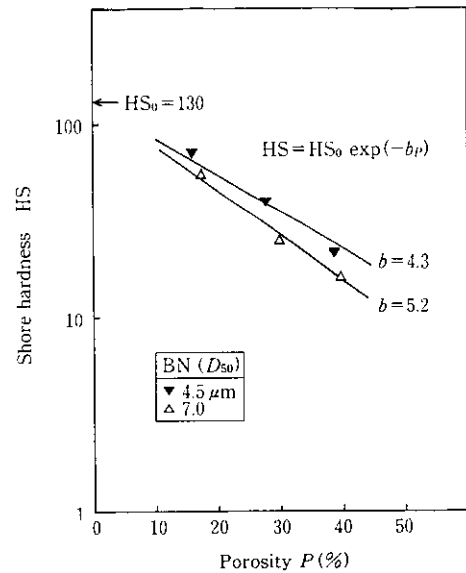


Fig. 10 Comparison of measured Shore hardness (HS) with calculated value (solid line) based on Eq. (3)

その結果を Fig. 10 に示すが、同様に (3) 式で整理されることがわかった。

したがって、気孔率から曲げ強度およびショア硬度を推定することができるとのである。このことから、鋳型の使用条件に適した Si₃N₄-BN の材料特性制御を迅速に行うことが可能となる。

5.3 面精度

Fig. 7 に示したように、面精度が石膏型および樹脂型に比べて優れているのは、気孔径が微細であるためと考えられる。したがって、成形体への転写性を考えると、面精度に優れた成形体が期待できる。またショア硬度値も石膏型などに比べて高いことから、長期間使用しても面精度変化が少ないことが期待される。

6 結 言

以上、超高压スリップキャスト用鋳型として開発した Si₃N₄-BN の特徴をまとめると以下ようになる。

- (1) BN が極めて均一分散した均質組織である。
- (2) 平均気孔径は BN 粒径で、気孔径は BN 含有量でのおおの支配され、その気孔径分布は極めてシャープである。また平均

気孔径は BN 粒径により 0.1~0.8 μm の間で制御でき、非常に微細である。

- (3) 通気特性は鋳型として十分使用できる範囲であり、平均気孔径と気孔率から計算される通気率は実測の通気率とよく一致し、一般式により概算・推定でき、必要な特性を有する型材料の開発における材料設計手段として適用できる。
- (4) 曲げ強度とショア硬度は、鋳型としては高強度かつ高硬度で優れている。おのおの、気孔率から求められる一般式で概算・推定が可能で、同様に材料設計手段となり得る。
- (5) 表面粗度が小さく、表面精度が優れる。

その他に従来から知られている特性として、易加工性に優れること、大型複雑形状まで作れることが挙げられ、超高压スリップキャスト用鋳型として極めて適していることがわかる。

現在、本 Si₃N₄-BN 鋳型を成形機械と組み合わせて 490~1960 MPa の成形圧力で Si₃N₄-BN セラミックス、陶磁器の実形状試作への適用を検討しているが¹²⁾、成形性、離型性、転写性、耐水性がともに優れており、変形することなく、ファインセラミックスのようなサブミクロン粒子でも目詰まりも生じない。さらに射出成形並の量産性を有していることを確認した。

参 考 文 献

- 1) 多島 容: 「エンジン部品用セラミックス」, 機能材料, 12 (1990), 36-39
- 2) 栗田澄彦: 「新しい鋳込み成形技術」, 粉末成形セミナー, 日本セラミックス協会, (1991), 19-29
- 3) 陳 立東, 内山哲夫, 井上茂夫, 中野孝平: 日本セラミックス協会第4回秋季シンポジウム予稿集, (1991), 175
- 4) 素木洋一: セラミックス, 22 (1987) 5, 382
- 5) E. G. Blanchard: *Ceramic Bulletin*, 67 (1988) 10, 1680-1683
- 6) 星 幸二, 深谷英世, 伊藤政巳: 愛知県常滑窯業技術センター報告, No. 17 (1990), 35-41
- 7) 磯村敬一郎, 船橋敏彦, 内村良治: 川崎製鉄技報, 21 (1989) 4, 281-286
- 8) 磯村敬一郎, 船橋敏彦, 内村良治: 「窒化珪素セラミックス 2」, (1989), 197-210, [内田老鶴圃]
- 9) 磯村敬一郎, 福田利明, 小笠原一紀, 船橋敏彦, 内村良治: 鉄と鋼, 75 (1989) 9, 193-205
- 10) 窯業協会編: 「窯業工学ハンドブック」, 1286
- 11) W. Dackworth: *J. Am. Ceram. Soc.*, No. 36 (1953), 68
- 12) 磯村敬一郎: 日経メカニカル, No. 339 (1990), 68-75