

ハイブリッド化による機能性セラミックス製品の試作

後藤喜良 光松正人* 不二門義仁

Production of Functional Ceramic Articles and Parts
by Various Hybridization

Kiyoshi GOTO, Masato MITSUMATSU and Yoshihito FUJITO

平成4年度からセラミックスの高機能化、高付加価値化を目指し、ハイブリッド(複合、混成)化の手法を探ってきた。本年度はそれらの研究成果に基づき、具体的な応用製品や部品の試作を行った。

- (1) セラミックスの耐摩耗性向上、加色を目的に行った反応性スパッタリング法による金色の窒化チタン薄膜の作製手法により、メカニカルシールを試作した。
- (2) セラミックスの導電性付与、メタライジングを目的に行ったスパッタリング法による金属膜の作製手法により、パネルヒーターユニットを試作した。
- (3) アルミナの強度、靱性の向上を目的に行ったジルコニアの均一分散の手法により、包丁とナイフを試作した。

1. 緒 言

瀬戸地域における電気用、理化学・工業用陶磁器は半製成品または部品であることが多い。これらに各種の機能を付与し、付加価値を高めることは重要なことである。

そこで、従来の瀬戸地域におけるセラミックス製造技術を基礎に、高機能化、高付加価値化を目指し、ハイブリッド(複合、混成)化の研究を平成4～6年度に行った。

平成4年度は強度、靱性の向上を目的に、アルミナの表面にジルコニアを均一分散させる方法として、予備焼成した多孔質アルミナにジルコニウムプロポキシド溶液やオキシ塩化ジルコニウム溶液を含浸させる方法を開発した。¹⁾

平成5年度は導電性付与、メタライジングを目的に、スパッタリング法によりアルミナやフォスファイトの表面に銅や銀の金属膜を作製する方法に取り組んだ。²⁾

平成6年度は耐摩耗性向上、加色を目的に、反応性スパッタリング法によりアルミナの上に金色の窒化チタン薄膜の作製を試みた。³⁾

本年度はこれらの成果に基づき、具体的な製品や部品の提案を行うため、耐摩耗性が重視されるものとしてメカニカルシールを、絶縁基板に導電性を持たせたものとしてパネルヒーターユニットを、高強度、高靱性を要求されるものとして包丁、ナイフを試作し、各工程での問題点を検討した。

2. 試 作

2. 1 メカニカルシール

メカニカルシールは、金属(超硬合金)からセラミックスに代えることにより耐久性が向上した代表的な部品で、

素材は炭化けい素またはアルミナである。窒化チタンは硬度が高く、耐摩耗性に優れていることから、工具、釣具などにコーティングされている。そこで、アルミナを窒化チタン膜でコーティングしたメカニカルシールを作製した。その作製手順を図1に示す。

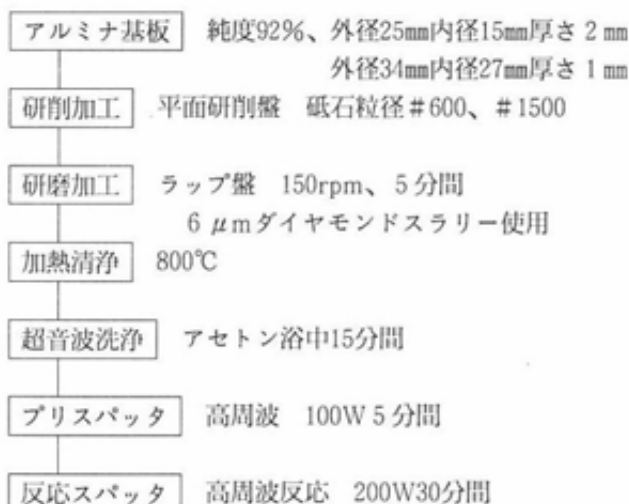


図1 メカニカルシールの作製フロー

なお、アルミナ基板はリング形状のメカニカルシールを瀬戸のメーカから提供を受けた。これは未研削のもので摩擦面の平滑さを得るため、研削、研磨加工を行い、中心線平均粗さ(Ra) 0.04μmに仕上げた。加熱清浄は研削、研磨工程で使用した蜜ろう(アルミナ基板を金属板に固定するための熱可塑性樹脂)を完全に分解、除去するために

* 現常滑窯業技術センター 研究指導課

行った。³⁾これは次工程の反応性スパッタリングによる窒化チタンの成膜に影響を及ぼし、窒化チタンとアルミナ基板との付着力を確保するためには大切な工程である。最終工程の窒化チタン膜の作製条件は平成6年度の研究成果により行った。全スパッタガス (Ar+N₂) 圧力は0.2Paで行ったが、これは放電が安定して持続すれば、低い方がスパッタレイトが高いので、0.1Paまで下げたほうが良い。反応ガス濃度 (N₂) は20%に設定した。15~20%の範囲であれば窒化チタン組成に反応させることができる。基板加熱温度は600℃で行った。300℃以上でないと反応性が悪く、結晶性の良い窒化チタン膜ができない。スパッタ時間を30分間とし、約1μmの厚さの窒化チタン膜をコーティングした。窒化チタン膜の性能評価として、耐摩耗性と硬さを測定した。耐摩耗性はJIS A 5209「陶磁器質タイル」の摩耗試験により行い、硬さはJIS R 1610「ファインセラミックスのビッカース硬さ試験方法」により、ビッカース硬度計 (明石製作所製、MKV-E) を用いて荷重9.8 N、加圧時間30秒の条件で3点測定し、平均値を算出した。その結果を図2に示す。

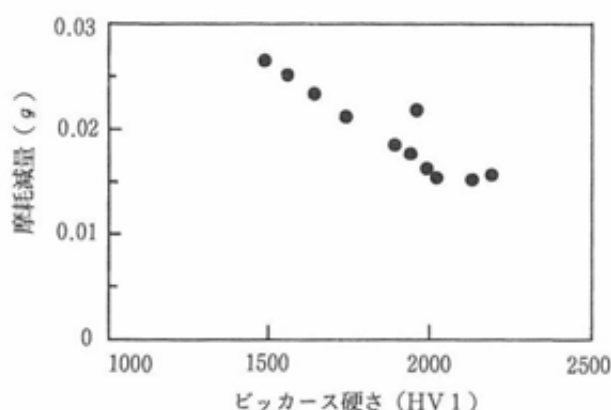


図2 窒素チタン膜のビッカース硬さと摩耗減量

摩耗量を少なくするには硬さが大きいほうが良く、窒化チタン膜の硬さは結晶性の善し悪しに左右され、反応スパッタリング条件の内、基板加熱温度の影響が大きい。試作したメカニカルシールを写真1に示す。

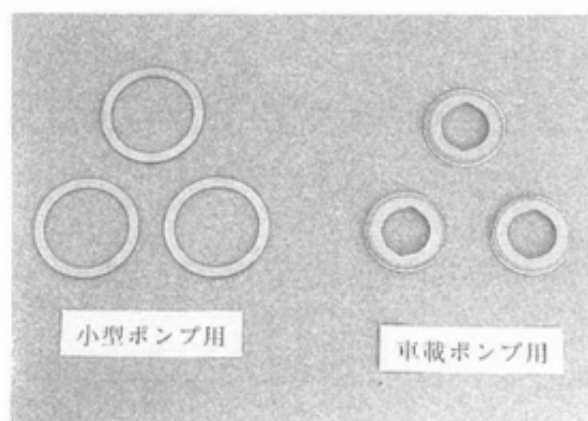


写真1 試作したメカニカルシール

2.2 パネルヒーターユニット

市販のセラミックヒーターは、アルミナに導体配線を施したものと、チタン酸バリウムを素材にした PTCサーミスターの二つに大別される。アルミナ系のセラミックヒーターは絶縁アルミナ板上にヒーター抵抗としてメタライズパターンを施したものが一般的である。そこで小型の卓上用「てあぶり」を想定し、アルミナに発熱体としてニクロム (Ni:Cr=80:20wt%) 配線をスパッタリング法により施したパネルヒーターユニットを試作した。その作製手順を図3に示す。



図3 パネルヒーターユニットの作製フロー

成形工程は金型プレスによる一次成形の後 CIP成形を加えた。これは成形体の厚みが薄く面積が大きいので、焼成時の反り、変形を少なくするために行った。金型プレスの圧力を上げれば、CIP成形を省略することができる。

また、設計形状65×65×3mm (スパッタ装置に設置できる最大寸法) に見合った金型を用意すれば、荒取り切断と寸法だし切断工程を省略できる。その際には焼成収縮率が一定になるように、成形、焼成工程を確立することが必要である。研削工程は厚みを揃えることと、ニクロム配線の接着力確保及び抵抗値設定をする上で大切な工程であり、最終的に#600 砥石でRa0.36μmに調製した。各ユニットを電氣的に接続する端子を設けるため、超音波加工機により穴 (ボルトを通し固定するため) 開け加工を行った。1mm程度の深さまでは加工速度は早いですが、それ以降は炭化

けい素砥粒が工具とアルミナ板の間に詰まり、振動が伝わらず加工が進まなかった。砥粒の排出をしながら加工をするため、3mmの深さの穴を開けるのに30分以上かかり能力が悪い。焼成前に穴開け工程を設置する工夫が必要である。成形後または、1000℃前後の仮焼成後にボール盤で加工することが考えられる。洗浄工程が大切なのは前述のとおりである。最終工程のニクロム配線のスパッタリング条件は平成5年度の研究成果を参考に行った。スパッタ圧力(Ar) 1Pa、放電電力直流 200W、スパッタ時間3分間で約1μmの膜厚となった。膜厚は放電電力とスパッタ時間に比例するので、任意に設定することができる。したがって、膜厚に伴うユニット抵抗も調節することができる。試作したパネルヒーターユニットを写真2に示す。ユニット抵抗は1μmの膜厚で写真2のa回路(長さ311mm、幅4mm)が270Ω、b回路(長さ378mm、幅3mm)が480Ωであった。AC 100V仕様で、a回路の6ユニット並列接続で220W、b回路では125Wの発熱量である。

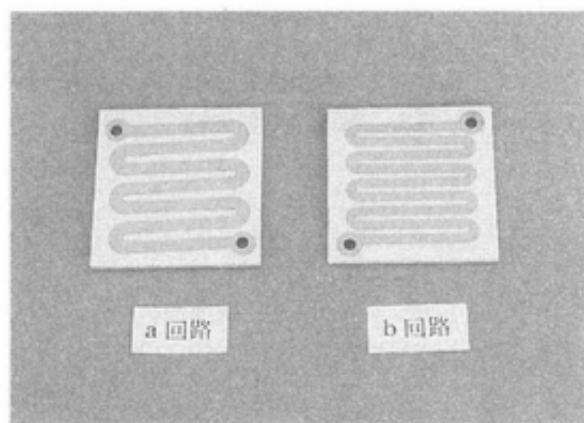


写真2 試作したパネルヒーターユニット

2.3 包丁、ナイフ

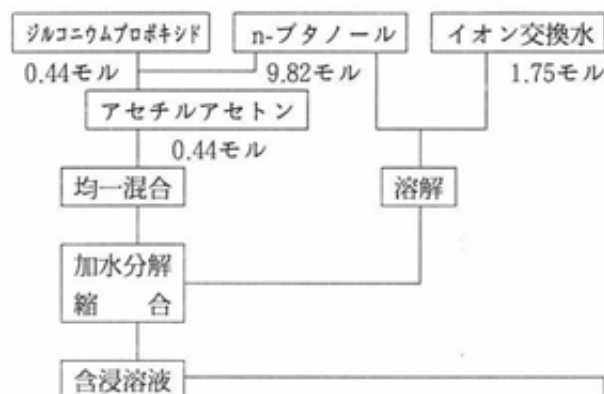
高強度、高靱性であるジルコニアを素材としたセラミックス製の刃物のはさみや包丁などが作られている。

平成4年度の研究成果から、アルミナへのジルコニアの均一分散により、曲げ強さが370MPaから510MPaへ、靱性値が4MPam^{1/2}から8MPam^{1/2}へ改良することができた。¹⁾

そこで、セラミックス全体がジルコニアである必要はないと考え、アルミナ表面の刃先の部分にジルコニアを含浸させる方法により、包丁とナイフを試作した。その作製手順を図4に示す。

出発原料のジルコニウムプロポキシド溶液はアルドリッチ製のものを使用した。アセチルアセトンは加水分解速度調整剤として最も少量で効果があり、溶液の安定性も良好であった。セラミックス製の刀身の形状は、市販品をモデルにし、焼成収縮率を見込んだ粘土原型により石膏鋳込型を作製した。鋳込成形用のアルミナ泥しょうの調製は、分散剤ポリカルボン酸アンモニウム塩(サンノブコ製、SN-EX5468) 0.02%、粘度調整剤アクリル酸ソーダ共重合体(東亜合成製、AS-7503) 0.25%、水分量を13.5%とし、

アルコキシド含浸溶液の作製



基材(アルミナ)の作製



図4 包丁、ナイフの作製フロー

ポットミルにより16時間混合後、真空脱泡した。一次焼成工程は、ジルコニアの含浸深さを設定することと、刀身の刃先出しのための研磨加工を容易にすることの二つの要素がある。一次焼成温度が高くなるとともに含浸深さは減少するので、¹⁾含浸深さを約2mmに設定するため1200℃で焼成し、アルミナの基材に研磨加工に耐え得る強度と適度な硬さを持たせた。表面部分に3%程度のジルコニアを含浸させると約40%の強度向上が可能になるので、¹⁾含浸領域におけるジルコニアの濃度を高めるため、含浸操作は5回繰り返した。したがって、ジルコニアの含浸深さは一次焼成温度によって設定し、濃度は含浸の繰り返し回数によって制御した。試作した包丁、ナイフを写真3に示す。各々の全長(内刃渡り)は294mm(160mm)、220mm(95mm)である。

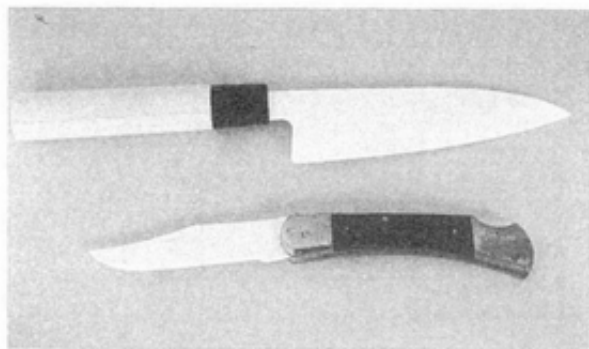


写真3 試作した包丁、ナイフ

3. ま と め

ハイブリッド化による応用製品の試作を行い、作製条件や各工程の役割、問題点について次のことが分った。

(1) メカニカルシールの試作

反応スパッタリング法により窒化チタン膜を付着させるアルミナ基板は、表面の清浄さが重要で、800℃前後の加熱清浄工程が必要である。

窒化チタン膜の耐摩耗性を左右する硬さは、基板加熱温度の影響が大きく、300℃以上が必要である。

(2) パネルヒーターユニットの試作

全体の工程数が多いので設計を綿密に行い、成形工程、切断工程をそれぞれ1工程にする。

焼成後の穴開け工程は非常に困難さが伴ない、非能率であるので、本焼成前に行う。

ユニットの発熱量(ワット数)の基礎となる抵抗値は、回路パターン及びニクロム配線の厚さにより設定できる。

(3) 包丁、ナイフの試作

一次焼成工程の役割は大きく、ジルコニアの含浸深さを左右し、刀身のアルミナに研磨加工のための強度と適度の硬さを付与する。

含浸工程の繰り返し操作は、ジルコニアの濃度を高めるために重要である。

文 献

- 1) 安藤敏夫, 松原秀樹, 光松正人, 田中正洋, 瀬戸窯業技術センター報告, 22, 7-11 (1993)
- 2) 後藤喜良, 安藤敏夫, 光松正人, 田中正洋, 瀬戸窯業技術センター報告, 23, 6-11 (1994)
- 3) 光松正人, 後藤喜良, 倉地辰幸, 田中正洋, 瀬戸窯業技術センター報告, 24, 10-4 (1995)