

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298225

(P2005-298225A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C O 4 B 35/622

C O 4 B 35/63

F I

C O 4 B 35/00

C O 4 B 35/00

F

1 O 7

テーマコード (参考)

4 G O 3 O

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-112117 (P2004-112117)

(22) 出願日 平成16年4月6日(2004.4.6)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100088616

弁理士 渡邊 一平

(72) 発明者 長岡 孝明

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266番地の98 独立行政法人産業
技術総合研究所中部センター内

(72) 発明者 堀田 裕司

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
洞2266番地の98 独立行政法人産業
技術総合研究所中部センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス構造体用練土及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】成形工程の簡素化による低コスト化を図ることができるとともに、環境負荷の低減化及び得られるセラミックス構造体の高品質化を図ることができるセラミックス構造体用練土及びその効率的な製造方法を提供する。

【解決手段】セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも1質量%含むものを用いるとともに、セラミックス原料粉末として、水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)と酸化アルミニウム(Al_2O_3)以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第1の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム(Al_2O_3)に酸化アルミニウム(Al_2O_3)以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第2の混合粉末を用いて製造し、かつ下記特性を有するものとする。

(1) 硬度特性: 5 ~ 34 mm

(2) 押し出し特性: 5 cm以上

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セラミックス原料粉末と水とを混練することによって製造される、セラミックス構造体の作製に用いられるセラミックス構造体用練土であって、

前記セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも 1 質量 % 含むものを用いるとともに、

前記セラミックス原料粉末として、前記水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第 1 の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第 2 の混合粉末を用いて製造されるものであり、かつ

下記特性を有するセラミックス構造体用練土。

(1) 硬度特性: 5 ~ 34 mm

(2) 押し出し特性: 5 cm 以上

【請求項 2】

前記水硬性アルミナ粉末として、平均粒子径が $100\ \mu m$ 以下のものを用いて製造されるものである請求項 1 に記載のセラミックス構造体用練土。

【請求項 3】

前記第 1 の混合粉末又は前記第 2 の混合粉末として、金属酸化物粉末、金属水酸化物粉末、金属炭酸塩粉末及び金属炭化物粉末からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の粉末を含むものを用いて製造されるものである請求項 1 又は 2 に記載のセラミックス構造体用練土。

【請求項 4】

前記セラミックス原料粉末 100 質量部と、水 5 ~ 200 質量部とを混練することによって製造されるものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土。

【請求項 5】

前記セラミックス原料粉末と水とを混練した後に、 $10 \sim 200$ の温度で養生して、製造されるものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土。

【請求項 6】

セラミックス原料粉末と水とを混練して、セラミックス構造体の作製に用いられるセラミックス構造体用練土を得るセラミックス構造体用練土の製造方法であって、

前記セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも 1 質量 % 含むものを用いるとともに、

前記セラミックス原料粉末として、前記水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第 1 の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第 2 の混合粉末を用いるセラミックス構造体用練土の製造方法。

【請求項 7】

前記水硬性アルミナ粉末として、平均粒子径が $100\ \mu m$ 以下のものを用いる請求項 6 に記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 の混合粉末又は前記第 2 の混合粉末として、金属酸化物粉末、金属水酸化物粉末、金属炭酸塩粉末及び金属炭化物粉末からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の粉末を含むものを用いる請求項 6 又は 7 に記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【請求項 9】

前記セラミックス原料粉末 100 質量部と、水 5 ~ 200 質量部とを混練する請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記セラミックス原料粉末と水とを混練した後に、10～200の温度で養生する請求項6～9のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【請求項11】

得られる前記セラミックス構造体用練土が、下記特性を有する請求項6～10のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

(1) 硬度特性：5～34mm

(2) 押し出し特性：5cm以上

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、セラミックス構造体用練土及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、セラミックス構造体（焼成前はセラミックス成形体）の作製に用いられる場合、優れた硬度特性及び押し出し特性（高可塑性）を有するため、有機質成形助剤等の添加剤を格別用いることなしに、所望の形状をセラミックス成形体に付与することが可能で、成形工程の簡素化による低コスト化を図ることができるとともに、セラミックス成形体の加熱過程における有害ガスの放出や、熱分解しきれない有機物質の残炭のセラミックス構造体中における残留を防止することが可能で、環境負荷の低減化及び得られるセラミックス構造体の高品質化を図ることができるとともに、セラミックス構造体用練土及びその効率的な製造方法に関する。

【背景技術】

20

【0002】

酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を含むセラミックス成分から構成されるセラミックス構造体は、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性、機械的強度等の特性に優れていることから、これらの特性を必要とする構造用部品、電子部品等に広く用いられている。

【0003】

このようなセラミックス構造体としては、例えば、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）と酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスからなるもの、焼成された後に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）に酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体からなるものを挙げることができる。具体的には、多成分系セラミックスとして、ムライト（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）、コージェライト（ $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ）等を挙げることができ、セラミックス複合体として、酸化アルミニウムに、スピネル（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）、炭化ケイ素（ SiC ）等が分散した複合体を挙げることができる。

30

【0004】

しかし、セラミックス構造体（焼成前はセラミックス成形体）を作製する場合、セラミックス原料粉末と水とを混練するだけでは、粘土のような高可塑性を有するセラミックス構造体用練土を調製することは困難で、所望の形状のセラミックス構造体を得ることが困難であった。そこで、高可塑性なセラミックス構造体用練土を調製するため種々の研究、開発が行われてきた。

【0005】

40

例えば、ムライト、シリマナイト等のシリカ-アルミナの2成分系の鉱物の粉末をオートクレープ等の加圧反応容器に入れ、酸性又は中性の溶液中で水熱処理し、これにより鉱物表面をカオリナイト化させて可塑性を発現させる方法が開示されている（特許文献1参照）。また、粒子形状が板状であるアルミナ粉末を、有機質成形助剤と水とで混練してなるアルミナ質可塑材料が開示されている（特許文献2参照）。また、 α -アルミナ粒子の表面にアルミン酸化合物を形成して高可塑性を発現させる方法が開示されている（特許文献3参照）。また、アルミナ粒子の表面又は表面を含む全体にリン酸化合物を付着させることにより高可塑性を発現させる方法が開示されている（特許文献4参照）。また、水に不溶で吸水性を有しかつそれ自身変形する空隙形成材を一次粒子間に介在させて、高可塑性を発現させる方法が開示されている（特許文献5参照）。また、アルミナ粒子をアルミ

50

ニウム塩水溶液中に分散させ、その液を中和することによってアルミナ粒子の表面にアルミナ水和物を析出させて高可塑性を発現させる方法が開示されている（特許文献 6 参照）。さらに、アルミナに寒天を添加、あるいは寒天でアルミナ表面を被覆して、高い可塑性を発現する方法が開示されている（特許文献 7 参照）。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上述の文献に開示されたセラミックス構造体用練土（セラミックス構造体の製造方法）に関する技術には、次のような問題があった。すなわち、特許文献 1 に開示された鉱物表面をカオリナイト化させて可塑性を発現させる場合、長時間にわたる高温溶液処理とそのための反応容器を必要とするため、そのためのコストが余計に掛かり、製造コストを増大させるという問題があった。特許文献 2 に開示されたアルミナ質可塑材料を得る方法の場合、有機質成形助剤として、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール等を用いているが、これらの有機質成形助剤は、成形したセラミックス構造体用練土（セラミックス成形体）を焼成してセラミックス構造体を製造する場合、焼成する過程で熱分解してガスを放出し、放出されたガスは、悪臭の原因となったり、環境を汚染することになるという問題があった。また、放出ガスによる環境汚染を防止するための工程を加えると、工程が複雑化し、製造コストを増大させることになり、さらに、焼成後のセラミックス構造体中に有機質成形助剤（有機質結合剤）等が残炭又は灰分として残留すると品質上の問題を生じるため完全に燃焼除去する必要があり、そのためのコストが余計に掛かり、製造コストをさらに増大させるという問題があった。

10

20

【 0 0 0 7 】

特許文献 3 に開示された方法の場合、粒子表面にアルミン酸化合物を形成するために、アルカリ金属元素を含む原料を 1 0 0 ~ 3 0 0 で水熱処理するとともに、2 5 0 ~ 1 3 0 0 で熱処理をする必要があり、これらの熱処理は、製造コストを増大させるという問題があった。

【 0 0 0 8 】

特許文献 4 に開示された方法の場合、リン酸塩を付着させるための条件（3 5 0 以上の温度、5 0 気圧以上の圧力、5 分以上の時間）を満足する水熱処理を必要とするとともに、その処理を可能とする圧力容器が必要であり、製造コストを増大させるという問題があった。

30

【 0 0 0 9 】

特許文献 5 に開示された方法の場合、水に不溶で吸水性のある多糖類である寒天やコンニャクの添加は、セラミックス成形体を焼成する過程で発生するガス（例えば、CO₂ガス等）が悪臭や地球温暖化の原因となるという問題があった。

【 0 0 1 0 】

特許文献 6 に開示された方法の場合、アルミニウム塩の中和作業を必要とするとともに、3 0 0 ~ 7 0 0 の温度による仮焼を必要とするため、作業が煩雑化し、製造コストを増大させるという問題があった。

【 0 0 1 1 】

特許文献 7 に開示された方法の場合、寒天の溶解に加熱に伴う複雑な作業を必要とし、製造コストを増大させるとともに、セラミックス構造体用練土の焼成過程で発生するガス（例えば、CO₂ガス等）が悪臭や地球温暖化の原因となるという問題があった。

40

【特許文献 1】特開平 6 - 1 5 7 0 2 4 号公報

【特許文献 2】特開平 7 - 2 5 6 8 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 9 1 8 3 0 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 1 4 2 8 3 6 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 9 2 2 3 3 号公報

【特許文献 6】特開 2 0 0 0 - 7 3 2 7 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 0 - 1 1 9 0 6 0 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、セラミックス構造体（焼成前はセラミックス成形体）の作製に用いられる場合、優れた硬度特性及び押し出し特性（高可塑性）を有するため、有機質成形助剤等の添加剤を格別用いることなしに、所望の形状をセラミックス成形体に付与することが可能で、成形工程の簡素化による低コスト化を図ることができるとともに、セラミックス成形体の加熱過程における有害ガスの放出や、熱分解しきれない有機物質の残炭のセラミックス構造体中における残留を防止することが可能で、環境負荷の低減化及び得られるセラミックス構造体の高品質化を図ることができるセラミックス構造体用練土及びその効率的な製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、上述の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、所定量の水硬性アルミナ粉末を含むセラミックス原料粉末と水とを混練することによって、高可塑性のセラミックス構造体用練土を得ることができることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明によって以下のセラミックス構造体用練土及びその製造方法が提供される。

【0014】

〔1〕セラミックス原料粉末と水とを混練することによって製造される、セラミックス構造体の作製に用いられるセラミックス構造体用練土であって、

前記セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも1質量%含むものを用いるとともに、前記セラミックス原料粉末として、前記水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）と酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第1の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）に酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第2の混合粉末を用いて製造されるものであり、かつ下記特性を有するセラミックス構造体用練土。

20

（1）硬度特性：5～34mm

（2）押し出し特性：5cm以上

【0015】

30

ここで、上述の「（2）押し出し特性」とは、後述する「押し出し試験」によって押し出されるセラミックス構造体用練土の長さを意味する。

【0016】

〔2〕前記水硬性アルミナ粉末として、平均粒子径が100μm以下のものを用いて製造されるものである前記〔1〕に記載のセラミックス構造体用練土。

【0017】

〔3〕前記第1の混合粉末又は前記第2の混合粉末として、金属酸化物粉末、金属水酸化物粉末、金属炭酸塩粉末及び金属炭化物粉末からなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末を含むものを用いて製造されるものである前記〔1〕又は〔2〕に記載のセラミックス構造体用練土。

40

【0018】

〔4〕前記セラミックス原料粉末100質量部と、水5～200質量部とを混練することによって製造されるものである前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土。

【0019】

〔5〕前記セラミックス原料粉末と水とを混練した後に、10～200の温度で養生して、製造されるものである前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土。

【0020】

〔6〕セラミックス原料粉末と水とを混練して、セラミックス構造体の作製に用いられる

50

セラミックス構造体用練土を得るセラミックス構造体用練土の製造方法であって、前記セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも1質量%含むものを用いるとともに、前記セラミックス原料粉末として、前記水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスからなる第1のセラミックス構造体となる第1の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体からなる第2のセラミックス構造体となる第2の混合粉末を用いるセラミックス構造体用練土の製造方法。

【0021】

10

〔7〕前記水硬性アルミナ粉末として、平均粒子径が $100\mu m$ 以下のものを用いる前記〔6〕に記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【0022】

〔8〕前記第1の混合粉末又は前記第2の混合粉末として、金属酸化物粉末、金属水酸化物粉末、金属炭酸塩粉末及び金属炭化物粉末からなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末を含むものを用いる前記〔6〕又は〔7〕に記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【0023】

〔9〕前記セラミックス原料粉末100質量部と、水5～200質量部とを混練する前記〔6〕～〔8〕のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

20

【0024】

〔10〕前記セラミックス原料粉末と水とを混練した後に、 $10\sim 200$ の温度で養生する前記〔6〕～〔9〕のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

【0025】

〔11〕得られる前記セラミックス構造体用練土が、下記特性を有する前記〔6〕～〔10〕のいずれかに記載のセラミックス構造体用練土の製造方法。

(1) 硬度特性： $5\sim 34mm$

(2) 押し出し特性： $5cm$ 以上

【0026】

ここで、上述の「(2) 押し出し特性」とは、後述する「押し出し試験」によって押し出されるセラミックス構造体用練土の長さを意味する。

30

【発明の効果】

【0027】

本発明によって、セラミックス構造体（焼成前はセラミックス成形体）の作製に用いられる場合、優れた硬度特性及び押し出し特性（高可塑性）を有するため、有機質成形助剤等の添加剤を格別用いることなしに、所望の形状をセラミックス成形体に付与することが可能で、成形工程の簡素化による低コスト化を図ることができるとともに、セラミックス成形体の加熱過程における有害ガスの放出や、熱分解しきれない有機物質の残炭のセラミックス構造体中における残留を防止することが可能で、環境負荷の低減化及び得られるセラミックス構造体の高品質化を図ることができるセラミックス構造体用練土及びその効率的な製造方法が提供される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明のセラミックス構造体用練土及びその製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

【0029】

本発明のセラミックス構造体用練土は、セラミックス原料粉末と水とを混練することによって製造される、セラミックス構造体の作製に用いられるセラミックス構造体用練土であって、セラミックス原料粉末として、水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末を少なくとも1質量%含むものを用いるとともに、セラミックス原料粉末として、水

50

硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第1の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第2の混合粉末を用いて製造されるものであり、かつ下記特性を有するものである。

(1) 硬度特性: 5 ~ 34 mm

(2) 押し出し特性: 5 cm 以上

【0030】

本発明に用いられる「水和反応により水和物を形成する水硬性アルミナ粉末」としては、例えば、 ρ -アルミナ粉末を挙げることができる。このような水硬性アルミナ粉末は、
10 焼成された後に酸化アルミニウム (Al_2O_3) となるものである。

【0031】

水硬性アルミナ粉末は、セラミックス原料粉末中に、少なくとも1質量%、好ましくは少なくとも3質量%、さらに好ましくは少なくとも5質量%含まれる。1質量%未満であると、水硬性アルミナの水和反応に伴う上述の特性((1)硬度特性及び(2)押し出し特性)(高可塑性)の発現が不十分となり、所望の形状のセラミックス成形体の作製が困難となるとともに、強度特性が不十分となり、セラミックス成形体の形状を保持することが困難となる。

【0032】

このような水硬性アルミナ粉末としては、その平均粒子径が100 μm 以下のものを用
20 いることが好ましく、0.01 ~ 30 μm がさらに好ましく、0.01 ~ 5 μm が特に好ましい。100 μm を超えると、高可塑性の発現が不十分となり、所望の形状のセラミックス成形体の作製が困難となることがあるとともに、強度特性が不十分となり、セラミックス成形体の形状を保持することが困難となることがある。

【0033】

また、本発明においては、セラミックス原料粉末として、上述の水硬性アルミナ粉末に加えて、焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分とが結合した多成分系セラミックスとなる第1の混合粉末、又は焼成された後に、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に酸化アルミニウム (Al_2O_3) 以外のセラミックス成分が分散したセラミックス複合体となる第2の混合粉末を用いる。
30

【0034】

多成分系セラミックスとしては、例えば、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コー
ジェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 等を挙げることができる。また、セラ
ミックス複合体としては、例えば、アルミナの粒界に、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、
炭化ケイ素 (SiC) 等が分散したものを挙げることができる。

【0035】

多成分系セラミックスとなる第1の混合粉末の具体例としては、例えば、水硬性アルミ
ナ粉末と、二酸化ケイ素粉末とからなるムライトセラミックス用混合粉末を挙げることが
できる。

【0036】

セラミックス複合体となる第2の混合粉末の具体例としては、例えば、水硬性アルミ
ナ粉末と、炭化ケイ素粉末とからなる炭化ケイ素分散アルミナセラミックス用混合粉末を
挙げることができる。

【0037】

本発明においては、所望の組成のセラミックス構造体を得るために、第1の混合粉末又
は第2の混合粉末として、金属酸化物粉末、金属水酸化物粉末、金属炭酸塩粉末及び金属
炭化物粉末からなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末(以下、「金属化合物粉末」と
いうことがある)を含むものを用いることが好ましい。

【0038】

上述の第1又は第2の混合粉末は、第1又は第2の混合粉末を構成する粉末の全体の平
50

均粒子径が、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\sim30\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.01\sim5\text{ }\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。また、第1又は第2の混合粉末を混練する前の粒度（例えば、上述の平均粒子径）は、細かい方が好ましいが、混練過程で上述の範囲に粉碎処理をする場合には、粗粒であってもよい。

【0039】

第1又は第2の混合粉末の混合は、通常の混合方法を用いることができる。ただし、水を媒体とした湿式法で混合をする場合は、後述する水量で、しかも、水の添加後、硬化開始前に混合を終わらせることが好ましく、水の添加後、凝結開始前に、混合を終わらせることがさらに好ましい。ここで、「硬化」とは、水を含む混合粉末の流動性がなくなること

10

【0040】

本発明においては、セラミックス原料粉末100質量部と、水5～200質量部とを混練することが好ましい。セラミックス原料粉末100質量部と、水10～200質量部とを混練することがさらに好ましく、原料粉末100質量部と、水20～120質量部とを混練することが特に好ましい。5質量部未満であると、水硬性アルミナの水和反応に伴う高可塑性の発現が不十分となり、所望の形状のセラミックス成形体の作製が困難となるとともに、強度特性が不十分となり、セラミックス成形体の形状を保持することが困難となることがある。また、200質量部を超えると、凝結・硬化し難いため、高可塑性の発現が不十分となり、所望の形状のセラミックス成形体の作製が困難となることがあるとともに、強度特性が不十分となり、セラミックス成形体の形状を保持することが困難となることがある。この場合、200質量部を超える水を使用して混練した場合であっても、最終的に調製されるセラミックス構造体用練土の水分が、200質量部以下であればよい。

20

【0041】

セラミックス構造体用練土の流動性を保持しながら水の使用量を調整する目的で、例えば、リグニンスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩等の減水剤を用いてもよい。

【0042】

本発明のセラミックス構造体用練土は、他の成分を格別配合することなしに、それ自体（セラミックス原料粉末及び水）の構成だけで優れた可塑性を有している。このため、これまでのように、セラミックス成形体の保形及び強度の向上を目的に添加されてきた、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の有機質成形助剤（有機質結合剤）等を殊更添加する必要はない。しかし、使用目的（例えば、セラミックス成形体の一層の強度の向上を必要とするような場合等）に応じて、前述の有機質成形助剤（有機質結合剤）を用いることを排除するものではない。

30

【0043】

一般に、可塑性発現の要因は、従来より普通陶磁器用原料として用いられているカオリナイト質粘土の場合、素木氏や奥田氏らの解説（窯業原料第4集、99-106, 1952、粘土科学, 8, 14-23, 1968）によると、a. 粒子は細かくコロイド領域に近いこと、b. その形が扁平であること、c. 水に対して粒子表面の水膜（水素結合による）が厚いこと、等が挙げられている。しかし、この可塑性発現の原因の本質は未解決な問題が多いとも指摘されている。本発明によって作製されたセラミックス構造体用練土が、上記粘土のような可塑性を発現する要因は不明であるが、上述のa～cのいずれかを満たしている可能性がある。

40

【0044】

本発明においては、セラミックス原料粉末と水とを混練した後に、 $10\sim200$ の温度、乾燥させない雰囲気下で養生することが好ましい。養生する温度は、室温～ 60 の温度がさらに好ましい。 10 未満であると、水硬性アルミナの水和反応に伴う高可塑性の発現が不十分となり、所望の形状のセラミックス成形体の作製が困難となることがある。 200 を超えると、熱エネルギーコストを増加させることになる。

【0045】

本発明のセラミックス構造体用練土は、(1) 硬度特性として、 $5\sim34\text{ mm}$ 、好まし

50

くは、18～34mm、さらに好ましくは、20～30mmの硬度を有している。5mm未満であると、セラミックス構造体用練土から作製したセラミックス成形体が自重により変形してしまう。34mmを超えると、セラミックス成形体の作製時における作業性を低下させる。

【0046】

本発明のセラミックス構造体用練土は、(2)押し出し特性(後述する「押し出し試験」において、練土を直径3mmの麺状形状に押し出した場合の、押し出される練土の長さの測定値)として、5cm以上、好ましくは、10cm以上の押し出し特性を有している。5cm未満であると、所望の形状のセラミックス成形体を容易に調製することが困難になる。

10

【0047】

本発明のセラミックス構造体用練土は、成形作業に適した硬度と優れた押し出し特性とを併せ持つため、例えば、押し出し成形等によって所望の形状のセラミックス成形体を容易に調製することができる。このような(1)硬度特性における硬度の定義と、(2)押し出し特性における評価については後述する。

【0048】

本発明のセラミックス構造体用練土における「硬度」とは、特開2003-89575号公報に記載された可塑性坏土(可塑性練土)の硬度測定方法に準拠して測定される「硬度に関する指標」を意味する。すなわち、図1(硬度計を用いた練土の硬度測定方法を模式的に説明する図面であり、(a)は硬度計の全体図、(b)は練土が柔らかい場合の測定状態、(c)は練土が硬い場合の測定状態である)、図2(使用するばね材2のばね性状を示すグラフである)及び図3(硬度計の先端部の形状・寸法を示す拡大図である)に示すように、硬度計1は、円錐状の先端部4と支持部3がばね材2によって連結され、これらが円筒状の鞘部5内に収納されることにより構成されている(図1(a))。なお、本発明のセラミックス構造体用練土の硬度測定に際しては、まず、硬度計1の先端部4を練土6、7に、鞘部5が接するまで垂直に差し込む。次いで、支持部3が鞘部5の上方に突出した長さ(d1、d2)を読み、このときの数値(mm)を練土6、7の硬度と定義する。従って、数値が大きいほど練土6、7の硬度は高く、硬いことを意味する。なお、L0、L1、及びL2はばね材2の長さを示す。

20

【0049】

本発明のセラミックス構造体用練土を所定形状に成形してセラミックス成形体を作製することができる。このようなセラミックス成形体を作製する方法としては、通常の方法を用いることができる。例えば、押出成形等を挙げることができる。本発明のセラミックス構造体用練土を用いることによって、有機質成形助剤等の添加剤を格別用いることなしに、所望の形状をセラミックス成形体に付与することが可能である。セラミックス成形体の形状としては特に制限はないが、例えば、板状、円柱状等を挙げることができる。

30

【0050】

さらに、セラミックス成形体を、乾燥、焼成して、セラミックス構造体を製造することができる。これらの方法は、通常の方法を用いることができる。例えば、常圧焼結を挙げることができる。この場合、ひび割れやそりが生じなければ、セラミックス成形体の乾燥、焼成をそれぞれ独立に行っても、又は一連で行ってもよい。

40

【0051】

焼成温度は、1200～1700が好ましい。さらに好ましくは1400～1600である。1200未満であると、セラミックス構造体構成粒子が完全に生成しないことがある。また、1700を超えると、熱エネルギーコストを増加させることになるとともに、過焼結によって構成粒子が成長し過ぎることになり、強度が低下することがある。焼成時間は、加熱温度により相違するが、0.5～10時間が好ましく、さらに好ましくは1～6時間、特に好ましくは2～4時間である。0.5時間未満であると、構成粒子が完全に生成しないことがある。10時間を超えると、熱エネルギーコストを増加させることになるとともに、過焼結によって構成粒子が成長し過ぎることになり、強度が低下す

50

ることがある。

【0052】

セラミックス原料粉末中の水硬性アルミナ粉末の量及び水量を上述の範囲の中で適宜調節したセラミックス構造体用練土を用いることにより、緻密質から多孔質までのセラミックス構造体を製造することができる。

【0053】

本発明のセラミックス構造体は、上述の方法によって製造された高品質の構造体である。例えば、耐熱性、耐食性、耐熱衝撃性、機械的強度等の特性に優れた高品質のものであるため、これらの特性を必要とする構造用部品、電子部品等を用いる各種の産業分野において有効に用いられる。

10

【実施例】

【0054】

以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものではない。なお、セラミックス構造体用練土の特性（可塑性）は、前述のように、特開2003-89575号公報に記載された可塑性坯土（可塑性練土）の硬度測定方法に準拠して測定した硬度の値と、セラミックス構造体用練土を直径3mmの麵状形状に押し出した場合の目視観察（以下、「押し出し試験」ということがある）とで評価した。上述の「押し出し試験」は、具体的には、図4（a）、（b）に示すように、金型13に、試料11を充填した後に万能試験機を用いて押し棒15に荷重をかけ、直径3mmの孔17から押し出される練土8の長さを測定するとともに形状を目視観察した。なお、参考として、図4（c）、（d）に示すように、金型14に、試料12を充填した後に万能試験機を用いて押し棒16に荷重をかけ、直径1mmの孔18から押し出される練土9の長さを測定するとともに形状をも目視観察した。

20

【0055】

なお、比較例1では、陶磁器用カオリナイト質天然粘土の可塑性を硬度及び押し出し試験によって評価したが、これは、現時点で陶磁器用カオリナイト質天然粘土の可塑性に優る、焼成後にセラミックス構造体になる高可塑性物質が存在しないため、可塑性の基準として陶磁器用カオリナイト質天然粘土の可塑性の評価結果を本発明との比較のため用いたものである。

【0056】

また、以下の実施例1～2では、セラミックス用原料粉末として、水硬性アルミナと二酸化ケイ素とからなるムライトセラミックス用原料粉末、並びに水硬性アルミナと、二酸化ケイ素及び酸化マグネシウムの混合粉末とからなるコーージェライトセラミックス用原料粉末を用いた例を示す。さらに、比較例2～4では、セラミックス用原料粉末として、 α -アルミナと二酸化ケイ素とからなるムライトセラミックス用原料粉末、並びに α -アルミナと、二酸化ケイ素及び酸化マグネシウムの混合粉末とからなるコーージェライトセラミックス用原料粉末を用いた例を示す。

30

【0057】

（実施例1）

水硬性アルミナ（商品名：BK-105、平均粒子径：3.65 μ m、住友化学（株）製の1400までの熱分析を行い、水硬性アルミナの脱水による質量減少率を測定したところ、8.4質量%であった。内径75mm、内容積300cm³のアルミナ製容器に、水硬性アルミナと試薬特級の二酸化ケイ素とを、それぞれ、73.5質量部（29.4g）、26.5質量部（10.6g）となるように調整充填した。この時、水硬性アルミナは、前述の加熱に伴う脱水分を加味して秤量した。さらに、Al₂O₃が99.9質量%の α -アルミナ製ボールを300gとエチルアルコールを160g充填し、遊星ボールミルを使用して、250rpmで0.5時間湿式混合を行った。得られたスラリーを、減圧下、60で乾燥した後に、全量を100メッシュのふるい通しをし、ムライトセラミックス用原料粉末（2バッチ、計80g相当）を調製した。

40

【0058】

50

上述のようにして調製したムライトセラミックス用原料粉末 100 質量部 (60 g) に、蒸留水 65 質量部 (39 g) を加えて、混練後、密封容器に充填した。その後、25 の恒温装置で 48 時間静置したところ、水硬性アルミナの水和反応によって全体が硬化した。試料を、密封容器から取り出し、硬度を測定したところ 25 mm であった。また、底部に直径 3 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、傷、ひび割れのない直径 3 mm の麺状形状をしたムライトセラミックス用練土が 11 cm 連続して押し出された。さらに、底部に直径 1 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、傷、ひび割れのない直径 1 mm の麺状形状をしたムライトセラミックス用練土が 12 cm 連続して押し出された。

【0059】

10

(実施例 2)

水硬性アルミナ、試薬特級の二酸化ケイ素、及び試薬特級の酸化マグネシウムを、それぞれ、36.9 質量部 (14.8 g)、49.8 質量部 (19.9 g)、13.4 質量部 (5.4 g) となるように調整充填した。この時、水硬性アルミナは、実施例 1 との場合と同様に、加熱に伴う脱水分を加味して秤量した。さらに、実施例 1 と同様の操作を行い、コーージェライトセラミックス用原料粉末を調製した。

【0060】

上述のようにして調製したコーージェライトセラミックス用原料粉末 100 質量部 (60 g) に、蒸留水 60 質量部 (36 g) を加えて、混練後、密封容器に充填した。その後、25 の恒温装置で 48 時間静置したところ、水硬性アルミナの水和反応によって全体が硬化した。試料を、密封容器から取り出し、硬度を測定したところ 20 mm であった。また、底部に直径 3 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、傷、ひび割れのない直径 3 mm の麺状形状をしたセラミックス構造体用練土が 12 cm 連続して押し出された。さらに、底部に直径 1 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、傷、ひび割れのない直径 1 mm の麺状形状をしたコーージェライトセラミックス用練土が 13 cm 連続して押し出された。

20

【0061】

実施例 2 で作製したコーージェライトセラミックス成形体の一部 (0.019 g) について、1000 までの加熱過程に発生する気体の分析を行った。最も気体発生量の多かった 272 での発生気体種及びその発生強度を測定した。その結果、質量数 18 の水が主として検出された。さらに、質量数 18 の水以外の質量数の大きい炭化水素系と考えられる気体の発生強度は低かった。この結果を図 5 に示す。

30

【0062】

(比較例 1)

陶磁器用カオリナイト質天然粘土の硬度を測定したところ 23 mm であった。また、底部に直径 3 mm の孔を持つ金型にカオリナイト質天然粘土を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、傷、ひび割れのない直径 3 mm の麺状形状をしたカオリナイト質天然粘土が 13 cm 連続して押し出された。さらに、底部に直径 1 mm の孔を持つ金型にカオリナイト質天然粘土を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、直径 1 mm の麺状形状をしたカオリナイト質天然粘土が 13 cm 連続して押し出された。

40

【0063】

(比較例 2)

α -アルミナ (商品名: TM D A R、平均粒子径: 0.2 μ m、大明化学 (株) 製) と試薬特級の二酸化ケイ素を、それぞれ、71.8 質量部 (28.7 g)、28.2 質量部 (11.3 g) となるように調整充填した。さらに、 Al_2O_3 が 99.9 質量% の α -アルミナ製ボールを 300 g とエチルアルコールを 160 g 充填し、遊星ボールミルを使用して、250 rpm で 0.5 時間湿式混合を行った。得られたスラリーを、減圧下、60 で乾燥した後に、全量を 100 メッシュのふるい通しをし、ムライトセラミックス用原料粉末 (3 バッチ、120 g 相当) を調製した。

【0064】

50

上述のようにして調製したムライトセラミックス用原料粉末 100 質量部 (100 g) に、蒸留水 30 質量部 (30 g) を加えて、混練後、密封容器に充填した。その後、25 の恒温装置で 48 時間静置したところ、全体が硬化しなかった。密封容器から取り出し、硬度を測定したところ 0 mm であった。また、底部に直径 3 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、孔からペースト状の試料が、連続せず断続的に押し出された。押し出された試料は、孔通過直後の形状を保つことができなかった。さらに、底部に直径 1 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、孔からペースト状の試料が、連続せず断続的に押し出された。押し出された試料は、孔通過直後の形状を保つことができなかった。

【0065】

10

(比較例 3)

α -アルミナ、試薬特級の二酸化ケイ素、及び試薬特級の酸化マグネシウムを、それぞれ、34.9 質量部 (14.0 g)、51.4 質量部 (20.6 g)、13.8 質量部 (5.5 g) となるように調整充填した。比較例 2 と同様の操作を行い、コージェライトセラミックス用原料粉末を調製した。

【0066】

上述のようにして調製したコージェライトセラミックス用原料粉末 100 質量部 (100 g) に、蒸留水 30 質量部 (30 g) を加えて、混練後、密封容器に充填した。その後、25 の恒温装置で 48 時間静置したところ、全体が硬化しなかった。密封容器から取り出し、硬度を測定したところ 0 mm であった。また、底部に直径 3 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、孔からペースト状の試料が、連続せず断続的に押し出された。押し出された試料は、孔通過直後の形状を保つことができなかった。さらに、底部に直径 1 mm の孔を持つ金型に試料を充填し、万能試験機を使用して押し出したところ、孔からペースト状の試料が、連続せず断続的に押し出された。押し出された試料は、孔通過直後の形状を保つことができなかった。

20

【0067】

(比較例 4)

比較例 2 で用いたムライトセラミックス用原料粉末 100 質量部 (30 g) に、有機質結合材として、メチルセルロース 8 質量部 (2.4 g) と蒸留水 30 質量部 (9 g) を加えて、アルミナ乳鉢中で十分混練して調製した混練物の一部 (0.015 g) について、実施例 2 と同様の測定を行った。その結果、最も気体発生量の多い 360 において、質量数 18 の水以外に質量数の大きい炭化水素系と考えられる気体が高い発生強度で検出された。これらの結果を図 6 に示す。

30

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明のセラミックス構造体用練土は、優れた硬度特性及び押し出し特性 (高可塑性) を有しており、耐熱性、電気絶縁性、機械的強度等の特性に優れた高品質のセラミックス構造体を簡易、低環境負荷かつ低コストで提供することができ、これらの特性を必要とする構造用部品、電子部品等を用いる各種の産業分野において有効に用いられる。

【図面の簡単な説明】

40

【0069】

【図 1】硬度計を用いたセラミックス構造体用練土の硬度測定方法を模式的に示す説明図であり、図 1 (a) は硬度計の全体、図 1 (b) はセラミックス構造体用練土が柔らかい場合の測定状態、図 1 (c) はセラミックス構造体用練土が硬い場合の測定状態をそれぞれ示す。

【図 2】硬度計の先端部の形状 - 寸法を模式的に示す拡大図である。

【図 3】ばね材のばね性状を示すグラフである。

【図 4】押し出し試験を模式的に示す説明図であり、図 4 (a) は底部の孔が 3 mm 径の金型を用いた押し出し試験におけるセラミックス構造体用練土の充填状態、図 4 (b) は底部の孔が 3 mm 径の金型を用いた押し出し試験におけるセラミックス構造体用練土の押

50

し出し状態、図4(c)は底部の孔が1mm径の金型を用いた押し出し試験におけるセラミックス構造体用練土の充填状態、図4(d)は底部の孔が1mm径の金型を用いた押し出し試験におけるセラミックス構造体用練土の押し出し状態をそれぞれ示す。

【図5】実施例2における、272における発生気体-質量分析結果を示すグラフである。

【図6】比較例4における、360における発生気体-質量分析結果を示すグラフである。

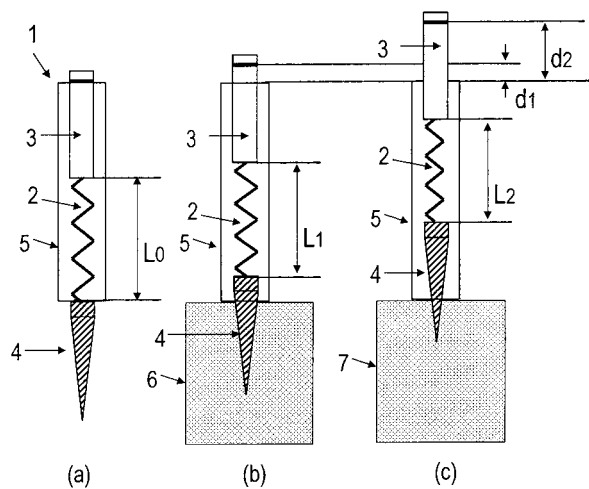
【符号の説明】

【0070】

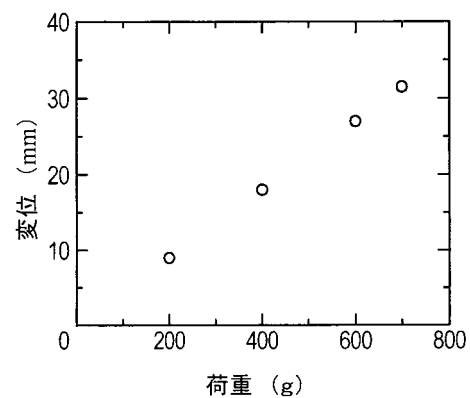
1...硬度計、2...ばね材、3...支持部、4...先端部、5...鞘部、6、7、8、9...セラミックス構造体用練土、11、12...試料、13、14...金型、15、16...押し棒、17、18...孔。

10

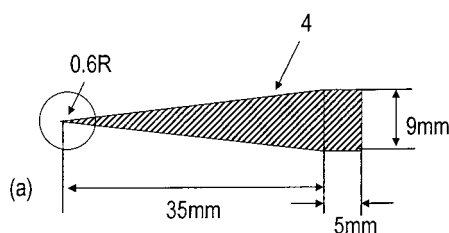
【図1】



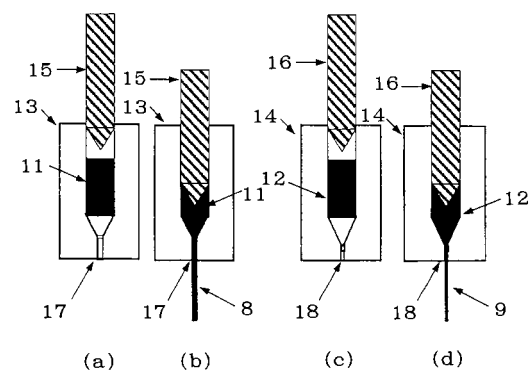
【図3】



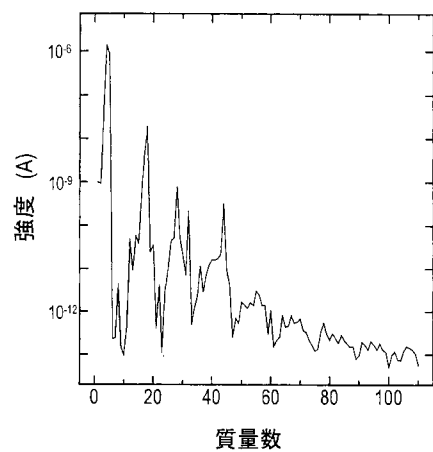
【図2】



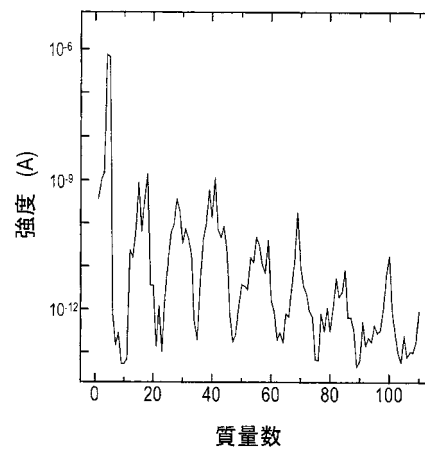
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 公泰
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究
所中部センター内
- (72)発明者 津越 敬寿
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究
所中部センター内
- (72)発明者 渡利 広司
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究
所中部センター内

F ターム(参考) 4G030 AA07 AA36 AA37 AA47 BA01 GA11 GA18 PA01