(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3782530号
(P3782530)
(45)発行日　平成18年6月7日(2006.6.7)　(24)登録日　平成18年3月17日(2006.3.17)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 35/64	(2006.01)	C04B	35/64	J
C04B 33/32	(2006.01)	C04B	33/32	T

請求項の数 6　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-342656
(22)出願日　平成8年12月6日(1996.12.6)
(65)公開番号　特開平10-167839
(43)公開日　平成10年6月23日(1998.6.23)
審査請求日　平成14年6月17日(2002.6.17)

(73)特許権者　000004547
日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
(74)代理人　100098969
弁理士　矢野　正行
(72)発明者　石川　浩也
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内
(72)発明者　舟木　浩二
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内
(72)発明者　杉浦　宏紀
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号
日本特殊陶業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有底管状セラミック焼結体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
有底管状のセラミック成形体を倒立させて焼成する方法において、
該セラミック成形体をその底部内面で支えながら焼成することを特徴とする有底管状セラミック焼結体の製造方法。
【請求項２】
セラミック成形体の焼成収縮が始まる以前はセラミック成形体をその開口端面で支える請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
セラミック成形体を底部内面で支えるために、外周面がセラミック成形体の内周面と相似形である芯材を、倒立したセラミック成形体の内側に配置するとともに、
セラミック成形体の内径をＰ、
芯材の外径をＳ、
セラミック成形体の焼成収縮率をＴとするとき、
１＜（Ｐ・Ｔ）／Ｓ≦１．０５である請求項１又は２に記載の製造方法。
【請求項４】
セラミック成形体が焼成後にβアルミナとなる組成を有し、芯材が純度９９重量％以上のマグネシア焼結体からなる請求項３に記載の製造方法。
【請求項５】
セラミック成形体を底部内面で支えるために、外周面がセラミック成形体の内周面と相似

形である芯材を、倒立したセラミック成形体の内側に配置し、
セラミック成形体の焼成収縮が始まる以前にセラミック成形体をその開口端面で支えるために、倒立したセラミック成形体の下部にセッターを配置するとともに、
そのセッターにセラミック成形体の水平方向の位置を決める凹部又は凸部を設けておく請求項２に記載の製造方法。
【請求項６】
複数のセラミック成形体を１つの焼成容器に入れて焼成する請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、有底管状のセラミック焼結体を製造する方法に属する。更に詳しくは、そのような有底管状のセラミック焼結体の焼結時の反りと真円性不良を少なくする製造方法に属する。
【０００２】
【従来の技術】
有底管状のセラミック焼結体は、保護管、焼成容器等の耐火材、Ｎａ－Ｓ電池用固体電解質、センサー素子等の機能材料として生産され、汎用されている。一般に有底管状のセラミック焼結体は、真円で反りのないことが要求され、特にＮａ－Ｓ電池用固体電解質としての円筒状のβアルミナセラミック管は、その横断面がどの位置で切断された面であっても同心の真円に近いことが要求される。従って、焼結体の製造工程の１つである焼成工程において、焼成収縮に伴って発生する反りは歩留まり低下及びコストアップの原因となっていた。
【０００３】
そこで、上記の反りを解消するために、以下に例示する特開平３－８８２７８号公報、特開平３－８８２７９号公報、特開平７－２３２９５７号公報に開示されているような種々の方法が提案されている。特開平３－８８２７８号公報では、円筒状のセラミック成形体を直立させた状態で容器で覆うとともに、セラミック成形体と容器との間隔を所定に保持するためにセラミック成形体と焼成収縮率を同じくするセッターをセラミック成形体の下端部に配置する方法が開示されている。特開平３－８８２７９号公報では、円筒状のセラミック成形体の一端部外周をテーパー状に形成し、そのテーパーに対応する漏斗状の受け口を有する支持板にセラミック成形体を挿入して吊るした状態で焼成する方法が開示されている。特開平７－２３２９５７号公報では、一端を支持して吊るした状態で焼成した後、焼結体の上下を反転して再び吊るし焼成する方法が開示されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、特開平３－８８２７８号公報に記載の方法では、(1)焼成時にセラミック成形体が傾くことがあり、完全に反りを防止することはできない、(2)セラミック成形体と同時に焼結したセッターは二度と焼成収縮しないから複数回使用することができない、(3)セラミック成形体に均一に熱が加わるようにするためにセラミック成形体１個につき焼成容器も１個ずつ必要であり、量産に適さない等の問題点を有する。また、支持板等のジグ（jig）を用いて吊るし焼成する後二者の方法では、ジグへのセット方法が複雑で大量生産には向かない。
それ故、この発明の目的は、簡単なセット方法で反り及び真円性不良の少ない有底管状の焼結体を得ることにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
その目的を達成するために、この発明の有底管状セラミック焼結体の製造方法は、
有底管状のセラミック成形体（以下、単に「成形体」ともいう。）を倒立させて焼成する方法において、

その成形体をその底部内面で支えながら焼成することを特徴とする。
この発明によれば、成形体を底部内面で支えながら焼成するので、成形体の内部には自重により軸方向の引っ張り応力が生じる。この引っ張り応力が、反りを生じさせる応力を相殺すると考えられる。従って、反りが抑制される。
【０００６】
【発明の実施の形態】
成形体の肉厚が薄く底部の強度が十分でないために焼成過程で底部が変形する可能性がある場合、成形体の焼成収縮が始まる以前は成形体をその開口端面で支えると良い。これにより底部に余分な応力が加わらないからである。焼成収縮に伴って成形体の強度も上昇するので、焼成収縮開始後は上記のように底部内面で支えればよい。この実施形態は、Ｎａ／Ｓ電池用βアルミナのように長寸且つ薄肉の焼結体を製造するのに好適である。
【０００７】
成形体を底部内面で支えるためには、例えば外周面が成形体の内周面と相似形である芯材を、倒立した成形体の内側に配置する。この場合の好ましい組み合わせは、
成形体の内径をＰ、
芯材の外径をＳ、
成形体の焼成収縮率をＴとするとき、
（Ｐ・Ｔ）／Ｓ≦１．０５である。Ｐ・Ｔは、成形体の最終形状である焼結体の内径に相当し、当然にＰ・Ｔ＞Ｓなる関係をも満足する。通常、反りは焼成スケジュールの最高温度付近で発生する。従って、このように焼成収縮率から焼結体の内径を予測して芯材の外径をそれより僅かに小さく設計することにより、成形体が焼成の最終段階で芯材に沿って収縮するので、反りが抑制されやすい。
【０００８】
芯材の材質は、一般に被焼成物の焼結温度で芯材自体が変形しない、被焼成物と化学的に反応しない等の条件を満たす必要がある。これには例えばアルミナ、ジルコニア、マグネシア、スピネル、ムライトなどが挙げられる。成形体が焼成後にβアルミナとなる組成を有する場合、焼成過程で酸化ナトリウムの蒸気が発生するので、芯材の材質はこれに対する耐食性を備えるものが好ましい。この点、純度９９重量％以上のマグネシア焼結体が最適であり、また芯材の平均粒径が２０μｍ以上であればなお良い。純度９９％以上としたのは、純度の低いマグネシア焼結体を芯材にすると、βアルミナ中の酸化ナトリウムと芯材中の不純物とが反応し、繰り返し使用により芯材の強度が低下するおそれがあるからである。
【０００９】
芯材と、焼成の初期に成形体をその開口端面で支える手段とを組み合わせることもできる。この場合、成形体を開口端面で支える手段として、倒立した成形体の下部にセッターを配置するとともに、そのセッターに成形体の水平方向の位置を決める凹部又は凸部を設けておくと、焼成中に芯材と成形体との同心性が保たれるので、反りが抑制されるだけでなく、得られる焼結体の真円度が向上する。セッターとして焼成収縮しないものを用いた場合には繰り返して利用も可能である。
【００１０】
本発明によれば、成形体内部の引っ張り応力が反りを防止するので、焼成中に成形体が均一に加熱されることは必須でない。このため複数の成形体を１つの焼成容器に入れて焼成することもできる。
【００１１】
【実施例】
－実施例１及び比較例１－
これはα－アルミナセラミックからなる有底管状の焼結体を製造する例である。
出発原料としてαアルミナ、焼結助剤として MgO, CaO, SiO_2 を用いた。αアルミナは純度 99.9% の粉末、MgO, CaO, SiO_2 は試薬１級を用いた。αアルミナ、MgO, CaO, SiO_2 がそれぞれ重量基準で 99.5%, 0.15%, 0.15%, 0.2% となるように秤量し、バインダーと共

に水溶媒中で混合してスラリーとし、スプレードライヤーで噴霧乾燥して造粒粉末を得た。粉末は内部長さ480mm、内径48mm、肉厚6mm、4mm、2mmの有底管状（３種）に冷間静水圧プレス（ＣＩＰ）成形した。

【００１２】

成形体の予備品をテストピースとして焼成したところ、得られた焼結体の内径は４０ｍｍであった。従って、焼成収縮率Ｔは 1／1.2 であった。成形体を温度１６５０℃で１時間焼成した。

【００１３】

図１に、焼成炉の内部の要部断面図を示す。図示のように炉内に逆さＴ字状の芯材１を置き、この芯材１に成形体３を被せ、更に焼成容器２を被せた。芯材１としては、安定化ジルコニア焼結体からなり、土台部分の外径が７６ｍｍ、芯状部分の長さが５００ｍｍで、芯状部分の外径が３８ｍｍと３６ｍｍの２種類のものを用いた。成形体の内部長さよりも芯状部分のほうが長いので、成形体の全質量が底部内面を支点として芯材１の先端で支持されている。芯状部分の先端はほぼ半球形状で、最先端部に直径１０ｍｍの円形の平坦部を有する。焼成容器２は、αアルミナ焼結体からなり、全長５５０ｍｍ×内径７０ｍｍ、肉厚３ｍｍである。

【００１４】

比較のために、図２に示すように芯材１を用いない従来方法も実施した。板状の耐火材セッターＡの上に成形体３と共素地のセッターＢを置き、その上に成形体３を倒立させ、更に焼成容器２を被せた。その他の条件は図１の例と同じにして焼成した。共素地セッターＢは、成形体と同一原料を同一条件で成形した外径６０ｍｍ、厚さ４ｍｍの未焼成体である。

【００１５】

各条件で１０本ずつ５ロット焼成し、合計５０本の焼結体を得、各焼結体の反りの程度と真円度を評価した。反りの程度は、図３に示すように焼結体を水平板Ｊ上に寝かせて、焼結体の円周面上で水平板Ｊから最も離れた位置と水平板Ｊとの距離ｒを測定することによって評価し、ｒ≦０．８ｍｍ（焼結体の全長に対して０．２％）を合格とした。また、真円度は、次式で求め、１％以内を合格とした。評価結果を表１に示す。

真円度＝（開口端部最大外径－開口端部最小外径）／開口端部最小外径

【００１６】

【表１】

成形体肉厚（mm）	(PT)/S (*1)	反り及び真円度の合格率 （%）			
		実施例1(図1)		比較例1(図2)	
		反り	真円度	反り	真円度
6．0	1.11	92	92	86	90
	1.05	98	100		
4．0	1.11	84	88	66	84
	1.05	90	94		
2．0	1.11	68	78	46	72
	1.05	76	88		

＊１：Ｓは芯材の外径、Ｐは成形体の内径、Ｔは焼成収縮率を示し、（ＰＴ）／Ｓが１に近いほど、焼結時の成形体と芯材との間隙が小さいことを意味する。

【００１７】
表１に見られるように、本発明に属する図１の方法（実施例１）で焼成した焼結体は、図２の方法（比較例１）で焼成したものに比べて反りの程度も真円度も改善されていた。成形体の肉厚が薄いほど、並びに焼結後の成形体と芯材との間隙が小さいほど改善の効果が顕著であった。

【００１８】
－実施例２及び比較例２，３－
これはβアルミナセラミックからなる有底管状の焼結体を製造する例である。実施例１では、肉厚が２ｍｍの成形体の場合、焼成中に底部が若干膨らむ変形現象が発生したが、本例ではこの点も改善した。

【００１９】
出発原料としてαアルミナ及び炭酸ナトリウム、安定化剤として炭酸リチウムを用いた。αアルミナは純度 99.9% の粉末、炭酸ナトリウム及び炭酸リチウムは試薬１級を用いた。αアルミナ、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムをαアルミナ、酸化ナトリウム、酸化リチウムに換算して重量基準で 90.4%、8.85%、0.75% となるように秤量し混合し、1250℃で10 時間仮焼の後、振動ミルで粉砕した。

【００２０】
粉砕した混合粉末とバインダーを水溶媒中で混合しスラリーとし、スプレードライヤーで噴霧乾燥することによって造粒した。造粒粉末を内部長さ480㎜、内径48㎜、肉厚2.4㎜の有底円筒状にＣＩＰ成形した。

【００２１】
成形体の予備品をテストピースとして焼成したところ、得られた焼結体の内径は４０ｍｍであった。従って、焼成収縮率Ｔは 1／1.2 であった。成形体を温度１６００℃で０．５時間焼成した。

【００２２】
図４（ａ）に、この例の焼成炉の内部の要部断面図を示す。図示のように炉内に逆さＴ字状の芯材１を置き、この芯材１に成形体３を被せ、更に焼成容器２を被せた。芯材１としては、安定化ジルコニア焼結体からなり、土台部分の外径が７６ｍｍ、芯状部分の長さが４２０ｍｍで、芯状部分の外径が３９ｍｍと３８ｍｍの２種類のものを用いた。この例では、成形体３の内部長さのほうが芯状部分よりも長いので、成形体３の開口端面が芯材１の土台部分に接している。ただし、成形体の焼結段階では、図４（ｂ）に示すように成形体が収縮して底部内面が芯状部分の先端に接すると同時に開口端面が芯材１の土台部分から浮く。芯材１の芯状部分は、成形体３の中空部と相似形の外形を有するので、成形体３は芯状部分に沿って収縮し、焼結体４となる。焼成容器２は、純度９９重量％のマグネシア焼結体からなり、実施例１のものと同寸である。

【００２３】
比較のために、芯材１の芯状部分の長さが３８０ｍｍである以外は図４に示す方法も実施した（比較例２）。この芯状部分の長さは、上記焼成収縮率Ｔに基づき、焼結段階でも成形体の開口端面が芯材の土台から浮かないようにするために算定された。また、先に示した図２の方法も実施した（比較例３）。ただし、共素地セッターＢの外径を５３ｍｍとした。
各条件で１０本ずつ５ロット焼成し、合計５０本の焼結体を得、実施例１と同様に各焼結体の反りの程度と真円度を評価した。結果を表２に示す。

【００２４】
【表２】

成形体肉厚 (mm)	(PT)/S (*1)	反り及び真円度の合格率 （％） 実施例2(図4) 反り	真円度	比較例2(図4) 反り	真円度	比較例3(図2) 反り	真円度
2．4	1.05	９２	９０	５０	７８	５２	７８
	1.03	９８	９４	５６	８２		

＊１：Ｓ、Ｐ、Ｔの定義は表１と同一である。

表２に見られるように、本発明に属する図４の方法（実施例２）によれば、焼結体の反りの程度と真円度は従来方法（図２）に比べて改善された。しかも底部の変形も認められず、この点で実施例１よりも改善された。実施例２では、成形体の焼結が始まってその強度が上昇し始めるまでは、成形体の質量が開口端部で支持されていたからであると考えられる。なお、実施例２でも実施例１と同じく焼結時の成形体と芯材との間隙が小さいほど改善の効果が顕著であった。

【００２５】
－実施例３－
これは実施例２を更に改良した例である。図５に示すように、土台部分に環状の凹部５を有する芯材１を用い、この凹部５に成形体３の開口端面をはめて焼成した。芯材１の寸法は次の通りである。その他の条件は、実施例２と同一である。

【００２６】
土台部分の外径：７６ｍｍ
芯状部分の長さ：４２３ｍｍ

芯状部分の外径：３９ｍｍ及び３８ｍｍ（２種類）
凹部の内径：５３．５ｍｍ
凹部の深さ：３ｍｍ
各条件で１ロット１０本ずつ、５ロット焼成し、合計５０本の焼結体を得、実施例１と同様に各焼結体の反りの程度と真円度を評価した。結果を表３に示す。
【００２７】
【表３】

成形体肉厚(mm)	(PT)/S (*1)	反り及び真円度の合格率（%） 実施例３(図５) 反り	真円度
２．４	1.11	９２	９２
	1.05	９８	１００

＊１：Ｓ、Ｐ、Ｔの定義は表１と同一である。

表３に見られるように、反り及び真円度ともほとんど不良がなくなった。これは、焼成時間中、成形体の水平方向の変位が芯材の凹部によって規制され、成形体と芯材の同心性が保たれたからであると考えられる。
【００２８】
図５に示した例では、芯材１の芯状部分と凹部とによって成形体と芯材の同心性が保たれるので、成形体の周囲の熱の分布が少々不均一であっても反りが抑制される。従って、図６に示すように１つの焼成容器中で複数本の成形体を同時に焼成することもできる。尚、芯材１とその土台部分６とは個別に成形したものを組み合わせて用いる。
【００２９】
－実施例４，５及び比較例４，５，６－
これは、β－アルミナセラミックを製造するときの芯材の検討例である。芯材が表４に示す種々の材質からなる以外は実施例２と同一条件で成形体を焼成した。同じ芯材を用いて焼成を繰り返し、芯材が破損するまでの焼成回数を評価した。その結果を表４に示す。
【００３０】
【表４】

	芯　材		破損するまでの焼成回数
	材質　（純度）	相対密度	
実施例４	マグネシア（９９．９％）	99.0%	１００以上
実施例５	マグネシア（９９．１％）	94.0%	５２
比較例４	マグネシア（９８．２％）	94.5%	９
比較例５	βアルミナ（９９．９％）	99.0%	５
比較例６	αアルミナ（９９．５％）	99.0%	３

上表に見られるように、β－アルミナセラミックを製造するときは、高純度のマグネシア焼結体からなる芯材を用いるのが好ましいことが明らかである。

【００３１】

【発明の効果】

この発明によれば、有底管状の焼結体の反り及び真円度不良を減少することができ、製造歩留まりが向上する。従って、製造コストも下がる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例１の製造方法を説明する炉内部の要部断面図である。

【図２】比較例の製造方法を説明する炉内部の要部断面図である。

【図３】焼結体の反りの程度を評価する方法を説明する図である。

【図４】実施例２の製造方法を説明する炉内部の要部断面図であり、（ａ）は焼成前、（ｂ）は焼成後の状態である。

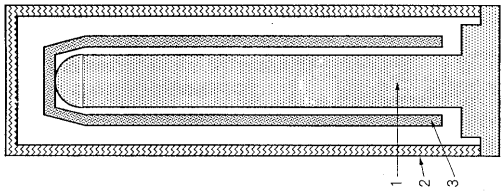
【図５】実施例３の製造方法を説明する炉内部の要部断面図である。

【図６】実施例３の変形例の製造方法を説明する炉内部の要部断面図である。

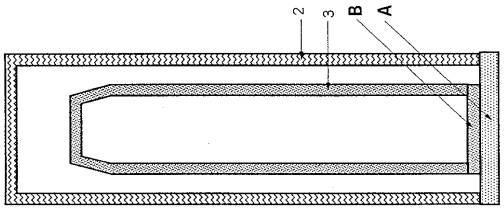
【符号の説明】

１　芯材
２　成形体
３　焼成容器
４　焼結体
５　凹部

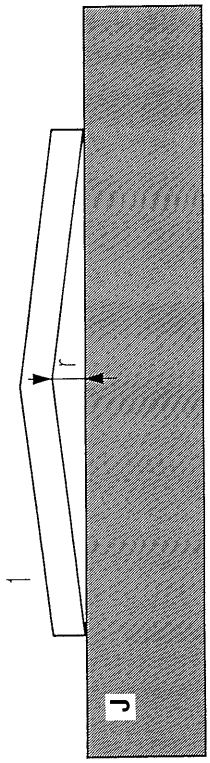
【図１】



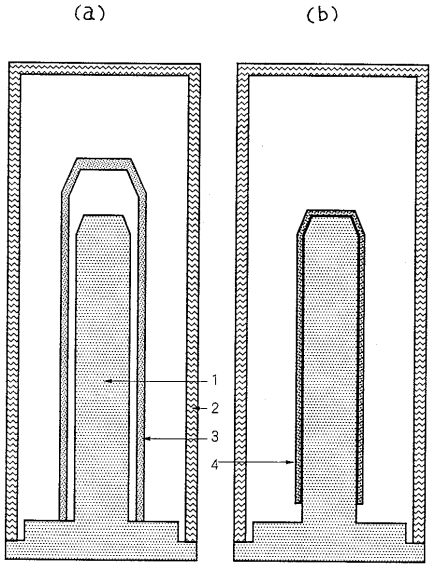
【図２】



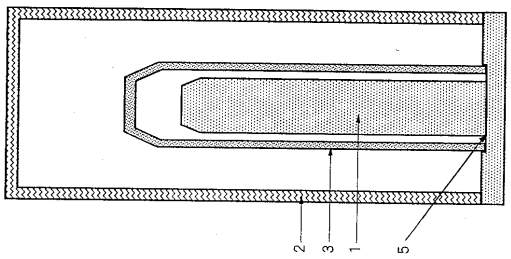
【図３】



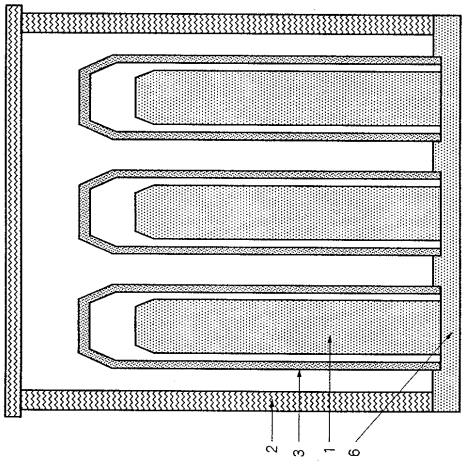
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　島森　融
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町１４番１８号　日本特殊陶業株式会社内

審査官　三崎　仁

(56)参考文献　特開平０５－０８５８１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１２３６７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０３３２８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０９３５８８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B 35/64
C04B 33/32