実験・技術・調査報告・Report

アルミナの射出成形

田中 稔也・斎藤 勝義・佐藤 昌利・宮崎 学*・金子 泰成**

(京都市工業試験場
* 東レ (株)
** 九州工業大学 金属工学科)

アクリル樹脂 (ポリブチルメタアクリレート)-EVA (エチレン酢酸ビニル樹脂)-ポリスチレン系バインダーをアルミナの射出成形に適用できるか検討した。その結果、小物で比較的肉薄の成形体の場合、成形性、脱脂性ともに優れ、かつ良好な面粗度を有する焼結体が得られることが分った。現状におけるセラミックスの射出成形の基本的な諸問題についても言及した。

(1985年1月9日受付)

Injection Molding of Alumina

Toshiya TANAKA, Katsuyoshi SAITOH, Masatoshi SATOH,
Manabu MIYAZAKI* and Yasunari KANEKO**

(Kyoto Municipal Institute of Industrial Research
1-2, Minamida-cho, Nishi-kujo, Minami-ku, Kyoto-shi 601
* Toray Industries, Inc.
** Kyushu Institute of Technology)

The PBMA (polybutyl-methacrylate)-EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer)-PS (polystyrene) binder system was applied to injection molding of alumina. It was clarified that the relatively small and thin alumina product has good molding and binder removal characteristics with considerably smooth surface. A few problems of injection molding of ceramics were discussed on the basis of the present study.

[Received January 9, 1985]

Key-words : Alumina, Injection molding, PBMA (polybutyl-methacrylate), EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer), PS (polystyrene)

1. 緒 言

射出成形法は多方面から注目を集めているにもかかわらず、斎藤^{11,2)}・田中^{3,4)}の報告が見受けられるのみであるが、特許についてみれば、各社が競って出願している状況から^{5)~10)}見てもその重要性が認識される。合成樹脂 29 巻第 4 号 (1983) は、セラミックスの射出成形の特集号であり、最近の国内における技術の現状が紹介されているので参照されたい。

ここで最近の諸外国の本分野における研究を概観してみる。フォードモーター社は、金属ケイ素を射出造形して反応焼結法によるガスタービン部品の試作研究を行っている^{11), 12)}。また G. T. E 社の Neil ら^{13), 14)}のグループは、ポリスチレン-パラフィンワックス-シリコーン-ポリプロピレン系のバインダーを用いて、常圧焼結窒化ケ

イ素 (助剤 Al_2O_3 - Y_2O_3 系) によるタービンプレードやラジアルローターの試作化研究を行っている。このほかアメマカにおいては、カーボランダム社が SiC 製タービン部材の研究を¹⁵⁾、またロックウェル社では、 Si_3N_4 製のロケットエンジン部品の研究を行っている¹⁶⁾。西ドイツのデグサ社においても、反応焼結窒化ケイ素によるガスタービン部品の試作研究を行っている¹⁷⁾。また E. S. K. 社においても SiC 製のラジアルローターの試作研究が行われている¹⁸⁾。スウェーデンの Johnson ら¹⁹⁾は、脱脂工程を短縮する方法について研究している。このように射出成形法は各国で注目され、種々の観点から研究が行われている。西田²⁰⁾は、射出成形法においては、射出工程 (成形機と金型) と脱脂工程及び有機物の選択が相互に関連しているため、技術的確立が困難であ

と考えている。しかしながら樹脂の適切な組み合わせや脱脂方法の改善などによって²¹⁾、従来、本成形法の欠点であった脱脂工程の短縮が可能となれば、複雑形状品（例えば、タービンブレード、ラジアルローター）の量産化が可能になるものと思われる。とは言いつつも現実的には基礎的データをつみあげながら技術確立に向けて努力する必要がある。

前報において著者ら²²⁾は、EVA-ポリスチレン-APP系のバインダーが、金属ケイ素の射出成形に適していることを明らかにした。本報では、アクリル樹脂-EVA-ポリスチレン系のバインダーが微粉のアルミナ（平均粒径1 μm 以下）の比較的小物で肉厚な成形体の製造に適することを報告するとともに、射出成形法の問題点についても論じた。

2. 実験方法

2.1 原 料

アルミナ原料は、昭和軽金属のAL-160 SG（真比重、3.91 g/cm³、平均粒径0.5 μm ）タイプ1グレードを用いた。アクリル樹脂は、三洋化成のCB-1（分子量約13万）を、EVAは東洋曹達工業のウルトラセンUE733を用いた。ポリスチレンは三井東圧、トーボレックス500-51グレードを用いた。ステアリン酸とフタル酸 n -ブチル（DBP）は試薬を用いた。

2.2 熱間混練及び流動性評価

アルミナ粉体と有機物の混練はラボプラストミル（東洋精機）で行った。混練の要点は、まずバインダーを溶解させ、次にステアリン酸をあらかじめアルミナと混合したものを徐々にミル内に投入し、粉体が約半量投入されたときにDBPを添加し、更に残りの粉体を投入することである。以上の操作により、短時間で均一な混合が可能となり、1バッチの混練時間は約35分で、混練

量は約90 ccである。実験に用いたスパイラルフロー金型については斎藤が²³⁾解説しているので参照されたい。熔融粘性は高化式フローテスターを用いて測定したが、直径1 mm、長さ10 mmのノズルを使用した。本実験で用いた配合を表1に示す。

なお混練終了時の平衡トルクは、140°C、50 rpm（ローターはローラー型）の条件で120 kg $\cdot$ cm～140 kg $\cdot$ cmの間であった。混練後の混合物は、5 mm程度の塊状に切断し、一度プランジャータイプの射出成形機（山城精機、MD-20型）に通し、混練効果を高めたものをベレット化して実験に用いた。以後の実験で用いる成形機は、前述のMD-20型である。

2.3 脱脂及び焼成

脱脂炉は、東海高熱工業の熱風循環式のものを大気中の雰囲気中で用いた。常温から80°Cまでを30分で昇温し、80°Cから380°Cの間を毎時5°Cで昇温し、380°Cで2時間保持した後、炉冷する方法で脱脂した。脱脂後の成形体を電気炉（発熱体：カンタルスーパー）で常温から1600°Cまでを毎時150°Cの昇温速度で昇温し、更に1600°Cで2時間保持し、1600°C～1000°Cまでを毎時200°Cで降温し、1000°C以下は炉冷という焼成パターンを用いて焼成した。

3. 結果及び考察

スパイラルフロー長（cm）と射出圧力（kg/cm²）、温度との関係を調べて、配合物の流動性を評価した。その関係を図1に示す。スパイラルフロー値は5回の測定の算術平均値である。

三つの配合間に顕著な差が認められないが、有機材料の配合割合や、配合物中における粉体含有量に差があるため単純な比較はできない。なおA配合物中の粉体の割合は58.2 vol%，B配合では56.6 vol%，C配合では55.2 %である。当然のことながら、各配合において有機材料間の相対的な割合を一定にして、粉体に対する有機物の割合を大きくすれば流動性は向上する。小物や単純なものでもスパイラルフロー長は10 cm程度は必要であると考えられているので、図1より本配合においては射出圧力660 kg/cm²の条件で、成形温度は170°C以上が必要である。

A配合の熔融粘性をフローテスターを用いて140°Cから180°Cまで測定した。見掛け粘度は（1）式のHagen-Poiseuilleの式から算出した。

$$Q = \frac{\pi P D^4}{128 \eta_a L} \quad (1)$$

ただし、 P ：押し出し圧力（kg/cm²）、 D ：ノズルの直径（cm）、 L ：ノズルの長さ（cm）、 Q ：流量（cm³/sec）である。

押し出し圧力を変化させ、見掛け粘度（ η_a ）の変化を測

Table 1. The molding compositions.

	A	B	C
Alumina	100	100	100
PBMA ¹⁾	986	894	788
EVA ²⁾	423	447	473
PS ³⁾	0	149	315
Stearic acid	316	334	353
DBP	161	170	172

(in parts)

- 1) Polybutyl-methacrylate ; Sanyo Chemicals, Inc., CB-1 grade.
- 2) Etylene-vinyl acetate copolymer ; Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., EVA-UE 722 grade.
- 3) Polystyrene ; Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., 500-51 grade. Alumina ; Showa Aluminum Industries K.K., AL-160 SG type 1 grade. Stearic acid ; a reagent. DBP (dibutyl phthalate) ; a reagent.

Fig. 1. Dependence of spiral flow length on pressure at various temperature.

Fig. 2. Dependence of apparent viscosity of composition A on shear rate at various temperature.

定するわけである。せん断速度は、 $32Q/(\pi D^2)$ で求められ、各測定温度における見掛け粘度とせん断速度の関係を図2に示すが、見掛け粘度とせん断速度の対数間には直線関係が認められる。著者らの経験では、Mutsuddy²³⁾と同様に配合物の条件としては、せん断速度 100 s^{-1} から 1000 s^{-1} の間で、見掛け粘度が 1000 poise 以下であることが必要であると考えている。しかしながら、非常に流動性がよくても脱脂性が悪ければ配合物として不適当であることは言うまでもない。Mutsuddy はメインバインダーとして低分子量 EVA (エチレン酢酸ビニル樹脂) を用いて研究を行ったが、著者らも EVA を主バインダーとして種々のアルミナの配合について検討したが、確かに流動性がよく成形性にすぐれているが脱脂の工程で膨れやクラックが発生し、満足する焼結は得られなかった。

射出成形においては、ゲート部やキャピティ内でのせん断速度は、 1000 s^{-1} から 100 s^{-1} 程度と考えられている。また複雑な形状のものを成形する場合、射出圧力や速度を何段かに変化させて成形することがあり、見掛け粘度とせん断速度の関係は重要なものとなる。

予備実験的に、射出温度 170°C 、射出圧力 660 kg/cm^2 で図3で成形体を成形したが充てん不足のため、成形体重量のばらつきが認められた。また射出温度 190°C 、射出圧力 660 kg/cm^2 で成形したところ、成形体に有機物の分解による膨れや内部気孔が認められたので射出温度を 180°C とした。以上より図3に示す。成形体を射出温度 (シリンダー温度) 180°C 、射出圧力 660 kg/cm^2 、金型 32°C 、保圧と冷却 30 秒の条件で成形したが各配合とも成形性、離型性ともに良好であった。プラスチックの射出成形においては、射出成形時の金型内におけるプラスチックの充てん過程を計算機シミュレーションするシステムが開発され、金型の設計や射出成形条件の決定に有効に利用されている。しかしながらセラミックスの射出成形は、現段階では試行錯誤の域を出ていない。今後基礎的データの蓄積によって同様なシ

Fig. 3. The dimensions of specimen.

ステムが開発されるものと思われる。

離型性を向上させる目的で、シリコン系、テフロン系やステアリン酸系などの離型剤を用いる場合がある。離型剤の塗布量が過剰の場合、ウェルドラインの発生や表面粗れ、また焼成後のマイクロクラックの発生につながる場合があるので注意が必要である。最適量は成形体の形状にも関係しているので、試行錯誤で決めなければならないし、作業性も考慮して何サイクルごとに行うか、やはり実験を行い決定してゆく必要がある。離型剤を用いず成形するのが理想的であるが、成形体の形状によっては離型剤の必要のない場合もある。また離型性は配合や金型構造やキャビティ部の表面粗さや、金型温度や冷却時間にも関係している。本実験においては、シリコン系の離型剤を用い、約15サイクルに一度適量塗布して成形を行った。成形にあたってはリングゲートを用い、中子には若干の抜きこう配をつけ、更にコーナー部は0.5 Rとしている。またキャビティ部の材質をSKD-11 焼入れ後クロムめっきを施した。スプレー、ランナー及びゲート部の関係やその問題点については、斎藤が²³⁾が解説しているので参照されたい。

脱脂後の成形体を破断して、微構造を実体顕微鏡で観察したが、マイクロクラックなどの欠陥は見いだせなかった。また有機物の分解率は、98.5 % 程度であった。脱脂工程の問題点であるが、高分子の熱分解挙動については、神部²⁴⁾の著書に基本的な問題が示されているので参照されたい。成形する粉体の種類や成形体の形状によって、大気中や不活性ガス中、また加圧条件下や²⁵⁾反対に負圧条件下で脱脂が行われているが²⁶⁾、現状では実験室的あるいはミニパイロット的な段階で、分解ガス量が少量であるため、分解ガスについては問題として取り上げられていない。ポリスチレンを例にとれば、酒井ら²⁷⁾のガスクロマトグラムの結果では、2.2 % のトルエンが検出されているし、DOP (デオクチルフタレート) などの可塑剤も有害であるので、混練時にも十分注意すべきである。実用されている配合物の各条件下における分解ガス成分の解析を行うとともに、そのガスの処理方法を確立する必要がある。酒井は²⁸⁾、分解ガスを酸素富化バーナーで完全燃焼させる方法を提案しているし、橘は²⁹⁾分解ガスを溶剤に吸収させるか、あるいは触媒に

よって燃焼させることを提案している。

ここで大気中における窒化ケイ素成形体 (アクリル樹脂-EVA-ワックス系) の、エチルアルコール混合 (焼結助剤-Al₂O₃-Y₂O₃ 系) から脱脂工程における酸素含有量の増加例を示すと、原料中の1.5 wt% から2.1 wt% という結果が得られた。したがって非酸化物系の脱脂は不活性ガス雰囲気で行うことが望ましいと言える。

三つの配合で二つの成形体を作製したので、合計6種類の焼結体を得られた。各焼結体ともに焼成によるマイクロクラックや膨れはみられず、良好な外観を示していた。10個の同一の焼結体よりかさ比重と線収縮率を求めた。その結果を表2⁴⁾に示す。表中の値は算術平均値である。線収縮率は、一つの試料につき径方向3点、長さ方向3点をノギスにより測定して求めた。径方向の収縮率の方が若干長さ方向より小さかったが、これは配合と金型構造や成形条件が相互に関連しているため、原因を明らかにすることは困難である。したがって、複雑形状品を高精度に得るためには、配合を一定とした場合、成形条件や金型構造を変えて精度を向上させる必要があることを意味する。たまた焼成体の表面にあずき色の小さな斑点が見られたが、プラストグラフのローターや射出成形機のプランジャーやシリンダー、また金型からのFe-Cr系のコンタミネーションの混入が原因と考えられる。そこで混練から成形までのFe分の平均的含有量の増加を化学分析により検討した。その結果原料中に210 ppm 含まれているFe分が、混練から成形で約50~100 ppm 含有量の増加が認められた。比較のため前述の窒化ケイ素系では、原料中に50 ppm 含まれているFe分が、同プロセス中に約80 ppm~120 ppm 増加することが明らかとなった。したがってスプレーやランナー及び成形不良品の再生利用については十分な注意が必要である。著者らはゲート部の摩耗対策として、同部分を超鋼にしてテストを行ったが、超鋼は靱性にとばしいため、数十ショットで割れてしまい、現在のところ有効な対策が見出せない状況にある。

焼結体の外周面の表面粗さを測定したが、3.5 S 以下であり、本配合により比較的平滑な面が得られることが分った。焼結体の破断面を走査型電子顕微鏡で組織観察を行ったが、A-1とA-2の焼結体には表面近傍約100 μm の厚みのち密な層が見られたが、それ以上の内部は均一な組織であった。またB-1からC-2の組織は全体にわたって均一な組織であった。ち密層の形成は、配合、金型構造や射出成形条件に関係していることは明らかである。本実験で用いた金型と射出条件からは、均一な組織が得られることでは、BとCの配合がA配合よりすぐれていると結論される。しかしながら荷重もあまりかか

Table 2. Bulk densities and linear shrinkages.

	bulk density(g/cm ³)	linear shrinkage (%)
A-1	3.90	16.07
A-2	3.91	16.15
B-1	3.88	16.70
B-2	3.89	16.65
C-1	3.88	17.10
C-2	3.87	17.17

注) A-1はA配合で図3の1の成形体をA-2はA配合で図3の2の成形体を示す。

らず、内面や外面の耐摩耗性が要求される用途に用いられる場合は、A配合の焼結体はB、C配合のそれよりかさ比重も若干大きく、表面に密層が存在するので評価が逆転する。

本実験においてはたて型の射出成形機（山城精機，MD-20型）を用いたが、射出速度や保圧などのパラメーターを精密に制御できないために、同パラメーターを変化させた場合にどのように焼結体物性が変化するかを検討することができなかった。その点においては、セラミックスの射出成形専用機種である日本製鋼所のJCシリーズを用いて実験することが好ましい。またセラミックス専用の混練機（ニーダー）の開発が望まれる。前述の脱脂方法についてであるが、著者らは加圧条件下や負圧条件下で脱脂した経験がないため、その有効性について判断できない。酒井²⁸⁾の実験によれば、加圧脱脂の効果はポリエチレン-ワックス系で顕著に認められ、ターボローターの同法による脱脂において毎時20°Cという昇温速度で欠陥のない脱脂体を得られることが確認されたそうである。

著者らが面談した多方面の方々の意見を総合してみると、セラミックスの射出成形技術の到達目標としては、50 mmφで50 mm長さの成形体が成形でき、毎時10°Cの昇温速度で、欠陥のない均一な脱脂体を得られることが要望されているようである。

4. 結 言

アクリル樹脂（ポリブチルメタアクリレート）-EVA（エチレン酢ビ樹脂）-ポリスチレン系のバインダーを用いることによって、良好な面粗度を有する、小物で肉厚の比較的薄いアルミナ焼結体を得られることを明らかにした。また射出成形法の現段階における問題点について言及した。

謝 辞 本研究にあたり、貴重な助言と御指導を賜った京都工芸繊維大学 奥田 進名誉教授に深く感謝します。また(株)日本製鋼所 酒井忠基氏ならびに宇部興産(株)中央研究所 橘

輝夫氏の御助言に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 斎藤勝義，セラミックス，18，93-102 (1983).
- 2) 斎藤勝義，セラミックス，19，62-69 (1984).
- 3) 田中稔也，斎藤勝義，京工試研究報告，5，61-66 (1977).
- 4) 田中稔也，斎藤勝義，京工試研究報告，15，67-71 (1977).
- 5) 辺見一郎，森下智弘，小野拓朗，日特公昭59-1743.
- 6) 丸矢一夫，広崎尚登，片野 靖，安藤元英，日特開昭59-121151.
- 7) 松浦克治，小川鹿松，市瀬幹雄，日特開昭59-35058.
- 8) 内田 清，村山雅彦，西尾賢一，日特開昭57-156365.
- 9) K. W. French and R. L. Turnbo，日特開昭59-116172.
- 10) 岩田幸一，高橋英雄，西本達也，日特開昭59-152260.
- 11) T. J. Whalen and C. F. Johnson，*Ceram. High-Perform. Appl.*，3，293-307 (1983).
- 12) J. A. Mangels，*Ceram. Eng. Sci. Proc.*，3，529-537 (1982).
- 13) J. T. Neil, K. W. French and J. T. Smith，*Pap. Am. Soc. Mech. Eng.*，82，GT-252 (1982).
- 14) G. L. Quackenbush, K. W. French and J. T. Neil，*Ceram. Eng. Sci.*，2，20-34 (1981).
- 15) R. H. Smoak and R. S. Storm，*Pap. Am. Soc. Mech. Eng.*，79，GT-77 (1979).
- 16) G. D. Schnittgrund，*SAMPE. Symp. Exhib.*，26，462-469 (1981).
- 17) E. Lange and N. Müller，*Ceram. High-Perform. Appl.*，3，323-334 (1983).
- 18) K. A. Schwetz, F. Isemann and A. Lipp，*Proc. of International Symposium on Ceramic Components for Engine*，583-594 (1983).
- 19) A. Johnson, E. Carlström, L. Hermansson and R. Carlsson，*Proc. Brit. Ceram. Soc.*，33，139-147 (1983).
- 20) 西田勝利，小松通泰，安藤明男，東芝レビュー，39，77-80 (1984).
- 21) 谷川若三郎，杉山雅彦，日特開昭59-39775.
- 22) 金子泰成，佐藤昌利，斎藤勝義，田中稔也，窯協，93，157-58 (1985).
- 23) B. C. Mutsuddy，*Proc. Brit. Ceram. Soc.*，33，117-137 (1983).
- 24) 神部博太郎編，“高分子の熱分解と耐熱性”，培風館，(1974).
- 25) 山口敏秀，峯 考元，古畑文弘，松崎正広，日特開昭9-169973.
- 26) 綿引誠次，国谷啓一，佐々木敏美，日特開昭59-169984.
- 27) 酒井忠基，土屋 健，日本製鋼所技報，35，1-9 (1974).
- 28) 酒井忠基，私信
- 29) 橘 輝夫，私信