研 究

樹脂型を高速遠心成形法に用いるオンデマンド焼結製品の製造(その1)

鈴木 裕之^{☆1}, 清水 健司^{☆2}, 田中 茂雄^{☆3}^{☆1} 広島大学工学研究科, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.^{☆2} 広島大学大学院生, 〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1.^{☆3} 太盛工業(株), 〒572-0073 寝屋川市池田北町 26-1.

On-demand Manufacturing Process of Sintered Parts by High-speed Centrifugal Compaction Process using Resin Mold (Part 1)

Hiroyuki Y. Suzuki^{☆1}, Kenji Shimizu^{☆2} and Shigeo Tanaka^{☆3}^{☆1} Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan.^{☆2} Student of Graduate school of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan.^{☆3} Taisei Kogyo Co. Ltd., 26-1 Ikeda-kita, Neyagawa 572-0073, Japan.

Received July 10, 2008

SYNOPSIS

In High-Speed Centrifugal Compaction Process (HCP), powders are prepared as slips and deposited on bottom of molds under huge (10,000 g) centrifugal force to form green compacts. It looks severe process, but the force acting on the mold is less than several tens MPa. Therefore, the HCP is a mild compacting method from a view points of compacting mold. In the present study, we developed plastic compacting mold for the HCP. The hollow shape in the compacting mold is obtained by selectively dissolving another plastic mold (master mold) buried in it. For releasing green compact from compacting mold, the whole mold is heated and the compacting mold is thermally decomposed. Proper selection of compacting mold resin, filler and binder resin in green compact makes releasing of the compact stress-free. Released compact can be sintered but minute cracks remains there.

KEY WORDS

stress-free mold releasing, net shape formation, selective dissolution, thermal decomposition

1 緒 言

成形した粘土模型や図面に起こした形状が、直ちに現実の金属あるいはセラミックス部品になる製造技術は、素形材加工法の一つの夢である。しかし、従来の三大加工法(溶融加工, 塑性加工, 除去加工)では、いずれにも技術的制約があり、一定期間の納期とある程度の生産量を想定した先行投資を見込まなければならず、多品種少量生産のように常に変動する需要に即応可能な「オンデマンド生産」は実現できていない。

各素形材加工法のオンデマンド生産への適応性を今少し考える。現状で最もオンデマンド生産に適した製造法の一つ挙げるとすると、先ずロストワックス鋳造法がある。この方法は、ロウ型さえ準備できれば、即製造につなげることが出来る。また、脱ロウにより鋳型を作製するので、いわゆる型抜きが不能の複雑形状品も製造可能であり、型の分割や、抜き勾配等の設計的配慮を抜きにして、直ちに製品の製造が可能である。ただし、この方法は鋳造法としては優れた寸法精度

を持つものの、機械的なすりあわせ可能な精度を持つ製品は加工できない。

次に塑性加工を考えると、いわゆる型鍛造法は、特定の形状の大量生産には優れた方法であるが、必ず金型を必要とする。しかも、熱間鍛造では高温に耐える型が、冷間鍛造では強度に優れた型が必要で、オンデマンド製造には最も不向きと言える。また、除去加工、一般的には切削加工も、原理上ではどのような形状も加工できるが、複雑形状品になると著しく加工時間が掛かるようになることから、一般的なオンデマンド加工法とはならない。

なお近年、CADデータを積層データ化しレーザ等で樹脂や金属を固化させる、ラビッドプロトタイピングなどのいわゆる3D加工法が開発されている。これらの方法は、金型を用意しない点で設計から製品化までが著しく早くなるとされているが、これは切削加工による金型加工などに対する迅速化を意味している。今回取り上げているオンデマンド生産とは、それぞれの適用部位に必要なだけの機械精度をもち、各

種製品の組み込み可能な部品を, 1 個から 100 個程度を迅速に生産出来る方法を指しており, これらの 3D 加工法とは目標が異なる。

さて, 複雑形状品を精度良くネットシェイプで製造する技術, という視点で現在の各種加工法を今一度俯瞰すると, 粉末冶金法が有力な候補として浮かび上がってくる。粉末冶金法の特長は, 窯業にも一部共通するが, 複雑形状への適用性があり, また使用できる原料の範囲が広く, 製品の寸法精度に優れ, また適切な工程を選択すれば緻密で高強度の製品組織も得られる。ただし, 従来の粉末冶金法, 例えば PIM 法をオンデマンド生産に適用する場合, 成形工程で金型を使用している点がボトルネックとなる。逆に言うと, 粉末冶金法でオンデマンド生産を可能にするためには, 成形工程から金型を排除する必要がある。

そのような中, 泥漿を利用した微細粉末成形法の一つである高速遠心成形法 (High-speed Centrifugal Compaction Process, HCP) は¹⁻³⁾, 成形中に金型内に生じる力が数十 MPa と一般的な乾式プレス法より一桁低く⁴⁾, さらにそのほとんどが静水圧成分であることから, 金型中に微細な樹脂中子を設置しても中子を壊さずに粉末のくるみ成形ができる⁵⁾, といった特徴を持っている。これらの結果より推測すると, HCP に対して中子のみならず, 型全体を樹脂化しても成形が可能になると思われる。そこで我々は, 樹脂型を用いた HCP による焼結製品のオンデマンド生産技術の開発を試みた。

2 高速遠心成形法によるオンデマンド成形

2.1 目標の設定

HCP に適した樹脂型といっても, その作り方は色々な方法が考えられる。最も単純なのが, 樹脂型を機械加工により直接製造して HCP に供することである。しかし, これは単に型の素材を金属から樹脂に置き換えたに過ぎず, また一般的に成形型は凹形状をしており機械加工が難しく, 競争力のあるオンデマンド生産法にはなり難いと思われ。

そこで本研究では, 製品と相似 (焼結収縮分だけが大きい) の雄型を「原型」として樹脂により作製し, この形状を転写することで成形型を得る方法を開発することにした。この方法によれば, ロストワックス鋳造法と同じような, 型抜きできないような複雑形状品の型も容易に製造することができるため, 非常に広範な製品形状に対応できる。しかも, HCP であるからロストワックス鋳造法では困難な製品精度の問題も克服できる。

さらに, 上述の型製造法の特徴を活かすと, 成形後に成形体を型抜きする離型工程も, 型を機械的に割って物理的に取り出すのではなく, 型自体を崩壊させて成形体への応力負荷を回避する方法を採用することができる。そこで本研究では, 成形後, 成形体の入った型をそのまま加熱し, 樹脂を熱分解除去して型を崩壊させる方法の検討も行っている。

2.2 工程

以上の要件から本報で設定する製造工程を Fig.1 に示す。

まず, (a) 樹脂製の原型を機械加工やフリーハンド成形などで準備し, それを成形型の樹脂に埋設する。この時, 原型に熱的な影響を与えないために, 常温で硬化する 2 液硬化系の樹脂を選択している。また, 成形型樹脂自体, あるいは樹脂の希釈剤等が原型を溶解しないものを選ぶ必要もある。次に, (b) 原型を埋設したまま固化した成形型を溶剤に浸して, 原型のみを選択溶解する。成形型に 2 液硬化型の樹脂系を選択したのは, これらの樹脂が一般的に耐溶解特性に優れているためでもある。続いて, (c) 原型を溶解除去した空隙に, HCP で泥漿を充填し成形する。この時, 泥漿成分によっても成形型が溶解しない必要がある。また, HCP の遠心成形圧力に耐えるだけの強度も成形型には必要である。

成形後, (d) 成形体の中にあるままで, 成形型を真空炉に入れ, まず成形型を構成する樹脂を熱分解除去して型を崩壊させ, 続いて成形体中の結合剤樹脂を熱分解 (熱脱脂) する。この順序が守られないと, 成形体中に思わぬ内圧が生じて欠陥を生じることを予備実験で確認している。また, 成形型と成形体を同時に加熱するので, 両者の熱膨張量が異なっていると, やはり加熱中に思わぬ部分に応力が集中して成形体が破壊する。そこで, 成形型の熱膨張を抑制するために, 型材料中の樹脂成分を減らして代わりに無機材料系のフィラーを混練している。フィラーの混練は, 多量の樹脂の熱分解に伴う問題を減らす効果もある。

脱脂後の成形体は, (e) 無加圧で焼結する。焼結に先行して熱で成形型を崩壊させる今回の成形法では, 加圧焼結は基本的に無理である。従って, できうる限り無加圧焼結でも緻密に焼結できるような, 微細で緻密な粒子充填組織を実現しなければならない。

本研究では, 上述の一連の工程についてそれぞれ検討し, 一応の寸法精度を持つ焼結体を得ることに成功している。

3 材料および実験方法

3.1 原材料

(a) 原型樹脂

熱可塑性樹脂の中から, アクリル樹脂 (poly-methyl

Fig.1 Procedure of the whole process. (a) burying master mold into compaction mold resin, (b) selective dissolution of master mold to make hollow shape, (c) compaction by the HCP, (d) thermal decomposition of compacting mold and binder resin, and (e) sintering.

methacrylate, PMMA) と汎用ポリスチレン樹脂 (General Purpose Poly-styrene, GPPS) を選んでいる。また、実験段階でかなりの数量の原型を消費したので、それぞれの樹脂を同一形状に光ファイバー接続用フェルールキャップの金型で射出成形したものを原型として使用している。

(b) 成形型材料

2液常温硬化型の熱硬化性樹脂として、BPA型エポキシ樹脂である丸本ストラス(株)製のスペシフィックス (SpeciFix-20, 以下 Epoxy A), および大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン (EPICLON 850, 以下 Epoxy B), また、不飽和ポリエステルとして丸本ストラス製のセリフィックス (SeriFix #105, 以下 Polyester A) を使用する。

前述したように成形型にはフィラーを混練する。粒状アルミナ (AL-44, 住友化学(株)製) とガラスファイバー (PF-E001, 日東紡製(株)製) の2種類を選んでいる。

(c) 原型溶剤

原型のみを選択的に溶解する溶剤として、原型樹脂にSP値が近い溶剤を中心に、アセトン、エチルベンゼン、1-4ジオキサン、アニソール、安息香酸メチル、ジクロロメタンを選択している。いずれもシグマアルドリッチジャパン(株)製の一般試薬である。

(d) 泥漿の原料

原料粉末はクロムモリブデン鋼 SCM415E の高圧水アトマイズ粉末 (エプソンアトミックス(株)製) で、平均粒径が $4\mu\text{m}$ の球状性の高いものである。分散媒にはスチレンモノマー (シグマアルドリッチジャパン(株)製), 分散剤にはポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル (花王(株)製) を使用している。結合剤樹脂として、二液硬化型熱硬化性樹脂のエポキシアクリレート系樹脂をスチレンモノマー 40% ~ 50% で希釈したもの (日本ユピカ(株)製) を使用している。この泥漿組成は既報⁹⁾ と同一である。

3.2 原型の選択溶解

各樹脂を 293–313 K の有機溶剤に 0–86.4 ks (24 h) 浸し、原型樹脂の質量減少を測定して溶解するか否かを判定する。また、成形型樹脂の外観観察から膨潤が起こっているかどうか観察している。溶解後の成形型を切断し、光学顕微鏡により樹脂の除去状態も調べている。

3.3 成形

高速遠心成形法 (HCP) を利用する。高速冷却遠心機中で、7000 rpm で 40 min 間成形している。成形体は金型に入れたまま 313 K の乾燥炉内に 24 h 置き、結合剤樹脂成分を十分に固化してから金型を開いて、空隙部分に粉末が充填した成形型を取り出す。なお、泥漿組成と同様、成形条件も既報⁹⁾ と同一である。

3.4 成形型の特性評価

成形型樹脂にフィラーを体積割合で 24 ~ 44 vol% 混練し、この混合体の熱膨張率を TMA により測定している。また、これらの樹脂および混合体の熱分解特性を評価するために、TG-DTA 測定も行っている。なお、いずれの測定も加熱時の

雰囲気として大気圧の Ar を通じている。

3.5 成形型の樹脂と結合剤樹脂の加熱除去

真空炉 (9.0×10^{-3} Pa 以下) を使用して、温度 543–593 K の範囲を 1.88, 1.5, 1.07 K/h でゆっくりと昇温させ、成形型樹脂の除去を行い、続いて 593–623 K の間を 3.12 K/h で昇温させて、結合剤樹脂の除去 (脱脂) を行い、亀裂無しに熱脱脂体を得られる条件を探る。

なお、熱脱脂体の状況を把握するために、一部の試料は、脱脂後に続けて 900°C まで昇温し 3.6 ks 保持して仮焼結している。

3.6 焼結

熱脱脂後の試料は、真空炉中でそのまま続けて 1523 K まで昇温し、3.6 ks 保持して焼結する。

焼結体の外観は、SEM により観察し、また外形の幾つかの部位も焼結収縮量をマイクロメータで測定し、寸法精度を評価する。

4 実験結果

4.1 成形型の作製

(a) 原型と成形型樹脂の溶解特性

原型樹脂と成形型樹脂の各有機溶剤への溶解特性を Table 1 にまとめる。全般的に、熱硬化系 (架橋による硬化) 樹脂である成形型樹脂は、有機溶剤に対する耐性が高い。この表より、原型を溶解する一方で成形型には作用しない樹脂と有機溶剤の組み合わせがあることが分かる。

(b) 原型の埋設と選択溶解

二種類の樹脂による原型を、各成形型樹脂中に埋設した結果、PMMA の原型は Polyester A の成形型樹脂中で溶解した。これは、Polyester A の希釈剤として、スチレンモノマーが使用されていたためである。そこでこの組み合わせ以外の組み合わせを検討すると、いずれも相互に影響することなく埋設でき、原型が GPPS の時はエチルベンゼンを、PMMA の時はアニソールを溶剤として使用すれば、原型を完全に除去できることが明らかとなった。原型を選択溶解した後の成形型の断面写真を Fig.2 に示す。

4.2 成形

HCP により成形した後の成形型断面の観察結果を Fig.3 に示す。外形、中子部、ネジ部とも粉末が隙間無く充填している。

4.3 成形体と成形型の熱膨張率

成形体の熱膨張率を測定すると $4.64 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であった。一方、樹脂型については、まず樹脂自体の熱膨張率を測定す

Table 1 Dissolution properties of master molds and compacting molds.

Solvent	Compacting Mold			Principle Mold	
	SpeciFix	EPICLON	SeriFix	PMMA	GPPS
Aceton	—	×	×	△	×
Ethylbenzene	×	×	×	×	○
1-4 Dioxane	×	△	○	○	○
Anisole	×	△	×	○	○
Methyl Benzoic	×	○	×	△	○
Methylene Chloride	○	○	○	○	—

○: Soluble △: Degenerate ×: Insoluble

Fig.2 Cross section of compacting mold after dissolving master mold.

Fig.3 Cross section of compacting mold after compaction.

ると, Epoxy A, Epoxy B, Polyester A がそれぞれ 11.9×10^{-5} , 14.4×10^{-5} , 7.38×10^{-5} であり, いずれも成形体の数倍の熱膨張率である. これらの成形型樹脂にそれぞれアルミナフィラーを混練し, 温度 543–573 K での平均熱膨張率を測定した結果を Fig.4 (a) に示す. ここで Epoxy A は体積割合 44 vol% まで混練できたが, Epoxy B および Polyester A では 32 vol% 以上で樹脂の流動性が失われたので, その限界体積率での熱膨張率である.

これによると, Epoxy A では $7.08 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ まで熱膨張率が低下している. 一方, 元の熱膨張率が高く, フィラー量も少なくなった Epoxy B は, $11.8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ までしか熱膨張率は低下しない. ここで調査した 3 種の樹脂の中で最も熱膨張率が低下したのは Polyester A で, $5.64 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ という値は成形体のそれにかなり近い.

フィラーとしてガラスファイバーを混練した試料に対しても, アルミナの場合と同様に熱膨張率を測定している (Fig.4 (b)). ガラスファイバーの混練割合はいずれも 40 vol% である. どの樹脂の場合もアルミナより熱膨張率が低下し, Epoxy A, Epoxy B ではそれぞれ $6.43 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $9.10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ であるが, Polyester A では成形体に近く僅かに低い値, $4.38 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ が得られた. これは主にフィラー自体の熱膨張率がアルミナの $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ に対し, ここで用いたガラスファイバーで $5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と低いためであろう.

以上をまとめると, アルミナよりもガラスファイバーの方が熱膨張抑制効果は高いが, 成形体に近い値まで熱膨張率を抑えられるのは, 元々熱膨張率が低い Polyester A である.

4.4 成形型樹脂の熱分解

(a) 熱分解温度

成形体用の結合剤樹脂と, 各成形型樹脂の TG 曲線を Fig.5

Fig.4 Suppression of thermal expansion of compacting molds by mixing fillers.

Fig.5 TG-curves of binder resin, and compacting mold of Epoxy A, Epoxy B and polyester A. The curves are obtained in Ar flow.

に示す. TG 曲線より, 重量減少速度が $0.002\%/sec$ となった温度 (階段状等温 TG 法による測定方法) を熱分解温度として見ると, 成形体の結合剤樹脂が 583 K で熱分解を始めるのに対して, 成形型樹脂の Epoxy A は 563 K, Epoxy B は 503 K, Polyester A は 563 K が熱分解開始温度であり, いずれも結合剤樹脂より低い. 従って, いずれの成形型樹脂も結合剤より先に分解除去できると言える. ただし, Epoxy B に関してはその後の TG 曲線がややなだらかで, 結合剤樹脂の曲線と交差している. 実際の試料では成形型樹脂と結合剤樹脂の量が異なっているので, 必ずしもこの結果通りの位置で熱分解速度の大小が逆転するわけではないと考えられるが, Epoxy B が成形型除去に関してやや不利となる可能性はある.

(b) 残留炭化物

樹脂材料を熱分解すると, しばしば残留炭化物が発生し, Epoxy A の TG 後の試料皿にも顕著な残留炭化物が認められ

た。しかし、残留炭化物は少ない方が、ここで目指す成形型の崩壊には適している。そこで、TG 曲線がほぼ飽和する点 (673 K) における残留質量に残留炭化物が含まれるものとして、各樹脂の炭化のしやすさを比較した (Table 2)。その結果 Epoxy A では30%の質量が残留し、Epoxy Bでも24%の残留があった。これに対して、Polyester Aは残留質量が7%と低く、試料皿に残る炭化物も明らかに少なく見えた。

以上より、各樹脂の熱膨張特性と熱分解特性から、Polyester Aが成形型樹脂として最適であると判断した。

4.5 成形型と結合剤樹脂の加熱除去条件の決定

上述の結果に基づいて、Polyester Aにアルミナフィラーを混練して成形型を作り、これを3.5節で述べた昇温パターンで加熱して、成形型樹脂と結合剤樹脂をそれぞれ除去した結果をFig.6に示す。昇温速度が早い段階では、特にネジ部の根本の所から亀裂が生じているが、昇温が緩やかになるにつれて亀裂が軽減されていき、最終的に1.07 K/hではほとんど亀裂を生じないで熱脱脂体が得られる。なお、アルミナフィラーより熱膨張率の抑制効果が大きいガラスファイバーフィラー混練の成形型からは、より短時間で亀裂無しの脱脂体が得られることも確認している。

4.6 焼結体の評価

(a) フィラーの影響

ガラスファイバーフィラーの成形型を使って1523 Kで焼結した後の外観をFig.7(a)に示す。ガラスファイバーが熔融し、焼結体表面に固着してしまっている。なお、焼結温度を100 K下げて1423 Kで焼結したものがFig.7(b)であるが、これも僅

かながらガラスが固着している。一方、アルミナフィラーの場合はこのような問題は生じない。すなわち、ガラスファイバーフィラーは焼結時に熔融してしまうため、加熱によって崩壊する成形型の構成材料には向いていないと考えられる。そこで、以降の実験は、全てアルミナフィラーの成形型を使っている。

(b) 転写精度

成形体の各部位の表面をSEMにより観察した結果をFig.8に示す。全体としては歪みもなく、原型の細かい段差（例えば抜きピンの痕）が転写されており、ロストワックス鋳造法以上の転写精度を持っていると言える。ただし、詳しく見ると表面には独特のシワがあり（例えばネジ部）、原型樹脂と同

Table 2 Mass of remaining carbon after thermal decomposition test (Fig. 5) up to 673 K.

	Carbon residue [mass%]
Epoxy A	30
Epoxy B	24
Polyester A	7

Fig.6 Appearances of thermally de-binded compacts with different heating rates.

(a) at 1623K

(b) at 1523K

Fig.7 Sintered compacts with glass-fiber filler compacting mold, sintered at (a) 1623 K and (b) 1523 K.

Fig.8 Appearances of sintered compact with alumina filler compacting mold, sintered at 1523 K.

レベルの表面平滑性は得られていない。

(c) 寸法評価

寸法はFig.9に示す箇所測定し、平均の収縮率から換算した寸法と実測寸法を比較して、各部位での差をまとめている。全体の収縮率は原型に対して87.4%であり、場所によって0～0.23 mmの差が生じている。0.2 mmの寸法差がある箇所は高精度とは言えないが、その他の多くの部分はかなり高い寸法精度を保っていると言える。なお、全体的に見ると半径方向よりも長手方向に収縮しにくい傾向がある。

5 考 察

5.1 選択溶解する樹脂の選定指針

樹脂や有機溶剤の相互溶解傾向は、一般的には「似たもの同士が解け合う」と言われている。有機物質の類似性は非極性か極性を持つかや水素結合をするかどうかで判断される。これらの特徴を統一的な指標としてまとめ直したものがSP値であり⁶⁾、Table 1の各溶剤はSP値の低い方から順に並べてあるが、特定のSP値範囲でそれぞれの樹脂が溶解するとは言いきれない。これは、各樹脂に実際には複数の成分（例えば希釈剤など）が含まれていることや、樹脂の骨格自体にも複数の結合形態があり、系全体が複雑なためと考えられる。

その中で今回の実験結果(Table 1)から一般論を幾つか引き出せば、既に知られているように樹脂は熱硬化系、すなわち三次元架橋しながら硬化する種類の方が、基本的に耐溶解性が高い。そこで、原型に熱可塑性樹脂の中で成形性は良いが耐溶解性がさほど高くない樹脂を選び、成形型には上述のような耐溶解性の高い熱硬化型（架橋硬化型）樹脂を選ぶことが、基本的な選定指針になる。なお、成形型の耐溶解性が優れていることは、泥漿による型の浸食を防ぐ意味でも重要である。

5.2 フィラー添加による成形型樹脂の熱膨張率抑制

アルミナフィラー混練の成形型樹脂の結果とガラスファイバーフィラーのそれを比較すると(Fig.4), ガラスファイバーの方が高い効果があることが分かる。一般的に混練物の平均熱膨張率には、線形混合則による組成の効果と、フィラー形状による樹脂とフィラーの相互作用の効果とが重なって現れると考えられる⁷⁾。その関係を調べるために、各混練量での熱膨張率の変化をFig.10にまとめる。この図における各プロットは、実験結果、直線は並列の線形混合則からの計算結

Fig.9 Dimensional error if sintered compact.

果である。これによると、アルミナフィラーをEpoxy Bに入れた場合を除いて、その他の実験結果はいずれもほぼ線形混合則に従って熱膨張率が低下していることが分かる。

これは、Epoxy Bの例を除いて、アルミナとガラスの両者が成形型樹脂と良く結合していたためと考えられる。その一方、今回混練したファイバー量ではファイバー同士の絡みが生じなかったために、線形混合則以上の膨張率抑制効果が発揮されなかったものと考えられる。結局、今回ガラスファイバーフィラーでより大きな熱膨張率の低下が認められたのは、それ自体の熱膨張率の低さによる。

従って、フィラーの形状などの効果が特に活用できない限り、成形型樹脂とフィラーファイバーの両方に、初めからできるだけ熱膨張率の低い材料を選択する必要がある。今回の

(a) alumina filler

(b) glass-fiber filler

Fig.10 CTE (a) alumina filler and (b) glass-fiber compacting molds. Straight lines in the figures are calculated values by liner composite model.

結果を概括すると、Polyester Aが初めから熱膨張率が低かったことが、型の熱膨張率を成形体のそれに合わせる上でいて、最も効果的に働いている。

5.3 成型樹脂の熱分解挙動

4.4節においては、熱分解温度を中心に樹脂の評価を行い、工程条件を選定するためにはそれで十分であったが、各樹脂について残留炭化物が生じた理由は考えていない。しかし、一般的に樹脂を加熱除去する工程に熱硬化型樹脂を利用することが嫌われるのも、この残留炭化物の悪影響を懸念してのものである。

そこで、Epoxy AとPolyester AのTG-DTA曲線を比較した(Fig.11)ところ、Epoxy Aの方が熱分解時のDTA曲線に振動が多い。本来、熱分解のDTAは単純な吸熱曲線を示すはずである。一方、熱分解時に同時に(他の部分で)架橋現象が生じると、そこは発熱となる⁸⁾。すなわち、DTA曲線に振動が生じている部分では熱分解と架橋が同時に起こり、分解生成物の分子を残留物に固定する架橋が多数生じていると推測される。実際、曲線に振動の多いEpoxy Aにおいて多くの残留炭化物が生じているから、樹脂の熱分解時のDTA曲線から炭化物の残留傾向をある程度予測できると考えられる。

なお、結果は詳述しないが、大気雰囲気における型樹脂の加熱では、さらに著しい炭化が認められた。すなわち、残留炭化物は当初酸素が存在する大気中でも、気流によって酸素が補給される状況でなければ、COガスとして分解しない。揮発性の高い低分子量のメタンなどの炭化水素が離脱した後、おそらく樹脂はタール状になって窒素雰囲気中に残留しており、木炭などよりも緻密にほとんど固化しているであろう。そのため、炭素原子が酸素と触れて反応する機会が少なくなっていると考えられる。

5.4 成型樹脂と結合材の除去条件の特徴

今回使用した成型樹脂は、TG曲線から見るところでは単一温度で急激に熱分解する傾向がある。しかし、今回の成型型について実測した樹脂除去時間は、40 hと極めて長くなってしまった。

この要因として、今回使用したアルミナフィラーが、フィラーとしてはかなり微細である点が考えられる。ちょうど射出成形による粉末冶金成形体の場合と同様に、樹脂の分解速度が温度よりも、多孔質体である成形体の隙間のガス移動速度によって律速されている可能性がある。従って、この樹脂除去時間を短縮するためには、より粒径の大きなフィラーを利用することが望ましいが、反面、後述するように大きなフィラーには副作用もある。

5.5 焼結体の転写精度と寸法精度

全体の収縮率と場所による差について評価すると(Fig.9)、全体で13%も収縮している試料としては差がかなり小さい。これは、HCP自体のもつ成形性の良さ、すなわち緻密で均一な粒子充填特性に負っていると思われる。工程を今少し改善すれば、試料全体に渡って高精度(0.1 mm以下の誤差)に収めうる可能性が高い。

a) Epoxy A

(b) Polyester A

Fig.11 TG-DTA curves of (a) Epoxy A and (b) Polyester A resins. The curves are obtained in Ar flow.

しかし、SEMにおいて成形体の表面にやや明確なシワが観察された(Fig.8(c))ので、原型の選択溶解後に成型型内壁を今一度顕微鏡で観察してみた。その結果、フィラーの凹凸がかなり現れており、おそらくそれが成形体にそのまま転写されたものと考えられる。この問題を改善するためには、ロストワックス法における手法と同様に原型表面に初めはフィラー無しの樹脂を付着させ、原型から離れるにつれて次第に粒度の大きなフィラーを混ぜていけば良いであろう。すなわち、この問題は工程の調整によって克服可能と考えられる。

6 結 言

高速遠心成形法に樹脂型を組み合わせ、成形後には樹脂型を熱分解させることにより、応力の発生を避けつつで離形・

焼結する方法の開発を試みた。その結果、製品の形状を持つ原型とそれを転写して作る成型型に適した樹脂、原型を選択溶解する溶剤、成型型と成形体中の結合剤樹脂をそれぞれ熱分解除去する加熱プログラム等を見出すことができた。また、試作品として、ほぼ亀裂のない焼結体を製造することができた。

以上より、HCPは金型を使わない粉末成形技術として利用できることが証明され、粉末法による高精度な金属あるいはセラミックスのオンデマンド製造技術の開発がかなり進展した。

文 献

- 1) H.Y. Suzuki, K. Shinozaki, S. Tashima, and H. Kuroki: "Development of Alumina by High-speed Centrifugal Compaction Process and Analysis on Improved Mechanical Properties of This Alumina", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 51 (2004)423-434.
- 2) H. Y. Suzuki and H. Kuroki: "Net Shape Formation of Sub-micron Alumina with Reduced Flaws by High-speed Centrifugal Compaction Process", Metals and Mater. Int., 10(2004)185-191.
- 3) H. Y. Suzuki: "Dense Packing of Fine Powders under High Centrifugal Force-High-speed Centrifugal Compaction Process-", Bull. Ceram. Soc. Jpn., 40(2005)189-193.
- 4) H. Y. Suzuki, K. Shinozaki, S. Tashima, and H. Kuroki: "Effect of High Centrifugal Force on the Properties of Green Compacts Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2001) 582-585.
- 5) H.Y. Suzuki, R. Matsuo, and K. Matsuzaki: "Compaction of Complex Shape parts with Core by High-speed Centrifugal Compaction Process (Vol. 1) -Development of Slip wich Enables to Provide Strong Green Compacts-", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 52(2007)713-721.
- 6) I. Shibazaki: "Setchaku Hyakka Jou", Koubunshi Kankoukai Co. Ltd., Japan, (1975)pp. 24.
- 7) D. J. Green: "An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics", Cambridge Univ. Press, UK, (1998)pp.96.
- 8) S. Fujishige: "Kinousei Koubunshi Zairyou no Kiso", Kougyou Chosakai, Japan, (1990)70.