研 究

吸着剤を用いた超臨界二酸化炭素脱脂法のMIMプロセスへの適用

木村 正宏^{☆1}, 清水 透^{☆2}, 安達 悟^{☆2}^{☆1} 日本ピストンリング(株), 〒329-0114 栃木県下都賀郡野木町野木1111.^{☆2} 産業技術総合研究所, 〒305-8564 つくば市並木1-2-1.Application of Supercritical CO₂ Debinding Method using Adsorbent to MIM ProcessMasahiro Kimura^{☆1}, Toru Shimizu^{☆2} and Satoru Adachi^{☆2}^{☆1} Nippon Piston Ring CO., LTD., 1111 Nogi, Nogi-Machi, Shimotsuga-Gun, Tochigi 329-0114, Japan.^{☆2} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2-1 Namiki, Tsukuba 305-8564, Japan.

Received December 22, 2008

SYNOPSIS

Commercial MIM processes use thermal debinding and solvent debinding; the former requires a long debinding time, while the latter involves the use of toxic solvents. We have been investigating the application of supercritical CO₂ extraction method to debinding process, which promises to overcome these drawbacks. For actual application of this process, we need to overcome two problems. The first one is that the process requires the high-cost pressure vessels, and the second one is low solubility of binders in supercritical CO₂. In the process developed by Takishima and others, the latter problem is resolved by using of activated carbon as an adsorbent; this method is efficient and fast but introduces the additional problem that used activated carbon becomes waste. Here we propose the use of a liquid solvent as an adsorbent. This method allows easier treating of the adsorbent and higher binder extraction. The dissolved binder can be re-extracted from the adsorbent by distillation. Moreover, the extraction pressure can be decreased with using this method, and the cost for the pressure vessel can be reduced.

KEY WORDS

MIM, supercritical CO₂, extraction, debinding, adsorbent

1 緒 言

MIM製品の脱脂法においては加熱分解脱脂が最も一般的であるが、脱脂時間が長くなるという欠点があり、その解決方法としてバインダの一部を有機溶剤で抽出する方法が利用されている。

しかし、ジクロロメタン、テトラクロロエチレンのような有機溶剤は人体及び環境に害を及ぼす為、近年では使用量削減の対象となっている。そこで、環境保護の面からも、無害で抽出脱脂に優れた特性を持つ超臨界二酸化炭素を利用することが注目されている。

そのため、脱脂方法の一つとして有効であることは既に知られており、特許として様々な方法が権利化されている^{1,2)}。さらに、この方法はセラミックス成形体の脱脂方法としても検討されており^{3,4)}、MIMプロセスへの適用も試みられている⁵⁻⁸⁾。しかし、このように有効な特性を持っているにもかかわらず、幾つかの問題点がこの技術の普及を妨げている。その一つと

して、この脱脂方法が、設備として高価な圧力容器を必要とすることが挙げられる。また、有機バインダの超臨界二酸化炭素に対する溶解度が低いいため、抽出脱脂に大量の二酸化炭素を必要とすることが挙げられる。

この問題を克服するため、滝瀧らは圧力容器内に活性炭を設置する方法を提案した⁹⁾。この方法においては二酸化炭素が有機バインダを吸収し、そのバインダは圧力容器内を循環している間に活性炭に吸着される。そのため、抽出している間中、絶え間なく二酸化炭素を供給する必要が無い。しかし、吸着剤として固体を用いる為、再利用が困難であるという欠点がある。

そこで、本研究においては、固体吸着剤である活性炭を用いた場合の脱脂率、及び液体吸着剤としてn-ヘキサン、エタノール、d-リモネンを用いた場合の脱脂率について調査を行い、超臨界二酸化炭素脱脂法のMIMプロセスへの適用を試みたのでその結果について報告する。

2 超臨界脱脂プロセス

2.1 超臨界流体の特徴

超臨界流体は、臨界温度、臨界圧力を超えた物理状態であり、液体と気体の中間の状態として知られている。Table 1 に典型的な液体、超臨界流体、気体の物性値を示した。これによれば、超臨界流体は液体並みの密度、拡散係数を持ち、気体に近い粘性を持っている。このことは、超臨界流体が気体のように多孔質体の内部に侵入することができ、液体のように溶質を溶解することができることを意味する。Fig.1 に二酸化炭素の状態図を、Fig.2 に二酸化炭素の密度状態図を示す。この密度状態図では、密度の不連続線が消える点が臨界点となる。このことは、二酸化炭素が臨界点以上の温度、圧力の領域において潜熱なしで相転移できることを意味する。このような超臨界状態の二酸化炭素は非局性分子、あるいは低分子有機物を選択的に溶解するという特徴を持っている。そのため、パラフィンワックス等を溶解することは可能であるが、ポリプロピレン、ポリエチレンのような高分子材料、あるいは蜜蝋などの局性分子は溶解しにくい。超臨界二酸化炭素による脱脂では、すべてのバインダが溶解されれば金属粉だけが残る、試験片は成形された形状を保持することができない。このため、バインダの一部が形状を保持するために残留する

Table 1 Physical properties of supercritical fluid.

Physical property	Phase		
	Gas	Supercritical fluid	Liquid
Density (Mg/m^3)	10^{-3}	0.2–0.9	1
Viscosity ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)	10^{-5}	10^{-5} – 10^{-4}	10^{-3}
Diffusion coefficient (m^2/s)	10^{-5}	10^{-8} – 10^{-7}	10^{-9}

Fig.1 Phase Diagram of CO_2 .

必要があり、このような選択的な溶解性が重要となってくる。また、この方法では処理温度が低いため、金属粉を酸化させることなく脱脂することが可能である。

2.2 超臨界脱脂装置

本研究で用いた超臨界脱脂装置の概略図をFig.3に示す。この装置は、(1)液体二酸化炭素ポンプ、(2)高圧液体ポンプ、(3)冷却装置、(4)抽出容器、(5)吸着剤、(6)恒温水槽(ウォーターバス)、(7)減圧バルブから構成されている。脱脂される試験片と吸着剤は抽出容器内に配置され、液体高圧ポンプにより二酸化炭素が抽出容器内に送給される。このとき、液体高圧ポンプのポンプヘッドは冷却装置によって268～278 Kに冷却されており、加圧途中で二酸化炭素が超臨界状態になることはない。一方で、抽出容器は二酸化炭素が超臨界状態となる温度以上に加熱され、超臨界状態となった二酸化炭素が試験片のワックス等を溶解・抽出する。この二酸化炭素に溶解したワックス等は、容器内を循環する間に、内部に配置された吸着剤に吸着される。脱脂中は減圧バルブは閉じられており、終了とともに開放され、大気圧まで減圧される。本研究においては二酸化炭素のリサイクルを実施していないが、二酸化炭素を圧縮・液化し、再利用することも可能である。

3 実験方法

吸着剤を用いた超臨界脱脂試験は、Fig.3に示した構成の超臨界脱脂装置を用いて行った。この装置は日立製液体クロマトグラフィー用の高圧液体ポンプL-6000を用いており、抽出容器の容量は300 cm^3 、限界耐圧は30 MPa、加熱可能温度は473 Kである。この抽出容器は、恒温水槽(ウォーターバス)によって二酸化炭素が超臨界状態になる温度まで加熱される。

試験に使用したMIM成形体の寸法をFig.4に示す。使用したバインダの組成は、40wt%ポリエチレン(PE)、35wt%パラフィンワックス(PW)、25wt%植物油から構成される。このバインダと平均粒径10 μm のエプソンアトミックス製

Fig.2 Density diagram of CO_2 .

Fig.3 Supercritical debinding apparatus.

SCM415粉末(PF-20F)を体積比で42:58, 重量比で7.25:92.75の割合で加熱混合し, 成形用コンパウンドとした. 試験に用いられたMIM成形体の重量は14.9gであり, その内の約1.1gがバインダの重量となる.

これらの試験片は, 圧力, 温度を様々に変化させた超臨界二酸化炭素によって抽出脱脂され, 脱脂率は成形体の重量減少量によって評価した. 超臨界脱脂条件は温度を318~348 K, 二酸化炭素圧力を5~25 MPaの範囲とし, 各々の試験条件において, MIM成形体を3本同時に脱脂した. この時, 圧力容器内に吸着剤として活性炭を20g, 或いは有機溶剤を60 cm³配置した. また, 焼結工程の短縮のためには脱脂率が50%以上必要であると判断し, 脱脂率の目標値を50%以上とした. なお, 上述したバインダの配合により, 抽出脱脂による脱脂率の上限は60%となる. 本研究においては, 活性炭, ゼオライトの2種類の固体吸着剤と, エタノール, n-ヘキサン, d-リモネンの3種類の液体吸着剤について試験を行った.

また, 超臨界脱脂試験によって得られた脱脂体を, 減圧窒素雰囲気下(約300 Pa)において1653 Kで7.2 ks保持し焼結した. なお, 超臨界脱脂後に残存したPEについては, 焼結温度に到達する前の873 Kにおいて加熱脱脂した. ここで得られた焼結体については, アルキメデス法による密度の測定, 硬さの測定, 含有炭素量の測定, 引張試験, 及び断面組織の顕微鏡観察を行った.

4 実験結果と考察

4.1 活性炭を用いた場合

吸着剤として活性炭を用いた場合の, 脱脂圧力, 脱脂温度の違いによる脱脂率変化をFig.5に示す. 二酸化炭素の圧力が10 MPaでは十分な脱脂率は得られず, 15 MPa以上の圧力では328 Kにおいて脱脂率が上昇する. この理由としては, バイ

Fig.4 Dimensions of MIM specimen.

Fig.5 Relationship between debinding temperature and debinding rate of the compacts extracted with activated carbon.

ンダのワックス成分が融点を越えることと, 超臨界状態になった二酸化炭素の密度に関係があると考えられる. ワックス成分の融点以上においては, 溶解度の関係から, 二酸化炭素の密度が高くなるほど脱脂に適するものと推察できる. Fig.2に示した二酸化炭素の密度分布図より, 二酸化炭素の圧力が10 MPa, 15 MPa, 20 MPaにおいては温度の上昇とともに二酸化炭素密度が減少するため, 脱脂率も減少するものと考えられる. また, 25 MPaにおいては338 Kにおいて脱脂率が最大の51.5%となり, 目標の50%を超える.

同様に, 吸着剤として活性炭を用いた場合の, 脱脂時間による脱脂率変化をFig.6に示す. 二酸化炭素の圧力が20 MPaの時は, 21.6 ks以降の脱脂率変化が緩やかになり, 28.8 ksにおいても脱脂率50%に到達しない. 一方で, 25 MPaにおいては21.6 ksで目標である脱脂率50%に到達する. このことから, 活性炭を吸着剤として使用する場合, 二酸化炭素の圧力は25 MPa以上必要であることがわかる.

4.2 様々な吸着剤を用いた場合

様々な吸着剤を用いた場合の, 脱脂時間による脱脂率変化をFig.7に示す. 二酸化炭素の圧力は, 実際のMIMプロセス

Fig.6 Relationship between debinding time and debinding rate of the compacts extracted with activated carbon.

Fig.8 Relationship between CO₂ pressure and debinding rate of the compacts extracted with ethanol.

Fig.7 Relationship between debinding time and debinding rate of the compacts extracted with various adsorbents.

Fig.9 Relationship between debinding temperature and debinding rate of the compacts extracted with ethanol.

において採用することが比較的容易である20 MPaとした。比較例として、吸着剤を使用せずに超臨界二酸化炭素のみによる脱脂を行ったが、21.6 ks後の脱脂率は30.3%に留まり、十分な脱脂率は得られない。また、固体であるゼオライトを吸着剤として用いても同様の脱脂率となり、吸着剤の効果がでないことがわかる。液体吸着剤であるエタノールを用いた場合は21.6 ks後の脱脂率が52.2%, n-ヘキサンにおける21.6 ks後の脱脂率は52.8%となる。特にn-ヘキサンをを用いた場合、脱脂率40%まではエタノールを用いた場合よりも早い脱脂が可能である。さらに、柑橘類より製造されるため、環境及び人体に対する害の少ないd-リモネンを吸着剤として用いたところ、エタノール及びn-ヘキサンには及ばないが、

21.6 ks後の脱脂率が49.5%となり、目標値である50%に近い脱脂率を得ることができる。

4.3 エタノールを用いた場合

安全性や取扱いの面から、吸着剤として利用しやすいエタノールを用いた場合の、脱脂圧力に対する脱脂率の変化をFig.8に示す。この図より、二酸化炭素の圧力が10 MPaになると、急激に脱脂率が高くなっている。しかし、圧力が15 MPaと20 MPaの間では脱脂率に大きな差は無く、50%の脱脂率を達成するためには15 MPaで十分であることがわかる。この結果から、吸着剤として有機溶剤を使用することにより、活性炭を用いた場合よりも低圧で脱脂が可能であることがわかる。

さらに、エタノールを用いた場合の、脱脂温度に対する脱脂率の変化をFig.9に示す。脱脂温度328 Kにおいては、二酸化炭素圧力10 MPaと20 MPaの脱脂率に大きな差はなく、圧力を上げる効果がほとんどないことがわかる。二酸化炭素の圧力が10 MPaにおいては、328 Kにおいて脱脂率がピークと

Table 2 Mechanical properties of sintered specimen.

	Density (Mg/m ³)	C content (mass%)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Hardness (HRB)
Results	7.43	0.166	480	275	16	68
JPMA spec	7.3*	0.13 – 0.18	≥ 410	≥ 220	≥ 15	–

* : The density is a reference value.

Fig.10 Microstructure of sintered specimen extracted with ethanol.

なり、それ以上温度を上げると脱脂率は低下する。ここで、10 MPaにおける338 Kでの脱脂率の減少は、昇温による二酸化炭素の密度の減少によるものと考えられる。

また、超臨界二酸化炭素脱脂のMIMプロセスにおける適性を確認するため、得られた脱脂体の焼結を行い、引張試験を実施した。焼結を行った脱脂体の脱脂条件は、吸着剤としてエタノールを使用し、二酸化炭素圧力15 MPa、脱脂温度328 K、脱脂時間21.6 ksのものとした。この条件を選択した理由は、実際のMIMプロセスにおいて最も採用しやすいと判断したためである。Table 2に示すように焼結密度は7.43 Mg/m³、硬さはHRB68となり、カーボン分析値は0.166%となった。また、引張強さは480 MPa、降伏点は275 MPa、伸びは16%となり、JPMA（日本粉末冶金工業会）規格を十分に満足する。さらに金属組織写真をFig.10に示すが、内部に大きな空孔や欠陥の発生は無く、SCM415材として良好なフェライト、及びパーライト組織から構成されていることがわかる。

5 ま と め

超臨界二酸化炭素脱脂法をMIMプロセスへ適用するために、吸着剤として活性炭、及び有機溶剤を用いることを検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 吸着剤として活性炭を用いた場合、十分な脱脂率を得るための条件は、二酸化炭素圧力25 MPa、加熱温度338 K、脱脂時間21.6 ksとなる。
- (2) 吸着剤として溶剤を用いることで、脱脂に必要な圧力を

低くすることが可能となる。

- (3) 吸着剤としてエタノールを用いた場合、二酸化炭素圧力15 MPa、加熱温度328 K、脱脂時間21.6 ksにおいて目標である脱脂率50%以上を達成できる。
- (4) 吸着剤としてエタノールを用いた場合の焼結体の調査結果から、良好なSCM415材を得ることが確認できたため、吸着剤を用いた超臨界二酸化炭素脱脂法をMIMプロセスに適用することは可能である。

文 献

- 1) T. Miyashita, Y. Ueno, and S. Kubodera: "Method for removing dispersion medium from a molded pulverulent materials", US Patent No.4737, 332(1988).
- 2) S. Nakashima, M. Ishihara, and S. Yasuhara: "Method for removing binder from a mould using supercritical fluid", Japanese Patent, No. 155264, (1986).
- 3) S. Takishima, H. Matsumoto, and H. Matsuoka: "Debinding from alumina green body supercritical carbon dioxide", Kagaku Kougaku Ronbunshyu, 17(1991)243-252.
- 4) M. Enoshima: "Producing method of debound ceramic molding", Japanese Patent No.64977, (1988).
- 5) T. Shimizu, S. Mochizuki, S. Fuchizawa, and T. Sano: "Supercritical CO₂ debinding method in MIM process: Debinding condition and process in supercritical debinding", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 43(1996)1188-1192.
- 6) T. Shimizu and T. Sano: "A debinding method using supercritical CO₂ on MIM Process", Proceedings of the 1996 World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, (1996)207-212.
- 7) T. Shimizu, T. Sano, S. Mochizuki, and S. Fuchizawa: "Supercritical CO₂ debinding method on MIM process and evaluation of products", Proceedings of the First European Symposium on Powder Injection Molding, (1997)117-123.
- 8) T. Shimizu, A. Kitajima, M. Nose, S. Fuchizawa, and T. Sano: "Production of large size parts by MIM process", Journal of Materials Processing Technology, 119(2001)199-202.
- 9) H. Masuoka, S. Takishima, M. Sasaki, Y. Matsumoto, and Y. Mukai: "Method to remove binder from the compact", Japanese Patent, No.1808146, (1988).