研究速報

水バインダーによるセラミックス粉末の凍結成形法*

中川 威雄**, 高橋 信之***, 野口 裕之**, 張 黎紅†

Takeo Nakagawa, Nobuyuki Takahashi, Hiroyuki Noguchi and Reiko Cho: Freeze Injection and Compression Molding of Fine Ceramic Powder by Using Water Binder.

To solve the problem that an extremely long debinding time is required before sintering in case of the ceramics powder injection molding process, the water binder is used for its easy debinding property in stead of polymer or wax binder and the shape fixing is done by freezing the binding water in the die cavity after compression forming.

The vacuum freeze drying is applied for removing the water binder in order to prevent the cracking by the shrinkage of formed powder. (Received July 22, 1987)

I はじめに

最近セラミックス粉末をプラスチックの射出成形機を用いて成形する方法が注目されている。この方法はセラミックス粉末に樹脂又はワックスをバインダーとしてほぼ同量混入し、流動性と固形性を持たせたもので、通常のプラスチックと同様の手法で複雑形状品の大量成形加工を可能とするものである。本来金属粉末の成形法として登場したものであるが、セラミックス粉末にも適用できること、さらに自動車用ターボチャージャーのローターがこの方法で成形され実用化され、第一段階の成形技術は確立した感がある。

しかしながら、この成形法の最大の問題点は多量のバインダーを使用しているため、成形後焼結前にこのバインダーを除去する工程が入る点にある。脱バインダー工程には特別な加熱炉が用いられ、バインダーをガス化して除去する。成形体はち密であり、内部でガス化すると体積膨張によりき裂発生を招くので、表面よりのガス化のみによって行わなければならない。したがって急激な加熱は許されず、昇温速度を極めてゆるやかにせざるを得ず、そのため極めて長時間(数日～1週間)を要することとなる。少し肉の厚い成形品では脱バインダーに10日間以上を要し、こうなると最早生産とは言い難い状況となる。このような状況のため射出成形によるセラミッ

クスの成形は薄肉部品に限られている。

本報で述べる方法は水バインダーを用いることにより、上記の脱バインダーの問題点を解決しようとしたものである。

II 水バインダーを用いた凍結圧縮成形

本成形法は樹脂やワックスの代わりに水をバインダーに用いることにより、脱バインダー時間の大幅な短縮を図ることを主目的として開発された方法である。その成形工程を Fig.1 に示す。

まずセラミックス粉末に水と少量の有機バインダーを添加し混合する。この時加える有機バインダーは成形体の脱水後形状を保持するため、スリップキャスティング法による場合と同様の目的でまたそのバインダー量も後の焼結工程で害にならない程度に少量である。さて、水バインダーと混合されたセラミックス粉末は秤量され一定量が塊状で金型に投入される。この時、図のようにあらかじめ押し出された粉末を切断されピレットとして供給することも可能である。

金型に投入された粉末は密閉型で圧縮成形される。金型は冷却されているため、成形後直ちに金型接触面より凍結を開始し固化する。この時投入する粉末をあらかじめ冷却しておくことにより、凍結時間を短縮し成形サイクルを上げることができる。固化した成形体は通常のプ

Fig. 1 Process for the freeze compression molding.

* 昭和59年11月本協会秋季大会, 昭和62年6月本協会春季大会にて発表, 昭和62年7月22日受理。

** 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1。

*** 東松産業(株)。

† 東京大学大学院, 〒106 港区六本木7-22-1。

Fig. 2 Sample ejected out of cooled mold.

Fig. 3 Dried and sintered alumina ceramic part.

ラスチック成形体と同じく、押し出しピン等で取出すことができる。成形体の形状によっては成形体の内部まで完全に固化しなくても、表面のみ固化状態で取出すことが可能である。

取出された成形体は直ちに真空炉に送られる。ここで、凍結状態のまま加熱し真空乾燥することにより、体積変化を伴うことなく脱水を行う。完全に脱水された後成形体を破壊させないように注意して、焼結炉へ送り、通常のセラミックス焼結を行う。

Ⅲ 凍結成形実験

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のアルミナ粉を用い、フィン形状の成形実験を行った。成形は圧縮成形で行い冷却方法は金型を断熱材で覆い、型に直接液体窒素を流して冷却をおこなった。成形体は高さ 25 mm、厚さ 2.5 mm の 9 個のフィン部をもつ、通常のプラスチックでも必ずしも容易とは言えない形状である。突きだしは直径 6 mm のピン 18 本でフランジ部を、2 mm のピン 9 本でフィン部を押し出す構造をとっている。水添加量 22 wt% で常温で混練したアルミナ粉を -12°C 前後に冷却された型内に挿入し、圧縮成形し約 5 分保持した後抜き出した。Fig. 2 は金型より成形体を抜き出した直後の状況を示す。凍結した成形体が壊れることなくピンにより抜き出されている。

Fig. 3 はこの成形体を室内に放置し自然乾燥させ、焼結させた状況を示す。フランジ部にき裂の発生が認められるが、これは乾燥中に生じたもので、このき裂は凍結真空乾燥により防止できることは勿論であるが、また 1 ~ 2 wt% の水溶性の有機バインダー（ポリビニールアルコールなど）を添加すれば防止出来る事が確認されている。

Ⅳ 凍結真空乾燥実験

Ⅳ-1 凍結真空乾燥

Fig. 4 は水の状態図で三重点以下の圧力では水は直接

Fig. 4 Phase diagram of water.

昇華により水蒸気となる。凍結成形法においては、この昇華現象を脱バインダーに利用する。

Fig. 5 に凍結真空乾燥装置の概略を示す。

凍結真空乾燥装置は、乾燥室、コールドトラップ、真空ポンプの 3 つから成っている。

乾燥室では凍結された試料の乾燥を行う。水の温度が 0°C 以上となると水となり形状を保てなくなることがあるので真空度が上昇するまでは冷却する必要がある。真空になり昇華がおこり始めると試料は昇華潜熱を奪われ冷やされ真空度と水の温度が平衡した所でつりあい状態になり熱エネルギーを供給しないと昇華は止まってしまう。この為昇華潜熱に見合っただけの熱量を加える必要がある。しかし、凍結真空乾燥法の温度コントロールは乾燥の遅速に関係するだけで、水の状態は常に安定しているので、一般的に使用されている樹脂バインダーの脱脂炉の温度コントロールと比較して、非常に簡単であると言える。

コールドトラップは乾燥室より出た水蒸気を真空ポンプに入らないように捕集する為の装置で昇華により出た水蒸気をトラップ内で再び氷にして乾燥が終了するまで蓄えておくためのもので、トラップの温度は真空ポンプの真空度により異なるが通常は -40°C 以下にしておくことが必要である。

Fig. 5 The vacuum freeze drying apparatus.

Fig. 6 Relation between density of freeze drying sample, porosity and drying time.

真空ポンプは色々なタイプがあるが、その能力は、凍結真空乾燥の速度を左右するもので、Fig. 4 の水の状態図より 0°C の水は 4.6 mmHg 以下の圧力で昇華するが真空度の高いものほど昇華させる能力が高く、工業的には残留空気を 10^{-2} mmHg 前後に保つことのできるものが必要である。

IV-2 実験結果

アルミナ粉 AL-160SG (40 g) に水を 13wt% (6 g) 添加し、混練後金型で単軸圧縮成形し、加圧した状態で凍結を行い試料を作製し、加圧力に対する乾燥時間を調べた。その結果 Fig. 6 に示す (乾燥中は水分の重量を含めた密度と水分が乾燥することにより増加する空隙率を示す)。700 kg/cm² で加圧成形した試料は 10 kg/cm² で加圧成形した試料と比べ乾燥開始の時間が1時間ほど遅れている。しかし、乾燥が始まってからの重量減少率はいずれも同じで乾燥終了まで1時間当たり 2.1 g の乾燥があった。また水を 23 wt%(12 g) 添加し無加圧で成形し表面積をふやした試料の乾燥速度は1時間当たり 6 g であり、2時間で乾燥 (脱バインダー) することができた。受熱の為に表面積が大きい程乾燥時間が短いことが分かった。

次に、乾燥室温度の乾燥時間に与える影響を調べた。乾燥時間を決定する因子には乾燥室温度 (加熱速度)、加熱方式、材料形状、コールドトラップの形状と温度、真空ポンプの圧力、排気導管などがあるが、この実験では乾燥室温度を変化させ、試料寸法 $30 \times 30 \times 20$ 、重量 46 g、成形圧力 700 kg/cm²、水添加量 13 wt%(6 g) の成形体を乾燥室温度 80°C 、 120°C 、 160°C 、 200°C で凍結真空乾燥を行った結果を Fig. 7 に示す。それぞれの温度

Fig. 7 Relation between density of freeze drying sample, porosity and drying time.

にたいする1時間当たりの乾燥水分量は 2.1 g, 3.1 g, 5.0 g, 6.4 g であり乾燥室温度を上げる事により、かなり乾燥時間の短縮がはかれた。

V ま と め

これらの実験を通じて、凍結成形法には樹脂バインダー又はワックスバインダーの欠点を補う特色があることが判明したが、同時に水をバインダーに用いる事によって生ずる欠点も明らかとなった。これらをまとめると以下になる。

<長所>

- (1) 水がバインダーであるため凍結真空乾燥を行うことにより、脱バインダーの時間を非常に短くすることが可能となる。
- (2) 有機バインダーでは厚肉の成形と脱バインダーが困難であるが水バインダーでは簡単に行える。
- (3) 粉末の混合をあらかじめしておきビレットを作製しておけば圧縮成形等の簡単な方法で成形できる。

<短所>

- (1) 水バインダーは流動性は良いが、粘性がないため粉末と水が分離しやすい。
- (2) 水バインダーは粘性が低いので混練しにくいスクリュタイプ混練の射出成形にはむかない。
- (3) 粘性が低いためセラミックス粉末が成形時に直接金型等に触れやすく金型摩耗が有機バインダーの場合より増大する。
- (4) 成形時に型のすきまに入り込んだ水分とセラミックス粉は、凍結され氷になると膨張しようとして金型面をかなりの圧力でおしつけるため型かじりの原因となりやすい。
- (5) 圧縮成形時金型の温度が低すぎると成形時に変形途中で凍結してしまい成形不能となる。
- (6) 水と反応を起こす粉末 (窒化珪素、金属粉等) はその

ままでは適用できない。

Ⅵ お わ り に

凍結射出成形法は開発されはじめたばかりで、まだ多くの問題点があるが少なくとも肉厚の成形法としては唯

一のものである、今後は問題点を克服し、また他方面へのこの技術の利用もあわせて進めて行きたいと考えている。