水バインダを用いたファインセラミックスの凍結圧縮成形

中川 威雄^{☆1}, 張 黎紅^{☆2}野口 裕之^{☆1}, 高橋 信之^{☆3}^{☆1} 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1.^{☆2} 東京大学大学院, 〒106 港区六本木7-22-1.^{☆3} 金型研究所, 〒105 港区浜松町1-15-5 コープ浜松町502

Freeze Compression Molding of Fine Ceramics Powder by Using Water Binder

Takeo Nakagawa^{☆1}, Lihong Zhang^{☆2}Hiroyuki Noguchi^{☆1} and Nobuyuki Takahashi^{☆3}^{☆1} Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 22-1 Roppongi 7 Chome Minato-ku Tokyo 106.^{☆2} University of Tokyo, Graduate School, 22-1 Roppongi 7 Chome Minato-ku Tokyo 106.^{☆3} Institute of Molds and Dies, 502 Corp Hamamatsucho 1-15-5 Hamamatsucho Minato-ku Tokyo 105.

Received October 18, 1991

To solve a problem that an extremely long debinding time is required before sintering in case of the ceramics powder compression molding process, the water binder is used for its easy debinding property in stead of polymer or wax binder. 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. It is proved by the experiment that flowability can be improved effectively and samples which have complex shape can be formed easily.

1 緒 言

構造用ファインセラミックスを機械部品として活用する場合、先ず第1に原料のファインセラミックス粉末の複雑形状体を高精度に成形することが必要となる。しかも、工業部品として広く普及させるには、この成形が大量に安価に行わなければならない。プラスチックの成形と同様な手法である粉末射出成形法は、まさにこれに応える形で出現したもので、構造用ファインセラミックス成形における画期的量産手段となった。窒化珪素セラミックスの自動車用ターボチャージャーのロータが粉末射出成形法で製造されるようになって以来、すでに数多くのファインセラミックスの機械部品が生産され、ファインセラミックス普及のために大きな貢献をしてきた¹⁾。

しかし、この粉末射出成形として万能ではない。小物部品には適用できるが、厚肉の大物部品には不適とされている。その理由は、射出成形のために多量

に混入した有機バインダは、後の脱バインダ工程で除去されるものの、厚肉成形品では脱バインダが困難であるためである。脱バインダ工程では成形体を加熱し、有機バインダを気化するが、内部での気化は成形体を破損することとなるため、成形体表面より気化せざるを得ない。そのため、昇温速度を極めて遅くしなければならず、これが脱バインダ工程が長時間を要する原因となる。特に成形品の肉厚が増すに従って、加速的に脱バインダ時間が増え、さらに脱バインダによる不良が発生する確率も高くなるので、実際上粉末射出成形は適用不可能といわれている²⁾。

最近この問題を解決するために、バインダを溶媒で溶かし出したり、光で分解する脱バインダなど種々の方法が考えられている³⁾。本研究は、水バインダを用いることにより、この脱バインダ工程の問題を解決することを試みたものである^{4, 5)}。

Fig.1 Process for freeze compression molding.

2 水バインダ凍結圧縮法

本法は射出成形と同じように粉末を圧縮して流動させて成形することを前提とするが、先ず粉末に流動性を与えるため水を添加する。水の添加は陶磁器成形における原料である粘土に水を加えて粘性を得るところからの発想である。加えた水は圧縮成形後に乾燥工程により容易に除去できる。この成形方法で解決すべき主な問題点として、先ず次の3点があげられる。

① 粘性の少ない水を添加することによって十分な流動性を得ることができるかどうか。

② たとえ流動性が得られても、それを型から離型できるかどうか。

③ 型から排出された成形体が乾燥中に収縮割れを起こさないかどうか。

①の流動性に関しては、予備的な実験により十分な流動性が存在することが確かめられた。また②の離型の問題に関しては、複雑形状の場合ピンによる押出しを行わざるを得ない。そこで成形品を冷却しバインダとして使用した水分を凍結して固化し、固体として取出す凍結法を採用することとした。固体化時の水の膨張によって生ずる問題は、後で検討するものとする。③の乾燥収縮割れについては、凍結状態のまま体積変化を行わない水分を昇華する凍結真空乾燥によるものとした。また、乾燥後の保形性については、極く少量の有機バインダを混入して破損を防ぐこととした。

以上の考察により、水バインダを用いたファインセラミックスの凍結圧縮成形法ではFig.1のような工程が考えられた。ここで成形用ビレットの準備は、陶磁器製造と同じく、予備押出しにより棒材成形し、

切断して一定量を持つビレットを準備する。勿論予備押出しと圧縮成形を一体化することも可能である。その際、スクリュウやプランジャタイプの押出しと組合せるが、その時は押出し工具等の摩耗の問題を解決しなければならない。水バインダを含む粉末ビレットは次の工程で、流動を伴った圧縮成形が行われ複雑形状を得る。ビレットは予め冷却されており、金型は $-15\sim 20^{\circ}\text{C}$ に冷却されているため、成形と同時に凍結固化がはじまる。ある程度または完全に固化した段階で成形体は押出しピンで取出される。取り出される成形体は凍結状態のまま真空乾燥機に入れられる。水分が除去された乾燥成形体は焼成炉にて焼成されファインセラミックス部品が得られる。

3 流動性確認実験

本成形技術を確認するため、先ず水の添加量とファインセラミックス粉末の流動性を確認する実験を行った。実験に使用した粉末はアルミナ粉末であり、各実験毎に使用したアルミナ粉末は異なるが、それらの粉末の諸元をTable 1 に示す。

流動性試験はFig.2の単純な押出し工具と、Fig.3のような割円断面をもつず巻き状押出し工具を用いて行った。前者の工具では主として押出された 3ϕ の粉末の外観を観察することにより成形性を評価し、後者の工具では流動性を評価した。

これらの押出し実験は油圧プレスを用いて行ったが、押出しの状況をPhoto.1 に示す。なおこれらの実験では水以外の結合材は含まれていない。押出された成形体の外観状況をPhoto.2 に示すが、水分が少なすぎても多すぎても不適であることが分かる。

Table 1. Specification of Al_2O_3 powder for molding test.

Al_2O_3 powder	Average particle size (μm)	Specific surface area (m^2/g)	Purity (%)	True density (g/cm^3)
AL-160SG(Showa Denkou)	0.6	7.0	99.9	3.91
TM5 (Taimei Chemicals)	0.2	7.0	99.9	3.98

この例では水分20wt%に良好な条件が存在するように見受けられた。20wt%は体積で50vol%に相当し、この値は一般の粉末射出成形やスリップキャストに近しい値であり、空孔はほぼ水分で埋められていると考えてよいと思われる。実際の圧縮成形は密閉型を使用し、密度もかなり高いと考えられるので、この値よりかなり少ない水分の添加量で十分良好な成形体が得られると考えられる。

Fig.4 はうず巻き状試験片による流動試験結果である。実験は室温下で、プランジャー圧力210kg/

Fig.2 Extrusion tool.

Photo.1 Extruding test Al_2O_3 powder.

Fig.3 Flow pattern.

Fig.4 Results of flow test.

a) 16.7 wt% (44.0 vol%)

b) 20 wt% (49.4 vol%)

c) 23 wt% (53.8 vol%)

Photo.2 Appearances of 3ϕ extruded Al_2O_3 powder.

cm², ノズル径3mmで行われたが, 水16.7wt%で4cm, 20wt%で10cmの流動長が得られている。23wt%では急に流動性が増すことが分かった。この実験で水16.7wt%で流動長が4cmであることは流動性からみるとより有利な圧縮成形では金型のかなり細いすき間にも十分流動し得ることを意味する。

Fig. 5 Phase diagram of water.

4 凍結真空乾燥実験

Fig. 5 に水の状態図を示す。水の三重点以下の圧力では水は昇華により直接水蒸気となる。凍結真空乾燥を実際に行ってみるため、40gのアルミナ粉に水を添加した単軸圧縮成形体を作成し、加圧状態で凍結させ、その後乾燥状態を調べた。Table 2に使用した凍結真空乾燥機の仕様を示す。

Fig. 6 Relation between density of freeze drying samples and drying time in freeze drying process.

Table 2 Specification of freeze drying equipment

Type	DP-31 (Yamato)
Heating	Direct form
Temperature	40~ 240°C ± 1.5°C
Vacuum	760~ 1 Toor
Heater	1.1 kw
Volume capacity	300 × 300 × 300 mm

Fig. 6 に乾燥温度を80℃にした時の乾燥時間と密度との関係を示す。密度低下は水分除去を示し、一定値となった点が乾燥終了状態である。加圧成形体の乾燥で、水分量の違いにより乾燥開始時間に差があるが、乾燥開始後はいずれの水分量においても2.1g/hrであった。低圧圧縮成形体で乾燥開始点が高いのは、成形体に存在する空孔量が多いため、その分表面積が大きかったためである。

次に乾燥時間の短縮をはかるため、乾燥温度を上げる実験を行った。Fig. 7 に結果を示す如く、温度上昇と共に80℃で2.1g/hrであったものが200℃では6.4g/hrまで乾燥速度が上昇した。なおこれらの乾燥実験では、乾燥収縮等によるクラック発生は認められなかった。

5 凍結圧縮成形実験

以上の基礎実験の結果をもとに以下に示す2つの成形実験を行った。これは成形体の凍結後の離型性

Fig. 7 Relation between density of freeze drying samples and drying time.

a) Cross section of molded specimen.

b) Shaping dies.

Fig. 8 Box molded specimen and shaping dies.

1)Block holder, 2)Upper punch, 3)Block, 4)Clamping plate, 5)Block, 6)Movable die, 7)Backing plate, 8)Guide pin, 9)Base, 10)Clamping plate of return pin, 11)Punch set, 12)Return pin, 13)Lower punch, 14)Guide pin, 15)Base of movable die.

を調べることを主眼として行ったものである。

Table 3 に使用した成形機と冷凍機の諸元を示す。

5.1 箱形の成形

成形体および成形機の構造をFig. 8 に示す。成形型には冷却用配管を施し、あらかじめ -15°C に冷却

Photo. 3 Sample molded specimen (green Al_2O_3 46x46x30mm, $t=3\text{mm}$).

Table 3 Specification of freeze injection molding device.

Plunger pressure (max)	209 kg/cm ²
Injection pressure	2.8 ton
Injection velocity	max 288 mm/sec
	min 57 mm/sec
Clamping pressure (max)	84.8 kg/cm ²
Setting arza of molding	625 cm ²
Molding snatch velocity	max 15 mm/sec
	min 3 mm/sec
Brine cooler(Kopurand)	2.2 kw
Refrigerant of pomp	Flon(R-11)
Refrigerant of dies	Flon(R-11)
Cooling minimum temperature	-50°C

した金型に水バインダ18wt%を含む一定量のアルミナ粉末を圧縮成形した。この時、ピレットは混練後手で固めただけのものである。圧縮成形体を2分間保持して取出した。Photo. 3 にその成形体の写真を示す。金型材に焼入れを行わなかったため、型材の表面が少々削られ、わずかではあるが型材よりの鉄粉が表面に付着しているのが認められた。

5.2 フィン付き形状の成形

より寸法でより複雑な形状の成形を試みるためにフィン付き形状の成形を行った。成形体外寸法は108mm、高さ25mm、厚さ2.5mmの9個のフィン部をもつ。通常のプラスチックの射出成形においても必ずしも容易とは言えない形状である。成形後の突出し

Photo. 4 Molded specimen with complicated shape after ejecting.

は6φのピン9本でフィン部を押出す構造をしている。また金型の表面は耐摩耗性と表面粗さを少なくするため硬質クロムメッキを施している。粉末および水添加量等は前記条件と同一である。ただし、今回の金型には冷却装置がついていないため、型の周囲をドライアイスで -12°C に冷却して成形した。成形後5分間保持した後抜き出した。Photo.4は成形体を抜き出した直後の写真である。凍結した成形体が破損することなく突出しピンにより抜き出されている。

この成形体を室内に放置し自然乾燥させた後焼結したものをPhoto.5に示す。フランジ部に亀裂発生が認められるが、この亀裂は自然乾燥中に生じたものが、焼結時にやや拡大したものである。

6 結 論

複雑形状を有する厚物ファインセラミックス部品のための粉末成形法として、水バインダを用いる凍結圧縮成形法を提案し、その成形が可能であることを明らかにした。得られた結果を以下に列挙する。

①ファインセラミックス粉末は水のみ添加によっても良好な流動性を示す。

②水添加20wt% (50vol%) 以下でも成形体の密度は、粉末射出成形やスリップキャストと同等の密度が得られる。

③圧縮後凍結された成形体は、突出しピンにより成形体の形状を崩すことなく取出すことが可能であった。

④複雑形状成形体の乾燥収縮によるクラック発生は凍結真空乾燥法によって防ぐことが可能であり、かつ乾燥時間が短い。

また成形実験の結果に明らかとなった問題点としては、水バインダを使用しているため、樹脂バインダと比較して、粉末が型表面へ直接接することにより、型摩耗が激しいと予想される点がある。これに対しては、水の量を多くして成形圧を下げる方法や、凍結時の膨張により圧力が上昇することを考慮して、成形後加圧力を抜くことも必要と思われる。耐摩耗性があるかつ熱伝導が良く機械加工の容易な型材が見付からないのが難点である。また凍結時間が長いのも難点であり、特に厚肉となると問題が大きい。この場合は形状が単純であれば周囲が固まった時点で取出すことも可能かと考えられる。さ

Photo.5 After natural drying sintered fin specimen.

らに、乾燥収縮に伴うクラックについては、恐らく水溶性の有機バインダを少量混入することにより、かなり防げる可能性が高く、必ずしも凍結真空乾燥に頼らなくても済むと思われる。

いずれにしても、全く新しい成形法を試みに行った段階であり、具体的な成形体について、量産してみなければ不明な点が多い。いずれ適当な機会があれば試みたいと考えている。

謝 辞

本研究を行うに当たり、(株)丸七鉄工所、(株)アミノ、三菱商事(株)、大明化学工業(株)のお世話になった。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 中川威雄：日経ニューマテリアル，セラミックス製造加工機械特集，7月9日号(1990) 119.
- 2) 石原 守，加藤宏夫：セラミックス，22，No.5 (1987) 423.
- 3) 斉藤勝義，寒川喜光，金子泰成：粉体粉末冶金協会平成2年度秋季大会講演概要集，(1990) 170.
- 4) 中川威雄，高橋信之，野口裕之，張 黎紅：粉体及び粉末冶金，34，9 (1987) 17.
- 5) T. Nakagawa, L. Zhang, H. Noguchi, N. Takahashi, K. Suzuki: Modern Developments in Powder Metallurgy, 20 (1988. 6) 763.