アルミナ射出成形体の脱脂挙動

佐々木卓也

住友重機械工業㈱平塚研究所, 〒254 平塚市夕陽ヶ丘63-30.

Debinding Behavior for Injection Molded Alumina Compacts

Takuya Sasaki

Sumitomo Heavy Industries Ltd., 63-30 Yuhigaoka, Hiratsuka 254.

Received August 18, 1992

A thermal treatment causes occasionally some defects for green body like cracks or blisters in a binder removal stage of the ceramic injection molding process.

A debinding mechanism by heating for the injection molded alumina contained the EVA and Wax is investigated in this study. By means of observations of a cross section of the alumina compact in the heating process, it has been found that the brown layer, formed at the surface, advances into the compact during the process. The non-degraded binder as a white region has been also observed inside of the layer.

The surface layer is postulated as a kind of reactant in the heating process. From the result of the analysis of kinetics for the reaction system, the rate determining step will be proposed for a reaction at the interface between the brown surface layer and the white inner region.

1 結 言

粉末射出成形法は、複雑形状品を高精度に作製することが可能で、しかも量産性に優れていることから、セラミックスや金属粉末等を出発原料とする成形プロセスのひとつとして注目されている。すでに自動車用ターボチャージャーローターの製造等、幅広い分野へ適用されている¹⁾。このプロセスの最も特徴的な点は、多量の有機バインダーを添加して粉末に流動性を与え、これを成形した後に加熱あるいは抽出などの手段によって脱脂するところにある。脱脂においては多量のバインダーを効率的に除去す

ることが必要であるが、加熱に伴って割れや膨れなどの欠陥が現れやすいという問題点が従来より指摘されている²⁾。工業プロセスへ適用する場合には、種々の製品に対してバインダーと脱脂条件を試行錯誤と経験によって定めているのが実情であり、指針となるべき評価基準が見いだしにくいことが、技術上の大きな課題となっている。これは脱脂現象が、バインダーの蒸発、分解、物質移動など複数の現象が同時におこる複雑なものであるためと思われるがこれを解明することは、工業プロセス上極めて重要である。

そこで、本研究ではアルミナ射出成形体の加熱脱脂においてバインダーが除去される過程を調べ、さらに内部気孔が発生する条件を検討した。またバインダーが除去される過程を反応速度論的にとらえて反応の律速過程の検討を行った。

2 実験方法

2.1 試料の作製

原料粉末として平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ のアルミナ粉末（昭和電工㈱AL160SG）を使用した。バインダーは成形性および脱脂性を考慮すると、熱可塑性樹脂と低融点低粘度物質とを混合することが好ましいので本実験においてはエチレン酢ビ共重合樹脂（EVA）とパラフィンワックス（Wax）を使用した。アルミナ粉末とバインダーをTable 1 に示す比率で組み合わせ、加圧式ニーダーで $100\sim 120^\circ\text{C}$ 、1時間の混練を行った。混練物は造粒機を使用して約 3mm の粒状とした後、型締力 25トン のインラインスクリー式射出成形機で $20\times 30\times 12\text{mm}$ のブロック状試料を成形した。なお射出成形機のシリンダー温度は $100\sim 120^\circ\text{C}$ に、金型温度は 30°C に設定した。

2.2 脱脂および脱脂体の評価

脱脂は熱風循環炉を用いて大気中 $5^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で行い、試料を脱脂途中で炉から取り出して切断し内部の観察および切断面のビッカース硬さの測定を行った。また後述するように、 200°C 以上では内部に気孔が発生するため、 200°C にて保持時間を $0\sim 60$ 時間の間で変化させ、それぞれの試料について深さ方向に $1\sim 2\text{mm}$ 角の小片に切り出して熱分析を行った。このときの重量変化から試料内部のバインダー残存量分布を求めた。

Table 1 Compositions of alumina powder and binder mixture (Vol%)

	A	B	C
Alumina	55	55	55
EVA	9	18	27
Wax	36	27	18

EVA : Vinyl acetate content 45 %
Wax : Melting point 48°C

FIG.1 Residual binder in alumina compacts at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{h}$

3 実験結果および考察

3.1 脱脂結果

Fig. 1 はEVA/Wax比率が異なる試料A, B およびCについて、 250°C まで脱脂を行った場合のバインダー残存量である。脱脂はWax比率が多いものほど速やかに進行するが、試料Aは、試料Cの約2倍の脱脂速度を示し脱脂性は良いと言える。これはWaxがEVAよりも低粘度であり成形体中の移動が容易なこと、また低温から蒸発、分解が進行するためであるが、Waxを多量に含むバインダーは射出成形性が劣るため実用上の問題がある。一方EVA比率が多い試料Cでは、 200°C 付近から表面が褐色に着色し、変形あるいは膨れが見られ始める。Photo. 1 に 225°C で炉から取り出した試料A, B, Cの切断面写真を示すが、試料B, Cには内部に巨大な気孔が発生しており、表面側から褐色の層が生成していることが認められた。

Photo.1 Cross sections of specimen A, B, C heated up to 225°C at a rate of $5^\circ\text{C}/\text{h}$

Photo.2 Cross sections of specimen C
at a heating rate of 5°C/h

Photo.2 には、脱脂途中の各温度で取り出した試料Cの切断面を示すが、200°Cにて表面側にひけが見られ、200°Cを越えると内部に気孔が発生し脱脂温度が高くなるに従って表面側から褐色層が内部へ進行してゆく状況が観察される。

Fig.2 に225°Cおよび250°Cまで脱脂した試料Cの切断面硬さ分布を示す。試料内部の白い部分はHV10以下で脱脂前の硬さにほぼ等しいのに対し、褐色層の硬さはHV40-50であり試料の表面側からバインダーが硬化していることがわかる。Fig.3 は225°Cまで脱脂を行った試料Cについて褐色層と白色部の熱重量分析(TG)を行った結果である。白色部のTGは380°C付近で減量速度が低下しており、EVAのTGと同様の傾向を示しているが、褐色層のTGにはこのような傾向は見られない。以上のことから褐色層ではEVAが加熱によって炭化、変質しているのに対し、白色部ではEVAがそのまゝの状態に残存していると推測される。

3.2 温度保持の効果

前述の気孔の発生と褐色層の生成には密接な関係があると考え、試料Cを200°Cに昇温後、0-60時間保持した。この場合いずれの保持時間でも気孔は発生せず、脱脂状態は良好であった。Fig.4 にバインダー残存量を調べた結果を示す。図中の黒塗りの点は褐色層が存在している領域を示しているが褐色層は60-70%のバインダー残存量を保ちながら内部へ進行し、約60時間で中心部へ達している。一方白色部のバインダー残存量は時間とともに減少してくるが、白色部内での差は殆どなく、褐色層との界面近傍で急激に減少する。褐色層では、バインダー残存量が脱脂前のEVA量にほぼ等しいこ

Fig.2 Distribution of hardness for specimen C

Fig.3 TG analysis for specimen C heated to 225°C
and organics

FIG.4 Effect of holding time at 200°C on
residual binder in alumina compacts

と、また前記TGの結果も考えあわせると、Wax成分が主体に脱脂されているものと思われる。

脱脂において、バインダーが分解し成形体内部から外へ抜け出るためには、分解ガスが透過、拡散できるような連続した細孔が必要であり、セラミックス射出成形体の場合には、25%以上のバインダー

が除去されていれば可能とされている³⁾。本実験において観察されるような白色部の気孔発生機構は、褐色層が成形体中心部に達しない状態で昇温を続けた結果、バインダーの分解ガスによって成形体内部のガス圧が上昇し、加熱によって軟化した白色部の中心に気孔が形成されたものと推測される。したがって、褐色層の存在によりバインダーの分解ガスが透過可能となり、また試料の形状保持もできたものと思われる。以上のことから脱脂途中での成形体内の褐色層を観察することにより、脱脂条件決定の判断基準が容易に得られると考える。

3.3 褐色層生成過程

褐色層が生成する過程を、白色部と褐色層の界面におけるバインダー (A) と酸素 (B) の化学反応 ($A + b B \rightarrow \text{反応物}$) とする。Fig. 5 に示すような成形体の断面モデルにて、反応界面、成形体表面、雰囲気中のガス濃度を、 C_i , C_s , C_g とし図中に示した直線状の濃度分布を仮定する。反応系は、外表面ガス境膜内拡散、褐色層内ガス拡散、界面化学反応が直列に起こり、いずれかの過程が律速になっている場合、以下の速度式で表すことができる⁴⁾。

①境膜内拡散： $dx/d\theta = -bk_g(C_g - C_s)/\rho$

②褐色層内拡散： $dx/d\theta = -bD(C_s - C_i)/(L - x)$

③界面化学反応： $dx/d\theta = -bk_s C_i/\rho$

θ : 時間, ρ : 未反応部バインダー密度, D : 拡散係数

k_g : 境膜物質移動係数, k_s : 反応速度定数

以上の式を積分し、反応終了時間を τ として無次元化して整理したものが、Fig. 6 である。図中に示した測定値は、境膜内拡散あるいは界面化学反応律速であることを示す直線にのっているが、この反応系は極めて遅く、成形体外表面の境膜抵抗は無視し得るので、褐色層の生成は界面化学反応律速とみなすことができる。以上より、内部の気孔を発生させず短時間で脱脂するためには、バインダー添加量を極力抑える、または雰囲気中の酸素濃度を上げるなどの方法が有効であることが理論づけられる。

4 ま と め

本実験により、以下の結果が得られた。

(1) 脱脂昇温中の成形体内部において、表面側から褐色層が生成進行するのに対し、内部の白色部はバ

Fig. 5 Infinite plate model of debinding

Fig. 6 Dependence of the distance of the interface from center on reaction time

インダーが未分解に近い状態で残存しており、気孔はこの白色部に発生する。

(2) 褐色層はバインダーが加熱により炭化したものと思われるが、バインダー残存量が70%以下であり、分解ガスの透過が容易なことから内部気孔発生防止に寄与している。

(3) 褐色層の生成過程は界面化学反応律速であるとみなすことができる。

文 献

- 1) Y. Hattori: Proc. of 2nd International Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, (1986) 225.
- 2) 斎藤勝義, 荒木田豊, 井上誠: ファインセラミックスの射出成形技術, 日刊工業新聞社, (1987)
- 3) S. Wada, Y. Oyama: Proc. of 2nd International Symp. Ceramic Materials and Components for Engines, (1986) 165.
- 4) 化学工学協会編: 化学工学便覧, 4版, 丸善