N-メチルピロリドンを用いた金属粉末射出成形体の抽出脱脂

秋房 義則^{☆1}, 寒川 喜光^{☆2}, 金子 泰成^{☆3}^{☆1} 立命館大学大学院理工学研究科, 〒525 草津市野路町1916.^{☆2} 京都市工業試験場, 〒600 京都市下京区中堂寺南町17.^{☆3} 立命館大学理工学部, 〒525 草津市野路町1916.

Solvent Debinding of Injection Molded Metal Powder with use of N-Methylpyrrolidone

Yoshinori Akifusa^{☆1}, Yoshimitsu Kankawa^{☆2} and Yasunari Kaneko^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1916 Noji-cho, Kusatsu 525.^{☆2} Kyoto Municipal Institute of Industrial Research, 17 Chudoji-minamimachi Simogyo-ku, Kyoto 600.^{☆3} Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, 1916 Noji-cho, Kusatsu 525.

Received December 6, 1994

Solvent debinding of injection molded metal powder by organic solvents of N-Methylpyrrolidone (NMP, f. p. 91.0°C) was studied. The organic binder was composed of polypropylene, paraffin wax (Pwax), urethane wax (Uwax) and acrylic wax (Awax). The Uwax was suitable for rapid solvent debinding with NMP. NMP had excellent properties that was high flashing point, low virulent and water soluble. NMP cooled from 70°C of the solvent debinding temperature to room temperature after the solvent debinding was deposited Pwax and Awax. The solvent mixtures, an addition of water to the solvent, was deposited Uwax. Therefore it is possible for solvent debinding with NMP to recycle of the elements of wax and the solvent for distillation. To weed out NMP from green body had to dry in vacuum at 100°C over 22.5 hours. Therefore the thermal debinding was given with use of the solvent debound body that was no drying. Thus the solvent debound body that was extraction ratio of wax over 15% was no deformation as the thermal debinding. In spite of the fact, it was proved that NMP can be effectively used as substitute for the conventional solvent.

I 緒言

抽出脱脂法は、溶剤により低融点バインダおよび中融点バインダの一部を除去する脱脂法である。その利点は、加熱脱脂時の変形が少なく、加熱脱脂後に残留するバインダが少ないことである。このため加熱脱脂時の保持体が不要になり、製品形状の限界点を拡大することが可能である。抽出脱脂法の今後の問題点は、これまで抽出溶剤として用いられてきたハロゲン系有機溶剤¹⁾が使用禁止(1995年)になり²⁾、現状の有機バインダシステムで抽出脱脂を行えないことである。このため有機バインダシステムの新規開発を行う必要

があり、特にハロゲン系有機溶剤に替わる溶剤³⁻⁴⁾の使用とその溶剤に対して溶解性の高い中融点バインダの開発が必要である。前回、ハロゲン系有機溶剤および引火点の低い炭化水素系有機溶剤の代替を目的として引火点の高い有機溶剤(デカリン、テトラリン)⁵⁾を用いて抽出脱脂を行った⁶⁾。今回は、高引火点、低毒性、水溶性などの特性をもつ窒素化合物のN-メチルピロリドン⁷⁾を溶剤として用い抽出脱脂を行った結果を報告する。

II 試料および実験方法

Table 1 Binder composition(vol%).

PP	Pwax	Uwax	Awax
40	30	15	15

PP :Polypropylene Pwax:Paraffin wax
Uwax:Urethane wax Awax:Acrylic wax

N-Methylpyrrolidone

LD50 (Oral) Rat 3600mg/kg
LD50 (Skin) Rabbit 8000mg/kg
LC50 (Inspire) Rat >5.1mg/L/4h

f. p.:flashing point b. p.:boiling point
Fig.1 Extraction solvents.

II-1 材料

原料粉末として、不規則形状粉、平均粒径10.6 μm のSUS316Lを用いた。有機バインダとしてポリプロピレン(PP, 徳山曹達:PN-670), パラフィンワックス(Pwax, 日本精蠟:SP-0145), ウレタン化ワックス(Uwax, 日本精蠟:HAD5610), アクリルワックス(Awax, 日本触媒: CX-ST-110)を用い、粉末とバインダの体積比を60:40とした。バインダの配合をTable 1に示す。

II-2 混練および射出成形

加圧ニーダに粉末とバインダを投入し、160 $^\circ\text{C}$ で1時間加熱混練を行った。冷却後、ペレット化したものを成形材料とし、ヨコ型スクリュース式射出成形機でダンベル試験片を成形した。

II-3 抽出脱脂

有機溶剤として、高引火点、低毒性、水溶性である窒素化合物のN-メチルピロリドン(NMP)を使用した。NMPの構造と物性⁷⁾をFig.1に示す。試験片1個に対して有機溶剤30ccとし、30 $^\circ\text{C}$ 、50 $^\circ\text{C}$ 、70 $^\circ\text{C}$ で10、20、30、60、120分抽出脱脂を行った。

II-4 加熱脱脂および焼結

抽出体に荷重(0, 1, 2, 5, 10g)を加えて、大気中、320 $^\circ\text{C}$ まで50 $^\circ\text{C/hr}$ で昇温し、2時間保持で加熱脱脂を行った。その後1300 $^\circ\text{C}$ まで昇温し、真空中、2時間保持で焼結を行った。

III 実験結果および考察

III-1 各ワックス成分のNMPに対する溶解性

70 $^\circ\text{C}$ における各ワックス成分の溶剤に対する溶解性をTable 2に示す。NMPに対して溶解性のよいワックス成分は、Pwax, Uwaxであった。特にUwaxは、極性基を

もつため、NMPに対する溶解性が良好であった。Awaxは、NMPに対して溶解性がよくない。しかし、前回のバインダ系(PP-Pwax-Uwax)⁶⁾は、成形時にワックス成分の分離が起こりやすいため、今回は、PPおよびPwaxに相溶性のよいAwaxを添加したバインダ系を用いた。

III-2 NMPおよび各ワックス成分の回収、再利用

NMPを用い成形体中のバインダを70 $^\circ\text{C}$ で抽出し、常温まで冷却したNMP溶剤(Photo.1)およびその溶剤に水を加えた混合溶剤(NMP:Water=1:1, Photo.2)における各ワックス成分の析出量をTable 3に示す。抽出後、常温まで冷却したNMP溶剤では、Pwax, Awaxの97%以上、Uwaxの20%未満が析出し、抽出後の溶剤に水を加えた混合溶剤では、全てのワックス成分の100%が析出した。このため、抽出後、NMP溶剤を常温まで冷却することによってPwax, Awaxの大部分が回収可能となり、その溶

Table 2 Solubility of wax in NMP at 70 $^\circ\text{C}$ (wt%).
(>:more than, <:less than)

Solvent	Wax(Softing Point)		
	Pwax(63 $^\circ\text{C}$)	Uwax(83 $^\circ\text{C}$)	Awax(39 $^\circ\text{C}$)
NMP	>19	>37	<10

Photo.1 Separation of wax by NMP at the normal temperature.

Photo.2 Separation of wax by solvent mixture (NMP:water=1:1).

Table 3 Amount of deposit of wax in solvent (wt%). (>:more than,<:less than)

Solvent (at the normal temperature)	Wax		
	Pwax	Uwax	Awax
NMP	>97	<20	>97
NMP:Water=1:1	100	100	100

Fig. 2 Extraction ratio of wax by NMP at 70°C.

剤に水を加えることによって、残りのワックス成分、特にUwaxの回収が可能であると考えられる。また、NMPは、化学的に安定な構造をしており、沸点204°C、300°Cまで熱分解しない⁷⁾など熱安定性が良好であるため、蒸留によって溶剤の再生利用が可能である。これらのことから、NMPと各ワックス成分の回収、再利用が可能であると考えられる。

III-3 70°CにおけるNMPによるワックスの抽出率

NMPを用い成形体を70°Cで抽出し、その抽出率をFig. 2に示す。各種乾燥処理を行った中で、真空乾燥を100°C、22.5時間行った抽出脱脂体は、ほぼ拡散律速に従い、その抽出率は、120分抽出で約27%であった。乾燥処理を行っていない抽出脱脂体は、抽出時間に関係なく抽出率が低い。NMPは、揮発が遅いため、抽出脱脂体内で多く残留していると考えられる。そのため、この抽出率の低下は、抽出脱脂体内で溶剤とワックスの置換による、見かけ上のものであると考えられる。真空乾燥を100°C、30時間行った抽出脱脂体におけるワックスの抽出率をFig. 3に示す。真空乾燥時間の経過に従って、抽出率は、高くなっているものの、抽出時間の短い抽出脱脂体が比較的短時間で抽出率が一定になっているのに対して、抽出時間の長い抽出脱脂体は、抽出率が一定になるのが遅い。これは、抽出時間の経過に従い、抽出脱脂体内部にNMPの残留量が多くなるためで

あると考えられる。結果的に抽出脱脂体内の残留NMPを除去するには、真空乾燥を100°C、22.5時間以上行う必要があると考えられる。

III-4 各温度におけるワックスの抽出率

NMPを用い成形体を30、50、70°Cで抽出し、その抽出率をFig. 4に示す。抽出時間の経過および抽出温度の上昇に従って抽出率が高くなっているものの、30°Cでの抽出は、抽出率が大幅に低下している。NMPとPwaxの溶解に適する温度が液温63~68°Cである⁷⁾ため、抽出温度が低い場合は、NMPに対するPwaxの溶解が遅くなり抽出率が低下すると考えられる。

III-5 加熱脱脂における脱脂体の変形量

抽出体中のNMPを揮発させるには長時間を要するため、乾燥処理を行っていない抽出体を用いて加熱脱脂を行

Fig. 3 Extraction ratio of wax by NMP at 70°C with vacuum at 100°C.

Fig. 4 Extraction ratio of wax by NMP with vacuum at 100°C.

Green Body

NMP 50°C 60min (E. R. W. : 14. 3%)

NMP 70°C 60min (E. R. W. : 24. 6%)

E. R. W. : Extraction ratio of wax
Photo.3 Deformation of debound body.

Fig. 5 Amount of deformation in debound bodies.

った。加熱脱脂後の脱脂体の変形の状態をPhoto. 3に示す。成形体が変形しているのに対して、NMPを用いて70°C、60分抽出を行った抽出体は、変形していないことがわかる。加熱脱脂時の荷重に対する脱脂体の変形量をFig. 5に示す。抽出温度が高く、抽出時間が長い程変形量が少なくなることがわかる。変形量の少ない脱脂体は、抽出率が約15%以上であった。このため、NMPによる各ワックス成分の抽出が抽出率で約15%以上である抽出体から良好な脱脂体が得られると考えられる。変形のない脱脂体の脱脂率は、90.8~94.2%であった。

III-6 焼結

Photo. 4 SEM images of sintered specimen.

変形のない脱脂体を焼成して得られた焼結体の断面をPhoto. 4に示す。焼結体は、数 μm の独立ポアが均一に分散しており、エッチングによりオーステナイト組織が観察できた。焼結体の相対密度は95.2~96.2%と高い値が得られた。焼結体の残留炭素量は、85.3ppmであった。

IV まとめ

N-メチルピロリドンを用いて抽出脱脂を行った結果、以下のことが明らかになった。

- 1) NMPは、水と混和するため、抽出脱脂後にNMPとワックス成分の回収、再利用が可能である。
- 2) NMPの揮発が遅いため、加熱脱脂工程前にNMPを除去するには、真空乾燥100°Cで22.5時間以上必要である。しかしながら、ワックス成分が約15%以上除去されている抽出体は、乾燥処理を施していないものでも、加熱脱脂による変形がほとんどない。
- 3) 焼結体の相対密度は95.2~96.2%の高い値が得られた。

以上の結果、NMPを抽出溶剤として使用する事により従来の焼結体⁹⁾と遜色のない焼結体を得ることができ、また抽出工程の安全管理および自然環境対策が可能であると考えられる。

文献

- 1) A. Bose, Robert J. Dowding, Gary M. Allen: Powder injection molding symposium, (1992).
- 2) 藤堂安人, 萩原博之, 杉山俊幸: 日経マテリアル&テクノロジー, 128 (1933) 24.
- 3) 三浦秀士, 権藤寛, 河野富夫, 本田忠敏: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 393.
- 4) 公開特許公報: 平2-101101.
- 5) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 妹尾学: 溶剤ハンドブック, (1976).
- 6) 寒川喜光, 秋房義則, 小野勝史, 金子泰成: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 232.
- 7) 安並裕: Surface Control & 洗浄設計, 60 (1993) 48.
- 8) たとえば寒川喜光, 斎藤勝義, 木田俊幸, 小野勝史, 金子泰成: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 383.