研 究

超臨界二酸化炭素に溶解度を有する分散剤を用いた MIM プロセス

北島 明子^{☆1}, 清水 透^{☆1}, 依田 智^{☆2}, 増井 孝実^{☆3}^{☆1}産業技術総合研究所 機械システム研究部門, 〒305-8564 つくば市並木1-2.^{☆2}産業技術総合研究所 環境調和技術研究部門, 〒305-8565 つくば市東1-1.^{☆3}三重県科学技術振興センター, 〒514-0819 津市高茶屋5-5-45.

MIM Process of Dispersing Agent with Solubility in Supercritical Carbon Dioxide

Akiko Kitajima ^{☆1}, Toru Shimizu ^{☆1}, Satoshi Yoda ^{☆2} and Takami Masui ^{☆3}^{☆1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2Namiki, Tsukuba 305-8564.^{☆2}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1Higashi, Tsukuba 305-8565.^{☆3}Mie Prefecture Science and Technology Promotion Center, 5-5-45 Takachaya, Tsu 514-0819.

Received November 28, 2001

SYNOPSIS

We have studied improvement of debinding process, especially binder extraction method, which is bottle-neck for MIM process. The binder can be extracted by using supercritical carbon dioxide. This extraction method in the MIM process is proved to reduce the debinding time, compared with thermal method. In this study, we report excellent results: the mechanical and physical properties by using, myristic acid and palmitic acid, as dispersing agents, which are dissolved in supercritical carbon dioxide, compared with stearic acid.

KEY WORDS

Supercritical carbon dioxide, MIM process, debinding process, stainless steel powder

1 結 論

射出成形法は、プラスチックの成形加工法として汎用に使われているが、近年この方法はセラミックや金属の成形体をネットシェイプで量産する方法(MIM, CIM)特に精密機械部品の生産方法として有力である。MIMプロセス¹⁾は、混練、射出、脱脂、焼結工程から成る。しかし従来の加熱脱脂法では、射出成形体のバインダを熱分解する際、急激な熱膨張や発生する熱分解ガスなどにより射出成形体が破壊されるのを防ぐために一日から数日の時間が必要であることが問題となっている。

近年は、各分野で超臨界流体の利用の開発が盛んに行われるようになり、超臨界二酸化炭素を抽出溶媒に用いた機械部品の洗浄機なども開発されている。しかしながら、超臨界流体は高温高压であるため、圧力容器と昇圧ポンプなどの初期設備投資が必要である。そのため実用化は、カフェイン、ホップ、フレーバー等の一部に限られている。

与川と中島は、超臨界流体への低分子バインダ成分(高級脂肪酸、高級アルコール)の溶解度を測定し、この結果を踏まえて低分子と高分子の複数の成分を組み合わせたバインダを作成しアルミナ、ジルコニア、窒化珪素等の射出成形体を作成し従来の加熱脱脂法と比べて極めて短時間でバインダを除去

することができることを示した²⁾。また西川らは成形体中での低分子バインダの拡散方程式を用いて抽出率の実験値を相関することで、低分子のバインダの有効拡散係数を算出している³⁻⁵⁾。滝島らは、低分子成分をパラフィンワックスにするなど独自のバインダを開発しアルミナや超硬合金の射出成形プロセスに超臨界流体抽出法で脱脂を行う研究について報告している⁶⁻⁸⁾。

著者らは、これまでにこの問題を解決すべくステンレス粉、Ti-Al金属間化合物のMIMプロセスの脱脂工程に超臨界二酸化炭素を用いる方法について検討を行い、超臨界二酸化炭素を用いるバインダの抽出時間は加熱脱脂法に比べ非常に短く2.5時間程度であり、脱脂体も変形、割れ、膨れが発生しないことを報告した⁹⁻¹⁵⁾。

本研究では、従来のステアリン酸に比べて10~100倍の超臨界二酸化炭素に溶解度を有する高級脂肪酸(ミリスチン酸とパルミチン酸)¹⁶⁻¹⁸⁾を分散剤に用いてそれぞれMIMプロセスによりSUS316Lの成形を行い、物理的性質、機械的性質、炭素と酸素の残留元素を調べた。また従来のステアリン酸を分散剤に用いた結果との比較について述べる。また、各々のバインダの超臨界二酸化炭素中での赤外吸収スペクトルの測定を行い、抽出挙動の解析を行った。

2 超臨界流体の溶媒特性¹⁰⁾

2.1 超臨界流体の定義

超臨界流体とは、Fig.1に見られるように、臨界温度(T_c)及び臨界圧力(p_c)を越えた非凝縮性高密度(高压)気体と定義されている。Fig.1の臨界点より高温であると気液の共存状態を生じることなく液体と気体の間を移り変わることができ、この領域ではいくら密度を増大させても凝縮が起こらなくなる。この臨界温度以上でかつ臨界圧以上の状態である流体を超臨界流体と呼ぶ。

2.2 超臨界流体のミクロ的性質

臨界点近傍では、僅かな圧力変化によりモル体積あるいはモル密度が大きく変化し、「ゆらぎ」が大きくなる。そのため臨界点近傍では白濁現象が観察され、臨界点は、物の大きな特徴であり、その近傍では次のような興味深い現象が実験的に報告されている。

- (1) 溶解分子周囲に溶媒分子(超臨界流体)が高密度で配位する溶媒和現象が生じる。
- (2) 溶質分子同士の会合体が生成する。
- (3) 極性分子のエントレーナが溶質に選択的に溶媒和を起こす。
- (4) 輸送物性(粘度、拡散係数および熱伝導度)は臨界点近傍では、臨界点から離れた状態における挙動とは異なる温度・密度依存性を示す。

2.3 超臨界流体のマクロ的性質

溶媒の性質を決める支配因子は分子間の相互作用であり、その大きさは分子間距離に強く依存する。密度がほぼ一定の液体が溶媒では分子間距離がほとんど変化せず、温度、圧力を変化させても大幅な物性値の変化はない。これに対して超臨界流体ではその密度を理想気体に近い極めて希薄な状態から液体に相当する高密度な状態まで「連続的」に変化させることが可能で、諸物性の大幅な制御が可能となる。超臨界流体の他の溶媒に見られない特徴を述べる。

- (1) わずかの圧力変化で大きな密度変化が得られる。
- (2) 超臨界流体の密度は、液体と類似しているが、低粘性、高拡散性である。従って、物質移動の面でより有利になる。

Fig.1 Phase diagram of pure component.

- (3) 超臨界流体の熱伝導は著しく大きくなるため、高い熱移動速度が得られる。従って、反応熱などの除去が効果的に行える。

- (4) 溶媒和の効果により、大きな反応速度が得られる。

2.4 超臨界流体の溶解特性

超臨界流体は臨界点をわずかな超えた領域での非凝縮性流体であり、圧縮率が極めて大きいため臨界圧力付近のわずかな圧力変化に伴って密度が大きく変化する。一般に、物質の溶解度は溶媒の密度に比例するため、超臨界流体に対する溶解度は臨界点付近で大きく変化する。また、超臨界流体に対する溶質の溶解度は、超臨界流体と溶質の親和力(相互作用)に強く依存している。

3 実験方法

使用したバインダ成分は、溶解度の大きいパラフィンを多く配合し、射出可能な粘度を考慮して決定し、重量比でパラフィンワックス:ミリスチン酸またはパルミチン酸:ポリエチレン=75:5:20とし加熱融解により均質なバインダを作成した。このバインダ SUS316L ステンレス鋼微粉末(株)アトミック製、平均粒径 $8.00 \sim 10.00 \mu\text{m}$)と充填率の向上を考慮して体積比 SUS316L:Binder=68:32で混練、射出(引張試験片形状)、脱脂、焼結した。脱脂は、液化二酸化炭素を液クロマトグラフ用ポンプで20 MPaに昇圧し超臨界状態にした二酸化炭素を耐圧セルに満たし 55°C に保持し、抽出時間は2.5~6.5 hとして行った。これらの脱脂体を水素(純度99.99%)雰囲気中 1350°C で2 h保持して焼結を行った。また、密度測定は、アルキメデス法により行い、機械的特性は、常温引張試験を行い、引張強度、伸びを測定した。引張試験は、MTS810材料試験機を用い、ビッカース硬さは、明石 AVKmodelにより測定した。赤外吸収スペクトルは、日本分光FTIR-610型を使用し、試料は凍結乾燥微粉砕後KBrで打錠し(試料濃度0.5 wt%)、透過法を用いて測定した。元素分析は、燃焼赤外線吸収法で行った。

4 実験結果と考察

超臨界二酸化炭素に溶解度を有する高級脂肪酸のミリスチン酸、パルミチン酸を分散剤としたバインダを用いて超臨界脱脂を行った結果、Fig.2に示すように脱脂率は2.5時間まで急激に増加し、それを超えると飽和状態になる。ミリスチン酸、パルミチン酸を含有する射出成形体は、何れもステアリン酸含有の射出成形体の脱脂率(60%)¹⁰⁻¹⁵⁾より高く、脱脂時間2.5 h以上で75%(超臨界二酸化炭素による抽出されるべき抽出率の95%を越えている)を越えている。また、これは従来の加熱脱脂法に比べて1/10から1/20時間で脱脂できることを示している。

Fig.3はミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の化学構造式を示しており同じ高級脂肪酸でも側鎖の炭素数が2つずつ大きくなっていることがわかる。超臨界流体に対する溶質の溶解度は、超臨界流体と溶質の親和力(相互作用)に強く

Fig.2 Dependence of extraction yield on extraction time.

Long-chain fatty acid	m.p.
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54°C
Myristic acid	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63°C
Palmitic acid	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70°C
Stearic acid	

Fig.3 Chemical structure of long-chain fatty acids.

依存することから、二酸化炭素が溶媒和する高級脂肪酸の側鎖の長さが溶解度に大きく影響し、Fig.4に示すようにミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸単体の超臨界二酸化炭素の溶解度はステアリン酸を基準とした場合、ミリスチン酸、パルミチン酸は、10～100倍程度になっている。ミリスチン酸、パルミチン酸はパラフィンワックスと同等の溶解度を持っており高い脱脂率を得ることができる¹⁶⁻¹⁸⁾。

また、各々のバイндаの抽出挙動を解析するために、超臨界二酸化炭素中でのバイндаのIRスペクトルの測定を試み、各々の高級脂肪酸の抽出前と後のIRの吸収スペクトルを測定した結果をFig.5に示す。抽出前と抽出後で各々バイндаのパラフィンと脂肪酸のメチレン鎖の吸収帯である 2800 cm^{-1} ～ 3000 cm^{-1} 吸光度強度がミリスチン酸>パルミチン酸>ステアリン酸の順で減少していることが定性的にわかる。以上のことから超臨界二酸化炭素を抽出溶媒とした脱脂を行う場合、超臨界二酸化炭素に大きな溶解度を有するミリスチン酸やパルミチン酸を分散剤として用いることが脱脂率の向上に繋がることがわかる。

ミリスチン酸やパルミチン酸を成分に含む射出成形体を超臨界脱脂後、その焼結体の物理的、機械的性質を測定した。その結果をFig.6～Fig.8に示す。相対密度は、Fig.6より2.5h以上で96%を越え脱脂時間の増加に伴い微増し6.5hで97%に

Fig.4 The solubility of long-chain fatty acids in SCCO₂. y₂: Solubility (molar fraction), p: Pressure

Fig.5 IR spectrum of each long-chain fatty acids which are contained by injection compacts extracted by supercritical carbon dioxide.

Fig.6 Relationship between extraction time and relative density.

達する。引張強度は、Fig.7より脱脂時間に依存せず、500MPaを越える値が得られ、伸びも、Fig.8より脱脂時間に依存せず50%を越えている。以上のことよりミリスチン酸やパルミチン酸を分散剤にしてMIMプロセスを行った結果の脱脂率や焼結体の物理的性質、機械的性質には大きな差が無いことがわかった。これに対してステアリン酸を分散剤に用いてMIM

Fig.7 Relationship between extraction time and UTS.

Fig.8 Relationship between extraction time and elongation.

Fig.9 Relationship between extraction time and residual Oxygen.

プロセスを行った結果は、脱脂率は60%, 相対密度は90%, 引張強度は443.8MPa, 伸びは21.5%となっている⁹⁻¹¹⁾。

ミリスチン酸あるいはパルミチン酸を分散剤にしたバインダを用いてMIMプロセスを行った場合、ステアリン酸を分散剤にしたものに比べて、物理的性質、機械的性質が向上した。これは、第一に脱脂率の向上が上げられ、脱脂時間2.5h以上では脱脂率は75% (超臨界二酸化炭素による抽出されるべき抽出率は95%を越えている) を越えている。また、Fig.9に示す焼結体の元素分析結果から、焼結体の酸素量は、原料粉と同程度かあるいは減少している。Fig.10に示すように酸化珪素の粒界への析出が減少したと推察される。このため物理的性質、機械的性質が向上したと考えられる。焼結体の炭素量は、Fig.11より原料粉より増加しているが、ビッカース硬さはFig.12に見られるように通常のMIM製品に比べて小さな値になっている。以上のことから、超臨界二酸化炭素を抽出溶媒としてMIMプロセスの脱脂工程に応用した場合、バインダの分散剤として、超臨界二酸化炭素に溶解度を有するミリスチン酸またはパルミチン酸が優れていることがわかった。

5 結 言

- (1) 超臨界二酸化炭素を抽出溶媒としてMIMプロセスの脱脂工程に応用した場合、従来法の加熱脱脂と比較して脱脂時

Fig.10 SEM micrograph of fracture surface of sintered body.

Fig.11 Relationship between extraction time and residual Carbon.

Fig.12 Relationship between extraction time and Vickers hardness.

間を 1/10 ~ 1/20 時間に短縮することが可能である。

- (2) 超臨界二酸化炭素を抽出溶媒としてMIMプロセスの脱脂工程に応用した場合、バインダの分散剤としては、超臨界二酸化炭素に溶解度を有するミリスチン酸もしくはパルミチン酸が最適である。
- (3) 超臨界二酸化炭素を抽出溶媒としてMIMプロセスの脱脂工程に応用したその焼結体は、従来法の加熱脱脂と比較して同等以上の物理的性質、機械的性質を有する。

文 献

- 1) R.M.German, 三浦秀士, 高木研一郎訳: 粉体冶金の科学, 内田老鶴園, (1996).
- 2) 与川, 中島: 化学工学, 52(1988)513-515.
- 3) 西川: 日本公開特許広報, JP04120204, (1992).
- 4) 西川, 若尾, 中島, 佐藤, 与川: 化学工学論文集, 16(1990) 647-651.
- 5) E.Nishikawa, N.Wakao, N.Nakashima: J. Supercritical Fluids, (1991)4265.
- 6) 滝島, 松本, 舩岡, 向, 酒井: 化学工学論文集, 17(1991)243-251.
- 7) 滝島, 松本, 長崎, 舩岡, 向, 酒井: 化学工学論文集, 17 (1991)716-723.
- 8) 滝島: 文部省科学研究費補助金重点領域研究「超臨界流体の溶媒特性の解明とその高度な工学的利用」平成5年度成果報告書, (1994)187-192.
- 9) 清水透, 望月諭, 佐野利男, 淵沢定克: "MIMプロセスにおける超臨界二酸化炭素による脱脂法—超臨界脱脂プロセスとバインダーの脱脂条件—", 粉体および粉末冶金, 43 (1996)1188-1192.
- 10) 清水透, 望月諭, 佐野利男, 淵沢定克: "超臨界二酸化炭素を用いたMIMプロセスの研究", 機械技術研究所報, 51 (1997)41-48.
- 11) 望月諭: "金属粉末射出成形における超臨界二酸化炭素を用いた脱脂法", 平成八年度宇都宮大学大学院工学研究科機械システム工学専攻修士論文.
- 12) 清水透, 北島明子, R.Ibrahim, M.bin Mustapha, 佐野利男: "超臨界二酸化炭素による脱脂法を用いたMIMのためのバインダー評価", 機械技術研究所報, 54(2000)1-5.
- 13) T.Shimizu and T.Sano: "A Debinding Method Using Supercritical CO₂ on MIM Process", Proceeding of the 1996 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, (1996)9-207-212.
- 14) T.Shimizu, Y.Murakoshi and T.Sano: "Evaluations of Binder systems for Supercritical Carbon-Dioxide Debinding Process", Proceedings of 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, (1998)103-108.
- 15) T.Shimizu, A.Kitajima, M.Nose, S.Fuchizawa and T.Sano: "Production of large size parts by MIM process", Proceeding of the International Conferences on Advances in Materials and Processing Technologies, (1999)791-796.
- 16) 荒井康彦: "超臨界流体の溶解度", 平成11年度工業技術院集中型移動研究室「高圧反応化学の最前線—超臨界流体」要旨集 41-44.
- 17) A.Kramer and G.Thodos: "Solubility of 1-Octadecanol and Stearic Acid in Supercritical Carbon Dioxide", J. Chem Eng. Data, vol.34, No.7 (1989)184-187.
- 18) P.Matheswari, Z.L.Nikolov, T.M.White and R.Hartel: "Solubility of Fatty acid in Supercritical Carbon Dioxide", JAOCS, 69, 11, (1992)1069-1076.
- 19) 内田博久, 荒井康彦: "超臨界流体の溶媒特性, 熱物性", vol.13 No.1, 通巻 42 号.