流動特性と射出成形性に及ぼすアルミナコンパウンド中の バインダー組成の影響†

石 樽 芳 直* 長 屋 喜 八** 傍 島 章**

Influence of Organic Binder Composition in Alumina Compound on its Flow Properties and Feasibility for Injection Molding

by

Yoshinao ISHIGURE*, Kihachi NAGAYA** and Akira SOBAJIMA**

Alumina compounds with 20~40 vol% powder concentrations in two mixture systems of organic binders were prepared to discuss their flow properties and feasibility for injection molding. The selected mixture systems (A) and (B) had the bonding resin/plasticizer/lubricant content ratio of 85/10/5 and 65/20/15, respectively. The results obtained were as follows:

All compounds showed a non-Newtonian flow and the type of flow could be characterized as shear thinning. Mixture system (A) flowed likely as a Bingham body, but (B) flowed as a pseudo-plastic body. The relation between apparent viscosity and powder concentration was well fit to Farris's Eq., and the inherent viscosity calculated was 8.3 Pa · s for (A) and 1.1 Pa · s for (B) at 165°C.

Mold inner pressure patterns during injection molding differed largely in two mixture systems (A, B). In the mixture system (A) the mold inner pressure less transmitted from the injection pressure, and the filling time was slower than in the mixture system (B).

Internal cracks appeared at the dewaxing stage, and their shape and size were influenced by the composition of organic binders.

Key words: Ceramics injection molding, Flow properties, Feasibility of injection molding, Mold inner pressure, Internal cracks

1 緒 言

実用的なファインセラミックス製品を製造する場合、多くの成形方法¹⁾の中からおのおの目的とする製品に応じてその成形方法が選択されている。その中でも射出成形法²⁾⁻⁴⁾は、(1)三次元の複雑形状製品を精度良く成形できる、(2)大量生産が可能である、(3)二次加工が比較的少ないなどの多く優れた長所を持つ製造プロセスとして注目されている反面、(1)金型費が高くまた製品形状などを考慮した金型構造を決めるために固有技術が必要である、(2)工程数が多く成形条件の制御が難しく均質な製品を得にくい、(3)成形原料系の調整が難しいなどの解決すべき技術課題を持つ。

可塑成形に分類される射出成形では、原料となるセラミックス粉末と有機系の成形助剤(有機バインダーあるいはバインダーと総称されている)の混練物(以下コンパウンド)の温度変化による賦形(流動)と保形(固化)という相反するレオロジカルな性質を持つよう調整する必要がある、これらの調整にはバインダ

ーが大きな役割を果たしていると考えられている。

工業的に使われているバインダー⁵⁾は主として流動・保形の役割をする樹脂・ワックス・可塑剤・滑剤、粉末の均一分散および粉末/バインダー界面の濡れ性を改善する分散剤や表面処理剤からなり、これらを適当に組み合わせた多成分系のバインダー組成物が用いられているが、多くの場合ノウハウとして保有され公開されることは少ないのが現状である。

この成形法で重要な要因である原料系の流動特性に関する報告はセラミックス粉末/単一樹脂系の基本的な把握を目的とするものが多く⁶⁾⁻⁸⁾、工業レベルで用いられる多成分系に関する報告や金型内充てん挙動に関する報告は少ない^{9),10)}。本報告では、多成分系バインダー組成のコンパウンドの流動特性に及ぼすバインダー成分(特に可塑剤・滑剤)の影響と射出成形時の金型内充てん挙動を検討した。

2 実 験

2・1 試料

† 原稿受理 平成3年3月14日 Received Mar. 14, 1991

* 正 会 員 岐阜県工業技術センター 岐阜県羽島郡笠松町北及, Gifu Prefectural Industrial Research Technical Center, Kitaoyobi, Kasamatsu-cho, Hashima-gun, Gifu

** 岐阜県工業技術センター 岐阜県羽島郡笠松町北及, Gifu Prefectural Industrial Research Technical Center, Kitaoyobi, Kasamatsu-cho, Hashima-gun, Gifu

Fig. 1. TEM photograph of alumina powder (AES-11E).

セラミックス粉末としてアルミナ（住友化学工業, AES-11E）を使用した。Fig. 1 の TEM 写真像に示すように六角板状の結晶形態を持ち、その主な性質は、密度 3950 kg/m^3 、平均粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ で、液相としてオレイン酸（特級試薬）を用いて測定した限界粉末体積濃度 CPVC は $67.84 \text{ vol}\%$ である。

有機バインダーは Table I に示すように樹脂結合剤（以下 R）として分子量の異なる 2 種類のポリスチレン（PSt）、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（EVA、酢酸ビニル含量 $33 \text{ wt}\%$ ）、アクリル樹脂、可塑剤（以下 P）としてフタル酸ジブチル（DBP）、滑剤（以下 L）としてステアリン酸（St-acid）を用い、R/(P+L) の重量比率が $85/15$ 、 $65/35$ と大きく異なるバインダー組成 A、B をモデル的に選んだ。（ただし、P/L の比率は $2/1$ 、 $4/3$ と異なる）

流動特性測定用コンパウンドの粉末濃度は、バインダー組成がコンパウンドの流動特性に及ぼす影響を把握するため、比較的低濃度の 20 、 30 、 $40 \text{ vol}\%$ とし、射出成形に用いたコンパウンドの粉末濃度は木平らが CPVC 近傍の混練パターンから決めた最適な粉末濃度（CPVC の $85\sim 90\%$ ）より、その最高値の約 90% に相当する $60 \text{ vol}\%$ として、混合容積 500 cc 、バンバリー形ブレードを 2 枚持つ加圧型ニーダ（森山製作所, DS0.5-3 型）により、ブレード回転数 55 rpm 、混合槽温度 170°C 、加圧力 60 kPa で 20 min 混練し、放冷後粉碎しておおのの測定に供した。以下、例え

Fig. 2. The shape and size of used mold having two rectangular bar cavities with one point gate and two point gates (gate size is $2 \times 4 \text{ mm}$). Load cells are set up under the ejector pins near the gate and near the end of cavity in the cavity with one point gate (the distance between the center of each pin is 52 mm , pin diameter is 4 mm).

ばバインダー組成 A の粉末濃度 $20 \text{ vol}\%$ のコンパウンド組成物を A-20 のように表す。

2・2 流動特性の測定

キャピラリー型粘度計を万能引張試験機（島津製作所, AG-10TB 型）に取付け、細管流動における一定ひずみ速度下の押出し荷重応答を測定し、ダイス管壁でのせん断流動を仮定して常法により、みかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_a (\text{s}^{-1})$ 、みかけのせん断応力 $\tau_a (\text{Pa})$ 、みかけの粘度 $\eta_a (\text{Pa} \cdot \text{s})$ を求めた。（式は省略する。）

使用したキャピラリー型粘度計は、シリンダー径が 10 mm φ、ダイスは管長補正⁶⁾を考慮して L/R が比較的大きな 20 （直径 1 mm φ・管長 10 mm 、リザーバーはフラット）のものを用い、シリンダー温度はコンパウンド組成 A では 135 、 150 、 165 、 180°C 、B では 120 、 135 、 150 、 165°C 、押出し速度 5 、 10 、 50 、 100 、 500 mm/min （ $\dot{\gamma}_a$ でおおのの 67 、 133 、 667 、 1333 、 6667 s^{-1} に対応）の条件で測定した。

2・3 射出成形性と内部欠陥

射出成形機（三城精機製作所, SAV-60-52 形）により Fig. 2 に示す $5 \times 60 \times 4 \text{ mm}$ の短冊状の試験片を 1 点サイドゲート、2 点サイドゲートで同時成形した。

主な射出成形条件は、射出圧力（一次圧） 73.5 MPa 、シリンダー温度 170°C 、金型温度 30°C 、成形サイクル 23 sec （射出時間 8 sec 、冷却時間 15 sec ）、射出速度 50 、 65 、 80% （使用した成形機のゲージ値）で通常プラスチックの成形で行われているクッションをとり一次圧と同じ二次圧（保

Table I. Compositions of organic binder compounds.

Symb.	As bonding resins (R)				As plasticizer (P) DBP	As lubricant (L) stearic acid	R/(P+L) ratio	P/L ratio
	HM-PS ⁽¹⁾	LM-PS ⁽²⁾	EVA ⁽³⁾	PAc ⁽⁴⁾				
A	31.3	19.7	17.0	17.0	10.0	5.0	85/15	2/1
B	23.9	15.1	13.0	13.0	20.0	15.0	65/35	4/3

1) High molecular polystyrene (Toporex 500, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.).

2) Low molecular polystyrene (Himer-ST95, Sanyo Chemical Industries, Ltd.).

3) Ethylene-vinyl acetate copolymer (Evaflex V577-2, Dupont Mitsui Polychemical, Co.).

4) Acrylic resin (Finedic A-246, Dainippon Ink and Chemicals, Inc.).

圧)をかけて成形した場合の金型内圧変化を1点サイドゲート製品部のゲート口近くおよびキャピティ末端のエジェクタピン下におおのロードセルをセットして測定した。なお、エジェクタピン径は4 mmφ、ピン中心間距離は52 mmである。

射出成形によって得られた一次成形体(以下グリーン)を大気雰囲気中で5°C/hの昇温速度で500°Cまで加熱し熱分解によりバインダー成分を除去した脱脂体を経て、1550°C、3 h焼成して焼結体を作成した。

グリーン、脱脂体および焼結体の内部欠陥を軟X線透過装置により観察、写真撮影を行った。

3 結果と考察

3・1 流動特性

コンパウンドの流動特性の検討に先立ち、コンパウンドの調整と同じ条件で混練したバインダー組成物(PSt/EVA/アクリル樹脂/DBP/St-acid系)の混練状態と細管流動を検討した。Fig. 3のバインダー組成Bの顕微鏡写真に見られるように、この系は非相溶で不均一な分散状態を示し、系全体が流動可能な温度での流動測定は不可能であった。バインダー成分は粉末と共に混練することで、充分せん断力を受けてマクロ的には均一に分散すると推定されるが、コンパウンド中の粉末の分散・凝集状態も含めてこれらを顕微鏡などにより一次的に評価することは困難であり、流動特性の測定によるレオロジカルな指標で推定する以外にないと考えられる。

Fig. 4の(a)の165°CにおけるA-20, 30, 40およびB-20, 30, 40の η_a vs. $\dot{\gamma}_a$ 両対数プロットに見られるように、コンパウンド組成物は今回の実験範囲では非ニュートン流動し、せん断速度が増すと粘度が低下するせん断速度流動化を示した。等温におけるせん断速度流動化は式(1)のべき乗則で表せる。

$$\tau_a = \tau_0 + k\dot{\gamma}_a^n \quad (1)$$

上式で τ_a :せん断応力, τ_0 :降伏値(あるいは降伏応力), $\dot{\gamma}_a$:せん断速度, n :流動挙動指数, k :定数である。構造粘性を示すせん断速度流動化は、降伏値の有無により擬塑性流動($\tau_0=0$, $n<1$)とビンガム流動(あるいは塑性流動, $\tau_0>0$, $n<1$)とに区別さ

Fig. 3. Photograph of the inhomogeneous state in kneaded organic binder compound (B).

Fig. 4. Dependence of apparent viscosity on apparent shear rate, illustrating (a) the effect of powder concentration, (b) the effect of measured temperature.

れるが両者の違いは必ずしも明確ではなく、その区別は測定するせん断速度範囲に依存すると考えられる。鈴木らは、粉末濃度が40~50 vol%のアルミナ/PP分散系のコーンプレート型粘度計による測定の結果、せん断速度範囲 $10^{-1} \sim 10^1 \text{ s}^{-1}$ の低せん断速度域ではせん断速度流動化よりはむしろニュートン流動に近づくことを報告している。

Fig. 4(a)では、厳密には $\dot{\gamma}_a$ が400~600 s^{-1} 付近で変移点が存在するように見えるが、 $\dot{\gamma}_a$ が $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲で1本の回帰直線で結んで擬塑性流動と見なした場合、 η_a と $\dot{\gamma}_a$ の関係は式(1)の両辺を $\tau_0=0$ として $\dot{\gamma}_a$ で除した式(2)で一般化され、

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}_a} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_a} + k\dot{\gamma}_a^{n-1} \\ = k\dot{\gamma}_a^{-m} \quad (m=1-n) \quad (2)$$

$$\log \eta_a = \log k - m \log \dot{\gamma}_a \quad (2')$$

さらに式(2)の両辺の対数を取り得られる式(2)'でおおのこの濃度と測定温度ごとに整理した結果、良く適

Table II. Parameters representing flow characteristics: m , $\log k$, τ_0 , η_∞ , S .

Compound		A					B				
Powder conc. (vol %)	temp. (°C)	m	$\log k$	τ_0 (Pa)	η_∞ (Pa · s)	S	m	$\log k$	τ_0 (Pa)	η_∞ (Pa · s)	S
20	120	—	—	—	—	—	0.326	3.035	863	5.0	10.0
	135	0.300	3.653	3137	28.4	8.0	0.349	2.920	658	3.0	10.9
	150	0.323	3.510	2703	15.0	10.8	0.413	2.971	650	1.8	12.5
	165	0.345	3.270	1669	6.6	12.2	0.498	3.050	597	1.0	13.4
	180	0.328	3.050	1006	4.8	11.7	—	—	—	—	—
30	120	—	—	—	—	—	0.398	3.461	2038	6.7	11.9
	135	0.321	3.812	5045	31.9	9.7	0.414	3.366	1636	4.5	12.6
	150	0.349	3.728	4298	19.3	11.3	0.475	3.310	1368	1.9	16.3
	165	0.383	3.607	3369	9.9	13.6	0.564	3.544	1646	1.4	16.3
	180	0.433	3.567	2719	5.5	15.0	—	—	—	—	—
40	120	—	—	—	—	—	0.393	3.716	3270	13.5	9.8
	135	0.357	4.257	12518	65.0	9.5	0.458	3.706	3109	6.5	13.1
	150	0.381	4.065	9968	28.6	14.0	0.467	3.583	2501	4.1	15.2
	165	0.436	3.935	6102	12.7	14.2	0.574	3.630	2138	1.4	19.6
	180	0.481	3.983	6412	8.5	16.7	—	—	—	—	—

合していた。得られた m と $\log k$ を Table II に示す。直線の傾き m はニュートン流動からのはずれを表し（以下 m を非ニュートン性指数と呼ぶ）、P+L の割合が大きいバインダー組成 B の方が非ニュートン性が大きくなり（粘度のせん断速度依存性が強い）、濃度が高いほど非ニュートン性指数 m は大きくなる傾向がある。

一方、 γ_a が $10^2 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ の範囲で γ_a vs. τ_a をプロットした流動曲線（図は省略）を低せん断速度側へ延長するとみかけ上の降伏値が存在するように見え、この傾向は粉末濃度が高い場合に著しい。こうした塑性流動的性質は、金型内にコンパウンドが充てんされる際、特に充てん末期のゆっくりとしたキャビティ（製品部）内流動を支配するとともに、金型からの離型時のグリーンの突き上げ変形やハンドリングの際壊れにくいという保形性能とも大きな関わりがあると考えられる。降伏値を考慮した非直線的な塑性流動の関係式はいろいろ提案されている¹¹⁾。式(3)で表される Casson の式は多くの粒子分散系で良く適合することが知られており、本実験のデータを Casson の式で整理し、その適合性を検討した。

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta_\infty^{0.5} \gamma^{0.5} \quad (3)$$

上式で τ : せん断応力, τ_0 : 降伏値, η_∞ : せん断速度が ∞ における粘度, γ : せん断速度である。

η_∞ は粒子分散系に存在しているレオロジカルな構造性的影響を取り除いたせん断速度が ∞ 時の粘度であり、この η_∞ を含む式(4)の Asbeck の式についても同様にその適

合性を検討した。

$$\log \frac{\eta}{\eta_\infty} = S \gamma^{-0.5} \quad (4)$$

上式で η : 粘度, S : 粒子分散系に存在するレオロジカルな構造性的指標（構造粘性の度合や粒子の凝集などの程度を表す）である。

$\tau^{0.5}$ vs. $\gamma^{0.5}$ の Casson プロットと $\log \eta$ vs. $\gamma^{0.5}$ の Asbeck プロット（せん断速度が 300 s^{-1} 以上）は良好な直線関係が得られ、Casson の式から τ_0 と η_∞ を、Asbeck の式からは S を求めた。その結果を Table II に示した。 m と S はともに構造粘性に關与するパラメータで非常に良い相関関係があった。

降伏値 τ_0 はバインダー組成 A の方が B に比して大きく、A の方に塑性流動的な性質が強く現れ、粉末の濃度が高くまた温度が低いほど顕著である。

樹脂および樹脂系充てん材料の流動の温度依存性は式(5)の Andrade 型を示すことが知られている¹⁵⁾。

$$\eta_a = C \exp(-\Delta E/RT) \quad (5)$$

上式で η_a : みかけの粘度, C : 定数, ΔE : 流動のみかけの活性化エネルギー, R : ガス定数, T : 温度 (K) である。測定温度 (135, 150, 165°C) ごとの γ_a vs. τ_a プロットである Fig. 4 の (b) に見られるように、温度が高くなると非ニュートン性は大きくなり流動の

Table III. Apparent activation energy of flow: ΔE (kJ/mol).

Compound	A					B				
Powder conc. (vol %)	Apparent shear rate (s ⁻¹)					Apparent shear rate (s ⁻¹)				
	67	133	667	1333	6667	67	133	667	1333	6667
20	58.4	51.3	55.6	55.6	67.9	25.8	28.5	32.8	36.0	41.2
30	59.6	56.6	61.3	64.3	72.9	36.5	27.7	36.8	40.9	49.0
40	56.0	54.3	68.6	62.4	73.5	12.5	21.6	31.2	35.7	48.4

Fig. 5. Relation between apparent viscosity and volume fraction of powder. The real and broken line curves are plotted to Farris's equation with calculated α at each temperature respectively.

温度依存性は一樣ではなくなる。 $1/T$ vs. $\log \eta_0$ の Arrhenius プロットを粉末濃度、せん断速度ごとにを行い、得られた ΔE (kJ/mol) を Table III に示す。

その結果、流動の温度依存性を表す ΔE はバインダー組成 A の方が大きく、粉末濃度の増加に伴い高くなる。 ΔE はせん断速度に依存性があり、その傾向は高せん断速度 ($\dot{\gamma} \geq 666 \text{ s}^{-1}$) で著しい。

粉末の濃度は当然のことながらコンパウンドの流動特性に影響し、特にそれは粘度に著しく現れる。

Fig. 5 に A, B おおのの金型充てん時のせん断速度域に近いと考えられる $\dot{\gamma}_0 = 1333 \text{ s}^{-1}$ の 135, 150, 165°C における粘度と粉末濃度の関係をプロットした。

この関係は樹脂/セラミックス粉末分散系の粘度-粉末濃度関係に対して有効な Farris の式 (式 (6)) に良く適合した。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = (1 - V)^{-\alpha} \quad (6)$$

上式で η_r : 相対粘度 (コンパウンドの粘度 η とバインダー組成物の固有粘度 η_0 の比), V : 粉末濃度, α : 定数である。

高橋らはアルミナ/PP 系で同様な整理を行い、 $\alpha = 2$ を得ている。筆者らの場合は B の 165°C を除き α は 2.9~3.5 となり、理論的に導き出される α の最小値 3 に近い。(α は粒子間の相互作用力や粉末の粒度分布に関連する定数で、一般に粒径に関する球形粒子の最密充てんになるような分布の時に混練物は最も低い理想的な流動をし、それに対応する α は最小値 3 をとる⁶⁾) このことから今回の実験でのコンパウンドは充てんしたアルミナ粉末の粒度分布が良く調整されていることを加味しても比較的分散性が良好であったと

考えられた。 Fig. 5 の図中に示したようにバインダー組成物の固有粘度 η_0 が推定され、165°C における A, B の固有粘度の推定値はおおの 8.3, 1.1 Pa·s と大きな差が認められた。この η_0 は Casson (または Asbeck) の式から得られる η_{∞} の値とかなり一致している。

プラスチックの流動は本実験で用いたセラミックスコンパウンドと同様なせん断速度流動化で特性化される。両者の細管流動における大きな差異は、セラミックスコンパウンドには寒川⁹⁾や高橋¹⁷⁾が報告しているように、弾性的な性質に関係があるとされているバラス効果がみられず、ダイスウェル (die-swell, 流出物径と管径の比) はほぼ 1 であった。

ダイスウェルがないセラミックスコンパウンドは、射出成形時にジェットング現象 (細く絞られたゲートから流れ込む融体がキャビティ内を複雑に蛇行しながら充てんする挙動) を生じやすく、空氣の巻き込み、フローマークやウェルドの発生などの成形不良の原因になると考えられる。

また、不安定流動の一つであるメルトフラクチャー、あるいは西村¹⁸⁾がガラス繊維を高充てん (60 vol%) した不飽和ポリエステルブリックスの流動で報告しているすべり流動などの特異な流動挙動は今回の実験範囲では見られなかった。

3・2 射出成形性と内部欠陥

セラミックスコンパウンドが射出成形時に示す金型内への充てん挙動は、プラスチックの場合とほぼ同じと考えられ、温度・圧力・時間の因子により決定される。

Mutsuddy⁴⁾は、金型内への充てん過程を次の 6 つの段階に分けている。(1) Dead stage: スクリューが前進し始め融体が成形機のノズルから金型内のスプルおよびランナ部に流れ込む段階、(2) Mold filling stage: 融体がキャビティ内に入り、満たす段階、(3) Pressure buildup stage: キャビティ内への充てんが完了するとともに射出圧力が伝達される段階 (この段階で既に冷却固化が始まる)、(4) Packing stage: (3) の段階と明確な違いはないがこの段階での充てん速度は非常に遅く、またこの段階でスクリューの後退が始まる、(5) Discharge stage: ゲートはまだシールされず、ランナ部の圧力が 0 またはキャビティ内の圧力より低くなり逆流し始めるが通常は二次圧 (保圧) によりさらに充てんする、(6) Cooling stage: ゲートシールが完了しキャビティ内では冷却固化が進む。

これらの過程は動的であるため各段階は必ずしも明確に区別されずオーバーラップする。

Fig. 6 の (a), (b) におおの射出圧力 73.5 MPa, シリンダー温度 170°C, 射出速度 65%, 金型温度 30°C

Fig. 6. Mold inner pressure patterns, (a) compound A (b) compound B, measured under the injection molded condition: injection pressure 73.5 MPa, injection speed 65% (gauge value), cylinder temperature 170°C, mold temperature 30°C.

におけるコンパウンド A, B のゲート付近およびキャビティ末端部の金型内圧パターンを示した。

射出成形機の圧力パターンを同時測定しなかったため Dead stage に対応するスブル・ランナ部の充てん時間を推定できなかったが, A ではキャビティ内での充てん速度が比較的遅いため実線で示すゲート近くの内圧の増加が充てんに伴いゆっくり進み, 破線で示すキャビティ末端付近の内圧の立ち上がりとともに急激に圧力伝達が進みほぼ同時に最高圧力(ゲート付近およびキャビティ末端の最高圧力 P_1 , P_2 はおおよそ 22.0 MPa, 19.7 MPa)に達し, その後冷却固化により圧力は低下する。

A の場合のゲートシールは最高圧力に達した後すぐに起こり, 保圧段階はないと推定される。両内圧測定位置における圧力立ち上がり時間差 Δt はほぼキャビティ内でのコンパウンド融体の充てん時間に相当し 207 msec であった。

B では Δt は 43 msec と A の場合の約 1/5 と充てん速度が速い。Packing stage を経て最高圧力 (P_1 , P_2 は 49.8 MPa, 48.3 MPa) に到達した後, 圧力は急激に低下しその後再び圧力が増してから冷却によると考えられるゆっくりとした圧力低下が見られるが, この現象は射出成形機の一次圧から二次圧(保圧)に切り替わるタイムラグによる圧力変化に起因すると考えられ, この2つの圧力ピークの間で保圧段階に移行する。このことから B ではゲートシールが起こる時点は2番目のピークの後であると推察される。高密度ポリエチレンを射出成形した場合は B とほぼ同じ金

Table IV. Mold inner pressure and filling time.

Compound injection speed (%) ¹⁾	A			B		
	50	65	80	50	65	80
P_1 (MPa) ²⁾	20.4	22.0	22.5	44.4	49.8	54.0
P_2 (MPa) ³⁾	18.2	19.7	20.5	43.2	48.3	52.2
Δt (msec) ⁴⁾	181	207	179	61	43	38

Injection molded under the conditions: injection pressure 73.5 MPa, cylinder temp. 170°C, mold temp. 30°C.

1) Gauge value of using injection molding machine.

2), 3) Maximum pressure measured by load cell 1, 2 respectively.

4) Delayed time of the beginning of pressure buildup between load cell 1, 2.

型内圧パターンを示したことからこの推定は支持される。

Table IV に射出速度を 50, 65, 80% と変化させた時の P_1 , P_2 , Δt を示す。B の P_1 , P_2 は A に比べ約 2.3~2.6 倍高く, B の方が充てん時間も約 3~5 倍速い。

射出速度を 50 から 80% に上げた場合(射出速度はゲージ値であるため必ずしもリニアに変化はしていないと考えられる), 最高圧力は B は約 1.2 倍, A は約 1.1 倍と 10% 程度違い, また充てん時間の差はさらに顕著である。 P_2/P_1 比は A が 0.89~0.91, B は 0.97 とキャビティ内の圧力勾配にも著しい差が認められた。

これらの結果は, 3・1 節で検討した流動特性の結果を良く反映しており, A は粘度が高くまた塑性流動傾向が強いために充てん時間も長く, 圧力伝達も悪くなり, また, 今回行った射出成形条件範囲ではキャビティを流動する速度域が降伏値の影響を受ける範囲に近いので射出速度を変えても充てん時間があまり変化しなかったと考えられる。一方, B は粘性が低いので充てん速度も速くまた圧力伝達も良いと考えられ, 充てん時の流動特性は擬塑性流動が支配的であると推定される。

金型温度に近い 20°C と冷却過程段階の 70°C における A-60, B-60 組成物の熱伝導率をレーザーフラッシュ法で測定したところ, A では 2.67 (20°C), 2.19 (70°C) W/(m·K), B では 2.38 (20°C), 2.05 (70°C) W/(m·K) と A の方が大きく, 相対的な冷却速度の差はコンパウンドの持つ固有の熱定数も関係していると考えられる。

成形した短冊状試験片のグリーン・脱脂体・焼結体の X 線透過写真をとり内部欠陥の状態を検討した結果, グリーンではすべての試料についてこの方法で観察される欠陥は見られなかった。Fig. 7 は X 線透過写真の一例である。A の脱脂体, 焼結体にはともに 10 mm 程度の直線的なはく離したようなクラックが生じている。B では脱脂体, 焼結体ともに小刻みな波状

Fig. 7. X-ray transmitted photographs of rectangular bar, (a) dewaxed specimens, (b) sintered specimens (upper : compound A, lower : compound B, respectively).

の大きな割れが流れ方向に沿って試料の長手方向全体に発生しているのが観察される。(A では約半数にクラックが見られ, B ではすべての試料にクラックが認められた。焼結体では脱脂体に発生したクラックがそのまま固定され, また一部でははく離層が大きくなる場合も見られた。)

クラックは, A では射出成形時に成形体に残留した内部応力が引金となり脱脂過程の加熱で発現し, B の場合はジェットング現象により固形物中に巻き込まれた空気が割れ発生源ではないかと推定された。

このような成形体内部における欠陥の発生にも流動特性が何らかの影響を与えているのではないかと考えられる。しかしながら, 現在, 脱脂のメカニズムがまだ完全には解明されておらず, 流動特性のようなレオロジカルな性質を一義的にこれらに関係づけるにはまだデータが不十分であり, 今後の検討が必要である。

4 結 論

2 種類の異なる有機バインダー組成 (A : R/P/L = 85/10/5, B : R/P/L = 65/20/15) のアルミナコンパウンドの流動特性, 金型内充てん挙動と内部欠陥を検討した結果, 以下の知見を得た。

(1) コンパウンドの流動は非ニュートン性を示し, せん断速度流動化で特性化できる。流動の特性化にはコンパウンドが持つ擬塑性流動と塑性流動的な両性質を考慮して, せん断速度依存性を表す非ニュートン性指数 m , 温度依存性を表す流動の活性化エネルギー ΔE および Casson の式から得られる降伏値 τ_0 で整理することが有効と考えられる。

粘度-粉末濃度の関係は Farris 式に良く適合し, これによりバインダー組成物の固有粘度が推定できる。

(2) 2 種類のコンパウンドが金型内充てん時に示す金型内圧パターンは, コンパウンドの持つ流動特性に従い顕著な充てん時間・圧力伝達の差となって現れる。

(3) 内部欠陥は脱脂段階で発生し, クラックの形態はバインダー組成により異なり A においては射出成形体の残留応力, B ではジェットング現象によって巻き込まれた空気に起因すると思われる。

終りに, 本研究遂行にあたり, 貴重なご助言・ご指導をいただいた名古屋工業大学・窯業技術研究施設の高橋実助教授, 鈴木傑教授の両先生に謝意を表します。

(平成 2 年 10 月 31 日 第 28 回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 高橋 実, 鈴木 傑, 資源処理技術, **35**, 21 (1988).
- 2) 西尾浩明, セラミックス, **25**, 190 (1990).
- 3) 松前利幸, 不破 勲, 吉岡伸宏, 東 啓二, 山本 正, 山本洋一, 素素材, **32**, 2, 17 (1990).
- 4) B. C. Mutsuddy, Industrial Research & Development, July, p. 76 (1983).
- 5) 斉藤勝義, “ファインセラミックス・金属粉体成形用バインダ類の基礎と応用技術”, 3 章 (1988) アイビーシー
- 6) 高橋 実, 鈴木 傑, 荒井英樹, 材料, **35**, 1251 (1986).
- 7) 高橋 実, 鈴木 傑, 荒井英樹, 二反田英人, 材料, **36**, 1185 (1987).
- 8) B. C. Mutsuddy, Proc. Brit. Ceram. Soc. Bull., **62**, 601 (1983).
- 9) 寒川喜光, 斉藤勝義, 田中稔也, 合成樹脂, **35**, 5, 42 (1988).
- 10) Tao Zhang, Zuozhao Jiang, Jianguang Wu and Zheng-gang Chen, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2171 (1990).
- 11) T. C. Patton 著 (植木憲二監訳, 析原重三, 今岡保郎訳), “塗料の流動と顔料分散”, 7 章, 16 章 (1986) 共立出版
- 12) 中平弘志, 高橋 実, 鈴木 傑, “第 26 回粉体に関する討論会講演要旨集”, p. 105 (1988).
- 13) 平井英二, “化学工学シリーズ VI 化学技術者のためのレオロジー”, 1 章 (1978) 科学技術社
- 14) 高橋 実, 鈴木 傑, 粉体工学会誌, **25**, 755 (1988).
- 15) 鈴木 傑, 石川達仁, 高橋 実, 引地康夫, 日本レオロジー学会誌, **16**, 4 (1988).
- 16) R. J. Farris, Trans. Soc. Rheology, **12**, 281 (1968).
- 17) 高橋 実, 鈴木 傑, 粉体工学会誌, **25**, 456 (1988).
- 18) 西村哲夫, 酒井武一, 高分子論文集, **39**, 63 (1982).