凝集が低圧射出成形体の脱脂性に及ぼす影響

中尾修也*, 斎藤充浩*, 田中謙次*, 南井喜一**

The Influence of Agglomeration upon the Dewaxing Properties of Greenwares for Low Pressure Molding

by

Shuya NAKAO[†], Mitsuhiro SAITO[†], Kenji TANAKA[†]
and Kiichi MINAI^{††}

This paper presents the influence of agglomeration upon the flow property of the slurry low pressure molding. (Zr, Sn) TiO₄ powder agglomerate was pulverized by a high speed mixer. The agglomeration state was evaluated by tapping the density and residual by #350 sieving. The flow property was measured by the viscosity and scratch of a grindmeter. The dewaxing properties were evaluated by pore size distribution, the fraction of residual binder after dewaxing, and the rejection ratio of greenware due to crack.

Pulverization of the agglomerate reduces the thixotropy of the slurry, contributing to uniform pore size and residual binder distributions. They all contribute to reducing cracks in greenwares.

Key Words : Agglomeration, Low Pressure Molding, Pore Size, Pulverizing, Dewaxing Property

1. 緒 言

近年、自動車関連部品などの構造用セラミックスを中心に複雑な形状をしたセラミックスの要求が高まっており、これに関する研究も多くなされている¹⁾。電子セラミックスも例外ではなく、特に高周波用誘電体などにおいてその要求が強い²⁾。

複雑な形状を高い寸法精度で成形する方法として射出成形法がある。射出成形法はバインダー中にセラミ

ックス粉末を分散させたスラリーを金型内に射出し、冷却固化して成形体を得る方法である。一般に、バインダーとして熱可塑性樹脂を用いて成形するため、成形圧力を高くする必要があり、設備面で高価なものとなる。そこで成形圧力を低下させるために、ワックス系バインダーを用いる方法が開発された³⁾。

一方、射出成形法に用いるセラミックス粉末の平均粒径は一般に2~10 μ mが適していると言われている。電子セラミックスの場合、電磁氣的機能を付与するために数種類の原料を均一に混合する必要がある。越賀⁴⁾は、原料組成の均一性および電気特性の向上に原料の微粒化が有効であると報告した。

しかし、粉体をサブミクロンまで微粒化すると、粒子が凝集しやすくなる。これまでの研究は、使用する粉体の粒径と流動性が中心になっており^{5~7)}、凝集粒子が流動性や脱脂性に与える影響に関して十分な検討がなされていない。

そこで本研究では、高周波用誘電体材料である(Zr,

平成4年12月19日 受付

* (株)村田製作所 第1セラミック技術部
(〒520-23 滋賀野洲郡野洲町大字篠原 2288)
TEL. 0775-87-5111 内線 3521

** (株)村田製作所 マテリアル事業部
(〒527 滋賀県八日市市東沖野 4-4-1)
TEL. 0748-22-5500

† Ceramic Engineering Dept., I, Murata Manufacturing Co., Ltd.

2288, Ohshinohara, Yasu-cho, Yasu-gun, Shiga 520-23
†† Material Div., Murata Manufacturing Co., Ltd.,
4-4-1, Higasiokino, Yokaiti-shi, Shiga 527

Sn)TiO₄粉末の凝集体の大きさが、スラリーの流動性および成形体の脱脂性に及ぼす影響について調査を行った。

2. 実験方法

2.1 実験条件

(Zr_{0.8}, Sn_{0.2})TiO₄の組成⁸⁾になるように各酸化粉末を配合し、下部駆動型垂直軸攪拌式の高速流動化混合機(ヘンシェルミキサー：(株)三井三池化工機製FM-20B)で予備混合を行い、媒体攪拌ミル(アトライター：(株)三井三池化工機製MA-5D)で乾式混合粉碎を行った。その後、予備混合に用いたヘンシェルミキサーにて解砕処理を行い、処理時間により原料の凝集状態を変化させた。

予備混合の条件は、原料をタンク内容積の50%に相当する5kgを投入し、攪拌羽根の回転数を36.7s⁻¹、混合時間を5分間とした。粉碎条件は、原料3kgを投入し、粉碎ボールにφ5mmのPSZを用い、これを見掛けの体積でタンク内容積の75%充填となる60kgを投入した。アームの回転数は4.17s⁻¹とし、粉碎時間は10分間とした。解砕条件は原料をタンクの内容積の60%に相当する6kgを投入し、攪拌羽根の回転数を36.7s⁻¹、解砕時間を3.5、10分間とした。

低压射出成形用スラリーの調整は、加圧式ニーダー((株)トーション製TD-3)を用いて行った。原料4kgに対して脂肪酸系分散剤を32g添加し60℃で20分間混合し、のちにパラフィワックス140gと、みつろう100gを投入し、60℃で60分間混練した。ブレードの回転数は1s⁻¹で行った。

成形は、低压射出成形機(ニューセラモルダ：(株)高木製作所製MTM-04)に増圧用油圧プランジャを介して3.0MPaの圧力で行った。成形時のスラリー温度は90℃、金型温度は20℃とし、保圧時間は10秒間で行った。成形体の形状は直径10mm、高さ30mmの円柱とした。

成形体と同じ誘電体材料で比表面積が10m²g⁻¹の粉末を作製し(以降、この粉末をバインダー吸収材と称す)、その中に成形体を埋めて脱脂を行った。温度を100℃とし、バインダー吸収材のキャピラリー力によるバインダーを液状で除去する方法(以降、この方法を液状脱脂と称す)と、10℃h⁻¹で350℃まで升温してバインダーを分解して除去する方法(以降、この方法を加熱脱脂と称す)で行った。100℃での液状脱脂のときの脱脂時間は5、15、20時間で行った。

2.2 測定方法

2.2.1 原料の粉体特性

解砕を行った原料は、レーザ回折法(マイクロトラック：SPA)を用いて粒度分布を測定した。簡易BET法(モノソープ：湯浅アイオニックス(株)製)で比表面積を測定した。タッピングを300回行った後かさ密度(以降、タップ密度と称す)を測定((株)セイシン企業製KYT-3000)した。水を媒液としたウェットシブ法で350メッシュのふるい上の重量を測定した。350メッシュのふるい上の重量と供試原料の重量比を計算し、以下ふるい残という。

2.2.2 スラリーの流動性

スラリーの粘度は回転粘度計(レオマト：コントラバス社製115)を用いて等速昇降法により測定した。また、スラリー中の凝集体の大きさはグラインドゲージを用いて、JIS K 5101に基づき測定した。グラインドゲージは硬質特殊合金の板に深さ125~0μmまで連続的に傾斜した溝を有している。125μm側にスラリーを適量のせ、スクレーパを用いて溝の浅いほうに水平に引くと、溝の深さ以上の径の凝集体により直線の跡が残る。そこで、直線の跡の発生位置より凝集体の径と存在量を調べた。いずれもスラリーの温度は90℃で行った。

2.2.3 成形体内の気孔径分布

成形体に含まれる気孔径の分布は、500℃で加熱脱脂した成形体を水銀ポロシメータ(カルロ・エルバ社製2000)を用いて測定した。また、同様の脱脂処理を行った成形体の気孔内に350℃で溶融した鉛を1.5MPaの圧力で圧入し、成形体の表面を研磨した後、鉛の分布をSEMによって観察した。

2.2.4 脱脂性の評価

液状脱脂した成形体中のバインダー残留率の分布を測定するための試料の加工方法についてFig. 1に示す。成形体の側面および底面をエポキシ樹脂でコーティングし、A面からのみバインダーが除去されるように加工し、液状脱脂を行った。脱脂後、成形体をA面

Fig. 1 The method of treating a sample for measuring the residual binder

から5mm間隔で5個切断し、コーティングしていたエポキシ樹脂を剝離した。切断した成形体は500℃で脱脂し、重量減 Δw 、脱脂後の成形体重量 w を求め、成形体内のバインダー残留率 R を以下の式にて定義した。

$$R = (\Delta w/w) / R_0 \quad (1)$$

ここで R_0 は投入したバインダーと混練物との重量比を示す。切断した成形体毎に R を求めた。また、350℃までの加熱脱脂を行った成形体によりクラックの発生を観察し、20個の成形体よりクラックの発生率を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 原料の解砕

Fig. 2に解砕処理を行わなかったものと、解砕処理を5および10分間行ったもの、それぞれの粒度分布を示す。また、**Fig. 3**に解砕時間と原料の比表面積の関係を示した。ヘンシェルミキサーで解砕しても一次粒子の粒度分布に変化はほとんどなく、また比表面積も変化はなく粉碎が行われていないのが分かる。

Fig. 4に解砕時間に対するふるい残の変化を示した。ふるい残については解砕時間とともに減少し、解

Fig. 2 Particle size distribution of pulverized powders

Fig. 3 Relationship between pulverizing time and specific surface area of pulverized powders

Fig. 4 Relationship between pulverizing time and oversize on #350 mesh of pulverized powders

Fig. 5 Relationship between pulverizing time and tap density of pulverized powders

砕前の原料に比べ解砕を10分間行くと約1/2に減少している。ふるい残が解砕時間により減少することから乾式粉碎時に生成した粉体中の大きな凝集体が、解砕されていることが分かる。

Fig. 5に解砕時間に対するタップ密度の関係を示す。解砕時間の増加に従ってタップ密度が減少するのが分る。アトライターで乾式粉碎した原料の凝集体はかなり強く凝集しており⁹⁾、凝集体としての流動性が良いと考えられる。したがって、タッピングによって凝集粒子の移動が起こり、かさ密度が相当高くなる。一方、解砕すると、凝集体の径が小さくなり、その凝集粒子間の相互作用で流動性が悪化し、タップ密度が低下したものと考えられる^{10,11)}。

3.2 原料の凝集がスラリー性状に与える影響

Fig. 6に解砕処理を行わなかったもの(a)、10分間解砕処理を行ったもの(b)の各原料をスラリー化したときの流動曲線を示す。**Fig. 6(a)**は(b)に比べ、チクトロピックな性質が強いことが分かる。剪断速度の上昇とともに剪断応力も増加するが、**Fig. 6(a)**は(b)より剪断応力の増加が大きく、剪断速度が850s⁻¹以上になると応力の増加は少なくなる。剪断速度を減少させると剪断速度850s⁻¹までは応力の減少が大きいが850s⁻¹以下では小さくなる。

Fig. 6 Flow curve in (Zr, Sn)TiO₄-Wax system(at 90°C)

原料の解砕の有無によってチクソトロピックな性質に相違が生じたのは、混練操作を行っても原料中の凝集体はほとんど解砕されずにスラリー中に存在したためと考えられる。さらに、850s⁻¹以下の剪断速度で、凝集体はほとんど解砕されることなく径の大きい粒子のような挙動を示したためと考えられる。解砕処理した原料のスラリーでは大きな径の凝集体は減少し、剪断応力も低下した^{6,7,10}と考えられる。剪断速度が大きくなり剪断応力が5500Pa以上では大きな径の凝集体の解砕が始まり、解砕を行っていない原料によるスラリーにおいて、粘度低下が顕著に起こったものと考えられる。

解砕処理を行っていない原料および10分間行った原料をそれぞれスラリー化したときのスラリー中の凝集体の径についてグラインドゲージで測定した。結果をFig. 7に示す。

解砕を行わなかった原料(Fig. 7(a))では100μm以上の凝集体が多く存在するが、解砕処理を10分間行った原料(Fig. 7(b))はほとんど存在しないことが分る。

3.3 原料の凝集が成形体に及ぼす影響

Fig. 8に解砕処理を行っていない原料(a)、10分間行った原料(b)を用いて成形したそれぞれの成形体内の気孔径分布を示す。Fig. 8(a)では成形体の気孔径分布に大きな2つのピークが存在するのに対し、Fig. 8(b)では気孔径の大きい側のピークが消滅し、均一な気孔径になった成形体となっていることが分かる。平均気孔径も解砕を行った原料による成形体の方が小さくなっている。

Fig. 9は、解砕処理を行っていない原料(a)、10分間

Fig. 7 Image of grind gauge test(at 90°C)

Fig. 8 Pore size distribution of articles after heat treatment

行った原料(b)、で作製した成形体を脱脂した後、気孔に鉛を圧入して気孔の分布をSEM写真で示したものである。黒点が鉛を表している。解砕を行っていない原料の成形体では、鉛が集中している部分が多く存在しているのに対し、解砕処理を10分間行った原料の成形体では集中した部分は気孔径の大きい部分を示し、気孔径分布と同様、解砕を行わなかった原料のものに大きい気孔が確認できる。

3.4 原料の凝集が脱脂に及ぼす影響

成形体を100°Cで液状脱脂を行い、脱脂時間によるバインダーの残留率を整理してFig. 10に示した。

(a) Pulverizing time : 0min

(b) Pulverizing time : 10min

Fig. 9 SEM micrographs of inner side of articles after heat treatment

Fig. 10 Residual binder distribution of greenwares at dewaxing process :
 (●) Dewaxing time 5h, (■) Dewaxing time 15h, (▲) Dewaxing time 20h

液状脱脂を5時間行ったものはいずれも成形体表面でバインダーが減少し、内部までの減少が見られないが、15、20時間の場合では解砕処理を行っていないものを行ったものとの間に違いが見られる。解砕を行ったものは成形体内部までバインダーの減少が顕著に見られ、成形体内で均一に除去されることが分かる。また解砕時間が長くなるとバインダーの除去量は増加する。この分布を成形体表面からの距離で積分し、成形体全体のバインダーの残留率の脱脂時間に対する変化を**Fig. 11**に示す。解砕時間が長くなるにしたがって脱脂速度が大きくなり、脱脂が容易になっている様子

Fig. 11 Effect of dewaxing time on fraction of residual binder in greenwares

が分かる。

成形体は、粒子間の空隙をバインダーが充満している。これを脱脂すると空隙は三次元ネットワークの連続気孔となる。脱脂しても成形体の寸法変化はほとんどないため、バインダーの保有力は気孔径に反比例したキャピラリー力であると考えられる。**Fig. 8(a)**と**(b)**を比較すると、**(b)**の気孔径は小さく均一であり、キャピラリー力は均一で大きい。したがって、バインダーの移動の駆動力は大きくなり脱脂が容易となる。しかし、**(a)**の場合は、気孔径が2つのピークを有し、しかも大きくなるためキャピラリー力は小さくバインダー移動ができにくくなったものと考えられる。

さらに、各時間解砕した原料を用いた成形体をバインダー吸収材内に埋めて、350℃まで加熱脱脂を行った場合の、原料の解砕時間に対するクラックの発生率の関係を**Fig. 12**に示す。解砕時間が長くなるにしたがってクラックの発生率は減少しているのが分かる。一般に、クラックの発生は、脱脂時の成形体内のバインダーの不均一さによる応力の発生、加熱により発生するバインダーの分解ガスの体積膨張などが原因と考えられている¹²⁾。凝集体を解砕すると、成形体内の気孔径が小さく均一になり、液状で脱脂する量も増加す

Fig. 12 Relationship between generation of cracks in articles and powder pulverizing time

る。したがって、バインダー分解時の成形体内で発生するガス量を減少でき、その結果、クラックの発生を抑制できたものと考えられる。

4. 結 言

誘電体材料である $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$ を各酸化物から配合し、アトライターで乾式粉碎を行い、その際に生成される凝集体を解砕し原料を調整した。この凝集粒子が低圧射出成形体およびその脱脂に及ぼす影響について検討を行った。

以下に結果を要約する。

- (1) 凝集体を解砕すると、350メッシュ上のふるい残量は減少し、タップ密度も減少する。
- (2) 加圧ニーダで混練しても、凝集体は解砕されず、スラリー中に残存する。スラリーの流動性は、凝集体の大きさに影響される。
- (3) 凝集体を解砕すると、成形体内部の気孔径は小さく均一になる。気孔径が小さくなるとバインダー移動の駆動力が大きくなり、脱脂は容易になる。
- (4) 凝集体を解砕すると、脱脂体のクラックの発生率は減少する。

Nomenclature

R	: residual binder ratio	(%)	at 500℃	(g)
R_0	: initial binder to powder ratio	(%)	Δw	: difference between the weight of greenware, after heat treatment at 500℃ and after dewaxing process
r	: pore radius	(μm)		(g)
v	: pore volume	(m^3kg^{-1})		
w_0	: weight of the greenware after heat treatment			

References

- 1) Whalen, T. J. and C. F. Johnson : *Ceram. High-Perform. Appl.*, **3**, 293(1983)
- 2) Ishikawa, Y., J. Hattori, M. Andou and T. Nishikawa, : Preprint of Spring meeting of IEICE, Japan, p. C-18, (1988)
- 3) Peletzman I.: *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**, Sept-Oct, 1006-1010(1981)
- 4) Koshika, I., K. Tanaka, I. Inada and K. Wakino : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **28**, 150(1978)
- 5) Willerment., P. A., R. A. Pett and T. J. Whalen : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 744(1978)
- 6) Mangels J. A. and R. M. Williams : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 601(1983)
- 7) Takahasi, M., Y. Suzuki, E. Arai and H. Nitanda : *J. Soc. of Materials Sci., Japan*, **36**, 1185(1987)
- 8) Wakino, K. and H. Tamura : *J. Ceram. Soc., Japan*, **88**, 475(1980)
- 9) Sugawara, M., I. Furusato and K. Hiragashi : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **69**, 1177(1990)
- 10) Arakawa, M., H. Kobayasi, K. Hirota, T. Kimura, Y. Okuda and H. Murata : *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **26**, 638(1989)
- 11) Funtakougakukai : "Funtai Kougaku Binran", p. 146, Nikan Kougyou (1986)
- 12) Kimoto, M., S. Uchida : *J. Japan Soc. Powder and Powder Metallurgy*, **34**, 369(1987)