

## セラミックス粉末の凍結射出成形

Freeze injection and compression molding of fine ceramic powder by using water binder

中 川 威 雄\*・野 口 裕 之\*  
Takeo NAKAGAWA and Hiroyuki NOGUCHI

### 1. は じ め に

セラミックス粉の成形体を製作する場合、粉末のみで形状を作ることは非常に難しく、そのため、粉末に各種のバインダーを加え成形を行っている。しかしながらそのバインダーの配合などはあまり明らかにされていない。

また成形方法も種々の方法が行われており、石膏型を用いる伝統的なスリップキャスト成形や金型を用いるプレス成形、ラバープレス成形などがある。その中でも樹脂バインダーを用いたセラミックス粉の射出成形は複雑な形状を均一に多数成形できるため、大量生産向きであるが実用化されているものはわずかである。セラミックスの射出成形を行うには流動性を得るため多量の有機バインダーをセラミックス粉に混入して射出成形し、成形後バインダーの除去を行っている。しかしながら添加する有機バインダーの量は体積率で半分近くにも達しており、そのためプラスチックの射出成形では見られない色々な問題が発生する。

問題点を列挙すると以下ようになる。

- (1) 樹脂バインダーを用いているため、その除去工程を必要とする。しかも成形体を加熱してバインダーを分解ガス化して除去するが、亀裂の発生や変形を防ぐため昇温速度は遅く、また高温にすることもできないので炉中保持時間は長時間(24時間~1週間)にわたる。
- (2) 除去工程でバインダーを完全に除くと強度的に劣るので、バインダーの一部を残留させなければならない。
- (3) 流動不均一によるバインダーの分布の不均一が製品欠陥となる。
- (4) バインダー量をできるだけ少なくしているため、射出圧、射出温度等の成形条件の範囲が狭くコントロールはやさしくない。

以上のような問題点を多くかかえているが、脱バインダー工程を省略することはできない。

そこでわれわれは有機バインダーに起因する欠点を排除する目的で有機バインダーの代わりに水をバインダー

\*東京大学生産技術研究所 第2部

として用いセラミックスの成形を試みた。

### 2. 凍結射出(圧縮)成形工程

凍結成形法とは、水の持つ流動性と凍結性を利用して、セラミックス成形体固化と離形を行うもので、その成形工程は図1のように、水と混練された材料は脱泡された後予備押し出し必要量に切断され、あらかじめ冷却された金型内に圧縮成形または射出成形されるとセラミックス粉中の水分は凍結され成形体ができる。凍結された材料はかなりの強度がありエジェクターピンなどでの離形が可能となる。

凍結体の乾燥はここでは凍結真空乾燥法を用いた。試料は凍結固化状態で乾燥が行われるので体積が不変で、泡立、分離、表面硬化などが起こらない。また短時間で乾燥することが可能となる。

### 3. 水を添加した粉体の流動性

凍結射出成形では水をバインダーとして用いる。この場合、水の添加量を増せば流動性は向上するが乾燥後の形状保持性は劣るものとなる。そこで水の添加量をできるだけ少なくするため、水の添加量と流動性の関係を調べた。

図2は水添加量20wt%のアルミナ粉がノズルより射出されている状況を示す。このように意外と少ない水添加量で流動性を示すことが理解できよう。

図3は水添加量20wt%、25wt%、30wt%のときの室温にてノズルより射出され、積み重なった状態を示したもので、水添加量20wt%では射出されたものは変形させると折れてしまうが形状維持性は良好であり、水添加量30wt%では流動性が良すぎるため形状がややくずれているのがわかる。

### 4. 成 形 実 験

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ のアルミナ粉を用い、フィン形状の成形実験を行った。成形は圧縮成形で行い冷却方法は金型を断熱材で覆い、型に直接液体窒素を流して冷却を行った。成形体は高さ25mm、厚さ2.5mmの9個のフィン部をもつ形状である。水添加量22wt%で常温で混練したア

研究速報

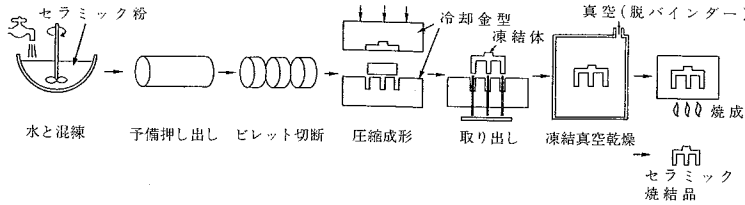


図1 水バインダーによるセラミックスの凍結成形工程

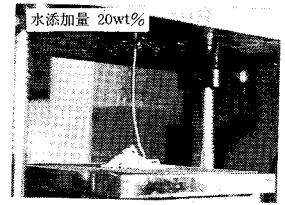
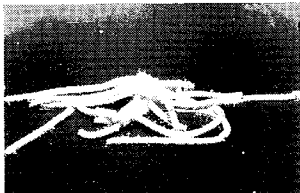
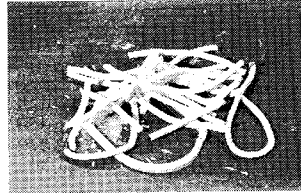


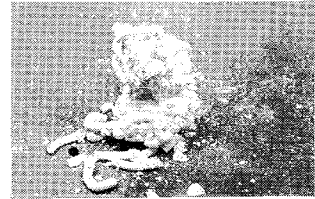
図2 ノズルより射出状態(室温)



(a) 20wt%



(b) 25wt%



(c) 30wt%

図3 アルミナ粉の水添加量と射出状態

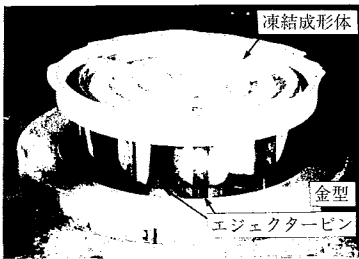


図4 凍結成形品の離型

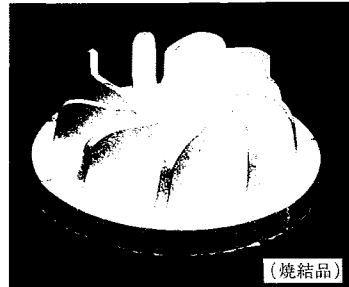


図5 ファン形状成形品(自然乾燥)

ルミナ粉を $-12^{\circ}\text{C}$ 前後に冷却された型内に挿入し、圧縮成形し約5分保持した後抜き出した、図4は金型より成形体を抜き出した直後の状況を示す、凍結した成形体が壊れることなくピンにより抜き出されている。

図5はこの成形体を室内に放置し自然乾燥させ、焼結させた状況を示す。フランジ部にき裂の発生が認められるが、これは乾燥中に生じたもので、このき裂は凍結真空乾燥により防止できることはもちろんであるが、また1~2wt%の水溶性の有機バインダーを添加すれば防止できることが確認されている。

5. 水添加量と空孔率

図6は3種類のアルミナ粉を成形圧力250~3000kgf/cm<sup>2</sup>で単軸圧縮成形し、このときの空孔率を計算により求めたものである。実線がアルミナ粉末のみで点線が水を10wt%添加したものである。広い粒度分布を持つ、AL-170は特に充填が良好で、また、粉末特性によってかなり充填性に差異が生ずることがわかった。また、この図

の空孔率をもとに各成形圧に対しての空孔をバインダーで満たすための最低限必要な水分量を割り出すことができる。

図7はAL-160SGに水を添加した場合の成形体乾燥後の水添加量に対する理論密度と理論空孔率を計算により求めたもので、焼結後の密度を考慮し脱バインダー後の空孔率を55%以下にするためには水添加量を30wt%以下にする必要があることがわかる。

6. 凍結真空乾燥実験

6.1 凍結真空乾燥

図8は水の状態図で三重点以下の圧力では水は直接昇華により水蒸気となる。凍結成形法においては、この昇華現象を脱バインダーに利用する。

図9に凍結真空乾燥装置の概略を示す。

凍結真空乾燥装置は、乾燥室、コールドトラップ、真空ポンプの3つからなっている。

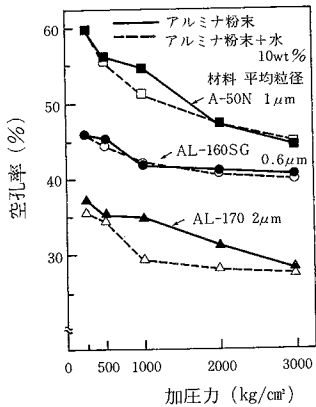


図6 各種セラミック粉末の加圧力と空孔率の関係

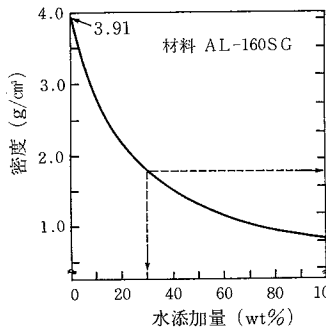


図7 水添加量に対する理論密度と理論空孔率

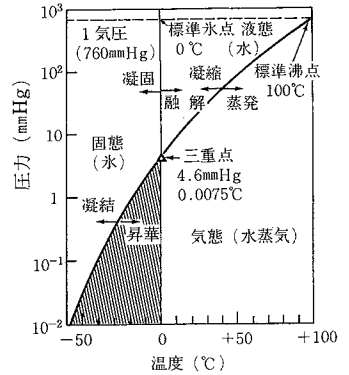


図8 水の状態図

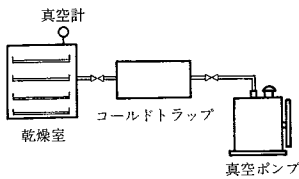


図9 凍結真空乾燥装置

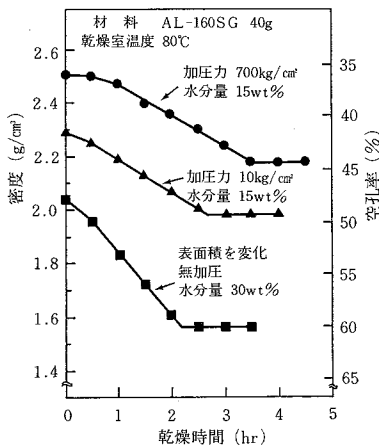


図10 成形圧力に対する空孔率と乾燥速度

る必要がある。しかし、凍結真空乾燥法の温度コントロールは乾燥の遅延に関係するだけで、氷の状態は常に安定しているの、一般的に使用されている樹脂バインダーの脱脂炉の温度コントロールと比較して、非常に簡単であるといえる。

コールドトラップは乾燥室より出た水蒸気を真空ポンプに入らないように捕集するための装置で昇華により出た水蒸気をトラップ内で再び氷にして乾燥が終了するまで蓄えておくためのものである。

真空ポンプは色々なタイプがあるが、その能力は、凍結真空乾燥の速度を左右するもので、図8の水の状態図より0°Cの水は4.6mmHg以下の圧力で昇華するが真空度の高いものほど昇華させる能力が高く、工業的には残留空気圧を10<sup>-2</sup>mmHg前後に保つことのできるものが必要である。

### 6.2 実験結果

アルミナ粉AL-160SG (40g) に水を15wt%添加し、混練後金型で単軸圧縮成形し、加圧した状態で凍結を行い試料を作製し、加圧力に対する乾燥時間を調べた。その結果を図10に示す。700kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形した試料は50kg/cm<sup>2</sup>で加圧成形した試料と比べ乾燥開始の時間が1時間ほど遅れている。しかし、乾燥が始まってからの速度はいずれも同じで1時間当たり2.1gであった。また水を30wt%添加し無加圧で成形し表面積をふやした試料の乾燥速度は1時間当たり6gであり、受熱のための表面積が大きいほど乾燥速度が早いことがわかった。

同じ水添加量で乾燥後の空孔率が異なる理由は成形圧力に起因するもので、図6からもわかるようにAL-160SGでは250kg f/cm<sup>2</sup>で46%の空孔率から3000kg f/cm<sup>2</sup>で42%の空孔率へ変化した結果と一致する。また、成形圧力10kg/cm<sup>2</sup>では十分に粉末が圧縮されないため当然空孔率は高くなる。また図7と図10からもわかるよう

乾燥室では凍結された試料の乾燥を行う。氷の温度が0°C以上となると水となり形状を保てなくなることがあるので真空度が上昇するまでは冷却する必要がある。真空になり昇華がおこり始めると試料は昇華潜熱を奪われ冷やされ真空度と氷の温度が平衡したところでつりあい状態になり熱エネルギーを供給しないと昇華は止まってしまう。このため昇華潜熱に見合っただけの熱量を加え

## 研究速報

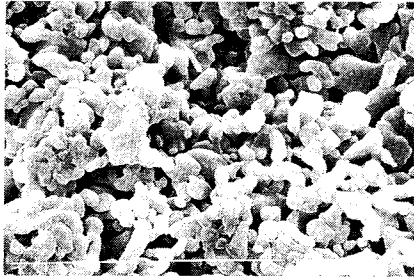


図11 焼結初期の空孔の状態  
(アルミナ粉 平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ )

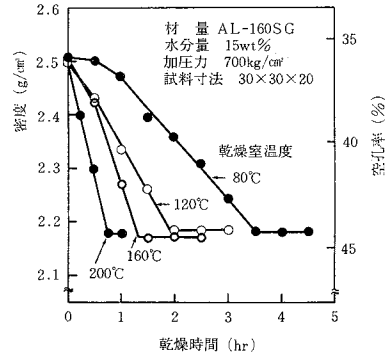


図12 凍結真空乾燥時の乾燥時間

に水添加量15wt%の水が完全に抜け出したことによってできる理論空孔率は37wt%であり、実際には $700\text{kg}/\text{cm}^2$ の成形圧力で44%の空孔率になっており、7%差異が存在する。これは混入空気の影響であると考えられ、また $10\text{kg}/\text{cm}^2$ ではその差12%の空気が入っていたことを意味する(材料の成形後の空隙を水が完全には埋めていないことを意味する)。ここで示した15wt%程度の少ない水添加量では、塑性流動を伴わない簡単な形状の成形は可能であるが、塑性流動がおこるような複雑な形状の成形はむずかしいと考えられる。

また図11にアルミナ粉の水バインダーによる成形体の焼成初期の空孔の状態を示す。

次に、乾燥室温度の乾燥速度に与える影響を調べた。乾燥速度を決定する因子には乾燥室温度(加熱速度)、加熱方式、材料形状、コールドトラップの形状と温度、真空ポンプの圧力、排気導管などがあるが、この実験では乾燥室温度を変化させ、試料寸法 $30\times 30\times 20\text{mm}$ 、重量46g、成形圧力 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 、水添加量15wt%の成形体を乾燥室温度 $80^\circ\text{C}$ 、 $120^\circ\text{C}$ 、 $160^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$ で凍結真空乾燥を行った結果を図12に示す。それぞれの温度にたいする1時間当たりの乾燥重量は2.1g、3.1g、5.0g、6.4gであり乾燥室温度を上げることにより、かなり乾燥時間の短縮がはかれた。

### 7. ま と め

凍結射出(圧縮)成形法には樹脂バインダーの欠点を補う優れた特色があることが判明してきたが、水をバインダーに用いることによって生ずる欠点も出てきた。これらをまとめると以下ようになる。

#### <長所>

- (1) 水がバインダーであるため凍結真空乾燥を行うことにより、脱バインダーの時間を非常に短くすることが可能となる。
- (2) 有機バインダーでは厚肉の成形と脱バインダーが困難であるが水バインダーでは簡単に行える。

- (3) 粉末の混練をあらかじめしておきピレットを作製しておけば圧縮成形等の簡単な方法で成形できる。
  - (4) 水自体安価であり環境問題、公害問題も生じない。
- <短所>

- (1) 水バインダーは流動性は良いが、粘性がないため粉末と水が分離しやすい。
- (2) 水バインダーは粘性が低いためスクリータイプ混練・射出には適さない。
- (3) 粘性が低いためセラミック粉末が成形時に直接金型等に触れやすく金型摩耗が有機バインダーの場合より増大する。また、型かじりを生じやすい。
- (4) 水と反応を起こす粉末(窒化珪素、金属粉等)はそのままでは適用できない。
- (5) 水バインダーのみで成形後、乾燥された試料は成形体の強度が弱いハンドリングしにくい。
- (6) 成形時に型のすきまに入り込んだ水分とセラミック粉は、凍結され氷になると膨張しようとして金型面をかなりの圧力でおしつけるため型かじりの原因となりやすい。
- (7) 圧縮成形時金型の温度が低すぎると成形時に変形途中で凍結してしまい成形不能となる。
- (8) 水バインダーとセラミック材料の混練機が必要となる。

### 8. お わ り に

凍結射出成形法は開発されはじめたばかりで、まだ多くの問題点があることがやっとわかってきたところであり、またその逆に脱バインダー工程などの短縮化が簡単に行えるなど、すばらしい特徴も持ち合わせていることもわかった。今後は問題点を一つ一つ克服し、また他方面へのこの技術の利用もあわせて進めていきたいと考えている。

(1987年3月30日受理)