

超硬材料成形体の脱バインダー過程における熱分析

寺山清志, 島崎利治, 石黒隆義

(平成5年3月23日受理)

Thermal Analysis for the Heating Process of Super Hard Materials

Kiyoshi Terayama, Toshiharu Shimazaki and Takayoshi Ishiguro

(Received March 23, 1993)

The present study is concerned with the burnout process of the organic binders from green bodies of super hard material fabricated by the extrusion forging method. The multi-techniques of TG, DTA and TMA were used for more high precision measurements. The green was debinded during heating from room temperature to about 700K under nitrogen atmosphere.

The fundamental data is thought to be useful to design the optimum heating curve without any crack formations, and to clarify the debinding mechanism of ceramics.

1. 緒 言

セラミックスの製造工程では、原料粉末を所定の形状にし、粒子間の接触を均等にして、均質で緻密な成形体を得るために各種の工夫がなされている¹⁾³⁾。通常、原料粉末の流動性改善、形状維持のために添加されるこのようなバインダーは、現実には原料粉末の接触を阻害させやすく、その結果、成形体中で粒子の接触状態や粒子形状分布などにむらが生じる可能性が大きい。従って、そのような不均一な成形体をそのまま焼成すると粒子の変形移動や再配列に伴うむらが発生して、反り、クラックなどの致命的な欠陥の原因となるため、この焼成工程に細心の注意を払うことが極めて大切である⁴⁾⁷⁾。

押し出し成形の際に添加される有機系バインダーについても、焼成する前の段階で除去する必要がある、工業的には常温に近い低温で短時間に除去する事が望ましい。この脱バインダー工程の巧拙は製品の良否を支配す

る重要な過程であり、固相-液相-気相間にわたるバインダーの相変化に伴う製品内部の微小クラックの発生、製品の破損を防止する必要があるが、特に製品内部の微小クラックは発見されにくく、後で回復することはないため特に注意しなければならない¹⁾³⁾。

しかしながら、セラミックス素材の成形時に添加される各種の添加剤は数多く市販されているが、公表されている添加剤に関するデータは少なく、経験的な色彩が強い。しかも、素材の配合は分析によって簡単に解明できるが、成形、焼成時にまつわる秘密は最終製品の焼結体から解き明かすことは不可能であり、細部に関するデータには不明な点が多い。また、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 や SiO_2 などの単独のセラミックスのテープキャスティングや焼結について、有機バインダーの燃焼と残留カーボンに関する研究や脱バインダーの基本的なモデルが示されているにすぎず⁸⁾¹⁰⁾、より一層基礎的なデータの蓄積が必要である。

従来からアルミナ系、酸化チタン系、窒化ケイ素系のファインセラミックスの押し出し成型法に添加される結合剤として、PVA(ポリビニルアルコール、分解温度約523K)、PVB(ポリビニルブチラール)、MC(メチルセル

ロース), PMMA(ポリメチルメタアクリレート, 分解温度約600K)やワックスなどの有機高分子の結合剤と, グリセリンやステアリン酸塩, フタル酸塩等の可塑剤, さらにはエチルアルコール, メチルアルコールなどの有機溶媒が用いられている。

本研究では, WC系超硬合金の押し出し成形体を対象とし, その押し出し成形体を作成する際に, 上記の各種添加剤についてこれまで順次検討を行った。今回はその一例として, 齊藤^らがアルミナのドクターブレード法による成型の際に用いたトリオレイン酸, アルコール, ポリビニル樹脂とそのフタル酸塩を主とした可塑剤と同様な添加剤を用いて試料の成型を行った。このような超硬合金の押し出し成形体の脱バインダー過程について, 熱分析装置を使用して検討した。実際には, 今回対象とした脱バインダー過程の後でさらに約1723Kの高温, 真空中で本焼結を行う必要がある。

今後さらに, 脱バインダー過程における試料の重量変化, 冷却および等温保持等の条件下における試料の形状変化, クラックの発生防止などに関する報告を行う予定であり, 最終的には, 製品内部の微小クラックの発生を防止するとともに, 低コストでより効率的な最適焼成プロセスを提案し, 一般的なセラミックスの成形に関する基礎的技術の開発を目的としている。

2. 実 験

2.1 試料

今回使用した試料の化学組成をTable 1に示す。試料の粒径はいずれも $1\sim 10\times 10^{-6}\text{m}$ であり, 70~80%のWCを主体とし, ほかに10~20%のTiC, 1~2%のTaC, 約10%のCoからなる。この試料に齊藤^らと同様な添加剤で, いずれも試薬のメチル又はエチルアルコール1~2%, フタル酸塩(和光純薬, 分子量約280, 沸点約610K)約4%, ポリビニル樹脂2~3%の合計8%程度を添加して十分に混合した。次に, ピストン型押し出し機を使用してこの混合物を約20MPaの圧力で, 外径がそれぞれ4.5, 6, 8, 10および $12.2\times 10^{-3}\text{m}$ の4種類で, 長さ0.5~0.6mに押し出し成形した後, 所定の寸法に切り出して使用した。

2.2 測定

脱バインダー過程の全容を理解するために, 従来と同じTG-DTA^{(11),(12)}ならびにTMA装置を組み合わせ, 種々

Table 1 The chemical composition of super hard material (mass %).

WC	TiC	TaC	Co
70~80	10~20	1~2	10

の加熱速度における測定を行った。

また, 各試料の加熱過程におけるTG-DTAの測定時には, バインダーによる汚染を防止するため, 検出部をすべてコーティングした耐蝕形試料ホルダーユニットを使用した理学電機製の熱分析装置(Thermoflex 8100)と熱分析データ処理装置を組み合わせ, Al_2O_3 の試料パンに所定量の試料を秤取して実施した。

なお, 試料の脱バインダー過程で発生する廃ガスが天秤上部に凝縮して測定不能になることを防止するため, 上部のガスフロー保護管を外側からヒーターで約873Kに加熱することが不可欠であった。雰囲気ガスとして, 窒素を $5\times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ に流量調節して使用した。さらに, 必要に応じて日立製作所製163型ガスクロマトグラフを使用して各加熱過程における発生ガスの分析を行った。

また, 試料を熱分析装置にセットし, あらかじめ測定前に一昼夜窒素ガスで十分にガス置換したが, その間における試料重量の変化について検討した。その結果, バインダー全量の0.05%程度の重量減少が認められた。これは常温でも揮発しやすい溶剤としてのアルコールの一部が抜けためであるが, その減少量は少なく, 本実験では無視できる程度であると考えられる。

さらに, 試料の表面状態は明石ビームテクノロジー(株)製のABT-55走査電子顕微鏡を使用して観察した。

3. 結果および考察

3.1 バインダーの加熱減量

まず, 試料を押し出し成形するために使用したバインダーの中の可塑剤と粘結剤について, それぞれの基本的な特性を明らかにするために加熱減量を測定した。

Fig.1に示すように, 溶剤としてのアルコールの沸点は約400K付近である。可塑剤は空气中, 加熱速度 $3.3\times$

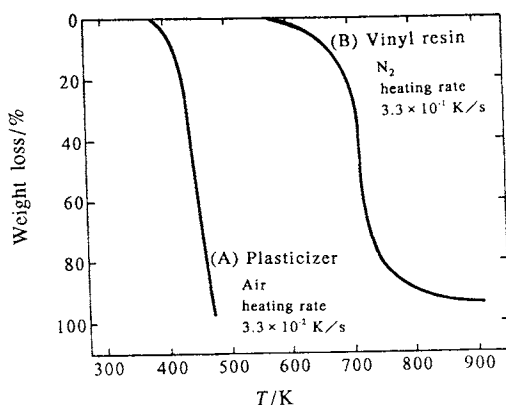


Fig.1 Weight reduction of Binder by heating.

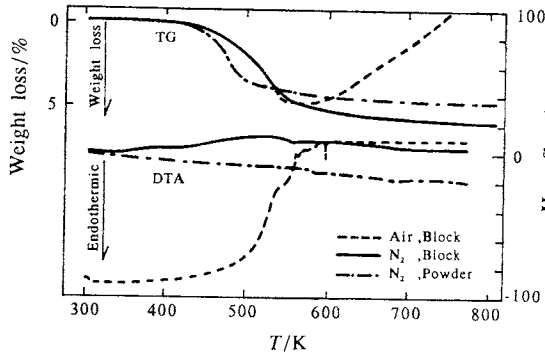


Fig.2 TG-DTA curves for the debinding process of super hard material.

10^{-2} K/sの条件下では約420Kから分解が活発になるが、不活性ガス中では分解開始温度が高温側にずれ、480K付近になる。また、(B)に示す粘結剤は、窒素雰囲気中、加熱速度 3.3×10^{-1} K/sの条件では約670K付近から約770Kにかけて分解反応が進行する。

3.2 雰囲気の影響

本実験の場合、使用した試料はWC系の炭化物が主であり、測定時の酸素分圧の影響を十分に考慮する必要がある。そこで、測定時の雰囲気を変えて測定したTG-DTAの結果をFig.2に示す。スポンジチタン上を通して十分に脱酸素した窒素ガス雰囲気の場合、図中に実線で示した棒状試料のDTA曲線では約400Kから約540Kにかけてわずかに発熱しているが、全体としてのDTAの変化は小さく、むしろ吸熱の傾向が見受けられる。また、この試料を砕いて粗粒状とすると、図中の一点鎖線で示すように、いずれの段階においてもわずかに吸熱ピークを示している。

しかしながら、空気中のような酸素分圧が高い場合は、2段目の脱バインダー過程が終了するまでのTG曲線は酸素分圧が低い場合の変化と類似しているけれども、約550K以後急速に試料が酸化して著しい重量増加が認められる。

従って、本試料の脱バインダー過程では、必ずしも工業的に行われているような水素ガスあるいは真空中で実施する必要はなく、十分に酸素分圧を低くして試料の酸化を防止すれば安価な窒素ガス雰囲気中でも約600Kでは脱バインダーは完了することが明らかである。

そこで、本研究では、スポンジチタンを通して十分脱酸素を行った窒素ガスを使用して以後の測定を行った。

3.3 脱バインダー過程のTG

試料の加熱過程における脱バインダー挙動について、その全容を理解するために、種々の加熱条件における

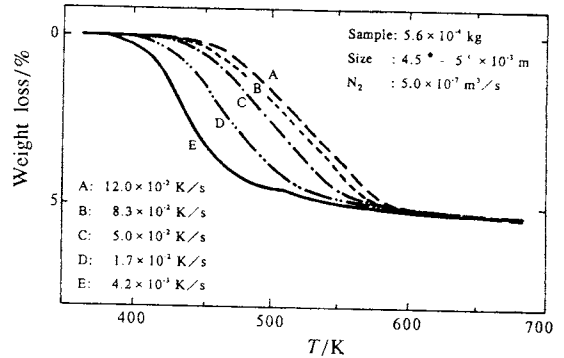


Fig.3 TG curves for the heating process from green state.

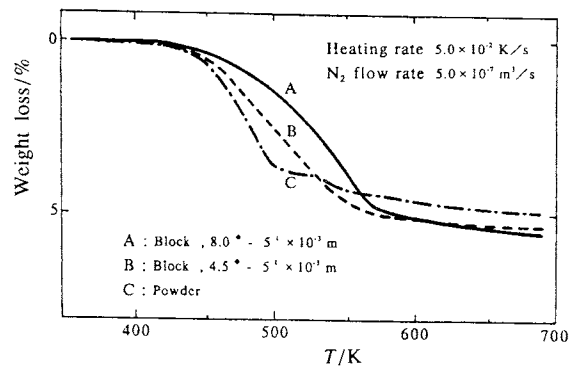


Fig.4 TG curves for various shapes of super hard material.

TGの測定を行った。

3.3.1 加熱速度の影響

まず、種々の加熱速度におけるTGの変化をFig.3に示す。加熱速度の違い 4.2×10^{-3} K/sの場合(E)、約420Kまでの第1段階で溶剤としてのアルコールが抜け、つづいて約500Kまでの第2段階で可塑剤が抜けるが、その後半ではビニル系樹脂の脱バインダー過程が重なって起こる。

しかしながら、加熱速度が速くなると、いずれのTG曲線とも高温側にずれ、それぞれの脱バインダー過程が重複し、その区別は困難となる。

なお、700K程度まで加熱した場合、いずれの試料中にもまだ2%程度のバインダーが残っているが、TG曲線は引き続きわずかに減少する傾向を示している。

3.3.2 試料形状の相違

次に、試料形状の相違について検討した結果をFig.4に示す。各試料の加熱過程におけるTGの測定時には 8.0×10^{-3} m³と 4.0×10^{-3} m³の棒状試料をそれぞれ高さ 5×10^{-3} mに切り出したもの(A, B)と、予め砕いて $2 \sim 3 \times$

10^{-3}m 程度の粗粒としたもの(C)の3種類を使用した。

予め砕いて粗粒とした場合(C), 約520Kから3段目の脱バインダー過程が進行することがTG曲線上で明瞭に区別できるが, 重量減少量は棒状試料の(A, B)と比較して約0.4%程度少ない。このことは, 一昼夜窒素ガス中で試料を保持する過程で, 砕いて粗粒とした試料の方が常温で揮発しやすい溶剤としてのアルコールがより多く抜けたためである。

また, 直径の小さい試料は, 直径の大きい試料よりも比較的低温でバインダーが抜ける傾向が認められる。より太い $8.0 \times 10^{-3}\text{m}$ の棒状試料の場合, TG曲線は高温側にずれており, 加熱過程において試料内部からのバインダーの抜け方が非常に悪くなっている。だが, いずれも約493Kまでにはほぼ抜けてしまい, 最終的なバインダーの抜ける割合は一致している。

このように, 試料径の違いは試料内部のバインダーの濃度の差, 温度差, 内部クラックの発生, 脱バインダー過程に影響してくると推定される。

なお, ピストン型押し出し成形の場合, 試料の周辺部の方が比較的緻密でバインダーの抜ける速さは少し遅くなり, 最終的な脱バインダー量は中心部に比べて3%程度多くなる傾向が認められた。このようなバインダー濃度の不均一な分布は, アルミナ粉体とPVA溶液とのスラリーを成形した際にも起こることが知られている¹³⁾。

3.4 脱バインダー過程のTMA

$5.0 \times 10^{-2}\text{K/s}$ のそれぞれの加熱過程における試料の膨張収縮を測定した。試料の寸法は $4.5 \times 10^{-3}\text{m}$, 長さ15.75mである。

Fig.5に示したように, 約420Kまでは, 加熱速度に関係なく試料は膨張し, その平均線膨張係数を算出すると約 $4 \times 10^{-5}\text{I/K}$ の値が得られる。それ以降では加熱速度の

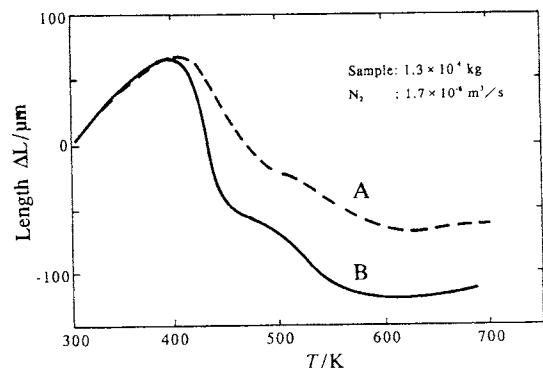


Fig.5 TMA curves for the debinding process under constant heating rate of (A); $5.0 \times 10^{-2}\text{K/s}$ and (B); $1.7 \times 10^{-2}\text{K/s}$.

速い(A)の場合, 2段目と3段目の反応の区別がつきにくくなるが, いずれの加熱速度の場合もほぼ各バインダーの変化と対応した収縮が起こり, 約620Kで完了する。それ以降では, 急速に試料の膨張が進行している。これはTMAの測定時に使用した窒素の脱酸素が不十分なためで, 測定後の試料のX線回折を行った結果, 試料の一部が酸化していることが明らかになった。

3.4 試料観察

$8.0 \times 10^{-3}\text{m}$ の棒状試料を測定装置の試料皿に垂直に立て, 加熱速度 $5.0 \times 10^{-2}\text{K/s}$ で403Kまで加熱して途中で脱バインダー後, 冷却して得た試料の断面について観察した。

Fig.6に示すように, 試料上面(A)にはバインダーはなく, 試料内部の(B)及び(C)の中心部にバインダーの痕跡が認められる。特に, 底面(D)では試料が試料皿に密着しているため, バインダーの抜けが極端に悪く, 試料皿上に流れ出たバインダーが認められるものと考えられる。一方, 試料皿上にメッシュの台を置くと(D)の様な傾向はなく, 試料中心部だけにバインダーが残留する。

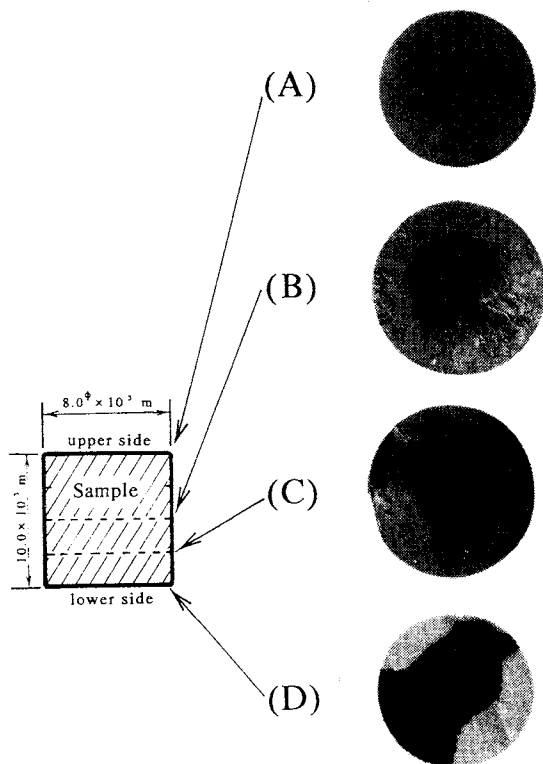


Fig.6 Debinding states of cross section.

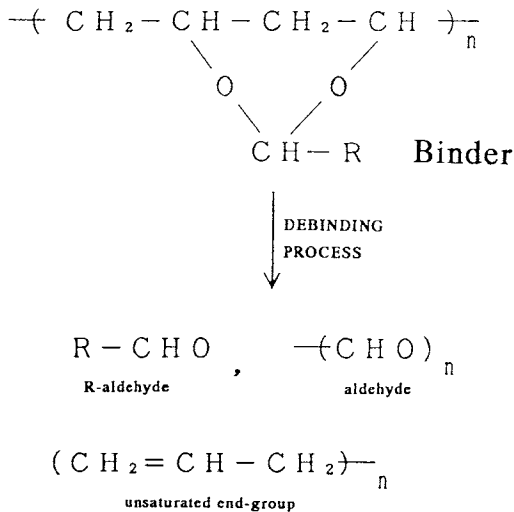


Fig.7 Thermal-decomposition model of binder.

したがって、試料の成形時に添加されたバインダーは試料の周辺部より中心部へと順次抜けていくことが明らかである。

このように、試料に添加されているバインダーは、先に示したように、加熱温度の上昇とともに次の順序で抜けていく。

まず溶剤としてのアルコールは沸点が約 400K であり、ほとんどこの温度で揮発し、可塑剤は約 400~470K の第2段階で液体から気体へと分解される。一方、粘結剤が CO や CH₄ のような低分子量成分に分解すると多量のガスを発生し、このガスによる応力が粉末とバインダー間の結合力を越えると「脱脂割れ、ふくれ」等が発生する¹⁰⁾。しかし、本実験のような不活性ガス雰囲気下では、Fig.7 に示すように、比較的分子量の大きなアルデヒドあるいは不飽和炭化水素に分解することが可能であり¹⁴⁾、試料内部の欠陥の発生を防止することが可能となる。

なお、太い試料を必要以上に速く加熱するなど、脱バインダー条件を十分に考慮しない場合には、急激なガスの発生や試料の収縮等に伴ってクラックの発生が認められるが、そのクラックの発生する温度、加熱速度等については、さらに検討を進めている。

以上より、本研究に使用した直径 4.5~13×10⁻³m^φ 程度の超硬材料の押し出し成形体については、その脱バインダー過程における種々の条件下における試料の変化、クラックの発生防止などに関する基礎的な検討を行った。得られた結果に基づいて、一応健全な状態で超硬合金材料の脱バインダーが可能となったが、実際の材料は長さ

0.5~0.6m に近い丸棒状であり、今後より寸法の大きい試料に関する研究を進め、最適な加熱プロセスを明らかにし、基礎データを蓄積する必要がある。

なお、このような最適加熱プロセスの概念について、Funk¹⁵⁾ は熱膨張の測定などから衛生陶器、電気用磁器について明らかにしている。

4. 結 論

WC 系超硬合金の押し出し成形体を対象とし、加熱、冷却および等温保持等の条件下における試料の脱バインダー過程について、熱分析装置を使用して検討し、次の結論を得た。

- (1) ピストン型押し出し成形体の脱バインダー過程は、試料径、加熱速度にかかわらず3段階に大別される。
- (2) 試料に添加されたバインダー中のアルコールは、約 400K 付近、可塑剤は約 420K からそれぞれ分解が活発になる。
- (3) 添加されたバインダーは、主として試料の側面から分解ガスとなって抜け、その際に各バインダーの変化と対応した収縮が起こり、約 620K で完了する。
- (4) 十分に酸素分圧を低くして試料の酸化を防止すれば、安価な窒素ガス雰囲気中でも約 600K でほぼ脱バインダーが可能である。

本研究を遂行するにあたり、実験にご協力いただきました関係各社に感謝いたします。また、本研究に熱心に協力された元富士大学大学院学生 矢野雅彦君の労を多いたします。

文 献

- 1) 斉藤勝義, 中村浩介, 第2回バインダーシンポジウム講演要旨集, 19, 38 (1989).
- 2) 島井駿蔵, 熔接学会誌 **59**, 24 (1990).
- 3) 井上圭吉, "セラミックスの製造プロセス—粉末調整と成形—", 窯業協会, (1989).
- 4) 斉藤勝義, 荒木田豊, 井上 誠, "ファインセラミックスの射出成形技術", (1981), 日刊工業新聞社.
- 5) 有機合成化学協会, "有機化学ハンドブック", (1959), 技報堂.
- 6) 岩井信次, "合成樹脂便覧", (1958), 産業図書.
- 7) 木本三夫, 内田真朗, 合成樹脂 **34**, 2 (1988).
- 8) H. Verweij and W. H. M. Bruggink, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 226 (1990).
- 9) P. Calvert and M. Cima, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 575 (1990).

- 10) S. Masia, P. D. Calvert, W. E. Rhine and H. K. Bowen, *J. Mater. Sci* **24**, 1907 (1989).
- 11) K. Terayama and M. Ikeda, *Trans. JIM* **24**, 754 (1983).
- 12) 寺山清志, 石黒隆義, 熱測定 **18**, 164 (1991).
- 13) 植松敬三, 第2回バインダーシンポジウム講演要旨集, (1989).
- 14) R. M. German, *The Int. J. Powd. Met* **23**, 237 (1987).
- 15) J. E. Funk, *Ceram. Bull* **62**, 632 (1982).

要 旨

WC系超硬合金の押し出し成形体を対象とし、加熱、冷却および等温保持等の条件下における試料の脱バインダー過程について、熱分析装置を使用して検討した。

押し出し成形体の脱バインダー過程は、試料径、加熱速度にかかわらず3段階に大別され、アルコールは、約400K付近、可塑剤は約420Kからそれぞれ分解が活発になる。バインダーは、主として試料の側面から分解ガスとなって抜け、その際に各バインダーの変化と対応した収縮が起こり、約620Kで完了する。

酸素分圧を低くして試料の酸化を防止すれば、安価な窒素ガス雰囲気中でも約600Kでほぼ脱バインダーが可能である。

国際会議のお知らせ

9th ISBC Conference

(International Society for Biological Calorimetry)

日 時 : 1994年5月27~31日

場 所 : Berlin - Schmerwitz

トピックス :

1. Ecology
2. Applied Calorimetry
3. Calorimetry on Higher Systems
4. Theoretical Calorimetry and Thermodynamics
5. Free Session with Open Topics

連絡先 : Professor I. Lamprecht

9th ISBC

Institute for Biophysics

Free University Berlin

Thielallee 63

D-14195 Berlin

Germany