

## 超硬材料成形体の最適焼成プログラムに関する研究

寺山清志, 石黒隆義

(平成5年12月6日受理)

## Optimum Firing Curve for the Debinding Process of Super Hard Materials

Kiyoshi Terayama and Takayoshi Ishiguro

(Received December 6, 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 green was debinded during heating from room temperature to about 700K under inert atmosphere. After removal of the binder during high heating rate process, inner cracks were observed in thick sections. These cracks were seemed to be related to the debinding operation itself. An efficient firing curve can be designed using the data obtained by the thermal analysis and the SEM observations of sample for the debinding process of super hard materials.

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

## 1. 緒 言

一般に、各種のセラミックスはそれぞれの原料粉末と種々のバインダーとを良く混合し、成形機にかけた後、焼成して製造されている。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。したがって、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。

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が、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工程であり、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で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、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<sup>1)~4)</sup>。

最近、製品形状の複雑化、精密化、低コスト化などが必要とされ、その対策の一つとして、脱バインダー工程の高効率化が急務となっている。熱分解反応を伴うこの脱バインダー工程には厳密な熱管理と、時として1週間にも及ぶ長時間が必要であり、コストアップの主要因となっている。この長時間を要する脱バインダー工程は重要な工程であるけれども、現実には経験的な要素が強く、添加するバインダーの種類、配合法、成形法、脱バインダー法、さらにはその脱バインダーのメカニズムに関する公表されたデータは少ないうえに、いずれも細部については不明な点が多く、いまだに未解明な問題が数多く残っている。

富山大学工学部物質工学科: 〒930 富山市五福3190  
Department of Materials Science and Engineering,  
Faculty of Toyama University, Toyama, 930, Japan

これまで、WC系超硬合金素材の熱処理工程における重量変化、膨張収縮、バインダー濃度の分布、クラックの発生状況等に関する予備実験を行ってきた。そこで、前報<sup>5)</sup>に引き続き、熱分析装置と雰囲気ガス制御技術とを組み合わせることによって測定される個々のデータをもとにして、成形体内部におけるバインダー濃度の分布状況とクラックとの関係をより定量的に解析するとともに、クラックの防止法についても検討した。また、低コストでより最適な脱バインダー工程の焼成プログラムの開発を目的として検討した結果について報告する。

なお、今回は試料を切断してクラックの存在が肉眼で明瞭に確認されるような場合を中心に検討したが、実用上はこの程度の検査で十分である。だが、より以上の安全性を考え今後さらに顕微鏡等で確認される微小なクラックについて引き続き検討する予定である。同時に、今回得られる超硬材料成形体についての最適焼成プログラムは、今後他の機能性セラミックスの製造工程にも広く応用できるように改良する予定である。

## 2. 実験

### 2.1 試料

使用した試料ならびにその成形方法は前報<sup>5)</sup>と同様であり、その概略を以下に示す。すなわち、70~80%のWCを主体とし、ほかに10~20%のTiC、1~2%のTaC、約10%のCoからなる超硬材料に、アルコールを1~2%、可塑剤を約4%およびビニル樹脂を2~3%の合計約8%添加して十分に混合した。なお、試料の粒径はいずれも $1\sim 10\times 10^{-6}\text{m}$ である。この混合粉末をピストン型押し出し機を使用して約 $10^6\text{Pa}$ の圧力で、長さ0.5~0.6m、外径がそれぞれ4.5, 6, 8および $12\times 10^{-3}\text{m}$ の3種類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

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、アルミナ製の試料パンに所定量の試料を秤取して実施した。

試料を熱分析装置にセットし、予め測定前に一昼夜空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アルコールの一部が抜けたためであるが、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。

また、スポンジチタン上を通して脱酸素した窒素ガス

を $5\times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$ に流量調節して雰囲気ガスとして使用し、必要に応じて各加熱過程における発生ガスを日立製作所163型ガスクロマトグラフを使用して分析した。

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部からヒーターで約873Kに加熱することが不可欠であった。

さらに、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、試料にバインダーが含まれたままの状態のまま直接観察することができる低真空観察装置(Wet SEM)で、試料の表面および内部状態を観察した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 試料内部のクラック

試料の加熱過程における脱バインダー挙動の全容を理解するために、種々の加熱条件におけるTGの測定を行うとともに、試料内部に発生するクラックの状況について検討した<sup>5)</sup>。その結果、加熱速度が $25.0\sim 8.3\times 10^{-3}\text{K/s}$ の範囲では室温から約420Kまでの低温領域において溶剤としてのアルコールが抜け、続いて約500Kまでの第2段階で可塑剤が抜ける。その後半ではビニル樹脂の脱バインダー工程が重なって起き、700K程度まで加熱しても試料中にはまだ2%程度の残留物が残ることが明らかになった。このような脱バインダー工程に対して、加熱条件の選定が不適切な場合、製品の表面はきれいでも内部にクラックが入ることが多く、良好な最終製品を得るためには、特に製品の内部に発生するクラックに注意を払う必要がある。例えば、加熱速度を速くした $3.3\times 10^{-2}\text{K/s}$ 、試料径が $8.0^{\circ}\times 10^{-3}\text{m}$ の場合に発生した典型的なクラックの例をFig.1に示す。加熱時の温度が約403~423Kの間に試料中心部にはほぼ直線状にクラックが発生し、押し出し方向に対して平面的に位置している。また、試料径が小さい外径 $4.5^{\circ}\times 10^{-3}\text{m}$ の場合でも393~403Kの温度範囲でクラックの発生が観察される。このようなクラックが一度発生すると以後絶対に回復することはないため、約400Kまでの初期の加熱過程に細心の注意を払う必要がある。

### 3.2 クラック発生温度と加熱速度

外径 $4.5^{\circ}$ および $8.0^{\circ}\times 10^{-3}\text{m}$ の試料について、室温から $2.3\times 10^{-2}\text{K/s}$ の一定速度でそれぞれ所定の温度まで加熱して脱バインダーを行った後、試料の中央部を切断しクラックの発生状況について検討した。外径 $8.0^{\circ}\times 10^{-3}\text{m}$ の試料の場合をFig.2の(A)~(D)に示したが、413Kまで加熱すると、試料の中心部にはほぼ直線状のクラックが発生すること、また低温では試料の切断面が比較的粗い

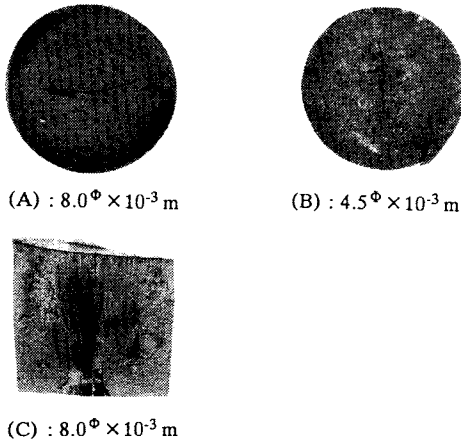


Fig.1 Typical views of internal cracks at the heating rate of  $3.3 \times 10^{-2}$  K/s up to 433K. (A),(B); cross section (C); perpendicular section

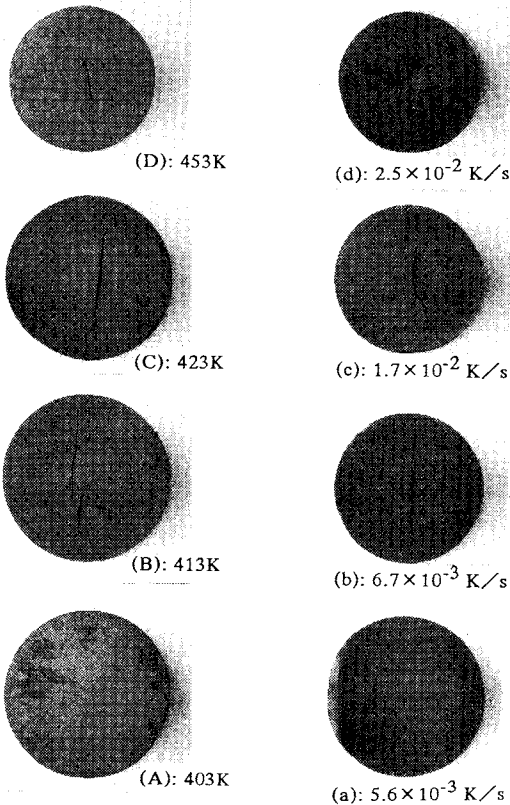


Fig.2 Photographs of internal cracks under the conditions of constant heating rate of  $2.3 \times 10^{-2}$  K/s: (A)~(D), and of several heating rate upto 433K: (a)~(d). Sample Size:  $8.0^\phi$ ~ $8^\phi \times 10^{-3}$  m

が、453Kのような高温になると試料が収縮するとともに緻密になることが明らかである。

つぎに、脱バインダー工程の高効率化を考える場合、試料内部にクラックが入らない条件で極力この工程時間を短縮することがポイントとなる。加熱速度はその重要な因子であるため、その影響を明らかにし、加熱速度の上限について検討した。外径 $8.0^\phi \times 10^{-3}$  mの試料を433Kまで加熱した場合をFig.2の(a)~(d)に併記したが、加熱速度が $6.7 \times 10^{-3}$  K/s以上になるとクラックが発生する。

なお、 $4.5^\phi$ および $12.2^\phi \times 10^{-3}$  mの試料についても検討した結果、いずれも加熱速度を $3.3 \times 10^{-3}$  K/s以下に遅くすることでクラックの発生を防止することが可能だが、外径の太い試料ほど加熱速度に注意し、試料内部からのバインダーの抜けをスムーズにする必要がある。

### 3.3 試料内バインダー分布

押し出し成形した試料では、試料内部でバインダー濃度の相違が起こる可能性があり、この濃度差が脱バインダー工程におけるクラック発生の一原因と考えられる。

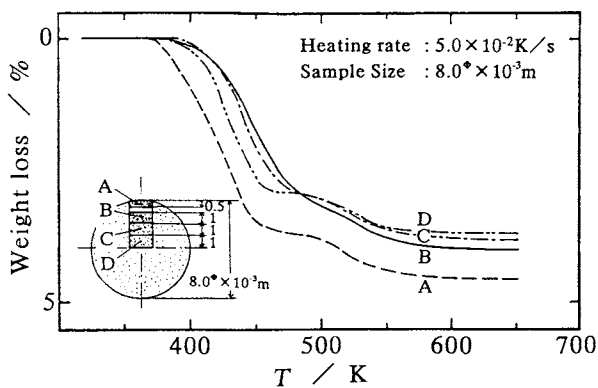
外径 $8.0^\phi$ および $4.5^\phi \times 10^{-3}$  mの試料を、中心部から3~4分割し、それぞれの部分について測定したTG曲線をFig.3とFig.4に示したが、いずれの部分のTG曲線ともほぼ類似した脱バインダー挙動を示している。だが、 $8.0^\phi \times 10^{-3}$  mの場合(Fig.3)、全体的に周辺部(A)の重量減少が大きく、約650Kまでの最終的なバインダーの抜ける量が多いことがわかる。なお、約400から480Kまでの温度範囲では周辺部(B)よりも中心部(D)の方の重量減少がわずかに大きくなっているが、これは小さな試料を切り出すことが困難であったためと考えられる。

また、Fig.4に示す外径の小さい $4.5^\phi \times 10^{-3}$  mの試料の場合では、明らかに試料の周辺部(A)の脱バインダー量が多く、中心部になるほど脱バインダー量が少なくなっている。

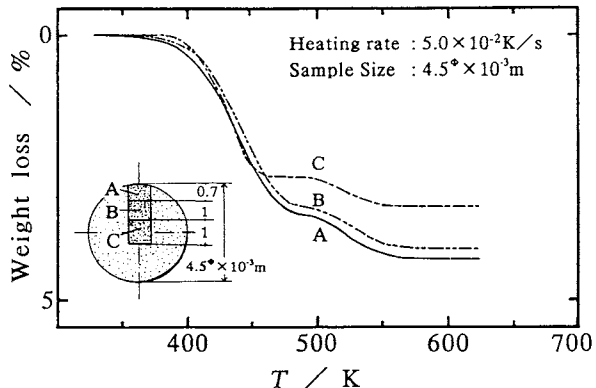
### 3.4 試料観察

Fig.5に外径 $8.0^\phi \times 10^{-3}$  mの試料を423Kおよび873Kまで $3.3 \times 10^{-3}$  K/sの速度で加熱し、その際の試料の中心部と周辺部の組織について示す。あまり明確ではないが、低温の423Kまでの加熱では中心部の方が比較的ポーラスで試料組織は粗になっている傾向が認められるが、873Kと高温まで加熱するといずれの試料も緻密化が進行し、中心部と周辺部との差が明らかではなくなっている。

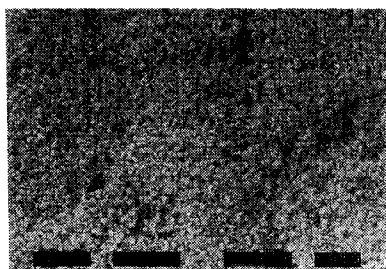
一般に、押し出し成形を行った場合、ダイスの口金が小さいためピストン型では周辺部分と中心部分との押し出し速度が異なり、中心部の押し出し速度は周辺部よりも早く周辺部は圧縮されやすく、このためFig.5のように中心部の密度が高い傾向が認められる。このようなバインダー濃度の成形体内部で相違する例は、アルミナ粉



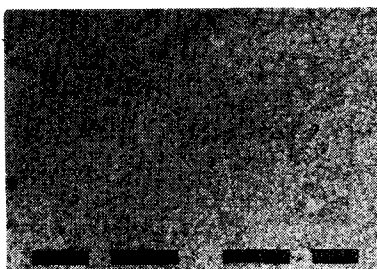
**Fig.3** TG curves for the various sections (A~D) of sample under the debinding process. Sample Size:  $8.0 \times 10^{-3}$  m



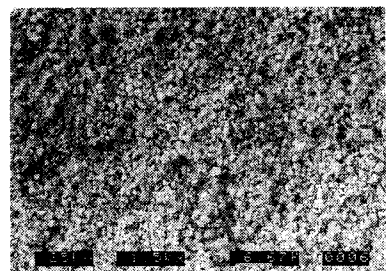
**Fig.4** TG curves for the various sections (A~C) of sample under the debinding process. Sample Size:  $4.5 \times 10^{-3}$  m



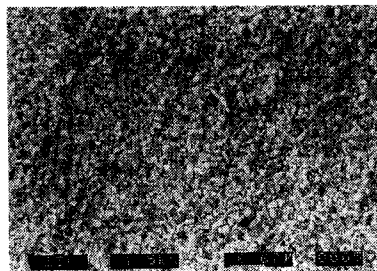
core at 423K



surface at 423K



core at 873K



surface at 873K

7.0 μm

**Fig.5** Wet SEM images of the core and the surface structure at 423K and 873K under the heating process, respectively. Sample Size:  $8.0 \times 10^{-3}$  m

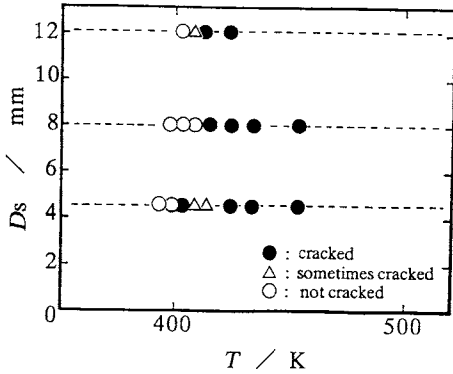


Fig.6 Relation between sample diameter( $D_s$ ) and crack initiation temperature under the heating rate of  $3.3 \times 10^{-2} \text{K/s}$ .

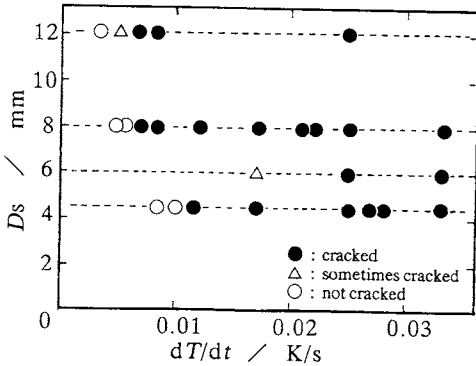


Fig.7 Relation between sample diameter and heating rate( $dT/dt$ ) up to 450K.

体とPVA溶液のスラリーを成形した際にも起こるとされている<sup>6)</sup>。

### 3.5 クラックの発生防止

これまで示した試料内部のクラックは、ほとんどの場合試料の中心部に存在し、これらのクラック発生には加熱速度、バインダー濃度分布等が大きく影響している。クラック発生は、脱バインダー時に周辺部から先に分解が始まり、低分子量物質が先にガス化し、高分子物質が表面に残り硬くなって、試料表面が変形できなくなり、このため粒子配列が比較的粗である中心部が収縮するときに表面層から離れてクラックが発生するとされている<sup>7,8)</sup>。また、一旦試料の中心部にクラックが入ると、試料が加熱されることで徐々に収縮し、クラックは発生点を起点として直径方向および押し出し方向に進展していくものと推定される。

外径 $12^\circ$ 、 $8.0^\circ$ および $4.5^\circ \times 10^{-3} \text{m}$ の各試料について、加

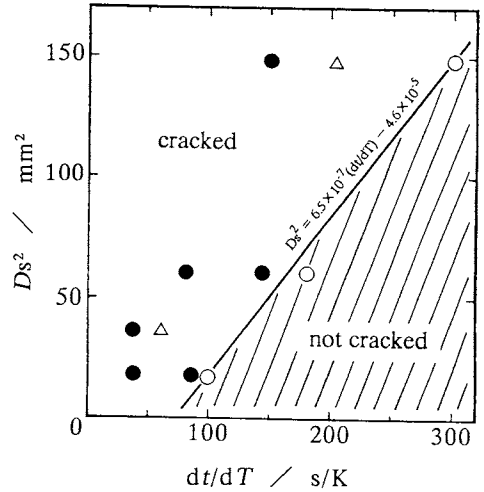


Fig.8 Relation between square of sample diameter and reciprocal of heating rate for the debinding process of super hard material.

熱過程におけるクラック発生温度をまとめ、Fig.6に示す。いずれも脱バインダー実験を4~5回繰り返す、時々クラックが発生した場合を $\Delta$ で示したが、約410~420Kの温度範囲でクラックが発生しており、一度クラックが発生するとその後どのような注意を払っても良好な製品は得られない。そこで、このような低温領域における脱バインダー工程に細心の注意を払う必要がある。

同様に、脱バインダー時の加熱速度について示したFig.7から、試料の大きさによりクラックの発生しない加熱速度の上限が明らかになる。すなわち、試料にクラックが発生しない条件での最大加熱速度( $dT/dt$ )が各試料について求められ、脱バインダーが完了するまでに要する最短時間と関係づけられる。そこで、この加熱速度の逆数と試料の外径( $D_s$ )について、次式の関係を仮定し、両対数を求めた結果をFig.8に示す。

$$D_s = A \times (dT/dt)^n \quad (1)$$

図より求めた $n$ の値として、 $n \approx 0.5$ が得られ、試料内部にクラックが発生しない健全な状態で脱バインダーを実施する場合、脱バインダーに要する時間( $dt/dT$ )が試料の外径( $D_s$ )のほぼ2乗に比例していることが明らかとなった。そこで、試料径の2乗( $D_s^2$ )と脱バインダーの最短時間( $dt/dT$ )との関係から、試料に全くクラックが発生しない条件の領域を図中に斜線で表示した。

なお、試料の大きさや温度条件などをより詳細に検討する必要があるが、本実験に使用したような試料では、クラックを発生させないで脱バインダーを行なうための

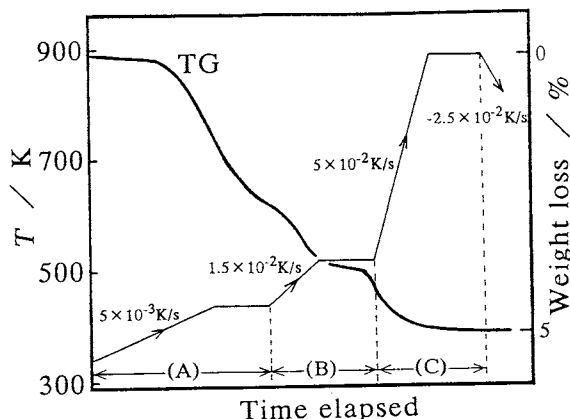


Fig.9 A model program for the heating process of green compacts without cracking, and TG curve, corresponding to the debinding process.

最適な加熱速度，加熱温度に関する予測を行なうことが可能である。

一方，German<sup>9)</sup>は厚板状の試料について研究し，試料径に代わる肉厚を考慮すれば全く試料の組成，形状のことなる脱バインダー工程についてもその脱バインダーが熱分解方式による場合は，拡散，浸透，浸出などのいずれのメカニズムであっても成形体の肉厚の2乗で脱バインダーの時間が長くなり，セラミックスの成形における大きなネックであるとしている。このような点に関しては，本実験で得られた結果とほぼ一致している。

#### 4. 最適焼成プログラム

今回の実験で得られた結果にもとづき，外径  $8.0 \phi \times 10^{-3} \text{m}$  の試料について，最適な加熱焼成プログラムを組み立て，押し出し成形体の脱バインダー工程でクラックが発生しない健全な状態の製品を得ることについて考察した。

加熱方法としては，室温から一定速度で最高温度まで加熱しその後冷却するなど種々の方法が考えられるが，所要時間の比較的短いことを前提とした最適な加熱プログラムの一例をFig.9に示した。このプログラムでは，脱バインダー工程を大きく3区間に分け，それぞれ(A)，(B)および(C)とした。まず，脱バインダー工程の初期(A)では，Fig.6およびFig.7に示すようにクラックの発生する温度範囲まで加熱速度を遅くしてクラックの発生を防止する。次の中期(B)では脱バインダーの第2段階の終了する温度範囲まで加熱速度をわずかに速くして加熱する。後期の(C)では，TGの変化はほとんど加熱速度の影響を受けないので，所要時間の節約のために加熱速度を

速くする。なお，各温度での保持時間は数時間を目安にすればよく，それぞれつぎの脱バインダー工程への移行をスムーズにしている。また，一定加熱速度での脱バインダー工程よりも本プログラムの方がバインダーの抜け方は良く，このような加熱プログラムを実行することで，健全な状態での超硬材料成形体の脱バインダーが可能となった。

なお，TG-DTA/GC-MSを用いて金属粉末成形体の脱脂時における発生ガスを分析し，試料内部と外部の分解形態の違いを明らかにし，モノマーとその分解生成物の比率をモニターしてその値を一定値以下にとどめる最速温度プログラムを求める試みもなされている<sup>10)</sup>。今後，このような試みをも考慮する必要があると思われる。

以上のように，本実験の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，より最適な加熱プログラムを明らかにし，基礎データを蓄積する予定である。

#### 5. 結論

直径が  $4.5 \phi \sim 12 \phi \times 10^{-3} \text{m}$  程度のWC系超硬合金の押し出し成形体を対象とし，その脱バインダー工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。得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 押し出し成形の場合，試料の中心部が周辺部よりも比較的粗な状態になる傾向が認められ，脱バインダー条件を十分に考慮しないと試料の中心部が収縮するときにクラックが発生する。
- (2) 試料内部のクラックは，約410~420Kの比較的低温で発生する。クラックの発生温度や加熱速度に十分注意し，特に試料径が大きいものほど加熱速度を遅くする必要がある。
- (3) 試料径の2乗と加熱速度との相関関係から，最適な加熱速度が決定され，任意の径の試料についても応用できる可能性がある。
- (4) 以上の結果にもとづき，製品内部で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加熱プログラムの一例を提案した。

本研究を遂行するにあたり，実験試料を提供いただきました関係各社に感謝致します。また，本研究に熱心に協力された元富山大学大学院学生 矢野雅彦君の労を多と致します。

文 献

- 1) 中村浩介, 第2回バインダーシンポジウム講演要旨集, **38** (1989).
- 2) 島井駿蔵, 溶接学会誌 **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, 日刊工業新聞社, (1981).
- 5) 寺山清志, 島崎利治, 石黒隆義, 熱測定 **20**, 187 (1993).
- 6) 植松敬三, 第2回バインダーシンポジウム講演要旨集, **1** (1989).
- 7) G. Bandyopadhyay, K. French and C. L. Quackenbush, Proc. Automoto. Technol. Dev. Coord. Meet. **35** (1983).
- 8) C. L. Quackenbush, K. French and J. T. Neil,

*Ceram, Eng. Sci. Proc.* **3**, 20 (1982).

- 9) R. M. German, *The Int. J. Powd. Met.* **23**, 237 (1987).
- 10) 千田哲也, 有井 忠, 第29回熱測定討論会要旨集, 1321B (1993).

要 旨

WC系超硬合金の押し出し成形体を対象とした脱バインダー工程について, バインダー濃度の分布, 試料内部でクラックの発生する温度, ならびに試料の大きさと加熱速度等について検討した。また, 低真空観察装置付きのSEMを使用して試料各部の組織観察を行なった。得られた各種のデータを総合的に評価し, 試料内部での微小クラックを防止して良好な最終製品を得るための低コストでより効率的な最適加熱プログラムを組み立て, その際のTGの測定も行なった。