

寒天の金属射出成形用バインダへの適用に関する研究

東京工業大学大学院理工学研究科 機械物理工学専攻

教授 戸倉 和

(平成10年度研究開発助成AF-98015)

キーワード: MIM, 寒天, プラスチックバインダ, チタン, 脱バインダ処理

1. はじめに

プラスチックレンズのような精密製品までが射出成形で製造されている。これは樹脂の流動性を利用して複雑形状の製品を1つのプロセスで成形できる点で優れている。この考えがセラミックスや金属にも適用されるようになり、ターボチャージャブレードのような複雑形状部品の製造が検討された。しかし、このような材料を射出成形する場合、それ自身の流動性を期待するには融点が高すぎるためにバインダと呼ばれるプラスチックを混入させて、この流動性を利用して射出成形する。射出成形された成形体は焼結工程を経て製品となるが、焼結工程の前に脱バインダ処理が必要となる。これには通常3, 4日を要するとされ¹⁾、このことがプラスチック以外の材料の射出成形の普及の妨げとなっている。従って、この手法の将来性はプラスチックに代わるバインダの出現にかかっていると断言しても過言でない。

ところで、寒天は海草のテングサから抽出される物質で、主成分はアガロースと呼ばれる多糖類である。アガロースの構造を図1に示す高温の水に溶解してゾル化し、40℃付近で固まってゲルとなる。ゲル化した寒天は90~100℃に加熱すると再びゾル化するゾル-ゲル反応を繰り返す。食用や培地だけでなく、歯科で歯形転写用にも使われている²⁾。このようなことから、結合材としての性質が期待できる寒天に着目した。すなわち、粉体をゾル状態の寒天とともに射出成形し、冷却して寒天をゲル化させて形状を保持することである。射出温度は100℃以下となって冷却に伴うひけも少なく、サイクルタイムの短縮も期待できる。

寒天をバインダに適用する試みは Fanelli ら³⁾、Rak ら⁴⁾、Zhang ら⁵⁾によってなされているが、これらの報告はセラミックスの射出成形に関するもので、焼結時に空気のような酸化雰囲気は適用できない金属に関する報告は見あたらない。

そこで本研究は、濃厚な寒天水溶液の性質を明らかにしながら、金属粉末には難加工材であるチタンを取り上げ、これを射出成形することで寒天の金属射出成形バインダへの適用の可能性を検討するものである。

2. 寒天およびチタン粉末

2.1 寒天および寒天水溶液の性質

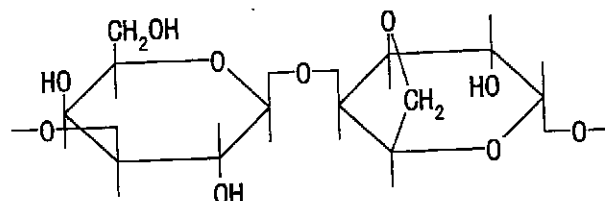


図1 アガロースの構造

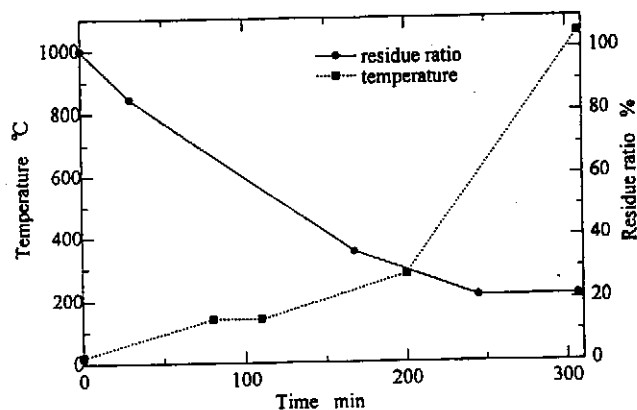


図2 粉状の寒天を真空中で加熱した場合の分解性

射出成形体中に存在する寒天が金属の焼結に必要な雰囲気でのどのように変化するかを知る目的で寒天の熱分解特性を調べた。その結果を図2に示す。これは圧力約10 mPaの真空雰囲気中で粉末状態の寒天を図中に示した所定の昇温速度で加熱し、4点の温度での分解残量を測定したものである。1040℃での残量は約22%であり、この残量の98%が炭素であった。この結果は寒天粉末のみを分解させたものであり、濃厚寒天水溶液をバインダとした場合には水も蒸発することから寒天の分解に伴うガスの抜けも良いものと期待できる。

寒天は食用から医療用、工業用に使われているが、それぞれの目的にあった性質のものが選ばれる。しかし、寒天の強度を規定する規格は少なく、日本寒天製造水産組合格によるゲル強度程度で、これは1.5%の寒天水溶液から調整した寒天ゲルが1 cm²の面積で20 s間耐える荷重と規定されている⁶⁾。例えば食用に使われる寒

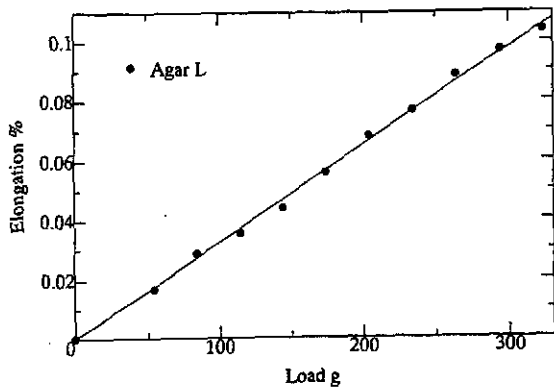


図3 寒天に負荷したときの伸び

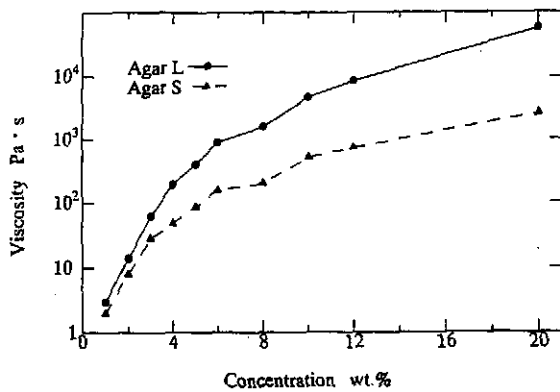


図4 寒天濃度と粘性の関係 (80℃)

天のゲル強度は 500 g/cm^2 前後である。

本研究では射出成形のバインダへの適用が目的であり、ゲル強度の大きい寒天の方が好ましいと考えた。そこで、寒天の中より大きいゲル強度のものとして、ゲル強度 1200 g/cm^2 とゲル強度 2000 g/cm^2 の2種類について検討することにした。本報告では、2種類の寒天をそれぞれ寒天Sおよび寒天Lと呼ぶことにする。

寒天に引張力を負荷したときの挙動を検討するために、寒天の5%水溶液から厚さ1.5 mm、幅30 mm、長さ80 mmの試験片を作り、これらを引張った。寒天Lによる試験片の力と伸びの関係を図3に示す。この負荷範囲では直線関係を示し、その傾きは寒天Sによる試験片でもほぼ同様の傾向を示した。

2種類の寒天水溶液の粘性が寒天濃度にどのように依存するかを調べた。寒天水溶液をバインダとした場合の射出温度は 100°C 以下が想定されるので、粘度測定は 100°C に近くて測定可能な温度 80°C で行った。その結果を図4に示す。2種類の寒天ともに同じような傾向を示しながら寒天濃度の上昇とともに粘度は高くなるが、ゲル強度の大きい寒天Lの方が粘度は高い。

寒天濃厚水溶液をバインダとする場合、寒天が水に対しどの程度溶解するかを知る必要がある。そこで、寒天粉末と水との割合を変え、混練温度を 95°C とし、ニーダを使用してブレード回転数 40 rpm で 45 min 混練した。

表1 寒天の水への溶解濃度

濃度(W%)	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0	32.5	35.0
Agar S	-	-	-	-	-	-	+
Agar L	-	-	-	-	-	+	+

- : 未溶解物無 + : 未溶解物有



図5 使用したチタン粉末の顕微鏡写真

取り出した混練物を温度 20°C 、湿度 65% の雰囲気中で冷却してゲル化させた。これを切断して実体顕微鏡で断面での不溶解物の有無を調べた。そして不溶解物の斑点が認められない場合に溶解したものと判断した。得られた結果を整理して表1に示す。これより、寒天Sでは 32.5% 、寒天Lでは 30.0% が溶解限度と判断できる。

2.2 チタン粉末

チタン粉末には住友シチックス製純チタン粉末 TILOP-45 を用いた。粒径 $45 \mu\text{m}$ 以下で平均粒径 $23 \mu\text{m}$ のガスアトマイズ粉である。粉末の写真を図5に示す。成形は微粒の方が優れると考えられるが、チタン粉末は爆発の危険性があることから平均粒径 $23 \mu\text{m}$ の比較的大きな粒径の粉末を用いた。

2.3 プレスによる一軸加圧成形

2種類の寒天による寒天濃度 20% のバインダとチタン粉末とを体積比 $44:56$ の割合で混合した。これらを金型に充填後一旦 96°C まで昇温し、その後 60°C に冷却した状態で 10 MPa の成形圧力で 5 min プレスにより一軸加圧成形した。得られた成形体の密度は寒天Sで 3.17 g/cm^3 、寒天Lで 2.99 g/cm^3 であり、ゲル強度の小さい寒天で大きい密度が得られた。加圧成形時にゲル強度の小さい寒天の方で含有している水がより多く抜けることが認められたことから、その結果として密度が上がったものと理解できる。

ゲル強度の大きい寒天Lをバインダとした成形体を図6の実線で示す昇温条件で加熱して 1200°C で 2 h 焼結した。この焼結品の厚さは約 10 mm である。焼結に際して脱バインダ処理は行っていないが焼結品に膨れや亀裂は観察されなかった。これは、寒天バインダの熱分解性が良く、さらにその大半を占める水が抜けたあとの隙間から寒天の分解ガスが容易に抜けたためと考えられる。これまでの結果より、寒天バインダによる金属の射出成形体でも脱バインダ工程を省略して焼結する。

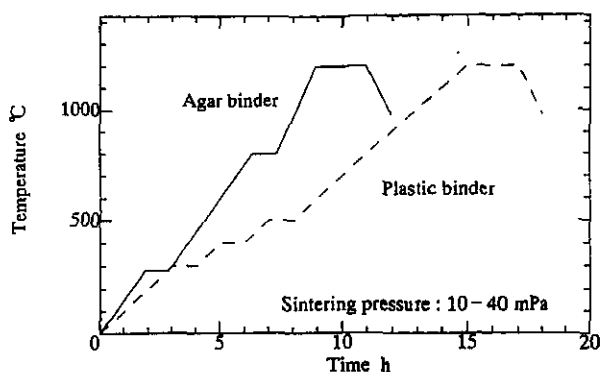


図6 焼結時の昇温プログラム

3. 成形実験結果および考察

3.1 射出成形実験

射出成形体は外径 56.25 mm, 内径 41.25 mm, 厚さ 2.75 mm のリング状とした。バインダ組成およびコンパウンドの配合比率を表 2 に示す。なお比較のためにプラスチックバインダによる射出成形も 2, 3 行った。

寒天とチタン粉末の混練には有効容積 450 cm³ のニーダを使用した。チタン粉末, 寒天粉末, 水さらに潤滑剤のステアリン酸粉末を投入し, プレード回転数 70 rpm で 92 °C に加熱しながら混練した。定常状態の混練トルクは寒天 S では 1.0 kg-m, 寒天 L では 1.5 kg-m であり, 寒天 L の方が大きいトルクを要した。混練開始後約 20 min でトルクは安定したことから, 混練時間を 30 min とした。

射出成形実験には通常の射出成形機を使用した。射出成形条件を表 3 に示す。焼結は 10-40 mPa の真空中で, アルミナ板上に成形体を置いて行った。比較のために用意した樹脂バインダによる成形体については, 金子ら²⁾の報告を参考にして 36 h の脱脂を行なった後, 図 6 に破線で示す昇温プログラムで焼結した。

3.2 成形体の性質

寒天 S および寒天 L によるそれぞれのコンパウンドから 20 個の試料を射出成形した。成形体の外観写真を図 7 に示す。金型から抜き取った直後の射出成形品の質量を射出順序で示したものが図 8 である。これより, 寒天 S と寒天 L の場合ともに質量は 9.54~9.63 g の範囲にあることがわかる。しかし, 寒天 S をバインダとした場合には, 射出順序が後になるほど質量が少しずつ大きくなっている。これに対し, 寒天 L をバインダとした場合にはバラツキが認められるものの射出順序によらずほぼ一定の質量である。これは寒天 S をバインダとした射出成形では初期に寒天の割合が多く金属粉末が置き去りにされて, その結果質量が射出回数とともに増加したものと考えられる。この結果は射出条件によって異なると思われるが, 同一条件で射出した場合, 寒天の種類によって異なる性質の成形体を得られることがわかった。

この両バインダで得られた成形体を室温 20 °C, 湿度 65% の部屋に 100 h 放置し, 放置後の質量を計量した。

表 2 射出成形バインダ組成

	Agar binder		Plastic binder	
Binder	Agar	25	Polymer	75
Composition (w%)	Stearin acid	5	Wax	10
	Water	70	Plasticizer	15
Compound Composition	Binder	44 vol%	Binder	12w%
	Ti-powder	56 vol%	Ti-powder	88w%

表 3 射出条件

	Agar	Plastic	
Injection period	s	6	10
Cooling period	s	20	120
Injection rate	cm ³ /s	28.4	45.5
Injection pressure	Mpa	91.4	103
Retention pressure	Mpa	10.2	20.6
Temperature	°C		
nozzle		65	160
screw front		74	160
screw middle		40	140
screw tail		20	120

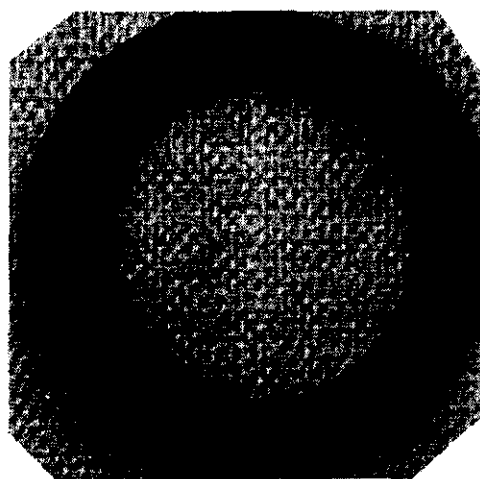


図 7 射出成形体の外観写真

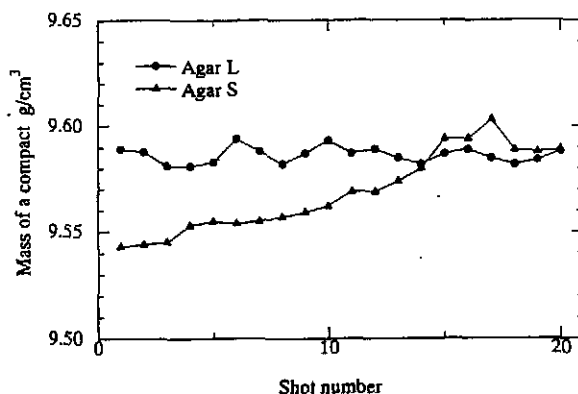


図 8 射出成形順序と成形体の質量

表4 焼結体の表層と内部での硬さ

Binder	Sintering Temp. °C	Hardness (outer part)	Hardness (inner part)
Agar	1200	280±50	270±30
	1300	650±80	390±40
Plastic	1200	410±80	380±80

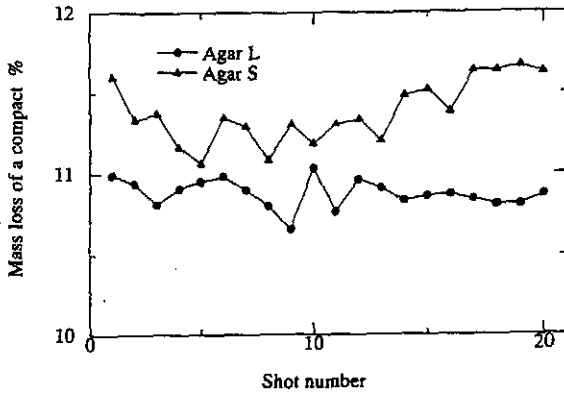


図9 成形体を空气中に放置した場合の質量変化

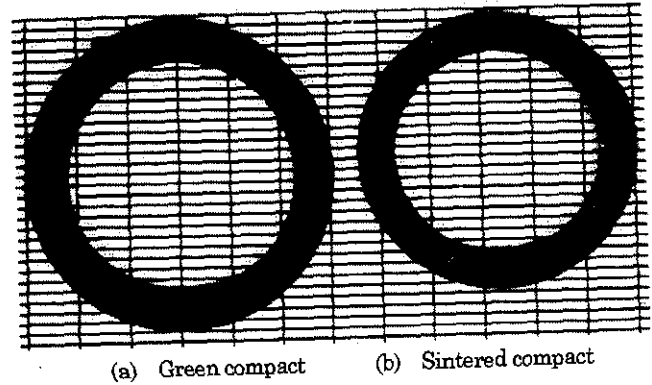


図11 焼結前後の成形体の外観写真

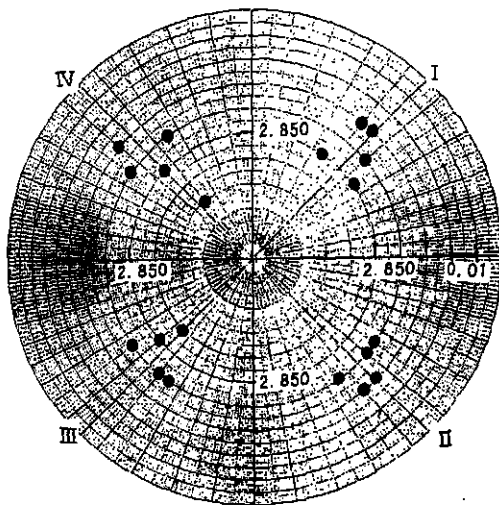


図10 成形体の成形順序, 部位による密度

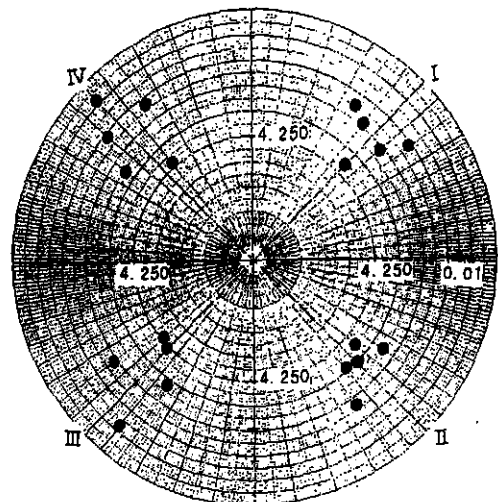


図12 焼結体の成形順序, 部位による密度

これより放置による質量減少を求め、その結果を図9に示す。寒天Sをバインダとした場合の質量減少は最大11.7%、最小11.1%、平均11.4%であり、寒天Lをバインダとした場合の質量減少は最大11.0%、最小10.7%、平均10.9%であった。

いずれの成形体でも放置による質量減少は安定していて、寒天の保水能力が大きいことを示している。また両寒天を比較すればゲル強度の大きい寒天の方が質量減少率は小さく、保水性により優れることを示している。

それぞれの射出成形体の密度分布を調べる目的で、射出成形体5個射出毎を1グループとし、それぞれのグループから1個をサンプルとして抜き取った。抜き取ったサンプルを成形体のゲート位置から時計回り方向90°毎に4分割し、それぞれの部位の密度を調べた。

それぞれの部位をゲートから時計方向にI, II, III, IVと名付け、寒天Lを使用した場合の測定結果を図10に示す。グラフ上では射出順序を示すためにグループ毎に5°ずつずらせてプロットした。密度は最小2.83 g/cm³、最大2.87 g/cm³である。なお、チタンの密度を4.51 g/cm³とした場合成形体の密度比は約63%である。各部位での

密度に大きなバラツキは認められず、成形体の密度分布はほぼ均一であることがわかる。このことは、ゲートから射出された寒天とチタン粉末が均質に金型内に充填されていることを示すものである。寒天Sを使用した場合には2.78~2.89 g/cm³であった。

3.3 焼結体の性質

寒天Lによる射出成形体を1200℃で焼結した。焼結前後の外観写真を図11に示す。膨れや亀裂も観察されず良好な焼結体を得られている。成形体は焼結により直径が88.9%に収縮していた。これら焼結体の密度分布を図10の場合と同様の手法で測定した。寒天Lによる測定結果を図12に示す。

焼結体の密度は最小4.25 g/cm³、最大4.29 g/cm³である。測定部位によるバラツキは認められるものの、射出順序による偏りは認められない。これらの結果より、密

度比 95% 程度の焼結体が得られていることがわかる。

寒天 L をバインダとした焼結体の断面を研磨してピッカース硬さを調べた。焼結体の表面から 100 μm 程度の表層部分と表層より 500 μm 程度の内部とで測定した。測定結果を表 4 に示す。1200 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した場合、表層部と内部での硬さに大きな違いはない。焼結温度を 100 $^{\circ}\text{C}$ 高くして 1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した場合、表層での硬さは内部に比べ大きな値となった。

比較のためにプラスチックバインダによる成形体を作製した。成形体は 3 日間脱バインダ処理を施した後、1200 $^{\circ}\text{C}$ で焼結した。表層部と内部では大きな硬さの差は認められないが、その値は寒天バインダのものに比べてわずかに大きい。

チタンのように活性な金属では焼結時の酸化が問題となる。本研究では焼結時のセッタとしてアルミナを用いたが、酸化を軽減する方法として、BN パウダを敷粉に使う方法⁷⁾ やマグネシアで覆う方法⁸⁾ など種々に検討されている。1300 $^{\circ}\text{C}$ での焼結体で表層部と内部とで硬さ値が大きく異なるのは酸化の影響と推測される。

チタンでは、酸化とともにバインダの残留炭素による炭化物生成の影響が指摘されている。寒天バインダおよびプラスチックバインダによる 1200 $^{\circ}\text{C}$ の焼結体の炭素含有量を、焼結体から削り出した破片を自動炭素・硫黄分析装置 (堀場製作所・EMIA-710) で分析した。その結果、両者とも 0.98% であった。

機械的性質の評価が課題として残るとともに、樹脂バインダと寒天バインダでは焼結までの履歴が異なることから同一の比較は困難であるが、硬さ測定の結果から、寒天バインダを用いた場合樹脂バインダと同等の焼結品が得られることがわかる。

4. まとめ

寒天濃厚水溶液の性質を明らかにし、これをバインダとしてチタンの射出成形を試みた結果、高濃度の寒天バインダを用いてチタンの射出成形ができ、チタンの射出成形体でも寒天バインダでは脱バインダ工程を省略できることを明らかにできた。このことから、寒天は金属射出成形用のバインダに適用できる。

なお、本研究を遂行する中で、射出成形時のバリを注視していた時に寒天が射出成形ばかりか砥石のバインダに使えるのではないかとのアイデアが浮かび、新たな課題として芽生えるきっかけとなった。このようなチャンスを提供した天田金属加工機械技術振興財団に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 金子泰成, 飴山恵, 斎藤勝義ほか: チタン粉末の射出成形, 粉体および粉末冶金, 35, 7 (1988) 646.
- 2) 中野愛子: 寒天・アルジネート連合印象法, クインテッセンス出版, 東京, 1994.
- 3) A. J. Fanelli, R. D. Silvers, W. S. Frei, J. V. Burlew and G. B. Marsh: New Aqueous Injection Molding Process for Ceramic Powders, J. Am. Ceram. Soc., 72, 10 (1989) 1833.
- 4) Z. R. Rak and P. J. v. Tilborg: Aqueous Injection Moulding Process, Euro Ceram 2, 1 (1991) 409.
- 5) T. Zhang, S. Blackburn and J. Bridgwater: Properties of ceramic suspensions for injection moulding based on agar binders, British Ceramic Transaction, 93, 6 (1994) 229.
- 6) 林金雄, 岡崎彰夫: 寒天ハンドブック, 光琳書院 (1970) 東京, 333.
- 7) 家城悌, 加藤清隆, 松本章宏ほか: 射出成形による Ti 焼結体の強度特性, 粉体および粉末冶金, 44, 5 (1997) 448.
- 8) 真島一彦, 磯野貴宏, 庄司啓一郎: チタン焼結体の機械的性質に及ぼす含有酸素の影響, 粉体および粉末冶金, 33, 1 (1986) 28.