

技術紹介

ファインセラミックスの脱脂および焼結雰囲気最適化技術

Development of Atmospheric Gas Technology for Dewax and Sintering in Fine Ceramics Products

和田 智 宏*

WADA Tomohiro

堀 野 太 希*

HORINO Taiki

1. はじめに

アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素などに代表されるファインセラミックス製品は絶縁材や耐熱材料、機械部品など様々な分野に幅広く用いられている。これらの材料はセラミックスの原料粉末とメチルセルロースやポリビニルアルコールなどの有機系バインダーを混合して射出成型や押出成型、鋳込成型など様々な方法により成型され、その後、脱脂工程および焼結工程を経てファインセラミックス製品となる。

一般的な絶縁材料などに用いられる酸化物系セラミックス製品では脱脂から焼結までの全工程を大気中での処理により製造されることが多い。一方、射出成型により成型された複雑な形状を有する機械部品やハニカム構造を持つセラミックス製品では脱脂工程を大気中で実施した場合、バインダーと大気中の酸素との発熱反応に起因する脱バインダー反応の熱暴走により、内部で発生した大量のバインダー分解ガスが製品の変形や割れなどを引き起こすことがある。この場合、加熱時の昇温速度を緩やかにするなど加熱パターンの変更による熱暴走の抑制が実施されるが、製品形状や用いられるバインダー種によっては大気中ではなく、雰囲気中での脱脂処理を実施することにより安定した脱バインダー反応が得られる。

また、炭化ケイ素や窒化ケイ素など非酸化物系セラミックスは高温での焼結時における材料の酸化や熱分解などを防止するために酸化物系セラミックスとは異なり、不活性雰囲気を必要とする。

今回は炭化ケイ素の押出成型体を用いて脱脂雰囲気および温度パターンの最適化をTG/DTA(熱重量/示差熱分析)により実施した。決定した処理条件にて試験炉を使用してテストサンプルの脱脂および焼結処理を行い、選定した雰囲気および温度条件を検証した。

2. 実験

2.1 サンプル調製

原料の炭化ケイ素には市販の焼結用 α 炭化ケイ素粉末(α -SiC, 平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)を用い、これに焼結助剤として α アルミナ粉末(α - Al_2O_3 , 平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)を2.5%(weight)混合した。成型用バインダーにはメチルセルロースを主成分とする有機系バインダーを使用した。バインダーの添加量は乾燥後の成型体に対して8.5%(weight)とし、これらの混合物を押出成型装置を用いて $\phi 10\text{mm} \times L 45 \sim 50\text{mm}$ のロッド状に押出成型した。成型体は323Kに温度を設定した大気雰囲気温風循環乾燥機中にて86.4ks乾燥させ、これをサンプルとして評価に使用した。表1に用いた炭化ケイ素粉末の組成を示す。

表1 原料炭化ケイ素粉末の組成分析値 [% (weight)]

SiC	Free C	Free SiO_2	Fe
Balance	1.08	0.66	< 0.007

2.2 TG/DTAによる脱脂熱挙動解析

脱脂工程において雰囲気組成がバインダーの分解反応に与える影響を確認するためにTG/DTA(リガクTG8120)による熱挙動解析を実施した。測定には成型体をメノウ乳鉢にて粉碎したものをを用いた。サンプルパンには $\phi 5\text{mm} \times H 2.5\text{mm}$ のアルミ製を用い、レファレンスにはアルミナ粉末を使用した。測定雰囲気は高純度窒素(G3グレード)および高純度窒素と高純度酸素(いずれもG3グレード)をマスフローコントローラにて混合したものをそれぞれ使用し、303Kから723Kまで 0.1K/s の昇温速度にて実施した。また、脱脂処理における加熱温度パターンは反応速度制御TG(ダイナミックTG)測定を用いて決定した。

2.3 脱脂および焼結処理

脱脂処理にはセラミックファイバー製バッチ炉(東海高熱工業KS1900)を使用した。サンプルは $W 60\text{mm} \times D 60\text{mm} \times t 5\text{mm}$ のカーボン製トレーに

* 開発・エンジニアリング本部 ガスアブセンター

4本積載し、2.2項の手順にてTG/DTAにより決定した処理雰囲気および加熱温度パターンで処理を行った。

焼結処理は脱脂体を積載したカーボン製トレイをφ120mm×H100mmのカーボン製ルツボに収納し、カーボン製バッチ炉(丸祥電器スーパーボーイ)にて実施した。油回転ポンプにて炉内を1.0Paまで減圧した後高純度アルゴン(G3グレード)にて置換し、アルゴンガス流通下にて炉内圧を102kPaに制御して2323Kにて7.2ksの焼結処理を行った。加熱終了後は303Kまでアルゴン雰囲気中にて冷却した。

処理後のサンプルは重量変化および外観検査により評価を実施した。

3. 結果

3.1 TG/DTAによる脱脂熱挙動解析

図1に大気中および窒素中にて測定したTG曲線を示す。

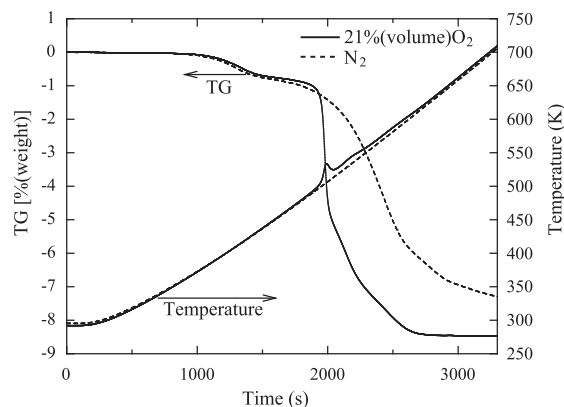


図1 炭化ケイ素成型体の各種雰囲気におけるTG曲線

図1に示したように21% (volume) 酸素での加熱では500K付近から急激な重量減少が確認できた。温度曲線からもバインダーの酸化発熱反応が急激に進行しており、脱脂工程における発熱反応による熱暴走が発生しやすいことがわかる。723Kの加熱終了時ではバインダー添加量に相当する8.5% (weight) の減量が得られたが、窒素処理では7.3% (weight) の減量になっており、TG曲線からも脱脂反応が完了していないことが確認できた。そこで、723Kまでの加熱において発熱反応を抑制しつつ、確実に脱バインダー反応を進行させるために窒素に酸素を添加してTG/DTA測定を行った。図2に酸素分圧を制御して測定したDTA曲線を示す。

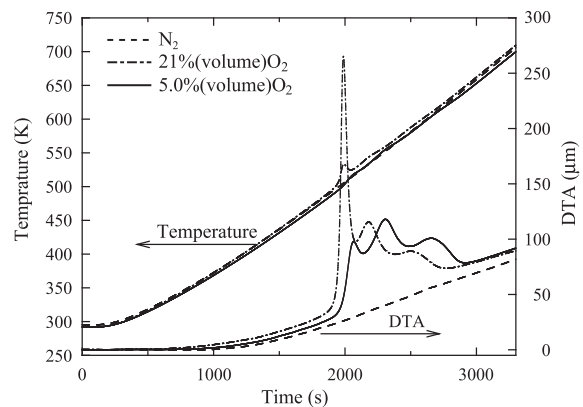


図2 各種酸素分圧下におけるDTA曲線

図2に示したように酸素分圧制御により発熱反応が制御できることがわかる。5.0% (volume) 酸素雰囲気が減量特性と発熱反応のバランスが良いため脱脂雰囲気に選定した。この雰囲気にて36ksで脱脂反応が完了する温度パターンを反応速度制御TG測定により決定した。図3に反応速度制御TGによるTG曲線を示す。

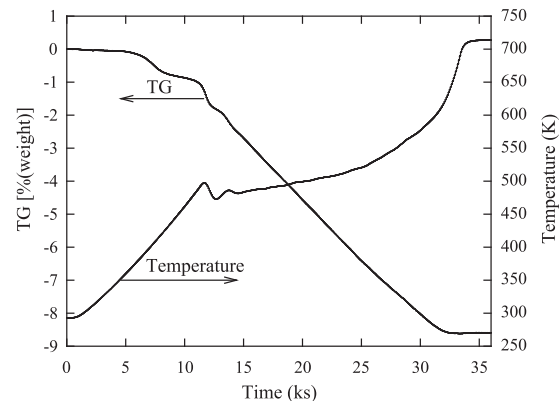


図3 反応速度制御TG曲線

3.2 脱脂および焼結処理

脱脂体では成型体に対して $8.5 \pm 0.3\%$ (weight) の重量減少が確認でき、外観上問題となる欠陥はなかった。焼結体では炭化ケイ素の蒸発に起因する約3% (weight) の減量が認められたが、変形や割れなどの異常は認められず良好な焼結体を得ることができた。

4. まとめ

今回は脱脂条件の選定に着目して炭化ケイ素の脱脂および焼結を行った。今後は焼結雰囲気への添加成分の影響についても検討を行う予定である。また、脱脂処理における雰囲気への水分添加や水素添加など酸素以外の活性成分の添加が与える影響を調査する。