

過熱蒸気を用いたアルミナセラミックス成形体の高速・高品質脱脂プロセスの検討

材料・素材技術グループ 高石 大吾、荒川 裕也
加工・製造技術グループ 丸岡 智樹
株式会社 島津製作所 高間 洋祐、森元 陽介、吉岡 尚規

要旨

大型・肉厚セラミックス製造プロセスにおける脱脂工程は、長い処理時間を要しエネルギー消費も大きいという課題があり、高品質と効率化・低環境負荷化を両立させる新たなプロセス技術が求められている。過熱蒸気は伝熱性が高く、脱脂の高速化等が期待できる。過熱蒸気の効果を検討するためアルミナセラミック成形体に対し、過熱蒸気、Air、N₂ 雰囲気による脱脂を行い外観や残留炭素量等を評価した。過熱蒸気脱脂は Air、N₂ と比べ脱脂速度が向上し、成形体内部のバインダーが均質に除去され、残留炭素量は減少した。過熱蒸気の高い伝熱性により内部まで昇温・加熱されたためと推測される。過熱蒸気脱脂は、大型・肉厚成形体の脱脂に有効であることが示唆された。

キーワード：過熱蒸気、脱脂、セラミックス、冷間等方圧加圧、CIP

1. 緒言

一般的なファインセラミックスは、セラミック粉末と種々の有機成形助剤等を出発原料として、「混合」「成形」「脱脂」「焼成」「後加工」の工程で製造されている。有機成形助剤は分散剤、バインダー、可塑剤、消泡剤等に分類され¹⁻³⁾、成形工程に必要不可欠ではあるが、最終製品中には不要であるため、脱脂工程において完全に除去されることが望ましい。中間工程である「脱脂」は加熱等によりバインダー等を除去するものであり、他工程より注目されにくい製造上不可欠なプロセスであり、最終製品の品質・コスト・納期に大きな影響を与える。特に、大型・肉厚セラミックスの脱脂工程は、長い処理時間を要しエネルギー消費も大きいという課題がある。研究室レベルでの結果ではあるが、各工程の消費エネルギーを見積もると、脱脂工程における消費エネルギーは全工程の70%という報告もあり⁴⁾、高品質と効率化・低環境負荷化を両立させる新たなプロセス技術の開発が求められている。近年、新たな脱脂技術として、飽和水蒸気を沸点以上の高温にした過熱水蒸気を伝熱・分解促進ガスとして用いる、「過熱蒸気脱脂」という手法の実用化が検討されている⁵⁻⁸⁾。過熱蒸気とは飽和蒸気(100℃)を常圧のまま、さらに高温にした無色透明のH₂Oからなる気体であり、伝熱性が高い、低酸素状態のため高温でも酸化しにくい、乾燥力が強い等の特性を有

する。従来の脱脂プロセスには大気(Air)や不活性ガス(N₂等)が一般的に用いられてきたが、過熱水蒸気はこれらのガス種と比較して熱容量が高く伝熱性に優れるという特徴があることから、同プロセスの普及により、製造工程の省エネルギー化やプロセス時間の大幅な短縮に繋がることが期待されている。本稿では、特に脱脂が困難とされる大型・高密度の冷間等方圧加圧(CIP)成形品を対象として、有機成形助剤を用いたアルミナセラミック成形体に対する過熱蒸気脱脂技術の効果について他のガス種と比較検証した結果を報告する。

2. 実験方法

セラミックス試験体作製の原料として、プレス成形用のアルミナ顆粒(LS711-C-P、丸美陶料(株)、Igloss:6.3 wt%)を使用した。大型・高密度の成形品の製造に用いられる冷間等方圧加圧法(CIP法)により、成形圧力200MPaの条件で、φ60 mm × h40 mm程度の大型成形体を作製した。作製されたセラミック成形体に対して、過熱蒸気脱脂炉(DSF-60C30、(株)島津製作所)にて、過熱水蒸気、Air、N₂の各種雰囲気により脱脂試験を行った。当該装置は、大流量過熱蒸気による高速脱脂を特徴とする。脱脂条件は、昇温速度60℃/h、600℃で0.5h保持とした。同脱脂炉には、FT-IRガスモニタが付属しており、加熱脱脂処理時の分解排出ガスの

モニタリングが可能である。今回は大型 CIP 成形体の脱脂時における CO₂ の挙動を観測した。また、脱脂時におけるバインダーの熱分解挙動について確認するため、TG-DTA 測定 (Thermo Plus EVO II TG8120、((株)リガク)) を行った。成形体を約 20mg 採取し、昇温速度 10℃ /min として、Air 雰囲気と N₂ 雰囲気での熱分解時の反応と重量減少について評価した。脱脂後の成形体 (脱脂体) に対して中央部の縦断面観察を行い、内部状態について評価した。また脱脂体の有機成形助剤由来の残留炭素について炭素・硫黄分析装置 (EMIA-320V-K、((株)堀場製作所)) 及び TG-DTA を用いて分析した。

3. 実験結果と考察

有機成形助剤を用いたアルミナセラミックス大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果を図 1、2 に示す。Air 雰囲気での DTA 曲線には 185℃ 付近と 377℃ 付近に酸化による発熱ピークが観察される。バインダー等の有機成形助剤は、酸素を含む雰囲気中で酸化分解が促進されるものの、燃焼による急激なガスの発生や体積変化は、成形体

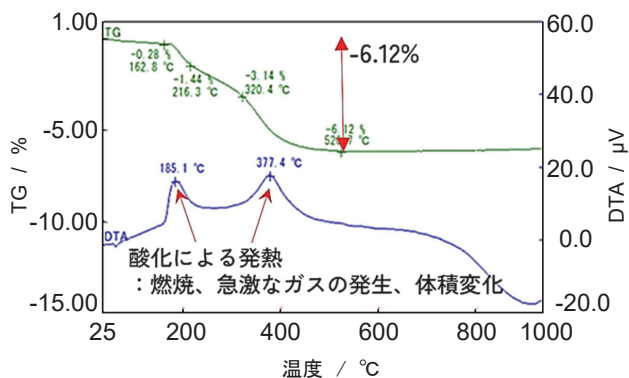


図 1 アルミナ大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果 (Air 雰囲気)

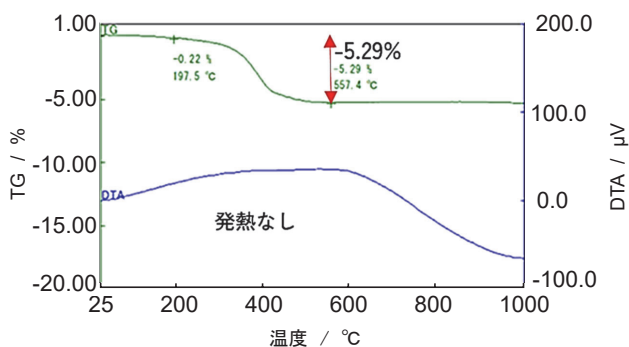


図 2 アルミナ大型 CIP 成形体の TG-DTA 測定結果 (N₂ 雰囲気)

の変形や割れの発生が危惧され、脱脂条件の設定に注意が必要となる。一方、N₂ 雰囲気における DTA 曲線には酸化による発熱ピークは観測されなかった。TG 曲線から得られる重量減少を比較したところ、Air 雰囲気では -6.12% である一方、N₂ 雰囲気では -5.29% と重量減少が小さかった。今回の実験に用いた市販のアルミナ顆粒の特性表によれば、Igloss (強熱減量) は 6.3 wt% であり、Air 雰囲気での脱脂ではほぼ分解除去されたと考えられることから、アルミナ顆粒に添加されているバインダー (有機成形助剤) は加熱による酸化反応で分解除去されると示唆される。不活性雰囲気における脱脂は熱分解による反応のみであり、酸化反応による分解は行われないためバインダー除去は不十分であり、バインダー由来の炭素分が残留しているものと推察される。

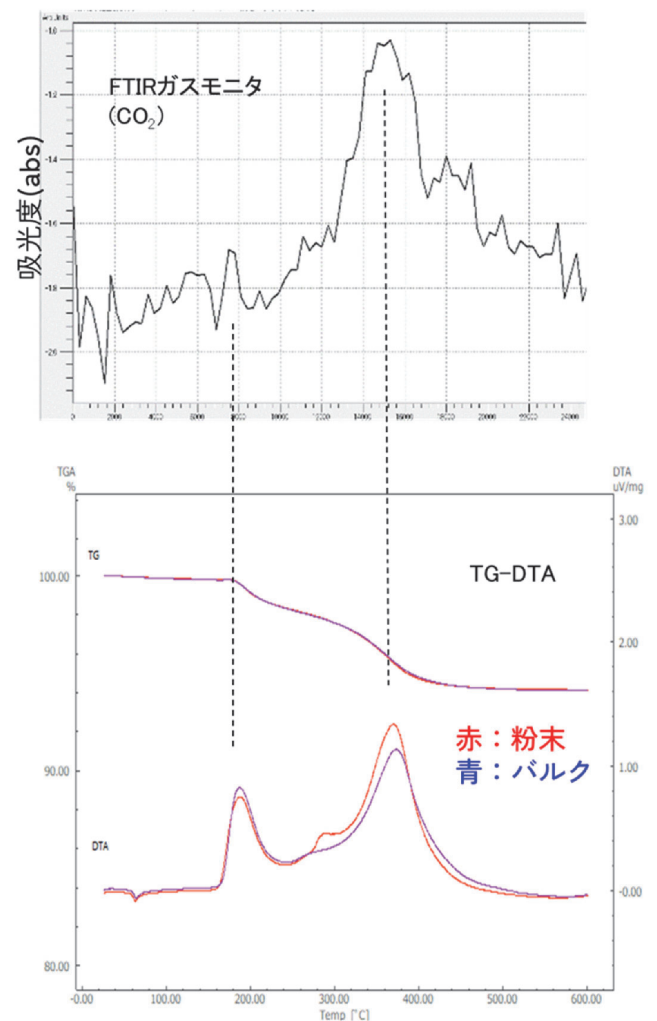


図 3 脱脂炉の FTIR ガスモニタと TG-DTA データの比較 (Air 雰囲気)

大気雰囲気での脱脂を実施した場合の脱脂炉の FT-IR ガスモニタと TG-DTA データの比較を図 3 に示す。脱脂工程における分解ガス (CO_2) の発生挙動が、TG-DTA の発熱挙動とよく一致しており、バインダーの燃焼による CO_2 ガスの発生を正しくモニタリングできていることが明らかとなった。本技術を活用することで脱脂工程の可視化と脱脂条件の最適化が可能となると考えられ、プロセスインフォマテックス (PI) によるセラミックス製造工程の高度化につながる事が期待される。

脱脂後の大型 CIP 成形体の外観観察及び断面観察の結果を図 4 に示す。過熱蒸気脱脂では、残留炭素による若干の着色は見られるものの、成形体の外周部から中心部まで均一な色となっていることから、均質に脱脂が行われたことが明らかとなった。一方、Air 雰囲気脱脂では、脱脂体断面の中心から底面にかけて濃い灰色の脱脂未完了部が見られた。また脱脂体の底部中央にも脱脂未完了の濃い灰色部分が観察された。大気脱脂では成形体

表面から加熱されるため中心部及び底部にバインダー由来の炭素が多く残留したが、過熱蒸気ガスは成形体内の空隙に浸透し、その高い伝熱導性により成形体内部まで昇温・加熱されたため、均質な脱脂が行われたと考えられる。一方、 N_2 雰囲気脱脂による脱脂体は全面が濃い灰色となり、本研究で用いた原料顆粒に使用されているバインダーの除去には適していないと言える。過熱蒸気は酸素濃度が低いとされるが、同様に酸素濃度が低い N_2 雰囲気脱脂とは異なりバインダーを一定程度除去することができており、その理由は過熱蒸気の高い伝熱性によるものと推察される。

表 1 に Air 雰囲気脱脂体の炭素測定結果から得られた残留炭素濃度を示す。外周部 (白色): 0.04%、中心部 (灰色): 0.39%、となり、脱脂の不均質性が大きいことが定量的にも示された。図 5 に示した TG-DTA 測定の測定結果からも同様に、Air 雰囲気脱脂体の中心部と外周部の残留炭素濃度の不均質が示された。各脱脂雰囲気中で処理した脱脂体の中心部の残留炭素濃度について、

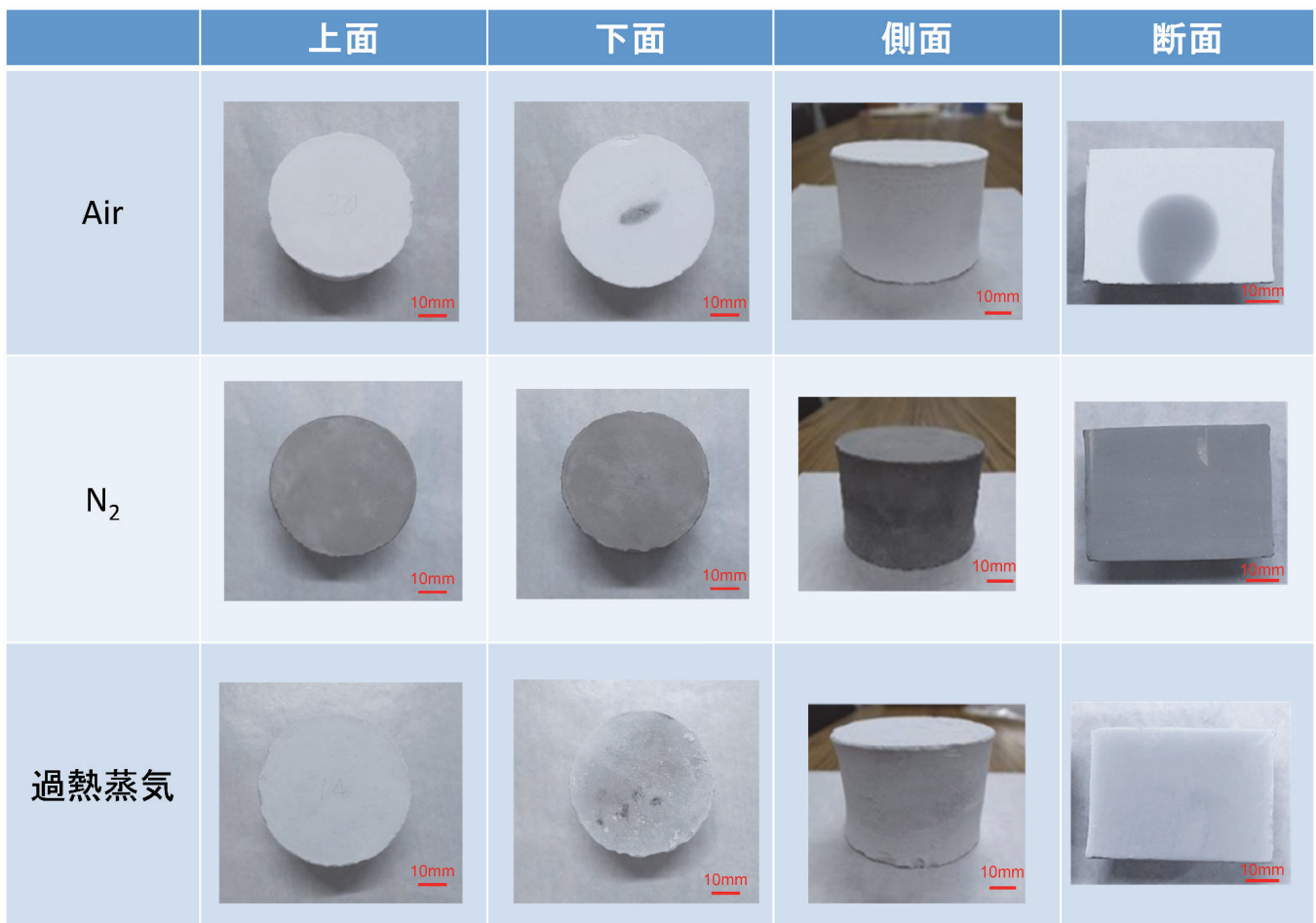


図 4 大型 CIP 脱脂体の外観観察及び断面観察結果

TG-DTA 測定を行い比較したところ、Air 雰囲気脱脂体の中心部（図 5-1）及び N₂ 雰囲気脱脂体の中心部（図 5-2）の残留量はそれぞれ 0.4 wt% 及び 0.6 wt% であったのに対し、過熱蒸気脱脂体の中心部（図 5-3）は 0.2wt% 程度であった。過熱蒸気による脱脂は、Air 及び N₂ 雰囲気と比較して、成形体中の残留炭素濃度が有意に小さく、バインダー分解速度に優れることが示唆された。

表 1 炭素・硫黄分析装置による大型 CIP 脱脂体 (Air 脱脂) の中心部及び外周部の残留炭素濃度測定結果

| 試料名 | 平均炭素量 (mass%) |
|------------------|---------------|
| アルミナ原料 (LS-711C) | 0.06 |
| 灰色部 (Air脱脂後) | 0.39 |
| 白色部 (Air脱脂後) | 0.04 |

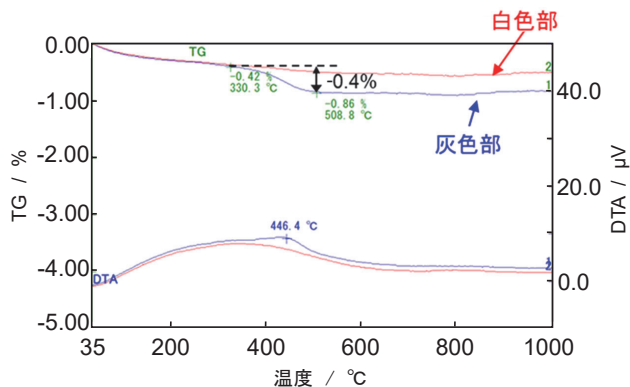


図 5-1 大型 CIP 脱脂体 (Air 雰囲気脱脂) の中心部 (灰色部) と外周部 (白色) の TG-DTA 測定結果

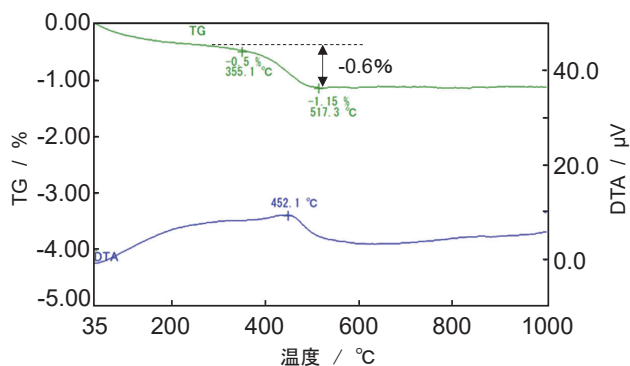


図 5-2 大型 CIP 脱脂体 (N₂ 雰囲気脱脂) の中心部の TG-DTA 測定結果

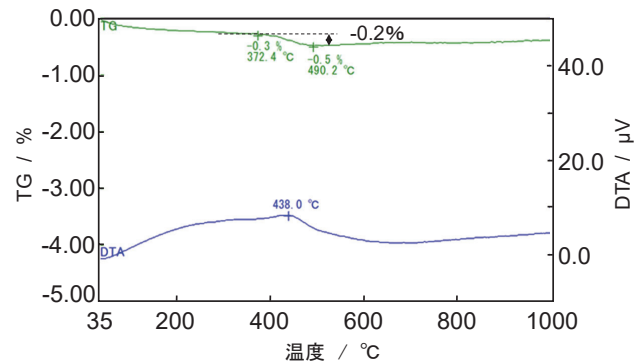


図 5-3 大型 CIP 脱脂体 (過熱蒸気脱脂) の中心部の TG-DTA 測定結果

成形体が肉厚・大型品である場合には、脱脂体組織の不均一性に起因する内部欠陥が不良品の発生に大きく影響する。今回の大型 CIP 成形体の脱脂実験の結果から、Air 雰囲気脱脂では内部と外周部の脱脂不均質が生じたため、脱脂体組織の不均一性に起因する内部欠陥発生リスクが高まることが懸念される。セラミックスの製造において製品歩留まりを上げるため確実にバインダーを除去するには、長時間の脱脂処理工程を設定しなければならない。一方、過熱蒸気脱脂では、均一な脱脂体組織が得られたことから、脱脂過程において内部欠陥の発生リスクを低減できると考えられる。また過熱蒸気の高い伝熱性によるバインダー分解速度の向上は、脱脂時間を短くすることができると考えられる。また本研究の結果からは、過熱蒸気脱脂において若干のバインダーが残留することも示唆されており、Air 雰囲気脱脂と組み合わせた脱脂プログラムの検討等により、より効率的な脱脂工程の提案が可能と考えられる。以上の結果から、過熱蒸気脱脂は Air 及び N₂ 雰囲気での脱脂と比べ、大型・肉厚セラミックス成形品の脱脂性に優れていることが示唆される。

4. 結論

脱脂が困難とされる大型・高密度の CIP 成形品を対象として、アルミナセラミックス成形体に対する過熱蒸気脱脂技術の効果について他のガス種と比較検証し、以下の知見を得た。

- ・過熱蒸気脱脂法は、Air、N₂ と比較し、成形体内部の脱脂速度と均質性が向上する効果があることが示された。
- ・大気脱脂では成形体表面から加熱されるが、過熱蒸気

ガスは成形体内の空隙に浸透し、その高い伝熱導性により成形体内部まで昇温・加熱されたため、均質な脱脂が行われたと考えられる。

・過熱蒸気脱脂は、特に大型成形体や複雑形状成形体の脱脂において、大きな効果を発揮するものと期待される。

参考文献

- 1) 斉藤勝義：“ファインセラミックス・金属粉体成形用バインダ類の基礎と応用技術”,アイピーシー (1988).
- 2) “助剤でこんなに変わるセラミックス”, (株) TICP (2003)
- 3) 斉藤勝義：セラミックス、32, 797-803 (1997).
- 4) 渡利広司 他：Synthesiology, 2, 137-146 (2009).
- 5) 和田 匡史 他：セラミックス、30-32、53、No. 1 (2018).
- 6) 北岡 諭、田中 誠：セラミックス、138-140、46 (2011).
- 7) 上野 真義 他：島津評論 81 [1・2] 35 ～ 42 (2024).
- 8) 森元 陽介：工業加熱、Vol.62、No.2 (2025).