琉球大学学術リポジトリ

クチャ粘土を用いた射出成形技術の開発

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2007-09-16 キーワード (Ja): キーワード (En): Clay, Ceramics, Binder, Plastics, Injection molding 作成者: 福本, 功, 銘苅, 春栄, 古謝, 昌彦, 照屋, 善義, Fukumoto, Isao, Mekaru, Shunei, Koja, Masahiko, Teruya, Zengi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/1991

クチャ粘土を用いた射出成形技術の開発

福本　功*　銘苅春栄*
古謝昌彦**　照屋善義***

Development of Injection Molding Used Kucha-Ceramics

Isao FUKUMOTO*　Shunei MEKARU*
Masahiko KOJA**　and　Zengi TERUYA***

Abstract

Kucha-clay has been used as a ceramics material for injection molding. Clay powder is mixed with the binders composed of polyethylene (LLDPE), Ethylene Vinylacetate Copolymer (EVA) and parafin Wax.

These were heated at 423 K for six hours by using kneading machine, and the mixtures were crushed to make pellets of materials for injection machine. After injection molding, the binders in Kucha-ceramics were evaporated in electric degreasing furnace and the products were burned adequately for sintering at 1373 K for two hours. The sintered products have enough hardness Hv=800 and high bending strength σ=108 MPa.

Key Words: Clay, Ceramics, Binder, Plastics, Injection molding

1. 緒言

沖縄本島にはクチャ粘土が大量に賦存しており，赤瓦や壺屋焼等の窯業材料として利用され，その特性を活用した新規な素材や用途開発が期待されている[1]。また，射出成形においては複雑形状の加工が可能であり，多品種変量生産にも適していることから付加価値の高い成形技術である[2]。

本研究は，クチャ粘土がミクロンサイズの微粒子から構成されていることに着目し，鉱物資源の高度有効利用の立場から射出成形への適用を試みた。セラミックスの射出成形においては，セラミックス粉末のみの成形は不可能であることから，添加するバインダの選択とその配合割合が最も重要である。また混練，成形，脱脂，焼成のそれぞれの段階においても成形品の品質に大きく影響を与える[3]。

そこで，成形品の形状，機械的強度及び品質の観点から，クチャ粘土が射出成形のセラミックス材料として利用可能かどうか検討を行った。まず添加するバインダとして数種類を選び，さらに配合比を変化させ，

受理：1993年5月10日
本研究の一部は日本機械学会平成4年度松山地方講演会で発表。

* 工学部機械工学科　Dept.of Mechanical Eng., Fac. of Eng.
** 大学院工学研究科機械工学専攻　Graduate Student, Mechanical Eng.
*** 沖縄県工業試験場　Industrial Research Institute of Okinawa Prefecture

それぞれの適性について検討した。次に，材料から成形品に至るプロセスすなわち混練，成形，脱脂および焼成条件等の最適条件について，成形品の性状，寸法精度そして曲げ強度の面から検討を行った。その結果，クチャ粘土を射出成形に用いる場合には，微粒子の抽出と最適な条件を設定すれば良好な成形品が得られることが見い出されたので報告する。

2.　実験装置および実験方法

2.1　クチャ粘土

クチャ粘土の化学成分の分析結果を表1[4]に示すように種々な成分から構成されていることがわかる。クチャ粘土の粒度分布を図1[5]に示すように，ミクロンサイズの極めて微細な粒子が大部分を占めていることがわかる。そこで，このような細かい粒子だけを抽出するために液相法を用いた。すなわちクチャ原料をポリ容器の中で水に溶解分散させる。このときクチャ原料と水の混合比は重量比でクチャ3に対して水7の割合で行う。その後，結合しているクチャ原料の微粉末どうしを解きほぐすためにアンモニア水を滴下し，pH 8～9程度のアルカリ水溶液にする。その後8時間ほど待つと数ミクロン単位の細かい粒子だけが浮き上がってくる。

続いて，クチャ微粉末を多量に含んでけん濁している上澄液だけを別の容器に移し，それに塩酸を滴下しpH 4程度の酸性水溶液にする。これによって浮き上がっているクチャ微粒子は沈澱する。2，3日して十分に沈澱し終わるのを待ってから，その透明な上澄液を捨てる。その後，沈澱物を新聞紙でろ過し，風通しの良いところで自然風乾する。その後，それを粉砕して乳鉢ですりつぶしパウダー状にする。またクチャに含まれる結晶水を除く目的で電気炉を用いて1073Kで30分間保持する。これら一連の操作を繰り返すことにより射出成形用材料として利用可能なクチャ微粉末粒子が得られる。

2.2　成形条件

クチャ粘土とバインダの混練は双腕形のニーダー（森山製作所製S5－2型ニーダー）を用い，423Kで6時間の混練を行う。混合比については表2のように構成する。すなわち，バインダはPE（ポリエチレン）：EVA（エチレン－酢酸ビニル共重合体）：PW（パラフィンワックス）：St（ステアリン酸亜鉛）＝1：1：2．5：0．5の割合になるようにかつバインダ全体の割合を50vo1％を目安にして，ケースⅠとケースⅡの2種類を設定した。なおケースⅠにおけるポリエチレンは低密度ポリエチレン（LDPE），ケースⅡは直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）である。混練はバインダの融点の高いものから投入するのが原則であることから，混練順序はPE→クチャ→EVA→クチャ→PW→クチャ→St→クチャとした。混練後，餅状になった原料はシート状に延ばし，それを細かく切ってペレットを作製する。成形条件を表3に示す。

Table 1　Chemical compositions

Wt.(%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
55.9	16.9	7.81	2.7	2.8	1.3	3.3

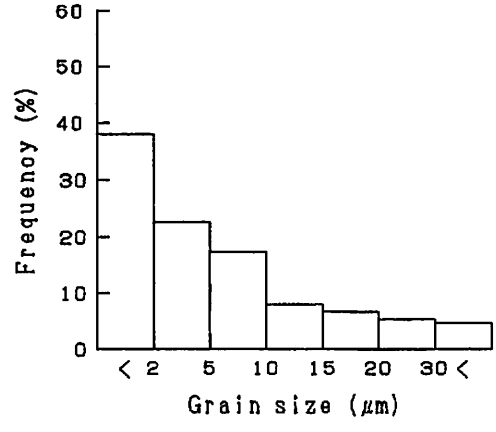

Fig. 1　Distribution of grain size

Table 2　Ratio of mixture for pellet

Case Ⅰ		Case Ⅱ	
Material	Wt(g)	Material	Wt(g)
Kucha clay	500	Kucha clay	500
LDPE	266	LLDPE	58
EVA	27	EVA	58
Paraffin wax	66	Paraffin wax	66
Zinc stearin	13	Zinc stearin	13

Table 3　Molding conditions

Mold temperature (K)	313
Nozzle temperature (K)	473
Injection time (sec)	5
Cooling time (sec)	10
Injection pressure (MPa)	13

射出成形は図2に示す日精樹脂工業㈱の射出成形機ＰＳ10Ｅ１ＡＳＥを用いる。成形手順は，まず原料ペレットをホッパー（①）内に入れて計量を行う。計量はシリンダ（②）内にあるスクリュが後退することによって原料ペレットがスクリュに切られた溝を通ってシリンダ前部へ送られ，その過程で原料ペレットは加熱されて粘弾性体に変化する。続いて射出装置全体を前進させ，ノズルを金型に押し付ける。ここでスクリュを前進させることによって原料がノズルから射出されて金型キャビティ内に充填される。それから冷却時間を経て成形材は突き出しによって型内から取り出される。脱脂プログラムは室温から1時間で373Kまで上げ，373Kで30分間保持する。その後1時間に276Kの割合で723Kまで加熱しその温度で30分間保持した後炉冷する。なお脱脂はファイン社製の脱脂炉ＳＨＫＳ－１を用いた。脱脂の済んだ成形材はシリコニット高熱工業製電気炉ＤＳＰＳＨ－28を用いて1273K～1448Kの温度範囲で加熱し，そこで１～２時間保持した後炉冷する。以上の工程を経て最終的な成形品が得られる。

2.3　材料試験

機械的性質の評価としては硬度試験と３点曲げ試験を行う。硬度試験はマイクロビッカース硬さ試験を用いて，試験荷重は0.49Nとした。図３は曲げ試験用にポンチの中心部がテストピースの支点間の中央部にセッティングするためのジグである。まずⒶにはめ込んだⒷの凹部に，クロスヘッドに装着されたⒸを入れる。これによって支点間の中心に荷重がかかるようになる。それからⒸを持ち上げⒷを取り除き，ここで支点としての役割をする２個のⒹをⒶの溝に載せ，その間に試験片を渡して再度Ⓒを下降させて荷重を加え試験を行う。曲げ試験は，島津製作所製のインストロン型万能試験機を用いる。さらに見掛気孔率，吸水率及び比重の諸特性値についても検討した。すなわち，試料を378～393Kで乾燥し恒温に達したときの乾燥重量をW_1，３時間以上煮沸した後の水中重量，飽水重量をそれぞれW_2，W_3とし次式（ＪＩＳＲ2205）によって求めた。

見掛気孔率（%）＝(W_3-W_1)／(W_3-W_2)

吸水率（%）＝(W_3-W_1)／W_1

見掛比重＝W_1／(W_1-W_2)

かさ比重＝W_1／(W_3-W_2)

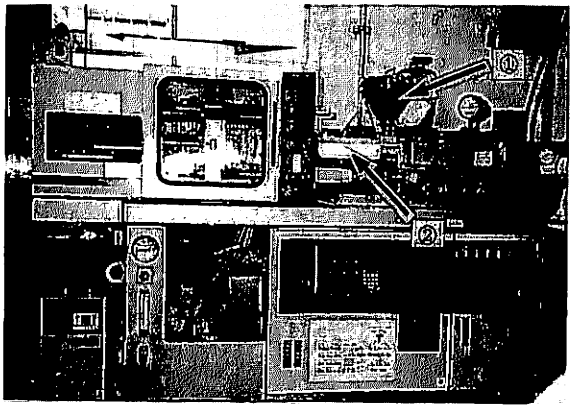

Fig. 2　Injection machine

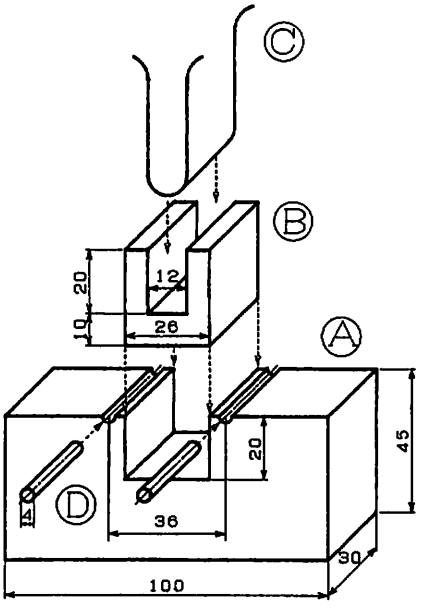

Fig. 3　Jig for bending test

3. 実験結果および考察

射出成形においては，複雑な形状の加工ができる特徴を持っているが，その際成形品の形状と寸法精度の確保が極めて重要である。特に，セラミックスの射出成形においては，粉末だけを用いての成形が不可能であることから，バインダの選択と配合割合は極めて重要である。すなわち，成形時においては樹脂の粘性，潤滑作用，形状保持と脱脂過程においては短時間での蒸発と完全脱脂，焼結時においては成形品の収縮作用とその役割は多岐にわたっている。そこで，まずバインダ樹脂として比較的良く用いられている低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ），直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）それにポリプロピレン（ＰＰ）の３種類を選び比較検討を行なった。その結果の一部を図４に示す。ポリプロピレンにおいては，成形品の内部にガスが混入し易いのに対し，ポリエチレン系においては，そのような欠陥は見られず安定した品質の成形品が得られた。次に，メルトインデクサーの試験機を用いて定量的な流動特性としてのＭＦＲ値（g/10min）を測定した。その結果を図５に示すように，いずれの樹脂においても荷重に比例してそのＭＦＲ値は上昇しており，ポリエチレン系がポリプロピレンよりも流動特性において優れていることがわかる。このことより，クチャ粘土のバインダとしてポリエチレン系を用いることにした。

次に，脱脂による成形品の形状の保持状態を知るため，バインダを１種類の場合と数種類組み合わせて用いた場合について，歯車の金型を用いて比較検討を行った。すなわち，バインダとして低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）のみを使用した場合とＬＤＰＥ以外にＥＶＡ樹脂，パラフィンワックス（ＰＷ），ステアリン酸亜鉛（Ｓｔ）を併せて使用した場合である。いずれも混練，成形においてはそれほど差異は生じないが，脱脂の段階では図６に見られるように大きな差が生じる。すなわち，ＬＤＰＥのみだと脱脂の際形が崩れているが，ＬＤＰＥにＥＶＡ，ＰＷ，Ｓｔを加えると形状の保持がなされていることが認められた。すなわち，前者はＬＤＰＥのみの場合は蒸発がいっきに進むため形がくずれているのに対し，後者はＰＷ→ＥＶＡ→ＬＤＰＥの順にバインダが徐々に蒸発していくことに起因して形状が保持されている。つまり，融点の低い順番に蒸発が進行してガスの抜け道がしだいに大きく拡大されることから，蒸発がスムーズに進行するためと思われる。

次に，バインダとして低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）系を用いたケースＩの場合について，焼成温度を変化させたときの成形品の形状と寸法精度に及ぼす影響について検討した。図７にその成形品を示す。これから1373Kを境にして成形品は収縮から膨張に転じ，また色調もオレンジ色から茶褐色に変わっていることが認められる。この原因として1373Kを境として成形品の内部では組織的な変化を起こしているのではないかと考えられる。そこで，具体的に定量的な変化を知るために，成形品の焼成前後での外径と高さの寸法を測定し比較を行った。図８に成形品の収縮率を示す。図から1373K付近までは焼成温度の上昇と共に収縮率は高くなり，1373Kを越えると収縮率は低下する傾向となっている。また1373K付近では直径方向と高さ方

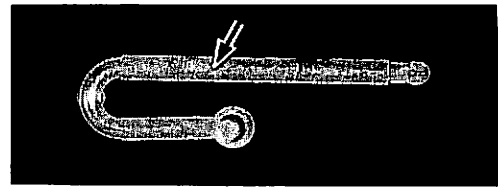

Fig. 4　Bad sample of moldings

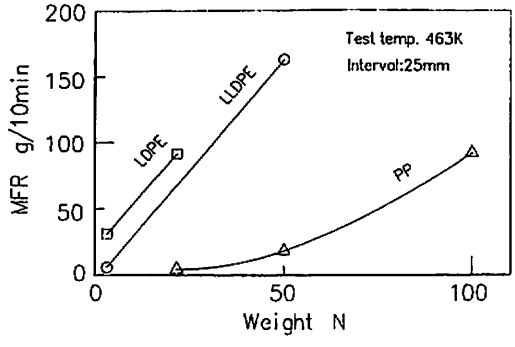

Fig. 5　Melt flow rate of binders

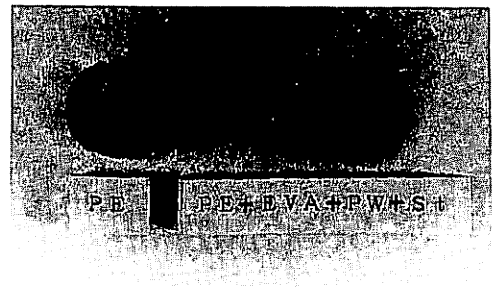

Fig. 6　Change of shape after degreasing

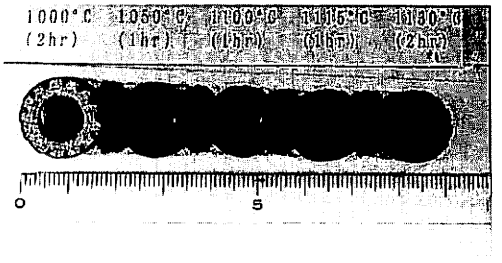

Fig. 7　Burned product

向の収縮率がほとんど同じ値であり，これは成形材が形を保ったまま均一に収縮していることを意味している。次にバインダとしてＬＬＤＰＥを用いた場合を説明する。この時の配合比をケースⅡとして表２に示してあるが，添加バインダ量を15％減らすことができた。そこで，このときの成形品の諸特性を検討した。図９は焼成温度による見掛気孔率の変化を示しており，1373～1398Kまでは2.6％であるが，1423K以上では０％となっている。また図10は吸水率の変化を表しており，これも1373K～1398Kまでは１％で，1423K以上で０％となっている。このことは1373K～1398Kの間では焼結が進み，バインダの抜けた間隙がしだいに埋まっていくことを示している。図11，図12はそれぞれ見掛比重，かさ比重の変化を表しているが，これらはいずれも焼成温度の変化に関係なく一定であり約2.5～2.7の範囲であることがわかる。そこで1273K～1473Kの範囲における成形品の硬さがどのように変化するかを調べた。その結果を図13に示す。図より硬さは焼成温度が上がるにつれて高くなり，特に1373K以上において硬度はほぼ一定となりＨｖ＝800前後と

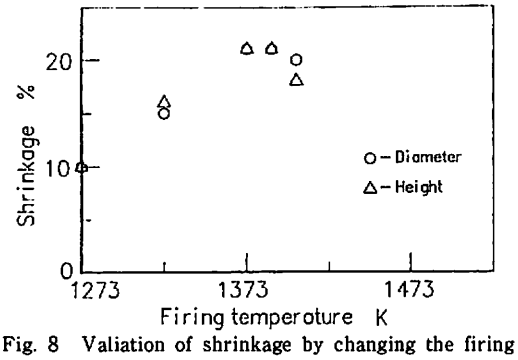

Fig. 8　Valiation of shrinkage by changing the firing temperature

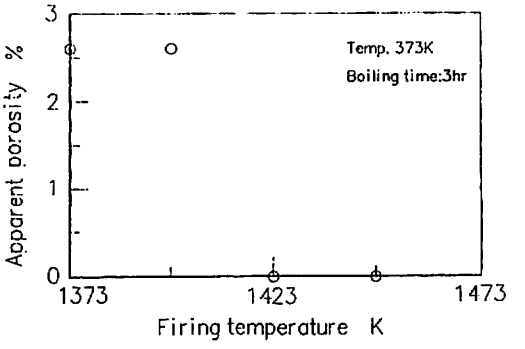

Fig. 9　Apparent porosity

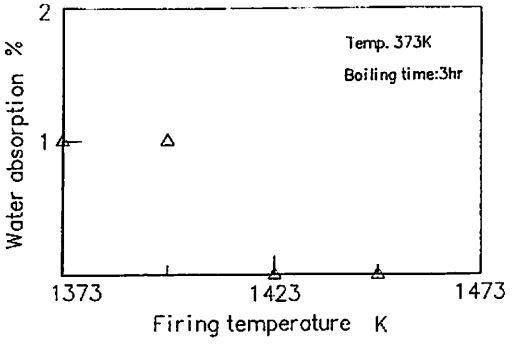

Fig. 10　Water absorption

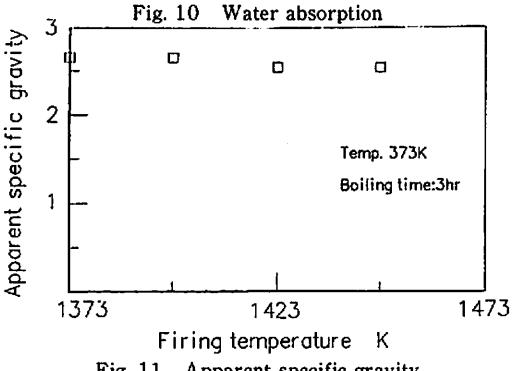

Fig. 11　Apparent specific gravity

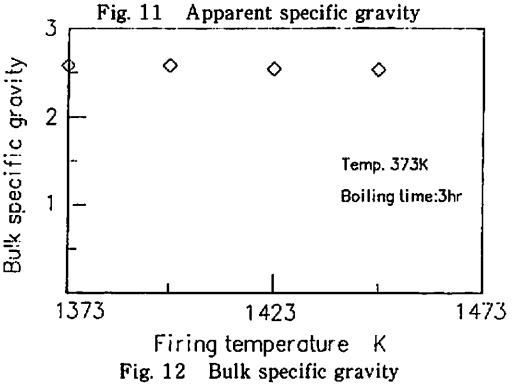

Fig. 12　Bulk specific gravity

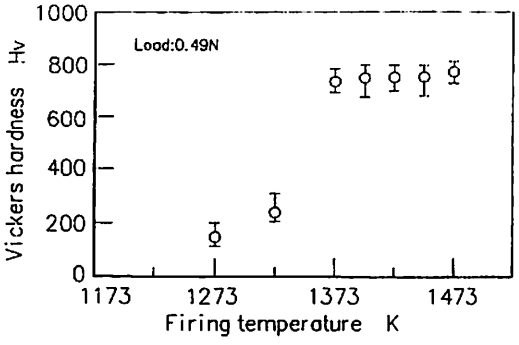

Fig. 13　Relationship between firing temperature and hardness of product

なっている。これからクチャ粘土においては，1373K以上において焼結がスムーズに進行していると思われる。次に，ケースⅠとケースⅡの２種類の混合比で焼成した試験片の曲げ試験における強度はケースⅠの場合が98MPa，ケースⅡが108MPaの強度を示し，ケースⅡにおいて10MPaの向上が認められる。そこで焼成温度の曲げ強度に及ぼす影響を検討した。図14にその結果を示すが，1373Kにおいて最も高く，それ以上の温度になると曲げ強度は低下していく傾向にある。すなわち，1398K以上になると一部溶解現象が生じていると思われ，図８からもわかるように収縮の程度が三次元的には均一でないため，成形品の形がくずれ変形することによって強度低下を招くと思われる。ここで，本実験で最も高い曲げ強度が得られた1373Kで焼成した成形品について，曲げ試験後破断面の様子を観察した結果，図15にみられるような欠陥と思われるものが所々に点在していることが認められた。セラミックスの射出成形においては，原料が微粉末を用いているため，空孔の存在はある程度は避けられないが，このような空孔が結び付くとクラックになるため，ある程度空孔を少なくしなければならない。図15に見られる欠陥が混練，成形過程，脱脂あるいは焼成過程のいずれで生じたかは不明であるが，このような欠陥を減少あるいは完全になくすことができれば機械的強度はさらに向上すると思われる。

4.　結言

クチャ粘土の高度有効利用を図る目的で射出成形への適用を行い，セラミックス材料としての可能性について検討を行った。その結果，次のことが明らかとなった。

(1)　ポリプロピレンとポリエチレンのＭＦＲ値を比較するとポリエチレン系の方が高く，セラミックスのバインダとして安定した品質を示す。

(2)　バインダとしてポリエチレンのみを使用すると脱脂の際形が崩れるが，ポリエチレンにＥＶＡ樹脂，パラフィンワックス，ステアリン酸亜鉛も加えて使用すると形が保持される。

(3)　ポリエチレンは低密度より直鎖状を使用すると，バインダ量を重量比で15％減らすことができる。

(4)　成形品の硬さは焼成温度の上昇とともに高くなり，1373K以上になると硬度が著しく上昇する。

(5)　収縮の程度は1373Kまでは収縮しその後は膨張に転じ，同時に色調もオレンジ色から茶褐色に変化する。

(6)　曲げ強度においては，直鎖状ポリエチレンが低密度ポリエチレンを使用した材料に比べ高い値を

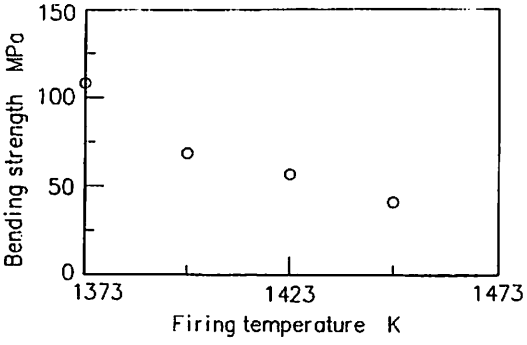

Fig. 14　Variation of bending strength by changing the firing temperature

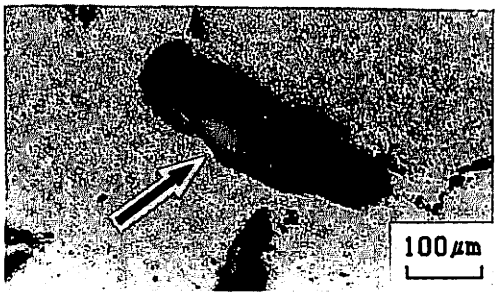

Fig. 15　Micrograph of fracture surface

示した。また焼成温度は1373Kにおいて曲げ強度は最も高い値を示した。

最後に，本研究を進めるに当り中山清光技官，そして機械工学科卒業生渡辺浩之君の熱心な協力を得た。ここに謝意を表す。

参考文献

(1) 中小企業庁：昭和53年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会用テキスト123～142.

(2) F.Johannaber：Injection Molding Machines, HANSER (1982).

(3) 斉藤：ファインセラミックスの射出成形技術，日刊工業新聞社(1987).

(4) 沖縄県技術情報：Vol.10.4（通巻第24号）窯業編 No. 1 (1985).

(5) 与座，宜野座，照屋：壺屋荒焼素地の開発に関する研究，沖縄県工業試験場報告（第９号）昭56年.