

示差熱・熱重量同時測定装置 DTG-60
熱機械分析装置 TMA-60
発生ガス分析システム DTG-FTIR

熱分析によるセラミックス成形品の分析

長西 敦子

ユーザーベネフィット

- ◆ DTG-60により、セラミックス製造工程に必要な脱バインダーの分解温度がわかります。
- ◆ DTG-FTIRにより、セラミックス製造工程時に発生するガスの定性を行うことができます。
- ◆ 熱分析データを活用することにより、セラミックス製造における生産効率を上げることができます。

■はじめに

セラミックスは、金属や有機物と並ぶ3大材料の1つであり、工業製品の素材として広く使用されています。セラミックスは、人工的な材料である無機の固形粉末を使用して作られ、電子部品や絶縁材など様々な分野で利用されています。セラミックスはアルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素などの材料と有機系バインダーを混合して成形され、その後、脱脂および焼結を経て製品化されます。脱脂は、バインダーを除去するために加熱する工程であり、時間がかかるため、多くのエネルギーを消費するという問題があります。エネルギー消費の抑制はコストダウンや発生する二酸化炭素の削減に大きく影響するため、脱脂工程の時間短縮（＝生産効率の向上）が求められています。しかし、脱脂工程の温度パターンは主に経験や勘に基づいていることから属人的であり、最適化が困難であるという課題があります。

本アプリケーションでは、セラミックス製造における生産効率の向上に活用可能な示差熱・熱重量同時測定装置DTG-60および熱機械分析装置TMA-60（図1）さらに発生ガス分析システムDTG-FTIR（図2）の熱分析データをご紹介します。



図1 DTG-60 (左)およびTMA-60 (右)の装置外観



図2 DTG-FTIRの装置外観

■セラミックス製造における雰囲気の影響

酸化物系セラミックスの脱脂や焼結過程は、空気中で行われることが多いですが、空気中で実施すると、バインダーの酸化分解による急激な発熱反応のため、内部で発生したバインダーの分解ガスが成形品の変形や割れなどを引き起こすことがあります。これを防止するためには、非常に緩やかに昇温する必要がありますが、製品によっては、空気中ではなく窒素中で脱脂を実施することにより安定した脱バインダー処理を行うことができます。そこで、生産効率の向上に向けて、成形品の変形や割れを抑制しつつ、バインダーを高速・短時間で除去するために、雰囲気および温度条件を検証することが必要になります¹⁾。

■DTG-60による分析

雰囲気ガス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DTG-60を用いて分解挙動を測定しました。

アルミナを原料とし射出成形により成形されたセラミックスを白金セルに入れ、空気中と窒素中で測定しました。分析条件を表1に示します。

表1 DTG-60の分析条件

装置	: DTG-60
加熱速度	: 10°C/min
温度範囲	: 30°C~600°C
試料量	: 16 mg
雰囲気	: 空気、窒素

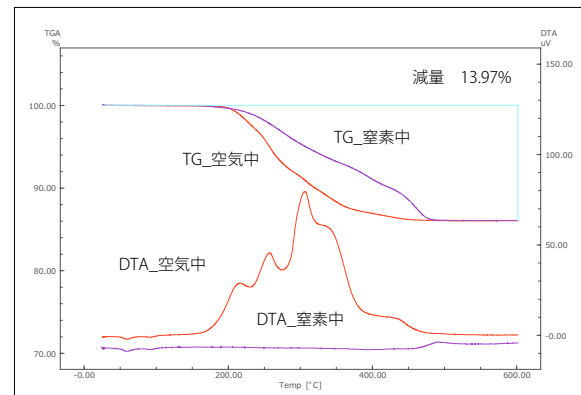


図3 射出成形品の空気中と窒素中におけるTG-DTA曲線

図3の窒素中と空気中のTG曲線を比較すると、空気中の方が分解開始温度が低く、質量減少も急激に起こっていることがわかります。600°Cの加熱終了時では、空気中、窒素中ともバインダー添加量に相当する約14%の減量が得られ、脱脂が完了していることが確認できました。

DTA曲線を比較すると、空気中では、バインダーの酸化分解による大きな発熱ピークが観測されており、熱暴走が発生しやすいことがわかるのに対し、窒素中では、400°C付近に熱分解による小さな吸熱ピークが観測されています。

■TMA-60による分析

図3のTG-DTA曲線を見ると、150°CまでTGに重量変化がなく、DTAで50°C付近に小さな吸熱ピークのみ観測されています。これらと試料の寸法変化を比較するため、DTG-60で使用した同じ試料を試料長5 mm程度にカットし、空気中と窒素中でTMA測定を行いました。分析条件を表2に示します。

表2 TMA-60の分析条件

装置	: TMA-60
加熱速度	: 10°C/min
温度範囲	: 25°C~600°C
雰囲気	: 空気、窒素
荷重	: 3.g

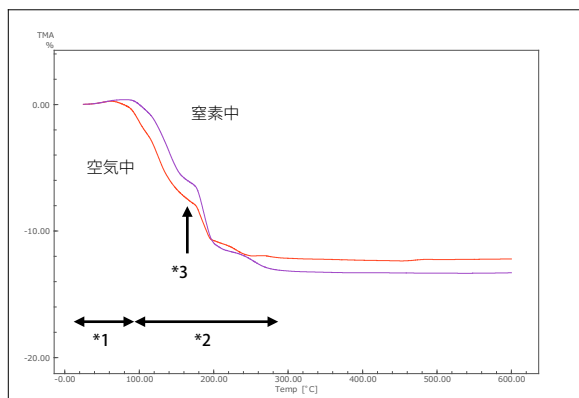


図4 射出成形品の空気中と窒素中におけるTMA曲線

図4のTMA曲線より、空気中では60°C付近、窒素中では、80°C付近までは膨張し（図4の*1）、その後、多段階で収縮が起こっていることがわかります（図4の*2）。この収縮挙動は、空気中と窒素中で違いが観測されました。またバインダーの分解が始まる200°C付近において、特に急激に収縮が起きており（図4の*3）、400°Cを超えると寸法変化は落ち着きました。

■ DTG-FTIRによる分析

セラミックス成形品を白金セルに入れ空気中で測定しました。分析条件を表3に示します。

表3 DTG-FTIRの分析条件

装置	: DTG-FTIR
加熱速度	: 20°C/min
温度範囲	: 30°C~600°C
雰囲気	: 空気
分解	: 8 cm ⁻¹
間隔	: 30秒
積算回数	: 10回

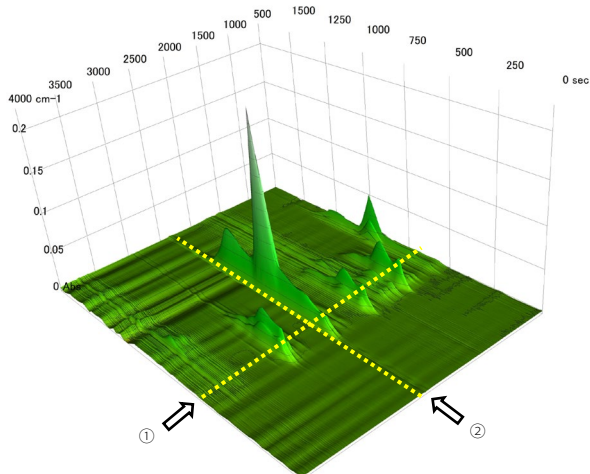


図5 空気中におけるIRスペクトルの3D表示

図5の矢印①から抽出した690secのIRスペクトルにより、メタクリル酸デシルの発生が推定されます（図6）。また、図7は、CO₂の吸収波数である2361 cm⁻¹付近（図5の矢印②）の吸光度変化を温度軸に対してプロットしたIRクロマトグラムです。これにより220°C付近から二酸化炭素の発生が緩やかに始まり、360°C付近で発生ピークを迎え、440°C付近で再度発生していることが確認できます。

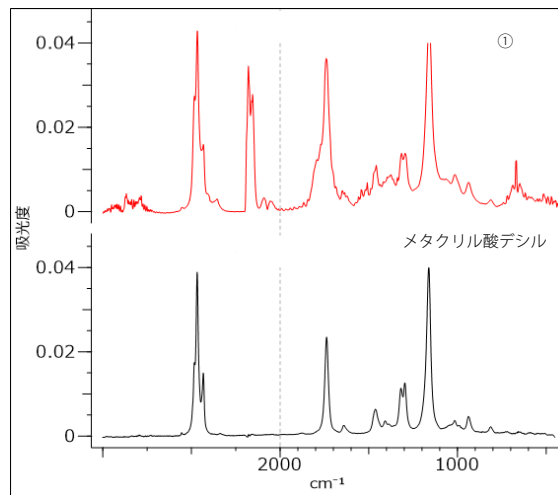


図6 ①からの抽出スペクトルとメタクリル酸デシルの標準スペクトル

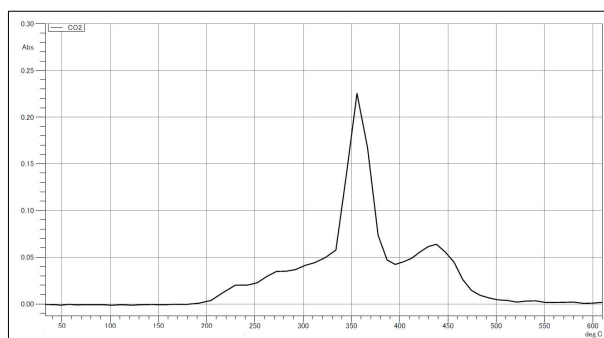


図7 ②のIRクロマトグラム

■ まとめ

生産効率を向上させるために、亀裂の発生を抑えつつバインダーを短時間で除去するには、ガスの種類を組み合わせ脱脂過程の温度パターンを最適化することが必要です。今回ご紹介したTG-DTAによる分解挙動の検証、TMAによる寸法変化の確認、またDTG-FTIRによる発生ガスの定性および発生過程の把握は、この最適化のために有効な手法と考えられます。これらの手法は、複雑な前処理を必要とせず、比較的短時間で実施できるため、セラミックス製造条件の検討において、非常に有用なアプローチであると考えられます。

本アプリケーションの作成にあたり、共同研究を実施した地方独立行政法人京都市産業技術研究所の皆様には、試料のご提供や分析条件のご教示など多大なるご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 和田智弘, 堀野太希. 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. 太陽日酸技報, 2010, No.29