

The Shape Deformation Behavior of Metal-Injection-Molded Compacts During Sintering



丸田 慶一
Keiichi Maruta
新事業本部 新素材事業推進部



楨石 幸雄
Yukio Makiishi
新事業本部 新素材事業推進部



大坪 宏
Hiroshi Ohtsubo
ハイテック研究所 新素材研究センター 主任研究員(課長)



高城 重彰
Shigeaki Takajo
新事業本部 新素材事業推進部 主査(課長)・理博, 工博

1 緒 言

金属粉末射出成形 (MIM: metal injection molding) 焼結法とは、平均粒径が約 $10 \mu\text{m}$ の微粉を用いて、熱可塑性樹脂やワックスなどのバインダーと混練して、プラスチックと同じように金型内に射出成形し、バインダーを除去した後に焼結して金属部品を製造する技術である。

従来のプレス成形では部品形状が二次元に限られるのに対し、MIM は三次元複雑形状部品の大量生産に適している^{1,2)}。また、プレス成型を用いる方法では金型を傷める恐れがあり使用できなかった微粉を用いるため、射出成形体は焼結後に密度比 95% 以上を達成することができ、焼結体としてより高い特性が得られる^{3,4)}。特にステンレス鋼の耐食性に関しては、空孔の存在によって特性の劣化が著しいため、高密度が得られる MIM の適用は有利である⁵⁾。

しかし、成形体はバインダーによって部品形状が保持されているため、バインダー除去後の成形体 (脱脂体) は、非常に脆くなる。

要旨

金属粉末射出成形体の焼結挙動と形状変形について調べた。ステンレス組成の水アトマイズ粉の粒度を変えて焼結実験をおこなった。焼結による収縮は 1000°C より急激に進行し、粉末粒度を細かくすると収縮は速やかに進行する。焼結が進行する前は、粉末表面にバインダーから残留した炭素が濃化して、粒子同士の結合に寄与している。この炭素が酸素と反応して 1000°C までに減少するため、一次的に粒子の結合は弱くなり、その結果形状の変形が発生する。粉末の粒度を細かくし、焼結を促進させることで変形を抑制することができる。また、この変形挙動について有限要素法を用いてシミュレーションを試み、結果は実験と良好な一致を示した。

Synopsis:

The shape deformation behavior during sintering was measured and correlated to the connection of particles in injection molded compacts. Stainless steel powder, which has different particle sizes, was injection molded and sintered. Sintering shrinkage began around 1000°C , and finer powder promoted sintering. Before sintering shrinkage occurred, residual carbon from the binder was concentrated on the particle surface and contributed to the connection of particles in compacts. This carbon decreased as a result of the C-O reaction until 1000°C . Therefore, the connection of each particle loosened transiently and the shape deformation of the compacts occurred during this stage. The promotion of sintering shrinkage by means of fine powder suppressed this shape deformation. The shape deformation behavior during sintering was simulated by the finite element method and the result gave good agreement with the experimental results.

このため焼結する以前に部品の一部が欠けたり、くずれたりすることがある。また、焼結後に高密度が達成されるが、その際収縮率は 15~20% にもなり、部品の寸法精度を維持するのが難しい。さらに焼結時には部品の形状が著しく変形をおこすことがある。例えば、部品自身の重さによって、焼結時にたわみや座屈などに似た変形をおこす。また、部品と焼結時の敷板との間に摩擦力が働き、部品の高さ方向にゆがむこともある。

金型の設計には、最終製品と射出成形体との間の収縮を見込む必要がある。上記の変形についても、これを予測する手法の開発に対する要請は大きい。現在までも、森ら^{6,7)} はセラミックス部品の形状変形について有限要素法を用いた解析を試みている。また、成形から焼結までを含めて最終製品の寸法精度を予測、管理しようとする研究もおこなわれている^{8,9)}。

本報告では、粒度を変えた SUS 316L の水アトマイズ粉を用いて、焼結時の収縮や粒子同士の結合状態を調べた。また両端支持梁

の状態に置いた直方体と円筒型の焼結時の変形挙動を測定した。そして、微粉の焼結挙動との関係から変形の要因を考察し、また、粒度を変えて焼結性をコントロールすることで変形量が抑制できるか検討した。

さらに、変形の大きさや挙動が計算によって予測できるか、弾塑性有限要素法を用いたシミュレーションを導入し、その適用の可能性についても検討した。

2 射出成形体の焼結収縮挙動

2.1 実験方法

供試材にはオーステナイト系ステンレス鋼組成の水アトマイズ粉末を用いた。粉末の組成を Table 1 に示す。粉末の粒度と焼結性の関係を見るために、この粉末を粒度調整して、3種類の粒度分布を持つ粉末を準備した。レーザー回折型粒度分布測定装置を用いて累積重量分布と体積平均径を測定した結果を Table 2 に示す。粉末Aが最も細かく、BおよびCになるにしたがって粗粉が多くなる。これらの粉末と有機バインダーを混練して原料コンパウンドを作製し、幅 11.9×長さ 65.5×厚さ 5.95 mm の直方体を射出成形した。成形体の粉末充填率は 60% で一定となるようにした。成形体を窒素雰囲気中で最高温度 650°C まで加熱して脱バインダーをおこなった。焼結は 10°C/min で昇温し、1350°C で 2 時間保持しておこなった。そのときに 900, 1000 および 1100°C で焼結を中断、降温して、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて焼結体断面の粉末粒子を観察した。焼結密度は、水中法によって SUS 316L の真密度を 7.99 g/cm³ として密度比を測定した。さらに、非接触熱膨張計を用いて温度-収縮率曲線を測定した。また、焼結が十分に進行する前の段階での粒子表面状態に注目し、マイクロオージェを用いて、焼結体を割った断面に露出する粒子について表面分析をおこない、粒子表面の成分の濃化を測定した。

焼結時の形状変形量の測定は、部品が外力を受けるように、直方体試験片を両端支持梁の状態に間隔が 50 mm で置き、焼結後における試験片中央部の下方への変形量を測定した。この時、同じ組成の溶製材を用いて直方体試験片を作り、同じパターンで加熱して変形量を測定した。また、焼結変形のシミュレーションのモデルとしては、実際の部品との整合性がとれ、計算上でも扱いやすい理由か

ら、円筒カップ型を考えた。粉末Cを使用したコンパウンドを用いて外形 30×内径 26×高さ 20 mm の円筒カップを射出成形し、カップの高さの測定および三次元形状測定機を用いて側面のプロフィールを測定した。

2.2 実験結果および考察

2.2.1 焼結収縮挙動

射出成形体を焼結するときの緻密化の挙動について、粉末粒度との関係を検討した。焼結密度の変化を Fig. 1 に示す。焼結による緻密化は 1000°C より顕著に進行し、焼結密度は 1000°C 以上 1100°C 付近までに急激に増加する。粒度による差は、粉末粒度の最も粗い粉末Cと細かい粉末Aでは 1100°C で密度比 3% の差が発生する。最終的にはすべての粉末で、密度比 95% 以上となっている。粉末Cを用いた最終焼結体の空孔分布を、光学顕微鏡で観察し Photo 1 に示す。密度比 95% で空孔は球状化、微細化しているのがみられ、ステンレス焼結体として十分な耐食性を持つ¹⁰⁾。

各粉末の焼結時の収縮挙動について、非接触熱膨張計で収縮率を各温度について連続的に測定した結果を Fig. 2 に示す。焼結による収縮は 1000°C 付近より開始しており、その後急激に進行する。また、粒径が細くなるほど収縮は速やかに進行して、1100°C になると粉末Aと粉末Cで収縮率 2% の差が認められる。

焼結による収縮が進行し始めるのは 1000°C であることがわかったが、この前後の段階で粉末の結合がどのように変化するかを

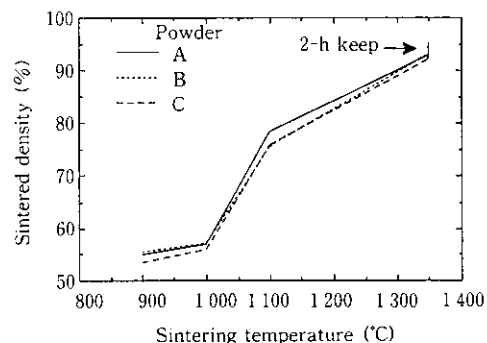


Fig. 1 The change of sintered density as a function of sintering temperature

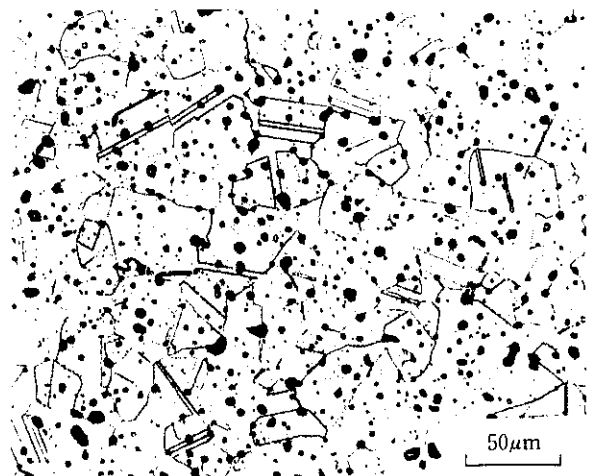


Photo 1 Microstructure of sintered compact made from powder C

Table 1 Chemical composition of water atomized powder used for experiments

(wt %)						
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	O
0.02	0.75	0.40	15.2	18.4	3.5	0.65

Table 2 Size distribution of powders used for experiment (μm)

Powder	$D_{10}^{\text{a)}$	$D_{50}^{\text{b)}$	$D_{90}^{\text{c)}$	$M_v^{\text{d)}$
A	2.56	6.28	19.41	8.86
B	3.72	8.90	19.04	10.51
C	4.42	10.26	23.67	12.31

^{a)} D_{10} : Diameter at 10% accumulative weight

^{b)} D_{50} : Diameter at 50% accumulative weight

^{c)} D_{90} : Diameter at 90% accumulative weight

^{d)} M_v : Volume mean diameter

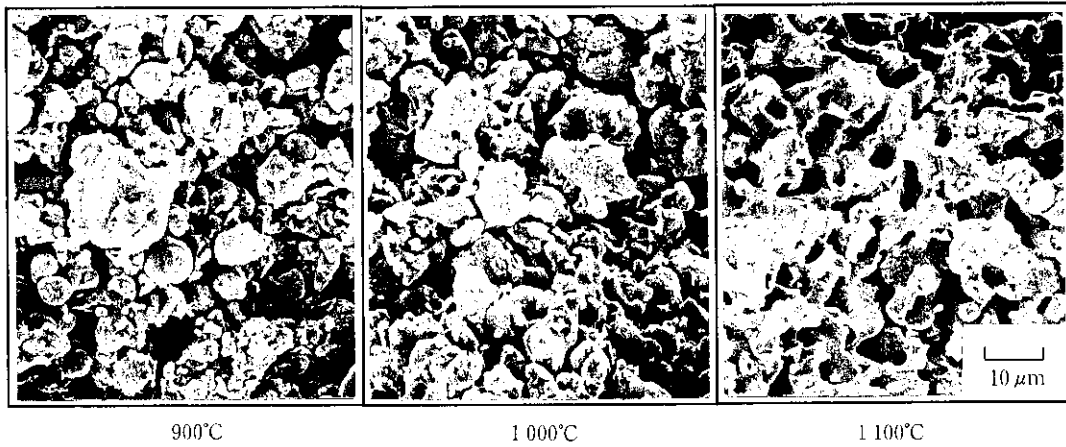


Photo 2 Change in contact condition of compacts sintered at 900, 1000 and 1100°C

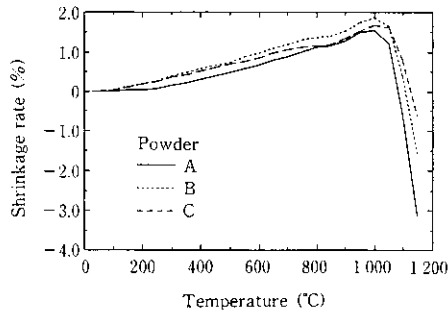


Fig. 2 The shrinkage rates of compacts made from powders A, B and C as a function of temperature

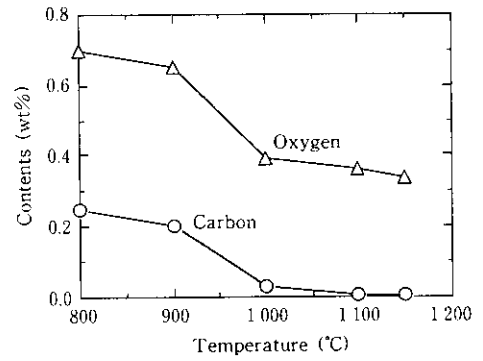


Fig. 3 The contents of carbon and oxygen as a function of temperature

調べるため、粉末Cを用いて 900°C、1000°C および 1000°C で途中降温した焼結体の断面を SEM で観察した。この結果を Photo 2 に示す。900°C では粉末同士は単に隣り合っているだけで、1000°C でも細かい微粉は大きい粉末に接合しているが、大きい粒子同士での焼結によるネックの成長は認められない。1100°C になると、粉末の形状は残っていない、焼結がかなり進行している。

射出成形体の場合、粉末同士は有機バインダーによって結合しているが、バインダーが分解、除去された後でも、残留する炭素や粉末中に存在している酸素が焼結に影響することが考えられる。

粉末Cを用いた成形体について、焼結途中の炭素量および酸素量を Fig. 3 に示す。800°C までは炭素量で 0.25% 存在しているが、900°C より炭素、酸素の減少が見られる。また脱脂体を真空雰囲気中で、実際の焼結と同じ昇温速度 10°C/min で 1150°C まで加熱したときの熱重量測定 (TG) の結果を Fig. 4 に示す。脱脂体重量は 900°C で減少してくるのが見られる。以上の結果からバインダーより残留する炭素と酸素は反応して脱脂体より飛散するが、その減少は 900°C より顕著に進行し、1000°C までに炭素はほとんど無くなるのがわかる。最終的に炭素は 0.003% になるが、この炭素の低下はステンレス鋼の耐食性の保持にとって重要である¹⁰⁾。

炭素や酸素の存在する位置を特定するため、マイクロオージェを用いて使用した粉末表面を分析した結果を Fig. 5 に示す。粉末の段階で酸素は 0.65 wt% であるが、その酸素は粉末表面に濃化している。

一方、炭素、酸素の減少する前後の、900°C と 1000°C で途中降温した焼結体の断面について、Photo 2 に見られるような粉末表面

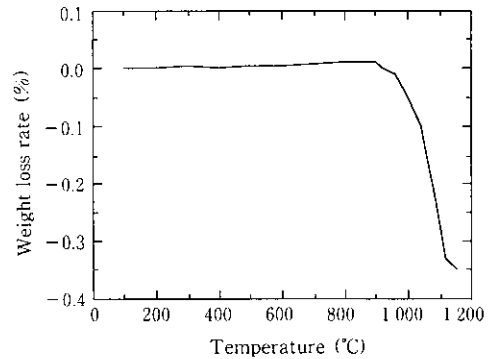


Fig. 4 The results of thermogravimetry of debinded compacts during sintering in vacuum

をマイクロオージェで分析した結果を Fig. 6 および 7 に示す。900°C の段階では、炭素も酸素と同じように粉末表面に濃化しているが、1000°C になると炭素の存在は認められない。

以上の結果から、粉末表面に濃化する炭素と酸素は反応して 900°C 以降に減少する。1000°C までに炭素はほとんど無くなり、この段階で焼結収縮が開始する。一方、バインダー除去後の粉末の結合については、静電気や van der Waals 力、粉末接点に残留するバインダー成分などによるといわれており¹¹⁾、残留する炭素はこの段階の粉末の結合に寄与すると考えられる。すなわち、粉末表面の

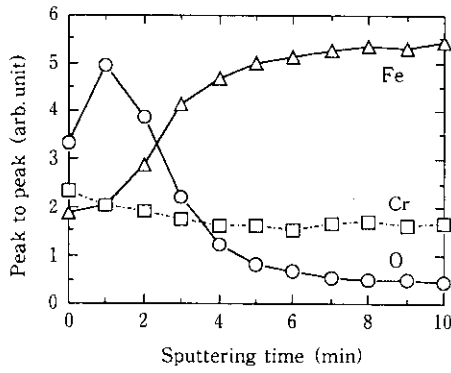


Fig. 5 Auger depth profiles of Fe, Cr and O for water atomized powders of SUS 316L

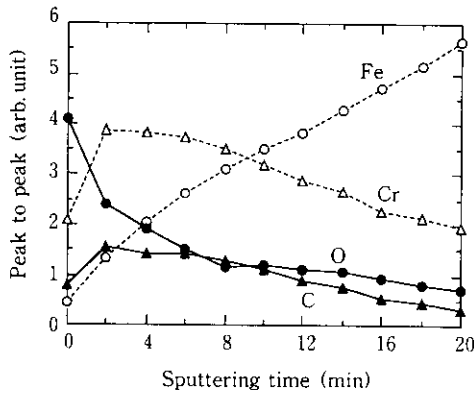


Fig. 6 Auger depth profiles of Fe, Cr, O and C in a compact sintered at 900°C

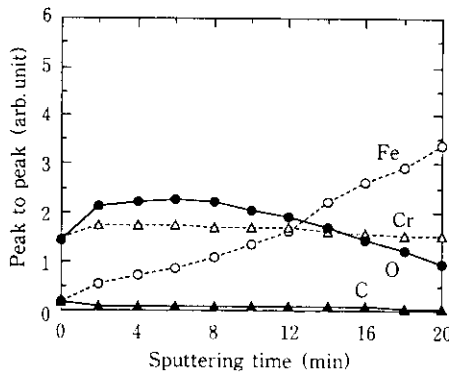


Fig. 7 Auger depth profiles of Fe, Cr, O and C in a compact sintered at 1000°C

炭素や酸素がほとんど無くなり、焼結による収縮が開始する 1000°C 直前は、粉末同士の結合の弱い過渡状態にあると考えられる。1000°C から 1100°C の間に急速に収縮が進行するが、粒度による焼結性への影響はこの時点で大きく現れ、粒度が細かいほど焼結が速やかに進行することがわかる。

2.2.2 焼結時の形状変形挙動

直方体試験片を両端支持して焼結したときの、支持間中央部の下方変形量を測定した結果を Fig. 8 に示す。変形は 1000°C までは目立って進行していないが、1000°C 以降 1100°C までに急激に大きくなる。そして、1100°C より温度を上げても変形はあまり大き

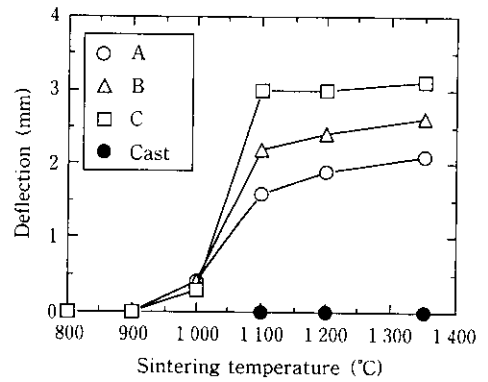


Fig. 8 The deflection of compacts made from powders A, B and C, comparing casting specimen during sintering

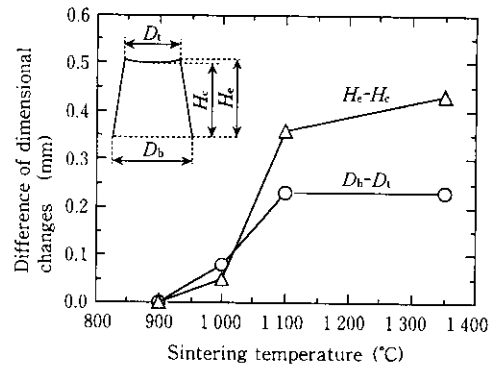


Fig. 9 Inhomogeneous shrinkage of diameter and height during sintering (Specimen: cup)

くならない。また粒度による変形量への影響が現れ、粒度の細かい粉末A、粉末Bは、粉末Cに比べて、1000°C から 1100°C までに急激に変形するときの変形量が小さく、最終的な変形も小さくなっている。粉末Aを用いると最終的には変形量は粉末Cの約 50% に抑制される。

この変形を引き起こす直接の原因は、部品に働く重力である。しかし図中に示すように、同じ組成の溶製材を用いて同じヒートパターンで加熱しても変形は発生しないことから、焼結時の変形の生じやすさは、前項に述べた焼結による緻密化と大きな関係がある。

変形が発生する 1000°C 直前は、粉末の結合に寄与する炭素や酸素が減少するが焼結は進行せず、粉末同士の結合状態の弱い過渡状態にあり、変形の最も起きやすい時点であると言える。焼結が進行し、1100°C 以上になると Photo 2 の SEM 観察結果に見られるような骨格状の組織が形成され、変形に対する抵抗が大きくなるため変形の進行は抑制される。

粉末粒度が細かいほど、変形の起きやすい 1000°C からの収縮が速やかに進行し、その結果焼結時の変形も小さく抑えられる。

つぎに、円筒カップをふせて置き、焼結したときの中心部と端部の高さの差および上面と下面での外径寸法差の変化を Fig. 9 に示す。図中の寸法差 $H_c - H_c$ は端部の高さマイナス中心部の高さ、また $D_c - D_c$ は下面の外径マイナス上面の外径を示す。焼結の進行にとまらず、両端支持梁とまったく同じように 1000°C 以降で中央部と外側の高さの差、上面と下面の外径差が急激に大きくなる。最終的には、高さ 20 mm のカップで、上面と下面では 0.35 mm の寸法差が発生する。

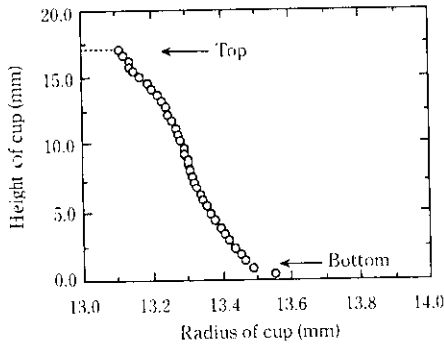


Fig. 10 The side profile of sintered cup compacts

また、1350°C 焼結後の側面のプロファイルを三次元形状測定装置で測定した結果を Fig. 10 に示す。下側が上側より拡がった形状を呈するようになる。この拡がりは、成形体では認められないので、焼結時に発生する変形である。

ここでは、単純な形状の変形について示したが、部品形状により各部に働く力も異なり、焼結時の変形の起きかたや最終的な変形量は異なってくる。射出成形焼結法は複雑な形状の製造を目的としているため、形状の予測および制御が重要な課題である。次項では、焼結変形の挙動をシミュレートし、形状の予測の可能性について検討した結果について述べる。

3 焼結変形のシミュレーション

3.1 基礎理論

焼結変形をシミュレートするとき、正しくは粒子1個ずつの力学的挙動に注目する必要があるが、本研究では焼結体を連続体と仮定し、有限要素法の適用を試みる。使用するプログラムは山田の定式化¹²⁾にもとづいて開発¹³⁾されたものである。

粒子間の結合力は、焼結が進行すると粒子同士の接合部の体積が大きくなるために増大し、また温度の上昇にしたがい、接合部の変形強度が小さくなるために減少する。ここでは粒子に働く力による変形を、温度と時間を考慮してクリープ変形と考える。

焼結時に発生するひずみ増分を

$$\{\dot{\epsilon}\} = \{\dot{\epsilon}_e\} + \{\dot{\epsilon}_p\} + \{\dot{\epsilon}_c\} + \{\dot{\epsilon}_s\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表示する。 $\{\dot{\epsilon}_e\}$ は弾性ひずみ増分、 $\{\dot{\epsilon}_p\}$ は塑性ひずみ増分であり、 $\{\dot{\epsilon}_c\}$ を焼結収縮ひずみ増分とする。

クリープひずみ増分 $\{\dot{\epsilon}_c\}$ は、応力、温度、時間、焼結密度の関数である。ここで、前章に示したように、試験片の形状が変わっても変形の挙動は同じであることから、最も解析しやすい両端支持梁の結果より、 $|\dot{\epsilon}_c|$ の回帰式を立ててシミュレーションに導入することとする。

Fig. 8 の結果を用いて、変形量よりひずみ ϵ 、試験片の寸法と焼結密度から応力 σ を材料力学的に算出し、回帰式として、

$$|\dot{\epsilon}_c| = 1.627 \times 10^{-7} \sigma^{0.444} t^{0.5} (-T + 950)(T - 1170) \quad \dots\dots\dots (2)$$

を得た。 t は焼結時間、 T は焼結温度である。

焼結収縮ひずみ増分 $\{\dot{\epsilon}_s\}$ は熱膨張ひずみと同様の取扱い方をすることができる。すなわち前項の Fig. 2 に示した収縮曲線の各温度での収縮係数 α を求め、

$$\{\dot{\epsilon}_s\} = [\alpha \Delta T, \alpha \Delta T, \alpha \Delta T, 0, 0, 0] \quad \dots\dots\dots (3)$$

より収縮ひずみを算出する。

3.2 シミュレーション結果

前項の仮定のもとに外形 30 mm、内径 26 mm、高さ 20 mm の円筒カップを伏せて置いたときの焼結時の変形をシミュレートした。計算に使用したモデルを Fig. 11 に示す。ここで、焼結収縮の開始する直前の 950°C を初期状態として、昇温速度 10°C/min で加熱した場合を取り扱う。また、熱弾性クリープ問題とし、塑性ひずみはクリープひずみに含まれるとする。ヤング率 7.51×10^{10} Pa、ポアソン比 0.3 である。ヤング率はオーステナイト系ステンレス鋼の 950°C での値を初期粉末充填率 (60%) で換算したものである。計算中、これらの材料定数は密度、温度によらず一定とした。有限要素モデルの要素数は 400、節点数は 255 である。計算結果の一例を Fig. 12 に示す。カップの底面にあたる部分が垂直方向につぶれ、側面の部分が外側にふくらんでいる。また、変形は焼結温度 1000°C より急激に増大する。この傾向は実験による挙動と一致している。

以上より、連続体と仮定して、有限要素法を適用することで焼結変形をシミュレートすることが可能であることが示された。今後、敷板との摩擦や各種形状へ適用拡大することができると考えられる。

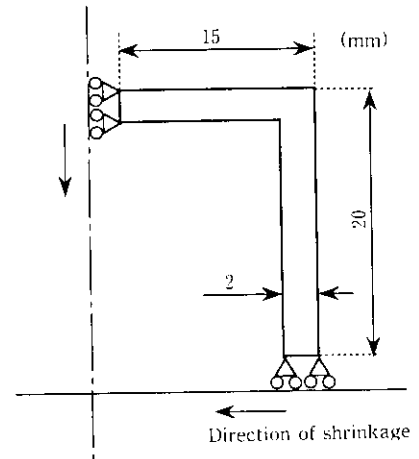


Fig. 11 The cup model used for simulation

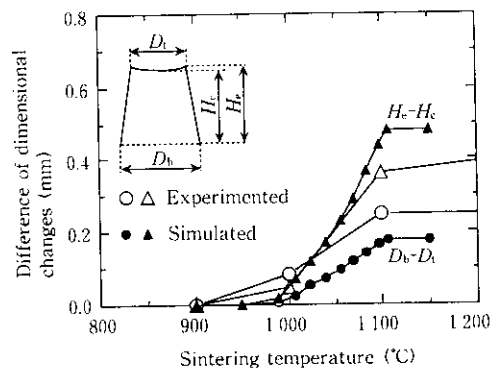


Fig. 12 The results of simulation for inhomogeneous shrinkage

4 結 論

オーステナイト系ステンレスを用いた射出成形体の焼結収縮と形状変形挙動について実験をおこなった。得られた結果は次のとおりである。

- (1) 焼結による収縮は1000°C以上で顕著に進行し、粉末の粒度が細かいほど収縮が促進される。
- (2) 成形に用いられる有機バインダーより残留した炭素は、粉末

の表面に濃化し、粉末粒子同士の結合に寄与している。

- (3) 焼結時の形状変形は1000°Cより急激に進行するが、これは粒子表面の炭素や酸化物が減少した後、焼結が十分に進行するまでに一時的に粒子結合が脆くなるためである。
- (4) 粒度を細かくし、焼結を速やかに進行させることで、形状変形を抑制することができる。
- (5) 焼結の形状変形挙動やその大きさについては、基礎的に収縮・変形挙動を測定した結果から算出した回帰式を導入し、有限要素法を用いてシミュレートすることが可能である。

参 考 文 献

- 1) R. Billiet: *Int. J. Powder Met. Powder Tech.*, **21** (1985) 2, 119
- 2) L. F. Pease III: *Int. J. Powder Met. Powder Tech.*, **22** (1986) 3, 177
- 3) 清田禎公, 大坪 宏: 粉体および粉末冶金, **5** (1990) 37, 601
- 4) H. Zhang, R. M. German, K. F. Hens, and D. Lee: *Powder Metall. Int.*, **22** (1990) 6, 15
- 5) 高城重彰: 金属, **2** (1991), 35
- 6) K. Mori, K. Osakada, and T. Hirano: "Hot Isostatic Pressing-Theory and Applications", ed. M. Koizumi, (1991), 29, [Elsevier Applied Science]
- 7) 森謙一郎, 小坂田宏造, 米田辰雄, 平野俊明: 塑性と加工, **32** (1991) 368, 1136
- 8) F. Vollertsen and M. Geiger: *Powder Metall. Int.*, **22** (1990) 3, 15
- 9) K. F. Hens, D. Lee, S. T. Lin, and R. M. German: *Powder Metall. Int.*, **23** (1991) 1, 15
- 10) Y. Kiyota, H. Ohtsubo, I. Sakurada, J. Ohta, and S. Takajo: *Advances in Powder Metallurgy*, **3** (1990), 455
- 11) R. M. German: "Powder Injection Molding", 301, [Metal Powder Industries Federation]
- 12) Y. Yamada, T. Hirakawa, and A. S. Will: Proceedings of International Conference on Finite Elements in Nonlinear Solid and Structural Mechanics, Geiro, (Norway), (1977), 393
- 13) 大坪 宏, 平川智之, 山田嘉明: 塑性と加工, **20** (1979) 218, 235