研 究

MIM プロセスにおけるチタン合金部材の変形挙動の評価ならびに解析－第2報－

Shinta Virdhian^{☆1}, 長田 稔子^{☆2}, 園田 拓真^{☆3}, 姜 賢求^{☆2}, 津守不二夫^{☆2}, 三浦 秀士^{☆2}^{☆1}九州大学大学院工学府知能機械システム専攻, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.^{☆2}九州大学大学院工学研究院機械工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.^{☆3}九州大学工学部機械航空工学科, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.Evaluation and Analysis of Distortion during MIM Process of Titanium Alloy Materials
－ 2nd Report －Shinta Virdhian^{☆1}, Toshiko Osada^{☆2}, Takuma Sonoda^{☆3}, Hyungoo Kang^{☆2},
Fujio Tsumori^{☆2} and Hideshi Miura^{☆2}^{☆1}Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.^{☆2}Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.^{☆3}Department of Mechanical Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.

Received December 19, 2011

SYNOPSIS

The use of titanium alloy component in automotive applications can lead to weight reduction and functional development such as life time, corrosion resistance as well. Metal Injection Molding (MIM) offers an efficient way to fabricate more complex shaped components of titanium alloys. However, MIM process is mostly applied for small parts. Fabrication of larger parts by MIM process is limited because much binder contain in MIM green parts makes it difficult to remove the binders without distortion or defects. The purpose of this study is to investigate the effects of processing parameters on the distortion of larger size specimen than usual MIM components. Specimens with different diameter and thickness were injection molded and especially the effect of thermal debinding conditions on the distortion was investigated in detail. Thick specimens needed slow thermal debinding heating rate to minimize the distortion. Moreover, distortion in MIM process was considered and it was clarified that the distortion after solvent debinding was bigger than other process, thus, the debinding condition was most important to control the distortion.

KEY WORDS

Metal injection molding, titanium alloy, distortion

1 緒 言

現在、軽量かつ高強度のチタン材料は航空部材によく使われており、なかでも特にTi-6Al-4V合金は代表的なものである。本合金は、比強度が高く耐熱性や耐食性にも優れているが、その反面、被削性や鋳造性に劣るという性質も持ち合わせているために、切削や鋳造など従来の加工法では製造コストがかかり量産しづらいという欠点もある。

そこで、有効な加工法として期待されているのが金属粉末射出成形法(Metal Injection Molding, MIM)である。MIMの工程では、金属粉末とバインダと呼ばれる樹脂やワックスとを混練した後、金型内に射出成形し、脱脂工程によりバインダを除去、その後焼結することで製品を得るというものである。MIMでは三次元複雑形状部品を高精度、低コストで生産することができ^{1,2)}、小型の機械部品など、様々な分野で多用されている。

しかし、脱脂、焼結工程では添加したバインダの除去に伴う収縮、さらには焼結時の収縮のため、製品サイズの増大に従い収縮量も増加し、焼結体のたわみや変形につながる大きな問題が生じやすい。また、内部のバインダが十分脱脂されない場合には最終的に大きな気孔として残存し、焼結後にクラック発生の要因ともなる欠陥が生じやすいといった問題もある。そのため、MIMによるTi合金製品は、時計や医療機器などの小型部品に限られているのが現状である。

前報³⁾では、航空機用などの大型部材へのMIMプロセスを適用するための基礎研究として、特に溶媒脱脂条件に着目した。外径および厚さの異なる円盤試験片を作製し、試験片の脱脂率を制御することによって健全な焼結体が得られることを示した。その際、脆弱な脱脂体の変形評価に向けて、非接触のレーザによる変形評価装置を開発し、円盤試料の外径形状および表面性状の変形評価手法も確立した。本研究では、

溶媒脱脂後の加熱脱脂時の昇温速度が変形に及ぼす影響も大きいことから、まずこの点について評価を行い、ついでMIMプロセスの全工程における変形挙動について詳細な検討を行った。

2 実験方法

実験に使用した金属粉末は、Ti-6Al-4V ガスアトマイズ合金粉 (大阪チタニウムテクノロジーズ社) である。粒径は 45 μm 以下であり、粉末の組成を Table 1 に、SEM 写真を Fig.1 に示す。酸素量、炭素量はそれぞれ 0.115 mass%, 0.015 mass% となっており、写真から良好な球状粉末であることがわかる。バインダにはパラフィンワックス(PW), カルナウバワックス(CW), アタクチックポリプロピレン (APP), エチレン酢酸ビニル(EVA), フタル酸ジブチル (DBP) の 5 種類を混合して使用した。金属粉末とバインダの混練比は体積比で 65:35 とし、攪拌機を用いて 150℃ で 1 時間混練した。混練した材料は、冷却後ペレット状に粉碎し射出成形機を用いて試験片を作製した。試験片の形状は円盤とし、大きさが異なる場合の変形挙動を調べるため Fig.2 に示すように、外径 25, 45, 65 mm, 厚さ 4.4, 6.5, 8.6 mm の組み合わせで 9 種類を用意した。

脱脂工程は溶媒脱脂と加熱脱脂の 2 段階で行った。溶媒脱脂はヘプタンを用い、ワックス系バインダである PW や CW

を取り除くために行った。ヘプタン量や保持時間は前報³⁾で示したように試験片の大きさによって調整し、保持温度は 58℃ とした。

加熱脱脂は大気圧下アルゴン雰囲気中で行った。アルゴン中の酸素や水分による影響を抑えるため、99.999% の高純度アルゴンを用い、さらに水分除去フィルターおよび酸素浄化装置によってアルゴン純度の向上を図った。また、加熱脱脂条件を決定するためにバインダ成分の熱重量分析を行った。その結果を Fig.3 に示す。バインダの成分ごとに分解点や分解挙動が異なっており、まず低分子量の PW が 160℃ 付近で分解し、その後 CW, APP, EVA と分解が生じ、500℃ 以上では全て分解されることがわかる。そこで、加熱脱脂条件は各バインダの分解開始点付近で 1 時間保持するよう設定した。このような保持は各バインダ成分をそれぞれ完全に除去するために効果的であると報告⁴⁾されている。加熱脱脂時の昇温速度としては、40, 60, 80, 120℃/h の 4 条件を検討した。具体的な各温度・時間設定のプロファイルを Fig.4 に示す。

焼結は真空焼結炉を用いて、10⁻² Pa まで減圧し、昇温速度 240℃/h で 1250℃ まで加熱、2 時間保持して行った。得られた焼結体に対し相対密度測定、酸素分析、炭素分析、組織観察を行い、特性を評価した。

試料の変形については前報³⁾と同様にレーザ変位計によって測定した。回転テーブル上に試験片を設置し、レーザによ

Table 1 Characteristics of powder used in this study.

Powder	Characteristics
Designation	TILOP-45
Average Particle Size (μm)	D(10) 14.87
	D(50) 29.79
	D(90) 50.30
Oxygen (mass%)	0.115
Nitrogen (mass%)	0.004
Carbon (mass%)	0.015

Fig.1 Morphology of Ti-6Al-4V powders used in this study.

Fig.2 Injection molded specimens.

Fig.3 Thermogravimetric data of the feedstock and each binder component.

Fig.4 Thermal debinding schedule.

Fig.5 Distortion measurement set-up using laser displacement sensor. (a) Surface height difference, (b) Out of roundness.

り非接触で形状を測定する。変形の評価として、外径および厚さに影響を及ぼすと考えられる2つのパラメータの評価を行った。1つ目はFig.5 (a)に示すように、試験片の上面を中心から1 mm間隔で測定し、最大高さと最小高さの差を算出し、表面高低差とした。2つ目はFig.5 (b)に示すように、試験片の外周を下部から上部まで10か所程度測定して得られた形状の外接円と内接円の径を求め、その差を外周変形値とした。なお、試験片はFig.5に示すように射出成形時のゲート位置が左側になるように設置し、常に同じ位置から測定を開始した。MIMの各工程における変形挙動を評価するため、同一の試験片を射出成形後、溶媒脱脂後、加熱脱脂後、焼結後のそれぞれの工程ごとに取り出して、同様に設置し、各工程における変形履歴を得た。

3 実験結果および考察

3.1 焼結体の特性

本研究においては、全ての試験片において焼結条件は同一であり、結果としていずれの試験片においてもほぼ同等の密度および組織の焼結体を得られた。Fig.6に相対密度の結果を示す。相対密度は94.5～95.5%であり、試験片の大きさにか

Fig.6 The relative density measurement results of the as-sintered compacts.

Fig.7 The microstructure of the sintered compact.

かわらずほぼ同じ値であった。Fig.7に焼結組織の写真を示す。これは外径65 mm、厚さ8.6 mmの焼結体の組織写真であり、 α 相と β 相からなる典型的なTi-6Al-4V合金の組織が得られている。他の試料においても同様の組織が観察された。また、Fig.8には酸素および炭素分析の結果と加熱脱脂時の昇温速度との関係を示す。昇温速度が遅くなると脱脂時間が長くなるため、酸素量が高くなる傾向にある。なお、原料粉末の酸素量と比べると、昇温速度120 °C/hの場合で、約0.15 mass%ほど高い0.26 mass%となっている。この値はASTM B 265による溶製材の規格値(0.2 mass%)より高い値であるが、機械的特性には影響を及ぼさないことがわかっている⁵⁾。加熱脱脂は大気圧下のアルゴン雰囲気中で行ったが、アルゴン中の微量な酸素や水分のために若干の酸化は起こっているようであった。Shiboらの報告⁶⁾においても、アルゴン雰囲気中での脱脂においては、同程度の酸化が起こったことが示されている。バインダ分解に起因する大量のガスを焼結炉内から外部に排出するためにはキャリアガスとしてのアルゴンは不可欠であるが、さらに酸素量の低減を図るためには、減圧下

で脱脂を行うといった検討も必要であろう。炭素量については原料粉末より増加しているものの、値としては小さく、昇温速度によらずほぼ一定の値を示した。

Fig. 8 Oxygen and carbon content versus thermal debinding heating rate.

3.2 加熱脱脂速度の変形への影響

Fig.9に加熱脱脂の昇温速度と、加熱脱脂体の(a)直径65 mmの試験片の表面高低差、(b)厚さ8.6 mmの試験片の外周変形値との関係をそれぞれ示す。Fig.9(a)から、厚さが4.4, 6.5 mmと小さく、昇温速度が遅い場合は表面高低差に違いはほとんど見られない。一方、最も厚い8.6 mmの試料では昇温速度の増加に伴い表面高低差が増加している。120 °C/h で脱脂を行った試験片では、いずれの厚さにおいても大きな変形が見られる。これらの試験片を切断して断面を観察すると、試験片内部にクラックが発生していることが確認された。Fig.9(b)によれば、直径65 mm、昇温速度120 °C/hの試験片を除いて、昇温速度が増加しても外周変形値はほぼ一定の値を示していることがわかる。一方、外径が増加すると、外周変形値も増加する傾向が見られ、外周変形値の大きい直径65 mm、昇温速度120 °C/hの試験片には、内部にクラックが発生していたことも確認した。

Fig.10(a), (b)に、昇温速度120 °C/hの試験片について、厚

Fig.9 Effect of thermal debinding heating rate on the distortion of the compacts. (a) Surface height difference, (b) Out of roundness.

Fig.10 Effect of compact sizes on the distortion value at high thermal debinding heating rate (120 °C/h). (a) Surface height difference, (b) Out of roundness.

さおよび直径と変形値との関係を示す。厚さ8.6 mmの試験片はいずれの直径においても変形値は大きく、内部にクラックが発生していた。いずれの変形値も試験片厚さおよび直径が大きくなるほど増加する傾向にある。試験片の寸法効果により、試験片サイズが大きくなると気孔やクラックなどの欠陥が発生しやすくなり、変形は大きくなると考えられる。それに加え、表面高低差は試験片厚さの影響が大きいことがわかる。これは、試験片厚さが大きいほうが試験片内部のバインダが速やかに除去されず、真空焼結中に膨張して大きな気孔やクラック発生などの欠陥となりやすいようである。一方、外周変形値も厚さの増加により増加するが、直径の増加による変形値の増加の方が大きい。試験片直径が大きいと加熱脱脂および焼結時のセッターへの設置面積が大きくなり、収縮の際の試験片とセッター間の摩擦が大きくなることで収縮が妨げられ、変形の要因になっているものと考えられる。

以上の結果から、表面高低差を小さくするためには厚さ8.6 mmの試験片は昇温速度の遅い40°C/hで加熱脱脂を行う必要があり、厚さ4.4 mm, 6.5 mmの比較的薄い試験片は速い昇温速度で行えるということがわかる。いずれにせよ、外周変形値は試験片サイズの影響を受けるが、表面高低差より変形量は少ないため、昇温速度の選定時に考慮すべきは、試験片の直径よりも厚さのほうであると言えそうである。

3.3 MIM 工程における変形挙動

本研究で用いた試験片のうち、最も大きい直径65 mm, 厚

さ8.6 mmの試験片のMIM全工程での変形挙動をFig.11に示す。加熱脱脂は40°C/hで行った。成形体の表面性状を見ると、金型内への充填および冷却は金型外周方向から起こり、その後内部に充填し、最終的に保圧によって原料が充填されることで、ゲート付近と中心部が同等の厚さになり、周囲より高くなっていると類推される。溶媒脱脂体では試験片中央部の高さがさらに増加しており、このことから試験片中央部が膨張し、この付近から脱脂が起こったことが予測される。加熱脱脂体は中心部の高さが周囲より減少している様子が見て取れる。このように中心部が低いのは、周囲から収縮が始まるためではないかと思われる。この試験片中央部の厚さの減少は焼結体にも同様に見られた。

また、外周変形のプロファイルでは、成形体のゲートから直進方向の外形に変形が見られ、溶媒脱脂体、加熱脱脂体では同じ変形部の変形量が増加しており、焼結体にも同様に変形が見られる。また、溶媒脱脂体にはさらに他の部位にも変形が生じており、これらの変形箇所はその後の工程後の試料でもほぼ一致していることから、溶媒脱脂での変形がきっかけとなり、以降の工程での変形を誘引していることが推察される。

Fig.12はFig.11の変形値を図示したものである。表面高低差については溶媒脱脂体よりも加熱脱脂体のほうが小さくなっている。加熱脱脂中に起こる残留バインダの除去や収縮により、変形が減少したと考えられる。しかし、外周変形値

Fig.11 Distortion profile of $\phi 65 \times 8.6$ mm compacts during MIM process.

Fig.12 Distortion behavior during MIM process of $\phi 65 \times 8.6$ mm compacts.

に関しては、加熱脱脂後もさらに変形度が増加するという異なった傾向を示している。これは試験片の接地面での摩擦が影響しているのではないかと考えられる。焼結体の変形についてはどちらの変形も増加している。この原因としては焼結中の不均一な温度分布や密度分布による非等方的収縮や、収縮時に受ける接地面での摩擦などが挙げられ、これらのことも考慮することが変形防止には重要であることが確認された。

4 結 言

本研究では、大型部材へのMIMプロセスの適用に向けた基礎研究として、外径および厚さの異なる試験片を作製し、とくに加熱脱脂条件に着目して、変形挙動の調査を行った。さらに、MIMプロセスの全工程における変形挙動についても詳細な検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 焼結条件が等しければ、焼結体の相対密度や組織は試験片の大きさにかかわらず同等の結果が得られる。
- (2) アルゴン雰囲気を用いた加熱脱脂では、試験片の酸化は避けられないため、低圧化で行うなどの改善が必要である。
- (3) 加熱脱脂時の昇温速度が変形には大きく影響し、また試

験片の外径よりも厚さによる影響が大きい。すなわち厚さの大きい試験片の場合は、昇温速度を小さく設定することで変形を抑えることができる。

- (4) MIMの工程で試料表面の変形が最も大きく表れるのは溶媒脱脂後であり、内部に欠陥が発生している場合は表面の変形量も大きくなる。

謝 辞

本研究は、経済産業省委託「次世代構造部材創製・加工技術開発(次世代チタン合金構造部材創製・加工技術開発)」の一環として、(財)素形材センターとの契約に基づき実施したものであり、関係各位に謝意を表する。

文 献

- 1) R.M. German and A. Bose: "Injection Molding of Metals and Ceramics", Powder Metallurgy, **42**(1997)157-160.
- 2) H. Miura, T. Takemasu, Y. Kuwano, Y. Ito, and K. Sato: "Sintering Behavior and Mechanical Properties of Injection Molded Ti-6Al-4V Alloys", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006)815-820.
- 3) Hi. Miura, R. Shinozaki, S. Virdhian, and T. Osada: "Evaluation and Analysis of Distortion During MIM Process of Titanium Alloy Materials", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **57**(2010)352-356.
- 4) E.S. Thian, N.H. Loh, and K.A. Khor: "Effects of debinding parameters on powder injection molded Ti-6Al-4V/HA composite parts", Advanced Powder Technology, **12**(2001)361-370.
- 5) Y. Ito, T. Uematsu, K. Sato, and H. Miura: "Effect of Oxygen Content and Relative Density on the Tensile Properties of Injection Molded Ti-6Al-4V Alloy", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56**(2009)259-263.
- 6) G. Shibo, Q. Xuanhui, H. Xinbo, Z. Ting, and D. Bohua: "Powder Injection Molding of Ti-6Al-4V alloy", Journal of Materials Processing Technology, **173**(2006)310-314.