研 究

チ タ ン 粉 末 の 射 出 成 形

立命館大学理工学部 金子泰成, 鮎山 竜, 斉藤勝義*,
京都市工業試験場* 岩崎弘通, 時実正治

Yasunari Kaneko, Kei Ameyama, Katsuyoshi Saito, Hiromichi Iwasaki and Masaharu Tokizane
: Injection Molding of Ti Powder

The injection molding of Ti powder (30 μm in average diameter) was carried out with the PBMA (polybutyl-metacrylate)-EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer)-wax binder system. Ti powder was mixed with the binder at 140°C. The molding composition was 56% Ti powder, 17% PBMA, 21% (EVA+wax) and 6% dibutyl phthalate in volume. The green was debinded during heating from room temperature to 300°C in the air. The debinded specimen was sintered at 1100 and 1300°C under a vacuum of 10^{-2} Torr. The main results are summarized as follows:

- 1) This binder system has good mixing, molding and binder removal characteristics.
 - 2) A specimen sintered at 1300°C for 2hr has a relative density of 94.0% and shows strength of 1000MPa.
 - 3) Sintered specimens are all fractured brittle.
- (Received July 26, 1988)

1. 緒言

複雑形状の成形が可能である射出成形法は、セラミックスのみならず粉末冶金の成形法としても注目を集めている。焼結条件を変化させることにより特異な組織が得られる可能性があるとともに、金属とセラミックスの複合法としても可能性をひめているが、まだ多くの未解明の学問的や技術的問題が残されている。粉体および粉末冶金協会誌34巻9号に本成形法が特集されている。本成形法は有機バインダーを用いてセラミックスや金属粉体に流動性を与え、金型内に圧力をかけて注入し、高精度で成形する方法である。従って脱脂を含め適正なバインダーの選定、金型構造を含めた成形条件の決定などがこのプロセスの要点となる。バインダーの選定基準には、いろいろな考え方が提案されているが、ワックス系と、高分子樹脂系（アクリル、ポリスチレンなど）に大別される。金子ら（1, 2）はアクリル樹脂を主バインダーに用いて、アルミナや窒化珪素の射出成形を行い良好な結果が得られることを報告している。

ここではアクリル樹脂-EVA（エチレン酢ビ樹脂）-ワックス系のバインダーを、チタン粉末の射出成形法に用いた結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 材料 チタン粉末は、大阪チタニウム製造（株）製のTSP-350グレード（平均粒径30 μm ）を用いた。アクリル樹脂は三洋化成（株）製のCB-1グレード（ポリブチルメタアクリレート、分子量約13万）を、エチレン酢ビ樹脂はトーソー（株）製のUE633グレード（分子量約4万）を用いた。可塑性剤のフタル酸n-ブチル（DBP）は、試薬を用いた。本実験で用いた配合をTable 1に示す。アクリル樹脂と可塑性剤の添加量は一定として、ワックスとEVA樹脂の割合を

変化させた。またチタン粉末に対する有機材料の添加量は、粉体100部に対して17.5部とした。チタン粉末の配合中でのおよその体積分率は、56%である。

Table 1 The molding compositions.

	1	2	3	4
Ti	100	100	100	100
CB-1	7.61	7.61	7.61	7.61
UE-633	1.52	3.00	3.80	4.10
D-793	6.08	4.60	3.80	3.50
DBP	2.29	2.29	2.29	2.29

(in parts)

CB-1;Sanyo Chemicals,Inc.,Polybutyl-methacrylate CB-1 grade. UE633;Toso Co.,Ltd. Etylene-vinyl acetate copolymer EVA-UE633 grade. D-793;Chukyo Wax,Inc.,special wax D-793 grade. DBP;a reagent.

2-2 混練および流動性試験 東洋精機(株)製のラボプラストミル(容量90cc)により、チタン粉末と有機材料を混練するとともに、均一混練が終了した時点でのロータの回転数とトルクの間係を調べた。1バッチのチタン粉末の添加量は、220gとした。混練後、冷却固化させた後粉碎し、成形用ベレットとした。溶融粘度は、高化式フローテスターにより測定した。測定温度は140℃、直径1mmで長さ10mmのノズルを用いた。

2-3 成形 射出成形機は、山城精機(株)製のプランジャータイプのMD-20型を使用した。コマ型と径7mm、長さ40mmの棒状試験片を、金型温度25℃、射出成形時のノズル温度は各配合物により異なるが、175-185℃の範囲で成形した。成形圧力は660Kg/cm²とした。

2-4 脱脂と焼結 熱風循環式の脱脂炉を大気雰囲気中で、80℃までを30分で昇温し、80℃から300℃までを毎時6℃の昇温速度で昇温させ、300℃からは炉冷する条件で第一段階の脱脂を行った。試料は平均粒径約50ミクロンのアルミナ粉体中に埋めた状態で脱脂した。その条件では、成形体中の有機物は約85%分解している。1次脱脂を行った試料を真空炉(10⁻²torr)に入れ、2段階目の脱脂を行うとともに、1100と1300℃で2時間保持し焼結させた。所定温度に達するまでの昇温速度は、1時間当たり250℃である。焼結後は炉冷した。

2-5 組織観察と強度試験 得られた焼結体の組織について、光学顕微鏡顕微鏡観察を行った。焼結体から、4×4×6mmの試験片を切り出し、圧縮試験を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1に各配合物のラボプラストミル中140℃における、ロータの回転数とトルクの間係を示すが、EVA樹脂が増えるにつれてトルクが増加する傾向を示している。また予備実験によりEVA樹脂の量が多いほど、脱脂中における変形に対する抵抗が大きいことがわかっている。しかし現在まで種々の系で成形をおこなった経験から判断すると、50回転で120-150Kg f. cmの範囲が適切ではないかと考えている。またスクリュタイプ成形機を用いる場合、適正な計量がおこなえる範囲としては、前記の条件で250Kg f. cm以下が望ましい。また同一成形温度であれば、EVA樹脂が増えるにつれて必要な成形圧力は増加する。以上を考慮すると、本実験では表中の配合系3が1番適切であると考えられ、実際の成形性や金型からの離型性も優れていた。粉体に対する有機

Fig.1 Relation between torque and revolving velocity of rotator.

材料の添加量を16.5部として混練を行ったが、トルクの値に大差は認められなかったが、成形は出来なかった。各配合物の粘性を測定したが、各配合間に顕著な差は認められない。差が認められない原因としては、有機物の添加量が17.5部と多いためではないかと考えられる。代表例として配合3における、せん断速度と粘性の対数との関係をFig.2に示す。両対数関係に直線関係が認められ、ビンガム流体的挙動を示していることがわかる。せん断速度が 10^0 の2乗から 10^0 の3乗の範囲で、粘性が 10^0 の5乗以下であり、射出成形できる条件を満たしているものと考えられる。Issittら(3)は、

Fig.2 Dependence of apparent viscosity on shear rate at 140°C.

鉄系やWC系の射出成形用配合物のレオロジーを、せん断速度が 10^0 の3乗以上では、せん断速度の増加にともない粘性が増加するとするダイラタント流の性質が現れると報告している。その中で鉄系ではポリエチレンをWC系ではポリスチレンを結合剤として用いる配合物中での、金属粉体の充填率は74%以上と非常に大きく、本実験での充填率約55%の場合とは異なると考える。粉体が特殊な形状(例えば針状など)をしてない限り、この程度の充填率ではダイラタント的挙動は表れにくいものと考えられる。さらに成形性や脱脂時の保形性が向上する配合については、検討中である(6)。

チタン粉末の焼結については、真島ら(4, 5)によって研究されており、純チタン系では1200℃で96%程度しか焼結できないこと、さらにその焼結体の強度や靱性が溶製材と比較して劣ることなどが報告されている。

Phot. 1に、1100℃で2時間焼結した試料の光学顕微鏡写真を示す。相対密度が84.5%と、あまり大きくないので黒く見える気孔は不規則な形状をしている。また拡大した写真(B)には、

Photo.1 Optical micrographs of sintered specimens.
1100°C, 2hr(A)X70(B)X280

Photo.2 Optical micrographs of sintered specimens.
1300°C, 2hr(C)X70(D)X280(E)X700

水玉模様の特徴ある組織が観察されるが、この成因については現在検討中である。

Photo. 2に、1300℃で2時間焼結した試料の光学顕微鏡写真を示す。相対密度が94.0%とかなり高いため、1100℃の焼結体に比較して気孔は球形のものが多く独立していることが解る。

拡大写真(D)にも同様に水玉模様が認められる。さらに拡大すると1部には、(E)に示すような針状の組織が認められた。これはX線回折の結果、残留した炭素とチタンが反応して生成するTiCであると考えられる。

Fig. 3に、1100、1300℃での焼結体の圧縮強度試験結果を示す。圧縮強度が溶製材と比較して高くなっているものの、破壊までの変形量が1100℃の試料でも2%と非常に脆いことが解る。これには酸素の固溶問題が関与していると考えている。溶製材の破断にいたるまでの変形量は、約50%である。今後靱性の向上する条件(炉の真空度も含めて)を検討したい。

Fig. 3 Stress-strain curves for sintered specimens and casted specimen.

謝辞 本研究にあたり種々協力いただいた、立命館大学理工学部学生、薬師勝則君(現:(株)小松ハウメット)に深く感謝致します。さらに貴重な助言をいただいた、宇部興産株式会社宇部研究所、橘輝夫氏にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 田中稔也, 斉藤勝義, 佐藤昌利, 宮崎学, 金子泰成: 窯業協会誌, 93(1985), 527.
- 2) 金子泰成, 斉藤勝義, 岩崎弘通: 立命館大学理工学研究紀要, 45(1986), 15.
- 3) D.A.Issit and P.J.James: Powder Metallurgy, 29(1986), 259.
- 4) 真島一彦, 徳田章博, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 32(1985), 158.
- 5) 真島一彦, 磯野貴宏, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 33(1986), 28.
- 6) 斉藤勝義, 寒川喜光, 金子泰成: 接着協会第26回研究発表会予稿集(1988), P. 159.