研 究

金属粉末射出成形における埋込み脱脂

河野 隆年^{☆1}, 佐々木英幸^{☆1}, 鎌田 公一^{☆1}
小原 康司^{☆2}, 川原 業三^{☆2}

^{☆1} 岩手県工業試験場, 〒020 岩手県紫波郡南村津志田.

^{☆2} 岩手製鉄㈱, 〒024 北上市和賀町藤根18地割14.

The Debinding Method with Burying Process on the Metal Injection Molding

Takatoshi Kouno^{☆1}, Hideyuki Sasaki^{☆1}, Kō-ichi Kamada
Yasuji Obara^{☆2} and Gyozou Kawahara^{☆2}

^{☆1} Industrial Research Institute of Iwate Prefecture, Tushida Tonan-mura Siwa Iwate 020.

^{☆2} Iwate Iron Co., Ltd., 18-14 Fujine Kitakami Iwate 024.

Received June 24, 1991

For shortening debinding times on the metal injection molding, the thermal debinding method with burying process was investigated. The powders made up by the mixture of reduced iron powder ($\bar{d}$:70 μ m), carbonyl iron powder ($\bar{d}$:6.4 μ m) and carbonyl nickel powder ($\bar{d}$:9.3 μ m) were used. The carbon powders (0.2 wt%) were used as the lubricant for the powders. And the montan wax and the polyethylene wax were used as binder. The green bodies buried in the zirconsand were debinded under heating from room temperature to 450 $^{\circ}$ C in N_2 flow (0.5 ℓ /min). The debinding times were from 9 hour to 22 hour. Then the debound bodies were sintered at 1100, 1180 and 1250 $^{\circ}$ C in H_2 atmosphere with heating rate of 1000 $^{\circ}$ C/h.

As the results, about 90 wt% binders were debinded and then the sintered parts at 1250 $^{\circ}$ C showed the relative density of 80 ~ 87 %, the elongation of 2 ~ 7 %, the tensile strength of 19 ~ 27 Kg ℓ /mm 2 and the hardness of 71 ~ 94 (HRF).

1 緒 言

金属粉末射出成形法 (MIM) は、ロストワックス、金属粉末冶金等につぐ金属加工法として出現し、その優れた特性から、近年、急激な発展を続けている¹⁾。MIMは、粉末冶金に比べ 10 μ m 前後の金属粉末を使用することから、高価ではあるが、密度の高い、かつ、複雑な三次元の製品製造を可能とする。しかし、この技術を発展させるためには、粉末原料を低価格で製造すること、約 80 時間以上も必要とするバインダーの脱脂時間を短縮すること等多くの技術開発が必要となっている²⁾。

バインダーの脱脂は、常圧、加圧、真空および超臨界状態を利用するが大別して、加熱脱脂法と溶媒抽出脱脂法があり、各方法に適したバインダー、装置が開発され脱脂時間の短縮化や脱脂工程の改善が行われている。

特に、近年、溶媒抽出法による脱脂時間の短縮化に関する検討が行われている^{3,4)}が、有機溶剤を使用するため作業環境、脱脂体の保形性等検討すべき課題もある。

一方、従来のプラスチック系バインダーを脱脂する場合、温度上昇によるバインダーの流動性を利用し射出成形体外にバインダーを流出吸収させ、脱脂工程を改善す

る試みが行われている⁵⁾。しかし、ワックスを主体とし、かつ埋込み法による脱脂時間の短縮化の報告はない。

著者らは、ワックス系バインダーと平均粒径 70 μm 鉄粉を主体とする射出成形体をジルコンサンドに埋込む加熱脱脂法により脱脂時間の短縮が可能か検討した。

その結果、9 ～ 22 時間の脱脂処理後、焼結昇温速度 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、1250 $^{\circ}\text{C}$ での 1 時間保持による焼結の場合、相対密度約 80 ～ 87 %、伸び約 2 ～ 7 % および引張強度約 19 ～ 27 Kgf/mm^2 等の性質を持つ焼結体を得ることが出来たのでその経過について報告する。

2 実験方法

2-1 コンパウンドおよび試験片の作成

金属原料粉は太平洋金属(株)製の平均粒径 70 μm 金属粉末冶金用鉄粉 (K I P 255 M)、平均粒径 6.4 μm 鉄粉および平均粒径 9.3 μm カーボニルニッケル粉を重量比で 60 : 20 : 20, 55 : 25 : 20 および 40 : 20 : 20 の割合で混合しコンパウンド重量割合の 92 wt % とした。また、これら混合原料のタップ密度(タップ回数: 500)は 3.88, 3.95 および 3.84 であった。

一方、バインダーは、モンタンワックス、ポリエチレン (PE) ワックスおよびカーボン粉をコンパウンドの重量割合の 5.8 wt % , 2 wt % および 0.2 wt % となるように配合した。

コンパウンドの作成は、各配合割合の鉄粉とカーボン粉をV型混合器(入江商会(株)製)で 1 時間以上混合した後、150 $^{\circ}\text{C}$ で 15 分以上溶融させたワックスに少量ずつ混入し均一混合した後、温度を 120 $^{\circ}\text{C}$ とし、加圧 7 Kgf/cm^2 で約 1 時間混練した。この混練物を冷却粉碎しコンパウンドを作成した。また、70 μm 鉄粉含有量の多い順に試料 A, B, C とした。

他方、射出成形試験片金型は粉末冶金協会規定の金属焼結体の引張り試験片寸法とした。また、射出成形機は東芝機械(株) IS 1000 EN-i 3 Z (型締め: 100 t, 最大射出圧: 4.1 t) を使用した。

2-2 脱脂および焼結方法

脱脂は、各試験片を 100 x 130 x 160 mm の鉄製箱中のジルコンサンドに埋込み蓋をし、これをシリコニット炉(タバイ製作所製)に設置し、鉄製蓋の上部穴(径 5 mm)より窒素を毎分 0.5 L 流しながら行った。22 時間の脱脂パターンは、常温から 120 $^{\circ}\text{C}$ ままでを 1 時間で昇温、120 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分保持後、350 $^{\circ}\text{C}$ ままでを 12 時間で昇温、350 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分保持後、450 $^{\circ}\text{C}$ ままでを 7 時間で昇温、450 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間保持後炉冷するパターンとした。

また、9 時間脱脂では更に 120 $^{\circ}\text{C}$ からの各段階の加熱時間を約 3 分の 1 縮めるパターンとした。

一方、焼結は脱脂後の試験片をアルミナ粉を敷いたコウ鉢に移し、水素雰囲気中で昇温速度 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、最高温度を 1100, 1180 および 1250 $^{\circ}\text{C}$ とし 1 時間保持し焼結した後、600 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却速度 500 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で冷却し、以後自然冷却した。

3 結果および考察

3-1 コンパウンドの性状および熱重量変化

A, B, C 3 種類のコンパウンド試料をスクリュウ温度 140 $^{\circ}\text{C}$ で射出成形すると小さい粒径鉄粉の含有量の多い試料 C ほど成形性が良いが、スクリュウ温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ とすると粗い粒子の多い試料 A では鼻垂れ現象を起こしやすくなる。

次に、Fig. 1 に窒素雰囲気での試料 C コンパウンドの加熱重量変化の結果を示す。

この結果から、重量変化はポリエチレンの天井温度付近で緩やかになるものの 430 $^{\circ}\text{C}$ 付近から急激に減少し、470 $^{\circ}\text{C}$ 付近から増量することが分かる。

これより脱脂最高温度は 470 $^{\circ}\text{C}$ 以下とした。

Fig. 1 Thermal decomposition of the injection molded compound
Heating Rate : 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3-2 バインダー脱脂率

9 時間の脱脂パターンによる結果を Table 1 に示す。

但し、試験片は、ラビットプレス(加西商工(株)製)の最大圧縮圧により、重量約 15 g、直径 1 インチの円板とし、試験を行った。

Table 1 より脱脂率は、埋込み深さにより異なるが、埋込み深さが 5 cm 以上では、約 90 ～ 98 % と高い脱脂率を得ることが出来る。また、脱脂率は、埋込み深さ

Table 1 The rate(wt%) of thermal debinding with burying process used zirconsand

Burying depth	SampleA	SampleB	SampleC
2 cm	86.1	82.2	85.8
5 cm	92.7	88.2	95.9
7 cm	91.4	90.0	98.0

が深いほど高く、かつ原料鉄粉のタップ密度が高く、粗い粒子の含有量が多いほど低くなる傾向にあることが分かる。しかし、脱脂率が高くなるほどエッジの保形は悪くなる。以下、本実験では埋め込み深さは、5 cm とした。また、本法による脱脂試験片の色は、埋込み深さが深い程黒くなる。これはワックスの多くが炭化されるためと考える。

一方、従来脱脂時の数粉、埋込み材として使われるアルミナ粉では、膨れ、変形が生じ埋込み材としては不適當であった。

次に、Photo. 1 に脱脂後の電子顕微鏡写真を示す。

Photo. 1 The compound after debinding

Photo. 2 Photograph of debound parts
A : Nonburying, B : Burying

写真は原料粉のみの混合状態とほぼ同じであり、バインダーのほとんどが除去されているのが分かる。

また、Photo. 2 に従来方法と本法による脱脂時の比較写真を示す。従来法では、膨れ、変形が起るが、本法ではこのような現象はほとんどないことが分かる。

これは、加熱過程で成形体のワックスの多くがジルコンサンドに溶浸し、成形体に残存するワックス量が少なくなるためと考えられる。

3-3 成形体に対する焼結体の収縮率

Table 2 に射出成形体の最長部分を基準とした各温度での焼結体の射出成形体に対する収縮率を示す。

Table 2 The rate(%) of linear shrinkage toward the injection molded compacts

Sinterd tempe	SampeA	SampleB	SampleC
1100 (°C)	93.2 93.3	91.4 91.0	91.3 90.3
1180 (°C)	91.6 91.9	90.3 90.4	88.2 88.1
1250 (°C)	90.7 90.5	89.2 89.8	86.4 87.2

Upper:Debinding time is 9 hour
Lower:Debinding time is 22 hour

Table 2 より焼結体の収縮率は、細かな金属粒子の含有量が多く、焼結温度が高いほど大きいことが、また、脱脂時間が9時間および22時間ともほぼ同じ値となることが分かる。しかし、Sample B 1250 °C の値 89 % は、報告されている値⁶⁾より約5%以上も小さくなっている。

一方、焼結体表面は、従来よりかなり粗くなる。

3-3 焼結体密度

Fig. 2 に9時間で脱脂した各試験片を1100 °Cから1250 °Cの各温度で焼結した時の密度変化および相対密度変化を示す。Fig. 2 より焼結密度は、焼結温度が高く、かつ、細かな金属粒子含有量が多い試験片ほど高い密度となる。試験片Cの密度は、1250 °Cの焼結温度で7.02となり、相対密度は、87%となる。

一方、焼結昇温速度を毎時300 °Cとすると1250 °Cの保持では、各試験片とも1000 °Cの場合の密度の約1.03%増しとなり、試験片Cの密度は7.23となる。この値は、相対密度で約90%となる。他方、22時間脱脂の場合もほぼ同じ値となる。

但し、理論密度は8.06とし、測定は、アルキメデス法によった。

次に、Photo. 3 に試料Bの焼結体組織電子顕微鏡写真

Fig. 2 The relation between density and sintering temperature of the injection molded compacts
Debinding time : 9 hr

を示す。写真から試料Bの焼結体では、組織が明確に表れるが、試料A、Cの焼結体では、明確な組織は表れなかった。これは試料Bのタップ密度の影響と考えられる。即ち、試料A、Cは試料Bに比べ空隙率が大きく焼結拡散が実験温度では不十分なためであったと考えられる。

Photo. 3 The microstructure of sintered parts

3-4 焼結体硬度

Table 3 に各焼結温度での焼結体硬度 (HRF) を示す。これより焼結硬度は、焼結温度が高く、かつ、細かい金属粒子含有量が多い試験片ほど高い硬度となる。また、各試験片とも脱脂時間が 9 時間 22 時間でもほぼ同じ値を示すことが分かる。試験片Cの場合、1250 °Cの焼結で硬度約 90 (HRF) となる。

Table 3 The hardness (HRF) on the sintered parts

Sinterd tempe	SampeA	SampleB	SampleC
1100 (°C)	68.8 69.4	71.7 69.4	74.9 72.3
1180 (°C)	66.8 68.9	71.8 72.1	76.9 72.1
1250 (°C)	71.8 76.6	82.1 87.6	94.2 82.0

Indication refer. to Table 2

3-5 引張り強度および伸び

Fig. 3 に各試験片の各温度での焼結体の引張り強度試験結果を示す。Fig. 3 の結果から引張り強度は、焼結温度が高く、かつ、粗い金属粒子含有量の多いほど大きな傾向を示す。

このことは、Fig. 3 の焼結密度の変化から考えると、粒径の大きく異なる金属粉による焼結体の場合、密度の大きさと引張り強度は相関しない。この原因として、埋め

Fig. 3 The relation between tensile strength and sintering temperature
Debinding time : 9 hr

込み脱脂の場合、細かな粒子径粉を多く含む成形体では、空隙が多く、焼結時の最初に微細粒子による拡散が始まるため、ワックスの炭化物が系内に残りやすくなるためと考えられる。このことは焼結体試料Cの炭素含有量が、A、B試料の 0.54 % に比べ 0.70 % と高く、また、硬度が 92.4 (HRF) と最も高いことから推察できる。

他方、異なる粒径から構成されるコンパウンドの場合、引張り強度は、粒径の大きい粒子同士の焼結状態に影響されると推測される。即ち、粒径の大きな粒子同士の焼結が進むほど引張り強度は大きくなると考えられる。

次に、Table 4 に各焼結試験片の伸び試験結果を示す。

Table 4 The rate (%) of elongation on the sinterd parts

Sinterd tempe	SampeA	SampleB	SampleC
1100 (°C)	1.5 1.8	1.3 1.7	0.5 0.3
1180 (°C)	4.6 4.3	3.7 4.1	1.2 1.2
1250 (°C)	6.2 6.7	4.0 7.0	2.0 4.0

Indication refer. to Table 2

Table 4 より引張り強度と同様に焼結温度が高く、かつ粗い金属粒子含有量の多いほど大きくなる傾向を示すが、この原因は、引張り強度の場合と同じ理由によると考えられる。

4 結 言

MIM工程の脱脂時間を短縮するため、ワックスおよび平均粒径 70 μm の鉄粉を主体とするコンパウンドを用い、粉末冶金協会規定の金属焼結体の引張り試験片を成形し、埋込み法による脱脂時間の短縮化を検討した結果、以下のような結果を得た。

(1) 埋込みによりワックスの多くは埋込み材に溶浸するため、高い加熱速度でも膨れや変形等を防ぐ脱脂が可能となる。

(2) 埋込み、高速加熱脱脂の場合、多くのワックス

は、埋込み材および脱脂体中で炭化される。

(3) 埋込み材をジルコンサンドとし、埋込み深さを 5 cm 以上とすることにより、22 時間および 9 時間の短い脱脂時間でワックスの脱脂率を約 90 % とすることが可能となる。

(4) 平均粒径 70 μm 鉄粉 60 wt %、平均粒径 6.4 μm 鉄粉 20 wt % および平均粒径 9.3 μm ニッケル粉 20 wt % の混合原料とワックス系によるコンパウンドを用いた試験片を 9 時間脱脂処理後、焼結昇温速度 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 、1250 $^{\circ}\text{C}$ 1 時間保持により、相対密度約 78 ~ 87 %、引張強度約 20 ~ 28 Kgf/mm^2 、伸び約 2 ~ 7 %、硬度約 72 (HRF) の機械的性質が得られる。

(5) 上述の焼結昇温速度を 300 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ とすることにより、相対密度を約 90 % とすることが可能となる。

以上本法は、短時間でバインダーを炭化除去する機構により金属粉末冶金製品と 10 μm 以下の粒子による金属粉末射出成形製品の間クラスの機械的性質をもつ製品製造を可能にする。

文 献

- 1) 木村 尚 : 成形加工, 2, 2(1990) 97
- 2) James D. Destefani : Advance Mater. Process 134, 3(1988) 71
- 3) S.T.Lin, R.M.German : pmi, 21, 5(1989) 21
- 4) 斉藤, 金子, 井上 : 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成元年度春期大会 (1990) 126
- 5) 浦岡, 金子, 岩崎, 寒川, 斉藤 : 粉体および粉末金属, 37, 2(1990) 187
- 6) 伊藤恒宏 : 金属 59, 5(1989) 64