射出成形した SUS304 鋼の焼結不均一性

和出 昇, 大原 正樹, 須田 興世

トピー工業㈱第一技術研究所, 〒441 豊橋市明海町1.

Heterogeneous Sintering Behavior of Injection Molded SUS304 Steel

Noboru Wade, Masaki Ohara and Okiyo Suda

No. 1 Technical R&D Laboratories, Topy Industries, 1 Akemi-cho, Toyohashi 441.

Received January 11, 1993

This study aims to make clear the mechanism of heterogeneous sintering, where the sintering is more delayed in the near surface of the material compared to that of the interior. This phenomenon is unique in metal injection molding. The mixed slurry with 93wt% SUS304 steel powders with mean dia. of $11.2\mu\text{m}$ and 7 wt% binder were subjected to the injection at 150°C , followed by isothermal debinding in air at temperatures of $250\text{--}300^\circ\text{C}$, then vacuum sintering isothermally at $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$. During sintering, more amount of retained binder contained carbon in the near surface causes to generate higher vapor pressure of CO gas, implying that this results in delayed sintering because of the higher pressure which prevails against the reduction forces of necks, voids, or pores, whereas in the material interior, the vapor pressure is lower than the reduction forces.

1 結 言

射出成形した SUS304 鋼の焼結過程を調べ、プレス成形の場合と異なる現象を認めた。すなわち、試験体表層（最大 $200\mu\text{m}$ 程度）の焼結が内部に比べて遅く空隙が多量に残存する。この様な焼結不均一性はプレス成形では認められないことから、この原因が射出成形特有の工程、すなわち脱脂工程と関係するものと推測されるが、詳細は明かではない。射出成形の

特徴である高品位の材質制御のためには^{1)~3)}不均一性対策は重要課題である。したがって本研究は焼結不均一性の原因解明の第一段階として、種々の条件下で行った詳細な現象の観察結果について述べ、原因を推定する。

2 試料および実験方法

SUS304 鋼粉末（平均粒径 $11.2\mu\text{m}$ ）93

Fig.1 Heterogeneous microstructures of SUS304 steel sintered at 1150 °C for 0,8 h. a); overview , b); near surface , c); interior.

wt %, バインダー 7 wt % (アクリル系樹脂, およびワックス重量 1 : 1) 混合スラリーを 150 °C で平板状引張り試験片 (平行部幅 8 mm, 厚さ 4 mm) に成形後, 種々の条件で脱脂, 焼結した。すなわち, 大気中 250 ~ 300 °C の一定温度で 1 ~ 3 h 脱脂後, 真空雰囲気下 ($1.3 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$ Pa) 1000 ~ 1300 °C の一定温度で 0.8 ~ 2 h 焼結した。成形体, 脱脂体, および焼結体の SEM, マクロおよびミクロ観察, 画像解析による気孔率測定, EDX, および化学分析による元素 (特に C, N, O) の定量化を行い結果を解析した。

3 実験結果および考察

Fig. 1 に示す 1150 °C, 0.8 h 焼結後のミクロ組織の例から明らかのように, 表層と内部の気孔量に著しい差がある。すなわち, 表面付近の気孔量が内部に比べて多く, 焼結が何らかの原因で妨げられる。他の温度, 時間においても同様の焼結不均一性が認められた。種々の条件下における気孔率の焼結温度変化を Fig. 2 に示す。高温ほど焼結が促進されるため全体として気孔率が低下するが, いずれの温度でも表層の気孔率が内部より高い。さらに図中に脱脂温度の影響を示すが, 焼結温度が低い 1200 °C 以下の場合には低温脱脂ほど気孔率が大きく, 焼結が遅れる。後述するようにこの原因は残留バインダー量が多いことと関係する。ただし 1300 °C, 0.8 h 焼結では逆に高温脱脂材の表層の気孔率が高いが, 長時間焼結により差がなくなる。

さらに, Fig. 3, および Fig. 4 に示すように脱脂温度の焼結性に及ぼす影響は試験体の寸法変化に

Fig.2 Variation in volume ratio of pores. (Sintered for 0,8 h.)

Fig.3 Variation in width.

Fig.4 Variation in thickness.
(Symbols show the same as in Fig.3)

Fig.5 Cross section of debound material,
showing condensed retained binder
(RB) in the near surface.

顕著に現れる。すなわち幅および厚さ寸法変化（収縮）は脱脂温度が低いほど少なく、この傾向は1300℃焼結の場合も認められる。

以上の結果から、焼結不均一性が脱脂過程に起因すると思われるので、脱脂体のマクロ破面およびSEM観察を行ったところ、マクロ破面上に残留バインダー量による色の濃淡が明瞭に認められた。すなわち、残留バインダー量が多いと褐色に、少量の部分は茶色に見える。褐色の表層部分（Fig.5の模式図の黒点部）の体積率が残留バインダー体積率とほぼ等しいことを、重量変化から求めた体積率と比較確認した。本研究に使用したバインダーでは、250、280、および300℃、1hの脱脂により、残留バインダー

率はそれぞれ、40、20および16%となる。さらに10%以下にするために300℃、3h脱脂した。したがって焼結ミクロ組織、および寸法変化の測定結果を考慮すると、残留バインダー量が多いと焼結が遅れると言える。1000℃以上の焼結温度においては残留バインダーは蒸発分解するため、ガス組成、分圧が焼結に影響すると考えられ、炭素（C）、窒素（N）および酸素（O）の化学分析を行った。その結果をTable 1に示す。バインダー量の多い成形体のC量は5.46%と高く、脱脂、焼結過程で減少する。しかしながら、1300℃の焼結後でも粉末のC量より高い。EPMAおよびEDXによる分析により、炭素は固溶C、黒鉛、あるいは炭化物として残存することを確認した。残存C量は脱脂温度が低いほど、すなわち残留バインダー量が多いほど高い。一方、N、Oは脱脂体では脱脂温度の影響が見られるが、焼結体ではほぼ一定の低い値となる。ここで脱脂体のOが成形体の値よりかなり高い原因は脱脂中の大気酸化による。

Table 1 Chemical composition of the samples
in various steps (wt%).

		C	N	O	
	Powder	0.06	0.070	0.118	
	Injected	5.46	0.166	0.221	
Deb.	250℃	1.60	0.1035	0.7987	A
	280	0.58	0.0851	0.4157	B
	300	0.26	0.0787	0.2323	C
sintered	A	0.53	0.0012	0.0006	
	B	0.31	0.0013	0.0005	
	C	0.14	0.0015	0.0006	

Deb.; Debound

以上組織観察、寸法測定、およびガス分析結果から焼結不均一性原因を考える。本焼結温度においては金属の固体拡散により焼結が進行するが、バインダーは分解蒸発する。したがってガス発生に伴う大きな蒸気圧が発生する。発生ガスとしてCO、CO₂、O₂およびN₂等が考えられる。これらのうちN₂は低温度でほとんど放出されると言われているので、本焼結にはほとんど関与しないであろう。さらに670℃以上ではCOがCO₂より熱力学的に安定であることから、焼結温度（1000℃以上）では主にCOガスが焼結に影響

Fig. 6 Schematic explanation for heterogeneous sintering. a); in the early stage, b); in the later stage.

響すると考えられる。したがって、COガス蒸気圧が焼結を妨げる可能性がある。すなわち、蒸気圧は焼結空隙あるいは空孔の減少を妨げるため焼結が遅れる。COガス蒸気圧の焼結に及ぼす影響に関しては林ら⁴⁾の研究があり、金属粉末表面の酸化物が炭素により還元され、COとして速やかに除去され、空隙の収縮を妨げなければ焼結が十分行われて緻密化が達成されるとしている。この様なCOガスの影響を考慮すれば、本研究の焼結不均一性原因を以下のように説明できる。すなわち焼結体内部より表面に向かってCOガスが拡散蒸発するため表層部はCO蒸気圧が高い。したがって空隙あるいは空孔の表面張力（収縮力）と反対方向に大きなCO蒸気圧が作用し、焼結を遅らせる。この結果表層部に空孔が多量に残存する。一方内部はCOガスが少なく蒸気圧は表面張力に比べて低く焼結はあまり拘束されない。以上の考えを模式的にFig. 6に示す。焼結時のCOガス蒸気圧（ P ）とネック、空隙表面張力（ γ/ρ ）または空孔表面張力（ $2\gamma/a$ ）の大小関係によって焼結不均一性が決定される。

ところで、本研究で定義する様な焼結不均一性はプレス成形体の焼結では認められない。しかしながら林らが述べているように、COガス圧が空隙あるいは空孔の表面張力より大きく焼結緻密化が遅れる現象はカ

Fig. 7 Schematic explanation of debinding process.

ーボニル鉄粉のプレス成形で認められるが、表層と内部の差は顕著ではない。本研究の場合はバインダーを多量に使用しており（成形体での体積率40%）、脱脂後の残留バインダーからのCおよびOが焼結に影響を及ぼす点でプレス成形とは異なる。Fig. 5に示したように表層近傍の残留バインダー量の分布の特徴から、脱脂機構は以下のように考えられる。すなわち、内部から表面へのバインダーの浸透、移動拡散と最表面での蒸発により脱脂が進行する。この時、バインダーは内部から供給され、最表面で著しく減少する。その結果表層部にバインダー量の多い部分（Fig. 7の濃い斜線部）が生じ、焼結時の表層部のCOガス蒸気圧を高め、焼結を遅らせる。

4 ま と め

射出成形品に特徴的に見られる焼結不均一性の原因が脱脂過程にあることが推測された。すなわち、脱脂後の残留バインダーにより、焼結時にCOガスが発生し、その蒸気圧が空隙、空孔の収縮力より大きい表層部で焼結が遅れ、内部では蒸気圧が小さいため焼結は速やかに進行する。

文 献

- 1) 岩崎俊之； 粉体の射出成形における寸法および材質制御，日本金属学会シンポジウム予稿集，（1992）25.
- 2) 加藤 豊； 金属粉体の射出成形技術、総合技術センター（1991）169.
- 3) 伊藤恒宏； 金属、アグネ（1989）70.
- 4) 林 宏爾, Tai-Wan Lim; 日本金属学会誌，2（1990）224.