金属粉末射出成形により作製した銅焼結体の諸特性に及ぼす マイクロ/ナノ粉末割合の影響*

西 簾 和 明^{*1}, 柿 下 健 一^{*2}, 田 中 茂 雄^{*3}

Effect of Micro/Nano Powder Ratio on the Properties of Copper Sintered Parts Produced by Metal Injection Molding

Kazuaki NISHIYABU^{*4}, Kenichi KAKISHITA and Shigeo TANAKA

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Kinki University,
3-4-1 Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka, 577-8502 Japan

In microminiaturization of metal injection molding, the use of finer metal powders is one of solutions for improving the dimensional accuracy and surface roughness of sintered products. This study aims to investigate the effects of micro/nano powder ratio on the properties of sintered parts in μ -MIM process. A novel experimental machine which can achieve to mold without pelletizing was used to produce the tiny specimens with high trial efficiency and a small amount of feedstock. Small dumbbell specimens were produced with changing the binder content and the fraction of micro/nano copper powders. The effects of nano copper powder addition on the tap density of mixed powder, the viscosity of MIM feedstock and the grain size, surface roughness and tensile strength of sintered parts were revealed.

Key Words: Metal Injection Molding, Micro MIM, Nano Powder, Copper, Hybrid Powder, Melt Viscosity, Grain Size, Surface Roughness, Tensile Strength

1. 緒 言

金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) は、 $10\mu\text{m}$ から数 μm 程度の金属粉末に多量のバインダを添加し、これらを混練した MIM 材料をプラスチック射出成形と同様に金型へ充填し、脱脂および焼結を経て高精度な金属部品を量産できる複合の製造法である。MIM は製品または構造体のサイズが 1mm 以下のマイクロ部品の製造が可能であり、多くのマイクロ部品が本手法により製造される可能性を有している。著者らは、MIM のマイクロ化は MIM の高品質化に基づく製造技術であると位置づけ、MIM のマイクロ化に伴う各工程での課題を克服するため、マイクロ金属粉末射出成形 (Micro MIM, μ -MIM) の研究を行ってきた^{1) ~ 3)}。とりわけ、マイクロ犠牲樹脂型インサート金属粉末射出成形 (Micro Sacrificial Plastic Mold Insert MIM, μ -SPiMIM) 法はマイクロ構造体の量産に適した製造法であることを実証した^{4) ~ 6)}。MIM のマイクロ化の実

現には、さらなる寸法精度の向上、型転写性および表面平滑性が要求されるため、より粒径の小さい金属粉末を使用することが望まれる。しかし、粒径が小さくなると粉末の比表面積が増大し、MIM 材料の粘度が増大し、射出成形が困難になる。加えて、サブ μm 以下の超微粒子は酸化が著しく焼結が困難である¹⁾。

本研究では、汎用の微粉末と超微粒子の複合化による相乗効果を探るため、粒径の異なる 2 種類の純銅粉およびバインダの配合割合を種々変化させた MIM 材料の調製条件の決定方法を提案し、その熔融粘度の変化や得られた焼結体の密度、結晶粒径、表面粗さや引張強さに及ぼす影響を調査し、ナノ粉末を有効に利用する μ -MIM 製造法の可能性について調査した。

2. 実験材料および方法

2・1 使用材料 使用材料は、図 1 に示すように粒径の異なる 2 種類の純銅粉とワックスおよびポリアセタール樹脂系バインダを混練した MIM 材料である。レーザ回折式粒度分布測定装置 (島津製作所製, SALD-7000) を用いて、純銅粉の粒度測定を行った結果を図 2 に示す。この粒度分布から、サブ μm の銅粉と数 μm のマイクロサイズの銅粉であることが分かる。前者は高周波プラズマ法により製造された超微粒子

* 原稿受付 2009 年 9 月 8 日。

^{*1} 正員, 近畿大学理工学部機械工学科 (〒577-8502 東大阪市小若江 3-4-1)。

^{*2} 前: 大阪府立工業高等専門学校専攻科。

^{*3} 正員, 太盛工業 (株) (〒572-0073 寝屋川市池田北町 26-1)。

E-mail: nishiyabu@mech.kindai.ac.jp

(日清エンジニアリング㈱, BET 値より換算した粒径 $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$, ナノ銅粉と呼ぶ), 後者は水アトマイズ法により製造された MIM 用の粉末 (エプソンアトミックス㈱, Pure Copper PF-15F, 粒径 $d_{50}=8.2\mu\text{m}$, マイクロ銅粉と呼ぶ) である. ナノ銅粉はマイクロ銅粉に比べて, 比表面積が非常に大きく, 粒子間の接触抵抗が大きくなるため, 嵩密度 (タップ密度) が低い. また, ナノ銅粉は図 1(a) の SEM 像では真球の単一粒子になるように調製されているが, 凝集しやすく 2 次粒子を形成しやすい. そのため, 製粒時に凝集防止や安全性等の理由から, 特殊な樹脂が被覆されている.

2・2 ハイブリッド粉の充填率 マイクロ銅粉とナノ銅粉を異なるナノ銅粉割合 (X) で混合したハイブリッド銅粉の充填率 (f) をモデル化する. その際, 粉末形状を真球と仮定し, マイクロ銅粉は平均粒径 d_{50} , ナノ銅粉は BET 値より換算した粒径 d_{BET} を用いた. マイクロ銅粉およびナノ銅粉のみ ($X=0\%$ および $X=100\%$) の場合の充填率をそれぞれ f_N および f_M とするとき, マイクロ銅粉間の隙間にナノ銅粉が理想的に最密充填した場合のハイブリッド銅粉の最大充填率 (f_{max}) は R.M.German により提案された 2 種の粒径の異なる混合粉末の充填率の算出方法⁷⁾より, 式(1)で表される.

	(a) $d_{BET}=0.13\mu\text{m}$	(d) $d_{50}=8.2\mu\text{m}$
SEM image
Oxygen Content	4.670 wt. %	0.061 wt. %
Carbon content	0.060 wt. %	0.003 wt. %
Tap density, ρ_{TAP}	0.66 g/cm ³	4.89 g/cm ³
Specific surface area	5.10 m ² /g	0.10 m ² /g

Fig. 1 Properties and SEM images of copper powders used

Fig. 2 Particle size distributions of copper powders used

$$f_{max} = f_M + (1 - f_N)f_N \quad \dots\dots\dots(1)$$

その際のナノ銅粉割合 (X^*) は式(2)で与えられる.

$$X_{max} = f_M / f_{max} \quad \dots\dots\dots(2)$$

$X < X^*$ の充填率は式(3)で与えられる.

$$f = f_M / X \quad \dots\dots\dots(3)$$

また, $X > X^*$ の充填率は式(3)で与えられる.

$$f = f_N / (f_N X + 1 - X) \quad \dots\dots\dots(4)$$

ナノ銅粉の体積割合を変化させた場合のハイブリッド銅粉の充填率を図 3 に示す. これは, マイクロ銅粉およびナノ銅粉が面心立方構造に最密充填すると仮定した計算値 (Closed pack) と上述の式(3)および式(4)より求めた計算値 (R.M.German) に加え, プレス圧 9.8MPa での圧粉密度 (Press (9.8MPa)) とタップ密度 (Tap) の測定値を併せて示した図である. ここで, 最密充填すると仮定して充填率を算出する場合はナノ銅粉およびマイクロ銅粉の面心立方構造の最密充填率 ($f_N=f_M=73.8\%$) を用い, R.M.German により提案された混合粉末の充填率を算出する場合はナノ銅粉およびマイクロ銅粉のタップ密度を純銅の真密度で除した充填率 ($f_N=7.33\%$ および $f_M=54.8\%$) を用いた. その結果, 最密充填すると仮定して算出した充填率の場合は $X=20.6\%$ で, R.M.German により提案された混合粉末の充填率の場合は $X=5.71\%$ で, それぞれハイブリッド銅粉の充填率にピークが見られた. これはナノ銅粉の体積割合が増加するにつれて, マイクロ銅粉の隙間にナノ銅粉が配置するためハイブリッド銅粉の充填率は増加するが, その隙間にナノ銅粉が最密充填する量を超えてナノ銅粉を添加すると, マイクロ銅粉が最密充填しなくなり, ハイブリッド銅粉の充填率が低下するためである. 一方, 圧粉密度およびタップ

Fig. 3 Packing density of hybrid copper powders with various mixing volume fractions

密度の実測値より求めた充填率にはピークが見られなかった。これはナノ銅粉は凝集しやすいため、数%程度のナノ銅粉を分散させて高密度に充填したマイクロ銅粉の隙間に配置していないためであると考えられる。

2・3 バインダの配合割合の決定方法 現状のMIMの量産では、バインダ量を種々変化させてMIM材料を調製し、種々の射出成形条件で成形体を作製し、脱脂および焼結後の品質を評価して、MIM材料の射出成形後の成形体のバインダ体積から適切なバインダ量を試行錯誤的に決定されることが多い。本研究では、高価なナノ銅粉を少量で実験を行なう必要性から、2・2項で得られたハイブリッド銅粉の充填率の結果を用いて、バインダ配合割合を決定する方法を検討した。

MIM材料を調製する際に必要なバインダ配合割合(V)は、ナノ銅粉割合の異なるハイブリッド銅粉に含まれる空隙率(P)を銅粉のタップ密度(ρ_{Tap})と純銅の真密度(ρ_{True})から算出し、これを変数として式(5)により定義した。

$$V = A \cdot P \times 100 = A \cdot \left(1 - \frac{\rho_{Tap}}{\rho_{True}} \right) \times 100 \quad \dots (5)$$

ここで、バインダ係数(A)はMIM材料の溶融粘度を支配し、MIMプロセスの射出成形時の流動性に影響を及ぼす重要な係数であり、粉末の形状や凝集など粒子間のすべりの程度により変化する。式(5)では、ハイブリッド銅粉に含まれる空隙率(P)を銅粉のタップ密度(ρ_{Tap})から算出しているため、射出成形時の圧力による圧粉度を考慮していない。ゆえに、バインダ係数が $A=1$ の場合は粉末の空隙率に相等する多量のバインダが配合されることになるため、MIMの粘度は非常に低くなるが、脱脂後の粉末の密度が低く、緻密な焼結体が得られない。そこで、MIMの量産に使用されているマイクロ銅粉のみ($X=0\%$)で調製されたMIM材料

Fig. 4 Binder fraction of MIM feedstock, porosity and tap density of hybrid powders with various mixing fractions

のバインダ配合割合が既知($V=35\%$)であるため、これを基準に、式(5)よりバインダ係数 $A=0.775$ を求め、この係数を用いてハイブリッド銅粉で調製されるMIM材料のバインダ量(V)を図4のように決定した。この図より、ナノ銅粉割合(X)の増加に伴い、バインダ量(V)は $X=50\%$ まで急激に増加し、 $X=50\%$ 以上では緩慢な増加傾向であることが分かる。

2・4 試験片および製造方法 図5に示すような小型ダンベル試験片を射出成形により作製した。金型寸法で幅1mm、厚さ1mmの狭小な平行部および両端に2.5mmの円盤の掴み部を有する形状である。

本研究で用いた微量混練射出成形機は、図6(a)に示すような堅型の卓上サイズ(高さ859mm、シリンダ圧0.8MPa)である。原料の混練は、図6(b)に示すように混練槽に金属粉末およびバインダを投入し、プランジャを回転させて行う。射出成形は、図6(c)に示すように本体上部に設置したエアシリンダに圧縮空気を送り、プランジャを突き出して、MIM材料を金型のキャビティ内へ高速で充填することにより行う。本機は最小射出容量が0.05ccと微量で、1つの成形体に相等する量で混練および射出成形が可能であるため、ショット間の計量偏差が小さく成形体密度の偏差を低く抑えられることに加え、高価なナノ粉末の検討にも適している。

上述の方法により得られた成形体は、工業用脱脂焼結炉(島津メクテム株, VHSgr, 40/40/100-M)を用いて、大気中400°Cで2hr加熱脱脂後、引き続き同炉で H_2 およびAr雰囲気中で2hr焼結を行った。焼結温度は800°C、900°Cおよび960°Cに変化させた。

Fig. 5 Geometry of small dumbbell specimen

Fig. 6 Direct mixing-injection molding machine

2・5 評価方法 ナノ銅粉割合を種々変化させて調製した MIM 材料 (容量 100cm^3) を 1hr 混練した後、キャピログラフ (㈱東洋精機製作所製) でせん断速度を $5\sim 500\text{mm/s}$ に変化させ、 180°C での熔融粘度を測定した。ナノ銅粉割合および焼結温度を種々変化させて得られた焼結体の品質を評価するため、上皿電子天秤 (㈱A&D, GR202, 最小読み 0.01mg) を用いてアルキメデス法により焼結体の密度を測定し、また焼結体表面の SEM (日本電子㈱, JSM-6380LA) 観察より結晶粒径を求めた。さらに超深度形状測定顕微鏡 (キーエンス㈱, VK-8500) で焼結体表面の平均表面粗さ (R_a) を測定し、万能試験機 (島津製作所, Auto Graph AD-10TD) を用いてクロスヘッド速度 5mm/min で焼結体の引張試験を実施した。

3. 実験結果および考察

3・1 MIM 材料の流動性 ナノ銅粉割合の異なる MIM 材料の熔融粘度測定の結果を図 7 に示す。せん断速度が大きいほど MIM 材料の熔融粘度は低下する傾向を示したが、どのせん断速度においてもナノ銅粉を 5% 添加すると熔融粘度は大きく低下した。これはナノ銅粉の添加により、マイクロ銅粉間にナノ銅粉が入り込み、マイクロ銅粉間の抵抗が減少し、流動性が向上したと考えられる。さらにナノ銅粉を 20% 以上添加しても熔融粘度はあまり変化せず、ナノ銅粉割合 100% の 5mm/s の場合を除いてほぼ一定の値を示した。これは、ナノ銅粉割合の増加に伴う抵抗増に応じてバインダ量を増加させたことに起因していると思われる。

3・2 焼結体の密度および組織 ナノ銅粉割合の異なる MIM 材料で作製された焼結体の相対密度を図 8 に示す。焼結温度が高いほど焼結体の相対密度は高くなるという一般的な傾向が見られた。マイクロ銅粉 100% の MIM 材料から作製された焼結体の相対密度は 98% 以上の高い値が得られているのに対して、ナノ銅粉 100% の場合は 92~94% でかなり低い値であった。ナノ銅粉割合が 20% まで増加すると相対密度は低下する傾向を示し、ナノ銅粉割合が 20% 以上ではナノ銅粉

Fig. 7 Melt viscosity of MIM feedstock with various mixing volume fractions

Fig. 8 Relative density of sintered parts with various mixing volume fractions

100% の相対密度と大きな差異は見られなかった。

焼結体の断面観察を行った結果を図 9 に示す。ナノ銅粉割合が 0% および 5% の焼結体では粒成長が顕著であり、大きな気孔は見られなかった。一方、ナノ銅粉割合が 20% の焼結体では気孔が粒界および粒内に多数存在し、ナノ銅粉割合が 100% の焼結体では非常に細かい粒界に多数の気孔が見られた。酸化の著しいナノ銅粉の添加により焼結が不十分のため気孔が発生し、焼結体の相対密度を低下させたことが分かった。

Fig. 9 SEM images on cross-sections of sintered compacts

Fig.10 SEM images on the surfaces of sintered compacts for various temperatures and fractions of nano copper powder

3・3 焼結体の結晶粒径 ナノ銅粉割合の異なる MIM 材料を用いて作製した焼結体表面の SEM 像を図 10 に示す。また、上記の SEM 像から求めた結晶粒径の結果を図 11 に示す。図 10 より、焼結温度が高いほど、焼結体の結晶粒は大きく成長していることが明らかである。焼結温度 800°C のマイクロ銅粉 100% とナノ銅粉 100% の焼結体の組織を比較すると、ナノ銅粉 100% の焼結体の結晶粒は極めて小さいことが分かる。図 11 より、焼結温度が高いほど、ハイブリッド粉末の結晶粒径は大きくなる傾向が見られた。特に、960°C で焼結した場合、ナノ銅粉割合が 50% の焼結体の結晶粒径は、マイクロ銅粉 100% およびナノ銅粉 100% の場合よりも約 3 倍大きい。

Fig.11 Average grain size of sintered parts with various mixing volume fractions

3・4 焼結体の表面粗さ ナノ銅粉割合の異なる MIM 材料を用いて作製した焼結体の表面粗さの測定結果を図 12 に示す。焼結温度が高いほど、焼結体の表面粗さは小さくなる傾向を示した。これは試験片表面が高温にさらされることにより焼結性が向上し、表層部にある気孔が消滅したためであると思われる。しかし、ナノ銅粉割合が 50% まではナノ銅粉の添加量に応じて表面粗さは増加した。これは、図 4 で示したようにナノ銅粉割合の増加とともに増加したバインダが脱脂により消失したため、銅粉末の移動が大きくなり変形が生じ、表面粗さが増加したと考えられる。特に、ナノ銅粉割合が 50% の場合はバインダ割合が高いことに加え、結晶粒成長が著

Fig.12 Surface roughness of sintered parts with various mixing volume fractions

しいため、その影響が顕著になったと考えられる。

一方、ナノ銅粉割合が100%の場合は、粒径がサブ μm サイズの超微粒子を使用したにもかかわらず、表面粗さに顕著な改善は見られず、マイクロ銅粉割合が100%の場合の表面粗さとほぼ同等の $R_a=1.5\mu\text{m}$ であった。これは、ナノ銅粉が凝集しやすく、一次粒子径よりも大きくなるためであると考えられる。

3・5 焼結体の引張強さ ナノ銅粉割合の異なる MIM 材料を用いて作製した焼結体の引張試験結果を図13に示す。ナノ銅粉割合の増加とともに、引張強さはほぼ比例的に低下する傾向を示した。図9の焼結体の相対密度の結果では、ナノ銅粉割合が20%まで低下し、20%以上ではほぼ一定であるのに対して、引張強さはナノ銅粉割合が20%以上でも低下しており、相対密度の結果とは傾向が異なっている。一方、図11の結晶粒径の結果では、ナノ銅粉割合が50%まで結晶粒が粗大化し、100%では結晶粒は小さいため、ナノ銅粉割合が100%の強度低下は結晶粒粗大化による影響ではないと言える。さらに、図13では、焼結温度が高いほど引張強さは明確に高いという緻密化の効果も得られていない。それゆえ、相対密度と結晶粒径、および引張試験の3つの結果から判断して、上述のナノ銅粉の添加による強度低下の理由は、焼結体の密度低下および結晶粒粗大化による影響以外に、焼結体の残炭量が関与していると思われる。図4で既述したように、ナノ銅粉割合が増加するとバインダ配合割合を増加させる必要があり、そのため焼結体の残炭量が増加し、焼結を阻害し、強度低下を引き起こしたと推察される。ナノ銅粉割合および焼結条件の違いが焼結体の残炭量に及ぼす影響を明らかにし、強度の向上が今後の課題である。

Fig.13 Tensile strength of sintered parts with various mixing volume fractions

4. 結 言

本研究では、ナノ銅粉とマイクロ銅粉を組み合わせたハイブリッド粉末を用いて調製した MIM 材料の熔融粘度について調査し、それらの MIM 材料を用いて微量混練射出成形機により小型ダンベル試験片を成形した。この焼結体の密度、結晶粒径、表面粗さおよび引張強さに及ぼす焼結温度やナノ銅粉割合の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) MIM 材料の熔融粘度は、ナノ銅粉を 5%添加すると著しく低下するが、ナノ銅粉を 20~50%程度添加するとバインダ量の配合割合が高くなるにもかかわらず、あまり変化しない。
- (2) 焼結体の相対密度は、ナノ銅粉を 20%まで添加すると 90 数%まで低下するが、ナノ銅粉を 20%以上添加しても変化せず、ほぼ一定である。
- (3) 焼結体の結晶粒径は、焼結温度が高いほど大きく、ナノ銅粉を 50%まで添加すると増大するが、マイクロ銅粉またはナノ銅粉が 100%の場合は同程度で小さく、焼結温度が低い場合はナノ銅粉割合に依らず、結晶粒径は約 $10\mu\text{m}$ 以下である。
- (4) 焼結体の表面粗さは、ナノ銅粉を添加すると増大する傾向にあるが、マイクロ銅粉およびナノ銅粉がどちらも 100%の場合は同程度である。
- (5) 焼結体の引張強さは、ナノ銅粉割合の増加とともにほぼ比例的に低下する。

文 献

- (1) Miura H., Takagi K. (Joint translators), German R.M. (Author), Science of Powder Metallurgy (In Japanese), *Utidaroukakuho* (1996).
- (2) German R.M., Bose A., Injection Molding of Metals and Ceramics, *MPIF* (1997).
- (3) Osada T., Nishiyabu K., Matsuzaki S., Tanaka S., Miura H., Fabrication and Evaluation of Micro Parts by Metal Injection Molding, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 70, No.698 (2004), pp.1522-1528.
- (4) Matsuzaki S., Tanaka S., Nishiyabu K., Micro-reactor Technology, *NTS Inc.*, (2005) pp. 287-296.
- (5) Matsuzaki S., Tanaka S., Nishiyabu K., Fabrication Method of Micro Structured Parts by Metal Injection Molding with LIGA Process, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, Vol.52, No.1, (2005) pp.55-59.
- (6) Nishiyabu K., Basics of Powder Compaction and Material Processing III : Recent Advance in Metal Powder Injection Molding, Lecture, *Journal of the Japan Society of Materials Science*, Vol.58, No.1, (2009) pp.87-92.
- (7) German R.M., Prediction of Sintered Density for Bimodal Powder Mixtures, *Metallurgical Transactions A*, (1992)