

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656448

研究課題名(和文) 金属粉末射出成形法(MIM)による次世代Ti合金部材の複雑形状・大形化への挑戦

研究課題名(英文) Challenge to More Complicated and Large Sized Components Using Next Generation Ti Alloys Through MIM process.

研究代表者

三浦 秀士(Miura, Hideshi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30117254

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：金属粉末射出成形法により、チタン部材の複雑形状・大形化に挑戦し、サイズ的には従来の数倍程度のものを得ることができ、その寸法精度も脱脂・焼結条件を考慮することで、航空機部材用のISO規格に準拠する程度は得ることができた。脱脂中、焼結開始に至るまでの間、バインダが粉体の形状を保ち変形を抑制することを狙い、ポリイミドの微粒子をバインダに添加した。加熱脱脂中のその場観察により、変形を抑制することを確認した。

研究成果の概要(英文)：More complicated and large sized Titanium alloy components were developed through metal injection molding process. The size of obtained specimen was several times larger than conventional MIM components. The dimensional accuracy was similar to ISO standard for aerospace components by optimizing the debinding and sintering conditions. In order to decrease the deformation during debinding process, polyimide powder was added to the binder component. Eventually, it was confirmed that the deformation was decreased during thermal debinding through in situ observation.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：金属粉末射出成形 チタン合金 複雑大形化 寸法精度 バインダ 脱脂プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

チタン合金は他の金属材料と比較して比強度が高く、耐食性や生体適合性など、優れた特性を有している。そのため、近年さまざまな分野で利用が広がっている。例えば、航空宇宙産業の分野では半世紀前より利用がはじまり、その適用部位は順調に拡大し、エンジン用ならびに機体用素材など構造用部材の分野において現在も需要が増大している。近年は自動車用部品にも適用例が広がり、ピストンやバルブ、さらには MMC (Metal Matrix Composite) の形でエンジン部品にも応用が進んでいる。また、人工関節といったメディカル分野においても、チタン合金は必須の材料として確固たる地位を得ている。

このように幅広い応用分野が確立しているチタン合金であるが、一般に加工性が非常に悪い。具体的に、加工コストはステンレスの約 2 倍、アルミニウム合金と比較すると約 5~10 倍にも達している。さらには最終製品形状が複雑なことから加工プロセスも限定され、切削、鋳造、鍛造といった量産加工法にも限界がある。

これらの要求に応えるため、本研究では粉末を利用した加工プロセスを採用する。上記の通り、必要とされる部材は複雑形状を有することから、金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) プロセスに着目した。このプロセスは樹脂と粉末の混練材料を加熱し、型に流し込み成形を行った後、成形体から樹脂を除去し、粉体を焼結することにより、緻密な複雑部材を得る方法である。複雑形状部材の作製において非常に有効であり工業界において広く利用が進んでいる。しかしながら、このプロセスにはひとつの大きな弱点が存在する。小型・精密製品の作製は得意であるが、エンジンや人工関節のような「大形部材」にはまったく適用できないということである。これは主に脱脂プロセス時の欠陥や歪みに起因するものである。

### 2. 研究の目的

難加工材であるチタン合金大形複雑部材の金属粉末射出成形プロセスにより作製を試みる。このような大形化は MIM プロセスでは不可能とされ、ほとんど研究されてこなかった。

大形化に際しては、種々の問題があるが、チタン合金を用いるひとつの大きなメリットは、その軽量性である。MIM が広く適用されているステンレス鋼製品の場合と比べると、その比重は半分程度であり、自重による変形は軽減できることが予想される。しかしながらこの程度のメリットではせいぜい二倍程度の大形化が可能であるのみであり、必要なサイズには遠く及ばない。

そこで、まず、利用する樹脂材料に工夫が必要である。実際に欠陥が発生するタイミングは、樹脂を除去する脱脂工程から、金属粉末どうしを結合させ硬化させる焼結工程に

おいてである。ここで考慮すべきことは第一に樹脂成分の容易な除去である。大形化に伴い、樹脂材料は成形体表面へ逃れることが困難となり、内部での膨張やガス化が欠陥を誘発する。さらに、仮に樹脂が除去されたとしても、今度は、樹脂バインダの無い状態では粉末粒子どうしの結合力は非常に頼りないものとなり、形状を保持できなくなるという問題が発生する。

そこで、樹脂バインダ成分の一部に高温まで分解されない成分を混ぜ合わせることで効果的であると考えられる。例えば、ポリイミド系の樹脂は熱分解温度が 600°C 程度であり、通常のバインダ分解後も残存することにより、変形の抑制が期待できる。そこで、大形複雑形状部品を作製し、その変形抑制についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) ポリイミドによる変形抑制の検討

本研究では Ti-6Al-4V 合金粉末 (大阪チタンウムテクノロジー社) を用いた。電子顕微鏡写真 (Scanning Electron Microscope, SEM) を図 1 に示す。粉末の製造方法はガスアトマイズ法であり、図 1 に示すように球状であった。また SEM 写真では 30 μm 程度の大きい粒子と 10 μm 程度の小さい粒子が混在しており、バイモダルな粉末であることがわかる。メディアン径は 28.5 μm であった。

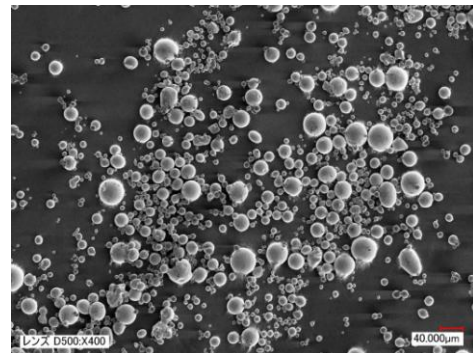


図 1 Ti-6Al-4V 粉末

混練工程では、金属粉末とバインダの体積比を 67:33 として原料ペレットを作製した。バインダには、パラフィンワックス、カルナウワックス、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル、フタル酸 n-ジブチルを使用した。

さらに、変形抑制のためにポリイミドの微細粉末 (UIP-S, 宇部興産株式会社) を添加した。図 2 に UIP-S 粉末の SEM 写真を示す。粒径は 7 μm から 12 μm であり、球状である。図 3 に使用したポリイミドの熱重量分析の結果を示す。通常用いるバインダは、熱分解温度はそれぞれ異なるものの、600 °C までにはほぼ 100 % 熱分解するが、UIP-S は 600 °C 付近で急激に分解が進行した後、800 °C においても減少率が 40 % に留まる。

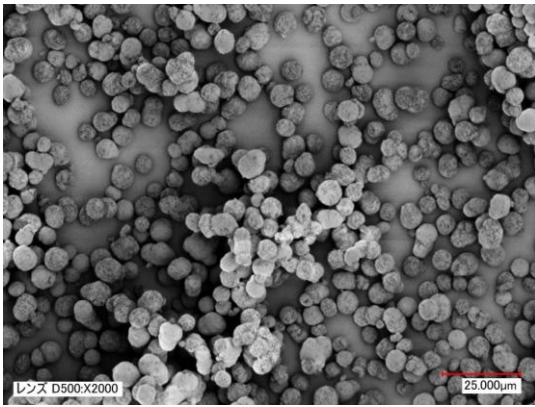


図2 ポリイミド粉末

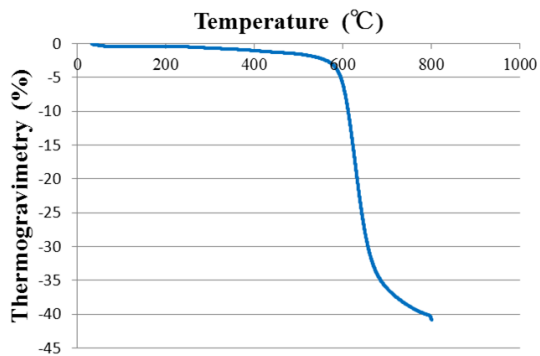
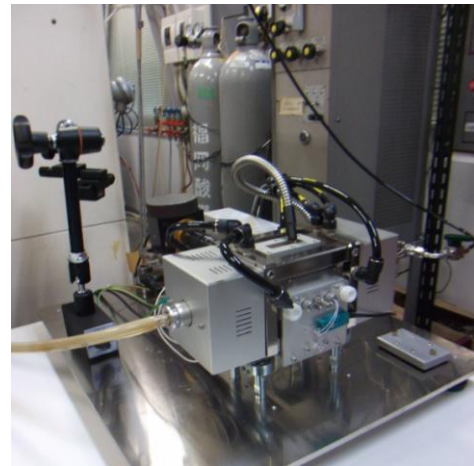


図3 ポリイミドの熱分解曲線

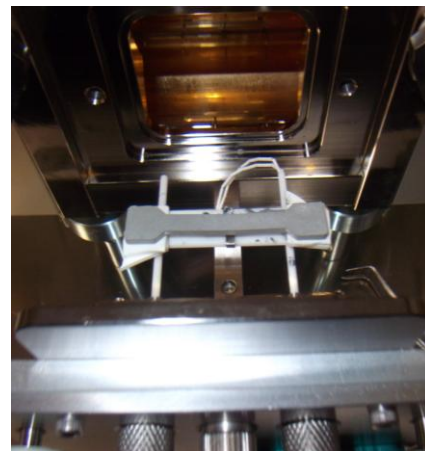
通常のバインダおよびポリイミドを5%添加したバインダを用いて混練を行った各々の材料を用いて、平行部幅5mm、厚さ2mmの引張試験片を作製した。急激な脱脂による試験片の変形を防ぐために、加熱脱脂に先行して、ヘプタン気相中での溶媒脱脂を行った。加熱脱脂は管状炉で行い、大気圧下で加熱によりバインダを除去した。加熱脱脂は120°C/hで室温から160°Cまで加熱し、続いて60°C/hで600°Cまで加熱した後、1h保持した。加熱脱脂中の酸化・窒化を防ぐためAr雰囲気下で加熱した。焼結は $3 \times 10^{-3}$  Paの高真空下にて1250°C、2hで行った。

## (2) その場観察による変形量測定

(1)で得られた通常のバインダおよびポリイミド添加材の成形体について、高温観察装置(IR-QR2-4, 株式会社米倉製作所)を用いて、試験片中心部の加熱脱脂・焼結時の変形の挙動を観察した。図4(a)は高温観察装置の外観である。図4(b)に示すように、アルミナ製の試料台に小形試験片を両端単純支持方法で設置した。



(a) 高温観察装置外観



(b) 試験片設置方法

図4 高温観察方法

加熱脱脂時および焼結時の変形挙動をそれぞれ調査するため、加熱脱脂時の観察には溶媒脱脂体を、焼結時の観察には加熱脱脂体を準備した。Ar雰囲気中でそれぞれ脱脂、焼結を行い、その場観察により変形量を測定した。

## (3) 大形試験片の変形抑制

作製した大形試験片の金型形状を図5に示す。この試験片は実際に航空機のエンジン周辺で使われている部品と同等のサイズおよび形状である。この試験片は中心に円筒部、3.25mm厚さの突出部2つと10.5mm厚さの突出部2つから成る。直角のコーナー形状、円筒部、突出部は脱脂・焼結時に変形が発生しやすく、それぞれの部位で適切なサポートを必要とする。一般のMIM製品のサイズは10mm程度であり、それらと比較するとこの試験片は大きいサイズである。通常のバインダを用いた原料により、射出成形を行った。



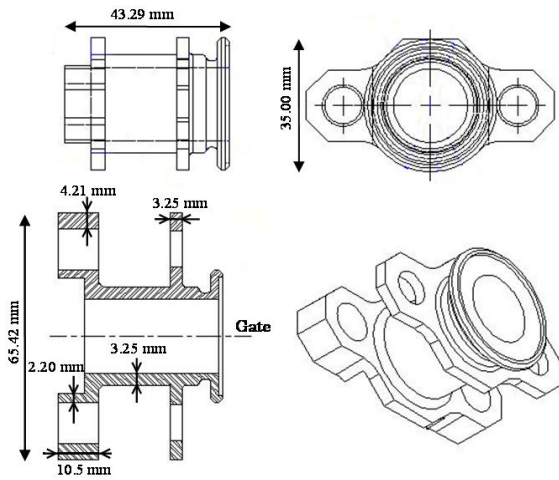
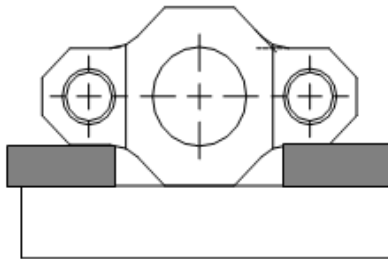
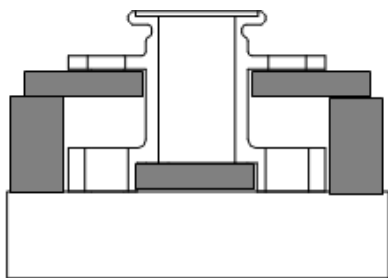


図5 大形試験片形状

脱脂・焼結時の試験片の設置に際しては治具を用いることで変形抑制を行った。加熱脱脂時の設置方法として図6 (a) に水平方向設置(Horizontal), 図6 (b) に垂直方向設置(Vertical)の概略図をそれぞれ示す。治具は重力による変形が予測される場所に設置した。



(a) 水平方向設置(Horizontal)

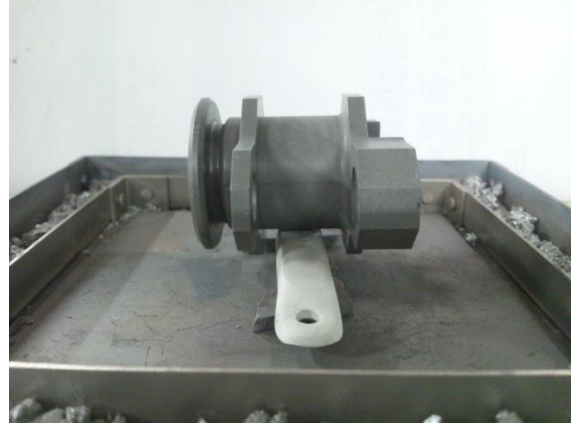


(b) 垂直方向設置(Vertical)

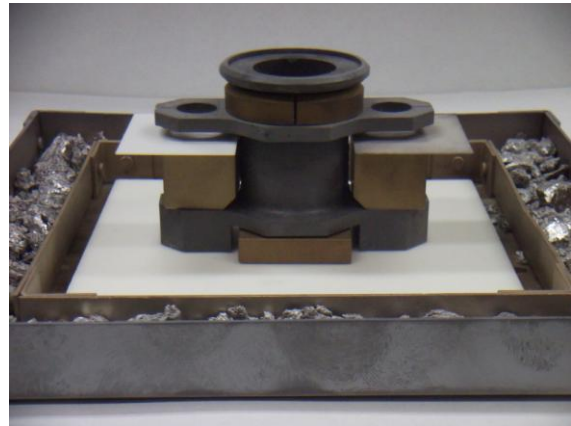
図6 脱脂時設置方法

焼結時の試験片の設置には収縮や変形を考慮した治具を用いた。図7 (a) に水平方向設置, 図7 (b) 垂直方向設置の写真をそれぞれ示す。水平方向設置では治具により試験片の円筒部を支持している。垂直方向設置では、突出部の重力による変形が予測される場所に縮小量を考慮して治具を設置した。また、

垂直方向に設置することで焼結工程における円筒部の真円度の維持を期待した。試験片の酸化を防ぐため、モリブデン容器の中にイットリアプレートを敷き、その上に大形試験片を設置し、さらに周囲にスポンジチタンを配置した。



(a) 水平方向設置(Horizontal)



(b) 垂直方向設置(Vertical)

図7 焼結時設置方法

表1 脱脂焼結条件

		焼結	
		水平	垂直
脱脂	水平	H-H	H-V
	垂直	V-H	V-V

脱脂および焼結時の設置方法の組み合わせとして、表1に示す4条件を検討した。

得られた焼結体の変形評価として、図8に示す大形試験片の中央孔部の上端R1と下端R2の真円度を計測した。また、図9に示すように幅と高さを計測してアスペクト比を求めた。

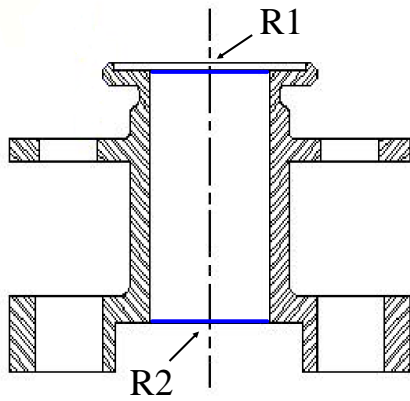


図8 真円度測定箇所

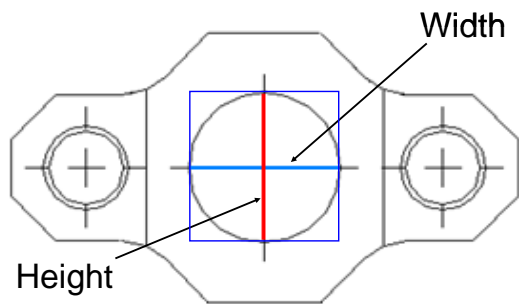
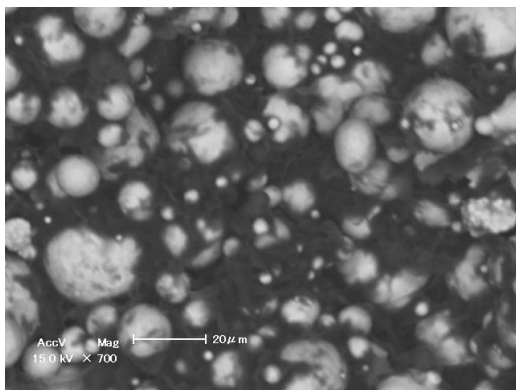


図9 アスペクト比測定方法

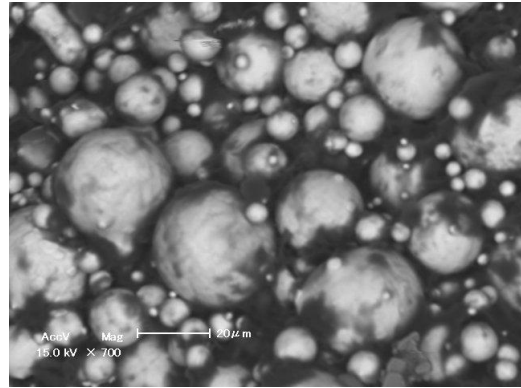
#### 4. 研究成果

##### (1) バインダによる変形抑制の検討

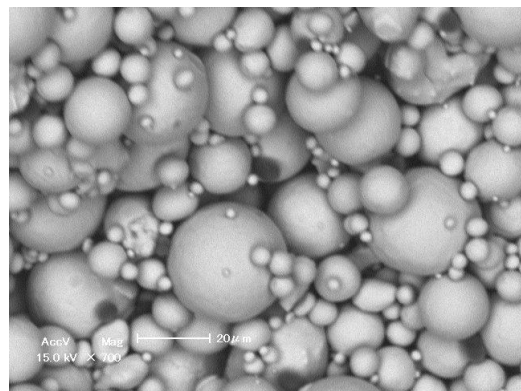
図10にポリイミド添加試験片の成形体、溶媒脱脂体、加熱脱脂体の断面のSEM写真を示す。組成により色の違いがあり、重いものほど明るい色で示している。灰色の粒子はTi-6Al-4V合金粉末であり、黒色の部分はバインダである。成形体には粉末粒子間にバインダが充填されている。溶媒脱脂体における金属粉末間のバインダ量は成形体と比較すると減少している。加熱脱脂体には黒色の球状物が見られる。加熱脱脂では通常バインダはほぼ分解されるが、ポリイミドには変化が起これないため、Ti-6Al-4V合金粉末粒子間への残留が確認された。



(a) 成形体



(b) 溶媒脱脂体



(c) 加熱脱脂体

図10 各工程での試験片断面SEM写真

##### (2) その場観察による変形量測定

図11に各温度における試験片中心部のたわみ量を示す。通常バインダでは40℃から70℃で1.5mmのたわみが急激に発生し、70℃以上の温度では大きな変形は見られなかった。一方、ポリイミドでも変形は見られたものの、通常バインダより変形量は小さかった。40℃から70℃の温度域ではパラフィンワックスやカルナウバワックスなどの低融点バインダが融解する。溶媒脱脂体の脱脂率は約40%あり、パラフィンワックスの多くはすでに除去されているが、変形の原因は残存したパラフィンワックスの溶融によるものと考えられる。

図12焼結時の変形量を示す。変形は500℃付近から始まって1000℃付近で大きくなった。バインダ成分にポリイミドを加えることで加熱脱脂における変形は抑制されたが、焼結工程においてはやや変形量が大きくなり、さらに、試験片の炭素量の増加という問題も起こった。

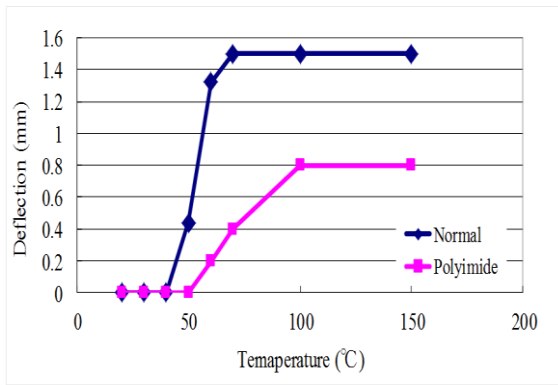


図 11 脱脂時のたわみ量

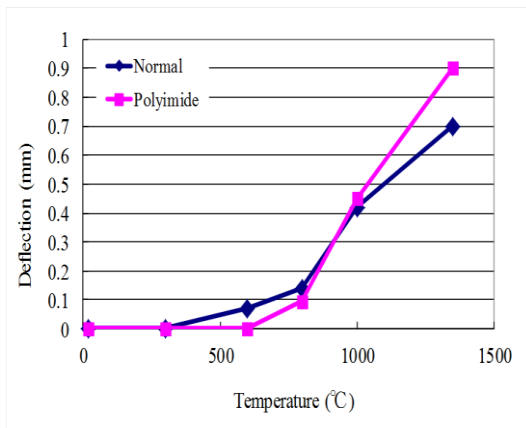


図 12 焼結時のたわみ量

### (3) 大形試験片の変形抑制

真円度測定の結果を図 13 に示す。上端 R1 では V-V の真円度が 0.15 mm と最も小さく良好であった。R1 の真円度は 0.36 mm と H-H が最も大きい。これは加熱脱脂・焼結時に、孔部に重力の影響を受けやすいためである。垂直方向では軸方向に重力を受けるため変形は小さい。下端 R2 においては、真円度は V-V が 0.87 と最も大きく歪んでいた。これは試験片とイットリア板の間の摩擦力により、焼結による均等な収縮が妨げられ、R2 が楕円形に変形した。試験片の突出部下段の上に直接治具を置いて支持するため、摩擦力がさらに大きくなったと考えられる。そのため、イットリア板と面で接触する垂直方向設置による焼結体の変形は、水平方向設置による焼結体の変形よりも大きくなった。

図 14 に R1 と R2 のアスペクト比について示す。R1 と比較して R2 のアスペクト比は全て高くなる。V-V は R1 が 1.00 と最も低い値であるのに対し R2 は 1.10 と最も大きい値となった。

大形試験片の孔部に関して、R1 の真円度・アスペクト比の結果より垂直方向設置により真円度は向上することが確認された。しかし、R2 の真円度・アスペクト比の結果から焼結工程における変形抑制のためには焼結体を均等に収縮させる必要がある。そのために

重力の影響とは別に、治具・設置面との摩擦の影響を考慮しなければならない。また、突出部に関してはいずれの設置方法においても変形が発生しているため、今後の変形抑制の検討が必要である。

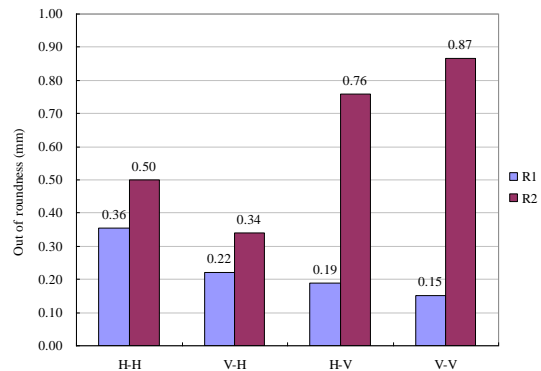


図 13 真円度

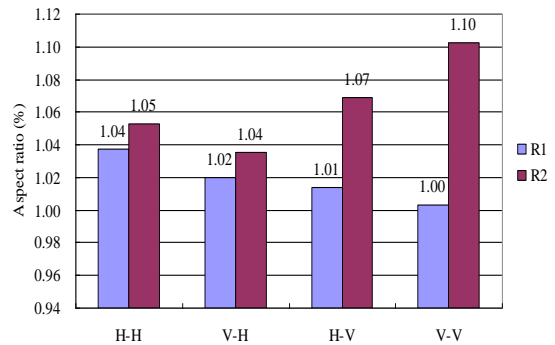


図 14 アスペクト比

### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

H. Miura, Development of Large Sized Ti Alloy Components for Aerospace Application by Advanced Powder Processing – MIM, Tida (International Titanium Powder Processing Consolidation and Metallurgy Conference), 2013.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

三浦 秀士 (MIURA, Hideshi)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30117254

#### (2) 研究分担者

長田 稔子 (OSADA, Toshiko)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90452812

姜 賢求 (KANG, Hyongoo)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30599981