

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760079

研究課題名(和文) マイクロ金属粉末射出成形の高品質・高機能化のための革新的バインダシステム

研究課題名(英文) Development of an innovative binder system for high quality and functional micro metal injection molding products

研究代表者

長田 稔子 (Osada, Toshiko)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90452812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：脱脂メカニズムを詳細に検討するため、高温その場観察装置により、脱脂挙動の観察もを行い、脱脂・焼結時の変形量も調査した。分解点の高いポリイミドを粒子状態で添加し、保形性向上による変形の抑制に関する検討を行った。加熱脱脂体の観察により、ポリイミドが形状を保ったまま存在することを確認した。焼結体中に炭素が残存することから、ステンレス鋼では強度の増加が見られた。さらに、バインダにシリコーンゴムを添加し、Si分を調整した焼結体を作製した結果、相対密度、伸びの向上が見られた。

研究成果の概要(英文)：In-situ observation during debinding and sintering was performed to clarify the debinding mechanism. Polyimide powder was added as the binder component to keep the shape for the debinded compact. Polyimide powder was confirmed to be remained after debinding. Carbon content of polyimide specimen was increased, thus tensile strength of stainless specimen was increased by carbon solute effect. Moreover, silicone rubber was added to the binder. Sintered density and tensile elongation was improved.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，機械材料・材料力学

キーワード：金属粉末射出成形 バインダ 脱脂 変形 機械的特性 その場観察

1. 研究開始当初の背景

金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) は、粉末冶金とプラスチックの射出成形を組み合わせた金属部品作製技術である。金属粉末と樹脂バインダを混合、混練した原料を射出成形し形状を付与、その後バインダの除去 (脱脂)、粉末の焼結という過程で最終製品を得る。材料の自由度が高く、形状の自由度も高く、ネットシェイプで大量生産することが可能な有望なプロセスである。

また、最近の技術進歩が著しい MEMS など超精密加工技術を MIM と融合させることで、高機能なマイクロサイズの構造体を有する金属製品を高精度で量産可能である。このような応用はマイクロマシンパーツから医療用の超小型精密機器まで、幅広い製品開発が進行中であり、小型部品超精密構造を作製するプロセスは μ -MIM と称され、近年注目を浴びている。

μ -MIM では微細な金型形状を転写する必要があるため、原料粉末には当然ながら粒径の小さいものが必要である。このマイクロ化において、射出成形プロセスにとって非常に大きな問題が発生する。すなわち、バインダ量の増加である。粉末粒径が小さくなると、比表面積の増大が激しいため、粉末間の摩擦を抑えて、射出成形時の流動を容易にする必要が生じる。一般にバインダは粉末を含めた全容積中の 4 割程度添加されるが、粒径の小さい粉末に対しては粉末粒子の 5 割から 6 割ものバインダが必要となる。さらに今後ナノ粉末を利用することも考えると、バインダの比率はさらに大きくなると予測される。

バインダは焼結前に除去する必要があるため、溶媒脱脂や加熱脱脂が行われる。この脱脂プロセスは最終製品の変形や欠陥に直結する射出成形プロセスの核心部である。それにもかかわらず、これまで勘と経験を頼りに樹脂の配合比を変える研究がメインに行われるだけであった。

2. 研究の目的

本研究ではバインダを大量に必要とする μ -MIM の品質向上を狙い、新たなバインダシステムを構築する。成形体は金属粉末の周囲をバインダが覆うような状態となっている。加熱脱脂では、融点の低い成分が表面から分解し、その後、低融点成分が分解して生じた空隙を、他の成分が通って抜け、最終的に金属の焼結にもなると、等方収縮すると言われる。工業的には有機溶剤を用いた溶媒脱脂や、環境に配慮するため水を用いた脱脂、さらに超臨界脱脂など、種々の脱脂方法が検討されているが、脱脂時間が長い、内部に空隙が残存すると割れの原因になる、大きな変形が生じる、などの問題が残ったままである。とくに μ -MIM においては、バインダ量の増大に起因し脱脂不良による影響を受けやすくなる。そこで、従来の単に成形時の結合材という働きだけでなく、脱脂から焼結過程に

において新たな役割を演じるバインダシステムを提案する。

まずは保形性向上による変形の抑制に関する検討を行う。脱脂が完了し、焼結が始まるまでの間、粉末間には図 4 に示したように、バインダ分の空隙が生じる。 μ -MIM で微細粉末を使用した際にバインダ量が多くなると、このような粉末間の間隔が拡大し、脱脂体の損傷が起こりやすくなる。そこで通常バインダに加え、まず高分解点の熱可塑性樹脂をバインダ成分として添加し、脱脂時の粒子間接合の強化を狙う。さらには、分解点の高いポリイミドなどの樹脂成分を粒子状態で添加し、金属粉末のネックの成長が始まる焼結開始付近まで樹脂により形状保持を行うことを狙う。

一方、バインダに無機物質を含む新たな樹脂成分を添加することを提案する。脱脂体にこの無機物質を残存させて脱脂体の密度を増加し、さらに焼結体の密度を向上させる。このような成分としては、シリコンオイルやシリコンゴムを利用し Si 分を調整した焼結体を作製する。

この他にも、多くの有機金属化合物の添加が有効であると考えられる。焼結時にこれらの無機物質が金属間化合物を形成したり、無機物質を介在物として存在させることができれば、結晶粒成長の抑制やき裂の進展を阻止するなど、機械的特性の向上も期待できる上、添加する無機物質の種類によって耐食性、耐摩耗性、生体適合性、抗菌性など様々な機能を有する焼結体を得ることも可能となる。

3. 研究の方法

原料粉末には、水アトマイズ法により製造された SUS316L 粉末 (PF-5F, エプソンアトミックス株式会社) を使用した。平均粒径は $4.5 \mu\text{m}$ である。走査電子顕微鏡 (SEM) による粉末の画像を図 1 に示す。球状の粉末が多く、粉末の粒径にばらつきが少ない。

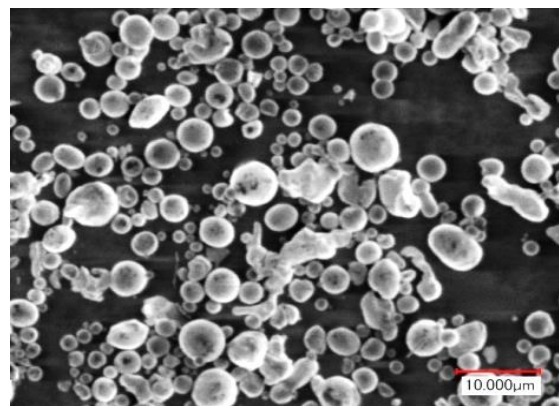
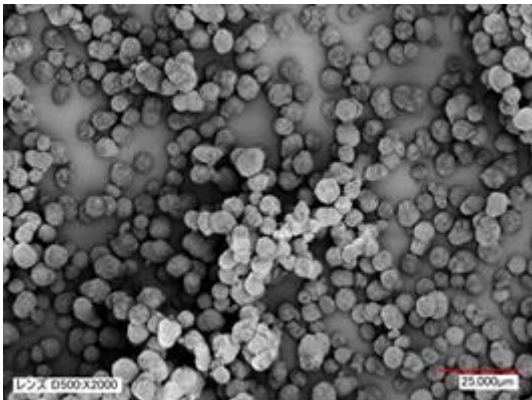


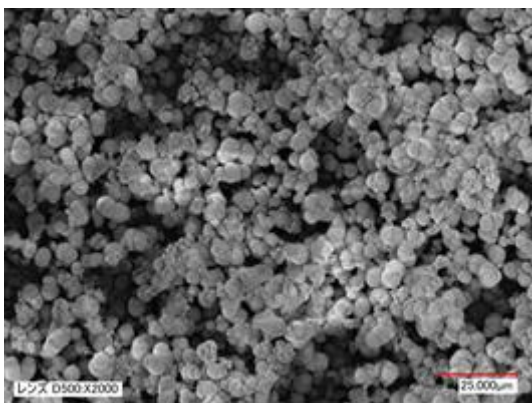
図 1 SUS 粉末の SEM 写真

バインダには、樹脂系バインダとしてアタクチックポリプロピレン (Atactic Polypropylene, APP), ワックス系バインダとしてパラフィンワックス (Paraffin Wax, PW), およびカルナウバワックス (Carnauba Wax, CW), 潤滑用添加剤としてステアリン酸 (Stearic Acid, SA) 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, UIP-R, 宇部興産株式会社) を添加した。図2にポリイミド粉末のSEM写真を示す。粒径はいずれも10 μm前後であり、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%にとどまる。さらに、無機物質としてSiの添加を考え、シリコーンゴム (Sylgard 184, 東レ・ダウコーニング株式会社) についても添加した。ポリイミド、シリコーンゴムはいずれも、5 mass%添加した。



(a) UIP-S



(b) UIP-R

図2 ポリイミド粉末

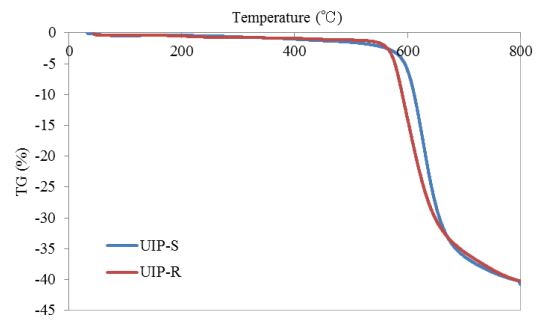


図3 ポリイミドの熱分解曲線

混練は、粉末とバインダの体積比が65:35になるように配合して行った。その後、小形の射出成形機により全長50 mm, 平行部幅5 mm, 厚さ2 mmの引張試験片を作製した。

成形体はまずヘプラン気相中で溶媒脱脂を行い、その後加熱脱脂および焼結を連続的に行った。加熱脱脂は窒素雰囲気、焼結はアルゴン雰囲気中で、1350 °C, 2 hの条件で行った。

得られた焼結体について、相対密度の測定、引張試験を行った。また、ポリイミドを添加した試験片は、脱脂焼結時の変形量を調査するため、図4に示すように両端をアルミナブロック上に乗せ、中心部のたわみを測定した。また、一端をアルミナブロックで挟み込み、他端のたわみも観察した。



図4 たわみ量調査

4. 研究成果

焼結体の相対密度を図5に示す。いずれの試験片も96.5%の高い相対密度を示した。酸素量及び炭素量を図6, 7にそれぞれ示す。酸素量はポリイミド添加剤が若干低く、炭素量は、ポリイミドが残留するためかなり増加した。

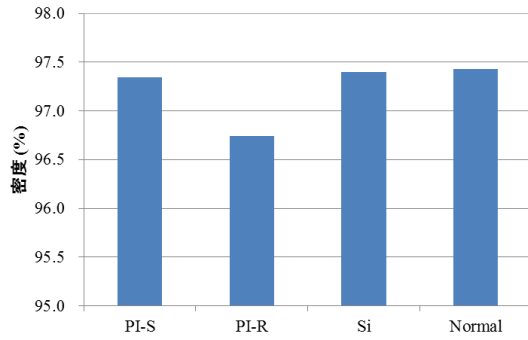


図 5 相対密度

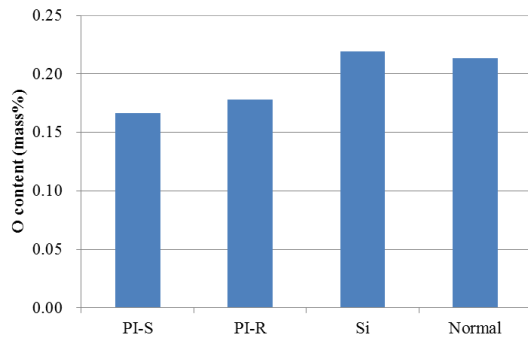


図 6 酸素量

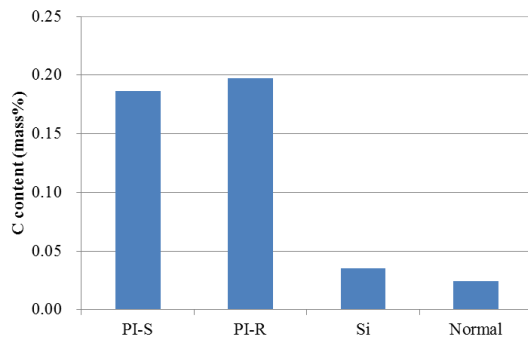


図 7 炭素量

引張試験の結果得られた強度および伸びを図 8, 9 にそれぞれ示す。引張強度はポリイミドを添加したものが高い値を示した。これは炭素量も増加していたことから、ポリイミドの残存した炭素により固溶強化したものと考えられる。また、強度の向上に伴い、伸びの増加も見られた。Si 添加材の強度はほとんど変わらなかったが、伸びが向上した。

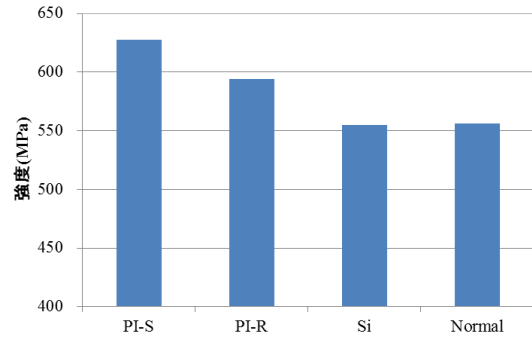


図 8 引張強度

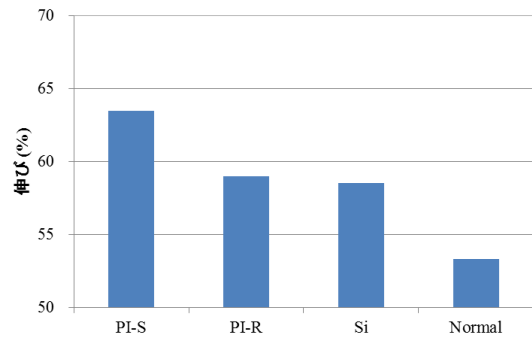


図 9 伸び

ポリイミド添加による脱脂焼結時のたわみ量の結果を図 10 に示す。焼結時には収縮が起こるため、いずれの試験片にも変形の発生が見られた。PI-S 添加材および通常のバインダによる試験片を比較すると、そのたわみ量はほとんど変化がないことがわかった。

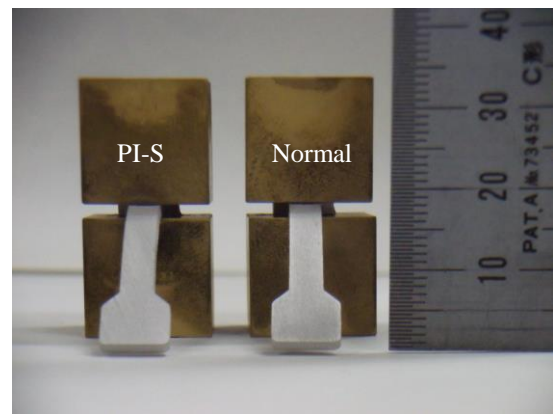


図 10 脱脂焼結後のたわみ

ここで、ポリイミド添加剤の脱脂体の観察を行った。600 °Cまで加熱した脱脂体のSEM写真を図11に示す。白く見えるのはSUS粉末であり、黒く見えるのがポリイミド粉末である。ポリイミド粉末はSUS粉末よりかなり大きく、このことから、脱脂時に粉末の間に入り込んで変形の抑制をすることが難しく、変形抑制には至らなかったと考えられ、変形の抑制にはさらに微細な樹脂粉末を使用する必要がある。しかし、10 μm以上の粉末を使用する通常のMIMにおいては、変形抑制の効果を発揮することが期待できる。

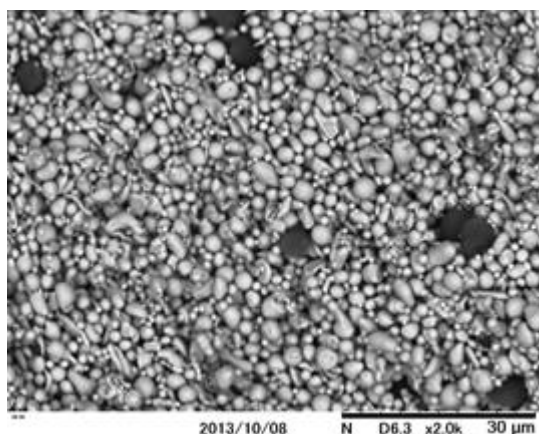


図11 ポリイミド添加材の脱脂体SEM写真

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

①長田 稔子, Shinta Virdhian, 姜 賢求, 津守 不二夫, 三浦 秀士, マイクロ金属粉末射出成形のための脱脂挙動観察およびバインダシステム, 日本粉末冶金工業会 技術情報懇談会, 2013

②長田 稔子, マイクロ金属粉末射出成形のためのバインダと脱脂挙動観察, 第25回射出成形技術・評価研究会, 2013

6. 研究組織

(1)研究代表者

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