

金属 3D プリンタで製作した焼結物の欠陥予測

生産技術室 花澤 明洋, 材料技術室 中村 昌彦

Prediction of Defects in Sintered Objects Manufactured by Metal 3D Printer

Akihiro HANAZAWA and Masahiko NAKAMURA

金属 3D プリンタの最終工程において焼結物に変形や割れが発生した。要因として材料に含まれる有機化合物の挙動や構造自体の収縮、応力変化などの影響が考えられる。

そこで本研究は焼結物の成否の予見性を高めることを目的に温度に対する材料の挙動を調べるとともに、熱荷重による構造的影響を解析して実際の焼結物との整合性を確認した。その結果、900℃までは金属粉末が存在し緻密化は認められなかった。また、解析による応力集中位置と焼結物の割れの位置は一致したものの、解析条件として材料定数の同定が困難だったため、降伏する値や欠陥が発生する温度などの特定には至らなかった。

1. はじめに

金属で形状を得る方法には切削加工を中心とする機械加工法や鋳型に流し込んで任意の形状とする鋳造加工法があるが、材料や工具、条件など使用するための知識と練度が求められる。しかし、直接金属を造形する技術が実用化されたことでコンピュータエイデッドデザイン(CAD)データを用いて誰でも簡単に形状を製作できるようになり、さらには複雑形状や軽量化といった付加価値のある製品づくりも可能になることから注目されている。当所はこの新たな技術を展開するため、メタルインジェクションモルディングによる金属 3D プリンタ(Metal X, マークフォージド)を導入して事業者への供用を行っている。

メタルインジェクションモルディングは金属粉末と有機化合物が練り込まれた材料を融解状態でノズルから線状に押し出して積層する造形技術である。有機化合物には金属粉末を結合する樹脂と流動性を確保する油脂があり、造形後は油脂を取り除く脱脂を行い、最後に専用雰囲気炉(Sinter-1 Furnace, マークフォージド)で焼結して金属だけの焼結物とする。

完成には造形・脱脂・焼結の三工程を要し、供用にあっては三工程の知見が必要である。そこで金属 3D プリンタに関する経常研究及び事業者の試作要望を通じた活用可能性を模索する取り組みを実施した。そのなかで一部の焼結物に変形や割れといった欠陥に加えて形状崩壊が認められた。

形状崩壊の要因として有機化合物の熱分解のほ

か、残った金属粉末の結合による構造の収縮や熱による応力変化などが考えられる。完成までに費用と時間を要するため、最終工程の焼結で形状崩壊が生じることは供用を進める上で問題となる。

そこで本研究では焼結物の成否の予見性を高めることを目的に、焼結雰囲気下での構造に対する変形や割れなどの欠陥要因を推定し、焼結による形状崩壊を防止するための対策を講じる。

2. 実験方法

2.1 温度に対する材料の挙動

2.1.1 使用材料

マークフォージドの析出硬化系ステンレス鋼 17-4PH STAINLESS STEEL v1 を使用した。材料に含まれる有機化合物を取り除いた後の金属粉末は写真 1 のとおり球形であり、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置(Partica LA-960, 堀場製作所)で粒度分布測定を行った結果、メジアン径は $D_{50}=4.9\mu\text{m}$ であった。

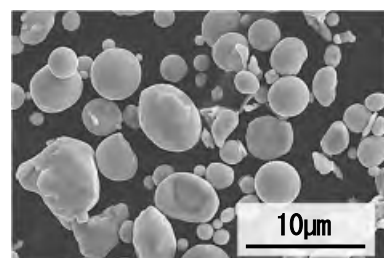


写真 1 材料に含まれる金属粉末

2.1.2 熱的性質

材料から脱脂を行ったものを行わなかったもの、それぞれ質量約 10mg の試料を採り、分析天びん(AUW220D, 島津製作所)を用いて 0.01mg まで量った試験片を 3 個用意した。示差走査熱量計(DSC7020, 日立ハイテク)を使用し、試験片を入れた密閉容器を試料に、空の密閉容器を基準物質として熱抵抗体の上にそれぞれ設置した。表 1 の測定条件で試料と基準物質それぞれに流入する熱流差を温度の関数として測定し、試験片の融解温度を求めた。

表 1 測定条件

加熱速度	窒素ガス流量	容器
10℃/min	40ml/min	アルミニウム製

新たに材料から脱脂を行ったものを行わなかったもの、それぞれ質量約 10mg の試料を採った試験片を 3 個用意した。示差熱重量同時測定装置(STA200, 日立ハイテク)を使用し、試験片を入れた容器を試料に、空の容器を基準物質として水平差動方式ホルダーにそれぞれ設置した。表 2 の測定条件で加熱前の試験片の質量を記録し、その質量変化を加熱速度における温度の関数として求めた。

表 2 測定条件

加熱速度	窒素ガス流量	容器
10℃/min	300ml/min	アルミナ製

2.1.3 機械的性質

焼成した試料の機械的特性と炭素含有率を確認した。

焼成には卓上ガス準雰囲気炉(KDF HR7GS, デンケン)を使用した。専用雰囲気炉を使用しない理由は焼結条件を任意に変更できないためである。

焼成条件は加熱速度 20℃/min, アルゴンガス流量 500ml/min, 到達温度の保持時間 6 時間とした。到達温度を 300℃, 500℃, 600℃, 900℃, 1100℃の 5 つとし、それぞれの温度で試料を焼成した。

材料から積層厚み 1.2mm, 長さ 12.0mm, 幅 3.6mm の長方形試験片を到達温度に対して 10 個ずつ造形、脱脂及び焼成した。マイクロメータを使用し、焼成後の試験片の幅と中央の厚さをそれぞれ 3 回測定し、平均値を算出した。テクスチャーアナライザー(EZ-SX, 島津製作所)を使用し、試験片を支持台に載せて V 字形圧子で支点間距離 6.0mm の中央部を

試験速度 10mm/min でたわませたときの試験片の外表面を含む破壊が起こるまでの最大試験力を測定した。式(1)の両端単純支持と集中荷重における長方形断面の梁の計算式を適用して曲げ応力を求めた。

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2}$$

ここに、
σ：曲げ応力(MPa) …式(1)
F：力(N)
L：支点間距離(mm)
b：試験片の幅(mm)
h：試験片の厚さ(mm)

次にこの試験片を乳鉢で微粉化して試料を製作した。炭素・硫黄同時分析装置(EMIA-320VZ, 堀場製作所)を使用し、磁器燃焼るつぼに入れた試料 0.5g(n=3)を酸素気流中で助燃剤とともに高周波誘導加熱で燃焼させ、二酸化炭素及び一酸化炭素を検出器に導き、その赤外線吸収量を測定した。あらかじめ作成した検量線から試料中の炭素含有率を算出した。

助燃剤は堀場製作所のタングステン及びナカライテックスのスズを使用し、検量線は磁器燃焼るつぼを空試験(微量域 n=2, 高含有量域 n=1)した後に表 3 にある日本鉄鋼連盟の日本鉄鋼認証標準物質を用いてはかりとり量 0.5g(n=3)で作成した。

表 3 検量線用炭素

(微量域)

JSS No.	鋼種	認証値
651-12	ステンレス鋼304種	0.041%
654-2	ステンレス鋼42種(5)	0.052%
652-3	ステンレス鋼32種(3)	0.062%

(高含有量域)

JSS No.	鋼種	認証値
110-13	鋳鉄用銑鉄	4.13%
100-1	製鋼用銑1種1号	3.66%
602-3	合金工具鋼S11種	1.23%

2.1.4 物理的性質

試料の収縮率と密度を確認した。

材料から積層厚みを 14.3mm, 直径 12.0mm の円柱形試験片を造形及び脱脂し、2.1.3 の焼成条件で試験片を 3 個ずつ用意した。マイクロメータで焼成前後の積層厚みをそれぞれ 3 回測定して平均値を

求め、その収縮率の平均値を算出した。

次に密度・比重測定装置(ペンタピクノメータ, カンタクローム)を使用し、ヘリウムガスをを用いた気体置換法で試料自身が占める体積を算出した。分析天びん(AG245, メトラー・トレド)で量った質量を体積で除して密度を算出して平均値を求めた。

2.2 熱荷重の構造的影響

本研究のきっかけである形状崩壊した焼結物は長手方向が 200mm を超えていた。そこで回転直径 202.8mm の二枚羽根プロペラ(外筒直径 38.5mm, 内筒直径 30.0mm, 高さ 30.0mm)を解析モデルとし、SOLIDWORKS Simulation で外部からの温度荷重を与えたときに生じる応力を調べた。

解析条件において材料定数は米国鉄鋼協会が制定する 304 ステンレス鋼(SS304)を適用し、温度依存を考慮した弾性係数と降伏強さのパラメータを仮定した。また、最大要素サイズ 4.0mm の曲率ベースのメッシュ(放物型四面体固体要素)で実施した。

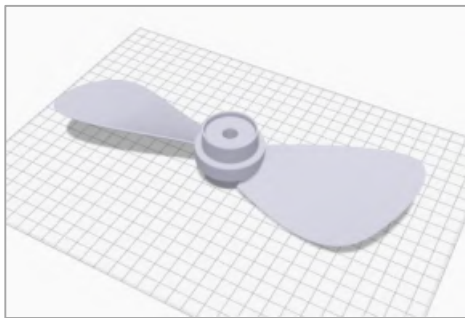


図1 解析モデル

3. 結果及び考察

3.1 温度に対する材料の挙動

3.1.1 熱的性質

図2に示すとおり示差走査熱量のDSCはヒートフローがベースラインに対して下に凸であり、この温度範囲で吸熱反応、つまりは融解した。融解ピーク温度の平均は 36.7℃, 54.0℃及び 148.9℃となった。この図は脱脂を行わなかった試験片によるものであり、脱脂を行った試験片によるものと比較した結果、36.7℃及び54.0℃は2つのピークが重なって存在する油脂、148.9℃は1つのピークの樹脂であった。

熱重量のTGは2段階の質量減少が認められた。この図は脱脂を行わなかった試験片によるものであり、脱脂を行った試験片によるものと比較した結

果、第一次変化が油脂、第二次変化が樹脂であった。このときの減少率及び中点温度の平均は油脂が 3.5%及び243.2℃, 樹脂が 2.6%及び467.2℃であり、材料に含まれる有機化合物は 500℃までに分解気化した。

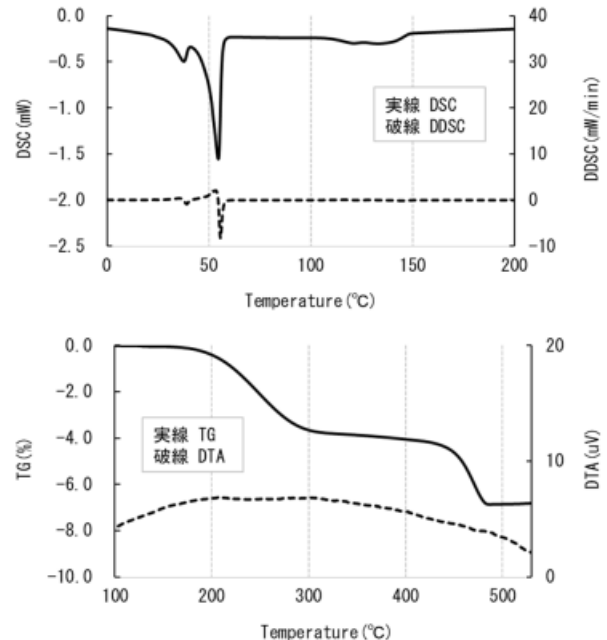


図2 熱的性質

上：示差走査熱量，下：熱重量

3.1.2 機械的性質

図3のとおり曲げ応力は 900℃の 34.7MPa に対して 1100℃では 968MPa と大きく向上した。このときの破面観察を写真2に示す。900℃では写真1で観察した球形の金属粉末が写真の殆どの部分を占めており、一部分に粒子間の結合らしい様子が観察された。一方、1100℃では粒内の破壊を表すディンプル模様が観察された。これは粒子表面が粒界にまで変化する緻密化が進んだことを示している。曲げ特性の向上はこの組織の違いにある。なお、1100℃の試験片はテクスチャーアナライザーで破壊に至らなかったため、万能材料試験機(RTC-1150A, オリエンテック)を使用し、支点間距離 30.0mm に対応した試験片を用いて曲げ応力を算出した。

500℃における炭素含有率は 0.06%であった。これは日本産業規格に定めるステンレス鋼棒一析出硬化系の化学成分 0.07%以下の値であり、熱的性質の結果同様に 500℃までに有機化合物由来の炭素が分解されたことを示している。

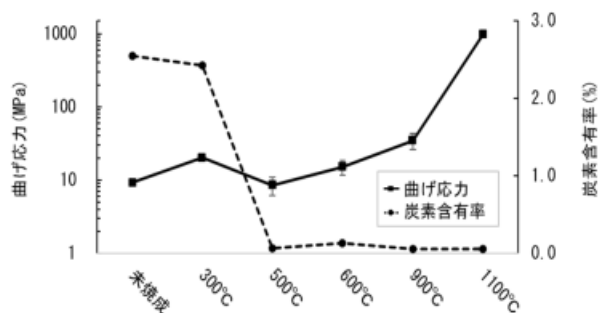
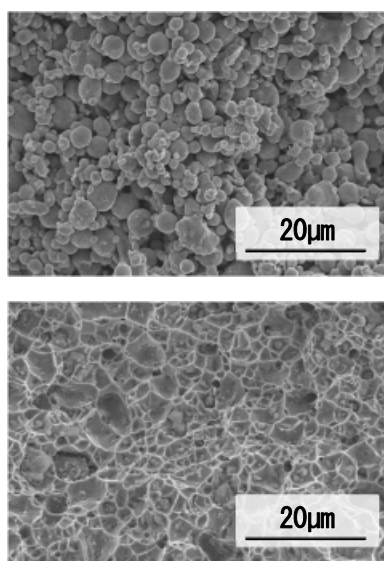


図3 機械的性質

写真2 破面観察
上：900°C，下：1100°C

3.1.3 物理的性質

造形では金属 3D プリンタのソフトウェア Eiger が形状の設計値に対して焼結による収縮を想定した補正を行うが、このときの収縮率は 16.7%となる。図 4 に示す実験結果では、900°Cまでの試験片の収縮率が 1.0%未満であるのに対して 1100°Cの試験片の収縮率は 15.3%に上昇した。

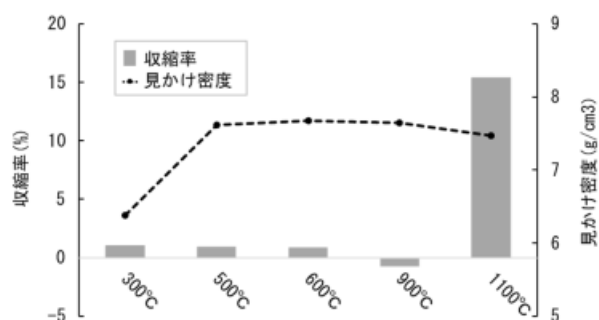


図4 物理的性質

見かけ密度は 1100°Cで日本産業規格の定める基本質量 $7.78 \times 10^{-3} \text{ kg/(mm}^2 \cdot \text{m)}$ に対する相対密度で 96.0%が得られた。なお、600°Cが相対密度 98.6%と最大値となったが、この理由は有機化合物が熱分解して生じた間隙にヘリウムガスが入り込み、金属粉末そのものの体積を測定したためと推察する。

3.2 熱荷重の構造的影響

図 5 に周期対称性を適用した解析結果としてスカラー値のミーゼス応力(要素応力表示)を示す。羽根の付け根と接する外筒のエッジ部分に大きな応力集中が確認できた。

次に金属 3D プリンタで図 1 の解析モデルを製作した。二枚羽根は構造がオーバーハングしているため、造形時にはサポートを設けた。また、内部の造形は中実ではなく、応力による割れを促す意味でラティスを選択した。専用雰囲気炉による焼結物を写真 3 に示す。解析条件において材料定数を仮定したため、その応力値で降伏するののかの議論はできないが、写真 3 では図 5 で応力が大きく集中した位置と同じ位置に割れが発生した。



図5 解析結果

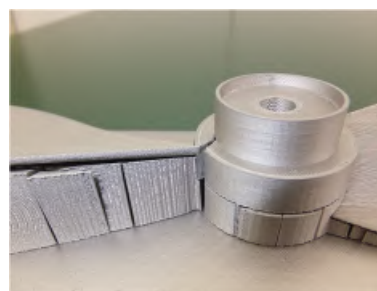


写真3 割れが発生した焼結物

最後に設計変更による応力集中の軽減効果を確認した。解析モデルは外筒のエッジ部分をフィレット R2 と面取り C2 にそれぞれ設計変更したものを用意し、2.2 の解析条件で実施した。設計変更前の図 6 の対策なしに対し、フィレットは応力集中の軽減が認められ、面取りは羽根の付け根と接する部分以外に分散した状態で応力集中が残る結果となった。

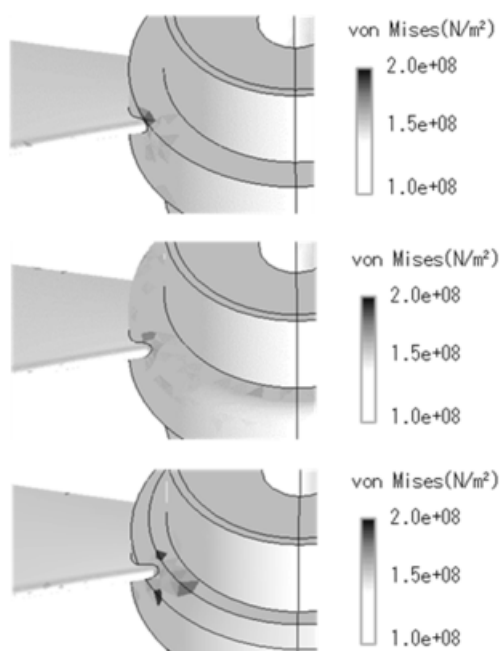


図6 設計変更による軽減効果
上：対策なし，中：フィレット，下：面取り

4. まとめ

温度に対する材料の挙動を調べたところ、500℃で有機化合物が完全に分解気化し、900℃では金属粉末の球形がまだ存在していた。焼結による緻密化が確認できたのは1100℃であった。この間、構造が柔らかくなる温度領域が存在することが推測でき、実際の焼結においては不安定な構造に対する重

力や雰囲気ガスの対流など外的要因だけでも割れや変形といった欠陥につながるものと考えられる。また、金属3Dプリンタは造形時に設計値に対して焼結による収縮を想定した補正を行っている。焼結時の収縮量は長さ按比例し、焼結後の寸法は設計値に対する相対誤差1.3%未満¹⁾の精度である。構造寸法が大きいものほど収縮量も大きく、緻密化による影響をより受けやすいと考察する。

熱荷重の構造的影響で使用した解析コードは静解析である。しかし、焼結は構造が収縮する大変位を起こしているため、解析コードは動解析を必要とする。さらに材料定数の同定が困難だったことも踏まえると、解析結果の値は閾値としての意味は持たない。あくまで構造上の応力集中位置の予見だけとなるが、解析結果と実際の焼結物の割れの位置は一致した。焼結物の成否の予見性を高めるためには、構造が本当に降伏するのかといった疑問を解決することが求められるため、今後は材料定数を同定した上での解析を行う必要がある。

参考文献

- 1) 富山 和也, 城之内 一茂, 花澤 明洋, 吉田 浩之, 中村 昌彦, 山本 貴之: “MIM 応用型金属3D プリンターの造形精度及び造形物機械的特性の調査 (最終報)”, 千葉県産業支援技術研究所研究報告, No. 20, p. 20 (2022).