焼結體に關する研究

軟鐵燒結體に及す機械的粉碎に依る粉形の影響

小川和彦* 西島寅次*

EFFECT OF POWDER CHARACTER UPON COMPRESSING AND SINTERING OPERATION (Mainly iron powders crushed by stamp mill and eddy mill)

Kazuhiko Ogawa and Toraji Nishijima

緒言

著者等が戦時中、焼結彈帶の製作研究を行つてゐた際、同じ機械的粉碎法でえた電解鐵、軟鐵を材料とし、之を加壓焼結すると、その過程に於て、又最終製品に於て、著しい差の生ずる事を認め、この原因について検討したところ兩者の差は主として粉形とその分布の相異に因く事を認めた。¹⁾以後、粉末の製造履歴が焼結體に及す影響に關しては、種々の研究がなされてゐるが²⁾化學的製法と機械的粉碎法によるものでは、見掛の形狀に差はあつても前者は凝集性に富むため、單位の大きさとして比較し難く、又一方機械的に異なる方法で種々の粉形を製作しても、出發が同じ材料でない場合には化學的組成の影響著しく、従つて焼結過程の比較に疑問の餘地が多い。依て著者等は同一材料から機械的粉碎法で種々の粉形のを製作し、この粉形の相異が、壓縮、焼結の過程に如何に影響するかを觀察して焼結製品の差異を論ずる根據といたく考へた。即ち從來の研究では、單に焼結した製品の上に現れる製造履歴の差異を吟味するのが主であるが、之を更に明確にする目的で、粉形の特性が加壓、焼結の過程にいかに関現れ又消失されるか、又粒度の粗細の配合に伴ふ影響を吟味して、製品の上に現れる性質の差を説明せんとした。

(併し本報告に於ては各粉形の差が、その集合體としての壓縮體、焼結體の空隙の幾何構造にいかなる影響をもたらしかを中心に検討し、各粉形の有する結晶學的な差異に因く影響は何等觸れてゐない、)

試料並びに實驗方法

試料 使用の粉形は搗碎法³⁾で扁平、棒狀、盤狀なる典型的な三種をえ、更に最近渦狀ミルによつても條件⁴⁾に應じ、挽狀の介在した不完全な球狀(擬似球狀とよぶ)及び比較的丸いものばかりからなる(之を球狀と呼ぶ)の二種類をえたので、之ら五種の鐵粉を用ひた。(寫眞1)(こ

Photo. 1

** 本論文の一部は日本金屬學會昭和21年秋、22年秋の大會に報告

* 京都大學理學部金屬相學研究室

1) 岩瀨、小川：粉體及粉末冶金 1 (1947) 70

2) 小藤、渡邊、森本：粉體及粉末冶金 2 (1948) 121

3) 著者：應用物理 16 (1947) 33

4) 著者：粉體及粉末冶金 2 (1948) 156

ここに各粉末を棒狀、球狀等と典型的な呼稱でよんだが、粒度が細くなると次第に不規則な形状が介入し、實はかかる典型的な呼稱を用ひる事は甚だいかがはしい事となる。之は機械的な粉碎法では止むをえぬ事で、この點については既に詳しく報告⁵⁾⁶⁾したが、以下粉形の特性が粒度が細くなるにつれて薄れてゆく原因の中に、かかる素因も加つてゐる事は否めないところである。）

實驗方法 比較は質量を一定に拾つた粉末の集合體について行つてゐる。先づ容器につめた際の充填度、その加壓、焼結の際の收縮（加壓に先立ち、粉末は 700°C H₂ 中 1hr. 焼鈍し、機械的歪を取除いて用ひた。）加壓、加熱による成形の難易（取り出しうるか否かで判定する。）及び焼結體の含油率、破壊強度とその割れ模様、硬度等について觀察した。

加壓の押型は直徑 1cm で 6gm を拾ひ、焼結には H₂ 中各溫度 1hr. 保持して放冷、含油操作は 100°C のパラフィン中に 1hr. 保持し、凝固する寸前に取り上げ重量増加率でみた。（含油率の測定操作に關する精細な検討は後報に譲る、）

實驗並びに考察

(A) 粉形の特性と加壓、焼結に伴ふ消長

i) 粉形と篩選別との關係；粉末の粒度の分類としては最も卑近な篩選別を行つた、この篩選別法は、既に著者等の一人によつて検討⁷⁾された如く立體的な粉の平面的な分類法であつて、粉

Table 1.

Form of Powder	Crushing Machine	Starting Material	Crushing Hr.	C-Content	Specific Gravity
Angular	Stamp Mill	Thick Curled (Lathe Scrap) 2.5K	1	0.08%	7.78
Disk-like	"	" 2.5K	48	"	"
Flaky	"	Thin Curled 1K	35	"	"
Pseud Spherical (Semi)	Eddy Mill	Thick Curled 2K	By Big Propeller 1.5	"	"
Spherical	"	Another Lathe Scrap 2K	By Small Propeller 20	0.1	7.70

Table 2. The Number of Particles in Constant Weight *この數は擴大鏡下で直接算へた。

The Weight of Particles	Flaky	Angular	Disk-like	Pseud Spherical (semi)
50 mg	13550	831	2840	1152

-50 Mesh Dimension of The Mesh: 0.30mm

Table 3 Apparent Density

Mesh	Flaky	Angular	Disk-like	Pseud Spherical (Semi)	Spherical
-50	1.02	3.8	3.3	4.2	4.4
-100	1.03	3.15	2.40	3.40	3.74
-300	1.03	2.45	2.70	2.54	2.65

Table 4

Shrinkage Percentage, Sintering At 1300°C -200 Mesh

Sample	Flaky	Angular	Disk-like	Spherical
No Load	29%	15	17	10

5) 著者：應用物理 17 (1949) 275

6) 4) に同じ

7) 岩瀬、小川：粉體及粉末冶金 1 (1947) 43

形に因く諸種の素因が介入し、かくして分けた同一粒度の粉を比較する場合にはかかる素因も含まれた集團の性格を観察してゐる事となる。そこでかかる粉形に因く篩選別の意味を少し考察してみよう。

篩選別された粉は可成り立體的には大小のある事は容易に想像される。例へば粉を直方體と假定し、その斷面積を A 高さを h とすれば、丁度篩目が A に等しい時、 A 等しくして h に大小の差があつてもいづれもこの篩目を通過してしまふ。かかる篩選別による不均一さは、粉形が異なるならば一層甚しくなう。即ち球では直径が $\sqrt{A}$ 以下の場合のみその目を通過し（言ふまでもなく球粉にあつては、直径が最長邊に相當する、）之に反し棒、盤、平では、最長邊は $\sqrt{A}$ 以上であつても十分その目を通過する事が出来る。従つて同一篩目を通過した粉一個についてみれば、粉形により容積、質量を異にしてゐる、(表2)かく篩選別によつて、容積、質量を異にしたものに分類される事は、粉形に因く二義的な性格ではあるが、之がとりも直さず次の様な性格を左右する素因をなすと考へられよう。

イ) 個々粉末が外力をうけた際、加壓力に對する順應性（變形乃至一部磨損の難易）ひいては集團としての加壓の均一度合に。

ロ) 質量一定として各種粉形を拾ふ時、當然その中に含まれる粉の個数は粉形によりまちまちであり、而して全體としてのつまり方（充填度）ひいては壓縮、燒結したものの空隙の幾何構造上の差に。

さて之らについて順を追つて検討してみる。先づ充填度をみると表3の如く、粒度の粗いところで、球>擬球>棒>盤>平となつてをり、押型につめた際には充填度の小さい平、盤が極めて嵩張る事が知られる。球形が最も良くつまる事は理論的にも明らかで、渦狀ミルによる二粉末はこの事實を裏書してゐる、粒度が細くなると、平を除いて他の粉末間の差は著しくなくなるのは、粉末群自體が既に述べた様に典型さを失ふと共に充填度に、も早や粉形の差が著しく反映しなくなるものと思はれる。次には加壓、燒結過程の舉動をみる。

ii) 壓縮過程の舉動；加壓の際の見掛收縮をみると、Fig 1 の様に最初密に充填されたもの程、壓縮され難いと言ふ從來の結果と同様、平、盤は收縮甚しく棒、擬球、球は左程縮まない。

Fig. 1.

Table 5 The Change of Length of Bounded Parts

$$a \sim c = \Delta h$$

Shape of Powders Compact Press		Angular	Disk-like	Flaky
Δh	1 ton/cm ²	26	20	12
	5	23	20	10

Before compacting the height of a and c is 100

この收縮の順位は粉末が集團として壓力に對する順應性の良否に該當しよう。これを確かめるべく今 9gm の粉末をとり、3gm 毎に白墨粉を介在させて三區分される高さの加壓前後の變化をみると、加壓前では $a = b = c$ で加壓後は上部が底部よりよく縮むのが常であるが、加壓方向 $c \rightarrow a$ ならば $a > b > c$ となり、之を棒、盤、平三種について $a \sim c = \Delta h$ を測ると Table 5 に示す通り $\Delta h_{棒} > \Delta h_{盤} > \Delta h_{平}$ となり、見掛收縮の大きいもの程、收縮の均一性良く、集團としての順應性の良い事が確められた。

ついで個々粉の加壓による舉動をみる意味で、壓縮體の縦斷面を直接顯微鏡でみた。その結果は (Fig 2) の様に盤、平では長い一邊が壓縮過程に於いて加壓方向に直角に配列してゐるに反し、同じく粉に長短のある棒状では必ずしも長い一邊が加壓方向に直角には並び變つてゐなかつた。この事は盤、平が外力に對し順應性の良いのに反し、棒では順應し難い事を證明してゐる。

この縦斷面の觀察は又加壓による成形難易の判定に關連深い。成型開始壓は Fig 1 の ○印で示した様に、粒度の粗いところでは (難) 球 > 擬球 > 棒 > 盤 > 平 (易) の順であるが、粒度細くなれば逆に平が最も成形し難く他の四種の粉形の間の差はなくなつた。

さて之を考察するに、球、擬球の成形し難い理由はその形状からも分る通り、何等互にひかかり合ふ機會がないためであらう。併し乍ら棒状では、縦斷面の觀察ではよくからみ合つてゐたに拘らず、擬球について成形し難いといふ結果をえたのは、篩選別の項で吟味した様に個々粉の容積の大きい事に因くためと解釋されよう。それ故、盤状の様に適度にひかかり合ふ可能性があり、且壓力による順應性も良い粉が成形も容易なのだと思へられる。處で最後に平に關する考察であるが、平は粗粉も細粉も殆ど同壓を要してをり、従つて粗粉で他の粉形の成型壓と比ぶれば低、細粉で他の粉形と比ぶれば高壓となつてゐる。平は形状から判斷した場合俗も紙片の集團とも言ふべき粉であるから、壓力に對する順應性はよくとも、からみ合ふ機會が全くないために、高壓を要するのではないかと考へられる。たまたま粗粉に於て他に比して低壓で足つたのは器壁に對する焼付* の強弱といふ副次的な素因に因く特異現象と思はれる。

iii) 焼結過程；無加壓焼結に際しての舉動として先づ見掛の收縮をみると (表 4) 充填度の高い擬球、球にあつては收縮最も小であつた。焼結の難易は單にポートから取り出しうるか否かでみる程度では粉形の差を斷定し難いけれど、輕度の壓縮破壊試験として底のないチューブ中に粉をつめ之を焼結し、押出す場合の崩れの難易、つまり外力を受けた場合の抵抗をみると表 6 の様に、棒、擬球、球が弱い事を知つた。之らの現象は後の加壓—焼結體の強度試験の結果と規を一にしてをり、焼結體の機械的性質が、ある焼結の段階ではそれを構成する粉末の形状に基いて二次的に生ずる空隙の幾何構造に影響される事を物語つてゐる。次に定性的なすりへり試験を行つたところ極く少い荷重の時に平は抜け易いが、荷重が増すにつれて棒状が抜け易く平は單に縮むといふ興味深い事がみられた。

更に壓縮成型體の焼結過程として、その收縮率をみると Fig 3, 4 に示す様に加壓力の増大は

Fig. 2.

* 加壓の際の器壁への焼付は、粗粉では、球、棒にあつて特に強く、焼付の強さが、粉末相互のくつきに打ち勝つて、試料は取り出す際に中央から縦に割れる事屢々であつた。之に反し扁平は簡単に型から取出せ得る。細粉になると、棒、球にあつても焼付がなくなり、粉相互のくつきの強さが成形の判定に直接現れたのではないかと思ふ。更にこの點今後の研究に譲る。

Fig. 3.

Fig. 4.

収縮率の差を少くし、焼結温度の上昇はこの粉形間の差を顯著にする効果を認めた。

iv) 加圧—焼結體の機械的性質；粉形の差が著しく影響する粉末間の空隙の幾何構造は、含油率に影響する處大と考へられ、又焼結軸受としてはこの含油量が重要な素因であるので先づ、これについて觀察した。含油率に及ぶ加壓回数の影響は Fig 5 にみる様に、最初の成型加壓は含油率順位を逆轉さす効果があつて、加壓前に最も含油率の大きい平は、加壓後では最も少くなり、棒状は最も大となつてゐる。之は壓縮の際に平が最も順應性よく、棒、球は壓縮によつても粉末間隙が、なかなか埋

Table 6 Critical Temp. Enough to Take Out of Vessels Without Destruction

Several Vessels for Sintering	Mesh	Flaky	Angular	Disk-like	Pseud Spherical (Semi)	Spherical
From Boat	-50	800°	800	800	800	800
	-300	750	750	750	750	750
From Tube	-50	1000	Impossible to take out even at 1300°C	1000	Impossible even at 1300°C	Impossible even at 1300°C
	-300	1000	800	800	800	800

Table 7 The Pressure Enough To Destruct Sintered Bodies

Sintered Temp.	Flaky	Angular	Disk-like	Spherical
700	1.25 ton/cm ²	0.5	2.5	0.25
900	3.0	○	○	1.5
1100	○	○	○	○

Sample : -50 mesh. Compacting Pressure 3.3 Ton/cm² ○ : Mean to be no destruction under 3.5 Ton/cm²

Table 8 Brinell Hardness of Sintered Bodies.

Sintered Temp.	Flaky	Angular	Disk-like	Spherical
1100°	4% ₄₀	3% ₁₀	4% ₄₀	4% ₄₀
1300	6% ₆₀	3% ₂₅	4% ₄₅	4% ₄₅

The hardness of upper part/The under part of sample.
Compacting Press 3.3Ton/cm²

Sample : -50mesh.

Table 9

	Apparent Density		Oil-content (Weight %)	Hardness
	Before Pressing	After Pressing		
Flaky	1.02	6.05	0.44	0% ₆₀
Angular	3.85	6.20	2.23	3% ₂₅
Disk-like	3.37	6.30	1.12	4% ₄₅
The Same Quantity Mixed	1.93	6.12	1.43	4% ₄₀
Theoretical Value	(2.75)	(6.18)	(1.26)	

-50mesh. 3.3ton/cm² press, 1300°C sinter.

The hardness of upper part/The under part of sample

Fig. 5.

Fig. 6.

らないためと考へられる。即ち前掲の壓縮體の縦断面圖にみられた結果に準じてゐる。

焼結温度の影響は、(Fig 6) 温度の上昇は總じて含油率を少くし、而もその間何ら順位を逆轉さす様な事はなかつた。只細粉では 1300°C 附近迄焼結されると各粉形の差が消失されてゐるのは、細粉になる程收縮の烈しくなる事と關連し、粒度が細くなると高温軟化が低温で起るための様に考へられる。

耐壓破壊試験は、表 7, Fig 7 に示す様に球、平が特に弱く、而も平にあつてはその破壊模様が

Shape of Crack in Sintered Bodies

With Flaky
Powders With the other
Powders

Fig. 7

層狀を示した。之は棒、盤の様に個々の粉がひかかり合ひ、からみ合ひ易いものが強度が大きい事を物語つてゐる。併し平とても焼結温度が高まれば他と同様縦に割れ、割れ模様の差は消却された。

ブリネル硬度について一言すると(表 8) 硬度が測りうる硬さでは、平がかたく棒は毎回の亂が多く出た。之は棒状では測定表面に大きな孔が不均一に分布

してゐるためであらう。

以上が各形状の加壓、加熱に際してみられる特性で、その特性は、ある成型壓力内では明確に維持されるけれど、或る壓力以上では消却されてゆく事實は注目すべき事である。この事は焼結温度についても同様で、焼結體の諸種の性質は、ある温度以上では、粉末の高温軟化性が、個々粉の差に因く空隙の幾何構造の差を消却してゆくのである。

併し乍ら、此の粉形の特性は一般に、焼結の際の收縮を除いては粗い粉に於て著しく、細くなると明確に表れてゐないのは、粒度の本質的な性格としての外に材料自體が、前述の如く粉形の差が明確でない事にも起因してをり、この點に關しては更に別の實驗を必要とする。

(B) 配合に伴ふ粉形の特性の消長。

次には、粉形、粒度の配合が粉形の特性の消長にいかなる効果を齎すかを搗碎粉について検討した。主として多孔性に關しての觀察である。(配合は重量%で單に匙で混ぜた。)

i) 異形同粒度の配合; (Fig 8 圖中括弧内の組合せは類似曲線なる事を示す。表 9 中括弧内は

Mixing The Powders
of Various Forms
(Same Size)

Fig. 8.

Mixing The Powders
of Various Size
(Same Form) (1)

Fig. 9.

Mixing The Powders
of Various Size
(Same Form) (2)

Fig. 10.

Mixing The Powders
of Various Size
(Various Forms)

Fig. 11.

計算平均値) 粗粉, 細粉いづれも異形二種の配合は, 略々中間的性質を示した。又平, 盤, 棒三種の粉末の等量配合に於ては, 兩極端の性格を示す扁平, 棒状の特性の消却される事をみた。

ii) 同形粗細の配合; (Fig 9. Fig 10) この場合も單に中間的性質を示す事もあるが, 又盤状粗細の如きは曲線に山を示す事もある。

iii) 異形粗細の配合; (Fig 11) 扁平 (粗粉) と棒状 (細粉) 棒状 (粗粉) と扁平 (細粉) との配合はいづれもその中間的性質を示した。

以上配合の色んな組合せを要約すれば, 形状さへ異なるならば配合操作はその粒度に拘らず扁平, 棒状の極端な性格を消却すると言ひうる。

總括

粉末を扱ふ際, 粉形, 粒度の壓縮體, 燒結體に及す影響を, 一般に工業的に使用する搗碎法によつてえた軟鐵の扁平, 棒状, 盤状, 並びに渦状ミルによつてえた擬似球状, 球状の五種類について検討したその結果は, 次の様にまとめる事が出来る。

i) 粒度が細くなると粉形の分布は亂れると共に, 壓縮, 燒結及び燒結體の諸性質に關しても粉形の特性がうすれ, 特に扁平粉以外の差は少くなる。

ii) 加壓廻數の増加, 燒結温度の上昇も各粉形の差に基く影響を次第に消却する。特に加壓の効果は, 無加壓の時の多孔性順位を狂はせ, 收縮の烈しい平が加壓後では含油率少く, 棒状は最も多かつた。

iii) すりへりや割れ方に, 形状に因く興味ある現象がみられた。

iv) 渦状ミル粉は搗碎粉よりも充填度高く成形困難で, 含油率少く, 強度も棒, 盤より弱いが, 唯收縮が小さい長所がある。

v) 配合に伴ひ, 同形異粒の配合は特異な性質を示すが異形の配合は種々の性質が中間値を示した。

如上の結果は, 既に初めにも述べた様に使用の粉は機械的な方法でえたので, 全くすべてが典型的な呼稱にふさはしいとは言ひ難く, 従つて上の結果は單に粉形に關するあらましの性格についてのブランクテストといふべきものにすぎない。粉形の特性の研究には今後更に典型的な分布からなる粉末の製造から始めらるべきであらう。

最後に御懇篤なる御指導を賜つた岩瀬慶三先生に深く感謝致します。尙本實驗は日本學術振興會の研究補助によるもので同會に厚く感謝の意を表する。