粉體及び粉末冶金

第3巻

1950年

第2號

研究論文

高温加圧に関する研究 (第1報) *

單種金屬に就いて

小川和彦** 松村源太郎**

STUDIES ON HOT-PRESSING OF SILVER POWDER

Kazuhiko Ogawa and Gentaro Matsumura

Metallurgical Laboratory, Faculty of Science, Kyoto University

The effect of hot-pressing of silver powder at temperatures up to its melting point with small pressures not exceeding 6 kg/cm^2 upon the properties of the compact thus obtained has been observed. The mechanical properties of the compact thus obtained were far better than those of the usual cold-pressing and sintering method.

結 言

金屬粉末の高温加圧は1929年頃から Sauerwald¹⁾ (銅, 鉄), Trzebiatowski²⁾ (金, 銅), Goetzl³⁾ (銅, 亜鉛) Jones⁵⁾ (鉄, 銅合金) によつて研究されて来たが、これらは比較的低温で高圧を加えているのが多く、Jones のみは試料を高温に保ち瞬間的な衝撃力を加えて行つてゐる。高温で長時間加圧する事は押型材料の点や酸化防止の点などで困難があるが、冷間加圧後の焼結に比べて Jones も指摘しているように次の如き利点がある。即ち (1) 吸着ガスが少い、(2) 収縮が無いため形の一定本物が得られる、(3) 硬度、抗張力共に大きい、(4) 密度が大きい (5) 焼結時間が短い。

従来の高温加圧方法では押型材料には耐熱鋼を用い実験試料と型との空隙を木炭が流れるようにして行つてゐるが、温度はせいぜい 500°C 以下で $0.5 \sim 1 \text{ ton/cm}^2$ 位の圧力である。此の圧力は相当な

* 本研究は1948年春及び1949年秋、日本金属学会講演会に於いて報告した。

** 京都大学理学部金属材料研究室

- 1) Sauerwald : Z Metallk. 21 (1929) 22.
- 2) Trzebiatowski : Z. Phys. Chem. A 169 (1934) 91
- 3) Goetzl : Trans. of Am. Soc. Met. 28 (1940) 909
- 4) : Trans. of A. I. M. E. 161 (1945) 530.
- 5) Jones : Met. Ind. (L.) 56 (1940) 69

高压であるから、耐熱材の問題で行詰りを生ずるのである。之を解決する途としては、加圧力を出来るだけ小さくして熱に対する許容範囲を拡張するか、逆に従来よりも低温度で高圧を加える事である。筆者等はそれと共に焼結体の高温鍛造と云う観点より高温に於ける粉体群即ち多孔質体が外部からの加圧力に対して如何なる挙動を示すかを観察し、高温に於けるそれ等の状態を推測する事を目的として本実験を行つてみた。

実 験

装置は第1図に示す如く黒鉛の押型と押棒を用い、ニクロム線電気炉で加熱した。加圧力は鉈の差の

第1図 加圧装置

位置を変える事により任意に変えられるようになっている。又鉈の一端には指針をつけ目盛により時局的変化が観察出来るようになっている。

先ず亜酸化銀の熱分解により得た粒状銀粉末を種々の加圧力及び温度で30分加圧し、その見掛け密度を示すと第2図の如くになった。密度は試料の直径と高さ測定し体積を求めその重量より計算した。成型は200°Cより起りその温度より辛うじて

第2図

取り出す事が出来る。それより500°C附近まであまり変化なく、500°C〜600°Cより飛躍的に密度が増加し始め、850°Cを越えると多少緩慢と本る。硬さは第3図の如く500°C附近より測定し得る硬さとなっている。以上の結果より筆者の一人が先に報告した如く⁶⁾焼結の三段階に対応した現象が認められる。即ち200°C〜500°C、500°C、600°C〜850°C、850°C以上の三段階に焼結緻密化が区別される。初

第3図

めの成型する温度は微弱ながら次第に塑性が増し軟化し始める温度と考えられ、密度が飛躍し着増して行く温度の段階ではほぼ直線的な軟化の著増により、加圧によつて此の空間の除去が行われ、又更に高温で緩慢になる段階では、

(6) 岩瀬 小川：本誌I(1947) 70

空隙の減少により除去が困難になると考えられる。之等の点を究めるために次の実験を行つた。即ち先ず圧力を加えると共に時間に対する密度増加と延の指針の降下より求めた。第4図はその結果を示して居り、800°C以下では始め急速に

後緩慢に増大しているが、850°C以上では緩慢にいつまでも増大している。又第5図に示す如く、環状の片で押すと中心部は周囲が圧縮されるに従い一緒に圧縮されるが、幾分取り残され凸字形となる。此の圧縮された長さHと取り残された長さhとの比を百分率で表わした値をとすれば、その値は500°Cと350°Cを境として高温では著しく小さく本つて居る。此のため、5図の率実より500°C、600°C~800°Cでは一応無加重でも可なり焼結する多孔質体が僅かの加圧により僅かに緻化しつゝ、各粉末の尖端に加圧力が集中心、その部分が押し潰されて緻密と本る率が決定され、850°C以上では僅かの加圧に対して多孔性金属塊が塑性変形を起すと考えられる。

次に500°C附近より密度が増加し始める点については機型的とも云つべき

球状粉末を Sauerwald⁷⁾の方法により作り、之に就いて此の実験を行つた。第6図に示す如く、500°C附近に於いて密度の飛躍は認められず、更に高温に於いて少し徐々に増加している。此の増加は高温緻化による塑性変形による空隙の減少のためと考えられる。此の結果と亜酸化銀を熱分解した粒状還元銀粉末と比較して考えると、球状粉末は粒状粉末より充填率が非常に大きく、最近充填に近い充填をして居り、その球状より考へても機理的ひつかかりの存在は考えられず、粒状粉末はその

7) Sauerwald; Z.f. Elektrochem. 32 (1933) 750

充填度の異なる事及びその形状から考えて機械的ひつかかりが多く、僅かの加圧力は500°C以下では此のひつかかりを押潰すには耐力であるが500°Cともなればひつかかりの尖端に集中せる加圧力により僅かに塑性変形を起さしめて、その部分が変形して所謂ブリッジの崩壊が起つて行くと考えられる。

図7 → 温度

a: 電解針状粉 (a.d.=4.3)

b: 250 mesh 球状粉 (a.d.=5.8)

c: 1μ内外球状粉 (a.d.=2.4)

d: 電解針状粉 (a.d.=2.5)

e: 還元粒状粉 (a.d.=2.8)

以上で電解針状粉より第一段落は辛うじて成型する温度（第4図500°C～500°Cの曲線）で加えられた微少圧力は殆んど効果を示さず、温度上昇による成型が主に行われ、第二段落では温度上昇による塑性増加により僅かの外力が有効に働き、ブリッジが崩壊して緻密化の進行する温度、第三段階では最早ブリッジの崩壊は超え、一箇の多孔質金属塊として外力によつて塑性変形する温度であり、粉末の形状、粒度等により之等の段階温度は多少異なるものであるといふことが出来る。

次にこの方法によつて作つた資料がどの程度の機械的性質を示すかを検討した。機械的性質の基準としては密度、硬さ、及び加工性を採つた。加工性の試験として押し曲げ試験を行つた。試料の厚さを正確に1mmとし、各径の直径を有する円筒に大なる物より小なる物へ順次巻きつけて行き、肉眼で認め得る毎が入つた時の試料の曲率を以つて表わした。完全に折り曲つた時は試料の中心の曲率半径は0.5mmであり、曲率は20%となる。硬さはウィッカース硬度計により、密度は体積と重量とより求めた。先づ之等の性質を従来の粉末冶金法である冷間加圧焼結した物に就いて求めれば第8図の如くなる。縦軸より右は時間的変化を示す。試料は電解針状粉を用い、aは加圧力500 kg/cm²の試料を表わし、400°C附近より硬さは一時下り焼結の進行と共に上昇している。b、cは各々1000、2000 kg/cm²の試料を表わし、2000 kg/cm²の場合は時間と共に性質が悪くなつてゐる。之は加圧力が大き過ぎるため、加圧の際に押しこめられた空気が焼結の際に膨張して結合をゆるめるためと考えられる。此の三種の中500 kg/cm²加圧が最もよい性質を示している。次に高温加圧した物を示すと第9図の如くなる。a、bは各々2、4 kg/cm²を示す。此の結果と第8図の結果を比較すると最終に於いては前者より優れている。特に焼結体の最大の欠点である柔軟性の欠如が遙かに少く、優れた加工性を示している。唯、短時間の部分では従来の方法より劣つてゐるかの如く思われるが、2 kg/cm²と4 kg/cm²の曲線を比較すれば、性質が飽和値に達する時間が加圧力が大きい程短縮されて居り10 kg/cm²内外の加圧を行えば充分補ひ得るものと考えられる。無加圧焼結の場合は第10図の如く900°C 5時間でも示した飽和値に達してゐない。又第9図a、bと第10図を比較すると2 kg/cm²の高圧加圧ではその効果は600°Cより4 kg/cm²では500°Cより現れ始めている。

第8図a 500 kg/cm^2 冷間加圧後焼結

第9図a 2 kg/cm^2 高温加圧

第8図b 1000 kg/cm^2 冷間加圧後焼結

第9図b 4 kg/cm^2 高温加圧

第8図c 2000 kg/cm^2 冷間加圧後焼結

第10図 無加重焼結

又定性的作ら概略的に圧力分布を求めると第11図の如くなる。試料は黒鉛粉末により四つの部分に分けて置き、加圧後各試片の密度を測定した。930°C, 共に6 kg/cm² 加圧したが底の試片の密度を持つて居り、各層の弯曲度も冷間加圧の場合と同一状態を示している。

6 kg/cm² 930°C 30分6 kg/cm² 600°C 30分

第11図

結 語

銀粉に就いて各種温度で2~6 kg/cm²程度の低加圧を行い、粉末群の圧縮のされ方から高温に於ける加圧に対する粉末群の挙動を観察した。その結果高温の粉末群の状態変化は焼結の三段階と対応すると定性的作ら次の事が推測出来た。即ち第一段階では此の程度の小圧力の効果は少なく、第二段階では機械的にひつかゝりの機會の多い粉末(電解粉)の場合は先端の軟化による変形による密度上昇が起る。依つて各限界温度は粉形、粒度によつて変化する。機械的性質は従来冷間加圧凝結による如何なるものよりも優れて居り、その加圧力は10 kg/cm²内外が適當と思われる。

終りに終始御懇切なる御指導を賜つた岩瀬慶三先生に厚く御礼申し上げる次第である。