研 究

鉄粉とムライト粉の酸化焼結挙動*

今 村 正 人**, 柳 沢 章***
野 口 裕 之†, 中 川 威 雄†

Masato Imamura, Akira Yanagisawa, Hiroyuki Noguchi and Takeo Nakagawa:
Sintering Behavior of Iron and Mullite Powders in the Oxidizing Atmosphere.

The production method of composite material having a large amount of porosity, relatively high-strength and small dimensional change during sintering has been proposed by the authors. The composite material can be obtained by sintering a mixture of metal powder and ceramic powder containing vanishing binder in the oxidizing atmosphere. And it is already employed as molds for vacuum forming of plastic sheets and molding of ceramics utilizing its permeability of air and water.

In this report, the sintering behavior and the mechanical properties of this composite material was examined with the use of iron powder as metal powder and mullite powder as ceramic powder. It was clarified that iron changes into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ during sintering process, and the interaction of expansion and shrinkage of iron particles caused by oxidation and sintering produces relatively high strength and small dimensional change. The sintered body consists of two layers, outer sintered hard layer has high strength and smooth surface, and inner non-sintered layer has large porosity and superior permeability. It is an advantageous feature for the mold of several forming and molding process.

(Received October 19, 1989)

I 緒 言

セラミックは焼結時に気孔が減少し強度が発現するとともに寸法収縮を生じるため、成形体を作成する場合には、予めこの収縮を考えて寸法を決定する必要がある。

著者らは消失性バインダを含む金属及びセラミックの混合粉末を大気酸化雰囲気中で焼結することにより、かなりの残留気孔を有し、かつ寸法変化を伴わずに比較的高強度な多孔質セラミック材が得られることを報告した^{1,2)}。

この多孔質セラミック材は流し込み成形によるため形状転写性にすぐれており、同時に寸法変化も少ないため、通気性、吸収性を有する成型材として、プラスチックの真空成形^{3,4)}、ゴム成形⁵⁾、陶磁器成形⁶⁾などの分野に実用化が進められている。本報告では金属粉として鉄粉を、そしてセラミック粉としてムライト粉を用いた場合の焼結体の焼結挙動と機械的性質を検討した結果について述べる。

II 実験方法

試料は成型材としての製法に準じ、Table 1 に示した還元鉄粉（川鉄、KIP-B325）及びムライト粉を1:1

（重量比）で混合し、消失性バインダとしてエチルシリケート（コルコート、HAS-6）を添加（18から24%まで4水準、標準20%。これは本実験の配合で18%未満ではスラリー化できないこと、また24%以上の場合にはバインダの分離が始まることから、18から24%の範囲で変化させることで成形時の気孔率を変化させた）し、振動混練することでスラリー化させ、真空脱泡した後、A1型に注型して $\phi 10 \times 20$ mm および $\phi 20 \times 50$ mm の試験片とした。自然乾燥によりアルコールを除去し、つぎに、大気雰囲気下で焼結を行った。この試験片について寸法、比重、見掛け気孔率（含水率）の測定及び圧縮試験を行った。また酸化焼結時の組成変化についてはX線回折及びEPMA分析を行った。

Table 1 The distribution of particle size (%)

	+100	+150	+200	+250	+325	-325
Iron powder	0.1	0.6	0.8	0.6	1.6	96.3
Mullite powder	1.9	3.5	29.5	9.0	15.3	40.8

* 昭和60年5月本協会春季大会にて発表、平成元年10月19日受理。

** 新東工業（株）、〒338 浦和市西堀4-6-10。

*** 日本工業大学、〒345 埼玉県南埼玉郡宮代町。

† 東京大学生産技術研究所、〒106 港区六本木7-22-1。

Fig. 1 The effect of sintering temperature and binder content on the compressive strength (6 hours sintering).

III 実験結果

Fig. 1 は種々の温度で 6 hr 焼結した試料の圧縮強度の変化を示す。鉄粉とムライト粉による焼結体の圧縮強度は焼結温度の上昇と共に著しく増加するが、600°C 以上の焼結温度においてはほぼ一定値を示す。また、バインダ量が少ないほど、つまり気孔率が小さいほど、一定焼結温度における圧縮強度値は大きい。一般に多孔体の強度は気孔率に指数関数的に依存する^{7,8)} ことを考慮して、この関係を見掛け気孔率で整理し直すと、Fig. 2 のようになる。約 500°C までは開気孔率はほとんど変化せずに基地の強度が増加し、それ以上の温度では開気孔の減少によって圧縮強度が大きくなる傾向が認められた。このときの焼結体の寸法変化は Fig. 3 に示されるように 700°C まで膨張し、それ以上の焼結温度では収縮する挙動を示す。セラミック粉単体の焼結においては開気孔の減少による強度の増加は、通常寸法収縮を伴うが、鉄粉とムライト粉の焼結においては見掛け気孔率の減少によって圧縮強度が大きくなる 500–700°C においても寸法増加が観察された。つまり、この過程では通常の焼結現象によらず、体積膨張を伴う鉄粉の酸化によって基地強度を生じているものと考えられる。また、700°C 以上における寸法収縮によって、焼結体の寸法は基準寸法に近づき、最終的には 0–0.5% の寸法変化にとどまる。加えて、かさ比重は鉄粉の酸化による重量増加によって大きくなり、焼結温度が高いほど酸化増量が著しいことが分かる。また見掛け比重は低比重の酸化物の生成によって低下し、900°C × 6 hr 焼結において見掛け比重がほぼ一定値を示すことから完全に酸化が終了していることが分かる。こ

Fig. 2 The effect of sintering temperature and open pore content on the compressive strength, apparent specific gravity and bulk specific gravity (6 hours sintering).

Fig. 3 The effect of sintering temperature on the dimensional change of sintered body (6 hours sintering). (Reference: mold size)

の際、焼結の初期段階で一部の閉気孔が開気孔化することが認められる。これは残存バインダーの消失によるものと思われる。

次に、昇温過程における焼結挙動を調べるために、バインダ量20%の試料を 900°C×6 hr (昇温速度、平均 10°C/min) まで焼結し、各特性値を測定した結果を Fig. 4 に示す。この際、鉄粉の酸化については X 線回折により試料全体について測定した結果を示す。当然、鉄粉の酸化及びそれに伴う気孔率の変化は昇温開始と同時に観察されるが、圧縮強度の増加は約 400°C から生じ、これは気孔率の急激な減少と一致している。また、鉄の酸化現象は低温域においては $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ が、高温域においては $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の反応が生じていることが確認されたが、後者の反応の完了と同時に強度の増加は行われなくなっている。したがって、強度の発現は全て酸化現象に依存しているものと思われる。この両者の反応によって 700°C 付近において鉄粉は全て酸化鉄に変化していると考えられるが、これが Fig. 3 に示した 700°C までの寸法膨張を生ずる理由であり、それ以上の温度での収縮は、酸化物の焼結によるものであると考えられる。一般に 570°C 以上の高温における鉄の酸化層は FeO (ウスタイト), Fe_3O_4 (マグネタイト), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) の 3 層構造⁹⁾ を示すが、鉄粉とセラミック粉の混合

Fig. 4 The change of various characteristics during 900°C sintering.

焼結体では、基地が多孔質であるため、鉄粉が雰囲気と接触しやすく、空気、つまり酸素の十分な供給がなされるために、通常の鉄の酸化に認められるウスタイトの生成が認められず、容易にヘマタイトに変化することが認められた。これらの酸化による焼結現象は当然、表層より内部へ進行すると考えられる。この内部への焼結状況を検討するため、 $\phi 20 \times 50$ mm の試験片を用いて 900°C での焼結を中断して試料の長手方向に垂直な断面における焼結状態を観察した。試料表面から中心部にむかって強度を有し、平滑に研摩可能な薄紫、赤茶、紺色の硬化層 (焼結相) と、粒子がはく離しやすい灰色の未硬化層 (未焼結相) に分類できる。種々の色相を示す各々の相について X 線回折した結果、Fig. 5 に示されるように、未焼結の灰色相は鉄とムライトの混合状態を示し、紺色相は鉄がマグネタイト (一部ヘマタイトを含む) ヘ、赤茶及び薄紫色相は鉄がヘマタイトへ酸化したことを示した。焼結硬化層を構成する赤茶相と薄紫相の両相に X 線回折では著しい構成相の差は認められなかった。ムライトとヘマタイトは固溶体を生成する¹⁰⁾ ことから、強度発現機構を検討することを目的として、ムライトの格子定数の変化¹¹⁾ を測定したが、マグネタイト生成時のみに格子膨張が認められ、ヘマタイト生成時、つまり高温焼結中での酸化鉄とムライトとの反応は特に認められなかった。これらの組織を EPMA によって観察した結果を Photo. 1 に示す。未焼結層は鉄粉とムライト粉 (部分的にシリカ粉を介在する) の単純な混合状態を示すが、焼結層は 40 μm 以上の粗大なムライト粒の間を微細なムライト粉と酸化鉄 (Fe_2O_3) 粉が埋めた石垣状構造の形

Photo. 1 Microstructures of un-sintered and sintered layer.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of various layers in the sintered specimen.

態を示している。前述の各相の細孔分布測定結果を Fig. 6 に示すが、直径 $4 \mu\text{m}$ の細孔は約50%減少し、鉄の酸化によって空孔が充填されたことを示している。つまり、

Fig. 6 The distribution of pore in the sintered specimen.

ムライト粉の間の鉄が酸化鉄へと酸化膨張してくさび効果を示し、焼結することで、強度が保たれている事が分かる。また、最外層の薄紫色相は直径 $0.2 \mu\text{m}$ 付近の細孔容積が増加していること、そして雰囲気中の酸素分圧が減少する¹²⁾ ことから、酸化鉄粒子表面での局部的還元¹³⁾ によるものであると考えられる。

IV 結 言

鉄-ムライト混合粉はムライト粒間に存在する鉄の 600°C 以上での酸化膨張と焼結収縮により、ムライトを固定することによって寸法変化の小さい強固な構造を作ることが分かった。加えて、この焼結体は酸化焼結現象が外周から進行することにより、高強度で密な外層と低強度ではあるが、より多孔質である内部の未焼結層より構成されるため、耐久性を有し、大きな通気、吸水性を有する成形型材として、優れた特徴を持つことが観察された。

文 献

- 1) 中川, 柳沢, 野口: プレス技術, 21 (1983), 11, 10.

- 2) 柳沢, 野口, 中川: 日本鋳物協会第104回講演大会概要集, (1983), 93.
 3) 野口, 柳沢, 中川: 第32回高分子討論会予稿集, (1983), 3053.
 4) 柳沢, 野口, 中川: 第34回高分子討論会予稿集, (1985)
 5) 柳沢, 野口, 中川: 第33回高分子討論会予稿集, (1984), 2791.
 6) 柳沢, 野口, 中川: 窯業協会講演予稿集, (1984), 53.
 7) E. Ryshkewitch: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), 65.
 8) K. Konopiky: Ber BKT, **37** (1960), 6.
 9) O. A. Tesche: Trans ASM, **42** (1950), 641.
 10) A. Muan: J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957), 121.
 11) M. Krishna Murthy and F. A. Hummel: J. Am. Ceram. Soc., **43** (1964), 267.
 12) 今村: (未発表)
 13) W. E. Brownell: J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958), 226.

新 入 正 会 員

(平成2年6月1日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 番 号	専 門	勤 務 先	現 住 所
吉 田 卓 司	京 大	50	175043	金属材料	362 上尾市原市1333-2 三井金属 鉱業(株)総合研究所金属材料研究室 048-775-3211	362 上尾市浅間台2-15-11 レインボーハイツ102号 048-773-6007
石 野 裕 一	Kase Western Reserve Univ.		102122	機能性材 料	187 小平市小川東町3-1-1 (株)ブ リヂストン研究開発第4グループ 0423-42-6255	183 府中市住吉町2-30-73-812 0423-60-3861
大 橋 照 男	京 大	40*	105118	非鉄材料 鑄造工学	466 名古屋市昭和区御器所町 名 古屋工業大学材料工学科 052-732-2111	
神 原 康 雄	東京理大	47	111094	セラミッ クス	779 阿南市新野町入田 日亜化学 工業(株)新野工場製造課 0884-36-3121	774 阿南市長生町大原楠ノ前8-5 0884-23-6648
町 田 収	日本大	35	161078	化学工学	104 中央区佃2-17-15 月島機械 (株)開発研究部 03-533-4111	171 豊島区池袋3-5-14 03-590-1886
趙 源 丞	(在学中)		132009	金属材料 学	106 港区六本木7-22-1 東京大学 生産技術研究所 03-402-6231	153 目黒区駒場4-5-29 留学生 会館 B-258 03-467-3521
本 郷 雅 史	東北大	63	155022	超伝導	243 厚木市長谷398 (株)半導体エ ネルギー研究所 0462-48-1131	243 厚木市長谷304-1 フラッ ト SEL 105 0462-48-6607
石 山 里 丘	東北大		102123		214 川崎市多摩区登戸369 第1 ふじたけマンション101 (株)エム アイディー 044-900-3701	206 稲城市大丸2146 0423-78-2662
篠 原 邦 彦	九 大	26	122058		101 千代田区岩本町2-2-16 玉川 ビル 日本粉末冶金工業会 03-862-6646	187 小平市上水南町4-3-17 0423-22-4527
青 木 純 久	東 大		101065	金属材料	185 国分寺市光町2-8-38 鉄道総 合技術研究所辻村研究室 0425-73-7341	183 府中市新町3-2-7 0423-62-5180
石 井 守	長岡技科大	H2	102125	固体物性	135 江東区清澄1-2-23 日本セメ ント(株)中央研究所 03-642-7171	271 松戸市三矢小台4-5-4 マ ンション田中 4-D 0473-68-1560
川 畑 武	東北大		111096	金属工学	455 名古屋市港区千年3-1-12 住 友軽金属工業(株)技術研究所 052-651-2113	982-02 仙台市太白区人来田町 1-27-35 022-245-0391
古 川 奉 寛	(在学中)		153052		658 神戸市東灘区岡本8-9-1 甲 南大学理学部化学教室 078-431-4341	669-13 三田市挟間が丘3-20-13 0795-63-6240
朝 日 信 夫	東京理大	42*	101066	金属物理	278 野田市山崎2641 東京理科大 学理工学部物理学教室 0471-24-1501	351-01 和光市本町31-9-202 0484-65-7903
瀬 口 忠 男	北海道大	41	124015	放射線化 学	370-12 高崎市綿貫町1233 日本 原子力研究所高崎研究所開発部 0273-46-1211	375 藤岡市上戸塚136-8 0274-23-9657