研 究

タングステン粉末の焼結性

八 百 輝 彦・姉 小 路 幸 男*

Teruhiko Yao and Yukio Anekôji: Sintering of Tungsten Metal Powder. The influence of particle size distribution, specific surface area, mixing ratio of fine and coarse powder, and compacting pressure on the rate of sintering of tungsten metal powder was studied.

It was found that the rate of sintering $\delta_t - \delta_o / \delta_t - \delta_o$ (δ_o : green density, δ_t : sintered density, δ_s : true density) is proportional to the specific surface area and is effected by particle size distribution of powder having the same average particle size, but not effected by packing density. The effect of compacting pressure upon the rate of sintering was not found and the densification rate decreased with increasing compacting-pressure.

(Received July 10, 1962)

I 緒 言

粉末を圧縮成形、焼結を行なう場合、粉末の粒度および粒度分布は最も重要な因子であるのに、未だ定量的に確かめられていない。不純物が少なく結晶粒子で略々球形粒子に近いタングステン粉末を例にとって、通常用いられる程度の微粉と粗粉を用い、混合により圧粉比重を高くし粒子接触点数を増せば¹⁾、焼結性によどの程度寄与するか、又圧縮圧を大きくして圧粉比重を高くした場合、平均粒径或いは比表面積は同じであるが粒度分布の異なる場合等、粒子に関する因子の焼結性に及ぼす影響について検討した。タングステンの焼結に関する研究は少なく²⁾、モリブデンについてはHausnerの研究³⁾がある。

II 試料および実験方法

1 試 料

試料は管球用のドーブ剤を添加後、弗酸洗滌したタングステン粉末で、実験および考察に容易なように、粒度比約1:2:4の3種のタングステン粉末を選んだ。粒度はフィッシャーサブシーブサイザーによる粒径の測定、鈴木式空気透過法による比表面積値(標準セメント試料で較正した値)の測定を行ない、この結果をTable 1に示す。

試料Aとして微粉Fと粗粉Cの混合比を10%ずつつけて11種の試料を作った。(Table 2) 試料Bとして微粉Fの影響をみるために、計算比表面積はA試料と同一であるが、微粉F成分の混合比はA試料の1/2と

Table 1 Particle size of tungsten powder

Sample	Specific surface (Blain) (cm ² /g)	Diameter of particle (Blain) (μ)	Diameter of particle (S.S.S.) (μ)
Coarse powder (C)	526	5.91	5.70
Medium powder (M)	1181	2.63	2.51
Fine powder (F)	2385	1.30	1.38

し、代わりに中間のM成分を加えたもので、同一比表面積でも粒度分布の異なる試料である。(Table 3) この混合比は作図より求めたが、B₆以上は作図上得られない。

2 焼 結

試料を4.00gとり8.1mmφの型でアムスラー試験機を用いて2~6t/cm²の圧力で成形し、乾燥水素炉中で1100~1700°Cで30~300分焼結し、直径および高さを冷却後マイクロメーターを用いて測定し比重を算出した。

III 混合による粉末粒度

A, B試料の混合比、測定粒径、比表面積および混合比より計算で求めた計算比表面積値をTable 2および3に示す。比表面積の実測値と計算値の比をとれば、A試料で0.93~1.03, B試料で0.91~0.95で略々1に近い値となり、成分比表面積および混合比から混合粉末の比表面積値を数%の誤差で推定できる。し

* 東京芝浦電気株式会社電子事業部 材料技術部

Table 2 Mixing ratio and particle size of sample A

Sample No.	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
C %	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
F %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Specific surface (obs.) cm ² /g	534	676	832	1120	1264	1451	1703	1807	1940	2101	2314
Specific surface (cal) cm ² /g	526	712	898	1084	1270	1456	1642	1828	2014	2198	2385
Specific surface obs./cal. ratio	1.01	0.95	0.93	1.03	1.00	1.00	1.03	0.99	0.96	0.96	0.97
Diameter (obs.) μ	5.60	4.60	3.45	2.85	2.45	2.20	1.95	1.75	1.60	1.45	1.35

Table 3 Mixing ratio and particle size of sample B

Sample	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
F %	5	10	15	20	25
M %	15	28	43	58	71
C %	80	62	42	22	4
Specific surface (obs.) cm ² /g	717	895	1088	1279	1457
Specific surface (cal) cm ² /g	670	844	1030	1189	1319
Specific surface obs./cal. ratio	0.94	0.94	0.95	0.93	0.91

かるに粒径に混合比をかけても実測値と一致しない。粉末を取り扱う上で、粒度調整上混合操作を行なうことが多いから、計算により混合粉末の粒度の推定できる比表面積値表示の方が便利である。

IV 圧 縮 性

A試料において 2t/cm², 2t-2t/cm² (2t/cm² で圧縮後砕き再び 2t/cm² で成形したもの), 4t/cm² および 6t/cm² で成形した圧粉比重を Fig. 1 に示す。い

Fig. 1 Green density of tungsten powder as a function of compacting pressure and various mixture of 5.91μ, 2.63μ and 1.30μ powder.

ずれの場合も粗粉と微粉の比が70:30の点で最小の比重を示し、空隙率は45.3%から37.5%に減少する。微粉と粗粉の直径比が0.23では Furnas⁴⁾ の計算によると空隙率は約10%減少する筈で、この値より僅かに少ない。B試料の場合、三成分混合の最密充填組成に近いB₂は、理論通りに最高比重を示している。又粒度比0.23では、計算空隙率は二成分混合よりも三成分混合の方が数%大きい筈で、実験の結果も Fig. 1 にみられるようにB試料はA試料よりも低い比重を示す。

成形圧Pと圧粉比重 δ_0 は semi-log で直線関係が得られているから⁵⁾

$$P = k_1 \exp a \delta_0 \quad (1)$$

が成立する。各種粒度について圧縮圧と圧粉比重をとると、粒度により直線の傾斜aが異なり、粗粉は圧縮圧によると比重の増加は大きい、微粉では増加が少ない (Fig. 2)。

Fig. 2 の直線上に 2t-2t/cm² の圧粉比重をプロッ

Fig. 2 Green density of various tungsten powder as a function of compacting pressure.

トして、図より圧縮圧を求めると約 $2.5t/cm^2$ となり、 $2t-2t/cm^2$ の操作は略々 $2.5t/cm^2$ と該当していることになる。

V 粒度と焼結性

A, B試料の焼結比重を Fig. 3 および 4 に示す。1400°C 迄は粒度配合による比重の最大がみられるが、1700°C では粒度の小さい方が高比重を示し、殆んど粒度に依存する。

Fig. 3 Sintered density of tungsten powder at various sintering temperatures and times for various mixtures of 5.91μ and 1.30μ (sample A).

Fig. 4 Sintered density of tungsten powder at various sintering temperatures and times for various mixtures of 5.91μ , 2.63μ and 1.30μ (sample B).

圧粉比重を δ_0 、或る温度の焼結比重を δ_i 、真比重を δ_t とすると、比重の増加は $(\delta_i - \delta_0)$ 、 δ_0 より真比重までの焼結の進行度を焼結度とすれば

$$\alpha = 100 (\delta_i - \delta_0) / (\delta_t - \delta_0) \quad (2)$$

この焼結度と比表面積 S の関係をとると Fig. 5, 6 となる。焼結度と比表面積は直線関係となり、Fig. 3, 4 でみられた比重の最大点は、低温度で僅かに認められるに過ぎない。混合による圧粉比重の最大点は焼結促進の効果はなく、焼結度は比表面積に比例する。

Fig. 5 Densification rate of tungsten powder at various sintering temperatures and times as a function of specific surface area (sample A).

Fig. 6 Densification rate of tungsten powder at various sintering temperatures and times as a function of specific surface area (sample B).

即ち

$$\alpha = k_2 S + c \quad (3)$$

測定値より、その一部について実験式を求めれば

A 試料 1700°C 30min $\alpha = 2.90 \times 10^{-2} S - 10.1$

1700°C 120min $\alpha = 3.24 \times 10^{-2} S - 7.5$

B 試料 1700°C 30min $\alpha = 2.10 \times 10^{-2} S - 7.0$

1700°C 120min $\alpha = 3.32 \times 10^{-2} S - 11.4$

A, B試料の焼結度の比較を行なってみると、1700°C 30分では著しい傾斜の差がみられるが、120分では差がみられない。AとBの比較を Fig. 7 に示す。実線と点線の差は微粉の影響を示したもので、焼結度は比表面積に比例するが、粒度分布によっても影響されることを示している。

VI 接触点の影響

粉末の焼結は個々の粒子の接触点の肥大により進むから⁶⁾、焼結度は接触点の数に比例するものと考えら

Fig. 7 Densification rate of sample A and B at various sintering temperatures and times as a function of specific surface area.

れる。しかし混合による圧粉比重の増加は、接触点の増加であるのに、焼結は促進されない。

圧縮圧をかえた実験値より実験式をたて、この値による比較を Table 4 に示す。A 試料では、圧縮圧に

Fig. 8 Densification rate of tungsten powder at various sintering temperatures as a function of specific surface area and compacting pressure (sample A).

よる差は少なく、B 試料では差がみられるが、傾斜は逆の傾向を示している。

圧縮圧をかえて、比表面積と焼結度の関係を見ると、A 試料では (Fig. 8), $2t/cm^2 \sim 4t/cm^2$ は略々一直線となり差がみられず、 $6t/cm^2$ では逆に低くなる。B 試料 (Fig. 9) では、粒が小さくなると、Table 4 にみられるように、 $4t/cm^2$ の方が焼結度が低くなるのは、圧縮圧を大きくすると粗粒の方は比重増加が著しいが、微粉の方は余り比重が増加しないためである。圧縮圧を大きくして圧粉比重を高くしても焼結促進の効果はない。

粉体が圧縮された場合、粒の充填形式は、ダイヤモンド型、単純立方型、体心立方型および面に立方型が予想され粒子一個当りの平均接触点数は夫々の型について、2, 3, 4 および 6 となり、平均接触点数 2~4 の範囲では、平均接触点数と圧粉比重は直線関係にあるから⁷⁾、平均接触点数は圧粉比重 δ_0 で示された。A 試料について、平均接触点数と焼

結度の関係を見ると、粒度、焼結温度および時間に拘わらず、接触点数の増加による焼結度の増加はみられ

Fig. 9 Densification rate of tungsten powder at 1700°C as a function of specific surface area and compacting pressure (sample B).

Table 4 Values of the equation $(\delta_1 - \delta_0)/(\delta_t - \delta_0) = k_2 S + C$

Sample	Compacting pressure (t/cm^2)	Sintering temperature ($^{\circ}C$)	Time (min)	k_2	C
A	2	1700	120	3.16×10^{-2}	-4.0
A	2-2	1700	120	3.24×10^{-2}	-7.5
A	4	1700	120	3.53×10^{-2}	-9.9
B	2	1700	30	2.10×10^{-2}	-7.0
B	4	1700	30	1.47×10^{-2}	-0.2
B	2	1700	120	3.32×10^{-2}	-11.4
B	4	1700	120	2.69×10^{-2}	-2.2

ない (Fig. 10).

体積変化率は $1 - \delta_0/\delta_1$ で表わされるから、平均粒子接触点数 δ_0 と体積変化率の関係をとると (Fig. 11) 接触点数が増加すると体積変化率は減少することを示す。圧縮圧を大きくして高比重にする程体積収縮率は小さくなる。

ラバープレスで $1 \sim 7 \text{ t/cm}^2$ の広い範囲に亘って圧縮焼結した結果でも、粗粉の圧粉比重は高いが焼結比重は低く、微粉は高い焼結比重を示している⁸⁾。接触点数の増加は、焼結を促進するものでなく、焼結を促進するのは微粒子であり⁹⁾、粒度配合或は圧縮圧の増加は、圧粉比重を高くすることはできても焼結度をあげることはできない。圧粉比重が高ければ、低い焼結度でも高い比重が得られるので焼結が促進されると思われる。焼結品の寸法精度が必要な場合には収縮率の小さい方が調節が容易であるから、圧の増加、粒度配合は好ましい操作である。

Fig. 10 Densification rate of tungsten powder at various sintering temperatures and times as a function of the average number of contact points per particle.

Fig. 11 Volume shrinkage of tungsten powder at 1700°C as a function of the average number of contact points per particle.

VII 焼結度と焼結温度および時間の関係

体積収縮率は焼結時間に比例することが知られているから¹⁰⁾

$$\alpha = k_s t^n \quad (4)$$

の関係が成立する筈である。B試料について焼結度と時間を log-log にプロットすると Fig. 12 のように直線となる。 2 t/cm^2 と 4 t/cm^2 で傾斜は少し異なり、 2 t/cm^2 では $n=2/6$ 4 t/cm^2 では $n=2/5.5 \sim 2/5$ となる。A試料では粒度によって $n=2/5 \sim 1/8$ と変化するが、B試料程度の粒度範囲では n は略々一定である。粒度が小さくなって焼結度が進んでも(4)式の時間指数 n は略々一定で k_s の値のみが変ってくる。

次に焼結温度との関係についてみると、焼結の進行は、体積拡散であるから Arrhenius の関係となる。

Fig. 12 Densification rate of tungsten powder at 1700°C as a function of sintering time and compacting pressure (sample B).

Fig. 13 Densification rate of various tungsten powders as a function of reciprocal absolute temperature.

Table 5 Values of the equation $100(\delta_t - \delta_o)/(\delta_t - \delta_o) = k_4 \exp C/T$

Compacting pressure (t/cm ²)	Specific surface area (cm ² /g)	k_4	C	t=30min $\alpha=100$ (°K)
2	1358	3.50×10^4	-1.39×10^4	2379
2	1755	2.66×10^4	-1.24×10^4	2302
2	2118	2.39×10^4	-1.26×10^4	2219
4	2060	4.90×10^4	-1.35×10^4	2190

$$\alpha = k_4 \exp C/T \quad (5)$$

焼結度と絶対温度 $T^\circ K$ の逆数を semi-log, にプロットすると Fig. 13 のように直線となる. A 試料と B 試料で傾斜に僅かの差が認められるが, 略々一定である. 実験データの一部の平均値より計算により(5)式の係数を求めると Table 5 となる. 粒度, 圧縮圧によって k_4 値は変化するが線の傾斜を示す C の値は略々一定である. この関係より焼結時間 30 分で $\alpha=100$ 即ち焼結比重が真比重に達する温度を求めると, Table 5 の右欄となる.

こゝで求めたのは初期焼結の関係であって, これを $\alpha=100\%$ の真比重まで延長するのは不正確ではあるが, 本実験で直線関係にのっているのは $\alpha=90\%$ までであったから僅かの延長に過ぎない.

VII 総 括

- 1 粉体混合上および焼結度推定上, 粒度表示は, 直径表示よりも比表面積表示の方がよい.
- 2 圧縮圧を高くすると, 粒度の粗いものは圧粉比重が高くなるが, 微粉では比重の増加は少ない.
- 3 焼結度は比表面積に比例する. 焼結の進行は微粉の影響が大きく, 同一比表面積でも微粉を含む方が

焼結は速い.

4 粒度配合によって圧粉比重を高くしたり, 圧縮圧を大きくして, 粒子の接触点数を増しても焼結促進には寄与せず寧ろ焼結度は低下する傾向がある.

5 焼結度は焼結温度, 時間に比例し, 係数は粒度が異なっても略々一定である.

文 献

- 1) W. D. Kingery: Ceramic Fabrication Process, (1958), 57
- 2) A. R. Poster: Pow. Met., No. 9 (1962), 301
- 3) H. H. Hausner: Prog. in Pow. Met., 16 (1960), 56
Powder Metallurgy by W. Leszynski, (1961), 31
- 4) 粉体工学ハンドブックⅣ 昭和34年9月 140
- 5) W. C. Allen: Amer. Cer. Soc. Bull., 40 (1961), 383
- 6) G. C. Kuczynski: Powder Metallurgy by W. Leszynski, (1961), 11
- 7) F. N. Rhines: Powder Metallurgy by W. Leszynski, (1961), 31
- 8) H. H. Hirsch: Powder Metallurgy by W. Leszynski, (1961), 403
- 9) 八百, 寺田: 金属誌, 22 (1958), 652
- 10) G. Bockstiegel: Trans, AIME., 8 (1956), 580

ニュース

米国粉末冶金協会会長に George G. Karian 氏を指名

米国粉末冶金工業連盟評議会 (MPI) は米国粉末冶金協会 (APMI) 会長に George G. Karian 氏を指名したと発表した. 氏は Alan Wood 鋼鉄会社の取締役で鉄粉関係の仕事を担当しており, 過去三年の輝かしき業績を残したクライスラー株式会社の Roy E. Blue 氏の後任となったものである. Karian 氏はペンシルバニア大学の機械工学科で学士を受け粉末冶金の分野で過去15年間働いた人である. 氏は又同時に同協会の属する米国粉末冶金連盟の評議会委員をしている. 米国粉末冶金協会 (42nd Street, 60 East, New York) は国際的な組織を有しそれに関心のある者は粉末冶金技術の発展の為に入会しうる. (写真は George G. Karian 氏)