

粉末の常温加圧流動  
成形法の研究

高橋清造

①

粉末の常温加圧流動  
成形法の研究

高 橋 清 造



# 【学位論文目次】

## 第1章 序 論

1.1 緒 言	1
1.2 研究の概要	9
1.2.1 粉末成形における現状と問題点	9
1.2.2 本研究の背景	19
1.3 本研究の目的	21
1.3.1 常温加圧流動成形法の開発とその特徴	21
1.3.2 常温加圧流動成形法の適用と応用	26
1.4 本成形法の開発の目標	27
1.5 予想される課題	27
1.6 本論文の構成	29
[参考文献]	31

## 第2章 液体バインダによる予備的考察

2.1 緒 言	34
2.2 供試バインダの選定と特性	36
2.3 バインダの評価実験	37
2.3.1 混合性	40
2.3.2 充填流動性	40
2.3.3 圧縮流動性	42
2.4 バインダの選定	48
2.5 結 言	50
[参考文献]	50

## 第3章 流動パラフィンを添加したアルミナ顆粒粉の流動性

3.1 緒 言	53
3.2 実験方法	57
3.2.1 供試粉末のスプレードライ造粒と顆粒粉の成形	57
3.2.2 成形体の評価方法	60

3.2.3 成形体の脱バインダおよび焼結	60
3.3 実験結果および考察	61
3.3.1 流動パラフィンを混合した顆粒粉の充填流動性	61
3.3.2 成形体内部の密度分布と圧縮流動性	63
3.3.3 成形過程におけるアルミナ顆粒粉の流動現象	70
3.3.4 バインダの体積率と脱バインダ性	71
3.3.5 焼結体の密度と寸法精度の向上	75
3.4 段付きカップの場合	78
3.5 結 言	79
[参考文献]	80

#### 第4章 流動パラフィンを添加した微細鉄顆粒粉の流動性

4.1 緒 言	84
4.2 微細鉄粉のスプレードライによる造粒と顆粒粉の成形	86
4.3 実験結果および考察	88
4.3.1 微細鉄顆粒粉の充填流動性	88
4.3.2 微細鉄顆粒粉の圧縮流動性	89
4.3.3 バインダの体積率	92
4.3.4 焼結体の寸法収縮	93
4.4 結 言	95
[参考文献]	96

#### 第5章 粒度分布を調整した鉄粉の圧縮流動性

5.1 緒 言	97
5.2 鉄粉の粒度分布と最密な粉末の充填	98
5.3 実験方法	100
5.3.1 供試鉄粉と粒度分布を調整した鉄粉の性質	100
5.3.2 成形条件と成形体の評価方法	102
5.4 実験結果および考察	103
5.4.1 粉末の配合と充填流動性	103
5.4.2 粉末の配合率と成形体の評価	107

5.4.3 圧粉過程における流動開始圧力	111
5.4.4 流動パラフィンの添加と鉄粉の圧縮流動性	113
5.4.5 焼結体の密度と圧環強さ	120
5.5 結 言	124

[参考文献]	125
--------	-----

## 第6章 粉末ワックスバインダによる鉄粉の流動性の改良

6.1 結 言	128
6.2 軟質固体ワックス系バインダ	129
6.3 バインダの評価方法	131
6.3.1 流動度および見掛密度の測定	131
6.3.2 圧縮流動性の評価	131
6.4 マイクロワックス粉末の混合にともなう 鉄粉および成形体の改善	131
6.4.1 鉄粉の充填流動性の改善	131
6.4.2 バインダの単独添加にともなう成形体の密度	135
6.4.3 バインダの組合せ混合にともなう成形体の密度	138
6.4.4 カップ壁の圧環強さ試験	141
6.5 バインダを添加した粉末と圧粉体のモデル	146
6.6 焼結体の寸法精度と圧環強さ	148
6.7 アルミナ顆粒粉へのマイクロワックス粉末添加の影響	151
6.7 結 言	154

[参考文献]	155
--------	-----

## 第7章 圧縮流動性試験と速度効果

7.1 結 言	157
7.2 試作した試験治具と試験方法	159
7.3 粉末の圧縮流動性におよぼす加圧速度の効果	161
7.3.1 アルミナ顆粒粉の圧縮流動性	161
7.3.2 マイクロワックス粉末を添加した鉄粉の圧縮流動性	169
7.4 粉末の圧縮流動性と加圧速度の関係	169

7.5 結 言	172
---------	-----

[参考文献]	173
--------	-----

## 第8章 圧縮成形における圧縮流動現象

8.1 緒 言	175
8.2 粉末の充填流動性と圧縮流動性	177
8.3 充填流動性に対する考察	179
8.3.1 常温加圧流動成形における充填流動性に関する知見	179
8.3.2 充填流動性に対する考察	180
8.4 圧縮流動性に対する考察	184
8.4.1 常温加圧流動成形における充填流動性に関する知見	184
8.4.2 圧縮流動性に対する考察	184
8.4.3 粉末射出成形(MIM)と本成形の比較	195
8.4.4 速度効果の生ずる理由	197
8.5 結 言	203

[参考文献]	204
--------	-----

## 第9章 成形体の後処理

9.1 緒 言	206
9.2 後処理性を評価するための実験方法	207
9.3 アルミナ顆粒粉に混合した流動パラフィンの影響	207
9.3.1 両凸形状の成形と離型性	207
9.3.2 圧粉体の離型荷重とラトラ値	211
9.3.3 脱バインダ性と焼結性	214
9.3.4 アルミナ顆粒粉の成形体の後処理の結果	221
9.4 鉄粉末に混合したマイクロワックスの効果	224
9.4.1 両凸形状成形体の離型性	224
9.4.2 鉄粉圧粉体の離型荷重とラトラ値	226
9.4.3 混合したバインダの脱バインダ性	229
9.4.4 鉄粉に添加したバインダの評価	231
9.5 結 言	234

[参考文献]	-----	235
--------	-------	-----

## 第10章 流動成形法の応用例

10.1 結 言	-----	237
10.2 ソフトフェライト顆粒粉の成形への応用	-----	239
10.2.1 成形と評価法	-----	239
10.2.2 成形体内部の密度分布	-----	239
10.2.3 焼結体の評価	-----	243
10.2.4 ソフトフェライト顆粒粉の常温加圧流動成形による効果	-----	245
10.3 マグネシア微粉末のパイプ押出し	-----	246
10.3.1 粉末の調整とバインダの選択	-----	246
10.3.2 押出し成形体と焼結体	-----	250
10.3.3 マグネシア微粉末の押出し成形への効果	-----	254
10.4 結 言	-----	255

[参考文献]	-----	256
--------	-------	-----

## 第11章 総 括

11.1 本論文における研究内容とその結論	-----	259
11.2 常温加圧流動成形の将来の展望	-----	260

[謝 辞]	-----	262
-------	-------	-----

[発表論文等研究業績の一覧]	-----	264
----------------	-------	-----



# 第1章

## 序 論

## 1.1 緒言

技術革新が日進月歩に進行している製造技術を支えている機械は、絶えず新技術、新材料を採用して更新されている。新しい製造機械の主要な部品は、新しい技術によって製造され、製造技術の進歩が加速されている。機械を構成する部品は主として金属材料によって製造されている場合が多い。金属材料から機械部品を製造する技術には各種の方法があり、製造される部品の特性に従って、それぞれの特徴を活用した製造法が採用されている。新しい製造法の採用を決める際には、従来の方法と比較して優れた特長が要求される。例えば、従来法では製造が不可能な主要な機械部品が製造できる、同等な強度を保ちながら製造コストが著しく低減できる、などの特長をもつ場合に新しい製造方法が採用される。

粉末冶金による工業製品の製造は、電球用のタングステンフィラメントの押し成形(1909年)から始まり、炭化タングステン粉末をコバルト粉末で結合させた超硬合金の開発(1923年)、多孔質な含油軸受への応用(1930年代)と拡大してきた。粉末冶金は、比較的新しい製造技術であり、その特長を拡大させながら、従来の製造方法に置き換わる製造技術として発展してきた。粉末冶金に対する塑性加工、鋳造、切削加工の長所および短所は Table 1-1<sup>1)</sup> にまとめられている。

粉末冶金では、高い生産性、高精度、低コスト、Net Shape な成形、組織の制御された機械部品が製造でき、粉末冶金は複雑形状の機械部品を原材料の歩留りが高く、高精度に大量生産できることから、経済的、省エネルギー的な製造方法である<sup>2)</sup>。また、粉末冶金はファインセラミックスのような溶解法では製造できない難加工材の唯一の成形方法であり、タングステン線のような高融点金属の成形には不可欠な方法であり、含油軸受、金属フィルターのような多孔質材の製造ができる特長も合わせもっている。さらに最近では、溶解法では溶

け合わない金属と非金属との複合材料の製造に応用されている。

粉末冶金で原材料粉末として使用されている粉末には、金属、セラミックスおよび金属間化合物があり、粉末の焼結を利用した機械部品の製造法である。

日本における焼結機械部品の需要は自動車を中心とする輸送機械用部品が大きく、次いで電気機械用部品、産業機械用部品となっている。また従来から使用されている焼結含油軸受の粉末は鉄系、銅系が主な材質であり、焼結含油軸受の需要は焼結機械部品の需要と同様に輸送機械用部品が最大で、電気機械用部品、産業機械用部品の順になっている<sup>3)</sup>。セラミックス製品の出荷額は、電子部品が最大であり、次いでファインセラミックス部材、電気機器用セラミックスが占めている<sup>4)</sup>。

粉末の焼結機構<sup>5)</sup>は、Fig.1-1 に示す4種類が考えられており、概念的に説明すると以下になる；

- 粘性流動(Viscous flow)：張力と圧力によって生ずるせん断応力により、物質原子がその方向へ移動する。転位の移動による流動ではなく、物質原子または分子の流動である。
- 内部拡散(Volume diffusion)：原子が粒子の内部を通してネックに移動する。多くの結晶質の物質の焼結は、この機構によって起こると考えられている。
- 表面拡散(Surface diffusion)：原子が粒子の表面に沿ってネックに移動する。粉末が細かい場合には、焼結の初期の比較的低温における焼結において起きる。
- 蒸発凝着(Evaporation and condensation)：物質の凸面の蒸気圧が凹面より高いことから、凸面で蒸発した物質の分子が空間を通して凹面（ネック面）へ凝着する。

粉末の焼結プロセスを2次元的に図示すると Fig.1-2<sup>8)</sup> になり、焼結の第1段階では、表面拡散により粒子間の凝着が起こり接触面積は増加するが、寸法の収縮は起こらない。焼結の第2段階では、内部拡散により物質の移動が盛んになり、粒子が成長して粒子間の気孔は孤立し球状化が進む。最終段階では、気孔はさらに小さくなり消滅する。焼結工程の一例として銅粉について、焼結炉の温度域とともに Fig.1-3<sup>7)</sup> に示しており、脱ロウ、焼結、冷却は連続炉で行われている。

粉末冶金で焼結機械部品を製造する場合、成形する粉末および焼結体の形状によって粉末の成形法は分類され、その一例を Fig.1-4<sup>8)</sup> に示す。代表的な粉末の成形法の特徴を比較した評価は Table 1-2<sup>9)</sup> にまとめられている。粉末成形の中で、最も多用されている金型を使用する乾式の冷間圧縮成形の基本的な工程は Fig.1-5 に示しており、焼結体が高強度、寸法精度が高い、高い量産性があり、製造コストが低い等の長所をもつが、複雑形状の成形は期待できない短所がある。

本研究は乾式の金型圧縮成形の長所を活用し、乾式成形の欠点を克服する新しい成形法「常温加圧流動成形法」の開発を行なった。

本章では、はじめに粉末成形における現状と問題点を記述し、つぎに本研究で新たに開発した「常温加圧流動成形法」の特徴と解決すべき課題についてまとめている。

Table 1-1 Comparison of P/M and competitive production techniques<sup>13</sup>

technique	advantages versus P/M	disadvantages versus P/M
cold forming	faster production higher strength good surface finish	lower precision shorter tool life limited materials
extrusion	long parts smooth surface rapid production	constant cross section lower precision high energy consumption single level geometries short tool life
stamping	flat, high precision high production rates large area parts precise feature location	single level, thin parts only limited materials waste, rough edges small features are difficult
casting	widely employed technique small to large size range low set-up cost low tooling cost	not useful for refractories flashing, parting line heterogeneities, pores, defects recycle of sprue and runner
hot forging	high mechanical properties complex shapes and large sizes fast production air flow	flash and material waste poor dimensional control inclusions and blemishes rapid tool wear
machining	most all materials and shapes used for wide size range high precision short lead time, no tooling small production volume	waste low productivity nonuniform properties costly, labor intensive



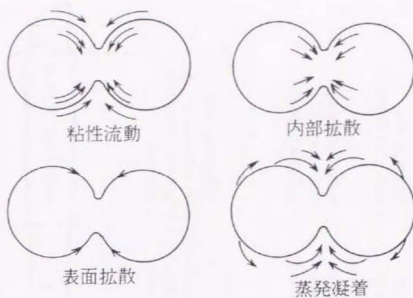


Fig.1-1 Mechanism of sintering of two metallic particles<sup>5)</sup>

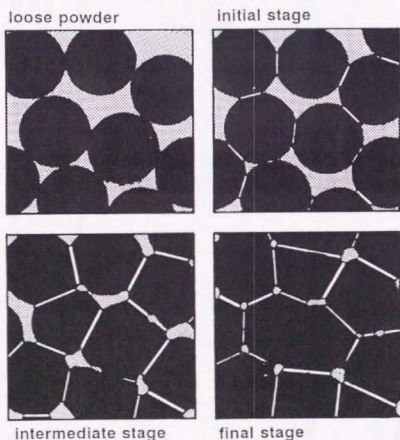


Fig.1-2 Sintering stages with a loose powder and subsequently being sintered in each of the three stages<sup>6)</sup>

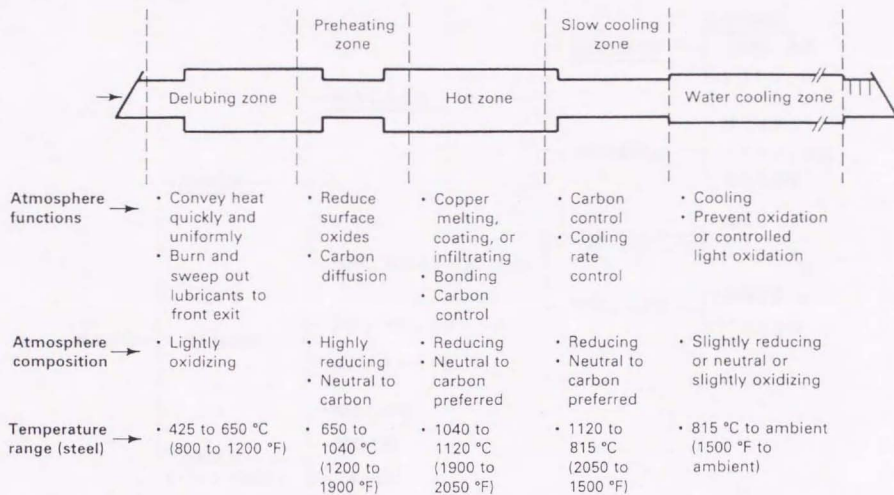


Fig.1-3 Typical furnace schematic for sintering steel<sup>7)</sup>

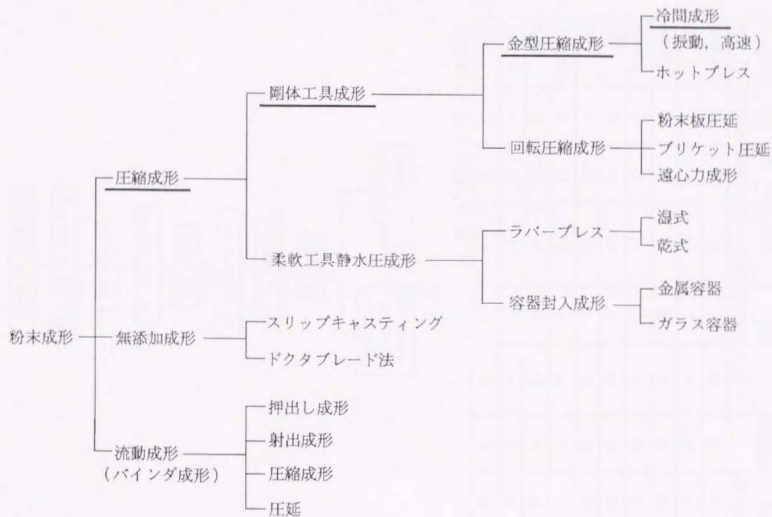


Fig.1-4 Compaction methods for powder metallurgy<sup>\*)</sup>

Table 1-2 Comparison of powder compaction methods and other production techniques<sup>9)</sup>

加工法 特徴	粉末 (金属・セラミック)			鑄造		機械加工	プラスチック
	射出成形	金型成形	泥シヨウ鑄込	精密鑄造	ダイカスト		射出成形
高強度材	◎	◎	◎	○	△	○	×
強度	○	○	○	○	△	◎	×
複雑形状	◎	×	○	◎	◎	△	◎
寸法精度	○	◎	△	△	△	◎	◎
小物	◎	○	×	△	△	○	◎
大物	×	△	○	△	◎	◎	◎
材料歩留り	◎	◎	◎	△	△	×	○
量産性	○	◎	△	△	◎	×	◎
少量生産	×	×	○	△	×	◎	×
コスト	○	◎	×	△	◎	×	◎

◎:最良, ○:良, △:普通, ×:悪

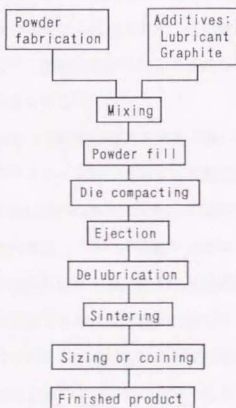


Fig.1-5 The P/M process by die compaction of dry iron powder

## 1.2 研究の概要

### 1.2.1 粉末成形における現状と問題点

通常の成形に使用される鉄系の原材料粉末の特性を成形過程に従って整理すると、(1)粉末の金型への流動性は、粉末の粒度、粒度分布、粒形、粒子の表面状態に関係し、流動度、見掛け密度とし測定される。(2)粉末の成形性は圧粉体の強度、ラトラ直で評価され、粒形が関係する。粉末の見掛け密度およびタップ密度から推定でき、粒度、粒度分布に影響される。(3)粉末の成形後の圧縮性は圧粉体の密度から求められる。(4)圧粉体、焼結体の強度は成形する粉末の粒度、粒度分布、表面の状態に大きく影響される。

次に粉末の特性と成形性および焼結性についてまとめると以下になる。

- ①粒度は粉末の比表面積を変化させ、粗粒の粉末は流動性が高く、微粉末は流動性が悪いので造粒して流動性を改善する必要がある。
- ②粒度分布が微粉側に移行すると見掛け密度、圧縮性は低下するが、圧粉体の強度は増大する<sup>8)</sup>。微粉末が多くなると焼結性は良好となるが、焼結時の寸法収縮は大きくなる<sup>10)</sup>。
- ③工業的に製造されている粉末にはアトマイズ粉、還元粉、粉碎粉、電解粉がある。球状のアトマイズ粉は高密度な成形体が得られるが、圧粉体の強度は低い。表面に凹凸のある還元粉、粉碎粉は圧粉体の強度が高い。
- ④表面の状態を考えた場合、アトマイズ粉にはガスアトマイズの球状粉、水アトマイズの不規則形状があり、ともに圧縮性は良好である。還元粉は不規則形状、多孔質であり、成形性が良好である。粉碎粉は角状、不規則形状、片状などがある。電解粉は高純度な樹枝状であり、成形性が良く、比表面積が大きいので焼結性が良好である。
- ⑤化学成分のうち、粉末は酸素の含有量が多く、酸素および不純物は焼結性を悪化させる。



通常の鉄系粉末の成形法をとして最も広範囲に採用されている常温での乾式の金型圧縮成形は、給粉を含めた成形1サイクルの時間が短く(高量産性)、成形体の寸法精度が優れ、焼結時の寸法変化が少なく、結果として製造コストが低い。しかしながら、この成形は粉末に潤滑剤が混合されているが、粉末の充填時および圧粉過程において発生する金型壁と粉末間および粉末間の摩擦により、成形体の内部に密度の不均一が生ずる。この摩擦による成形体の内部の密度の不均一は加圧時および焼結時のクラック発生の原因となる場合があり<sup>13)</sup>、また、焼結体の形状によっては強度の低下や寸法精度の不良をもたらすため、成形の可能な形状が制限されている<sup>12)</sup>。

さらに、粉末の乾式の金型圧縮成形は、ダイとパンチの相対移動の関係から4種類に分類され(Fig.1-6)<sup>13)</sup>、粉末の加圧方向は上下方向のみという制約からも成形できる成形体の形状は制約され(Table 1-3)<sup>14)</sup>、金型からの抜出しに関する制約(a1,a2,a6)、粉末の充填に関する制約(b1)、均一な圧粉体を得るための制約(d3,d4,d7)がある。そこで、工場での成形工程では複雑形状の機械部品の成形では、金型セットを工夫したり、金型の移動方式の試行を繰返ししながら、成形可能な形状の拡大が試みられている(Fig.1-7)<sup>15)</sup>。接合法を除いたこれらの改良は、金型のコストを高め、金型の微妙な調整を必要とし、成形不良の原因となっている。その理由は、焼結部品へのより複雑な形状の要求があり、成形が可能な限界に近い形状の成形体を成形しなければならない現状がある。

成形体の形状が制限されることから、成形による形状の自由度は放棄し成形体を機械加工後に焼結する方法や焼結体としての形状の拡大を求めて焼結時の接合を目的とした焼結同時ろう付け<sup>16)</sup>、焼結拡散接合法<sup>17)</sup>が開発され、さらに焼結体をレーザ溶接する技術<sup>18)</sup>が研究されている。これらの研究は、乾式の粉末成形では成形体の形状が制限されることに起因する限界を回避する方法であるが、焼結体の最終形状には制約が残る。

Dashed line indicates motion of lower punch.

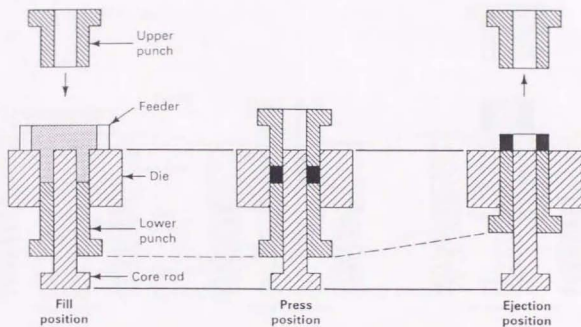


Fig.1-6-1 Tooling systems for P/M compacting press<sup>1 3)</sup>  
(A) Single-action tooling

Dashed line indicates motion of component parts.

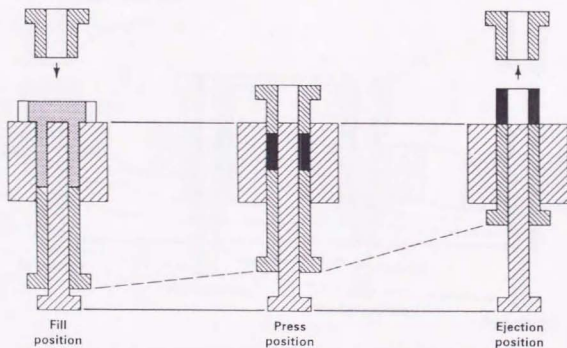


Fig.1-6-2 Tooling systems for P/M compacting press<sup>1 3)</sup>  
(B) Double-action tooling

Dashed lines indicate motion of component parts.

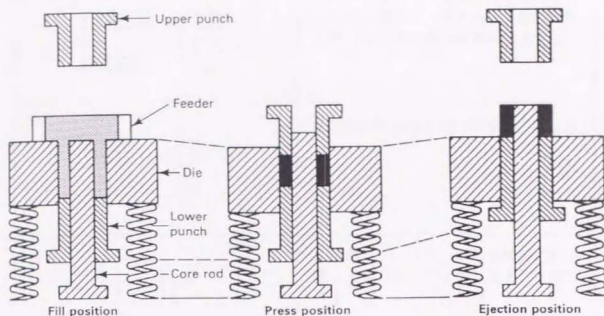


Fig.1-6-3 Tooling systems for P/M compacting press<sup>1,3)</sup>

(C) Floating die tooling

Dashed lines indicate motion of component parts.

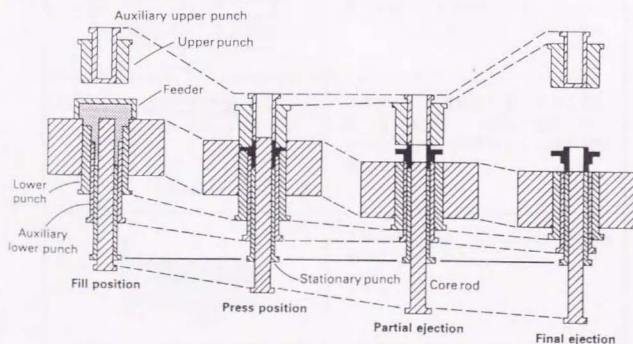
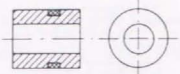
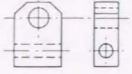
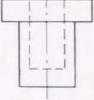
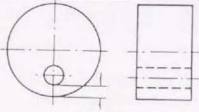
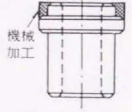
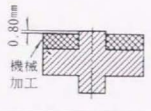
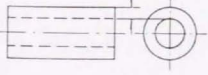


Fig.1-6-4 Tooling systems for P/M compacting press<sup>1,3)</sup>

(D) Withdrawal double-action tooling

Table 1-3 Forming limitation by die press compaction from dry iron powder<sup>14)</sup>

<p>a1</p> 	<p>アンダーカット：圧縮方向に直角についている溝（アンダーカット類）は成形できないので成形後機械加工する。</p>
<p>a2</p> 	<p>加圧方向に直角な穴は機械加工による。</p>
<p>a6</p> 	<p>左図のようにフランジの反対側で穴が閉じている場合には押し出すことができない。</p>
<p>b1</p>  <p>2 mm最小</p>	<p>穴の位置：穴の位置は端部をさけて2 mm以上内側にする。穴と外側間の肉厚部に粉末が入りやすいようにする。</p>
<p>d3</p>  <p>機械加工</p>	<p>フランジが両端部より離れて中心部に寄っている場合は、製品の密度が不均一になるため、右図のように成形後機械加工するのがよい。</p>
<p>d4</p>  <p>0.80 mm 機械加工</p>	<p>上部の突起部は、図のように成形後機械加工した方がよい。</p>
<p>d7</p>  <p>0.80 mm最小</p>	<p>製品の長さは直径の2.5倍より長くないこと。長いと密度の中立層（ニュートラルゾーン）ができ成形がむずかしい。</p>

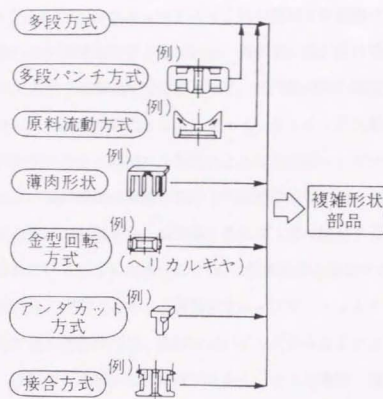


Fig.1-7 Compacting techniques of complicate-shaped machine parts<sup>18)</sup>



乾式の金型成形はファインセラミックス顆粒粉の成形にも多用され、成形法の58%を占めている<sup>19)</sup>。ファインセラミックスの微粉末は樹脂バインダにて造粒され、金型への充填性は改善されている。微粉末の成形体は焼結時に15%から20%程度の大きな寸法収縮が発生するため、成形体内部の密度分布は焼結にともなうクラックの発生の原因となる。ファインセラミックス顆粒粉の乾式成形では、鉄系粉末の場合と同様に、加圧にともなう金型キャビティ内での金型壁と顆粒粉および顆粒粉間の摩擦が成形体内部の密度の不均一を引き起こすために、成形体の形状は制限され、成形体を機械加工後に焼結する場合がある。

最近注目されている粉末の射出成形(PIM)は精密鑄造と競合する技術であり、3次元の複雑形状が成形できる。金属微粉末およびファインセラミックス粉末の成形に適用できる射出成形は、微粉末とバインダからなるコンパウンドの流動性が高く、成形できる形状の自由度が大きく、とくに薄物・複雑形状の小物部品の成形に適している。しかしながら、高価な微粉末を使用する必要があり、脱バインダができる部品の厚さは制限され、流動性を高める目的で多量の樹脂を中心としたバインダを使用しており150℃～200℃に加熱して成形され、成形体は長時間の脱バインダ工程<sup>20)</sup>が必要となる。

その他の粉末の成形には、ロールの間で粉末を圧延してシートを成形する方法や静水圧にて粉末を圧粉する方法としてCIP(Cold Isostatic Press: 冷間静水圧成形)と熱間で行なうHIP(Hot Isostatic Press: 熱間静水圧成形)がある。CIP、HIPはともに欠陥の少ない高密度な焼結品の素形材を得ることを目的としており、金属粉末およびセラミックス粉末の成形に適用できるが、製造コストは高い。泥ショウのスリップキャストは石膏型内に泥ショウを着肉させて、3次元の複雑形状の成形体を得る方法であり、ドクターブレード法は粉末からシートを成形する。押出し成形は長物部品の製造には必要不可欠な方法である。これらの粉末成形法は焼結部品の形状によって使い分けされている。

粉末鍛造法は、焼結体の高強度化を目的に通常の焼結機械部品に熱間サイジングを加えて焼結体の真密度を高め、超塑性鍛造は微細粒径のプリフォーム材の超塑性を利用する超合金の鍛造成形法である。オスプレイ技術は高温で半溶解した粉末を積層させて高性能材が製造できる<sup>21)</sup>。

粉末を成形するプレスは、従来から機械プレスと液圧プレスが使用されてきたが、ここ数年間に大きな進歩があった。中川・鶴<sup>22)</sup>が開発したサーボモータを利用するCNCプレスは、粉末の充填、金型キャビティ内での粉末移動および成形におけるパンチの位置決めが高精度かつ容易に設定でき、さらにパンチ速度の制御も可能となった。CNCプレスの開発は油圧サーボプレスへの応用に進み<sup>23)</sup>、従来法では成形後に機械加工で切削する余肉部が必要であった成形体から余肉部なしでアンダーカット形状へのNet Shapeな成形を可能にした<sup>24)</sup>。このように粉末成形では、より複雑な形状を後加工なしにNet Shapeな成形ができる方法の開発が強く期待されている。

粉末の成形に関するコンピュータを利用したシミュレーション解析は、連続体としての解析<sup>25)・26)</sup>から粉体粒子の解析まで急速な進展が見られ、射出成形過程における粉体粒子の挙動をシミュレーション技術によって可視化ができるようになった<sup>27)</sup>。

通常の鉄系粉末の焼結体は焼結体の内部に10%程度の気孔が残存するため、溶製材と比較した場合は強度の低下が避けられない。そこで焼結体の高強度化を目的に、合金粉の使用、粉末鍛造および2回圧縮2回焼結(2P2S)が行われている(Fig.1-8)<sup>28)</sup>。また、最近公開された特許では、ヘガネス社の温間成形法<sup>29)</sup>が注目されている。温間成形の特徴は高強度、高密度な成形体を得るために、少量の潤滑剤を添加した粉末を150℃以下の温度で成形し、温間温度域での潤滑効果による高密度な成形体から、比較的高強度な焼結体を得ている。

現在実施されている機械部品の製造方法を転換して、新しい製造方法を採用

する場合、使用する材料の種類を転換する方法が最初に考えられ、つぎに製造方法の転換を考案するとされている<sup>30)</sup>。使用する材料の転換は、従来の製造方法がそのまま適用でき、転換した効果の評価が容易である。しかしながら、製造方法を根本的に転換する場合、治具を含めた製造機械の寿命をも考慮した総合的なコストまで評価の対象とする必要があり、新しい製造方法には特に優れた利点がないといけない。特に、低コスト化が求められている自動車産業では、燃費の向上を目的に20%のエンジン重量の低減を実施した報告があり、鉄系合金銅粉末の焼結部品が数多く採用された<sup>31)</sup>。また我が国の自動車1台当たりに採用されている焼結部品の重量は着実に増加し、今後も増加すると予測されている(Fig.1-9)<sup>32)</sup>。溶製材から製造している機械部品の製造を粉末冶金法に転換する場合、本節で記述した粉末冶金法の長所、短所を含めた特徴を考慮して、粉末の成形方法を決定する必要がある<sup>33)</sup>。

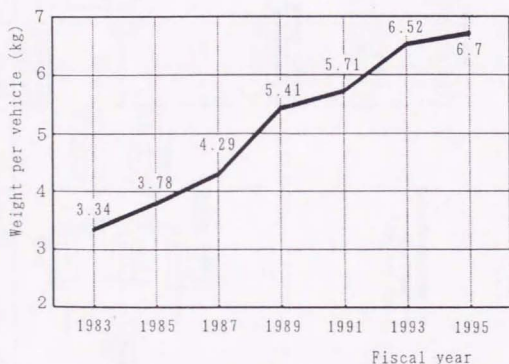
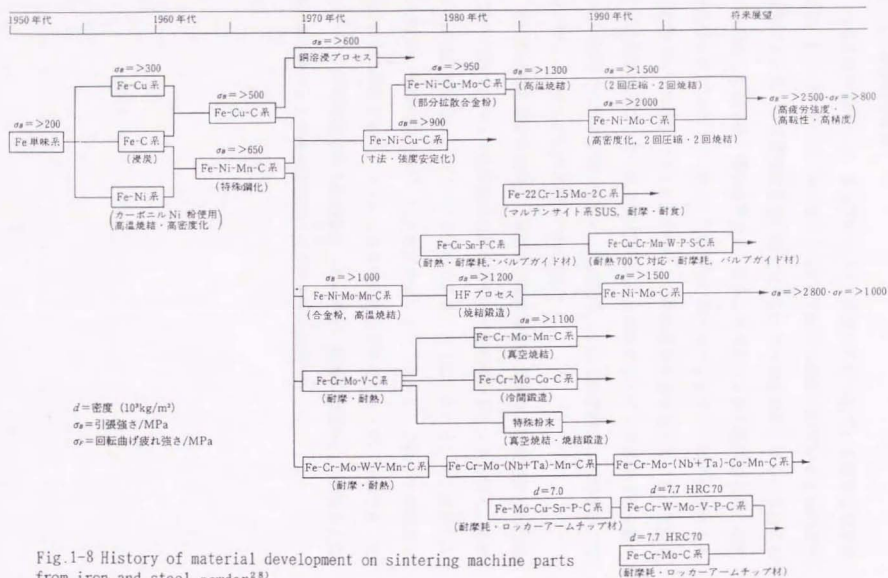


Fig.1-9 Average weight of P/M parts in Japanese vehicle<sup>32)</sup>



### 1.2.2 本研究の背景

本成形法が期待している特長について、従来から行われている類似な成形法には、粘土分の多いオールドセラミックスの成形に採用されている湿式の加圧成形法がある。この湿式成形法は粘土分を35~50vol%を含み、さらに水分を18vol%添加した混練後、棒状に押し出し、切断したペレットから耐火煉瓦などが加圧成形されている<sup>34)</sup>。また、このような坏土はキャピラリー域の範囲にあり、流動性をもった液状ではなく、固体としての性質をも合せている。比較して本成形法は、このような湿式成形法よりは添加するバインダおよび水分量が少ない範囲での粉末を考えており、湿式成形よりは流動学的には可塑性および擬可塑性を示す半乾式成形域<sup>35)</sup>での成形である。

本成形法の考案するに際し、東京大学生産技術研究所の中川威雄教授の指導で粉末の研究を行った先輩諸氏のこれまでの研究成果からヒントを得た。それらの研究成果をFig.1-10<sup>36)</sup>にまとめてある。とくに、水バインダを使用した凍結成形や圧縮流動成形<sup>37)</sup>は大変参考となった。しかし、これらの成形法は湿式粉末の成形であり、ホッパによる自動給粉は考えておらず、厚物であって脱バインダが容易である長所をもっているが、粉末の金型への充填性および成形体を脱バインダ後の保形性は低下する短所があった。

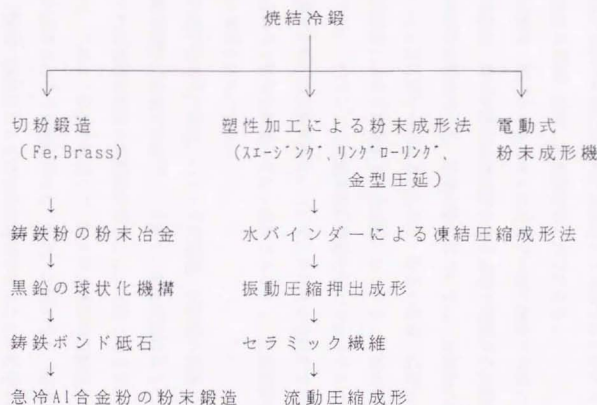


Fig.1-10 Study of powder compaction by NAKAGAWA laboratory  
(Professor Takeo NAKAGAWA) in University of Tokyo<sup>36)</sup>



### 1.3 本研究の目的

#### 1.3.1 常温加圧流動成形法の開発とその特徴

本研究の目的は、「粉末の常温加圧流動成形法」の開発と本成形法の特徴を明らかにすることにある。粉末の流動性を考えた場合、従来から考えられている充填時の粉末の流動性の他に加圧時の流動性をも考慮する必要がある。そこで粉末の流動性を2種類に分類して整理すると以下になる；

(1) 充填流動性：粉末をキャピティに充填する際の粉末の自重による流動性

(2) 圧縮流動性：粉末が金型内で圧粉される過程で発現する流動性

分類した2種類の流動性のうち、充填流動性については、金属粉の流動度試験(JIS Z 2502)として従来から測定されており、粉末の粒径、粒度分布、粉末表面の性状が流動度に大きく影響することが知られている。圧縮流動性については射出成形でのコンパウンドの流動挙動の評価としてフローテスタ<sup>33)</sup>が行われている。通常の粉末の圧縮流動性について、乾式の金型成形では粉末は圧密が加えられるのみで粉末を流動させない成形であるから、圧縮流動性は期待されておらず、考慮もされていない。

粉末の射出成形を考えた場合、バインダの種類、添加量の調整によりコンパウンドの圧縮流動性は改善できる<sup>20)</sup>。しかし、射出成形のように多量のバインダを添加すれば複雑な形状の成形体を得ることは可能となるが、脱バインダが問題となる。このような点を考慮して、粉末に2種類の流動性を付与するためには工夫が必要であろうと推測される。また、欠陥がなく、高密度な成形体を得るには2種類の流動性をともに有効に活用できることが最善である。

Fig.1-11に本成形法のプロセスを示す。流動成形で成形する粉末、顆粒粉は特別なものではなく、乾式の金型圧縮成形で通常使用されている粉末を対象とし、成形粉末には少量のバインダが混合されている。この粉末をホッパーから自動給粉し、単軸のプレスを使用して金型成形する。成形体は離型後に脱バイン

ダ、焼結する。通常の鉄粉の焼結では寸法は変化しないが、ファインセラミックス粉のような微粉は焼結時に寸法が収縮するため焼結体の寸法精度が重要になる。特に、実際の生産では、焼結後の後加工はファインセラミックス焼結体の硬度が高いためコストアップの原因になっている。

金型圧縮成形、射出成形およびスリップキャストに対する流動成形の特徴と目標を相対的に特徴をTable 1-4 に比較してある。流動成形は圧縮成形と射出成形との中間領域に位置づけられる成形法であり、両者の短所を克服し、長所を合わせ持つ成形を目的としている。本成形法は従来の金型圧縮成形を応用するために特別な設備を必要としない成形法であり、生産性は同等に優れている。粉末の流動の有無にともなう成形体の形状を比較すると、圧縮成形は形状に制約があり、圧縮成形の短所である。射出成形およびスリップキャストは形状の自由度があり、流動成形では形状の制約は減少する。成形時の温度に注目すれば、射出成形は加熱を必要とするが、圧縮成形、スリップキャストおよび流動成形は常温における成形である。成形体からの脱バインダは射出成形が最も長い時間を必要とし、射出成形の最大の短所になっている。流動成形の脱バインダは改善される。

流動成形法は圧縮成形法と比較して、金型内での粉末の流動が期待できることから、Fig. 1-12に示すような、圧縮成形では多段プレスを使用したとしても成形が困難と考えられる形状や成形が不可能と考えられる形状について単軸プレスによって成形できる可能性がある。圧縮成形では、金型と粉末および粉末間の摩擦によって成形圧が粉末全体に伝達されないことが成形を困難にする原因であり、曲率成形や非対称多段曲率形状は成形時の粉末の流動がなければ成形不可能な形状である。実験では主として、圧縮成形の不可能な薄肉カップ形状を成形し、流動成形によって良好な成形できる形状の拡大を試みている。

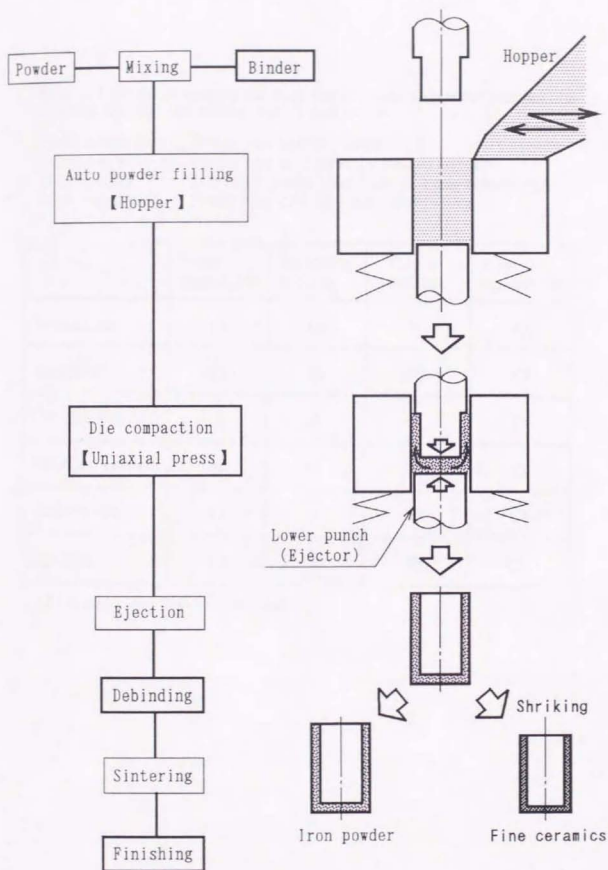


Fig.1-11 Diagram of press powder flow compaction at room temperature

Table 1-4 Relative comparison with three types of powder compaction by using die and one powder slurry compaction

Press compaction: Powder can not be flowed

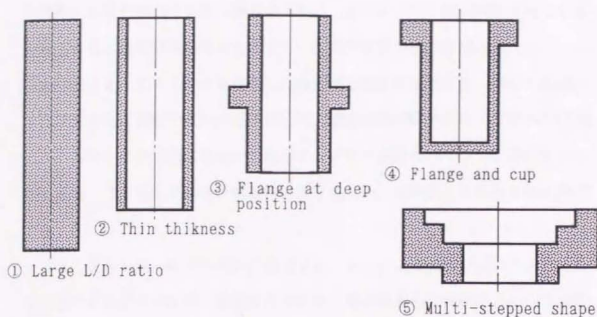
Injection molding: Powder can be flowed by heated binder

Slip casting: Slurry of powder can flow at room temperature

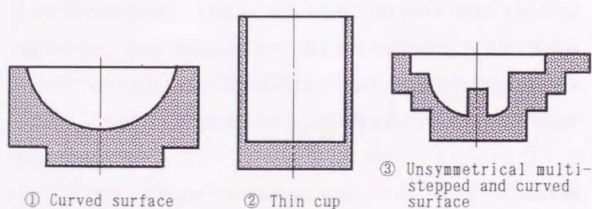
Flow compaction: Powder can flow at room temperature

	Press compaction	Injection molding	Slip casting	Flow compaction
Production	○	○	×	○
Equipment	○	○	○	○
Tooling die	△	△	×	○
Shape of compact	×	○	○	△
Temperature	○	×	○	○
Debinding	○	×	△	△

○ : Good, △ : Usual, × : Bad



(1) Shape beyond limitation by die press compaction



(2) Impossible shape of by die press compaction

Fig.1-12 Shape by flow compaction is more advantageous than shape by die press compaction

### 1.3.2 常温加圧流動成形法の適用と応用

粉末は充填流動性を満足し、かつ本成形法の特徴である圧縮流動性を付与するために混合するバインダの選択にあたり、従来から広く乾式成形されている粉末として、通常の鉄系粉末とセラミックス顆粒粉の成形を試みる。

本成形によってバインダを混合した粉末は金型内を流動でき、得られる成形体は従来の乾式成形の成形体と比較して、低密度部は解消され、成形体の密度は高くなる。この目的に合致した脱バインダ性の良好なバインダを選定する必要がある。はじめにアルミナ顆粒粉の成形を行い、本成形法の長所を明らかにする。

つぎに通常の鉄系粉末の成形に適用する。鉄系粉末の成形において求められる成形体の性質は成形体の高密度化である。鉄系粉末では焼結にともなう成形体からの高密度化は期待できないので、焼結体の密度、強度は成形体の密度によってほぼ決定される。それ故に、成形体内部に密度分布が存在する場合には、焼結体の密度、強度の最低値は成形体の最も密度の低い部分に生ずる。本成形法はバインダの混合によって成形過程において金型内で粉末の流動が期待できることから、成形体の低密度部をなくし、成形体全体の密度を高める可能性がある。

さらに、粉末の成形過程における粉末の流動について、そのメカニズムの解明を課題とする。

最後に本成形の応用として、企業が問題点としている課題について検討を考えている。



#### 1.4 本成形法の開発の目標

各種の粉末成形法の中で、生産性、量産性が最も優れている乾式の金型プレス成形における成形性の向上を基本的な研究の対象とし、開発の目標として以下の項目を設定した；

- I. 常温での乾式の金型プレス成形の特長である高い生産性を保持する。
- II. そのためには粉末の充填、成形、離型、焼結工程は従来の乾式成形の工程を変えることなく適用できる。
- III. 通常の乾式成形において成形が困難である形状の成形体を単軸の金型プレス成形にて成形でき、成形体は均一で高密度、高強度である。
- IV. バインダが混合されている本成形法の成形体は従来の乾式成形後の脱バインダ、焼結工程が適用でき、脱バインダは短時間に終了する。

#### 1.5 予想される課題

本成形法の目的から明らかなように、課題は粉末に添加するバインダの開発にある。成形工程との関係で図示するとFig. 1-13になる。通常の金型圧縮成形では使用しない特殊なバインダを色々試行することにより、本成形法の目的である2種類の流動性、(1)充填流動性：給粉の自動化には必要不可欠である、(2)圧縮流動性：成形体の均一密度および高密度化を得る、この両流動性を満足するバインダの開発が必要である。

しかしながらバインダを混合した成形体の強度は金型からの離型および成形体のハンドリングの問題となり、そのバインダは脱バインダが容易であり、高速な脱バインダ性が求められる。さらに、最終的な焼結体の強度もまた重要である。開発するバインダは以上の点を満足させるバインダの特性が必要である。

そこで、予想される課題を具体的に考えると以下に要約される、

- (1) 乾式粉と比較して、粉末の充填時の金型への充填流動性は低下し、流動度および見掛密度は低下すると予想される。
- (2) 粉末の成形過程において粉末の流動をもたらす圧縮流動性を満足するバインダであっても、自動給粉を阻害する金型およびパンチへの粉末やバインダの付着が起こる可能性がある。
- (3) 乾式の成形体と比較して、本成形法での成形体の強度および保形性を表わすラトラ値は低下する可能性がある。
- (4) 混合するバインダは、通常の脱バインダ工程によって短時間に加熱分解すること、また、添加する必要最小量を求める必要がある。
- (5) 混合するバインダは焼結性に影響せず、焼結体の強度を低下させない。

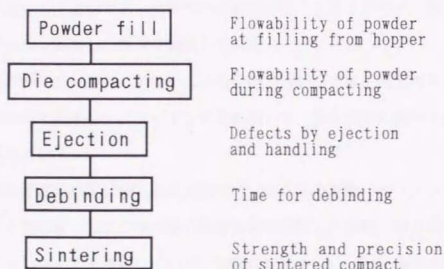


Fig.1-13 Problems of process by press powder flow compaction

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成は全体で11章あり、第1章の序論と第11章の総括を除く本論は、第2章から第10章までとなっている。各章の概略を以下に示す。

第1章の序論では、本研究の背景と目的および現在行われている粉末の金型成形法と比較した本成形法の特徴と予想される課題について説明してある。

第2章の液体バインダによる予備的考察では、本成形で混合する液体系バインダの選択方法について説明し、本成形で採用する液体バインダを予備的に選定する。

第3章では、第2章で選定した流動パラフィンによるアルミナ顆粒粉を流動性について、薄肉カップ成形を行った結果から具体的に説明する。ここでは、加圧過程における顆粒粉の圧縮流動現象が観察されている。

第4章では、第3章の成果をもとにして、微細鉄顆粒粉の流動性について実験している。

第5章の粒度分布を調整した鉄粉の圧縮流動性では、第2章の液体バインダの混合において不適切であった鉄粉の圧縮流動性の改善を目的に、第1段階として粒度分布を調整した効果を調査している。

第6章の粉末ワックスバインダによる鉄粉の流動性では、従来のステアリン酸亜鉛に加えて粉末ワックスバインダを添加して、第2段階の鉄粉の流動性の改善を試みている。

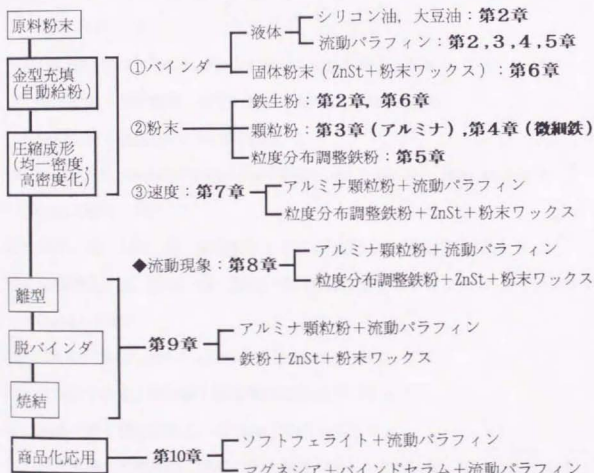
第7章の圧縮流動性試験と速度効果では、第3章の流動パラフィンを混合したアルミナ顆粒粉、および第5章の粒度分布を調整した鉄粉、第6章の粉末ワックスバインダによる鉄粉について、流動性試験を行い、加圧速度の効果を明らかにする。

第8章では、圧縮流動現象について流動のメカニズムを考察する。

第9章の成形体の離型と保形性では、実用化を考えた場合の成形体の後処理工程について確認する。

第10章の流動成形法の応用では、本成形を基本とした企業との共同研究の成果を示す。原材料粉末を変えたソフトフェライト顆粒粉の成形とマグネシア微粉末のパイプ押ししを取上げている。

第11章の総括では、加圧流動成形法の開発過程において明らかとなった研究の成果をまとめ、本成形の可能性と今後の期待について記述している。



【第1章の参考文献】

- 1) Randall M. German: Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industrial Federation(1994), 401.
- 2) 中川威雄: 塑性と加工, 27-300(1986), 193.
- 3) G. C. Kuczynski: Metals Transactions, 185(1949), 169.  
日本粉末冶金工業会: 焼結機械部品—その設計と製造—, 技術書院(1987), 47.
- 4) 日本粉末冶金工業会: 別冊 粉末冶金 一平成7年度日本粉末冶金工業会年報一, (1996), 2.
- 5) 日本セラミックス協会: セラミックス, 31-9(1996), 731.
- 6) Randall M. German: Sintering Theory and Practice, John Willey & Sons(1996), 13.
- 7) ASM Handbook, Vol.7, Powder Metallurgy(1993), 339.
- 8) 中川威雄, 天野富男: 塑性と加工, 27-309(1986), 1132.
- 9) 中川威雄: 合成化学, 34-2(1988), 2.
- 10) Randall M. German: Sintering Theory and Practice, John Willey & Sons(1996), 183.
- 11) 水谷 巖, 中村 齊, 中島稔弘: トヨタ技術, 35-1(1985), 32.
- 12) 高橋清造, 鶴 英明, 張 黎紅, 中川威雄: トライボロジスト, 38-11 (1993), 1006.
- 13) ASM Handbook, Vol.7, Powder Metallurgy(1993), 333.
- 14) 日本粉末冶金工業会編: 焼結機械部品入門(1986), 11.
- 15) 大場 毅: 塑性と加工, 32-368(1991), 1079.
- 16) 竹本恵英, 高橋和彦, 野村 正, 真鍋 明: トヨタ技術, 39-2(1989), 132.
- 17) 浅香一夫: 粉体および粉末冶金, 42-4(1995), 522.

- 18) Y. Murai, H. Isako, T. Kohno and H. Yanagawa: Proceeding of 1993 Powder Metallurgy World Congress Kyoto(1993), 475.
- 19) 齊藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 4.
- 20) 齊藤勝義: 最新金属・セラミックス粉末射出成形技術とバインド, アイビーシー (1990), 5.
- 21) 滝川 博: プラストス, No.10, 日本塑性加工学会(1992), 8.
- 22) 中川威雄, 鶴 英明: 粉体粉末冶金協会平成2年度春季大会講演概要集(1990), 106.
- 23) Dorst Co.Inc.: Metal Powder Report, 47-1(1992), 54.
- 24) 平尾隆行, 岸 雄治, 片桐武司, 山本正生, 白崎志朗: 粉体粉末冶金協会平成8年度秋季大会講演概要集(1996), 129.
- 25) S. Shima and M. A. E. Saleh: J. Am. Ceram. Soc. 76-5(1993), 1303.
- 26) A. Nohara, T. Nakagawa, T. Soh and T. Shinke: Int. J. Num. Meth. Engineering, 25(1988), 213.1
- 27) S. Tamura, T. Mitsuno and T. Aizawa: Proc. Powder Metallurgy World Congress PM94(1994), 753.
- 28) 佐野利男, 島 進: 塑性と加工, 35-400(1994), 544.
- 29) H. G. Rutz and F. G. Hanejko: Int. J. Powder Metallurgy, 31-1(1995), 9.
- 30) 水崎 久嘉: カヤバ技報, 7 (1993), 34.
- 31) 藤木 章, 真木邦雄, 三木貞雄, 和田政一, 齊藤雅基, 小林浩一: 日本機械学会第3回機械材料・材料加工技術講演会論文集, 95-38(1995-11), 165.
- 32) 日本粉末冶金工業会: 別冊 粉末冶金 一平成7年度日本粉末冶金工業会年報一, (1996), 8.



- 33) 松前利幸, 東 啓二, 松村周介: 成形加工, 2(1990), 131.
- 34) 田中愛造: 新材料成形加工事典, 丸善(1990), 54.
- 35) 久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八郎: 粉体—理論と  
応用—, 丸善(1985), 511.
- 36) 平成6年度東京大学生産技術研究所公開資料・中川研究室.
- 37) 張黎紅: 東京大学工学博士論文 (1992-3) .

## 第2章

液体バインダによる

予備的考察

## 2.1 緒 言

粉末の常温加圧流動成形法は、第1章でその特徴を示したように、少量のバインダを添加・混合した乾式の粉末を成形する方法であり、添加するバインダの性質が、粉末の充填、成形、離型、脱バインダおよび焼結に大きな影響を与えると予想される。それ故に添加するバインダの選択は、本成形法の有効性を決定する最も重要な課題の1つである。

本章では、常温常圧加圧流動成形法を開発するために粉末に添加・混合するバインダとして、先ず始めに常識的な第1歩として、液体バインダを選択し、バインダとしての必要条件についての予備的考察を行っている。実験で検討する供試粉末には、実用化されている代表的な粉末として純鉄粉を選択した。この純鉄粉は水アトマイズ法で製造され鉄粉であり、通常の鉄粉の成形で多用されており、還元粉および粉砕粉と比較して、本成形のような加圧時の粉末の流動を期待する成形には、素粉の形状が丸味を持っており有利である。実験では供試する純鉄粉について液体バインダを混合し、混合するバインダの評価は、給粉の自動化のための充填流動性および成形体内部の均一な密度のための圧縮流動性について実験によって検討した(Table 2-1)。

従来から行われている乾式の金型プレス成形のうち、鉄系粉末の成形では、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛 ( $\text{ZnSt}$ )<sup>1)-10)</sup> が広く使用されているが、他に亜鉛量の減量を目的にアミドワックスとステアリン酸亜鉛の複合体<sup>11)</sup> が商品化されている。また、成形のために添加した潤滑剤間の比較<sup>12)</sup>、成形したディスク表面の密度分布と潤滑効果との解析<sup>13)</sup>と実験結果との対応<sup>14), 15)</sup>、成形中に成形体の受ける圧力分布と成形すべり面の摩擦係数との関係<sup>16)</sup>、成形時と離型時の摩擦係数と成形体の密度との関係<sup>17)</sup>等が検討されており、使用する潤滑剤の選択は重要な課題となっている。さらに粒度分布が従来よりも粗粒側にある成形性の高い粉末の開発<sup>18)</sup>が行われている。

本成形法において添加するバインダの選定を行うにあたり、粉末の充填、成形等を考えた場合、バインダの添加にともなう粉末への影響と効果は次のように整理される。(1) 粉末とバインダの混合性、(2) バインダを混合された粉末の金型キャビティへの充填流動性、(3) バインダを添加することにともなう加圧時の粉末の圧縮流動性：ここには、得られた成形体の内部の密度の均一化と成形体の高密度化への効果の2種類が含まれる、(4) 成形体の保形性、(5) 添加したバインダの脱バインダ性、および、(6) 脱バインダ後の焼結性について吟味する必要がある。

Table 2-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder in Chapter 2

Powder		Binder	Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Granule			
Iron	Coarse	Raw	<b>Chap.2</b>	<b>Chap.2</b>	
		Controlled size distribution			
	Fine	Granule			

## 2.2 供試バインダの選定と特性

最近、注目されている粉末射出成形 (PIM) は、微粉末と数種類のバインダを組合せて加熱混合して樹脂バインダを溶解させ、バインダの流動性を利用する成形である。また、微粉末を成形する各種の成形では、成形する素粉の材質が異なるとしても、バインダなしでは成形することができない。とくに、鉄系微粉末およびファインセラミックスを成形する射出成形では、バインダの技術が成形の良否を決定する重要な課題である。

本研究で添加・混合するバインダの候補を選択するにあたり、粉末射出成形と同様に複雑な形状が成形でき、脱バインダを問題としない、中川らが開発した水バインダによるセラミックス粉末の凍結成形<sup>1)~21)</sup>に注目し、液体バインダを取上げる、凍結成形法では、水分量が 22mass% と多量に含まれる湿式の成形であるが、本成形は乾式の成形を目標としており、添加する液体バインダの量は凍結成形の場合よりは少なくしたい。

考えられる液体系バインダの中で粉末射出成形にて使用されているバインダを大別すると、(1) 高温下で液状化する固体バインダの樹脂バインダ、(2) 50℃以上の比較的低温度で液状を呈する軟質固体のパラフィンおよびワックス、(3) 常温で液状の低分子系パラフィンの3種類がある。

本章の実験で混合する液体バインダの1つとして、常温で液状を呈する低分子系パラフィンの流動パラフィンを試用する。流動パラフィンは炭素分子数が18~20と少なく、粉末の潤滑剤として通常の金型プレス成形に使用されるステアリン酸亜鉛と同程度<sup>22)</sup>であり、粉末射出成形ではコンパウンドの流動性を高める滑剤として使用されている<sup>23)</sup>。脱バインダ性には問題がない。

さらに、粉末射出成形において使用されている滑剤の流動パラフィンに加えて、金属の塑性加工において実用されている油を液体バインダの候補とし、鉱物油のシリコン油と植物油の大豆油を選択する。シリコン油は塑性加工におけ

る型鍛造での離型剤としてスプレー塗付されており、大豆油は二硫化モリブデンのような固体潤滑剤を除いて、塑性加工においては良好な潤滑性を示す油として使用されている。試用するバインダの特性をまとめるとTable 2-2となる。

バインダに要求される特性は、バインダを混合された粉末の充填流動性が良好であり、かつ圧縮流動性も優れていることである。とくに、圧縮流動性が良好でなければ、本成形の特長に合致したバインダとしては採用できない。

Table 2-2 Specific gravity and viscosity of tested liquid binders

	Specific gravity	Viscosity (37.8°C)
Liquid paraffin	0.88	43 cS
Silicon oil	0.94	10
Bean oil	0.92	52

### 2.3 バインダの評価実験

評価方法は供試するバインダの評価項目である、液体バインダの混合性、充填流動性および圧縮流動性について個々の実験を行い、相対的に比較する。実験に使用した純鉄粉(0.008mass%, KIP300AS, 平均粒径: 75  $\mu\text{m}$ , 川崎製鉄)の粒度分布はTable 2-3に示してある。鉄粉の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した結果をPhoto. 2-1に示してあり、表面には水アトマイズ鉄粉の特徴である凹凸が認められる。鉄粉には予め 0.7mass%のステアリン酸亜鉛(ZnSt: 平均粒径: 5  $\mu\text{m}$ , 試薬, 関東化学, 市販品)を混合して実験する。

純鉄粉に混合するバインダを評価して選定するためのフローチャートを作成し、液体バインダの選定を最初の一例としてFig. 2-1に示す。



Table 2-3 Particle size distribution of pure iron powder KIP300AS (0.008mass%C, Mean particle size: 75  $\mu\text{m}$ , Kawasaki Steel)

Particle size ( $\mu\text{m}$ /mass%)					
212/150	150/106	106/75	75/63	63/44	-44
3.5	21.6	26.5	9.8	19.0	19.6

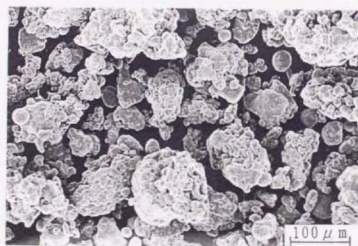


Photo.2-1 Scanning electron micrograph image of water-atomized pure iron powder KIP300AS

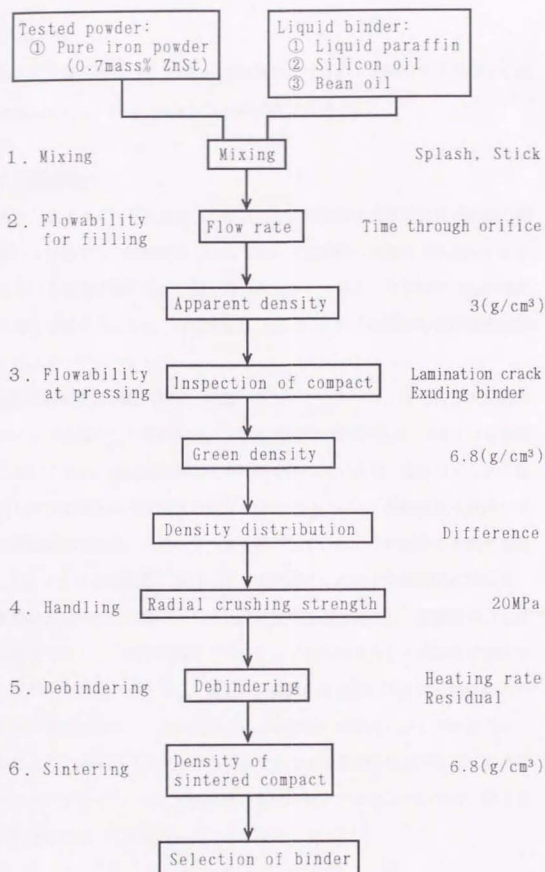


Fig.2-1 Flow chart to select liquid binder admixed with iron powder by press flow compaction

### 2.3.1 混合性

鉄粉と所定量の液体バインダの混合は乳鉢にて行い、実験室では問題なく混合できる。ただし、液体バインダは乳鉢に多少付着する。

### 2.3.2 充填流動性

始めに、液体バインダを混合した粉末の充填流動性は流動度と見掛密度の測定結果から評価する。流動度は JIS Z 2502 「金属粉の流動度測定方法」に定められている流動度測定法にて測定具のオリフィス径 $\phi 2.54$ を粉末 50gが通過する時間を測定する。また、見掛密度は JIS Z 2504 「金属粉の見掛密度試験方法」による。

純鉄粉の流動度の測定に際し、流動パラフィン、シリコン油および大豆油の液体バインダを混合した純鉄粉は、流動度測定用の治具(孔径： $\phi 2.54$ )を通過することができず、流動度の測定は不可能であった。また、液体バインダの添加にともなう純鉄粉の見掛密度の変化は Fig.2-2に示し、見掛密度は液体バインダの添加量の増大にともなって大きく低下している。その理由を考察するために、Fig.2-3 には純鉄粉に液体バインダを混合した様子を模式的に示した。

純鉄粉に混合された液体バインダは純鉄粉の表面に付着し、純鉄粉が少し湿った状態となり<sup>24)</sup>、純鉄粉間にブリッジングを形成するため流動度は測定できず、見掛密度の低下が大きく、粉末の自動給粉のために不可欠な純鉄粉の充填流動性は満足されない。この結果から、純鉄粉への液体バインダの混合は、純鉄粉の表面に液体バインダが存在するために充填流動性を低下させ、不適切であることが分かった。そこで純鉄粉の充填流動性の改善については、第5章および第6章において再度試みることになる。

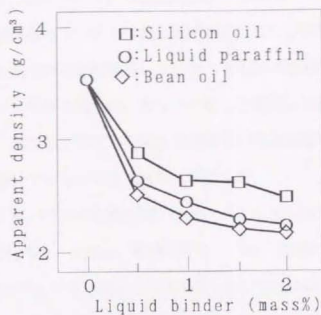


Fig.2-2 Change in apparent density to content of liquid binder by measured JIS Z 2504 from KIP300AS pre-mixed 0.7 mass% ZnSt

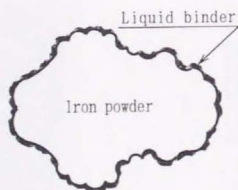


Fig.2-3 A sketch of liquid binder stucked on surface of KIP300AS

### 2.3.3 圧縮流動性

次に、添加した液体バインダの圧縮流動性の評価は、カップ形状の成形によって得られた成形体について、外観の欠陥観察、成形体密度の測定、成形体内部の密度分布の測定から比較検討した。カップ形状は単純な形ではあるが、給粉状態からカップを得る場合に、カップの壁部と底部には粉末の圧縮比に大きな差が生ずる。本成形で研究の対象とする粉末の圧縮流動性を実験から検討するには適切な形状であると考えて成形に採用した。

供試粉末は液体バインダを混合後、Photo.2-2 に示した金型セットを使用して、カップ形状(外径： $\phi 20\text{mm}$ ，壁部の厚さ：3mm，壁部の高さ：20mm)に単軸プレス成形した(Fig.2-4)。Photo.2-3は得られた成形体の外観を示す。成形はダイの下にバネを介したフローティングダイ法であり、成形に際し、金型の摺動部にはZnStアルコール溶液を塗付し、成形圧は  $588\text{MPa}$  ( $6\text{tonf/cm}^2$ ) とした。



Photo. 2-2 Forming tool set

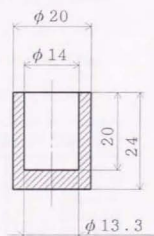
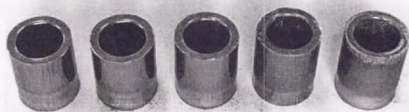


Fig.2-4 Dimensions of formed green compact (mm)

純鉄粉の成形体の外観を観察した結果を Table 2-4に示す。バインダの混合なしでは、カップ壁部の表面が荒れており、密度が低いことは明らかである。また、バインダの多量な添加では、成形体の表面にバインダのしみ出しが発生し、つぎの給粉に悪影響を与えると予想されることから、欠陥と考えた。流動パラフィンを混合した場合、良好な成形体が得られる領域と明らかな欠陥が認められる領域がある。シリコン油の混合では成形体の底部に油膜切れによる引っかき傷が発生し、大豆油の混合ではカップ壁部にラミネーションクラックが発生しており、ともに本成形の添加剤として適切でないと判断した。



LP:2mass% 1.5mass% 1.0mass% 0.5mass% LP:Non  
Photo.2-3 Green compact formed from KIP300AS admixed with liquid paraffin (LP)

Table 2-4 Evaluation to green compact formed from pure iron powder admixed with 0.7 mass% zinc stearate and various contents of liquid binders by compacting pressure of 588 MPa

Binder	Content of liquid binder (mass%)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Liquid paraffin	◎ <sup>RW</sup>	◎	◎	△ <sup>#</sup>	○ <sup>RW・#</sup>
Silicon oil	◎ <sup>RW</sup>	□	□	□ <sup>RW・#</sup>	□ <sup>RW・#</sup>
Bean oil	◎ <sup>RW</sup>	△ <sup>RW</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>

◎:Good, ○:Small crack at cup wall,

△:Crack at bottom, □:Scratch on wall,

▲:Lamination crack at cup wall,

RW:Rough wall, #:Exuding liquid binder from compact



つぎに、成形体の密度とバインダの添加量との関係を Fig.2-5に示す。成形体の密度はバインダの添加量の増加にともなって高くなり、添加量が0.5、1.0 mass% で最大値となり、それ以上の添加量では成形体の密度は低下した。このような液体バインダの添加による成形体の密度上昇は本成形の効果であり、先に混合されている0.7mass%ZnStの潤滑効果が不足していることを示している。また、実験におけるカップ形状の成形では、ZnStのみの混合では高密度な成形体を得ることが不可能であることをこの結果は示している。成形体の密度を比較した場合、成形体の密度上昇は流動パラフィンの混合が大きく、シリコン油、大豆油の混合では少ないことが分かった。

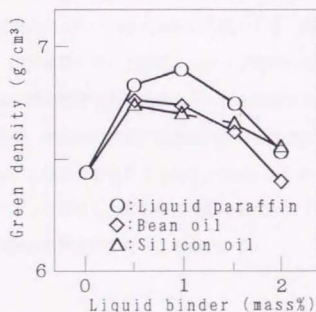


Fig.2-5 Relation between green density formed from KIP300AS and content of liquid binder under compacting pressure of 588 MPa

成形体各部の密度は成形体をカップ壁部と底部に切断分離後におおの測定し、バインダの添加量との関係で図示しており、Fig. 2-6 は流動パラフィンを混合した場合、Fig. 2-7 はシリコン油を混合した結果を示す。

バインダを添加しない通常の乾式成形では、成形体の底部とカップ壁部の密度差は大きく、各図ともにバインダの添加量の増加にともない密度差は減少した。密度差の減少は、底部の密度低下とカップ壁部の密度上昇が同時に進行した結果であり、カップ壁部の密度上昇はバインダの適量添加にともなって起こった底部からカップ壁部への鉄粉の流動・流入が原因であると考えられる。とくに、Fig. 2-6 に示した流動パラフィンを1.0mass%添加した場合には、成形体のカップ壁部の密度が高く、かつ成形体内部の密度差は少ない。

流動パラフィンの添加の有無における鉄粉の充填時および成形体の密度分布を概念的に示すと Fig. 2-8になる。流動パラフィンの混合なしでは底部のみの高密度化が顕著であるが、流動パラフィンを混合した鉄粉の成形では、カップ壁部と底部との圧縮比が1.8 : 7.0と大きいにも関わらず、成形体内部の密度差は縮小しており、成形過程において底部からカップ壁部への鉄粉の流動が多量に起こり、成形体内部の密度の均一化が進行したと推定できる。

成形体の外観観察、成形体の密度、成形体内部の密度差に注目し、各液体バインダの混合について最良な結果をまとめるとTable 2-5 が得られた。比較すると、流動パラフィンを混合した成形体は欠陥の発生がなく、成形体は高密度であり、成形体内部の密度差は少ないことが分かる。

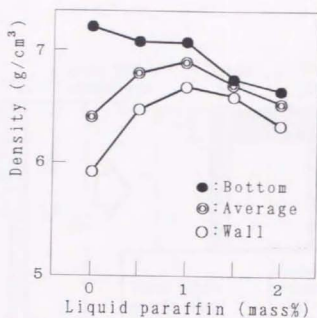


Fig.2-6 Relation between local density of green compact formed from KIP300AS and content of liquid paraffin under compacting pressure of 588 MPa

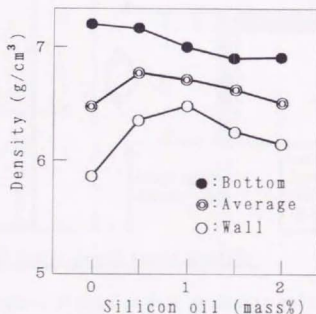
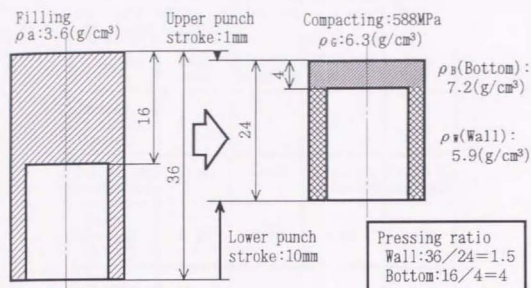
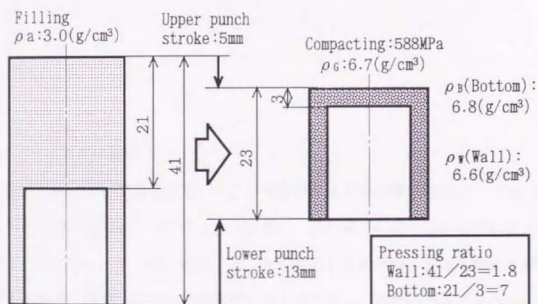


Fig.2-7 Relation between local density of green compact formed from KIP300AS and content of silicon oil under compacting pressure of 588 MPa



(A) 0.7mass% ZnSt only



(B) 0.7mass% ZnSt+1.5mass% liquid paraffin

Fig.2-8 Schematic figures of filling density and green density under compacting pressure of 588 MPa by change in liquid paraffin content

Table 2-5 The best green compact formed from pure iron powder admixed with 0.7 mass% ZnSt and liquid binders

Binder	ZnSt only	Liquid paraffin	Silicon oil	Bean oil
Content of binder (mass%)	0.7	1.0	0.5	0.5
Evaluation to compact	Good	Good	Scratch on bottom	Crack at cup wall
Green density (g/cm <sup>3</sup> )	6.46	6.88	6.68	6.70
Density difference (g/cm <sup>3</sup> )	1.25	0.36	0.79	0.33

## 2.4 バインダの選定

本成形法において混合するバインダを評価する予備的考察を行い、Fig. 2-1に示した選定過程のフローチャートに従い、これまでに得た評価を表にまとめるとTable 2-6 となった。液体バインダを混合した純鉄粉の充填流動性を評価する流動度は最悪であり、見掛け密度は不十分であることが分かる。また、圧縮流動性について、流動パラフィンの混合は成形体の欠陥がなく、成形体密度は高く、内部の密度差が少なく、圧縮流動性を満足する混合の条件がある。

これまで結果から、本成形で採用するバインダの候補と添加量は次の考えに従って、両者共に満足できるバインダを選定しなければならないことが分かった。

- (1) 液体バインダを混合した純鉄粉の金型キャビティへの充填性を評価する場合、常温でのフィーダによる自動給粉が可能であるためには、純鉄粉の充填流動性を表わす流動度の測定が可能な純鉄粉でなければならない。
- (2) さらに、加圧時の圧縮流動性の評価では、純鉄粉の成形体は高密度であることおよび成形体内部に低密度部が残存しないことが基準となる。

この考えに従えば、純鉄粉の成形では、液体バインダの混合は、純鉄粉の充填流動性を満足させないことから、不適切であると判断せざるを得ない。

Table 2-6 Evaluation to characteristics of pure iron powder KIP300AS admixed with 0.7 mass% ZnSt and liquid binder, and evaluation to green compact formed under compacting pressure of 588 MPa

Binder	ZnSt only	Liquid paraffin	Silicon oil	Bean oil
Mixing to powder	◎	○	○	○
Flow rate of powder	◎	■	■	■
Apparent density	◎	△	△	△
Defect of compact	△	◎	■	■
Green density	■	◎	△	○
Uniformity of density	■	◎	△	○

◎ : Best, ○ : Good, △ : Bad, ■ : Worst



## 2.5 結 言

純鉄粉を供試粉末として、液体バインダの添加・混合にともなう本成形法への影響について予備的な考察を行い、添加・混合する液体バインダの選択について検討して、以下の結果を得た。

- 1) 水アトマイズ純鉄粉にステアリン酸亜鉛と液体バインダの流動パラフィン  
を混合したものは、カップ形状の成形における圧縮流動性は満足できるものであった。しかし、シリコン油、大豆油をバインダとして用いたものは、成形体に欠陥を発生させ、本成形には使用できないことが分かった。
- 2) 水アトマイズ純鉄粉の充填流動性に関しては、使用した液体バインダの全てについて不適切であった。充填流動性は鉄粉の表面に液体バインダが残存すると不適切となることが分かった。
- 3) これらの予備的考察から、給粉自動化のための充填流動性と均一密度のための圧縮流動性の両流動性を満足させるバインダの開発が課題であることが明らかになった。

### 【第2章の参考文献】

- 1) 沖本邦郎, 佐藤富雄, 山川俊夫: 粉体および粉末冶金, 22-7(1975-11), 213.
- 2) 武川淳二郎, 増田良道: 粉体および粉末冶金, 23-4(1976-6), 149.
- 3) 本田忠敏: 粉体および粉末冶金, 28-8(1981-11), 295.
- 4) 黒木英憲, 林桂: 粉体および粉末冶金, 29-3(1982-4), 79.
- 5) 本田忠敏: 粉体および粉末冶金, 30-8(1983-11), 311.
- 6) 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 33-4(1986-6), 187.

- 7) 黒木英憲：粉体および粉末冶金, 33-7(1986-9), 361.
- 8) 黒木英憲：粉体および粉末冶金, 33-7(1986-9), 367.
- 9) 黒木英憲：粉体および粉末冶金, 35-8(1988-11), 748.
- 10) 日本鉄鋼協会編：鉄鋼便覧 第3版 V, 丸善(1982), 479.
- 11) ヘガネスジャパン(株)カタログ, PM94-2J, 17.
- 12) R. M. German: Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation(1994), 179.
- 13) G. F. Bocchini: Proceeding of Advances in Powder Metallurgy and Particle Materials-1995(1995), Part 2, 2-115.
- 14) G. F. Bocchini, V. Fontanari and A. Molinari: Proceeding of Advances in Powder Metallurgy and Particle Materials-1995(1995), Part 2, 2-141.
- 15) G. F. Bocchini, V. Fontanari and A. Molinari: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress PM94(1994), Vol.1, 745.
- 16) E. Ernst and D. Barnekow: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress PM94(1994), Vol.1, 673.
- 17) G. Mair: Metal Powder Report, 46-9(1991), 60.
- 18) S. Saito et al: Metal Powder Report, 47-9(1992), 28.
- 19) 齊藤勝義：ファイセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー (1985), 387.
- 20) 中川威雄, 高橋信行, 野口裕之, 張 黎紅：粉体および粉末冶金, 34(1987), 383.
- 21) T. Nakagawa, L. Zhang, H. Noguchi, N. Takahashi and K. Suzuki: Modern Developments in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation(1988), 763.

- 22) 齊藤勝義：ファイセラミックスの成形と有機材料，シーエムシー（1985），30.
- 23) 寒川喜光：セラミックス，29(1994)，7，585.
- 24) J. Tengzelius and U. Engstrom: Powder Metallurgy, 28-1(1985)，43.

【第2章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造，中川威雄：粉体粉末冶金協会平成2年度秋季大会講演概要集，176-177(1990-11/16)，「液状バインダを添加した鉄粉末の加圧流動成形」.
- 2) 高橋清造，中川威雄：生産研究，43-11(1991-11)，100-103，  
「研究速報；鉄粉末の加圧流動成形による内部欠陥の改善」.
- 3) 高橋清造，中川威雄：粉体および粉末冶金，39-1(1992-1)，10-15，  
「鉄粉末の加圧流動成形（第1報）-成形試験による粉末の流動性評価-」.
- 4) 高橋清造，中川威雄：平成4年度塑性加工春季講演論文集，259-262  
(1992-5/24)，「液状バインダを添加した鉄粉末の流動性」.
- 5) 高橋清造，中川威雄：生産研究，45-6(1993-6)，393-400，  
「解説：粉末の加圧流動成形」.
- 6) 高橋清造，鶴 英明，張 黎紅，中川威雄：トライボロジスト，38-11，  
(1993-11)，1006-1012，「解説：プレス粉体成形のトライボロジーと新しい成形方法の試み」.
- 7) 高橋清造，中川威雄：第45回塑性加工連合講演会，135-138(1994-10)，  
「鉄粉末の流動成形におけるバインダの評価」.

### 第3章

## 流動パラフィンを添加した アルミナ顆粒粉の流動性

流動パラフィン添加量 (%)	流動性 (JIS Z 8802)	流動性 (JIS Z 8802)	流動性 (JIS Z 8802)	流動性 (JIS Z 8802)
0	1.0	1.0	1.0	1.0
1	1.0	1.0	1.0	1.0
2	1.0	1.0	1.0	1.0
3	1.0	1.0	1.0	1.0
4	1.0	1.0	1.0	1.0
5	1.0	1.0	1.0	1.0
6	1.0	1.0	1.0	1.0
7	1.0	1.0	1.0	1.0
8	1.0	1.0	1.0	1.0
9	1.0	1.0	1.0	1.0
10	1.0	1.0	1.0	1.0

### 3.1 緒 言

前章の「第2章 液体バインダによる予備的考察」において、液体バインダを混合した鉄粉は充填流動性を評価する流動度が測定できず、鉄粉の表面に液体バインダが残存すると充填流動性を満足させないために不適切であることが分かった。しかしながら、ステアリン酸亜鉛と流動パラフィンを混合した鉄粉は圧縮流動性を満足できた(Table 3-1)。

本章では代表的なセラミックス粉末であるアルミナ顆粒粉を供試粉末とし、前章において圧縮流動性を満足させることができた流動パラフィンを混合した顆粒粉の充填流動性、圧縮流動性について実験によって検討する。

Table 3-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder until Chapter 2

Powder \ Binder		Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)	Granule		<b>Chap.3</b>	
Iron	Coarse	Raw	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎
		Controlled size distribution		
	Fine	Granule		

Filling : Flowability of powder at filling

Pressing : Flowability of powder at pressing

Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

実験において酸化物系のセラミックス粉末を取扱う主たる理由は、炭化物系セラミックス粉末および窒化物系セラミックス粉末と比較して、成形体の脱バインダおよび焼結の雰囲気に関心する点なく実行できる利点があることによる。本成形法が確立されたなら、炭化物系セラミックス粉末および窒化物系セラミックス粉末の成形にも問題なく適用できると考えている。また、セラミックス焼結体のような高硬度な製品では、焼結体の後加工はダイヤモンド砥石による研削以外に、後加工の費用が製品コストの大部分を占めると言われており、焼結体寸法の高精度化は製品化の重要な課題の一つである。

実験では本成形法の特長を明らかにする目的から、通常の乾式金型プレス成形では成形が困難と考えられる薄肉カップの成形実験を行い、顆粒粉の圧縮流動性を評価すると共に、適正条件を把握する。さらに、オートグラフ試験機を使用した薄肉カップ成形において、加圧過程におけるアルミナ顆粒粉の圧縮流動現象の観測を試みている。素粉末は粉碎された微粉末であり焼結性が優れており、本成形による成形体内部の密度分布の不均一が焼結体の寸法精度として容易に測定できる。顆粒粉の評価は、充填流動性および圧縮流動性であり、顆粒粉の自動給粉が可能であるための充填流動性は流動度と見掛け密度を測定し、成形体の高密度化および成形体内部の密度の均一化を得るための圧縮流動性は成形体内部の密度分布および焼結体の寸法精度から検証する。

ファイナセラミックスの優れた耐熱性、高強度、電気絶縁性を活用した機械部品としての用途は増加しつつある。セラミックスの成形は粉末冶金法が唯一の方法であり、第1章で記述したように、最も広く採用されている成形法は、造粒された顆粒粉を乾式で成形する金型プレス成形法である<sup>1)</sup>。この成形は、鉄系粉末の成形と同様に成形過程における摩擦のために成形できる形状が制限される。また、複雑な形状の成形ができるセラミックス粉末の射出成形(CIM)は、1980年代に日本で実用化された注目されている成形技術であり、自動車用



エンジンのターボチャージャーロータの成形法として良く知られている。CIMは45vol%程度の樹脂を中心としたバインダを含み、ファインセラミックスの複雑な形状の部品の量産方式とし優れた成形法である。

CIMの長所は従来の粉末成形法では不可能とされていた3次元の複雑な形状の精密部品をプラスチックの射出成形の利点を生かして、Near Net Shapeに高い生産性で製造でき、焼結体の相対密度は95%以上と高密度で、高強度な焼結体が得られる。

しかしながら、CIMは焼結性が優れたタッパ密度が高い微細で高価な球状粉を成形する必要がある<sup>2)</sup>、成形体は多量のバインダを含むために長時間の脱バインダ工程を要し<sup>3)</sup>、かつ脱バインダできる成形体の厚さが制限され<sup>4)</sup>、さらに焼結時には、大きな寸法の収縮が発生する<sup>5)</sup>等の短所がある。それ故に、CIMでは複雑な形状の小物部品を中心に製造されている<sup>6)</sup>。また、CIMでは成形体内部の密度差は解消できるとの前提条件で成形が行われているが、射出されたコンパウンドの分岐、合流があり、かつ成形過程における粉末と樹脂バインダの混練物であるコンパウンドの冷却にともなう流動性の低下によって金型の細部への保圧の伝播が充分でない場合には、成形体にウェルドライン等の欠陥が発生する場合がある<sup>7)</sup>。

セラミックス系微粉末および鉄系微粉末の射出成形技術の研究および実用化は著しく、国際シンポジウム<sup>8)</sup>が開催され、多数の研究が発表されている。さらに粉末冶金の国際会議<sup>9)</sup>においても、射出成形に関係する研究が多数発表されている。射出成形の研究を大別すると、(1)成形のモデル化・シミュレーション化技術があり、相澤らのグループが精力的に研究を発表している<sup>10)</sup>。(2)脱バインダの高速化については、各種の特許があり<sup>11)</sup>、生産性の向上と焼結体の大型化が目的である。(3)製品化の技術では、中川ら<sup>12)</sup>が脱バインダの簡便化と高速化を目的に開発した凍結成形が最近になって再度注目され、

新たな研究<sup>13)</sup>が行われ、焼結体の大型化と脱バインダ性の改善が期待されている。以上のような最近の研究は、シミュレーションによる成形の事前検討と射出成形の基本的な欠点である脱バインダの改良が主として行われており、脱バインダについては、抽出法と加熱法の組合せ<sup>14)</sup>や超臨界二酸化炭素を用いる方法<sup>15)</sup>によって、脱バインダの高速化は前進しているが、現状では決定的な解決策までには到達していない。

セラミックス顆粒粉の乾式の金型プレス成形は、生産性が高く、成形体の寸法精度が高いことから、セラミックスの成形法としては、58%の分野を占めている<sup>1)</sup>。しかしながら、顆粒粉の乾式の金型プレス成形には未だ多くの問題点<sup>16)</sup>が残されている。すなわち、(1) 金型への充填の不均一性、金型内の粉末の嵩比重の変動、(2) 加圧中の圧力不均一による成形体中での嵩密度の不均一性、(3) 封じ込められた空気によるラミネーション、(4) 成形の高圧化およびバインダの使用量に起因する圧力ラミネーション、(5) 薄肉部の成形が難しい等がある。その主たる原因は、鉄系粉末の乾式成形と同様に、顆粒粉間の摩擦や顆粒粉と金型との摩擦によって、加圧による成形体内の圧力分布と密度分布が同じではない<sup>17)</sup>ことが報告されている。

製造現場では、顆粒粉のロット変更により不良品が多発する場合がある。その原因とし、粉末から顆粒粉への造粒は一般的には樹脂を混合したスラリーからのスプレードライによって行われたために、スプレードライ時の気温、湿度は顆粒粉の性質に微妙な影響を与え、さらに、成形時の気温、湿度もまた成形体の善し悪しに影響すると考えられている。顆粒粉に含まれる水分量<sup>18)</sup>、バインダの混合量の微妙な変化<sup>19)</sup>やバインダの種類<sup>20)</sup>、バインダの量とスブリグバック量との関係<sup>21)</sup>、成形圧の影響<sup>22)</sup>が研究されているが、成形体に不良が発生するのは、セラミックス顆粒粉の乾式成形において良好な成形体を成形できる形状の領域が狭いことによると考えられる。

もし、セラミックス微粉末を顆粒粉に造粒することなく、乾式の金型プレス成形を行うためには、粒子が多数凝集している微粉末で起こりやすい不均一な充填<sup>2,3)</sup>を解消する必要がある。そのためには長時間の微粉末の解砕と潤滑剤を混合する処理が必要となる。さらに、脱バインダ工程では、添加した潤滑剤の加熱分解が急激に起こり、成形体に発生するクラックや割れを防止するためには、添加する潤滑剤は一種類ではなく、数種類を混合した潤滑剤を使用する必要がある、必然的に脱バインダ時間は長くなる。また、脱バインダ後には成形体の保形性が失われるために、脱バインダと焼結は連続工程で行う必要があると予測される。現実には、高い生産性を有する乾式成形の利点が失われることから、セラミックス微粉末に多量の潤滑剤および固体バインダ、液体バインダを添加した直接的な乾式の成形は行われていない。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 供試粉末のスプレードライ造粒と顆粒粉の成形

素粉の造粒から焼結までの本成形法の工程は Fig. 3-1 に示してある。成形に使用したアルミナ顆粒粉は(平均粒径:  $100\text{ }\mu\text{m}$ 、高木産業提供、丸久軸葉が顆粒粉製造、素粉: A-21、住友化学工業、素粉の平均粒径:  $4\text{ }\mu\text{m}$ 、比重: 3.95)は 3mass%のPVA(ポリビニルアルコール)をバインダとし、他に離型剤としてメチルセルローズ: 0.6mass%、ステアリン酸エマルジョン: 0.4mass%を混合し、スプレードライ法によって造粒されており、1mass%程度の水分を含んでいる。顆粒粉の粒度分布はTable 3-2に、外観のSEM写真を Photo. 3-1 に示す。顆粒粉には流動パラフィンとアセトンと同時に乳鉢にて混合後、アセトンを揮散させた後に成形した。給粉は計量した 13gの顆粒粉を金型のダイキャビティ内に落とし込み充填とし、成形は単軸の 294kN(30tonf)油圧プレス(PHV30AS-400、東和精機)を使用した。成形圧は98MPaから294MPaまでとし、保持時間は10秒間とし

ている。成形体の形状・寸法は Fig. 3-2に示した薄肉カップであり、第2章における成形体よりは薄肉形状でカップ壁の高さが長く、外径：20mm、カップ壁の肉厚：2mm、壁の高さ：30mm (Photo.3-2)となっている。アルミナ顆粒粉の圧縮流動現象の観測は 98kN(10tonf)のオートグラフ試験機(AG-10T, 島津製作所)を使用し、圧粉速度：2mm/min において薄肉カップ成形を行い、パンチストロークに対する成形圧力を記録し、線図に現れる変曲点から検討している。

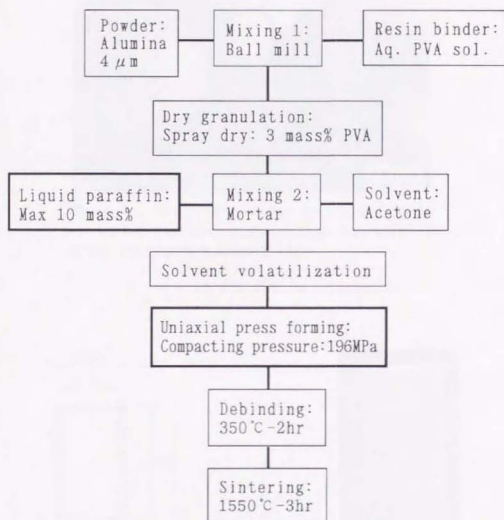


Fig.3-1 Process diagram of spray dry granulation from fine alumina powder and press flow compaction from alumina granule admixed with liquid paraffin by using uniaxial press machine at room temperature

Table 3-2 Particle size distribution of alumina granule with 3 mass% PVA by spray dry

Particle size ( $\mu\text{m}/\text{mass}\%$ ) , Mean : $100\mu\text{m}$					
+212	212/150	150/106	106/75	75/53	-53
0	10.8	32.0	32.8	12.5	11.9

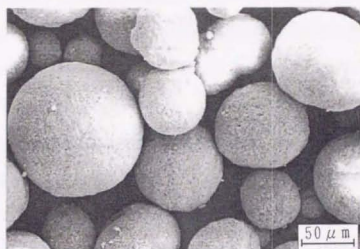


Photo.3-1 Scanning electron micrograph image of tested alumina granule admixed with 3 mass% polyvinyl-alcohol (PVA)

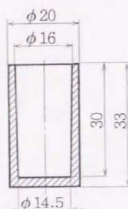


Fig.3-2 Dimension of formed green compact (mm)

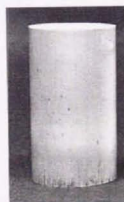


Photo.3-2 External appearance of green compact



### 3.2.2 成形体の評価方法

得られた成形体は始めに外観を観察し、流動パラフィンのしみ出し、成形体の内外表面の肌荒れ、クラックの発生、粉末の剥離の有無などを判定する。次に、成形体の全体密度を測定後、成形体のカップ底部と壁部に切断分割し、おのおの密度を測定して、成形体内部の密度分布を求めた。

本成形で研究の対象として取扱っている、粉末を成形する過程において生ずる粉末の流動を測定する方法は未だ確立されていない。そこで、実験では成形体内部の密度分布から、加圧時の粉末の圧縮流動性を定性的に推定している。

### 3.2.3 成形体の脱バインダおよび焼結

脱バインダと焼結の温度-時間線図を Fig. 3-3に示す。成形体からの脱バインダは昇温速度： $30^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ とし、 $350^{\circ}\text{C}$ で 2hr保持する加熱分解法であり、 $350^{\circ}\text{C}$ の 2hr保持は、脱バインダ後の保形性を考慮し、造粒のために添加されているPVAの約80%が揮散する温度と保持時間<sup>24)</sup>を決定した。焼結は電気炉を使用して大気中にて行い、 $1550^{\circ}\text{C}$ の3hr保持後に炉冷した。

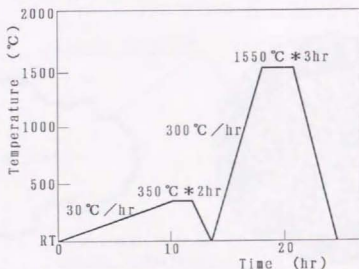


Fig.3-3 Temperature-time diagram of debinding and sintering on green compact from alumina granule



### 3.3 実験結果および考察

#### 3.3.1 流動パラフィンを混合した顆粒粉の充填流動性

顆粒粉の充填流動性の評価は、第2章と同様に、流動パラフィンを混合した顆粒粉の流動度および見掛け密度を測定して行った。Fig.3-4は流動パラフィンの添加量に対する流動度、Fig.3-5は見掛け密度を示す。流動度、見掛け密度ともに流動パラフィンを添加しても低下しない。ただし、10mass%のような多量の流動パラフィン添加では、測定治具のオリフィスを通過させるには軽いタップの付与が必要であった。第2章の純鉄粉の場合は流動度の測定ができていないが、顆粒粉への流動パラフィンの添加では流動度の測定に問題はない。その理由をFig.3-6に模式図的に示す。アルミナ顆粒粉への流動パラフィンの混合では、流動パラフィンはPVAによる顆粒粉への造粒過程において水分の蒸発によってできた顆粒粉の気孔に毛細管現象によって浸透しており、顆粒粉の表面に付着・残存している量が少なく、鉄粉の結果と比較して、流動度および見掛け密度は低下しないと考えられる。この結果から、粉末の自動給粉を可能にする充填流動性は、顆粒粉のように流動パラフィンを内部に浸み込ませることにより満足できることが明らかとなった。

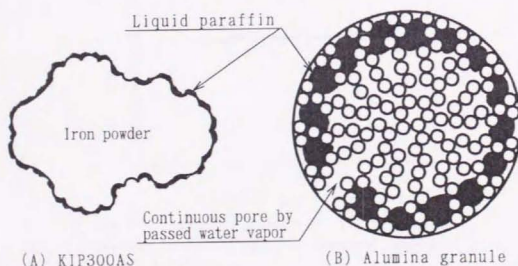


Fig.3-6 A sketch of liquid paraffin on surface of KIP300AS and into alumina granule

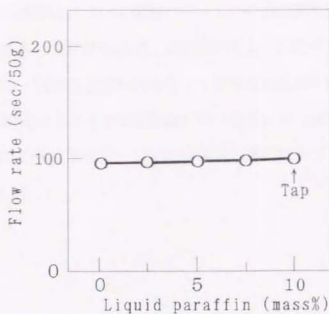


Fig.3-4 Change in flow rate of alumina granule to liquid paraffin content measured by JIS Z 2502

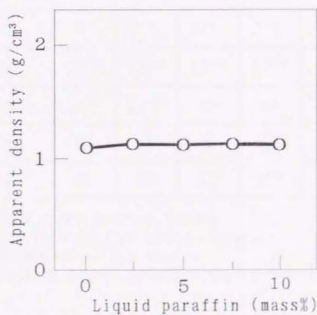


Fig.3-5 Change in apprent density of alumina granule to liquid paraffin content measured by JIS Z 2504

### 3.3.2 成形体内部の密度分布と圧縮流動性

Table 3-3 は各成形圧について流動パラフィンの添加量を変化して得られた成形体の外観を観察した結果を示す。成形圧が低く、流動パラフィンの添加量が少ない成形体は、低密度と思われるカップ壁部の肌荒れが観察され、一方、成形圧が高く、流動パラフィンの添加量が多い場合には、成形体から流動パラフィンのしみ出しが発生するが、いずれの場合も金型およびパンチからの成形体の離型に問題はない。

Table 3-3 Evaluation to green compact formed from alumina granule by change in compacting pressure and content of liquid paraffin

Compacting pressure (MPa)	Liquid paraffin (mass%)				
	0	2.5	5.0	7.5	10.0
98	□ <sup>RW</sup>	□ <sup>RW</sup>	□ <sup>RW</sup>	□ <sup>RW</sup>	◎
196	□ <sup>RW</sup>	□ <sup>RW</sup>	◎	◎	□ <sup>#</sup>
245	◎	◎	◎	□ <sup>#</sup>	□ <sup>#</sup>
294	◎	◎	□ <sup>#</sup>	□ <sup>#</sup>	□ <sup>#</sup>

◎ : Good green compact formed

□ : Possible to form green compact

RW : Roughness at cup wall

# : Exuding liquid paraffin from green compact

Fig.3-7 は成形体の密度と流動パラフィンの添加量との関係を示す。各成形圧について流動パラフィンの添加量が増加すると成形体の密度は上昇する。但し、成形圧が196MPa、294MPaの場合には、流動パラフィンの添加量が5.0mass%において成形体の密度は最高値となった。このような適量のバインダを添加した成形体の高密度化は本成形法の目的の1つである。

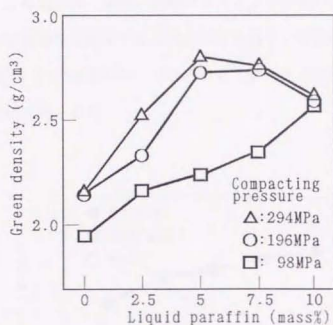


Fig.3-7 Relation between green density and liquid paraffin content by change in compacting pressure

成形体の密度分布について、流動パラフィンを添加しない乾式プレス成形から得られた成形体を切斷分割し、カップ底とカップ壁の密度をおおの測定した結果を Fig.3-8に示す。乾式のプレス成形では成形圧を上昇しても成形体内部の密度差は大きい。Fig.3-9 は成形体各部の密度と流動パラフィン添加量との関係の一例として成形圧：196MPaの結果を示す。カップ壁の密度は流動パラフィンの添加量にともない急上昇し、添加量が5.0mass%以上では成形体内部の密度差は急激に減少し、6.7mass%以上において成形体内部の密度分布は均一化した。流動パラフィンを6.7mass%混合した成形体各部の密度と成形圧との関係をFig.3-10に示してあり、成形圧が196MPa以上で成形体内部の密度差はほぼ解消されている。この結果は、適量の流動パラフィンを添加した顆粒粉には成形過程における圧縮流動性が満足できるほど付与されていることを示しており、成形体の高密度化、内部密度の均一化をもたらすほど充分な圧縮流動性を持つ顆粒粉がこの実験で得られた。

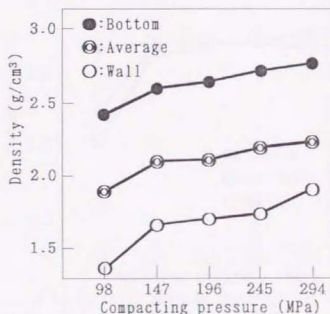


Fig.3-8 Relation between local density of green compact admixed without liquid paraffin and compacting pressure

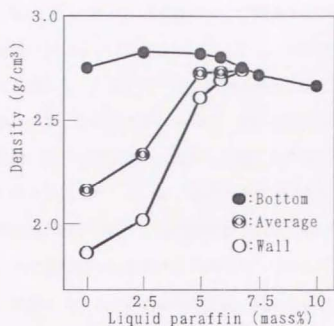


Fig.3-9 Relation between local density of green compact and liquid paraffin content by compacting pressure of 196 MPa

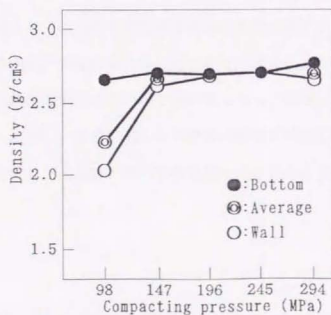
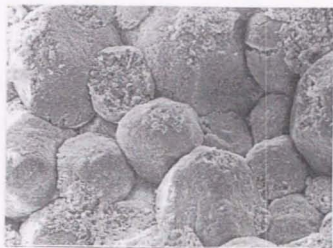


Fig.3-10 Relation between local density of green compact admixed with 6.7 mass% liquid paraffin and compacting pressure



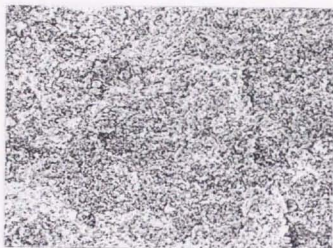
Photo. 3-3, Photo. 3-4は脱バインダ後のカップ壁部および底部から採取した試料の破面を流動パラフィンの有無について比較した SEM写真を示す。カップ壁部を観察した写真から、流動パラフィン添加の有無による破面の相違は明らかであり、流動パラフィンの添加がない場合、顆粒粉は圧粉されて変形しているが、元の顆粒粉の形状が判別でき、変形した顆粒粉の間には気孔が残っており、低密度であることを示している。流動パラフィンの添加量が6.7mass%の写真では顆粒粉の境界は不鮮明で、元の顆粒粉の形状は識別できない。また、底部の破面はともに顆粒粉の元の形状が判別できないほど圧粉されている。破面観察の結果、流動パラフィンの添加なしでは、成形圧がカップ壁部まで十分に伝達されていないために元の顆粒粉の形状が残っている。一方、適量の流動パラフィンを添加した成形では成形圧がカップ壁部まで伝達され、顆粒粉は元の形状を留めていないほど均一に圧縮されたことを写真は示している。

加圧流動成形で添加した流動パラフィンは、顆粒粉の圧粉過程では、顆粒粉を変形させ、さらに元の形状が破壊された後の金型内での顆粒粉の流動を促進させ、その結果として成形圧を成形体の各部のまで伝達する効果があると考えられる。成形体内部の密度の変化に注目すると、流動パラフィンが混合され、顆粒粉の元の形状が識別できないほど高密度となった底部の顆粒粉は、底部からカップ壁部へ流動し、その結果カップ壁部の顆粒粉は成形圧を受け、カップ壁部の密度は上昇し、成形体内部の密度は均一化されると考えられる。



(A) Non liquid paraffin

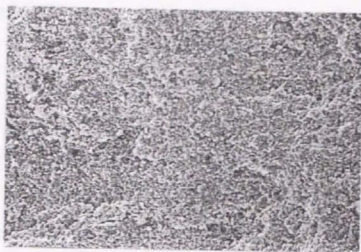
50  $\mu$ m



(B) 6.7 mass% liquid paraffin

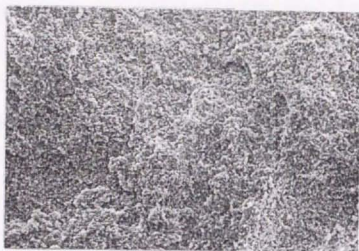
50  $\mu$ m

Photo.3-3 Scanning electron micrograph  
images of fractured surface at debound  
cup wall by compacting pressure of 196  
MPa



(C) Non liquid paraffin

50  $\mu\text{m}$



(D) 6.7 mass% liquid paraffin

50  $\mu\text{m}$

Photo.3-4 Scanning electron micrograph  
images of fractured surface at debound  
bottom by compacting pressure of 196  
MPa

### 3.3.3 成形過程におけるアルミナ顆粒粉の流動現象

オートグラフ試験機を使用し、実験で用いた金型によるカップ成形を行い、加圧過程におけるアルミナ顆粒粉の圧縮流動現象を解明するために記録した成形圧とパンチストロークの線図をFig.3-11に示す。流動パラフィンを追加した顆粒粉の成形では、線図に明確な変曲点が現れており、これらの変曲点は顆粒粉の圧縮流動が開始した臨界圧力と考えている。すなわち、ストロークが進行しているにも関わらず、顆粒粉の流動が開始されたために成形圧力の上昇は停滞し、ストロークに対する成形圧力の傾きは緩くなる。さらに、変曲点以降の線図の傾きは変曲点前より緩く、顆粒粉の圧縮流動が継続していくことをこれらの線図は現している。また、流動パラフィンの添加量が5mass%においても線図に変曲点が現われており、変曲点の現れる成形圧を比較した場合、流動パラフィンの添加量が多いほど、低い成形圧において顆粒粉の圧縮流動が始まったことを示している。

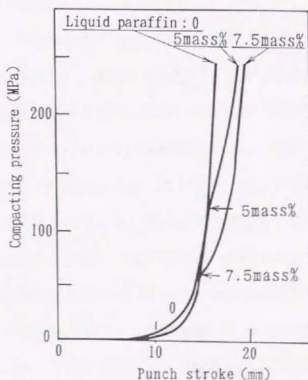
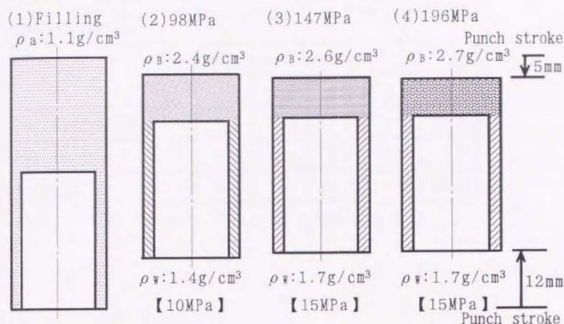


Fig.3-11 Diagram of compacting pressure-punch stroke by change in liquid paraffin content

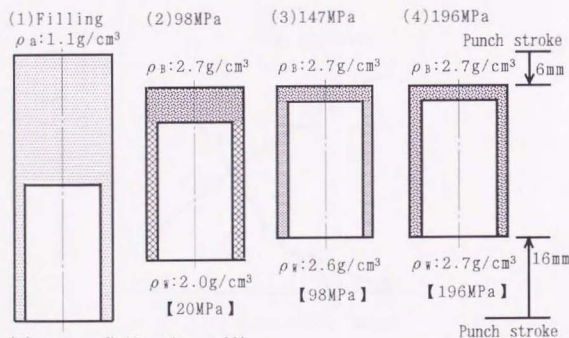
Fig. 3-12は圧粉過程における顆粒粉の流動を概念的に、流動パラフィンの有無について比較して図示した、成形圧の上昇にともなう成形体内部の密度分布の変化と成形体の高さをパターン化して示している。充填された顆粒粉は成形圧が高くなるとカップ底部から圧粉され、底部の高密度化が進行し、その後にカップ壁部の密度が高くなる。流動パラフィンの添加なしでは、成形圧：147 MPa を越えた成形において底部の高密度化のみが進行する。流動パラフィンの添加量：6.7mass%では、成形圧：147 MPaに達したとき、底部の密度 $\rho_b$ ：2.7g/cm<sup>3</sup>に到達後は底部の密度上昇は停止し、さらに成形圧を高めると底部の厚さは減少し、カップ壁部の密度が高くなり、壁部の密度 $\rho_w$ ：2.7g/cm<sup>3</sup>まで高密度化が進んでいく、このように壁部の密度が上昇するためには、先に高密度化した底部から低密度な壁部への顆粒粉の流入が起こったことは明らかである。

### 3.3.4 バインダの体積率と脱バインダ性

添加したバインダの体積率をTable 3-4 に示す。バインダの体積率は3mass%のPVAと離型剤を基本とし、混合した流動パラフィンの添加量の増加にともなって増大する。本章における適正な流動パラフィンの添加量：6.7mass%では、PVA・離型剤と合わせたバインダの体積率は30.6vol%であり、通常の射出成形に必要なバインダ量：45vol%と比較して少量のバインダ添加量において、顆粒粉の圧縮流動性は満足されている。バインダの体積率と成形圧：196MPaにおける成形体の平均密度から計算した成形体内部の気孔率(vol%)はFig. 3-13になる。流動パラフィンの添加量とともにバインダの体積率は増加するが、気孔率は逆に減少し、適正な流動パラフィンの添加量：6.7mass%では、7.5vol%の平均気孔率が残っているが、このときのアルミナ粉の量は61.9vol%と大きな値であり、脱バインダ後の焼結体の高密度が期待できる。



(A) Non liquid paraffin



(B) 6.7mass% liquid paraffin

Fig.3-12 Change of density distribution in green compact by change in compacting pressure and liquid paraffin content.

The numerical values in 【 】 are equivalent compacting pressure estimated from green density-compacting pressure curves formed cylinder-shaped compact  $\phi 20 \times 15\text{mm}$  (Fig.9-4).



Table 3-4 Binder volume percent of pore free green compact formed from alumina granule admixed with 3 mass% PVA and liquid paraffin

	Liquid paraffin (mass%/vol%)					
	0	2.5	5.0	6.7	7.5	10.0
Liquid paraffin	0	9.2	17.2	21.8	24.2	30.4
PVA and others	11.3	10.3	9.3	8.8	8.6	7.6
Total binder	11.3	19.5	26.5	30.6	32.8	38.0

$Al_2O_3$ :  $\rho=3.95$ , PVA:  $\rho=1.30$ , Liquid paraffin:  $\rho=0.88$

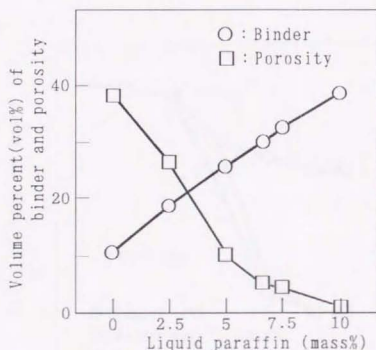


Fig.3-13 Relation between volume percent of binder and porosity in green compact to liquid paraffin content formed by compacting pressure of 196 MPa

添加したバインダの成形体からの脱バインダ性を調査した結果をFig.3-14に示す。加熱昇温途中における成形体の質量減少を測定し、温度との関係で図示してある。成形体の形状は直径：20mm、高さ：5mm の円盤である。成形体は流動パラフィンなし、マイクロワックス：7.5mass%、流動パラフィン：7.5mass%添加の場合を比較しており、昇温速度は 60℃/1hrであり、加熱脱バインダ法としては高速な昇温加熱条件であるが、添加したバインダ量が少ないために脱バインダ後の成形体にはクラック等の欠陥は認められない。粉末の射出成形で通常添加されているワックス系バインダは 500℃にて脱バインダが終了するが、流動パラフィンの脱バインダは 400℃において終了しており、脱バインダが比較的低温度の加熱によって終了することから、脱バインダ時間は短時間で終ることを示している。

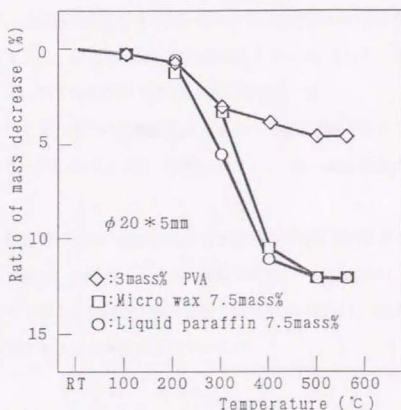


Fig.3-14 Mass decrease at debinding temperature from green compact with 3 mass% PVA, 1 mass% other addition, 1 mass% H<sub>2</sub>O and 7.5 mass% binder by heating rate: 60°C/hr

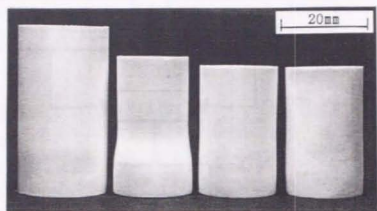
### 3.3.5 焼結体の密度と寸法精度の向上

Photo.3-5 に成形体および焼結体の外観写真を示す。比較して、焼結体は焼結にともなって成形体からの大きな寸法が収縮しており、焼結体の外観は成形体内部の密度分布が高密度である底部の直径は太く、低密度なカップ壁部の直径は細い。

次に成形圧：196MPaの成形体を焼結した後の焼結体の直径を測定した結果をFig.3-15に示す。焼結体の直径は成形体から約3mm(15%)程度収縮しており、焼結体の直径差は流動パラフィンの添加なしでは約2mmと大きく、流動パラフィンを添加した焼結体では小さい。流動パラフィンの適量な添加では、直径の差は小さく、成形体からの流動パラフィンのしみ出しがなく焼結体の直径差が小さくなった成形条件は、流動パラフィンの添加量：6.7mass%，成形圧：196MPaであり、焼結体の外径の差は0.24mmであった。このように顆粒粉の圧縮流動性が満足され、成形体の密度分布が均一化した効果は焼結体の寸法精度の向上となって検証できた。得られた焼結体の密度は  $3.65\text{g/cm}^3$  となり、素粉末の真密度  $3.95\text{g/cm}^3$  に対する相対密度は92%と高密度であった。

本章におけるこれまでの実験結果をバインダの選定手順を示すフローチャートにまとめるとFig.3-16となり、流動パラフィンの6.7mass%添加が適切であった。

アルミナ顆粒粉の成形、焼結に関する本実験の情報は共同研究を行った企業に提供されており、大型セラミックス部材の開発<sup>26)</sup>に検討され、その研究によれば、サイアロン造粒粉の内部リブ付き箱型部材の成形で、流動パラフィンの添加が有効であることが確認されている<sup>26)</sup>。



Green compact      Sintered compact      Sintered compact      Sintered compact  
 LP:Non              LP:Non              LP:7.5mass%      LP:10mass%

Photo.3-5 External appearance of green and sintered compact under compacting pressure of 245 MPa by change in liquid paraffin(LP) content at sintering temperature 1550°C-3hr

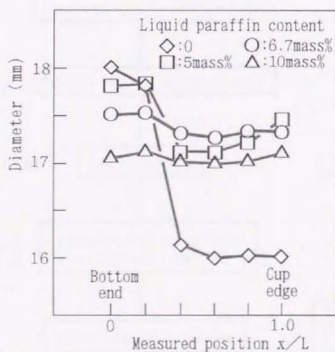


Fig.3-15 Influence of admixed liquid paraffin content on diameter of sintered compact by compacting pressure of 196 MPa at sintering temperature 1550°C-3hr

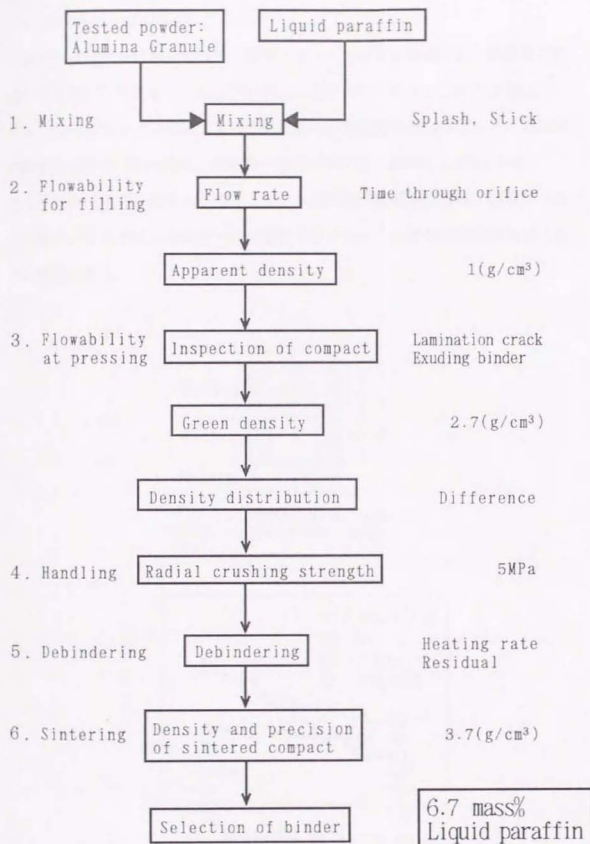


Fig.3-16 Flow chart to select liquid binder admixed with alumina granule for press flow compaction

### 3.4 段付きカップの場合

薄肉のカップを成形した成果を段付きカップの成形に応用した。成形体の断面形状をFig.3-17に示し、カップの内面に段があり、カップの内厚が急変している。段付きカップの形状であっても加圧時の顆粒粉の流動は起こり、成形体内部の密度分布は均一化し、焼結体の外径寸法の差は減少した(Fig.3-18)。このような段付きの形状をもつセラミックス焼結体の機械部品には、炭化ケイ素を素粉末とするメカニカルシールの摺動部等があり、本研究の成果が有効である可能性がある。

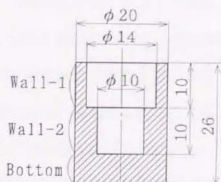


Fig.3-17 Dimension of formed inner-stepped green compact (mm)

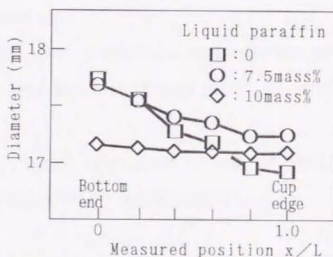


Fig.3-18 Influence of admixed liquid paraffin content on diameter of sintered compact by compacting pressure of 147 MPa at sintering temperature 1550°C-3hr



### 3.5 結 言

アルミナ顆粒粉を供試粉末として、液状バインダの流動パラフィンの添加・混合にともなう顆粒粉の充填流動性への影響について調査し、さらに本成形法によって薄肉カップを成形した結果から顆粒粉の圧縮流動性について考察した。成形体は脱バインダ後に焼結し、本成形法の特徴を明らかにした。

- 1) 流動パラフィンを混合したアルミナ顆粒粉の充填流動性は満足ゆく値を示した。充填流動性は顆粒粉に流動パラフィンを浸み込ませることにより解決することができた。
- 2) 流動パラフィンを6.7mass%混合したアルミナ顆粒粉は満足できる充填流動性を示し、薄肉カップ成形実験において、成形体内部の密度分布は均一化し、十分な顆粒粉の圧縮流動性を確認することができた。
- 3) 加圧過程における顆粒粉の流動現象を観察した結果、圧密過程後に粉末の流動が開始する臨界圧力の存在が認められた。
- 4) 充填流動性および圧縮流動性の両流動性を満足するバインダ量の体積率は、30.6vol%であり、粉末射出成形における通常のバインダ量：45vol%と比較して少ない。成形体内の気孔率は7.5vol%であり、アルミナ粉は61.9vol%と高い体積率を得た。
- 5) 混合した流動パラフィンの脱バインダ工程は短時間に終了できる。焼結体は約15%の寸法収縮によりほぼ真密度となり、均一な寸法の収縮が認められた。
- 6) 段付きカップの成形、焼結においても、本成形法の特長が認められ、成形体内部の密度差は少なく、焼結体は高精度となった。

### 【第3章の参考文献】

- 1) 斎藤勝義：ファインセラミックスの成形と有機材料，シーエムシー(1985)，4.
- 2) 例えば，中川威雄：合成樹脂，34(1988)，2.  
R. M. German and K.F. Hens: 1992 Powder Injection Molding Symposium, Metal Powder Industries Federation(1992), 1.
- 3) 斎藤勝義：最新金属・セラミックス粉末射出成形技術とバインダ，アイビーシー(1990)，20.
- 4) H.H.Angermann and O.Van Der Biest: 1992 Powder Injection Molding Symposium, Metal Powder Industries Federation(1992)，329.
- 5) 斎藤勝義：最新金属・セラミックス粉末射出成形技術とバインダ，アイビーシー(1990)，21.
- 6) Leander F. Pease: Metal Powder Report, 43(1988)，242.
- 7) 三浦 立，遠藤保夫，斑目広和，高森清次：平成6年度秋季大会粉体粉末冶金協会講演概要集(1994)，33.
- 8) 例えば，Metal Powder Industries Federation: 1992 Powder Injection Molding Symposium.
- 9) 例えば，Japan Society of Powder and Powder Metallurgy: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress 1993.  
European Powder Metallurgy Association: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress 1994.

- 10) T. Aizawa, T. Iwai and J. Kihara: 1992 Powder Injection Molding Symposium, Metal Powder Industries Federation(1992), 419.  
S. Tamura, T. Mitsuno and T. Aizawa: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress 1994, 753.  
T. Iwai, T. Aizawa and J. Kihara: Proceeding of Powder Metallurgy World Congress 1994, 1097.
- 11) 斎藤勝義: 最新金属・セラミクス粉末射出成形技術とバインダ, アイビーシー(1990), 49.
- 12) T. Nakagawa, L. Zhang, H. Noguchi, N. Takahashi and K. Suzuki: Modern Developements in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation(1988), 763.
- 13) Francois R. David and Jennifer I. Genin: 1995 European Conference on Advanced PM Materials(1995), vol.1, 562.
- 14) 三浦秀士, 木田忠敏, R.M.German: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 767.
- 15) 清水 透, 望月 論, 佐野利男, 淵沢定克: 粉体および粉末冶金, 43(1996), 1188.
- 16) 斎藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 159.
- 17) 素木洋一: セラミックス, 22(1987), 378.
- 18) 田中 宏, 坂本 明, 長尾慶彦, 深井清輝, 張 躍, 内田 希, 植松敬三: 日本セラミックス協会学術論文誌, 102(1994), 397.
- 19) 今井宏明, 久野 洋: 粉体および粉末冶金, 33(1986), 11.
- 20) 近藤洋人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三: 日本セラミックス協会学術論文誌, 103(1995), 1037.
- 21) 黒木英恵, 中村真知也, 片島三朗: 粉体および粉末冶金, 35(1988), 469.

- 22) 宮下雅頼, 金 鎮映, 加藤善二, 内田 希, 植松敬三: 日本セラミックス協会学術論文誌, 100(1992), 1357.
- 23) 斎藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 134.
- 24) 斎藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 160.
- 25) 水沼 晋, 友清寿雅, 阿高松男, 渡辺和夫: 塑性と加工, 36(1995), 936.
- 26) 水沼 晋, 友清寿雅, 阿高松男, 渡辺和夫: 塑性と加工, 36(1995), 942.

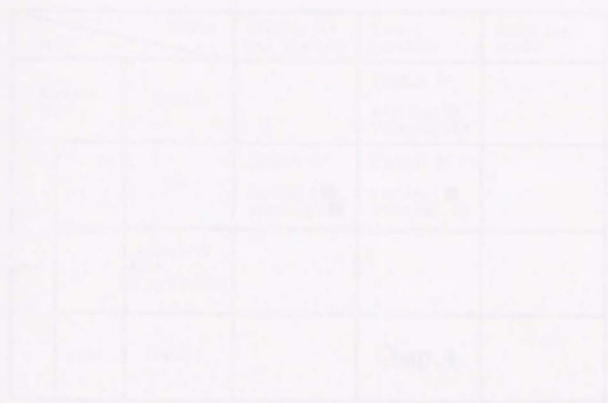
### 【第3章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 第43回塑性加工連合講演論文集(1992), 81,  
「液体バインダを添加したアルミナ顆粒粉の加圧流動成形」.
- 2) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成4年度秋季大会講演概要集(1992), 199, 「アルミナ顆粒粉の加圧流動成形」.
- 3) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 40-4(1993), 426,  
「アルミナ顆粒粉の加圧流動成形」.
- 4) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 日本セラミックス協会1993年会講演予稿集(1993), 87, 「加圧流動成形法によるアルミナ顆粒粉の薄肉カップ成形」.

- 5) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成5年度春季大会講演概要集(1993), 68, 「段付カップへのアルミナ顆粒粉の加圧流動成形」.
- 6) 高橋清造, 中川威雄: 生産研究, 45-6(1993), 393,  
「解説: 粉末の加圧流動成形」.
- 7) 高橋清造, 鶴 英明, 張 黎紅, 中川威雄: トライボロジスト, 38-11  
(1993), 1006, 「解説: プレス粉体成形のトライボロジーと新しい成形方法の試み」.
- 8) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成5年度秋季大会講演概要集(1993), 116,  
「アルミナ顆粒粉の薄肉カップ成形と焼結体の高精度化」.
- 9) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 41-2(1994), 176,  
「アルミナ顆粒粉の段付カップへの加圧流動成形」.
- 10) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 41-3(1994), 297,  
「アルミナ顆粒粉の薄肉カップ成形と焼結体の高精度化」.
- 11) Seizo Takahashi and Takeo Nakagawa: Proceeding of 1994 Powder Metallurgy World Congress, 2(1994), 1399, 「Uniformity of density and improvement in dimensional precision of sintered compacts by flow compaction of alumina granule」.

## 第4章

# 流動パラフィンを添加した 微細鉄顆粒粉の流動性





#### 4.1 緒 言

第3章において、アルミナ顆粒粉に流動パラフィンを混合した場合、顆粒粉の充填流動性、圧縮流動性は共に満足できることが確かめられている (Table 4-1)。そこで第2章において充填流動性が不十分であった鉄粉について、顆粒粉とすれば第3章と同様に両流動性が良好となる可能性があると考えられる。

本章の目的は、アルミナ顆粒粉の充填流動性および圧縮流動性が良好であった条件を参考にして、金属粉末射出成形(MIM)に用いられている微細鉄粉末について、第3章と同様に、少量の樹脂バインダによって造粒した顆粒粉を作成し、加圧流動成形を試みている。本章ではMIMと比較して常温の乾式成形である本成形の特徴を明らかにする。

Table 4-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 3

Powder		Binder	Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Granule		Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	
Iron	Coarse	Raw	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	
		Controlled size distribution			
	Fine	Granule		Chap.4	

Filling : Flowability of powder at filling

Pressing : Flowability of powder at pressing

Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

粉末の射出成形(PIM)には、第3章で概説したセラミックス粉末の射出成形(CIM)に加えて、近年、注目されているMIMがあり、MIMはCIMと同様に粉末に多量の樹脂バインダを混合し、この樹脂バインダの可塑性を利用して、複雑形状の金属焼結部品を高精度に大量生産する方法である。歴史的には1986年にアメリカで生産が開始された、将来の発展が期待できる比較的新しい成形法である。他の機械部品の製造方法との比較は、第1章のTable 1-2<sup>1)</sup>に示めてあり、MIMの競合技術としてはロストワックスの精密铸造がある。

MIMの利点は焼結体の相対密度が95%以上で、通常の焼結機械部品では避けられない靱性の低下が少なく、寸法精度が比較的高い。生産設備は通常の射出成形機と焼結炉の他に混練機と脱バインダ炉を必要とするものの、それほど特別な設備を必要とせず、作業環境が良い、経済性に優れた省エネルギーな生産手段である。しかし、MIMの欠点は、焼結性が良好で充填密度の高い微細な球状粉を成形する必要があり粉末は高価格であること、成形材料の流動性がプラスチックと比較して悪いために金型設計および成形条件の設定が難しいこと、脱バインダできる成形品厚さに制限があり、脱バインダに長時間を要すること等がある。実際に製造されている製品は50g以下の小部品がほとんどである。

MIMに適した粉末は、通常の焼結用鉄粉と比較して焼結性の良好な微粉末を成形する必要があり、かつ流動性を確保するために粒形が球状で適度な粒度分布粉が要求されている。使用される金属粉末は粒径が5~15 $\mu$ mのカーボニル粉やアトマイズ粉末が使われ<sup>2)</sup>、最近需要が増えている複雑形状の小部品が製造できることから、成形される金属粉末の種類が拡大している。

MIMにおける主要な技術的な課題は成形体からの脱バインダであり、加熱された混練物の良好な流動性を確保するためには、バインダ量は体積率で45~50vol%が必要であり、成形性、保形性および脱バインダ性を考慮した各種の成分組成が種々試みられている。

#### 4.2 微細鉄粉末のスプレードライによる造粒と顆粒粉の成形

Fig. 4-1 は顆粒粉の造粒と成形の工程図を示す。供試粉末はカーボニル純鉄粉末(0.023mass%, 平均粒径:  $6\mu\text{m}$ , BASF)である。微粉末はポリビニルアルコール(PVA217, クラレ)水溶液を混合後、スプレードライによって顆粒粉に造粒され、2mass%PVAを含む顆粒粉の粒度分布はTable 4-1に示しており、平均粒径は $70\mu\text{m}$ である。顆粒粉のSEM写真はPhoto. 4-1に示す。顆粒粉には 1mass%ステアリン酸亜鉛(ZnSt)と流動パラフィンを混合後、25gの顆粒粉を成形圧: 196MPa $\sim$ 392MPa( $2\sim 4\text{tonf/cm}^2$ )において単軸油圧プレスを用いてカップ形状(Fig. 2-4)に金型成形する。金型摺動部の潤滑にはZnStアルコール溶液を塗付した。

成形体の脱バインダは電気炉にて大気中で行い、 $30^\circ\text{C/hr}$ 昇温速度にて $350^\circ\text{C}$ まで加熱し2時間保持した。焼結はアンモニア分解ガス雰囲気中にて  $550^\circ\text{C} \cdot 30\text{min}$ 保持の予備焼結後、最高温度:  $1250^\circ\text{C} \cdot 2\text{hr}$ とした(Fig. 4-2)。

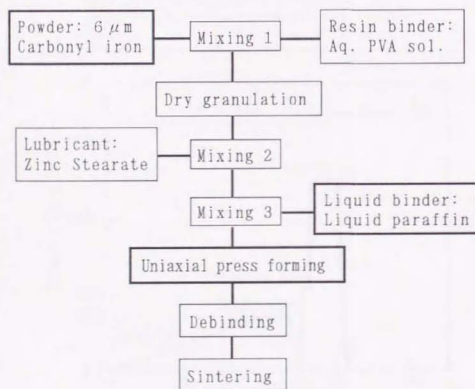


Fig.4-1 Process diagram of press flow compaction from fine carbonyl iron powder by granulating raw powder

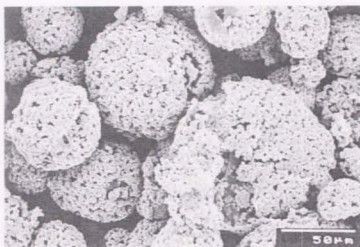


Photo.4-1 SEM image of granulated carbonyl iron powder(CF:6  $\mu\text{m}$ ) with 2 mass% PVA

Table 4-2 Size distribution of granule from fine 6  $\mu\text{m}$  carbonyl iron powder by granulating with 2 mass% PVA and mean granule size: 70  $\mu\text{m}$

Size distribution( $\mu\text{m}$ /mass%): 70 $\mu\text{m}$				
212/150	150/106	106/75	75/53	-53
1.4	8.0	28.6	47.9	14.0

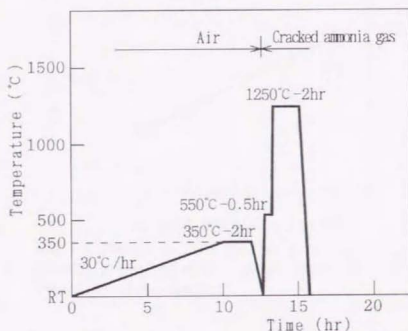


Fig.4-2 Temperature-time diagram for dedinding and sintering to green compact

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 微細鉄顆粒粉の充填流動性

顆粒粉の充填流動性を評価する測定値としている流動度、見掛密度について流動パラフィンの添加量に対してFig.4-3およびFig.4-4に示す。顆粒粉の流動度は、第3章のアルミナ顆粒粉の結果と比較して、流動パラフィンの添加量の増大によって長時間を必要とし、見掛密度は低下している。この理由として、顆粒粉の粒径が小さいこと、顆粒粉の球状化が劣っていること、顆粒粉の表面には鉄粉による凹凸が存在することが考えられる。第3章で示したアルミナ顆粒粉ほど充填流動性は満足できていないが、自動給粉はなんとか可能であると考えている。

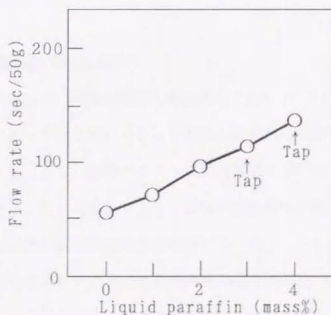


Fig.4-3 Change in flow rate of fine iron granule pre-mixed with 1 mass% ZnSt to liquid paraffin content

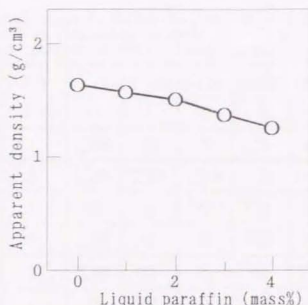


Fig.4-4 Change in apprent density of fine iron granule pre-mixed with 1 mass% ZnSt to liquid paraffin content

#### 4.3.2 微細鉄顆粒粉の圧縮流動性

カップ形状の成形体の外観を観察した結果をTable 4-3に示す。外観はPVAの添加量の増大によって改善され、カップ壁部の肌荒れは成形圧の上昇によって消滅する。しかしながら、流動パラフィンの添加量が多い場合には、成形体からの流動パラフィンのしみ出しやクラック等の成形体の欠陥が発生する。比較して 2mass%PVAを含む成形体の外観は良好であった。

次に、成形圧を変化したことによる成形体の密度と流動パラフィンの添加量との関係を Fig. 4-5に示す。成形体の密度は成形圧に比例して上昇し、さらに流動パラフィンの添加量に従って高い。成形圧：392MPaの場合、成形体の密度は流動パラフィンの添加量：3mass%において最高値を示し、相対密度は真密度の68%まで高くなった。



Table 4-3 Evaluation to formability and defects of green compact formed from fine iron powder granule by change in compacting pressure and contents of PVA or liquid paraffin

Compacting pressure (MPa)	PVA (mass%)	Liquid paraffin content (mass%)					
		0	1	2	3	4	5
196	1	□RW	⊙	⊙	⊙	▲#	▲#
	2	□RW	□RW	□RW	⊙	⊙	△#
294	1	⊙	⊙	⊙	□#	○#	△#
	2	□RW	⊙	⊙	⊙	○#	△#
	3	□RW	⊙	⊙	⊙	□#	△#
392	1	⊙	⊙	⊙	○#	△#	△#
	2	□RW	⊙	⊙	○#	△#	△#

⊙: Good green compact, □: Possible to form green compact,  
 ○: Small cracking at cup wall, △: Cracking at cup bottom,  
 ▲: Lamination cracking at cup wall,  
 RW: Roughness on cup wall,  
 #: Exuding liquid paraffin from green compact

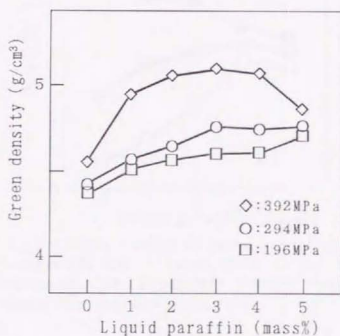


Fig.4-5 Green density formed from fine iron granule with 2 mass% PVA and 1 mass% ZnSt to liquid paraffin content by change in compacting pressure

2mass%PVA, 成形圧: 392MPa の場合, 流動パラフィンの添加量に対する成形体内部の密度分布を Fig.4-6に示し, この顆粒粉の圧縮流動性を調査した. カップ壁部の密度は流動パラフィンの添加によって成形体の密度と同様に上昇した. しかしながら, 底部の密度は逆に流動パラフィンの添加に従って低下する. その結果として, 底部とカップ壁部の密度は流動パラフィンの添加によって明らかに接近している. 顆粒粉は流動パラフィンの添加によって底部からカップ壁部に流動し, カップ壁部の密度が上昇することから, 成形過程における顆粒粉の圧縮流動性が確認できた.

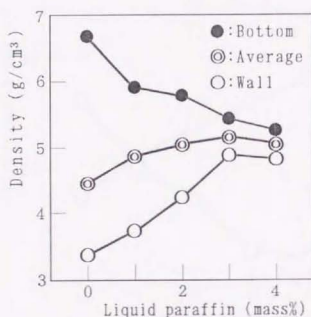


Fig.4-6 Local density of green compact with 2 mass% PVA and 1 mass% ZnSt formed by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 392 MPa

### 4.3.3 バインダの体積率

2mass%PVAを含む顆粒粉から得た成形体のバインダの体積率(vol%)をFig. 4-7に示す。流動パラフィンの添加量: 3mass%におけるバインダの総量は34.2vol%であり、このときの成形体の平均気孔率は5.3vol%である。バインダ量は金属粉末射出成形(MIM)に通常含まれるバインダ量: 45~50vol%と比較して少なく、本成形法による成形体の脱バインダ工程はMIMより容易であろうと推定できる。さらに、本成形法は常温の成形である利点もある。

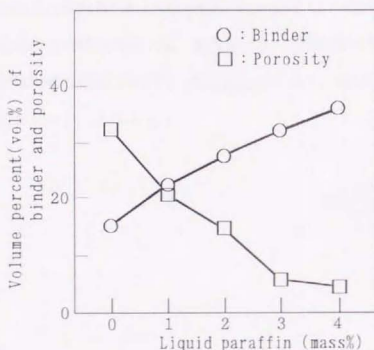
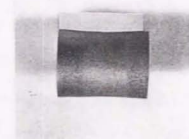
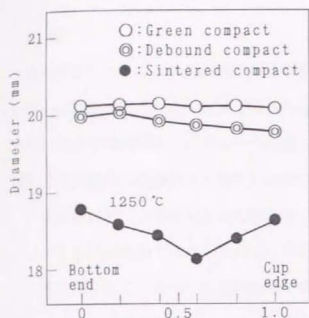


Fig.4-7 Relation between volume percent of binder and porosity in green compact formed by compacting pressure of 392 MPa to liquid paraffin content

#### 4.3.4 焼結体の寸法収縮

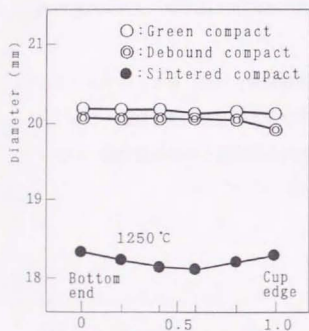
成形体の脱バインダおよび焼結は Fig. 4-2 に示した温度-時間線図によってクラック等の欠陥の発生がなく短時間に行うことができた。成形体、脱バインダ後、焼結体の外径の推移を Fig. 4-8, Fig. 4-9 に図示した。Fig. 4-8 は流動パラフィンの混合なし、Fig. 4-9 は流動パラフィンを 3mass% 混合した結果である。成形体の外径はダイの内径：20.03mm に対してスプリングバックで太くなり、脱バインダ後には少し細くなり、焼結体の外径は焼結性に優れた微細鉄粉を成形していることから収縮が大きく、成形体から外径は最大で約 2mm、約 10% 収縮した。焼結体の密度は  $6.71\text{g/cm}^3$ 、真密度の 85% となった。

流動パラフィンの添加なしと比較して、流動パラフィンを 3mass% 混合した加圧流動成形の結果は収縮後の焼結体の外径の差が少なく、寸法精度が高い。このような焼結体の寸法精度の向上は、本成形によって顆粒粉に圧縮流動性が付与され、成形体内部の密度分布が均一化したことにより、焼結にともなう外径の収縮が一定となったことによる。



(A) Non liquid paraffin

Fig.4-8 Change in diameter distribution of green compact, debound compact and sintered compact with 2 mass% PVA formed under compacting pressure of 392 MPa and sintered at temperature 1250°C-2hr



(B) 3 mass% liquid paraffin

Fig.4-9 Change in diameter distribution of green compact, debound compact and sintered compact with 2 mass% PVA and 3 mass% liquid paraffin formed under compacting pressure of 392 MPa and sintered at temperature 1250°C-2hr

#### 4.4 結 言

微細鉄粉のカーボニル純鉄粉の顆粒粉を作成し、流動パラフィンを混合した加圧流動成形を行うための充填流動性を確認し、カップ成形実験を行って圧縮流動性を成形体内部の密度分布から調査した。さらに、脱バインダおよび焼結後の寸法収縮から本成形法の特長が確認できた。

- 1) 微細鉄粉の 2mass%PVAを含む顆粒粉に流動パラフィンを3mass%混合してカップ形状が成形できた。この時の成形体は高密度であり、成形体内部の密度差は少なく、十分な圧縮流動性を確認することができた。
- 2) 顆粒粉の充填流動性について、流動度は低下した。
- 3) バインダの適正体積率は34.2vol%であり、圧縮成形体の気孔率は5.3vol%であった。
- 4) その結果、圧縮成形体の脱バインダ時間は短く、焼結体は約10%の寸法収縮が認められた。その時の焼結体の密度は $6.71\text{g/cm}^3$ 、真密度の85%であった。
- 5) しかしながら、本章における微細鉄顆粒粉の充填流動性と圧縮流動性は共にアルミナ顆粒粉の両流動性と比べてやや劣る結果となった。その理由としては、顆粒粉の粒径と顆粒粉の状態の差と考えられる。



【第4章の参考文献】

- 1) 中川威雄：合成化学，34-2(1988-2)，2.
- 2) M.T.Martyn, D.A.Issitt, B.Haworth and P.J.James: Powder Metallurgy, 31-2(1988), 106.
- 3) 斉藤勝義，荒木田豊，井上 誠：ファインセラミックスの射出成形技術，日刊工業新聞社(1987)，29.
- 4) 加藤 豊：成形加工，2-2(1990)，116.
- 5) R.M.German: Int.J.Powder Metallurgy, 23-4(1987)，237.

【第4章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造，中川威雄：平成3年度塑性加工春季講演論文集(1991)，657，  
「バインダを添加したカーボニル鉄粉の加圧流動成形」
- 2) 高橋清造，中川威雄：粉体粉末冶金協会平成3年度春季大会講演概要集(1991)，147，  
「加圧流動による液体バインダ添加カーボニル鉄粉の薄肉カップ成形」
- 3) 高橋清造，中川威雄：粉体および粉末冶金，38-6(1991-8)，804，  
「加圧流動による液体バインダ添加カーボニル鉄粉の薄肉カップ成形」
- 4) 高橋清造，中川威雄：第42回塑性加工連合講演論文集(1991)，89，  
「液体バインダを用いた破碎鉄粉末の加圧流動成形」
- 5) Seizo Takahashi and Takeo Nakagawa: Proceeding of 1992 Powder Metallurgy World Congress, 2(1992)，123，  
「Flow Compaction of Iron Powder」

## 第5章

# 粒度分布を調整した鉄粉の 圧縮流動性



## 5.1 緒 言

第4章において、流動パラフィンの添加により顔料粉の圧縮流動性は向上するが、充填流動性は第3章で記述したアルミナ顔料粉の結果ほど良好ではなかった(Fig.5-1)。成形過程の粉末の流動性が重要である射出成形では、「粒度分布の調整は混練物の流動性の向上および成形体の高密度化に効果がある」<sup>2)</sup>。

<sup>2)</sup> ことが知られている。

本章の目的は、粒度分布の調整を行った鉄粉について、その圧縮流動性を調査する。粒度分布は最密な充填理論を基本とし、さらに球状の微粉を混合して調整する。

Table 5-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 4

Powder		Binder	Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Granule	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : △	Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	
Iron	Coarse	Raw	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	
		Controlled size distribution		<b>Chap.5</b>	
	Fine	Granule		Chapter 4 : Filling : △ Pressing : △	

Filling : Flowability of powder at filling

Pressing : Flowability of powder at pressing

Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

一般的に粉末の粒度分布の調整に加えて鉄粉末に鉄微粉末を添加した成形は行われていない。その理由は、鉄粗粉末と鉄微粉末の焼結性の相違にともなうカーケンドル効果<sup>3)</sup>によって焼結体内に大きな気孔が生成する可能性がある<sup>4)</sup>ためである。しかしながら焼結性の悪い粗粉末の焼結体を高密度化するには、微粉末の添加が有効であることは報告されている<sup>5)</sup>。すなわち、鉄粗粉末の充填時に粉末間に残る空隙をより減少させるには微粉末の添加、混合が有効であり、さらに、微粉末の添加は充填時および成形時の粉末の流動を促進する効果が期待できる。

## 5.2 粉末の粒度分布と最密な粉末の充填

従来からの研究では、鉄粉、ファインセラミックス粉末ともに成形に際し、単一粒径の粉末を成形するよりは、粒度の異なる粒子を混合して成形した場合に成形体の密度が上昇することが知られており、混合する粒子径の比率、各粒子の混合重量比のついでに最適なモデルを検討した研究が数多く行われ、2成分粒子<sup>6)~12)</sup>、3成分粒子<sup>13)</sup>、1成分粒子から4成分粒子の混合<sup>14)</sup>などが報告されている。また、粒度分布と焼結性<sup>15)~18)</sup>、焼結体の寸法精度<sup>19)</sup>、焼結体の疲労強さ<sup>20)</sup>、充填性と焼結挙動<sup>21)</sup>および遠心成形法による成形体の均質化<sup>22)</sup>についても報告されている。金属粉末の射出成形では、コンパウンドの流動に必要なバインダ量の減少を目的とした研究<sup>23)・24)</sup>が行われている。

本章では、粒度分布を調整する場合、多成分粒子を混合した充填のモデルを採用し、3種類の粒径の球体粒子が理想的な配置に最密な充填が行われるモデルを採用し、調整する粒度分布は、3成分粒子に微粉末の混合を加えた4成分粒子の混合とした。第4の粒子は市販の粒形が球状の純鉄粉末から選択する。それら粒子の混合重量比は空隙の数、体積から決められる値を目標に充填流動性に関する予備実験によって決定した。

最密な充填理論では、単一粒径の球体が理想的に充填される場合、面心系充填と六方系充填があり、このような最密な充填であっても、単一球体：74.05 vol%に対し、球体間の空隙率は25.95 vol%が残存する(Table 5-2)<sup>25)</sup>。単一球体(半径：R)の配置によって残された空隙の大きさは2種類あり、それらの空隙に第2の球体：0.414Rを5.26 vol%、第3の球体：0.225Rを1.68 vol%が理想的に配置された3種類の球体間には、なお19.0 vol%の空隙が残存する(Table 5-2)<sup>25)</sup>。この理想的な3種類の球体の混合率はTable 5-2に示す、R:91.5 vol%、0.414R:6.5 vol%、0.225R:1.85 vol%である。理想的な混合率によっても残存する空隙率：19.0 vol%を埋める目的のための第4の球体は市販の球形の微細な純鉄粉末を選択した。第4の球体の混合率は、

$$(1) 19.0 \text{ vol}\% \times 0.52 (\text{球の体積} / \text{立方体の体積}) = 10 \text{ vol}\%$$

$$(2) 19.0 \text{ vol}\% \times 0.78 (\text{円の面積} / \text{立方体の面積}) = 15 \text{ vol}\%$$

を参考にして決定した。微粉末を添加した4種類の球体が理想的な配置に充填されたとしても充填時には理論的に約10 vol%の空隙が残ることになる。

Table 5-2 Mixed filling of mono-sized spheres and trimodal mixtures with idealized differing sizes and mixing ratio<sup>25)</sup>

原 充 て ん		充てんした小球の半径	混合充てんの空隙率 【%】	混 合 比【容積%】	
接触点の数	空隙率【%】			原 球	小 球
12 (74.05%)	25.95	0.225R:1.68 vol% 0.414R:5.26 vol%	19.0	91.5	1.85 6.5

R : 原球の半径



(A) Face-centered cubic system



(B) Hexagonal system

- (1) The maximum filling of mono-sized spheres leave porosity of 25.95 vol% between spheres: 74.05 vol%
- (2) The maximum filling of an idealized trimodal mixture, large(diameter: R, mixing ratio: 91.5 vol%), medium(0.414R, 6.5 vol%) and small(0.225R, 1.85 vol%), leave porosity of 19.0 vol%

### 5.3 実験方法

#### 5.3.1 供試鉄粉と粒度分布を調整した鉄粉の性質

Fig.5-1 に成形の工程図を示す。供試鉄粉は高圧縮性を目的に粉末の粒度分布は粗粒が多くなるように開発された<sup>26)</sup>、水アトマイズ純鉄粉末(KIP304AS, 0.001mass%, 平均粒径:  $100\mu\text{m}$ , 川崎製鉄)である。この供試鉄粉を分級し、分級された各粉末は所定の粒度分布となる配合率に調整し、さらに粒径が球形のカーボニル純鉄粉(CF, 0.023mass%, 平均粒径:  $6\mu\text{m}$ , BASF)を0~20mass%, ステアリン酸亜鉛(ZnSt)を0.7mass%を添加して再混合した。カーボニル鉄粉の添加量を最大20mass%と決めた理由は、Fig.5-2に示すように、粗粉と微粉の混合粉の焼結体は微粉の添加量が20mass%を越えた場合、寸法の収縮が起こると報告されており<sup>27)</sup>、本研究では焼結体の寸法収縮は防止したいことにある。

流動パラフィンの添加量は0から2mass%までとした。供試鉄粉の粒度分布と分級による分類はTable 5-3に示す。鉄粉、カーボニル純鉄粉および0.7mass%のステアリン酸亜鉛の再混合はボールミルにて7時間行った。ボールミルによる再混合の時間は、再混合粉をSEM観察し、 $6\mu\text{m}$ のカーボニル純鉄粉の凝集が十分に解砕される時間を確認して決定した。

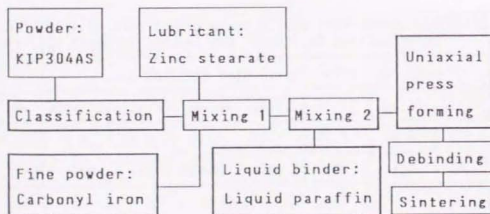


Fig.5-1 Process diagram of powder flow compaction from iron powder with controlled particle size distribution



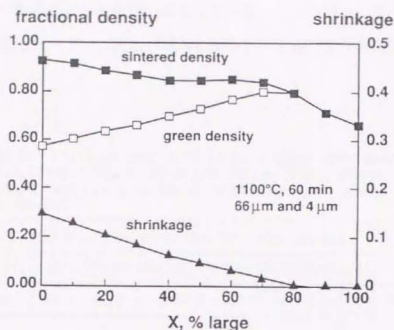


Fig.5-2 The effect of mixture composition on the sintering of bimodal iron powders. As the large powder content increases, the green density improves, but the sintering shrinkage declines because of an increase in average particle size. As a consequence, the highest sintered density occurs with the smallest powder<sup>27)</sup>.

Table 5-3 Particle size distribution of raw iron powder (KIP304AS: Mean particle diameter 100  $\mu\text{m}$ ) and classified particle size

	Particle size distribution ( $\mu\text{m}/\text{mass}\%$ )							
	300/212	212/150	150/106	106/75	75/53	53/38	38/22	-22
Raw	1.4	19.4	22.2	20.6	12.8	18.6	4.6	0.4
Classified	150 $\mu\text{m}$ (43.0 mass%)			90	60	45	30	20

再混合後に測定した成形粉の粒度分布は Table 5-4に示してあり、粒度分布は再混合前の配合率から粗粉側へ変化している。その理由として、アトマイズ純鉄粉の表面にカーボニル鉄粉が付着したことによる粒度分布の粗粒化が考えられる。

Table 5-4 Particle size distribution after re-mixed Model  
2 iron powder(150  $\mu$ m: 87 mass%, 60  $\mu$ m: 11%, 30  $\mu$ m: 2%),  
13 mass% carbonyl iron powder(6  $\mu$ m) and 0.7 mass% zinc  
stearate(ZnSt)

Particle size distribution ( $\mu$ m/mass%)							
300/212	212/150	150/106	106/75	75/53	53/38	38/22	-22
1.3	28.8	30.9	11.4	12.7	11.4	0.4	3.1

### 5.3.2 成形条件と成形体の評価方法

成形に使用した金型および成形体の形状・寸法は第2章と同一であり、成形体は肉厚:3mm, 高さ:20mmの壁をもつ全長:24mmのカップ形状である。成形は計量した粉末 30gについて成形圧を196MPaから588MPaまで変え、単軸油圧プレスを使用した。成形体の評価は成形体の外観観察、成形体全体の密度測定および成形体内部の密度分布を測定した。圧粉過程における流動開始圧力の観察では、オートグラフ試験機を使用し加圧速度:2mm/minにて圧粉を行い、成形圧とパンチストロークの線図から調査した。脱バインダは添加した流動パラフィンが0.5mass%, 1.0mass%と少ない場合、脱バインダ工程なしに、アンモニア分解ガス雰囲気内550°C・30minの脱ロウ温度に常温から直接投入する方法(Fig. 5-3)を採用しているが、脱ロウ後の焼結性には問題は生じない。焼結は脱ロウに連続してアンモニア分解ガス雰囲気中で1150°C・30min 保持して行った。焼結体の強度は焼結体のカップ壁から試料を切出し、圧環強さを測定した。

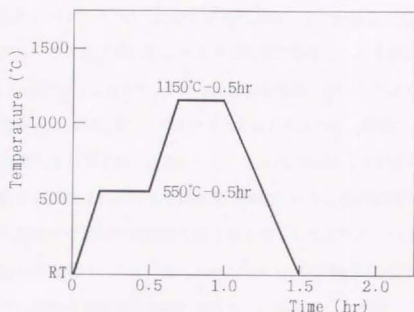


Fig.5-3 Temperature-time diagram for debinding and sintering to green compact in cracked ammonia gas

#### 5.4 実験結果および考察

##### 5.4.1 鉄粉の配合と充填流動性

鉄粉の充填流動性と粒度分布との関係を調査する基礎実験として、供試鉄粉をフルイにて分級後の分級された各鉄粉の流動度を Table 5-5に示す。分級されたいずれの鉄粉も供試鉄粉と比較して流動度は低い。粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の微粉末では流動度は測定不可能であった。微粉末はファン・デル・ワールス力や静電気の帯電によって粉末の凝集が起こり<sup>28)</sup>、粒子のブリッジングが起こることが知られており<sup>29)</sup>、本章で取扱っている分級された鉄粉も粒径が $38\mu\text{m}$ 以下の微粉末は流動度が測定できない。

本章の成形に使用する粒度分布の調整された鉄粉の流動度および見掛密度を Table 5-6 に示す。Model 1は最密な充填理論に従った混合比であり、Model 2は充填流動性を評価する流動度および見掛密度を測定した予備実験によって決定した。一般的に $6\mu\text{m}$ のカーボニル鉄粉末を添加・混合した粉末は流動度が低下し、見掛密度は向上する。Table 5-5で示したように、粒径： $38\mu\text{m}$ 以下の微粉末では流動度の測定ができないこと、さらに Table 5-4で明らかにしたように、微粉末の添加は粒度分布を粗粒側へ移動させることの相乗効果によって微粉末が添加された鉄粉の流動度の低下をもたらしたと考えられる。各鉄粉に液体バインダの流動パラフィンを  $0.5\text{mass}\%$  ( $4.1\text{vol}\%$ に相当)を添加・混合した場合、全ての鉄粉は流動度の測定ができなく、添加なしと比較して見掛密度は低下する。これは、第2章で記述したように、添加した液体バインダが鉄粉末の表面を濡らすために、粉末のブリッジングが発生し、流動度測定用のオリフィス径： $\phi 2.54$ を粉末が通過できなくなったことによる。

つぎに、狭い金型キャビティへの粉末の振動充填性を検討するために、Fig. 5-4 に示す振動テーブル(周波数： $50\text{Hz}$ 、振幅： $0.75\text{mm}$ )上で振動の効果を確認した。流動パラフィンの添加・混合によって湿った状態の鉄粉であっても、振動の付加にともない充填性は大幅に改善された(Table 5-7)。すなわち、液体バインダの添加・混合によって流動度が測定できないような湿った粉末の充填は、振動を付加した場合に可能となる。

Table 5-5 Flow rate of raw iron powder and classified iron powders

Particle size of classified powder ( $\mu\text{m}$ /Flow rate:sec/50g)							
Raw	212/150	150/106	106/75	75/53	53/38	38/22	-22
20.9	37.2	35.8	35.2	34.4	34.8	—	—

—: Impossible of measurement

Table 5-6 Flow rate and apparent density of re-mixed powder with 0.7 mass% ZnSt, and admixed with 0.5 mass% liquid paraffin

Powder \ Liquid paraffin and measuring item	Liquid paraffin (mass%)		
	Non		0.5
	Flow rate (sec/50g)	Apparent density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Apparent density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Raw	29.1	3.56	2.53
150 $\mu\text{m}$	37.0	3.15	2.67
Model 1	29.3	3.34	2.30
Model 1 + 6 $\mu\text{m}$ : 14%	43.3	3.66	2.51
Model 2	32.0	3.44	2.49
Model 2 + 6 $\mu\text{m}$ : 7%	34.5	3.52	2.62
Model 2 + 6 $\mu\text{m}$ : 13%	39.5	3.73	2.88
Model 2 + 6 $\mu\text{m}$ : 20%	117.1	3.56	2.71

Diameter ratio and two ratios of mixture

Particle size	150 $\mu\text{m}$	60 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
Diameter ratio	1	0.4	0.2
Model 1	91.5vol%	6.5vol%	1.85vol%
Model 2	87vol%	11vol%	2vol%

- (1) Model 1 is an idealized trimodal mixture  
 (2) model 2 is determined by preparatory experiment

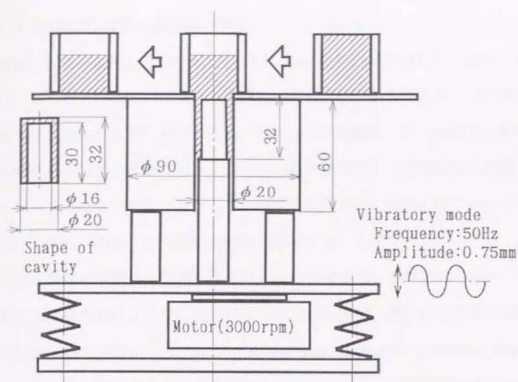


Fig.5-4 Schematic diagram of vibratory powder fill set by using thin cup-shaped cavity

Table 5-7 Variation in filling density into thin cylinder-shaped cavity by vibration to raw or Model 2 with 0.7 mass% ZnSt

Vibration	Filling density (g/cm <sup>3</sup> )	
	Non	Vibration
Raw powder	3.12	3.84
Model 2 + 6 $\mu$ m : 13%	3.58	4.41
Model 2 + 6 $\mu$ m : 13% + 0.5 mass% LP	3.09	3.94

Model 2 ; 150  $\mu$ m : 87 mass%, 60  $\mu$ m : 11%,  
30  $\mu$ m : 2%

LP : Liquid paraffin



#### 5.4.2 粉末の配合率と成形体の評価

鉄粉の配合率を変化させ、鉄粉には 0.7mass%(4.6vol%)のZnStが混合されており、成形圧: 588MPaにて成形した成形体の外観を評価した結果を Table 5-8 に示す。OriginalはKIP304ASの生粉、150  $\mu$ mは平均粒径: 150  $\mu$ mの単一粒径の鉄粉の結果を示す。流動パラフィンの添加量が増加すると成形体から流動パラフィンのしみ出しが起り、クラックが発生し易くなる。流動パラフィンの添加が 0, 0.5mass%の場合に外観の良好な成形体を得られた。

つぎに外観に欠陥のない成形体を得られた Model 2を基準とし、カーボニル鉄粉の添加量を変化させた、流動パラフィンの添加量に対する成形体の密度を Fig. 5-5に示す。成形体の密度はカーボニル鉄粉の添加量が 13mass%、流動パラフィンの添加なしの場合に最高密度となった。また、成形体の密度はカーボニル鉄粉の添加量: 13mass%を除けば、流動パラフィンの添加量が 0.5mass%において高い値となった。KIP304ASの生粉に0.7mass%のZnStを混合した成形体の密度は、カーボニル鉄粉を添加しない成形体の密度とほぼ等しく低密度であった。生粉による成形体の密度と比較して、カーボニル鉄粉および流動パラフィンの添加は成形体の密度を高める効果があった。

得られた成形体をカップ底とカップ壁に分離後、おのおの密度を測定した結果は Fig. 5-6~Fig. 5-8に示す。流動パラフィンの添加なしの場合(Fig. 5-6)、カップ底の密度はカーボニル鉄粉の添加量にともないわずかに低下し、成形体およびカップ壁の密度は、カーボニル鉄粉の添加量なしから添加量が 13mass%までは急激に上昇し、添加量が20mass%では低下した。カップ底とカップ壁の密度差はカーボニル鉄粉の添加量なしから添加量が 13mass%までは減少し、13mass%で密度差は最少となり、添加量が20mass%になると密度差は拡大した。流動パラフィンの添加量が 0.5mass%の場合(Fig. 5-7)には、流動パラフィンの添加なしと比較して、カーボニル鉄粉の添加量: 13mass%, 20mass%において成形

体の底部とカップ壁部の密度差は少ない。1mass%の流動パラフィンを添加した結果(Fig. 5-8)は、カーボニル鉄粉の添加量：13mass%で底部とカップ壁部の密度差は少ないが、成形体の平均密度が低い。実験結果からカーボニル鉄粉の添加は成形体の密度および成形体の底部とカップ壁部の密度差に影響を与え、カーボニル鉄粉の添加量が13mass%の場合に成形体の密度は高く、成形体の底部とカップ壁部の密度差が少ないことが分かった。さらに流動パラフィンの添加は成形体の底部とカップ壁部の密度差の減少に寄与し、カーボニル鉄粉の添加量が13mass%で流動パラフィンの添加量が0.5mass%(4.1vol%)、1.0mass%(8.0vol%)において密度差は少ないことが分かった。カーボニル鉄粉の適量添加による粒度分布の調整および流動パラフィンの少量添加によって、成形過程における鉄粉の圧縮流動性が向上したことを結果は示している。

Table 5-8 Evaluation to green compact formed from re-mixed iron powder with 0.7 mass% ZnSt by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 588 MPa

	Liquid paraffin (mass%)				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
Original	◎ <sup>RW</sup>	◎	◎	△ <sup>#</sup>	△ <sup>#</sup>
150 $\mu$ m : 100%	◎ <sup>RW</sup>	◎	◎ <sup>#</sup>	△ <sup>#</sup>	△ <sup>#</sup>
Model 1	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>
Model 1 + 6 $\mu$ m : 14%	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>
Model 2	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>RW・#</sup>	◎ <sup>#</sup>
Model 2 + 6 $\mu$ m : 7%	◎ <sup>RW</sup>	◎	○ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>
Model 2 + 6 $\mu$ m : 13%	◎	◎	◎ <sup>#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>
Model 2 + 6 $\mu$ m : 20%	◎ <sup>RW</sup>	◎	▲ <sup>RW</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>	▲ <sup>RW・#</sup>

◎: Good, ○: Small crack at cup wall,

△: Crack at bottom, ▲: Lamination crack at cup wall

RW: Rough wall, #: Exuding liquid paraffin from compact

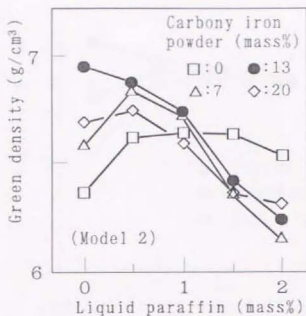


Fig.5-5 Relation between green density formed from Model 2 with 0.7 mass% ZnSt and liquid paraffin content by change in carbonyl iron powder content under compacting pressure of 588 MPa

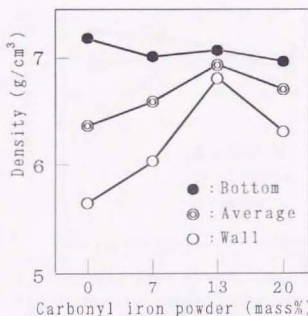


Fig.5-6 Relation between local density of green compact formed from Model 2 and carbonyl iron powder content under compacting pressure of 588 MPa

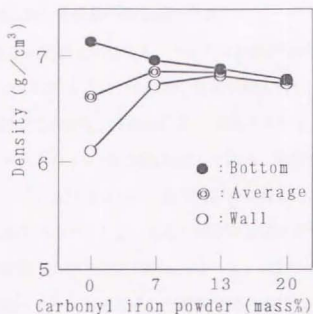


Fig.5-7 Relation between local density of green compact formed from Model 2 admixed with 0.5 mass% liquid paraffin and carbonyl iron powder content under compacting pressure of 588 MPa

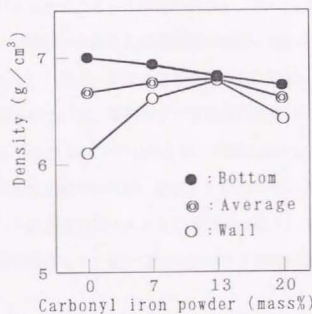


Fig.5-8 Relation between local density of green compact formed from Model 2 admixed with 1.0 mass% liquid paraffin and carbonyl iron powder content under compacting pressure of 588 MPa

#### 5.4.3 圧粉過程における鉄粉の流動開始圧力

Fig. 5-9は第3章の実験と同様にオートグラフ試験機を使用し、Model 2に13 mass%のカーボニル鉄粉を混合した鉄粉の圧粉実験を行い、加圧過程において鉄粉の流動が開始する成形圧力を観測した。流動パラフィンの添加量に対して成形圧力とパンチストロークの線図を比較してある。鉄粉は充填高さ：40mmから24mmまで圧粉している(Fig. 5-10)。線図を詳細に見ると、小さい矢印で示した変曲点と、大きな矢印で示した一見して明らかな変曲点の2種類が観察される。このような変曲点は第3章で説明したように、鉄粉の流動が開始された点であり、特に流動パラフィンを混合した鉄粉では、最初の小さな矢印で示した圧力において流動パラフィンが絞り出され、鉄粉と金型間の摩擦が減少し、鉄粉と金型間での最初のすべり流動が開始され、その後は断続的に流動が繰返して起こり、成形圧力がある圧力に達したとき、鉄粉自体の塑性流動がカップ底部からカップ壁部へ発生したことをこれらの線図は示している。概念的に説明すると、Fig. 5-10に示すような圧縮比が大きく、先に高密度化した底部から矢印で示したカップ壁部への鉄粉の流動現象が線図に現れている。

生粉およびModel 2にカーボニル鉄粉を混合した鉄粉、さらに流動パラフィンを混合した鉄粉について、最初のすべり流動が観測された圧力と塑性流動が起こる圧力をまとめてFig. 5-11に示した。生粉とModel 2では成形圧：588MPaまでにおいて流動は観察されない。Model 2にカーボニル鉄粉を混合した場合、流動パラフィンの添加量の増大とともに両圧力は低下しており、特に最初の流動開始圧力の低下は著しく、低い圧力において圧縮流動性は満足されている。

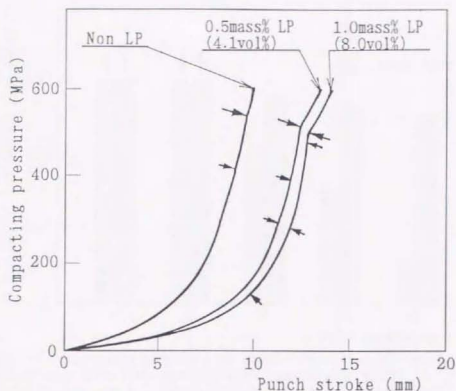
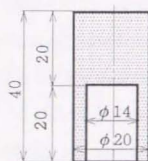
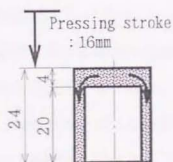


Fig.5-9 Diagram of compacting pressure-punch stroke by pressing from Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder(CF) by change in liquid paraffin content



(1) Filling in cavity



(2) Green compact

Pressing ratio  
Wall :  $40/24=1.7$   
Bottom :  $20/4=5$

Fig.5-10 Height of iron powder filling in cavity, dimension of formed green compact(mm), and pressing ratios by forming cup wall and bottom



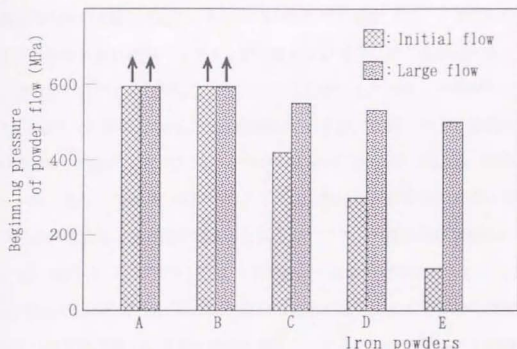


Fig.5-11 Beginning pressure of powder flow during cup-shaped compaction from iron powders with controlled particle size distribution and 0.7 mass% ZnSt by change in liquid paraffin content

Powder A: KIP304AS, Powder B: Model 2  
 Powder C: Model 2+13mass% CF(6  $\mu$ m)  
 Powder D: Model 2+13mass% CF+0.5mass% LP  
 Powder E: Model 2+13mass% CF+1.0mass% LP

#### 5.4.4 流動パラフィンの添加と鉄粉の圧縮流動性

先に示した成形体の高密度化および成形過程における鉄粉の圧縮流動現象について、カップ形状の成形体内部の密度分布から検討する。Model 2 を基準粉末とし、カーボニル鉄粉の添加なしおよび 13mass%カーボニル鉄粉を混合した成形体の密度、成形体内部の密度分布と成形圧の関係を示す(Fig.5-12～ Fig.5-16)。得られた成形体の外観は成形圧が低いときカップ壁が肌荒れとなり、流動パラフィンの添加量が0, 0.5mass%において成形圧が490～588MPaのとき外観の良好な成形体を得られており、成形体の密度と成形圧との関係をFig.5-12に示す。成形体の密度は成形圧の上昇とともに高くなり、カーボニル鉄粉の添加なしの場合は比較的密度が低い。

成形体内部の密度分布はFig. 5-13からFig. 5-16に示す。Fig. 5-13に示したカーボニル鉄粉および流動パラフィンの添加がない場合には、底部の密度上昇は高い成形圧において停止する。一方、成形体の密度およびカップ壁部の密度は、ともに成形圧が588MPaにおいても上昇傾向を示すが、底部とカップ壁部の密度差は大きい。Fig. 5-14に示したカーボニル鉄粉の添加量が13mass%、流動パラフィンの添加なしの場合、成形圧の上昇とともにカップ壁部の密度は高くなるが、底部の密度は最高値を越えると低下している。底部の密度は成形圧:392MPaで最高値を示し、成形圧がさらに上昇すると底部の密度は低下している。これは成形圧:392MPa以上において鉄粉の流出が始り、カップ壁部の密度の上昇により成形体内部の密度差は急速に減少している。Fig. 5-15に示す流動パラフィンを0.5mass%添加した効果は底部とカップ壁部との密度差が各成形圧においてさらに少なく、流動パラフィンの添加量が多い1.0mass%(Fig. 5-16)では、成形体内部の密度差はより低い成形圧において解消する。このような加圧過程における粉末の流動が本成形の特長である。

つぎにModel 2の粉末から得られた成形体の底部およびカップ壁部の密度と底部の厚さとの関係をFig. 5-17に示す。成形に使用した粉末は30g一定であり、成形圧が高いと底部の厚さは減少し、成形体の体積が減少し、成形体の密度は上昇する。それにともない底部とカップ壁部の密度はおのおの上昇し、その密度差は減少することを示している。底部の密度はステアリン酸亜鉛、流動パラフィンの添加を含めた鉄粉の組成によって、気孔が消滅した結果としての密度の限界値の存在することが分かった。成形過程の鉄粉の密度は圧縮比の大きい成形体の底部において先に限界値に達し、さらに高い成形圧を受けたとき、底部にある圧粉体は気孔なしの状態にあり密度の上昇はできず、圧粉体から鉄粉の一部はカップ壁部に流動したと考えられる。その段階でカップ壁部の密度は上昇し、結果としてカップ壁部の密度は底部の密度に接近し、成形体内部の密

度差の少ない成形体が得られたと考えられる。本章では Model 2 粉末にステアリン酸亜鉛：0.7mass%、カーボニル鉄粉：13mass%、流動パラフィン：0.5mass% 添加した場合に成形体の密度： $7.06\text{g/cm}^3$  が得られており、鉄粉の真密度： $7.85\text{g/cm}^3$  に対する相対密度が90%と高密度であり、底部とカップ壁部の密度差が2%以下と最も少ない。この粉末の組成におけるステアリン酸亜鉛と流動パラフィンを合わせた体積率は第4章で示したTable 4-2から8.6vol%であり、理論的に到達できる最高密度： $7.26(\text{g/cm}^3)$  と比較しても高密度である。

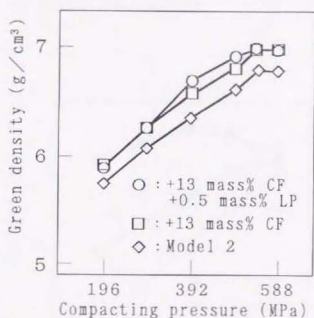


Fig.5-12 Relation between green density formed from Model 2 and compacting pressure

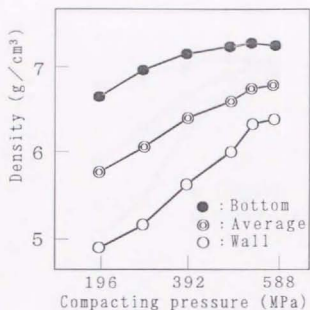


Fig.5-13 Relation between local density of green compact formed from Model 2 and compacting pressure

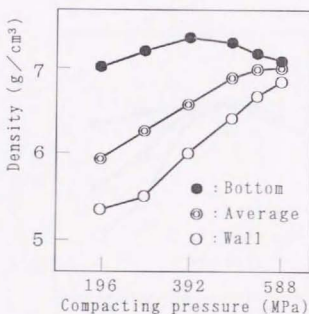


Fig.5-14 Relation between local density of green compact formed from Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and compacting pressure

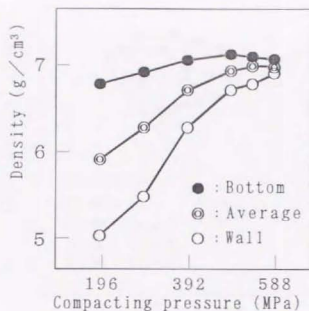


Fig.5-15 Relation between local density of green compact formed from Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and 0.5 mass% liquid paraffin to compacting pressure

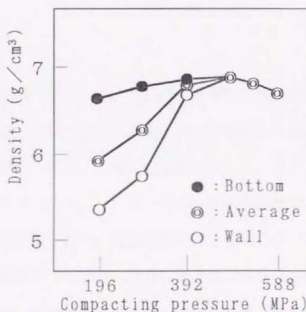


Fig.5-16 Relation between local density of green compact formed from Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and 1.0 mass% liquid paraffin to compacting pressure

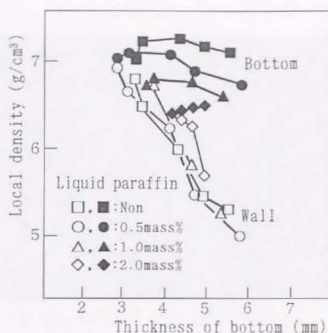
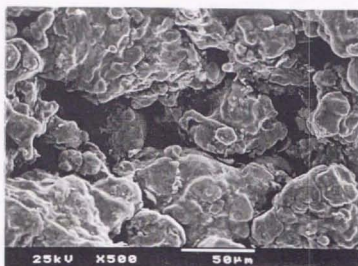


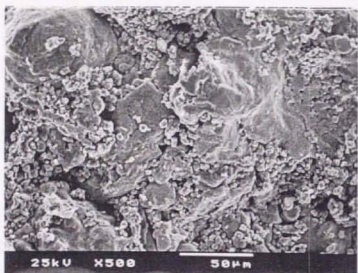
Fig.5-17 Relation between local density of green compact formed from Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and thickness of bottom by change in liquid paraffin content

Photo.5-1はModel 2について、カーボニル鉄粉の添加の有無の場合を比較した SEM写真を示す。流動パラフィン0.5mass%添加した成形体を脱バインダした後、カップ壁部から採取した破面を観察している。成形体の内部で比較的低密度部である壁部について、(A) カーボニル鉄粉の添加なしでは、圧粉された鉄粉間には大きな空隙が残り、密度が低いことは明らかである。(B) カーボニル鉄粉を 13mass%添加した場合、混合した多数の球状の鉄微粉(6 $\mu$ m)は鉄粉間を埋めており、カップ壁部の高密度化に寄与した様子が分かる。また、鉄粉の成形過程において、球状の鉄微粉は鉄粉間にあり、コロのような働きをして鉄粉の高密度部から低密度部への流動を促進させ、鉄粉の圧縮流動性を向上させていると考えられる。





(A) Non carbonyl iron powder



(B) 13 mass% carbonyl iron powder

Photo 5-1 Scanning electron micrograph images of fractured surface at debounded cup wall formed from Model 2 admixed with 0.5 mass% liquid paraffin under compacting pressure of 588 MPa

#### 5.4.5 焼結体の密度と圧環強さ

Model 2 粉末にカーボニル鉄粉末を 13mass%添加し、流動パラフィンの添加量を変えた焼結体のカップ壁から採取した試料の圧環強さは、焼結体のカップ壁の密度との関係でFig.5-18に示し、生粉を成形して求めた圧環強さを比較のために合わせて図示した。図中の数字は流動パラフィンの添加量を示す。圧環強さは焼結体の密度に比例して高くなり、高密度な成形体からは高密度な焼結体を得られ、結果として高い圧環強さが得られることが分かる。生粉の結果と比較して、焼結体の密度差はカーボニル鉄粉と混合したことによる高密度化の効果であり、圧環強さの最高値の差は焼結体が高密度化したことによる強さの上昇が現れている。圧環強さは流動パラフィンの添加なしで最高値を示し、焼結体の密度： $7.0\text{g/cm}^3$ 、圧環強さ： $300\text{MPa}$ となり、この値は純鉄粉末の焼結体の圧環強さとしては実用的に十分な値が得られている。

焼結体の内部を光学顕微鏡で観察した写真をPhoto.5-2(カップ壁部)、Photo.5-3(底部)に示す。(A)ステアリン酸亜鉛(ZnSt)を0.7mass%単独添加、(B)ZnStを0.7mass%とカーボニル鉄粉を 13mass%の組合せ添加、(C)は(B)に流動パラフィンを0.5mass%混合した場合について比較している。カップ壁部の写真から、添加した鉄微粉は鉄粉の残した空隙に入り込み、焼結によって鉄粉との結合が起こっており、焼結体の高密度化と高強度化に寄与している状態が観察される。底部はいずれの焼結体も高密度かつ気孔なしであるが、鉄微粉は鉄粉の境界に変形された状態で観察される。

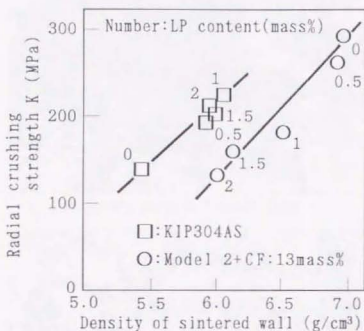
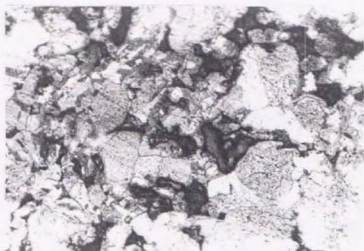
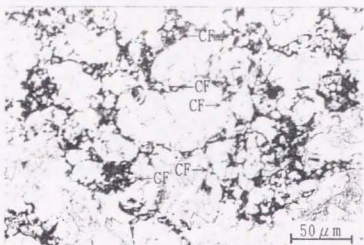


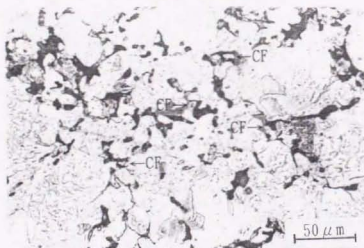
Fig.5-18 Relation between radial crushing strength and density of sintered cup wall formed from raw powder or Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder under compacting pressure of 588 MPa by change in liquid paraffin content



(A) Raw powder with 0.7 mass% ZnSt



(B) Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and 0.7 mass% ZnSt

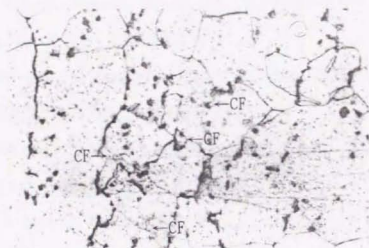


(C) Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder, 0.7 mass% ZnSt and 0.5 mass% liquid paraffin

Photo 5-2 Microstructure of sintered wall edge etched by Nital



(A) Raw powder with 0.7 mass% ZnSt



(B) Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder and 0.7 mass% ZnSt



(C) Model 2 with 13 mass% carbonyl iron powder, 0.7 mass% ZnSt and 0.5 mass% liquid paraffin

Photo.5-3 Microstructure of sintered bottom etched by Nital

## 5.5 結 言

第2章の結果からも充分予想されたことであるが、流動パラフィンの混合により充填流動性は低下することを前提として、充填時に最密充填となるように粒度分布の調整を行った鉄粉の圧縮流動性を調査し、以下の結果を得た。

- 1) 充填が高密度となるように微粉を添加して粒度分布を調整した鉄粉は圧縮流動性が大幅に向上した。
- 2) 圧縮流動性が高い値を示す粒度分布は、  
Model 2 ( $150\mu\text{m}$ : 87mass%,  $60\mu\text{m}$ : 11%,  $30\mu\text{m}$ : 2%)にカーボニル鉄粉末 ( $6\mu\text{m}$ )を13mass%混合した場合である。
- 3) 圧縮流動性の向上はカップ形状の成形において次の効果となって現れた。
  - (1) 圧粉過程における流動開始圧力の低下
  - (2) 成形体のカップ壁部の高密度化
  - (3) 焼結体の圧環強さの向上
- 4) 4.1vol%(0.5mass%)の少量の流動パラフィン添加によっても満足する圧縮流動性が認められた。
- 5) ただし、この液体バインダの添加により充填流動性は大幅に低下し、鉄粉の自動給粉は困難と考えられる。



【第5章の参考文献】

- 1) Randall M. German : Particle Packing Characteristics, Metal Powder Industries Federation(1989), 192.
- 2) Jeff E. Peterson and W. Murray Small : Int. J. Powder Metallurgy, 29-2(1993), 131.
- 3) R. Watanabe, H. Nagai and Y. Masuda: Science of Sintering, 11(1979), 31.
- 4) Randall M. German: Sintering Theory and Practice, John Wiley and Sons(1996), 198.
- 5) 樽田誠一, 川島一雄, 北島関夫, 田草川信雄, 岡田 清, 大津賀望: 日本セラミックス協会学術論文誌, 102-2 (1994), 139.
- 6) 樽田誠一, 岡田 清, 大津賀望: 日本セラミックス協会学術論文誌, 98-1 (1990), 29.
- 7) Yoshihiro HIRATA, Iihan A. AKSAY and Ryoichi KIKUCHI: 日本セラミックス協会学術論文誌, 98-2 (1990), 126.
- 8) Randall M. German and M. Bulger: Int. J. Powder Metallurgy, 28-3 (1992), 301.
- 9) J.P. Smith and G.L. Messing : J. American Ceramic Society, 67-4 (1984), 238.
- 10) Gary L. Messing and Geordecy Y. Onoda, JR. : J. American Ceramic Society, 61-1(1978), 1.
- 11) R.L. Coble : J. American Ceramic Society, 56-9(1973), 461.
- 12) 林 銓振, 中川師夫: 日本セラミックス協会学術論文誌, 101-11(1993), 1234.
- 13) 鈴木道隆, 八木 章, 渡辺球夫, 大島敏男: 化学工学論文集, 10-6(1984).

- 14) R.K. McGERY: J. American Ceramic Society, 44-10(1961), 513.
- 15) F.F. Lange: J. American Ceramic Society, 67-2(1984), 83.
- 16) F.W. Dynys and J.W.Halloran: J. American Ceramic Society,  
67-9(1984), 596.
- 17) J. Zheng and J. S. Reed: J. American Ceramic Society, 72-5(1989),  
810.
- 18) R.M. German: Advances in Powder Metallurgy and Particulate  
Materials-1992, 3(1992), 1.
- 19) Anthony Griffo and Randall M. German: Int. J. Powder Metallurgy,  
30-4(1994), 399.
- 20) 本田忠敏: 粉体および粉末冶金, 30-7(1983), 273.
- 21) 檜田誠一, 北島隼夫, 田草川信雄, 岡田 清, 大津賀望: 日本セラミックス協会学術論文誌, 101-5(1993), 583.
- 22) 長江 肇, 伊藤秋男, 鳥山素弘: 日本セラミックス協会学術論文誌, 100-  
7(1992), 946.
- 23) 武川淳二郎: 粉体および粉末冶金, 35-7(1988), 641.
- 24) 瀬山喜彦, 堀越英二, 飯川 勤, 橋本 薫, 佐藤武彦: 粉体および粉末  
冶金, 36-2(1989), 188.
- 25) E.Manegold, R.Hafmann und K.Solf: Kolloid-Zeitschrift, 56(1931), 142.  
久保輝一郎, 神保元二, 水渡英二, 高橋 浩, 早川宗八: 粉体 一理論と  
応用一, 丸善(1985), 338.
- 26) Shigeyuki Saito and colleagues: Metal Powder Report, 47-9(1992),  
28.

- 27) Randall M. German: Sintering Theory and Practice, John Wiley & Sons(1996), 183.
- 28) 粉体工学会: 粉体工学便覧, 日刊工業新聞社(1990), 123.
- 29) 渡辺光尚: 新版 粉末冶金, 技術書院(1989), 19.

【第5章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 日本鉄鋼協会講演論文集, 材料とプロセス,  
4-2(1991), 684, 「微粉末を添加した鉄粉末の加圧流動成形」.
- 2) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 38-6 (1991), 804,  
「加圧流動による液状バインダ添加カーボニル鉄粉の薄肉カップ成形」.
- 3) 高橋清造, 中川威雄: 日本鉄鋼協会講演論文集, 材料とプロセス,  
5-2(1992), 542, 「粒度分布を調整した鉄粉末の加圧流動成形」.
- 4) 宮本英治, 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成5年度春季大会講  
演概要集(1993), 26, 「カーボニル鉄粉を添加した純鉄粉の薄肉円筒成形」.
- 5) Seizo Takahashi and Takeo Nakagawa: Proceeding of 1993 Powder  
Metallurgy World Congress, 2(1993), 879, 「Flow Compaction of Iron  
Powders with Controlled Particle Size Distribution」.
- 6) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 40-9(1993-9), 908,  
「粒度分布を調整した鉄粉末の加圧流動成形」.
- 7) 高橋清造, 宮本英治, 緒方 進, 浅川広一, 中川威雄: 平成6年度塑性加  
工春季講演論文集(1994), 849, 「鉄微粉末の添加による焼結体の高密度化」.

## 第6章

# 粉末ワックスバイндаによる 鉄粉の流動性の改良

## 5.1 緒言

前章での粒度分布の調整は鉄粉の圧縮流動性の改善に極めて有効であった。しかし、流動パラフィンの混合は、成形工程の自動化に不可欠な自動給粉を行うために必要な鉄粉の充填流動性を満足させなかった (Table 6-1)。

本章の目的は、圧縮流動性を保持し、充填流動性を満足するバインダの開発にあり、ステアリン酸亜鉛と第2章で採用しなかった軟質固体ワックス系バインダとの組合せ混合を試みる。混合するバインダはマイクロワックス粉末とバラフィンワックスの2種類とし、これまで充填流動性を満足しなかった鉄粉に混合して充填流動性および圧縮流動性を評価する。

Table 6-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 5

Powder		Binder	Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Granule	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : △	Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	<b>Chap.6</b>
Iron	Coarse	Raw	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	<b>Chap.6</b>
		Controlled size distribution		Chapter 5 : Filling : ■ Pressing : ◎	
	Fine	Granule		Chapter 4 : Filling : △ Pressing : △	

Filling : Flowability of powder at filling  
 Pressing : Flowability of powder at pressing  
 Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

粉末の金型キャビティへの充填については、最近になり粉末メーカーおよび粉末のユーザーの関心が高まり、金属粉の充填密度分布の圧粉体への影響<sup>1)</sup>、充填挙動の可視化<sup>2)</sup>が検討されている。また、粉末の特性の改善にワックスを添加した実験<sup>3)・4)</sup>があり、さらにシューボックスの直線往復バスの速度の影響<sup>5)</sup>やシューボックスへの振動付与による成形体の寸法精度の向上が報告<sup>6)</sup>されている。

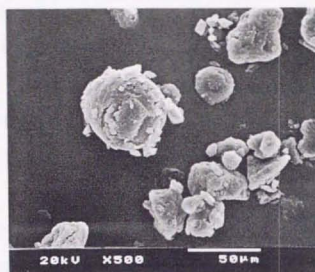
## 6.2 軟質固体ワックス系バインダ

このバインダはJIS K 2235「石油ワックス」に含まれ、その結晶性で分類されているパラフィンワックス(PW: 固形パラフィン)とマイクロクリスタリンワックス(MW: マイクロワックス)があり、マイクロワックスは比較的高融点で微結晶質である。ともに常温では固体であるが、50℃以上の温度において溶解し液状となる。分子量で比較すると、PWは炭素数が25~35程度の完全な直鎖炭化水素(分子量: 300~500)であり、MWは炭素数が40~60程度、分子量: 580~800である<sup>7)</sup>。射出成形では、PWは滑剤として添加・混合され、成形するコンパウンドの流動性を向上する目的で適量使用され<sup>8)</sup>、脱バインダが容易であり<sup>9)・10)</sup>、バインダに関する Wiech<sup>11)</sup>の特許のベース剤となっている。また、PWは微粉末の造粒に用いられ<sup>12)</sup>、セラミックスの焼結試験に使用される場合がある<sup>13)</sup>。MWは射出成形では低分子系の結合剤として使用されている。PWおよびMWを本成形のバインダとして使用する場合には、(1)粉末状態として鉄粉に添加・混合する、(2)加熱溶解して鉄粉の表面にコーティング層を形成させて使用する方法が考えられる。実験で使ったワックス系バインダとステアリン酸亜鉛<sup>14)</sup>の融点、比重および粉末としたときの平均粒径をTable 6-2に示しており、マイクロワックス粉末の平均粒径は50  $\mu\text{m}$ 、ステアリン酸亜鉛粉末は5  $\mu\text{m}$ であった(Photo. 6-1)。

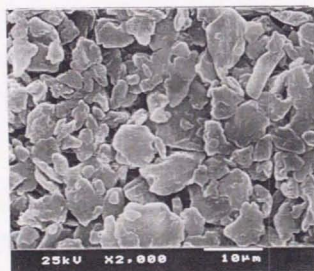


Table 6-2 Melting point, specific gravity and mean particle size of paraffin wax, micro wax powder and zinc stearate powder

Wax or lubricant	Melting point(°C)	Specific gravity	Mean particle size of powder ( $\mu\text{m}$ )
Paraffin wax	52	0.90	Mixing dissolved
Micro wax	86	0.96	50
Zinc stearate	120	1.14	5



(A) Micro wax powder ( $50\mu\text{m}$ )



(B) Zinc stearate powder ( $5\mu\text{m}$ )

Photo.6-1 Scanning electron micrograph images of micro wax powder(MW) and zinc stearate powder(ZnSt)

### 6.3 バインダの評価方法

#### 6.3.1 流動度および見掛密度の測定

実験で使用した鉄粉は、第2章で使用した供試鉄粉と同じ規格の純鉄粉(KIP 300AS, 平均粒径:  $75\mu\text{m}$ )である。鉄粉とパラフィンワックス(PW)の混合は、固形のPWを加熱溶解させ、鉄粉と攪拌・混合し、鉄粉の表面にPWのコーティング層を形成させており、混合後の粒度分布は粗粒側に移動し、平均粒径は  $120\mu\text{m}$  となった。鉄粉とステアリン酸亜鉛(ZnSt)粉末、マイクロワックス(MW)粉末の混合は混合機を用いて30分間行った。ZnStとワックスを組合せて添加・混合する場合には、始めにZnStを混合し、次にワックスを混合した。このように前処理された粉末について、JIS規格に従って、充填流動性を評価する流動度および見掛密度を測定した。

#### 6.3.2 圧縮流動性の評価

前処理された鉄粉: 30g から、これまでと同様に単軸の油圧プレスを使用した乾式の金型成形を行い、肉厚: 3mm, 高さ: 20mmの側壁をもつカップ形状に成形した。成形圧は588MPaとした。添加したバインダの評価は、外観の欠陥観察、成形体の高密度化、成形体内部の密度分布の減少およびカップ壁の圧壊強さから相対的に比較した。

### 6.4 マイクロワックス粉末の混合にともなう鉄粉および成形体の改善

#### 6.4.1 鉄粉の充填流動性の改善

マイクロワックス(MW)粉末、ステアリン酸亜鉛(ZnSt)粉末およびパラフィンワックス(PW)を単独に混合した粉末の流動度および見掛密度の測定値をFig. 6-1, Fig. 6-2に示す。PWを表面にコーティングした鉄粉は液体系バインダの混合

と同様に流動度を測定することができない。MW粉末を単独に混合した場合の流動度、見掛密度は添加なしと比較して低下する。とくに、MW粉末を1.5mass%以上混合した鉄粉の流動度は急激に低下し、タップの付与なしには、流動度を測定することができない。ZnSt粉末を混合した鉄粉の流動度は添加量：0.5mass%において改善される。このような現象はバインダの組合せ混合において認められている<sup>15)</sup>。また、見掛密度はZnSt粉末の混合によって向上している。

ZnSt粉末：0.5mass%、0.7mass%とPW、MW粉末を組合せ混合した鉄粉の流動度、見掛密度の変化を Fig. 6-3, Fig. 6-4 に示す。ZnSt粉末とPWのコーティングの組合せでは鉄粉の流動度を測定することができない。ZnSt粉末とMW粉末を組合せ混合では、流動度の低下が抑えられた。見掛密度はZnSt粉末の添加量：0.5mass% 一定として図示しており、MW粉末の添加による見掛密度の低下は大きくない。

これらの結果から、ZnSt粉末とMW粉末を組合せ混合した鉄粉の充填流動性は実用的な粉末の自動給粉を考えたとき、満足できる値が得られた。バインダを混合した鉄粉の充填流動性について、本研究の実験では、ZnSt粉末とMW粉末の組合せ混合によって始めて満足できる値が得られた。この鉄粉を用いて、次に成形実験を行った。

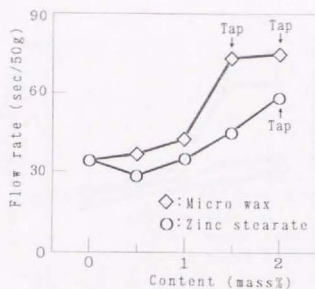


Fig.6-1 Change in flow rate of iron powder to content of micro wax powder and zinc stearate powder

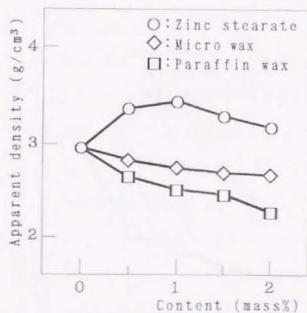


Fig.6-2 Change in apparent density of iron powder to content of zinc stearate powder, micro wax powder and paraffin wax

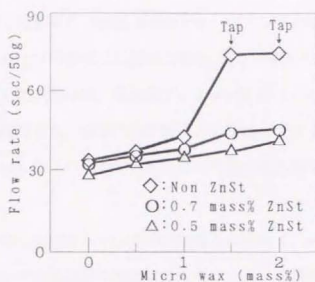


Fig.6-3 Change in flow rate of iron powder to micro wax powder content after pre-mixed with 0.7 mass% or 0.5 mass% zinc stearate powder

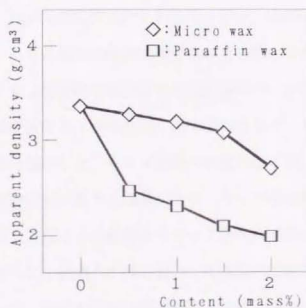


Fig.6-4 Change in apparent density of iron powder to content of paraffin wax or micro wax powder after pre-mixed with 0.5 mass% zinc stearate powder

#### 6.4.2 バインダの単独添加にともなう成形体の密度

成形体の外観した結果を Table 6-3に示す。バインダの添加量が少ない範囲では成形されたカップの壁部は肌荒れ状態を呈し、密度が低いと推定できる。ZnSt粉末を混合した成形体は、添加量が1.5 mass% 以上においてカップの底部に鉄粉の剥離が観察され、通常のZnSt粉末の添加量は最大で1.0 mass% とされており、1.0 mass% 以上の添加では成形体の外観に悪影響を与えることが分かった。

つぎに、成形体の密度とバインダの添加量との関係をFig.6-5 に示す。成形体の密度はバインダの添加量を増加すると高くなり、適量の添加量で最高値をとり、それ以上の添加量では成形体の密度は低下した。ZnSt粉末とワックスの混合を比較すると、ZnSt粉末の混合にともなう成形体密度の上昇が高い。

成形体各部の密度は、成形体をカップ壁と底に切断分離後に測定し、バインダの添加量との関係で図示しており、Fig.6-6 はPWの混合、Fig.6-7 はMW粉末の混合、Fig.6-8 はZnSt粉末を混合した結果を示す。図中には、成形体内部に気孔が存在しないとした場合の理論密度を合わせて描いてある。各図ともに、ワックスやステアリン酸亜鉛の混合により成形体のカップ底部の密度は低下し、カップ壁の密度は上昇する。その結果、添加量の増加にともなうカップ底部とカップ壁の密度差は減少した。カップ底部の密度の低下は、ZnSt粉末やワックスの添加による理論密度の低下と相関があり、カップ壁の密度上昇はバインダ等の混合にともなって起こった底部からカップ壁への粉末の流動が原因であると考えている。とくに、低融点のPWを混合した鉄粉の成形では、添加量：1.0 mass% 以上において、底部の密度は理論密度となり、底部は気孔なしの圧粉となっている。



Table 6-3 Evaluation to appearance of green compact formed from iron powder admixed with wax or zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

Wax or lubricant	Content of wax or zinc stearate (mass%)						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Paraffin wax	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎	◎	◎	◎	◎
Micro wax	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎	◎	◎	◎	◎
Zinc stearate	◎ <sup>RW</sup>	◎ <sup>RW</sup>	◎	△	△	△	△

◎:Good, △:Peeling at bottom end, RW:Rough cup wall

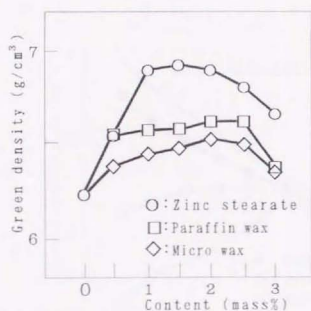


Fig.6-5 Relation between green density formed from iron powder and content of wax or zinc stearate powder under compacting pressure of 588 MPa

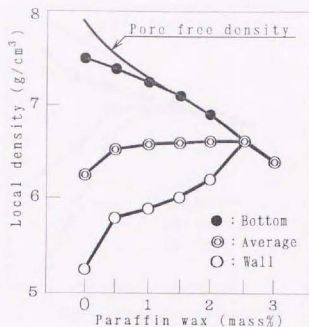


Fig.6-6 Relation between local density of green compact formed from iron powder and paraffin wax content under compacting pressure of 588 MPa

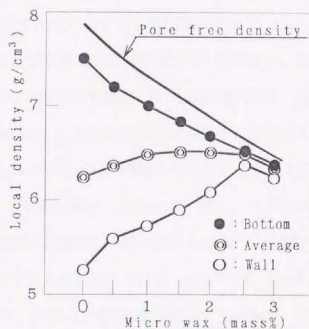


Fig.6-7 Relation between local density of green compact and micro wax powder content under compacting pressure of 588 MPa

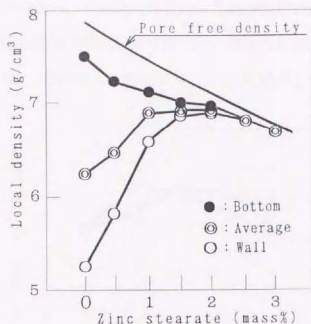


Fig.6-8 Relation between local density of green compact and zinc stearate content under compacting pressure of 588 MPa

#### 6.4.3 バインダの組合せ混合にともなう成形体の密度

成形体の外観観察および成形体内部の密度分布の結果から、ZnSt粉末とMW粉末の組合せ混合における成形体の密度について次に検討した。成形に使用した鉄粉はZnSt粉末を0.5mass%、0.7mass%混合後にMW粉末が混合されている。Fig. 6-9 はZnSt粉末：0.5mass%一定とし、MW粉末の添加量を変えて混合した成形体の密度であり、Fig. 6-10はZnSt粉末：0.7mass%一定とした成形体の密度を示す。各成形条件での成形体には剥離等の欠陥は認められない。両図ともにMW粉末の混合によって成形体密度の上昇が認められる。Fig. 6-11, Fig. 6-12はZnSt粉末：0.5 mass%一定として、PWおよびMWt粉末を混合した成形体内部の密度分布を示す。Fig. 6-6, Fig. 6-7 に示したPWおよびMWt粉末の単独添加の密度分布と比較して、成形体内部の密度差は減少している。ZnSt粉末やMW粉末の単独添加と比較してZnSt粉末とMW粉末の組合せ混合による成形体密度の上昇と内部の密度

差の減少は明らかであり、成形過程の鉄粉の圧縮流動性は満足された。鉄粉の充填流動性と圧縮流動性の両流動性を満足する最適な添加量は、ZnSt粉末：0.5mass%(3.1vol%)，MW粉末：1.0mass%(7.4vol%)の組合せ混合であった。

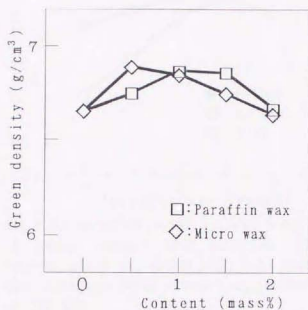


Fig.6-9 Relation between green density and content of wax after pre-mixed with 0.5 mass% zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

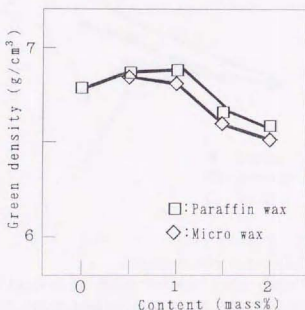


Fig.6-10 Relation between green density and content of wax after pre-mixed with 0.7 mass% zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

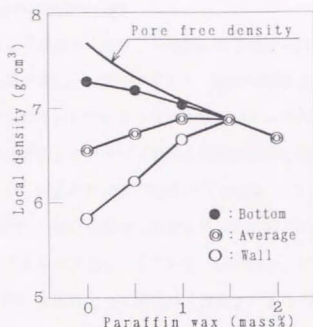


Fig.6-11 Relation between local density of green compact and paraffin wax content after pre-mixed with 0.5 mass% zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

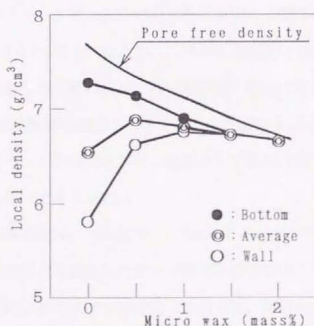


Fig.6-12 Relation between local density of green compact and micro wax content after pre-mixed with 0.5 mass% zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

#### 6.4.4 カップ壁の圧環強さ試験

Fig. 6.13はカップ壁部から採取した試験片の圧環強さ試験「JIS Z 2507」の結果をカップ壁部の密度との関係で示した。図中の数字はZnSt粉末およびワックスの単独の添加量を示している。ワックス系バインダの添加の場合、ZnSt粉末の添加の場合と比較して、カップ壁部の密度が低いにもかかわらず圧環強さが高い。Fig. 6-14, Fig. 6-15はZnSt粉末(0.5 mass%, 0.7 mass%)とワックス(0から2 mass% まで)の組合せ混合した結果を示す。図中の数字は最高の圧環強さを示したワックスの添加量を示している。ZnSt粉末とワックスを組合せ添加した場合には、PWの添加によって最高の圧環強さを得た。PWを添加したカップ壁の圧環強さがZnSt粉末またはMW粉末を添加したカップ壁部の圧環強さと比較して高い理由は、その添加方法に原因があると考えられる。PWは溶解した状態で鉄粉と混合するため鉄粉の表面にコーティングされ、その後鉄粉は成形される。その際、融点の低いPWは圧粉過程で鉄粉間に発生する摩擦熱によって軟化し、PWのコーティング層は鉄粉の残す気孔を埋める働きをすると考えられる。すなわち、Fig. 6-11で見られたように、PWの添加量が1 mass%以上の場合に成形体内部は気孔なしの状態にあり、PWは鉄粉間の結合に寄与する。ZnSt粉末(平均粒径:  $5\mu\text{m}$ )は比較的高融点であること、またMW粉末(平均粒径:  $50\mu\text{m}$ )は、部分的に偏在することが原因となり、結果として鉄粉の残した気孔を十分に埋めることができなないと考えられる。

Photo. 6-2のSEM写真は、ZnSt粉末: 0.5mass% とバインダの添加量: 2mass% (15vol%に相当)を組合せ混合したカップ壁部の破面を示している。バインダをを鮮明にするために金のスパッタを行っておらず、写真で白く見える部分がバインダである。(A)鉄粉の平均粒径:  $75\mu\text{m}$ に対して微細な $5\mu\text{m}$ のZnSt粉末は鉄粉の表面に一樣に分布している。(B)平均粒径:  $50\mu\text{m}$ のMW粉末は鉄粉の間に偏在して分布しているが、鉄粉の加圧によって変形したMW粉末は鉄粉間の空隙を



埋めている。(C)PWは鉄粉の表面や鉄粉の間に観察されている。

MW粉末の偏在を解消するために、MW微粉末(平均粒径:  $10\mu\text{m}$ )を作製して単独添加の効果を調査した。Fig.6-16は先に示したFig.6-13にMW微粉末の効果を追加して描いてある。MW微粉末を単独添加した影響は充填流動性の低下が大きく、また、カップ成形における効果は成形体の高密度化として認められる。しかしながら、ZnSt粉末とMW微粉末の組合せ混合では、ZnSt粉末の多量添加と同様に成形体の底部に鉄粉の剥離が認められ、MW微粉末は鉄粉に混合するバインダとして採用できない。

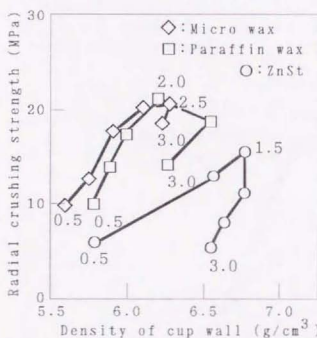


Fig.6-13 Relation between radial crushing strength and density of cup wall admixed with 0.5 to 3.0 mass% wax or zinc stearate under compacting pressure of 588 MPa

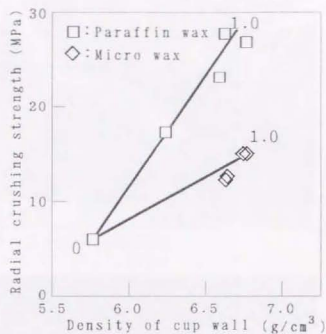


Fig.6-14 Relation between radial crushing strength and density of cup wall admixed with 0.5 mass% zinc stearate and wax under compacting pressure of 588 MPa

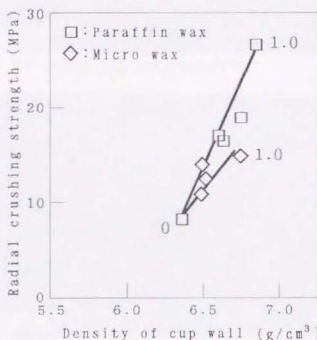
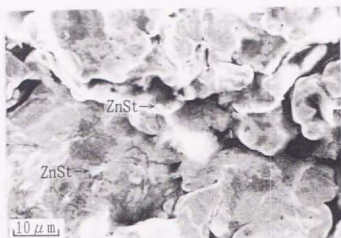
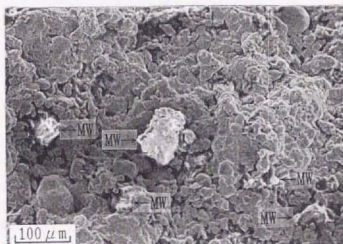


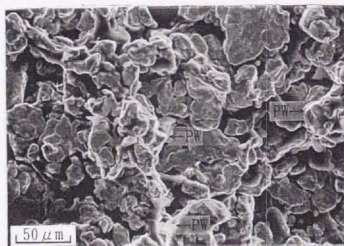
Fig.6-15 Relation between radial crushing strength and density of cup wall admixed with 0.7 mass% zinc stearate and wax under compacting pressure of 588 MPa



(A) 0.5 mass% ZnSt only



(B) 0.5 mass% ZnSt and 2 mass% MW



(C) 0.5 mass% ZnSt and 2 mass% PW

Photo.6-2 Scanning electron micrograph images of fractured surface at cup wall admixed with 0.5 mass% zinc stearate(ZnSt) and 2 mass% micro wax powder(MW) or 2 mass% paraffin wax(PW)

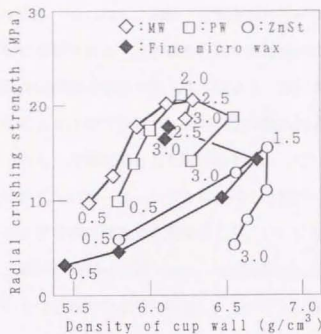
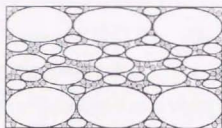
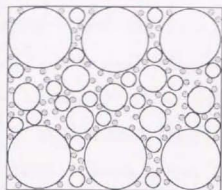


Fig.6-16 Relation between radial crushing strength and density of cup wall admixed with 0.5 to 3.0 mass% fine micro wax powder (Mean particle size:  $10\mu\text{m}$ ) under compacting pressure of 588 MPa (Measured values are added in Fig.6-13)

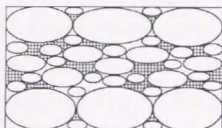
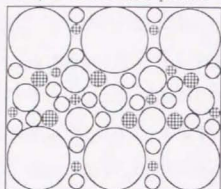
## 6.5 バインダを添加した粉末と圧粉体のモデル

ZnSt粉末, MW粉末, PWおよび液体系の流動パラフィン(LP)を鉄粉に単独混合した場合のモデルを Fig. 6-17 に示す。添加されたZnSt粉末, MW粉末は鉄粒子に付着し粒子間に配置される。圧粉体の内部では鉄粉の変形にともない配置が移動し, ZnSt粉末は鉄粉の空隙や粒子間を埋める。MW粉末は粒径が大きいことから鉄粉の変形により圧縮変形され, 鉄粉同志の間に流入し, 鉄粉間の結合を強めると考えられる。溶解混合されたPWは働きによって, (1) 粉末を合体させるPW, (2) 鉄粉の表面のコーティングされるPWの2種類に分類され, (1) は混合後の粒度分布が粗粒側に移動する効果をもち, (2) は鉄粉のブリジングが発生し易くなり, 鉄粉の流動度を低下させ, 充填流動性に悪い効果をもたらす。また, 混合されたLPは鉄粉の表面に付着し, 見かけ上は湿った状況となり, 鉄粉同志の弱い接合であるブリジングを作る。そのため, 鉄粉の流動度は低下し, 見掛密度も減少し, 充填流動性は満足されない。圧粉体の内部では粉末間の空隙量が減少するにともない, LPは凝集され鉄粉間や残存する空隙に留ることになる。その結果, 圧粉過程で生成される鉄粉の新生面間にも介在し, 新生面同志の接合を弱める。しかしながら, 添加されたLPは鉄粉の圧縮流動を促進するため成形体を高密度化する働きがあり, 高密度化にともなう成形体の強化にも作用することから, LPの混合は直ちに成形体の弱化とはならない。

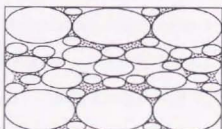
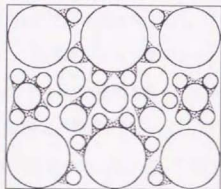
1.  $5\mu\text{m}$  ZnSt powder



2.  $50\mu\text{m}$  micro wax powder



3. Paraffin wax



4. Liquid paraffin

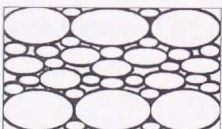
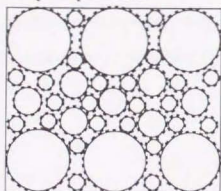


Fig.6-17 Schematic diagram of powder model admixed with binder and green compact



## 6.6 焼結体の寸法精度と圧環強さ

成形体の脱バインダ、焼結はアンモニア分解ガス雰囲気中で連続的に行っており、550℃の脱ロウ温度に常温から直接投入して焼結性に問題はない。焼結は1150℃・0.5hr保持して行った。焼結体の寸法精度は外径を測定し、Fig. 6-18に示す。通常の乾式成形に相当するZnSt粉末：0.7mass%混合と本章での最良なZnSt粉末：0.5mass%とMW粉末：1.0mass%の組合せ混合の結果を比較してある。ダイの内径は20.030mmである。ZnSt粉末の単独添加では、底部近傍の外径が大きく、カップの上端の外径は小さい。これは成形体の密度分布は底部が高く、カップ先端では低いことに関係し、離型後の外径は焼結体の外径分布と類似していた。すなわち、高密度な底部の外径はスプリングバックによってカップ先端よりは太くなり、その影響が焼結体の外径分布に残ったと考えている。比較して、組合せ混合による成形体は密度分布がほぼ解消されていることから、スプリングバックにともなう外径の増大は成形体の各所で均一となり、結果として焼結体の寸法精度は向上した。

つぎに、焼結体のカップ壁部から採取した試料を圧環試験した結果をFig. 6-19に示す。試料は3種類あり、(1)ZnSt粉末の単独混合、(2)ZnSt粉末：0.7mass%とMW粉末の組合せ混合、(3)ZnSt粉末：0.5mass%とMW粉末の組合せ混合の圧環強さを比較してある。図中の数字は添加量を示している。本章の実験において最良な成形体が得られたZnSt粉末：0.5mass%(3.1vol%)とMW粉末：1.0mass%(7.4vol%)の組合せ混合の場合、焼結後のカップ壁部の密度は6.81(g/cm<sup>3</sup>)、圧環強さは330MPaとなり、純鉄粉の圧環強さの目標値である300MPaを越えることができた。

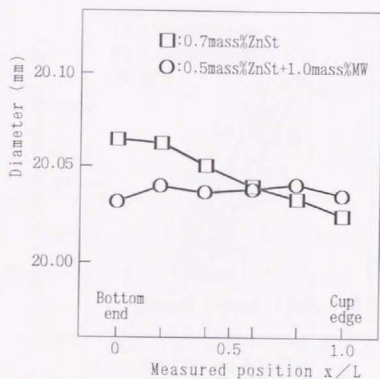


Fig.6-18 Influence of lubricant and binder on diameter of sintered compact to die inner diameter: 20.03 mm by compacting pressure of 588 MPa and at sintering temperature 1150°C-0.5hr

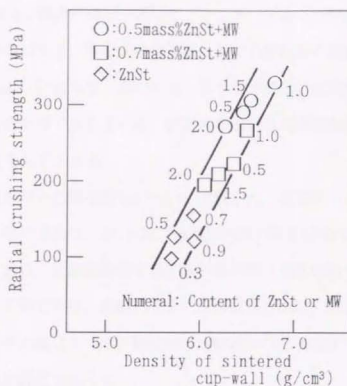


Fig.6-19 Relation between radial crushing strength and density of sintered cup wall admixed with zinc stearate and micro wax powder(MW) by compacting pressure of 588 MPa and at sintering temperature 1150°C-0.5hr

## 6.7 アルミナ顆粒粉へのマイクロワックス粉末添加の影響

鉄粉に対するマイクロワックス(MW)粉末の混合は、充填流動性の低下防止および圧縮流動性の保持に有効であった。そこで、アルミナ顆粒粉にMW粉末を混合した効果を検討する。MW粉末の添加量に対する顆粒粉の流動度、見掛密度を Fig.6-20, Fig.6-21に示す。図中には、第3章で測定した流動パラフィンを混合した結果を合わせて示している。MW粉末の混合は充填流動性を評価する流動度、見掛密度を低下させる。

つぎに、成形時の圧縮流動性について実験した。成形圧：196MPaの成形から得られた成形体の密度は Fig.6-22、成形体内部の密度分布は Fig.6-23, Fig.6-24に示してあり、圧縮流動性を示す成形体内部の密度の均一化には多量のMW粉末の混合が必要であり、流動パラフィンの混合と比較して圧縮流動性は大幅に悪化した。それ故にアルミナ顆粒粉にはMW粉末の添加は採用せず、流動パラフィンの混合が最良であった。

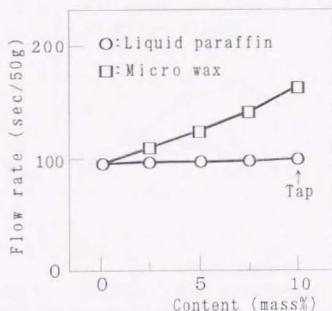


Fig.6-20 Change in flow rate of alumina granule to content of liquid paraffin or micro wax powder

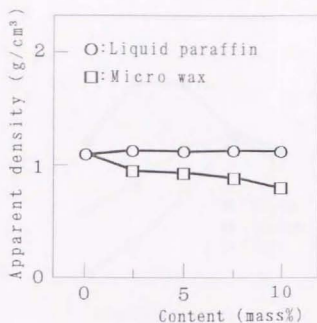


Fig.6-21 Change in apparent density of alumina granule to content of liquid paraffin or micro wax powder

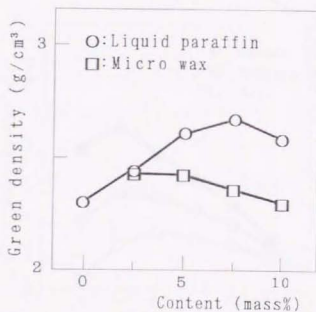


Fig.6-22 Relation between green density of alumina granule and content of liquid paraffin or micro wax powder formed by compacting pressure of 196 MPa

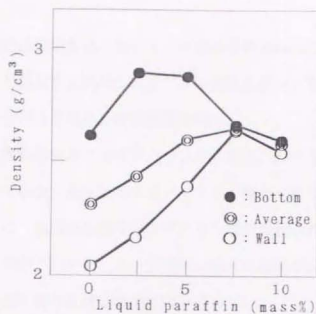


Fig.6-23 Relation between local density of green compact formed from alumina granule and liquid paraffin content

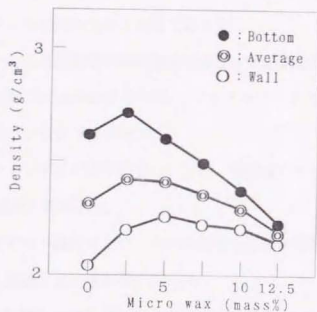


Fig.6-24 Relation between local density of green compact formed from alumina granule and micro wax powder content



## 6.8 結 言

鉄粉の常温加压流動成形法において、圧縮流動性を保持し、充填流動性を満足するバインダの開発を目的に、ステアリン酸亜鉛粉末と軟質固体ワックス系バインダの組合せ混合を試み、次の結果を得た。

- 1) ステアリン酸亜鉛粉末、マイクロワックス粉末、パラフィンワックスを単独に混合した場合、充填流動性はステアリン酸亜鉛粉末を混合した鉄粉が良好であった。成形体の密度はステアリン酸亜鉛粉末の多量添加によって高密度となるが、しかし、カップ底部に粉末の剥離が認められ、ステアリン酸亜鉛粉末単独の多量な添加は採用できない。
- 2) ステアリン酸亜鉛粉末とマイクロワックス粉末を組合せ混合した鉄粉は、充填流動性がわずかに低下するものの、鉄粉の自動給粉には充分な値となり充填流動性を満足した。
- 3) マイクロワックス粉末の混合によって成形体のカップ壁部の密度は上昇し、成形体は高密度となり、圧縮流動性を満足した。焼結体の圧壊強さは粒度分布を調整した鉄粉の結果と同等であった。
- 4) 充填流動性と圧縮流動性の両流動性を満足する最適な添加量は、ステアリン酸亜鉛粉末：0.5mass%(3.1vol%)とマイクロワックス粉末：1mass%(7.4vol%)の組合せ混合であった。
- 5) 添加したバインダ量が比較的少ないため、焼結後の寸法の収縮なしに6.8 g/cm<sup>3</sup>の高密度が得られた。
- 6) 鉄粉の粒度分布の調整なしに、充填流動性と圧縮流動性をともに満足するバインダと最適な添加量が見つかった。
- 7) アルミナ顆粒粉へのマイクロワックス粉末の混合は、充填流動性は本章の鉄粉と同程度に劣るが、流動パラフィンの混合と比較して、圧縮流動性は大幅に悪化する。

【第6章の参考文献】

- 1) 森 勇蔵, 井川直哉, 八木秀次, 井出 徹, 野路 進: 粉体および粉末冶金, 39-2(1992), 75.
- 2) 近藤幹夫, 竹本恵英: 粉体および粉末冶金, 43-11(1996), 1339.
- 3) 澤山哲也, 関 義和: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 29.
- 4) 尾崎由紀子, 上ノ園 聡, 小倉邦明, 石川博之: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 183.
- 5) 鶴 英明, 平岩秀幸, 川崎元也, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 40-4(1993), 401.
- 6) 志賀竜治, 高ノ由重: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 31.
- 7) 斎藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 76.
- 8) 寒川喜光: セラミックス, 29(1994), 585.
- 9) Hans-Heinrich Angermann and Omer Van Der Biest: Int. J. Powder Metallurgy, 30-4(1994), 445.
- 10) 府瀬川健蔵: ワックスの性質と応用, 幸書房(1993), 220.
- 11) R. E. Wiech, Jr.: U.S. Patent, No.4,404,166.
- 12) K. Nishi, H. Sonoda, H. Kamiya and M. Horio: 粉体および粉末冶金, 41-10(1994), 1288.
- 13) 風間聡一, 小田幸男: 昭和電工技術資料・耐火物, 36-665(1984), 1.
- 15) J. Tengzeilius and U. Engstrom: Powder Metallurgy, 28-1(1985), 43.

【第6章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 第45回塑性加工連合講演論文集(1994), 135,  
「鉄粉末の流動成形におけるバインダの評価」.
- 2) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成7年度春季大会講演概要集  
(1995), 149, 「ワックスを添加した鉄粉の成形」.
- 3) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 42-9(1995), 1009,  
「ワックスを添加した鉄粉の成形」.
- 4) Seizo Takahashi and Takeo Nakagawa: Proceeding of European  
Conference on PM Materials, 1(1995), 597,  
「Flow Compaction of Metal Powder with Wax」
- 5) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会講演概要集  
(1995), 119, 「ワックス微粉末を添加した鉄粉の流動成形」.
- 6) 高橋清造, 中川威雄: 日本機械学会第3回機械材料・材料加工技術講演会  
講演論文集(1995), 147, 「鉄粉の流動成形に添加するバインダの選択」.
- 7) 高橋清造, 松上和明, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講  
演概要集(1996), 184,  
「鉄微粉末を添加した流動成形による成形体の高密度化」.
- 8) 高橋清造, 中川威雄: 日本機械学会第74期全国大会講演論文集Ⅱ(1996),  
461, 「粉末の流動成形における高密度化」.
- 9) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成8年度秋季大会講演概要集  
(1996), 54, 「鉄微粉末を添加した流動成形による長尺円筒の高密度化」.
- 10) 高橋清造, 中川威雄: 日本機械学会第5回機械材料・材料加工技術講演会  
講演論文集(1997), 141, 「鉄粉の流動成形への効果」.

## 第 7 章

# 圧縮流動性試験と速度効果

## 7.1 緒 言

工場での粉末成形は、油圧プレスや機械プレスを使用しており、成形する粉末の種類、生産量および成形体の形状によってプレスは使い分けられている。油圧プレスは加圧容量が大きく、大型の成形体や高い成形圧を必要とする成形に有効であるが、機械プレスと比較して成形のサイクル時間は長く、分当たり20サイクル以下の成形が普通である。一方、機械プレスは大容量の加圧に適していないが、高速度な成形が可能であり生産性は高い。粉末成形の高速度の影響については、高速ハンマを利用した $5\sim 11\text{m/sec}$ での成形<sup>1)</sup>、ゴムを利用した装置による $20\text{m/sec}$ から $40\text{m/sec}$ での成形と理論解析<sup>2)~4)</sup>、ガス銃を使用した $270\text{m/sec}$ での成形<sup>5)</sup>、爆速が $7000\text{m/sec}$ <sup>6)</sup>、 $2.3\text{km/sec}$ <sup>7)</sup>での爆発成形が報告されている。粉末の高速成形では高密度な成形には成功していないが、低速度な成形と比較して、粉末の流動が良好となる<sup>8)</sup>との報告がある。油圧プレスを使用した広範囲な速度域  $5\sim 150\text{mm/sec}$ での円筒成形の実験では高い速度域において高密度な成形体を得ている<sup>9)</sup>。

金属間の摩擦では、相対すべり速度が上昇すると摩擦係数は減少する<sup>9)</sup>。そこで粉末の高速度な成形を考えた場合、金型と粉末との間の摩擦に費やされる力が減少し、成形体の密度は上昇する可能性がある。また、成形に使用するプレスの種類によって、焼結体の寸法精度に相違が認められ、機械プレスの成形では軸方向の精度が高く、油圧プレスの成形では半径方向の精度が高いとの報告<sup>10)</sup>がある。

射出成形を除いた従来の粉末成形では、成形過程における金型キャビティ内の粉末の積極的な移動・流動は期待されていない。それ故に、本研究で課題としている、加圧時の粉末の圧縮流動性を評価する方法はこれまで検討されておらず、確立されていない。

前章までの結果から、アルミナ顆粒粉には流動パラフィンの混合、鉄粉はマイクロワックス粉末とステアリン酸亜鉛の組合せ混合が充填流動性、圧縮流動性を満足させることが分かった(Table 7-1)。また、鉄粉においては微粉を混合した粒度分布の調整は、圧縮流動性に効果があることが認められた。次に残された可能性には、鉄粉の粒度分布の調整とマイクロワックス粉末との組合せがある。

本章の目的は、この組合せの効果を確認するために、相互に比較できる圧縮流動性の試験法を提案すると共に、さらに、この試験法を用いて粉末の圧縮流動性の速度効果を調べている。

Table 7-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 6

Powder		Binder	Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Granule	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : △	Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : △ Pressing : △
Iron	Coarse	Raw	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : ◎ Pressing : ◎
		Controlled size distribution		Chapter 5 : Filling : ■ Pressing : ◎	
	Fine	Granule		Chapter 4 : Filling : △ Pressing : △	

Filling : Flowability of powder at filling  
Pressing : Flowability of powder at pressing  
Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad



Chap. 7



## 7.2 試作した試験治具と試験方法

試作した治具の形状・寸法は Fig. 7-1 に示してあり、ダイに充填された粉末はパンチによって加圧され、加圧方向と直角方向に流動させられ、ディスク形状となり、圧粉体はディスク付き円柱となる。圧粉体の形状はスぺーサによって、ディスク部の外径、厚さを変えることができ、評価する粉末の種類、実際の成形条件に合せて選択できる。Fig. 7-2 は本実験における圧粉体の形状と密度を測定する位置を示す。ディスク部の形状は外径：40mm、厚さ：3mmとしてある。粉末の圧縮流動性は圧粉体のダイ内部、ディスクの中央部、ディスク部の密度分布を測定して評価する。

供試する粉末は、第3章で成形したアルミナの顆粒粉、第5章の粒度分布を調整した純鉄粉(KIP304AS)である。高速加圧は294kNクランクプレス(春日橋製作所)にて1500mm/min(250mm/sec)、294kNの単軸油圧プレス(東和精機)による2400mm/min(40mm/sec)とし、低速加圧の200mm/min、2mm/minは98kNおよび245kNのオートグラフ試験機(島津製作所)を使用した(Table 7-2)。圧粉体のディスク部の密度分布は直径を5mmずつ削り落としながら測定した。

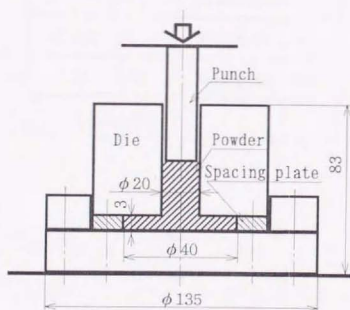
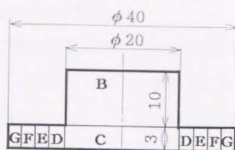


Fig. 7-1 Apparatus of testing tool to form disk



A:Green density

B:Density of die inner

C:Density of flange center

D:  $\phi 20-\phi 25$  E:  $\phi 25-\phi 30$

F:  $\phi 30-\phi 35$  G:  $\phi 35-\phi 40$

Fig.7-2 Dimension of green compact and situation of local density

Table 7-2 Compacting rate and by using press machine to experiment

Compacting rate mm/min(mm/sec)	Press machine and testing machine
15.000 (250)	Crank press
2.400 (40)	Hydraulic press
200 (3.3)	Auto-gragh type testing machine
2 (0.03)	

### 7.3 粉末の圧縮流動性におよぼす加圧速度の効果

#### 7.3.1 アルミナ顆粒粉の圧縮流動性

作製した試験治具の外観およびアルミナ顆粒粉を圧粉した状態をPhoto. 7-1, 圧粉体の外観をPhoto. 7-2に示す。アルミナ顆粒粉における流動パラフィン(LP)の添加の有無と加圧速度の相違にともなう圧粉体の密度との関係を Fig. 7-3に示す。流動パラフィンの添加により圧粉体の密度は上昇し、かつ、加圧が高速度の15000mm/min, 2400mm/min において圧粉体の密度はさらに上昇した。

つぎに、圧粉体の部分密度はディスク部、ディスクの中央部、ダイ内部の順に測定し、その結果をFig. 7-4に示す。Fig. 7-3に示した加圧速度の増大にともなう圧粉体全体の密度と比較して、ディスク部の密度の上昇は類似している。

そこで、ディスク部の密度の上昇に注目し、流動パラフィン添加の有無に対して、加圧速度：2400mm/minでのディスク部の質量と成形圧との関係をFig. 7-5に示し、成形圧を高めるとディスク部の質量は増加する。成形したアルミナ顆粒粉の質量は18gである。流動パラフィンの添加なしと比較して、流動パラフィンを7.5mass%添加した加圧では、ディスク部の質量の増加は大きく、その増加量は成形圧の上昇にはほぼ比例した。この結果は、流動パラフィンを添加した場合、成形圧の上昇にともなうディスク部への粉末の流入量が増加したことを示している。比較のために、加圧速度：200mm/min の結果を示すと Fig. 7-6となり、流動パラフィンを添加した加圧であってもディスク部への粉末の流入量は少ないことが分かる。

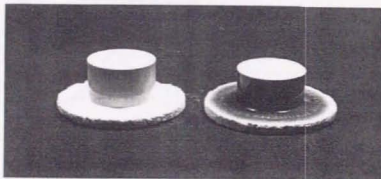


(A) Apparatus of testing tool



(B) Spacing plate and compact

Photo.7-1 Apparatus of testing tool  
to form disk-shaped green compact



(A) Non liquid  
paraffin

(B) 7.5 mass% liquid  
paraffin

Photo.7-2 External appearance of disk-shaped  
green compact formed from alumina granule

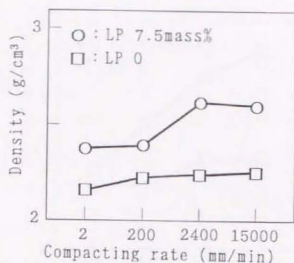


Fig.7-3 Relation between green density formed from alumina granule and compacting rate by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 245 MPa

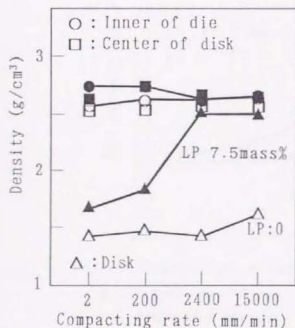
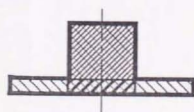


Fig.7-4 Density of die inner, center of disk and disk by change in compacting rate and liquid paraffin content under compacting pressure of 245 MPa



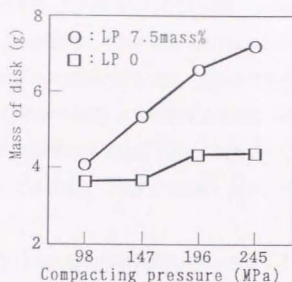


Fig.7-5 Relation between mass of disk and compacting pressure by change in liquid paraffin content at compacting rate 2400 mm/min

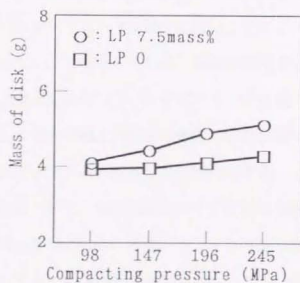


Fig.7-6 Relation between mass of disk and compacting pressure by change in liquid paraffin content at compacting rate 200 mm/min



Fig. 7-7は流動パラフィンの添加なしで加圧速度：2400mm/min, Fig. 7-8は流動パラフィンを7.5mass%添加した加圧速度：2400mm/minの密度分布を示す。流動パラフィンを添加しない乾式の圧粉では、成形圧を高めてもディスク部の密度が著しく低く、圧粉体の内部に大きな密度分布が認められ、ディスク中央部から外周部にかけて比例的に密度は低下する。流動パラフィンを添加した粉末の圧粉体(Fig. 7-8)では成形圧：196MPa, 245MPa においてディスク内部の密度差は小さい。

成形圧の変化に対する圧粉体内部の密度分布を考察するために Fig. 7-9およびFig. 7-10に成形圧とパンチストローク量の関係を図示した。加圧速度：2mm/min(Fig. 7-9)と加圧速度：2400mm/min(Fig. 7-10)を比較すると、流動パラフィンの有無に関係なく、低速の加圧では成形圧を147MPa以上に高めたとしても、パンチストロークは増大せず、高速の加圧では成形圧とパンチストロークには比例の関係がある。低速の加圧では、Fig. 7-9 で示したように成形圧を147MPa以上に高めてもパンチストロークは増大しないことから、粉末は円柱体からほとんど流出していないことを示している。高速の加圧では、Fig. 7-10に示したように成形圧の上昇にともなってパンチストロークは増大しており、パンチストロークが増大した量の体積と円柱体の密度との積に相当する質量の粉末が円柱体から流出し、ディスク部へ流入したと推測できる。

成形圧：245MPaについて、加圧速度に対する圧粉体内部の密度分布をまとめるとFig. 7-11, Fig. 7-12になる。流動パラフィンの添加なし(Fig. 7-11)では、加圧速度を高くしても圧粉体内部の密度分布には大きな変化が認められないが、流動パラフィンを添加した粉末の圧粉体(Fig. 7-12)では、加圧速度が高速の場合にディスク内部の密度差は小さい。特に、クランクプレスを使用した高速な圧粉において密度分布は少なく、より均一な成形が行われ、低速な成形ほど密度分布は大きいことが分かった。また、Fig. 7-12はディスクの最外周部の内

側に密度の低い部分が存在することを示している。このように最外周部の内側に低密度域が残る原因は、粉末が流動し、運動慣性の与えられた先端部の粉末がスパーサによって流動が遮られて高密度化したと考えられる。

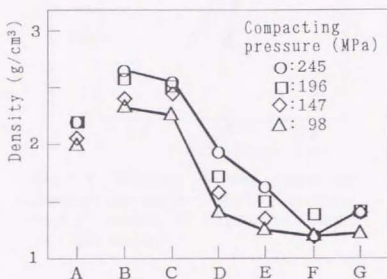


Fig. 7-7 Density distribution in green compact admixed without liquid paraffin formed at compacting rate 2400 mm/min by change in compacting pressure

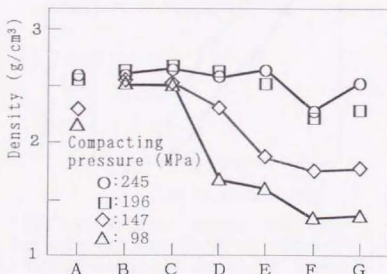


Fig. 7-8 Density distribution in green compact admixed with 7.5 mass% liquid paraffin formed at compacting rate 2400 mm/min by change in compacting pressure

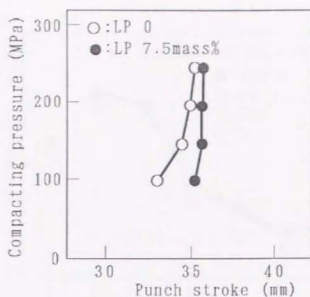


Fig.7-9 Relation between compacting pressure and punch stroke at compacting rate 2 mm/min by change in liquid paraffin content

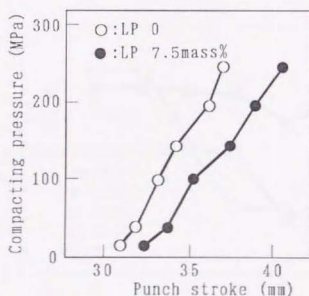


Fig.7-10 Relation between compacting pressure and punch stroke at compacting rate 2400 mm/min by change in liquid paraffin content

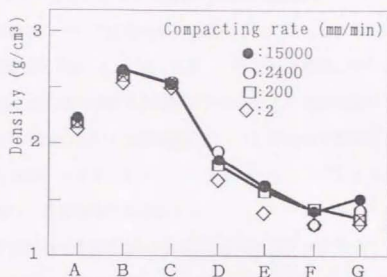


Fig.7-11 Density distribution in green compact admixed without liquid paraffin formed under compacting pressure of 245 MPa by change in compacting rate

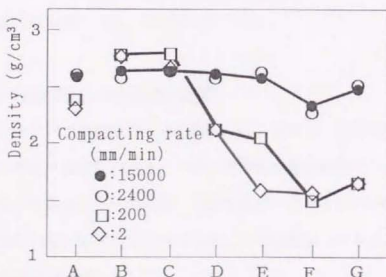


Fig.7-12 Density distribution in green compact admixed with 7.5 mass% liquid paraffin formed under compacting pressure of 245 MPa by change in compacting rate

### 7.3.2 マイクロワックス粉末を添加した鉄粉の圧縮流動性

Fig. 7-13は鉄粉について圧縮流動性試験を行った結果を示す。成形圧：588 MPa、加圧速度：2400mm/min一定である。ステアリン酸亜鉛のみを混合する通常の鉄粉では、成形体内部に大きな密度分布が残り、圧縮流動性を満足されないが、第5章の実験において充填流動性および圧縮流動性を満足した、粒度分布を調整した鉄粉にマイクロワックス粉末を混合するとディスク内部の密度分布は均一となり、圧縮流動性を満足することが分かった。マイクロワックス粉末を混合した効果は成形体内部の密度差の解消に現れ、流動パラフィンを混合した成形体内部の密度差と比較しても良好な結果を得た。また、鉄粉の圧縮流動性については、微粉を混合した粒度分布の調整は効果大きいことが認められた。

Fig. 7-14は加圧速度の影響を調査するために、加圧速度を変化した成形体内部の密度分布を示してある。アルミナ顆粒粉の場合と同様に、高速圧粉において鉄粉の圧縮流動性は向上し、密度分布は少ない。

### 7.4 粉末の圧縮流動性と加圧速度の関係

金型キャビティ内での粉末の圧縮流動性を考える場合、金型と粉末および粉末間の摩擦を考察する必要がある。一般に金属間の摩擦機構では、静摩擦係数は動摩擦係数よりも高い。その結果、境界摩擦でのすべり面の運動は連続的ではなく間欠的となる。間欠的なすべりでは、その摩擦はすべり速度の増加に対して比較的急速に減少する<sup>11)</sup>。

摩擦とすべり速度の関係では、すべり速度がさらに増加すると間欠的なすべり摩擦から定常的なすべり摩擦の状態に移行し、摩擦係数は一定値に収束される<sup>11)</sup>。爆発成形のような超高速下で圧粉を行った場合、超高速下での摩擦係数はある一定値に収束されるのみで、摩擦係数の大幅な減少は期待できず、粉

末の圧縮流動性が発現せず、成形体の高密度化には結びつかない。また、超高速下での圧粉では、金型内に取込まれた空気がダイとパンチのすき間から逃げらるまでの十分な時間がなく、空気が圧縮されて熱を発生し、成形を妨げることから、高速成形による成形体の高密度化には速度の制限がある<sup>12)</sup>。

アルミナ顆粒粉への流動パラフィンの混合では、顆粒粉は圧粉過程の初期からつぶれ変形が開始され、顆粒粉の気孔に浸透している流動パラフィンが顆粒粉から絞り出され、顆粒粉の表面に出ることから、流動パラフィンの摩擦の軽減効果が現れてくると考えられる。さらに加圧速度を高くした場合、圧粉された粉末および金型と接触する粉末のせん断応力は加圧速度の増加にともない減少し、圧粉時の圧縮流動が促進されている。すなわち、せん断応力の増大にともなって見かけ粘度(本研究では顆粒粉の流動抵抗)が低下し<sup>13)</sup>、顆粒粉の圧粉後の圧縮流動はひずみ速度への依存性を示し、高速加圧でのせん断応力は減少し<sup>14)</sup>、結果として摩擦抵抗は減少することから、粉末は加圧方向と直角方向のディスクの狭いキャピティ内まで流入でき、圧縮流動性が向上したと考えられる。

金属の潤滑面が境界摩擦状態である鉄粉の乾式成形では、微粉末(平均粒径:  $5\mu\text{m}$ )のZnSt粉末が固体潤滑剤の働きをし、ZnSt粉末は加圧下で変形を受けつぶされて、金型と鉄粉の間および鉄粉間の摩擦を軽減する。しかし、通常の鉄粉の成形で添加するZnSt粉末の量(0.5mass%~1.0mass%: 3.3vol%~6.5vol%)は全てのすべり面での摩擦を軽減するほど多量ではない。鉄粉にZnSt粉末とマイクロワックス粉末を混合した場合、単独ではZnSt粉末に少し劣るが摩擦を軽減する効果のあるマイクロワックス粉末<sup>15)</sup>は、ZnSt粉末の単独添加による摩擦の低減の不足を補うと考えられる。マイクロワックス粉末はZnSt粉末より融点が低く、軟質な固体ワックスであり、容易に塑性変形して鉄粉間に流入し、ZnSt粉末の潤滑効果を補うには有効であると考えられる。



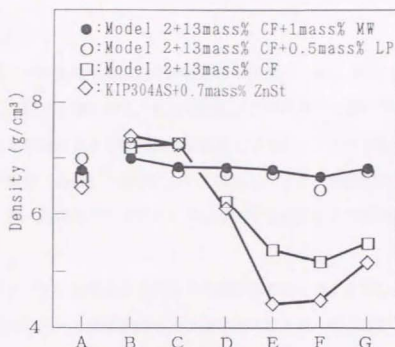


Fig.7-13 Density distribution in green compact formed from re-mixed iron powder Model 2 admixed with 13 mass% carbonyl iron powder and binder under compacting pressure of 588 MPa at compacting rate 2400 mm/min (Model 2: 150  $\mu$ m: 87 mass%, 60  $\mu$ m: 11%, 30  $\mu$ m: 2%)

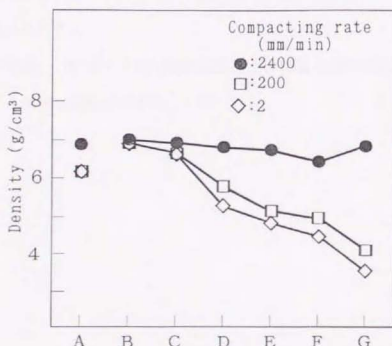


Fig.7-14 Density distribution in green compact formed from iron powder Model 2 admixed with 13 mass% carbonyl iron powder, 0.5 mass% zinc stearate and 1.0 mass% micro wax powder under compacting pressure of 588 MPa by change in compacting rate

## 7.5 結 言

圧粉過程での粉末の圧縮流動性試験方法を提案し、加圧方向と直角方向への粉末の圧縮流動性と加圧速度の影響を調査する目的で、流動パラフィンを混合したアルミナ顆粒粉および粒度分布を調整しマイクロワックス粉末とステアリン酸亜鉛を組合せ混合した鉄粉について押出しディスク成形型による圧縮流動性試験により、各種条件下でディスク付き円柱を成形する圧縮流動性の試験を行った。

- 1) 流動パラフィンを混合したアルミナ顆粒粉のディスク成形における加圧方向と直角方向への圧縮流動性には速度効果があり、高速成形では良好な圧縮流動性を示すことが分かった。
- 2) マイクロワックス粉末とステアリン酸亜鉛を組合せ混合した鉄粉の圧縮流動性について、無調整に比べて、粒度分布の調整効果が存在することが認められた。また、マイクロワックス粉末を混合した鉄粉についても速度効果が認められた。
- 3) 本章で提案した粉末の圧縮流動性試験方法は圧縮流動性を密度分布として評価する簡便な試験法である。

【第7章の参考文献】

- 1) 大矢根守哉, 竹綱義充, 西原信義: 粉末および粉末冶金, 15(1968), 245.
- 2) 佐野幸雄: 粉末および粉末冶金, 21(1974), 1.
- 3) 佐野幸雄, 萩原哲雄, 宮城清宏: 粉末および粉末冶金, 21(1974), 9.
- 4) 佐野幸雄, 杉田忠彰: 粉末および粉末冶金, 22(1975), 47.
- 5) N. W. Page and P. D. Killen: Powder Metallurgy, 30(1987), 233.
- 6) 外本和幸, 伊東 繁, 藤田昌大, 千葉 昇: 鉄と銅, 80(1994), 125.
- 7) 三浦秀士, 吉原伸二, 本田忠敏: 粉末および粉末冶金, 39(1992), 266.
- 8) 佐藤辰雄, 田嶋 司, 上龍尚久, 渡辺光尚: 粉末および粉末冶金, 16(1970), 305.
- 9) パウデン・テイバー著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑, 丸善(1985), 94.
- 10) G. F. Bocchini: Powder Metallurgy, 28(1985), 155.
- 11) パウデン・テイバー著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑, 丸善(1985), 185.
- 12) 日本粉末冶金工業会: 焼結機械部品—その設計と製造—, 技術書院(1987), 46.
- 13) 村上健吉: やさしいレオロジー, 産業図書(1986), 70.
- 14) 日本潤滑学会: 潤滑ハンドブック, 養賢堂(1987), 214.
- 15) パウデン・テイバー著, 曾田範宗訳: 固体の摩擦と潤滑, 丸善(1985), 190.

【第7章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 平成6年度塑性加工春季講演論文集, 557(1994),  
「粉末の圧縮流動性におよぼす流動パラフィン添加の効果」.
- 2) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会講演概要集,  
41(1994), 「圧粉挙動におよぼす粉末の流動性の影響」.
- 3) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 42-3(1995), 277, 「アルミ  
ナ顆粒粉の流動成形におよぼす流動性の影響」.

## 第 8 章

# 圧縮成形における 圧縮流動現象

## 8.1 緒 言

本研究で対象とする常温加圧流動成形は、常温での乾式の金型成形を基本とした成形であり、粉末にバインダを添加することにより、圧縮流動性を付与して複雑形状成形を目指している。そのため、一般金型成形におけるような粉末の充填流動性と、MIMやスリップキャストイングにおけるような型内での流動性も要求される。さらに、成形体の密度を高くすることにより焼結時の寸法変化を抑えようとしている。前章までの研究により、これらの全ての要求をほぼ満足する条件が存在することが明らかとされている。しかし、粉末の流動現象については統一的に説明されている訳ではない。前章までの実験結果をまとめたものをTable 8-1に示した。アルミナ顆粒粉および鉄粉について粉末の充填流動性および圧縮流動性を満足するバインダの種類と添加量が得られている。粉末の流動性は、アルミナ顆粒粉と鉄粉ではバインダの種類とその作用が異なっている。充填流動性については、一般的に液体バインダが不適であるが、アルミナ顆粒粉には液体バインダが使用できる。また鉄粉には軟質な固体系のバインダが適しており、両粉末ともに適量のバインダの混合によって必要とする圧縮流動性が認められている。

本章は通常の鉄粉およびアルミナ顆粒粉の成形について開発した常温加圧流動成形法における粉末の流動現象を考察し、圧縮流動現象が発現する条件下での粉末の流動メカニズムについて考察する。



Table 8-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 7

Powder \ Binder		Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)		Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : △	Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : △ Pressing : △
Iron	Coarse	Raw Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : ◎ Pressing : ◎
		Controlled size distribution	Chapter 5 : Filling : ■ Pressing : ◎	Chapter 7 : Filling : ◎ Pressing : ◎
	Fine	Granule	Chapter 4 : Filling : △ Pressing : △	

Filling : Flowability of powder at filling

Pressing : Flowability of powder at pressing

Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

## 8.2 粉末の充填流動性と圧縮流動性

本研究において扱う粉末成形においては、粉末の充填流動性と圧縮流動性の2種類の流動性が技術課題となる。充填流動性は一般金型成形における成形前の粉体の輸送・移動の課題であり、また、圧縮流動性は、金属粉末の射出成形(MIM)におけるバインダと粉末の混練体の圧縮流動性が成形の善し悪しを決定する重要な因子となっているのと類似している。

例えば、乾式粉末の金型成形では、金型キャビティへの自動給粉が重要な工程であり、充填流動性を粉末の流動度として評価した場合<sup>1)</sup>、給粉する粉末の特性を比較して、充填流動性が良好な粉末の特性は以下になる。

- ① 粉末の形状については、形状が球形なアトマイズ粉は、比較的不規則・多孔質な還元粉より充填流動性が優れている。
- ② 粒度については粒径が大きい粉末が粒径の小さい微粉と比較して優れている。
- ③ 超微粉は極めて流動性が悪くなるために、バインダなどを加えて凝集させて粗大な造粒粉として流動性を高めている。
- ④ 粉末の表面状態では、表面の凹凸が少なく、酸化皮膜のない滑らかな粉末の表面の摩擦係数 $\mu$ が小さく、表面が粗く摩擦係数 $\mu$ の大きい粉末より充填流動性は優れている。
- ⑤ 粉末の比重が大きな粉末は、比重が小さな粉末と比較して流動性は良好である。
- ⑥ 異なる粉末を混合粉とする場合には、比重が大きな粉末は見掛け密度の小さい状態とし、比重が小さな粉末は見掛け密度の大きい状態で両粉末を混合して充填時の偏析を少なくする。
- ⑦ 粉末の硬度を比較した場合、硬度の高い粉末は軟らかい粉末より充填流動性が優れている。

一方、湿式の粉末成形であるSlip casting成形における粉末の充填流動性を考える場合、

- ① バインダを含んだ液体の量が多いほど、少ない場合と比較して流動性は良好である。
- ② バインダの液体の粘性が小さいほど、流動性は良好である。
- ③ 粉末と液体の濡れ性が小さいほど流動性が優れている。
- ④ 粉末と液体の比重の差については、比重の差が小さく、液体内で粉末の沈降が起こらない程度の液体の粘性が必要である。粉末と液体の比重の差が大きい場合には、液体内で粉末の沈降が起こり、一様な着肉にともなう成形が不可能となる。

粉末射出成形(MIM)においては、原料粉末は別の場所で粉末と樹脂バインダを混練し、常温で固体のペレット状としてホッパーから射出成形機に投入するために充填流動性の問題は生じない方式となっている。

金型成形における粉末の充填流動性について、最近の研究では、充填の可視化と充填された粉末の密度分布の均一性が検討されている<sup>2), 3)</sup>。また、粉末の充填では、充填された粉末の特性に関する問題<sup>4)</sup>と自動給粉を実行する際のホッパーの動作に関する問題<sup>5), 6)</sup>に大別されている。実際には、成形に使用する粉末の種類によって評価が異なり、通常の鉄粉では一般に潤滑剤であるステアリン酸亜鉛が混合され、焼結体の特性によっては他に黒鉛粉、銅粉等を加えて混合されており、混合物の自動給粉時の偏折までも問題になる場合<sup>7)</sup>がある。ファインセラミックス粉末の場合は、微粉のままでの充填は、微粉の飛散によって作業環境を汚染することや充填性の不良<sup>8), 9)</sup>から、微粉のままの状態では充填されることはなく、造粒された顆粒粉として自動給粉されるために、顆粒粉の充填流動性の向上が課題となり<sup>10)</sup>、顆粒粉に要求される特性が高くなっている。このように金型成形における粉末の充填流動性についての検討は多数

行われているが、一方の粉末の圧縮流動性については通常の金型成形では流動を伴わずに圧密されることもあって、殆ど検討されていない。

粉末の圧縮流動性について、乾式の金型成形では、粉末は単なる圧密が加えられ、粉末は流動させない成形であるから圧縮流動性は期待されていない、むしろ成形体の形状によっては部分的に粉末の圧縮比が異なる場合には流動が発生し成形体へのクラックの発生や成形体内部の密度不均一の原因となるとして有害視されている。

一方 MIM は加熱下で溶解した樹脂バインダの圧縮流動性を活用した成形である。MIM では樹脂バインダが流動性と保形性を与えている。MIM におけるバインダ量は出来るだけ少ない方が、粉末密度も高くまた後工程の脱バインダも容易であるとされている。そのため、MIM は一般の樹脂の射出成形において、粉末フィラーを出来るだけ多量に混合したものと見られている。しかし、MIM におけるバインダの種類を選択は圧縮流動性よりも脱バインダ性の観点より決められている。

### 8.3 充填流動性に対する考察

#### 8.3.1 常温加圧流動成形における充填流動性に関する知見

本成形法は液体バインダの添加量が極端に少ないため、Slip casting のような、いわゆる湿式成形の流動性は生ぜず、かつ乾式の金型成形のような良好な粉末の充填流動性は期待できない、そのためにバインダを添加することにより、いずれも充填流動性は低下する。

本成形法を研究開発する過程において、充填流動性に関して前章までに得られた知見をまとめると以下になる。

- (1) 粉末の圧縮流動性を確保するために、液体バインダを添加すると、明らかに充填流動性は劣化する。

- (2) 但し、粉末を顆粒化すれば、充填流動性はかなり回復する。
- (3) 顆粒化したとしても、微細鉄顆粒粉とセラミックス顆粒粉を比較すると、セラミックス顆粒粉の方がはるかに良好な充填流動性を示す。
- (4) 通常の鉄粉は固体ワックス粉末を混合することにより充填流動性の低下を防止できる。
- (5) 結論として、セラミックス顆粒粉では液体バインダ、鉄粉には固体ワックス粉末を混合して実用上差し支えない充填流動性が得られた。

### 8.3.2 充填流動性に対する考察

充填流動性に関して前章までに得られた結果をまとめてみると Table 8-2 のようになる。これらの結果について以下に考察を試みる。

先ず液体バインダと流動性の関係であるが、本成形法はSlip castingとは異なり、通常の金型成形と同じくホッパーより給粉された粉末が金型キャビティへ自動充填されることを前提としているために、粉末は液状またはスラリー状に給粉されるのではなく、乾式状で給粉される。そのため液体バインダを使用したとしても、その量はSlip castingに比べてはるかに少ない。

鉄粉において各種の液体バインダの混合が充填流動性を劣化させたのは、明らかに粉末が濡れたためである(Fig-8.1(A)参照)。鉄粉の表面は液体バインダで覆われ、鉄粉は互いに付着し易くなっている。この付着性は粉末同志ばかりではなく、ホッパー構成部品や金型表面にも及ぶので充填流動性が大きく劣化することとなる。

しかしながら、顆粒粉では液体バインダを使用しても充填流動性の劣化はそれ程顕著ではない。特にセラミックス顆粒粉では十分な充填流動性を示す。これは液体バインダが顆粒粉の空隙中に毛細管現象により浸透し、顆粒粉の外表面が濡れていないためである(Fig-8.1(B)参照)。

一方同じ顆粒粉でも鉄粉の場合には、セラミックス顆粒粉ほど良好な充填流動性は示さない。この差は粉末の粒径がセラミックス粉の方が微細であるとも考えられるが、それよりも粉末の濡れ性の差であると言える。つまり、セラミックス粉と鉄粉ではその表面状態に差があるばかりでなく、表面張力も異なり、セラミックス粉では顆粒粉の外表面に液体バインダが露出していないのに対し、鉄粉では少量であっても、その表面に液体バインダが付着しているからである (Fig. 8-1(C) 参照)。

次に固体粉末バインダを使った場合に充填流動性に与える諸現象を考察しよう。マイクロワックスバインダ自体の充填流動性は、粉末に比較してかなり劣り、通常の均一な充填は不可能な程度である。しかし、鉄粉との混合体においては、バインダ量は重量で1%、体積率で7.4%程度であるために、特別に充填流動性を低下させない (Fig. 8-1(D) 参照)。また鉄粉に関しては顆粒粉であっても良好な充填流動性が得られている。しかし、セラミックス顆粒粉とマイクロワックス粉末の混合体の充填流動性は劣る (Fig. 8-1(E) 参照)。この差は使用する粉末の密度差より生じているものと考えられる。鉄粉とアルミナセラミックスでは比重差は2倍であり、ワックス粉末との比重差の少ないセラミックス粉末が、ワックス粉末の劣悪な流動性の影響を受けているものである。

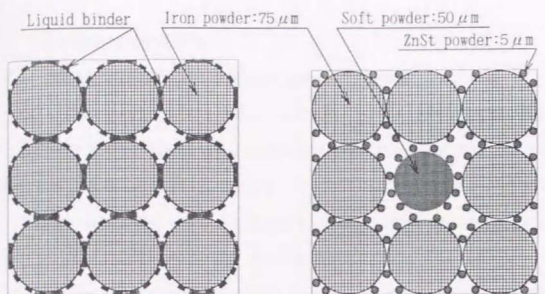
以上要するに、充填流動性に関して得られた実験結果は、液体バインダでは濡れ性、固体バインダでは比重差を考慮することにより説明できる。



Table 8-2 Flowability at filling powder or granule admixed with liquid binder or solid binder

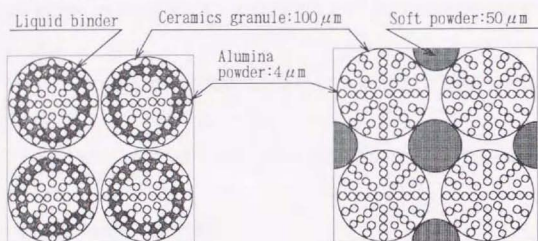
	Binder	Flowability at filling	Fig.8-1
Normal powder	Liquid binder	×	(A)
	Solid binder	◎	(D)
Alumina granule	Liquid binder	◎	(B)
	Solid binder	△	(E)
Iron granule	Liquid binder	△	(C)
	Solid binder	◎	(F)

◎ : Good, △ : Bad, × : Worst



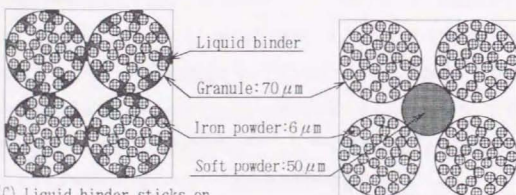
(A) Liquid binder covers powder surface and powders stick each other

(D) Iron powder is admixed with soft powder and ZnSt powder



(B) Liquid binder penetrate into ceramics granule

(E) Soft powder out of ceramics granule



(C) Liquid binder sticks on iron granule

(F) Soft powder out of iron granule

Fig.8-1 Schematic diagram of filling iron powder and alumina granule admixed with liquid binder(Liquid paraffin), soft powder(Micro wax powder: 50  $\mu\text{m}$ ) and zinc stearate powder: 5  $\mu\text{m}$

## 8.4 圧縮流動性に対する考察

### 8.4.1 常温加圧流動成形における圧縮流動性に関する知見

本成形は常温での成形であり、射出成形に比較してバインダの添加量が圧倒的に少ない条件下での流動性である。前章までに得られた圧縮流動性に関する実験結果をまとめると以下のようになる。

- (1) 通常の鉄粉に液体バインダを添加すると、充填流動性は著しく劣化するが、圧縮流動性はかなり満足すべきものがある。
- (2) 粒度分布を調整した粉末への液体バインダの混合でも流動性は良好である。
- (3) 顆粒粉の内部に液体バインダが浸透するような混合でも流動性は良好である。
- (4) しかしながら、微細鉄顆粒粉と液体バインダの混合では流動性は良好ではない。
- (5) 通常鉄粉への軟質粉末固体バインダの混合では流動性は良好である。

### 8.4.2 圧縮流動性に関する考察

前記の実験結果より先ず第一に言えることは、圧縮流動性と充填流動性は特性が全く異なることである。また液体バインダは概して良好な圧縮流動性を示すが、鉄顆粒粉の場合は劣る。さらに、固体マイクロワックス粉末バインダについては、セラミックス顆粒粉については不良であった。実験は行われていないが、恐らく鉄顆粒粉についても良好な結果は得られないであろう。これらの現象を説明するには、圧縮成形時のバインダの挙動を明らかにする必要がある。以下にバインダの挙動を考慮して圧縮流動性を考察する。

充填流動性の改善を目的に樹脂バインダによって球状に造粒されているセラミックス顆粒粉の内部に液体バインダが浸透している模式図は Fig. 8-2 となり、

顆粒粉の内部には空孔が多く存在している。このような顆粒粉の圧縮破壊強さは 25MPa 程度と低いことが知られている<sup>1,2), 13)</sup>。初期の圧縮工程において、この軟質な顆粒粉は変形し、顆粒粉間の空隙は押し潰され、次に顆粒粉の元の球形は破壊され、顆粒粉の内部にあった空孔の体積は減少する。この圧密過程にともなって粉末間の気孔は減少し (Fig. 8-3)、添加したバインダが残存する気孔を占め、空孔はなくなり、MIM の流動と類似の条件となる。この圧密過程における気孔率は通常の乾式粉末の成形と同等であり 5~20 vol% 以下である。したがって、これ以下例えば 15% のバインダであっても、液体バインダが空孔全体を充すことは可能である。このバインダの必要最少量は圧密によって最終的に残存する気孔率を越えた値となる。

一方、空孔全体が液体バインダで充されたとき (Fig. 8-4)、もし粉末同志の付着が起こっていなかったり、かつ粉末間が液体潤滑状態に近いものであれば、流動抵抗は比較的低いものとなる筈である。バインダが外部に浸み出す条件では、流動性は良好でも表面を悪くするため不適切である。したがって、浸み出す直前の限界の添加量でかつ流動性が残っているバインダ量が最適値となる。その条件では粉末は流動性があり、かつ成形体の密度の均一化も達成できる。

固体粉末バインダを混合した通常鉄粉の圧密化では、軟質な粉末バインダは常温においても低圧力下でも容易に流動できる。成形圧を受けた鉄粉と粉末バインダは塑性変形し、粉末バインダは鉄粉間に封じ込められる。さらに成形圧が高くなり鉄粉の変形が進行し、鉄粉間の空隙の体積が減少すると、封じ込められている粉末バインダは高い圧力を受けて液体のようになり、隣接する鉄粉間の気孔への流れ込みが始り、液体バインダと同様に順次鉄粉間の気孔に流動し、全ての気孔を充すことができる (Fig. 8-5)。気孔を充した粉末バインダは油と比較して固体であるから鉄粉間の接合力は高く、成形体からの鉄粉の剥離や成形体へのクラックの発生を防止する働きがある。また、粉末バインダは潤

滑性があり、金型との付着があるとしても、その付着力は低い。

成形に使用した金型壁面の表面粗さは、粉末の圧縮流動性に影響をおよぼすと考えられるが、実験では壁面の粗さはほぼ鏡面に近い最大高さ $Ry: 0.3\mu m$ 程度に仕上げた金型を使用しており、圧縮流動性には影響を与えていないと考えている。

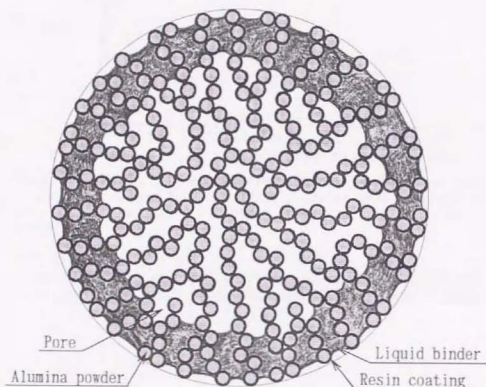


Fig.8-2 A sketch of the cross section in alumina granule by granulating with 4 mass% resin binders, and admixed with 6.7 mass% liquid binder

- 1) Diameter of granule:  $100\mu m$
- 2) Diameter of fine alumina powder:  $4\mu m$
- 3) Apparent density of granule:  $1.70g/cm^3$
- 4) Porosity in granule: 53vol%
- 5) Volume percent of alumina powder in granule: 42vol%
- 6) Volume percent of binder in granule: 5vol%
- 7) Volume percent of liquid binder in granule: 11.2vol%

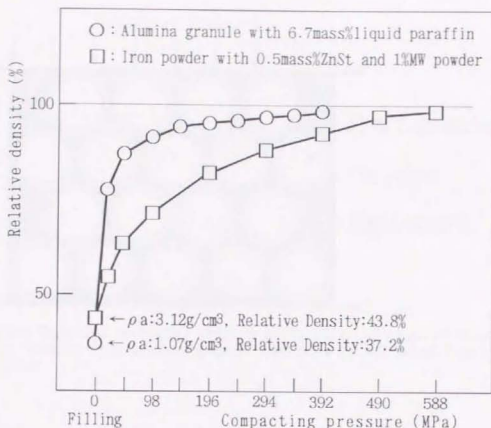


Fig.8-3 Relation between relative density to pore free density of cylinder-shaped green compact (Diameter:  $\phi 20$ , Height: 15mm) and compacting pressure by formed from alumina granule or iron powder

Pore free density:

Alumina granule with 6.7 mass% liquid paraffin:  $2.88\text{g/cm}^3$

Iron powder with 0.5 mass% ZnSt and 1% MW powder:  $7.13\text{g/cm}^3$



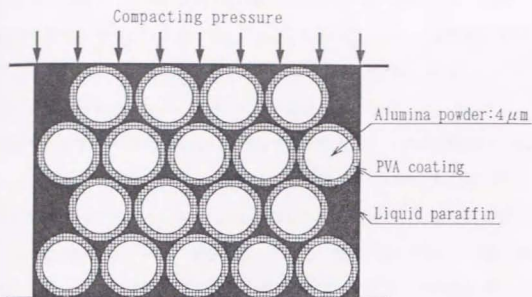


Fig.8-4 Expanded sectional view in early stage of compaction at green compact from alumina granule admixed with 6.7 mass% liquid paraffin

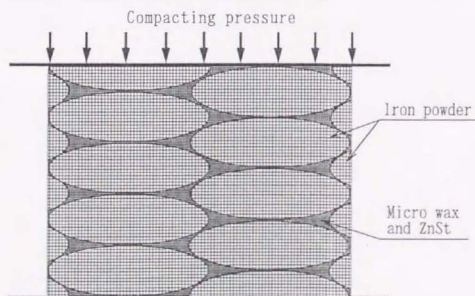


Fig.8-5 Expanded sectional view of cylinder-shaped green compact formed from iron powder admixed with 0.5 mass% ZnSt(3.1vol%) and 1 mass% micro wax powder(7.4vol%) under compacting pressure of 588 MPa

これらの考察より、バインダは液体状であっても固体であっても、圧縮下で液體的挙動を示せばよいことになる。しかしながら、鉄粉への油の混合では、成形過程において鉄粉間の接触点で高い圧力を受けて油膜が切れることから、圧縮流動性は粉末バインダと比較してやや劣るものとなる。

顆粒粉に粉末バインダを混合した成形では、粉末バインダは顆粒粉の中に入ることができず、顆粒粉の回りに存在する。そのため、バインダ自体は軟質で塑性流動が容易であるとしても、圧密過程において破壊された顆粒粉の粉末全体に均一には回らず、バインダが偏在しており、各所で粉末同志の接触や固着を生み、粉末の圧縮流動性は満足されずに成形体内部に多くの空隙を残すことになる(Fig. 8-6)。また微細鉄顆粒粉と液体バインダを混合した成形では、混合した液体バインダと鉄粉の濡れ性が良いために液体バインダは顆粒粉の表面に偏在する可能性があり、顆粒粉の圧密過程によるバインダの均一な分布が得られず、粉末同志の接触や固着を生み圧縮流動性は低い。

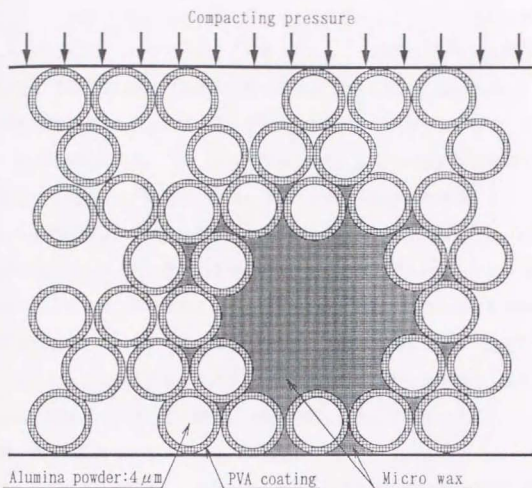


Fig.8-6 Expanded sectional view in green compact formed from alumina granule admixed with 7.5 mass%(23.5vol%) micro wax

Pore free density:  $3.00\text{g/cm}^3$ , Density:  $2.35\text{g/cm}^3$ ,  
Porosity: 21.7vol%

一般的に圧密が進み、成形圧がある圧力以上となり気孔がなくなると流動し易くなり、流動が急速に進み、密度差がなくなる経過をとる、この現象は多くのデータで実証できている。また、荷重—ストローク線図においても線図の変曲点として第3章(Fig. 3-11)および第5章(Fig. 5-9)において現れている。

圧縮流動現象の一例として、第3章のカップ形状への成形を取上げる。カップの形状は壁部の厚さ：2mm、高さ：30mmであり、金型への顆粒粉の充填から成形までを成形圧力との関係から Fig. 8-7に示す。充填された液体バインダを混合した顆粒粉は、初期の圧密工程で先ずカップ底部の密度が高くなり、成形圧が仕切圧力：147MPaに達したとき、粉末間の気孔率がほぼゼロとなり(Fig. 8-8)、粉末間は流体潤滑状態となり、底部の粉末は壁部へ急激に流動を開始し、壁部の密度が上昇する。粉末の流動は成形圧：196MPaで底部と壁部の密度が均一になったときに停止する。このような圧縮流動の始まる仕切圧力は、成形体の形状、液体バインダの量に関係し、成形の厳しい条件では圧力は高く、また流動はより急激に発生する。

成形圧力がある値に達し、樹脂をコーティングされている粉末が急激な流動を開始した様子を Fig. 8-9に示す。圧密化によって再配列された粉末間の気孔は液体バインダが充填しており、射出成形と比較してその厚さは薄い、粉末間にも液体バインダが存在し、射出成形と同様に粉末間は流体潤滑状態にあり、流動抵抗は低下し、圧密化した粉末はバンチコーナーを曲って狭いカップ壁部へ流動できると考えられる。この流動が開始する成形圧力はバインダが十分に粉末間に存在する MIMと比較して多少高くならざるを得ない。MIMにおける通常の成形圧力は147MPa以下であるが、本成形において、成形体内部の密度の均一化が達成され、粉末の流動が終了する成形圧力は196MPaが必要であった。

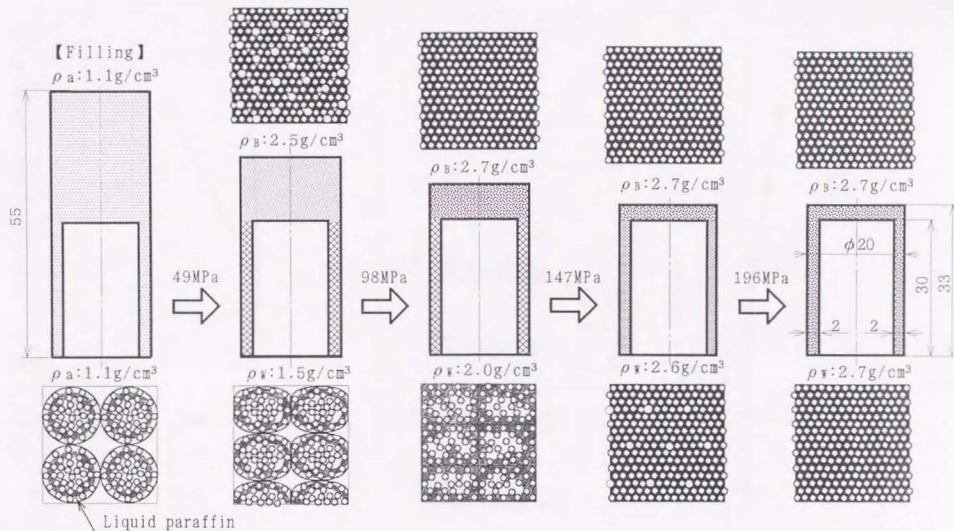
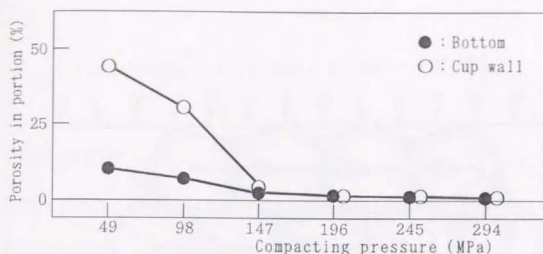
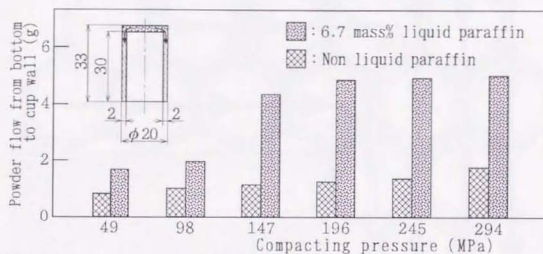


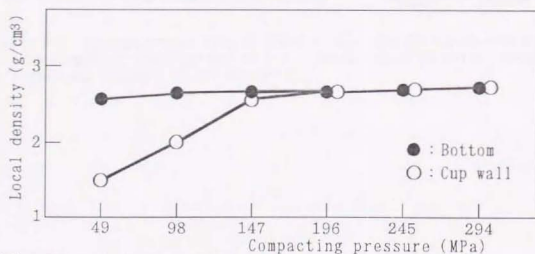
Fig.8-7 Change in density distribution and powder densification in green compact under compaction pressure zero(filling) to 196 MPa by forming alumina granule with 6.7 mass% (21.8 vol%) liquid paraffin



(A) Relation between porosity in portion and compacting pressure



(B) Relation between powder flow and compacting pressure



(C) Relation between local density and compacting pressure

Fig.8-8 Change in porosity, powder flow from filling(13.5g) to thin cup wall and local density in green compact admixed with 6.7 mass% liquid paraffin by compacting pressure of 49 MPa to 294 MPa



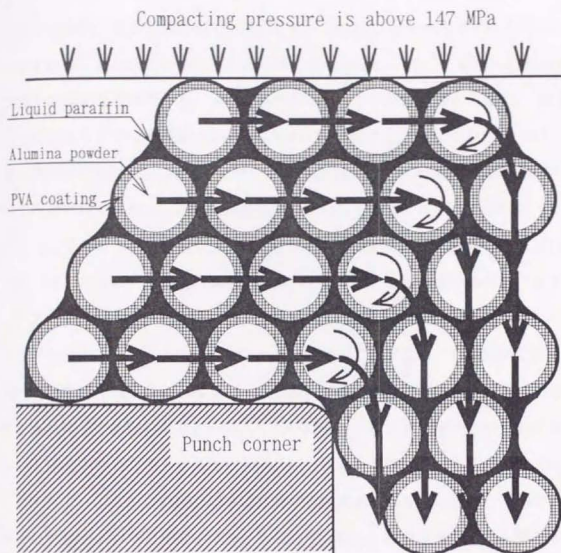


Fig.8-9 Alumina powder flow at punch corner by cup-shaped forming from alumina granule admixed with 7.5 mass% liquid paraffin under compacting pressure of 147 MPa over

### 8.4.3 粉末射出成形(MIM)と本成形の比較

MIMは樹脂の流動と共に粉末が流動する。これはSlip casting(Fig.8-10)において液体と共に粉末が流れるのと同様に考えられる。但し、MIMでは媒体は加熱された粘性流体である。MIMと本成形のバインダ量を比較した場合、MIMは本成形よりもかなり多量(40~50vol%)のバインダを必要とする(Fig.8-11)。その理由はMIMの特徴に起因しており、MIMは元来高温での樹脂の射出成形において樹脂材料に限度いっぱいの固体粒子を混合している。さらに、原料はペレットとして供給され、射出成形機のスクリュウ部のみで混練、緻密化しなければならないために、混練物の流動性が極めて良くなければ成形は不可能である。

一方、加圧流動成形においては、圧縮流動前の充填時に原料粉末は均一にバインダを含むものとして供給されており、混練の工程はなく、単に圧密して比較的短い距離を流動させればよい。成形前に混練と流動が要求され、しかも必要とされるその流動性の高さが極めて高いMIMは、単なる金型内での比較的少ない圧縮流動性を必要とする加圧流動成形とはかなり異なる。さらに付け加えるとすれば、バインダの熱伝導率は含有する粉末よりはるかに低く、MIMではバインダ量が多いほど金型に冷却される速度が低く、細かな部分や薄い壁部まで成形が可能となる。

本成形は常温において固体粉末バインダまたは液体状バインダを少量混合した乾式の粉末を金型成形する。混合したバインダは成形に際し、加圧下では抵抗も粘性も少なく、MIMと同じような圧縮流動を示している。実験では9vol%(4mass%)の樹脂バインダ(PVA)によって造粒されたアルミナ微粉末の顆粒粉については液体の流動パラフィンを22vol%(6.7mass%)混合した後に成形する。加圧にともなう成形体内部の気孔の消滅による密度の上昇と流動パラフィンを媒体とした少し高圧下での成形によってアルミナ微粉末は流動する。通常の鉄粉には総量で15vol%以下のステアリン酸亜鉛粉末:3.1vol%(0.5mass%)とワッ

クス粉末: 7.4vol%(1.0mass%)を混合して鉄粉を流動させることができる(第6章).

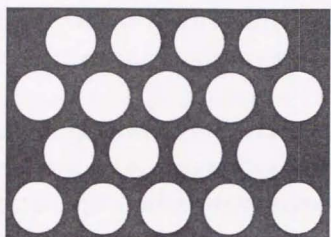


Fig.8-10 Schematic diagram of slurry for slip casting from alumina powder including 60 vol% liquid binder

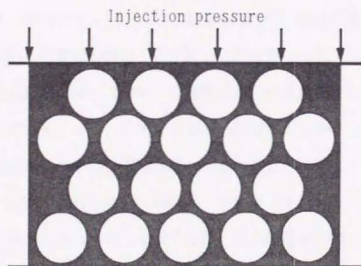


Fig.8-11 Schematic diagram of compound for injection molding from alumina powder including 45 vol% resin binder

#### 8.4.4 速度効果の生ずる理由

一般に粘性流体は高温かつ高速度において粘性が低下することが知られており、例えば、樹脂材料の射出成形ではこのような現象が利用されており、同様に粉末射出成形のコンパウンドのキャピログラフにおける観測では高速ほど見かけ粘度は低下する<sup>14)</sup>。また、ダイカストのような粘性が少ない金属の casting においても同様な高速射出が活用されている。しかし、これらの例は、金型への熱伝導時間を短くすることによって流動性を求めている点もあることに注意を要する。

本加圧流動成形は常温で行われるために、この冷却効果を避けるための高速化とは本質的に異なる。つまり、本加圧流動成形の速度効果に対しては、熱の影響を持たむことは出来ない。加圧流動成形はいわば粒子のまわりに液体が存在する状況下の流動現象である。これは粘土等でチキソトロピー現象と呼ばれているものに近い現象である。

つまり粘土は粒径が数  $\mu\text{m}$  であり、静置状態ではかなりの抵抗を示すが、攪拌すると抵抗が減る現象を示す。この時高速変形においては抵抗が減り良好な流動性を示す。すなわち、粘土はせん断を受けた時、粘土の微構造は破壊されないが、全体的に均質化が進み、粒子同志の接触面の粘着力の減少により強度が低下し、せん断の中断により粘土の微構造は元の状態まで急激に回復する<sup>15)</sup>ことが知られている。また、チキソトロピー現象を示す粘土(含水比: 44%) が繰返しせん断を受けた場合、間隙水圧が発生して粘土は軟らかくなり、速度効果がある<sup>16)</sup>と報告されている。このようなチキソトロピー現象は、高分子ポリマーを含む潤滑油等においても認められ、せん断速度の増大によって潤滑油の見かけ粘度が低下し<sup>17)</sup>、せん断応力の増大によっても見かけ粘度は低下する<sup>18)</sup>とされている。

このような湿式状態における粉末-水系のチキソトロピー的な性質は、耐火物煉瓦の振動成形法<sup>19)</sup> およびセラミックスの加熱振動鑄込み成形<sup>20)</sup> に応用され、高密度な成形体を得ている。

本成形において、適量の流動パラフィンが混合されたアルミナ顆粒粉は、加圧成形において成形圧がある値に達したとき、急激な流動が開始されることが分かっている。流動パラフィンを7.5mass%混合した顆粒粉をデスク形状に成形し、ダイ内部およびディスク先端部の密度を加圧速度に対して示すとFig. 8-12となる。成形体の密度分布は加圧速度：2400mm/min以上において、ディスク先端部の急激な高密度化があり、この成形における粉末の流動量はFig. 8-13に示しており、顆粒粉の充填量：18g に対して加圧速度：2400mm/min以上での粉末の急激な流動現象は明らかである。このような現象は過去に報告された例はないが、基本的には前述の粘土と類似の流動現象と考えられる。

本成形で流動パラフィンを混合されたアルミナ顆粒粉の加圧過程において発現する圧縮流動性の速度効果は次のように考察できる。本成形は常温の成形であり、PVAのコーティングされたアルミナ粒子と液体バインダの流動パラフィンの混合物を成形しており、この混合物はある成形圧に達したとき、粒子間は流体潤滑状態を示すことが分かっている。高速度な加圧成形において大きなせん断速度が与えられた混合物は、粘土と同様に粒子と液体系における加圧による液体の圧力上昇をともなったチキソトロピー現象が発生し、混合物の粘度が急激に低下し、混合物の圧縮流動性が向上した結果、成形条件としては厳しい加圧方向と直角方向への混合物の流動が容易に起こり、狭いディスクの先端部まで混合物は流動できる。実験では、チキソトロピー現象が発生する速度にはある限界値が存在し、ディスク形状の成形では成形圧：245MPaに対して、加圧速度：2400mm/min以上が必要であった。



本成形において、適量の流動パラフィンが混合されたアルミナ顆粒粉は、加圧成形において成形圧がある値に達したとき、急激な流動が開始されることが分かっている。流動パラフィンを7.5mass%混合した顆粒粉をディスク形状に成形し、ダイ内部およびディスク先端部の密度を加圧速度に対して示すとFig. 8-12となる。成形体の密度分布は加圧速度：2400mm/min以上において、ディスク先端部の急激な高密度化があり、この成形における粉末の流動量はFig. 8-13に示しており、顆粒粉の充填量：18g に対して加圧速度：2400mm/min以上での粉末の急激な流動現象は明らかである。このような現象は過去に報告された例はないが、基本的には前述の粘土と類似の現象と考えられる。

本成形で流動パラフィンを混合されたアルミナ顆粒粉の加圧過程において発現する圧縮流動性の速度効果は次のように考察できる。本成形は常温の成形であり、PVAのコーティングされたアルミナ粒子と液体バインダの流動パラフィンの混合物を成形しており、この混合物はある成形圧に達しとき、粒子間は流体潤滑状態を示すことが分かっている。高速度な加圧成形において大きなせん断速度が与えられた混合物は、粘土と同様に粒子と液体系における加圧による液体の圧力上昇をともなったチキソトロピー現象が発生し、混合物の粘度が急激に低下し、混合物の圧縮流動性が向上した結果、成形条件としては厳しい加圧方向と直角方向への混合物の流動が容易に起こり、狭いディスクの先端部まで混合物は流動できる。実験では、チキソトロピー現象が発生する速度にはある限界値が存在し、ディスク形状の成形では成形圧：245MPaに対して、加圧速度：2400mm/min以上が必要であった。



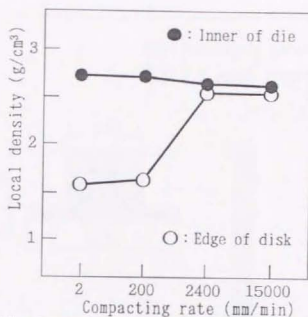


Fig.8-12 Relation between local density of green compact admixed with 7.5 mass% liquid paraffin and compacting rate formed by compacting pressure of 245 MPa

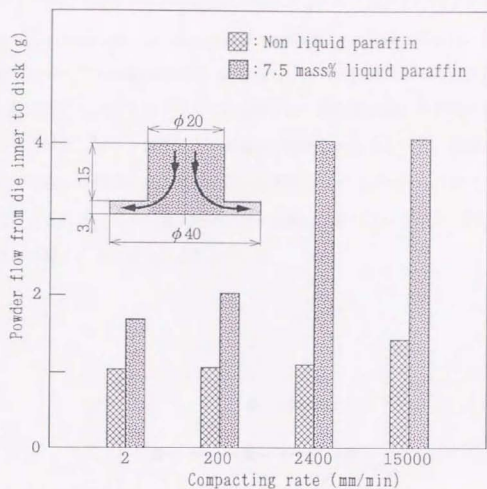


Fig.8-13 Powder flow from alumina granule filling situation (13.0g) to disk(diameter:  $\phi 40$ mm, thickness: 3mm) by forming green compact admixed with or without liquid paraffin under compacting pressure of 245 MPa

Fig. 8-14に示した鉄粉の結果も同様に速度効果が認められ、このような鉄粉のチキソトロピー現象による流動抵抗の減少にともなう流動を図解するとFig. 8-15になる。加圧によって変形した粒度分布の調整された鉄粉間には、 $6\mu\text{m}$ の微細鉄粉とステアリン酸亜鉛(ZnSt)が存在し、さらに軟質であることから広い範囲に変形されたマイクロワックス粉末があり、鉄粉間の残した気孔を埋めている。その結果、マイクロワックスの偏在が認められるとしても、通常の鉄粉の成形では起こり得ないほど残存する気孔率は少なく(1.8vol%)、また、射出成形で要求されるバインダ量：45vol%ほど多量に含まれていないが、射出成形と同様な流動が可能となったと考えている。

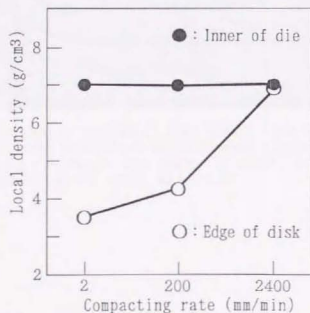


Fig. 8-14 Relation between local density in disk-shaped green compact and compacting rate formed from Model 2 iron powder admixed with 13 mass% CF, 1 mass% MW and 0.7 mass% ZnSt by compacting pressure of 588 MPa

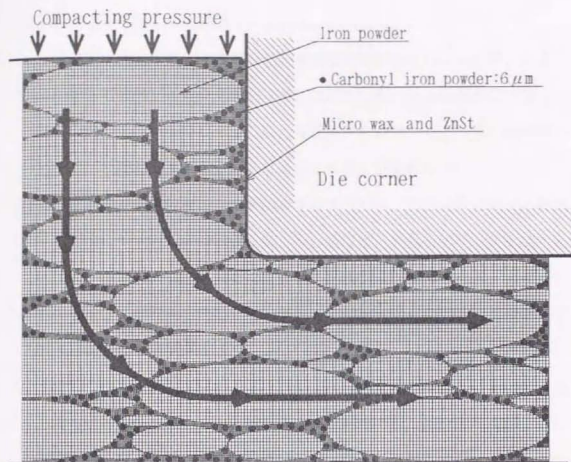


Fig.8-15 A schematic diagram of iron powder flow by forming disk-shaped compact with controlled particle size distribution; Model 2 admixed with  $6\mu\text{m}$  carbonyl iron powder 13 mass%, 0.7mass%(4.6vol%) ZnSt and 1 mass%(7.4vol%) micro wax powder

## 8.5 結 言

本成形で使用したアルミナ顆粒粉および鉄粉について、充填流動と圧縮流動の両流動現象を考察し、流動のメカニズムの解明を試みた。

- 1) 良好な充填流動性は、先ず第一に粉末表面を乾式にすることで得られる。  
したがって液体バインダを使用する時は粉末の濡れ性も関係する。さらに、充填流動性の劣る固体ワックス粉末を使用する時は、比重の高い金属粉の場合は、金属粉が流動の主体となるため良好な流動性を示す。
- 2) 射出成形より少量のバインダを添加する本成形は、加圧過程における粉末の圧密化に伴い粉末間の気孔が減少し、残存する気孔をバインダが満たしたとき、粉末射出成形と同様に十分な圧縮流動性が認められる。したがって、バインダが均一に分散しない条件下では粉末同志の固着やロッキングが生じ流動性を劣化させる。
- 3) 本成形の圧縮流動性に対する速度効果は水分を含んだ粘土等において観測されているチキソトロピー現象によって説明ができ、高速度な成形における見かけ粘度の低下に伴う流動抵抗の減少により良好な流動性が得られたと考えられる。

【第8章の参考文献】

- 1) 庄司啓一郎, 永井 宏, 秋山敏彦: 粉末冶金概論, 共立出版(1989), 31.
- 2) 近藤幹夫, 竹本恵英: 粉体および粉末冶金, 43-11(1996), 1339.
- 3) 近藤幹夫, 竹本恵英: 粉体および粉末冶金, 44-5(1997), 487.
- 4) 尾崎由紀子, 上ノ園 聡, 小倉邦明, 石川博之: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 183.
- 5) 澤山哲也, 関 義和: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 29.
- 6) 志賀竜治, 高ノ由重: 粉体粉末冶金協会平成8年度春季大会講演概要集(1996), 31.
- 7) 近藤幹夫, 竹本恵英, 浦田 勇: 粉体粉末冶金協会平成9年度秋季大会講演概要集(1997), 104.
- 8) 寒川喜光: セラミックス, 29-7(1994), 585.
- 9) 井伊谷銅一: トライボロジスト, 38-11(1993), 950.
- 10) 齊藤勝義: セラミックス, 32-10(1997), 797.
- 11) 寒川喜光, 金子泰成, 齊藤勝義: 粉末の射出成形技術1996, アイビーシー(1995), 96.
- 12) 近藤祥人, 橋塚 豊, 中原理栄, 横田耕三: 日本セラミックス協会学術論文集: 103-10(1995), 1037.
- 13) 宮田 昇, 石田陽一, 塩貝達也, 松尾陽太郎: 粉体粉末冶金協会平成7年度春季大会講演概要集(1995), 153.
- 14) 齊藤勝義, 金子泰成: 粉末の成形技術1991, アイビーシー(1991), 203.
- 15) Osipov, V.I. Nikolaeva, S.K. and Sokolov, V.N.: Geotechnique; the International Journal of Soil Mechanics, 34-3(1984), 293.
- 16) 石原研而: 土質力学の基礎, 鹿島出版会(1982), 176.



- 17) 日本潤滑学会：潤滑ハンドブック，養賢堂(1987)，213.
- 18) 村上健吉：やさしいレオロジー，産業図書(1986)，70.
- 19) 落合常巳：セラミックス，12-3(1977)，218.
- 20) 田中正洋，安井克幸，服部金司：愛知県瀬戸窯業技術センター報告，  
20(1991)，18.

【第8章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造，中川威雄：粉体粉末冶金協会平成6年度秋季大会講演概要集  
(1994)，41. 「圧粉挙動におよぼす粉末の流動性の影響」
- 2) 高橋清造，中川威雄：粉体および粉末冶金，42-3(1995)，277. 「アルミ  
ナ顆粒粉の流動成形におよぼす流動性の影響」
- 3) 高橋清造，中川威雄：日本機械学会第74期全国大会講演論文集(Ⅱ)(1996)，  
461. 「粉末の流動成形における高密度への効果」
- 4) 高橋清造，中川威雄：粉体粉末冶金協会平成7年度春季大会講演概要集  
(1995)，149. 「ワックスを添加した鉄粉の成形」

## 第 9 章

### 成形体の後処理



## 9.1 緒 言

これまで常温加圧流動成形法で成形する粉末について、充填流動性と加圧時の圧縮流動性を中心に、その特長と現れる効果について記述してきた。第7章までの結果から、本成形法の確立に必要な目標である、給粉の自動化に必要な充填流動性および成形体の高密度、均一密度を得る圧縮流動性を満足するバインダの存在が確認された。アルミナ顆粒粉には流動パラフィン、鉄粉には粉末状ワックスが適切であることが明らかとなった (Table 9-1)。

本章では、成形体の後処理に関連した問題を取り上げ、金型からの成形体の離型荷重および保形性を示すラトラ値と焼結に関係する添加したバインダの脱バインダ性および成形体の焼結性について調査する。

Table 9-1 Experimental evaluation of flowability of powder at filling and at pressing to binders admixed with iron powder and alumina granule until Chapter 7

Powder \ Binder		Silicon oil and bean oil	Liquid paraffin	Micro wax powder
Alumina (Fine)	Granule	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : △	Chapter 3 : Filling : ◎ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : △ Pressing : △
Iron	Coarse	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ■	Chapter 2 : Filling : ■ Pressing : ◎	Chapter 6 : Filling : ◎ Pressing : ◎
	Controlled size distribution		Chapter 5 : Filling : ■ Pressing : ◎	Chapter 7 : Filling : ◎ Pressing : ◎
	Fine	Granule	Chapter 4 : Filling : △ Pressing : △	

Filling : Flowability of powder at filling

Pressing : Flowability of powder at pressing

Evaluation : ◎ : Good, △ : Not enough, ■ : Bad

Good

## 9.2 後処理性を評価するための実験方法

バインダを添加した成形体の後処理の評価方法はアルミナ顆粒粉および鉄粉について内容を具体的に示すとTable 9-2 になる。

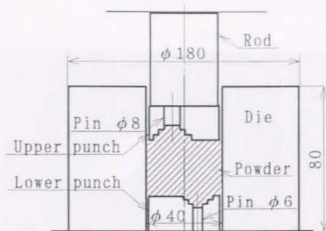
Table 9-2 Evaluation to characteristics of green compact formed from alumina granule and pure iron powder

Item	Methods of evaluation to green and sintered compact
Ejection	Peeling powder on green compact and ejecting load from die
Handling	Rattler value and radial crushing strength of green compact
Debinding	Mass decrease to temperature and defect after debinding
Sintering	Density and radial crushing strength of sintered compact

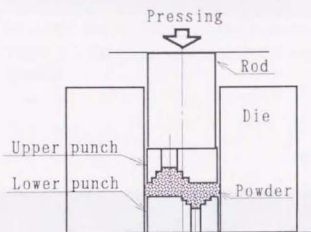
## 9.3 アルミナ顆粒粉に混合した流動パラフィンの影響

### 9.3.1 両凸形状の成形と離型性

成形に使用した金型をFig.9-1, 成形パンチの外観をPhoto.9-1に示し、単軸の3920kN(400tof)油圧プレス(PS400A, アミノ)によってFig.9-2に示す両凸形状の成形体を得た。成形体の一例をPhoto.9-2に示す。このような両凸形状の成形体は、成形体の細径部の密度が低いために離型の困難さが比較できる形状として決定した。成形体の外観評価(Table 9-3)では、流動パラフィン、マイクロワックス粉末の添加量が増大すると、成形体の金型からの離型性が良好となり最小直径部に剥離のない成形体が得られた。外観を比較すれば、流動パラフィンの添加よりもマイクロワックス粉末を添加した成形体の離型性は良好である。



(A) Powder filling into die cavity



(B) Pressing powder in die

Fig.9-1 Powder filling and pressing by single-action tooling

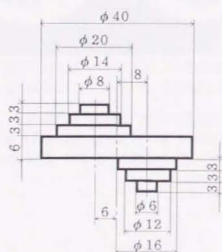
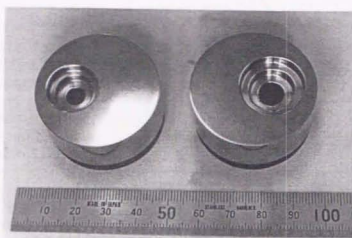
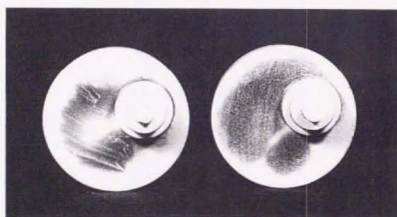


Fig.9-2 Dimensions of formed green compact (mm)



(A) Lower punch( $\phi 6$ ) (B) Upper punch( $\phi 8$ )

Photo.9-1 External appearance of forming punches



(A) Non liquid  
paraffin

(B) 10 mass% liquid  
paraffin

Photo.9-2 External appearance of green compact formed from alumina granule by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 196 MPa



Table 9-3 Evaluation to green compact formed from alumina granule by change in binder content and compacting pressure

Binder with granule and compacting pressure	Content (mass%)				
	0.0	2.5	5.0	7.5	10.0
Liquid paraffin 147(MPa)	■	□	■	■	■
Liquid paraffin 196(MPa)	□	□	□	□	◎
Micro wax 196(MPa)	□	□	◎	◎	◎

◎ : Good green compact formed

□ : Peeling at corner of projection

■ : Cracking at root of projection

### 9.3.2 圧粉体の離型荷重とラトラ値

円柱形状の圧粉体(外径:  $\phi 20\text{mm}$ , 高さ:  $15\text{mm}$ )を金型から離型荷重を成形圧との関係にて Fig. 9-3に図示する。流動パラフィンの添加量が $7.5\text{mass}\%$ の圧粉体の密度は Fig. 9-4に示したように高密度であるにも関わらず、離型荷重は流動パラフィンの添加なしと比較して小さな値となった。添加した流動パラフィンはダイと圧粉体の摩擦を減少させており、このような離型荷重の低下は金型寿命の向上に有効であり、実際の成形では重要な意義があると考えられる。

成形体の保形性はラトラ値と円筒成形体の圧環強さで評価する。ラトラ値の測定は「JSPM 標準 4-69」に従った。測定の結果はTable 9-4 に示しており、成形圧:  $98\text{MPa}$  での円柱成形体の密度とラトラ値を比較している。ラトラ値は圧粉体の耐摩耗性および先端安定性を測定する試験法であり、流動パラフィンを $7.5\text{mass}\%$ 添加した圧粉体は密度が高く、ラトラ値は小さな値となり、圧粉体の保形性高くなった。

圧環強さは成形体の外径:  $30\text{mm}$ , 内径:  $15\text{mm}$ , 肉厚:  $7.5\text{mm}$ , 高さ:  $25\text{mm}$  の円筒形状の成形体から測定しており、成形圧:  $98\text{MPa}$  である。円筒の圧環強さの測定結果を Fig. 9-5に成形体の密度との関係で図示してある。図中の数字はバインダの添加量を示す。圧環強さは流動パラフィン、マイクロワックス粉末ともに添加量が $5\text{mass}\%$ において最大値となった。流動パラフィンの添加およびマイクロワックス粉末の添加について比較すると、流動パラフィンを添加した成形体の圧環強さが高い。成形体の密度は成形体の形状が比較的単純な円筒形状においても流動パラフィンの添加により高密度化が認められる。しかしながら、マイクロワックス粉末の添加では添加量に比例して密度は低下し、密度を高める効果は期待できない。

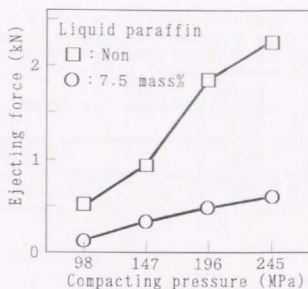


Fig.9-3 Relation between ejecting force of alumina green compact ( $\phi 20 \times 15 \text{mm}$ ) from die and compacting pressure formed by change in liquid paraffin content

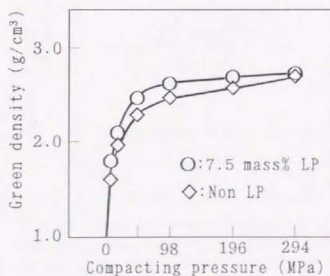


Fig.9-4 Relation between green density of cylinder-shaped compact ( $\phi 20 \times 15 \text{mm}$ ) and compacting pressure by change in liquid paraffin(LP) content

Table 9-4 Green density formed from alumina granule by change in binder under compacting pressure of 98 MPa and rattler value measured by JSPM 4-69

Binder (mass%)	Non binder	Liquid paraffin (7.5)	Micro wax (5.0)
Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.52	2.70	2.34
Rattler value (%)	1.09	1.01	1.04

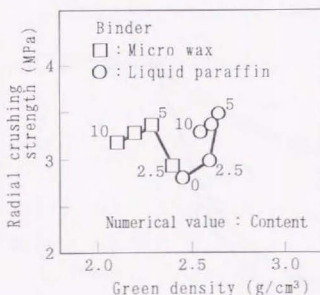


Fig.9-5 Relation between radial crushing strength of cylinder-shaped green compact (Outer:  $\phi 30$ , Inner:  $\phi 15$ , Height: 25mm) and green density under compacting pressure of 98 MPa by change in binder content

### 9.3.3 脱バインダ性と焼結性

つぎに、添加したバインダの脱バインダ性および脱バインダ後の焼結性について検討した。脱バインダ性は大気中での加熱分解法の脱バインダ実験における質量の減少率と昇温した加熱温度との関係から流動パラフィンおよびマイクロワックス粉末の混合について比較している。Fig. 9-6に示す $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ での高速度な昇温における顆粒粉からの脱バインダでは造粒のために混合されている樹脂バインダ(PVA)等の5mass%(3mass% PVA, 1mass% other addition, 1mass%  $\text{H}_2\text{O}$ )の脱バインダは $500^{\circ}\text{C}$ までに終了し、流動パラフィンの脱バインダは $500^{\circ}\text{C}$ にて終了する。マイクロワックス粉末の脱バインダは $600^{\circ}\text{C}$ まで遅れて終了する。

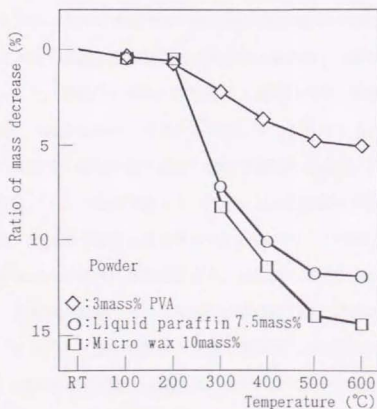


Fig. 9-6 Mass decrease at debinding temperature from powder with 3 mass% PVA, 1 mass% other addition, 1 mass%  $\text{H}_2\text{O}$  and admixed with binder by heating rate  $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$

Fig. 9-7, Fig. 9-8に示す, 直径: 20mm, 直径: 30mmの円柱体の場合においても, 流動パラフィンの脱バインダ性は良好である。しかしながら, 直径: 30mmの円柱体の脱バインダでは流動パラフィンを添加した場合, 円柱の横断面にクラックが発生した。成形体からの脱バインダについてのGerman<sup>1)</sup>の理論に従えば, Fig. 9-9に示す加熱脱バインダでは, Fig. 9-10 のようにバインダは表面まで浸透して流出し揮散するが, その浸透圧は高圧である。実験結果のように添加したバインダの大部分が消失し成形体の強度が低下した状態では, 高い浸透圧に耐えられずに円柱の横断面にクラックが入ったと考えられる。このような脱バインダ過程におけるクラックの発生から, 早過ぎる加熱速度, また過大な成形体の厚さでは, 良好な脱バインダはできないことを示しており, 脱バインダが可能な加熱速度および成形体の厚さには限界があることが分かった。

ファインセラミックスの焼結では, 焼結速度(昇温速度)や焼結温度が焼結体内部の応力に大きく影響し, 焼結過程で発生する応力は1~3MPa程度と報告<sup>2)</sup>されており, また, 焼結時の不均一な収縮は, 焼結体内部に残留応力を残し, クラックの発生や大きなボイドの発生を引起こす<sup>3)</sup>ことが知られている。アルミナ顆粒粉の焼結性を検討するために, 先に圧環強さの測定に成形した円筒形状の成形体を脱バインダ後に焼結した。Fig. 9-11に焼結体の密度と焼結体の圧環強さを示す。焼結体の密度は成形体の密度(Fig. 9-4)と同様に流動パラフィンの添加量が5mass%の場合に最高値となり, 成形体の密度が高いほど焼結体の密度は高い。本実験の範囲では, 焼結体の密度は成形体の密度に依存することが分かった。すなわち, 高い成形体の密度は高密度な焼結体を得るための必要条件である。焼結体の圧環強さは焼結体の密度にはほぼ比例しており, 故に, 焼結体の強さを高めるには, 高密度な成形体を得る必要がある。本成形の目的の1つである, 成形体の高密度化は, 高強度な焼結体を得るための重要な要因である。



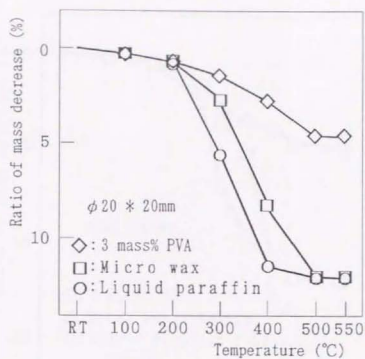
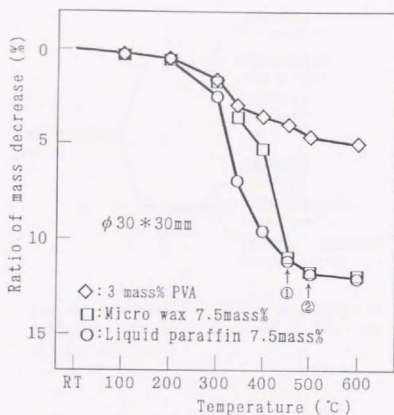


Fig.9-7 Mass decrease at debinding temperature from cylinder-shaped green compact ( $\phi 20 \times 20\text{mm}$ ) with 3 mass% PVA, 1 mass% other addition, 1 mass%  $\text{H}_2\text{O}$  and admixed with 7.5 mass% binder by heating rate  $60^\circ\text{C}/\text{hr}$



- ①: One circular crack happens on compact with 7.5 mass% liquid paraffin
- ②: Next circular crack happens on compact with 7.5 mass% liquid paraffin

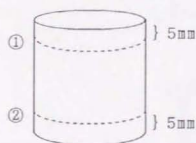


Fig.9-8 Mass decrease at debinding temperature from cylinder-shaped green compact( $\phi 30 \times 30 \text{ mm}$ ) with 3 mass% PVA, 1 mass% other addition, 1 mass%  $\text{H}_2\text{O}$  and admixed with 7.5 mass% binder by heating rate  $100^\circ\text{C}/\text{hr}$

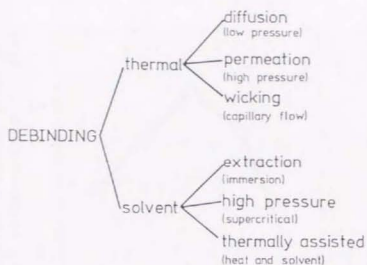


Fig.9-9 A diagram identifying the different debinding techniques based on thermal and solvent concepts<sup>1)</sup>

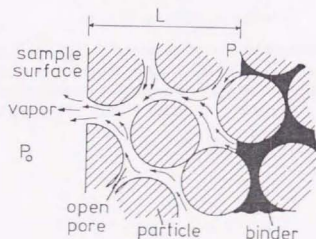


Fig.9-10 A sketch of the pore model for debinding by permeation or diffusion<sup>1)</sup>

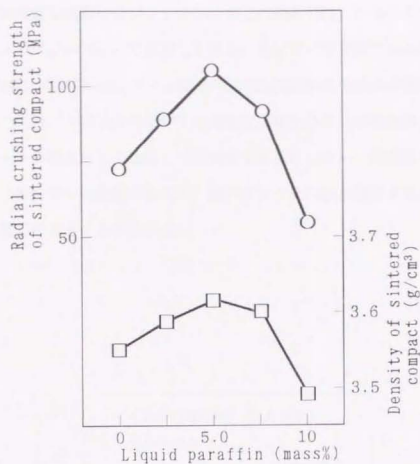


Fig.9-11 Radial crushing strength and density of sintered cylinder-compact(Outer:  $\phi$  30, Inner:  $\phi$  15, Height:25mm) under compacting pressure of 98 MPa by change in liquid paraffin content

つぎに、素粉末の粒子径を変えた場合のカップ形状の成形体から焼結し、焼結体の相対密度と流動パラフィンの添加量との関係をFig. 9-12に示す。粉末の真密度は  $3.95(\text{g}/\text{cm}^3)$  として計算してある。素粉末の粒子径が  $4\mu\text{m}$  の粉末では92%程度の焼結体が得られ、 $0.4\mu\text{m}$  の粉末では98%程度に焼結体の密度は高くなる。また、流動パラフィンを添加した高密度な成形体からの焼結体密度は、流動パラフィンの添加なしと比較して高密度であることから、高密度な焼結体を得るには、素粉末の焼結性に加えて、脱バインダ後の粉末密度すなわち粉末の体積率が重要であることが分かる。



Fig.9-12 Effects of alumina particle diameter and liquid paraffin content to relative density of sintered cup-compact by compacting pressure of 196 MPa

#### 9.3.4 アルミナ顆粒粉の成形体の後処理の結果

アルミナ顆粒粉に添加したバインダの後処理を含めた、本成形の特長をまとめるとTable 9-5 となり、その結果をもとにバインダの選択方法をFig.9-13に示すフローチャートにまとめた。予備的実験での結果を含めて、液体系バインダの流動パラフィンの添加とマイクロワックス粉末を添加した結果と比較してある。

- 1) 流動パラフィンを添加した粉末は、乾式の金型への粉末の充填と比較して、本成形の特長である充填流動性を損うことなく成形ができる。マイクロワックスの添加では、乾式の粉末と比較して充填流動性は低下する。
- 2) 流動パラフィンを添加した粉末から得られた成形体は、成形体の各部分で密度は均一であり、高密度となり、圧縮流動性が良好であることを示している。マイクロワックスを添加した場合には、成形体内部の密度の均一化を得ることができるが、成形体の密度は低下する。
- 3) 成形体の離型性はマイクロワックスの添加によって向上する。保形性は流動パラフィンの添加にともなう高密度化が有効である。
- 4) 成形体からの脱バインダ性は流動パラフィンが少し優れている。
- 5) 脱バインダ後の焼結性は流動パラフィン、マイクロワックスの添加ともに問題はなく、素粉末が本来もっている焼結性は障害しない。
- 6) 以上の結果から、流動パラフィンを添加した場合とマイクロワックスの添加を比較して、粉末の充填流動性、圧縮流動性および後処理を考えたとき、流動パラフィンを7.5mass%程度添加した場合に最良な成形体を得られた。



Table 9-5 Evaluation to binders admixed with alumina granule by characteristics of pressing powder and formed green compact

	Non binder	Liquid paraffin	Micro wax
Mixing to powder	----	⊙	○
Flow rate of powder	⊙	⊙	▲
Apparent density	⊙	⊙	▲
Defect of compact	■	○	⊙
Green density	▲	⊙	▲
Uniformity of density	▲	⊙	○
Handling of compact	▲	⊙	⊙
Debinding	⊙	⊙	○
Sintering	⊙	⊙	⊙

⊙ : Best, ○ : Good, ▲ : Bad, ■ : Worst

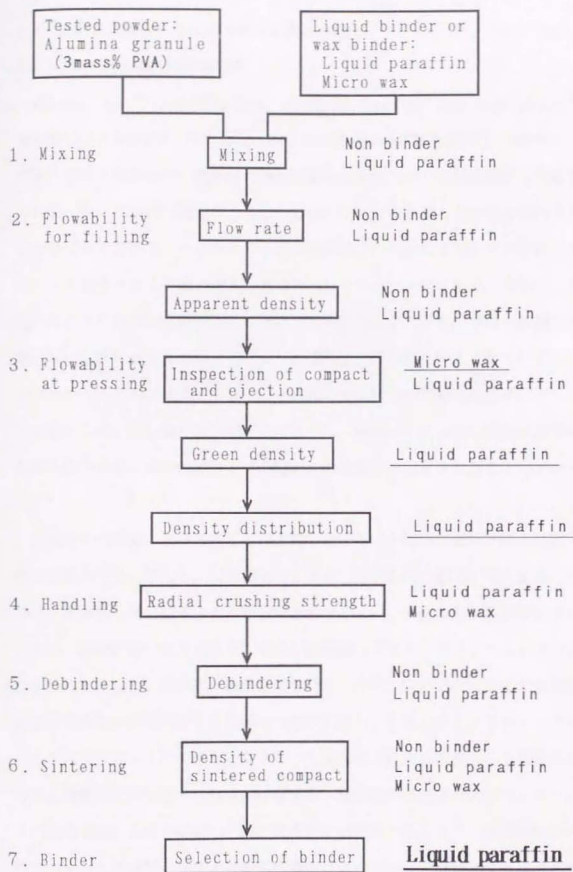


Fig.9-13 Selection of binder admixed to alumina granule by according to flow chart

## 9.4 鉄粉末に混合したマイクロワックスの効果

### 9.4.1 両凸形状成形体の離型性

純鉄粉にステアリン酸亜鉛 (ZnSt, 平均粒径:  $5\mu\text{m}$ ) を  $0.7\text{mass}\%$  混合後にマイクロワックス粉末 (MW, 平均粒径:  $50\mu\text{m}$ ) を混合した鉄粉を成形圧:  $588\text{MPa}$  にて両凸形状に成形した。成形体の外観写真を Photo. 9-3, 外観を観察した結果を Table 9-6 に示す。比較のために流動パラフィンを添加した成形体の結果を合わせて示してある。マイクロワックス粉末を  $3, 4\text{mass}\%$  添加した成形体はクラックの発生がなく欠陥が認められない。マイクロワックス粉末の添加は、両凸体のような離型が比較的困難な形状であっても、クラックの発生や鉄粉の剥離のない良好な成形体が得られており、成形体の保形性を向上させている。比較のために示した、流動パラフィンを添加した成形体の外観は細径部にクラックが発生している。第4章で記述したように、流動パラフィンの添加は充填流動性を低下させ、本章の結果より金型からの離型性を悪化させることが分かった。

金属粉末の圧縮によって生ずる応力について武川・増田の研究<sup>4)</sup>によれば、軸方向応力が先に増大し、圧縮の進行とともに半径方向の応力が増大する。その際、緻密化し易い粉末は半径方向応力は小さい。半径方向の応力が小さいことは、離型荷重の低下となり、さらに離型後のスプリングバックも小さいと報告されている<sup>4)</sup>。成形圧と離型圧について、片押し成形で ZnSt 粉末の添加量および潤滑剤の種類を変えた実験が行われており、摩擦力はタングステンカーバイドのコアロッドにて最少となる<sup>5)</sup>。工具表面と粉末の摩擦は、工具表面の硬さと潤滑剤の摩擦面への残留に依存する。離型後の成形体のスプリングバックは離型工程に大きく依存し、高い成形圧では弾性的である<sup>6)</sup>。成形過程での粉末のすべりは離型パンチと成形体の弾性によって決り、ひずみエネルギーの解放は離型荷重のセレーションとなって現れ、潤滑が改善されれば、セレーショ

ンは消滅する<sup>7)</sup>ことが知られている。成形体を金型からの離型する際の荷重の値は、成形体に残留している半径方向の応力による金型内面でのすべり摩擦力を越えた値であり、残留する半径方向の応力の大きさと金型内面でのすべり摩擦力に依存し、成形体の軸方向の弾性変形を考えた場合、離型荷重は小さい方が望ましい。そのためには半径方向の応力は小さく、金型内面でのすべり摩擦係数は小さい成形が望ましい。



(A) Non micro wax

(B) 4 mass% micro wax

Photo.9-3 External appearance of green compact formed from iron powder with 0.7 mass% zinc stearate by change in micro wax powder content under compacting pressure of 588 MPa

Table 9-6 Evaluation to green compact formed from iron powder pre-mixed with 0.7 mass% zinc stearate by change in binder content under compacting pressure of 588 MPa

Binder	Content (mass%)				
	0	1	2	3	4
Liquid paraffin	□	■*	■*	■*	■*
Micro wax	□	□	□	◎	◎

- ◎: Good green compact formed  
 □: Peeling at corner of projection  
 ■: Cracking at root of projection  
 #: Exuding liquid paraffin

#### 9.4.2 鉄粉圧粉体の離型荷重とラトラ値

本成形法で成形した圧粉体(外径:  $\phi 20$ , 高さ: 15mm)の密度と成形圧の関係をFig. 9-14, 成形圧: 588MPaでの離型荷重をTable 9-7に示す。圧粉体の密度は、圧粉体の形状が円柱であるためステアリン酸亜鉛の単独添加が最高値を示している。離型荷重は圧粉体の密度に比例し、高密度な圧粉体の離型荷重は大きな値となった。鉄粉の圧粉体には潤滑剤であるステアリン酸亜鉛が共通に混合されており、ステアリン酸亜鉛の潤滑効果が大いいために添加したバインダによる摩擦減少の効果は有効に作用できず、圧粉体の高密度化によるダイと圧粉体の摩擦力の増大が離型荷重を高めたと考えられる。

圧粉体のラトラ値はTable 9-8, Table 9-9となる。Table 9-8は第2章の流動パラフィンの混合および第6章で成形したワックスを混合した鉄粉を成形した結果を示しており、ラトラ試験片のような円柱の単純形状であっても、本成形の圧粉体は粉末メーカーの検査成績を越えた密度とラトラ値が得られている。Table 9-9は第5章で成形した粒度分布を調整した鉄粉の圧粉体のラトラ値を評価している。Model 2にカーボニル鉄粉を混合して成形した試験片は高密度かつラトラ値が小さく、保形性は良好であった。全体的にラトラ値を比較すると、ZnStおよびバインダの添加量が少ない圧粉体はラトラ値が小さい。ラトラ試験片のような円柱の単純形状の成形では、添加した潤滑剤およびバインダの効果は圧粉体の高密度化には寄与しているが、圧粉体の先端部の衝突安定性には有効でない。測定されたラトラ値は粉末メーカーの検査成績の値以下であり、実用を考えた場合、本成形法による後処理工程は問題がないことが確認できた。

成形体の圧環強さについては、既に第6章において成形したカップ形状のカップ壁から採取した試験片について評価しており(Fig. 6-13, 6-14, 6-15)、その結果をまとめると、(1)ワックス系バインダを添加した成形体は、ZnSt粉末の単独添加と比較して、カップ壁の密度が低いにも関わらず圧環強さが高く、

(2) ZnSt粉末とワックスを組合せ混合した成形体は、ZnSt粉末の単独添加と比較して、高い圧縮強さを得ている。

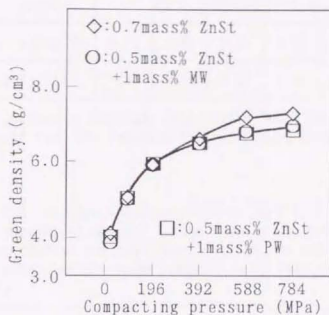


Fig.9-14 Relation between green density of cylinder-shaped compact( $\phi 20 \times 15$ mm) and compacting pressure by change in binder content

Table 9-7 Ejection forces of cylinder-shaped compact( $\phi 20 \times 15$ mm) formed iron powder admixed with zinc stearate and wax binder under compacting pressure of 588 MPa

	0.7mass% ZnSt	0.5mass% ZnSt +1mass% MW	0.5mass% ZnSt +1mass% PW
Green density(g/cm³)	7.30	6.97	6.85
Ejection force (kN)	19.6	17.6	16.7

ZnSt: Zinc stearate, MW: Micro wax powder, PW: Paraffin wax



Table 9-8 Rattler value measured by JSPM 4-69 and green density of compact formed from iron powder by change in content of zinc stearate and binder under compacting pressure of 490 MPa

ZnSt (mass%)	0.7	0.5	0.5	0.7	* 1.0
Binder : mass%	----	MW:1.0	PW:1.0	LP:1.5	----
Rattler value (%)	0.25	0.47	0.65	0.71	0.71
Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.23	7.01	6.97	6.96	6.95

\*: Inspection certificate by Kawasaki Steel Co.  
MW: Micro wax, PW: Paraffin wax, LP: Liquid paraffin

Table 9-9 Rattler value measured by JSPM 4-69 and green density of compact formed from iron powder with controlled particle size distribution and 0.7 mass% zinc stearate under compacting pressure of 490 MPa

Powder	Raw	Model 2	Model 2	* Raw
Carbonyl iron	----	13mass%	13mass%	----
Binder: mass%	----	----	LP: 0.5	----
Rattler value (%)	0.18	0.50	1.01	0.88
Density (g/cm <sup>3</sup> )	7.37	7.42	7.25	7.06

Model 2: 150  $\mu$ m: 87mass%, 60  $\mu$ m: 11%, 30  $\mu$ m: 2%

\*: Including 1.0 mass% ZnSt from inspection certificate by Kawasaki Steel Co.  
LP: Liquid paraffin

#### 9.4.3 混合したバインダの脱バインダ性

脱バインダ性から添加するバインダ評価する場合、少量の添加で効果があることおよび脱バインダが短時間に終了することが望ましい。鉄粉に添加する粉末潤滑剤の量は焼結体の寸法精度、密度に影響する<sup>8)</sup>ため少量の添加が望ましく、脱ロウ時の欠陥を考えた場合には脱ロウの加熱速度は遅い方が望ましい。粉末潤滑剤の熱分解曲線は、雰囲気ガスによって変化し、 $N_2$ と $H_2$ の混合ガスの雰囲気ではアクラワックスの脱ロウ後の残量が少ないとの報告<sup>9)</sup>がある。また、脱ロウの過程での成形体の膨張は500°C付近で発生し、脱ロウ速度が遅いほど大きく、脱ロウ時の雰囲気ガスとしてはAr、 $N_2$ 、 $H_2$ 、分解アンモニアガスが安定している<sup>10)</sup>ことが分かっている。

カップ形状の成形体からの脱バインダ性はFig.9-15に成形体の質量の減少率と加熱温度との関係で図示した。実験は大気中での加熱脱バインダとし、成形体の酸化防止より350°Cまでの温度域で行っている。この結果から添加剤の脱バインダ性はパラフィンワックス(PW)が最良であり、流動パラフィン(LP)、マイクロワックス(MW)粉末、ステアリン酸亜鉛(ZnSt)粉末の順となった。本成形法において鉄粉に混合するバインダは、充填流動性および圧縮流動性から粉末状マイクロワックスが適切であった。マイクロワックス粉末の脱バインダ性は他のバインダと比較して長時間を要するが、脱バインダ後の焼結には問題ない。

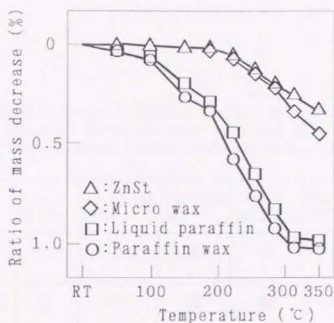


Fig.9-15 Mass decrease at debinding temperature from cup-shaped green compact formed from iron powder with 0.7 mass% zinc stearate and 1 mass% binder under compacting pressure of 588 MPa by heating rate 60°C/hr

#### 9.4.4 鉄粉に添加したバインダの評価

予備的考察から後処理まで含めて鉄粉に添加したバインダの評価をTable 9-10にまとめ、Fig.9-16はバインダの選定手順をフローチャートで示した。

Table 9-10 Evaluation to binders admixed to iron powder by characteristics of pressing powder pre-mixed with 0.7 mass% zinc stearate and green compact formed by compacting pressure of 588 MPa

Binder	Non binder	Micro wax powder	Paraffin wax	Liquid paraffin	Silicon oil	Bean oil
Mixing to powder	---	○	▲	◎	◎	◎
Flow rate of powder	◎	○	■	■	■	■
Apparent density	◎	○	▲	▲	▲	▲
Defect of compact	▲	◎	◎	◎	▲	■
Green density	▲	◎	◎	◎	▲	○
Uniformity of density	▲	◎	◎	○	▲	○
Handling of compact	▲	◎	◎	◎	○	○
Debinding	○	○	◎	◎	■	■
Sintering	○	◎	◎	◎	▲	▲

◎ : Best, ○ : Good, ▲ : Bad, ■ : Worst

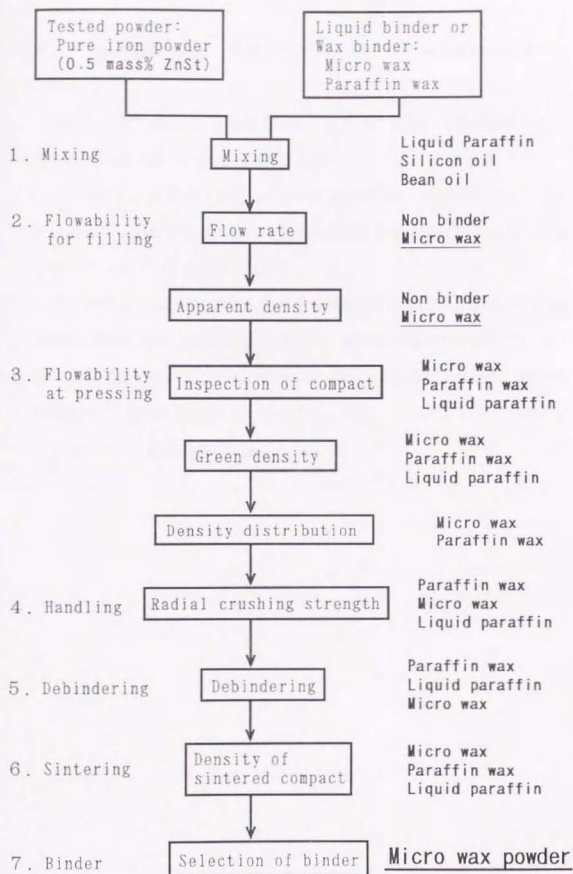


Fig.9-16 Selection of binder admixed to pure iron powder by according to this flow chart

これまでの実験結果を基に、鉄粉に混合するバインダを相対的に選択すると以下になる。

- 1) 液体バインダの混合は、第2章で示したように、鉄粉の充填流動性を低下させるために鉄粉への混合は適切ではない。
- 2) ワックス系バインダのパラフィンワックスの添加は、加熱溶解によって鉄粉に混合する必要があるが、鉄粉の充填流動性を示す流動度が劣化し、添加するバインダとしては適切ではない。
- 3) マイクロワックス粉末を混合した鉄粉は流動度に問題なく、成形体は外観に欠陥が認められず離型性が良好であり、成形体の保形性が優れている。
- 4) 脱バインダ性について、マイクロワックス粉末は最良ではないが、相対的な評価から、鉄粉に混合するバインダとしては、ワックス系バインダのマイクロワックス粉末が適切である。



## 9.5 結 言

アルミナ顆粒粉および鉄粉に混合したバインダの後処理を評価するために、両凸形状の成形体の離型、圧粉体の離型荷重、圧粉体のラトラ値および脱バインダ性について調査した。混合したバインダについて、充填流動性、圧縮流動性および後処理を含めて相対的な比較から評価した。

- 1) アルミナ顆粒粉に流動パラフィンを混合することにより、金型からの離型荷重は低下し、さらに無添加圧粉体よりもラトラ値は向上する。
- 2) 鉄粉にマイクロワックス粉末とステアリン酸亜鉛を組合せ添加することにより、離型荷重およびラトラ値は密度が低下した分だけ低下した。
- 3) アルミナ顆粒粉および鉄粉共に脱バインダを含めた後処理工程は実用上の問題がないことが明らかとなった。
- 4) 本章での後処理を含めて、アルミナ顆粒粉には流動パラフィンの混合、鉄粉にはマイクロワックス粉末とステアリン酸亜鉛粉末の組合せ混合が最適であることが確認できた。

【第9章の参考文献】

- 1) Randall M. German: Int. J. Powder Metallurgy, 23-4(1987), 237.
- 2) Bruce Kellett and F. F. Lange: J. American Ceramic Society, 67(1984), 369.
- 3) A. G. Evans: J. American Ceramic Society, 65(1982), 497.
- 4) 武川淳二郎, 増田良道: 粉体および粉末冶金, 23(1976), 149.
- 5) E. Ernst, C. Schroder, V. Arnhold, R. Wahling and P. Beiss: Advances in Powder Metallurgy-1990, Metal Powder Industries Federation(1990), vol.1, 307.
- 6) Luc Ackermann: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials-1992, Metal Powder Industries Federation(1992), vol.2, 267.
- 7) G. F. Bocchini and R. Esposito: Proceedings of PM'94 World Powder Metallurgy Congress, European Powder Metallurgy Association(1994), vol.2, 1437.
- 8) 本田忠敏: 粉体および粉末冶金, 30(1983), 311.
- 9) K. S. Hwang and K. H. Lin: Int. J. Powder Metallurgy, 28(1992), 353.
- 10) 高田仁輔, 河合伸泰: 粉体および粉末冶金, 41(1994), 1150.

【第9章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成3年度秋季大会講演概要集  
(1991), 230, 「3段の突出しを両側にもつ円盤への鉄粉末の加圧流動成形」.
- 2) 高橋清造, 金井 浩, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 40-4(1993), 426,  
「アルミナ顆粒粉の加圧流動成形」.
- 3) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 40-9(1993), 908, 「粒度分布  
を調整した鉄粉末の加圧流動成形」.
- 4) 金井 浩, 高橋清造, 浅川広一, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成6年度  
秋季大会講演概要集(1994), 36, 「アルミナ顆粒粉の両凸成形体の密度差  
の減少について」.
- 5) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 42-9(1995), 1009, 「ワック  
スを添加した鉄粉の成形」.
- 6) 高橋清造, 中川威雄: 日本機械学会第3回機械材料・材料加工技術講演会  
講演論文集(1995), 147, 「鉄粉の流動成形に添加するバインダの選択」.

## 第10章

### 流動成形法の応用例

## 10.1 緒言

これまでの研究結果から、常温加圧流動成形法は適当な粒度分布をもつ鉄粉およびファインセラミックス粉の顆粒粉の成形に有効であることが確認できた。本章では、本成形法の応用例として企業から要望があり、企業と共同研究を行ったもののうち、前章までの研究で扱った形状と材料以外の結果について記述する。

第1の例はトランス用のコア部品<sup>1)</sup>やテレビのブラウン管用ヨークリング<sup>2)</sup>として広く使用されているソフトフェライト顆粒粉の成形、第2にはマグネシア顆粒粉の成形への本成形法の応用を取上げる。マグネシア粉末に関しては、さらに別のバインダを添加する必要がある。

ソフトフェライトのコア部品の基本的な形状は、Photo.10-1<sup>3)</sup>に示すような一方が角柱形状、他方が円柱形状、または双方ともに角柱形状のコア部とそれらを支える平板部が一体で構成され、コストの関係から、研磨工程を含めた後加工なしで使用したい。しかしながら、写真で示したような形状は、粉末冶金では成形の困難な長尺部をもち、さらに支え部との接続部のコーナー半径が小さく成形が厳しい形状である。本製品はソフトフェライト微粉末を造粒した顆粒粉を乾式の金型成形にて成形しており、電磁気特性の向上のために高密度な焼結体を得たいが、焼結時には約15%程度の寸法収縮が生じると予測される。それ故に、両側の柱の外径寸法の高精度化に加えて、両側の柱の外側および内側への倒れが問題となる。つぎに、接続部コーナーへのクラックの発生が課題となる。最近の研究では、中川・鶴らが開発したCNCプレス<sup>4)</sup>を使用し成形体内部の密度の均一化について研究が行われ<sup>5)</sup>、パンチストロークの精密な位置決め制御によって密度の均一化が達成できる可能性が示されている。この例では、成形体内部の密度を均一に成形し<sup>6)・7)</sup>、焼結時の寸法収縮が成形体各部において一様に生ずるように制御することが目標となる。

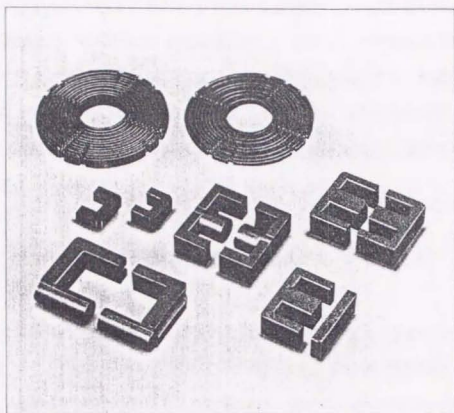


Photo.10-1 External appearance of soft ferrite cores products<sup>1)</sup>

第2の例はマグネシア製の保護管の製造に関する期待である。セラミックス粉末から長尺物の焼結体を得る方法の1つである押出し成形は重要な成形法であり、セラミックスのハニカムの製造に実用化されている<sup>8)</sup>。押出し成形では射出成形と同様に、成形助剤であるバインダの選択は重要な課題となっている。マグネシア製の熱電対の保護管は、アルミナ製の保護管と比較して、耐薬品性に優れており、熔融金属へのマグネシア成分の融け込みが少なく<sup>9)</sup>、超純金属の溶解および微量な成分の添加による合金化において必要とされる保護管である。また、マグネシアは水分と反応し、保護管としての目的を阻害する水酸化物を生成するために、成形に際し水溶性のバインダを使用できないために、さらに別のバインダを添加する必要がある。マグネシア製の保護管は、これまで



スリップキャスト法で製造されており、生産性が低く、より長い保護管を求める要望がある。この例における課題は、(1)マグネシア微粉末と反応しない非水系のバインダを開発し、(2)長尺のパイプを真直に成形し、溶媒を揮散させる常温・常圧下での養生工程におけるパイプの曲りの防止策を考案し、(3)さらに、焼結されたマグネシアの保護管は98%以上の高密度な焼結体を得ることである。

## 10.2 ソフトフェライト顆粒粉の成形への応用

### 10.2.1 成形と評価法

実験に使用した生粉末は粉砕された微粉末(平均粒径:  $2.5\mu\text{m}$ )であり1mass%のPVA(ポリビニルアルコール)によって造粒され、顆粒粉(平均粒径:  $250\mu\text{m}$ )は1mass%の水分を含んでいる。顆粒粉には、第3章の成形において成功した液体系バインダの流動パラフィンを最大10mass%まで添加して、第2章と同じ壁の肉厚: 3mmのカップ形状に成形できた。成形体の評価は外観の観察、成形体全体の密度測定、成形体内部の密度分布について行った。成形体の脱バインダは  $30^\circ\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度にて  $350^\circ\text{C}$ まで加熱後2hr保持する加熱分解法とし、焼結は大気中にて  $1350^\circ\text{C}$ の4hr保持とした。焼結体の評価は全体の密度および焼結体の直径を測定して行った。

### 10.2.2 成形体内部密度分布

Table10-1は各成形圧について流動パラフィンの添加量を変化して得られた成形体の外観を観察した結果を示す。Fig.10-1は成形途中の粉末の圧縮流動性を調査するために、成形体内部の密度分布と成形圧との関係を示す。流動パラフィンの添加なしの成形では、成形圧が392MPaと高い成形においてカップ底とカップ壁の密度差の減少が認められ、Fig.10-2に示した流動パラフィン添加量

が7.5mass%では、成形体の密度は成形圧の上昇とともに上昇し、成形圧に対するカップ壁部の密度上昇は底部の密度上昇と比較して急勾配であり、高い成形圧で底部とカップ壁部の密度差は減少した。そこで横軸に成形体のカップ底部の厚さ、縦軸に成形体の部分密度を取り、粉末の圧縮流動性を考察した(Fig. 10-3)。底部の厚さは成形圧と負の比例関係があり、成形圧が高いほど底部は薄くなる。流動パラフィンの添加量が10mass%の場合、底部の厚さは成形圧：98MPaの8mmから、成形圧：196MPaまで上昇すると4.8mmとなり、底部の密度上昇を無視して概算すると底部の粉末の約40mass%がカップ壁部に流動したことを示している。流動パラフィンの添加量が7.5mass%の場合には、本実験の範囲では成形圧の上昇にともなう粉末の圧縮流動は継続している。

つぎに流動パラフィンの添加量にともなうバインダの体積率はTable 10-2となる。総バインダ量は流動パラフィンの添加量が10mass%では比較的多量となるが、射出成形におけるバインダの体積率(45vol%)と比べて少ない。また、総バインダ量(vol%)の約80%は脱バインダが容易な流動パラフィンである。

Table 10-1 Evaluation to green compact formed from soft ferrite granule with 1 mass% PVA and 1 mass% H<sub>2</sub>O by change in liquid paraffin content and compacting pressure

Compacting pressure (MPa)	Liquid paraffin content (mass%)				
	0	2.5	5.0	7.5	10.0
98	◎	◎	◎	■	■
196	◎	◎	◎	◎	◎*
294	◎	◎	◎	◎	◎*
392	△	△	◎	◎*	○*

◎: Good green compact

○: Small crack at cup wall

△: Crack at bottom

■: Cup wall fractured by ejection

#: Exuding liquid paraffin from green compact

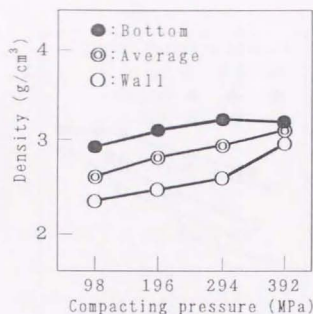


Fig.10-1 Relation between local density of green compact formed from soft ferrite granule and compacting pressure

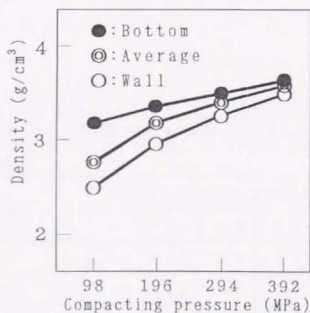


Fig.10-2 Relation between local density of green compact formed from soft ferrite granule admixed with 7.5 mass% liquid paraffin and compacting pressure

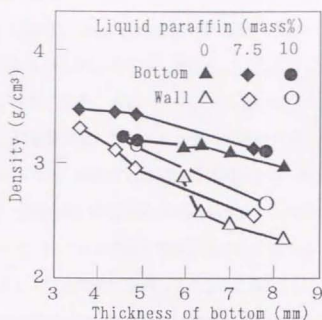


Fig.10-3 Relation between local density of green compact formed from soft ferrite granule and thickness of bottom by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 98 to 392 MPa

Table 10-2 Binder volume percent in green compact formed from soft ferrite granule with 1 mass% PVA, 1 mass% H<sub>2</sub>O and by change in liquid paraffin content

Binder	Liquid paraffin (mass%/vol%)				
	0	2.5	5.0	7.5	10.0
PVA	3.5	3.2	2.9	2.7	2.5
H <sub>2</sub> O	4.6	4.1	3.8	3.5	3.2
Liquid paraffin	0	11.8	21.5	29.6	36.5
Total binder	8.1	19.1	28.2	35.8	42.2

Soft ferrite: 4.9(g/cm<sup>3</sup>), PVA: 1.3, H<sub>2</sub>O: 1.0,  
Liquid paraffin: 0.88

### 10.2.3 焼結体の評価

Photo.9-2 に成形圧が196MPaでの成形体と流動パラフィンの添加なし、添加量が10mass%の焼結体の外観を示す。焼結体には大きな寸法収縮があり、焼結体の寸法精度が課題となる。流動パラフィンの添加なしでは、焼結体はカップ底とカップ壁の収縮量が異なり、カップ壁の収縮が大きい。流動パラフィンの添加量が10mass%では、焼結体の収縮はほぼ均一となった。つぎに成形体、脱バインダ後および焼結体の密度変化を流動パラフィンの添加量について示すとFig.10-4となった。脱バインダ後に密度はわずかに低下する。その密度の低下量は流動パラフィンの添加量に比例して大きく、脱バインダにともなって加熱揮散した流動パラフィンおよび水分量に相当する。焼結体の密度は流動パラフィン添加量の増大にともなって高く、流動パラフィンの添加量が10mass%において最高値となり、ソフトフェライトの真密度 $4.9(\text{g}/\text{cm}^3)$ に対する相対密度は97%まで上昇した。

流動パラフィンの添加量を変化した焼結体の直径を示するとFig.10-5になった。図から流動パラフィンの添加量が10mass%の場合、焼結体の直径はカップ底とカップ壁において寸法差が小さく、流動パラフィンの添加がない焼結体はカップ底の直径が太く、カップ壁の直径が細い。このような焼結体の直径差の相違は本実験に使用した粉末の焼結性が良好であること(Fig.10-4)および成形体内部の密度分布(Fig.10-1, Fig.10-2)に直接関係し、成形体内部の低密度部は焼結時の収縮が高密度部よりも大きいためである。流動パラフィンの添加量が10mass%では成形体内部の密度差が少なく、焼結体の直径はほぼ等しくなった。流動パラフィンの添加量が10mass%の焼結体から求めた焼結時の寸法の収縮率は直径方向、長さ方向ともに約15%であった。



(A) Green compact (Non liquid paraffin) (B) Sintered compact (Non liquid paraffin) (C) Sintered compact (10 mass% liquid paraffin)

Photo.10-2 External appearance of green and sintered compact formed from soft ferrite granule by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 196 MPa and at sintering temperature 1350°C-4hr

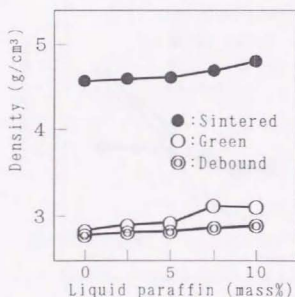


Fig.10-4 Change in density of green, debound and sintered compact formed from soft ferrite granule to liquid paraffin content under compacting pressure of 196 MPa and at sintering temperature 1350°C-4hr



#### 10.2.4 ソフトフェライト顆粒粉の常温加圧流動成形による効果

ソフトフェライトの実用顆粒粉に常温加圧流動成形法を応用して顆粒粉の圧縮流動性を考察し、焼結体の直径分布から本成形の特長を示すことができた。

- 1) 流動パラフィンを適量添加したソフトフェライト顆粒粉の成形体のカップ壁部の密度は成形圧によって急上昇し、成形体内部の密度差は減少した。
- 2) 焼結体の直径分布は成形体内部の密度分布に直接関係し、密度差の少ない成形体の焼結では、寸法の収縮が一樣となり、焼結体の直径の差は小さい。焼結体の密度は相対密度で97%と高密度であり、寸法精度も良好であった。
- 3) ソフトフェライト顆粒粉の成形は、新日鐵㈱圧延プロセス研究部との共同研究として実施され、サイアロン粉末の大型・複雑形状部材の成形、焼結の研究<sup>10)</sup>に 응용されている。

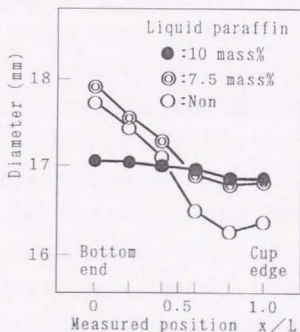


Fig.10-5 Diameter distribution of sintered compact formed from soft ferrite granule by change in liquid paraffin content under compacting pressure of 196 MPa and at sintering temperature 1350°C-4hr

### 10.3 マグネシア微粉末のパイプ押出し

#### 10.3.1 粉末の調整とバインダの選択

微粉末から長物部品をプランジャ方式にて押出し成形する場合、粉末とバインダを混合した混練物のレオロジは、押出し速度<sup>11)</sup>だけでなく、粉末の粒径と粒度分布および添加するバインダの特性によって支配され<sup>12), 13)</sup>、健全な成形体を得るにはワックスの配合率が狭い<sup>14)</sup>ことが知られている。また少量のバインダの添加では荷重の最大値が高く<sup>15)</sup>、荷重の振動が発生する場合<sup>16)</sup>があり、成形助剤に可塑剤のグリセリンを添加することにより押出し荷重の低下および荷重変動を減少させ<sup>17)</sup>、二層パイプの成形における流動抵抗の改善ができた<sup>18)</sup>との報告がある。すなわち、押出し荷重の低下および押出される混練物とコンテナの内面との摩擦により発生する荷重の振動を防止するためには、粉末の特性と添加するバインダの選択が重要である。

粉末の前処理と成形工程はFig.10-6に示してあり、成形する粉末は高純度マグネシア(2000A, 平均粒径: 0.2  $\mu\text{m}$ , 宇部興産)であり、焼結助剤とトルエンを混合してボールミルで7時間の解砕・混合処理後にトルエンを乾燥した。その後、張・中川ら<sup>19)</sup>によって超電導二重線材の製造で使用されたバインダ(バインドセラムSA541: 三井東圧化学)と適量のトルエンおよび流動パラフィンを経由して添加・混合後に押出し成形した。コンテナに投入する粉末は3~5mm程度の粒状である。流動パラフィンを混合した目的は、強固な押出し成形体を比較的低い成形圧力で押出すためにコンテナの内面と混練体との摩擦を低減させることにある。ここまでの研究から、流動パラフィンの添加は、成形時の粉末の圧縮流動性を向上させることが分かっており、押出し成形への応用を試みている。

Photo.10-3には押出し成形に使用した金型を示す。押出しは口金と三つ又のコアを使用して行い、粉末は口金とコアによって所定の寸法まで絞り込まれて

押出し成形され(Fig.10-7)、押出されたパイプは芯棒によって受けている。成形体は外径： $\phi 10$ 、内径： $\phi 6$  のパイプ形状である。加圧はオートグラフ試験機を使用し、プランジャの加圧速度：2mm/minで行い、押出し圧力は20MPa以下(荷重で50kN程度)として、流動パラフィンを添加したことにより、押出し比：56の成形が可能となった。成形体は養生、脱バインダ後に 1650°C・8hrの焼成を行なった。

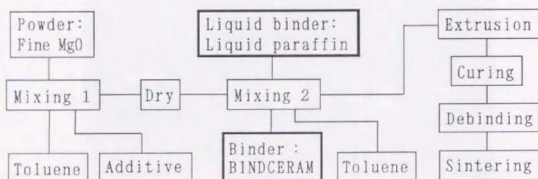
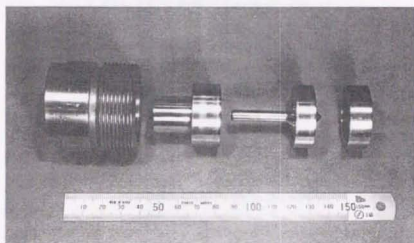


Fig.10-6 Process diagram of pipe-shaped extrusion from fine magnesite powder(0.2 $\mu$ m) admixed with BINCERAM-SA541 and liquid paraffin by press flow compaction



(A) Appearance of die set



(B) Guide case and inner parts



(C) Nozzle and core bar

Photo.10-3 Extrusion die set for pipe forming from MgO granule

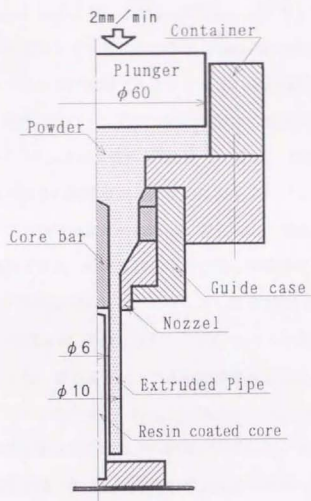


Fig.10-7 Schematic diagram of pipe-extruding die set

### 10.3.2 押出し成形体と焼結体

Fig.10-8は押出し荷重—パンチストローク線図の一例を示し、荷重の振動は認められない、Table 10-3は押出し開始時の押出し荷重を示す。比較のために、流動パラフィンの添加なしでトルエンのみを 15mass%添加した場合の荷重を表の下に付記した。バインダの溶媒であるトルエンの量と流動パラフィンの添加量によって押出し荷重は変化し、押出された成形体の固さが決定される。成形体内部のMgOおよびバインダの体積率はTable 10-4に示してある。

Photo.10-4は成形体を24時間養生した後の外観を示し、工場における欠陥である養生後のパイプの曲りは認められない。曲り防止の課題は養生中に芯棒を使用することで解決できた。Photo.10-5は養生後と焼成体の外観を比較して示す。養生後のパイプの長さは約30cm、外径： $\phi 9.9$ 、内径： $\phi 5.9$ であり、焼成体は収縮して長さが約25cm、外径： $\phi 8.1$ 、内径： $\phi 4.8$ となり、焼成体には多少の曲りが認められた。養生後のパイプと焼成体の密度をまとめるとTable 10-5となり、マグネシアの真密度： $3.58(\text{g}/\text{cm}^3)$ に対する相対密度で示してある。バインドセラムの添加量は密度の低下に影響が少ないが、トルエンおよび流動パラフィンの添加量を減少すると成形体の密度は高くなる。養生後の相対密度：60%程度であったものが、焼成後には相対密度：98%以上まで高密度化できた。定性的な評価ながら、成形体が見かけ上強固であったバインダの条件はバインドセラム：3mass%、トルエン：8mass%、流動パラフィン：8mass%が実験の範囲内では最良な添加量であった。



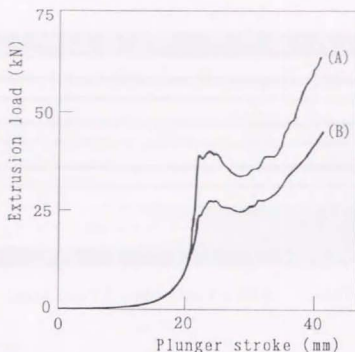


Fig.10-8 Extrusion load-plunger stroke curves formed from MgO granule with 3 mass% BINDCERAM and by change in content of toluene and liquid paraffin

- (A) 8 mass% toluene and 8 mass% liquid paraffin  
 (B) 9 mass% toluene and 8 mass% liquid paraffin

Table 10-3 Maximum extrusion forces to form fine MgO granule with 3 mass% BINDCERAM-SA541 and by change in content of toluene and liquid paraffin

Toluene (mass%)	Liquid paraffin (mass%/kN)		
	10	9	8
10	2.7	4.1	9.6
9	4.3	5.0	24.0
8	5.8	7.0	39.1
7	19.1	38.9	>49.0

[Comparison] 3 mass% BINDCERAM +  
 15 mass% toluene : 42.8kN

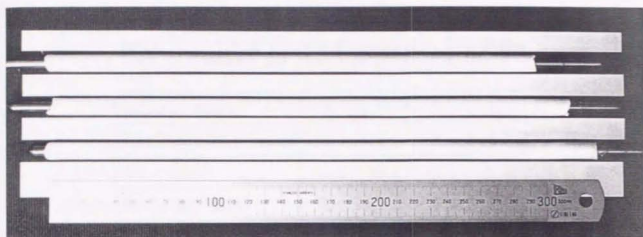
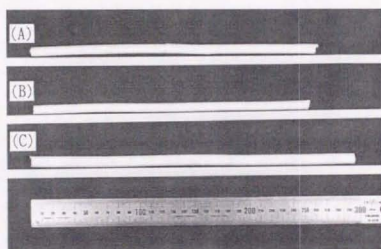


Photo.10-4 Appearance of cured pipe for 24 hr by using core bar



- (A) Sintered pipe: 3 mass% BINDCERAM and 15 mass% toluene
- (B) Sintered pipe: 3 mass% BINDCERAM, 8 mass% toluene and 8 mass% liquid paraffin
- (C) Cured pipe: 3 mass% BINDCERAM, 8 mass% toluene and 8 mass% liquid paraffin

Photo.10-5 Appearance of cured and sintered MgO pipe

Table 10-4 Volume percent(vol%) of MgO, BINDCERAM (3mass%), toluene and liquid paraffin in extruded pipe

Toluene: mass%	10	10	9	8
Liquid paraffin: mass%	10	8	8	8
MgO (vol%)	45.4	48.3	49.9	51.6
BINDCERAM (vol%)	5.8	6.0	6.1	6.2
Toluene (vol%)	24.8	25.8	23.7	21.5
Liquid paraffin (vol%)	24.0	19.9	20.3	20.7

MgO : 3.58(g/cm<sup>3</sup>), BINDCERAM : 1.10, Toluene : 0.85,  
Liquid paraffin : 0.88

Table 10-5 Relative density(%) of cured and sintered compact to MgO true density(3.58 g/cm<sup>3</sup>) by change in content of BINDCERAM, toluene and liquid paraffin

Toluene (mass%)		10	10	8
Liquid paraffin (mass%)		10	8	8
<div> <div>BINDCERAM (mass%)</div> <div> <div>Cured</div> <div>Sintered</div> </div> </div>	1 (mass%)	60.4 98.6	62.3 98.7	65.6 98.8
	2 (mass%)	60.3 98.6	60.9 98.4	65.0 98.3
	3 (mass%)	59.2 98.5	60.9 98.5	66.6 98.2

[Comparison] 3 mass% BINDCERAM + 15 mass% toluene : 62.3/98.0

### 10.3.3 マグネシア微粉末の押出し成形への効果

従来のスリップキャスト法に代わる新しい成形法の確立を目標として、マグネシア微粉末の押出し成形を試み、流動パラフィンを追加した成形を行った。

- 1) 流動パラフィンの添加・混合によって、押出し荷重の振動は防止できる。

押出し成形体は強固であり、養生後にも真直な形状を保ち、曲りは認められない。

- 2) 焼成体には多少の曲りが発生したが、焼成後の密度は目標とした相対密度98%以上を達成することができた。

- 3) 本研究の成果は、協同研究を進めた宇部興産株式会社から「マグネシア成形体の製造方法」との名称で特許出願（特願平5-119875号）されている。

#### 10.4 結 言

本論文で研究を進めてきた常温加圧流動成形法の応用例として、ソフトフェライト顆粒粉の高精度な焼結およびマグネシア微粉末のパイプへの押出し成形を試み、成形過程での粉末の圧縮流動性の向上を目的に、流動パラフィンを添加した成形を行った。

- 1) ソフトフェライト顆粒粉に対しては、アルミナ顆粒粉の結果とほぼ同じ条件で成形が可能であった。流動パラフィンを混合して成形したカップを脱バインダ後に焼結した結果、焼結体の密度は相対密度で 97%と高密度であり、さらに焼結にともなう寸法の収縮が一樣となり、焼結体の寸法精度は良好であった。
- 2)  $0.2\mu\text{m}$ のマグネシア微粉末のパイプ形状に押出し成形、養生、脱バインダ、焼成を行った結果は以下になった。
  - (1) 脱バインダ時の保形性を確保するために、流動パラフィンの他にトルエンを溶媒とする非水系バインダ：バインドセラム SA541を添加した。
  - (2) 押出しに際し、押出し比：56の条件で成形が可能となり、強固なパイプが得られた。
  - (3) 押出されたパイプは芯棒で受け、養生後にも真直な形状を保ち、曲りを防止することができた。
  - (4) 押出されたパイプは粉末の含有量が高く、焼成体の相対密度は 98%を越える高密度が得られた。
- 3) 本章では、第9章までの研究成果をもとに、成形の目的が異なる2種類のファインセラミックスを加圧流動成形し、個々の成形目的に合致した成果を挙げる事ができた。

【第10章の参考文献】

- 1) 庄司啓一郎, 永井 宏, 秋山敏彦: 粉末冶金概論, 共立出版(1989), 126.
- 2) A.S.James, W.M.Dawson and T.J.Davies: Powder Metallurgy, 30-4(1987), 267.
- 3) 新日鉄のソフトフェライトコア: 新日本製鉄㈱カタログ.
- 4) Hideaki TSURU and Takeo NAKAGAWA: Metal Powder Report, 45-4(1990), 267.
- 5) 刑部 猛, 大井信明, 鶴 英明, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会講演概要集(1995), 121.
- 6) 吉田忠継, 松本絃美, 水沼 晋, 阿高松男: 平成3年度塑性加工春季講演会論文集(1991), 649.
- 7) 吉田忠継, 水沼 晋, 阿高松男, 三武裕幸: 第42回度塑性加工連合講演会論文集(1991), 73.
- 8) 斎藤義勝: ファインセラミックスの成形と有機材料, シーエムシー(1985), 260.
- 9) 素木洋一: ファインセラミックス, 技報堂出版(1984), 420.
- 10) 友清寿雅, 水沼 晋, 阿高松男, 渡辺和夫: 塑性と加工, 36-416(1995), 942.
- 11) 西村圭央, 池田圭介, 村上 糺, 浅田 知: 平成5年度塑性加工春季講演会論文集(1993), 229.
- 12) 陳 中春, 謝 建新, 村上 糺, 池田圭介: 塑性と加工, 36-416(1995), 1003.
- 13) 陳 中春, 謝 建新, 村上 糺, 池田圭介: 塑性と加工, 37-425(1996), 653.
- 14) 武田 徹, 皆川和己: 粉末および粉末冶金, 35-7(1988), 636.



- 15) 陳 中春, 謝 建新, 西村圭央, 村上 糺, 池田圭介: 塑性と加工, 37-424(1996), 546.
- 16) 陳 中春, 謝 建新, 村上 糺, 池田圭介: 塑性と加工, 37-425(1996), 647.
- 17) 陳 中春, 池田圭介, 村上 糺: 塑性と加工, 37-429(1996), 1101.
- 18) 陳 中春, 村上 糺, 池田圭介: 塑性と加工, 37-431(1996), 1328.
- 19) 張 黎紅, 中川威雄, 岡 徹雄, 伊藤佳孝: 粉体粉末冶金協会平成3年度春季大会講演概要集(1991), 68.

【第10章に関連する投稿論文および講演発表】

- 1) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成3年度秋季大会講演概要集(1991), 228, 「ソフトフェライト顆粒粉の液状バインダを用いた加圧流動成形」.
- 2) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成4年度春季大会講演概要集(1992), 127, 「ソフトフェライト顆粒粉の液状バインダを用いた加圧流動成形(第2報)ー成形体密度の均一化ー」.
- 3) 高橋清造, 中川威雄: 粉体および粉末冶金, 39-11(1992), 1005, 「ソフトフェライト顆粒粉の液状バインダを用いた加圧流動成形」.
- 4) 高橋清造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成5年度春季大会講演概要集(1993), 67, 「液状バインダを添加したマグネシア微粉末の押出し」.
- 5) 高橋清造, 浅上 修, 広沢耕造, 中川威雄: 粉体粉末冶金協会平成5年度秋季大会講演概要集(1993), 25, 「MgO微粉末のパイプ押出しと端面封じの試み」.

## 第11章

### 総括

本研究「粉末の常温加圧流動成形の研究」に着手した動機は、粉末冶金を利用した機械部品の製造技術が進歩し、自動車用エンジンのターボチャージャーロータにファインセラミックスの射出成形技術が導入され、あの複雑形状の部品が成形できるまでに発展したが、粉末冶金がもつ本来のコストダウンを十分に達成できていない現状の改善にある。粉末焼結による機械部品の製造は競合技術を凌ぐ、高生産性、低コストで複雑形状の部品が製造できる可能性があるにも関わらず、粉末冶金の特長が未だ十分に確立されず、機械部品としての利用範囲は限定されている。その基本的な原因は粉末の特性にある。すなわち、粉末粒子を集合体として見た場合、粉末の製造にともなう粒子の形状・表面の凹凸によって、粒子形状を球形とした理論的な考察が無条件に適用できない。また、粉末が微粒子の場合に粒子に帯電する静電気が重力下のみでの挙動と比較して複雑となる。さらに、粉末の焼結性は粒子の粒度によって支配され、焼結性の良好な微粉末はコストが高い。

そこで、粉末冶金の本来の特長である、高生産性、低コスト化を実現するために、現状の粉末の成形技術に注目し、射出成形ほどの複雑な形状は成形できないとしても、最も高い生産性を備えている乾式の金型プレス成形の拡大を目的とした。乾式成形は鉄粉を中心とした金属粉、ファインセラミックス粉末の顆粒粉の成形に最も広く行われており、多段成形や CNC プレスの導入による成形の改善が試みられているが、粉末の特性による成形時の短所が解決できないのが現状である。乾式の金型プレス成形における短所は、鉄粉およびセラミックスの顆粒粉の成形において生ずる粉末間の摩擦、粉末と金型間の摩擦による。これらの摩擦は、より複雑な機械部品の製造が求められている現状において、良好に成形できる形状を制限し、成形体に発生する欠陥の原因となっている。

本章は、乾式の金型プレス成形において発生する摩擦を低減し、加圧時に金型の内部で粉末が流動できる性質を粉末に付与することにより、乾式成形の特

長をさらに拡張する目的で「常温加圧流動成形法」を開発した経過と本成形法の特徴および研究の結論をまとめ、さらに本成形法の将来の展望について記述する。

### 11.1 本論文における研究内容とその結論

粉末冶金における機械部品の製造を考えた場合、粉末の自動給粉、成形、エジェクトとハンドリングおよび焼結を含む全工程の自動化が必要となる。成形1サイクルの時間が短く(高量産性)、寸法精度が高く、低コストな成形ができる乾式の金型プレス成形に比べて、より複雑形状を単軸プレスにて常温で高能率に成形する目的の加圧流動成形法を開発するために、主としてバインダの開発を行い、以下の結果を得た。

- 1) 第1章より、本成形法を開発するには、金型に粉末を自動化給粉するための充填流動性、金型壁と粉末および粉末間の摩擦を解消させ成形体内部を均一な密度にするための圧縮流動性について、この両流動性を満足させる粉末に混合するバインダの開発が問題である。
- 2) 第2章より、粉末の充填流動性は粉末の表面に液体系バインダが残存すると不適切であり、粉末の自動化給粉が困難となる。
- 3) 第3章より、アルミナ等のセラミックス顆粒粉では液体系バインダの流動パラフィンを顆粒粉に浸み込ませると充填流動性、圧縮流動性の両流動性を満足させることができる。
- 4) しかし、第4章より、濡れ性の良好な微細鉄顆粒粉の充填流動性、圧縮流動性はセラミックス顆粒粉と比較して劣る。
- 5) 第5章より、高密度な充填となるように鉄粉の粒度分布を調整した方が圧縮流動性は向上する。
- 6) 第6章より、鉄粉等の非顆粒粉は粉末状ワックスの混合によって充填流動

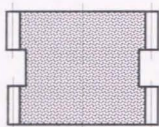
性が満足し、結果として圧縮流動性を含めた両流動性を満足する。

- 7) 第3章および第5章より、圧縮流動の開始には臨界圧力の値が存在することが認められた、また、第7章より、圧縮流動性には速度効果があり、高速ほど圧縮流動性は良好である。
- 8) 第8章より、圧縮流動現象の速度効果は粉末-バインダ系のチキソトロピー現象によって説明できる。
- 9) 本成形法では、圧粉体強度、脱バインダ性、焼結体強度、寸法精度等は満足する値が得られた。
- 10) 以上のことから、粉末にバインダを混合する圧縮流動成形技術が開発でき、第10章においてその実用性が確認された。

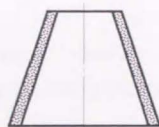
## 11.2 常温加圧流動成形法の将来の展望

機械部品の製造における粉末冶金の特徴である、難加工性材料の成形、複雑形状の成形および経済性等は高いポテンシャルをもつ将来性のある歴史の若い技術である。粉末冶金の中で粉末成形の分野は、粉末冶金製品の約80%を占める焼結機械部品の製造において、製品の材料、寸法精度の品質は圧縮成形工程までで7割方決まるとの指摘があり、さらに、プレス成形された多量の焼結機械部品を採用している自動車、電気機器、産業機械に組込まれる部品は、複雑・軽量化のニーズが非常に高くなっている。

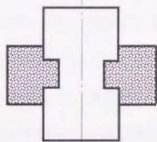
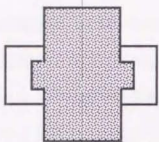
本研究で開発した「常温加圧流動成形法」は、従来の金型プレス成形の短所である：『加圧力が圧粉体全体に伝わらない』を改善した粉末に流動性が付与されている成形法であり、焼結機械部品の複雑化・軽量化に貢献できると考えている。さらに本成形法の応用の可能性がある形状をFig. 11-1に示してある。図示した形状は射出成形を除いて、乾式金型プレス成形では成形が困難と考えられていた形状であり、本成形により単軸プレス成形できる可能性がある。



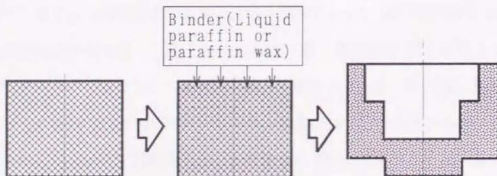
(A) Under cut shape  
of double stepped  
gear



(B) Taper shaped part



(C) Insert and outsert to solid part



(D) Infiltration of binder and re-pressing

(E) Extrusion of wire from superconductivity material, WC,  
W, Mo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiC

Fig.11-1 Expectations to complex shaped parts by press powder  
flow compaction