

粉末冶金の基礎

ものづくり基礎講座（第44回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう 第二弾 プロセス技術編 第五回』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

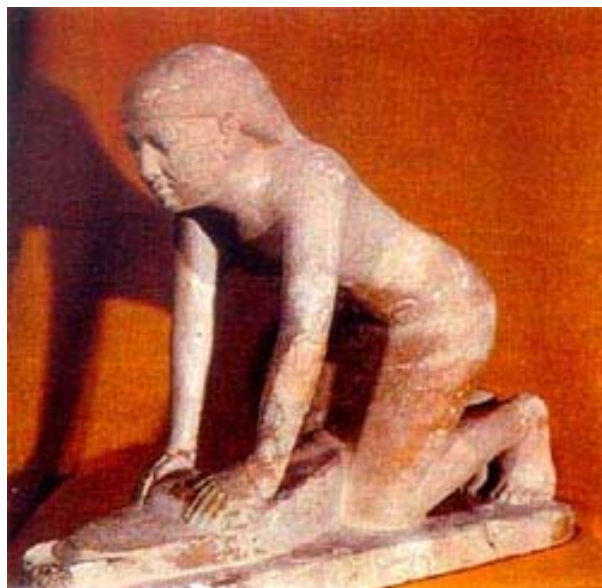
2015. Oct. 9 14:05~14:35

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



Kansai Center

粉は米 + 分(分ける) = 粉(米を粉にする)で、米を粉にする動作から創られた漢字。粉々に砕く事を粉碎、おしろいを塗り飾る事を粉飾、細かい粉を粉末、粉を重ねて強調した言葉は粉々、等



BC3,000年頃 サドルカーンで麦を挽く人
(出典:古代オリエント博物館図録より)



ベビーパウダー



粉薬



洗剤粉



小麦粉



塩



粉末スープ



粘土($xM_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$)
長石($(Na, K, Ca, Ba)(Si, Al)_4O_8$)
陶石(SiO_2, Al_2O_3, K_2O), 石灰($CaCO_3$)



タイル



石英(SiO_2)、石灰($CaCO_3$)
ソーダ灰(Na_2CO_3)等



ガラス



チタン酸バリウム($BaTiO_3$)



セラミックコンデンサー



ホウカチタン(TiB_2)

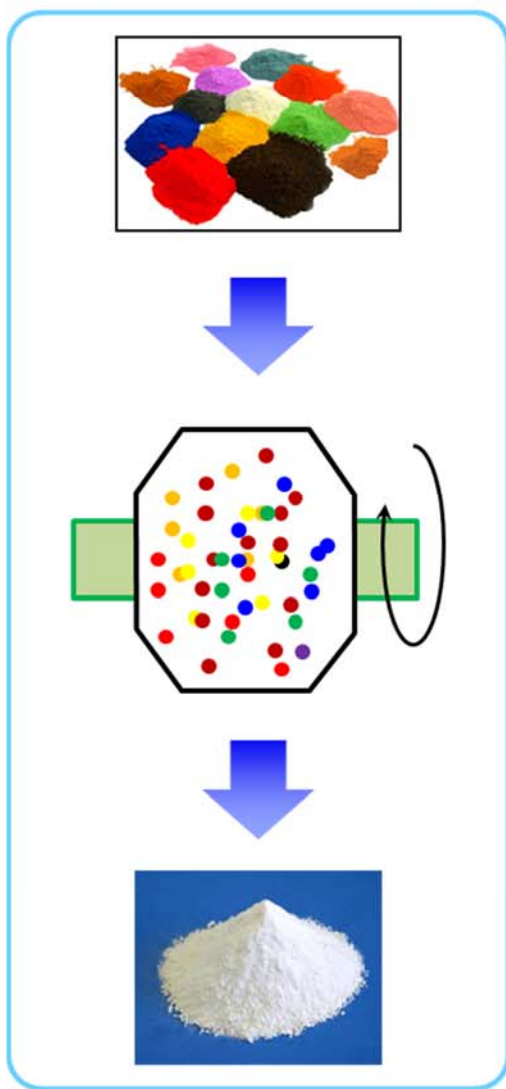


ゴルフクラブのヘッド

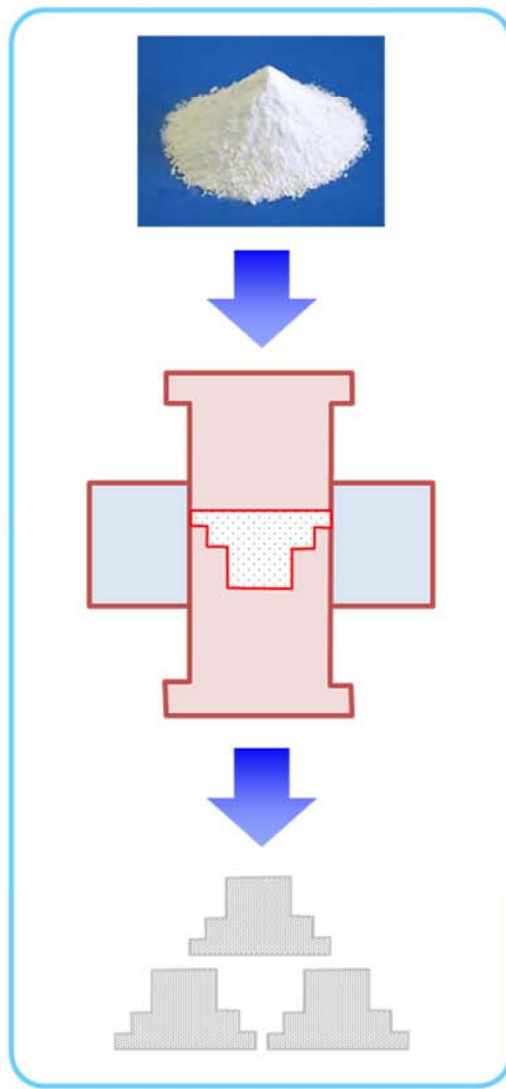
粉末を固めてかたまり(バルク)にして所望の製品へ仕上げる ⇒ 成型・焼結

金属粉末を金型に入れて圧縮して固め高温で焼結して部品を製造する技術

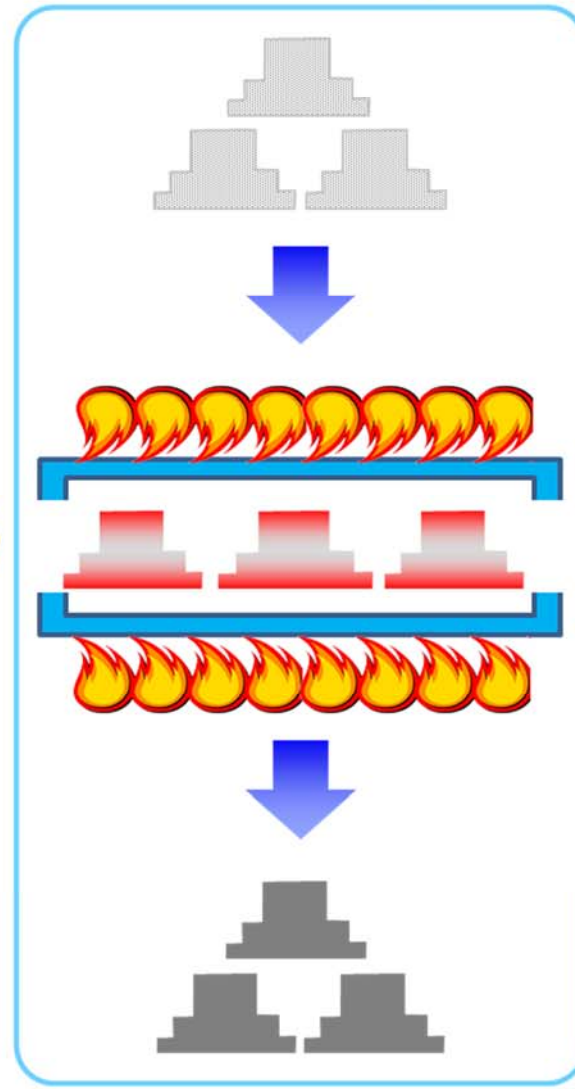
原料粉の混合



成形工程



焼結工程



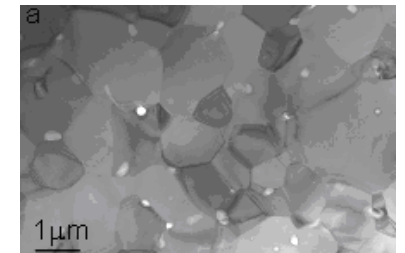
①**成形性**: 成形後の加工が不要（ニアネットシェイプ）であると同時に、複雑な形状にまで成形できる。



②**組成自由度**: 金属粉末の配合を自由に組み合わせることが可能なため、様々な特性を持たせた部品を作ることができる。



③**軽量性**: 気孔を内包するため、密度が真密度より小さくなるために部品重量を低減できる。



④**潤滑性**: 金属粉末間の隙間である「気孔」に油（潤滑油）を浸み込ませることができ（含油軸受）、効率の良い潤滑が可能。



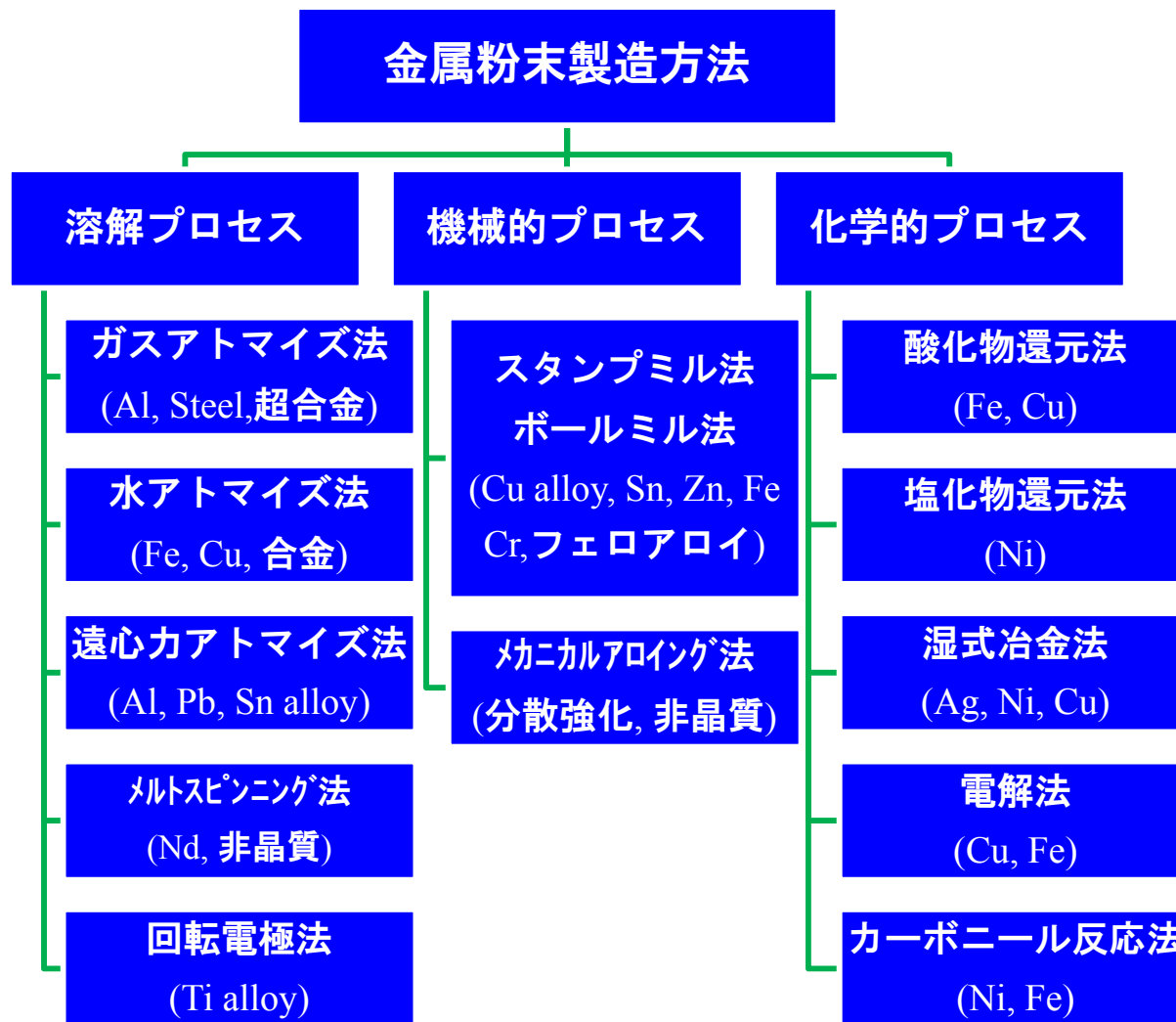
⑤**省エネ性**: 金型に充填した粉末は押し固められて製品形状になり素材のロスが小さく、省原料・省エネルギーが可能。



一般的な粉体名称と粒径

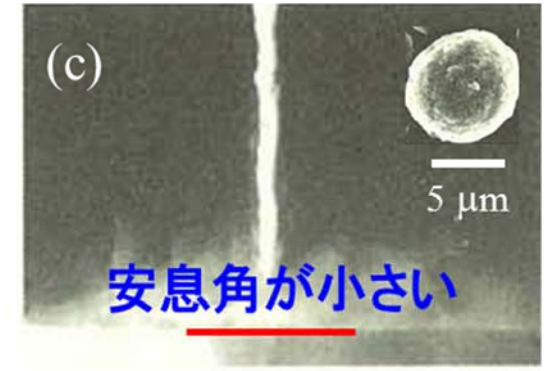
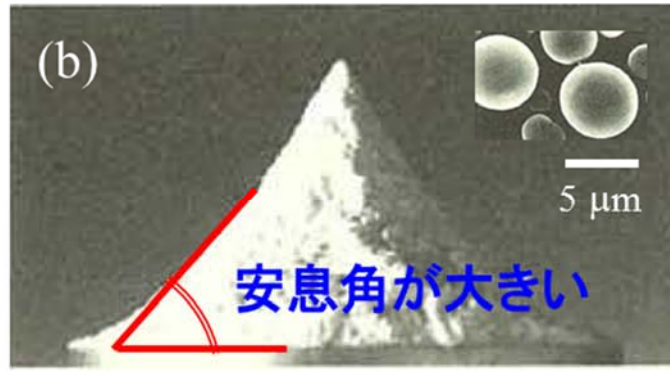
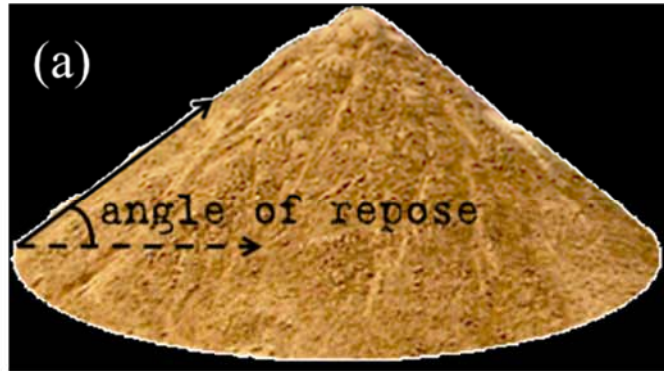
区分	粒径
粒子	φ 1 mm 以上
粉末	φ 1 mm 以下
微粉	φ 45 μm 以下
超微粉	φ 1 μm 以下
超微粒子	φ 1 μm ~ 5 nm
クラスター	原子・分子数個以上

金属粉末の製造方法



- ① 金型成形時ダイとパンチで構成される凹部への粉末充填は自重による自然落下が原則（流動性）。
- ②ダイとパンチのクリアランスへの粉末の漏れは、ダイへの粉末の焼付きを引き起こす。

☞ 主体となる金属粉末の粒径は、**概ね45~100μmの間の粉末が出発点**



- (a) 安息角の定義(粉体を積上げた時、自発的に崩れることのない斜面の最大角度)、
(b) 粒径5 μm のPMMA粒子と、(c)粒径15 nm のTiO₂で被覆したPMMA粒子の流動性

ファン・デル・ワールスカから計算



試料	粉体層単位断面積あたりの粒子数	2粒子間付着力	単位断面積あたりの付着力
TiO ₂	4.4×10^{11} 個/cm ²	4×10^{-10} N	1.8×10^2 N/cm ²
PMMA	4.0×10^6 個/cm ²	1.2×10^{-7} N	4.8×10^{-1} N/cm ²
PMMA/TiO ₂	4.0×10^6 個/cm ²	4×10^{-10} N	1.6×10^{-3} N/cm ²

1/300
に低下

流動性は粉体層の強度低下が原因で、微小粒子による被覆は効果的



カール・ヴェルスバッハ
(1858- 1929)



ウィリアム・クーリッジ
(1897-1975)

1820年：最初の電燈（Ptフィラメント）

1879年：エジソンが竹で炭素フィラメント作製

1897年：ヴェルスバッハがOsフィラメント作製

化学沈殿法で作ったOs粉を糖蜜でペースト状にして押出し、乾燥後、加熱して糖蜜を分解し電流を通してCの分解後、Osを焼結。

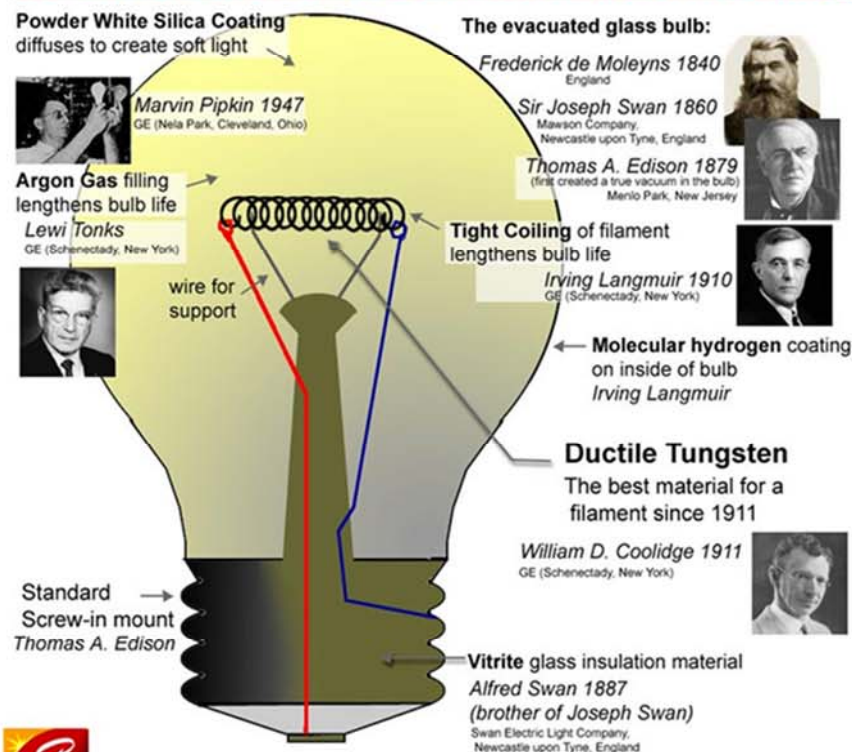
1908年：クーリッジがWフィラメント作製

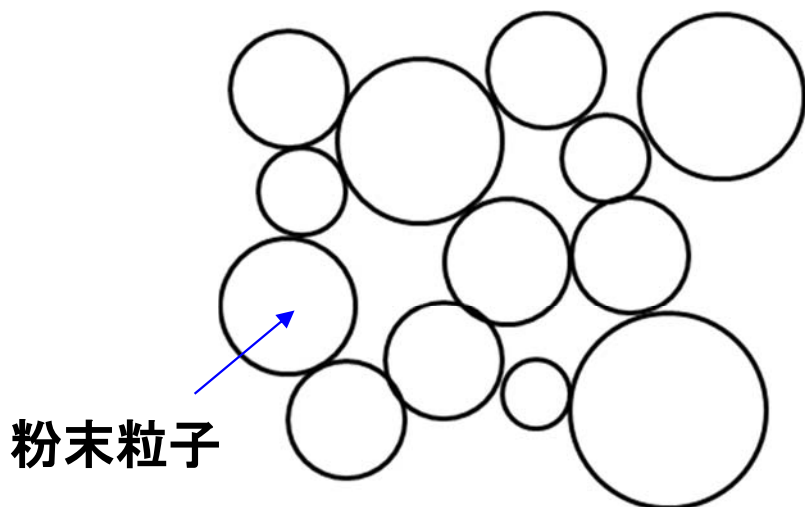
W粉末を小塊に加圧成型後、H₂気流中で加熱焼結し、高温鍛造で成型し、徐々に温度を下げ最後は常温で線引き加工

タングステンの特徴

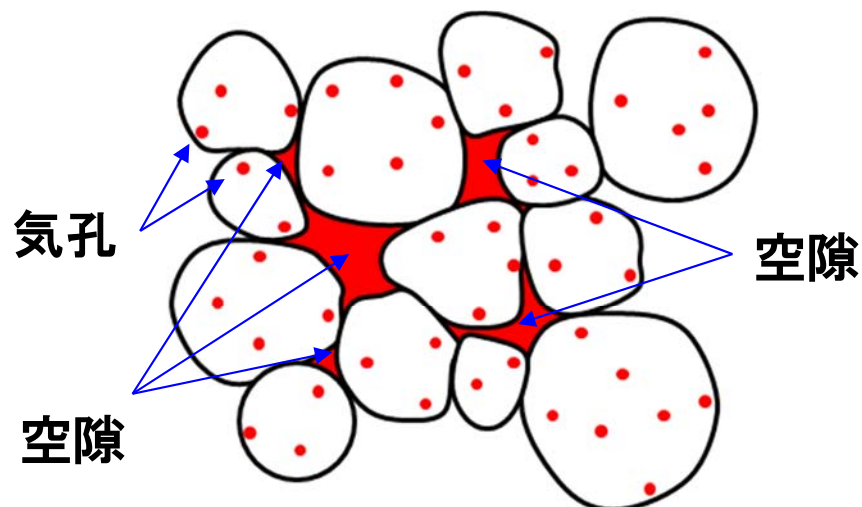
密度：19.25 g/cm ³	☞ 重い
融点：3,422 °C	☞ 金属で最高
沸点：5,555 °C	☞ Reに次ぐ
蒸気圧：10 ⁻² Pa	☞ 低い (3,000°C)
比抵抗：5.5μΩ・cm	☞ 高い

Inventors of the Modern Incandescent Lamp

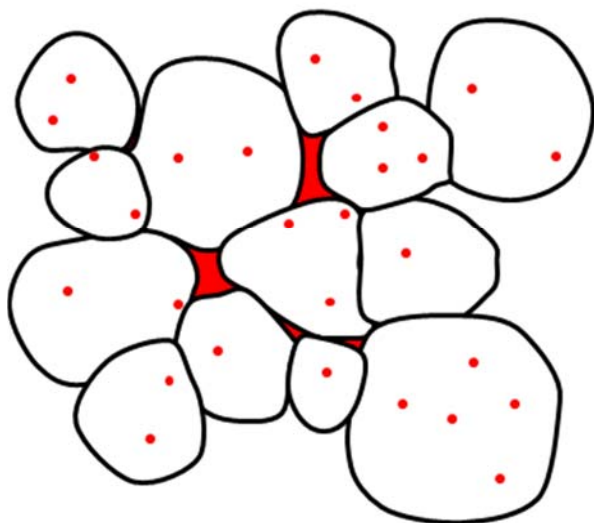




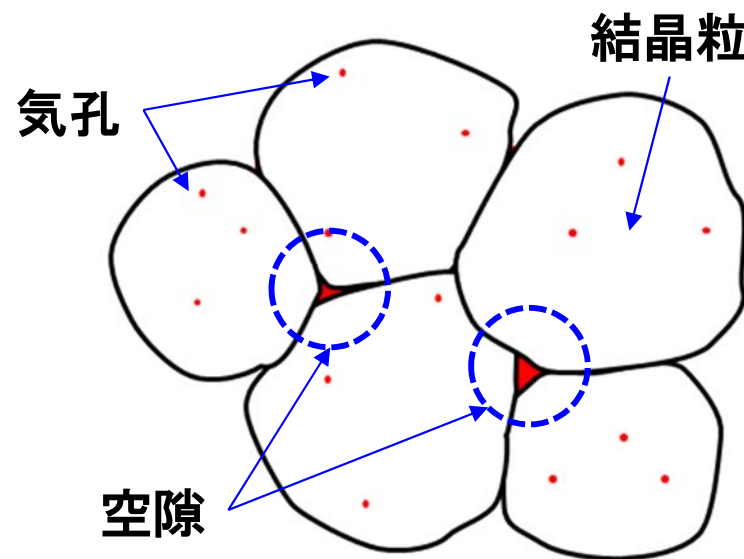
粉末粒子成形体は隙間が多い



焼結により粒子は変形して合体

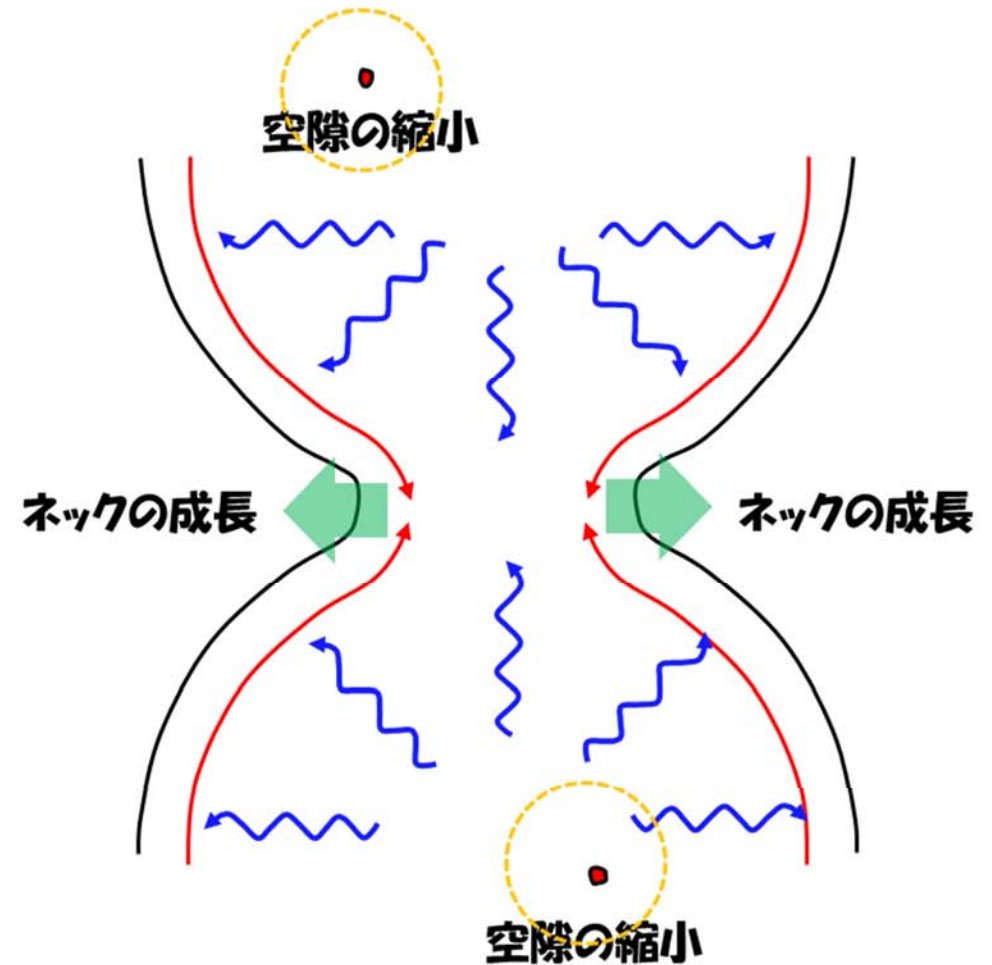
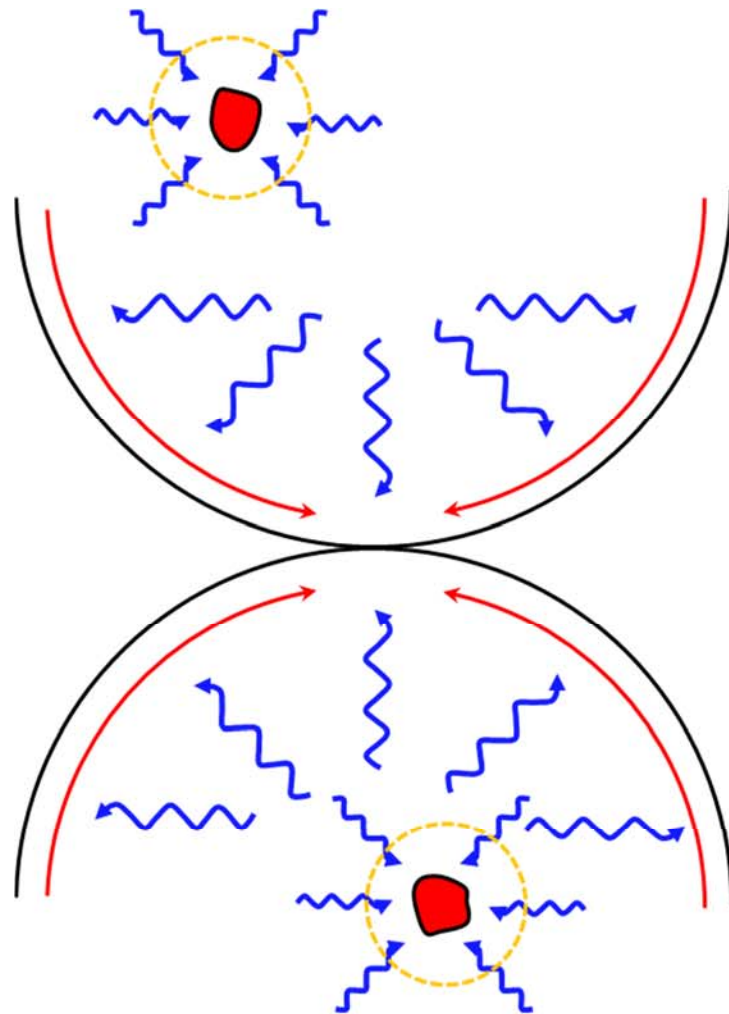


合体粒子の界面で原子拡散が増長



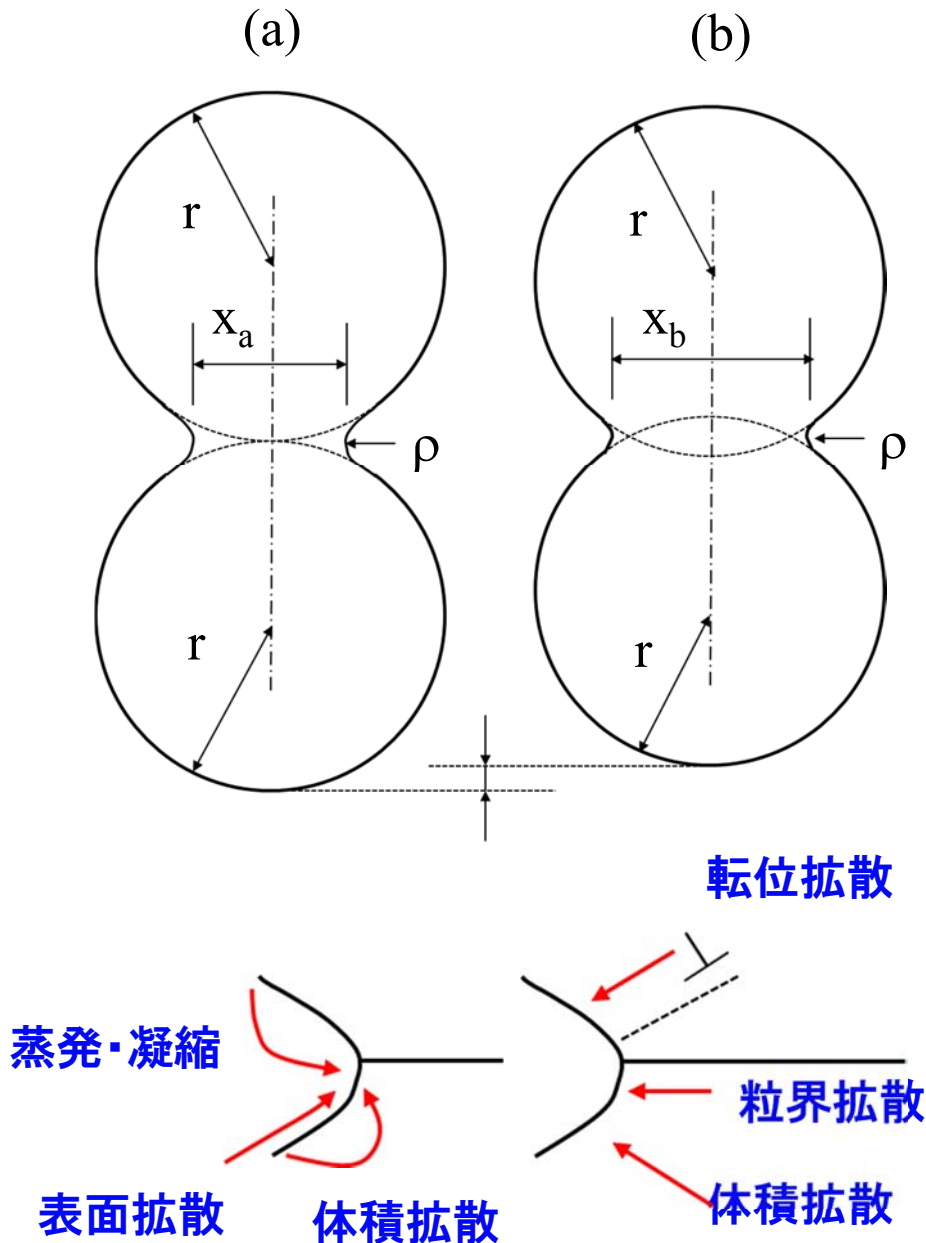
隣接粒子が合体し結晶粒を形成

焼結では粉末の凝集凝着による表面積減少により、系の自由エネルギーが減少する



- 体拡散(青線)内部から自由表面に拡散
- 表面拡散(赤線)表面に沿って接合部に拡散

- ネック部は成長(緑線)
- 空隙は縮小



(a) 蒸発・凝縮機構による焼結

二粒子の中心間の距離は不変でネックが拡大

☞ 蒸気圧の低い負の曲率のネック部に、平衡蒸気圧の高い粒子表面から気相拡散し、物質移動が起こる。この場合、粒子の結合が起こっても収縮は起こらない。

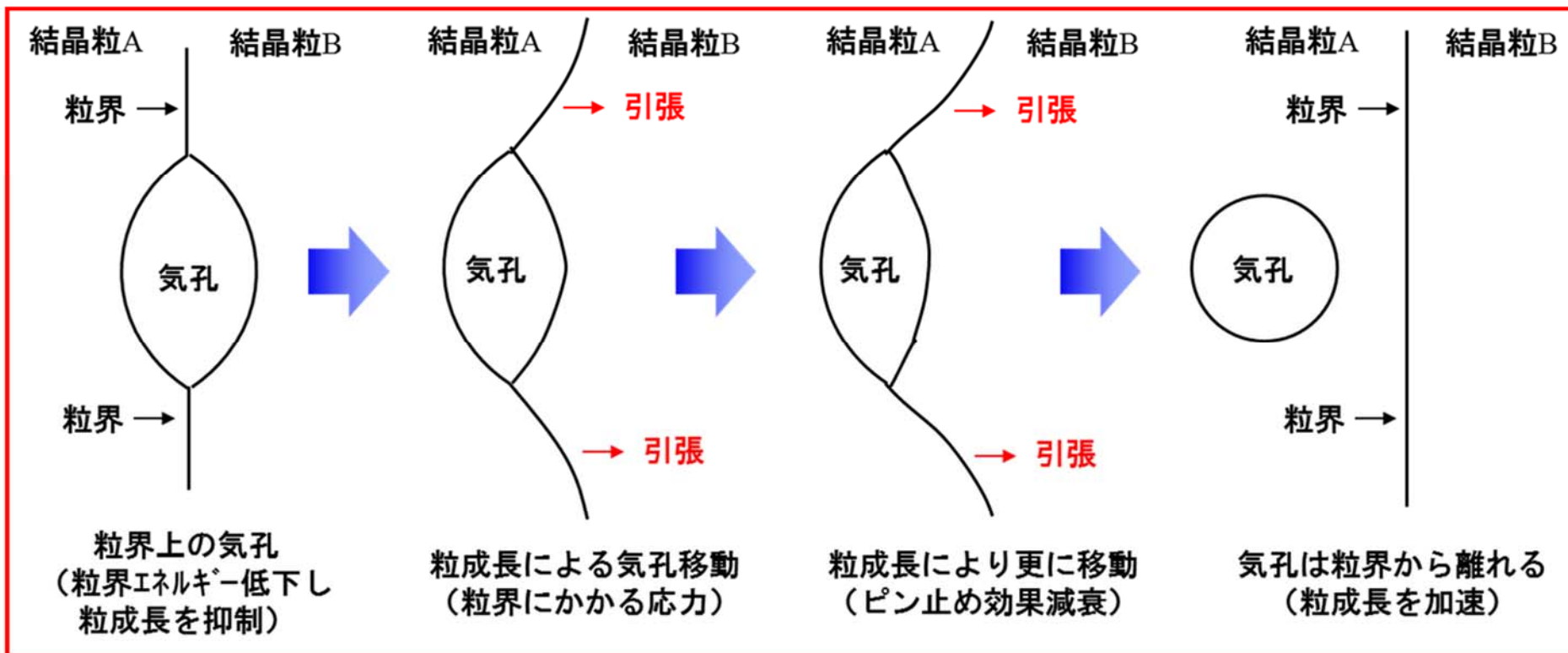
(b) 拡散機構による焼結

中心間距離は減少し焼結体の収縮がおこる

☞ 空孔濃度の高いネック部と空孔濃度の低い粒子間で物質がネック部に移動する。

(c) 粘性流動または可塑流動機構による焼結

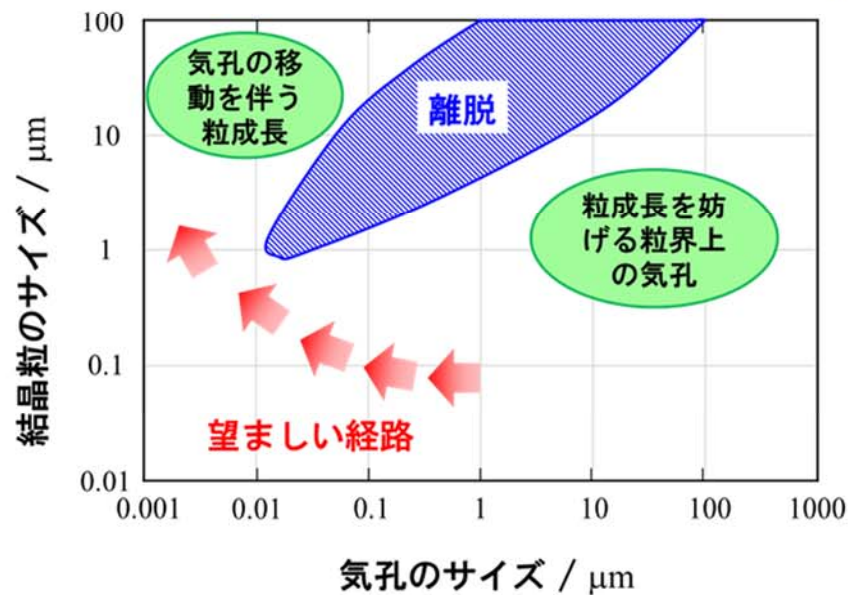
表面張力や偏圧のような外力を駆動力とした物質移動で、外力に比例した変形流動となる。

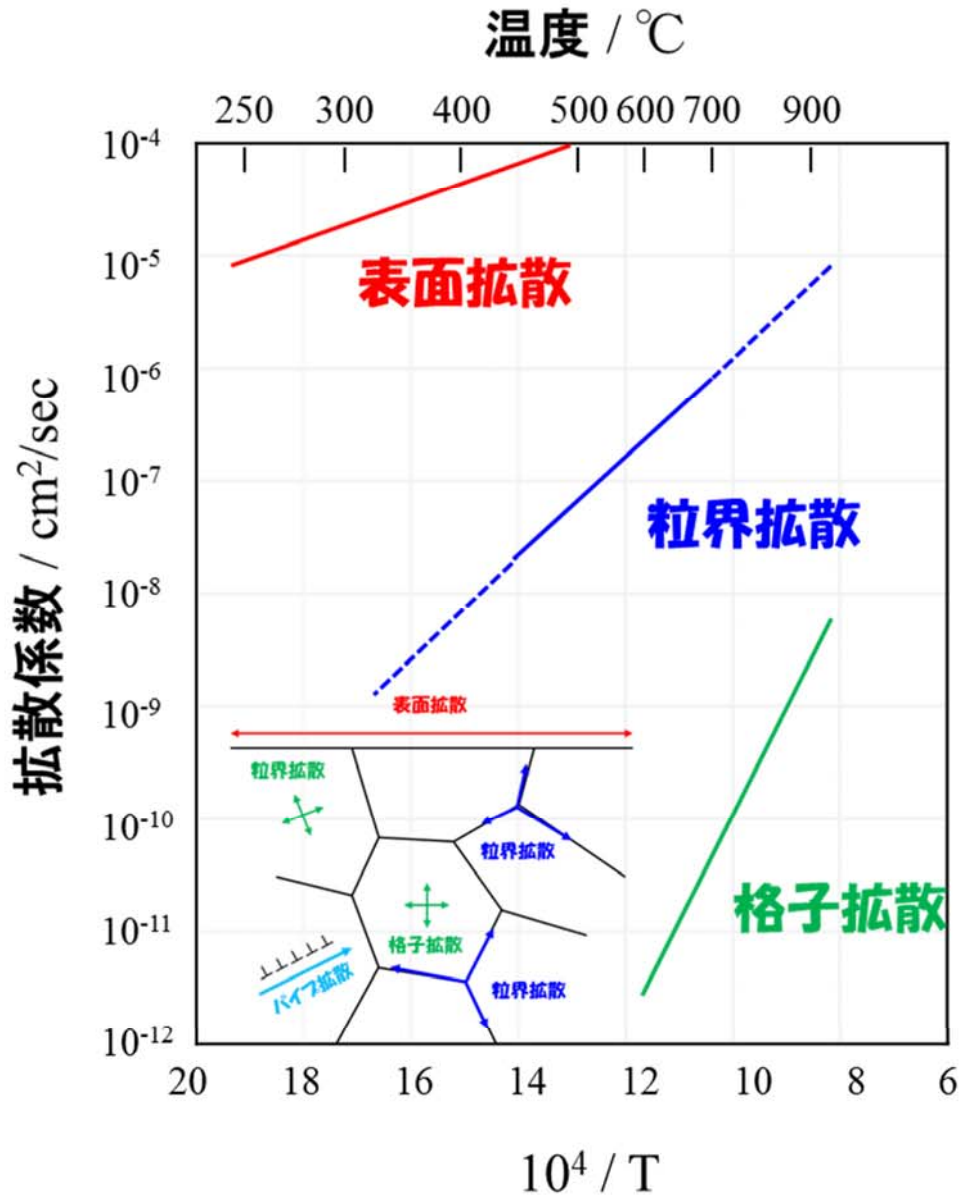


気孔が粒界から離れると

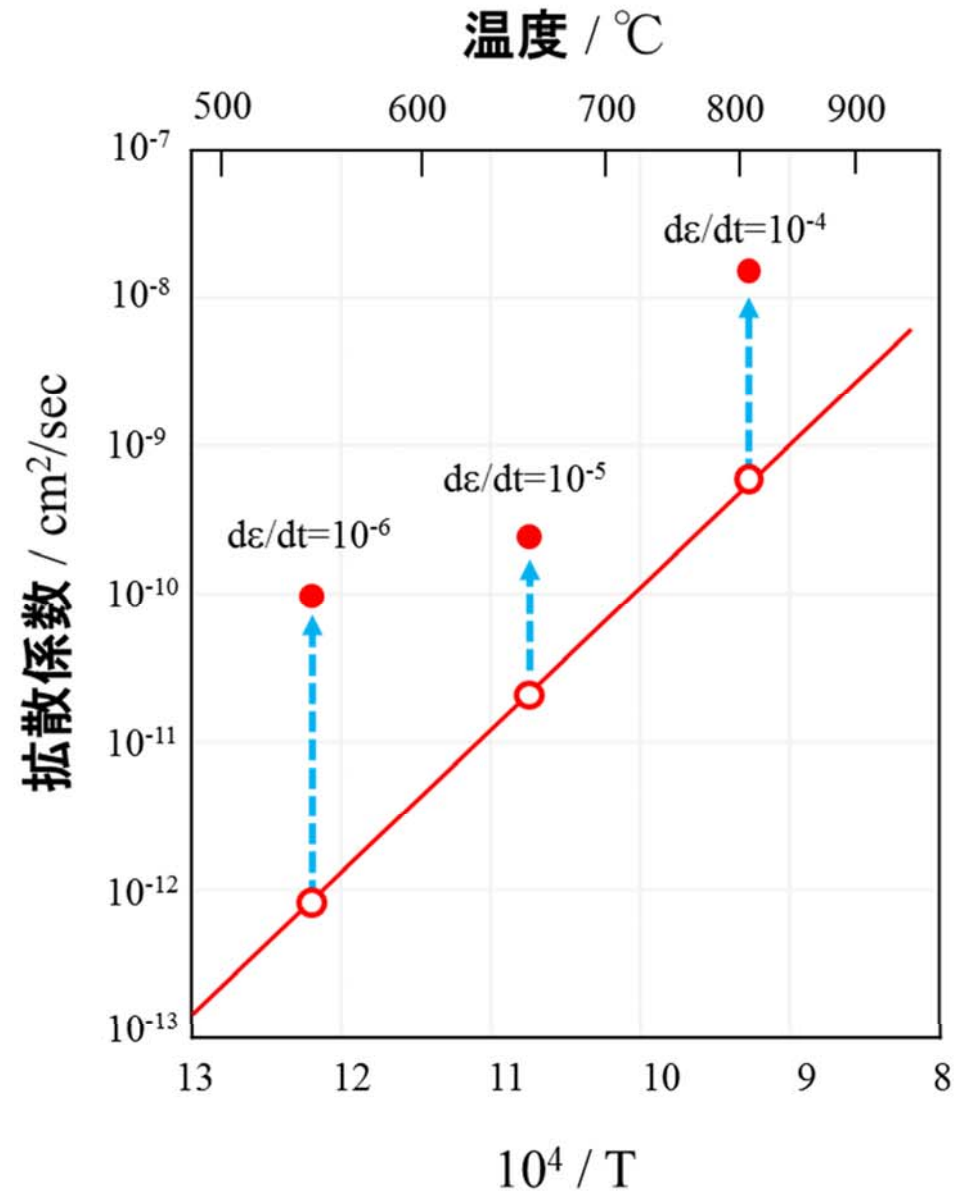
- ① ピン止め効果が低下し粒径が粗大化する
(小さい気孔を粒界に残す)
- ② 気孔の収縮が難しくなる
(最終的には気孔を限りなく収縮させる)

👉 加熱工程の操作が重要





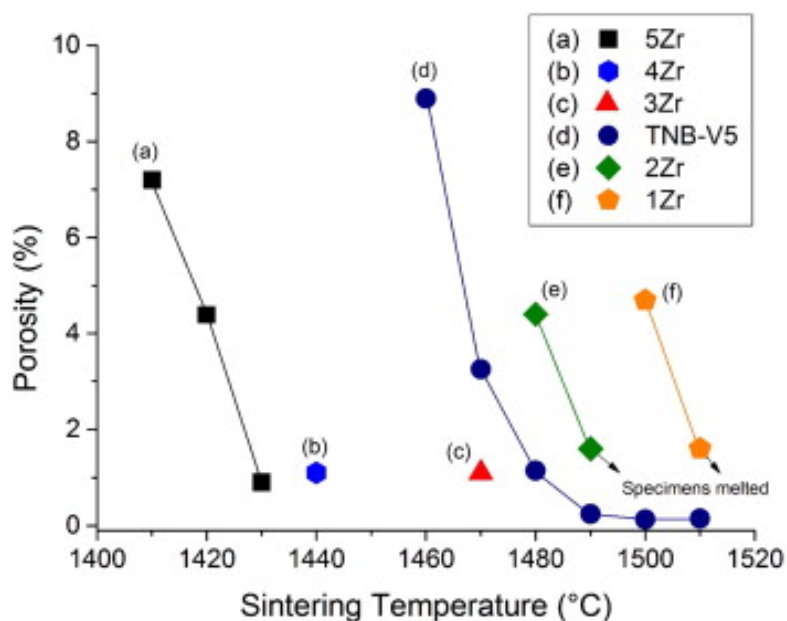
表面積の大きい粉末では拡散速度の大きい表面拡散が支配的



塑性歪の増加により原子拡散は促進

- ① **機械的性質**：見掛密度が真密度よりも低いため、機械的性質が劣る
- ② **サイズ制限**：大型形状の製造が困難。
- ③ **表面酸化**：粉末表面の酸化皮膜が問題になることがある。

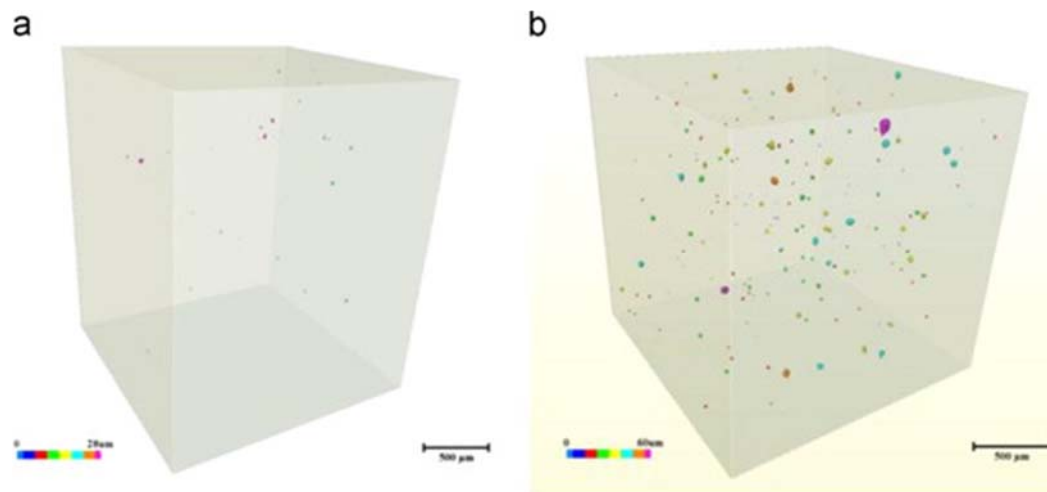
焼結温度と気孔率



Ti45Al5Nb+Zr成形体の気孔率の焼結温度依存性

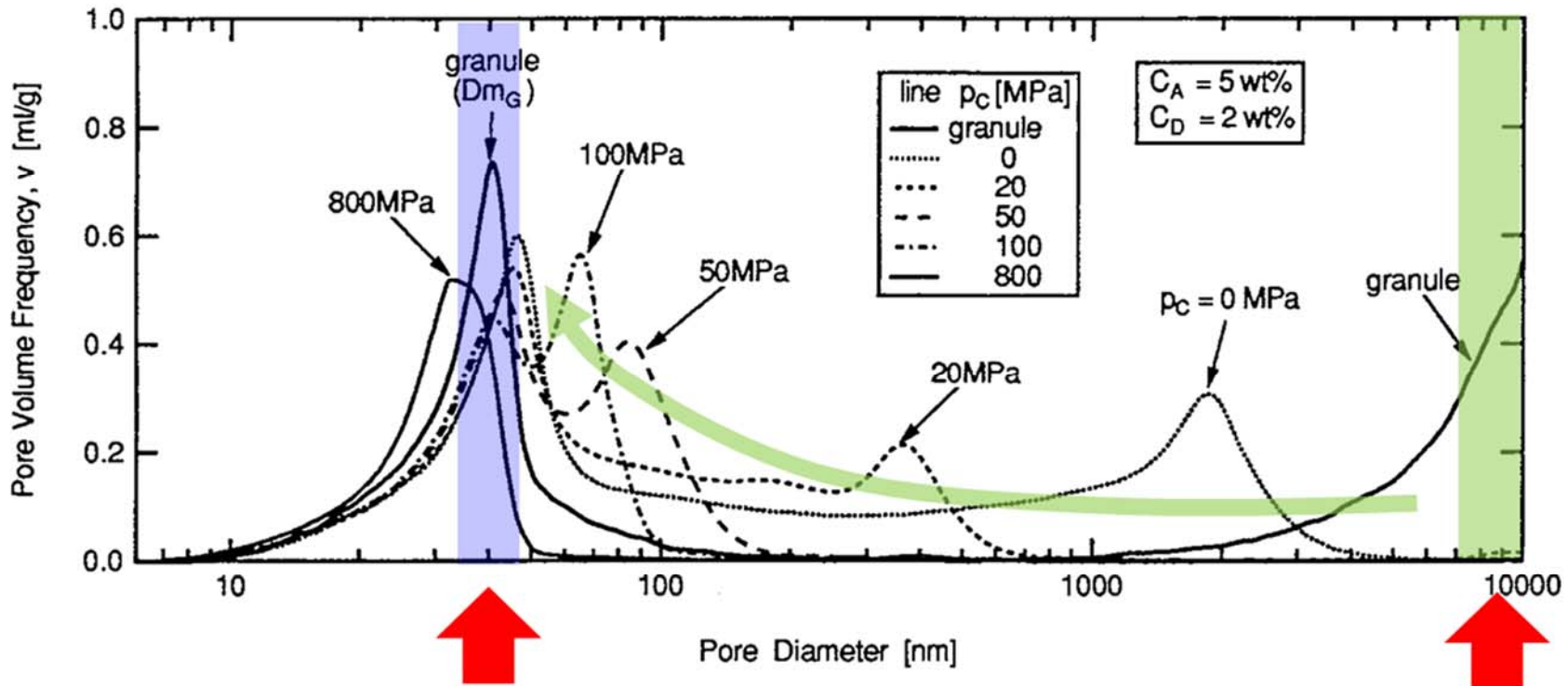
👉 **焼結温度が高い程、気孔率は減少**

成形体内部の気孔



Ti6Al4V成形後にHIP(a)、熱処理(b)を施したときの気孔

👉 **HIP処理を施することで気孔は減少**



粒子内の気孔

粒子間の空隙

圧力が高くなると

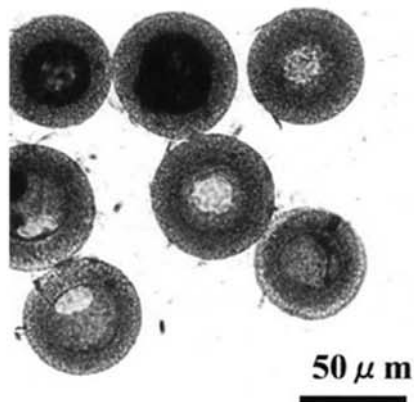
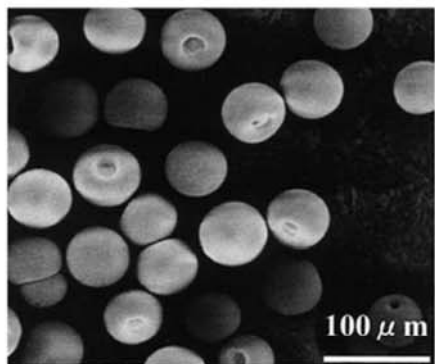
粒子間の空隙：サイズと量が減少

粒子内気孔：サイズは僅かに減少

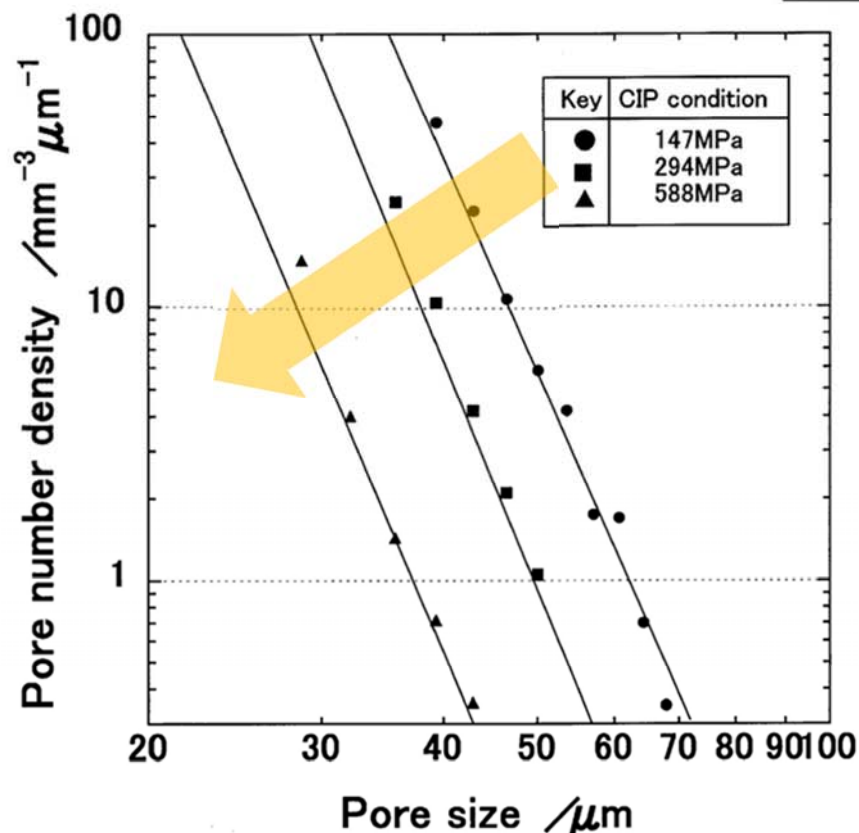
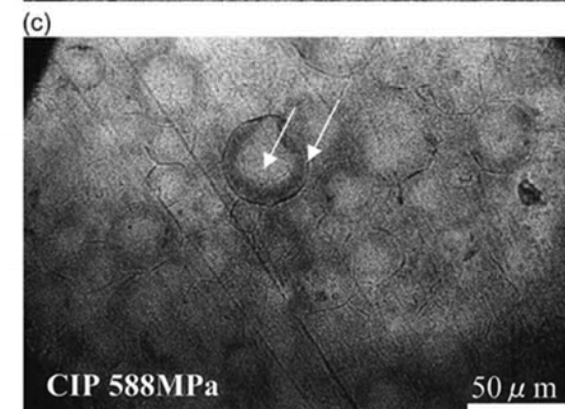
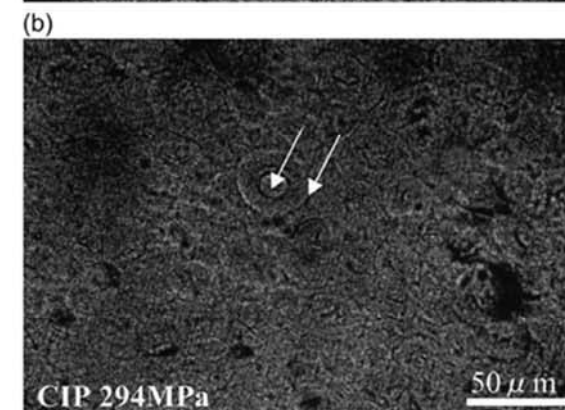
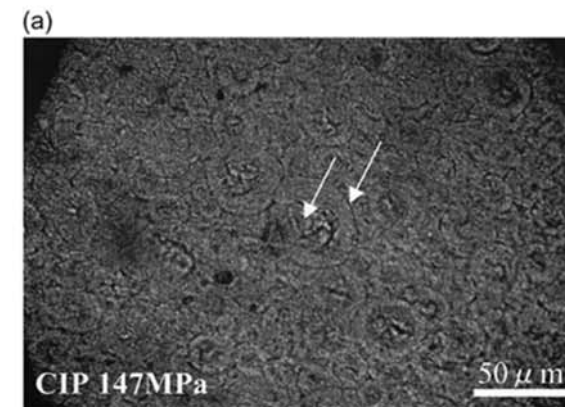
単一分布に変化する

粒子間の空隙：埋められる

粒子内気孔：圧密されて気孔径減少



CIP圧力の増加



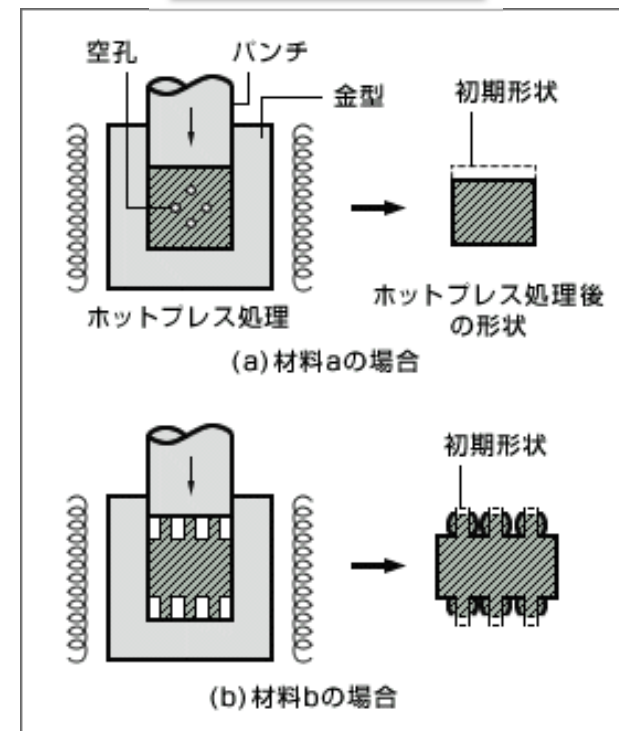
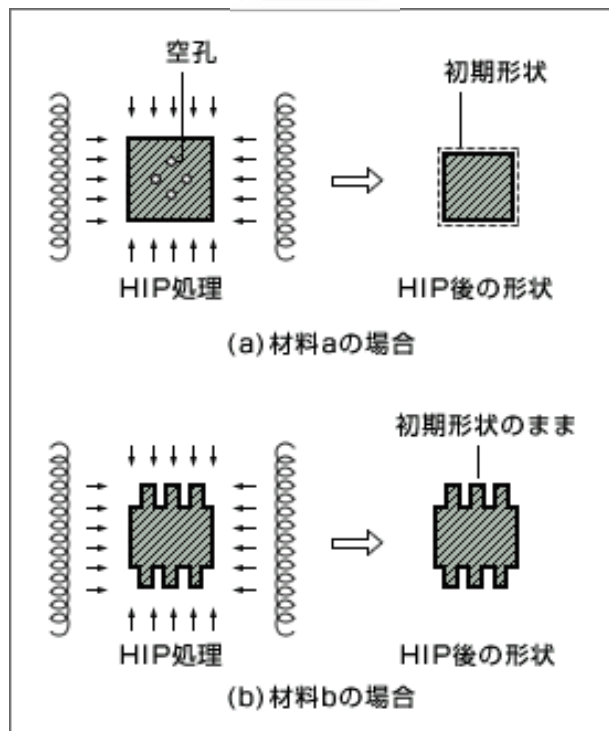
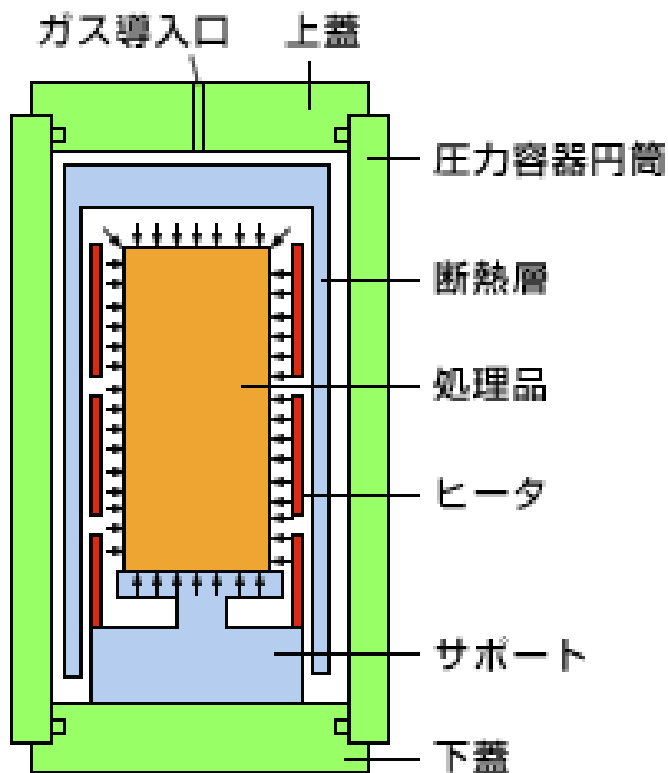
粒子の変形と合体が促進されるが、破壊は観察されず、空隙サイズの現象が確認できる

CIP圧力の増加により空隙サイズと量が減少

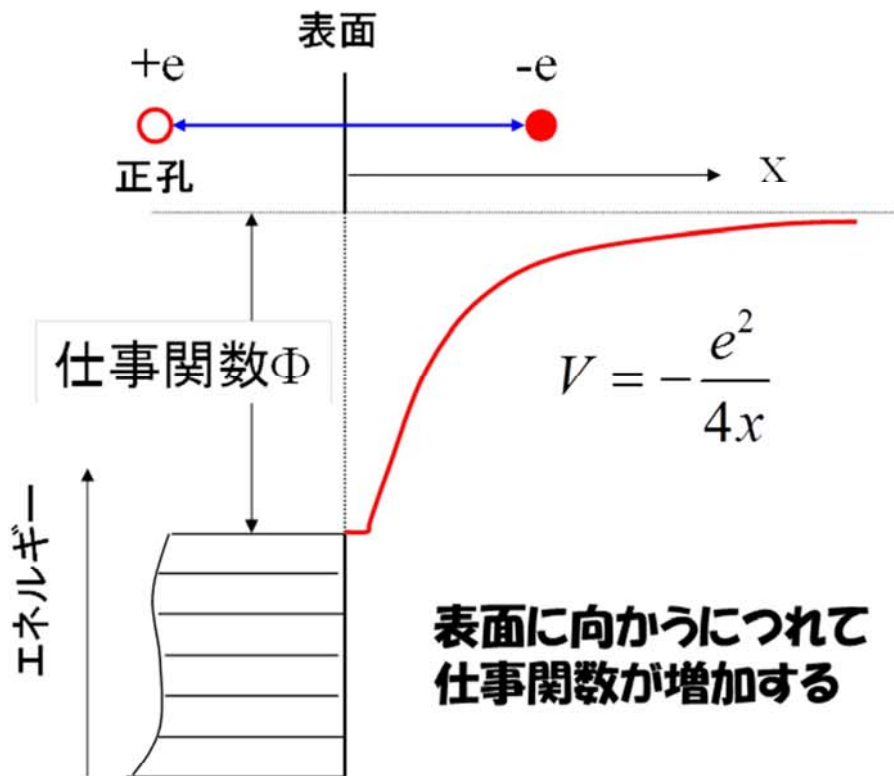
HIP

ホットプレス

HIP: Hot Isostatic Pressing
(熱間等方圧加圧法)
数100~2000°C/数10~200MPa
Ar等のガスを圧力媒体

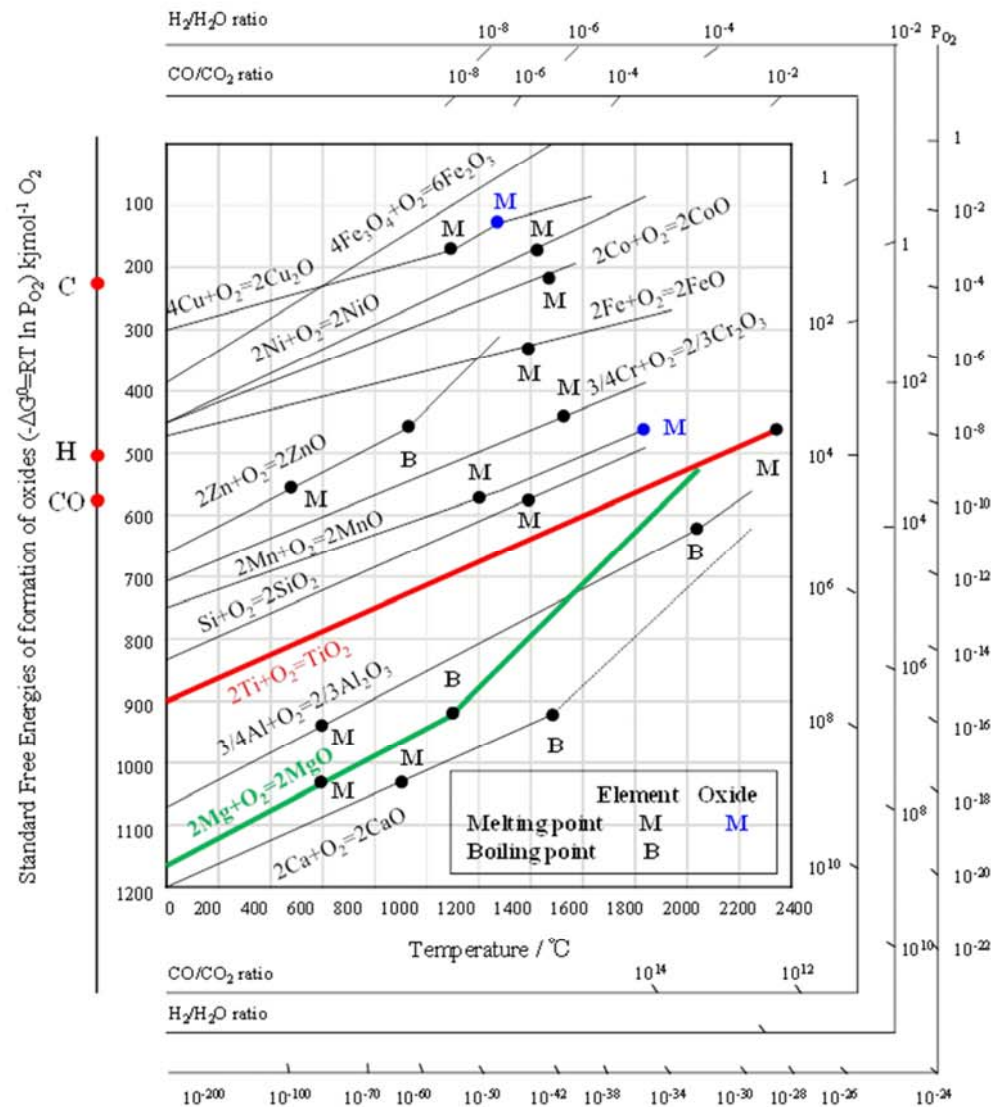


	HIP	ホットプレス
a	空孔消滅まで相似的に収縮し、拡散により接合する	HIPと同様空孔は消滅するが、ワークは異方的に収縮
b	凹凸部にも均等に圧力がかかり形状が変化しない。	凸部にのみ圧力が加わり、初期の凹凸形状が崩れる



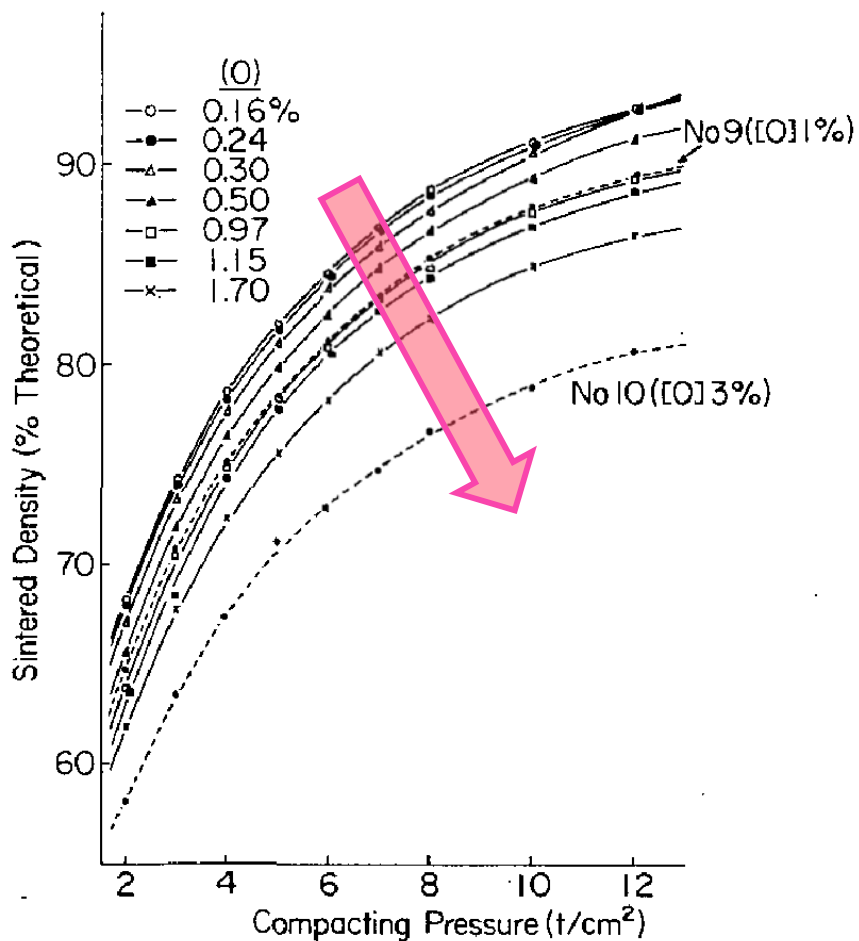
金属表面では、電子が内部に引き込まれるため存在確率は低く、金属中の電子が非局在化せず不安定な準位となる

金属の表面状態はエネルギー的に不安定で、本来反応が起こり易い



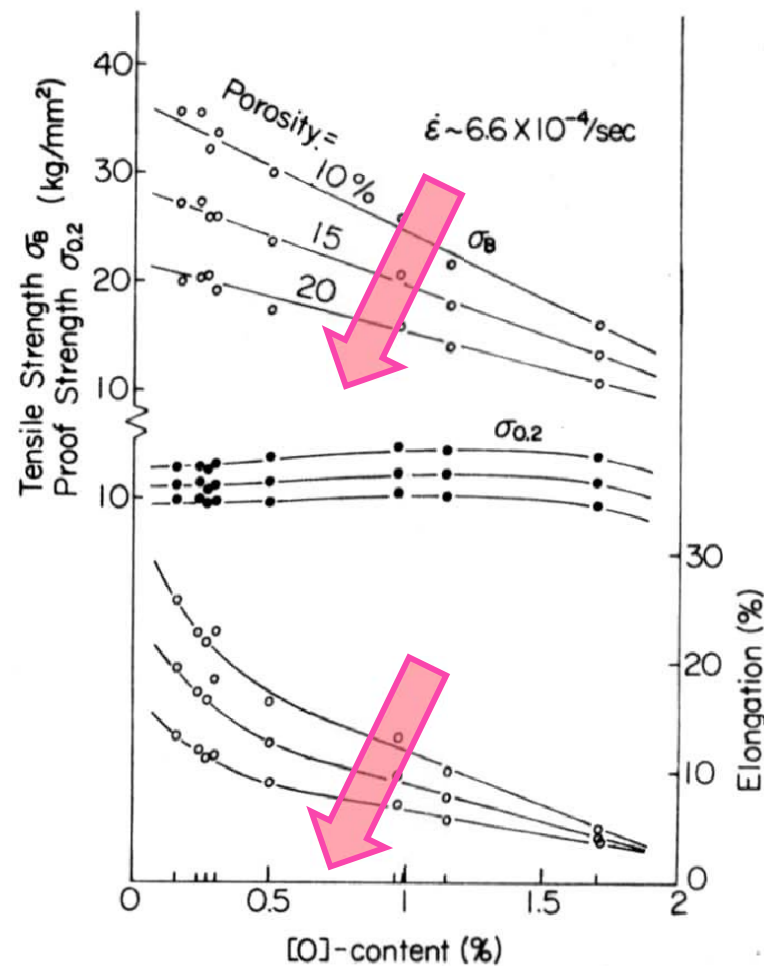
金属の酸化物生成自由エネルギーは正で、本来酸化し易い

圧力と密度の関係



☞ 酸素量の増加と共に密度は低下

酸素量と機械的性質の関係

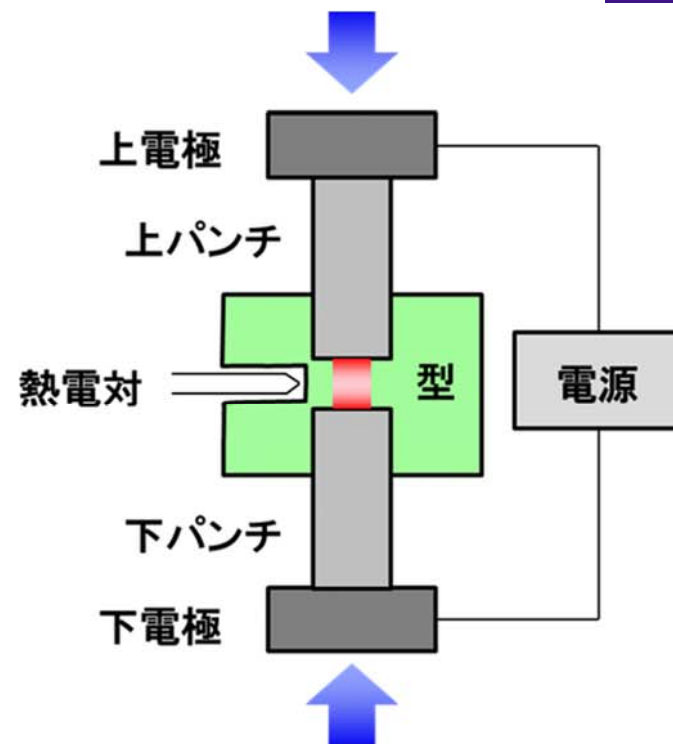
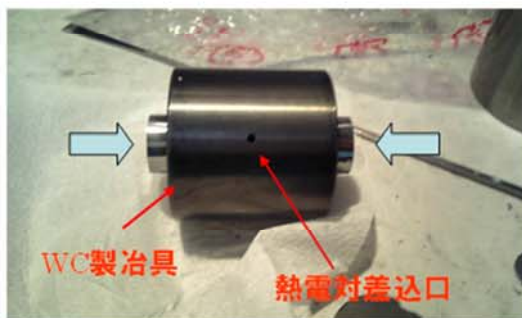


☞ 酸素量の増加と共に強度も伸びも低下

SPS(Spark Plasma Sintering)

PAS(Plasma Activated Sintering)

低電圧でパルス状電流を印加し、放電により発生するエネルギーを駆動力に拡散を促進させる焼結技術



- 1910年代 金属粉体を直接通電発熱し焼結させる技術(Resistance Sintering)が提案
- 1933年 Taylorの通電焼結特許が登録
- 1944年 Cu, Cu-Zn, Cu-Sn, Alの抵抗焼結
- 1955年 加圧下で低電圧・大電流通電によるTi, Mo, Zrの短時間焼結
- 1960年 粒子間の火花放電とプラズマ発生を意図したSpark Sintering機を発表
- 1973年 高電圧で放電後に真空焼結(Flush Electric Discharge Sintering)
- 1976年 無加圧で電磁気力による高電圧・通電焼結(Electric Discharge Sintering)
- 1987年 加圧下で低電圧・通電焼結用電源の開発(High energy-High rate Processing)



昭和49年1月1日 朝日新聞

二酸化チタン光触媒の実用上の課題

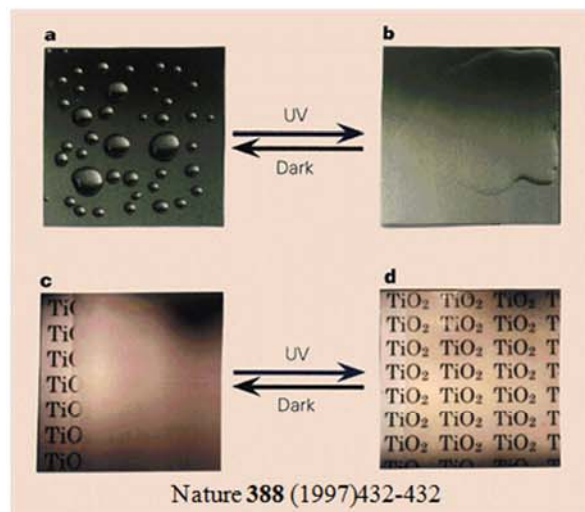
- (1) 弱い担持力 (2) バインダーの分解 (3) 可視光活性 (4) 低効率

表 ホットプレスとSPSによる焼結トライアル

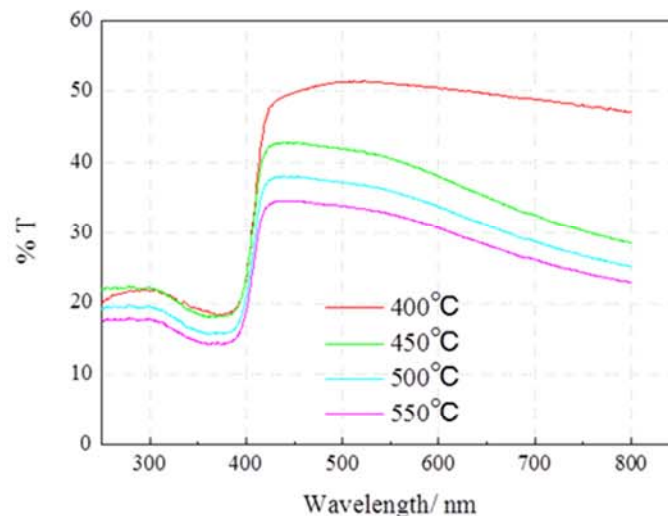
温度 / °C	ホットプレス		SPS	
	○	×	○	×
400	×	----	○	A
450	×	----	○	A
500	×	----	○	A+R
550	×	----	○	A+R
600	×	----	○	A+R
700	×	----	○	R
800	×	----	○	R



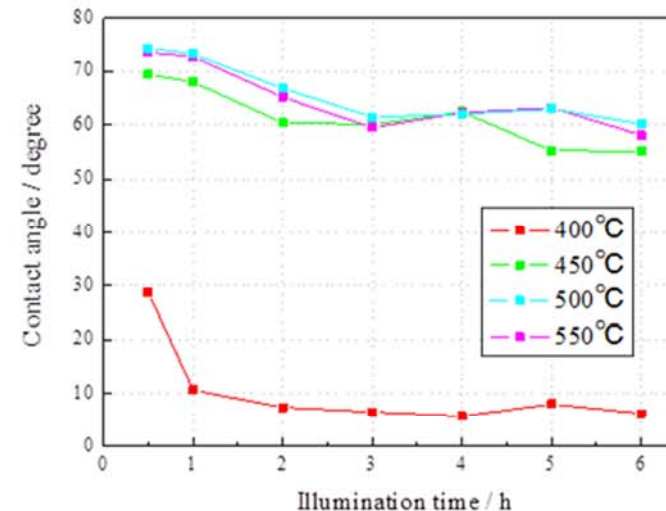
SPS(400°C)固化材



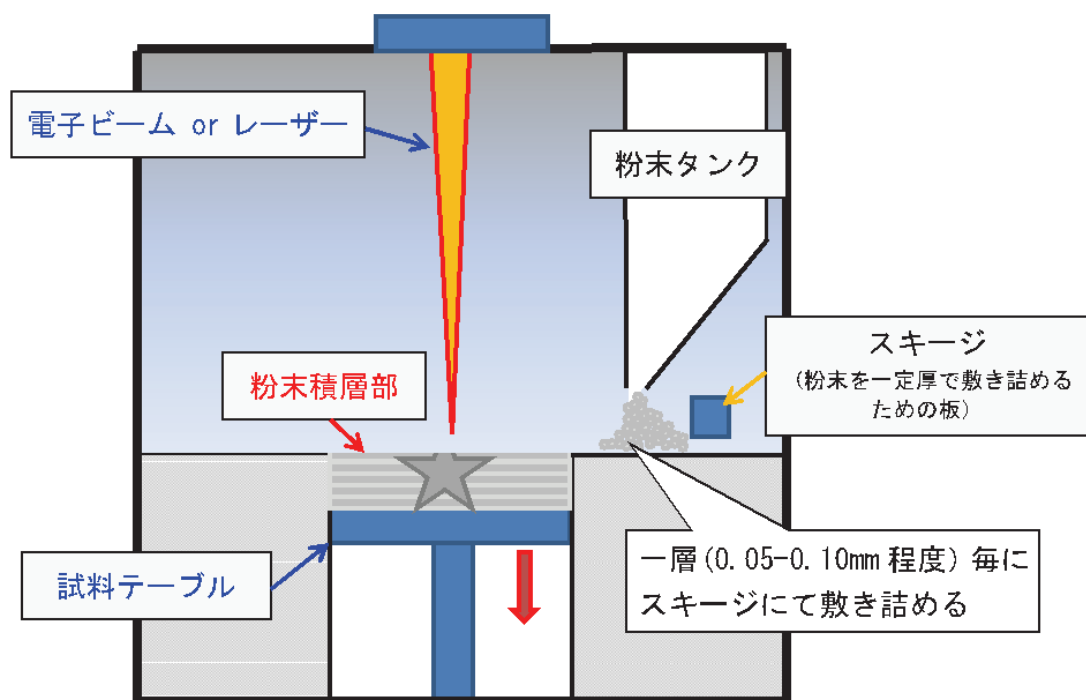
Nature 388 (1997)432-432



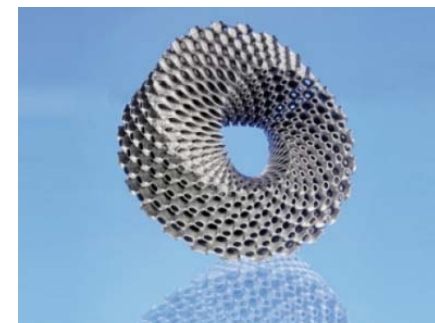
SPS焼結材の吸収スペクトル



SPS焼結材の接触角のUV照射時間変化



Sanyo Technical Report Vol.22 (2015) 62



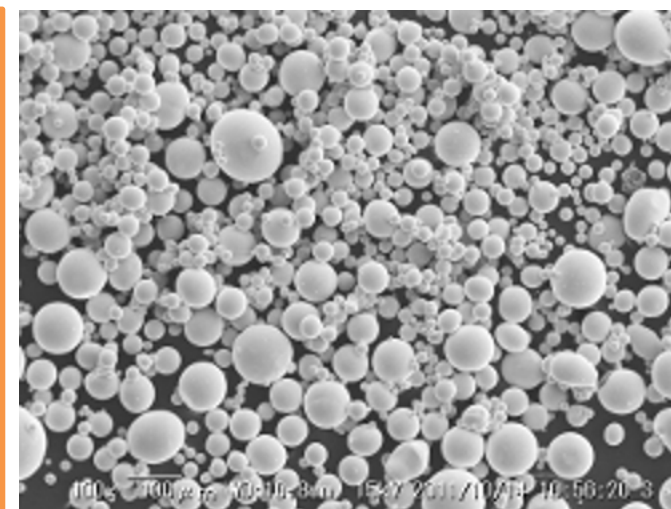
<http://www.steiner3d.ch/en/3d-systems/3d-printer/spro-250-direct-metal-production-3d-printer.html>

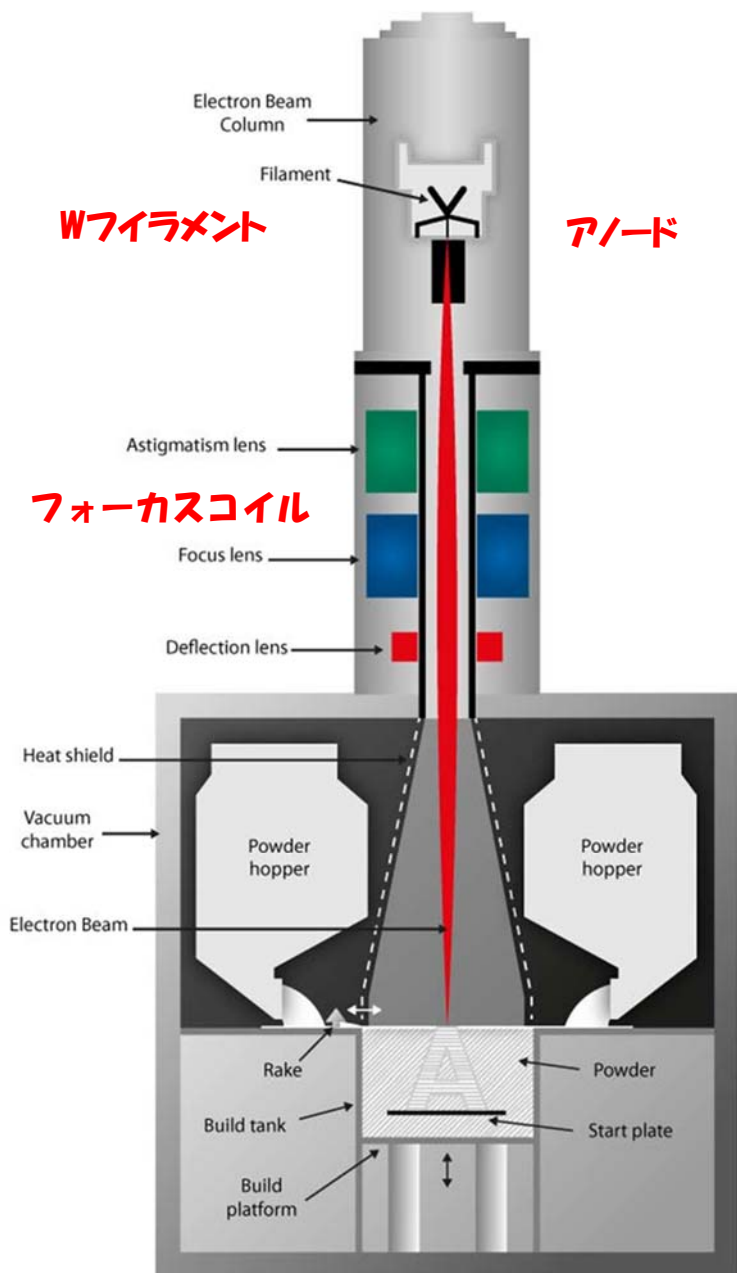


<http://gpiprototype.com/main-pages/gallery-new.html>

3D造形用粉末に要求される特性

- ① 流動性: 粉末の積層や搬送に必要
- ② 高純度: 造形時のガス発生抑制と造形材の高機能化
- ③ 真球性: 充填化や流動性の促進に有利
- ④ 成分均一性: 造形材の特性の健全化





東北大学金属材料研究所 千葉教授より提供

- ①フィラメントからの放出電子は陽極 を通って加速し、コイル・回折レンズにより走査される。
- ②熱電子はパウダーベッドに照射された時の運動エネルギーを熱変換し粉末を加熱・溶融する。
- ③目的造形物の 3DCADデータの2Dスライスデータを基に、選択的に溶融する。
- ④ステージが一層分のみ降下し、パウダーホッパーからレーキアームを用いて新たなパウダーベッドを形成する。
- ⑤以上の過程を繰り返し、2Dスライスデータの溶融層を積層し、製品形状に成形する。



御清聴有難うございました