

アーカイブ5

粉体の焼結

鈴木 寿

粉体および粉末冶金 13 (1966) 209-220.

「粉体の焼結」に寄せて

東北大学
松原 秀彰

今回のアーカイブの記事は、1966年に本誌に掲載された鈴木寿先生の総説「粉体の焼結」である。先生は2011年にお亡くなりになったが、この記事は先生が東大の助教授時代（41才）に執筆されたものである。本協会で鈴木先生と言えば「超硬合金の大家」と思われる方が多いと思うが、この記事で超硬合金に関する記述はほとんどない。先生は1969年に教授に昇任されるが、おそらく新たな研究を進める準備の一つとして、焼結材料では何を研究すべかを考えながらこの解説をまとめたのではないかと思う。Fe粉、Cu粉などの同種粉末の固相焼結の現象を述べ、次に固相焼結の機構に関する理論をKuczynskiの研究を中心に、粒子の接着機構、緻密化機構の順にまとめている。そして、液相存在下の焼結現象と焼結機構について最後に説明している。焼結に関する古典的研究がよく整理された形でまとめられている総説であり、粉末冶金あるいは焼結材料の技術者、研究者には是非一読していただきたいと思う。

総説

粉体の焼結

鈴木 寿*

1 ま え が き

粉体の焼結現象と焼結機構とを総括する考えであるが、粉体には種類と組み合わせとがあり、また焼結方式も第1表のように一様でないので、これらは同時に論じられない。したがって表中とくに重要と思われる、同種粉末の固相焼結 (Solid phase sintering) と固相が液相にある限られた固溶度を有する液相存在下の焼結 (Sintering under liquid phase) との2種の場合について、ここではこれらの要点を述べることにしたい。

第1表 焼結方式の種類

固相焼結	a) 同種粉末の固相焼結 例: Fe, Cu, Ni... b) 異種金属の固相焼結 例: Cu-Ni, Au-Ag, Cu-Ag, Fe-Ni...
液相存在下の焼結	a) 焼結初期に液相を生じる場合 例: Fe-P, Fe-B, Cu-Sn... b) 固相が液相に溶解度をもたない場合 例: Cu-C, 金属-酸化物, W-Cu, WC-Cu... c) 固相が液相に限られた溶解度をもつ場合 例: WC-Co, TiC-Ni, Fe-Cu, Cu-Pb...
ホットプレス	例: 各種

粉体は比表面積が大きく、表面および内部には種々の格子欠陥を含み、破砕粉については歪エネルギーを有するなどのために、同種の塊状物質に比べると系の自由エネルギーが大きい。すなわち粉体→固体の反応をひき起こし安定状態に移ろうとする傾向がある。反応前後の自由エネルギーの変化は

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S \dots\dots\dots (1)$$

で示されるので、この ΔF が焼結の駆動力となる。種々の方法で ΔF を見積ると、これは粉末の有する表面エネルギーの値 (数 100cal/mol 以内) とほぼよい一致を示す。したがって微粉末ほど焼結されやすいことは推

第2表 固体金属表面エネルギー測定値 (fiber elong 法)

金属	温度 (°C)	雰囲気	γ (erg/cm ²)
Cu	1050	Cu 蒸気	1670
Ag	875~932	He	1140±90
Au	1017~1042	He	1400±65
Sn	215	Vac.	685

定にかたくない。第2表は固体金属の表面エネルギーの例である。

2 同種粉末の固相焼結

2.1 同種粉末の固相焼結現象

単相系の固相焼結はもっとも単純な場合に属するが、重要性は他のいずれの場合よりも高い。焼結理論を展開するには、基礎となる焼結現象をよく把握する必要がある。また焼結現象は実際の焼結操作におけるいわば法則を示すものでもあるから、まずその現象から述べることにする。

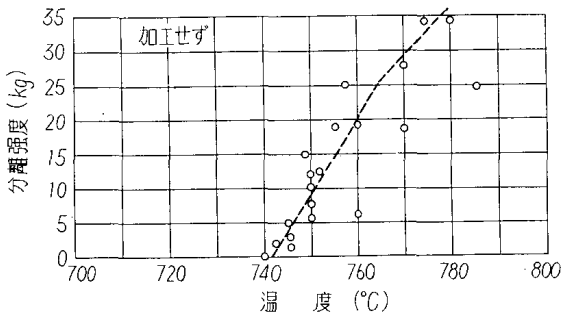
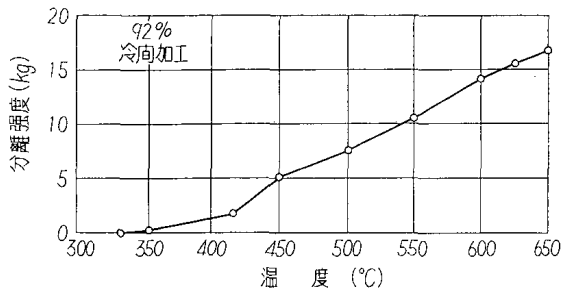
一般に焼結現象は粉末の種類、性状、表面エネルギー、表面の吸着ガス、接触部の構造、その他加圧の有無、加圧する場合はそれによって閉じ込められたガスなどが同時に影響するので、単相系の場合であってもかなり複雑である。このうち本質的な現象またはこれに近いものを抽出できると何かと都合である。このような意味で以下に重要と思われる現象を掲げてみよう。焼結の進行とともに変化する焼結体の諸量には、普通強度、硬度、比重、電気抵抗、表面エネルギーなどがあり相互に関連している。

焼結過程を追求する場合に、焼結温度として焼結体の諸性質が急変する温度すなわち焼結開始温度を考えるのは合理的であろう。しかし同一粉末でもどの量に注目したかにより、また状態によりこの温度は異なり、もちろんこれは理論的に定めがたい。第1図¹⁾は銅粒子の分離強度から焼結開始温度を求めたものであり、加工度が影響することを示す。これに反する結果もあるが、一般に加工の影響は無視できないであろう。第2図¹⁾は焼結の難易性と結晶方位との関係であり、方位差が少ないほど接着は容易である。NaCl 結晶でも同様である。ただし加圧した粉末には適用できない。焼結開始温度と粒度との関係は第3図(a,b) のとおりで予想どおりである。微粉末ほど焼結性がすぐれ、焼結体は緻密である。第4図²⁾は電解銅粉の焼結例であり、性質の急変する温度がそれぞれ性質によって異なることを示す。また低温で導電率、強度が上昇するのに、比重が上昇していないことは、低温では表面拡散が優越して接触帯を増加させるが、空隙はそのままになっていることを暗示する。このよう

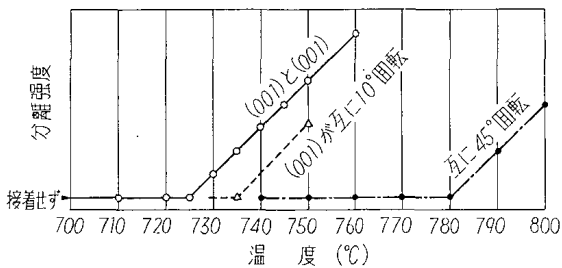
* 東京大学工学部冶金学科 東京都文京区本郷7-3-1

な傾向は他金属についても認められている。しかし成形しない粉末は比重変化のない温度範囲が低温側にずれる。第5図は表面拡散の模型図である。Dawihl³⁾によると接着温度は、金属の融点を T_m とすると $(0.43 \sim 0.5)T_m$ 以上の温度としている。

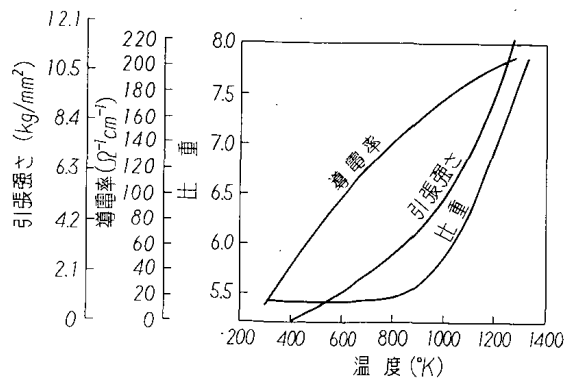
焼結初期の接触帯の変化を検出するのに焼結体の電気抵抗を測定してもよい。他方電気抵抗の温度係数は比重



第1図 銅粒子接着部の強度と加熱温度との関係 (May ら)



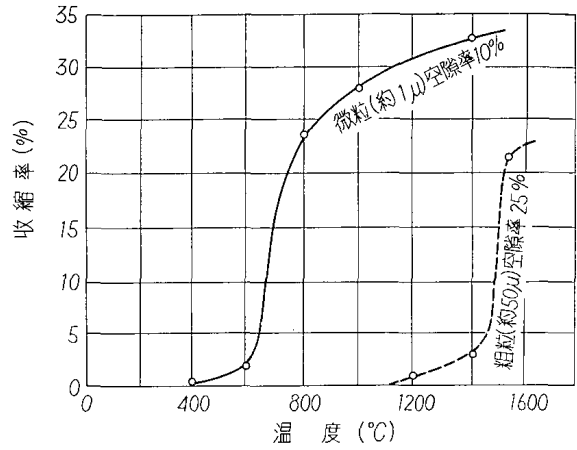
第2図 銅粒子の接着性に及ぶ結晶方位の影響 (May ら)



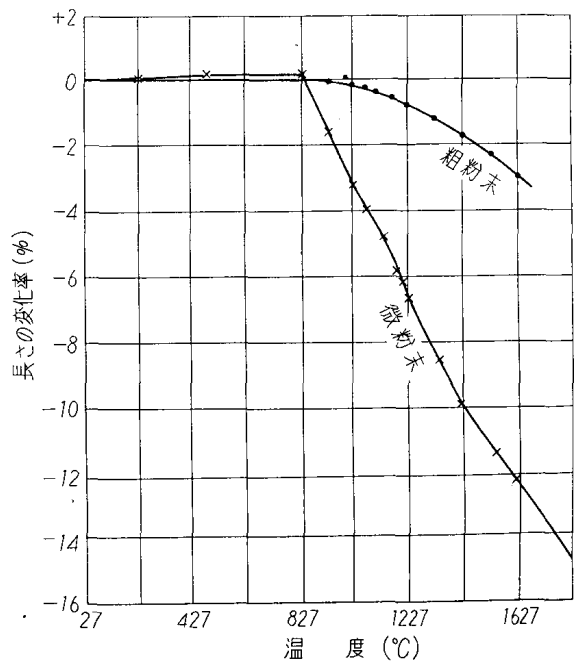
第4図 銅粉焼結体の諸性質と加熱温度との関係 (Kingston ら)

に対して第6図のごとくほぼ直線関係にあるので、これを用いても焼結の開始温度を定めることができる。

焼結密度については一般につきのことがいえる。第7図および第8図に示すごとく軟質粉末は成形圧力がある

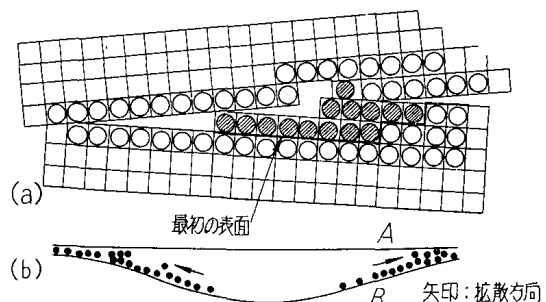


(a)-鉄粉 (Dawihl)

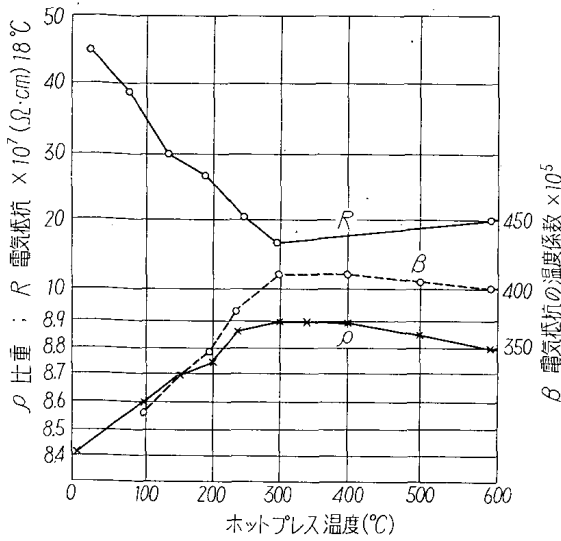


(b)-タンゲステン粉末 (Smithells ら)

第3図 (a,b) 収縮率におよぼす粉末粒度の影響



第5図 表面拡散の模型図

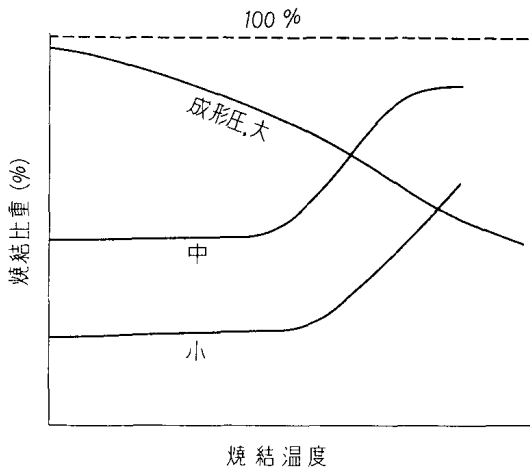


第6図 ホットプレス銅焼結体の電気抵抗, その温度係数および比重相互間の関係 (Trzebiatowski)

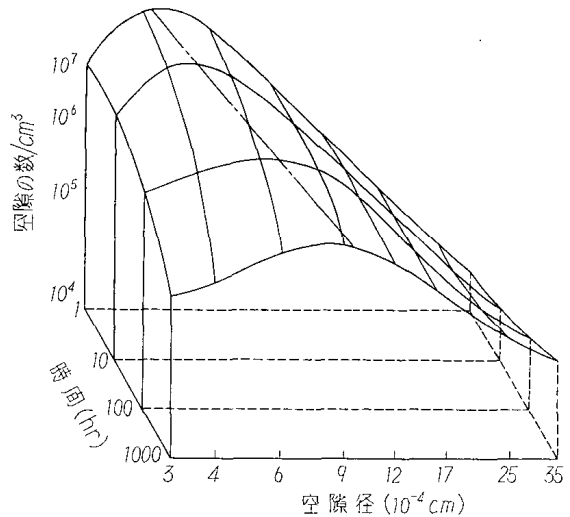
程度大きく、焼結雰囲気が適当であれば、焼結温度が高く、その時間が長いほど高密度となる。成形圧が高すぎると普通はガス圧により膨張する。雰囲気適当でない密度変化に異状を生じる。また高温焼結を行なうと短時間で急激な密度上昇があるが、低温長時間の焼結に比べると到達密度は一般に低い。また結晶性物質は限りなく理論密度には達しないようである。この点は後述する。Rhines⁵⁾らが銅粉について、焼結体内の空隙の大きさ、形状、分布などを調べた結果は第3表および第9図

第3表 Cu 焼結体内の空隙の形状因子に及ぶ焼結温度および時間の影響 (Rhines ら)

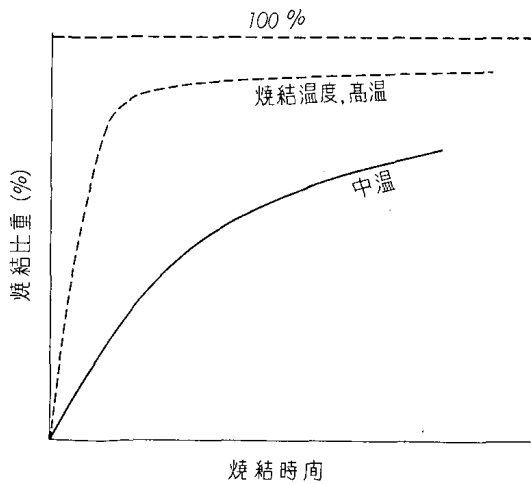
温 度 (°C)	焼 結 時 間 (hr)			
	1	10	100	1000
800	1.50	1.32	1.26	1.22
900	1.40	1.30	1.27	1.22
1000	1.42	1.26	1.23	1.17



第7図 焼結比重と成形圧, 焼結温度との関係



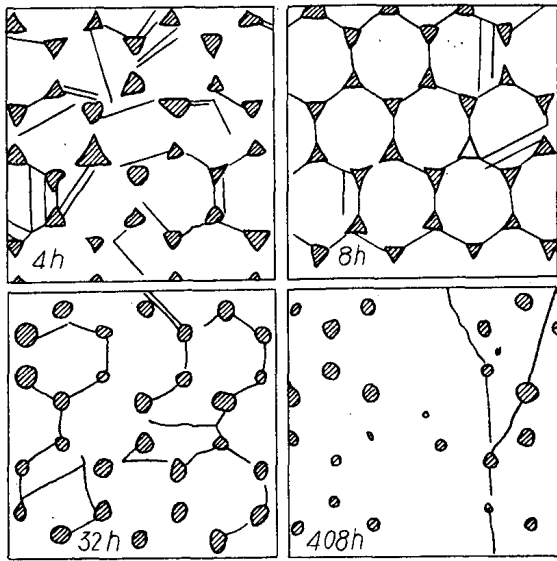
第9図 Cu 焼結体内の空隙の分布 1000°C, H₂ 中焼結 (Rhines ら)



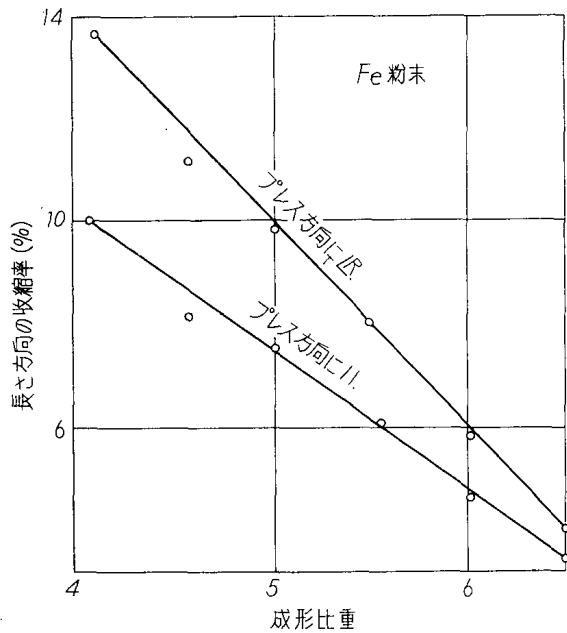
第8図 焼結比重と焼結温度, 時間との関係

のとおりである。すなわち焼結時間の経過とともに微細な空隙は消滅し、ある大きさ以上の大きな空隙は成長し、空隙の分布は次第に粗のほうにずれて行く。また空隙は漸次球状化し、試料表面近くには空隙が認められなくなる。Alexander^{6,7)}らが約0.1mmφの銅線を巻きつけ、これを水素中で焼結した組織を模型的に示すと第10図のとおりで、空隙が球状化するようになると結晶の粗大化があり、長時間の焼結後には粒界近傍の空隙のみが消滅し、粒界を離れる部分では空隙が残る。成形体の収縮率は加圧方向により異なることは第11図⁸⁾のとおりである。ただし片状粉末はこれと逆の関係にある。焼結条件を一定にすると空隙の相対減少率Kは

$$K = \frac{D_p}{D - D_p} \cdot \frac{D - D_s}{D_s} \dots\dots\dots (2)$$



第10図 約 0.1mmφCu 線をまきつけ、これを H₂ 中 1075°C で焼結してえられる断面組織模型 (Alexander ら)



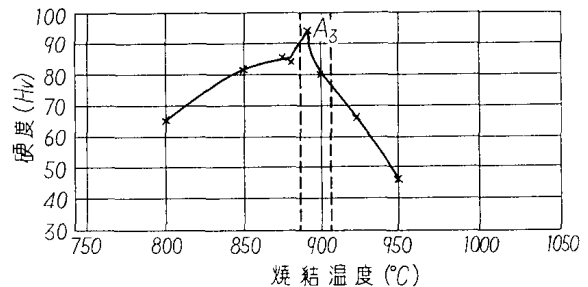
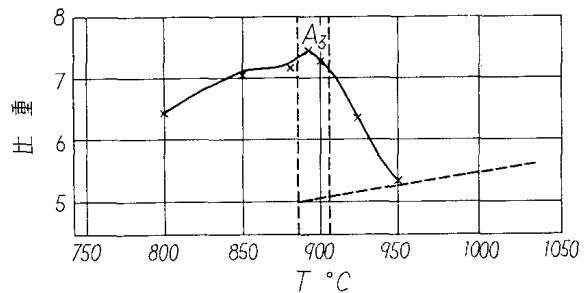
第11図 収縮率の異方性 (May)

で示され、成形密度に無関係とする結果もある。D, D_s, D_p はそれぞれ理論密度、焼結体密度、成形体密度である。緻密化係数として $\alpha = (D_s - D_p) / (D - D_p)$ を定義し、種々の α 値に達するまでの時間の対数と温度の逆数 1/T との間に一群の直線が得られるとする結果⁹⁾とか、その他類似の研究手法によって焼結過程を速度論的に扱った例は内外ともに非常に多い。しかしたとえ求められる活性化熱が、同種粉末の場合であっても大幅な不一致を示す。これは今日速度論をもってしては焼結過程の解明が不可能であるとされるゆえんである。緻密化

のためには微粉末を用いることの利点は触れたが、微粉末は成形性が悪いので実際には粗細混合粉 (広い粒度分布をもつ) が用いられる。第4表はこの例である。焼結温度範囲に相変態があると焼結体の性質が不連続となる。第12図¹⁰⁾ は鉄粉についての例で、不連続点は $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に対応し 800~1,050°C (または 910~950°) の温度範囲にある。焼結機構の研究に鉄粉を用いない理由が明らかであろう。

第4表 Fe 焼結体の性質と粒度分布との関係 (Libsch ら)

粒度 (mesh)	比重	T.S. kg/mm ²
A 100~200	7.20	20.1
B 200~325	7.06	18.6
C 325~500	6.90	21.1
D 4%A+1%B+1%C	7.27	21.8



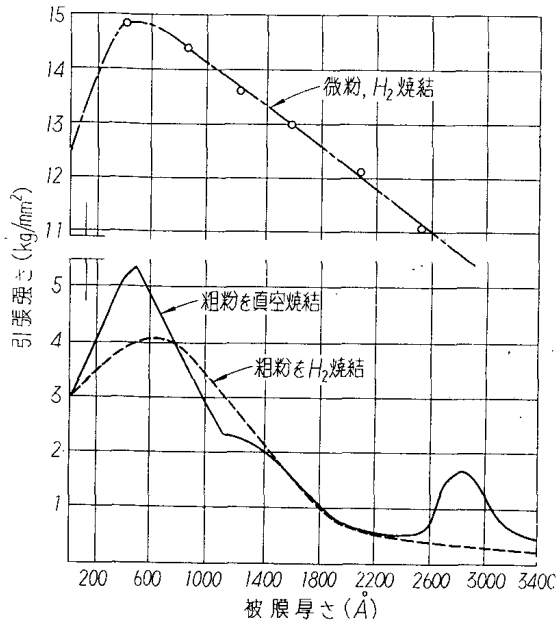
第12図 アームコ鉄粉焼結体の性質と焼結温度との関係、粒度 1~6μ, 5hr. Vac. Sinter. (Thümmeler)

焼結性に対し他元素添加は一般に影響がある。鉄粉に少量の B,P などを添加する例は後述したいが、たとえば固体金属中に溶存する C,O,N などの影響は興味がある。鉄中の C は γ 域における Fe の自己拡散の活性化エネルギーを低下させることは、0.18 および 0.70at% C でそれぞれ 68,000 および 33,000cal/mol となるほどである、第5表¹¹⁾ は溶存酸素が有害である例を鉄粉について示したものである。

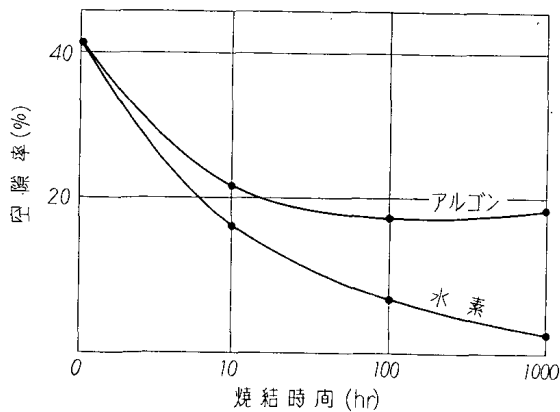
粒子表面の吸着ガスが焼結性に有害のように、酸化物被膜もまた有害であろう。しかし第13図¹²⁾ は銅についての例であるが、被膜厚さ 400~600Å で最良の結果を示している。RZ 粉末の焼結性などを考えると当然であろう。

第5表 Fe 焼結体の性質に及ぼす溶存酸素の影響 (Zapf)

O ₂ (%)	T.S. (σ) (kg/mm ²)	δ (%)	性質係数 $\frac{1}{\sigma \cdot \delta} \times 100$
0.2	25.7	39.3	10.1
0.4	24.3	34.7	8.42
0.6	25.6	29.3	7.50



第13図 銅焼結体の引張強さにおよぼす粒表面酸化被膜厚の影響 (Classing ら)



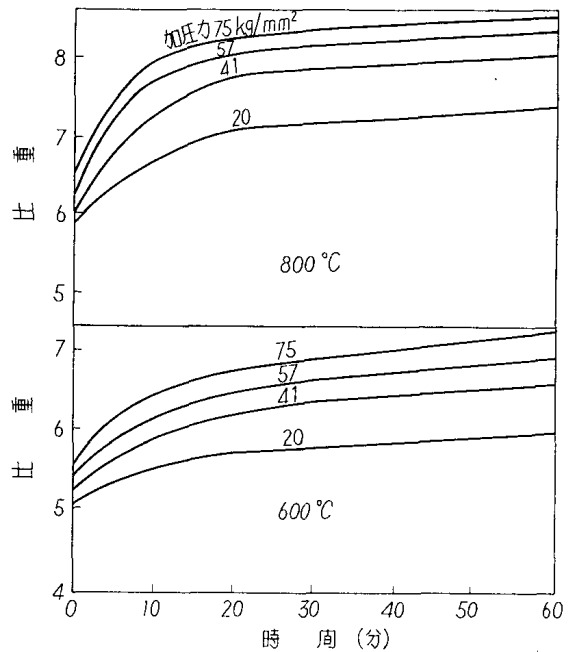
第14図 Cu 焼結体の空隙率と雰囲気との関係, 1000°C 焼結 (Laurent ら)

特殊な粉末の場合は空气中で焼結し、また真空のみでしか焼結できないこともあるが、一般には真空、水素、変成炭化水素ガスなどいずれも強還元性気流中で焼結するのが好ましい。(5×10⁻⁵mmHgの真空の還元性は5×10⁻⁶の不純物を含む水素気流に対応する)¹³⁾。第14図は銅の焼結における雰囲気との比較である。水素のほうがすぐれるが、分解アンモニアガスとの優劣は区々で

ある。

焼結体の空隙内に閉じ込められるガスの種類には、成形時閉じ込められたガス、潤滑剤によるもの、雰囲気に基づくもの、酸化物の還元に基づくもの、脱炭によるものなどと多種であるため、高密度の焼結体を得るには雰囲気を選択する必要があることも一般的である⁹⁾。

焼結中に荷重を加えるホット・プレス法では、普通焼結法に比べて緻密化速度がきわめてすみやかであり、温度が一定ならば荷重により、荷重が一定ならば温度によりほぼ到達密度が定まる。この例を銅粉につき第15図に示す。またの例を第6表に掲げる。

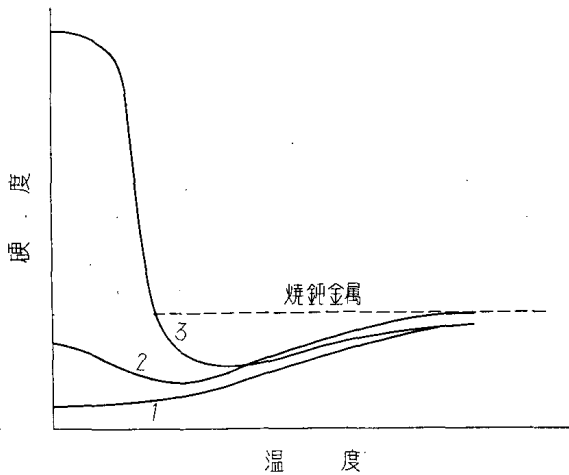


第15図 Cu 粉末のホットプレス比重・粒度 70~104μ

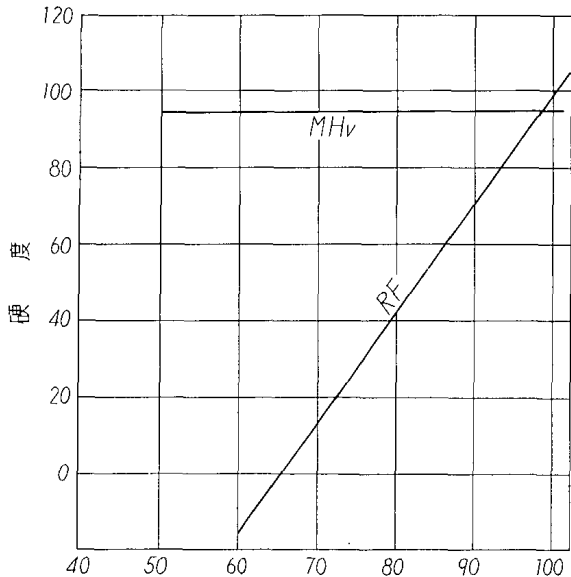
第6表 所定密度に達するに要するホットプレス時間と荷重との関係 (Rhines ら)

時間 (hr)	38.0	27.2	14.5	4.0
荷重 (g/cm ²)	0	700	2,100	4,900
log(t ₀ /t)/荷重	—	0.0002	0.0002	0.0002

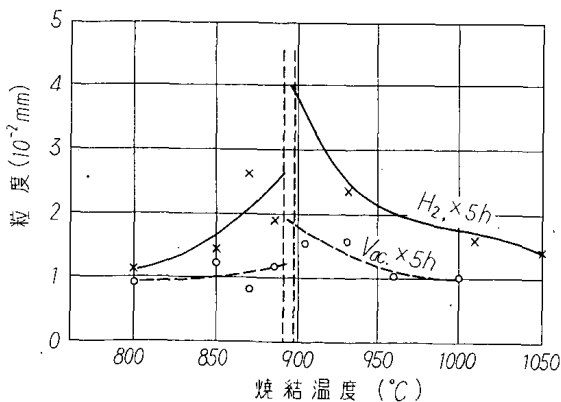
焼結体の硬度に及ぼす焼結温度、成形圧の影響は第16図のとおりであり、ロックウェル硬度とマイクロ H_v との関係は第17図に示す。焼結体の粒度は、焼結温度が高いほど、時間が長いほど一般に粗大化し、雰囲気にも関係する。ただし温度に対して不連続を示すこともある。第18図¹⁰⁾はこの例であり、これは明らかに固相変態の影響である。以上のほか、焼結中に変化するものとしては微細構造、比表面積、表面エネルギーなどがある。



第16図 焼結体の硬度と成形圧力, 焼結温度との関係 (Kieffer 氏)



第17図 鉄焼結体の硬度と密度との関係 (Steinitz)



第18図 カーボニル鉄粉焼結体の粒度と焼結温度との関係 (Thümmeler)

2.2 同種粉末の固相焼結機構

すでに述べた諸現象を十分に説明しようとするのが焼結理論の立場であるが、それにはここで現象を整理しておく必要がある。とくに重要と思われる現象をまとめるとつぎのとおりである。

(1) 加熱時間(温度)とともに接触帯が増加し、密度変化なくして引張強度などが向上する段階があり、ついでネック部の面積増加とともに2粒子間距離を減じ、全体として収縮緻密化がなされる段階がある。

(2) これとともに生じる孤立した空隙は次第に体積を減じ、球状化が行なわれる。

(3) この間小さな空隙、表面近くの空隙は消滅するが、大きな空隙はその径を増し、この粗大空隙は長時間焼結しても容易に消滅しない。

(4) 焼結体内の粒界密度が大きい間は緻密化しやすい。

以上の現象に注目すると、焼結の過程は(1)の接触帯の増加する段階(焼結初期)と(2)結果として生じる孤立した空隙が体積を減じ、全体として緻密となる段階(焼結後期)との2つに一応分けることができる。いずれの段階においても何らかの形で質量移動が要求されるが、この原因を追求するのが焼結機構の研究であり、現在考えられている主な質量移動の原因には粘性流動、塑性変形、蒸発凝縮および拡散などがある。

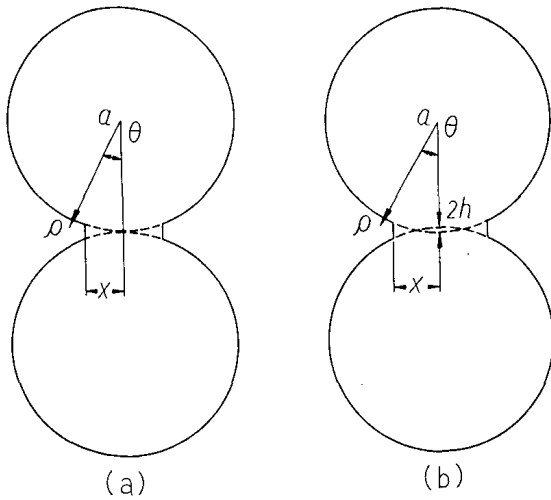
焼結理論の研究は1922年来行なわれてきている。しかし1948年以前の結果についてはほとんど見るべきものがない。現代焼結理論の出発点になっているものは、1948~1950年 F.N. Rhines の報文^{5,14)}、1949年 G. C. Kuczynski¹⁵⁾ の報文であり、とくに Kuczynski のモデル実験は高く評価されるべきである。従来との関係研究はすべて粉末集団を対象に行なわれて来たが、Kuczynski によって初めて、孤立した2粒子間、または粒子-平面間でのモデル焼結が行なわれ、これによって焼結の過程がきわめて微視的にしかも定量的にとらえることができるようになった。

(A) 粒子の接着機構

粒子が接着する段階とつぎに述べる空隙が収縮する段階とを明確に区別することは不可能であるが、便宜的に区別する。そして2粒子の接着模型として第19図(a,b)を考えることにする。(a)は2粒子間の中心間距離がまだ変化しない(収縮せず)状態であり、(b)は何らかの方法でかなりの質量移動があり、中心間距離を減じ収縮を起こした場合である。

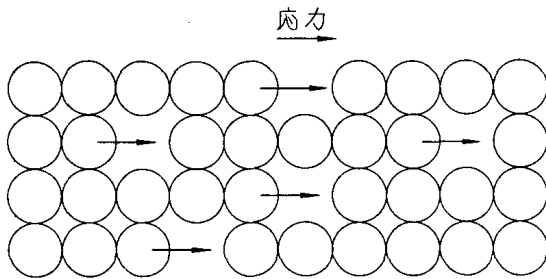
さて接着部(曲率の半径 ρ)の曲面には表面張力(γ)により表面応力が作用する。応力 σ は、粒子径が相当小さく、 ρ はさらに小さいとすれば、

$$\sigma = \gamma \left(-\frac{1}{\rho} + \frac{1}{a} \right) \doteq -\frac{\gamma}{\rho} \dots\dots\dots (3)$$



第19図 二粒子の接着模型

- (a) 収縮を起さず, $\rho = \frac{x^2}{2a}$
- (b) 収縮を起している, $\rho = \frac{x^2}{4a}$



第20図 粘性流動の原子模型

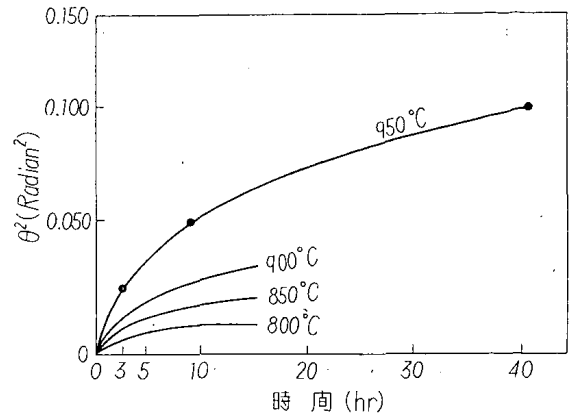
で示される。この応力を約 40μ 程度の Cu 粉について見積ると、 $\sigma \approx 2\text{kg/mm}^2$ となるので、高温ではネック部において粘性流動 (Viscous flow) を起こす可能性がある。第20図には粘性流動と体積拡散との原子模型のうち前者を掲げる。ところでネック部分に粘性流動を生じるとすると、純粘性流動 (purely v.f. or Newtonian flow) の式、

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\epsilon} \quad \dots\dots\dots (4)$$

において $\sigma = k \frac{\gamma}{\rho}$ (k : 定数), $\dot{\epsilon} = dx/xdt$ とおくことができ、第19図(a) のモデルに従えば $\rho = \frac{x^2}{2a}$ であるから

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3}{2} (\gamma/\eta)t \quad \dots\dots\dots (5)$$

を得る。ここに η は粘性係数で $\eta = kt/Da_0$ である。(D は自己拡散係数, a_0 は原子間距離)。本式ははじめ Frenkel¹⁶⁾ により導かれたものである。そして温度が一定ならば $x^2 \propto t$ となるが、この関係はガラスのごとき非晶質で認められ、金属については否定的である¹⁷⁾。Schaler^{18), 19)} による球状銅粉の接着試験結果は第21図のごとくで、原点を通る直線とならないことが明らかで



第21図 0.01cmφ の球状 Cu 粉の接着試験 (第19図参照)

ある。一方ネック部の肥大が塑性変形に基づくとする、曲率半径が $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{cm}$ という小範囲において多数の転位が通過しなければならず、その前に 2kg/mm^2 程度の小応力で F.R. 源が活動するかどうかを考えねばならなくなり、この可能性は乏しいと思われる。これには Herring の計算²¹⁾ がある。もちろんこれらの機構が完全に否定的というのではなく、他にもっと優越する機構があろうと考えるわけである。

蒸発凝縮の機構も一考の余地がある。これにはまず曲面に平衡に存在する蒸気圧を考えねばならないが、これは Thomson (Gibbs, Kelvin, Thomson-Freundlich etc.) の式によって示される。

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{2\gamma\delta^3}{kT} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{a} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここに P_1, P_2 は曲率半径が a および ρ なる曲面に平衡に存在する蒸気圧で、明らかに $P_1 > P_2$ である。 $\Delta P = P_1 - P_2$, $a \gg \rho$ とすれば、次式を得る。

$$\Delta P = \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot P_1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

また蒸発または凝縮速度 G は K_1, K_2 を定数として、

$$G = K_1 \cdot \Delta P = K_2 \cdot \frac{1}{\rho} \quad \dots\dots\dots (8)$$

と書ける。またネック部の面積、体積をそれぞれ A, V 、そして β を定数とすれば、 $A = \pi \frac{x^3}{a}$, $V = \pi \frac{x^4}{2a}$ そして $A \cdot G = \beta \frac{dV}{dt}$ を用いると、

$$x^3/a = \frac{3}{2} \cdot \frac{K}{\beta} \cdot t \quad \dots\dots\dots (9)$$

を得る。すなわち定温の焼結では $x^3 \propto t$ の関係が見出される。Cd, Zn のごときでは可能性の高い機構である。しかし観測されるネック部の成長速度はこれよりも小さく一般金属については不利な機構である。ただし NaCl は例外である²⁰⁾。

接着機構を原子の体積拡散によって説明するには、ま

ずネック部分には表面張力によって負圧力が作用しているからこの部分の空格子密度は平衡値よりも高いとする。過剰な空格子濃度を ΔC とすると、(7) 式の Thomson の式から、 C_0 を温度 T における平衡濃度として

$$\Delta C = \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot C_0 \dots\dots\dots (10)$$

を得る。濃度勾配を近似的に $\frac{\Delta C}{\rho}$ とおき Fick の第1 則に従って次式、

$$A \cdot \frac{\Delta C}{\rho} \cdot D' = \frac{dV}{dt} \dots\dots\dots (11)$$

を得る。ここに D' は空格子の自己拡散係数で、原子のそれを D_v とすれば $D_v N = D' n$ すなわち $D_v = \frac{n}{N} D' = D' C_0 = D' \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)$ 、よって(11)式から

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{40\gamma\delta^3}{kT} \cdot D_v \cdot t \dots\dots\dots (12)$$

が得られる。ほぼ同様にして表面拡散による場合は次式が導かれる。

$$\frac{x^7}{a^3} = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} \cdot D_s \cdot t \dots\dots\dots (13)$$

したがって拡散による場合は、温度一定の条件下で、 $x^5 \propto t$ または $x^7 \propto t$ の関係が得られる、この関係は種々の研究者^{17,18)} により検討され、Cu, Ag などについては $\ln \frac{x}{a}$ と $\ln t$ との間に直線関係が成り立ちその傾斜は $1/5$ となる。また各温度における D_v と $\frac{1}{T}$ との関係は Cu について第22図のようである。すなわち粗粒では直線関係が得られ、その傾斜から求められる活性化エネルギーは 56,000cal/mol であり、Ag については、42,000cal/mol となる。これらの値は放射性同位元素を用いて求められている従来の結果とよく一致する。これよりネック部の接着に対しては空格子を介する体積拡散が主役を演ずると結論できる。微粉の場合は(13)式を用いて同様に解析できる。ただし接着のモデルは表面拡散か体積拡散かによって異なる。(第19図 a.b.)

以上の各機構をまとめると次式^{22,23)} のとおりである。

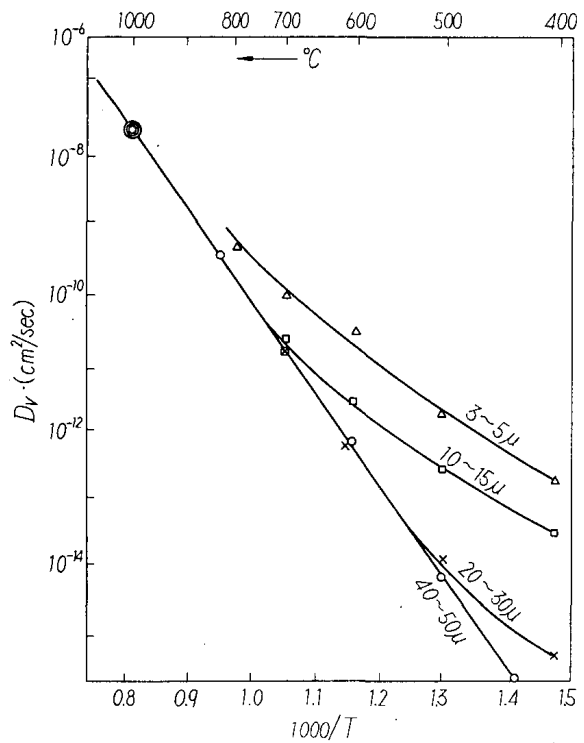
$$x^m/a^n = F(T) \cdot t \dots\dots\dots (14)$$

すなわち、

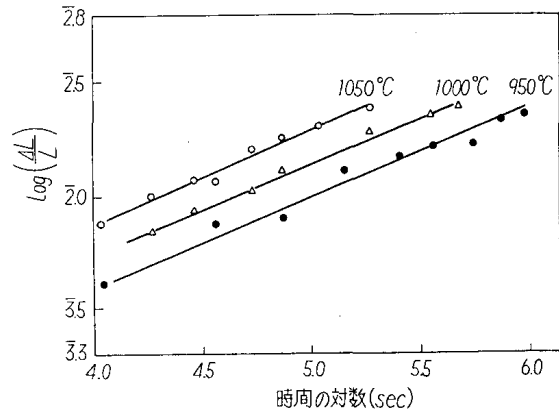
$$\left. \begin{array}{l} \text{粘性流動: } m=2, n=1, x^2 \propto t, (x/a)^2 \propto ta^{-1} \\ \text{蒸発, 凝縮: } m=3, n=1, x^3 \propto t, (x/a)^3 \propto ta^{-2} \\ \text{体積拡散: } m=5, n=2, x^5 \propto t, (x/a)^5 \propto ta^{-3} \\ \text{表面拡散: } m=7, n=3, x^7 \propto t, (x/a)^7 \propto ta^{-4} \end{array} \right\} \dots\dots (15)$$

なお(15)式によれば、焼結速度と粒度との関係も明らかである。

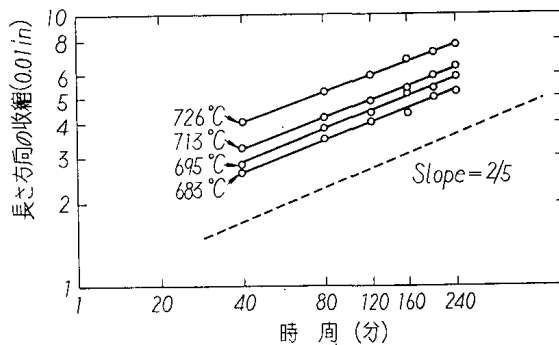
第19図 (b) のモデルに従い、また(12)式の体積拡散の機構によりネック部が肥大するものとする、収縮長さ $2h$ は、 K を定数として次式で示される。



第22図 銅粒子の接着実験から求めた銅の自己拡散係数と $\frac{1}{T}$ との関係 (Kuczynski)



第23図(a) 銅線の束を焼結する時の収縮率と時間との関係 (Ichinose ら)



第23図(b) 弗化カルシウムの焼結における収縮量と焼結時間との関係 (Allison ら)

$$2h = K \cdot t^{2/5} \dots\dots\dots (16)$$

この関係が金属²⁴⁾ および弗化カルシウム²³⁾ などについて成立することは第23図(a,b)に掲げる。Al₂O₃などのイオン結晶についても同様である。

(B) 緻密化機構

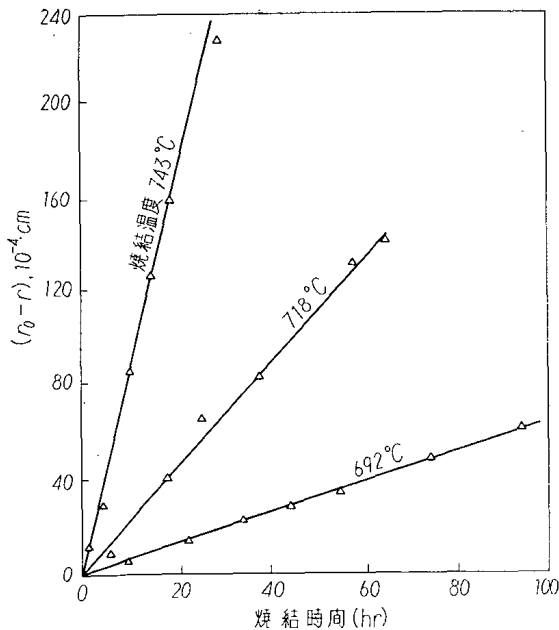
焼結の後期に属する空隙の収縮機構は焼結理論の核心をなすものできわめて重要である。蒸発・凝縮または表面拡散は空隙の形状変化に寄与するとしても、体積変化には無関係であるから、ここではその他の粘性、塑性流動、体積拡散などの機構を考えるべきである。

もし粘性流動により空隙が収縮するとすると、(4)式において $\sigma = \frac{\gamma}{2r}$, $\dot{\epsilon} = \left(\frac{-dr}{r}\right)/dt$ だから次式が得られる。

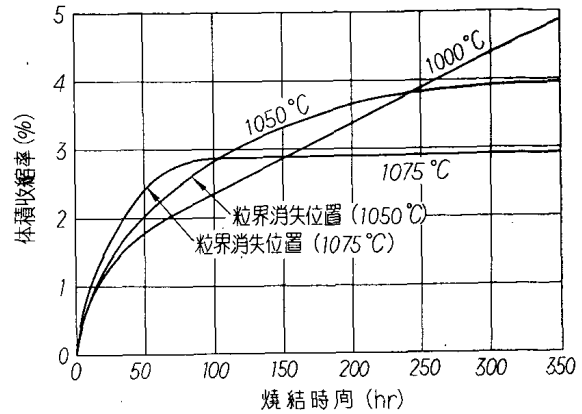
$$r_0 - r = \left(\frac{\gamma}{2\eta}\right) t \dots\dots\dots (17)$$

ここに r_0 は初期の空隙径、 r は t 時間後のそれである。この関係は一般金属については成り立たないが、ガラスについては第24図²⁵⁾ のとおりで空隙の収縮が粒子接着の場合と同様に粘性流動によることを示す。

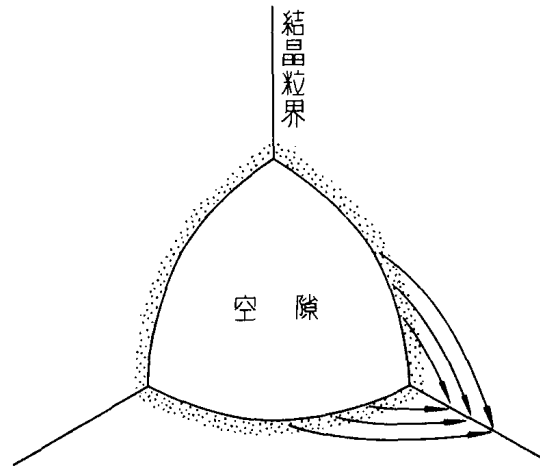
金属の場合は粒界密度が高いほど緻密化しやすいわけであるから、粘性流動によっては十分に緻密化の説明ができなさそうである。緻密化に対して粒界密度が大きな役割を果たすことを第25図²⁶⁾ にあらためて示すことにする。この解釈はつぎのとおりである。粒界に連結する空隙ならば第26図のように孔面近くに存在する過剰な空格子が粒界に拡散し、粒界近くに存在する空隙については同様に過剰な空格子が格子中を拡散して粒界に達しそこに析出する。粒界に達した空格子の一部は粒界拡散に



第24図 ガラス製の毛細管を束ねて焼結するときの空隙径の減少と焼結時間との関係 (Kuczynski 氏)



第25図 0.13mmφ 銅線をスプールに巻き、これを水中で焼結するときの収縮率と焼結時間との関係、焼結前の空隙率は6体積% (Seigle 氏)



第26図 空格子の拡散方向

よって系外に放出することもあるが、全体として収縮が要求されている以上は粒界はあくまで空格子のジックとなるべきであろう^{7,20,27)}。

体積拡散による空隙の収縮速度は、定常状態においては空格子が結晶中を拡散する速度により律せられると考えられるから、はじめ半径 r_0 の円筒状空隙が t 時間後に r に減少したとすると、半径 r 、単位長さの円筒表面を通じて流出する空格子の流束は、

$$\phi = -2\pi r D \frac{dC}{r} \dots\dots\dots (18)$$

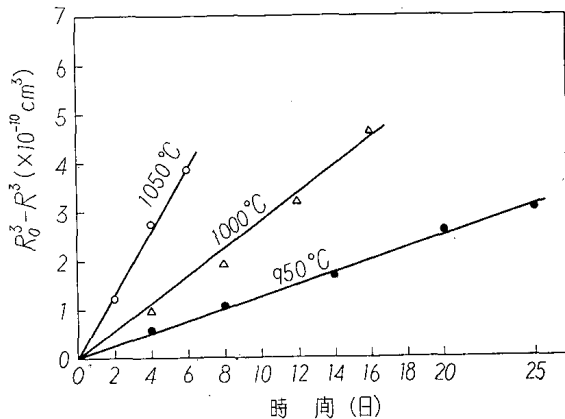
$$\therefore \phi = -\frac{2\pi}{r} \cdot \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot D_V$$

また流束 ϕ は $d(\pi r^2)/dt$ に等しいから、

$$r^2 \frac{dr}{dt} = -\frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot D_V$$

$$\therefore r_0^3 - r^3 = \frac{6\gamma\delta^3}{kT} \cdot D_V \cdot t \dots\dots\dots (19)$$

したがって円筒状空隙については $(r_0^3 - r^3) \times t$ の関係があるべきであり、これは銅焼結体について第27図^{28,29)}



第27図 銅線をまきつけた束を焼結する時の空隙径の変化と時間との関係 (Kuczynski)

のように実証できる。Rhines⁵⁾らは大小空隙間に空格子流を生じ大きな空隙はさらにその径を増すかわりに小さな空隙は消滅するとしているが、空格子の体積拡散により空隙の消滅する機構は上記同様といえる。

以上の緻密化機構を実際面に応用すると焼結を有利に行なえる。例はつぎのとおりである。

- (1) なるべく低温長時間の焼結を行なうようにする (一度の焼結の場合)。
- (2) 再加圧・再焼結法により結晶粒を微細化する (二度の焼結の場合)。
- (3) 高温焼結をしても粗粒化しないようにたとえば酸化物、炭化物のごときを混入させる。

ただしこの時はつぎの関係³⁰⁾を考慮する必要がある。

$$D_f = d/f \quad \dots\dots\dots (20)$$

D_f は焼結体の最終粒度, d は添加物の粒度, f はその体積比である。Al₂O₃ の焼結に Cr₂O₃ を添加すると緻密材が得られるとする結果^{31,32)}があるので, Lucalox (G.E. 1958.8) などはこのようにして作られているのではないかと思われる。

Al₂O₃ の焼結の時に粒界移動(方向は曲率の中心方向)により空隙がはかれ, この結果緻密化する例^{31,33,34)}があるが, これは新しい緻密化機構といえる。なおこのことはイオン結晶における緻密化も金属の場合と同様, 空格子の粒界への体積拡散によってなされていることを暗示しており (第23図(b)参照), これは注目すべきことである。

最近単結晶中の空隙も 20~10 μ 程度までは収縮することが知られている。最近 Kuczynski が気づいたらしいが, すでに1957年に知られていたことである³⁵⁾。この場合は普通粒界のかわりに小傾角粒界(サブ粒界)を考え, そこに並んでいる転位の転位線に沿う空格子の移動は空格子単独の状態ならば容易であるが, 2個以上結合するようになると困難になるとするといふ。空隙がある

程度以下に小さくなると孔面からの空格子流束が急増することを予想するわけである。孔面には表面張力による引張り応力が作用し, 粒界には圧縮応力が作用するので, いわゆる Nabarro-Herring のマイクロクリープ機構^{36, 37)} (diffusional creep で空格子は張力側から圧縮側の粒界に拡散する一種の粘性流動) を考えても説明できよう。

Nabarro-Herring の機構は多孔質体の収縮に適用でき, 球状粉, 線材のモデル実験などにおいて認められている。これに対し最近空隙の消滅に塑性変形(または塑性流動)も考慮されてきている。Hornstra³⁸⁾によると空隙が粒界によって結ばれている場合は, 粒界に沿う空格子濃度が一樣でないことから粒界に垂直方向に張力, 圧縮力を生じ, 粒界の形状によっては粒界に沿う迂りを生じ, これは空隙の消滅に寄与するとしている。また Early³⁹⁾らは主として銅粉末について微小荷重を加えての焼結実験を行ない, 収縮にあずかる質量移動の機構を検討したところ, 主役を演ずるのは Nabarro-Herring の機構ではなく, 転位の上昇速度が律速となる塑性変形であるとしている。歪速度の応力依存性からこのように結論するが, 既述の拡散の機構と比べると興味深いものがある。

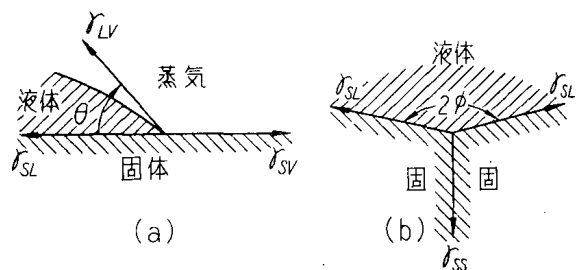
3 液相存在下の焼結現象と焼結機構

液相存在下の焼結を行なうと融液中の原子の拡散係数が大きいために界面における反応および粒子間の質量移動が固相焼結に比べてすみやかであり, したがって短時間の焼結で高比重の焼結体を得られやすい。この焼結法が工業的に広く応用されるのはこのためである。ところで液相存在下の焼結といってもすでに触れているように種々の場合がある。このうち固相が液相にある固溶度を有する場合はとくに重要であるので以下にこの場合を重点的に述べようと思う。ただし説明の便宜上溶解度が全くない場合も述べることにする。

(A) 固相が液相に対し溶解度がない場合

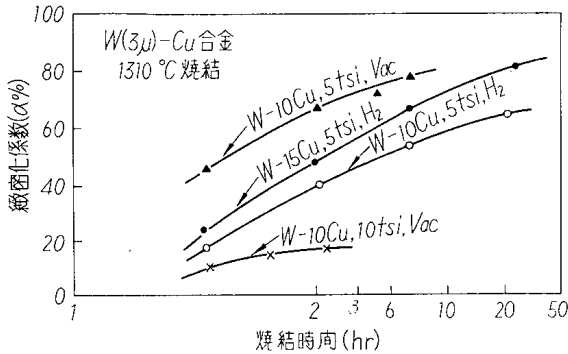
Cu-C 系のごとき場合である, 緻密化の第1要件は液相が固相表面を十分ぬらすことである。このためには第28図(a)において

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad \dots\dots\dots (21)$$



第28図(a,b) 接触角, 2面角の説明図

が成り立ち、 $\theta < \frac{\pi}{2}$ 、そして θ はできるだけ小さいことが望まれる。焼結時 $\theta < \frac{\pi}{2}$ であると固相間に生じる液体のレンズにより固相が互いに引きつけられ（応力は $\frac{\gamma}{\rho}$ ）収縮を起こすが、完全緻密化には固相の幾何学的配置と十分な液相量（最小量は 25.95 体積%）とが必要である。これは緻密化に対する第 2 の要件である。第 29 図は W-Cu 合金の緻密化係数に及ぼす成形圧力、焼結時間、雰囲気その他液相量などの影響である。成形圧はある程度小さいほど、時間は長いほど、雰囲気は真空において、液相量は多いほど α は大きくなる。成形圧が大きくなり α が低下するのは固相接着を生じるためであるので、これより緻密化の第 3 要件は成形圧を小さくすることといえる。 $\theta > \frac{\pi}{2}$ の時は焼結はもちろん不可能となる。

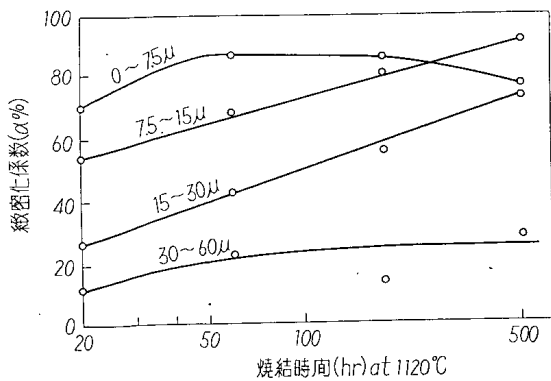


第 29 図 W-Cu 合金の緻密化係数と焼結時間との関係 (Cannon ら)

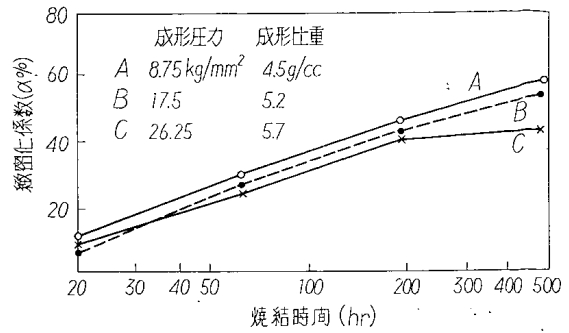
(B) 固相が液相に対し限られた溶解度を持つ場合

この場合緻密化に対する要因としては、(A)において述べたこと以外に、溶解度の程度、固相粉末の粒度、各相間の界面エネルギーなどを考えねばならぬ。

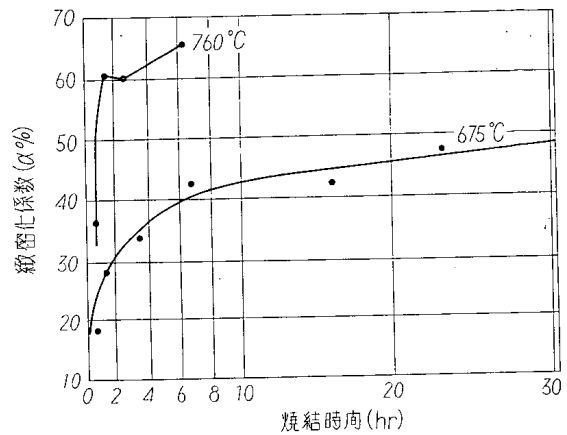
一般現象はつぎのとおりである。硬質粒子が微粒であるほど、長時間の焼結を行なうほど α が大となることは第 30 図に示され⁴⁰⁾、 α に対する成形圧および焼結温



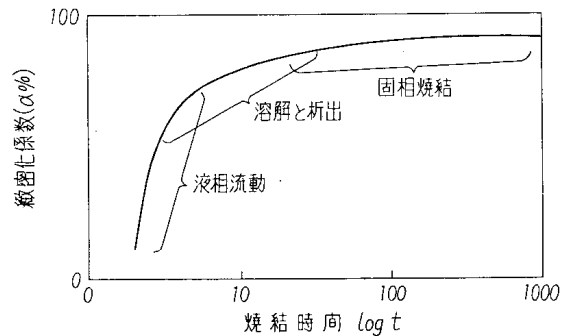
第 30 図 Fe-20Cu 合金における緻密化係数に及ぼす焼結時間及び粒度の影響 (Cannon ら)



第 31 図 カーボニル鉄粉-20Cu 合金の緻密化係数と時間との関係、1120°C 焼結 (Lenel)



第 32 図 Cu-20Bi における緻密化係数と温度、時間との関係 (Cannon ら)



第 33 図 液相存在下の焼結における緻密化現象 (Cannon ら)

度の影響はそれぞれ第 31 図、第 32 図のとおりである。一方焼結中に粒成長の現象があるが、これは高温・長時間焼結で、原料の硬質粉末が微粒であるほどまた粒度分布が適当で、液相量も適当な場合に成長速度は大きい^{41,42)}。

つぎに第 33 図を用いて焼結機構を概説する。緻密化過程には液体流動 (Liquid flow)、溶解・析出 (Solution and reprecipitation) および固相焼結 (solid phase sintering or Coalescence process) の 3 過程があると説明しやすい。

まず液体流動は初期のすみやかなる緻密化を説明するもので、緻密化の要因は (A) の場合と全く同じである。

この過程でかなりの緻密化がなされるが、固相の接着部があると液相の侵入を妨げ空隙が残らざるを得ない。つぎの溶解の過程で接着部が除かれると固相の配置に変化を生じさらに緻密化が進む。このことは α に対し成形圧が影響しないことを意味する。なお固相の溶解については Thomson 式を用いることができる。すなわち

$$\Delta S = \frac{2\gamma_{SL}\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{r} \cdot S_0 \dots\dots\dots (22)$$

ここに ΔS は半径 r なる微粒子表面における過剰な溶解度または濃度を示す。ゆえに微粒子は優先的に溶解し、大小粒子間に液相を通して溶質の拡散流を生じる。すなわち粗粒子はさらに粗大化し球状化しようとする。粒子の成長速度については (19) 式と同様な計算を行なうと $(r_0^3 - r^3)\alpha t$ の関係を得るが、実際はそれほど単純でない。種々径の粒子からなる系 (平均粒度 r_m) を考え、粒度が r_m より大なる粒子は成長し、小なる粒子は消滅または体積を減ずるとして、半径 r なる粒子の成長速度を求めると⁴³⁾

$$\frac{dr}{dt} = DS_0 \cdot \frac{2\gamma_{SL}\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{\rho \cdot r} \left(\frac{1}{r_m} - \frac{1}{r} \right) \dots\dots\dots (23)$$

が得られる。ここに ρ は固体物質の比重である。これより最大成長速度は $r=2r_m$ の時に達せられる。なお漸次成長を続けて行き r_m が大きくなると $dr/dt \rightarrow 0$ となるから粒子は限りなく粗大化しないことも予想できる。

(22)式に従うと種々の現象を説明できて便利であるが、一、二の難点もある。たとえば種々の系で ΔS は非常に小さいにもかかわらず実施できるほどの粒成長が認められること、粗粒化しても溶解と析出とが続けられること、液相量が数%以下と少なくなっても十分緻密化することなどである。

焼結の後期になると、普通は $\frac{\gamma_{SS}}{2} < \gamma_{SL}$ (第28図 b 参照) のために固相間に接着を生じ、固相焼結が行なわれる。これによってスケルトンの形成と粒子の凝集粗大化とがある。スケルトンを生じると (Cu-Pb) 合金などの例外は別として、硬質合金では低温靱性が劣化する。したがって分離組織が望まれるが、それには γ_{sv} 大のよくぬれる系をまず考えねばならない。このような系は硬質粒子-結合相間の接着強度 (Work of adhesion) もまた大きくなる。接着強度は次式で示される。

$$W = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \dots\dots\dots (24)$$

4 ま と め

単相系の固相焼結と、限られた固溶度がある液相存在下の焼結とに注目し、現象ならび機構の要点を述べた。機構についてはなお多くの問題があるが近い将来に解決されるものと思われる。多少とも参考となれば幸いである。

文 献

- 1) M. May and F. Erdmann-Jesnitzer; Freiburger Forsch. 5 (1954) 59.
- 2) W.E. Kingston and G.F. Hüttig: The Physics of Powder Met. (1951) 21.
- 3) W. Dawihl: Arch. angew. Wiss. Techn. 17(1951) 91.
- 4) H.H. Hausner and N.P. Pinto: The Physics of Powder Met. (1951) 320.
- 5) F.N. Rhines, C.E. Birchenall and L.H. Hughes: J. Met. Trans. 88 (1950) 378.
- 6) B.H. Alexander and R. Balluffi; J. Met. 188 (1950) 1219.
- 7) B.H. Alexander and R. Balluffi; Act. Met. 5 (1957) 666.
- 8) K. May; Arch. Metallkde., 2 (1948) 154.
- 9) C.B. Jordan and P. Duwez: J. Met., (1949) 96.
- 10) F. Thümmeler; Die Technik, 9 (1954), 77
- 11) G. Zapf: Métaux Corrosion Ind., 26 (1951) 10.
- 12) F. Sauerwald: I. Plansee Seminar (1953) 199.
- 13) M. Auwärter: I. Plansee Seminar (1953) 1.
- 14) F.N. Rhines: Powder Met. Bull. 3 (1948) 28.
- 15) G.C. Kuczynski: J. Met. 185 (1848) 169.
- 16) J. Frenkel: J. Phys. USSR. 9 (1945) 385.
- 17) G.C. Kuczynski; J. Applied Phys. 20 (1949) 1160.
- 18) A.J. Schaler; J. Met. 185 (1949) 796.
- 19) A.J. Schaler and J. Wulff: J. Phys. Rev., 72 (1947) 79.
- 20) W.D. Kingrey and M. Berg: J. Appl. Phys., 26 (1955) 1205.
- 21) C. Herring, The Phys. Powder Met. (McGraw-Hill. N.Y.) (1951).
- 22) G.C. Kuczynski; 4th Plansee Seminar (1961) 166.
- 23) H. Ichinose and G.C. Kuczynski; Act. Met., 10 (1962) 209.
- 24) J.E. Burke; Ceramic Fabrication process (1957) 120.
- 25) G.C. Kuczynski and I. Zaplatynski; J. Amer. Cer. Soc., 39 (1956) 349.
- 26) L.L. Seigle and A.L. Pranatis: Met. progr. 68 (6) (1955) 86.
- 27) R.W. Balluffi and L.L. Seigle: Act. Met. 3 (1955) 170.
- 28) G.C. Kuczynski; Act. Met. 4 (1956) 58.
- 29) G.C. Kuczynski; Powder Mert. Proc. Internat. Conf. (1961) 11.
- 30) C.S. Smith; Trans AIME, 175 (1948) 15.
- 31) J.E. Burke: Cer. Fabrication Porcess (1957) 120.
- 32) R. Coble: Proc. 4th Inter. Conf. on Reactivity of Solids (1960)
- 33) R.L. Coble: J. Appl. phys. 32 (1961) 789.
- 33) R.L. Coble: J. Appl. phys. 32 (1961) 793.
- 35) I. Zaplatynskyi; Univ. Notre Dame, Ind. Drthesis (1957).
- 36) F.R.N. Nabarro: Conf. on the strength of solides. physical soc. Lond. (1949)
- 37) C. Herring: J. Appl. Physics 21 (1950) 437.
- 38) J. Hornstra: Physica, 27 (1961) 342.
- 39) J.G. Early, F.V. Lenel and G.S. Ansell: Trans Met. Soc. AIME. 230 (1964) 1641.
- 40) F.V. Lenel: The phys. powder Met. (1951) 251.
- 41) H.S. Cannon and F.V. Lenel: I. plansee Seminar (1953) 106.
- 42) J. Gurland: J. Met. 6 (1954) 285.
- 43) G.W. Greenwood; Act. Met. 4 (1956) 243.