



Title	焼結部品の寸法制御に関する研究
Author(s)	八木, 秀次
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/556
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

焼結部品の寸法制御に関する研究

昭和 60 年 10 月

八 木 秀 次



目 次

1. 序章	1
2. 混合度の寸法変化におよぼす影響	5
1. 緒言	5
2. 混合度について	5
3. 実験方法	6
3-1 試料粉末	6
3-2 混合装置	7
3-3 試料採取	7
3-4 銅濃度の測定	8
4. 実験結果	8
4-1 鉄・銅粉末の混合における付着現象	8
4-2 混合比と混合度	9
4-3 粒子形状と混合度	10
4-4 潤滑剤の添加と混合度	10
4-5 混合機および装入量と混合度	11
4-6 サンプル量と混合度	12
5. 考察	13
5-1 付着現象について	13
5-2 混合度と寸法変化について	13
6. 結論	15
3. 充填密度と寸法変化 -塑性ひずみエネルギーからみて-	16
1. 緒言	16

2. 実験方法	16
2-1 試料粉末	16
2-2 圧縮成形装置および実験条件	16
2-3 圧粉体密度の測定	18
3. 実験結果および考察	18
3-1 充填密度の圧粉体密度への影響	18
3-2 塑性ひずみエネルギーからみた充填密度の影響	19
3-3 塑性ひずみエネルギーと寸法変化	21
4. 結論	22
4. 圧粉体の密度分布による寸法変化	24
1. 緒言	24
2. 金属粉と押型の摩擦	24
3. 摩擦による密度分布例	25
3-1 円柱形状の場合	25
3-2 段付形状の場合	26
4. 密度分布と寸法変化	27
5. 結論	28
5. 新しい焼結理論と雰囲気ガスの寸法変化におよぼす影響について	30
1. 緒言	30
2. 新しい焼結理論	30
2-1 はじめに	30
2-2 原子の移動とネック成長について	30
2-3 新しい焼結理論式	31

2-3-1	ネックの表面における原子の移動量	31
2-3-2	ひずみエネルギー	33
2-3-3	ネック成長式	34
2-4	検討	36
2-4-1	従来の式との比較	36
2-4-2	新しい焼結式の数値的検討	37
2-4-3	新しい焼結式の実験的検証について	37
3.	雰囲気ガスの影響	39
3-1	はじめに	39
3-2	雰囲気ガスの影響の機構	39
3-3	雰囲気ガスの影響の理論計算	39
3-3-1	ガスの速度分布	40
3-3-2	調和振動子のエネルギー分布と速度分布	41
3-3-2-1	調和振動子のエネルギー分布	41
3-3-2-2	調和振動子の速度分布	42
3-3-3	雰囲気ガス分子の衝突による 固体原子のエネルギー変化	44
3-3-4	雰囲気ガスによる空孔形成確率	44
3-4	実験	47
3-4-1	雰囲気ガスとネック成長	47
3-4-1-1	試料および実験方法	47
3-4-1-2	結果	48
3-4-2	雰囲気ガスと寸法変化	48
3-4-2-1	試料粉末	48
3-4-2-2	実験方法	48
3-4-2-3	結果	49

3 - 5	検討	50
4.	結論	50
6.	総括	53

第1章 序 章

粉末冶金法とは、原料粉として金属の粉体を、一定形状に成形し、それをその材料の融点以下の温度で焼結し、金属製品を得る方法である。粉末冶金の技術そのものは、古く有史以前にさかのぼり、文明により固有の技術を有していたようである。¹⁾しかし、学問としてその現象が取り扱われ始めたのは、1940年代と比較的最近になってからである。そして、金属粉を大量安価に供給できるようになり、工業製品として広く使われるようになった。その特徴として当然ながら粉体の性質を生かし、材料的には、高融点材料を製作したり、融解法では混ざりあわない材料を作ったり、また加工的には、多孔質材料を作ったり、型を使い成形することにより切削加工を省略し同一形状の品物が大量安価に製造することができる。

このような中で、粉末冶金法でなければ出来ない超硬材料などを除いて、機械部品製造において本方法が採られる最大の理由は、一定形状の部品の生産性およびそれに付随する省資源性にある。すなわち、いかに部品として正確な寸法が得られるかが重要になる。いっぽう焼結における寸法変化は、その基本原理であるち密化過程により生じるものであり、また合金化のような場合には膨張も生じるが、いずれにせよ焼結部分を作製するためには避けがたいものである。一度の焼結のみで寸法精度を確保できる事はもちろん再加圧、コイニングの工程を経る場合においても正確な寸法精度は必要である。

寸法変化に影響する因子は、混合、充填、圧縮成形、焼結という各工程中に存在するが、その中で粉末の粒度、圧粉体密度、焼結温度や時間の影響などは定性的ではあるが、経験的、実験的に知られている。しかし、焼結部品を設計するさい、部品の材質、密度や形状が決まると寸法精度を確保するのは焼結温度や時間の因子ぐらいであり、これも制約されることが多い。そのため設計における自由度が小さくなり、寸法精度が高くなる程、焼結の各工程において最適の条件を求めるための試作などの段階が増し、焼結部品としてのメリットは小さくなる。ここで、各工程における寸法変化に影響する因子を分析し、その因子による寸法変化の大きさを見積もることが出来るならば、焼結部品の寸法の変化を制御でき、設計における自由度は大きくなる。例えば、目標の寸法またはそれに近いとき、あとわずかな変化を、雰囲気ガスを変えることで達成されたり、充填や混合をコントロールすることで達成できるならば、能動的に寸法変化を制御することになり、より寸法精度の高い焼結部品を製作することができる。このことより、焼結部品の寸法を制御するには、各工程における寸法変化に影響する因子を正確に評価することが重要である。特に、焼結部品としての生産は、他の非切削加工に比べ大きい伸びを示しており²⁾、精度に対する要求はより一層高まり、またその向上によりより生産の増大につながるであろう。

焼結部品における寸法変化は、圧粉体と焼結体との間の寸法の差およびそのばらつきとして調べられ評価されるものである。そのため一つの工程の影響をみようとしてもその他の工程の影響が含まれてしまう。たとえば、充填においてもその後の圧縮工程により、影響の大

きを正確に評価できなくなる。焼結においても、それ以前の充填、圧縮の方法により寸法変化は変わってくる（寸法変化が生じない実験結果もでる。）。すなわち、寸法変化を研究する場合、各工程においてどういう因子に注目し、どういう方法で確かめるかが重要になる。

しかるに、焼結体の寸法変化（収縮・膨張現象としても含む）についてのこれまでの研究は、単に一つの測定事項として採り上げられることが多く、寸法変化そのものを評価されることが少ない。そして前記のように寸法変化に影響する因子が多いため、その研究は各論的、実験的研究に留まっている。例えば、焼結機構を研究するうえでその寸法、体積変化についてみたのは、Johnson³⁾、Kingery⁴⁾がある。また因子やプロセス各々についてみると、まず粉末粒度としてみたのがCoble⁵⁾、圧縮成形におけるスプリングバック、潤滑剤の影響としてみた黒木らの研究⁶⁾、圧粉体密度に注目して、その膨張・収縮につててH May⁷⁾、やH Schreiner⁸⁾の研究があり、また雰囲気についてはRhines⁹⁾の研究がある。しかし、これらは各過程における結果としてしか見ることができず、同様な実験においてもPines¹⁰⁾とK May⁷⁾のデータのように前者は、焼結において膨張を示し、後者は収縮を示すという結果がえられることもある。そのため、一貫した研究により、粉末冶金法において寸法変化に関する因子を系統的に調べ、その影響の仕方を研究することは非常に重要なことである。

本研究では、焼結部品を得る過程において寸法変化に影響する因子を混合、充填、圧縮、焼結において採り上げ、それについて着目する事項を明らかにし、その影響について調べた。そして焼結においては雰囲気ガスの影響という、従来よりの焼結理論による考えからは、説明することのできなかつた事項について、新しい焼結理論の概念を考え、それについて言及した。

まず第2章において、混合の問題をとりあげた^{11), 12)}。粉末の混合が十分に行なわれているか否かを見分ける良い方法としては、現在のところ定まっていないうである。実際には焼結後の製品を調べることににより評価しており、経験的に条件を決め混合時間を決定している。このため混合操作の焼結体の寸法精度への影響についての論文は、ほとんど無い。混合においては寸法変化よりもそのばらつきとしての寸法精度が寸法制御のためには重要となる。ここでは混合における要因、例えば、混合比、時間、方法等を取り上げ、それによる混合度の違い、変化を調べ、焼結を行なったあと寸法精度にどのように影響するかを調べた。

次に第3章においては、充填密度の問題についてしらべた¹³⁾。粉体の圧縮成形においては、最大応力と圧粉体密度の間には一義的な関係があると考えられ種々の実験式が提案されている。しかしそれらにおいては全くといっていいほど充填密度の影響については論じられていない。粉体における充填密度は、粉末粒子の積み重なり方の結果として出てくるものであるから、いま充填密度の異なった2種類の粉体がある場合、同一密度まで圧縮すると、両圧粉体間においては同一の応力・密度関係をとらず、充填密度によりその関係は変化すると考えられる。その影響が、最終的に焼結体の寸法変化としてどのように現われるかを、粉体の受ける塑性ひずみエネルギーの立場より調べている。

第4章においては、圧縮成形について調べた。粉体を圧縮成形すると、その加圧力に応じてある密度の圧粉体を生じ、焼結後その密度に応じて収縮する。そして押し型と粉体の間には摩擦が存在するため、圧粉体の中には密度分布ができ、焼結後、部分的に収縮量が異なり形状にひずみが生じる。密度として寸法精度におよぼす影響は、この二つがある。これらの現象を正確に把握することで、焼結後の機械加工を最小にし生産性を上げることができ、また機械的強さの向上の面からも非常に重要である。そこで本章においては、金属粉と押し型の摩擦現象について、また2種類の形状の密度分布について文献を参考にしながら調べるとともに、その結果より焼結後に生じる部分的寸法変化による形状のひずみを推定した。

そして第5章において焼結による影響について調べた^{14) - 17)}。上記の混合、充填、圧縮成形のいずれの影響も、寸法変化は焼結という過程を経て出てくるものである。そのため、焼結部品の寸法精度を調べる場合、これらが複雑に絡み合い、その分析を一層困難なものにしている。ここでは焼結過程のみの影響を調べた。そこでは焼結理論から考え直し、新しい焼結式を導入した。そして雰囲気ガスが寸法変化に影響を及ぼすことがわかり、このことをモデルによる計算および実験において明らかにした。

文献

- 1) S. A. Tsukerman: Powder Metallurgy, Pergamon Press, London, (1965), 1.
- 2) 広岡, 高沢: 粉末冶金の特徴と今後の発展, 日本機械学会誌, 85, 761 (1982), 28.
- 3) D. L. Johnson: Diffusion sintering: 1, Initial Stage Sintering Models and their Application to Shrinkage of Powder Comp J. Am. Ceram. Soc., 46, 11 (1963), 541.
- 4) W. D. Kingery: Study of the Initial Stage of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion, J. Appl. Phys., 26, 10 (1955), 1205.
- 5) R. L. Coble: Effects of Particle-Size Distribution in Initial Stage Sintering, J. Am. Ceram. Soc., 56, 9 (1973), 461.
- 6) 黒木: 鉄圧粉体のスプリングバックと焼結による寸法変化, 粉体および粉末冶金, 27, 7 (1980), 213.
黒木, 桂: 鉄圧粉体の寸法変化に及ぼす潤滑剤の影響, 粉体および粉末冶金, 29, 3 (1981), 79.
- 7) K. May: Schwindung und Quellung beim Sintern von Metallen, Archiv fur Metallkunde 2, (1948), 154.

- 8) H. Schriner, R. Tusche: Influence of the Parameters Compacting Pressure and Temperature on the Sintering of Copper Compacts, Z. Metallkunde, 72,(1981), 668.
- 9) F. N. Rhines, C. E. Birchenall, L. A. Hughes: Behaviour of pores during the Sintering of Copper Compacts, Trans AIME, 188 (1950), 380.
- 10) B. Ya. Pines, A. F. Sirenko, N. I. Sukhinin, Zhur. Tekhn. Fiziki; 27,(1953), 1893.
- 11) 森, 井川, 八木, 野路: 焼結機械部品の寸法精度に関する研究 (第1報), 粉体および粉末冶金, 28, 5 (1981), 167.
- 12) Y. Mori, N. Ikawa, H. Yagi, S. Noji: Dimensional Accuracy of Sintered Machine Parts, Technology Reports of the Osaka University, 30, 5 (1981), 167.
- 13) 森, 井川, 八木, 金広: 焼結機械部品の寸法精度に関する研究 (第2報), 粉体および粉末冶金, 29, 2 (1982), 45.
- 14) 森, 井川, 八木, 島田, 杉山, 後藤: 表面層からの空孔拡散に基づく焼結理論, 昭和58年度精機学会関西地方定期学術講演論文集, 55。
- 15) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結体の収縮に及ぼす雰囲気ガスの影響, 昭和59年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, 22。
- 16) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結機構—その1—新しい焼結式の提案, 粉体および粉末冶金, 投稿中
- 17) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結機構—その2—雰囲気ガスの影響, 粉体および粉末冶金, 投稿中

第2章 混合度の寸法変化におよぼす影響¹⁾

1. 緒言

粉末冶金法における重要な工程の一つに混合がある。これは溶融過程を経ずに粉体の混合のみで多相材料が得られることで、最も特徴的な工程の一つである。そしてその目的としては合金成分として混合する場合、遊離成分として混合する場合などがあり、いずれも混合されている状態が最終的な部品の品質に大きく影響する。ここでは混合度がどのように寸法変化に影響するかについて考える。

混合の影響を考える場合、混合比の違いにより現れる寸法変化と混合比のばらつきによる寸法変化のばらつきが考えられる。混合比は目的とする材質によりその比が決まるものであり、また混合粉中の混合比のばらつきが均一であれば、寸法変化は試料間において同程度に現れるため予め見積もることができる。しかし混合粉中の混合比のばらつきは、試料間においては寸法の違いとしてのばらつきを生じ、また試料内においては変形として現れる。ゆえに寸法制御として混合の寸法変化への影響を考える場合、混合比のばらつき（混合度）について調べなければならない。

本研究では寸法制御における混合度の重要性を調べるため、焼結部品としてよく用いられる鉄・銅合金を作る場合の鉄・銅粉末の混合実験を行い、粉末間の付着現象に付いて考察し、混合粉末の種類、潤滑剤の添加、混合装置や粉末量の混合度への影響、その混合度により生じる寸法精度の大きさについて明らかにした。なお混合度は、湿式磁石分離法を用い、混合比を正確に測定し求めた。

2. 混合度について

粉体における混合度は、平均濃度（仕込濃度）よりの標準偏差または分散により表されることが多い。いま混合操作を行った粉体よりN回採取し、それぞれの着目成分の濃度を x_i 、平均濃度を $\bar{x}$ とすると標準偏差 σ および分散 σ^2 は、

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (2-1)$$

で表される。上式において完全に分離した混合粉の混合 σ_0^2 は簡単に求まり

$$\sigma_0^2 = \bar{x} \cdot (1 - \bar{x}) \quad (2-2)$$

で表される。次に完全混合の場合の σ_R は、

$$\sigma_R^2 = x \cdot (1-x) / n \quad (n : \text{粉末の粒子数}) \quad (2-3)$$

で表される。上記の式は同一の粒子径を持ち粒子数が既知の場合の粉体について表しているが、粒度分布を持ち粒子数が未知の場合の混合粉においては、

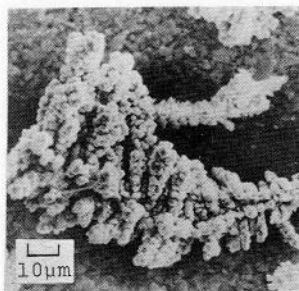
$$\sigma_R^2 = \frac{x \cdot y}{M / [y (\sum_i f_{xi} \omega_x) + x (\sum_i f_{yi} \omega_y)]} \quad (2-4)$$

のように表される²⁾。ここでMはサンプル重量、成分の混合比をx, y ($x+y=1$)、また粒度分布表において各粒度の平均粒子重量を ω 重量頻度をfとし、添え字x, yは対応成分に関するものである。上式からわかるように固体混合³⁾において完全分離の場合の混合度は重量に関係なく、完全混合の場合のそれは依存することがわかる。

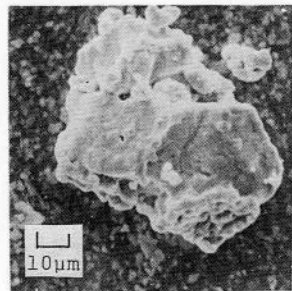
3. 実験方法

3-1 試料粉末

本実験に用いた搗砕・電解銅粉および搗砕鉄粉の特性はTable 2-1に示す。また粒子のSEM像をPhoto. 2-1に示す。本研究における混合粉は、鉄粉を主成分とし、それに銅粉を混合したものである。



(a)



(b)

Photo. 2-1 Scanning electron micrograph of powders; (a) Electrolytic Cu particle and (b) Pulverized Cu particle

Table 2-1 Physical properties of powders.

Material		Fe	Cu	
Bulk density (g / cm ³)		7.8 6	8.92	
Powder		Pul verized - 100 mesh	Electrolytic - 100 mesh	Pul verizd - 100 mesh
Apparent density (g / cm ³)		2.77	1.8 6	3.1 1
Flow rate (sec / 50g)		3 2.2	5 9.2	2 8.3
Particle size distribution	+100	0.2	0.0	0.0
	-100~+150	1 8.4	7.5	4.8
	-150~+200	3 2.7	3 4.2	1 4.6
	-200~+250	1 2.5	1 3.1	1 1.2
	-250~+325	1.7	2.2	0.8
	-325	3 4.5	4 3.0	6 8.8

3-2 混合装置

粉末の混合は、
V型混合機および
レディゲミキサー
(攪拌式の一つ)
でおこなった。

Table 2-2 Specifications of mixers.

	Revolution (rpm)	Capacity (cm ³)
V-type mixer	3 8	1 4 6 0
Lödige mixer	2 7 1	4 6 7 6

Table 2-2に

それらの仕様を示す。なお4-5を除いてV型混合機を使用した。

3-3 試料採取

混合度は、各混合において数回の試料採取をおこない銅濃度を測定し、標準偏差を計算してもとめ、試料採取においては混合状態を乱さないようにした。サンプル量は式(2-3)、(2-4)で示すように混合度に影響することより、予備実験などを考慮し6gになるように調整した。また各混合状態における採取回数は15であり、各サンプルの濃度が求められ標準偏差sを計算した。このときの母集団の標準偏差σの推定は次式で与えられる。

$$0.73s < \sigma < 1.58s \quad (\text{信頼性区間95\%において}) \quad (2-5)$$

3-4 銅濃度の測定

混合機より採取した試料の銅濃度を測定し混合度を算出するため、本測定は実験の精度を決める上で重要である。ここでは2成分混合系で鉄と銅という磁氣的性質の異なったものであること、また2成分の分離精度を考慮した結果、湿式磁石分離法を採用した。これはエチルアルコール中に混合物をいれ、鉄粒子を磁石により吸着し残った銅粒子の重量を直視天秤により計り、濃度を求める方法である。

ここで求めた濃度を式(2-1)に代入することにより混合度 s' を求める。また着目成分の濃度を1とした場合のばらつきを示す変動係数は

$$c = s' / x \quad (2-6)$$

として表される。

4. 実験結果

4-1 鉄・銅粉末の混合における付着現象

鉄・銅粉末の混合において銅粉が鉄粉へ付着する現象が観察された。この付着した銅粉は湿式磁石分離法では鉄粒子から分離する事ができないため、結果として得られた銅濃度は付着による誤差を含み、混合度に影響することがわかる。そこで付着による影響をみるために銅濃度3%の混合を行い、

付着する銅濃度の割合を表したものをFig. 2-1に示す。図より混合時間が増加するにつれて、本分析法で得られる銅量は減少することがわかる。分離した鉄粉を原子吸光分析装置により分析し、鉄に付着した銅量と付着していない銅量を総和し計算した濃度は約3%となり、また鉄に付着した銅量の標準偏差 s'' は付着していない銅量の標準偏差 s' の約1/10であ

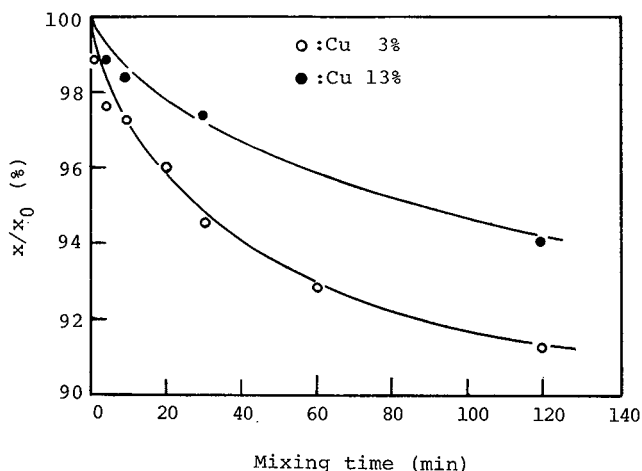


Fig. 2-1 The rate of the concentration ratio of separable Cu powder in two kinds of mixing ratio (Using electrolytic Cu powder)

った。すなわち混合前後における銅量は変化せず、付着した銅量のばらつきは小さい。真の標準偏差 s_o は分散の加法性より

$$s_o^2 = s'^2 + s''^2$$

(2-7)

で与えられるため、鉄粉へ付着した銅粉のばらつきは無視でき、分離出来た銅量の標準偏差 s' を混合度として用いた。

4-2 混合比と混合度

混合の式(2-4)より考えられる混合度に及ぼす因子としてまず混合比およびサンプル量がある。本節においてはその内の混合比の影響について調べた。銅濃度が3%と13%の場合の混合をおこない、そのときの混合度として標準偏差および変動係数をFig 2-2

に示す。いっぽう式(2-2)、(2-4)による完全混合時の計算値をTable 2-3に示す。Fig. 2-2より、銅濃度の低い場合、短時間で一定値に達したあとはあまり変化せず、銅濃度の高い場合、一度極小値をと

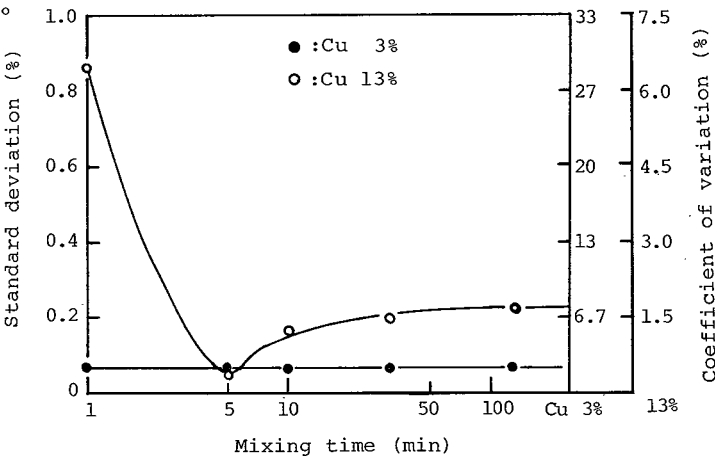


Fig. 2-2 Standard deviation and coefficient of variation as a function of time kinds of mixing ratio. (Using electrolytic Cu powder.)

Table 2-3 Calculated degree of mixing in two kinds of mixing ratio.

Mixing ratio (% Cu)	σ_o (%)	σ_R (%)	c (%)
3	17.0	0.0108	0.0036
13	33.6	0.0225	0.0017

り以後漸増し一定値にいたる。このことより混合時間の増加につれて混合度は良くなるとは限らず、特に銅濃度が高くなると最適の混合時間がある。Table 2-3の混合度の計算値およびFig. 2-2の混合度の値より銅濃度の低いほうが標準偏差の値としては小さく、また変動係数としては大きいことがわかり、混合の式から推定される性質を維持していることがわかる。

しかし両者の値とも計算値および実験値とは大きく異なっており、完全混合の状態に達しにくいことがわかる。

4-3 粒子形状と混合度

混合は粒子の移動に基づくものである。粒子相互の摩擦により大きく影響を受け、また摩擦は同一の材質においても粒子の形状や表面状態に関係する事が推測される。そこでこれらの影響をみるため、形状が比較的簡単な搗碎銅粉を用い混合を行った。Fig. 2-3に電解・搗碎粉各々の場合の混合度を示し、Table 2-4に粉末の重量および粒度分布より計算した完全混合時の混合度の値を示す。Table 2-4における両銅粉の

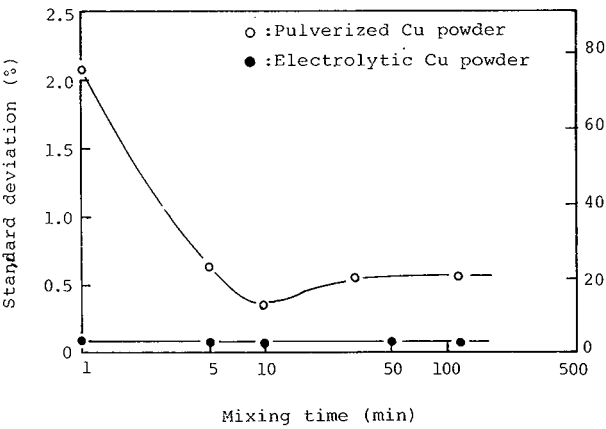


Fig. 2-3 Degree of mixing as a function of time for two types of Cu powders. (Cu concentration is 3%.)

Table 2-4 Calculated degree of mixing in two kinds of powder.

	σ_o (%)	σ_R (%)	c (%)
Electrolytic Cu powder	1 7.0	0.0 1 0 8	0.0 0 3 6
Pulverized Cu powder	1 7.0	0.0 0 7 6 1	0.0 0 2 5

計算値には大きな差がないにも拘らず、Fig. 2-3において搗碎銅粉の混合度の値は電解銅粉に比べ大きい。この原因となる機構についてはよくわからないが、4-4の結果ともあわせて粒子間の摩擦が混合度に影響することは確かであり、また摩擦が小さくなるほど混合度は悪くなる。

4-4 潤滑剤の添加と混合度

圧粉体を作るため粉末を圧縮成形するとき、粉末間および粉末とダイス間の摩擦を減少させるため潤滑剤がよく用いられる。4-3においても述べたように粒子間の摩擦の大小は混合度に影響する。そこで潤滑剤として一般に用いられるステアリン酸亜鉛を1%添加し、混合を行った結果を、添加しない場合とともにFig. 2-4に示す。図からわかるように混合

開始後しばらくは混合度の値は小さくなるが、一定時間（潤滑剤が混合物内に一様に分布したと思われる）以上になると混合度は悪くなり、潤滑剤を混入しないときよりも悪いことがわかる。これは潤滑剤の混入により粒子間の摩擦が減少したため、銅の鉄への付着などが減少することによるものと思われる。このように粒子表面の状態により混合度が変化するのとは4-3の結果とも一致するものであるが、その影響の度合は銅粉の種類を変化させた場合よりも小さい。

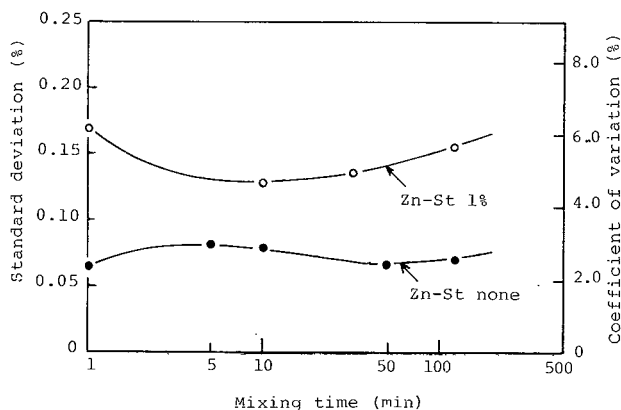


Fig. 2-4 Degree of mixing as a function of time with and without the addition of lubricant (Zn-St) in the powder. (Using electrolytic Cu powder and its concentration is 3%.)

4-5 混合機および装入量と混合度

混合機としてレディゲミキサーを用い4-2の実験結果と比較することにより、型式による混合度の違いを調べ、またレディゲミキサーにおいても装入量を変えることにより混合度におよぼす影響を調べた。Fig. 2-5にレディゲミキサーのときの測定される銅量の割合の変化を示す。V型混合機の場合のFig. 2-1に比べ銅の付着の割合が大きく、その内部構造ともあわせ面

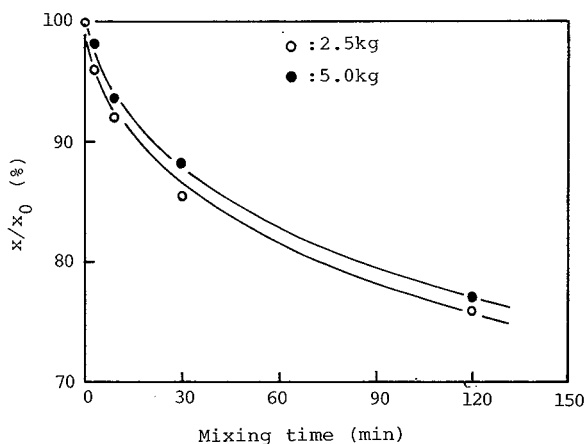


Fig. 2-5 The change of the concentration ratio of separable Cu particles as function of time in Lodge mixer Using electrolytic Cu powder and its concentration is 3%.)

者の混合機構に大きな違いのあることがわかる。これはV型混合機では対流混合が主であるのに対してレディゲミキサーでは剪断混合の割合が大きく局部的に大きなエネルギーを与えるため、粒子間の相互作用として粒子相互のすべり・衝突が激しくなり付着量が大きくなったものと思われる。次にFig. 2-6にレディ

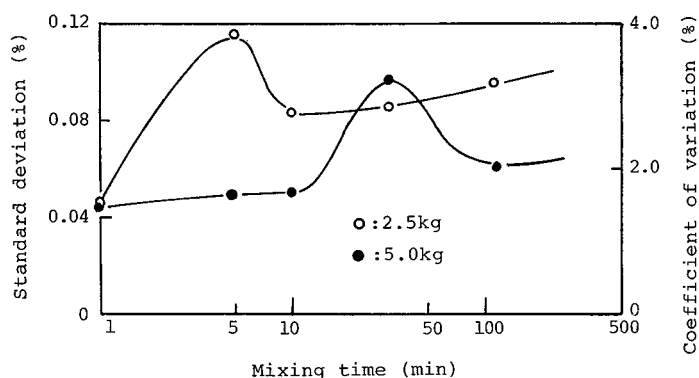


Fig. 2-6 Degree of mixing as a function of time in Lödige mixer. (Using electrolytic Cu powder and its concentration is 3%)

ゲミキサーを用いた場合の混合度を示す。この図とFig. 2-2における銅3%の場合の標準偏差と比べ、レディゲミキサーの方が小さく良い混合度が得られるようである。しかし付着量の差から推測されるほど、混合機構の違いとしての影響は出ていない。

4-6 サンプル量と混合度

完全混合の場合にサンプルの大きさにより混合度の値が変化することは式(2-3), (2-4)で示されている。このことは焼結部品の作製においてその部品の大きさにより、焼結後の寸法変化にばらつきが生じることになる。そこでFig. 2-7にサンプル量を変化させた場合の混合度の変化を示す。また式(2-4)に、混合比、粒度分布の値を代入し計算すると

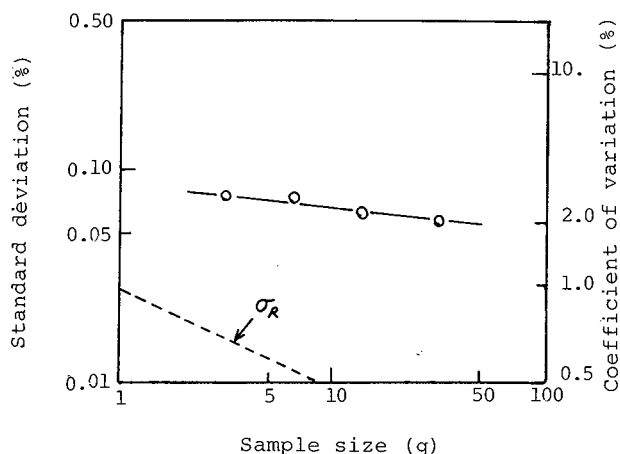


Fig. 2-7 Experimental (solid line) and calculated (dotted line) values of mixing as a function of sample size. (Using electrolytic Cu powder and its concentration is 3% and mixing time is 30 minutes.)

$$\log \sigma_R = 2.82 \times 10^{-4} - \frac{1}{2} \log M \quad (2-8)$$

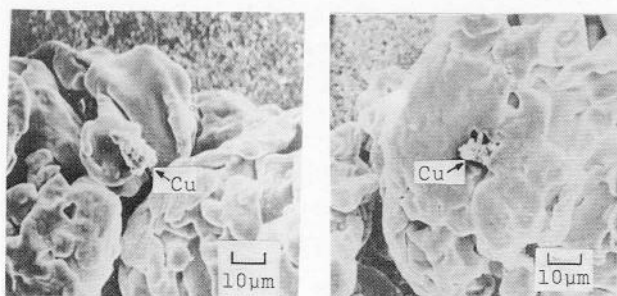
となり図中に破線で示す。両値ともサンプル量Mの増加にともなって混合度の値が小さくなり同様の变化を示しているが、実験における混合度の値の方が大きく、その変化率も小さい。

5. 考 察

5-1 付着現象について

粒子間の付着現象は、今回使用した性質の粉体では他の組み合わせでも起こりやすいものと思われ、混合中におけるそれについて言及した論文も少ないため、現象論的ではあるが考察をおこなう。まずPhoto 2-2

(a)において、これが銅であることの確認として、X線マイクロアナライザーに



(a)

(b)

Photo. 2-2 The SEM patterns showing the adhesion of Cu particles; (a) Adhesion of Cu subparticle and (b) Trapped Cu subparticle.

よる銅元素について観察した写真をPhoto. 2-3 に示しておく。Figs. 2-1, 5からわかるように x/x_0 は混合時間とともに指数関数的に減少しており、付着の原因として、混合時の粉末間の相互作用に基づく現象であることが推測される。また図としては示していないが、搗碎銅粉を使用した場合の x/x_0 の変化は緩やかであったこと、潤滑剤混入の場合はあまりその変化が無かったことおよびPhoto. 2-2における付着状態の観察より、付着機構としては a) 局部的な焼付による付着、b) 機械的拘束による付着、などが主因として考えられる。なお水分などによる表面張力の影響は x/x_0 の変化の仕方より考えて少なく、本実験による分離法ではその影響は小さいものと思われる。

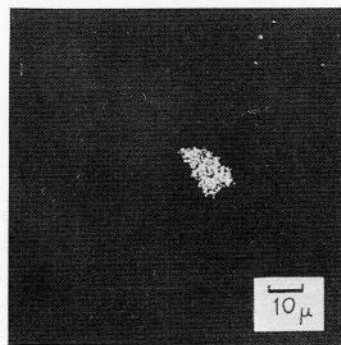


Photo. 2-3 The XMA patterns showing the adhesion of Cu subparticles.

5-2 混合度と寸法変化について

前章までにおいて種々の混合条件で混合を行い、その時の混合度の値およびその変化について調べた。次にこれらの混合度の値は実際の試料において、焼結後にどの位の寸法変化として現れるか調べる必要がある。そこで1例としてKrantz⁴⁾のデータに基づきその寸法精度を調べ検討した。

まず前節で得られた混合度の値で、30分間混合の時の値をTable 2-5に示す。次に銅濃

度と焼結による
寸法変化の關係
についてKrantz
によると、銅濃
度が3%のとき
に焼結後0.8%
の寸法の増加を
生じ、またその
濃度付近では1
%の濃度変化に
対し約0.53%
の寸法変化が生
じている。この

Table 2-5 Degree of mixing
in various mixing conditions.

Mixer	Powder	s' (%)	Remark
V-type mixer	Electrolytic Cu powder	0.0712 0.1375	Lubricant
	Pulverized Cu powder	0.5544	
Lödige mixer	Electrolytic Cu powder	0.0853 0.0570	2.5 (kg) 5.0 (kg)

Cu: 3 (%), Mixing time: 30 (min)

Table 2-6 Dispersion of dimensional change
in various mixing conditions.

Mixer	powder	Variance (%)			Remark
		σ	2σ	3σ	
V-type Mixer	Electrolytic Cu powder	0.038 0.073	0.076 0.146	0.113 0.219	Lubricant
	Pulverized Cu powder	0.294	0.588	0.882	
Lödige Mixer	Electrolytic Cu powder	0.045	0.090	0.126	2.5 (kg)
		0.030	0.060	0.091	5.0 (kg)

とき試料は $2.5 \sim 7.8 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ で圧粉し、エンドサーミックガス雰囲気中 1473 K 、 30 min の焼結を行っている。上記の変化率と Table 2-5 より計算した寸法のばらつきを Table 2-6 に示す。この表の値は、平均値として 0.8% の寸法増加を生じた点よりのばらつきであることに注意をする必要がある。例えば、直径 30 mm の圧粉体を焼結した場合のことを考えると、搗碎銅粉を混合した場合、半径方向に $240 \mu\text{m}$ の膨張とともに標準偏差としての $\pm \sigma$ で $88 \mu\text{m}$ 、 $\pm 3 \cdot \sigma$ では $256 \mu\text{m}$ の寸法のばらつきを生じることになる。同様に考え混合条件により、 $9 \sim 256 \mu\text{m}$ の寸法のばらつきを生じることになり、寸法精度を

考えるうえで混合度は重要であることがわかる。すなわち寸法制御を考える場合混合度を小さくする事でその精度を高めることができる。

6. 結 論

焼結部品の寸法を制御するにあたり、寸法精度に影響をおよぼす因子としての混合について鉄・銅粉末において実験をおこない次のようなことがわかった。

- 1) 混合において寸法を制御するため必要な情報は、その混合比は目的とする材質により決まるため、混合比のばらつきである混合比を調べる必要がある。この混合度の値が小さいほど焼結において生じる寸法変化のばらつきを小さくすることができ寸法制御の精度が高められる。
- 2) 混合度は粉末粒子の相互作用（付着・摩擦）より影響を受け、粒子の形状、潤滑剤の添加や混合機により変化する。影響の大きさより次のようになる；a) 形状の簡単なほど混合度は悪く、b) 潤滑剤の添加により悪くなる。また、c) V型混合機よりレディゲミキサーの方が良い混合度がえられる。
- 3) 粉末の混合度は、焼結部品の材質より決まる混合比および大きさとしてサンプル量の影響を受け、副成分の銅濃度の低い方が混合度が良く、サンプル量が大きいほど混合度がよい。このことより、材質および大きさにより決まる最小の混合度がある。
- 4) 銅粉の鉄粉への付着が観察され、それは粒子形状、潤滑剤混入の有無、混合機構に左右され混合度に大きく影響する。

文献

- 1) 森，井川，八木，野路：焼結機械部品の寸法精度に関する研究（第1報），粉体および粉末冶金，28，5（1981），167.
- 2) K. Stange: Chem. Ingr. Tech., 26(1954), 331.
- 3) C. Orr: Particulate Technology, Macmillan Co., New York, (1966), 68.
- 4) T. Krantz: Int. J. Powder Met., 5(1966), 35.

第 3 章 充填密度と寸法変化¹⁾

－塑性ひずみエネルギーからみて－

1. 緒言

寸法精度は、焼結部品を製造する各工程において、影響する因子を把握し調べそれらを制御してやることによって向上する。前章においては、混合の寸法精度に及ぼす影響について明らかにし、そこでは混合粉の種類や混合機などに影響されることがわかった。そこで本章では、次の段階として粉末の充填密度について調べた。

一般の焼結部品において、焼結前後における寸法変化は避けられない。そこで寸法変化のばらつきを小さくすることで、その変化を見込み製作することにより、寸法精度の向上が可能になる。この寸法変化は型抜きの際のスプリングバックを除けば、焼結時に生じるものであり、同一粉末の圧粉体を同時に焼結した時の寸法のばらつきは、粉体の位置関係である密度の違いと、粉体の内部エネルギーの違いによる焼結の進行度の差と考えられる。

いっぽう充填密度は充填方法により変化する。そして一定密度まで圧縮成形した場合、その圧縮力と成形密度の関係は充填密度により異なることが想像される。このことは、圧粉体の密度は、真密度に漸近する形で圧縮力とともに連続的に増加していくことよりわかる。

以上のことより充填密度は圧粉体の内部状態に影響し、寸法変化の一つの要因と成ることが考えられる。そこで本研究では、充填密度が圧縮時の力学的性質にどのような影響を与え、圧粉体密度さらには焼結時の寸法変化に与える影響を、充填時の粉末の密度と塑性ひずみエネルギーの立場から明らかにし考察した。

2. 実験方法

2-1 試料粉末

Table 3-1 Iron powder characteristics.

本実験において用いた粉末は鉄粉であり、その諸元について Table 3-1 に示す。

Apparent density	2.77g/cm ³
Tap density	3.53g/cm ³
Flow rate	3.22 sec/50 g

2-2 圧縮成形装置および実験条件

本実験においては、粉末を均一な応力で成形する必要があり、静水圧に近い状態で圧縮することが望ましく Fig. 3-1 に示す乾式ラ

	Mesh size		weight %
Partiele size distribution	+100		0.2
	-100	+150	18.4
	-150	+200	32.7
	-200	+250	12.5
	-250	+325	1.7
	-325		34.5

バープレス法によった。そこにおいて充填密度 ρ_0 、圧縮成形応力 σ は次のように求めた。粉末はラバーの円筒容器の容積分だけ充填することにし、粉末の充填量を w 、ラバー容器の内径を d 、高さを l 。とすると次式が成り立つ。

$$W = \frac{\pi}{4} d^2 l \cdot \rho_0.$$

(3-1)

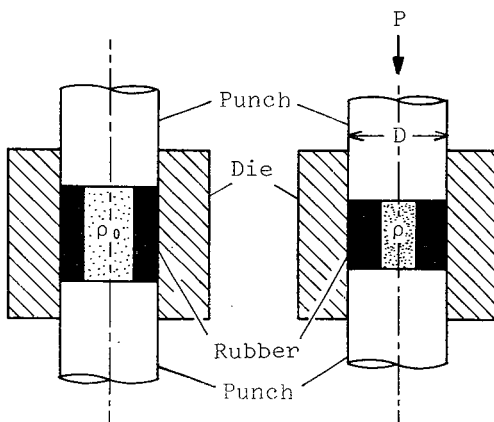


Fig. 3-1 Rubber press method.

上式より、 ρ_0 は

$$\rho_0 = \frac{w}{\frac{\pi}{4} d^2 l_0} \quad (3-2)$$

となる。ここで w は充填時の重量として正確に測定するため圧粉体の重量を測定する。次に、圧縮成形時にラバーの円筒容器が支える重量を P_r 、圧縮荷重を P 、円筒容器の外径を D とすると、圧縮応力 σ は

$$\sigma = \frac{P - P_r}{\frac{\pi}{4} D^2} \quad (3-3)$$

により得られる。ここで P_r は粉末を装入せずに圧縮した場合の荷重-ひずみ線図より求めた。また実験条件として σ は、5, 10, 15 kg/cm² とした。

2-3 圧粉体密度の測定

ラバープレス法により粉末を圧縮成形するために圧粉体の形がひずみ、外径の寸法を測定し密度を算出する方法では精度の高い測定はできない。そこで本実験においては、水浸法を用いる。そのため試料に水が浸入しないように圧粉体にパラフィンを浸透させ表面気孔をふさぎ試料の体積を測定し、これと重量より試料の密度を算出した。

3. 実験結果および考察

3-1 充填密度の圧粉体密度への影響

粉末を圧縮成形する場合の圧縮応力 σ と密度 ρ の関係は、 σ を増加させるにつれ充填密度 ρ_0 より粉末材料の真密度 ρ_m に漸近していく²⁾と考えられる。そのため ρ と σ の関係は、粉末の種類（材質、粒度など）により変化する。いっぽう、同一の粉末においても充填方法により充填密度が変わることは日常的に経験することであり、これらいろいろの充填密度を持った粉末を加圧した場合にも、真密度に漸近していくことは明らかである。ここで充填密度が異なることは粉末の積層状態が異なることであり、圧縮過程において密度の変化の仕方に次の二つの場合が考えられる。第1として、低い充填密度 $\rho' (< \rho_0)$ の場合に低い圧縮応力で ρ_0 に達し、その後は圧縮応力 σ と圧粉体密度 ρ とは一定の関係のある場合であり、低い圧縮応力において粉末の移動・再配列が生じ、充填状態の差異は、消失してしまうことが考えられる。第2としては、充填密度が ρ_0 および $(\rho' \neq \rho_0)$ の場合、 σ と ρ の関係は各々異なってくる、すなわち充填状態が加圧成形時の力学的関係に影響し圧粉体密度を変化させることが考えられる。

そこでこれらのことを確かめるために 3.5, 3.1, 2.75 g/cm³ の3種類の充填密度を作り圧縮成形した。なお、これらの充填密度は、粉末をラバーの円筒容器にその容積分だけ、落とし込み法やタッピング法により充填することで実現させた。

成形時の圧縮応力 σ と圧粉体密度 ρ との関係を図 3-2 に示す。この図より充填密度の異なった粉末を圧縮した場合、その大きさにより同一圧縮応力では圧粉体密度の差が生じ、同一圧粉体密度を得る場合には必要とする圧縮応力は異なってくる。すなわち先程考察した二つの圧縮過程の状態において、後者の充填密度の違いが σ と ρ の関係および最終的な圧粉体密度に影響するということが明らかとなった。

また充填密度と圧粉体密度の関係を

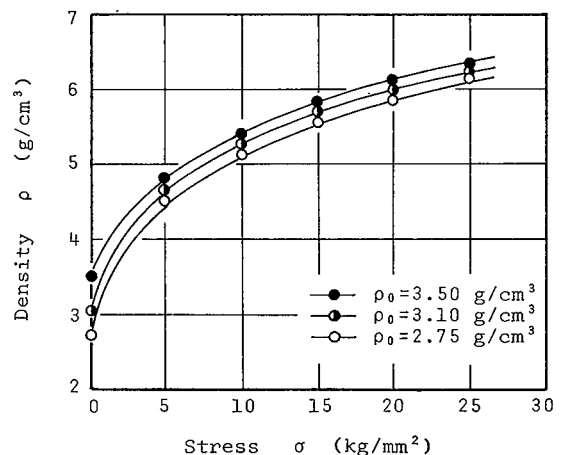


Fig. 3-2 Bulk density dependence of green density as a function of compacting stress.

Fig. 3-3に示す。図より圧縮応力 σ が一定のもとでは ρ と ρ_0 は比例し、かつ σ が増大するにつれ ρ の影響は小さくなることがわかる。

3-2 塑性ひずみエネルギーからみた充填密度の影響

前節において圧粉体密度は充填密度により影響を受けることが明らかとなった。このことより同一の圧粉体密度であっても充填の状態により、内部エネルギーも含めた内部状態が異なっていることが推察できる。粉末粒子は圧縮過程において粒子間の摩擦および塑性変形により仕事をを受け、内部エネルギーとしてより高い状態にあり、これらが焼結に影響し、結果として寸法変化が生じることが考えられる。そこで、本実験においては計測可能な塑性ひずみエネルギーをとりあげ考察した。

塑性ひずみエネルギーは次のように算出される。Fig. 3-4に示すように充填密度 ρ_0 、体積 V_0 の粉体の粉末が圧縮されて粉末材料の真密度 ρ_m に近づいていく過程を考え、密度 ρ_m に達したときの体積を V_m とする。また圧縮過程の粉末の密度を ρ 、圧縮応力を σ 、体積を V とすると、粉末の重量は変わらないから、

$$\rho_0 V_0 = \rho V = \rho_m V_m \quad (3-4)$$

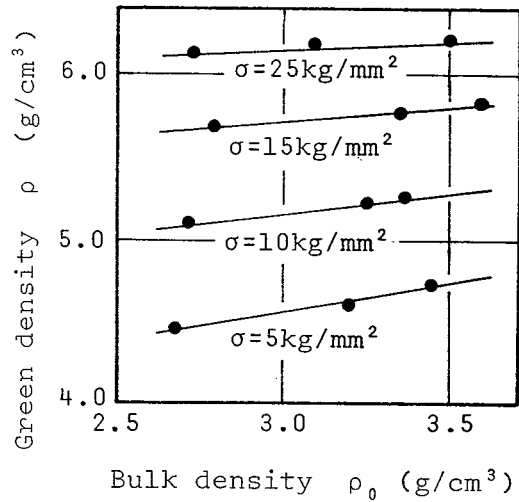


Fig. 3-3 Relationships between bulk density in various compacting stress.

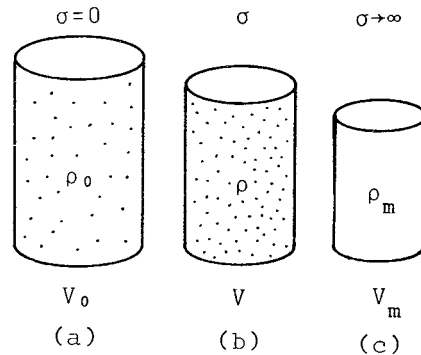


Fig. 3-4 Schematic representation of compacting process: (a) packing, (b) compacting, (c) pore free.

また ϵ を体積ひずみとすると、対数ひずみをとって³⁾

$$\epsilon = \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) = \ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) \quad (3-5)$$

また真の応力は $(\rho_m / \rho) \cdot \sigma$ であるので、塑性ひずみエネルギーWは、

$$W = \int_0^{\epsilon} \frac{\rho_m}{\rho} \sigma d\epsilon \quad (3-6)$$

と表すことができる。

まず、前節の実験結果より、横軸に圧縮ひずみ、縦軸に真の応力と示したものがFig. 3-5である。また式(3-6)を使い縦軸に塑性ひずみエネルギー(Fig. 3-5における曲線より下の部分の面積)と示したのがFig. 3-6である。一定ひずみまで圧縮する場合、充填密度が高いほど、Fig. 3-5より大きい圧縮力が、またFig. 3-6より大きいエネルギーを要することがわかる。しかしFigs. 3-5, 6において、異なる充填密度の状態から同一圧粉体密度まで圧縮成形した場合の粉末自身の受けたエネルギーの大小を比べることは困難である。そこでこれらを密度と塑性ひずみエネルギーの関係として示したのがFig. 3-7である。図より充填密度 ρ_0 が異なった粉末を同一圧粉体密度まで圧縮成形するエネルギーは異なることがわかり、それは ρ_0 が大きいほど要するエネルギーは小さい。

このような塑性ひずみエネルギーは、ある程度粒子の再配列や粒子間の摩擦熱や粒子の変形時の熱となり消失するものもあるが、その中の一部は結晶格子のひずみとして圧粉体内に蓄積される。よく知られているよう

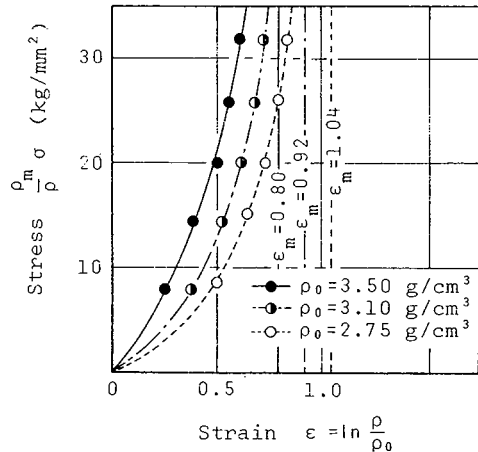


Fig. 3-5 Stress (true stress)–strain (logarithmic strain) diagram in various bulk density. ϵ_m are the strain to obtain pore free material.

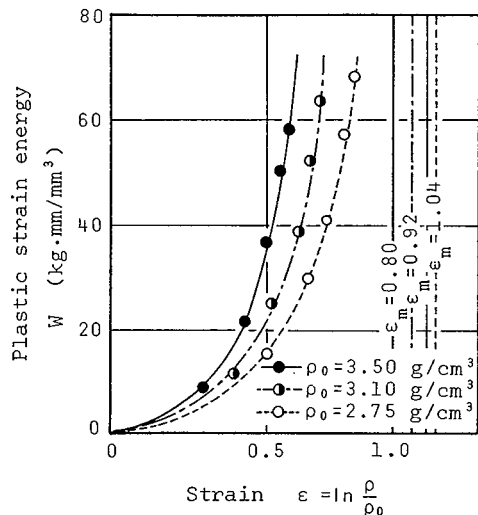


Fig. 3-6 Plastic strain energy versus strain for various bulk density ϵ_m are the strain to obtain pore free material.

に加工硬化は塑性ひずみエネルギーに依存する⁴⁾ことから、圧縮時のそれが表面および内部エネルギーとなる可能性は大であり、充填密度との関係を明らかにし、焼結時の寸法変化に与える影響を吟味しなければならない。

3-3 塑性ひずみエネルギーと寸法変化

前節の考察に基づき、内部状態の異なった圧粉体を焼結し、その寸法変化を調べなければならない。そこで3種類の充填密度を持った粉体を圧縮成形し、その焼結時における寸法変化をFig. 3-8に示す。条件としては、焼結温度1390K, 90 min, 雰囲気はアンモニア分解ガスであり、全て同一条件(同一の焼結ボート内)において焼結した。図からわかるように同一圧粉体密度でも充填密度に応じて生じる寸法変化が異なることがわかる。

充填密度が異なった状態から同一密度まで圧縮した場合、同一密度であることより圧粉体間において粉体同志の接触状態(幾何学的位置関係)の違いは余り生じていないものと考えられる。そのため寸法変化の差は粉体の受けた塑性ひずみエネルギーの差により生じたものであり、これが焼結の進行に影響をおよぼしたものである。

次に横軸を塑性ひずみエネルギーとし寸法変化との関係をみたものをFig. 3-9に示す。この図において

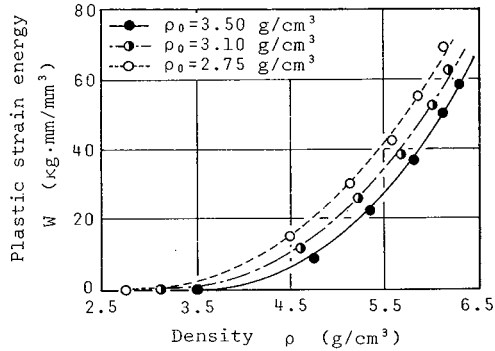


Fig. 3-7 Plastic strain energy versus green density for various bulk density.

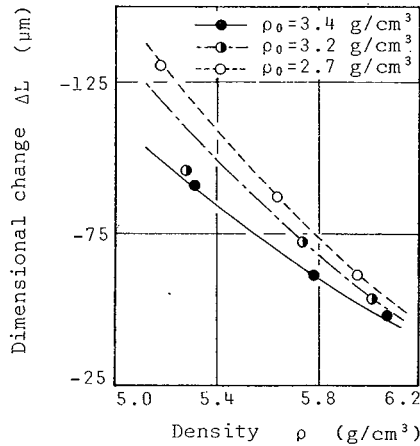


Fig. 3-8 Green density dependence of dimensional change various bulk density.

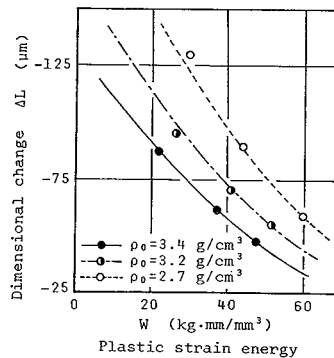


Fig. 3-9 Plastic strain energy dependence of dimensional change for various bulk density.

充填密度の値によるこれらの関係の違いは次のように考えられる。同量の塑性ひずみエネルギーを受けた圧粉体を焼結した時の寸法変化は、そのエネルギーにより圧縮された密度において生じるもので圧粉体密度（粉体の幾何学的位置関係）の影響として考えられる。

すなわち、同一加圧力のもとで圧粉体を作製してもFig. 3-2 およびFig. 3-8 から考えて、充填密度の低いほうが寸法変化が大きいことがわかる。また、これらのことより充填密度がばらつくならばそれに応じ寸法変化にばらつきを生じ、寸法精度が低下することを示している。しかし本報告においては充填密度のばらつきに付いての統計的な検討はおこなっていない。

またこれらの結果より、焼結時の寸法変化を調べるとき充填密度および圧粉体密度と塑性ひずみエネルギーの影響について分離して考えられることがわかる。そして、焼結部品は成形圧力や焼結条件をそろえても寸法変化のばらつきは避け難いものとされてきたが、このような考え方によりその原因を明らかにし、より高精度な焼結部品の製造が可能になるものと思われる。しかしこれらの関係を定量的に解析し調べる場合、今後より多くのデータの集積が必要であり、また寸法変化は焼結過程を経ることにより生じるため、密度および塑性ひずみエネルギーの焼結現象への影響を詳しく調べ、その結果としての寸法精度について調べる必要がある。

4. 結 論

焼結部品の寸法精度に影響を及ぼすものとして充填をとりあげ、充填密度の圧粉体密度および塑性ひずみエネルギーにおよぼす影響を調べ、そしてこれらの寸法変化との関係を調べたようなことがわかった。

圧粉体を得るまでの過程において;

- 1) 充填密度は圧粉体密度に影響を及ぼす。圧縮応力が一定のもとでは、充填密度が高いほど圧粉体密度が高く、同一密度の圧粉体は、充填密度の高いほうがより低い圧縮応力により得られる。
- 2) 充填密度により粉体の受ける塑性ひずみエネルギーは変化し、一定密度の圧粉体を作製する場合、充填密度の高いほど塑性ひずみエネルギーは小さい。

次に、得られた圧粉体を焼結すると;

- 3) 圧粉体密度が高いほど、また圧粉体が受けた塑性ひずみが小さいほど、焼結時に生じる寸法変化は小さい。

以上のことより

- 4) 焼結時の寸法変化を調べるとき、充填密度および圧粉体密度と塑性ひずみエネルギーの影響について分離して考えることができる。

文献

- 1) 森, 井川, 八木, 金広: 焼結機械部品の寸法精度に関する研究 (第2報), 粉体および粉末冶金, 29, 2 (1982), 45.
- 2) 粉末冶金技術協会編: 金属粉の成形, 日刊工業, (196), 9.
- 3) 久保, 水渡ほか編: 粉体, 丸善, (1962), 412.
- 4) W. Johnson 他著, 清田他訳: 塑性加工学1, 培風館, (1965), 60.

第4章 圧粉体の密度分布による寸法変化

1. 緒言

圧縮工程は、粉末冶金法において焼結とともに最も重要な工程の一つである。圧縮成形により最終形状を得ようとするものであり、本工程の良し悪しによって焼結部品の品質を左右する。その影響は、一つは機械強さの面であり、もう一つは寸法精度である。特に寸法精度における影響は、粉末冶金法における大量生産性という特質を左右する。焼結後に、最終形状にするための加工は、最小であることが望ましいわけで、圧縮工程において、寸法精度に影響する因子をとらえその仕方を把握しておくことは、たいへん重要であることが分かる。

金属粉末は、一般に押型に入れて成形され、その加圧力に応じた密度になるとともに、粉体と押型との摩擦により圧粉体内部には密度分布が生じる。いっぽう、圧粉体は焼結による密度増加により収縮する。それは、焼結することで粉体間の接合部であるネックが成長することにより、起きるものであり、焼結体は内部における粉体間の接触状態、すなわち密度により寸法変化として影響を受ける。そして、密度分布による局所的な寸法変化の違いは、最終形状からのひずみとして現われる。特に、密度分布によるところの影響としては、形状により密度の分布状態が変わり、焼結後の形状変化も複雑になり、焼結部品の設計において、特に押型の設計する際には、問題点となる。

このように圧縮成形において生じる密度、および密度分布、またそれによるところの寸法変化を知ることが、非常に重要であることがわかる。

そこで、本章においては、特に圧縮成形における密度分布の生じ方、およびそれによる焼結体の寸法変化を、既に発表された論文のデータをもとに研究した。

2. 金属粉と押型の摩擦

押型にいった粉体は、圧縮成形時において、加えた圧力に応じ壁面に押しつけられるとともに、粉体の流動およびパンチによる強制変位のために、壁面と粉末の間に摩擦力が生じる。摩擦力は、粉体の流動や強制変位と逆方向のため、圧粉体内部、特に壁面近傍の密度が高くなり密度分布を生じる。このことより、粉体と壁面との摩擦は、密度分布を知るうえで、基本的事項であることがわかる。

金属粉末と押型壁との摩擦を調べた研究はいくつかあるが^{1)~4)}、いずれも潤滑剤と摩擦係数の関係を調べたものが多く、摩擦現象を物理的に注目しようとしたのは少なく、明田らの論文⁵⁾が有る程度である。彼は各種金属粉において、Fig. 4-1 に示す方法により摩擦係数 μ を $\mu = F_n / F_s$ として求めた。摩擦板の材質は、SKS3焼入鋼を用い表面は $0.1\mu\text{m S max}$ の粗さに仕上げられている。そこでは圧縮応力と摩擦応力との関係を調べ、いずれも両応力の間にはほぼ比例関係あり、Table 4-1 に示す摩擦係数の値をとる。

3. 摩擦による密度分布例

圧縮成形において生じる密度分布を求めた研究^{6) - 9)}は多い。その方法としては、主に、圧粉体を細かく切断し、各片の密度を求めたもの、また粉体中に鉛粒などを混入しその変形量や移動量から算出したものがある。

3-1 円柱形状の場合

明田⁷⁾やR. Kamm⁸⁾により測定されたものがある。明田らは、鉛粒を一定間隔で並べ、圧縮成形後、X線を用いその間隔の変化を測定したもの、またR. Kamm は鉛粒を格子状に並べ圧縮成形後、格子の変形状態をX線法により調べたものであり、いずれもFig. 4-2に示すように押型における一方のパンチより圧力を加える、いわゆる片押法でありよく使われている成形方法について調べたものである。そして、明田による場合として、各々鉛粒の移動量より密度分布を計算した結果を、Fig. 4-3に示す。図

からわかるように、密度は、押型壁面が高く内部に向かって低くなり、上部の加圧パンチ面が高く下に行く程低くなる。これは、外周のダイス壁面の摩擦により、上側パンチからの加圧力が下側へ伝達するのが妨げられることによる。

また、同図(a)～(d)に加圧力による密度分布の変化を示す。加圧力が增大するにつれ平均密度が上昇し、またその分布の幅は、加圧力が大きくなるにつれて増大する傾向にある。

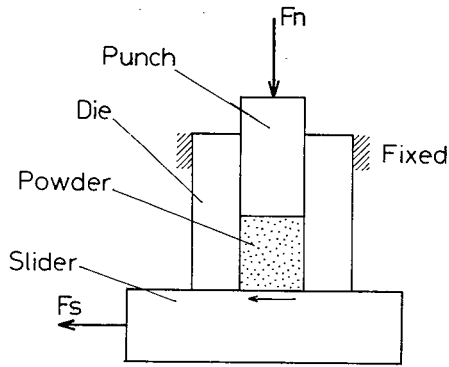


Fig. 4-1 A view of apparatus of measuring frictional coefficient between powder and die:

Table 4-1 Frictional coefficients

Powders	Frictional Coefficients
Bronze	0.46 ~ 0.54
Iron	0.5
Copper	0.45 ~ 0.52
Kelmet	0.25 ~ 0.37

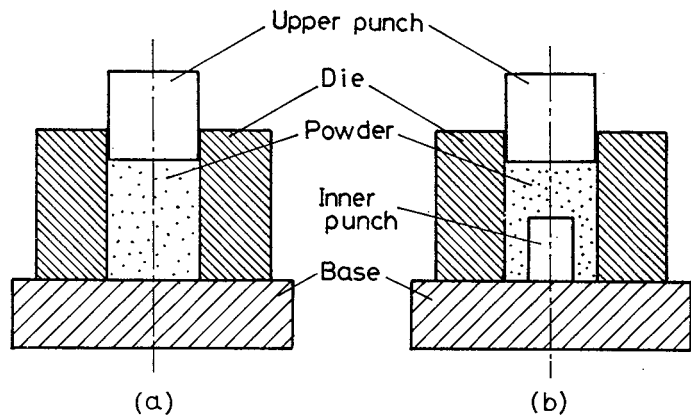


Fig. 4-2 Single action compacting method.

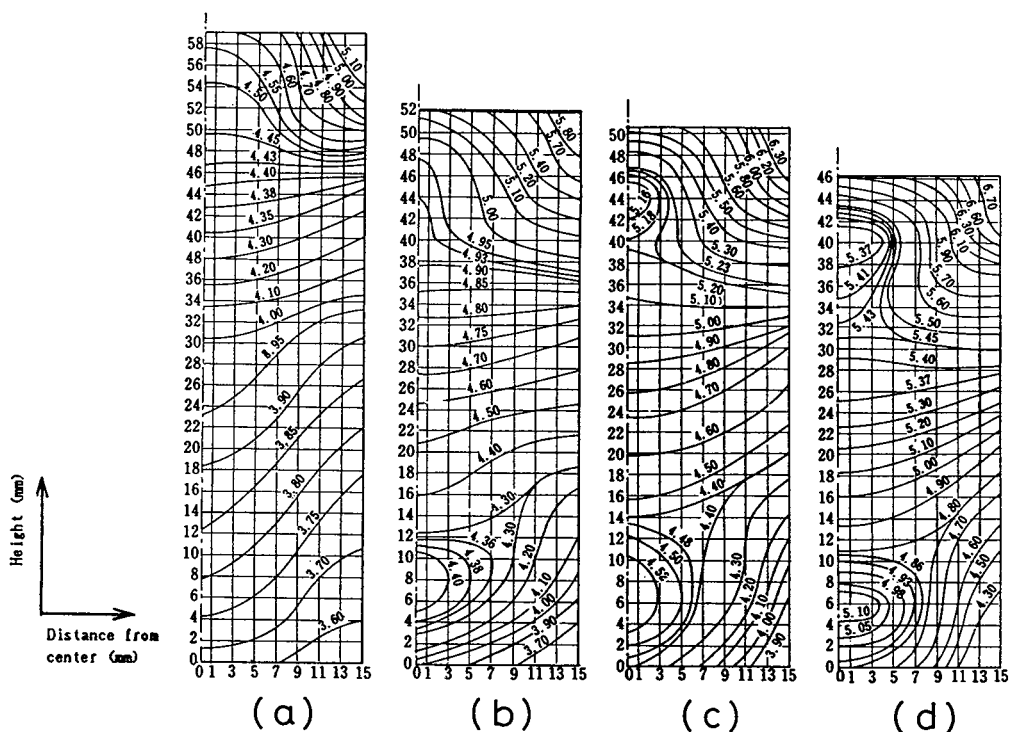


Fig. 4-3 Density distribution compacted in various forces.
Compacting force: (a) 98 K N (10 tf), (b) 147 K N (15 tf),
(c) 196 K N (20 tf), (d) 245 K N (25 tf)

3-2 段付形状の場合

機械部品として焼結体を利用する際、前述の様な円柱形状の物は殆ど無く、歯車のように加圧方向と直角の方向に複雑な形状を持ったものや、加圧方向に対して寸法の変化するいわゆる段付き形状の場合がある。前者は、円柱形状の実験よりその密度分布は推定しうるが、後者については、加圧方向の断面形状が変化するため、粉体の圧縮時における流れや摩擦の影響は複雑になる。このような場合についての論文は少なく明田によるものが殆ど唯一である。

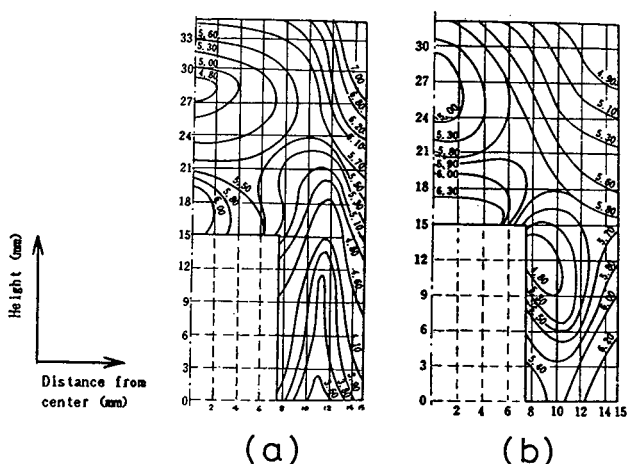


Fig. 4-4 Density distribution with inner punch. Compression ratio is (a) indefinite, (b) uniform.

Fig. 4-4に段付きの場合の密度分布⁷⁾を示す。同図 (a) は充填高さと同段の高さの割合が圧縮前後において同一すなわち圧縮率一定の場合、また (b) は圧縮前後において段差の値が変化しない (Fig. 4-2 (b) に示す) 圧縮率不定の場合である。図からわかるように円柱形状のときに比べ、密度分布は複雑である。また圧縮率不定の場合、段底部においては、段部の側面および押型側面の影響を強く受け特に密度が低くなっている。

4. 密度分布と寸法変化

圧粉体を焼結するとネック成長にともない密度が上昇するが、その時圧粉体の密度に応じてその収縮率が異なる。一般に圧粉体密度が低いときは収縮率が高く、圧粉体密度が高いときは、低くなる。このことより、一つの圧粉体内において密度分布が存在すると、部分的に収縮量の差を生じ、焼結体において形状的なひずみを生じることが分かる。そこで密度分布によるひずみ前節の円柱形状の場合と段付き形状の場合について検討してみる。

ここで収縮率は、K. May¹⁰⁾の研究によって求められた1次元の収縮率と成形体の密度の関係を使う。また、その収縮量は、半径方向および加圧方向の線分上の密度分布を調べ、その密度に対応する収縮が起きるものとして計算した。

いま、Fig. 4-3 (a), (d) における円柱形状の圧粉体の変形を各々 Fig. 4-5 (a), (b) に示す。図からわかるように、高低両加圧力において成形された圧粉体を各々焼結すると、パンチ面に近い上部の方は収縮が小さく下部の方が大きく、圧縮方向は外周部の方が僅かではあるが収縮は大きい。また加圧力が高い場合、密度分布としては幅が大きいものの、密度上昇による収縮量の現象が効いて、全体としての収縮量は小さい。そして、いずれの場合も円錐状の変形を示すことがわかる。この結果は半径方向の収縮において、明田による実験¹¹⁾と同様の傾向を示しており本方法の推論は妥当と思われる。

次に、Fig. 4-4 (b) における圧縮率不定の段付き形状の圧粉体を焼結した場合の変形を Fig. 4-5 (c) に示す。外形的には、円柱形状の場合と同様、円錐状の変形を示す。特に段底部においては、密度分布の変化の仕方が急激でありその変化の仕方に応じて湾曲した変形が生じている。

これらの結果は、密度および密度分布のみの影響による寸法変化として考えられるものであり密度分布による影響として Fig. 4-5 に示された寸法変化の幅として

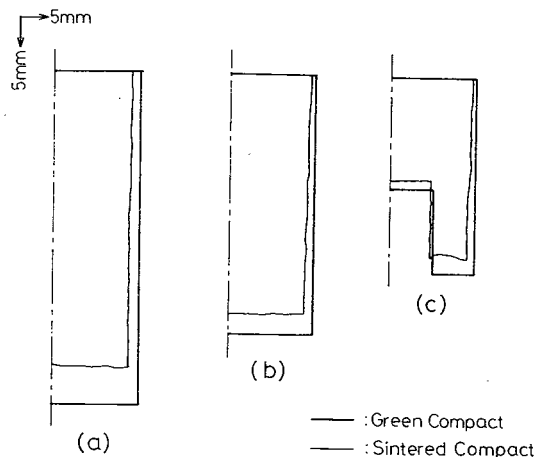


Fig. 4-5 Dimensional change after sintering.

のばらつきを生じることを示している。実際には、摩擦面の状態やそのごく近傍の密度分布により、また焼結時の粉体よりのガスの放出による膨張の影響により、図示したより収縮量としては小さくなるものと思われる。

円柱形状の場合のように形状の簡単な場合は、その変化の仕方も単純で、圧縮成形前の押型の設計時にその変形を考慮にいれるか、また焼結後にサイジング等の再圧縮することにより、焼結後の変形に対し、対処する事ができる。しかし、段付き形状やもっと複雑な形状を持った場合には、前述したように、押型壁面の影響により、密度分布が複雑になり、その変形の予想は難しい。また変形によっては、再圧縮の困難な場合も生じる。

5. 結論

圧粉体に存在する密度分布より、焼結時に生じる寸法変化を計算し次の様なことがわかった。

円柱形状の圧粉体において密度の高い加圧面に近いほうが収縮量が小さく、そこから離れるに従って収縮量は大きくなり全体として円錐状になる。また、段付き形状の場合においても円柱と同じく加圧パンチ面の収縮量が小さく円錐状になるとともに、特に段底部においては、湾曲状の変形を示すことがわかった。

以上の様な変形は、押型壁面の摩擦による所の密度分布によるものである。そこで理論的に密度やその分布をもとめるために、粉体の加圧成形理論として森ら^{12), 13)}、島ら^{14), 15)}の研究があるが、彼らの理論を利用、応用し、圧縮成形時における力学的状態を計算し、密度およびその分布を予知する方法を確立しなければならない。

文献

- 1) W. Kehl, M. Bugajeska, H. F. Fishmeister: Internal or Die Wall Lubrication for Compaction of Al Powders?, Powder Metallurgy, 26, 4 (1983), 221.
- 2) 田端, 真崎, 鎌田: 圧粉時における工具と粉末間の摩擦係数の測定, 塑性と加工, 21, 236 (1980), 773.
- 3) 沖本, 佐藤, 山川: 金属粉末の圧縮成形におけるステアリン酸亜鉛の影響について, 粉体および粉末冶金, 22, 7 (1975), 213.
- 4) G. Bockstiegel, O. Svensson: Modern development in Powder Metallurgy, 4 (1971), 87.
- 5) 明田: 金属粉末の圧縮成形に関する研究 (博士論文, 1969), 42.
- 6) R. P. Seelig: Review of literature on Pressing of Metal Powders, Trans AIME, 171 (1947), 506.

- 7) 津和, 明田: 粉末金属部品の成形に関する研究, 精密機械, 29, 12 (1963), 945.
- 8) R. Kamm, M. Steinberg, J. Wulff: Plastic Deformation in Metal Powder Compacts, Trans AIME, 171 (1947), 439.
- 9) 郡, 増尾: 圧縮せる異方性粉体内の応力分布, 日本機械学会論文集, 28, (1957) 468.
- 10) K. May: Schwindung und Quellung beim Sintern von Metallen Archive fur Metallkunde, 2, (1948), 154.
- 11) 明田, 津和: 焼結機械要素の寸法精度, 精密機械, 32, 10, (1966), 718.
- 12) 明田, 津和: 粉体の圧縮成形理論, 精密機械, 35, (1969), 765.
- 13) 森, 井川, 金広, 松本: 粉体の圧縮成形における応力解析, 粉体および粉末冶金, 昭和52年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, 92.
- 14) 沖本, 大矢根, 島: 金属粉末の圧縮成形に関する研究 (第1報), 粉体および粉末冶金, 22, 6 (1975), 177.
- 15) 島, 井上, 大矢根, 沖本: 金属粉末の圧縮成形に関する研究 (第2報), 粉体および粉末冶金, 22, 8 (1976), 257.

第5章 新しい焼結理論と雰囲気ガスの

寸法変化におよぼす影響について

1. 緒言

寸法変化は、焼結過程において粒子間のネック成長に伴っておこるものであり焼結部品を作る工程において寸法変化におよぼす因子、前章までにおいて述べた、混合、充填や圧縮成形もネック成長に影響し結果として寸法変化が生じる。すなわち、最終的には焼結過程時に生じるものである。そのため、焼結において生じる寸法変化、焼結を通じて生じる寸法変化を明らかにするためにも、焼結の基本的な問題から考え直す必要がある。

ここでは新しい概念に基づく焼結理論を示すとともに、その式の妥当性を示すことになる雰囲気ガスのネック成長および寸法変化におよぼす影響について調べた。

2. 新しい焼結理論^{1), 2)}

2-1 はじめに

焼結におけるネック成長は、原子がネック表面からはみ出してくる現象であり、この機構として種々のものが考えられてきた。その中で Kuczynski³⁾ は、体積拡散が金属粉などの焼結においては支配的であるとし、ネック部における原子空孔の濃度勾配により、原子の流れが生じその結果としてネックが成長すると考え、ネック径の5乗が焼結時間 t に比例する式を導いた。駆動力として原子空孔の濃度勾配によるとした彼の考え方は、その後の Coble⁴⁾ Rockland⁵⁾ らも採用し、焼結式を導いている。しかしこの考え方に物理的な疑問がある。

彼らは、ネック部が粒子内の他の部分よりも高い濃度の原子空孔が存在しているとして、その原子空孔が濃度勾配に沿って拡散することにより原子の流れが生じ、ネック成長が起きると考えた。すなわちネック部の原子空孔の濃度勾配を非平衡状態としている。しかし、これら過剰の原子空孔は、ネックの曲率による引張応力（表面エネルギーによって生じた）により原子空孔形成の活性化エネルギーが下げられることによって生じたものであり、このような過剰の原子空孔の存在があって初めて、その温度における平衡状態になっているものと考えべきである。これゆえこの状態において原子空孔の拡散を考えるということは、熱平衡状態として取扱っているものであり、物理的に矛盾するものである。

そこで筆者らは、焼結について基本的な立場より再考し、物理的に正しく表現した新しい焼結理論を導いた。本報告においては、その考え方および焼結式を示し、その妥当性について検討する。

2-2 原子の移動とネック成長について

粒子内部およびネック部における状態を次の様に考えることができる。焼結温度は絶対温度でその材料の融点の $2/3$ 以上とされており、熱的なエネルギーの供給は十分である。このとき原子空孔はその温度の平衡濃度で存在し、かつ熱的に活性化され、原子空孔の発生や消

滅が絶えず行われ、それに伴う物質の移動も瞬時におこなわれ、原子空孔は、その場所の形成エネルギーより決まる平衡濃度を保つと考えられる。すなわち粒子内部やネック部周辺においても非平衡状態としての濃度勾配は存在せず、ネック内部における原子空孔の濃度勾配に沿った拡散に基づくとしてのネック成長がおきるとは考えられない。それよりもネック表面の原子の移動によりその成長量が決まると考えるほうが前述のように粒子内部の熱的状态から考えて、より合理的と思われる。詳しい式の展開は次節で説明するが、ネック成長の機構は次のように考えられる。ネック表面の原子は熱活性化されており、それがはみ出す頻度と材料内部へ戻る頻度との差がネック成長量となる。そのネック表面原子は、ネック曲率によるひずみエネルギーにより活性化エネルギーが下げられ常にネック径が増大する方向に移動が生じ、同時に、原子空孔は表面から取り入れられる。そしてそれらの量により成長速度が決まると表現できる。表面から粒子内に発生した空孔は、その場での平衡濃度となるように、即座に拡散するか、またシンクに吸収され消滅する。

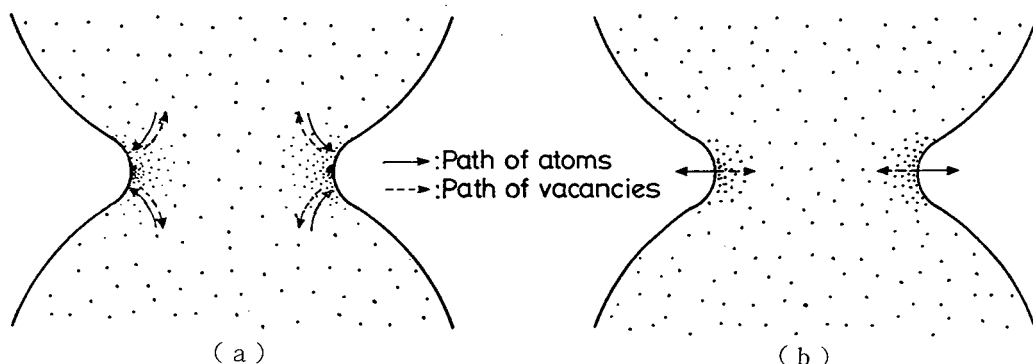


Fig. 5-1 Flow of atoms in the neck growth (a) volume diffusion, (b) a new concept in this paper.

このような考え方を原子および原子空孔の流れとして表現したものを Fig. 5-1 (b) に示し、また従来の考え方を同図 (a) に示す。

2-3 新しい焼結理論式

2-3-1 ネック表面における原子の移動量

ネック表面における原子の移動量は原子の空間部への移動と、表面から材料内部への移動の差をとればよい。これがネック表面から張り出した原子数となり、それに原子体積をかけたものがネック部の体積増加となる。ここで表面における原子の状態を考える。温度 0 K の時の表面を Fig. 5-2 (a) とする。ここで表面の原子を考えると、温度が上昇するにつれて原子は振動の形態で運動を始め、温度 $T (\approx 0) (K)$ のときには、そのうちいくつかの原子が下の原子と結合の手を切りはみでた状態になる。この原子を含め、全体として、これが T

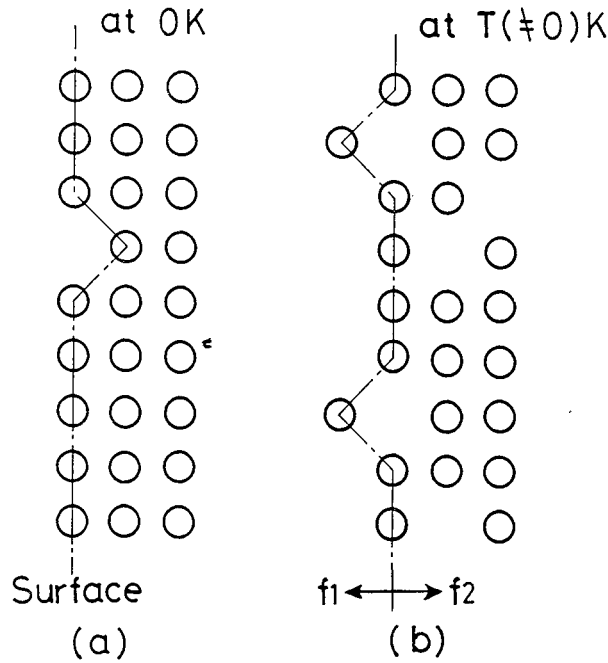


Fig. 5-2 Schematic representation of the states of atoms in surface of neck. (a) at 0K, (b) at $T (\neq 0)$ K.

(K)における表面原子の状態である。Fig. 5-2 (b)にそれを示す。そしてこの熱振動をしている原子は f_1 というジャンプ頻度で外に向かい f_2 という頻度で材料内部に向かっておりそれにあずかる表面の活性化された平均原子数は NC である。その時表面よりはみ出す原子は、

$$J = NC (f_1 - f_2) \quad (5-1)$$

となる。ここで N は単位表面積当りの原子数、 C は表面層の原子が飛び出す確率で原子空孔の形成確率と一致する。また f_1 は表面原子が空間部へはみ出すジャンプ頻度、 f_2 は表面原子が材料内部へ向かうジャンプ頻度である。平面の場合は $f_1 = f_2$ であり $J = 0$ となり面は成長しない。表面が曲率を持ち $f_1 > f_2$ となると $J > 0$ となり面は成長する。これが焼結におけるネック成長である。式 (5-1) における C, f_1, f_2 は次のように表すことができる⁶⁾。

$$C = A \exp \left(- \frac{E f_1 - u}{k T} \right) \quad (5-2)$$

$$f_1 = \nu z B \exp \left(- \frac{E m_1 - u}{k T} \right) \quad (5-3)$$

$$f_2 = \nu z B \exp \left(- \frac{E m_1 + u}{k T} \right) \quad (5-4)$$

ここで E_{f1} は表面層における空孔形成エネルギー, A は空孔の形成エントロピー項である。また E_{m1} は表面におけるジャンプの活性化エネルギー, B は空孔移動の活性化エントロピー項, ν は原子振動数, そして z はジャンプ方向の配位数である。また u は表面張力による表面に垂直な方向のひずみエネルギーであり, f_1 の場合原子の動きと同じ方向なので活性化エネルギーを下げるように, f_2 の場合は高めるように働く。また k はボルツマン定数, T は焼結温度である。そこで式 (5-2) ~ (5-4) を式 (5-1) に代入すると,

$$J = NA \exp\left(-\frac{E_{f1} - u}{kT}\right) \left\{ \nu z \exp\left(-\frac{E_{m1} - u}{kT}\right) - \nu z B \exp\left(-\frac{E_{m1} + u}{kT}\right) \right\} \quad (5-5)$$

となる。ここで $u \ll kT$ であるため

$$\exp\left(\frac{u}{kT}\right) \doteq 1 + \frac{u}{kT} \quad (5-6)$$

とすることができる。式 (5-6) を (5-5) に代入し $(u/kT)^2$ の項を微小量として省略すると式 (5-5) は,

$$J = 2NAB\nu z \frac{u}{kT} \exp\left(-\frac{E_{f1} + E_{m1}}{kT}\right) \quad (5-7)$$

となる。

また粒子部 (ネック以外の部分) においても, 同様なことが考えられる。そこでは, u の値としてはネック部と逆符号となり (曲率が反対のため) 原子の流れもそれに応じ逆方向となり粒子径が減少する方向に動こうとする。前述のネック部におけるはり出し現象ともあわせて焼結のシステムということができる。

2-3-2 ひずみエネルギー

ネック部には表面張力が作用しており, その結果表面に平行, 垂直な方向にひずみエネルギーが生じる。ここでは原子の移動に関係する垂直な方向のひずみエネルギーについて述べる。ひずみエネルギー u は Fig. 5-3 に示す連続体モデルより, 次のように考えることができる。ネック半径を x , ネック湾曲部の半径を r また表面張力を ν とすると, ネック表面に垂

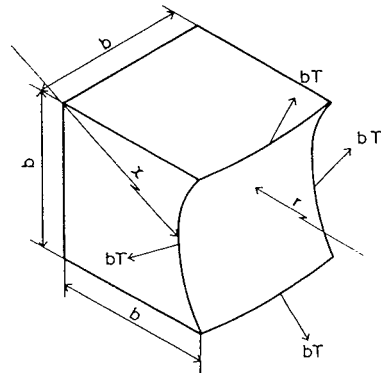


Fig. 5-3 Schematic representation of the block of neck for calculating the strain energy.

直な応力 P は,

$$P = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r} \right) \quad (5-8)$$

となる。ここで $x \gg r$ であるから式 (5-8) は

$$P = - \frac{\gamma}{r} \quad (5-9)$$

と表すことができる。この応力による単位体積当りのひずみエネルギー U は,

$$U = \frac{P^2}{2E} \quad (5-10)$$

となる。ここで E は材料のヤング率である。従って、表面原子 1 個当りのひずみエネルギー u は、原子体積を Ω とおくと,

$$u = \frac{1}{2E} \left(\frac{\gamma}{r} \right)^2 \Omega \quad (5-11)$$

となる。

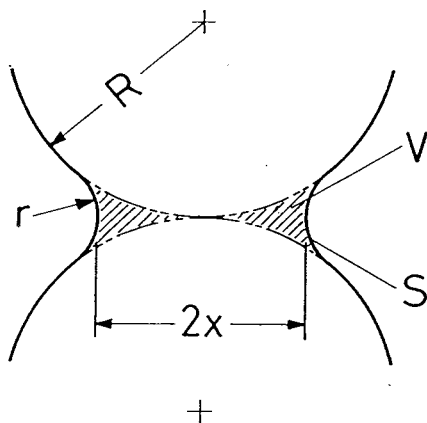
2-3-3 ネック成長式

表面層における原子の移動として、その原子の流れが式 (5-7) によって表されることを示した。そこに含まれる駆動エネルギーの項であるひずみエネルギーも式 (5-11) で表される。そこで、これらを焼結体のネック成長のモデルとして用いられる 2 球体モデルに適用し、ネック成長式を求める。Fig. 5-4 にその幾何形状を示す。ネック半径を x 、粒子半径を R 、ネック湾曲部の半径を r とし、これらから計算できるネック部体積を V 、ネック部表面積を S とすると、幾何学的関係より、

$$r = \frac{x^2}{2R} \quad (5-12)$$

$$S = \frac{\pi x^3}{R} \quad (5-13)$$

$$V = \frac{\pi x^4}{2R} \quad (5-14)$$



と表される。

ネック成長速度は、ネック部表面を通してはみでる原子の体積で表されるから原子体積を Ω として、

Fig. 5-4 Schematic representation of the cross section of two spherical particles.

$$\frac{dV}{dt} = S \Omega J \quad (5-15)$$

となる。そこで上式を

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{dV}{dx} = S \Omega J \quad (5-16)$$

の形に表す。そこで、 S は式(5-13)の関係より、 J は式(5-7)に式(5-11)の u を代入したもの、各項における r は式(5-12)の関係より、また dV/dx は式(5-14)から計算したものを各々式(5-16)に代入し整理すると、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{kT} N z \nu A B \exp\left(-\frac{E f_1 + E \frac{r^2}{2x}}{kT}\right) \frac{r^2 \Omega^2}{E} \frac{R^2}{x^4} \quad (5-17)$$

となる。上式の微分方程式を解くと

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{10M}{kT} t \quad (5-18)$$

が得られる。ここで t は焼結時間であり、 M は

$$M = N z \nu A B \exp \left(- \frac{E f_1 + E m_1}{k T} \right) \cdot \frac{r^2 \Omega^2}{E} \quad (5-19)$$

である。式 (5-18) が新しい焼結理論によるネック成長式である。

2-4 検討

2-4-1 従来の式との比較

ここで Kuczynski の体積拡散³⁾を示す。

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{10 r \Omega D_v}{k T} t \quad (5-20)$$

D_v は自己拡散係数であり、その他は式 (5-18)、(5-19) において用いたものと同じである。これは次のようにして求められたものである。まずネック直下においてネック湾曲部の曲率に比例した過剰原子空孔濃度 ΔC が存在するとし、 ΔC を Kelvin の液滴理論より求める。次に ΔC が湾曲部の半径に等しい r の範囲だけネック直下に存在するとし、その部分における原子空孔の拡散を考えた。式 (5-1) に対応した原子の流れとしては、Fick の第1法則より

$$J = \frac{\Delta C}{r} D_v \quad (5-21)$$

という関係になる。上式に幾何形状の関係および ΔC の関係式を代入し整理すると、式 (5-20) が導き出される。

式 (5-18) と (5-20) を比較して、ネック半径の5乗が焼結時間に比例すること、および粒子半径 R の2乗に反比例する (Herring の Scale Factor⁷⁾) ことは同じであることがわかる。すなわち新しい式は、従来の式における $x^5/R^2 \sim t$ という成長過程の関係を否定するものではない。しかし、その導出過程からわかるように物理的内容は大きく異なっていることがわかる。式 (5-21) が示すように、従来の式における原子の流れは材料内部における流れであり、ネック成長はその結果生じたものとしている。それに対し新しい

焼結式は、式（5-1）が示すように、表面原子の移動としてネック成長を表したもので、式（5-18）、式（5-20）に含まれる物理定数は全く異質のものである。

2-4-2 新しい焼結式の数値的検討

新しい焼結式の妥当性を調べるには、Fig. 5-1 の原子の流れを直接的に知る事は不可能であるため、少なくとも次の二つの事項について確認する必要がある。

① 従来から実験的方法によって検証されている $x^5/R^2 \sim t$ の関係を持つこと。

② その比例定数が実験から求めた値と合っていること

前者については既に明らかにしたので、ここでは後者の比例定数について調べる。

焼結式を $x^5/R^2 = C_t t$ として表したとき、比例定数 C_t として実験から求めたそれを C_e とし、また式（5-18）および（5-19）に物性値を代入し計算した値を C_t とすると、 C_t と C_e は一致する必要がある。（物性値における不明確な点を考慮して。）ここで C_e の値としては Kuczynski の行った実験値を参考にして算出する。例として材料が銅、焼結温度が 1073 K のときの値を Table 5-1 に示す。これから C_e の値を算出すると、 $C_e = 2.55 \sim 8.24 \times 10^{-15}$ となる。次に新しい焼結理論において、2-3-1 で定義した各項に物性値を代入して C_t を求める。主な値を示すと、 $E_{\frac{1}{2}} = 1.1/3 \text{ (eV)}^*$ 、 $E_{m1} = 1.0 \text{ (eV)}$ 、 $N = 1.53 \times 10^{15}$

$/\text{cm}^2$ とした。また

A・B はエントロピー項であり正確な値としては求めにくく $A \cdot B = 1$ とした。

（ $A \cdot B < 2 \sim 20$ といわれる⁸⁾）これらの値より、 $T = 1073 \text{ K}$ における C_t は、 $C_t = 1.7 \times 10^{-15}$ となる。 C_e と C_t を比べ物性値の不確定さを考えると、両

Table 5-1 Data of the neck growth. (After Kuczynski³⁾)

T (K)	t (hr)	a (10^{-4}cm)	x (10^{-4}cm)	$D_0 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$
1073	0.5	47.0	8.0	1.6×10^{-9}
		39.8	7.0	1.1×10^{-9}
		35.3	6.0	6.6×10^{-10}
		11.0	3.6	5.3×10^{-10}
	2.0	53.0	10.0	9.4×10^{-10}
	4.0	40.1	9.0	4.9×10^{-10}
	16.5	45.0	13.6	7.3×10^{-10}

者は殆ど等しいと考えてよく、新しい焼結式は焼結現象を定量的に説明し得るものであることがわかる。

2-4-3 新しい焼結式の実験的検証について

新しい焼結式が実験データともよく一致することを 2-4-2 において示したものの、従来の式との違いを示したものでなく、むしろ、観測量におけるデータの同一性を示したもの

である。新しい焼結式が従来の式よりネック成長の現象をより正確に表現していることを明らかにするには、新しい式においてのみ説明できる現象を実験的・理論的に示す必要がある。

その現象の一つに雰囲気ガスの焼結におよぼす影響が考えられる。

Fig. 5-1 に示す原子の移動の仕方からもわかるように、雰囲気ガスは常に表面原子と接しており、ガスと表面間に化学作用が無い場合でも、それらの間には物理的作用があり、それがネック成長に影響することが考えられる。この時、従来の焼結理論では、表面エネルギーに変化がなければネック成長速度に影響しないことになる。いっぽう新しい式は、表面における原子の状態が変化し式(5-1)におけるJの値が変化することにより雰囲気ガスによりネック成長速度が変化することを表している。すなわち、雰囲気ガスを変えることによりネック成長に差異が生じることを理論的に示し、その結論が実験による結果と符合するならば、新しい式がより焼結現象を表すことを示したことになる。

このような検証をおこなうためには、材料に化学変化を起こさずその表面エネルギーを変化させることのないガス（例えば不活性ガス）を用いればよい。そうすれば高温・不活性ガス雰囲気ということで、物理・化学吸着の影響は少なく、表面張力 γ の値もガスによりほとんど変化しない状態での実験が可能と考えられる。

❖ 次のように概算することができる。

原子空孔の形成エネルギーは、内部（表面）の原子を取り出し、再び表面に凝集させたときのエネルギーの差である。凝集させるとき表面エネルギーを変化させないように、キンク（Kink）の部分に凝集させると考える。すると内部における原子空孔の形成エネルギーは、原子1個当りの結合エネルギーを E_A とすると、銅の結合の手は内部で12本（表面では8本）またキンクにおけるそれは6本であるから、結合の手の数の収支を考えて

$$E_f = E_A - \frac{6}{12} E_A = \frac{1}{2} E_A$$

となる。また表面における空孔形成エネルギー E_{f1} は、同様に考えて

$$E_{f1} = \frac{8}{12} E_A - \frac{6}{12} E_A = \frac{1}{2} E_A = \frac{1}{3} E_f$$

すなわち $E_{f1} = E_f / 3$ ということができる。

3. 雰囲気ガスの影響⁹⁾

3-1 はじめに

前節において、焼結はネック表面における原子の出入りによりその速度が決まるとして新しい焼結式を導き、ネック半径 x の 5 乗が焼結時間 t に比例することを示した。そして、その式は過去の実験者における焼結のデータを定量的によく説明することを確認した。しかし、新しい焼結式が従来のそれに比べてより現象を説明できるものであることを示すには、前者においてのみ説明できる現象を理論的・実験的に示す必要がある。その一つとして、前節で述べたように、雰囲気ガスのネック成長におよぼす影響がある。本節においては、雰囲気ガスの影響をガス分子と固体材料原子の衝突による運動量の交換およびエネルギーの授受によるものとしてとらえ、そのためガスの種類によりネック成長に差異が出ることを示し、また実験においてその現象を確認したことについて述べる。

3-2 雰囲気ガスの影響の機構

前節における新しい焼結式は、雰囲気ガスの存在しない場合のネック成長の式である。いま雰囲気としてガスが存在すると、焼結温度 (T) のガス分子におけるエネルギー分布の状態と固体原子におけるそれとは異なり、化学的相互作用の無い場合でも、雰囲気ガスと固体間における運動量交換およびエネルギー授受があることが考えられる。そのためネック表面における原子の状態が変化する。いっぽう新しい焼結式においてネック成長としての原子の流れは、表面におけるものとして $J = NC(f_1 - f_2)$ と表わされる。ここで C は表面における原子空孔形成確率、 f_1 は表面から空間部へ向かう、 f_2 は表面から内部へ向かう各々ジャンプ頻度である。これは T という焼結温度において、全ての表面原子が C という確率で原子空孔を形成し、さらに $f_1 - f_2$ の頻度の差だけネック成長としての原子の流れが生じることを表現したものである。

ここで ΔE のエネルギーの授受があった場合の影響の仕方を考えると $\Delta T = \Delta E / k$ (k : ボルツマン定数) という表面の温度上昇として流れの式の各項に係わることが考えられる。しかし、材料と雰囲気ガスという固気界面が存在するため、エネルギーの授受に方向性が生じることになり、 ΔT という全方向に対する熱振動の増減としての影響としてはそのまま考慮することは出来ない。そこで基本的には材料とガス間におけるエネルギーの授受の問題として考えるが、その度合はエネルギー ΔE により表面に垂直方向の振動が変化し、どの程度表面において形成される原子空孔が増加するのかを計算することにより、ネック成長への影響を見積もる。

3-3 雰囲気ガスの影響の理論計算

モデルは単純化するために、雰囲気ガスである気体分子は弾性衝突をする球状分子で、固体原子面での化学的作用のない不活性ガスとした。この過程では気体分子と固体との間のエ

エネルギーと運動量の交換が本質的な問題となり、また固体表面との物理的相互作用は、取り扱う熱平衡状態が 1073 K と高エネルギー状態であるため古典力学的に話を進めることが出来る。またエネルギー交換 ΔE は熱エネルギーに比べ小さいため、気体分子のエネルギー分布として熱平衡状態のそれを使うことができる。

3-3-1 ガスの速度分布

3次元空間を動きまわる気体が熱平衡状態のもとでどのような速度をとることができ、またその分子の数はどの程度かを表したのが Maxwell-Boltzman の速度分布則である。これを密度関数の形で表すと、

$$\rho_1(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (5-22)$$

となる¹⁰⁾。ここで m は気体の質量、 v は気体の速度、 k はボルツマン定数、 T は温度である。しかし、これは分子の速度の方向は問題にせず速さの分布を示したものである。ここで 1 方向の速度成分に着目すれば Maxwell-Boltzman の式は、種々の導出方法¹¹⁾があるが結果としては、

$$\rho_2(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) \quad (5-23)$$

となり、気体分子全体の特定軸方向の密度関数 ρ_2 が求まる。例としてアルゴン、ヘリウムの $\rho_1(v)$ 、 $\rho_2(v)$ のグラフを、Fig. 5-5、Fig. 5-6 にそれぞれ示す。

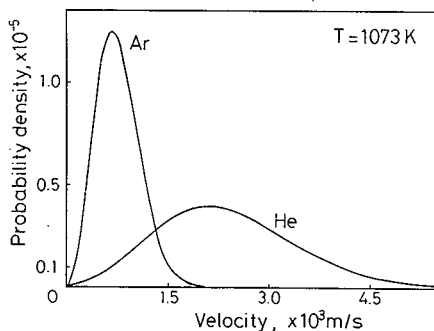


Fig. 5-5 Maxwell-Boltzman's velocity distribution in Ar and He gases at 1073 K.

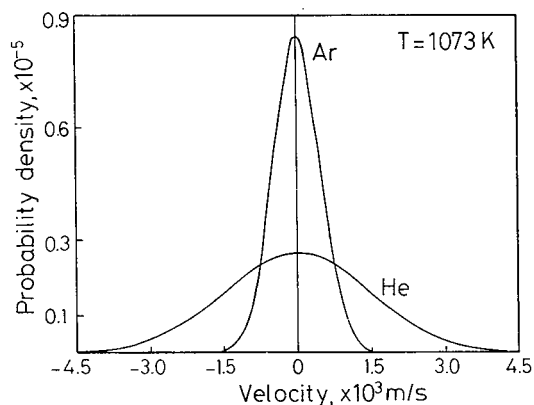


Fig. 5-6 Maxwell-Boltzmann's one dimensional velocity distribution in Ar and He gases at 1073 K.

3-3-2 調和振動子のエネルギー分布と速度分布

3-3-2-1 調和振動子のエネルギー分布

材料を構成する固体原子の運動について考える。

エネルギー E を持っている準位の縮退度を $g(E)$ とすれば、区別できる粒子の系では、その粒子があるエネルギー E を持つ確率 $\rho_3(E)^{12)}$ は、

$$\rho_3(E) = Ag(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5-24)$$

とあらわされる。ここで A は定数で

$$\int_0^{\infty} \rho_3(E) dE = 1 \quad (5-25)$$

を満たすものである。

ここで $g(E)$ について考えるために Fig. 5-7 に示す位相空間を考える。但し、粒子間には相互作用がない、すなわち 1 個の粒子のエネルギー状態がその他の粒子によって変化しないと考える。エネルギーが E_1 と $E_1 + dE$ の囲む面積を S とし、この dE に対する S が $g(E)$ に

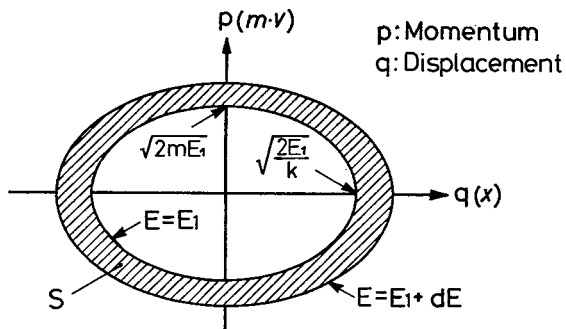


Fig. 5-7 Trajectory of the harmonic oscillator.

比例していると考えと,

$$S = \pi \sqrt{\frac{2(E_1 + dE)}{k}} \cdot 2m\sqrt{(E_1 + dE)} - \pi \sqrt{\frac{2E_1}{k}} \sqrt{2mE_1}$$

$$= 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} dE$$

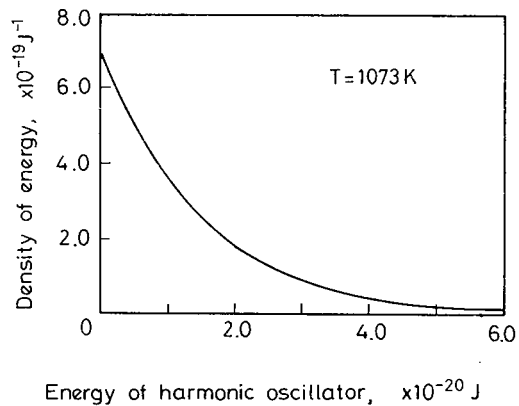
となり, 単位エネルギーを取り囲む面積 S は, そのときのエネルギーに関係なく一定と言える。
したがって, 調和振動子の縮退度においても, とりうるエネルギー状態により変化することなく一定と言える。そこで, 式 (5-24) で $g(E) = 1$ と考えると,

$$A = 1 / \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dE = 1 / kT \quad (5-27)$$

よって

$$\rho_3(E) = \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5-28)$$

のように調和振動子のエネルギー密度が与えられる Fig. 5-8 にその分布を示す。



3-3-2-2 調和振動子の速度分布 あるエネルギーを持った1個の

Fig. 5-8 Energy distribution of the harmonic oscillator.

固体原子に対し、そのとりうる速度の確率密度分布を求める。このときの確率密度は、固体原子の挙動が刻々観測できたとしその単振動の挙動として求められる。

いま固体原子の単振動として角速度を ω 、エネルギーを E_0 とすると、速度 V は時間の関数として、

$$V = \sqrt{2 E_0 / M} \cos (\omega t) \quad (5-29)$$

となり

$$t = \frac{1}{\omega} \cos^{-1} \frac{V}{\sqrt{2 E_0 / M}} \quad (5-30)$$

と表される。そして、速度の確率密度関数は速度に反比例すると考えられるから、それを $\rho_4(v)$ とすると、

$$\rho_4(v) = \frac{C_1 dt}{dV} = \frac{C^2}{\sqrt{2 E_0 / M - V^2}} \quad (5-31)$$

となる。ここで C_1 、 C_2 は定数で、 C_2 は

$$C_2 = 1 / \int_{-\sqrt{2 E_0 / M}}^{\sqrt{2 E_0 / M}} \rho_4(v) dV \quad (5-32)$$

となり、式(5-32)は

$$\rho_4(V) = 1 / (\pi \sqrt{2 E_0 / M - V^2}) \quad (5-33)$$

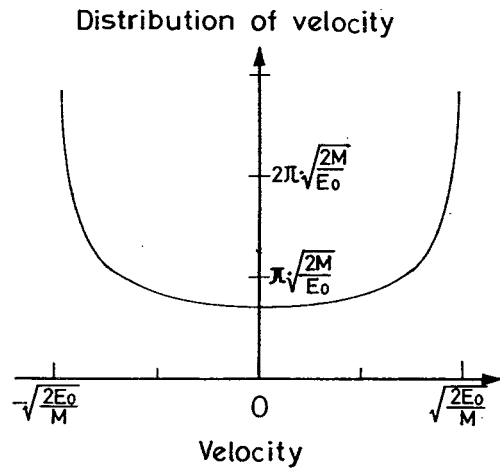


Fig. 5-9 Velocity distribution of the harmonic oscillator.

となる。Fig. 5-9 にその分布を示す。

3-3-3 雰囲気気ガス分子の衝突による固体原子のエネルギー変化

前述のように、雰囲気気ガスの影響を、ガスと固体原子との間の弾性衝突におけるエネルギー交換を考える。ここで固体原子は表面に垂直な単振動運動であるとし、気体分子が固体表面の裏側（材料内部）から当たることはないとした。

気体分子の質量を m 、固体原子の質量を M とし、衝突前の気体分子および固体原子の速度をそれぞれ v_0 、 V_0 、衝突後の速度を v 、 V とし Fig. 5-10 に示す衝突を考える。衝突後の固体原子の全エネルギーは、衝突前のそれを E_0 として、

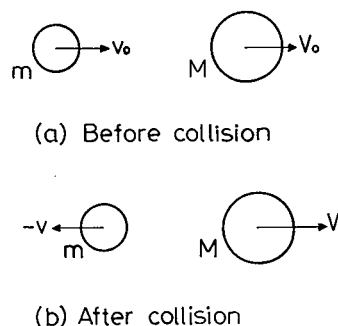


Fig. 5-10 Collision between a molecular of gas and atom of solid.

$$E = \frac{2 M m^2}{(M+m)^2} v_0^2 + \frac{M m (M-m)}{(M+m)^2} V_0 v_0 + E_0 - \frac{2 M^2 m V_0^2}{(M+m)^2}$$

(5-34)

と表すことができる。

3-3-4 雰囲気気ガスによる空孔形成確率

空孔が形成されるのは、固体原子が空孔形成エネルギー E_{f1} より大きなエネルギーを持ったときに起こるものである。しかし、動力学的に考えた場合、そのエネルギーとともに調和振動している原子の速度と位置の関係が空孔を形成できるか否かに影響し、空孔形成の機構を忠実に計算するのは困難である。そのためここでは次のような近似を行った。全エネルギーが E_{f1} を越える固体原子において、気体分子が衝突するまでは空孔は形成されず、衝突後 E_{f1} を越えていればできるものとした。そして全ての固体原子において、もし1度の衝突により全エネルギーが E_{f1} を越えていれば、次の気体分子の連続衝突は考えず、その時点において空孔が形成されるとした。

この考えをもとに、空孔のできる時の気体分子の速度は、式 (5-34) において $E > E_{f1}$ を満足するものであるから、

$$v_0 > \frac{(m - M) V_0}{2m} + \frac{(M + m) \sqrt{M \{ M V_0^2 - 2 (E_0 - E_{f1}) \}}}{2 M m}$$

(5-35)

および

$$v_0 < \frac{(m - M) V_0}{2m} - \frac{\sqrt{(M + m) M \{ M V_0^2 - 2 (E_0 - E_{f1}) \}}}{2 M m}$$

(5-36)

となる。しかし式(5-36)は、 $m = M$ としても v_0 となり、固体原子内からの衝突を意味することになるため、式(5-35)より気体分子の空孔形成速度をもとめる。またこれらは全て正面衝突(気体分子と固体原子の重心を結んだ線と速度ベクトルが同一直線上にある。)として取り扱っているため衝突の位置による補正をおこなう。いま、Fig. 5-11のように当たったとし、そのときの衝突角を θ 、気体分子の半径を b 、固体原子のそれを a とする。そして固体の平均原子間距離を l として、その範囲で θ で当たる確率を求める。

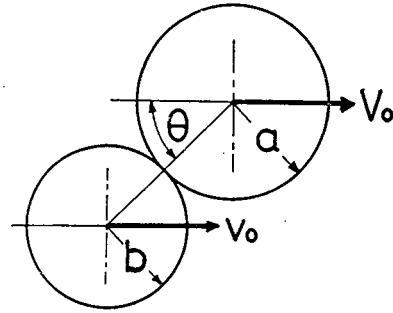


Fig. 5-11 Angle between a molecular of gas and an atom of solid.

まず式(5-35)の空孔形成速度は、上記の補正により

$$v_0 > \frac{(m - M) V_0}{2 M m} + \frac{(M + m) \sqrt{M \{ M V_0^2 - 2 (E_0 - E_{f1}) \} / \cos^2 \theta}}{2 M m} \quad (5-37)$$

となる。

全エネルギー E_0 ，速度 V_0 を持っている固体原子に気体分子があたることによって空孔ができる確率は、衝突角を考慮して、式 (5-23) および (5-27) から次のようになる。

$$\rho_5 = \int_0^\theta \frac{4(a+b)^2 \sin 2\theta}{L^2} \int_{v_1}^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv d\theta \quad (5-38)$$

ここで v_1 は式 (5-37) において不等号を等号とした値である。また θ は Fig. 5-11 より、 $L/2 \leq a+b$ のとき $\theta = \sin^{-1} \{ (L/2) / (a+b) \}$ であり、また $L/2 > a+b$ のときは $\theta = \pi/2$ となる。式 (5-38) に固体原子の速度密度の式 (5-33) を考慮し式 (5-38) を V_0 について積分することにより、全エネルギー E_0 の固体原子の空孔形成の確率 ρ_6 は、

$$\rho_6 = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{\pi \sqrt{2E_0/M - V^2}} \int_0^\theta \frac{4(a+b)^2 \sin 2\theta}{L^2} \int_{v_1}^\infty \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv d\theta dV \quad (5-39)$$

となる。ここで式 (5-29) より、 $V_1 = -\sqrt{2E_0/M}$ ， $V_2 = \sqrt{2E_0/M}$ である。この ρ_6 を E_0 で積分し、気体分子 1 個が固体原子 1 個と衝突した時の空孔形成確率は、

$$\rho_7 = \int_0^\infty \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \rho_6 dE_0 \quad (5-40)$$

となる。また 1 原子面を底面とする単位長さあたりの気体分子数を ρ_a とすると、1 秒間に 1 原子面に衝突する分子数は $\rho_a v$ より、気体分子が衝突することにより固体原子が活性化され空孔を形成する頻度 ω は、

$$\omega = \int_0^\infty \frac{1}{kT} \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{\pi \sqrt{2E_0/M - V^2}} \int_0^\theta \frac{4(a+b)^2 \sin 2\theta}{L^2}$$

$$\int_{v_1}^{\infty} \rho_a \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} v \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) dv d\theta dV dE_0 \quad (5-41)$$

となる。この式において1気圧の各種不活性ガスについて計算したものを Fig. 5-12に示す。これは真空中におけるものに対する増分ということが出来る。図より固体材料の表面では、同一温度すなわち同じ熱エネルギーを持った雰囲気ガスにおいても気体分子の質量が異なることによる運動量交換の違いにより、原子空孔形成の頻度が変わり、その質量(原子量)の増加とともに頻度が高くなることがわかる。す

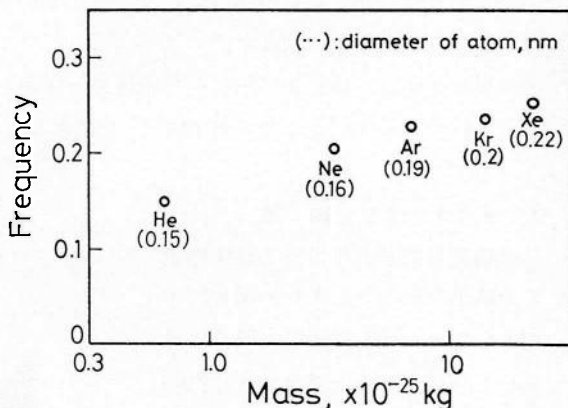


Fig. 5-12 Frequency of forming vacancies in the surface.

なわち新しい焼結理論において原子の流れを表した式(5-1)において、 $N \cdot C$ の値(表面原子のうちジャンプにあずかる活性化された平均原子数)が増加することになる。そして焼結における原子の流れとしては、さらに $f_1 - f_2$ というジャンプ頻度の差で生じるものである。このことより、例えば、アルゴン雰囲気の方がヘリウムよりもネック成長が大きくなる事が予想できる。

3-4 実験

新しい焼結理論を確かめるにあたり、焼結の実験をより精度の高い方法として次のように行った。まずネック成長の雰囲気ガスによる差異を見るために、銅線により点接触を構成し、その成長量を観測した。次にそのネック成長により圧粉体にはち密化が生じ収縮がおきるが、それが雰囲気によりどの程度変化するのか実験的に確認した。

3-4-1 雰囲気ガスとネック成長

3-4-1-1 試料および実験方法

試料には直径0.8 mmの銅線を用いた。Photo. 5-1に示すように銅線を交差させて接触させ、その部分のネック成長を観察した。銅の表面粗さ、うねりは接触点の不明確さ(数点で接触する)や、接触面の形が真円でなくいびつな形となり、焼結後に試料断面よりネック径を測定する場合に正確な測定の妨げとなる。そこで研磨紙および電解研磨により表面状態

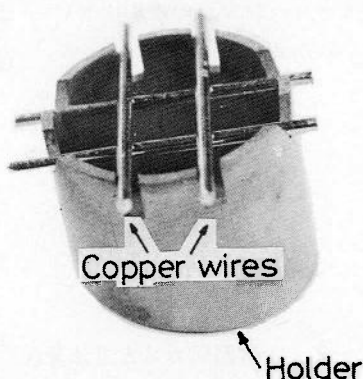


Photo. 5-1 Array of wires in the experiment.

を良好に仕上げた。

焼結条件として、温度 1073 K、等温保持時間 90 min、雰囲気ガスはアルゴンおよびヘリウムを用い、圧力は 1 気圧、流量は 250 ml / sec とした。なお、炉は赤外線イメージ炉を用いているため昇・降温時間は短時間でできる。また温度を正確に測定・制御するため試料表面近傍に熱電対を設置した。

なおネックは、焼結後に試料を樹脂埋め・切断し、その断面を研磨しながら径を測定しその最大値をネック径とした。Photo. 5-2 にネック断面を示す。

3-4-1-2 結果

焼結後の断面よりネック径を測定した結果を Fig. 5-13 に示す。平均としてアルゴン雰囲気の場合には $68 \mu\text{m}$ 、ヘリウムの場合には $58 \mu\text{m}$ であった。ここでネックの測定時において、明らかに 2 点以上で接触しネック成長している場合や、ネックの半径方向の断面形状がいびつになり、真円から大きくはずれたものは除外した。

図より雰囲気によるネック成長の違いとして、半径比でアルゴンがヘリウムの 1.15 倍大きくでており、このネック径より計算してネック表面積の比は 1.33 倍、ネック部体積の比は 1.77 倍とそれぞれアルゴンの方が大きく、かなりの差が出ていることがわかる。

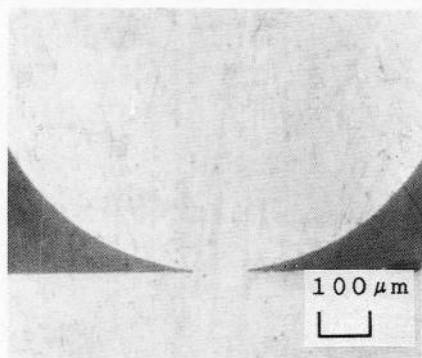


Photo. 5-2 Copper wires sintered in Ar gas.

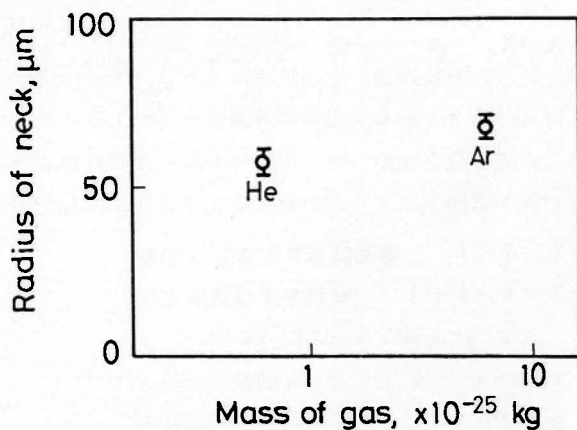


Fig. 5-13 Experimental results of the neck growth using "Ar" and "He" gases as atmosphere.

3-4-2 雰囲気ガスと寸法変化¹³⁾

ネック成長により空間部へ原子が張り出す。それが圧粉体内の粒子間で起きた場合に緻密化が生じる。前節のネック成長の実験結果において、アルゴンおよびヘリウムにおいてはそ

の成長量が異なることより、圧粉体を焼結した場合この両ガス間においては、焼結後に生じるところの収縮量、すなわち寸法変化が異なることがわかる。このことを以下の実験において確認することができた。

3-4-2-1 試料粉末

雰囲気ガスの寸法変化におよぼす影響を見る場合、圧粉体内において存在している粉体間のネックがその雰囲気の影響を受け成長させることにより正しい評価ができる。そのため、電解粉などのように複雑な形状をした粉体を用いると、圧粉体内部に金属粉で囲まれた、閉じた空孔が生じ、ガスの影響がおよばないことになり、また閉じた空孔に包含されたガスの膨張によりその収縮が妨げられネック成長に伴うところの収縮現象がそのままてこない。そのため閉じた空孔をつくりにくい、球状である噴霧銅粉を用いた。また粒度を均一化するため $74\sim 53\mu\text{m}$ (mesh 200 $\sim$ 280) にふるい分けをおこない、その後、粒子表面を清浄にするため酸洗いを施した。

3-4-2-2 実験方法

前述の理由により粉末として球状粉を用いるため、圧縮成形ではそれ自身では形状を保つことができないため一定の型に充填したまま、形を保持する程度焼結を行う必要がある。その時の充填密度の部分的なばらつき(疎密)は、焼結における収縮時に Chain Straightening¹⁴⁾を生じ、ネック成長が収縮として出てきにくく、いっぽう、充填密度のばらつきは粒子間の接触点数(ネック数)のばらつきを生じさせることになり、それがそのまま収縮量のばらつきとなり、また一定形状にするための加圧は、第3章の理由により収縮量に影響する。そのため均一で安定に、且つより高密度に充填する必要がある。

そこでFig. 5-14 に示す成形装置を作製した。

まず充填方法としては、Fig. 5-15 (a)に示すように液体中で沈降させる方法を用い、Fig. 5-14 の中央の容器に粉末とベンゼンを懸濁させて充填し、室温で24時間放置し粉末を沈降させるとともに、十分に乾燥させて充填状態とした。この方法では、特に乾燥状態になる直前に粉体間に残った液体によるFig. 5-15 (b)に示すような液体架橋の現象によって粒子間の接近が起きることにより、安定にかつ高密度な充填状態にすることができる。次に、Fig. 5-14 の両端のボルトを締め付けることにより 500 kg/cm^2 で加圧したまま、温度 773 K 、1時間の条件で予備焼結をおこない、最初の状態とした。予備焼結後の決状は直径 16 mm 、高さは約 3 mm 、試料重量は 5 g であり、相対密度は 0.65 程度である。そして本焼結として、

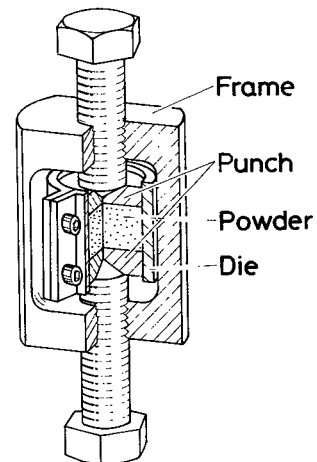


Fig. 5-14 View of pre-sintering apparatus.

温度1220K，雰囲気ガスとしては，ネック成長の実験と同じくアルゴンおよびヘリウムを用い，圧力は1気圧，流量は250ml/minで，焼結時間を3,6,12時間とした。収縮率 R_v は，予備焼結後の体積を V_p ，本焼結後のそれを V_m として

$$R_v = \frac{V_p - V_m}{V_p} \quad (5-42)$$

より算出した。

3-4-2-3 結果

Fig. 5-16 に焼結雰囲気の違いによる体積収縮率の違いを示す。図よりヘリウムよりアルゴンの方が収縮率が大きく，収縮率で1.5～2倍程アルゴンの方が大きいことがわかる。これは3-4-1-2の結果より，アルゴン雰囲気の方がネック成長が大きくなり，それに伴うところの収縮としての寸法変化も大きくなったものである。これらの収縮率は，焼結体内のネック径および接触点数（ネック数）より計算できるものである。

3-5 検討

モデルとして3-2において計算した結果と同じく実験においてもアルゴンの方がヘリウムよりもネック成長が大きく，それに伴い焼結における寸法変化も大きいことがわかった。このように雰囲気ガスが材料表面の原子に物理的に作用することにより，ネック成長に影響を及ぼすことがわかる。式(5-41)から計算したFig. 5-12の値は，ネック表面におけるひずみエネルギー $u=0$ のときの値を示したものである。 u の値はネック径の関数であり，ネックの成長に応じて変化する。そこで u の変化に対し ω はどのような値をとるのかを

$$E_f' = E_f - u \quad (5-43)$$

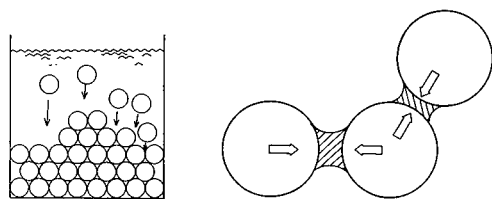


Fig. 5-15 Packing in the liquid, (a)state of packing and (b) liquid bridging.

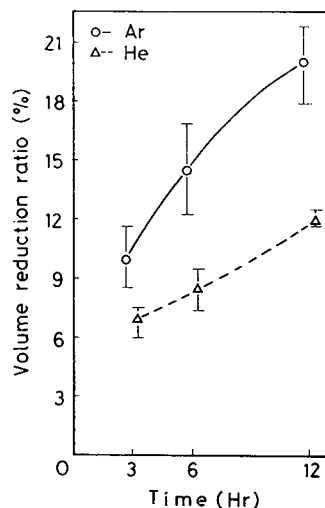


Fig. 5-16 Volume reduction ratio sintered in "Ar" and "He" gases.

として式（5-41）から計算した値を Fig 5-17 に示す。これはネック部から原子の流れる速度としてアルゴンの方がヘリウムよりも常に 1.5 倍ほど大きいことがわかる。

これらの考え方および実験結果は、
2. における新しい焼結式における表面原子の出入りがネック成長を支配するという基本的概念により正当化されるものである。このことにより新しい焼結式は、従来よりの自己拡散（体積拡散）としての焼結理論よりも焼結現象を物理的に正しく表したものであるといえる。

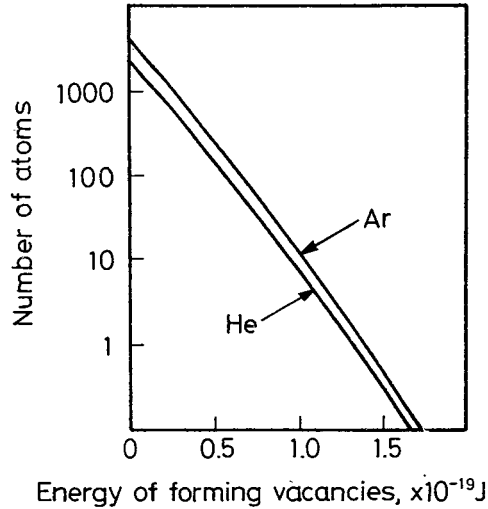


Fig. 5-17 Frequency of forming vacancies in various forming energy.

4. 結 論

焼結におけるネック成長を表面原子の出入りの問題としてとらえ新しい焼結理論式を導き次のような結論を得た。

- 1) 焼結におけるネック成長はネック表面における原子の出入りの問題と考えることができ、それによると新しい焼結式の基礎となる表面における原子の流れを表す式は、

$$J = NC (f_1 - f_2) \text{ となる。}$$

- 2) 新しい焼結式において、ネック成長は表面における物性値および状態量によって表され、

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{10M}{kT} t$$

ただし、

$$M = Nz \nu AB \exp \left(- \frac{Ef_1 + Em_1}{kT} \right) \cdot \frac{r^2 \Omega^2}{E}$$

となる。

- 3) 新しい焼結式に物性値を代入することにより得られた式は、ネック成長の実験データを定量的に満足するものである。
- 4) 新しい焼結式は、表面における物性値により表されており雰囲気ガスによりネック成長に差異があることを意味しており、このことを理論的・実験的に示すことで、焼結現象をより説明する式であるといえる。

次に、新しい焼結理論に基づき雰囲気ガスのネック成長におよぼす影響について、モデルによる理論計算および実験を行い次のことが明らかとなった。

- 5) 不活性雰囲気ガス原子と材料表面原子の衝突によるエネルギー交換のモデルから、雰囲気ガスの種類よりネック表面における活性化された表面の平均原子数（原子空孔形確率）が変化する。
- 6) 原子量のことなる不活性ガスアルゴンとヘリウムを雰囲気ガスとして焼結し、各々ネック成長量を測定した結果、アルゴンのほうがヘリウムに比べネック成長は大きい。
- 7) 同様に圧粉体を焼結した結果、アルゴンのほうがヘリウムよりも収縮量は大きくなり、雰囲気ガスにより焼結において生じる寸法変化が異なることがわかる。
- 8) 以上の結果より、焼結におけるネック成長の機構を、“表面原子の出入りによりネック成長速度が決まる”という新しい焼結理論の正当性を明らかにすることができた。

文献

- 1) 森, 井川, 八木, 島田, 杉山, 後藤: 表面層からの空孔拡散に基づく焼結理論, 昭和58年度精機学会関西地方定期学術講演会講演論文集, 55.
- 2) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結機構—その1—新しい焼結式の提案, 粉体および粉末冶金, 投稿中
- 3) G. C. Kuczynski : Trans. AIME, 186 (1949), 169.
- 4) R. C. Coble : J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), 55.
- 5) J. G. R. Rockland : Acta Met., 15 (1967), 277.
- 6) 例えば, 幸田成康 : 金属物理学序論, コロナ社 (1977), 68~
- 7) C. Herring : J. Appl. Phys., 21 (1950), 301
- 8) P. G. Shewmon : Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York (1963) 40~83.
- 9) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結機構—その2—雰囲気ガスの影響, 粉体および粉末冶金, 投稿中
- 10) C. Kittel (山下, 福地訳): 熱物理学, 丸善 (1983), 238.
- 11) 関, 千原, 鈴木: 純物質の物性化学, 東京化学同人 (1974), 26.
- 12) H. M. Rosenberg (山下, 福地訳): 固体の物理 (上), 丸善 (1980), 110.
- 13) 森, 八木, 紺田, 山内: 焼結体の収縮に及ぼす雰囲気ガスの影響, 昭和59年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, 22.
- 14) J. W. Ross, W. A. Miller, G. C. Weatherly: Computer Simulation of Sintering in Powder Compacts, Department of Metallurgy and Materials Science, (1981) 203.

第6章 総括

焼結部品は、粉体の混合のみで多相材料が得られ、また粉末を成形し、焼結するという簡単な工程により、特殊な性質や機能を持ったもの、形状の複雑な寸法精度の高い、強度の高いものが得られる特徴がある。また非切削加工、非溶融加工であることより、省資源、省エネルギーの面からも注目され、その工程の単純さより量産に優れていることから、その生産の伸びは、鋳・鍛造に比べ著しい。このようななか、その特徴の一つである寸法精度に対する要求は高くなっている。焼結時に生じるところの寸法変化は、その基本原理であるち密化過程により必ず生じるものである。そして、それは製造工程における全てに影響を受けたため、現実寸法精度を確保するには、これに関わる要因を常に一定にすることによっている。

いっぽう強さや特殊な機能はその目的に応じて、例えば混合物の添加による合金化などにより積極的にその性質を変え目的とする性質および強度を作り出す、すなわち制御することにより達成されてきた。しかし寸法精度に関しては、焼結における寸法変化およびそのばらつきを生じるものとして捉えてきた。これは、材質が殆ど混合物の種類により決まるという単純さに比べ、寸法変化に関する因子は粉末冶金法に関わる全ての工程に存在することや混合から焼結までの工程を経ることにより生じるため、その影響する因子の抽出やその定量的解析を困難なものにしていることによる。このような状態のなか焼結において生じる寸法変化を制御する事ができるならば、寸法精度を現在より以上に高められることは明らかである。そのために各工程における寸法変化におよぼす因子を明らかにし定量的に把握することは意義のあることである。しかし前述のようにその因子の把握の困難さより殆ど統一的な研究はされていない。

そこで本研究では焼結部品の寸法制御するための情報として寸法変化におよぼす因子を明らかにしてその影響の大きさを調べたものである。

本研究を通観し、その主要な事項についての概要を述べると次の様である。

第1章では、粉末冶金の歴史および特徴を述べ寸法変化に関する研究を評価するとともに、本研究の目的と意義について述べている。

第2章では混合の寸法変化におよぼす影響を、混合におけるパラメータについて調べている。そこでは銅・鉄粉の混合を行い、精度の高い混合比の測定として湿式磁石分離法を使っている。そして次のようなことが分かった。

混合において寸法を制御するため必要な情報としては、その混合比は目的とする材質により決まるため、混合比のばらつきである混合度を調べる必要がある。この混合度の値が小さいほど焼結において生じる寸法変化のばらつきを小さくすることができ寸法制御の精度が高められる。その混合度は粉末粒子の相互作用（付着・摩擦）により影響を受け、粒子の形状、潤滑剤の添加や混合機により変化しその影響の大きさにより次の様である。

a) 粒子の形状の簡単なほど混合度は悪く、例えば搗碎粉のほうが樹枝状粉である電解粉よ

りも混合度の値は大きく生じる寸法変化も小さい。

b) 潤滑剤の添加により粒子間の摩擦が減少し混合度の値は小さくなる。

c) 混合機において、剪断混合が主であるレディゲミキサーのほうがV型混合機の様な対流混合を主とした機構のものよりも混合度は小さい。

いっぽう、混合に伴う操作のみでなく混合比および混合粉からのサンプル量によっても混合度は変化し混合比が大きい（副成分の濃度が小さい）ほど混合度は小さく、またサンプル量が大きい程混合度は小さくなる。このことより、材質および大きさにより決まる最小の混合度がある。また混合実験において銅粉の鉄粉への付着が観察され、それは粒子形状、潤滑剤混入の有無、混合機構に左右され混合度に対し大きく影響することがわかった。

第3章では充填密度の寸法変化におよぼす影響を取り上げた。そこでは充填密度が圧縮時の力学的性質にどのような影響を与え、圧粉体密度さらには焼結時の寸法変化に与える影響を、充填時の粉末の密度と塑性ひずみエネルギーの立場から明らかにしている。本研究においては、均一に圧縮する必要があるため、圧縮成形法としてラバープレス法をもちいた。そしていくつかの充填密度の状態から圧縮成形を行い種々の圧粉体密度および塑性ひずみエネルギーを持った圧粉体を作製し、焼結を行った。得られた結果は次の様である。

先ず圧粉体を得るまでの過程において；充填密度は圧粉体密度に影響を及ぼし、圧縮応力が一定のもとでは、充填密度が高いほど圧粉体密度が高く、同一密度の圧粉体は、充填密度の高いほうがより低い圧縮応力により得られる。そのとき、充填密度によって粉体の受ける塑性ひずみエネルギーは異なり、一定密度の圧粉体でも、充填密度の高いほど塑性ひずみエネルギーは小さい。

次に、得られた圧粉体を焼結すると；圧粉体密度が高いほど、また圧粉体が受けた塑性ひずみが小さいほど、焼結時に生じる寸法変化は小さいことがわかった。またこれらのことより、焼結時の寸法変化は、充填密度および圧粉体密度と塑性ひずみエネルギーの影響について分離して考えることができることがわかる。

第4章においては、圧縮成形について調べた。粉体を圧縮成形すると、その加圧力に応じてある密度の圧粉体を生じ、焼結後その密度に応じて収縮する。そして押し型と粉体の間には摩擦が存在するため、圧粉体の中には密度分布ができ、焼結後、部分的に収縮量が異なり形状にひずみが生じる。ここではその寸法変化を計算し次の様なことがわかった。

円柱形状の圧粉体において密度の高い加圧面に近いほうが収縮量が小さく、そこから離れるに従って収縮量は大きくなり全体として円錐状になる。また、段付き形状の場合においても円柱と同じく加圧ボンチ面の収縮量が小さく円錐状になるとともに、特に段底部においては、湾曲状の変形を示すことがわかった。このような変形は、押し型壁面の摩擦による所の密度分布によるものである。これは、本研究における他の影響とは異なり部分的に生じるものであり正確に把握する必要がある。そのため理論的に密度やその分布をもとめるために、粉体の加圧成形理論を利用、応用し、圧縮成形時における力学的状態を計算し、密度およびその分布を予知する方法を確立しなければならない。

第5章において焼結による影響について調べた。混合、充填、圧縮成形のいずれの影響も、寸法変化は焼結という過程を経て出てくるものである。そのため、焼結部品の寸法精度を調べる場合、これらが複雑に絡み合い、その分析を一層困難なものにしている。ここでは焼結過程のみの影響を調べた。そこでは焼結理論から考え直し、新しい焼結式を導いた。ここではその新しい概念に基づく焼結式を示すとともに、それにより説明することのできる雰囲気ガスのネック成長および寸法変化におよぼす影響について調べている。

まず、焼結におけるネック成長を表面原子の出入りの問題としてとらえ新しい焼結理論式を導き次のような結論を得た。

焼結におけるネック成長はネック表面における原子の出入りの問題と考えることができ、それによると新しい焼結式の基礎となる表面における原子の流れを表す式は、

$$J = NC (f_1 - f_2)$$

となる。

この式よりネック成長式は表面における物性値および状態量によって表され、

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{10M}{kT} t$$

となる。

ただし、

$$M = Nz \nu A B \exp \left(- \frac{E_{f1} + E_{m1}}{kT} \right) \cdot \frac{r^2 \Omega^2}{E}$$

である。

またこの式の妥当性を調べるため上式に物性値を代入することにより得られた数値式は、従来よりのネック成長の実験データを定量的に満足するものであることがわかった。

そして新しい焼結式は、表面における物性値により表されており雰囲気ガスによりネック成長に差異があること意味しており、このことを理論的・実験的に示すことで、焼結現象をより説明する式であるといえる。そこで新しい焼結理論に基づき雰囲気ガスのネック成長におよぼす影響について、モデルによる理論計算および実験を行い次のことが明らかとなった。

まず、不活性雰囲気ガス原子と材料表面原子の衝突によるエネルギー交換のモデルより、ネック表面における原子空孔の形成の頻度を計算し、その値が雰囲気ガスに変わることがわかった。それに伴いネック表面より張り出す原子の流れが変わることが推測できる。

ガスに変わることがわかった。それに伴いネック表面より張り出す原子の流れが変わることが推測できる。

それに対応し実験として原子量のことなる不活性ガス，アルゴンとヘリウムを雰囲気ガスとして銅線の焼結を行い，各々ネック成長量を測定した結果，アルゴンの方がヘリウムに比べネック成長は大きいことがわかり，また，同様に圧粉体を焼結した結果，アルゴンのほうがヘリウムよりも収縮量は大きくなることが確かめられた。

これらの結果より，焼結におけるネック成長の機構を，“表面原子の出入りによりネック成長速度が決まる”という新しい焼結理論の正当性を明らかにすることができた。また雰囲気ガスにより焼結において生じる寸法変化が異なり雰囲気ガスを変えることでその寸法変化を制御できることがわかる。

結言

終わりに，本研究の遂行にあたり，終始御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学森勇蔵教授ならびに井川直哉教授に深甚の意を表すとともに，いろいろ御教示下された大阪大学川辺秀昭教授に厚く御礼申し上げます。

また，有益な御助言を賜りました大阪大学庄司啓一郎教授ならびに愛媛大学紺田功教授，井出助教授，ならびに本研究に御協力下された大阪大学工学部精密工学科森研究室，並びに愛媛大学機械工学科紺田研究室の方々に厚く感謝の意を表する次第です。

