

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	
. 序	章 …		1
	合度の寸液	去変化におよぼす影響	5
1	緒言		5
2.	混合度)	こついて	5
3.	実験方法	去	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	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
C	結論		15

3.	允功	電密度とう	J 法 发 化	- 塑性ひすみエネルギからみて-	•••••	16
	1.	緒言				16

	2.	実験方法	ξ ·····	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	充塡密度の圧粉体密度への影響	18
		3 - 2	塑性ひずみエネルギからみた充塡密度の影響	19
		3 - 3	塑性ひずみエネルギと寸法変化	21
	4.	結論		22
4.	圧権	分体の密度	受分布による寸法変化	24
	1.	緒言		24
	2.	金属粉と	#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	5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

30	寸法変化におよぼす影響について		
30	, 1. 緒言	· _1.	
30	2. 新しい焼結理論	2.	
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		
31	2-3 新しい焼結理論式		

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		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分布と速度分	布 …	41
3-3-2-1 調和振動子のエネルギ分布	•••••	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。<sup>1)</sup>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,あとわずかの変化を, 雰囲気ガスを変えることで達成されたり,充塡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<sup>2</sup>,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,充塡においてもその後の圧縮工程により,影響の大

- 1 -

きさを正確に評価できなくなる。焼結においても,それ以前の充塡,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、Johnson<sup>3)</sup>、Kingery<sup>4)</sup>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Coble<sup>5)</sup>、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<sup>6)</sup>、圧粉体密度に注目して、その膨張・収縮につててH May<sup>7)</sup>、やH Schreiner<sup>8)</sup>の研究があり、また雰囲気についてはRhines<sup>9)</sup>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 Pines<sup>10)</sup>とK May<sup>7)</sup>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った事項について、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<sup>11),12)</sup>。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ようである。実際 には焼結後の製品を調べること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、充塡密度の問題についてしらべた<sup>13)</sup>。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塡密度の影響については論じられ ていない。粉体における充塡密度は、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、いま充塡密度の異なった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、充塡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の立場より調べている。

-2-

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<sup>14)-17)</sup>。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 焼結式を導いた。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

- 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.
- 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.
- W. D. Kingery: Study of the Initial Stage of Sintering Solids by Viscous Flow, Evapolation-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.
- K. May: Schwindung und Quellung beim Sintern von Metallen, Archiv fur Metallkunde 2, (1948), 154.

- N. Schriner, R. Tusche: Influence of the Parameters Conpacting Pressure and Temperature on the Sintering of Copper Compacts, Z. Metallkde., 72,(1981), 668.
- 9) F. N. Rhines, C. E. Birchenall, L. A. Huges: Behaviour of pores during the Sintering of Copper Compacts, Trans AIME, 188 (1950), 380.
- B. Ya. Pines, A. F. Sirenko, N. I. Sukhinin, Zhur. Tekhn. Fiziki; 27,(1953), 1893.
- 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.
- 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<sup>1)</sup>

## 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xとすると標準偏差 $\sigma$ および分散 $\sigma^2$ は、

$$\sigma^{2} = \sum_{i=1}^{N} (x_{i} - x_{i})^{2} / N \qquad (2-1)$$

で表される。上式において完全に分離した混合粉の混合 🌄 は簡単に求まり

 $\sigma_0^2 = x \cdot (1 - x)$  (2-2)

- 5 -

で表される。次に完全混合の場合のσ<sub>R</sub>は、

$$\sigma_{R}^{2} = \mathbf{x} \cdot (1 - \mathbf{x}) / \mathbf{n}$$
 (n : 粉末の粒子数) (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、

$$\sigma_{R}^{2} = \frac{\mathbf{x} \ \mathbf{y}}{\mathbf{M} / \left[ \mathbf{y} \ \left( \sum_{i} \mathbf{f}_{\mathbf{x} i} \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{x}} \right) + \mathbf{x} \left( \sum_{i} \mathbf{f}_{\mathbf{y} i} \boldsymbol{\omega}_{\mathbf{y}} \right) \right]} \qquad (2-4)$$

のように表される<sup>2)</sup>。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 $\omega$ 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<sup>3)</sup>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SE
 M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

Material		Fe	Cu	
Bulk density	(g ∕ cm³)	7.8 6	8	. 92
Powder		Pul verized -100 mesh	Electrolytic - 100mesh	Pul ver izd — 100 mesh
Apparent density (g / cm³)		2.7 7	1.8 6	3.1 1
Flow rate (sec /50g)		3 2.2	5 9.2	2 8.3
Particle size	+100	0.2	0.0	0.0
distribution	-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

Table 2-1 Physical properties of powders.

#### 3 — 2 混合装置

粉末の混合は,

Table 2-2 Specifications of mixers.

V 型混合機および		Revolution (rpm)	Capacity (cm³)
レディゲミキサー	V-type mixer	3 8	1460
(攪拌式の一つ) でおこなった。	Lödige mixer	271	4676

Table 2-2K

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。

> $0.7 \ 3 \ s < \sigma < 1.5 \ s \ s$ (信頼性区間95%において) (2-5)

> > -7 -

## 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気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。

ここで求まった濃度を式(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

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

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)

- 8 -

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 。は分散の加法性より

$$s_{0}^{2} = s'^{2} + s''^{2}$$

$$(2 - 7)$$

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) KL る完全混合時の計算値を Table 2-3に示す。 Fig. 2-2より, 銅濃 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





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

Mixing ratio (% Cu)	σ <sub>°</sub> (%)	σ <sub>R</sub> (%)	с (%)
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 あるので粒子相互 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 較的簡単な搗砕銅粉を 用い混合を行った。 Fig. 2-3に電解・ 搗砕粉各々の場合の混 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%.)

Tabl e	2 - 4	Calcul	ated	degree	of	mi xing	in	two
		kinds (	ofpo	owde r				

	σ <sub>°</sub> (%)	σ <sub>R</sub> . (%)	c (%)
Electrolytic Cu powder	1 7.0	0.0 1 0 8	0.0036
Pulverized Cu powder	1 7.0	0.00761	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において搗砕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 せるため間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。

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 いても装入量をかえ 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 部構造ともあわせ両



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%.)



Fig. 2-5 The change of the concentration ratio of separable Cu particles as function of time in Lodige mixer Using electrolytic Cu powder and its concetration 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 ギを与えるため,粒子間 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.)

$$\log \sigma_{\rm R} = 2.82 \times 10^{-4} - \frac{1}{2} \log M$$
 (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 り同様の変化を示しているが、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



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。 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, 協 砕銅粉を使用した場合のx / x。の変化は緩やか であったこと, 間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。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 subpart icles.

#### 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 Krantz<sup>4)</sup>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 寸法変化の関係 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

in Various mixing conditions.			
Mixer	Powder	s' (%)	Remark
V-type mixer	Electrolytic Cu powder	0.0 7 1 2 0.1 3 7 5	Lubricant
	Pulverized Cu powder	0.5 5 4 4	
Lödige mixer	Electrolytic Cu powder	0.0 8 5 3 0.0 5 7 0	2.5 (kg) 5.0 (kg)

....

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

Table 2-5 Degree of mixing

Table 2-6 Dispersion of dimensional change

in various mixing conditions.

Mixer	powder	Variance (%)			Densel
		σ	2 σ	3σ	Kemark
V-type Mixer	Electrolytic Cu powder Pulverized Cu powder	0.0 3 8 0.0 7 3 0.2 9 4	0.0 7 6 0.1 4 6 0.5 8 8	0.1 1 3 0.2 1 9 0.8 8 2	Lubricant
Lödige Mixer	Electrolytic Cu qowder	0.0 4 5 0.0 3 0	0.0 9 0 0.0 6 0	0.1 2 6 0.0 9 1	2.5 (kg) 5.0 (kg)

とき試料は 2.5 ~ 7.8 × 10<sup>3</sup> kg / cm<sup>2</sup> で 圧 称し, エンドサーミックガス 雰囲気中 1 4 7 3 K, 30m i n 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,搗砕銅粉を混合した場合,半径方向に 240  $\mu$ m の膨張とともに標準偏差とし ての ±  $\sigma$  で 88  $\mu$ m, ± 3 •  $\sigma$  で は 256  $\mu$ m の 寸法の ばらつきを生じることとになる。同様 に考え混合条件により、9~256  $\mu$ m の寸法の ばらつきを生じることとになり、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。

- 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

- 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 充塡密度と寸法変化<sup>1)</sup>

- 塑性ひずみエネルギからみて-

#### 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とき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。

以上のことより充塡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, 充塡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, 充塡時の粉末の密度と塑性ひずみェ ネルギ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

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。

## 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 Table 3-1 Iron powder characteristics.

Apparent densi Tap density Flow rate	ty	2.7 3.5 3 2.2	7g∕cm <sup>3</sup> 3g∕cm <sup>3</sup> sec∕50g
	Mesh size		weight %
Partiele size distribution	$ \begin{array}{r} -1 \ 0 \ 0 \\ -1 \ 5 \ 0 \\ -2 \ 0 \ 0 \\ -2 \ 5 \ 0 \end{array} $	+100+150+200+250+325	0.2 1 8.4 3 2.7 1 2.5 1.7

バープレス法によった。そこにおい て充塡密度ρ。, 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塡すること にし,粉末の充塡量をw, ラバー容 器の内径をd, 高さを1 。とすると 次式が成り立つ。



 $W = \frac{\pi}{4} d^2 l_{\circ} \rho_{\circ}$ 

$$(3-1)$$

Fig. 3-1 Rubber press method.

Punch.

Р

上式より, P。は

 $\rho_{\circ} = \frac{W}{\frac{\pi}{4} d^2 l_{\circ}} \qquad (3-2)$ 

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Pr,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

$$\sigma = \frac{P - P_r}{\frac{\pi}{4} D^2}$$
(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 $\sigma$ は、5、10、15kg/cm<sup>2</sup>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 充塡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  $\sigma$  と密度  $\rho$  の関係は、 $\sigma$  を増加させるにつれ充塡密度  $\rho$ 。より粉末材料の真密度  $\rho$  m)に漸近していく<sup>2)</sup> と考えられる。そのため  $\rho$  と $\sigma$  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塡方法 により充塡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塡密度を 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。ここで充塡密 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、低い充塡密度  $\rho'(<\rho_o)$ の場合に低い圧 縮応力で  $\rho$ 。に達し、その後は圧縮応力  $\sigma$  と圧粉体密度  $\rho$  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、充塡状態の差異は、消失してしまうこと が考えられる。第2としては、充塡密度が  $\rho$ 。および ( $\rho'$ 。 $\neq \rho_o$ )の場合、 $\sigma$  と $\rho$ の 関係は各々異なってくること、すなわち充塡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, 2.7 5g /m<sup>3</sup>の3種類の充塡密度を作 の圧縮成形した。なお、これらの充塡密度は、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塡 することで実現させた。

成形時の圧縮応力 $\sigma$ と圧粉体密度 $\rho$ と の関係をFig. 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 $\sigma$ と $\rho$ 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。

また充塡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  $\sigma$ が 一定のもとでは  $\rho$ 。と  $\rho$  は比例し、かつ  $\sigma$ が増大するにつれ  $\rho$ 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からみた 充塡密度の影響

前節において圧粉体密度は充塡密度に 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 も充塡の状態により、内部エネルギも含 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 受け、内部エネルギとしてより高い状態 にあり、それらが嫌結に影響し、結果と1



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

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をとりあげ考察した。

塑性ひずみエネルギは次のように算出 される。Fig. 3-4に示すように充塡密 度 $\rho$ 。、体積V。の粉体の粉末が圧縮さ れて粉末材料の真密度 $\rho_{m}$ に近づいてい く過程を考え、密度 $\rho_{m}$ に達したときの 体積をVmとする。また圧縮過程の粉末 の密度を $\rho$ 、圧縮応力を $\sigma$ 、体積をVと すると、粉末の重量は変わらないから、



 $\rho_{\circ} V_{\circ} = \rho V = \rho_{m} V_{m}$ 

$$(3 - 4)$$

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

また € を体積ひずみとすると,対数ひずみをとって<sup>3)</sup>

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{V_{\circ}}{V}\right) = \ln \left(\frac{\rho}{\rho_{\circ}}\right) \qquad (3-5)$$

$$W = \int_{0}^{\varepsilon} \frac{\rho_{\rm m}}{\rho} \quad \sigma \, \mathrm{d} \, \epsilon \tag{3-6}$$

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,縦軸に真の応力をと り示したものが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(Fig. 3-5におけ る曲線より下の部分の面積)をとり 示したのがFig 3-6 である。一定 ひずみまで圧縮する場合,充塡密度 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 いエネルギを要することがわかる。 lmlFigs. 3-5, 6kavc,異なる充塡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の関係 として示したのがFig. 3-7 である。 図より充塡密度 p 。が異なった粉末 を同一圧粉体密度まで圧縮成形する エネルギは異なることがわかり、そ れはρ。が大きいほど要するエネル ギは小さい。

このような塑性ひずみエネルギは, 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 (truestress)-strain (logarithmic strain)diagram in various bulk density. & are the strain to obtain pore free material.



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

に加工硬化は塑性ひずみエネルギに 依存する<sup>4)</sup>ことからも,圧縮時の それが表面および内部エネルギとな る可能性は大であり,充塡密度との 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種類の充塡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塡密度に 応じて生じる寸法変化が異なること がわかる。

充塡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 と思われる。

次に横軸を塑性ひずみエネルギと 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.

充塡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塡密度および圧粉体密度と塑性 ひずみエネルギ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、充塡密度の圧粉体密度お よび塑性ひずみエネルギ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次 の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) 充塡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、充塡密度が高い ほど圧粉体密度が高く、同一密度の圧粉体は、充塡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

 焼結時の寸法変化を調べるとき、充塡密度および圧粉体密度と塑性ひずみエネルギの 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 変化を知ることは,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

押型にいれた粉体は、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<sup>1)-4)</sup>,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<sup>5)</sup>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  $\mu \epsilon \mu = Fn / Fs$ 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  $\mu$ 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<sup>(6)-9)</sup>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<sup>7</sup>)やR.Kamm<sup>8</sup>)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

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。

からわかるように、密度は、

また,同図(a)~(d) に加圧力による密度分布の 変化を示す。加圧力が増大 するにつれ平均密度が上昇



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

Table 4-1 Frictional coefficients

Powders	Frictional Coefficients	
Bronze	$0.46 \sim 0.54$	
Iron	0.5	
Copper	$0.45 \sim 0.52$	
Kelmet	0.2 5 ~ 0.3 7	



Fig. 4-2 Single action compacting method.

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

## 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<sup>7)</sup>を示す。同図(a)は充填高さと段の高さの割 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をが存在すると、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. May<sup>10)</sup>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場合の変形を各々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<sup>11)</sup>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





-27-

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<sup>12),13))</sup>, 島ら<sup>14),</sup> <sup>15)</sup>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

- 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.
- 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.
- 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 Metaltal 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.
- 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 住じるものである。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<sup>1),2)</sup>

#### 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 Kuczynski<sup>3)</sup>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 Coble<sup>4</sup> Rockland<sup>5)</sup>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い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(表面エネルギによって生じた)により 原子空孔形成の活性化エネルギ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る 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、それに伴な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態 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により活性化エネルギ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0K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(=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 reqresentation of the states of atoms in surface of neck. (a) at OK, (b) at T  $(\geq 0)$  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、

$$J = NC (f_1 - f_2)$$
 (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<sub>1</sub> は表面原子が空間部へはみ出すジャンプ頻度、 f<sub>2</sub> 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<sub>1</sub> = f<sub>2</sub>であり J = 0 となり面 は成長しない。表面が曲率を持ち f<sub>1</sub> > f<sub>2</sub>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<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>は次のように表すことができる<sup>6)</sup>。

$$C = A \exp\left(-\frac{Ef_1 - u}{kT}\right) \qquad (5-2)$$

$$f_1 = \nu z Bexp \left( - \frac{Em_1 - u}{kT} \right)$$
 (5-3)

$$f_2 = \nu z B exp \left( - \frac{Em_1 + u}{kT} \right)$$
 (5-4)

-32-

ここでEf<sub>1</sub>は表面層における空孔形式エネルギ,Aは空孔の形成エントロピー項である。またEm<sub>1</sub>は表面におけるジャンプの活性化エネルギ,Bは空孔移動の活性化エントロピー項, ルは原子振動数,そして*2*はジャンプ方向の配位数である。また*4*は表面張力による表面に 垂直な方向のひずみエネルギであり,f<sub>1</sub>の場合原子の動きと同じ方向なので活性化エネルギ を下げるように,f<sub>2</sub>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、

$$J = NA exp\left(-\frac{Ef_1 - u}{kT}\right) \left\{ \nu z exp\left(-\frac{Em_1^2 - u}{kT}\right) - \nu z B exp\left(-\frac{Em_1^2 + u}{kT}\right) \right\}$$
(5-5)

となる。ここでu≪kTであるため

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

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

$$J = 2 \text{ NAB} \nu z \quad \frac{u}{kT} exp(-\frac{Ef_1 + Em_1}{kT}) \quad (5-7)$$

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

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 ギについて述べる。ひずみエネルギルは 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vとすると,ネック表面に垂



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

直な応力Pは,

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

となる。ここで x ≫ r であるから式 (5-8) は

$$P = -\frac{r}{r} \tag{5-9}$$

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Uは,

$$U = \frac{P^2}{2E}$$
(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 uは、原子体積を $\Omega$ とおくと、

$$u = \frac{1}{2E} (\frac{r}{r})^2 \Omega$$
 (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の項であるひずみエネルギも式(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、

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{x}^2}{2 R} \tag{5-12}$$

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

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

/ V S 1 +

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 Schematical representation of the cross section of two spherical particles.

 $\frac{d V}{d t} = S \Omega J$ (5 - 15)

となる。そこで上式を

 $\frac{d x}{d t} \cdot \frac{d V}{d x} = S \Omega J$ (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、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{kT} N z \nu AB exp(-\frac{Ef_1 + E^{2}}{kT}) \frac{r^2 \Omega^2}{E} \frac{R^2}{x^{\frac{3}{2}4}}$$
(5-17)
となる。上式の微分方程式を解くと

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

-35-

が得られる。ここでt は焼結時間であり、Mは

M = N z v A B exp 
$$\left(-\frac{E f_1 + E m_1}{k T}\right) \cdot \frac{r^2 \Omega^2}{E}$$
 (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<sup>3)</sup>を示す。

$$\frac{\mathbf{x}^5}{\mathbf{R}^2} = \frac{10 \, r \, \Omega \mathbf{D} \mathbf{v}}{\mathbf{k} \, \mathbf{T}} \quad \mathbf{t} \tag{5-20}$$

 $D_{\sigma}$ 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 *d* C が存在するとし、*d* C をKelvinの液滴理論より求 める。次に*d* C 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

 $J = \frac{AC}{r} D_v \qquad (5-21)$ 

という関係になる。上式に幾何形状の関係および⊿C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 Factor <sup>7)</sup>)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<sup>2</sup>~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いている。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<sup>5</sup>/R<sup>2</sup>~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 $x^5 / R^2 = Ct$  として表したとき、比例定数 Cとして実験から求めたそれをCe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Ctとすると、Ct とCe 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Ce 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Ce の値を算出すると、Ce = 2.55 ~ 8.24×10<sup>15</sup>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Ct を求める。主な値を示すと、Ef = 1.1/3 (eV) 、Em 1 = 1.0 (eV) N = 1.53×10<sup>15</sup>

Table 5-1 Data of the neck growth. (After Kuczynski<sup>3)</sup>)

T (K)	t(hr)	a(10 <sup>-4</sup> cm)	x (10 <sup>-4</sup> cm)	$D_{\upsilon} \frac{cm^2}{sec}$
1073	0.5 2.0 4.0 1 6.5	$\begin{array}{c} 4 \ 7.0 \\ 3 \ 9.8 \\ 3 \ 5.3 \\ 1 \ 1.0 \\ 5 \ 3.0 \\ 4 \ 0.1 \\ 4 \ 5.0 \end{array}$	8.0 7.0 6.0 3.6 1 0.0 9.0 1 3.6	$1.6 \times 10^{-9}$ $1.1 \times 10^{-9}$ $6.6 \times 10^{-10}$ $5.3 \times 10^{-10}$ $9.4 \times 10^{-10}$ $4.9 \times 10^{-10}$ $7.3 \times 10^{-10}$

定さを考えると、両

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 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。

この様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r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 のエネルギの差である。凝集させるとき表面エネルギ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は、原子 1個当りの結合エネルギをEA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Ef1 は、同様に考えて

 $E_{f_1} = \frac{8}{12} E_A - \frac{6}{12} E_A = \frac{1}{2} E_A = \frac{1}{3} E_f$ 

すなわち  $E_{f_1} = E_f / 3$  ということができる。

3. 雰囲気ガスの影響<sup>9)</sup>

#### 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に流れ 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<sub>1</sub>は表面から空間部へ向かう,f<sub>2</sub>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<sub>1</sub>-f<sub>2</sub>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 4 E のエネルギの授受があった場合の影響の仕方を考えると 4 T = 4 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、エネルギの授受に方向性が生じ ることになり、4 T 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の授受の問題として 考えるが、その度合はエネルギ 4 E 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

ネルギ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。 またエネルギ交換 *d* E は熱エネルギに比べ小さいため、気体分子のエネルギ分布として熱平 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、

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

となる<sup>10)</sup>。 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 Maxwel-Boltzman の式は, 種々の導出方法<sup>11)</sup>があるが結果 としては,

$$\rho_{2}(\mathbf{v}) = \left(\frac{\mathbf{m}}{2\pi \,\mathrm{k}\,\mathrm{T}}\right)^{1/2} exp\left(-\frac{\mathrm{m}\,\mathbf{v}^{2}}{2\,\mathrm{k}\,\mathrm{T}}\right) \qquad (5-23)$$

となり、気体分子全体の特定軸方向の密度関数  $\rho_2$  が求まる。例としてアルゴン、ヘリウム  $O \rho_1(v)$ ,  $\rho_2(v)$ 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-Boltzman'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分布と速度分布

## 3-3-2-1 調和振動子のエネルギ分布

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Eを持つ確率  $\rho_3(E)^{12}$ は、

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

とあらわされる。ここでAは定数で

$$\int_{0}^{\infty} \rho_3(E) dE = 1$$

$$(5 - 25)$$

を満すものである。

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 ルギが $E_1 \ge E_1 + dE$ 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ると,

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

となり、単位エネルギを取り囲む面積Sは、そのときのエネルギ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、

$$A = 1 / \int_{0}^{\infty} exp(-\frac{E}{kT}) dE = 1 / kT$$
 (5-27)

よって

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

のように調和振動子のエネルギ 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
 あるエネルギを持った1個の

Energy of harmonic oscillator,  $x10^{-20}$  J

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 $\omega$ , エネルギを E<sub>0</sub> とすると,速度 V は時間の関数として,

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

となり

$$t = \frac{1}{\omega} c \, o \, s^{-1} \, \frac{V}{\sqrt{2 \, E_0 \, / \, M}} \tag{5-30}$$

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、

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

となる。ここでС1, С2は定数で, С2は

$$C_{2} = 1 \swarrow \int \sqrt{\frac{2 E_{0} \swarrow M}{\rho_{4} (v) dV}} - \sqrt{\frac{2 E_{0} \swarrow M}{2 E_{0} \swarrow M}}$$

(5-32)



Distribution of velocity

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

## 3-3-3-3 雰囲気ガス分子の衝突に よる固体原子のエネルギ変 化

前述のように,雰囲気ガスの影響を, 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。



(a) Before collision



(b) After collision

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

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<sub>0</sub>, V<sub>0</sub>, 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は、衝突前の それをE<sub>0</sub>として、

$$E = \frac{2 M m^{2}}{(M+m)^{2}} v_{0}^{2} + \frac{M m (M-m)}{(M+m)^{2}} V_{0} v_{0} + E_{0} - \frac{2 M^{2} m V_{0}^{2}}{(M+m)^{2}}$$
(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Ef1 より大きなエネルギを持った 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。全エネルギが  $Ef_1$ 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 $Ef_1$ 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 全エネルギが $Ef_1$ 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 $E > E_{f_1}$ を満足するものであるから、

$$v_{0} > \frac{(m - M) V_{0}}{2m} + \frac{(M + m) \sqrt{M (MV_{0}^{2} - 2 (E_{0} - E_{f_{1}}))}}{2Mm}$$

(5 - 35)

および

$$v_0 < \frac{(m-M) V_0}{2 m} - \frac{\sqrt{(M+m) M \{MV_0^2 - 2 (E_0 - E_{f_1})\}}}{2 M m}$$

(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 $\theta$ 、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 $\theta$ で当た る確率を求める。

まず式(5-35)の空孔形成速度は,上 記の補正により

3.6) ...



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

$$v_0 > \frac{(m - M) V_0}{2 M m} +$$

$$\frac{(M + m) \sqrt{M \{M V_0^2 - 2 (E_0 - E_{f_1}) / c_0 s^2 \theta}}{2 M m}$$
(5-37)

となる。

全エネルギEo,速度Voを持っている固体原子に気体分子があたることで空孔ができる 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。

$$\rho_{5} = \int_{0}^{\theta} \frac{4 (a + b)^{2} sin 2\theta}{L^{2}} \int_{V_{I}}^{\infty} \frac{(\frac{m}{2\pi k T})^{1/2} exp(-\frac{mv^{2}}{2k T}) dv d\theta}{\int_{V_{I}}^{\infty} \frac{(\frac{m}{2\pi k T})^{1/2} exp(-\frac{mv^{2}}{2k T}) dv d\theta}$$

(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 $\theta$ 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Vo について積 分することにより、全エネルギEoの固体原子の空孔形成の確率 $\rho_6$ は、

$$\rho_{6} = \int_{V_{1}}^{V_{2}} \frac{1}{\pi \sqrt{2 E_{0} / M - V^{2}}} \int_{0}^{\theta} \frac{4 (a+b)^{2} \sin 2\theta}{L^{2}} \int_{V_{1}}^{\infty} (\frac{m}{2 \pi k T})^{1/2}$$

$$exp \left(-\frac{mv^{2}}{2kT}\right) dv d\theta dV \qquad (5-39)$$

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 $\rho_6$ をEo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、

$$\rho_{7} = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{k T} e x p \left(-\frac{E_{0}}{k T}\right) \rho_{6} d E_{0} \qquad (5-40)$$

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 $\rho_a$ 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 $\omega$ は、

$$\omega = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{k T} e^{x p} \left( -\frac{E_0}{k T} \right) \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{\pi \sqrt{2 E_0 / M - V^2}} \int_{0}^{\theta} \frac{4 (a+b)^2 \sin 2\theta}{L^2}$$

$$\int_{\mathbf{v}_{1}}^{\infty} \rho_{a} \left(\frac{\mathbf{m}}{2\pi\,\mathrm{k\,T}}\right)^{\nu_{2}} \mathbf{v} \quad exp\left(\frac{\mathbf{m\,v}^{2}}{2\,\mathrm{k\,T}}\right) \mathrm{d}v\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}V\mathrm{d}E_{0} \qquad (5-41)$$

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 できる。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



in the serface.

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・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 f1-f2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 m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90min,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250ml/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行える。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 68µm, ヘリウムの場合には58µm 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へ 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 at mosphere.

## 3-4-2 雰囲気ガスと寸法変化<sup>13)</sup>

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でてこない。 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74~53 μm(mesh 200~280)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 Straighening 14)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 多均一で安定に、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。

まず充塡方法としては、Fig. 5-15 (a)に示すように 液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塡し、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塡 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塡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<sup>2</sup>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㎜、高さは約3㎜、試料重量は5g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250m1/min で, 焼結時間を3,6,12時間とした。収縮率Rv は、予備焼結後の体積をVp,本焼結後のそれ をVmとして

$$\mathbf{R} \, \boldsymbol{v} = \frac{\mathbf{V} \, \boldsymbol{\rho} - \mathbf{V} \, \boldsymbol{m}}{\mathbf{V} \, \boldsymbol{\rho}} \tag{5-42}$$

より算出した。



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



#### 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。

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

#### 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иの変化に対しωはどのような値をとるのかを

$$E f' = E \neq - u$$

(5 - 43)

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する 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。





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、

 $J = NC (f_1 - f_2) \ge t_2 Z_0$ 

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、

$$\frac{x^5}{R^2} = \frac{1 \ 0 \ M}{k \ T} t$$

ただし,

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

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.
- 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.
- 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も、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、現実に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。

いっぽう弾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、例えば搗砕粉のほうが樹枝状粉である電解粉よ

-53-

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章では充塡密度の寸法変化におよぼす影響を取り上げた。そこでは充塡密度が圧縮時 の力学的性質にどの様な影響を与え,圧粉体密度さらには焼結時の寸法変化に与える影響を, 充塡時の粉末の密度と塑性ひずみエネルギ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 つかの充塡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;充塡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,充塡密度が高いほど圧粉体密度が高く,同一密度の圧粉体は,充塡密度 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,充塡密度によって粉体の受ける 塑性ひずみエネルギは異なり,一定密度の圧粉体でも,充塡密度の高いほど塑性ひずみエネ ルギは小さい。

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,充塡密度および圧粉体密度と塑性ひずみエネルギの影響について 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ポ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。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,充塡,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 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,

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

となる。

ただし,

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

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衡突によるエネルギ交換のモデルより,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。

-55-

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 ベ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。 . .

.

.

· · ·