解 説

UDC 621.762.01

粉 末 の 焼 結 現 象

増 田 良 道*

On the Phenomenon of Sintering

Yoshimichi Masuda

Synopsis

A brief explanation of the general process and mechanism of sintering in both single and multicomponent powder system has been given on the basis of the present knowledge obtained from the work of numerous investigators including the author. A typical process of particle bonding has been demonstrated by the micrographs showing the evolution of structure during sintering of a spherical atomized copper powder, and further the general laws governing densification during sintering both in solid state and in the presence of a liquid phase have been explained from the some experimental data on the actual sintered materials. For the better understanding of physical concept on the sintering phenomenon, the material transport mechanisms predominating each stages of sintering, such as the formation and growth of neck and the shrinkage and growth of pore, have been also referred briefly in the last section.

1. は じ め に

金属粉末に限らず一般に粉体は加熱されるとその粒子が結合して、ひと固まりの物体に変わっていく性質がある。この現象を焼結(sintering)とよぶようになったのはそう古いことではないが、われわれに比較的身近な現象であるだけに、人類はすでに有史以前から生活の知恵としてこの現象を利用して、土器を焼き、また金属の加工を行なってきた¹⁾。現在の窯業や粉末冶金もまさしくこの現象を利用して発達した工業技術にはかならない。しかし、これらの技術の基本となる焼結現象について科学的な関心が寄せられるようになったのは比較的最近のことである。1920年代から一部の固体化学者がこの現象に興味をもって研究を進めてきたが、その後固体物理学が進歩するに及んで、1940年頃からは主として固体物理学者らにより研究が

推進され今日に至っている²⁾。その結果、この現象の基本的な原理については最近その理解もかなり深まってきた。しかし、一方研究が進むにつれて一見簡単にみえるこの現象は性格の異なるいくつかの基本的な物理現象が重なり合い、また、ある場合には化学的現象も加わり、それらの現象が相互にかかわり合いながら進行していく複雑な現象であることもわかってきた。とくに粉末冶金や窯業の現場で実際に行なわれている焼結は非常に複雑で、焼結を支配するすべての因子は必ずしも明らかではない。したがって、焼結に関する現在の知識からはなお十分に理解し難い現象も多いが、現在の技術をより合理的に改善し、また、新しい考え方にもとづいた本質的な進歩をもとめるためには、その技術の基本的原理についてより深い認識と理解が必要であろう。その目的のためには、この解説は、はなはだ初歩的であり、充分なものとはいえないが、粉末冶金に携わる技術者が、焼結現象について今後、勉強するための糸口として役立てていただければ幸いである。

昭和49年11月19日受付

* 東北大学工学部教授、工博

2. 焼 結 過 程

2. 1 単成分系粉体の焼結過程

粉体の焼結過程は一般に粉体の種類や焼結が行なわれる条件によって違ってくる。たとえば数種の物質粒子が混合しているような粉体では、焼結の過程でその一部が融解した状態で焼結が行なわれることもある。しかし、単一金属粉のように一種類の物質粒子の焼結は一般にその物質の融点よりも低い温度で起こる。したがって、この場合焼結は終始固相の状態で行進する。むしろこの場合の方が焼結過程は単純であるから、焼結の基本的な過程を理解するためには、融点あまり高くない金属、たとえば銅、鉄、ニッケルなどの単一金属粉で、比較的粒形の整った粉末の焼結過程を観察する方がよい。

写真1はほぼ球形に近い粒子の銅粉を圧縮しないでそのまま一定温度に加熱した場合の焼結に伴う組織変化を示したものである。この写真にみられるように粒子の結合はその接触点から始まり、その結合部が時間とともに成長する。また、それに伴って粒間の空隙はすこしずつ縮小し、丸みをおびた形に変わっていく。

さらに粒子の結合が進行していくと粒間の空隙は粒

子の結合部によって遮断され、物質によって囲まれた個々の孤立した空洞になる。また、これらの孤立空洞のうち微小なものは時間とともに消滅していく。しかし、比較的少数の大きな空洞は非常に安定で、時間とともに徐々に球形に近づいてはいくが、長時間加熱しても大きさはほとんど変わらず、そのまま残留する。すなわち固相状態での焼結は一般にこのような状態で一応見かけの平衡に達する。なお、この写真からもわかるように金属のような結晶性の物質では焼結に伴って結晶粒界の移動も起こるから、焼結が充分に進行した焼結体では結晶粒もかなり成長している。このような焼結過程は、とくに焼結を妨げる条件がない場合の、いわば正常な焼結過程である。たとえば、粉末粒子の表面に安定な酸化物が存在すれば、粒子の結合部の形成は起こりにくいし、また、焼結の過程で粉末から多量のガスが発生すれば、空洞の中に閉じこめられたガスの圧力によって空洞の収縮や消滅は妨げられる。しかし、粉末の焼結が正常に進行する限り、粒子の結合が発達し、粉体は収縮して、密度の高い焼結体になる。また、このような焼結の過程が時間とともに進んでいく速さは、まず第一に物質の性質に依存し、第二には焼結の条件、すなわち、温度やふん囲気、そして

(1) 0 min

(2) 5 min

(3) 1020 min

(4) 5900 min

写真1 タップ充填したアトマイズ銅粉を水素中、1000℃で焼結したときの組織の変化（倍率：100）

第三には粉末の性質、すなわち、粒子の大きさ、形状、およびその充填状態などに依存する。

ところで、焼結過程の進行度を定量的に評価するには、本来は定量組織学の方法^{3) 4)}を用いて種々の組織因子、たとえば、粒子の結合度を表わす連結数、粒子ないしは空隙の表面積、表面の平均曲率、空洞および結晶粒の平均的な大きさなどを測定しなければならない。しかし、これらの組織因子の測定は非常に手数のかかる仕事であるため、一般には焼結に伴って起こる粉体の収縮や、密度の変化を測定して、焼結の進行度を測るのが普通である。

第1図は銀粉を角片状に圧縮成形した圧粉体を一定温度で焼結した場合の線収縮と焼結時間の関係を示したものである。このように、粉体の焼結に伴う線収縮

第1図 銀圧粉体の定温焼結過程における線収縮 (500kg/cm²で成形したのち、水素中で850°Cで焼結)

は方向によって異なり、とくに圧粉体の場合はその傾向がいろいろ異なる。これは粉体粒子の初めの充填状態や接触面積が方向によって異なり、また粉体の内部に密度の分布があるからである。しかし、いずれにしても、このような線収縮の結果、焼結体の体積は減少し、焼結体全体の平均的な密度が増加していく。ただし、焼結の過程では蒸発や還元反応によって粉体の質量が変化することもあるので、密度の変化は必ずしも体積変化と一致するとは限らない。なお、焼結の過程で物質の真密度が変化しない場合には、焼結に伴う密度の変化をいわゆる密度比、 d_s/d_t 、すなわち、粉体物質の真密度 d_t に対する焼結体の密度 d_s の比、または%の変化によって表わす場合が多い。第2図は定温焼結過程における密度変化の一般的傾向を示した図である。一般に焼結温度が粉体物質の融点に比べて低いときは密度は時間とともにゆるやかに増加し、また、融点に近い高温では焼結の初期に急激に増加して、それぞれの温度に対応した平衡値に近づく。しかし、固相焼結の場合は、残留空洞が完全に消滅するこ

第2図 定温焼結における密度変化と焼結温度との間の一般的関係

とはないので、密度比は決して100%にはならない。

また、すでに述べたように、焼結の進行度は粒子の初めの充填状態に依存するので、粉体ないし圧粉体の密度が大きいたまは、同一温度で焼結を行なっても密度の変化過程は多少違ってくる。そのため、この影響を除くためには、つぎに示すような「ち密化係数」(densification parameter)か、あるいは空隙容積の減少率などを用いて焼結の進行度が評価される。

ち密化係数： $D = (d_s - d_g) / (d_t - d_g)$ 、ただし、 d_s は焼結体の密度、 d_g は焼結前の密度 (Green density)、 d_t は物質の理論密度である。なお、空隙容積の減少率は、 $w = (v_g - v_s) / (v_g - v_m)$ 、 v_s は焼結体の体積、 v_g は焼結前の体積、 v_m は物質の体積である。

一般に単一物質の粉末の焼結過程は、密度比や、ち密化係数、ないし空隙容積の減少率などの時間的な変化として表わした場合には放物線的な関係がえられる。しかし、焼結時間 t の対数に対して、密度比、ないしち密化係数などの対数をプロットしてみると、実際に直線的な関係が成立するのは、焼結の初期と後期を除いた、中期の過程であり、温度範囲も焼結が比較的順調に進行するような温度範囲に限られている。

なお、この関係をち密化係数、 D を例にとって、実験式の形で表わせば、 $D = Kt^n$ となる。 K は主として温度に依存する定数であり、時間指数 n は一般に1より小さい値で、主として物質の移動機構に依存する定数と考えられているが、粉体粒子の大きさや、形状によっても変化する。しかし、いずれにしても、この関係は実験的な関係であって、これらの定数の物理的な意味はそれほど明確なものではない。したがって、このような実験資料から、焼結の機構を直接考察したり、解明することはできないが、焼結の過程が正常に進行しているかどうかを知り、また、焼結がどの程度進行しているかを知るための手段としては便利である。

たとえば、純金属の粉末の焼結の場合でも、すでにのべたように、焼結の過程で形成された閉鎖空洞の中に、水蒸気や、窒素、アルゴンなど、金属中を拡散しにくいガスが閉じこめられると、そのガスの圧力によって、焼結体がしばしば膨張を起こす。また、焼結の過程で酸化などの化学反応が起こったりすれば、その結果、生成した金属化合物はおおむね金属よりも密度が小さいために、焼結体は膨張する。したがって、このような効果はすべて第2図に示したち密化の曲線に現われてくる。そのため、数種の物質、ないし金属の粉末を混合した粉末を焼結する場合は、異種物質粒子の間で化学反応や合金化などが起こり、また、それに伴って一部の液相が発生することもあるので、焼結に伴う焼結体のち密化の過程は、あとでのべるように単一物質の粉末の場合に比べてはるかに複雑である。

以上にのべたように、固相粒の焼結は、まず粒子の結合部の形成に始まる。したがって、粒子結合の形成に敏感な物理的性質、たとえば電気伝導度のような性質はこの段階で急激に増加するが、焼結体の機械的な強度は、粒子結合部の成長が始まる段階から徐々に増加していく。また、機械的な強度は、一般に密度の増加が始まる段階から急激に増加し始めるが、強度の増加は粒子の結合が十分に成長して、空隙部が閉鎖空洞に変わり、それが球形化して収縮していく段階に対応する。とくに金属焼結体の延性は空洞の球形化の段階で急激に増加する。しかし、引張強さなどは、焼結過程の最終段階で空洞の数が減り、結晶粒が十分に成長するとかえって減少する傾向がある。また、この段階ではち密化も非常に緩慢になる。なお、焼結に伴うこのような焼結体の性質の変化を焼結温度に対応させて表わすと、一般に第3図のようになる。

第3図 一定時間焼結した焼結体の性質と焼結温度との一般的関係

2.2 多成分系粉末の焼結過程

工業的には単一の物質の粉末を焼結する場合よりも2種類以上の物質や金属の粉を混合したいわゆる多成

分系の粉末を焼結する場合の方が多い。しかし、この場合は、焼結の条件、とくに焼結温度により、それぞれの物質の間での反応の結果生成する相や状態が変わるので、その焼結過程は個々の粉体系で異なり、そのすべてを系統的に分類することは難しい。

多成分系粉末の焼結過程に影響を及ぼす因子は非常に多いが、最も重要な因子は各成分物質の間の濡れ性 (the wetting characteristics) である。濡れ性は、それぞれの成分物質の表面自由エネルギーと、異種物質相間の界面自由エネルギーのつり合いによってきまる性質である。たとえば、AとBの2成分系混合粉末の場合、A、Bの表面自由エネルギーをそれぞれ γ_A 、 γ_B とし、A-B間の界面自由エネルギーを γ_{AB} とすれば、

i) $\gamma_{AB} > \gamma_A + \gamma_B$ の場合には、それぞれAおよびBの同種物質粒子の間では焼結が進行しても、A、Bは互に濡れ合うことなく、異種物質粒子間の焼結は起こらない。たとえば、酸化物と金属の粉を混合した粉体ではしばしばこのような状態になる。したがって、このような場合には、両成分に反応するような第三の物質を補助的に添加するか、あるいはふん囲気の成分を調整してやると焼結が進行することがある⁵⁾。

ii) $\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$ の場合には、A-B界面ができた方が粉体系はエネルギー的に安定になるので、異種物質粒子間での焼結が進行する。その場合、 $\gamma_A > \gamma_B$ であると、また、 $\gamma_{AB} < |\gamma_A - \gamma_B|$ の条件がみたされると、B物質がA粒子を濡らして、覆い被さるような形で焼結が進行していく。したがって、焼結が終始固体の状態で行進すれば、初めにB粒子が存在した場所に空洞が残り、焼結体全体としては膨張することになる。たとえば、Ni粉にCu、またはFeの粉を混合した粉体の焼結などにもこのような現象がみられる⁶⁾。しかし、焼結の過程で固相の一部が融解して液相ができる場合は焼結過程はもっと複雑になる。たとえば、接点合金として用いられるW-Cu、W-Ag系粉末の焼結の場合には、焼結温度は一般にCuやAgの融点よりも高く、また、Wの融点よりも低い温度が選ばれる。したがって、焼結の過程で、CuやAgの粒子は融解し、液体となって固体のW粒子の間に浸透していく。このとき流動する液相の表面張力と粘性の影響を受けて、W粒子は再配列を起こして、粒子の充填状態が密になるのでこの段階では一般にかなり大きな収縮とち密化が起こる。しかし、この場合も、W粒子の空隙を十分に満たしうるだけの液相ができなければやはり空洞が残る。

また、最近軸受合金としてつくられているAl-Cu系粉末の焼結、あるいは、一般に機械構造用部品とし

て用いられる Fe-Cu-C 系, および超硬質合金としてよく知られている WC-Co 系の粉末などの焼結では, それぞれの成分物質の融点よりも低い温度で焼結を行なうが, これらの場合は, 固相焼結の過程で異種物質の界面に融点の低い共晶相が形成し, それが融解して液相ができる。しかし, Al-Cu 系⁷⁾や Fe-Cu-C 系⁸⁾の場合には, 混合する Cu や C の量が, Al や Fe の量よりもはるかに少なく, また, 発生した液相が残留する固相に対して溶解度をもつため, 液相は固相に吸収されて完全に消失する。したがって, この場合も, 液相が吸収されたあとに多少空洞が残り, また, 液相を吸収した固相は膨張するから, この段階では焼結体は全体とし膨張する。とくに, Fe-Cu-C 系はその成分粉末の配合を適当に調整すると, 液相が形成して固相粒子の隙間に浸透していくときの収縮と, 液相の吸収による合金化によって起こる, 膨張が適当に相殺されて焼結体の寸法変化を防止することができる。しかし WC-Co 系の場合は, 発生した共晶液相は固相の WC 粒子には溶けこまないから, 液相が発生してから後の焼結は終始液相が存在する状態で進行していく。なお, この場合は, WC が液相に対してある程度の溶解度をもつので, 液相に対して濡れもよく, WC 粒の隙間に液相が浸透する段階ではかなり大きな収縮とち密化が起こる。また, その後の段階では液相に対する WC の溶解と再析出が繰り返されて, WC 粒子の大きさや, 形が変化し, また, WC 粒子同志の結合も進んでいく。したがって, この場合のち密化過程は, 一般に第4図に示したようにほぼ三つの段階を経て進行する⁹⁾。

第4図 WC-10wt%Co系圧粉体の定温焼結過程における線収縮(使用WC粉の平均粒度は 0.8μ)

3. 焼 結 機 構

1章でのべたように, 粉体の焼結過程は粉末の種類により, また焼結の条件によって, いくつかの異なった段階を経て進行していく。しかし, いずれにしても, 粉体が焼結するということは粉体粒子や, 焼結体

の中で物質の移動が起こるということである。したがって, いかなる駆動力により, いかなる機構により, また, どのような経路を経てこの物質移動が起こるかということが焼結機構の問題である。

粉体の焼結は一般に粉体を加熱することによって起こる現象であるから, むろん, 粉体系に外部から与えた熱エネルギーも, 物質の移動という仕事のために役立っていることは事実であるが, 粉体は単位質量あたりの表面積が大きいために, 表面自由エネルギーの形で自由エネルギーを内蔵していて, このエネルギーが物質移動, すなわち, 焼結の原動力になると考えられている。

3. 1 粒子結合部の形成機構

固体物質の表面, とくに金属やイオン結晶などの結晶性の物質の表面には, 一般に種々の形の結晶構造的な欠陥が存在すると考えられている¹⁰⁾。たとえば, 表面吸着原子, 表面原子空孔, 結晶格子面の step, および kink などの欠陥の形で, 表面エネルギーの一部が蓄えられていて, これらのエネルギー的に不安定な欠陥は僅かなエネルギーによって安定な構造に変わろうとする傾向がある。したがって, 粉末がどのような方法でつくられたとしても, その粒子の表面にはこのような欠陥が存在し, 焼結の最初の段階における粒子結合部の形成は, このような表面欠陥の移動によって達成されるものと考えられている。

粉体の中での粒子の接触は全く at random ではあるが, 局所的には粒子表面の結晶格子面がほぼ原子間距離に近いところまで接近しているところもあるので, 粉体が加熱されて, 原子の熱振動が活発になると, その付近の欠陥が移動して, 接触部には比較的安定な結晶粒界構造に近い形の結晶構造が形成され, 接触している粒子の間の結合が達成されるものと考えられる。

このように, 焼結の最初の段階は粒子の接触部的一部分で, きわめて僅かな量の物質が移動するだけで足りるから, 比較的低い温度で急速に進行する。なお, この段階では焼結体の電気伝導度などは急激に増加するが, 収縮や密度の変化はほとんど認められない。また, 圧粉体は粒子の接触面積も大きく, また表面欠陥の数も多いので, 粉体に比べてこの段階における粒子の結合が容易である。とくに粒子の表面が酸化や吸着などによって汚染されている場合には圧粉の効果は非常に大きい。

3. 2 粒子結合部の成長機構

焼結の最初の段階で形成した粒子間の結合部は原子的尺度のもので, 電子顕微鏡などでも観察することはできないが, その表面は非常に大きい曲率をもつ曲面

を形成していると考えられている。

一方、物質は加熱されて温度が高くなると、その構成要素である分子や原子の移動が比較的容易になるため、その表面自由エネルギー (erg/cm^2) は表面を縮める力、すなわち、表面張力 γ (dyne/cm) として働くようになる。そのため物質の表面、または界面が曲面であれば、その表面張力の一部はその曲面に垂直な応力として作用する。なお、この応力 σ はその曲面の最大、および最小主曲率半径を、それぞれ r_1 、および r_2 とすれば、幾何学的関係から、

$$\sigma = \gamma(1/r_1 + 1/r_2)$$

になる。また、もし、 $|r_1| \gg |r_2|$ であれば、

$$\sigma \approx \gamma/r_2$$

になり、その曲面の最小曲率半径に逆比例する大きさのものとなる。したがって、第5図に示したように、粒子の結合部の最小曲率半径を ρ とすれば、この面は物質の方が凹んでいるので、ほぼ γ/ρ に等しい拡張

第5図 球粒子対の焼結模型図 (ρ は粒子結合部表面の最小曲率半径)

応力が作用することになる。また、結合部表面はこのように拡張力が作用することによって、その化学ポテンシャルに変化を生じ、これが粒子の結合部を成長させるための原動力となると考えられている¹¹⁾。なお、この場合の物質の移動機構は、物質の種類や焼結の条件によって異なるが、それぞれの場合に応じて、次の三つの機構がおもに寄与すると考えられている。

- (i) 蒸発、凝縮、 (ii) 拡散 (体積、表面、粒界)
- (iii) 流動 (塑性、粘性)

- (i) 蒸発、凝縮

単一成分の粉体の場合、その蒸気が理想気体として

取り扱えるものと仮定すれば、粒子結合部に生じた化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu$ について、熱力学的に次のような近似的な関係が成り立つ¹²⁾。

$$\Delta\mu \approx RT(4p/p_0) \approx \sigma V$$

ただし、 p_0 は平らな面と平衡する蒸気の圧力、 $4p$ は曲面、すなわち結合部の表面と、平らな面における平衡蒸気圧の差、また、 R 、 V 、 T は、それぞれ、気体定数、モル体積、絶対温度である。また、 $\sigma \approx \gamma/\rho$ とすれば、 $4p/p_0 = -\gamma V/RT\rho$ となり、この関係から、 $4p < 0$ となり、蒸気は結合部の表面に凝縮して、結合部が成長する。したがって焼結を行なう温度で蒸気圧が比較的高い物質の場合には、粒子表面の突出した部分から蒸発した物質が、結合部表面に蒸着する機構によっても焼結が進行していく。

(ii) 拡散

粒子の結合部表面には拡張力 $\sigma \approx \gamma/\rho$ が作用しているので、この領域の結晶格子に原子空孔が形成されるために必要なエネルギーは、このような拡張力が作用していない粒子内部の結晶格子に原子空孔が形成するためのエネルギー、 E_f に比べて $\sigma\Omega$ だけ少なくてすむことになる。なお、 Ω は原子、または原子空孔の体積である。したがって、粒子結合部には、粒子の内部よりも原子空孔ができやすく、原子空孔濃度は粒子内部に比べて大きくなる。外応力が作用していない完全な結晶格子の中に原子空孔が形成される確率、あるいは濃度は統計熱力学的に求められており¹³⁾、原子空孔の形成によるエントロピーの変化を無視すれば、絶対温度 T における原子空孔の平衡濃度、 C_0 は近似的に次のようになる。

$$C_0 = e^{-E_f/kT}$$

なお、 k はボルツマン定数である。したがって、拡張力が作用している粒子結合部の表面付近における原子空孔濃度、 C_n は近似的に次のようになる。

$$C_n = e^{-(E_f - \sigma\Omega)/kT}$$

また、粒子結合部と粒子内部における原子空孔の濃度差、 $\Delta C = C_n - C_0$ は、 $\sigma\Omega/kT < 1$ の関係を用いて計算すると次のようになる。

$$\Delta C \approx C_0 \frac{\sigma\Omega}{kT} = \frac{\gamma\Omega}{\rho kT} C_0$$

すなわち、粒子結合部における原子空孔の過剰の程度は結合部表面の曲率半径 ρ にほぼ逆比例する。このように原子空孔の濃度ができると、原子空孔は当然その濃度こう配に沿って拡散することになり、その結果、原子、すなわち物質が粒子の結合部に運ばれて結合部が成長していく。なお、この場合原子空孔、また

は原子が拡散する径路は、第6図に示したように、単に粒子の内部のみならず粒子表面や、また、粒子結合部に形成した結晶粒界も拡散の径路となる。一般に、比較的低い温度では、結晶の内部で起こる体積拡散速度よりも表面拡散速度の方が大きいので、比較的低温での焼結には表面拡散による物質移動が主役を果たすと考えられている。しかし、表面での物質移動は粒子の結合接近をもたらさないで、粒子の結合は進行しても、焼結体の収縮やち密化は起こり難い。

第6図 固相焼結における粒子結合の模型図(矢印は原子空孔が拡散する方向を示す。)

一方、比較的高い温度では体積拡散による粒子内部での物質移動が活発になる。なお、その場合粒子結合部や粒子内部に結晶粒界が存在すると、結晶粒界は原子の拡散の径路となるばかりでなく、原子空孔の吸収源としても働くので、粒子結合部に形成した原子空孔が、粒子内部を拡散して、これらの結晶粒界に吸収されて消滅する場合には単に粒子結合部が成長するだけではなく、粒子の接近が起こり、焼結体は全体として収縮する。したがって、焼結が拡散によって進行する場合には、一般に結晶粒界の有無が非常に大きな影響を及ぼすと考えてよい。

(iii) 流動

液相焼結の場合、焼結体の中に発生した液相が、その毛管圧力によって固相粒子の間隙に浸透していく段階では焼結速度はその液相の粘性流動によって支配される。また、固相焼結の場合でも、焼結温度が比較的高いと、物質の流動の臨界せん断応力、 τ_f はかなり低下するから、もし、粒子の結合部に作用するせん断応力が τ_f より大きければ、当然、結合部領域には流動が起こり、結合部が成長することもありうる。なお、その場合の流動が粘性流動であるか、あるいは塑性流動であるかは、物質によって異なるわけで、非晶質体のガラスや、ある種の合成樹脂は高温では、いわゆるニュートン粘性体であり、流動によるひずみ速度、 $\dot{\epsilon}$

はせん断応力、 τ に比例する。

$$\dot{\epsilon} = \eta \tau \quad (\eta \text{ は粘性係数})$$

また、金属の場合は一般に高温では一定応力のもとでクリープを起こし、純金属の場合にはこのような定常クリープによるひずみ速度、 $\dot{\epsilon}$ は外応力 σ の4.5乗に比例する¹⁴⁾。

$$\dot{\epsilon} = k \sigma^{4.5} \quad (k \text{ は定数})$$

したがって、焼結が物質の流動によって進行する場合の焼結速度は非常に大きい。なお、粒子結合部の拡張応力は、ある場合には 10^8 N/m^2 程度の値になることも考えられるので、金属の場合には高温クリープによる焼結もありうると思われている¹⁵⁾。むしろ、ホット・プレス法や圧縮焼結法で粉体を固める場合のち密化はほとんどクリープによるものと考えてよい¹⁶⁾。

3.3 空洞の収縮と成長の機構

固相焼結の後期段階で起こる空洞の収縮や成長は、物質が空洞に出入することによってのみ起こりうる現象で、蒸発・凝縮や表面拡散などの表面における物質移動とはあまり関係がない。この現象はおもに体積拡散や粒界拡散によってもたらされるが、その原動力は粒子結合部の成長の場合と同様に、表面張力により空洞の内表面に作用する収縮力である。また、そのために空洞の表面付近の原子空孔濃度は、空洞の半径にほぼ逆比例して増加する。したがって、小さい空洞と大きい空洞とでは、その周囲の平均的な原子空孔濃度が異なり、小さい空洞の周囲の原子空孔濃度の方が大きい。そのため、もし大小の空洞が接近して存在すれば原子空孔はその濃度こう配に沿って小空洞の方から大空洞の方へ拡散する。この原子空孔の拡散によって、原子が大空洞から小空洞へ運ばれ、大空洞は小空洞を吸収して成長する。

この現象は、一般に飽和溶液中の析出物粒子にみられるオストワルド成長¹⁷⁾ とその機構は本質的に同じである。なお、液相焼結の中期の段階において、しばしばみとめられる固相粒の消長現象は、このオストワルド成長そのものである。

一般に、飽和した液相中に固相粒が存在する場合、固相が液相に対して突出している界面では、固・液相間の界面張力により圧縮力を受け、その部分の化学ポテンシャルが上昇し、平らな界面に比べると溶解しやすくなる。したがって、突出した固相面と接する液相中の溶質濃度は固相面の曲率半径に逆比例し、一般に小粒子周辺の平均溶質濃度は大粒子周辺に比べて相対的に高い。そのため、もし、大小の粒子が接近して存在すれば、溶質は小粒子周辺から大粒子の方へ液相中を拡散し、大粒子の表面に析出する。また、固相粒子

表面に凹凸があれば、凸の部分は溶解して凹んだ部分に析出する。その結果、固相粒は微小なものは消滅し、最終的には大きさのほぼ等しい球粒子になることが予想されるが、結晶性物質では結晶異方性があり、溶解、析出の速度が結晶面によっても異なるので、WC-Co 系超硬質合金の場合などは、WC 粒が角形の柱状晶になる。

4. む す び

粉体の焼結現象に関する一般的な事象について概説したが、これらは多くの研究者により理論的に解析しやすいうように簡単化した模型の実験方法によって明らかにされたものである。粉末冶金や窯業において実際に取り扱われている多成分系粉体の焼結では、決定的な影響を及ぼす因子は個々の場合に異なり、また、その数も多いので、条件の僅かな違いによって個々の焼結過程は微妙に変化する。したがって、現在の段階ではあらゆる粉体の焼結過程を理論的に予測し、また、それを自由自在にコントロールしうるまでには至っていない。しかし、ここにのべた焼結現象に関する基本的な概念は、種々の粉体の焼結現象を理解するために、少なくとも定性的には充分役立ちうるであろう。

(文 献)

- 1) W.D.Jones: *Fundamental Principle of Powder Metallurgy*, (1960), 592, E. Arnold Publ., London.
- 2) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿: 総説粉末冶金学, (1972), 70, 日刊工業新聞社
- 3) R. T. DeHoff, F. N. Rhines: *Quantitative Microscopy*, (1968), McGraw-Hill
- 4) R. T. DeHoff, E. H. Aigeltinger: ed. J. S. Hirschhorn, K. H. Roll: *Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy*, (1970), 81, Plenum Press.
- 5) F. Thümmeler, W. Thomma: *Metallurgical Reviews*, 1 (1967) 12, 96
- 6) P. F. Stablein, G. C. Kuczynski: *Acta Met.*, 11 (1963), 1327
- 7) 渡辺悦尚, 金沢 充: 粉体および粉末冶金, 20 (1973) 3, 87
- 8) G. Bockstiegel: *Stahl u. Eisen*, 79 (1959), 1187
- 9) H. E. Exner: *Metall.*, 20 (1966) 5, 448
- 10) 前田正雄: 表面物性工学入門, (1970), 63, 朝倉書店
- 11) C. Herring: ed. W. E. Kingston; *The Physics of Powder Metallurgy*, (1951), 143, McGraw-Hill.
あるいは, 10) の28頁
- 12) G. C. Kuczynski: ed. W. Leszynski; *Powder Metallurgy*, (1961), 11, Interscience.: *Trans. AIME* 185 (1949), 169.: *J. Appl. Phys.*, 21 (1950), 632
- 13) D. W. Readey: *J. of Appl. Phys.*, 37 (1966) 6, 2309
- 14) J. Weertman: *J. of Appl. Phys.*, 26 (1955), 1213, 28 (1957), 362
- 15) F. V. Lenel, G. S. Ansell: ed. H. H. Hausner; *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 1 (1966), 281, Plenum Press.
- 16) 5) の100頁, あるいは, 2) の151頁
- 17) H. Fischmeister, G. Grimvall: ed. G. C. Kuczynski; *Sintering and Related Phenomena*, (1973), 119, Plenum Press.