研究

ニッケルによる鉄圧粉体の焼結促進について

庄 司 啓 一 郎*

Keiichiro Shôji: On the Activated Sintering of Iron Powder Compacts with Nickel.

This paper deals with the sintering mechanism of iron powder compacts containing nickel. Nickel-coated iron powder by electroless plating and iron powder mixed with carbonyl nickel powder are used. The shrinkage during sintering is examined using the theory of liquid phase sintering. In the case of coated powder, the circumferential diffusion of iron through the nickel layer of constant thickness is the rate controlling step, and the shrinkage is independent of nickel content. In the case of mixed powder, the thickness of diffusion layer is dependent on nickel content, and the shrinkage is also dependent on nickel content. The activation energy for the sintering process is about 48,000cal/mole. (Received Oct. 16, 1964)

I 緒 言

ニッケルは鉄系焼結体への主要な添加元素である¹⁾。ニッケルの添加により、鉄圧粉体の焼結は促進され、焼結中の収縮が大きくなる。この寸法変化は焼結理論上、また実際の製造上重要である。銅を添加した鉄圧粉体の焼結中の寸法変化についてはよく研究され、その機構も明らかにされているが、ニッケルの場合は、その解明が行われていない。

本研究ではニッケルを被覆した鉄粉およびニッケル粉を混合した鉄粉を用いて圧粉体を作製し、その焼結による寸法変化を調べ、焼結促進の機構を検討した。

II 試料および実験方法

鉄粉はヘガネスの海綿鉄粉 (MH-100) を使用した。鉄粉にニッケル被覆を施すには無電解ニッケルメッキ法によった²⁾。すなわち塩化ニッケルの水溶液に次亜リン酸ソーダと鉄粉を加え、鉄粉の表面にニッケルを析出させた。浴の pH はアンモニア水と緩衝剤によって一定とし、塩化ニッケルと次亜リン酸ソーダの量を変えて、ニッケル量の異なる被覆粉末を作製した。これらの粉末に 0.5% のステアリン酸亜鉛を添加混合し、6t/cm² で加圧成形して、40×10×5mm の圧粉体を作製した。圧粉体は精製した水素を通じた焼結炉内に装入し、所定の温度、時間で焼結後、冷却帯に移動させた。炉内への装入に当たり、400~500°C の炉温部で10分間保持してステアリン酸亜鉛を揮発させた。

焼結体は同じ条件で二本ずつ作製し、加圧方向に垂直な方向につき焼結前後の寸法変化をマイクロメーターで測定した。

ニッケル粉混合の場合は平均粒径 3.2μ のカーボニールニッケル粉を使用した。

III 実験結果および考察

Fig. 1 は 1% のニッケルを含む鉄圧粉体の焼結による収縮をニッケルを含まない鉄圧粉体の場合と比較したもので、焼結温度は 1150°C である。ニッケル粉を混合すると収縮が大きくなり、ニッケルを被覆したものではさらにその効果が大きくなることわかる。この焼結促進の機構を解析するために、収縮率 ($\Delta L/L_0$) と焼結時間を対数目盛でプロットすると Fig. 2 のようになり、傾きが 1/3 の直線関係が得られる。ニッケル量 1.6% および 2.8% のものについても Fig. 3 および Fig. 4 の

Fig. 1 Effect of nickel on the shrinkage of iron powder compacts at 1150°C.

* 大阪大学工学部 大阪市都島区東野田町 9

Fig. 2 Linear shrinkage of 1% Ni-Fe powder compacts as a function of sintering time at 1150°C.

Fig. 3 Linear shrinkage of 1.6% Ni-Fe powder compacts as a function of sintering time at 1150°C.

Fig. 4 Linear shrinkage of 2.8% Ni-Fe powder compacts as a function of sintering time at 1150°C.

ように直線の傾きは $1/3$ となる。

二元系の焼結に関し、このような直線の傾きから焼結機構を求める研究は Kingery によって行われたが³⁾、その解析は焼結時に液相が存在する場合を扱ったものである。最近 Brophy らはこの種の液相焼結理論により、ニッケルその他のⅧ族元素を添加したタングステン粉末の焼結機構を解析している^{4,5)}。本研究で扱うニッケルを含む鉄圧粉体の焼結では鉄中へのニッケルの拡散速度がおそいため、長時間焼結してもニッケル層が鉄粉の表面に残存するので、このニッケル層を液相とみなして液相焼結理論を適用することにした。

収縮率をニッケル濃度 (C_{Ni}) に対してプロットすると Fig. 5 および Fig. 6 のようになる。Fig. 5 のニ

ッケル被覆鉄粉の場合は、収縮率がニッケル量に無関係である。この結果と前記の収縮率と焼結時間の関係を示す直線の傾きが $1/3$ であることから、この場合の焼結機構が Brophy らによって示された種々の焼結機構の中の相界拡散に相当するものであることがわかる。すなわち鉄粉表面にあるニッケル被覆層中の一定厚さ δ_0 の境界層を通じて鉄が円周方向に拡散する段階が焼結の律速段階であると考えられる。この機構を仮定すると収縮率はつぎの式で与えられる。

$$\Delta L/L_0 = (k_1 D \gamma V_0 C_0 \delta_0 / RT)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (1)$$

k_1 : 定数 D : ニッケル層中における鉄の拡散係数 γ : ニッケル層の表面張力 V_0 : 原子容 C_0 : ニッケル層中への鉄の溶解度 R : ガス恒数 T : 絶対温度 r : 平均粒子半径 t : 焼結時間

ニッケル粉を混合した Fig. 6 の場合は、収縮率がニッケル量の増加とともに大きくなっている。混合したニ

Fig. 5 Linear shrinkage of nickel-coated iron powder compacts as a function of nickel content at 1150°C.

Fig. 6 Linear shrinkage of nickel-mixed iron powder compacts as a function of nickel content at 1150°C.

ッケル粉は焼結中に鉄粉の表面に拡散してニッケル被覆層を形成するが、ニッケル被覆粉末のように厚い層とならない。その厚さ δ は δ_0 より小さく、しかも混合したニッケル量により変化するものと考えられる。 $\delta = kC_{Ni}$ とすれば(1)式はつぎようになる。

$$\Delta L/L_0 = (k_2 D \gamma V_0 C_0 / RT)^{1/3} C_{Ni}^{1/3} t^{-4/3} t^{1/3} \quad (2)$$

k_2 は定数である。Fig. 6 の直線の傾きは $1/3$ となっているので、この式と一致し、上記の推論が妥当なものであることがわかる。

つぎに鉄粉粒度の影響を調べた。鉄粉を 200mesh の篩で +200mesh と -200mesh の部分に分け、いずれも 1% ニッケル被覆を施し、圧粉体を作製し、1150°C で焼結して収縮率を測定した結果を Fig. 7 に示す。図の -100mesh と記入した直線は鉄粉をそのまま使用して 1% ニッケル被覆を施した Fig. 2 の直線と同じものであり、本研究で使用した鉄粉はあらかじめ 100mesh の篩を通してあるため、このように記入した。図のように粒度が変わっても直線の傾きは変わらないが、粒度が小さくなると収縮率は増加している。+200, -100, -200 mesh の鉄粉の平均粒子径はそれぞれ 80, 55, 40 μ である。鉄粉の形状が不規則であるため、この平均粒子径と(1)式中の平均粒子半径との間に明瞭の関係がない。したがって粒度の影響は(1)式によって検討しなかった。

ニッケル被覆鉄粉には微量のリンが含まれている。ニッケル量 1.0, 1.6, 2.8% の粉末中のリン量はそれぞれ 0.011, 0.026, 0.063% であるが、これらの粉末を用いた圧粉体の収縮率が変わっていないため、この程度のリン量の影響は考える必要がない。

Fig. 8 は 2.8% ニッケル被覆粉末圧粉体を種々の温度で焼結した結果である。焼結温度を 1250°C にしても直線の傾きが変わらないことから、このような温度での焼結においてもニッケル層が残存し、焼結機構が変わらないことがわかる。

Fig. 9 は Fig. 8 の結果を焼結温度の逆数に対して示したもので、この直線の傾きと(1)式を用いて焼結の活性化エネルギーを計算すると、約 48,000cal/mole となり、放射性トレーサーを使用して求めたニッケル中における鉄の拡散の活性化エネルギー⁶⁾ に近い値が得られた。

Fig. 7 Linear shrinkage of nickel-coated iron powder compacts as a function of particle size at 1150°C.

Fig. 8 Linear shrinkage of nickel-coated iron powder compacts as a function of sintering time at various temperatures.

Fig. 9 Linear shrinkage of nickel-coated iron powder compacts as a function of reciprocal absolute temperature.

IV 結 言

ニッケルを含む鉄圧粉体の焼結促進機構を液相焼結理論により検討し、つぎの結果を得た。

(1) ニッケル被覆鉄粉を用いた場合には、ニッケル被覆層中の一定厚さの境界層を通じて鉄が円周方向に拡散する段階が焼結の律速段階であり、焼結中の収縮はニッケル量に関係しない。

(2) 鉄粉にカーボニールニッケル粉を混合した場合には、表面拡散により鉄粉の表面に薄いニッケル層が形成され、この層を通じての鉄の拡散が焼結の律速段階となる。このニッケル層の厚さは混合したニッケル量により変化するもので、焼結中の収縮もニッケル量により変化する。

(3) ニッケル被覆鉄粉を用いて求めた焼結の活性化エネルギーは約 48,000cal/mole である。

終りに、御教示を賜った大阪大学三谷裕康教授、実験に御協力頂いた富士原由雄工学士に御礼申し上げます。

文 献

- 1) G. Findeisen: Z. Metallk., 52 (1961), 236.
- 2) K. Shoji: Technol. Repts. Osaka Univ., 14 (1964), 745.
- 3) W. D. Kingery: J. Appl. Phys., 30(1959), 301.
- 4) J. H. Brophy, L. A. Shepard and J. Wulff: Powder Metallurgy, W. Leszynski, Ed., Interscience, New York (1961), 113.
- 5) H. W. Hayden and J. H. Brophy: J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 805.
- 6) M. B. Neiman, A. Ya. Shinyaev and B. G. Dzan-tiev: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., 91 (1953), 265.