溶浸現象を支配する諸因子について

大淵 貞孝**・渡辺 侑尚***

Teiko Obuchi and Teruhisa Watanabe: On The Factors of Infiltration

This report covers the discussions on the relations between the movement of liquid metal infiltrating into the sintered iron skeleton and the several factors which rule the movement of the liquid. The results are as follows:

- 1) A general equation on the hydrodynamics of the liquid infiltrating into the skeleton was obtained:

$$V = 2^{1/4} \cdot S \cdot \phi^{1/4} \cdot P_r^{3/4} \cdot (\gamma_L \cdot \cos\theta / \eta_L)^{1/2} \cdot t^{1/2}$$

where, V : volume of the liquid (cm³)

S : area of the infiltrated surface (cm²)

ϕ : permeability of the skeleton (cm²)

P_r : porosity of the skeleton

γ_L : surface tension of the liquid (g/sec²)

θ : contact angle

η_L : viscosity of the liquid (g/cm. sec)

t : time (sec)

- 2) Experiments were made on the infiltrating of liquid silver into the iron skeletons of constant dimensions, and the relations between the volume of the infiltrated liquid (V) and several factors (t , ϕ , P_r , and $\gamma_L \cdot \cos\theta / \eta_L$) in the above equation were discussed.

(a) Most exponents of t for many specimens were between 3/10~5/10, a little smaller than 1/2 given in the above equation.

(b) The exponent of ϕ were nearly 1/4, the same as that in the above equation.

(c) The exponent of P_r could not be obtained definitely because it is difficult to prepare the iron skeletons with constant ϕ value. But it seems that the effect of P_r on V is quite considerable.

(d) The higher the infiltrating temperature, the better was the infiltrating ability into the skeleton. This might be explained by the increased contribution of the term $(\gamma_L \cdot \cos\theta / \eta_L)^{1/2}$ as effectuated by the temperature rise. (Received March 26, 1969)

い ま え が き

銅および銅合金の溶浸に関する製造技術上の問題については、すでに報告「青銅および銅溶浸焼結鉄の溶浸時における諸現象の比較」¹⁾において述べたように、溶浸焼結鉄の寸法変化、表面状態、顕微鏡組織ならびに機械的性質などは、焼結鉄骨格内における溶浸液相の動きおよびその存在状態に大きく左右される。現在、これらの点の詳細についてさらに研究を進めているが、本報告では焼結鉄骨格内における溶浸液相の動きとその諸因子と

の関係について検討した結果について述べる。まず溶浸液相の動きを想定した溶浸模型について流体力学上の一般式を導き、つぎに焼結鉄への銀溶浸の実験を行ない、この結果を一般式と比較、検討した。なお、鉄と銀との組み合わせを用いた理由は、銀は鉄に対してほとんど合金化せず、このため溶浸現象が比較的単純化するから考

* 昭和43年11月本協会秋季（浜松）大会にて発表

** 日本粉末合金株式会社研究所、現在早稲田大学鋳物研究所受託研究員

*** 早稲田大学鋳物研究所 東京都新宿区戸塚町1の500

察しやすいということにある。

II 溶浸に関する一般式の作成

II-1 流体に関する Poiseulle の式

Fig. 1 に非圧縮流体が円筒管内を層流をなして移動する状態を図示した。この流体の動きに関してはつぎに示すような Poiseulle の関係式²⁾が求められている。すなわち、

$$dV/dt = \pi \cdot (p_1 - p_2) \cdot R^4 / 8L \cdot \eta \quad [1]$$

ここで、 dV/dt : 単位時間あたりに管内に流入する流体の量 (cm^3/sec)

p_1, p_2 : 管の両端において作用する圧力 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^2$)

R : 管の半径 (cm)

L : 管の長さ (cm)

η : 流体の粘性係数 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$)

II-2 溶浸模型

Fig. 2 に溶浸模型を示した。これは溶浸液相が骨格

Fig. 1 Laminar flow in cylinder.

Fig. 2 Schematic representation of dynamics for infiltrating.

上面に開いた毛細管状空孔から内部に侵入する図である。面積 $S(\text{cm}^2)$ なる骨格上面に垂直かつ等間隔に同一径の円筒状の毛細管空孔が存在し、その数を n 本、骨格の多孔率を P_r 、毛細管の半径を $R(\text{cm})$ 、また液相の侵入深さを $l(\text{cm})$ 、骨格固相と気相の界面における骨格固相に対する溶浸液相の接触角を θ 、液相の駆動力、換言すれば毛細管力を $p(\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^2)$ とする。なおこの場合は、重力およびガス圧は作用しないものとする。

II-3 一般式の作成

Fig. 2 における溶浸模型の液相が Fig. 1 と同じく空孔内において層流をなして骨格内へと侵入するとして、つぎに溶浸の一般式を作成してみた。すなわち Fig. 2 の溶浸模型において、溶浸液相の単位時間あたりの侵入量 $dV/dt(\text{cm}^3/\text{sec})$ は Poiseulle の式[1]を用いるとつぎのように表わされる。

$$dV/dt = n \cdot \pi \cdot p \cdot R^4 / 8l \cdot \eta_L \quad [2]$$

ここで η_L は溶浸液相の粘性係数 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$) である。溶浸開始後 $t(\text{sec})$ の時点での溶浸量 $V(\text{cm}^3)$ は[2]式を積分してつぎのように表わされる。

$$V = (n \cdot \pi \cdot p \cdot R^4 / 8\eta_L) \cdot \int_0^t (1/l) \cdot dt \quad [3]$$

一方、溶浸模型においてつぎの関係式が成り立つ。

$$V = n \cdot \pi \cdot R^2 \cdot l \quad [4]$$

[3], [4]式から液相の侵入深さ $l(\text{cm})$ が求まる。すなわち、

$$l = (R/2) \cdot (p/\eta_L)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad [5]$$

さらに、溶浸模型においてつぎの二式が成り立つ。

$$P_r \cdot S = n \cdot \pi \cdot R^2 \quad [6]$$

$$p = 2\gamma_L \cdot \cos\theta / R \quad [7]$$

ここで、 γ_L は溶浸液相の表面張力 (g/sec^2) である。[4]式と[5], [6], [7]式を組み合わせると溶浸量 $V(\text{cm}^3)$ はつぎのように表わされる。

$$V = P_r \cdot S \cdot (R \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta / 2\eta_L)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad [8]$$

上式の右項の各因子のうち毛細管の半径 R だけは実際の焼結骨格において測定が困難である。そこで、 R に代わる測定容易な因子として通気度係数 $\phi(\text{cm}^2)$ を導入することにした。すでに知られているように通気度測定に用いられる一般式³⁾はつぎのようである。

$$dq/dt = \phi \cdot S \cdot \Delta p / L \cdot \eta_G \quad [9]$$

ここで、 dq/dt : 気体の通気量 (cm^3/sec)

S : 通気する骨格の断面積 (cm^2), Fig.

2 においては溶浸面の面積である。

Δp : 気体の圧力差 ($\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec}^2$)

L : 通気経路の長さ (cm), 実際には試料骨格の厚さを代用する。

η_G : 気体の粘性係数 (g/cm $\cdot$ sec)

この場合、気体を非圧縮体とみなし、層流をなして流れると仮定していることから、Fig. 2 の溶浸模型の骨格に気体を通気させると [1] の Poiseuille 式が成り立ち、したがってつぎのように示される。

$$dq/dt = n\pi \cdot 4p \cdot R^4 / 8L \cdot \eta_G \quad [10]$$

そこで、[6]、[9] および [10] 式より通気度係数 ϕ が求まる。すなわち、

$$\phi = (1/8) \cdot P_r \cdot R^2 \quad [11]$$

つまり通気度係数 ϕ (cm 2) は骨格の多孔率 P_r と毛細管の断面積 πR^2 の関数である。 ϕ を [8] 式の R に置き代えたとつぎのように整理することができる。

$$V = 2^{1/4} \cdot S \cdot \phi^{1/4} \cdot P_r^{3/4} \cdot (\gamma_L \cdot \cos \theta / \eta_L)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad [12]$$

結局、骨格の溶浸面の面積 S 、通気度係数 ϕ および多孔率 P_r が大きいほど溶浸されやすく、液相の表面張力 γ_L が大きく、骨格固相に対するぬれ性がよい、すなわち $\cos \theta$ が大きくそして粘性係数 η_L の小さいほど溶浸しやすいことになる。

III 焼結鉄への銀の溶浸実験

III-1 実験方法

本実験に使用した焼結鉄骨格作成用の原料鉄粉についての化学組成と粒度分布とを Table 1 に示す。A, B, C 各鉄粉は電解鉄粉、鉱石還元鉄粉およびミル・スケール還元鉄粉とそれぞれ製造法が異なったものである。また、溶浸材としては純度 99.7%、粒度 -200mesh の電解銀粉を用いた。

焼結鉄骨格の多孔率が 19, 24 および 29% になるように、各原料鉄粉を 30 $\times$ 10 $\times$ 5mm の寸法の直方体に成形して所定の圧粉密度としたが、その際、押型を潤滑する目的で 4% ステアリン酸の四塩化炭素溶液を押形内壁面に塗布した。つぎにこれら圧粉体を 950 $^{\circ}$ C, 60min, 水素気流中で焼結して溶浸用鉄骨格とした。この鉄骨格の上面に同じ押型を用いて約 4 ton/cm 2 で成形したところの鉄骨格の空孔を満たすに必要な量をもった銀圧粉体をのせ、これを粗粒アルミナ粉をつめた軟鋼製ポート内に入れた。

Fig. 3 に溶浸操作方法を示す。まず炉内入口付近でポート内のふん囲気を水素に置換した後、1050, 1100 および 1150 $^{\circ}$ C とそれぞれ所定の温度に加熱した炉内ヘートを送り、20, 40, 60 および 80min とそれぞれ所定の時間経過後、図中の a, b...k, l の各点で冷却部へ送り、できるだけすみやかに冷却した。

Table 2 に各実験の条件を示す。実験 1 では溶浸量と溶浸時間および温度との関係、実験 2 では溶浸量と焼結鉄骨格の通気度との関係、実験 3 では溶浸量と焼結鉄骨格の多孔率との関係を調べた。

Fig. 3 Conditions for infiltration.

Table 1 Chemical composition and size distribution of iron powders used.
Chemical composition

powder	Fe %	C %	Si %	Mn %	P %	S %	H ₂ loss %
A iron powder (electrolytic)	99.5<	0.01>	(Cu) 0.01>	0.01>	0.01>	0.02>	0.05>
B iron Powder (ore reduced)	97.0	0.1	0.2	—	0.015	0.015	0.8
C iron powder (mill scale reduced)	98.0<	0.05>	0.20>	0.40>	0.015>	0.015>	0.50>

Size distribution

powder	mesh	+100	-100 +150	-150 +200	-200 +250	-250 +325	-325 +400	-400
A iron powder	%	0.0	4.9	19.8	14.1	28.4	4.9	27.9
B iron powder	%	0.1	14.0	32.8	17.3	16.4	2.3	17.1
C iron powder	%	0.0	10.3	30.6	17.1	20.0	3.7	16.3

Table 2 Conditions for experiments.

Experiment	Iron Skeleton		Infiltration	
	Iron powder	Porosity of iron Skeleton %	Heating temperature °C	Heating time min
Exper. 1	A, B	19	1050, 1100, 1150	20, 40, 60, 80
Exper. 2	A, B, C	19	1150	40
Exper. 3	B	19, 24, 29	1100	40, 60, 80

ここで述べる溶浸量は“焼結鉄骨格の空孔を満たすに要する溶浸材の重量”に対する真の溶浸重量の比、すなわち溶浸率 I (%) によって表示した。

ここで、 K は焼結鉄骨格の空孔の体積 (cm^3) である。

つぎに、焼結鉄骨格の通気度測定は著者ら独自の装置を用いて行なった。水槽に浮かべた鋼製空気タンクから一定圧（水柱で約 200mm）の空気を導き、あらかじめ端面を気密にした多孔質の鉄骨格の溶浸面にあたる面からその反対面へと通過させ、一定量 (100cm^3) を通気するに要した時間を測定後、各数値を一般式 [9] に代入して通気度係数 ϕ を求めた。

なお溶浸面の面積 S については前述した試料の形状、寸法のように $(1 \times 3)\text{cm}^2$ と一定にした。

III-2 実験結果ならびに考察

実験 1 : Fig. 4 に溶浸率 I (%) と時間 t (sec) および溶浸温度の関係を示す。なおこの場合の時間 t は溶浸開始時を基準として修正してある。一般式 [12] において溶浸量 $V(\text{cm}^3)$ は時間 t (sec) の $1/2$ 乗に比例する。Fig. 4 において t の指数すなわち各直線の勾配を求めると、A 鉄粉の原料および $-100+150\text{mesh}$ にふるいわけた粗粉では前半において $6/10 \sim 7/10$ 、1000 sec 以後には $3/10$ へと勾配が変化するが、その他の A 鉄粉の

$-250+400\text{mesh}$ にふるいわけた微粉、および B 鉄粉のそれぞれ 3 種の粒度の異なる粉の場合には勾配に変化はなく $3/10 \sim 6/10$ の範囲にあって一定している。このように A 鉄粉の原料粉およびふるいわけた粗粉を用いた焼結鉄骨格への銀溶浸の場合に、勾配が変化する原因はそれら焼結鉄骨格において銀液相がまず侵入する表層部とその後で侵入する内部とでは空孔の形態にかなりの違いがあり、このため骨格内におけるそれぞれの部分での銀液相の動きに差異を生じるためと推測される。このように一般式 [12] における t の指数 $1/2$ と実際の数値が一致しない理由は、焼結鉄骨格における空孔の形態が大小の空孔の組み合わせであってかつ液相の侵入路が縦横につながった構造であり、Fig. 2 の模型とかなり相違していることにあると考えられる。

さらに Fig. 4 において、同種鉄骨格では溶浸温度の高いほど一定時間あたりの溶浸量が多くなっている。この理由は Table 3⁴⁾ に示すように一般式 [12] における $(\gamma_L \cos \theta / \eta_L)^{1/2}$ の項が大きくなることであると考えられる。

実験 2 : Fig. 5 に溶浸率 I (%) 焼結鉄骨格の通気度係数 $\phi(\text{cm}^2)$ の関係を示す。この実験において鉄骨格の通気度を変化させるために、A, B, C 各鉄粉についてそれぞれ、 -400 、 $-250+400$ 、 $-150+250$ および -100

Fig. 4 Relations between infiltrating ratio and infiltrating time.

Table 3 Values of r_L , θ , η_L and $(r_L \cdot \cos \theta / \eta_L)^{1/2}$ at various temperatures.

Temp. °C	θ deg	r g/sec ²	η g/cm ² ·sec	$(r \cdot \cos \theta / \eta)^{1/2}$
1000	18	923	0.0389	150
1050	14	916	0.0362	157
1100	10	909	0.0339	163

Fig. 5 Relations between infiltrating ratio and permeability of iron skeletons.

a: -400mesh, b: -250+400mesh
c: -150+250mesh, d: -100+150mesh

+150 mesh と微粉から粗粒の分布になるようにふるいわけ、それらを用いて多孔率一定（約19%）の焼結鉄骨格を作成した。鉄粉の粒度が変わると粒子間のすきま、つまり Fig. 2 の模型における毛細管の半径 R が変化するから、[11] 式の関係からして通気度係数 ϕ も変化するることになるはずである。一般式 [12] において溶浸量 $V(\text{cm}^3)$ は通気度係数 $\phi(\text{cm}^2)$ の $1/4$ 乗に比例するが、Fig. 5 において ϕ の指数すなわち各直線の勾配は、ほぼ $1/4$ であって一般式における値と一致する。実際の焼結鉄骨格の構造は模型とかなりの違いがあるにもかかわらず、このように ϕ の指数が $1/4$ と一般式 [12] におけるそれに一致した理由は通気度測定に用いた空気と溶浸時における銀液相とがともに流体であることから、焼結鉄骨格の構造から受ける影響が比較的似ていることにあると考える。

また、Fig. 5 において、粒度をふるいわけた鉄粉を用いた焼結鉄骨格よりも、原料鉄粉のまますなわち粒度分布が広がっている鉄粉を用いた場合の方が通気性が同じにもかかわらず溶浸しにくいことがわかる。この理由は、粒度をふるいわけた鉄粉より原粉を用いた焼結鉄骨格のほうが、その空孔の形状がより複雑でかつ大きさの相違が著しいため溶浸液相の動きが阻止されやすいことにあると考えられる。

実験 3 : Fig. 6 に B 鉄粉を原粉のまま用いた場合の溶浸率 I (%) と焼結鉄骨格の多孔率 P_r (%) の関係を示す。本実験の場合、鉄骨格の多孔率が 19, 24 および 29% と増すにつれて通気度係数 $\phi(\text{cm}^2)$ も 0.012, 0.032, $0.067 \times 10^{-8} \text{cm}^2$ と大きくなり、溶浸量 $V(\text{cm}^3)$ と多孔率 P_r との直接の関係を求めることはできなかったが、多孔率が増せば溶浸量もそれにつれて多くなるという一

Fig. 6 Relations between infiltrating ratio and porosity of iron skeletons.

般式 [12] の傾向は一応確認できたようである。

以上、実験 1, 2, 3 の焼結鉄骨格への銀溶浸を行ない、溶浸量と溶浸材および鉄骨格の諸性質との関係は一般式 [12] と同じ傾向を示すことがわかった。しかしそれらの影響の程度はそれぞれある程度のへだたりがあり、この原因は Fig. 2 の模型と実際の焼結鉄骨格における空孔の形態にかなりの相違があることに基づくものと考えている。

IV む す び

以上の結果から、一般式 [12] は実際の溶浸を行なう場合に際して一応の基準として使用できるものということが出来る。しかしながら詳細にみると実際の焼結鉄における空孔の形状ならびに分布は溶浸模型とは異なっておりかなり変化に富んでいることから、これら空孔の形態の溶浸現象に対する影響は大きいことが予想される。またさらに、銅や銅合金を溶浸する場合のような「溶浸液相と骨格固相とが合金化反応を起こす」条件下においては、溶浸現象は一層異なったものとなることも考えられる。このような溶浸現象に及ぼす骨格の空孔の形態および溶浸液相と骨格固相との間での合金化の影響などについては目下検討中であるので稿を改めて報告したいと思う。

最後に本報告の作成にあたってご助言いただいた早稲田大学 葉山房夫教授、同じく若林章治教授、ならびに日本粉末合金株式会社研究所 野崎嘉英所長に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 渡辺俊尚・大淵真孝：粉体および粉末冶金, 15(1968), 118.
- 2) W.J. Moore 著, 藤代亮一訳：新物理化学(上), 東京化学同人, (1965), 214.
- 3) C.J. Leadbeater, M. Sc. and S. Turner.: Symposium on Powder Metallurgy (Special Report No. 58), The Iron and Steel Institute, (1954), 195.
- 4) V.N. Eremenko and N.D. Lesnik : The Role of Surface Phenomena in Metallurgy, Consultant Bureau, New York (1963), 102.