水噴霧 Ni-20%Cr super fines の焼結性*

原田 幸明**武田 徹**皆川 和己**

Kohmei Halada, Tohru Takeda and Kazumi Minagawa: Sintering Behavior of Water Atomized Ni-20%Cr Super Fines.

Dilatometric examination was used to investigate the sintering of the higher-pressure water atomized Ni-20%Cr super fines. It was confirmed that sinterability of the super fines was superior to alloy powders atomized with the ordinary water pressures. Sintering in hydrogen atmosphere improved the sinterability of the Ni-20%Cr super fines, which was due to the fact that the main sintering mechanism of Ni-20%Cr super fines in hydrogen atmosphere was volume diffusion while grainboundary diffusion was the main mechanism in both argon and vacuum atmosphere.

(Received February 28, 1986)

I 結 言

Ni-Cr 合金は耐熱超合金の重要なベースの一つである。近年、粉末冶金法による超合金の製造が数多く試みられているが、この Ni-Cr 合金をはじめとする超合金組成の合金は一般に難焼結性の材料であり、緻密化の過程における固相焼結の役割が小さいという問題点がある。もちろん HIP 等の固化技術によりこれらの材料の緻密化は可能となっているが、原料粉末の焼結性の改善はこれら固化過程での負担を大きく軽減していく上で今後重要な役割を持つものと考えられる。

この焼結性改善の方法の一つとして原料粉末の粒径を微細化することが挙げられる。この点で、当研究所で開発した高圧水噴霧装置は sub-sieve sizer 径で数ミクロン台の super fines*** 合金粉の製造を可能にしており¹⁾、従来の合金粉より一桁小さい粉末を焼結原料として供する事ができる。そこで本研究では高圧水噴霧装置を用い、Ni-20%Cr 合金の super fines を製造し、冷間加圧成形後 dilatometer で加熱焼結時の収縮を観測することにより、粉末製造時の噴霧条件、焼結雰囲気の影響、および super fines 粒径と適合する 25 μm 以下の微細ふるい分けの効果などの焼結への影響を調べ、Ni-20%Cr super fines の焼結性について基礎的知見を得る事を目的とした。

II 実験方法

super fines の噴霧には 50 MPa 高圧水噴霧装置¹⁾を用い、比較のために低圧の水噴霧も行った。Ni と Cr は

あらかじめ高周波真空溶解炉中で Ni-20%Cr の組成になるように溶解し噴霧した。アトマイズ時の雰囲気は大気および窒素ガスとした。

製造した super fines は 500 mesh 以下に分級の後金型プレスを行い 200-500 MPa で約 6.7 W×5.0 t×12.0 H の四角柱形状に冷間圧縮成形を行い、密度約 5.7×10³ kg/m³ の圧粉体とした。四角柱としたのは焼結時の収縮量の測定方向を圧縮方向と垂直にとるためである。

成形した圧粉体はそのまま dilatometer に装着し、真空中 (約 10⁻² Pa)、アルゴン及び水素気流中 (それぞれ 99.5%以上, 0.2 l/min) で 10 K/min の昇温速度で加熱し、その圧縮方向と垂直な方向の寸法変化を経時的に追尾した。dilatometer は真空理工製押し棒式熱膨張計 DL-1500 を用い、計測結果はパーソナルコンピュータ PC 8001 によりデジタルデータとして記憶される様にした。また、押し棒及び試料サポーターと測定試料の熱膨張の差は文献²⁾ の値より測定後の計算により除去した。更に、ふるい分けの効果を検討するための 20 μm , 15 μm , 10 μm の分級には sonic sifter を用い、粉末粒径の測定は Fisher's sub-sieve sizer (FSS) および coulter counter (CC) を用いて行った。

* 昭和58年11月本協会秋季大会にて一部発表、昭和61年2月28日受理。

** 科学技術庁金属材料技術研究所粉体技術研究部、〒153 目黒区中目黒2-3-12。

*** JIS (Z 2500) では最大寸法 10 μm 以下の粒子からなる粉末を超微粉と規定しているが、この表現は現在では慣用的に 0.1 μm 以下の粒径のものを示す場合が多いため、混同を避けるために対応英語である super fines の表現を本稿では用いることとした。

Table 1 Atomizing conditions of Ni-20%Cr alloy powders.

No.	Atomizing conditions		Contents		F.S.S	-500 Mesh yields
			Carbon	Oxygen	Diameter	
	MPa	Atmosphere	wt%	wt%	μm	%
No. 1	13.7	Nitrogen	0.04	0.34	9.0	78.4
No. 2	19.6	Air	0.16	0.47	8.0	64.0
No. 3	49.0	Air	0.30	0.62	4.5	91.7
No. 4	53.9	Nitrogen	0.06	0.49	4.15	98.1

Ⅲ 原料粉末

原料粉末の噴霧条件および特性を Table 1 に示す。カーボンは脱酸素の目的で添加したもので、特に大気中で噴霧し大気中の噴霧媒中への吸い込みが懸念される場合 (No. 2 と No. 3) は過剰に添加した。酸素量はここでは高圧噴霧のものが低圧噴霧に対して幾分高い値を示しているが、これは高圧噴霧で粒径が微細化したことによる表面積の増大に対応しているものと思われる。また噴霧ノズル近傍の雰囲気が大気の場合も窒素雰囲気のものに比べて酸素量が増大する傾向がある。

Fisher's sub-sieve sizer により得られた粒径は低圧噴霧と高圧噴霧の違いをよく現している。500 mesh 以下の生成率も高圧噴霧では 90% を越えている。なお 500 mesh 以下の生成率を考慮すれば No. 1, No. 2 の低圧噴霧の平均粒径はより大きな値をとってしかるべきであり、写真 (Photo. 1 a) から 20 μm 程度の粒径となっていることが分かる。この違いは FSS 径が比表面積径であることによるもので、粒子の形状の複雑さを反映しているものと思われる。一方で Photo. 1 b) の高圧噴霧粉は FSS 径と写真観察による径が比較的一致しており、高圧噴霧粉が単純な球形に近い形状をしていることと対応している。

これらの粉末の圧縮性を Fig. 1 に示す。高圧噴霧粉

Photo. 1 Scanning electron micrograph of Ni-20%Cr powder; A) atomized with 13.7 MPa, B) with 53.9 MPa.

Fig. 1 Compressibility of Ni-20%Cr powders.

は低圧噴霧粉に比べて形状も単純であり、また冷却速度も大きいので、圧縮性の低下が懸念されたが、低圧噴霧粉とはほぼ同等の圧縮性を示しており、金型成形の影響は焼結性を比較する上で無視しうるものと考えられる。

Ⅳ 実験結果

各種粉末を真空中で焼結した際の収縮率の変化を Fig. 2 に示す。縦軸は収縮率であり、収縮長さの試料長に対する百分率に試料の熱膨張率を加えたものである。この図の場合収縮率は直観的イメージと一致するように正の収縮率を縦軸の下方にとってある。図の右側は 1473 K に等温保持した後の時間と収縮率の関係を示している。

図中、昇温の初期に若干の膨張がみられるが、これは

Fig. 2 Dimensional changes during constant-rate (10 K/min) heating (left hand side) and during isothermal holding (right hand side) at 1473K in vacuum.

加熱により圧粉時の歪みが緩和したためと思われる。No. 3, No. 4 の高圧噴霧粉は 1000 K 程度から収縮が開始し、炭素及び酸素量の如何にかかわらず従来圧で噴霧した粉末より 100 K 程度収縮開始温度が低下している。また全体を通じて高圧噴霧による粒径微細化の効果が顕著に現れている。また、No. 2, No. 3 は 1200 K 付近より No. 1, No. 4 の収縮曲線から分離し収縮が促進されている。この現象はカーボンを添加した事に起因すると思われるが、このような添加物組成の変化による焼結の促進の効果 (No. 2) よりも高圧噴霧の効果 (No. 4) の方が大きく、また高圧噴霧粉でも同様のカーボン添加による焼結促進効果を得ることもできる (No. 3)。

高圧噴霧 Ni-Cr 粉の焼結に対する焼結雰囲気の影響を Fig. 3 に示す。座標の取り方は Fig. 2 の場合と同様である。アルゴン雰囲気で焼結したものは真空中焼結のものとはほぼ同様の収縮曲線を描いており、収縮量は 1 時間保持後で 0.5% 程度少なくなっている。他方、水素雰囲気中で焼結したものは 1473 K に至る昇温段階での収縮は小さいが、等温保持に入ると真空中及びアルゴン雰囲気中のものより大きな収縮速度を示し、3600 S 保持後に

Fig. 3 Effect of sintering atmosphere on the dimensional change of Ni-20%Cr super fine compacts (No. 4).

Fig. 4 Effect of micro-sieving classifications on the dimensional changes of Ni-20%Cr super fine compacts in vacuum; A) is 25 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}$, B) 20 $\mu\text{m}/15 \mu\text{m}$, C) 15 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$, and D) -500 mesh sieve.

Fig. 5 Effect of micro-sieving classifications on the dimensional change of ordinary pressure water atomized Ni-20%Cr powder; A) 25 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}$, B) 20 $\mu\text{m}/15 \mu\text{m}$, and C) 15 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$.

は約 2% の収縮量の差となっている。

ソニックシフターを用い No. 4 の super fines を微細分級した場合の収縮曲線を Fig. 4 に示す。図中 D は 500 mesh のふるい下をそのまま用いたものであり約 30 μm 以下の粒径となっている。A, B, C はそれぞれ 25 $\mu\text{m}/20 \mu\text{m}$, 20 $\mu\text{m}/15 \mu\text{m}$, 15 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$ と分級していった物で、粒径の効果を考えると C の収縮量が最も大きく順に B, A, D と収縮量が小さくなることが予測されたが、Fig. 4 に見るように B と C はほぼ同様であり、A は逆に D より収縮が小さくなっている。ちなみに低圧噴霧粉 No. 1 についても同様の実験を行った結果 Fig. 5 に示すように分級粒度依存性が顕著に現れており高圧噴霧粉とは異なった挙動を示している。

V 考 察

まず噴霧条件の焼結への影響を検討する。Fig. 2 の結果は Table 1 および Photo. 1 と対応させてみると、高圧噴霧粉の粒径が微細になっていることにより焼結性が向上していることを示している。また炭素添加量の多い試料の焼結が促進される傾向も現れている。しかし、焼結温度を 1533 K にした場合、Photo. 2 に示すように低炭素の試料は空隙が残存しているものの結晶粒径は数十 μm に保たれているのに対し、高炭素粉では急激な粒成長が起こり始めており、その変化の大きさからこの温度では微量の液相の発生を伴っているものと考えられる。この液相の発生はカーボンの添加により粉末の組成が Ni-Cr-C 系の三元共晶点 (1513 K)³⁾ に接近していることからもうなずける。即ち炭素添加による収縮速度の増大は合金組成の変化による融点の低下に起因するものと見なすことができ、噴霧条件との直接的関係は無いものと判断できる。本来このような酸素の除去のみの理由での炭素の添加は好ましくなく、その意味でも噴霧雰囲気の制御

Photo. 2 Cross-section micrograph of sintered compacts, which was sintered at 1533K for 3600 seconds in Ar atmosphere; A): higher carbon content (No. 2), B): lower carbon content (No. 1).

は重要となろう。

焼結雰囲気の影響を焼結機構の面から考察してみる。高温焼結の収縮速度からその温度での支配的焼結機構を推定する試みは古くから行われており^{4,6)}、一般に、試料長を L_0 、収縮量を ΔL 、恒温保持時間を t として

$$\Delta L/L_0 = \text{Const.} \times t^n \quad (1)$$

の関係が成り立つとし、指数 n の値より焼結の支配的拡散機構を決定する方法が多く用いられている。しかし、この方法では恒温保持に至る迄に必然的に起こる昇温過程での収縮量が恒温保持時の収縮量に加算されて取り扱われることとなり正確さに欠ける。また焼結開始時間や恒温域の基準長さなどの設定に任意性がありその結果指数 n の値が大きく変動するなど信頼性も不十分である。そこでここでは Johnson らが提唱した方法^{9~11)}を用いることにした。

即ち Johnson らによるとネック部の粒界を空孔の消滅点とする体積拡散と粒界拡散を考慮する事により次の式が得られる。

$$y^{2.06} \times \left(\frac{dy}{dt} \right) = \frac{2.63\gamma\Omega D_v y^{1.03}}{kTa^3} + \frac{0.7\gamma\Omega b D_B}{kTa^4} \quad (2)$$

ここで y は収縮量であり、 $t, T, a, D_v, \gamma, \Omega$ はそれぞれ時間、温度、粒径、体積拡散係数、表面エネルギー、空孔体積であり、 b は粒界厚さ、 D_B は粒界拡散係数である。ここで、 $y^{1.03}$ を x 軸に、 $y^{2.06} \times (dy/dt)$ を y 軸にとってプロットすると支配的拡散機構が体積拡散ならば原点を通る直線上に、粒界拡散ならば x 軸に平行にプロットされることとなる。

この Johnson プロットを真空焼結および水素雰囲気での焼結について適用した例を Fig. 6 に示した。Johnson プロットは微分の項を含んでいるため一般に dilatometer のチャート寄り読み取った値を用いた場合

Fig. 6 Data for isothermal shrinkage at 1473K plotted according to Eq. (2) illustrating volume diffusion in hydrogen and grain boundary diffusion in vacuum.

には変動が大きい、本研究の様にデジタル処理を行った場合は変動の少ない安定した微分値を得ることができ Fig. 6 に示すように傾向の違いが顕著に現れる。即ち、真空焼結ではほぼ x 軸に平行な直線上にプロットされているのに対し水素雰囲気中の焼結では原点を通る直線上にプロットされる。これは先述したように真空中では粒界拡散が支配的拡散機構であり、一方水素雰囲気中では体積拡散が支配的機構となっていることを意味している。図には示していないがアルゴン雰囲気の場合も真空焼結と同様に粒界拡散が支配的となり、また低炭素の試料を 1373 K から 1553 K の間の温度で焼結した場合はこれらの焼結雰囲気と支配的拡散機構の関係に変化は見られなかった。

つまり Fig. 3 に示した焼結雰囲気による収縮曲線の違いは焼結の支配的拡散機構の違いによるものと判断できる。この違いの理由としてアルゴン雰囲気および真空中で粉末の表面に酸化層が形成していることが考えられる。Ni-Cr 合金粉末表面に焼結過程で酸化層が形成されることは Seidel¹⁰⁾ の報告もあり、水素雰囲気では水素による還元反応が起こり酸化層が比較的安定となるために体積拡散が進行するが、真空中およびアルゴン雰囲気中では還元が進行せず表面の酸化物が安定なため物質移動はもっぱら粒界部において行われるためと考えられる。

25 μm 以下の微細ふるいわけの効果は Fig. 4 と Fig. 5 を比較して分かるように高圧噴霧粉と低圧噴霧粉では大きく異なっている。これを粉末の実質粒径の面から検討したものが Table 2 である。この表で a/a_{500} は焼結の収縮速度より得られる見かけの粒径比であり次のようにして得た。即ち、真空焼結の場合は先述したように粒界拡散が支配的焼結機構となるため(2)式は

Table 2 Diameters of classified powders.

class	No. 1		No. 3				No. 4			
	%	a/a ₅₀₀	%	FSS	CC	a/a ₅₀₀	%	FSS	CC	a/a ₅₀₀
25/20	69	0.90	21	7.0	15.5	1.48	24	6.8	16.6	1.17
20/15	18	0.75	50	4.4	7.1	1.10	50	4.9	8.8	0.89
15/10	11	0.65	29	4.4	6.9	1.01	23	4.9	8.3	0.86

FSS: measured by Fisher's sub-sieve sizer (μm)CC: measured by coulter counter (μm)a/a₅₀₀: effective sintering diameter ratio to -500 mesh sieve

%: sieved weight percentage

Photo. 3 Scanning electron micrograph of finely classified powders.

$$\gamma^{2-06}(dy/dt)=0.7B \quad (3)$$

$$B=\gamma\Omega bD_B/kTa^4$$

となるここで γ, Ω, b, D_B は同一物質であるならば温度のみに依存するため同じ焼結温度では粒径 a のみにより決まることとなる。そこで Fig. 6 と同等のグラフにより B を読み取り 500 mesh ふるい下のものとの比を $1/4$ 乗することで見かけの粒径比が得られる。

表から明らかなように, No. 1 ではふるい分けに応じた見かけの粒径比も減少しているが No. 3, NO. 4 では 20/15 と 15/10 はほぼ同じ値を示しており, しかも 500 mesh 以下のものとなっていて違いがない値となっている。これは Fisher's sub-sive sizer 径および coulter counter 径で得られた傾向とも一致している。Photo. 3 に分級後の粉末を示した。一次粒子に注目してみるなら, 高圧噴霧粉は相対的に粗くふるい分けされた粉より微細にふるい分けされた粉末も一次粒子は変わりなく, 凝集した二次粒子の形成によってふるい上となっていることがわかる。また, これらの coulter counter 径が殆ど変化ないことからこれらの二次粒子は適当な分散媒のもとでは一次粒子に分散しうるものと考えられ, 静電気や空気中の水分に由来する二次的な凝集がふるい分けの過程で起こっているものとみなすことができる。すなわち super

fines の乾式分級では凝集によって生じた二次粒子の大きさに従って分級されるため, 1 次粒子の径が問題となる焼結性の点では分級による大きな違いが無かったものと考えられる。

VI 結 言

高圧水噴霧による Ni-20%Cr 合金 super fines の焼結性を調べた。その結果高圧水噴霧 super fines は従来の水噴霧粉より微細な粒径となり焼結性が向上することを確認できた。また, この焼結性の向上は水素雰囲気下の焼結において著しく, それは真空中およびアルゴン雰囲気中の焼結では粒界拡散が支配的焼結機構になるのに対して水素雰囲気下の焼結では体積拡散が支配的であるという焼結機構の違いに起因している。一方, 高圧噴霧粉を微細分級しても著しい焼結促進効果は認められなかったが, これは焼結性を決めるうえで支配的因子となっている一次粒子のサイズが高圧水噴霧 Ni-20%Cr super fines では十分に微細であり従来の分級法によっても焼結性の向上した原料粉として扱える事を意味しているといえる。

文 献

- 1) 武田, 皆川: 粉体粉末冶金協会昭和57年度秋季大会講演概要集, (1982), 1-1.
- 2) "Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials", revised edition, The Macmillan Company, New York, 1961.
- 3) 村上, 武田, 六崎, 村瀬: 日本金属学会誌, **4** [7] (1940), 189.
- 4) R. C. Coble: J. Am. Cer. Soc., **41** [2] (1958), 55.
- 5) T. L. Wilson and P. G. Shewmon: Trans. AIME, **236**, (1966), 48.
- 6) D. L. Johnson and T. M. Clarke: Acta Met., **12** [10] (1964), 1173.
- 7) R. D. Bagley, I. B. Cutler and D. L. Johnson: J. Am. Cer. Soc., **53** [136] (1970).
- 8) D. L. Johnson: J. Appl. Phys., **40** [1] (1969), 192.
- 9) B. K. Seidel and D. L. Johnson: "Modern Development in Powder Metallurgy", **9** (1977), 37.

会 告

第6回表面科学基礎講座
—表面分析の基礎と応用—

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

趣 旨: 表面分析技術は目ざましく進歩し, 学術的研究はもとより, 産業界における研究開発や品質評価などに盛んに利用されています。本講座は, 初心者, 若手研究者, 技術者を対象として, 表面分析の基礎と応用を入門的かつ具体的に解説することを目的としています。多数の方々の参加をおすすめします。

プログラム:

5月20日(水) 表面分析の基礎

9:40~11:10 表面分析で何がどこまで解るか
(日本電子) 最上 明矩

11:10~12:10 表面分析になぜ真空は必要か
(日本真空技術) 山川 洋幸

13:10~14:50 表面構造をどのようにして決めるか
(東大理) 井野 正三

15:00~16:00 表面分析 Today & Tomorrow
(早大理工) 市ノ川竹男

16:00~17:00 総合討論 (早大理工) 市ノ川竹男

5月21日(木) 最表面の分析

9:40~11:30 オージェ電子分光法 (AES/SAM)
(金材技研) 吉原 一敏

12:30~14:10 光電子分光法 (ESCA)
(日本鋼管) 福田 安生

14:20~16:00 二次イオン分析法 (SIMS)
(川崎製鉄) 角山 浩三

16:00~17:00 総合討論 (東大工) 御園生 誠

5月22日(金) 表層の分析

9:40~11:30 電子線マイクロアナライザ(EPMA)
(島津製作所) 副島 啓義

12:30~14:10 電子顕微鏡 (TEM/SEM)
(無機材研) 板東 義雄

14:20~16:00 赤外分光 (ET-IR), ラマン分光

(パーキンエルマー・ジャパン) 錦田 晃一

16:00~17:00 総合討論 (慶大理工) 坂田 亮

日 時: 昭和62年5月20日(水)~22日(金)

会 場: 総評会館 2階

千代田区神田駿河台3-2 TEL03(253)1771

(国電「御茶ノ水」駅下車, または 地下鉄千代
田線「新御茶ノ水」駅下車, B3出口前)

定 員: 200名 (定員に達し次第締切ります。)

受講料: 大学・国公立研究所 民間企業

表面科学会会員 25,000円 30,000円

表面科学会賛助会員 — 30,000円

協賛学協会会員 35,000円 40,000円

そ の 他 40,000円 45,000円

(テキスト代含む)

申 込 先: 〒113 文京区本郷2-40-13

本郷コーポレイション402 日本表面科学会
第6回表面科学基礎講座係 TEL03(812)0266

申込締切: 昭和62年5月6日(水)

申込方法: 官製ハガキに次の項目を記入して, 上記の申
込先へお申し込み下さい。

①「第6回表面科学基礎講座申込み」, ②氏名
(ふりがなをつけて下さい。), ③勤務先, ④
同所在地(〒付記), ⑤自宅住所(〒付記), ⑥
連絡先(自宅または勤務先いずれかを指定)
および電話番号, ⑦申込資格(本学会会員,
本学会賛助会員, 協賛学協会会員, 非会員の
別), ⑧受講料振込依頼銀行名および振込依頼
者名(○×銀行△×太郎)

払込方法: 受講料は, 第一勧業銀行本郷支店 日本表面
科学会 普通口座1469020へ申込締切日まで
にお振り込み下さい。

尚, 受講料は, 定員締切の場合を除き, 不
参加の場合でも払いもどしはいたしません。