ニッケルの高温焼結の機構 (第1報)

—3 wire model による実験*—

市之瀬 弘 之**, 五十嵐 等***

Hiroyuki Ichinose and Hitoshi Igarashi: The Mechanism of High Temperature Sintering of Nickel (First Report), Experiments on 3 Wire Model Compact.

Role of grain boundaries in high temperature sintering of fcc metals such as nickel and copper, i.e., the effect of the presence or the absence of grain boundaries on neck growth still remains obscure.

In order to clarify this problem, a series of experiments were carried out on nickel, by using various model compacts. This first paper describes the experimental results on 3 wire model compact.

Neck growth follows Kuczynski's 5th power relation for volume diffusion. Rate of approach of centers of wires was proportional to time to 2/5 power. The data of neck growth and shrinkage were analyzed by volume diffusion mechanism with vacancy sink at the neck grain-boundary. The obtained frequency factor for self diffusion was about $1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ and the activation energy about 61 Kcal/mol in both cases, which are in good agreement with the reported values for self diffusion.

(Received March 9, 1988)

I 緒 言

金属の焼結モデル実験は主として銅, 銀などについて行われており^{1~6)}, ニッケルに関しての研究は極めて少なく, わずかに Seigle らの報告^{7,8)}が知られているに過ぎない.

Pranatis と Seigle⁷⁾ はネック部を横切って介在する粒界, すなわちネック粒界の有無とニッケルの焼結速度の関係を検討した. 直径 0.127 mm の高純度のニッケル細線を同素材の糸巻状ブロックに数層最稠密になるようにして作った焼結体 (以後は糸巻モデル, あるいは spool model と称する) を用いて焼結実験を行った. ネックの成長は Kuczynski の体積拡散の5乗則に従うが, ネック粒界の有無にかかわらず焼結速度は同じであるという結果を得た. 一般に線引細線素材を焼結させると再結晶, 粒成長を生じるが, ネック部を横切って介在する粒界はその面積が最小位置にあるため, エネルギー的に極めて安定に存続する. そこで, Pranatis ら⁷⁾は糸巻モデルの試料ではほんの少しの程度にネックが形成するように予備焼結し, 次に軸方向に5%程度の圧縮歪を与えてから焼結することにより, ネック粒界のない試料を作った. そこでネック粒界のある一般の糸巻モデルの試料と比較してその後のネックの成長過程を調べたところ, その差が見られなかったと報告した.

また, Brett と Seigle⁸⁾ は塑性流動の可能性を検討するために, アルミナの微粒子を一樣に分散させたニッケル

の細線を3本振り合わせたモデル焼結体 (以後は3 wire model と称する) を用いて焼結実験を行った. 形成されたネック部にはアルミナは存在せず, 従ってニッケルの拡散によってのみネックの成長がもたらされたことが分かり, 塑性流動による物質移動の考え方を否定した.

一方, 銅の高温焼結も体積拡散に従うが, ネック粒界の有無によりネックの成長速度が著しく影響されることが Ichinose と Kuczynski³⁾ により報告された. 銅の細線を軽く振り合わせた通常の3 wire model ではネック粒界が存在した. ところが細線にモリブデンをメッキし, さらに銅メッキを施してから, 振り合わせた3 wire model ではネック粒界のないネックが形成された. これらのネックの成長過程の観察から, ネック粒界の存在するネックの成長速度は存在しないものに比較して, x^5/a^2 の尺度で3倍大きいことが認められた.

このようにネックの成長速度におよぼすネック粒界の有無の影響が異なることや, 用いられた焼結モデルが異なることも含めて, ニッケルの焼結機構を明らかにすべく一連の研究を試みた. この第1報では線引細線を3本軽く振り合わせた3 wire model を用いて, ネックの成長と中心線間の近接, すなわち収縮を測定した結果を報告する.

* 昭和63年3月9日受理.

** 日本鋼管(株)鉄鋼研究所, 〒210 川崎市川崎区南渡田町1-1.

*** 日本電気(株)基礎研究所, 〒213 川崎市宮前区宮崎4-1-1.

II 実験方法

純度99.99%, 直径 0.15 mm のニッケル線引細線を素材として, 3本一緒に軽く捻り合わせて, 弱還元性の窒素ガス雰囲気中で, 1350°, 1300°, および 1200°C の各温度で 30 min~50 hr の時間範囲で焼結した。

焼結後, 試料をアクリル樹脂に埋め込んだ。樹脂は透明で, メタアクリル酸メチルエステル・モノマーに過酸化ベンゾイル重合剤を0.4%加え, 80°~100°C で 1 hr 加熱すると重合反応を起こして硬化する。なお, 細線間の空隙に樹脂が入り込むようにするため, あらかじめ液を減圧して気泡を抜いておく。これは試料研磨の際に金属・フローを起こさないようにするためである。

このように樹脂に埋め込んだ試料は軸に垂直に切断し, 研磨および腐食してから, 顕微鏡下でネック幅と収縮を測定した。各測定値は20~30個の平均から求めた。

なお, 一部の試料 (主に長時間焼結用) は, 測定後, ジクロロエタン液中に数日間放置して, アクリル樹脂を完全に溶解してから, 再び焼結して焼結時間を加算した。

III 実験結果および考察

焼結後, ネック粒界の有無について顕微鏡観察したところ, この 3 wire model については1350°, 1300°, および 1200°C のいずれの温度でも, また短時間, 長時間の焼結時間に関係なく, ネック部分にはほとんど全てに,

Photo. 1 Photomicrograph of a section through 3 wire model compact sintered at 1300°C for 15 hr.

Photo. 2 Photomicrograph of a section through 3 wire model compact sintered at 1300°C for 50 hr.

ほぼ直線的な粒界が横切っていた。Photo. 1 は 1300°C で 15 hr 焼結したものであり, Photo. 2 は同じく 1300°C で, 50 hr 焼結したもので, 腐食の程度が浅くて不明瞭なものもあるが, いずれもネック粒界が存在している。

Fig. 1 は焼結が体積拡散により進む場合に, ネックの成長と収縮の関係を模式図に表したものである³⁾。ネック粒界の介在しない場合には Fig. 1(a) のように, ネック表面下の過剰空孔は隣接した自由表面をシンクとして体積拡散し, これと逆方向に原子が拡散するので, ネックの成長が生じる。しかし, 収縮は生じない。一方, ネック粒界が存在する場合には Fig. 1(b) のように, ネック表面下の過剰空孔はネック粒界をシンクとして体積拡散する。この場合は二つの円が重なり合ったレンズ状の部分の原子が外側に移行し, ネックの成長が進む, 同時に中心線間の近接, いわゆる収縮を生じる。細線間にネック粒界が介在する場合のネックの成長速度は介在しない場合に比較して, x^3/a^2 の尺度で2.83倍になると計算され, 緒言で述べた銅の実測値, 3はこれに近い。

このニッケルの 3 wire model の場合にはネック粒界

Fig. 1 Schematic representation of a section through 3 wire model compact: (a) without grain boundary, (b) with grain boundary.

Fig. 2 Plot of x/a versus time for 3 wire model compact. Fig. 3 Plot of x^5/a^2 versus time for 3 wire model compact.

が介在し、収縮が観察されたことから、Fig. 1(b) の考え方に立って解析を進めることにする。Fig. 2 はネックの半価幅 (x) の細線の半径 (a) に対する比と焼結時間 (t) の関係を両対数目盛で表したものである。いずれの温度でも測定点は勾配が1/5の直線に乗っていて、Kuczynski の体積拡散機構の5乗則をよく満足する。これらの結果をプロットし直したものが Fig. 3 であり、縦軸に x^5/a^2 、横軸に t をとったものである。いずれの温度でも、原点を通る直線により近似することができる。

ネック粒界を空孔のシンクとする体積拡散により細線間にネックが形成される場合の成長速度式は Ichinose と Kuczynski³⁾ により次のように表されている。

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{16\sqrt{2}\pi}{3} \cdot \frac{\gamma V_0 D}{RT} t \quad (1)$$

ここで x はネックの半価幅、 a は細線の半径、 γ は表面張力、 V_0 は原子容、 D は自己拡散係数、 R は気体定数、 T は焼結温度、 t は焼結時間である。この関係式を Fig. 3 の直線の勾配に適用し、また $\gamma=1500$ dyne/cm として体積自己拡散係数を求めることができる。こうして得られた自己拡散係数は後述するように焼結絶対温度の逆数に対して Arrhenius plot される。

次に、細線の中心線間の近接割合、 $\Delta L/L$ を焼結時間に対して両対数目盛にプロットしたものが Fig. 4 であり、いずれの温度においても勾配が2/5の直線で近似することができる。

ネック粒界を空孔のシンクとする体積拡散により中心線間の近接割合に関する速度式は(2)式で示される³⁾。

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \frac{\gamma V_0 D}{a^3 RT} t \right)^{2/5} \quad (2)$$

Fig. 4 Rate of approach of centers of wires.

この関係式を Fig. 4 の直線に適用することにより、各温度での自己拡散係数を求めることができる。

以上のようにして、ネック成長と収縮の測定から求められた自己拡散係数を焼結絶対温度の逆数に対してプロットしたものが Fig. 5 である。これより体積拡散の振動数因子 D_0 と活性化エネルギー Q を求めることができる。

ネック成長,

$$D = 0.81 \exp\left(-\frac{61.0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

収縮, $D = 1.33 \exp\left(-\frac{60.7 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

Fig. 5 Self diffusion coefficients obtained from neck growth and shrinkage, as the function of temperature.

ネック成長と収縮から得た拡散係数には厳密には差異が見られるが、いずれもが近似式によるからであり、また実験測定精度の差異にもよる。測定精度の観点からはネック成長からのデータがより確実と思われる。いずれも振動数因子 $1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度、活性化エネルギー 61 Kcal/mol 程度であり、ニッケルの自己拡散の文献値⁹⁾の振動数因子 $1.27 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、活性化エネルギー 67.2 Kcal/mol と比較的よい一致を示す。

ネック部に粒界が存在する場合、Coble¹⁰⁾、Johnson と Clark¹¹⁾、および Johnson¹²⁾ は粒界および体積拡散の混合機構を提唱しているが、この場合のネック成長の指数は5と6の中間の値となる。この実験結果では指数は5であり、また Ashby¹³⁾ の Sintering Diagram から、銅の高温焼結の場合であるが、粒界拡散の寄与がないことなどから混合機構は適合しないものと思われる。

IV 結 論

ニッケルの細線を3本軽く振り合わせた3 wire modelを用いて高温焼結を行い、ネック成長と中心線間の近接を測定した。

- (1) ネックの成長は Kuczynski の体積拡散機構の5乗則に従った。
- (2) 中心線間の近接割合は時間の2/5乗に比例した。
- (3) ネック粒界を空孔のシンクとする体積拡散機構により、ネック成長と収縮を解析し、いずれの場合も自己拡散の振動数因子は $1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度、活性化エネルギーは 61 Kcal/mol 程度と良好な一致が得られた。

文 献

- 1) G. C. Kuczynski: Trans. AIME, **185** (1949), 169.
- 2) W. D. Kingery and M. Berg: J. Appl. Phys., **26**

- (1955), 1205.
 3) H. Ichinose and G. C. Kuczynski: Acta Met., **10** (1962), 209.
 4) T. L. Wilson and P. G. Shewmon: Trans. TMS-AIME, **236** (1966), 48.
 5) J. G. R. Rockland: Acta Met., **15** (1967), 277.
 6) Y. Masuda and R. Watanabe: Sci. Sintering, **13** (1981), 177.
 7) A. L. Pranatis and L. Seigle: Powder Metallurgy, W. Leszynski, Ed., Interscience, New York (1961), 53.
 8) J. Brett and L. Seigle: Acta Met., **14** (1966), 575.
 9) quoted in Smithells Metals Reference Book Sixth edition, E. A. Brandes, Ed., Butterworth, England (1983), **13-11**.
 10) R. L. Coble: J. Am. Cer. Soc., **41** (1958), 55.
 11) D. L. Johnson and T. M. Clark: Acta Met., **12** (1964), 1173.
 12) D. L. Johnson: J. Appl. Phys., **40** (1969), 192.
 13) M. F. Ashby: Acta Met., **22** (1974), 275.

新 入 正 会 員

(昭和63年11月28日現在)

氏 名	卒業学校	卒業 年次	会 員 番 号	専 門	勤 務 先	現 住 所
高 田 隆	早稲田大	59	131106		101 千代田区神田小川町1-1 日経BP 社 日経ニューマテリアル編集 03-233-8183	
斎 藤 勝 義	同志社大	33	121065	有機材料	601 京都市南区西九条南田町1-2 京都市工業試験場 075-681-2736	606 京都市左京区下鴨貴船町36 075-791-4015
前川原 英 明	東 北 大	46	161067		379-01 安中市宿1443 東邦亜鉛 鋳技術研究所 0273-82-1556	
早 野 亨	(在学中)		151056		160 新宿区西早稲田2-8-26 早稲 田大学鋳物研究所 03-203-4311	168 杉並区上高井戸2-8-5 03-333-5277
堀 口 浩	東 大	31	155020	金 属	805 北九州市八幡東区尾倉2-1-2 吉川工業(株) 093-671-8620	805 北九州市八幡東区前田1-11 -4-1206 093-671-5654
小 田 孟 雄	加 計 高	27	105103		730 広島市中区吉島西3-12-7 広 島カスト 082-249-4412	730 広島市中区吉島西3-12-7 082-249-4412
小 田 大	洛 陽 高	35	105104		066 千歳市上長都1037-2 北海道 松下電器(株) 0123-23-5511	066 千歳市新富3-19-8-201号
田 村 朗	東京工大	48	131108	金属工学	276 八千代市上高野1780 川崎重 工業(株)破碎機事業部 0474-83-3711	273 船橋市藤原町2-295-1 西船 橋スカイハイツ611 0474-39-0719
清 田 雅 史	中 央 大	46	112051		105 港区芝公園2-4-1 秀和芝パー クビル 日本ポール(株) 03-437-6561	278 野田市山崎2369 0471-25-2338
木 村 隆 嗣	京 大	61	112052	金属加工	455 名古屋市中区大津町10 三菱 重工業(株)名古屋機製作所 052-611-2111	455 名古屋市中区七番町2-1-1 三菱第11菱風寮 S 棟404号 052-652-4612
藤 沢 伸 也	(在学中)		153041		724 東広島市西条町下見 広島大 学工学部第一類 (機械系) 0824-22-7111	724 東広島市西条町御園宇332 千鶴コーポ A-212号室 0824-22-4601
遠 藤 弘 之	早稲田大	43	104004	粉末冶金	271 松戸市稔台520 日立粉末冶金 (株)粉末冶金開発部 0473-62-1174	270-11 我孫子市つくし野3-3- 208 0471-84-8267
高 根 勝 久	慶 応 大	54	131107		670 姫路市神屋町5-65 ガウス(株) 0792-88-0822	678-13 相生市緑ヶ丘3-2-9 07912-2-0925
林 台 煥	(在学中)		182003	金属材料 学	106 港区六本木7-22-1 東京大学 生産技術研究所 03-402-6231	181 三鷹市下連雀2-21-6 東京 大学井之頭学寮 0422-47-6641
池 田 直 史	(在学中)		102100	金属材料 学	106 港区六本木7-22-1 東京大学 生産技術研究所 03-402-6231	330 大宮市風渡野254-3 0486-86-0121
小 峰 英 篤	(在学中)		115067	金属工学	106 港区六本木7-22-1 東京大学 生産技術研究所 03-402-6231	
足 立 正 博	大阪府大	36	101054	金属加工	220-02 神奈川県津久井郡津久井 町長竹金原257 日本ウェルディン グ・ロード(株)新素材研究所 0427-84-6941	243-02 厚木市上荻野1401-130 0462-41-6068
森 義 房	(在学中)		165021	金属工学	106 港区六本木7-22-1 東京大学 生産技術研究所 03-402-6231	175 板橋区四葉1-20-9 03-979-5696
飯 田 豊 志	京 大	52	102101	合成化学	300-26 つくば市東光台5-9-6 日 本重化学工業(株) 筑波研究所電材 研究グループ 0277-47-5411	305-26 つくば市稲荷前8-5