研 究

ニッケルの高温焼結の機構 (第2報)

3 tube model と spool 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 (Second Report), Experiments on 3 Tube Model Compact and Spool Model Compact.

In order to eliminate neck grain-boundaries, a special 3 tube model compact was prepared. The neck growth behavior was observed on this model compact as well as on ordinary spool model compact. The obtained experimental results were analyzed and compared with those on 3 wire model compact reported in the first paper.

The neck growth on 3 tube model compact without neck grain-boundaries follows Kuczynski's 5th power relation for volume diffusion mechanism with vacancy sink at adjacent free surface.

The neck growth rate in the scale of x^5/a^2 (x : half width of neck, a : radius of wire) on 3 wire model compact with grain boundaries was 2.5 times faster than that on 3 tube model compact without grain boundaries, which is close to the expected value of 2.83.

The neck growth rate on spool model compact, in which neck grain-boundaries were present, was the same as that on 3 tube model compact. This implies that grain boundaries in spool model compact are not effective sink for vacancies. The reason may be due to strong restriction to shrinkage in spool model compact.

(Received March, 15, 1988)

I 緒 言

第1報¹⁾で述べたように、ニッケルや銅の高温焼結においては体積拡散が支配的であると考えられながら、ネックを横切って介在する、いわゆるネック粒界のネック成長速度に対する影響については異なる評価が報告されている^{2,3)}。Pranatis と Seigle²⁾ はニッケルや銅の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巻いて作ったモデル焼結体 (糸巻モデル, あるいは spool model と称する) について焼結実験を行い、ネック粒界の有無によらず焼結速度は同じであるという結果を得た。一方、Ichinose と Kuczynski³⁾ は銅の高温焼結を3本の細線を振り合わせたモデル焼結体 (3 wire model と称する) による実験を行い、ネック粒界のあるネックの成長速度は、ない場合に比べ大きいことを認めた。

この不一致の原因を明らかにするため、ニッケルの各種焼結モデルを用いて、一連の研究を試みた。第1報¹⁾では線引細線を3本軽く振り合わせた3 wire model を用いて焼結実験を行った。この場合にはネック粒界が存在し、観測したネック成長と中心線間の近接、すなわち収縮は、ネック粒界を空孔のシンクとする体積拡散機構

により説明することができた。

そこで、この第2報ではネック粒界を消失させるために考案した3 tube model 焼結体を作製し、ネック成長を観測した。同時に、糸巻状ブロックに線引細線を3～4層最稠密になるように巻いた spool model についても実験を行った。そして、これらの結果と第1報¹⁾での3 wire model の結果を比較検討し、ニッケルの高温焼結の機構、焼結速度に及ぼすネック粒界の影響、および各種モデル焼結体の特性について総括を行った。

II 実験方法

II-1 3 tube model

ネック粒界の介在しないモデル焼結体を得る方法として、銅の場合には^{3,4)}、まず銅の細線にモリブデンをメッキし、次に銅メッキを施した素線を3本用意する。これらを軽く振り合わせて焼結すると、接触したメッキ層間にはネック粒界は介在せず、また内部の線引銅線の再

* 昭和63年3月15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.

結晶と粒成長による粒界移動はモリブデンの不活性マーカー層に妨げられて、ネック部には流入せず、ネック粒界の存在しないネックの成長過程を観察することができる。

ところが、ニッケルの場合には相互溶解度をもたない、適当な不活性マーカー層が考えられないので、ニッケルの電気メッキでできた細管の間に焼結を行わせることができれば、目的とするネック粒界の介在しないネックが得られるとの推論に至った。

そこで、直径 0.15 mm の Ferrovac E の鉄細線上にニッケルを約 $18\mu\text{m}$ の厚さに電着させる（メッキ液組成、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -150 g, NH_4Cl -15 g, H_3BO_3 -15 g, H_2O -1000 cc, 電流密度 10 mA/cm^2 ）。これを 3 本一緒に振り合わせ、 1000°C で 15 min 弱還元性の窒素ガス雰囲気中で予備焼結して、細線間の接触が確保された試料をアクリル樹脂に埋め込む。次に、試料軸に垂直に両端を切断し、5 mm 程度の長さにして、両端面を研磨しておく。そこで、3%硝酸液に漬けて、真空中で 3~4 day 放置すると中心部の鉄線は溶解して、微小なネックを持ったニッケルの電着層からなる 3 tube model 焼結体を得られる。そこで周りのアクリル樹脂をジクロルエタンで完全に溶解させた後、これを試料として 1350° および 1300°C の各温度で 4~50 hr, 弱還元性の窒素ガス雰囲気中で焼結させた。

次に、第 1 報¹⁾と同様に試料をアクリル樹脂に埋め込み、試料軸に垂直に切断し、研磨、腐食後、顕微鏡下でネック幅を測定した。これらの試料のネック部には粒界は横切って介在しておらず、ネック粒界のないモデル焼結体として用いることができた。

II-2 Spool model

純度 99.99% のニッケル棒から糸巻部分が直径 4 mm, 長さ 4 mm のニッケルの糸巻状ブロックを切り出す。次に、これを電解研磨して、表面を平滑にしてから、この上に純度 99.99%, 直径 0.15 mm のニッケル線引細線を最稠密になるように 3~4 層巻きつける。この spool model を素材として 1350°C で 8~50 hr, 弱還元性の窒素ガス雰囲気中で焼結させた。その後、アクリル樹脂に埋め込み、糸巻の軸に沿って切断し、糸巻軸を含む面がでるように研磨、腐食してから、顕微鏡下でネック幅を測定した。

III 実験結果および考察

3 tube model の断面の顕微鏡観察によれば、ネック部を横切るようなネック粒界は介在せず、粒界は全て細管の中心から放射状に入っていた。Photo. 1 は 1300°C で 15 hr 焼結した 3 tube model 焼結体の断面写真を示す。このように放射状に存在する粒界はネックの成長にはなんら影響しないものと考えられ、このモデル焼結体

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

Fig. 1 Schematic representation of 3 wire model compact, 3 tube model compact, and spool model compact.

は粒界の介在しないネックの挙動を調べるのに役立つ。

Fig. 1 はこの一連の研究に用いた焼結モデルの模式図を示す。3 wire model は第 1 報¹⁾で用いたもので、3 本の線引細線を振り合わせて焼結したものである。この場合にはネック粒界が介在し、空孔のシンクとして作用し、ネック成長の加速と収縮をもたらす。3 tube model と spool model はこの第 2 報で用いたものである。3 tube model では粒界は放射状に入っているが、ネック成長には影響しない。spool model で線引細線が最稠密になるように巻いた場合にはネック粒界が介在する。この場合のネック粒界の作用については後述する。

Fig. 2 の黒丸印はネック粒界のない 3 tube model の 1350°C でのネックの半価幅 (x) の細管の外半径 (a) に対する比、と焼結時間 (t) の関係を両対数目盛にプロットしたものである。同時に、第 1 報¹⁾での 3 wire model の結果（白丸印）と対比して示す。これらの直線の勾配はいずれも $1/5$ であり、Kuczynski の体積拡散機構の 5 乗則に従う。ここで、3 tube model の場合、外半径は $94\mu\text{m}$ であり、一方、3 wire model の細線半径は $76\mu\text{m}$ と異なっているので Herring の scaling law⁵⁾ を適用して寸法の違いを考慮する必要がある。すなわち、外半径 $94\mu\text{m}$ の 3 tube model を外半径 $76\mu\text{m}$ の 3 tube model に相当するように時間軸を $(76/94)^3 = 1/1.89$ 倍だけ短縮したものが破線である。ネック粒界の介在する 3 wire model の場合に比較して、寸法差を考慮すれば見掛けの差はかなり小さくなるが、ネック粒界の介在しない 3 tube model のネック成長の割合 x/a (破線) はかなり小さいことが明らかである。 1300°C での焼結の場合にも同様なグラフが得られた。

Fig. 2 Plot of x/a versus time for 3 tube model compact, together with that for 3 wire model compact.

Fig. 3 Plot of x^5/a^2 versus time for 3 tube model compact, together with that for 3 wire model compact.

以上の結果をプロットし直したものが Fig. 3 で、縦軸に x^5/a^2 、横軸に焼結時間 t をとっている。黒丸印と黒三角印がこの 3 tube model の結果であり、それぞれ原点を通る直線に乗っている。同時に、第1報¹⁾でのネック粒界が介在する場合の結果を点線で示す。ここで 1350°C でネック粒界のある場合とない場合の直線の勾配の比を求めると2.5となり、 1300°C に関しても同じく2.5で、予測値 $2\sqrt{2}=2.83$ ³⁾ とかなり良い一致が得られた。

隣接した自由表面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は次式で与えられる³⁾。

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{\gamma V_0 D}{RT} t \quad (1)$$

ここで x はネックの半径幅、 a は細線の半径または細管の外半径、 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。この式を Fig. 3 のネック粒界のない 3 tube model の直線に適用し、 $\gamma=1500$ dyne/cm として自己拡散係数を求めることができる。

このようにして得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. 4 である。同時に、第1報¹⁾で報告したネック粒界の介在する 3 wire model によるネック成長と収縮から得たデータを併記した。今

Fig. 4 Self diffusion coefficients obtained from neck growth on 3 tube compact, together with those obtained from neck growth and shrinkage on 3 wire model compact.

Photo. 2 Photomicrograph of a section through spool model compact sintered at 1350°C for 15 hr.

回得たネック粒界が介在しない場合の自己拡散係数の値はネック粒界が介在する場合の値とほとんど等しく、また収縮のデータから得た値にもかなり近い。

次に、spool model により得たネック成長の結果について述べる。Photo. 2 は spool model により 1350°C で 15 hr 焼結したもので、ネック粒界が介在しているのが分かる。spool model による 1350°C での実験結果を Fig. 5 に、3 wire model と 3 tube model の結果とともに、縦軸に x^5/a^2 、横軸に t をとって示す。spool model の測定点は 3 tube model のそれとほとんど同じ直線上に乗っていて、ネック成長速度が同じである。すなわち、spool model では 3 wire model と同様にネック粒界が介在していたにも拘らず、あたかもネック粒界のないモデルのように振舞っていると考えられる。

この理由としては、spool model における収縮に対する強い拘束が考えられる。糸巻に直接巻いた第 1 層目の細線は糸巻面にネックを形成する。このネック形成は、第 1 層細線間のネック形成による糸巻軸方向の収縮に対する強い拘束となり、結果として第 1 層細線間に介在す

Fig. 5 Plot of x^5/a^2 versus time for spool model compact, together with those for 3 wire model compact and 3 tube model compact.

るネック粒界は空孔のシンクとしての有効な作用をもたないものと考えられる。この考えを拡張すれば、最稠密に巻いた spool model では収縮に対する拘束が強く、ネック粒界は空孔の有効なシンクとしての作用をもたないと推測される。従って、spool model では Pranatis と Seigle²⁾ の報告のようにネック成長に及ぼすネック粒界の影響が現れないのであろう。これに対して、Alexander と Balluffi⁶⁾ が指摘したように、収縮に対する拘束のないモデルとして考えられるのは、あらゆる方向に縮むのに自由な直線状細線を束にしたものであるが、3 wire model はそれに相当すると考えられる。

IV 結 論

ネック粒界を消去するために考案した 3 tube model 焼結体を用いて、ネックの成長挙動を調べた。同時に、通常の spool model 焼結体のネック成長も観察した。これらの結果と第 1 報¹⁾ でのネック粒界の存在する 3 wire model の結果と比較し、以下の結論を得た。

- (1) ネック粒界の介在しない 3 tube model のネック成長は Kuczynski の体積拡散機構の 5 乗則を満足し、隣接した自由表面を空孔のシンクとする拡散により焼結が進む。
- (2) ネック粒界が介在する 3 wire model のネック成長は、介在しない 3 tube model に比較して、 x^5/a^2 の尺度で 2.5 倍であり、2.83 の予想値に近い。
- (3) spool model ではネック粒界が介在するにも拘らず、ネックの成長速度はネック粒界のない 3 tube model と同じであった。これは spool model でのネック粒界が空孔の有効なシンクとして作用しないことを示唆し、

収縮に対する強い拘束状態によるものであろう。

文 献

- 1) 市之瀬, 五十嵐: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 28.
- 2) A. L. Pranatis and L. Seigle: *Powder Metallurgy*, W. Leszynski, Ed., Interscience, New York (1961), 53.

- 3) H. Ichinose and G. C. Kuczynski: *Acta Met.*, **10** (1962), 209.
- 4) 市之瀬, 五十嵐: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 24.
- 5) C. Herring: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 301.
- 6) B. H. Alexander and R. W. Balluffi: *Acta Met.*, **5** (1957), 666.

分 科 会

報 告

第1回高強度材料分科会 (真密度材料委員会)

日 時: 昭和63年11月28日 (月) 14:00~17:00

場 所: 神神戸製鋼所大阪支社

1. 真密度材料委員会出席委員:

河合(委員長, 神鋼), 河野(三菱金属), 常陸(草加代理, 大同特殊鋼), 滝川(神鋼), 清水(武田代理, 住友電工), 阿部(山陽特殊鋼), 中村(日立金属)

①分科会設立の主旨と今後の活動方針

- ・主旨説明に対し, 下記の議論がなされた.
- ・他分科会と重複する面もあるが, 当分科会では材料の立場から機械的特性などを中心とした討議の場とする.
- ・昭和63年度は鉄系, 平成元年度は非鉄系と2年間の活動を予定する.

②予算

- ・講演謝礼はない.
- ・旅費: 大学の先生方(講演時のみ), 企業(なし)

③委員会の開催場所

- ・阪神地区(大阪, 神戸)

④開催頻度

- ・2回/年(6, 11月), 但し, 第2回委員会は平成元年3月末頃開催予定

2. 講演会

16名の参加者があり, 下記3件の発表が行われ, 活発な討議がなされた.

①「粉末工具鋼における炭化物制御法と機械的諸特性

神神戸製鋼所 納富 完至氏

②「可塑成形した焼結高速度工具鋼の諸特質」

日立金属 中村 秀樹氏

③「粉末高速度鋼の炭化物組織と機械的特性の関係について」

大同特殊鋼 常陸 美朝氏

第3回高強度材料分科会 (高強度材料基礎委員会)

日 時: 昭和63年12月20日 (火) 13:30~16:50

(懇親会 名古屋大学教職員会館17:00~18:20)

会 場: 名古屋大学

参加者: 中 重治(金沢工大), 伊藤秀章(名大工), 松平恒昭(豊田中研), 浜本 弘(豊田中研), 山家 莢(東芝タンガロイ), 蜂須賀武治(不二越), 千徳英一(金沢工専)

1. 基礎委員会の今後の講演予定と会の運営について

金沢工大 電気工学 中 重治 委員長

2. 話題提供

「TiC-Cr₃C₂系複合セラミックスの強靱化とクラック形態」 神不二越 研究主幹 蜂須賀武治
TiC-Cr₃C₂系複合セラミックスの強靱化について, 焼結温度が強度及び破壊靱性値に大きく関係し, 強靱化されたセラミックスは, 破壊に生じるクラックが分岐と幅の広い範囲でマイクロクラックを発生し, 結果として高い靱性が得られる報告がなされた. また, このセラミックスを工具材として使用した場合, 従来のサーメットに比べて耐摩耗性が, セラミックスに比べて耐欠損性が大きく改善された.

3. 話題提供

「cBN の反応焼結に及ぼす雰囲気効果」

名大工 伊藤 秀章, 金沢工大 中 重治
単一相の c-BN 焼結体を h-BN に c-BN を種子結晶として添加した原料から, 高圧処理により転移と同時に焼結を進行させ, 生成することができた報告がなされた. この場合の, h-BN からの c-BN の高圧焼結に及ぼす雰囲気前処理効果について特に詳細に報告された.

4. 報告, その他

次回(第4回)基礎委員会予定 平成元年4月12日(水) 金沢工大 LC 会議室13:30~16:30 話題提供 山家 莢 委員(東芝タンガロイ), 他1名を予定しています. また, 第5回基礎委員会を平成元年9月中旬に金沢工大で行う予定.