圧縮変形したステンレス鋼巻線の焼結挙動

黒木 英憲^{☆1}, 平石 雅弘^{☆2}, 木村 尚^{☆3}

^{☆1} 広島大学工学部第一類, 〒724 東広島市鏡山1-4-1.

^{☆2} 広島大学大学院, 〒724 東広島市鏡山1-4-1, [(現) 株式会社島津製作所]

^{☆3} 元(株)豊田中央研究所, 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町.

Sintering of Wire-wound Compacts after Pressing and Deformation

Hidenori Kuroki^{☆1}, Masahiro Hiraishi^{☆2} and Takashi Kimura^{☆3}

^{☆1} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama Higashi-hiroshima 724.

^{☆2} Department of Material Engineering, Graduate School, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama Higashi-hiroshima 724, Present address: Shimazu Corp.

^{☆3} Toyota Central R & D Labs., Inc., Nagakute-cho Aichi-gun 480-11, Present address: Tokyo Sintered Metals Co. Ltd.

Received April 30, 1991

18 Cr-8 Ni stainless steel wires 0.160 mm and 0.035 mm in diameters were wound in layers on core rods of the same steel. Before sintering in hydrogen, the wire layers were cold-pressed in the direction along core axis to form flat contact areas between wires, with widths of one third of the each original wire diameter. Welds between contacting surfaces of wires were observed on sections of the wire layers by optical and scanning-electron microscopes.

The initial stage of sintering begins by the formation of micro welds at some points between contacting surfaces. The welds grow and coalesce with each other eliminating micro pores between them to occupy whole the flat contacts between wires. The activation energy of welding 60% of the flat area is lower than that for grain boundary diffusion of iron in a stainless steel. The energy of welding 90% is similar to that for volume diffusion. Welding rates during the initial stage of sintering are independent on wire diameter. The growth of a whole neck proceeds more rapidly between smaller wires than between larger ones. Curvatures of the necks are independent on wire diameter.

I 緒 言

焼結機構を定量的に研究する場合、巻線モデルは、軸を通る断面上に線の断面を粉末のモデルとして規則正しく並べることが容易なので、個別粒子ではなく多数の粒子から成る粉末集合体のモデルとして適している¹⁾。

ところでこの巻線モデルに対して、従来大きな冷間圧縮を行った例はない。しかし一般に焼結による組織形成では、粉末粒子同士または線同士の接触面の形状が焼結に影響する重要な要素の一つと考えられる²⁾。従って、通常の機械部品のように粉末をまず圧縮成形し、続いて焼結を施して製造する場合、圧縮で生じた粒子同士の変

形接触面の状況が焼結を左右するであろう。しかも実際の生産では焼結が比較的短時間で済まされる場合が多いので、粒子間の変形接触面の微視的凹凸部で起こる初期焼結過程を解明することが、工業的な焼結を理解する上で極めて重要な課題であると思われる。

そこで、本研究ではステンレス鋼巻線試料を軸に平行に冷間加圧し、線同士の間で圧縮変形によって生じた接触面の接合過程について、各種焼結条件の影響を調査した。

II 実験方法

II-1 試料の作製

(a) 構造：概略を Fig. 1 に示す。線としては、各種焼結条件の影響を調べるための標準的な試料にステンレス鋼 SUS304 (18 Cr-8 Ni), $\phi 0.160$ mm のものを用いた外、線径の影響を調べるためには同じ材質の $\phi 0.035$ mm の線も用いた。巻き方は、耐力に等しい張力を与えながら 1 層に 17~18 回巻き、合計で 5 層巻いた。フランジはネジを緩めれば可動となるので、冷間圧縮時及び加圧焼結時に線に荷重を加えることができ、またネジを締めれば変形した巻線の密着状態を維持できるようになっている。

(b) 圧縮：粉末の加圧成形にならって巻線試料を圧縮し、Fig. 2 に示す変形を線の断面に与えた。それには Fig. 3 のように上下パンチの間で加圧ジグを介して試料

Fig. 1 The structure of a wire-wound compact with a mobile flange and a screw to fix it.

Fig. 2 Deformation of the wound wire layers.
(a) before pressing, (b) after pressing

Fig. 3 The pressing tool set for wire-wound compacts instrumented with a couple of electronic micrometers.

をはさみ、電気マイクロメータで変位を読み取りつつ加圧した。この際、接触した部分の長さが線自体の直径のほぼ 1/3 になるまで変形したが、それに必要な荷重は予め圧縮試験を行って $\phi 0.160$ mm の試料では 3330 N, $\phi 0.035$ mm の試料では 650 N に決定した。

(c) 焼結：焼結は、一定温度に保持して純水素を通じている炉中に試料を挿入して行い、所定の時間が経過した後、同雰囲気のまま冷却帯に移動して冷却した。温度は 1263 K 及び 1363 K, 1463 K を採用し、各温度で保持時間を変えた。また、試料に錘を載せた状態で加圧焼結も行った。

なお焼結時間の値に対しては、試料の昇温中における拡散の遅れ量及び降温中における拡散の継続量を、焼結温度における時間に換算して³⁾ 補正した。これによる補正は最も大きい 1263 K の場合に 489 sec の減算であった。

II-2 焼結状況の評価

焼結した試料は樹脂に埋め込んで断面を研磨し、光学顕微鏡ないし走査型電子顕微鏡で観察した。

(a) 焼結率：圧縮と焼結を済ませた試料の断面上で、圧縮によって変形・接触した部分の焼結度を表す値として焼結率を定義した。

$$\text{焼結率} = A/A_0 \quad (1)$$

ここで Fig. 4 のように、

A_0 : 圧縮によって変形・接触し、線間の距離が $0.6 \mu\text{m}$ (これは、向かい合う変形面間の距離として、未焼結試料中の隣接 2 線間で実測された最大値である) 以下になった部分の長さ。

A : A_0 中で焼結によって接合した部分の長さの総和。

なお焼結率の測定は第三層の線同士について行った。この層では巻線の両端がフランジに直接に接触し、同一層内の線同士の接触変形が確実に起こると考えられるからである。

(b) 変形・接触部の長さ：本来ならば上記の A_0 の値は焼結前に測定しなければならないが、その測定は難しいので、本実験では焼結後の断面上で測定し、それが焼結前の同じ試料の同じネックにおける値と変わっていないことを確認する。まず Fig. 5 のように焼結後の試料の断面上で B を実測し、線径に等しい円上に B と同間隔の平行線を引き、弦の長さ A_0' を求める。線が塑性変形するので、 A_0 はこの A_0' と等しくはないが、本実験の場

Fig. 4 Measurement of the sintered ratio at a contact between wires.

Fig. 5 Determination of the width of flat contacting surfaces between wires.

- (a) measuring A_0 and B
(b) determining A_0' from B

合は B の値が平均値 0.148 mm の上下 7% の範囲に入っているの、同じネックの A_0 と A_0' は近似的に比例していると考えてよいであろう。すなわち、焼結による変化がなければ比 A_0/A_0' は一定値を取ると推測される。従って焼結条件の異なる試料について A_0/A_0' の値を比べれば、 A_0 の値が焼結中に変化したかどうかを判断できると思われる。以上の考えを適用したところ、後述のように $\phi 0.160 \text{ mm}$ の試料では焼結前の A_0 の値と焼結後の同じ試料における値とが変わっていないので、焼結後の値を分母に用いるだけで焼結率が求められる。しかし、 $\phi 0.035 \text{ mm}$ の試料では、後掲 Fig. 7 のように高温・長時間の焼結によって当初の変形・接触部の外側まで接合が進むので、次の方法で焼結の進行による A_0 値の増加の影響を補正する。焼結初期の試料で観察される接触面のネックは接触面より大きくないはずであるから、その段階では、

$$A_0 = CA_0' \quad (2)$$

であろう。この比例定数 C はネックが変形面の外側まで成長していない試料を観察して得られる。それには低温、短時間の焼結を行った試料を3個選び、 A_0/A_0' の値を平均した。この方法で求めた C と各試料の A_0' の積を (1) 式の A_0 の代わりに用いれば、

$$\text{補正焼結率} = A/CA_0' \quad (3)$$

である。

(c) ネックの曲率半径：線間接触部の外側表面の曲率半径である。50000倍の写真と画像解析装置を用いて断面の輪郭線上の3点の座標を測定し、その3点を通る円の半径を算出して曲率半径とした。

III 結 果

III-1 変形・接触部の長さの変化

焼結率を求める際、(1) 式の A_0 として焼結前の長さの代わりに焼結後の長さを用いて良いかどうかを検討するため、本実験の全試料について焼結後の A_0 と Fig. 5 に図解した A_0' の比を調べた。成形・焼結条件に対して

Fig. 6 A_0/A_0' ratios in 0.160 mm wire compacts.

- (a) sintered at 1263 K
(b) sintered at 1363 K
(c) sintered at 1463 K
(d) sintered under various pressures at 1263 K for 52 min

Fig. 7 A_0/A_0' ratios in 0.035 mm wire compacts.

- (a) all the obtained data
(b) enlarged figure of (a)

A_0/A_0' の値は $\phi 0.160 \text{ mm}$ の試料では Fig. 6, また $\phi 0.035 \text{ mm}$ の試料では Fig. 7 のようになった。ただし Fig. 7 では焼結温度と時間を拡散量に比例する Dt でまとめ、同図 (b) は Dt が小さい段階の詳細図である。Fig. 6 によると $\phi 0.160 \text{ mm}$ の試料では多少ばらつきがあるが、 A_0/A_0' の値は焼結温度及び時間、また加圧焼

結における焼結中の加圧力に関係なく、常にはほぼ一定の値を示すので、接触部の長さ A_0 は焼結前の値とほとんど変わっていないと推測される。すなわち、これらの試料では焼結が変形・接触部の内側で起こり、外に向かって広がっていない。従って、焼結度合を表すための基準値 A_0 として焼結後に測定した値を用いることは、 $\phi 0.160$ mm の試料の場合は妥当であろう。

一方 $\phi 0.035$ mm の試料では、Fig. 7 のように Dt が大きい場合、すなわち高温・長時間の試料で、明らかに A/A_0 の値が初期に比べて高くなっており、変形・接触部の外側まで接合が進んでいることが分かる。従って、この線径では、焼結後に求めた A_0 を焼結度合を表す値（焼結率）の基準として用いることは不適當であり、(3) 式のような補正が必要になる。

III-2 焼結の進行

圧縮された線同士が焼結する時、まず接触面が接合すると考えられるので、加圧によって変形・接触した部分の焼結率について、時間による変化を調べた。1263 K、

及び 1363 K、1463 K における焼結率対時間の曲線を Fig. 8 (a)~(c) に示す。これによれば、いずれの温度でも焼結率は初め急速に増加し、その後ゆるやかに1.0に漸近する。そのときの接触面の変化を見ると、Fig. 9 の光学顕微鏡写真に示すように、面内のいくつかの箇所が生じた微視的結合が成長するに伴い、間に存在する微細な気孔が次第に消滅し、接合面が接触面全体に広がった。

III-3 焼結の活性化エネルギー

各温度における焼結率対焼結時間の曲線 Fig. 8 から焼結率0.6及び0.9の場合の $1nt$ 対 $1/T$ の関係を求めて Fig. 10 を得た。温度の点は少ないが、このプロットを直線とみなして算出した活性化エネルギーは、焼結率0.6では 129 kJ/mol、同0.9では 265 kJ/mol であった。ここで焼結率0.6に対する値はステンレス鋼中の鉄の粒界拡散の活性化エネルギー (180 kJ/mol) よりかなり小さく、他方、焼結率0.9に対する値は同じくステンレス鋼中の鉄の体積拡散の活性化エネルギー (284 kJ/mol) にかなり近い値である。

III-4 焼結中の加圧力の影響

焼結中に大きな圧力を加えるとホットプレスで知られているように緻密化が促進される。しかし、焼結ひずみの防止を目指して圧粉体の上に載せたセラミックス製治具などによる小さな力は、効果を調べた例が見当たらない。そこで、2910 g~5820 g の錘を載せた状態で焼結した結果が Fig. 11 である。同図は焼結前の線間の接触平面に加わる焼結中の圧力に対して焼結率を示している。これによれば 5 MPa までの圧力は焼結率に影響しないが、それ以上では圧力とともに焼結率が上昇した。

III-5 焼結の進行に及ぼす線径の影響

一般に粉末の焼結は、粗粉末に比べて微粉末の方が進行が速いと言われているので、 $\phi 0.035$ mm の線を用いた結果を $\phi 0.160$ mm の場合と比較した。まず $\phi 0.035$ mm の線を用いた試料を 1263 K で 22 min 及び 232 min、また 1463 K では 0.22 min 及び 14 min、294 min 焼結して焼結率を求め、 $\phi 0.160$ mm の試料と比較した結果を Fig. 12 に示す。同図では焼結温度と時間を拡散量に比例する Dt にまとめており、同図 (b) は Dt が小さい段階の詳細図である。ただし、 D を求めるための D_0 及び Q としては 18-8 ステンレス鋼中の鉄の拡散に対する値、 $D_0 = 0.58 \text{ cm}^2/\text{sec}$ 及び $Q = 67.1 \text{ kcal/mol}$ を用いた。

Fig. 12 によると Dt の小さい焼結初期では焼結率に線径の影響は認められなかった。しかし Dt の大きい高温・長時間側では、 $\phi 0.160$ mm の試料の焼結率が1.0に漸近し、本研究の範囲では1.0以上になっていないのに対し、 $\phi 0.035$ mm の試料のそれは1.0を越えて上昇していた。

次に、このように線径の異なる2種の試料について、接触部に生じたネックの外表面（切断面で見えるネックの

Fig. 8 Change of the sintered ratio with the time.
(a) sintered at 1263 K
(b) sintered at 1363 K
(c) sintered at 1463 K

Fig. 9 Progress of sintering between contacting surfaces.

- (a) before sintering
 (b) sintered at 1263 K for 52 min
 (c) sintered at 1263 K for 509 min
 (d) sintered at 1263 K for 776 min

Fig. 10 The $\ln t$ versus $1/T$ relations for sintered ratios of 0.6 and 0.9.

Fig. 11 Change of the sintered ratio with the pressure applied during sintering at 1263 K for 52 min.

両端)の曲率半径を比較した。ここでは $\phi 0.160$ mm 及び $\phi 0.035$ mm の試料の内, 1263 K で 30 min 焼結したものと, 1463 K で 5 hr 焼結したものについて調査した。その結果, ネック表面の曲率半径の測定値は大きくばらついたが, 平均値に注目すると, Fig. 13 に示すように焼結条件が等しければほぼ等しい値となり, 線径に関係ないことが分かった。

N 考 察

N-1 焼結の進行

加圧によって変形・接触した面で焼結前に起こると予想される再結晶や粒成長の段階を, 本実験では別個に調査してはいないが, 時間によるネック輪郭の変化をまとめれば, 焼結は次のように進行していると考えられる。

変形した鋼線の接触面は一見平坦で完全に接触しているように見えるが, 実際は Fig. 14 (a) のように細かな凹凸を持ち, 微視的な真の接点と微細な空隙によって構成されているであろう。微視的接点では試料が焼結温度に加熱されると, 再結晶及び粒成長の後, 原子移動が表面積を減少させる方向に進むので, ごく短時間に接合が起こると思われる。次に微視的接合面で取り囲まれた接触面中の気孔に注目すれば, 表面張力が働き, 同図 (c) のように丸みを帯び, (d) のように球形になり, さらに (e)

Fig. 12 The sintered ratio versus Dt relations in 0.160 mm and 0.035 mm wire compacts.
(a) all the obtained data
(b) enlarged figure of (a)

のように消滅するであろう。その時の原子の移動機構を論じるには、調査した温度の数が少ないが、一応、本実験の範囲内では温度によって機構が変化しないと考える。そうすれば、接触面の結合中期（焼結率=0.6）までの段階では、活性化エネルギーが粒界拡散の値より若干小さいことから、表面拡散が寄与しているであろうと推測される。結合が後期（焼結率=0.9）になると活

Fig. 13 The neck radius versus Dt relations in 0.160 mm and 0.035 mm wire compacts.

性化エネルギーが大きくなるから、体積拡散機構が主と考えられる。このように結合の度合いが高い段階で活性化エネルギーが大きくなる傾向は、ステンレス鋼粉の焼結データでも認められている⁷⁾。

IV-2 一軸圧力による焼結の促進

接触して変形した2つの線の間には、加圧・除荷に伴うスプリングバックで微視的間隙が生じており、もし焼結中にある程度以上の圧力が加えられると、再接触した面で微視的気孔の減少と真の接触面積の増加が起こるであろう。このような圧力は焼結の促進をもたらすと期待され、本実験の焼結中に影響が見られ始める圧力 5 MPa がその変形に必要な圧力の下限值と考えられる。参考までに SUS304 のクリープ強度を見ると、1089 K・クリープ速度 0.00001%/hr において約 7.84 MPa であり⁸⁾、条件は多少違うが、上記の圧力にかなり近い数値であった。

IV-3 焼結の進行に及ぼす線径の影響

加圧によって変形・接触した線同士が焼結するとき、まず前述のような過程を経て接触面の接合が起こると考えられる。この段階では接触面内部における接合過程であるため、進行状況に線径による違いはないと予想され、それは Fig. 12 において焼結率1.0以下の場合に、線径の

Fig. 14 Illustration of the sintering process which begins at (a) and ends at (e).

Fig. 15 Necks after sintering at 1463 K for 5 hr.
(a) 0.035 mm wire compact
(b) 0.160 mm wire compact

Fig. 16 Diffusing routes of atoms for the neck growth.
(a) 0.035 mm wire compact
(b) 0.160 mm wire compact

影響が見られないことによって確かめられる。

次に接触面の接合が完了してネックの外側が丸みを帯びる方向に進むとき、同じ焼結条件ではネック外周の曲率半径が線径に関係なく等しかったのに対し、外周とのつながり方には差がみられた。すなわち、 $\phi 0.035$ mm の試料では Fig. 15 (a) に示すように線の外形の円弧にネック部分の曲線が滑らかにつながっているのに対し、

$\phi 0.160$ mm の試料では同図 (b) のように一見ネック両端で線間に未焼結部分が存在して、その間隙が拡大しているような形になっていた。これは、 $\phi 0.035$ mm の試料ではネック自体の曲率半径が線径と比べて 1 桁程度しか変わらないため、ネックに向かう原子の発生源がネック付近に限定されず、Fig. 16 (a) のように線全体から原子が移動してくるのであろう。他方、 $\phi 0.160$ mm の試料ではネック部分が原子で埋められるとき、Fig. 16 (b) のようにネック付近から原子が移動してくると思われる。その結果、 $\phi 0.035$ mm の試料ではネックが外側になめらかに連なる形に成長するが、 $\phi 0.160$ mm の試料では原子の移動がネック付近のみで起こり、外側との境界が消失しないと思われる。

V 結 論

ステンレス鋼巻線試料を軸に平行に冷間加圧し、線同士の間で圧縮変形によって生じた接触面の接合過程について各種焼結条件の影響を調査した。結果は次の通りである。

- (1) 接触面の接合は初め急激に起こり、その後緩やかに進行した。そのとき、まず面内のいくつかの箇所でも微視的に接合が生じ、その成長に伴って間に存在する微視的気孔が消滅し、接合面が接触面全体に広がっていった。
- (2) 接触面が 60% 接合するまでの焼結の活性化エネルギーはステンレス鋼中の鉄の粒界拡散における値より小さかった。また、90% 接合するまでの焼結の活性化エネルギーはステンレス鋼中の鉄の体積拡散における値に近かった。
- (3) 焼結中に加圧力を与えると 5 MPa 以上でその効果が見られた。
- (4) 線径の異なった試料を用いても、接触面の接合段階では両者の焼結速度に違いは見られなかった。しかしその後のネックの成長段階は、線径の小さい試料の方が大きな試料に比べて速く起こった。
- (5) 焼結条件が等しければ、ネック外周の曲率半径は線径に関係なく等しい値を示した。

本研究を発表するに際し、広島大学の卒業研究として精力的に実験された北山敏史（現在東洋紡㈱）及び大橋達弘（現在三菱重工㈱）の両氏、ステンレス鋼粉の焼結に関する討論に応じて下さった九州大学工学部の徳永洋一教授及び鎌田政智助手、また試料鋼線を提供された日本精線㈱に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) B. H. Alexander and R. W. Balluffi: Acta Met., 5 (1957),

- 666.
 - 2) M. Slesar, E. Dudrova, L. Parilak, M. Besterci and E. Rudnayova : *Sci. of Sintering*, **19** (1987), 17.
 - 3) P. Guiraldenq : *Diffusion les Metaux* (技術者の拡散入門), 平野・岡田訳 (1984), 113, 共立出版.
 - 4) 増本 : ステンレス鋼便覧 (1973), 32, 日刊工業新聞社.
 - 5) F. V. Lenel : *Powder Metallurgy* (1980), 218, M. P. I. F.
 - 6) 若林・渡辺 : 新版粉末冶金 (1976), 31, 技術書院.
 - 7) R. M. German : *Metallurgical Trans. A*, **7A** (1976), 1879.
 - 8) 牟田 : ステンレス鋼便覧 (1973), 432, 日刊工業新聞社.
-