

液相焼結機構の研究

代表研究者： 小原 嗣朗 （東京理科大学）

要旨

この実験の目的は、液相焼結の過程における固相粒子の挙動および焼結の機構を明らかにすることである。液相焼結とは、固相と液相が共存する状態で行われる焼結法であるが、一般に地上において液相焼結を行うと、重力の影響によって固相物質と液相物質の密度の差による偏析などの現象を生じやすく、実験結果と理論を比較することが難しい。重力の影響の少ない宇宙環境で実験を行うことによって、液相焼結における固相粒子の挙動をより正確に解明することが可能であると考えられる。

宇宙実験用として、WとNiの粉末を3, 7, 15, 20, 30 mass % Niの割合に混合した5種類の粉末を円柱状に圧縮成形した試料を2組作り、微小重力環境において、1500℃でそれぞれ60 min および180 minの焼結を行うことを計画した。

宇宙実験は、(M12-A) 実験として、1組の試料について60 minの焼結を行い、そのつぎに(M12-B) 実験として、もう1組の試料の180 minの焼結を行うという予定であったが、今回行われた宇宙実験期間中にスペースシャトル内のNo.10 ラックにトラブルが生じたために、予定の実験計画が変更された。最初に行われることになっていた(M12-A) 実験がこのトラブルのために延期となりスキップされて、(M-12B) 実験の方が予定通りに行われた。(M-12A) 実験は、続いてつぎの日に行われた。しかし、宇宙実験中に記録された各種のデータを解析した結果、どちらの実験も内容的には予定された計画とあまり差がなく進行したことが確認された。

宇宙実験終了後返却された試料について、各種の測定を行った。焼結終了後の試験片の形状は、焼結時に試験片内に存在する液相の量によって差があり、3% および7% Niの試験片は焼結後も最初の円柱状の形状を保ったが、15%、20% および30% Niの試験片は、焼結によって円柱形から球形に変化した。これらの球形になった試験片は、直径の値の方向による差がほとんどなく、真球に近い形であるということが確認された。このような実験結果から、液体と微細な固相粒子の混合物は、試験片の表面に連続した液体の層が形成されると、表面張力の作用によって微小重力下では液体と全く同様な挙動を示す、ということが明らかにされた。焼結時間が長くなると、試験片の形状に変化が生じ、球状の形がゆがんでくるとともに、固相粒子が凝集する傾向があるということが認められた。この他にも解析はなお進行中である。

はじめに

液相焼結 (Liquid Phase Sintering) とは、例えば、2種類の金属の粉末を混合して圧縮して作った圧粉体を、一方の金属の融点より高い温度に保つと、その金属は融解して液相を構成するが、他方の金属は固体状態であるので、液相の中に微細な固相粒子が分散した状態になり、それによってすぐれた特性をもつ材料を作るという技術であって、古くから工業的に広く応用されている。

液相焼結は、つぎの3つの段階を経て進行すると考えられている¹⁾。

- (1) 再配列 (Rearrangement)
- (2) 溶解-再析出 (Solution-Recipitation)
- (3) 合体 (Coalescence)

これらの過程は、いずれも得られた材料の特性に影響をもつが、この中で溶解-再析出過程は固相粒子の成長を伴い、その平均粒径や分布状態に影響するので、すぐれた性質の材料を得るためには、この過程の正確な把握が特に重要である。

液相焼結における固相粒子の挙動を研究するためには、液相中で固相粒子が一様に分散した状態を作って分散固相粒子の挙動を測定する必要がある²⁾。しかし、地上における実験では重力の影響を受けるために、図1に示すように、液相物質と固相物質の密度差により固相粒子の沈降あるいは浮上が起こって固相粒子の接触という現象を生じるため、液相中における固相粒子の一様な分散状態を実現することが困難である³⁾。このため、無重力あるいは微小重力状態で実験を行うならば、固相粒子の理論的な挙動に近い現象を観察することが可能になると考えられる。

液相焼結の実験を行うための金属の組み合わせ⁴⁾については、多数の選択が可能である。図2は、各種の金属の融点と密度の関係を示したものである⁵⁾。この図の上で右上がりの線で結ばれる2種類の金属を選ぶと、図1で示した沈降現象が生じ、右下がりの線で結ばれる2種類の金属を選ぶと、逆に浮上現象が生じる。また、直線の傾きが急なほど沈降あるいは浮上の傾向が強い。

予備実験として、各種の組み合わせの金属について実験を行った。特にAlを液相にすると融点が高いので種々な面で実験がしやすいという利点があるため、Al-Cu、Al-Feなどの系についての実験を行ったが、液相がAlの場合は反応性が強くて焼結中の溶解-再析出過程をコントロールすることが困難であったので、宇宙実験に用いる系としては適当でないということがわかった。つぎにNi-W系について実験を行なったが、この系はAl基の系の場合のような難点はなかった。液相がAlの場合に比べて、液相がNiの場合はNiの方が融点が高いので実験には困難な面があるが、解析がしやすいという点からNi-W系を宇宙実験用にした。

液相焼結における固相粒子の挙動は、液相の体積率によって非常に異なるので、実験は各種の体積率のNi-W系の試料を用いて行うことにした。3, 7, 15, 20, 30 mass % Niの組成の試料を用いたが、NiとWの物性値および質量率と体積率の比較などを表1に示す。この表の体積率の値から明らかなように、15 mass % Ni以上の試料中では、液相が大体連続になる。

この研究の目的は、宇宙で液相焼結の実験を行うことによって、地上では実現困難な液相内における固相粒子の理想的な分散状態を実現し、その理論的な解析を行うことによって、液相焼結における固相粒子の挙動を明らかにすることである。このような研究によって得られる液相焼結における固相粒子の挙動の理論的な解析の結果は、実際の液相焼結の利用面において貢献するところが大きいと期待される。

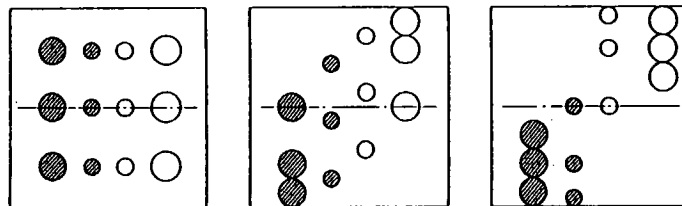


図1 液相中における固相粒子の沈降および浮上

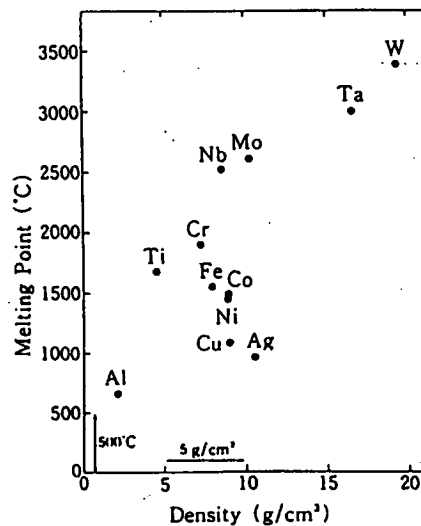


図2 各種金属の融点と密度の関係

表1 Ni, Wの物性値および質量率と体積率の比較

| Material | Melting point | Density |
|----------|---------------|------------------------|
| W | 3410 °C | 19.3 g/cm ³ |
| Ni | 1453 °C | 8.9 g/cm ³ |

| | | | | | |
|----------|-----|------|------|------|------|
| mass% Ni | 3 | 7 | 15 | 20 | 30 |
| vol% Ni | 6.3 | 14.1 | 27.8 | 35.2 | 48.1 |

実験方法

(試料調製)

タングステン粉末とニッケル粉末を 3, 7, 15, 20, 30 mass % Ni の組成になるように混合して混合粉末を作り、金型を用いて ϕ 10 mm x H 10 mm の圧粉体に成形した。これを水素雰囲気、1200°C, 60 min の予備焼結を行ったものを試料とした。実験用の試料は、各組成のものが各 2 個である。

予備焼結を行った試料 1 個ずつをそれぞれアルミナ製のレセプタクルに入れ、各組成の試料 1 個ずつを取って 5 個を 1 組としたものを 2 組作り、それぞれの組を窒化ボロン製のコンテナに入れて窒化ボロン製の蓋をネジ止めし、窒化ボロン製の二重ナットでロックした。これをさらにタンタル製のカプセルに封入して真空排気し、アルゴンガス (100 Torr at 20 °C) を封入した。さらに二重のタンタル製のカプセルに封入した後、それぞれをタンタル製のカートリッジに組入れた。このようにして作った 2 組のカートリッジを、宇宙実験用試料として NASA に渡した。

試料、レセプタクル、コンテナおよびカプセルの形状および寸法を、図 3 に、またカートリッジの形状および寸法を、図 4 に示す。

アルミナ製レセプタクルは、一番内側で直接試料と接するので熔融 Ni と接触しても反応を起こさない物質としてアルミナを選択した。窒化ボロン製コンテナは、窒化ボロンが耐熱性のあるセラミックとしては機械加工が可能であるという点で選択した。窒化ボロン製のコンテナと蓋には機械加工によってネジを切り、蓋をネジ止めにして窒化ボロン製の二重ナットでロックした。これは 5 個のレセプタクルをまとめて容器内に固定するためである。また、蓋には気体を抜きやすくするために、孔があけてある。その外側のタンタル製のカプセルは気密容器とするため、コンテナを入れてから、真空排気してアルゴンガスを封入した。さらに外側の二重のタンタル製のカプセルは、NASA の安全基準によって三重封入が要求されたために加えられたものである。最初は二重封入として設計されていたのであるが、これが後から三重封入が必要とされたために改造したが、スペース的に非常に無理であったので、カプセルの壁面を薄くする事によって調節した。このために、1 番内側と 2 番目のカプセルは 0.7 mm 厚、3 番目のカプセルは 1.35 mm 厚である。またカプセルが相互に拡散接合を起こさないように、カプセルの内面にはアルミナのコーティングを施した。カプセルは、カートリッジ内にネジ止めされ、カートリッジを炉に挿入することによって試料は炉内の所定の位置にセットされる。

振動あるいは衝撃を防止するために、各試料とレセプタクルの隙間および積み重ねたレセプタクルの上下とコンテナの隙間に、アルミナファイバーを少量詰めた。予備実験として行った振動試験では、コンテナおよびカプセルは十分な強度をもち、またこのような試料保持方法が、打ち上げ時の振動や衝撃に十分耐えることが証明された。

(焼結実験)

宇宙空間において、上記の試料カートリッジを高温加圧型電気炉(LIF)中で加熱して焼結実験を行った。焼結実験は、最初PIによって試料カートリッジが高温加圧型電気炉(LIF)にセットされて炉内の排気を行った後、電源を入ると昇温と所定温度における保持が自動的に進行する。所定の保持時間を経過した後に、炉内にHeガスが導入されてカートリッジに吹き付けられ、試料は急速に冷却される。この間にNiの融点を横切るので、液相が凝固する。その後Heガスがいったん排気され、真空に保たれた中で冷却が進んだ後、再びHeガスが導入されて、室温まで冷却が進行して実験が完了する。

図4に、実験に使用した高温加圧型電気炉(LIF)の構造とカートリッジおよび試料の位置を示す。

実験条件は、次の通りである。

| | | |
|-------|---------|-----------|
| 焼結温度： | 1550℃ | |
| 焼結時間： | 60 min | (M-12A実験) |
| | 180 min | (M-12B実験) |

これらの条件にしたがって、スペースシャトル内で焼結実験が実施された。実験が実際に行われた時間は、次のようである。

実験実施時間

| | |
|--------|------------------------------|
| M-12A： | 1992 9/16/ 2:43 ~ 9/16/ 7:23 |
| M-12B： | 1992 9/15/10:13 ~ 9/15/18:53 |

M-12A実験とM-12B実験の実施順序が逆であるのは、飛行実験中に材料実験用のラックに故障が起きたため、当初予定されていた実験順序が変更されM-12B実験は予定通り実施されたが、M-12A実験は予定が延期されて、M-12B実験後に実施されたためである。

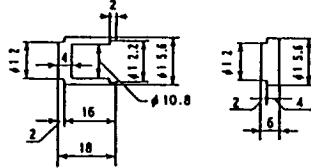
(解析)

宇宙空間における焼結実験終了後地上に戻された試料の引渡しを受けた後最初に外形についての観察と精密な測定を行った。その後各試料を切断して断面を作り、研磨、エッチングを行って顕微鏡により微細組織の観察を行った。つぎに、Ni液相内に分布したW固相粒子の測定を行って、平均粒子径、粒径分布、粒子の接触率、粒子間の液相幅などを求め、統計的処理を行って液相焼結における固相粒子の成長過程の分析を行った。その結果を、対照実験として地上で行った焼結実験の結果と比較して、理論的な過程の推定を行う。(これらの処理については、一部進行中のものもある。)

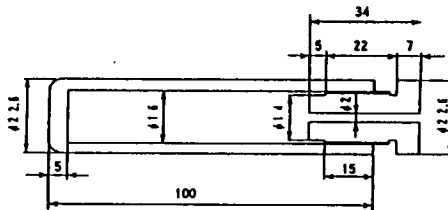
Sample



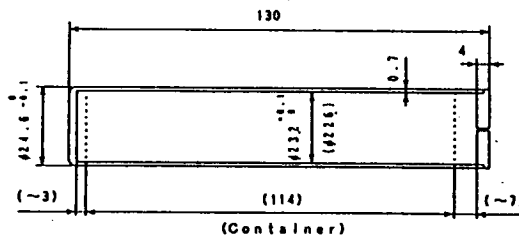
Receptacle



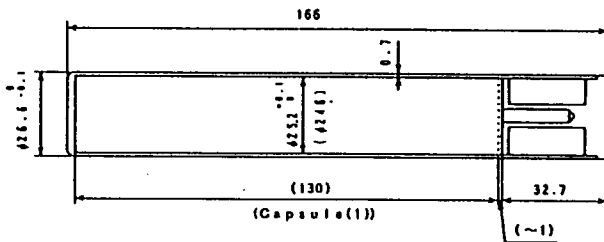
Container



Capsule(1)



Capsule(2)



Capsule(3)

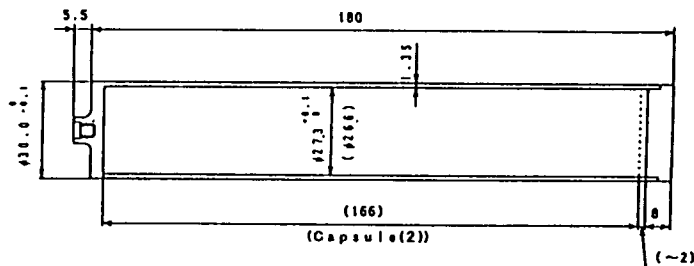


図3 試料，レセプタクル，コンテナ，カプセルの形状と寸法

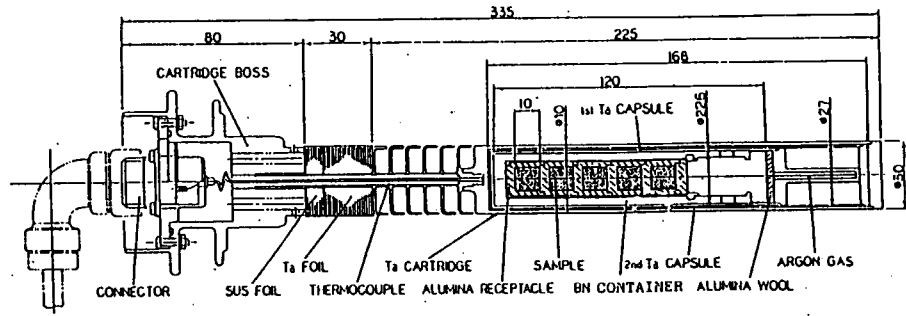


図 4 カートリッジの構造と寸法

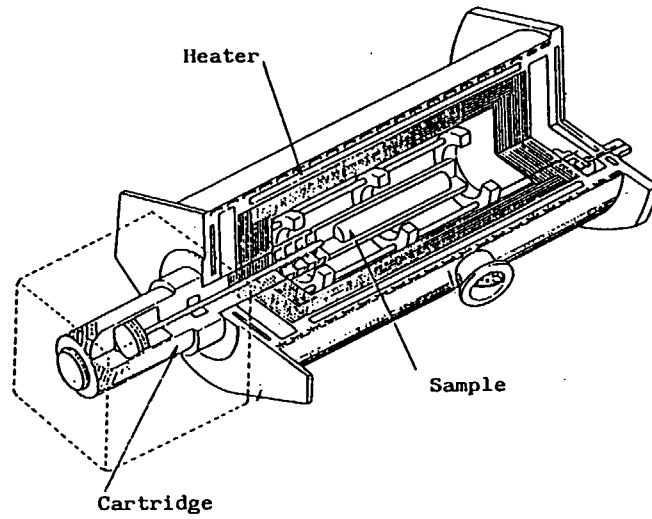


図 5 高温加圧型電気炉の構造とカートリッジの挿入位置

実験結果

実験中に地上に送られてきた焼結実験中の試料および炉の外壁の温度のデータから得られた結果を、図6に示す。また、最初に想定した実験計画の試料の温度変化を、図7に示す。これらの図からは大体予想通りに実験が進行したと判断されるが、実験中のデータと最初に想定した実験計画の細部を比較した結果は、表2に示す通りである。この結果からみると、実験はほとんど計画通りに実施されたといえる。試料の冷却速度において想定値と異なる点が認められる。特に第2段階の冷却速度には大きい差があるが、この過程は既に液相の凝固が終了した後であるから、この差は実験結果に対して影響を及ぼすものではないと考える。

実験終了後の試料は、1992年12月24日（実験終了後約3カ月経過）にIHIを通じて引き渡しが行われた。引き渡し時におけるカートリッジの外観には、特に異常は認められなかった。IHIによってカートリッジからカプセルが取り出され、カプセルからコンテナが取り出された。その際にM-12B実験のコンテナの一部が破壊された。コンテナは内容物を含んだ状態でPIに引き渡された。

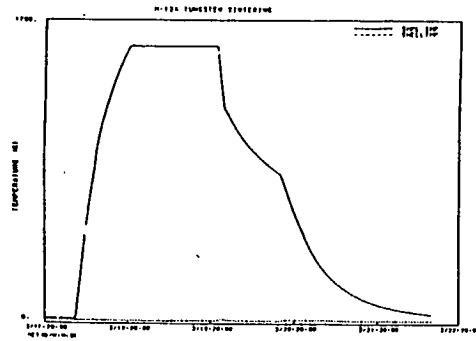
窒化ボロン製のコンテナは1550°Cまでの加熱によって質的にかなり変化したようにみえた。また、窒化ボロンは、強度的には多少劣化したようであった。アルミナ製レセプタクルには、あまり変化は認められなかった。しかし、振動防止用に入れたアルミナウールは、コンテナ内に入れたものは変化が認められなかったが、レセプタクル内に入れたものは、試料と直接接した部分に変化が認められた。

宇宙実験で焼結された試料を、地上で焼結された試料と比較して図8に示す。ここに示されるように、宇宙実験、地上実験を含めて、焼結された試料はNiの体積率が低いものと、体積率が高いもので形状が異なる。すなわち、3%Niおよび7%Niの試料では元の圧粉体の形状である円柱状の形が保たれているが、15%Ni、20%Ni、30%Niの試料は円柱形の形状が失われる。

低体積率の試料は、特に3%Niの試料では宇宙実験と地上実験との形状の差がほとんど無くて、重力の影響があまり無いことを示している。しかし、15%Niの試料では、試料の下部が変形していて地上実験では重力の影響があったことを示している。

高体積率の試料は、地上実験の試料の方はレセプタクルの内径に等しい円柱形になるが、宇宙実験の試料は球状になっている。宇宙実験で得られたこれらの球形の試料は、いずれも各方向から測定した直径の値が等しく、真球であることがわかった。一方、宇宙実験の試料は、60 minから180 minと焼結時間が長くなると、球の形がゆがんでくる傾向および試料内で固相粒子が凝集してくる傾向があることが認められる。また、7%Niの試料では、形状は元の円柱状に保たれているが、表面に盛り上がりが生じていて、やはり固相粒子が凝集する傾向があることを示している。

M-12A



M-12B

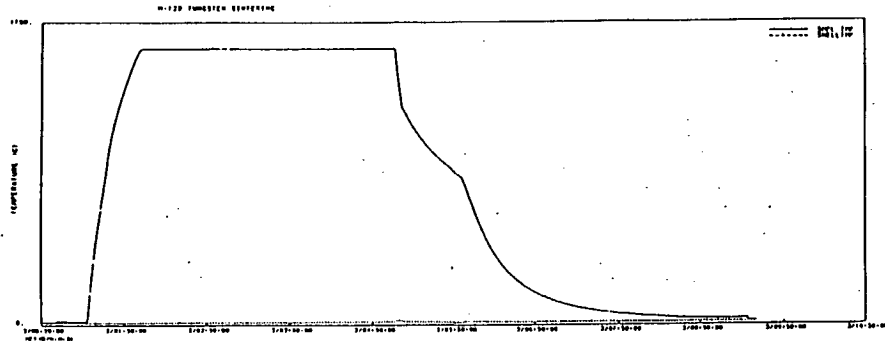
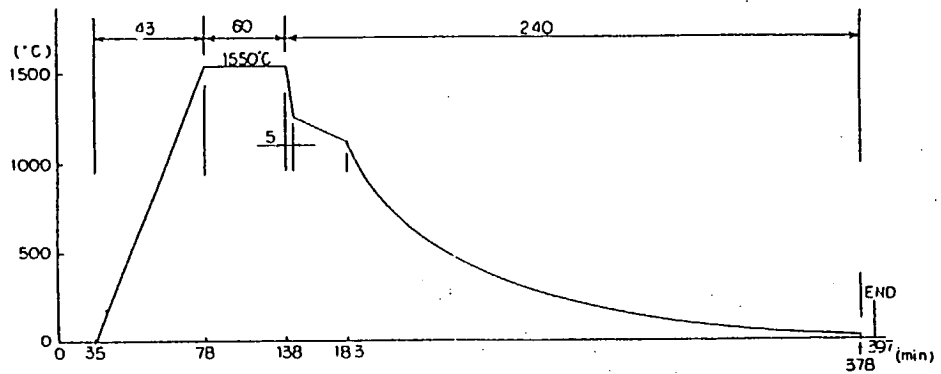


図6 実験中の試料温度および炉の外部温度の変化

M-12A



M-12B

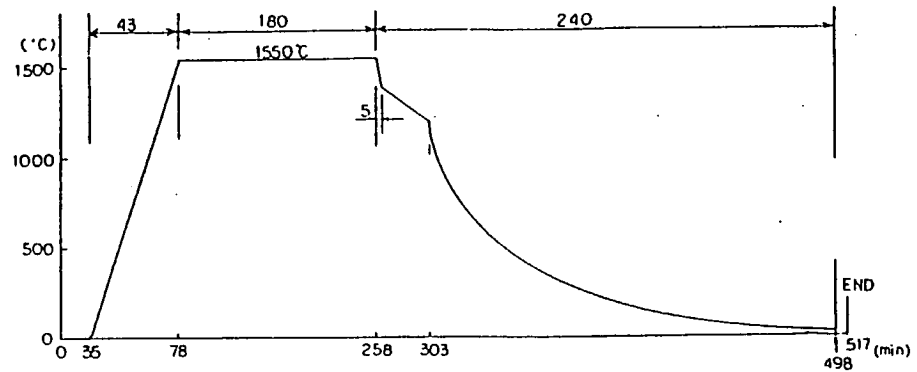


図7 想定した試料温度の変化

表 2 実験の実施状況と計画との比較

| | 試料温度 | (想定値) | (差) |
|-------|----------------|----------------|-----------------------|
| M-12A | 1551~1553 °C | 1550 °C | +1~3 °C (+0.06~0.19%) |
| M-12B | 1548~1554 °C | 1550 °C | -2~4 °C (-0.13~0.26%) |
| | 加熱時間 | (想定値) | (差) |
| M-12A | 63 min | 60 min | +3 min (+5%) |
| M-12B | 183 min | 180 min | +3 min (+1.7%) |
| | 加熱速度 | (想定値) | (差) |
| | (RT→1550 °C) | | |
| M-12A | 25.2 °C/min | 25.8 °C/min | -0.6 °C/min (-2.3%) |
| M-12B | 21.3 °C/min | 25.8 °C/min | -4.5 °C/min (-17.4%) |
| | (1200→1550°C) | | |
| M-12A | 20.7 °C/min | 25.8 °C/min | -5.1 °C/min (-19.8%) |
| M-12B | 20.2 °C/min | 25.8 °C/min | -5.6 °C/min (-21.7%) |
| | 冷却速度 | (想定値) | (差) |
| | (1550→1200 °C) | (1550→1250 °C) | |
| M-12A | 54.3 °C/min | 60.0 °C/min | -5.7 °C/min (-9.5%) |
| | | (1550→1350 °C) | |
| M-12B | 47.1 °C/min | 40.0 °C/min | +7.1 °C/min (+17.8%) |
| | (1200→850 °C) | (1250→1100 °C) | |
| M-12A | 9.3 °C/min | 3.8 °C/min | +5.5 °C/min (+145%) |
| | | (1350→1200 °C) | |
| M-12B | 9.0 °C/min | 3.8 °C/min | +5.2 °C/min (+137%) |

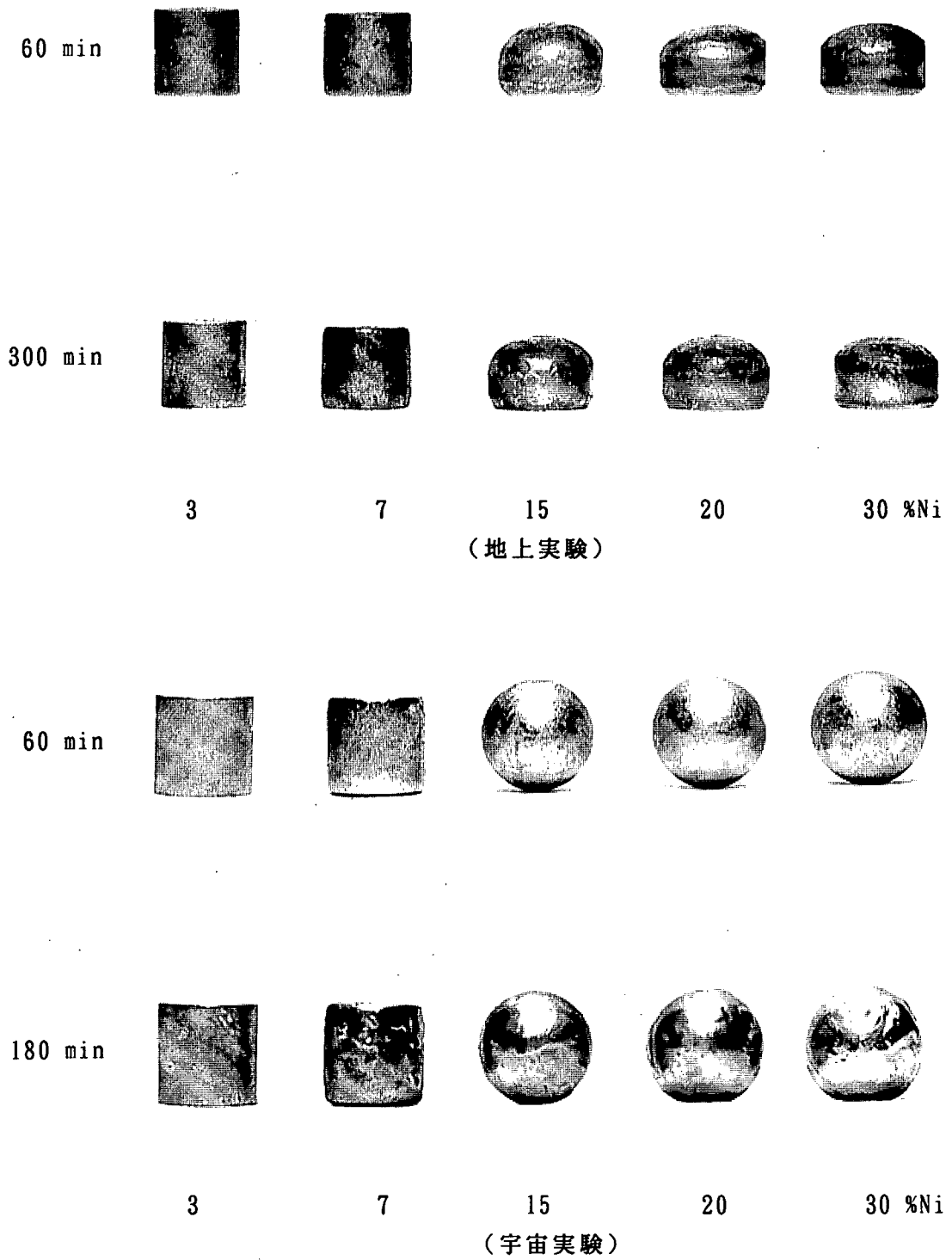


図 8 焼結実験後の試料

考察

液相焼結は、液相中の固相粒子の（１）再配列、（２）溶解－再析出、（３）合体、という３つの過程を経て進むとされているが、このうち再配列と溶解－再析出の過程が重力の影響を受けやすいと考えられる⁶⁾。しかし、液相焼結の過程に対する重力の影響については、これまでにあまり研究されていなくて、報告も少ない⁷⁾。

今回の実験結果によると、液相焼結の過程に対する重力の影響は液相の体積率によって大きく変化し、体積率が小さい範囲では、ほとんど影響がないということが明かにされた。これは、液相の体積率が小さいときは、液相は固相粒子の間の狭い空間でブリッジを形成して存在する⁸⁾が、液相の表面には表面張力が働いているので、ブリッジの液相の体積が非常に小さい場合は、表面張力の方が大きくて重力の影響は現れないと考えられる。したがって、3 %Ni の試料では、地上実験、宇宙実験どちらの場合も、元の円柱形の形状が保たれている。

つぎに、液相の体積率が增大すると、ブリッジの幅も厚さも増大してたがいに接触するようになり、連続した液相が形成されるようになる。この場合は、全体として固相粒子と液体の混合物となり、液体内における固相粒子は重力の影響を受けやすい状態になる。この状態では溶解－再析出過程が起こりやすいが、同時に固相粒子は重力の影響を受けて沈降や浮上という現象を生じるので、理論的な溶解－再析出過程を実現することは困難になる。

今回の実験では 15 %Ni 以上の試料では、液相は連続した状態になるため試料の表面は液体の層で覆われるようになる。液体は表面張力によって球形になるようとする傾向をもつが、このような微小な固相粒子との混合液体も無重力環境では液体と全く同様な挙動を示し、完全な球状になるということが、この実験結果から明らかにされた。

液相中における固相粒子の形状その他の変化については、これは時間的な変化であるため時間を追っての測定を行うことが望ましいが、今回の実験で得られたのは２点のデータだけであるので、決定的な結論を導くことが困難であるという面がある。

宇宙で 180 min の焼結を行った試料で観察されたように、長時間の焼結を行うと球形の試料の形がゆがんできたり、固相粒子の凝集が起こるという現象は、今回はじめて明らかになったことであって、現在は説明が困難である。これについては、自然的に起こった現象であるということと、試料の調製の段階で何んらかの処理ミスがあったということなどが考えられる。しかし、これが無重力環境で長時間焼結を行った場合に必ず起こる現象であるとする、それは非常に重要な意味をもつことになると考えられるが、現段階ではまだ何ともいえない。

結論

今回の第一次材料実験は、全く初めての経験であって手探り状態で計画を進めた部分もあったが、幸い本実験に関してはほとんど計画した通りに進行したと考える。

この実験の結果から、微小重力状態では、固体粒子と液体の混合物は、液体と全く同様な挙動を示すことが明かになった。また、長時間液相焼結を行うと固相粒子の凝集が起こる傾向が生じるということも明らかになった。ただ、固相粒子の成長過程のような時間的な変化が重要な現象に関しては、今回の実験が2点のデータのみであるので、決定的な結論を導くには困難な点があるといわざるを得ない。

今後もし、同様な実験計画が宇宙実験に採用されるようなことがあるならば、何点かの時間的な変化を測定できるような内容で行われることを期待したい。

参考文献

- (1) V. D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 37 (1954), 42.
- (2) D. N. Yoon, W. J. Huppmann: Acta Met., Vol. 27 (1979), 693.
- (3) W. J. Huppmann: Z. Metallkunde, Vol. 70 (1979), 792.
- (4) H. V. Walter: Proc. 3rd Europ. Symp. Mater. Sci. Space: (1979), 245.
- (5) 小原, 立沢: 東京大学宇宙航空研究所報告: Vol. 17 (1981), No. 1(B), 493.
- (6) W. J. Huppmann, H. Riegger, W. A. Kaisser, V. Smolej, S. Pejovnik: Z. Metallkunde, Vol 70 (1979), 707.
- (7) C. M. Kipphut, A. Bose, S. Farooq, R. M. German: Met. Trans., Vol. 19A (1988), 1905.
- (8) G. Petzow, W. J. Huppmann: Z. Metallkunde, Vol. 67 (1976), 579.

今後の宇宙実験に対する参考事項

将来、同様なテーマの宇宙実験が行われる場合に、この実験で得られた参考になると思われる点を以下に挙げる。

- (1) 試料のサイズは、円柱形の場合は高さを直径と同程度とすると、液相が生じた場合容器の中で球状になれるので好都合である。
- (2) 窒化ボロンは、機械加工が可能であるという点ではすぐれているが、耐熱性では少し劣っている。液相の金属と接触すると反応するので、直接試料と接する部分には使用しない方がよい。

- (3) 窒化ボロンの二重ナットによるロックは、ほとんど効果がなかった。高温の熱サイクルでゆるんでしまうと思われる。
- (4) 振動防止用にアルミナウールを使用する際は、反応を生じやすいので直接試料と接する部分には使用しない方がよい。
- (5) この実験のような形状の試料と容器を使用するならば、振動防止にはむしろアルミナの薄い円盤の方が適している。
- (6) タンタルのカプセルを多層にして使用するときは、内面にセラミックコーティングすると層間の接合を防止するのに効果的である。
- (7) 液相焼結の実験は、例えば振動など、予期しない影響が現れることがあると思われるので、あまり長時間にわたる実験計画は避けた方がよい。
- (8) 時間的な変化を追う実験を宇宙実験で行う場合は、できるだけ短時間で何点ものデータが取れるような実験計画を立てた方がよい。