

液相焼結に対する重力の影響

小原 嗣朗・立沢 清彦

Effect of Gravity on Liquid Phase Sintering

By

Shiro KOHARA and Kiyohiko TATSUZAWA

Abstract: The effect of gravity on the liquid phase sintering was analysed and investigated with Al-Cu and Al-Fe systems. The effect of gravity on the capillary phenomenon in the rearrangement stage of the liquid phase sintering of the used systems was not detected distinctly. The measured rates of sedimentation of solid particles in the liquid metal was less than calculated values. This fact suggests that the convection effect of the liquid metal should be taken into account in the calculation. It was concluded that the system having the melting point difference larger than 500°C and the density difference larger than 10 g/cm^3 should be used to reveal the effect of gravity on the liquid phase sintering.

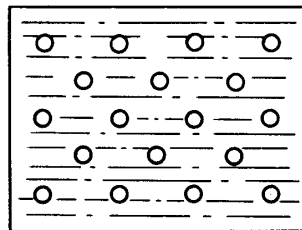
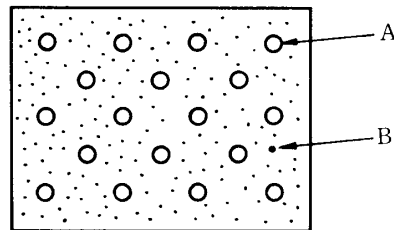
概 要

液相焼結に対する重力の影響について、理論的な考察およびAl-CuとAl-Fe系を用いて実験を行った。液相焼結の再配列過程における毛管現象に対する重力の影響は、用いた系では実験的に検出できなかった。また、固相粒子の液相金属中における沈降速度の測定値は、計算値より小さかった。このことは、液相中の対流を計算に入れる必要があることを示している。また、このような重力の影響を検出するためには、融点差 500°C 以上、密度差 10 g/cm^3 以上の系が適している。

1 ま え が き

液相焼結 (Liquid Phase Sintering) は、かなり古くから実用化されている技術であって、多くの研究が行われている。いま、第1図に示すように、融点の異なるA金属とB金属 (融点は、 $T_{mA} > T_{mB}$ とする) の粉末を混合して圧縮し、B金属の融点より高くA金属の融点よりは低い温度に保つと、B金属は融解して液体になるが、A金属は固体状態であるので、B金属中にA金属の微小粒子が浮遊した状態となる。これを冷却すると、B金属中にA金属の微小粒子が分散した焼結合金が得られる。これが一般的な液相焼結の方法であるが、この方法は工業的に超硬合金の製造などに応用されている。

液相焼結は、つぎの3段階を経て進行すると考えられている[1]。



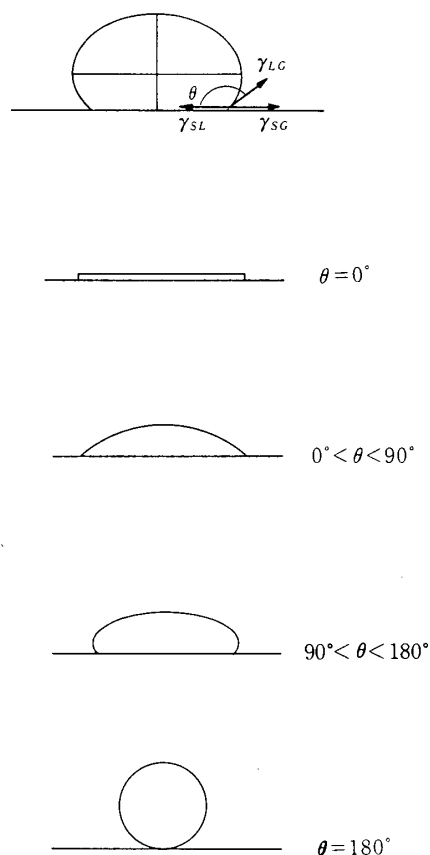
第1図 液相焼結の原理

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

(1)は、加熱によって液相が出現すると、固相粒子の配列に変化が生じる過程であり、(2)は、固相粒子が液相中に溶解した後、原子的に液相中を移動して別な場所に再び析出する過程であり、(3)は、(2)の過程によって成長した粒子がたがいに接触した場合、合体して1つの粒子になる過程である。しかし、これらの過程が実現するのは、固相成分が液相に対してある程度の溶解度がある場合に限られる。両成分の間に溶解度が全くない場合は、(1)の過程は生じるが、(2)(3)は全く起こらない。また逆に、液相中の固相成分の溶解度がひじょうに大きい場合は、固相粒子は全部液相に溶解して液相のみとなり、(1)の過程すら起こらない。

液相焼結においては、液相中の固相成分の溶解度の他に、固相粒子と液相の間のぬれ性 (Wettability) がもう一つの重要な因子となる。一般にぬれ性は、液体表面と固-液界面のなす角、すなわち接触角 (Contact angle) によって表現される。固体の平面上に1滴の液体を置くと、固体と液体の間のぬれ性の良否によって、第2図のような各種の場合が生じる。接触角 $\theta = 0^\circ$ の場合は、完全にぬれる場合であり、また $\theta = 180^\circ$ の場合は、逆に全くぬれない場合である。 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ および $90^\circ \leq \theta < 180^\circ$ の場合はその中間の場合であるが、良好な液相焼結体を作るためには、少なくとも θ は 90° より小さいことが必要であるとされている。

液相焼結に対する重力の影響については、従来全く考えられていなかったといえる。しか



第2図 固-液相間のぬれと接触角

し、最近宇宙実験などによって無重力実験が可能になったため、無重力状態との対比という点で考察されるようになった。無重力状態との比較を行うためには、地上における実験で重力の影響がどのように表れるかという点を、まず明らかにする必要がある。

この研究は、液相焼結に対して重力の影響がどのような形で表れるかという点の考察と、これを実験的に確かめるには、実際にどのような系が適しているかということ、明らかにすることを目的として行ったものである。

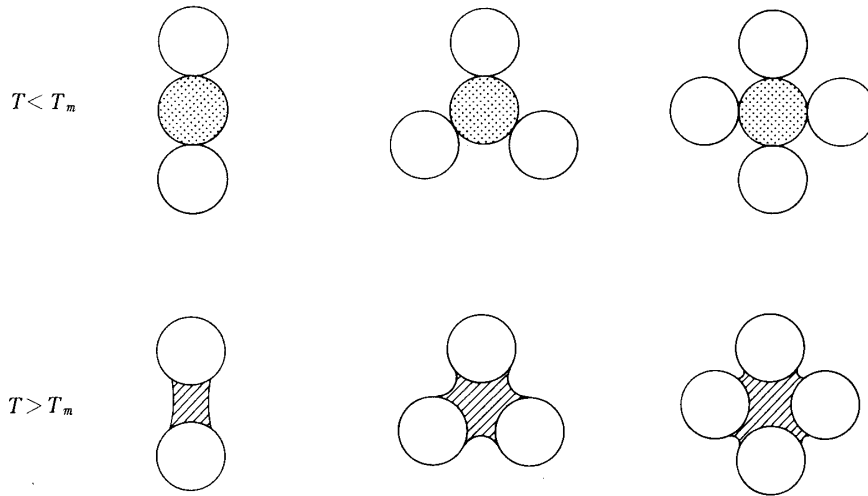
2 理論的考察

液相焼結に対する重力の影響としては、再配列過程における液相物質の固相粒子間隙への毛管現象による浸透の変化、および液相中における固相粒子の沈降あるいは浮上による粒子の偏析などが考えられる。

2.1 再配列過程に対する重力の影響

2.1.1 液相の浸透過程に対する影響

再配列過程の初期には、液相の金属が固相粒子のすき間へ浸透してゆく。この過程は、粒子径や容積比などの幾何学的条件によって変化する[2]が、このとき、重力の影響があると

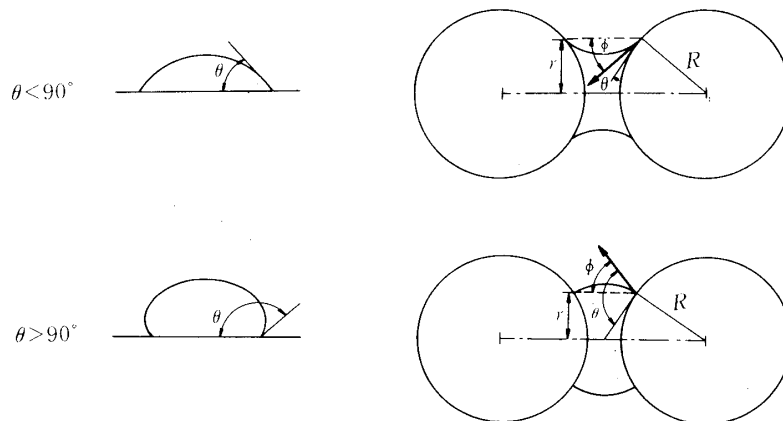


第3図 液相出現の初期段階

考えてよいであろう。各粒子が同一径の球形であるとする、液相が出現するときは、最初に第3図に示すような最小単位のつながりが生じる。さらに、紙面に対して上下に粒子が存在する場合を考えると、2～6個の最小単位の粒子のつながりが生じて、その後液相のつながりがしだいに範囲を拡げてゆく。

いま、このような液相と固相粒子間の最小の単位である、2粒子間の液相ブリッジを考えてみる。第4図のように、同じ径の2粒子間に液相のブリッジが生じたとする、粒子間に働く力は、

$$F = 2\pi r r \cos \phi - \pi r^2 \Delta p \quad (1)$$



第4図 2粒子間の液相ブリッジ

r : 固相-液相間の界面張力

Δp : capillary pressure

となる[3]. このように, 粒子はその間に働く力の釣合によって, 適当な間隔に保たれる. この関係は, 固相-液相間のぬれ性, すなわち接触角によって変化する. 固相と液相の容積比が一定ならば, 接触角が小さいほど粒子間に働く引力は大きくなる[4]. しかし, 重力の場においては, 重力の作用する方向に対する粒子の相対的な位置によって, さらに別な力が働く. したがって, 2粒子間に働く力は,

$$F = 2\pi r r \cos \phi - \pi r^2 \Delta p + \alpha \quad (2)$$

となる. ここで, α は重力の影響を表す項であるが, これを定量的に求めることは困難である. このような再配列初期の毛管現象による液相の浸透過程に対する重力の影響は明らかに存在すると考えられるが, それを測定することはひじょうに難しい.

2.1.2 固相粒子の分布に対する影響

液相焼結における再配列の過程で十分な量の液相が存在すると, 重力の作用によって固相粒子の沈降あるいは浮上が起こるので, 粒子の偏析が生じる. 液相中では, 固相粒子には重力と浮力の差に相当する力が作用して運動が起こる. このとき粒子に作用する力は,

$$m \frac{dv}{dt} = mg - m'g - R \quad (3)$$

m : 粒子の質量

m' : 同体積の液相物質の質量

g : 重力の加速度

R : 粒子が受ける抵抗

と表せる. R は運動する粒子に働く抵抗であるが, 粒子の形状が球形であって, 抵抗は液体の粘性のみによるものと仮定すると, 定常状態における粒子の移動速度は, Stokes の式で与えられる.

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_l) g}{18\eta} d^2 \quad (4)$$

ρ_s : 固相物質の密度

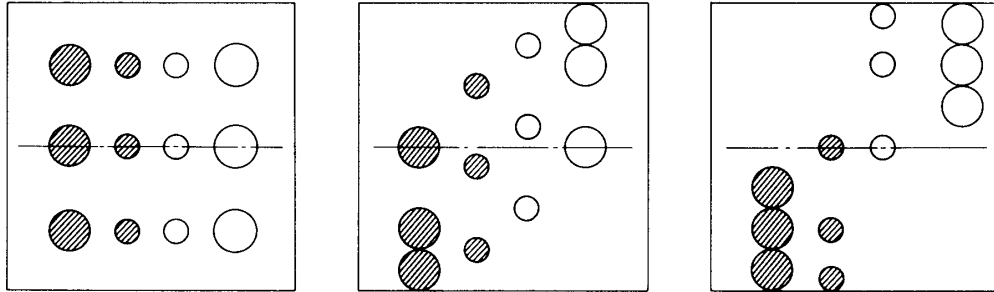
ρ_l : 液相物質の密度

d : 固相粒子の直径

η : 液相物質の粘性係数

この式によると, 固相粒子の移動速度は液相物質の粘性と固相粒子の径によって変化する. いま, 種々な大きさの液相より重い粒子と軽い粒子が液相中に混在しているとすると, 重力の場においては, 粒子の沈降と浮上が起こるため, 第5図に示すように, 時間の経過と共に粒子の分布状態が変化する.

ここで, 液体金属の粘性係数を用い, 固相と液相物質の密度差および粒子径に, 実際に用



第5図 沈降または浮上による固相粒子の移動

いられる範囲の値を入れて計算すると、つぎのような結果が得られる。

η (cP)	$\rho_s - \rho_l$ (g/cm ³)	d (μ m)	v (μ m/s)
3.9 (Ag, 1000°C)	10	1	1.4
2.5 (Al, 800°C)	5	1	1.1

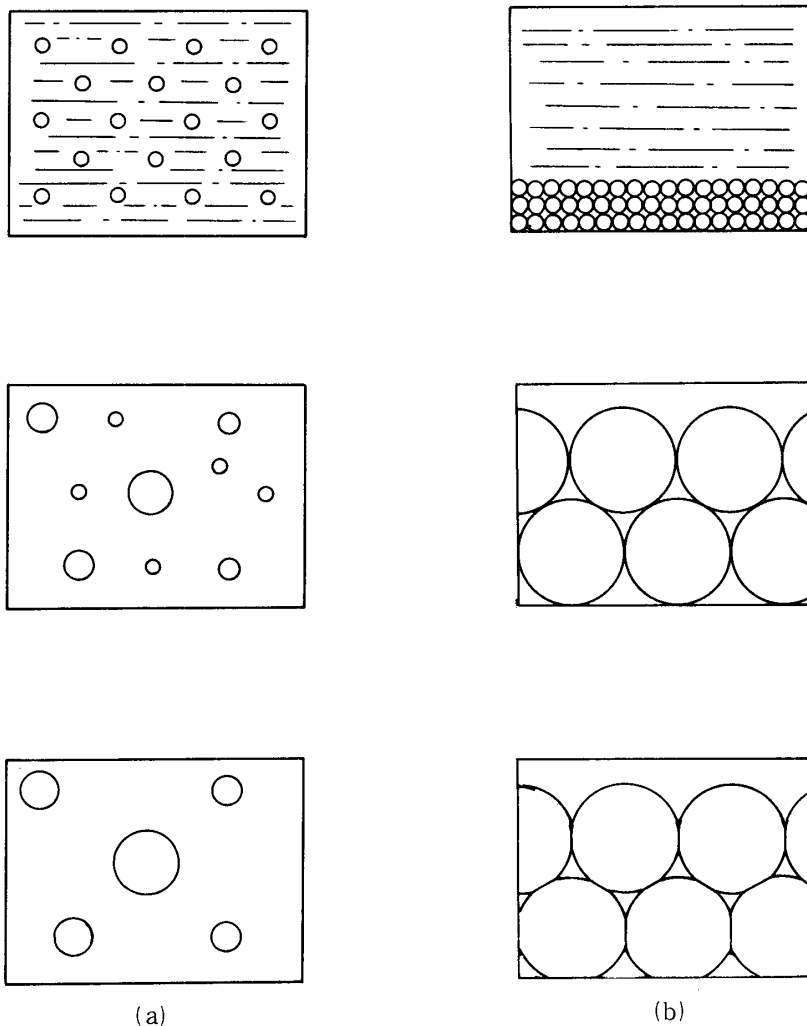
したがって、通常行われるような実験室規模の実験条件（試片厚さ：～10 mm，焼結時間：0.5～5 h (1.8～18 ks)）でも重力の影響による粒子の分布状態の変化は十分起こり得ることであるといえる。

さてここで、第2相粒子の分布状態と材料の強度の関係について考えてみる。たとえば、液相焼結で分散相強化材料を作るものとして、液相中に第2相粒子が一様に分布しているものとする。無重力状態で焼結を行えば、重力場で焼結を行った場合より粒子の分布状態のよい材料が得られる。しかし、このことは必然的に焼結体の強度の増加をもたらすとは限らない。それは、bubbleのような欠陥も、同時に一様に分布して trap されるからである。したがって、無重力状態で焼結した材料が、重力場で焼結した材料より強くなるとは必ずしもいえない。さらに重要なことは、焼結前の状態で第2相粒子の一様な分布が実現されているかどうかということである。分散状態が悪いものを、無重力状態で焼結を行ったからといって、粒子の分布状態がよくなるものではない。このことは最も注意すべき点である。

2.2 溶解・再析出過程に対する影響

溶解・再析出過程においては、固相粒子の一部が液相中に溶解し、別な場所に再析出が起るので、固相粒子の形状、大きさが変化する。この場合、第6図(a)のように固相粒子が液相中に完全に浮遊した状態に保たれるならば、小さい粒子が先に溶解して大きい粒子の表面に析出するという現象が起こる。すなわち、Ostwald 成長を示す。このため、粒子径の分布は理論的な分布に近くなり、その測定結果から液相中の固相粒子の成長の律速過程の決定など、基礎的な問題の解明が可能になる[5]。

しかし、重力の場では焼結中に固相粒子の沈降（浮上）が生じるので、第6図(b)のように粒子はしだいに試片の下（上）部集ってくる。これらの固相粒子がたがいに接触すると、重力の影響によって接触部に圧力が加わるため、他の部分より化学ポテンシャルが高くなっ



第6図 液相中における固相粒子の成長

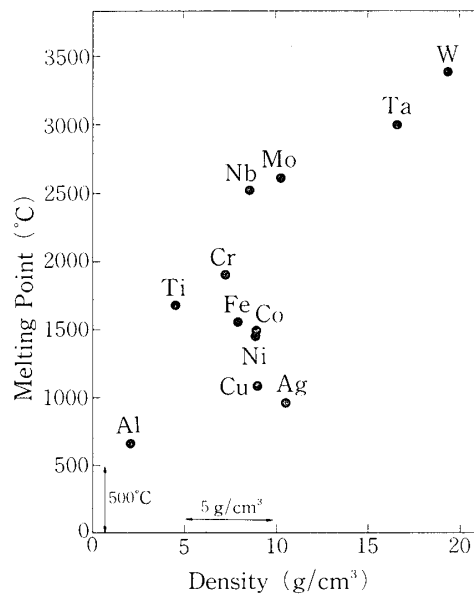
て溶解が促進される。このため、粒子は接触部の溶解が速くなり、これが非接触部分に析出するため、粒子の形状はしだいに多角形状に変化してゆく。これを“Flattening”現象、あるいは“Shape accommodation”とよんでいる[6]。このような Flattening が生じると、固相粒子の成長は Ostwald 成長とは異ったものとなり、その成長過程は理論的な成長過程とはしだいに離れたものとなる。

このように、溶解・再析出過程における粒子の成長に対して、重力はかなり大きな影響をもつと考えられる。したがって、液相焼結における粒子成長の理論的な解明に対して、無重力状態での実験データは重要な意味をもつことになる。

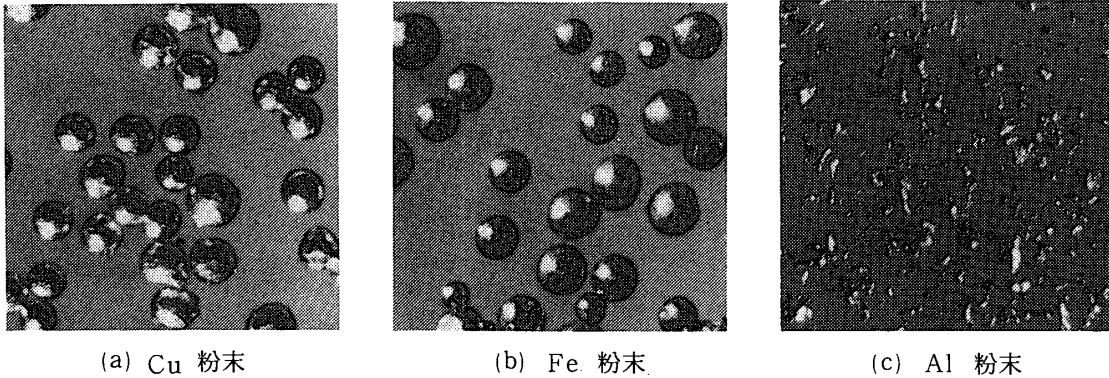
3 実験系の選択

以上に述べたように、液相焼結に対して重力は各種の影響をおよぼしている。しかし、このような現象は、液相物質と固相物質の適当な組合せによって、ひじょうに明瞭に現れる場合と、ほとんど認められない場合が生じる。このことはまた、これまでに液相焼結に対する重力の影響ということがあまり問題にされなかった一つの理由でもある。宇宙実験で無重力状態における実験を行う場合は、なるべく重力の影響が明瞭に現れる系を用いて、地上における実験との差を比較する必要がある。宇宙実験で成果が上げられるか否かは、実験に用いる系の選択で決まるといえる[7]。

このような実験に用いる系に要求される条件としては、(1)液相物質と固相物質の融点の差が大きいこと、(2)両物質の密度の差が大きいこと、などがあげられる。第7図は、実際に用い得ると考えられる各種金属の融点と密度の相対的な差を示すようにプロットした図である。大体の目安として、融点の差は 500°C 以上、密度の差は 5 g/cm^3 以上とすると、図の上で縦および横方向に図に示した間隔より離れた物質同志の組合せが望ましいといえる。たとえば、Alを液相物質とすると、Tiは密度差の条件が、またAgは融点差の条件がよくない。この他に、固相粒子はできるだけ球形であることが望ましい。したがって、球形の微粒子粉末が製造できるものに限られてくる。さらに、両金属の相互溶解度が適当な値であることが要求される。溶解度の点を別にして考えても、上にあげた条件を満たす系は、Ni-W, Cu-W, Al-W, Al-Fe, Al-Ni, Al-Cuなど、極めて限られたものしかない。



第7図 各種金属の融点と密度



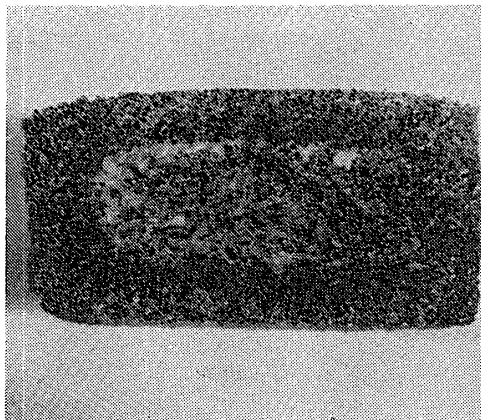
第8図 実験に用いた金属粉末

4 実験結果および考察

理論的考察で述べた条件を満たすような系を用いた場合、果してどのような結果が得られるかということを実験的に確かめ、さらに必要な条件について考察を行った。実験には主として、Al-Fe系（融点差： 877°C ，密度差： 5.17 g/cm^3 ），およびAl-Cu系（融点差： 423°C ，密度差： 6.26 g/cm^3 ）を用いた。

第8図(a)，(b)，(c)は、実験に用いた金属の粉末を示す。固相粒子となる金属粉末は、いずれもかなりよい球形のものである。また液相金属となるAlは、圧粉体の状態で、それらの固相粒子の間をよく埋めることができるように、より細かい不定形の粉末を用いた。

第9図は、液相が少ない場合のAl-Fe焼結体を示す。このように液相が少ない場合は、

第9図 Al-Fe 焼結体 (70 vol% Fe, 800°C ×10 mm)

液相物質は毛管現象によって焼結体の外側へ移動する傾向がある。その理由はまだ明らかではないが、圧粉体加熱される時は、輻射にしても、また伝導によるものとしても、圧粉体は外側から温度が上昇するため、液相の出現が圧粉体の外側から起こるためと考えられる。写真から、このときの液相の移動は、重力の方向とは関係がないように見える。したがって、このような毛管現象のみが原因であるような現象に対しては、重力の影響はほとんど認められないといってよいであろう。

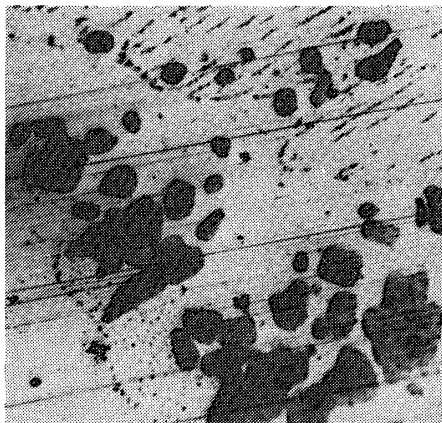
第10図および第11図は、液相が十分存在する場合の、Al-Cu および Al-Fe 系の焼結体を示す。いずれも、固相粒子は球形であったにもかかわらず、Al-Fe 系の場合は固相粒子が多角形状に変化している。これは、液相からの結晶粒成長の際に、成長速度の結晶面による異方性が大きいためと考えられる。このような系では、固相粒子がたがいに接触することなく成長しても、形状変化が著しいので、理論との比較は困難であろう。

第12図(a), (b)は、Al-Fe 系の焼結体における試片上部と下部の固相粒子の比較を示す。試片の高さは約10 mmであるが、図に示されるように、粒子の大きさに顕著な差はない。これは沈降速度が推定ほど速くないと考えられる。上記の考察においては、液相の対流現象については全く考慮していない。これが一つの原因とも考えられるが、このような、容器の中に保たれた状態とは異なる、焼結体内の対流現象をどのように扱うかは、これまでに全く考えられたことはなく、今後に残された問題といえる。

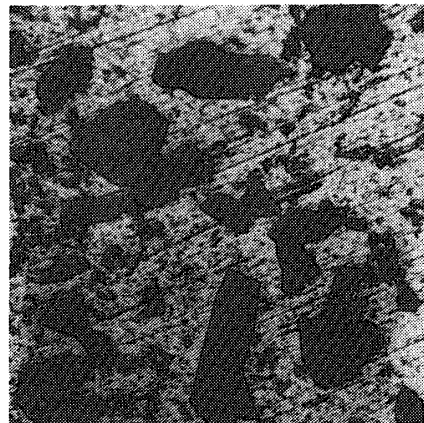
第13図は、Ni-W系（融点差：1947°C、密度差：10.4 g/cm³）の焼結体を示すが、典型的な Flattening 現象が観察される[8]。この例からも明らかのように、液相焼結に対する重力の影響を明瞭に観察するためには、融点差、密度差とも十分な差がある系；たとえば密度差は少なくとも10 g/cm³程度の系を用いることが必要であると思われる。

5 ま と め

液相焼結に対する重力の影響について、理論的考察と実験的研究を行った結果、つぎのよ



第10図 Al-Cu 焼結体
(20 vol% Cu, 750 °C × 20 μm)



第11図 Al-Fe 焼結体
(20 vol% Fe, 800 °C × 10 μm)

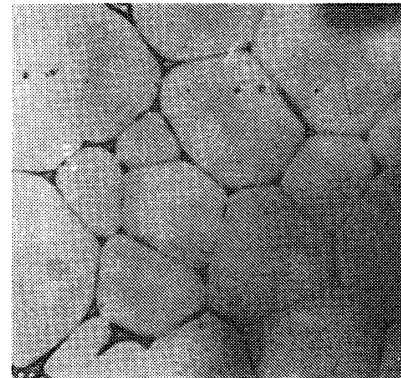
(a) 上部



(b) 下部



第12図 Al-Fe 焼結体
(10 vol% Fe, 800 °C × 20 min)



第13図 Ni-W 焼結体
(99 vol% W, 1500 °C × 15 h)

うな結論が得られた。

(1) 再配列過程において、毛管現象のみが原因となる現象に関しては、重力の影響はあるとしても、実験的にはほとんど認めることはできない。

(2) 再配列過程における固相粒子の沈降（浮上）による偏析は、理論的な推定よりかなり小さい。これは、液相の対流の影響を考慮する必要があることを示すものである。

(3) 溶解・再析出過程における固相粒子の成長に対しては、液相からの成長速度の結晶面による異方性が顕著に現れる系とそうでない系がある。成長速度の異方性が顕著な系では、粒子の成長に伴う形状変化は、重力以外の影響が大きく現れるため、重力の影響のみを測定することは難しい。

(4) 液相焼結に対する重力の影響は、用いる系によってひじょうに差がある。これを明瞭に測定できる系としては、融点差が 500 °C 以上、密度差は 10 g/cm³ 以上の物質の組合せが望ましい。

1980年12月12日 材料部

参 考 文 献

- [1] V.D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), 42.
- [2] W.J. Huppmann, H. Riegger, W.A. Kaysser, V. Smolej, S. Pejovnik: Z. Metallkunde, **70** (1979), 707.
- [3] G. Petzow, W.J. Huppmann: Z. Metallkunde, **67** (1976), 579.
- [4] W.J. Huppmann: Sintering and Catalysis, G.C. Kuczynski ed., Plenum Co., New York, 1975, 359.
- [5] D.N. Yoon, W.J. Huppmann: Acta Met., **27** (1979), 693.
- [6] W.J. Huppmann: Z. Metallkunde, **70** (1979), 792.
- [7] H.V. Walter: Proc. 3rd Europ. Symp. Mater. Sci. Space, 1979, 245.
- [8] T.K. Kang, D.N. Yoon: Met. Trans., **9A** (1978), 433.