

© 1988 ISIJ

技術資料

粉末冶金法の物理化学における原点 —粉粒体の製品化プロセスにおける キャラクターゼーション—

鱈 部 吉 基*・伊 藤 孝 至*²

A Starting Point of Physical Chemistry in Powder Metallurgy —Characterization in Powder Processing—

Yoshimoto WANIBE and Takashi ITOH

1. はじめに

新素材の探求とか新しい生産プロセスの開発を指向して、材料の製造方法は近年多様化する趨勢にあり、しかもその制御に精密性を加えている。粉末冶金における手法やセラミックス材料の製造技術も援用され、高温、高圧、急冷などの過酷な条件下における材料の製造プロセスも試行されている。これらの新しいプロセスにおいては、粉体、非晶質体、多孔質体などの固相を原料や半製品および製品とすることや、それらの関与する反応が停滞して生じた不均質な系を対象とすることも多いため、大きな比表面積とか気孔の内在あるいは準安定相の出現などを伴う非平衡な現象を定量的に把握していかなければならないことが多々ある。また、粉末を出発原料とする従来のプロセスにおいても、製品の機能をより高度化するために、その不均一固相系の微構造を制御する技術の開発が要望されている。従つて、材料製造の物理化学が、このような対象の変化に対応してプロセスの諸現象を定量的に記述するためには、まだ数多くの知見の補充と確立を必要とする。すなわち、このようなプロセスを取り扱う工学には、これまでの研究成果を引き続き発展させることに加えて、さらに従来の枠を超えた領域における知見の獲得や他の専門で確立された知識との組合せを必要とする。本稿がそのために十分であるとは決していえないが、それを目指す一助としてここに粉末冶金のプロセッシングを考える上で基本となる事柄や前提と、それに関して著者らが得た若干の結果や留意点を具体例としてまとめてみた。

2. 材料製造プロセスの原点

2.1 材料の機能について

材料を製造する原点として、まず物質の性質や機能を明確に把握することが必要である。このためには、組成によつてある物質と他の物質とを物性などの質的にも、あるいは重量、面積、容積などの量的にも区別することはもとより、たとえ同一組成の物質でも、その構成状態や外界との関わりの状況を明瞭に識別することが重要である。この構成や外界との関わりを含んだ物質認識上の要素を一般にキャラクターと呼び、その認識を目的とした実験や研究を実施する行為をキャラクターゼーションと称する¹⁾。

物性あるいは機能は、外界である種の条件が変化する量に対して材料が応答する量という形で測られる²⁾。この条件の変化と応答は一般にテンソルで表現される物理量であり、両者間の関係式においてやはりテンソル量である物性定数が係数として定義できるが、その定数はキャラクターの関数である。従つて、物性あるいは機能は前述のキャラクターが明白である前提条件の下でだけ一義的に決定できる。

キャラクターゼーションにおいて、通常はマクロ的な形状、組成、組織、構造に基づく配置や量的割合などをキャラクターの要因とするが、ミクロ的な原子配位や欠陥構造のそれらをも要因とする場合もある。それゆえ、キャラクターは、厳密には位置の情報と質の表現とを組み合わせた集合として把握しなければならないのである。

昭和 63 年 1 月 20 日受付 (Received Jan. 20, 1988) (依頼技術資料)

* 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*² 名古屋大学工学部 (Faculty of Engineering, Nagoya University)

Key words: powder metallurgy; physical chemistry; powder; porous medium; particle size distribution; air permeability; physical property; thermodynamics; phase diagram; lattice defect.

均一系のみならず不均一系においても、キャラクター要因の大幅な省略や近似あるいは部分表現が可能であり、また、それが有効である。例えば、等方的で均質な気相や液相を取り扱う場合には、化学組成だけを用いた物性や化学ポテンシャルの表現で解析できる現象も多い。しかし、一般に固相、特に粉体、多孔質体などが関与するプロセスにおいては、気孔の内在や表面の性状、反応の停滞などと関連した非平衡系を取り扱わねばならないため、多種多様なキャラクター要因を絶えず意識していることが必要である。ただし、この場合においても、それらの省略や近似あるいは部分表現を求める努力は重要である。

示強性熱力学量が不連続な不均一系を対象とした均質な不均一系の概念が最近提案されている³⁾。これは

(1) 構成相の大きさが実用上の巨視的な尺度に比べて十分小さいこと、

(2) 各相が巨視的に均等に分散していることを系の前提条件にして、キャラクターの簡略化によつて固相合成等における熱力学量の決定を試案したものであるが、まだ具体例が見られない。いずれにせよ、キャラクターゼーションによつて物性や機能を一義的に決定するために、系統的な手法を用いた定量的な探求が期待されている現状である。

2.2 材料製造プロセスの反応について

キャラクターを物質の機能や物性を区別する本質として取り扱っていく場合、反応とはキャラクターの時間的推移であると考えることができる¹⁾。従つて、材料製造プロセスの現象を解明するためには、まず各種のキャラクター要因における時間的推移を詳細かつ確実に把握した後、それらの変化を並列現象と直列現象とに区別し、その結合様式を明らかにすることが必要である。このためには、反応における素過程の検討や化学組成に関する変化量の決定もさることながら、空孔を含めたマクロ的な組織や構造、さらにはミクロ的な原子配位や欠陥などの推移に関する定量的表示も考慮すべき対象となる場合が生じる。

次いでキャラクター変化の各現象における駆動力と律速過程の考察を必要とする。変化の駆動力としては、化学ポテンシャルの勾配に支配される拡散などの物質移動をまず第一に挙げることができる。ここで留意すべき点は、空孔などが内在する場合にはそれを介した物質移動の経路も存在することである。さらに吸熱反応と熱の伝導などのように条件に対応する量の変化とその伝播に依存してキャラクターの変化が生じる場合や、造膜反応などのように構造の形成によるその変化も認められる。後者の構造形成においては、化学ポテンシャルのようなキャラクター要因における段差の有無によつて、生成物の成長と相変態のような系内の物質転換との区別がある。いずれにせよ、キャラクター変化の駆動力である物

質移動、条件移動、構造形成のいずれもが律速過程となり得ることに留意して、最後には全体の現象の律速段階を決定しなければならない。

反応は、非平衡な状態にあるキャラクターが平衡なそれへ近づく過程のキャラクター推移であり、平衡における関係を表示することで、実在の原系におけるキャラクターと比較して反応の方向を知ることができる。平衡における関係は、反応式とその平衡定数で表現できるが、固相が関連する場合には平衡状態図で表示する方が便利である。ただし、反応が進行するためには、その速度に有限な値を必要とするため、実際の反応過程においては、その図に表示されない準安定相等が出現する場合があることに留意が必要である。

3. キャラクターに関する若干の具体例と留意点

3.1 粉末の粒径及びその分布と代表径について

粉末は次の三つの条件

1. 細分化された固体で相互に拘束されないこと
2. 確率統計的特性を備えていること
3. 表面の性質が全体の挙動に寄与すること

で定義され³⁾、JIS Z 2500-1960 ではそのキャラクター要因の一つである粒径が1 mm以下のものと定められている。しかし、細分化の程度が分子の大きさ(nm)までの広い領域を有するため、上記条件の3による寄与率の差などによつて、物性や機能性に大きな違いを生じる。従つて、現状では粒径の違いにより

- 粒体 (40~50 μm 以上)、
- 粉体 (3 μm 以上 40~50 μm 未満)、
- 微粉体 (0.3 μm 以上 3 μm 未満)、
- 超微粉体 (0.3 μm 未満)

と区別して、測定や結果の取扱方法を考えていかなければならない⁴⁾。このように粉末を構成する粒子の大きさは、粉末の性質や挙動を特徴づける極めて重要なキャラクター要因であるが、粒度(粒子径)の測定値を定量的に活用するためには、少なくとも測定の原理と基準やその際に仮定した粒子の形状を明確にし、次に述べる粒度分布に関する情報も把握することが必要である。

粉末の粒度分布もその重要なキャラクター要因である。これがある特定の分布に従う物理的な根拠はないが、ある統計上の分布関数で近似できれば、その関数特有の母数を用いて分布を明確に表現でき、それを相互に比較することも容易である。それゆえ、これまでに種々の分布関数が提案されており、なかでも対数正規分布とRosin-Rammler分布⁵⁾(以降ではR-R分布と記述する)が広く用いられている。

粉粒体の粒度分布は通常質量基準で測定される例が多いが、分布の特性(例えば後述の各種代表径など)を算出したり、分布の効果(例えば後述のランダム充填構造など)を理論的に取り扱う場合には、その分布に対応し

た個数基準の表示を必要とする。対数正規分布においては、これら両基準における分布関数の数学的パラメータに関して相互変換式 (Hatch の式⁵⁾) があるので、理論的な研究面で多用されている。しかしながら、実際に市販されている鉄と銅の金属粉を対象としてその質量基準の粒度分布を調べ、対数正規分布則と R-R 分布則の適合性を比べてみると、28 種のすべてにおいて後者の方がより実際的であることが確認できる⁶⁾。従つて、たとえ取扱いに複雑さが増すとしても、今後は R-R 分布の特性やそれが後続の処理にもたらす効果を追求することが必要である。

粒度およびその分布の特性を表すキャラクター要因として代表径がある。分布を構成する個々の粒子径が相似であると仮定して形状係数を同一とみなし、9 種の代表径が定義されている⁷⁾。なかには適当な名称を与えることができない代表径があるのは、粒度が関与するすべての現象に有効な特性としてある一つの代表径に集約することが困難で、通常は目的に沿った物理的に意味のある代表径を取捨選択して適宜使用しなければならないためである。その選択手段としては、対象とする物理量を表す粒子径の関数に加成性が成立することを前提とし、各種代表径を使い分けるとの提案もある。これに従つて代表径の決定を試みてみると、例えば反応が関与する現象を解析する際に、粒子当たりの平均比表面積を必要とする場合には調和平均径、粒子群全体としての比表面積を算出するには面積平均径、また、粒子群の全表面積を求めるには個数基準の分布においては平均表面積径であるが質量基準の分布では面積平均径を選択することになる。従つて、目的に応じた代表径で解析を進めるためには、それらの値を算出する手法を必要とする。

対数正規分布則では前述の相互変換式ですべての代表径が解析的に算出できるが、実際的な R-R 分布則ではわずか一つの代表径 (個数基準の分布からは個数平均径、質量基準のそれからは体積平均径) と、その各基準における統計上のモード径や中位径を得るに過ぎなかつた⁸⁾。これを改善するために、R-R 分布則の修正とその新たな表示法の考案で、最も実用的な質量基準の分布より全代表径の算出に便利な Fig. 1 の結果を得た。図は 9 種類の平均粒子径のうちで物理的な意味が明瞭な 5 種 (個数平均径 D_1 、面積平均径 D_3 、平均表面積径 D_s 、平均体積径 D_v 、調和平均径 D_h) について、R-R 分布における均等数 m との関係のプロットしたもので、分布の粒度特性数を D_e で表すと、

(1) D_i/D_e や積算ふるい上百分率 $R(D_i)$ は均等数によつて大きく変化し、中位径 D_{50} のそれらとは大きく異なること

(2) 各種平均径の間には均等数に応じて特定の大小関係があること

がわかる。さらに質量基準のすべての均等数 m に対し

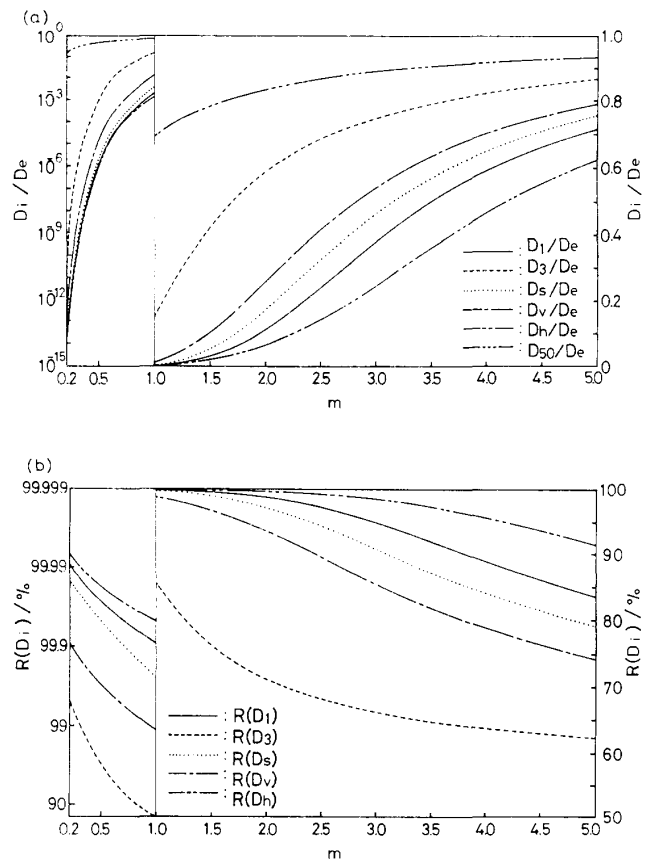


Fig. 1. Relation between the various mean particle diameters D_i and the distribution constant m ; (a) figured by the ratio D_i/D_e and (b) the cumulative oversize mass fraction $R(D_i)$ ($i = 1, 3, s, v, h, 50$).

てその個数基準分布を近似できる応用上簡便な式をも提出し、現在では質量基準の測定値に基づいて決定できる R-R 分布関数の母数から全代表径が簡便かつ $\pm 1.8\%$ 以下の精度で算出できる。この近似式は、また、実用上充分である $m=0.2\sim 5.0$ の広い範囲で、その二乗平均誤差が最大でも 0.002 を超えない近似精度と、対数正規分布則などでは見られないような応用上有利な特長とを備えているので、粉体の分級や配合処理に基づく多重モードの分布にもそれを容易に拡張できる⁹⁾。

3.2 粉粒体の充填について

粉粒体を原料として製品化するためには、通常成形と焼結を必要とする。従つて、成形のプロセスで充填の過程を経るために、粉粒体の化学組成というキャラクター要因もさることながら、充填の過程はそれによつて生じた充填体の構造に関するキャラクターの定量化を 1 章で述べたように必要とする。とりわけ工学上は、ランダムな充填の過程と構造体の空孔率や配位数などのキャラクター要因が重要であるが、それを直接定量する測定は煩雑で難しく精度も十分でないため、球状粒子を仮定した計算機シミュレーションの実験が有力である。しかし、従来の例では、この種の研究で重要な意味を持つ粒度分

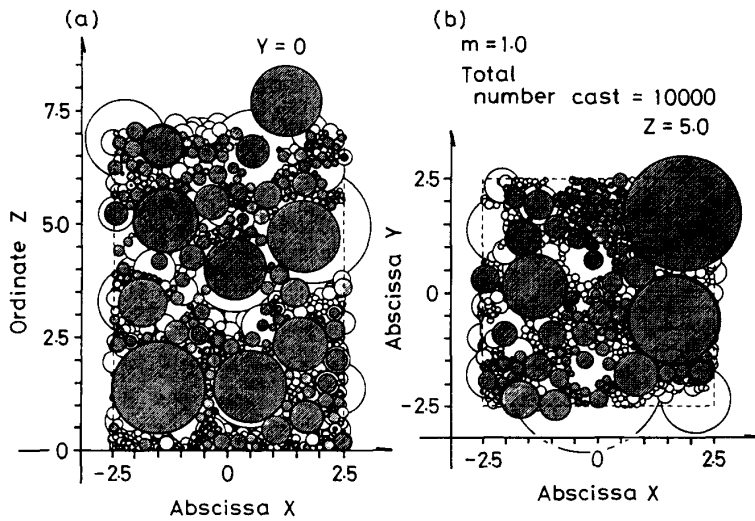


Fig. 2. Structure randomly packed of the particle group with a modified Rosin-Rammler size distribution ($m = 1.0$); (a) the longitudinal section and (b) the lateral cross one.

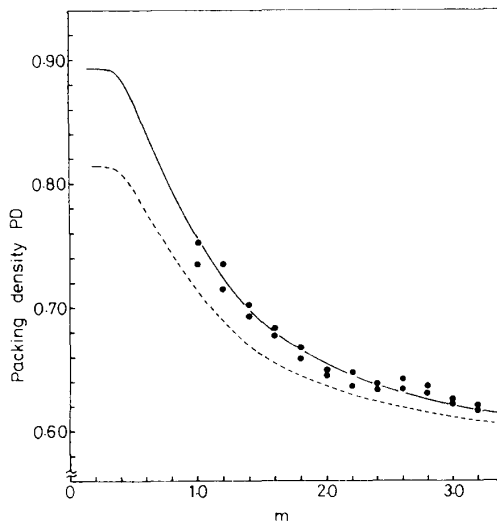


Fig. 3. Comparison between the packing simulation (dot group) and the two analytical methods, the conventional method (broken line) and the improved method (solid line).

布の効果が不明であるし、シミュレートの方法にも再考を必要とした。

任意の粒度分布を持つ粉粒体のランダム充填過程を調べるために新たなプログラムを作成し、規則的な幾何学モデルの充填体で密度が 0.851 になる Horsfield の 5 次球までの分布では、ランダムな疎充填体のそれが 0.622 になることを見出した¹⁰⁾。さらに、前節で指摘した実用上重要な質量基準の R-R 分布におけるランダムな充填過程も調査した¹¹⁾。その疎充填体の構造を断面図で例示したのが Fig. 2 で、切断される球の断面にハッチングを加え、その背後に存在する球の輪郭も重なり状態を考慮して表している。また、径が異なる 2 種の粒子を種々な割合に配合した粒子群で、その粒径比を変化させてランダムな充填に関するシミュレーションと解析を実施した¹²⁾。そのデータに基づいて、任意の粒度分布を

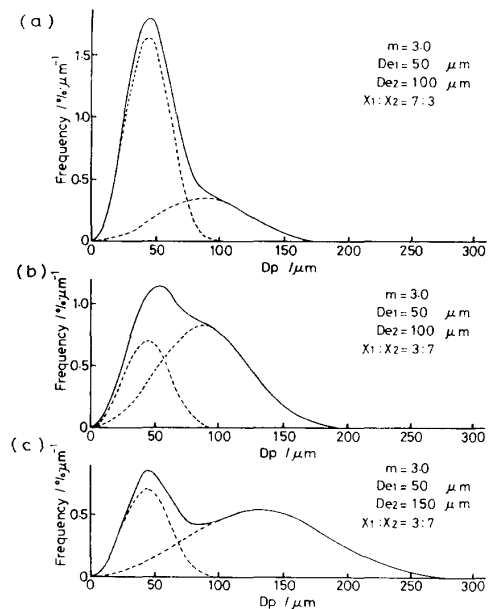


Fig. 4. Three examples of the particle size distribution composed of two modified Rosin-Rammler size ones having an equal parameter m .

もつ粒子群をランダムに充填した時の密度を算出する手法を改良し、実用的な質量基準の R-R 分布における均等数 m とそのランダムな疎充填体の密度との関連を調べてみると、一つの m における 2 回の計算機シミュレーション結果とその改良法によって算出した結果の実線が、Fig. 3 に示すように良く一致することを確認した¹¹⁾。ここで破線は従来の手法による結果を示している。

粉体相互のブレンド効果を、また、その改良算出法を適用して調べることができる。粒度およびその分布の異なつた粒子群を配合すると、Fig. 4 に 2 種類の R-R 分布を用いた配合を例示するように、均等数 m_i や粒度特性数 D_{e_i} および配合率 $X_i (i=1, 2)$ に応じてさまざまな

粒度分布を得る。ただし、例示には等しい均等数を仮定している ($m_1 = m_2$)。このブレンド効果を定量的に把握するために、2種類の R-R 分布を持つ粒子群の配合とそのランダムな充填で得る密度について調べた例が Fig. 5 である。ここで実線は等充填密度曲線、一点鎖線は最大充填密度となる m_1 と m_2 との関係、また、図中の斜線部分は m_2 の粒子群に m_1 の粒子群を配合すると逆に充填密度を減少させてしまう領域を表している。これは、従つて、異なる粒度分布をもつ粉末をその分布に応じて配合することでそのランダムな充填体の構造を密や疎に制御する手法に、定量的な知見を与える。

以上のようなシミュレーションの結果は、実際の状況と対比して他のキャラクター要因の定量化に役立つだけでなく、その過程に続くプロセスの初期条件を与える知見として、あるいは粉体のプロセッシングによる製品の微構造を制御して改善するための実操業上の指針としても重要である。

3.3 多孔質の性状について

成形と焼結で粉粒体を製品とするプロセスにおいて、物性や反応に関する知見を相互に比較したり、あるいは基礎的な成果を応用するためには、化学組成以外に多孔質体の性状を的確に表示できるキャラクターの確定とその定量化を必要とする。このためには、対象とすべき多孔質の組成、組織、構造に関連した多くの特性を独立して研究することも必要とするが、同一の試料を用いた種々の測定原理を踏まえた総合的な研究も為されなければならない。そしてこの内部及び表面の性状に関する系統的な研究で各要因の効果を決定し、その効果に基づいた選別や組合せで本質的なキャラクターの把握に努めな

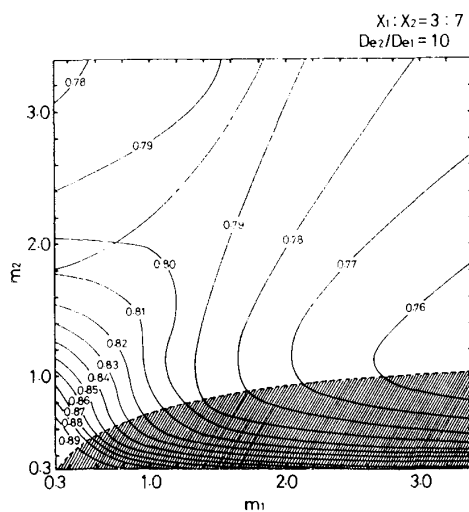


Fig. 5. Isodensity diagram randomly packed of the coupled modified Rosin-Rammler size distribution under the condition ($D_{e2}/D_{e1} = 10$ and $X_2 = 0.7$); solid lines show the packing isodensity curves, a one-dot chain the peak density curve and the hatched zone the negative blending effect one.

ければならない。しかし、この種の測定には間接的な手法が多用され、原理及び方法や結果の取扱いについて検討する余地がある。また、しばしば粉粒体の性状に関する各種の方法も多孔質体のそれへ援用されるが、両者の性状にはおのずから差があるので、測定や定量に際して精度などの留意すべき問題も生じる。従つて、粉末冶金などのプロセスを対象として、粉粒体から製品までの幅広い範囲でキャラクターの変化を決定していくためには、測定の原理を考慮し、方法に工夫を凝らして、結果を比較検討することを必要とする。

以下の各項で、多孔質の主要なキャラクター要因である気孔の性状に関して、著者らによる同一の耐火レンガを試料とした種々の測定でそれらの結果を相互に比較検討して明らかにできた留意点や見解をまとめてみた。

3.3.1 気孔容量

気孔率あるいは密度として表示される多孔質体の開口気孔容量は、通常圧力比較法や水置換法で定量される。吸着の影響を抑えたヘリウムによる圧力比較法は、水の進入できない開口気孔の空間を含めた正確な定量法として優れているが、見かけ密度しか測定できない。水置換法は気孔を飽水するために煮沸や減圧を利用する。以降においては前者を煮沸法、後者を真空法と略記するが、簡便な前者は JIS R 2205 に規格化されている。しかし、この方法では水の置換操作が不十分であると、気孔内に残留する空気の体積割合が測定上の誤差となる。そこで、水と置換されずに気孔内に残留する空気の体積と気孔が占める全体積との比を用いて、水中重量と飽水重量の測定時におけるそれぞれの残留率 R_2 , R_3 を定義し、煮沸法と真空法における残留率を毛細管モデルで推算する

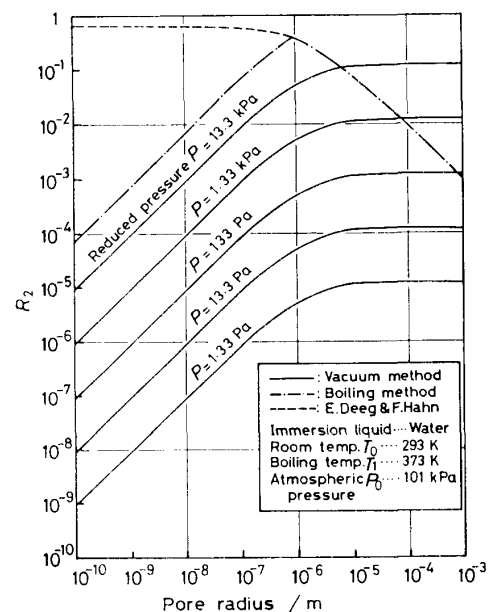


Fig. 6. Relation between the residual air volume rate R_2 and the pore radius.

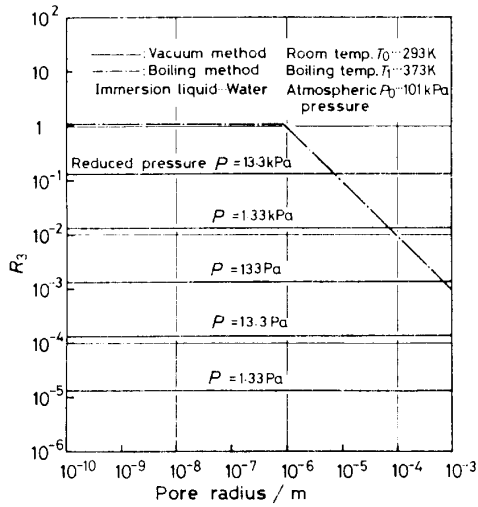


Fig. 7. Relation between the residual air volume rate R_3 and the pore radius.

と、Fig. 6 と 7 の結果を得た¹³⁾。煮沸法における残留率 R_2 は、気孔径が小さくなるにつれて大きくなり、 $1.8 \mu\text{m}$ における最大値 0.39 を経た後逆に小さくなる。また、煮沸法の R_3 は気孔径が小さくなるにつれて大きくなり、 $1.8 \mu\text{m}$ 以下では 1 より大きくなって水と置換されないことになる。一方、真空法における残留率 R_2 , R_3 は減圧時の圧力を下げると共に小さくなる。この検討によつて、気孔径に応じて測定誤差が変化することを推察できると共に、 0.1 mmHg 以下の減圧を用いた真空法で水置換の操作を実施すれば精度良く測定できることもわかる。

3.3.2 気孔径の分布とその代表径

多孔質体の気孔径とその分布の測定には種々な方法があるが、水銀圧入法は気孔径とその体積を簡便にしかも比較的精度良く測定できるため、一般に広く用いられている。ただし、この測定法では、気孔径を直接得ることができないことと、水銀の表面張力および水銀と試料物質との接触角が結果を直接左右する物性値であつて結果を系統的に変化させることに留意しなければならない。ブランクテストにおいても加圧および減圧過程のヒステリシス・ループが閉じない原因とその補正手段がまだまだ不明であるため、通常は情報量の多い加圧過程の結果を解析する。

定量値を左右する水銀とれんがとの接触角を直接測定し、二つの装置を組み合わせて水銀を圧入する圧力範囲を 10 kPa から 200 kPa に広げた測定で、Fig. 8 に示すように、水銀の最大侵入量から得る吸水率が前節の真空法で得るそれと一致する対応結果を得ることができる。ただし、同図と Fig. 9 で記号 h を用いて示した多数の大きな気孔を含む試料では、この組合せでもなお気孔径における全範囲を完全に定量することができず、対応もない場合も生じることには留意が必要である¹⁴⁾。

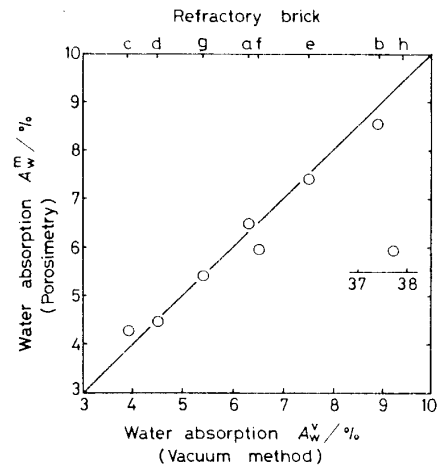


Fig. 8. Comparison between the water absorptions obtained by the porosimetry and the water displacement method.

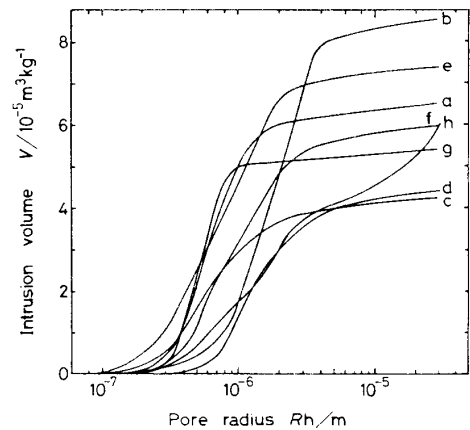


Fig. 9. Cumulative pore size distribution of the bricks.

水銀圧入法では前述のように気孔径を直接得ることができないので、特別な気孔モデルの仮定を必要としない水力半径を導入して、その分布の表示と代表径について検討した。3.1 節で述べた粉粒体の粒度と同様に多数の気孔代表径が考えられるが、測定値から直接水力半径の体積平均および面積平均半径を算出でき、気孔径の分布とその累積分布より最頻モード半径と中位半径を得ることができる。

気孔径の分布は、それを構成する粒子径や形状とその配列状態に関連する。この分布を表示するために、骨材の気孔、マトリックスのそれ、骨材とマトリックス間の気孔に區別してそれぞれに対応させた混合分布¹⁵⁾、あるいは球の充填体におけるすきまへ水銀が圧入される順序を考慮したモデルに基づいた製品などの検査に適用される切替え冗長系の信頼度関数¹⁵⁾ の応用を考慮することができるが、いずれも定性的な説明であつてそれらの適用に必要なとする定量的な手がかりやその物理的根拠は現

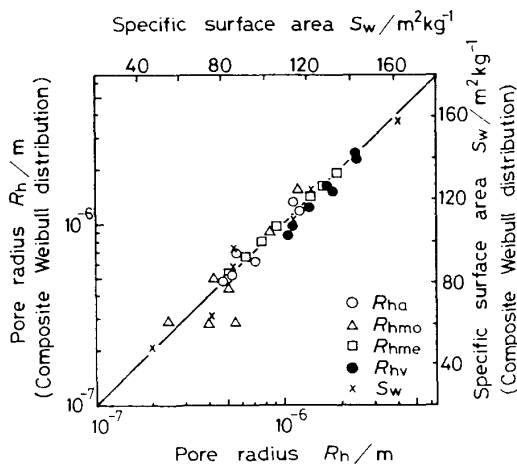


Fig. 10. Comparison of the representative pore radii R_h and the specific surface area S_w calculated on the basis of the measured data and the composite Weibull distribution.

在のところ皆無である。そこでむしろ統計関数式が複雑でなく、市販の確率紙も完備しているので処理が容易でしかも精度良く表示できる複合ワイブル分布の適用を試みた。測定結果から直接算出できる最頻度半径 $R_{h_{mo}}$ 、面積平均半径 R_{h_a} 、体積平均半径 R_{h_v} 、中位半径 $R_{h_{me}}$ あるいは比表面積 S_w の各値とその分布式を介して算出したそれらが Fig. 10 に示すように良く一致することで、その適用が妥当であることを確認している¹⁴⁾。なお、このワイブル分布則は、3・1 節で記述したように粒度分布の表示として適用を推奨した R-R 分布則と数学上は同じ関数である。

3・3・3 通気率

通気率は、多孔質体においては開口気孔に属する貫通気孔の性状に依存する特性で、ほとんどの場合、流体として気体を用いた加圧法や減圧法で測定されている。耐火レンガの通気率では、気体である窒素やアルゴンあるいは液体の水を用いた加圧法で得た結果がほぼ一致し、ヘリウムを流体とした場合に測定値がやや大きくなるが誤差範囲内にある¹⁶⁾。しかし、簡便で精度が高い気体の加圧法においても、気孔の流路に気体の平均自由行程の 10 倍以下のものが存在すると、気体の流れに粘性層流の他に拡散が関与するスリップ流や分子流の寄与が無視できなくなる。この影響は、試料の気体流入出端における圧力の平均値 \bar{P} が通気率 K' (モル流量による表示) に及ぼす効果を示す Fig. 11 の窒素を流体とした例で明らかのように、減圧法を用いた場合に特に顕著となる。しかし、その影響を定量的に取り扱う方法にはさらに検討を要する現状である。また、通気率は多孔質の製造プロセスに関連して変化する気孔の流路の構造に対して敏感であるため、測定値が試料の採取位置や測定方向に依存する結果を得る。従つて、通気率の測定において

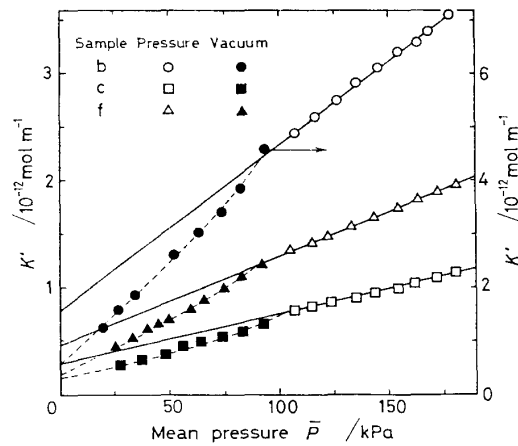


Fig. 11. Relation between the specific flow rate K' and the mean pressure throughout the controlled pressure, where the usually used rate K has been converted into molar one through the equation $K' = (K/RT) \bar{P}$ with the absolute temperature T , the gas constant R and the average pressure \bar{P} at gas inlet and outlet.

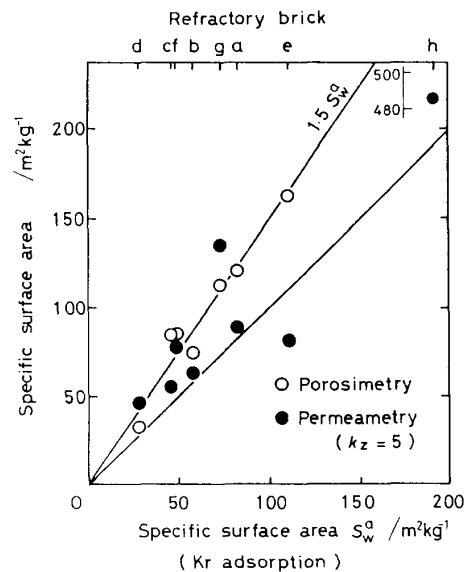


Fig. 12. Comparison among the surface areas obtained by the B.E.T. method, the porosimetry and the permeametry.

は、試験片の採取や作製条件を検討して明解に規定し、多孔質体の気孔径分布と測定条件下の透過気体の平均自由行程との関連に留意して、加圧法の結果を取りまとめなければならない。

3・3・4 気孔の表面積

多孔質体の比表面積は粉粒体のそれに比べて小さいので、その測定には、後者の表面積を簡便に精度良く測定するために広く用いられている通常の窒素の物理吸着に基づく方法に工夫を加える必要がある。液体窒素温度における飽和蒸気圧が小さいクリプトンを吸着ガスとして

用い、測定系の死体積を最小に抑えた手法で満足な結果を得る¹⁶⁾。Fig. 12 はその結果を示し、通気率の測定や水銀圧入法による気孔径分布の結果より算出できる比表面積値との対比を表している。おのおのの差は、誤差もさることながら、測定の原理に基づいた測定に關与する気孔の種類やその形状にも起因している。例えば、吸着法や水銀圧入法では開口気孔全体の表面積を得ることができるが、通気率法ではそのうちの貫通気孔だけに關与した値を与える。また、気孔形状がボトルネック形であると、通気率法と水銀圧入法は最も狭窄した径における測定になるため、それに基づいて算出した比表面積の値は、吸着法のそれよりも大きくなる傾向を示す。さらに、通気率法によつて多孔質体の比表面積を算出するときには、必要とする気孔率や Kozeny 定数にも解決すべき問題が残っているため、その値にはかなりの誤差があるものと思われる。

3.3.5 屈曲度

圧密体とか焼結体とか呼ばれる多孔質体において、気体や液体の透過や浸透が關与する現象を解析するために必要とする重要なキャラクター要因の一つとして、開口気孔の連結系を表示する屈曲度の概念がある。この概念の定量化には、まだ確固たる定義が為されていなく、拡散や電気伝導率に基づいて求める方法が提案されているが、貫通気孔の気孔率などの検討を必要とするため、精度は保証されない。また、多孔質体は複雑な組織や構造を備えているため、普遍的な気孔モデルを仮定することは困難である。そこで、開口気孔を袋小路型と貫通気孔系とに大別し、後者の性状として気孔の膨らみ、すばみ、曲がり、枝別れや連結などを考慮した屈曲度の表示を試してみた。すなわち、開口連結気孔系において気孔の膨らみやすばみのような流路の変化に基づく部分屈曲度と、貫通気孔の曲がり、枝別れや連結によるそれとの2種類に分け、全体の屈曲度をそれら両者の相乗効果による積として定義し、幾何学モデルを仮定せずに信頼できる実測結果に基づいて算出する試みである¹⁷⁾。前者の部分屈曲度は、水銀圧入法で算出できる比表面積と吸着法による直接測定で得るそれとの比で求める。また、後者の部分屈曲度は、加圧法で得る通気率の値を基にして、減圧の水置換法による見かけ気孔率の値と水銀圧入法における面積平均水力半径とで算出される。この考えは、具体的に後述の溶融スラグが耐火レンガの気孔内へ浸透する現象の解析に適用され、満足すべき結果を得ている。

3.4 現象に含まれる反応とキャラクターについて

粉体や多孔質体などが關与した現象を観察していると、既存の解析方法では直ちに説明できない結果を得ることがある。その例として、耐火物のような多孔質体の気孔内へ溶融スラグのような侵食性の液体が浸透する現象がある^{17)~19)}。耐火質の細管中へスラグを浸透させて調べた結果、

(1) 浸透の経時変化が従来の解析方法で物性値から予想できるそれと大きく隔たること

(2) 細管の径と浸透距離との関係において常温あるいは高温におけるこれまでの知見と逆転する場合が生じること

が判明した。これは、従来の解析に用いた仮定のうち、固体壁に融液が瞬時に濡れ、細管の物理形状や融液の物性が不変であるという二つの仮定が、もはや成立しないために生じた現象である。さらに耐火レンガの試料を用いた同様な観察で、浸透距離と被浸透物質の組成との関連や浸透距離に及ぼす温度の影響を調べてみると、ほぼ同一組成の細管とレンガにおける現象が見かけ上一致しない結果も得る。これは、多孔質体のキャラクターを把握するためには、単なる組成だけの表示では不十分であることを意味する。そこで、耐火物と溶融スラグの濡れ挙動に関する観察と結果に基づく物性やその変化などの推定を行い、さらに前節の 3.3.5 項で述べた屈曲度の定量化を経て、理論と現象論とを組み合わせた新たな解析を試みたところ、Fig. 13 に力学平衡時の浸透高さ H_e を用いて例示するように、侵食性の液体が細管内あるい

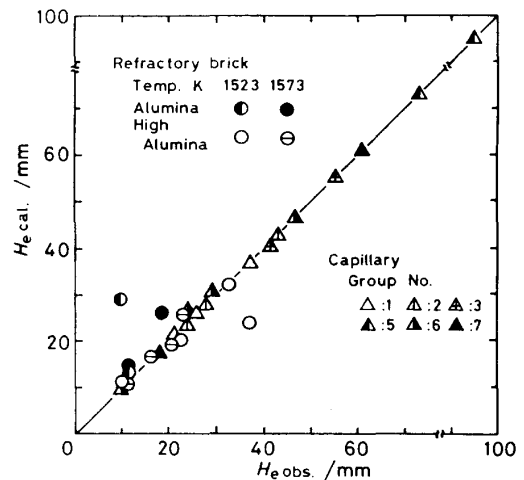


Fig. 13. Comparison between the infiltration heights H_e at dynamic equilibrium measured and calculated through the equation $H_e = \{ \gamma_e \cos \theta_e / (\rho_e g) \} \{ \beta / (R_h \tau) \}$, where subscript e indicates equilibrium state and γ is surface tension of liquid, θ contact angle, ρ density of liquid, g gravitational acceleration, β dimensionless parameter relating to reactivity of liquid, R_h hydraulic radius and τ tortuosity. Solid-liquid combinations are the bricks and FeO-Fe₂O₃-SiO₂ slag, and the capillary groups (# 1 and # 2 are mullite and FeO-Fe₂O₃-SiO₂ at 1523 and 1573 K, respectively; # 3 alumina and FeO-Fe₂O₃-SiO₂ at 1523; # 4 alumina and FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ at 1623 K; # 5 alumina and CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1723 K; # 6 mullite and CaO-SiO₂-Al₂O₃ at 1723 K; and # 7 alumina and Na₂O-SiO₂ at 1573 K).

は多孔質体の気孔内へ浸透する現象について、一貫した解釈と物性値などとの関連が明らかになる^{17)~20)}。このように反応などを伴って、しかもキャラクターゼーションが不十分で直ちに説明できない特異な現象を理解するためには、系統的な研究を必要とする。

4. お わ り に

新素材を探求したり、新しい生産プロセスを開発するためには、各種要因のキャラクターゼーションとその定量的な知見に基づく主要キャラクターの選択や近似あるいは部分表現を求め、それに基づいた結果の解析や比較検討を経て、物性や反応の変化を理解することの重要性が指摘されている。この種の研究は、現状ではまだ十分でなく、今後の発展に負うところが多いし、また、それが期待されている。そのためには、キャラクターゼーションに関する各種試験法の開発と、その測定原理を踏まえた解析手法の確立、ならびにそれに立脚した系統的な研究を必要とする。そこで本稿では、編集委員会の奨めに従って浅学も省みず、不十分であるが、粉末冶金などの手法や技術を援用した材料製造プロセスの今後における発展への一助として、そのプロセスを定量的に考える際に基本となる事柄と、それに関連すると思われる若干の経験をまとめてみた。

最後に、試料の提供や装置の借用等で御協力いただいた東京窯業株式会社、播磨耐火煉瓦株式会社、工業技術院名古屋工業試験所に深く感謝すると共に、測定や結果の取りまとめを実施した横山誠二博士、結果の取りまとめ方や検討に関して御指導や御意見を賜った坂尾弘、大塚昭夫、細井祐三、沖猛雄の諸先生や藤澤敏治博士に厚

く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 山口悟郎: 固体の関与する無機反応 (日本化学会編) (1975), p. 87 [東京大学出版会]
- 2) 安井 至: 機能性セラミックスの設計 (日本化学会編) (1982), p. 9 [学会出版センター]
- 3) 山内 繁: セラミックス, 22 (1987), p. 1031
- 4) 神保元二: 粉体の科学 (1985), p. 16 [講談社]
- 5) 三輪茂雄: 粉体工学通論 (1981), p. 7 [日刊工業新聞]
- 6) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 49 (1985), p. 670
- 7) 三輪茂雄: 粉体工学研究会誌, 3 (1966), p. 562
- 8) W. BATEL: *Chemie-Ing-Tech.*, 26 (1954), p. 72
- 9) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 51 (1987), p. 956
- 10) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 50 (1986), p. 423
- 11) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 50 (1986), p. 740
- 12) 伊藤孝至, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 日本金属学会誌, 50 (1986), p. 475
- 13) 横山誠二, 山田恭裕, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 窯業協会誌, 93 (1985), p. 655
- 14) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 297
- 15) 野中保雄: 信頼性データのとり方, まとめ方 (1983), p. 103 [日科技連出版社]
- 16) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 305
- 17) 鰐部吉基, 横山誠二, 伊藤孝至, 藤澤敏治, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 491
- 18) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA and H. SAKAO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 23 (1983), p. 322
- 19) Y. WANIBE, H. TSUCHIDA, T. FUJISAWA and H. SAKAO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 23 (1983), p. 331
- 20) 横山誠二, 鰐部吉基, 坂尾 弘: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 484