

放電焼結法による純銅粉末の型内単軸圧縮における焼結速度

倉本英哲、隠岐貴史、松木一弘*、柳沢 平*

Sintering Rate of Pure Copper Powder Uniaxially Compressed in Closed Die during Spark Sintering

Hideaki KURAMOTO, Takashi OKI, Kazuhiro MATSUGI* and Osamu YANAGISAWA*

放電焼結の焼結機構を明らかにするために純銅粉末の放電焼結を行い、焼結速度の測定および解析を行った。本研究の放電焼結では、第1段階の矩形波パルス通電を行った後に、定電流連続パルス通電を行った。得られた結果は以下のように要約された。

第1段階以降の圧粉体温度が約800K以下で、圧力が一定であれば、温度のみによって相対密度が決定される。このときの焼結機構としては、塑性変形によるものが考えられ、焼結速度は昇温速度に依存する。また、圧粉体温度が約800K以上で、焼結速度は、Von Mises型圧密構成式を累乗則クリープ式に適用して求めた焼結速度式によって整理される。

キーワード：放電焼結、放電焼結速度、焼結機構、塑性変形、累乗則クリープ(高温)変形

The sintering rate during spark sintering of pure copper powder was measured and analyzed to investigate the sintering mechanism. After rectangle wave pulse discharge in the first stage, constant continuous pulse current was supplied to the compact in this spark sintering. The results obtained were summarized as follows.

When the compact temperature is smaller than about 800K after 1st stage, the relative density is decided only by their compact temperatures at a constant pressure. It is considered that the sintering mechanism in this stage was plastic deformation and the sintering rate depends on the compact heating rate. In the next stage, when the compact temperature is larger than about 800K, the sintering rate can be represented by the sintering rate equation obtained by applying Von Mises type constitutive equation for metal powder compaction to power-law-creep equation.

Keywords: spark sintering, spark sintering rate, sintering mechanism, plastic deformation, power-law-creep(high-temperature) deformation

1. 緒言

近年、放電プラズマ焼結(SPS: Spark Plasma Sintering)、プラズマ活性化焼結(PAS: Plasma Activated Sintering)、パルス通電焼結(PCS: Pulsed Current Sintering)あるいは

はパルス通電加圧焼結(PCPS: Pulse Current Pressure Sintering)等と呼ばれる直接通電焼結法とこれらによる材料創製の研究が多く報告されている⁽¹⁾⁻⁽¹⁴⁾(以後、本報ではこれらの総称として放電焼結(SS: Spark Sintering)と呼ぶ)。

松木らは、放電焼結の初期段階において、圧粉体へ矩形波パルス通電を行うことで、放電現象による粉体表面

*広島大学大学院工学研究科

の酸化膜の絶縁破壊が起こり、粒子同士の金属接触が促進されることによって圧粉体全体としての比抵抗が減少することを報告した⁽¹⁵⁾。加えて、筆者らは、この段階において、粉体間での火花放電や著しいジュール発熱が起こり、粒子接触部近傍において局所的な溶融や気化が起こり、ネック形成の促進に寄与し、以降の焼結を容易にすることを顕微鏡による矩形波パルス通電中の圧粉体の直接観察を行うことで示した⁽¹⁶⁾。以上のように、圧密の初期段階で粒子同士の接触面積が小さい範囲での矩形波パルス通電の効果については明らかにされている。

HIP に代表されるような加圧焼結の場合、一般に焼結速度は焼結機構と密接に関連している。最近、放電焼結についても、焼結機構の解明と利点を明らかにするために焼結速度を調べた研究が報告されてきている⁽¹⁷⁾。たとえば、南口らは鑄鉄粉末の放電焼結速度について考察し、焼結機構の支配的因子は塑性変形であり、通常のホットプレスと変わらないと結論している⁽¹⁸⁾。一方、西本らは Fe 基および Ni 基 ODS 合金粉末の放電焼結を行い、ホットプレスなどに比べて相対密度が短時間で大きくなることを示し、この原因がパルス通電による粒子接触部の局部温度上昇などにあるとし、放電焼結速度は焼結過程を相対密度が 99% までの加熱と恒温保持段階と相対密度が 99% を超える最終段階の 2 つに分けて、それぞれ前者を粒界拡散クリープおよび後者を体積拡散が律速する焼結速度式で表した⁽¹⁹⁾。しかし、放電焼結の緻密化段階(連続パルス通電過程)における焼結機構については、いまだ明らかにされていない点も多く、その論議も様々である。

そこで、本研究では、放電焼結における焼結機構を明らかにすることを目的とし、導電性の良い純銅粉末を用い、1 回の焼結の間は電流密度を一定にして焼結を行い、このとき得られる焼結速度の測定および解析を行った。

2. 実験方法

供試粉末として平均粒径約 50 μm の純銅噴霧球状粉末を用いた。用いた粉末の SEM(走査型電子顕微鏡)像を Fig. 1 に示す。一回の焼結に用いた純銅粉末の量は、円柱状の焼結体の相対密度が 100% のときに、直径が 10mm、高さ変位が 10mm になるように、銅の真密度(ρ)とパンチの断面積から算出して 6.98g とした。この時、 ρ の値は 8.93Mg/m³⁽²⁰⁾ とした。

実験に用いた装置は、計装化した放電焼結機であり、電源、加圧装置、計測システムおよび真空系から構成さ

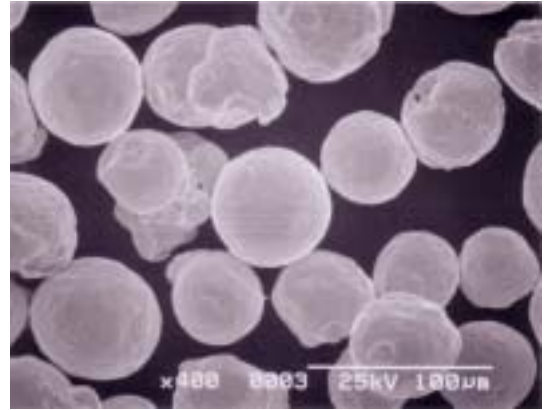


Fig. 1 SEM image of as-received pure copper powder.

れる。焼結型、パンチおよび電極の概略を Fig. 2 に示す。

電流は上部電極から下部電極に向かって流れ、加圧は下部電極のみが油圧によって上昇する単軸圧縮の機構により行われる。また、下部電極の変位量を測定することによって、圧粉体の高さ方向の変位を測定できるようになっている。なお、焼結はすべて 10⁻² Pa 下の真空中で行った。

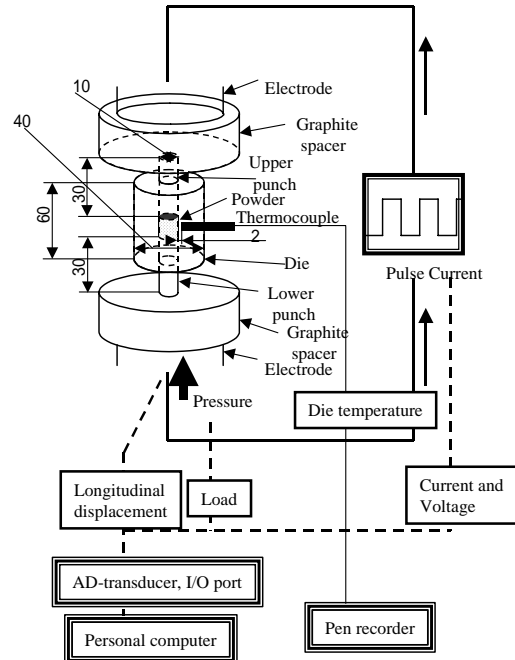


Fig. 2 Outline of spark sintering equipment and measuring system (Unit:mm)

所定量秤量した銅粉末を円筒形の型(外径:40mm、内径:10mm、高さ:60mm)に注ぎ、上下パンチ(外径:10mm、高さ:30mm)を型に挿入し、Fig. 2 に示すように放電焼結

機の両電極間にセットし単軸圧縮によって加圧しながら通電を行った。型およびパンチはグラファイト製である。また、型の側面中心部に型温度を測定するための深さ13mm(内壁面からの距離:2mm)の熱電対用のφ3.2mmの穴を設けており、この部分に熱電対を差し込み、型温度(T_d)の測定を行った。

純銅の場合、放電焼結の初期段階においてパルス電流密度(I_p)が1.3A/mm²、単位パルス通電時間(t_p)が100msおよびパルスのon/off比が1:1の矩形波パルスを5000回負荷すると加圧力に関係なく十分な比抵抗の減少が起こる⁽¹⁵⁾ことが確認されている。そこで、本研究の放電焼結では、すべて初期段階のパルス通電としてPが37.5MPaで I_p が1.3A/mm²、 t_p が100msの矩形波パルス通電を1020s行った。その後、Pが37.5MPaのまま、もしくは、62.5MPaに変化させ、電流密度(I)が2.8~4.5A/mm²の定電流連続パルス通電(周波数は約350Hz)を行った。この時、Pを変化させる場合には、第1段階の矩形波パルス通電終了の1分前からゆっくりと変化させた。なお、電流密度(I_p およびI)は測定された電流値を圧粉体断面積で除した値である。

3. 実験結果および考察

3.1 圧粉体温度および相対密度

本実験装置では、実験中の T_d および高さ方向の変位(H)の直接測定が可能である。しかし、本研究の解析において、実際に必要とされるのは圧粉体中心部の温度(T_c)と相対密度(D)である。そこで、 T_d と T_c およびHとDとの関係をそれぞれ実験によって求め、 T_c およびDに与える影響因子を考慮した実験式を導くことによって、 T_c およびDを実験中に直接求めることができるようにした。なお、本研究におけるDは常温下においてJISに準拠したアルキメデス法によって求めた相対密度(D_a)を示す。以下に、実験によって導かれた T_d と T_c およびHとDとの関係を表す式(1)および式(2)を示す。

$$T_c = T_d + a(dT_d/dt) + b \quad (1)$$

$$D = D_a = D_m + cP + d(T_c - 293) + e \quad (2)$$

ここで、 (dT_d/dt) は昇温速度であり、 D_m は相対密度が100%のときの圧粉体高さをHで除したもので、見かけの相対密度である。また、 $(T_c - 293)$ は室温からの圧粉体温度の上昇量である。なお、式中のa~eは定数であり、得られたa~eをTable 1に示す。

Table 1 Values of a-e in eq.(1) and eq.(2) for pure copper compact in this experiment.

a	b	c	d	e
4.2	40.5	-1.0×10^{-3}	3.2×10^{-6}	7.1×10^{-2}

上記の式(1)および式(2)によって求めた T_c およびDは実験値とよく実験結果をあらわし、実験値に対する誤差の平均は1.0%以下であった。以後、本研究において表記する T_c およびDはそれぞれ上記の式(1)および式(2)によって求めた値を用いた。

次に、焼結過程における T_c およびDの時間変化をFig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3およびFig. 4において時刻0の T_c およびDとは、第1段階の矩形波パルス通電終了時の T_c およびDを示す。Fig. 3およびFig. 4より、同じPで比較した場合、Iが大きくなるほど、同じ焼結時間で得られる T_c は大きくなり、それに伴ってDは大きくなる。また、Pが大きくなると、同じIおよび時間で得られる T_c は小さくなるにもかかわらず、Dは大きくなる。

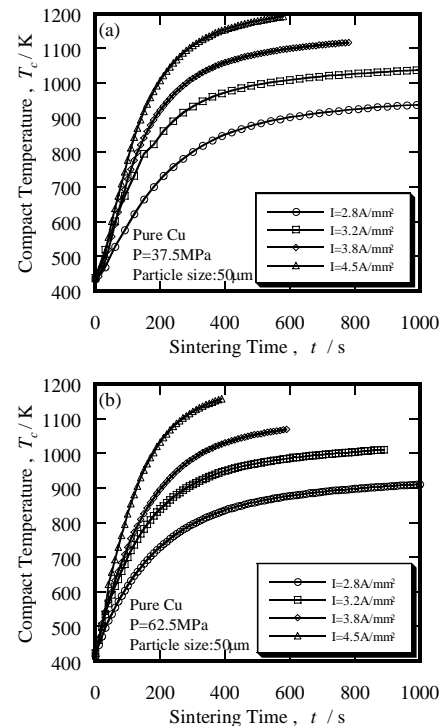


Fig. 3 Changes in compact temperature of pure copper compact during spark sintering.

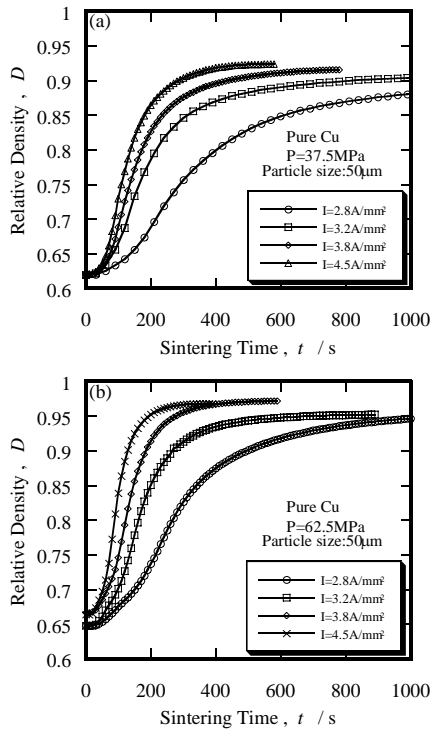


Fig. 4 Changes in relative density of copper powder compact during spark sintering.

3.2 焼結速度

焼結速度(D)とDの関係を示す。Dは、Fig. 4に示したDの増加量をその変化に要した時間(dt)で除して求めたものである。すべての条件においてDは相対密

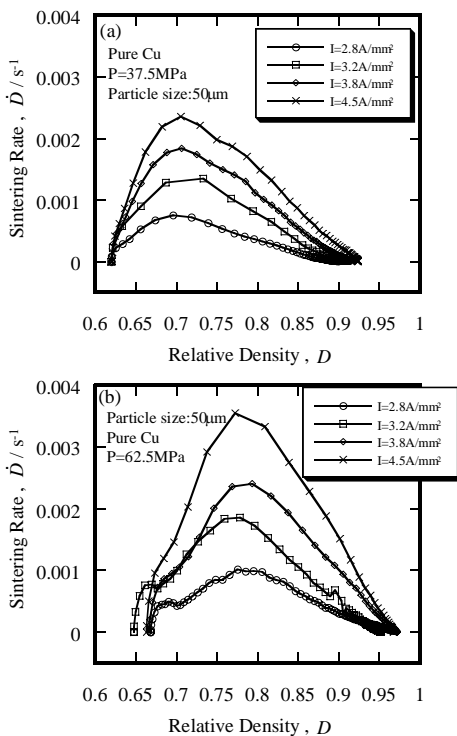


Fig. 5 Relation between relative density and copper compact during spark sintering.

度の低いところで増加して、極大値(D_{max})に達した後に徐々にその速度を減らしながら最終的に0に近づいた。 D および D_{max} は、 I が大きくなるほど、そして、 P が大きくなるほど大きくなった。この時、 P が大きくなるほど D_{max} を示す相対密度は大きくなった。

3.3 塑性変形による圧密過程

Fig. 6に T_c と D の関係を示す。図より、 T_c が約800K以下の範囲で、 D は温度のみによって決定されることが分かる。つまり、この範囲における焼結機構としては、降伏応力の温度依存性のみ依存する塑性変形によるものであると考えられる。

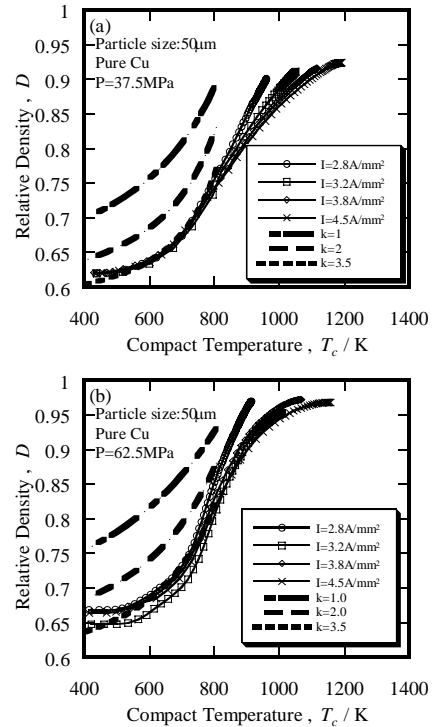


Fig. 6 Relation between compact temperature and relative density. The dashed lines show the relative density obtained from eq.(5) in various "k" values.

金属粉の圧粉体あるいは多孔質材料の一般的な Von Mises 型圧密構成式は第2次の偏差応力の不変量(J_2')、第1次の静水圧応力の不変量(J_1)および相当応力(σ_{eq})を用いることで式(3)の形で表される⁽²¹⁾⁻⁽²⁶⁾。

$$\sigma_{eq}^2 = 3c(D)J_2' + f(D)J_1^2 \quad (3)$$

ただし、 $J_2' = (1/6)\{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2\}$

$$J_1 = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)^2$$

ここで、 σ_1 、 σ_2 は圧粉体の半径方向および σ_3 は圧粉体

の高さ方向(軸方向)の主応力を示す。

式(3)中の $c(D)$ および $f(D)$ 関数については、これまでに様々な実験的および力学的な検討⁽²⁵⁾⁻⁽²⁹⁾がなされており、 $D=1$ の時に $c(D)$ および $f(D)$ は、それぞれ 1 および 0 になる相対密度の関数である。つまり、 $D=1$ のときに式(3)は Von Mises の降伏条件に等しくなる。

次に、型内単軸圧縮の場合では、半径方向のひずみ(ϵ_1 、 ϵ_2)は 0 になることから、式(3)より側圧係数(ζ)は次式のように表される。

$$\zeta = \sigma_1/\sigma_3 = \sigma_2/\sigma_3 = \{c(D)-2f(D)\}/\{c(D)+4f(D)\} \quad (4)$$

さらに、 $\sigma_{eq} = \sigma_{yield}$ (σ_{yield} : 粉末材料の降伏応力(0.2%耐力⁽³⁰⁾))として、式(3)および式(4)より以下の式(5)が得られる。

$$\sigma_3 = P = \sigma_{eq} / \kappa(D) = \sigma_{yield} / \kappa(D) \quad (5)$$

ただし、 $\kappa(D) = \{9f(D)c(D)\}/\{c(D)+4f(D)\}^{1/2}$

ここで、従来報告されている $c(D)$ および $f(D)$ を用いて、型内単軸圧縮における ζ を求め、実験結果^{(28),(29)}と比較してみると、両者は一致しない。このような理由から、王らは $c(D)$ および $f(D)$ 関数についての検討を行い、実験値に近い側圧係数を得ることのできる次式を報告した⁽²⁶⁾。本研究においては、この式を用いて解析を行うこととした。

$$c(D) = 1/\{1 - \exp(-V_{ip}) + \exp(-sV_{ip}) V_{ip}\} \quad (6)$$

$$f(D) = 1/(9V_{ip})$$

ただし、 $s = 1/500$ 、 $V_{ip} = [\alpha(D)]^2$ 、

$$\alpha(D) = (3/4)k(D/D_0)^{1/3}(D-D_0)/(1-D)$$

ここで、 $\alpha(D)$ は常温下の静水圧圧密において、 $P_{ip} = \alpha(D) \sigma_{eq}$ で表される相対密度の関数である。式中の k は圧密過程における粒子間の滑りやすさを表す係数である。常温における金属粉末の通常の圧密過程においては $k=1$ となり、粒子間の滑りを潤滑剤によって促した場合には $k=0.6$ になる⁽³¹⁾。また、 D_0 は初期相対密度(かさ密度)を示し、本研究において、 D_0 を実験によって求めたところ約 0.54 であった。

一般的には、式(6)中の k の値は粒子形状、粒子表面状態あるいは粒子径等にも依存し、粉末の種類と圧密条件の影響を受けると考えられる。放電焼結の場合、矩形波パルス通電による第 1 段階において、粒子間に微視的溶融(放電現象)によってネックが形成され、オーバーラップ分の体積が接触部近傍に集中して空洞を埋めるこ

と^{(16),(32)}や熱膨張によって接触面積が大きくなるために、常温下における静水圧圧密の場合と比較して、焼結過程全般に渡り粒子間の滑り(再配列)等が起りにくくなることで、 k は室温よりも大きな値になることが予想される。そこで、 k の値を様々に変化させ、式(5)によって求めた計算結果を Fig. 6 に破線で示す。本図から $k=3.5$ とすることで、式(5)は実験結果をよく表すことが分かった。そこで、本研究においては、以後の解析を含めて、 $k=3.5$ を用いることとした。

3.4 累乗則クリープ(高温)変形による圧密過程

3.4.1 型内単軸圧縮における累乗則クリープ(高温)変形を基礎とした焼結速度式

T_c が約 800K 以上で、 D は T_c のみによって決定されない。そこで、この段階の焼結機構としてひずみ速度に依存する累乗則クリープ(高温)変形によるものを考えた。

クリープひずみ速度($\dot{\epsilon}_c$)は、クリープ定数(A)、応力指数(n)、活性化エネルギー(Q_c)、試験温度(T)および気体定数(R)を用いて式(7)のように表される。

$$\dot{\epsilon}_c = A \sigma_{eq}^n \exp\{-Q_c/(RT)\} \quad (7)$$

Viot ら⁽²⁵⁾は、Abouaf ら⁽²²⁾の考え方に従って、クリープ・ポテンシャルを式(8)のように定義し、また、式(5)に示した σ_{eq} と P との関係を用いて、累乗則クリープ(高温)変形機構による型内単軸圧密における \dot{D} を式(8)~(10)のように求めた。

定義されたクリープ・ポテンシャル Φ は、次式のとおりである^{(24),(25)}。

$$\Phi = \{A/(n+1)\} \sigma_{eq}^{n+1} \exp\{-Q_c/(RT)\} \quad (8)$$

圧密方向のひずみ速度($\dot{\epsilon}_3$)は式(7)および(8)より式(9)のように表される。

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_3 = \dot{D}/D &= (\delta\Phi/\delta\sigma_3) = (\delta\Phi/\delta\sigma_{eq}) \cdot (\delta\sigma_{eq}/\delta\sigma_3) \\ &= Ak(D)^{n+1} \sigma_3^n \exp\{-Q_c/(RT)\} \end{aligned} \quad (9)$$

式(9)中の σ_3 は型内単軸圧縮における負荷圧力(P)に等しく、 \dot{D} は式(9)より式(10)のように表される。

$$\dot{D} = ADk(D)^{n+1} \exp\{-Q_c/(RT)\} P^n \quad (10)$$

式(10)において D および P が一定の時、 \dot{D} は T のみに依存する式となり、Fig. 5 の \dot{D} と D の関係と、その時の T_c から Fig. 7 のアレニウスプロットを得た。

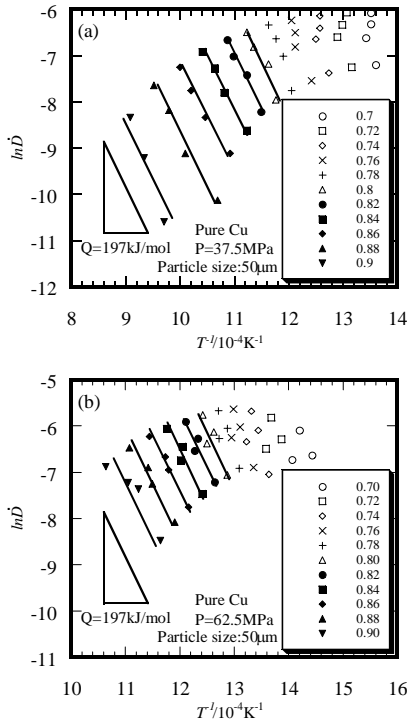


Fig. 7 Arrhenius plots of spark sintering rate for pure copper compact.

図より D が約 0.8 以上で、ほぼ同様の傾きを示すことが分かる。式(10)において、この傾きは焼結速度の活性化エネルギー(Q)を示し、D が約 0.8 以上での算術平均としての Q は、純銅のクリープの活性化エネルギーとして報告されている値($Q_c=197\text{kJ/mol}$)⁽³³⁾ とほぼ同じ値を示した。このことから、この段階における焼結機構としては、ひずみ速度に依存する累乗則クリープ(高温)変形によるものと推測される。

3.4.2 焼結速度式の適合性

式(10)の両辺の対数をとると式(11)が得られる。

$$\ln[D/\{D \kappa(D)\}] + Q_c/(RT) = n \ln\{\kappa(D) P\} + \ln A \quad (11)$$

本実験において得られた $Q_c=Q=197\text{kJ/mol}$ 、 D 、 $T=T_c$ および P の値を式(11)に代入し、式(11)の左辺と右辺の $\ln\{\kappa(D) P\}$ との関係性を求めると Fig. 8 が得られる。図から分かるように、 $\ln\{\kappa(D) P\}$ が $P=37.5\text{MPa}$ で約 3.1 以下 (P が 37.5MPa で $D=0.67$ 以上、 P が 62.5MPa で $D=0.72$ 以上) の範囲において、ほぼ同様の直線関係(図中に破線を示す)を得ることができた。ここで、図中の破線の傾きは、式(11)から n 値を示す。そこで、図より算術平均としての n の値を求めたところ、4.3(3.0~5.7)の値が得られた。得られた値は、報告されている n 値(=4.8)⁽³³⁾ に比較して、わずかに小さな値を示したが、実験結果のばらつきを考

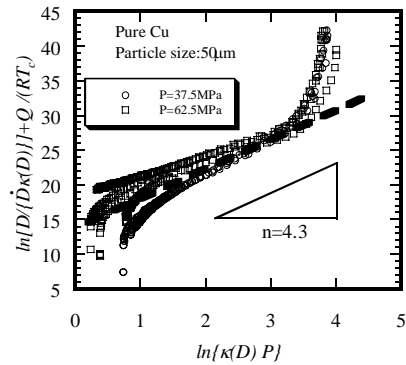


Fig. 8 Relation between $\ln\{\kappa(D) P\}$ and $\ln\{D/(\kappa(D))\} + Q_c/(RT)$. $\kappa(D)$ means the function of relative density and explained in the text. n shows the stress exponent.

慮するならば、両者はほぼ一致したものとと言える。以上の結果から、 T_c が 800K を超える段階における焼結速度式を式(10)の形で表すことは適当であると言える。

3.5 放電焼結における焼結機構

放電焼結の焼結機構は、すでに報告されている粉末粒子接触面および近傍において溶融・気化を伴う放電現象の起こる段階^{(15),(16)}を第1段階として、本研究で明らかにされた第2段階の塑性変形による圧密を伴う焼結および第3段階のひずみ速度に依存し、累乗則クリープ式で表せる高温変形による圧密を伴う焼結が考えられた。ただし、第2段階から第3段階への遷移はなだらかに変化し、両段階が重なり合う部分が存在するであろう。本研究において、Fig. 5 に示される D_{\max} が、焼結機構が第2段階から第3段階へ遷移する条件に相当すると考えられる。

4. 結言

本研究では、放電焼結における第1段階の矩形波パルス通電後の連続パルス通電過程における焼結機構を明らかにするために、純銅粉末の放電焼結速度の測定および解析を行った。得られた結果は以下のように要約される。
(1) T_c が約 800K 以下の範囲において、圧力(P)が一定であれば相対密度(D)は圧粉体温度(T_c)によって決定され、焼結機構としては塑性変形が考えられた。この時、 $\sigma_{eq} = \sigma_{yield}$ (σ_{yield} : 粉末材料の降伏応力(0.2%耐力))とし、さらに、Von Mises 型構成式を基礎として型内単軸圧縮に適用して求めた次式によって、 T_c 、 D および P の間の関係は整理された。

$$P = \sigma_{eq} / \kappa(D) = \sigma_{yield} / \kappa(D) \quad (i)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし、} \kappa(D) &= \left[\frac{9 f(D) c(D)}{c(D) + 4 f(D)} \right]^{1/2} \\ c(D) &= 1 / \{ 1 - \exp(-V_{ip}) + \exp(-nV_{ip}) V_{ip} \} \\ f(D) &= 1 / (9V_{ip}) \\ n &= 1/500, \quad V_{ip} = [\alpha(D)]^2, \\ \alpha(D) &= (3/4)k(D/D_0)^{1/3}(D-D_0)/(1-D) \end{aligned}$$

ここで、 k は粒子径または粒子の再配列の起こりやすさ等に依存する係数であり、 D_0 はかさ密度(初期相対密度)を示す。

(2) T_c が約 800K を超える範囲において、焼結機構は累乗則クリープ(高温)変形へと遷移する。この場合の焼結速度(\dot{D})は、気体定数(R)、クリープの活性化エネルギー(Q_c)および応力指数(n)を用いて、式(ii)の形で表される。

$$\dot{D} = A D \kappa(D)^{n+1} \exp\{-Q_c / (R T_c)\} P^n \quad (\text{ii})$$

参考文献

- (1) M. Omori and T. Hirai: *New Ceramics* **7**(1994)27-31.
- (2) O. Yanagisawa, T. Hatayama and K. Matsugi: *Materia Japan* **33**(1994)1489-1496.
- (3) M. Omori: *Mater. Sci. Eng.* **A287**(2000) 183-188.
- (4) N. Tamari, T. Tanaka, I. Kondo, S. Kosei and K. Goto: *J. Ceram. Soc. Japan* **100**(1992)613-616.
- (5) J. R. Groza: *Scripta Metall.* **30**(1994)47-52.
- (6) N. Maruyama: *Ceram Jpn.* (1997)445-449.
- (7) M. Tokita: *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* **30**(1993)790-804.
- (8) J. Onagawa, T. Goto, Y. Sato, O. Ise, N. Ishii, T. Horikawa, K. Sawada and K. Hasegawa: *J. Japan Inst. Metals*: **62**(1998)939-944.
- (9) G. A. Weissler: *Int. J. Powder Metallurgy & Powder Technology* **17**(1981)107-118.
- (10) T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomita, T. Kamiya and S. Saji: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001)726-733.
- (11) K. Kobayashi, A. Matsumoto, T. Nishino and K. Ozaki: *J. Japan. Inst. Metals* **59**(1995)740-745.
- (12) S. Sumi, Y. Mizutani and M. Yoneya : *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **45**(1998)153-157.
- (13) H. Tomino, H. Watanabe and Y. Kondo : *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **44**(1997)974-979.
- (14) N. Itinose : *New Ceramics* **11**(1998)7-12.
- (15) K. Matsugi, T. Hatayama and O. Yanagisawa: *J. Japan. Inst. Metals* **59**(1995)740-745.
- (16) H. Kuramoto, K. Matsugi, T. Hatayama and O. Yanagisawa: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001)868-873.
- (17) O. Ohashi, T. Yoshioka, I. Nitta, H. Hasegawa and S. Sugii: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999)983-988.
- (18) M. Nanko, T. Maruyama and H. Tomino: *J. Japan Inst. Metals* **63**(1999)917-923.
- (19) K. Nishimoto, K. Saida and R. Tsuduki: *J. Japan Inst. Metals* **65**(2001)747-755.
- (20) *Japan Inst. Metals: Kinzoku Data Handbook*, Maruzen (1993)10.
- (21) S. Shima and M. Oyane: *Int. J. Mech. Sci.* **18**(1976) 285-291.
- (22) M. Abouaf, J. L. Chenot, G. Raisson and P. Bauduin: *Int. J. Numer. Meth.* **25**(1988) 191-212.
- (23) A. L. Gurson: *J. Eng. Mat. Tech.* (1977)2-14.
- (24) J. Besson and A. G. Evans: *Acta Metall.* **40**(1992) 2247-2255.
- (25) P. Viot, E. Ouedraogo and P. Stutz: *Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress (2001)* 555-558.
- (26) Y. Wang, K. Matsugi and O. Yanagisawa: *J. Jpn Inst. Metals* **67**(2003) 252-258.
- (27) O. Bouaziz, R. Baccino, C. Dellis, F. Moret and P. Stutz: *Adv. Powder. Metall. Part Mater.* **2**(1996) 5.85-5.97.
- (28) K. Okimoto, T. Sato and T. Yamakawa: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.* **22**(1975) 205-212.
- (29) C. Geindreau, D. Bouvard and P. Doremus : *Eur. J. Mech. A/Solids* **18**(1999) 581-596.
- (30) H. Kuramoto, K. Matsugi and O. Yanagisawa: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002)621-626.
- (31) Y. Wang, K. Matsugi and O. Yanagisawa: *J. Jpn. Inst. Metals* **66**(2002) 393-399.
- (32) E. Arzt: *Acta Metall.* **30**(1982) 1883-1890.
- (33) A. S. Helle, K. E. Eastering and Ashby: *Acta metall.* **33**(1985)2163-2174.