メカニカルアロイングにより作製したアモルファス CoNbZr 粉末の HIP 固化成形*

木村 博** 明 和男*** 小林 信一†
鈴木 正芳† 戸田 一寿**** 唯根 勉****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 7 (1992), pp. 833-841

Consolidation of Mechanically Alloyed Amorphous CoNbZr Powder by HIP

Hiroshi Kimura*, Wha.-Nam, Myung**, Shinichi Kobayashi*,
Masayoshi Suzuki*, Kazutoshi Toda*** and Tsutomu Yuine***

*Department of Mechanical Engineering, National Defence Academy, Yokosuka

**Department of Physics, Chonnam National University, Korea

***Koyo Seiko Co., Ltd., Kashiwara

A novel HIP processing of mechanically alloyed (MA) amorphous powder is developed, based on the densification via viscous flow mechanism, with which it is possible to obtain a fully dense amorphous compact of large scale. This study describes the evaluation of viscous flow in a thermal mechanical analyzer (TMA) and the optimization of HIP variables, time, temperature, pressure and heating rate for a nearly full densification of MA amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ powder.

The pre-compacted compressive sample of amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ shows a drastic plastic displacement after thermal shrinkage in a constant heating rate experiment far below the temperature at the onset of crystallization (T_x). An analysis of the TMA curve for a porous amorphous compact permits us to derive the displacement rate and the viscosity. The temperature dependence of the newtonian viscosity (η) is fairly well expressed by an Arrhenius typed relation of $\eta = \eta_0 \exp(221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/kT)$ within the range of the experiment in this study. The well-defined glass temperature (T_g) shows a constancy for heating rates above $1.7 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, but a great increase due to structural relaxation below $8.3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

HIP compaction of MA amorphous powder in vacuumed can in a temperature range, $T_g < T < T_x$ under a pressure of 196 MPa makes it possible to obtain a high density amorphous product with a diameter of 24 mm at the nearly maximum in our laboratory HIP apparatus. An increase in holding time and/or temperature leads to an increase in relative density of the amorphous HIP compact, approaching to theoretical one. These increases are in good agreement with a HIP map which is constructed based on newtonian viscous flow mechanism with an Arrhenius equation with an increased η_0 for MA amorphous powder subjected to extensive structural relaxation.

The compressive strength (σ_F) for the amorphous HIP compact of $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ greatly increases with decreasing porosity (P_0). A power law of compressive strength is derived as $\sigma_F = BP_0^{-0.5}$.

(Received November 8, 1991)

Keywords: reaction ball milling, mechanical alloying, solid state amorphization, amorphous cobalt-rich CoNbZr alloy, HIP compaction, viscous flow, full densification, HIP map

I. 緒 言

メカニカルアロイング(MA)は、酸化物粒子分散強化合金ならびに溶製法では得難い過飽和固溶体や高融点合金の粉体製造法として発展してきた⁽¹⁾。最近、汎用のボールミ

ルによりアモルファス合金やナノ結晶を創出できることが見い出され、MA法は非平衡相の固相創成プロセスとして新たな脚光を浴び始めている⁽²⁾。筆者の一人(木村)は、従来の粉碎機のもつ機能である微粉碎や粒子分散を超える固相反応制御の新しい視点から、広汎な非平衡相の創出を可能にする反応ボールミル法⁽³⁾⁻⁽⁷⁾の概念を提唱すると

* 1988年4月, 1990年4月および1991年4月日本金属学会春期大会において一部発表

** 防衛大学校機械工学科

*** 全南大学校物理(大韓民国)

**** 光洋精工(株)

† 防衛大学校理工学研究科学生

もに槽内温度と負荷トルクの制御機構をもつ高回転メディア攪拌型反応ボールミル機⁽³⁾⁽⁶⁾の開発を行ってきた。さらに、ボールミル槽内におけるアモルファス化への固相変態の反応速度論を構築し、温度やトルクのプロセス変数を用いて安定相への変態を含まない単一の固相アモルファス化反応により、CoZr⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、CoNbZr⁽¹¹⁾、NiTi⁽¹²⁾、TiAl⁽¹³⁾およびFeZr⁽¹⁴⁾系のアモルファス合金粉末を、効率良く生産するための基本制御方式を提出した。

翻って、MAによる非平衡相材料研究の新展開、とりわけ多様な工学的応用への道を開くためには、アモルファス合金粉末の高密度成形技法の確立が不可欠である。アモルファス合金粉末の代表的な固化成形原理には、アモルファス特有の粘性流動による加圧焼結⁽¹⁵⁾があり、いままでに様々の高圧成形技術の適用が試みられてきた。しかしながら、ホットプレスや熱間押し出し⁽¹⁶⁾における不均一な応力分布の出現あるいは十分な粘性流動を起こさせるプロセス条件がアモルファス-結晶変態により狭小になるため、空隙を完全消失させて真密度化を達成することは困難であった。とくにマクロ的なせん断応力成分をもたない熱間等方加圧法(HIP)は、不可避の強固な酸化表面被膜をもつ従来材である急冷凝固アモルファス粉末に対して、低温での被覆破壊ができないためまったく適用できなかった。一方衝撃法⁽¹⁷⁾は、アモルファス粒子界面での瞬時の熔融と急冷凝固の有用な固化成形原理をもつが、衝撃波による微細クラックの発生ならびに溶解に伴う一部の結晶化が不可避である。以上のように、従来技法によるアモルファス粉末の高密度化では、小型試験片に限定され、大型の真密度アモルファスパルク製造の基本的課題を克服することは困難である。

MAアモルファス微粉末では、粉碎を受け常に新生で清浄かつ活性な表面をもつため、粒子間の固体接触が容易であり、また同時に広汎なアモルファス形成範囲から組成の最適化により十分な粘性流動を利用できる可能性を有している⁽⁴⁾。粘性流動機構に基づいたMAアモルファス粉末のHIP成形固化法が確立できれば、アモルファスパルクの大型素形材化、真密度化やニアネットシェイプ成形が可能になるとともに難加工性材料のための新しい形状付与加工技術として展開できる。本研究では、MAにより作製したアモルファスCoNbZr粉末のHIPによる高密度固化成形を試み、粘性流動と密化の定量的評価法を中心にした真密度アモルファスパルク成形のための基本的なプロセス技法を構築することを目的としている。

II. 実験手法

高回転メディア攪拌型反応ボールミル⁽³⁾⁽⁶⁾⁽¹²⁾{三井三池化工機(株)製アトライター, MA1D-X}を用いて、所定量に配合されたコバルト、ニオブおよびジルコニウムからなる素粉末混合体(約1 kg)のメカニカルアロイング⁽¹¹⁾を行

い、アモルファスCo_{79.5}Nb₁₅Zr_{5.5}合金粉末(メディアアン粒径, 17 μm)を作製した。熱機械的分析(TMA)の圧縮試験片を作製するため、まずアモルファス粉体を392 MPaの圧力で冷間等方圧プレス(CIP)成形し、その後HIP{日機装(株)製}を用いて813 Kの温度(*T*), 1200 sの保持時間(*t*)および196 MPaのアルゴン圧力(*P*)の条件で仮焼結を行った。さらに砥石切断機とエメリー紙研磨により、多孔質の仮焼結体(ここでは、圧粉体と呼ぶ)から約1.5~3のアスペクト比をもつ直方体(密度, 4.3 Mg·m⁻³)に形状付与して、TMAの供試材とした。TMA試験は、熱機械的分析装置{セイコー電子工業(株), TMA100}を用いて負荷圧縮応力(σ_a)を $6.94 \times 10^3 \sim 1.11 \times 10^5$ Paの範囲で、また加熱速度($\dot{a}$)を $8.3 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-1}$ K·s⁻¹の範囲で変化させて行った。

HIP固化成形(焼結)の前処理としては、アルゴンガス雰囲気グローボックス内でアモルファスCo_{79.5}Nb₁₅Zr_{5.5}合金粉末を、一端を封じた銅製の管(内径=8, 10 mm, 外径=10, 12 mm)あるいはステンレス鋼製の円筒状の缶(内径=27 mm, 外径=32 mm, 高さ=10 mm)に投入し、約473 Kで 9×10^4 s間真空引きを行った後、 2×10^{-5} Torr以下にカプセル封入した。HIPによる真空封入缶の加圧焼結は、最大加熱速度(2.2×10^{-1} K·s⁻¹)で昇温し保持温度に到達する前に最大ガス圧(196 MPa)を負荷する圧力先行型を採用した。HIP温度は823~853 Kの範囲で、また保持時間は300~7200 sの範囲で変化させた。

MA粉体とHIP成形体(焼結体)の構造はX線回折法により、熱的安定性は示差走査型熱分析(DSC)により調べた。HIP成形体の空隙率(P_v)は、断面組織を走査型電子顕微鏡観察し、ポアーを線分析することにより算定した。また、HIP成形体の強度としては、ビッカース硬度ならびにインストロンによる圧縮破壊応力を調べた。

III. 結 果

1. 熱機械的特性

Fig. 1は、as-atrittedのアモルファスCo_{79.5}Nb₁₅Zr_{5.5}粉末および種々の加熱速度における圧粉体のTMA試験片のDSC曲線を示している。仮焼結(813 K, 1200 s)した圧粉体では、ガラス遷移に伴う明瞭な吸熱ピークが見られまた結晶化ピークの小さな肩が消失するのみであり、as-atrittedのMA粉末に近いアモルファス状態を保持している。ここで、吸熱ピーク開始温度(Fig. 1)をDSCのみかけのガラス温度(T_g' (DSC))と定義する。Fig. 2とFig. 3は、TMA試験における種々の負荷応力あるいは加熱速度でのMAアモルファスCo_{79.5}Nb₁₅Zr_{5.5}圧粉体の圧縮歪-温度曲線を示している。アモルファスCo_{79.5}Nb₁₅Zr_{5.5}圧粉体のTMA曲線においては、低温域で直線的な収縮挙動がみられ熱膨張を相殺している。また、熱収縮のみかけの線収縮率は負荷応力に依存しない。温度

Fig. 1 Specific heat versus temperature for as-attributed amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ powder at various heating rates, using a differential scanning calorimeter, comparing that of the pre-compact, HIP'ed for 1200 s at 813 K.

Fig. 2 Compressive strain-temperature curves in a constant heating rate experiment under various constant stresses in a range from 1.1×10^5 – 7.4×10^3 Pa for pre-compacted specimens of amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ powders, HIP'ed for 1200 s at 813 K, using a thermal mechanical analyzer with $1.7 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

Fig. 3 TMA curves at various heating rates between 1.7×10^{-1} and $8.3 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ under the constant stress of $1.1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ for the pre-compacts of amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ powders.

をさらに上昇させると、収縮直線からの穏やかな塑性流動変位を示した後に急激な巨大変位が現れる。ここでは、直線の収縮からずれる温度を粘性流動開始温度(T_v)ならびに巨大変位の生ずる温度を TMA での見かけのガラス温度 ($T_g'(\text{TMA})$)と定義する (Fig. 2)。TMA 圧縮試験での巨大変位が現れる温度範囲は、DSC でのガラス遷移に伴う吸熱ピークの温度範囲とほぼ一致している。TMA ならびに DSC のみかけのガラス温度は、2 段階の結晶化開始温度 (T_{x1} , T_{x2}) よりかなり低く現れ、加熱速度の減少とともに低下するが $8.3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で再び上昇に転じる (Fig. 3)。無圧力下におけるアモルファス相の粘性流動範囲は T_g' と T_x との間であり、温度差 ($T_x - T_g'$) は高加熱速度側では 100 K 以上であるが、 $8.3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の加熱速度では急激に減少する。

なお、高応力下でのアモルファス圧粉体の TMA 圧縮変形では、結晶化開始温度以下で巨大変位が途中で一旦停滞する現象がみられる。

2. HIP 固化成形

Table 1 は、最大圧力 (196 MPa) と最大加熱速度を用い

Table 1 HIP condition for amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ powder, together with porosity and the ratio of crystallization enthalpy to as-attributed amorphous powder for HIP'ed bulky specimen.

Holding temp. (K)	Holding time (s)	Porosity (%)	Q/Q_a	Diameter (mm)
853	1800	0.4	0.40	10
853	300	2.0	1.00	10
838	1800	1.3	—	24
833	1800	1.5	0.97	8
823	7200	8.1	0.97	24

た圧力先行型を採用し、粘性流動範囲($T_g - T_{x2}$)にあり結晶化開始に近い温度および時間条件で、MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末を HIP 成形固化したときのプロセス条件をまとめている。なお表中には、HIP 焼結体の直径、空隙率、結晶化エンタルピーの as-attributed アモルファス粉末に対する比も併せて示している。HIP 焼結したアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末は、銅管では直径 8, 10 mm の円柱に、またステンレス鋼缶では円周中央部にすこしくぼみのある $\phi 24$ mm の円柱に固化成形できた。833 K 以上の HIP 温度では、いずれの HIP 成形体も金属光沢をもっていた。

HIP 成形体の構造変化を DSC により詳細に調べた結果を示しているのが Fig. 4 である。853 K, 1800 s 以外の HIP 成形体では、結晶化ピークのショルダーの一部消失がみられるが結晶化ピークの発熱量は as-attributed のアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末の 97 pct 以上であり、ここではアモルファス単相の成形体(以後、アモルファス HIP 成形体)として記述する。なお、DSC ピークのショルダーは、コバルト結晶相が析出する結晶化の第一段階に相応する。また、853 K, 1800 s の HIP 条件の成形体では、部分結晶化が進行し、結晶化エンタルピーはアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 合金の 40 pct に減少した。

Fig. 5 は $\phi 24$ mm (838 K, 1800 s) と $\phi 8$ mm (843 K, 1800 s) のアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ HIP 成形体の中央断面部の走査型顕微鏡組織を示している。銅缶($\phi 8$ mm)を使用した金属光沢のある HIP 成形体においては、研磨時にできる一部剝離を除けば中央断面全体にわたるどの部分に

Fig. 4 DSC curves for MA amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ compacts, HIP'ed for 7200 s at 823 K, for 1800 s at 833 K and for 1800 s at 853 K, comparing that of as-attributed amorphous powder.

Fig. 5 Secondary electron image of the cross-section of (a) MA amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ compact with a diameter of 10 mm, HIP'ed for 1800 s at 833 K and (b) an amorphous compact with a diameter of 24 mm, HIP'ed for 1800 s at 838 K.

もクラックの発生や空隙の不均一分布はみられない。また真密度に近い HIP 焼結体では、サブミクロンメートルの大きさの孤立ポアが粒子間の三重点においてのみ観察された。大径($\phi 27$ mm)のステンレス鋼缶を使用した場合のアモルファス HIP 成形体においては、上下蓋付近で固化した上下表面部では空隙密度が少し高くなるが、中央断面部での不均一なポア分布はみられない。アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 成形体の空隙率は、温度上昇とともに著しく減少し 853 K 以上では短時間焼結(300 s)においても 2% 以下である。

3. HIP 成形体の強度

Fig. 6 は、MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ HIP 成形体のビッカース硬度(H_v)と圧縮強度(σ_F)を焼結温度との関係で示している。アモルファス HIP 成形体のビッカース硬度は、焼結温度の上昇とともに増大し約 300 H_v の値に飽和する。一方圧縮破壊応力は、HIP 温度とともに直線的に増大し約 400 MPa に達する。Fig. 7 は、853 K での短時間(300 s)で HIP 焼結したアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 成形体のビッカース圧痕下の断面組織である。短時間 HIP 焼結した 2% の空隙をもつアモルファス

Fig. 6 Compressive fracture strength and vickers hardness against consolidation temperature at various holding times for amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ HIP compacts.

Fig. 7 Cross-section below vickers indentation for short-time (300 s) HIP'ed compact of amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ with a porosity of 2 pct by scanning electron microscopy.

成形体では、圧痕直下において空隙収縮により真密度化する現象がみられるが、圧痕底から押込み深さの2~3倍の距離ではクラックが発生する。

IV. 考 察

1. アモルファス圧粉体の TMA 曲線

熱収縮を伴うポーラスなアモルファス圧粉体の TMA 曲線の模式図を描いているのが Fig. 8 である。アモルファス圧粉体において熱膨張を相殺した各温度での見かけの線収縮量 (l_1) は、次式で表せる。

$$l_1 = \alpha l_0 (T - T_r) \quad (1)$$

ここで、 α はみかけの線熱収縮係数、 T_r は室温である。また、流動開始温度まで負荷応力に依存しない等方熱収縮を生ずることから、各温度での相対密度 (D_L) は線収縮量により次式で求まる。

$$D_L = \frac{D_0}{(1 - l_1/l_0)^3} = \frac{D_0}{\{1 - \alpha(T - T_r)\}^3} \quad (2)$$

ここで、 D_0 は圧粉体の初期相対密度である。次に、流動開始温度以上のアモルファス圧粉体の塑性流動変位は l_2 であるので、塑性歪速度 ($\dot{\epsilon}$) は次式で算出できる。

$$\dot{\epsilon} = (\text{温度真塑性歪勾配}) \times (\text{加熱速度}, \dot{a}) \quad (3-1)$$

$$= \frac{d\{\ln(l_0 + l_2)/l_0\}}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3-2)$$

$$= \frac{1}{l_0} \frac{dl_2}{dT} \frac{dT}{dt} \quad (3-3)$$

ニュートン粘性流動の基本式は次式で表現できる。

$$\dot{\epsilon} = \sigma/3\eta \quad (4)$$

ここで、 η は粘性率、 σ は応力である。式(4)は連続体に対して正当であり、ポーラスな圧粉体に対して負荷応力 (σ_a) を式(4)に適用したとき、次式により算出できる粘性率はみかけの値となる。

$$\eta_a = \sigma_a/3\dot{\epsilon} \quad (5)$$

ここで、 η_a はみかけの粘性率である。ポーラスなアモルファス圧粉体の真の粘性率 (η) の導出については、次式で考察する。

Fig. 8 A schematic of TMA curve in compression for a porous amorphous compact, illustrating a plastic displacement via viscous flow accompanying thermal shrinkage.

$$\eta = \sigma_{\text{eff}} / 3\dot{\epsilon} \quad (6)$$

ここで、 σ_{eff} は粒子接触面に働く有効応力である。次に σ_{eff} を算定しよう。等方圧における低密度圧粉体 ($0.64 < D < 0.9$) の粒子接触面に働く有効圧力 (P_{eff}) は、次式で表現できる⁽¹⁸⁾。

$$P_{\text{eff}} = \frac{P(1-D_0)}{D_L^2(D_L-D_0)} \quad (7)$$

ポーラスな圧粉体では、個々の粒子は平面歪圧縮状態にあり疑似等方圧を受けることになるので、粒子接触面に働く平均の有効応力は式(7)を適用した次式で算定しうる。

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma(1-D_0)}{D_L^2(D_L-D_0)} \quad (8)$$

Fig. 2 における TMA 曲線において、式(5)により算出した見かけの粘性率を絶対温度の逆数の関数として表しているのが Fig. 9 である。アモルファス圧粉体の粘性率は、高応力変形域 (7.4×10^4 Pa 以上) と低応力変形域 (7.4×10^3 Pa) において二つの異なる指数関数式で整理される。

$$\eta_a = \eta_{L,H} \exp(H/kT) \quad (9)$$

ここで、 $\eta_{L,H}$ は各々高応力域と低応力域での定数、 H は粘性流動の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数である。高応力変形と低応力変形との定数の大小関係 (η_L/η_H) は、応力の増大とともに減少し最大で 0.12 となる。しかしながら、急冷りボン合金の引張り試験⁽¹⁹⁾ やバルク合金の圧縮

Fig. 9 Apparent viscosity for the pre-compact specimen of amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ as a function of reciprocal temperature.

試験⁽²⁰⁾では、本実験での負荷応力範囲において粘性率の増大はみられない。さらに、高応力変形域での TMA 試験では、巨大変位の一時停滞 (Fig. 2) が低温部で起こりやすく、不均一な圧縮応力分布を生じ易い。つまり、高応力域での粘性率の増大は、他の加熱速度でも共通する現象であるが、多孔質圧粉体における見かけの現象であるといえる。よって、本研究での定量的解析は、低応力域 ($6.9 \sim 7.4 \times 10^3$ Pa) で変位が一時停滞するまでの温度領域で行った。

Fig. 10 は、種々の加熱速度での低応力域に対して式(6)と式(8)により導出した真の粘性率のアレニウスプロットである。また、図中には HIP 機構図の作成時に使用した構成式も合わせて示している。アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 圧粉体 (813 K, 1200 s) における真の粘性率の指数関数式は、次式となる。

$$\eta = \eta_0 \exp(221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / kT) \quad (10)$$

ここで、 η_0 は粘性係数である。式(10)は種々の加熱速度に対して成立する一般式であり、式(4)とともにニュートン流動の構成方程式とすることができる。また導出した粘性率は、ガラス温度での値として一般に定義される

Fig. 10 Viscosity deduced from the proposed model for the TMA curve of porous amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ compact at various heating rates as a function of reciprocal temperature. This figure includes the Arrhenius relation with an increased η_0 used for the construction of HIP map as shown in Fig. 12.

$10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり, Fig. 2 や Fig. 3 での巨大変位が粘性流動であることを示している. 一方, 粘性率の温度依存性は, 粘性流動の自由体積理論である次の Fulcher-Vogel 式においても記述できる.

$$\ln \eta = A + B / (T - T_0) \quad (11)$$

ここで, T_0 は理想ガラス温度である.

式(10)の η_0 は $1.7 \times 10^{-1} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ の加熱速度以上ではほぼ一定となるが, これについてはガラス温度で考察する. Fig. 11 は, アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 圧粉体に対して, 指数関数式での一定の粘性率 (1×10^{10} , $1 \times 10^{11} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) により定義した仮のガラス温度 (T_{g0}) ならびに指数関数式と Fulcher-Vogel 式でのガラス温度 (T_g , $1 \times 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) と加熱速度との関係を示している. 真の粘性率で定義したガラス温度は, $1.7 \times 10^{-1} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上の加熱速度の増大に対し一定となり速度依存性をもたないことになり, みかけのガラス温度 (T_g (DSC), T_g' (TMA)) における上昇 (Fig. 1, Fig. 3) は見かけの現象であることがわかる. 同時に, 仮焼結 (813 K, 1200 s) したアモルファス圧粉体は, 一定レベルのエネルギー準位をもった準安定構造緩和 (isoconfiguration) 状態⁽²¹⁾にあるといえる. 一方, $8.3 \times 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ からの低加熱速度においては, ガラス温度はみかけの T_g' (DSC) や T_g' (TMA) と同様に急上昇し, アモルファス状態を保持して十分な粘性流動を生じさせる温度範囲 ($T_x - T_g$) が減少する. これは, 一定の焼鈍時間を越えることと構造緩和が進行しさらに低位の準安定状態に移行することにより説明できる.

Fig. 11 Glass temperatures (T_{g0} , T_g) defined by constant viscosity levels of 1×10^{10} , 1×10^{11} and $1 \times 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ and temperatures (T_x , T_p) at the onset and peak of crystallization for pre-compact amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$.

とにより説明できる.

2. 粘性流動による HIP 機構図

Wilkinson と Ashby⁽²²⁾は, 次の構成式で与えられるべき乗則クリープに対して, ち密化速度式を導出している.

$$\dot{\epsilon} = \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \sigma^n \quad (12)$$

ここで, n は応力指数であり, $\dot{\epsilon}_0$ と σ_0^n は材料定数である. ち密化速度 ($\dot{D}$) は, 初期段階 ($0.64 < D < 0.9$) に対しては次式で表現できる.

$$\dot{D} = 5.3 (D^2 D_0)^{1/3} \left(\frac{x}{R} \right) \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \left(\frac{P_{\text{eff}}}{3} \right)^n \quad (13)$$

ここで, 粒子接触面半径 (x) は初期粒子径 (R) により次式により算出できる.

$$x = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \frac{D - D_0}{1 - D_0} \right\}^{1/2} R \quad (14)$$

閉鎖ポア段階 ($0.9 < D < 1$) に対しては, ち密化速度は次式で与えられる.

$$\dot{D} = 1.5 \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \frac{D(1-D)}{[1 - (1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{3P}{2n} \right)^n \quad (15)$$

なお, $0.9 < D < 1$ の場合 P_{eff} は HIP 圧 (P) に等しい. べき乗則クリープの HIP 機構図⁽¹⁸⁾は, 式(13)と式(15)のち密化速度式を基にして作成できる.

本研究において粘性流動の構成方程式として使用する式(4)は, 式(12)において $n=1$ と ($\dot{\epsilon}_0/\eta_0^n$) = $1/3\eta$ の場合に相当する. 粘性流動機構のち密化速度 ($\dot{D}$) は, 初期段階 ($0.64 < D < 0.9$) の場合, 式(13)を基にして次式により表現できる.

$$\dot{D} = \frac{5.3\sqrt{3}}{27} D^{-4/3} D_0^{1/3} \left(\frac{1-D_0}{D-D_0} \right)^{1/2} \frac{P}{\eta} \quad (16)$$

同様に, 閉鎖ポア段階 ($0.9 < D < 1$) におけるち密化速度は, 式(15)から次式が得られる.

$$\dot{D} = \frac{3}{4} (1-D) \frac{P}{\eta} \quad (17)$$

MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末の粘性流動による HIP 機構図は, 式(10)の粘性率の指数関数式を含む式(16)と式(17)のち密化速度式を基にして作成でき, Fig. 12 には空隙率を保持温度の関係を示している. 図中には, 一定保持時間, 1800 s の HIP 成形体の空隙率 (Table 1) もあわせて示している. $\eta_0 = 3.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の適合値により, 実験での空隙率とその温度依存性の定量的関係を十分表現できる. 実験結果との十分な適合性は, HIP 機構図がアモルファス粉末のち密化の理論的指針として有用であることならびに HIP による MA アモルファス粉末の真密度成形が, 粘性流動によるち密化機構により生じていることを保証している.

一方, 粘性係数の適合値 ($\eta_0 = 3.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) は, 仮焼結の圧粉体の TMA 試験より導出した値 ($\eta_0 = 1.4 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) より約 26 倍大きく (Fig. 12), HIP 後の真空脱気時に

Fig. 12 A HIP (porosity/temperature) map at $P=196$ MPa based on viscous flow mechanism for amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$. Data points represents experimental results.

おける低温長時間(約 473 K で約 9×10^4 s)焼鈍と関連させることができる。すなわち、真空カプセル封入したアモルファス粉末は、構造緩和をほぼ完了し η_0 一定の準平衡状態になっていることを示唆している。

今後、HIP 前処理中に起る不可逆構造緩和による硬化 (Fig. 11) の回避あるいはガラス温度以上での熱処理による可逆構造緩和における再軟化は、残存ガスの最小化や超微粒子化とともに、HIP による真密度成形のための最適化条件となる。

3. 圧縮強度と空隙率

Fig. 13 は、MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ の HIP 成形体の圧縮強度と空隙率との関係を示している。アモルファス HIP 成形体の圧縮強度は、真密度近くで急激に増大するのが特徴であり、空隙率の関数として次式で表現できる。

$$\sigma_F = B P_0^{-0.5} \quad (18)$$

ここで、 B は定数である。式(18)において空隙率の減少は、ポアサイズつまりクラック長さの減少を導き、アモルファス HIP 成形体の圧縮強度を著しく増大させることになる。アモルファス HIP 成形体におけるポアが起因となる圧縮破壊は、大きな三軸応力をもつビッカース圧痕下においてポアの連結によりクラックが発生 (Fig. 7) しやすい現象と共通する。一方ビッカース硬度では、空隙の減少に伴い塑性流動抵抗の有効負荷断面が増大するので、真密度近くになると理論密度のバルク値に飽和することになる。

Fig. 13 Compressive fracture strength for MA amorphous $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ HIP compacts as a function of porosity. The curved line is the prediction of a power law $\sigma_F = B P_0^{-0.5}$.

V. 結 言

本研究では、HIP による MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末の真密度成形固実化を実現するために、粘性流動評価法ならびに HIP 機構図によるプロセス変数の最適化法を提案した。

TMA 曲線において熱収縮を伴うポーラスなアモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 圧粉体のガラス遷移に伴う巨大変位の解析により、ニュートン式と粘性率の指数関数式を定式化することができた。真空カプセル封入した MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ 粉末は、HIP 焼結によりほぼ真密度化し、粘性流動機構の密化速度式に基づいて作成した HIP 機構図により、温度の関数とした空隙率を定量的に記述できた。また、HIP 前処理時の低温長時間焼鈍により生ずる構造緩和は、粘性率を増大させアモルファス粉末の真密度化を遅滞させる重要な因子となる。

MA アモルファス $\text{Co}_{79.5}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{5.5}$ HIP 成形体の圧縮強度は、真密度近くで急上昇し、空隙率の指数則である $\sigma_F = B P_0^{-0.5}$ により表現できた。

文 献

- (1) 例えば、R. Sundaresan and F. H. Froes: J. Metal, **39**(1987), 22.
- (2) 例えば、Solid State Amorphizing Transformations, Eds. by R. Schwarz and W. L. Johnson, (Los Alamos USA, 1987 Aug.), Elsevier Sequoia S. A., Lausanne. J. Less-Common Met., **140**(1988).

- (3) H. Kimura, M. Kimura and F. Takada: *ibid.*, p. 113.
- (4) 木村 博: 日本学術振興会, アモルファス材料第 147 回委員会, **18**(1987), 12.
- (5) 木村 博: 日本金属学会会報, **27**(1988), 811.
- (6) H. Kimura: *Sintering of Multiphase Metal and Ceramic System*, Ed. by G. S. Upadhyaya (New Delhi India, 1989 Jan/Feb), Liechtenstein, Solid State Phenomena, **8 & 9**(1989), 47.
- (7) 木村 博: 日本電子材料技術協会会報, **22**(1990), 2.
- (8) H. Kimura: *Sintering 87*, Eds. by S. Somia *et al.* Tokyo Japan, (1987 Nov.), Elsevier Applied Science, London, vol. 1 (1988), 635.
- (9) H. Kimura, M. Kimura and T. Ban: *Rapidly Solidified Materials*, Eds. by P. W. Lee and J. H. Moll, ASM Int., (1988), 171.
- (10) H. Kimura and M. Kimura: J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **36**(1989), 662.
- (11) M. Kimura, H. Kimura and T. Ban: Trans. JIM, **29**(1988), 65.
- (12) H. Kimura and M. Kimura: *Solid State Powder Processing*, Eds., A. H. Clauer and J. J. deBarbaillo, Indianapolis USA, (1989 Oct.), The Minerals, Metals and Materials Society, (1990), 365.
- (13) S. Kobayashi and H. Kimura: *Mechanical Alloying*, Ed. by P.H. Shingu, Kyoto Japan, (1991 May), Trans. Tech. Publications, Switzerland, Mater. Sci. Forum, **88-90**(1992), 97.
- (14) 伴 孝夫, 鈴木正芳, 木村 博: 投稿準備中.
- (15) H. Kimura and W. -N. Myung: Zeitschrift Pyhsikalische Chemie Neue Folge, **157**(1988), 159.
- (16) 例えば, S. A. Miller: *Amorphous Metallic Alloys*, Ed. by F. E. Luborsky, Butterworths, London, (1983), chapter 26, p. 506.
- (17) D. G. Morris: *Rapid Solidification Processing*, Eds. by R. Mehrabian B. H. Kear and M. Cohen, Claitor's Publishing Div., (1980), 372.
- (18) A. S. Helle, K. E. Easaterling and M. F. Ashby: Acta Metall., **33**(1985), 2163.
- (19) C. A. Volkert and F. Spaepen: Mater. Sci. Engng., **97**(1988), 449.
- (20) 小林信一: 防衛大学校理工学研究科卒業論文, (1992).
- (21) F. Spaepen and A. I. Taub: *Amorphous Metallic Alloys*, Ed. by F. E. Luborsky, Butterworths, London, (1983), chapter 13, p. 231.
- (22) D. S. Wilkinson and M. F. Ashby: Acta Metall., **23**(1975), 1277.