ホットプレス緻密化速度式の数値的解析*

速水 諒三**, 岩佐美喜男**, 木下 実**

Ryozo Hayami, Mikio Iwasa and Makoto Kinoshita: Numerical Data for Some Densification Equations during Hot-Pressing

Densification behavior of the compact during hot-pressing can be represented by equations of the type $f(\rho) = kt + C$, where ρ is the relative density at the time t .

These equations can be expressed in the form $f(\rho) - a = b(t_{(p)}/t_p^q)$, where $t_{(p)}$ is the time after ρ reaches p and t_p^q is the time for the densification from $\rho = p$ to q . Calculable constants a and b depend on the form of $f(\rho)$.

Numerical tables are given of $f(\rho)$ in relation to ρ , and to $t_{(p)}/t_p^q$, for four equations corresponding to densifications, which are used by the plastic flow controlled and the diffusion controlled mechanisms.

The application of the tables and figures to the analysis of experimental data is described.

(Received December 24, 1973).

I 緒 言

ホットプレス中の緻密化過程の研究ではホットプレス時間 t と密度 ρ の関係式がしばしば問題となる。これらの式の多くは $f(\rho) = kt$ の形を持ち、 $f(\rho)$ は緻密化の律速機構、粒子径、気孔率、外圧等の関数である。

緻密化速度を表わす式の多くは塑性流動機構または拡散機構に基づいて導かれたもので、実験結果をこれら理論式と比較するためにはあらかじめ理論式に基づいて計算された $\rho - f(\rho)$ の数値表を用意すると便利である。同様の表は木下¹⁾によって与えられているが、これは木下によって導かれた式の場合に限られている。この報告では数種の式について同様の表を作成し、またこれら計算データと実験データとの比較を容易に行うための図を示した。

II 換算時間スケール

塑性流動機構による Murray ら²⁾の式を例にとって考える。

$$d\rho/dt = (3\sigma/4\eta) \cdot (1 - \rho) \quad (1)$$

ここで ρ は相対密度、 t は時間、 σ は外圧、 η は粘性係数で、積分形は

$$P_1(\rho) = \ln(1 - \rho) = -(3\sigma/4\eta)t + C \quad (2)$$

である。

実験データを(2)式と比較するには換算時間スケールを用いるのが便利である。換算時間スケールは ρ がある値からそれよりも高いある値に達するまでの時間を1とするスケールで、たとえば $t_{(0.7)}/t_{0.9}^{0.9}$ である。ここで $t_{(0.7)}$ は ρ が 0.7 に達した時を起点とするホットプレス時間、 $t_{0.9}^{0.9}$ は ρ が 0.7 から 0.9 に達するまでの時間である。

$\rho = 0.7$ に達する時間を $t_{0.7}$ とすると(2)式より

$$P_1(0.7) = -1.204 = -(3/4\eta)t_{0.7} + C \quad (3)$$

同様に

$$P_1(0.9) = -2.303 = -(3\sigma/4\eta)t_{0.9} + C \quad (4)$$

(2)(3)式より

$$\begin{aligned} P_1(\rho) - P_1(0.7) &= P_1(\rho) + 1.204 \\ &= -(3\sigma/4\eta)(t - t_{0.7}) \end{aligned} \quad (5)$$

(3)(4)式より

$$\begin{aligned} P_1(0.9) - P_1(0.7) &= -1.099 \\ &= -(3\sigma/4\eta)(t_{0.9} - t_{0.7}) \end{aligned} \quad (6)$$

(5)(6)式より

$$\begin{aligned} (P_1(\rho) + 1.204)/(-1.099) \\ = (t - t_{0.7})/(t_{0.9} - t_{0.7}) \end{aligned} \quad (7)$$

すなわち

* 昭和48年12月24日受理

** 大阪工業技術試験所、大阪府池田市緑丘1-8

$$P_1(\rho) + 1.204 = -1.099(t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}) \quad (8)$$

(8)式より ρ 対 $t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}$ の理論曲線が描かれ、これと実験データとを直接比較することができる。この式は $P_1(\rho)$ が換算時間 $t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}$ のみの関数であることを示しており、温度や圧力その他の実験条件が変化しても緻密化挙動が (1) 式で表わされるものである限り、実験曲線は理論曲線と一致することになる。温度や圧力などの変数への ρ の依存性はパラメタ $t_{0.7}^{0.9}$ の中に含まれている。

常数 $(3\sigma/4\eta)$ は (6) 式からも求められるが、 $P_1(\rho)$ 対 t の値をプロットすることにより (2) 式から求められる。(2) 式が正確に緻密化挙動を表わしているならば、これらのプロットは直線となりその勾配が $-(3\sigma/4\eta)$ である。

III 各種緻密化速度式の取扱い

Rossi ら³⁾ によって導かれた式は

$$d\rho/dt = (40Da_0/d^2kT)b\sigma(1-\rho) \quad (9)$$

で、 D は拡散係数、 a_0 は拡散種の体積、 d は粒子径、 b は係数である。この式は d が変らない時には $d\rho/dt$ が $(1-\rho)$ に比例することを示すもので、結局は (1) 式と同じことになる。

Fryer⁴⁾ の導いた式の積分形は

$$\begin{aligned} D_1(\rho) &= (\rho/1-\rho)^{2/3} \\ &= (2/3)Z(\sigma D_M a_0/l^2 kT)t + C \end{aligned} \quad (10)$$

で、 Z は気孔の配置による係数、 l は気孔間距離、 D_M は分子としての拡散係数、 a_0 は分子の体積である。 l や a_0 などが時間に対して変化しないとし、前記と同じ換算時間スケールを用いることにより

$$D_1(\rho) - 1.759 = 2.568(t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}) \quad (11)$$

が導かれる。

下平⁴⁾ の導いた速度式の積分形は

$$D_2(\rho) = \rho^{3/2} = (30Da_0\sigma/R^2 kT)t + C \quad (12)$$

で R は粒子半径である。 a_0 や R が時間に対して変化しないとし、換算時間スケールを用いると

$$D_2(\rho) - 0.586 = 0.268(t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}) \quad (13)$$

となる。

木下¹⁾ は実効応力 σ_e と粒子の表面積/接触面積 $= F$ との間の関係を $\sigma_e = F\sigma$ とした時、配位数が 6 の単純立方充填に対し、気孔率が 0.3 以下の範囲で $F = \sigma_e/\sigma \propto e^{4\rho}$ の関係があることを認め、次式を導いた。

$$d\rho/dt = \alpha\rho\sigma_e = \alpha\rho\sigma F = \alpha\sigma(1-\rho)e^{4(1-\rho)} \quad (14)$$

ここで α は粘性係数または拡散係数を含む項である。(14)式は積分不可能であるが

$$F(\rho) = \int_0^\rho \frac{d\rho'}{(1-\rho')e^{4(1-\rho')}} \quad (15)$$

とすれば (14) 式の積分形は次のようになる。

$$F(\rho) = \alpha\sigma t + C \quad (15)$$

換算時間スケールを用いれば

$$F(\rho) - 0.155 = 0.544(t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}) \quad (16)$$

が得られる。

IV 数 値 表

関数 $P_1(\rho)$, $D_1(\rho)$, $D_2(\rho)$, $F(\rho)$ の値を $\rho=0.30$ から 0.99 まで 0.01 間隔で計算した結果を表 1 に示す。 $F(\rho)$

Fig. 1 Relative density, ρ , vs. $t(p)/t_p^q$ calculated for various densification equations.

Table 1 Values of various functions of ρ in some densification equations for hot-pressing.

ρ	$P_1(\rho)$	$D_1(\rho)$	$D_2(\rho)$	$F(\rho)$	ρ	$P_1(\rho)$	$D_1(\rho)$	$D_2(\rho)$	$F(\rho)$
0.	0.	0.	0.	0.	0.50	-0.693	1.000	0.354	0.045
0.01	-0.010	0.047	0.001	0.000	0.51	-0.713	1.027	0.364	0.048
0.02	-0.020	0.075	0.003	0.001	0.52	-0.734	1.055	0.375	0.051
0.03	-0.030	0.099	0.005	0.001	0.53	-0.755	1.083	0.386	0.054
0.04	-0.041	0.120	0.008	0.001	0.54	-0.777	1.113	0.397	0.058
0.05	-0.051	0.140	0.011	0.001	0.55	-0.799	1.143	0.408	0.061
0.06	-0.062	0.160	0.015	0.001	0.56	-0.821	1.174	0.419	0.065
0.07	-0.073	0.178	0.019	0.002	0.57	-0.844	1.207	0.430	0.069
0.08	-0.083	0.196	0.023	0.002	0.58	-0.868	1.240	0.442	0.073
0.09	-0.094	0.214	0.027	0.002	0.59	-0.892	1.275	0.453	0.078
0.10	-0.105	0.231	0.032	0.003	0.60	-0.916	1.310	0.465	0.083
0.11	-0.117	0.248	0.036	0.003	0.61	-0.942	1.347	0.476	0.088
0.12	-0.128	0.265	0.042	0.003	0.62	-0.968	1.386	0.488	0.093
0.13	-0.139	0.282	0.047	0.004	0.63	-0.994	1.426	0.500	0.099
0.14	-0.151	0.298	0.052	0.004	0.64	-1.022	1.468	0.512	0.106
0.15	-0.163	0.315	0.058	0.004	0.65	-1.050	1.511	0.524	0.113
0.16	-0.174	0.331	0.064	0.005	0.66	-1.079	1.556	0.536	0.120
0.17	-0.186	0.347	0.070	0.005	0.67	-1.109	1.603	0.548	0.128
0.18	-0.198	0.364	0.076	0.006	0.68	-1.139	1.653	0.561	0.136
0.19	-0.211	0.380	0.083	0.006	0.69	-1.171	1.705	0.573	0.145
0.20	-0.223	0.397	0.089	0.007	0.70	-1.204	1.759	0.586	0.155
0.21	-0.236	0.413	0.096	0.007	0.71	-1.238	1.817	0.598	0.165
0.22	-0.248	0.430	0.103	0.008	0.72	-1.273	1.877	0.611	0.176
0.23	-0.261	0.447	0.110	0.008	0.73	-1.309	1.941	0.624	0.189
0.24	-0.274	0.464	0.118	0.009	0.74	-1.347	2.008	0.637	0.202
0.25	-0.288	0.481	0.125	0.009	0.75	-1.386	2.080	0.650	0.216
0.26	-0.301	0.498	0.133	0.010	0.76	-1.427	2.156	0.663	0.231
0.27	-0.315	0.515	0.140	0.011	0.77	-1.470	2.238	0.676	0.248
0.28	-0.329	0.533	0.148	0.012	0.78	-1.514	2.325	0.689	0.266
0.29	-0.342	0.551	0.156	0.012	0.79	-1.561	2.419	0.702	0.285
0.30	-0.357	0.568	0.164	0.013	0.80	-1.609	2.520	0.716	0.307
0.31	-0.371	0.587	0.173	0.014	0.81	-1.661	2.629	0.729	0.331
0.32	-0.386	0.605	0.181	0.015	0.82	-1.715	2.748	0.743	0.356
0.33	-0.400	0.624	0.190	0.016	0.83	-1.772	2.878	0.756	0.385
0.34	-0.416	0.643	0.198	0.017	0.84	-1.833	3.021	0.770	0.416
0.35	-0.431	0.662	0.207	0.018	0.85	-1.897	3.178	0.784	0.451
0.36	-0.446	0.681	0.216	0.019	0.86	-1.966	3.354	0.798	0.489
0.37	-0.462	0.701	0.225	0.021	0.87	-2.040	3.551	0.811	0.533
0.38	-0.478	0.722	0.234	0.022	0.88	-2.120	3.775	0.826	0.581
0.39	-0.494	0.742	0.244	0.023	0.89	-2.207	4.030	0.840	0.636
0.40	-0.511	0.763	0.253	0.025	0.90	-2.303	4.327	0.854	0.699
0.41	-0.528	0.785	0.263	0.026	0.91	-2.408	4.676	0.868	0.771
0.42	-0.545	0.806	0.272	0.028	0.92	-2.526	5.095	0.882	0.855
0.43	-0.562	0.829	0.282	0.030	0.93	-2.659	5.609	0.897	0.954
0.44	-0.580	0.851	0.292	0.032	0.94	-2.813	6.261	0.911	1.073
0.45	-0.598	0.875	0.302	0.034	0.95	-2.996	7.120	0.926	1.219
0.46	-0.616	0.899	0.312	0.036	0.96	-3.219	8.320	0.941	1.406
0.47	-0.635	0.923	0.322	0.038	0.97	-3.507	10.149	0.955	1.656
0.48	-0.654	0.948	0.333	0.040	0.98	-3.912	13.391	0.970	2.023
0.49	-0.673	0.974	0.343	0.043	0.99	-4.605	21.400	0.985	2.678

はシンプソン公式によって計算した。また表2にこれら関数に対する $t_{(0.7)}/t_{0.7}^{0.9}$, $t_{(0.5)}/t_{0.5}^{0.9}$ および $t_{(0.3)}/t_{0.3}^{0.95}$ の値を $\rho=0.05$ 間隔で示した。またこれらのデータに基づいて描かれた曲線を Fig. 1 に示す。

一般にホットプレス初期の緻密化挙動は上記のどの速度式とも合致せず、大きな緻密化速度を示すことが認められ、木下の式も $\rho=0.7$ 以上の範囲で成立つものであるが、Table 1 および Fig. 1 ではこの範囲を拡張して $\rho=0.5$ 以上および 0.3 以上についての値をも示し、広い範囲においても実験データと比較できるようにした。 $\rho=0.3$ は事実上初期密度として取られる最小値に近いと思われる。

Fig. 1 より見られるように $\rho-t$ の関係は $D_2(\rho)$ が最も直線に近く $P_1(\rho)$, $D_1(\rho)$, $F(\rho)$ の順にホットプレス初期に緻密化がより速く進行する場合に対応する。また Fig. 1(c) は $\rho=0.7$ 以上でのデータを用いる場合には

$F(\rho)$ と $D_1(\rho)$ の曲線は極めて接近したものであることを示しており、実験値から緻密化挙動がどのモデルによって表わされるかを判断するには非常に正確な実験値が必要であることがわかる。

V 数値表の使用法

種々のホットプレス条件について $\rho-t$ の関係を求め、換算時間スケールを用いることにより種々の実験条件に対するデータが一本の実験曲線により表わされる。この曲線から得られる値と Table 2 の数値とを直接に比較すれば良い。また Fig. 1 上に実験値をプロットし、どの曲線によって実験曲線が代表されるかを見ることによって緻密化挙動を表わすモデルを決定することができる。このようにしてモデルが決められたならば、Table 1 の

Table. 2 Values of ρ and $t(\rho)/t_p^q$ for some densification equations for hot-pressing.

(a) Values of $t_{(0.30)}/t_{0.30}^{0.95}$				
ρ	$P_1(\rho)$	$D_1(\rho)$	$D_2(\rho)$	$F(\rho)$
0.30	0.	0.	0.	0.
0.35	0.028	0.014	0.056	0.004
0.40	0.058	0.030	0.116	0.010
0.45	0.091	0.047	0.181	0.017
0.50	0.127	0.066	0.248	0.027
0.55	0.167	0.088	0.320	0.040
0.60	0.212	0.113	0.394	0.058
0.65	0.263	0.144	0.472	0.082
0.70	0.321	0.182	0.553	0.117
0.75	0.390	0.231	0.637	0.168
0.80	0.475	0.298	0.724	0.244
0.85	0.584	0.398	0.813	0.363
0.90	0.737	0.574	0.905	0.569
0.95	1.000	1.000	1.000	1.000

(b) Values of $t_{(0.50)}/t_{0.50}^{0.90}$				
ρ	$P_1(\rho)$	$D_1(\rho)$	$D_2(\rho)$	$F(\rho)$
0.50	0.	0.	0.	0.
0.55	0.065	0.043	0.109	0.024
0.60	0.139	0.093	0.222	0.057
0.65	0.222	0.154	0.341	0.103
0.70	0.317	0.228	0.464	0.168
0.75	0.431	0.325	0.592	0.261
0.80	0.569	0.457	0.724	0.400
0.85	0.748	0.655	0.860	0.620
0.90	1.000	1.000	1.000	1.000

(c) Values of $t_{(0.70)}/t_{0.70}^{0.90}$				
ρ	$P_1(\rho)$	$D_1(\rho)$	$D_2(\rho)$	$F(\rho)$
0.70	0.	0.	0.	0.
0.75	0.166	0.125	0.238	0.112
0.80	0.369	0.296	0.484	0.280
0.85	0.631	0.553	0.738	0.544
0.90	1.000	1.000	1.000	1.000

Fig. 2 Densification of Linde 1.0 C alumina during hot-pressing under an applied pressure of 200 kg/cm² as a function of $t_{(0.70)}/t_{0.70}^{0.90}$ for various hot-pressing temperatures.

数値を用いることによって $f(\rho)$ の値を t または換算時間に対してプロットし、その直線の勾配から速度恒数が定められる。

VI アルミナの緻密化

例として Linde 社 1.0 C アルミナ (99.98%) を 200 kg/cm² でホットプレスした場合の緻密化挙動について示す。Fig. 2 は $t_{(0.70)}/t_{0.70}^{0.90}$ に対する各種モデルに基づく ρ の曲線群の上に 1450 および 1500°C でホットプレスした場合の実験値をプロットしたものである。実験値はさきに木下¹⁾ らによって報告されたものから取った。実験結果は $F(\rho)$ 曲線によって極めて良く近似されることがわかり。この場合の緻密化挙動は関数 $F(\rho)$ によって良く表われることがわかる。

文 献

- 1) 木下, 小瀬, 浜野: 窯業協会誌, **81** (1973), 22.
- 2) P. Murray, D. T. Livey, J. Williams: *Ceramic Fabrication Processes*, W. D. Kingery, Ed. John Wiley & Sons (1958), 147.
- 3) R. C. Rossi, R. M. Fulrath: J. Amer. Ceram. Soc., **48** (1965), 558.
- 4) G. M. Fryer: Trans. Brit. Ceram. Soc., **68** (1969), 185.
- 5) 下平: 窯業協会誌, **79** (1971), 132.