研究

Cr 粉の CAP 成形における緻密化と組織形成*

渡 辺 龍 三**, 竹 島 裕***

Ryuzo Watanabe and Yutaka Takeshima: Densification and Microstructure of the CAP'd Chromium Powder Compact.

High temperature consolidation of chromium powder in a vacuum-sealed glass mould under atmospheric pressure (CAP of chromium powder) was studied. Densification and microstructural development during the CAP process were investigated by the density measurement and the structural observations on the CAP'd compacts. The CAP process was found to be effective for the densifying chromium powder compact at sufficiently low temperatures. The CAP'd compact was observed to have a characteristic three-layer structure; the glass-penetrating outer layer, intermediate porous layer and dense core. The pore surfaces were covered with thin glassy film, and polyhedral particles, the main component of which was confirmed to be chromium, distributed in the dense core region. These particles were observed to be formed at the pore surfaces and they seemed to grow until they filled the pore volume, eventually dissolve into the chromium matrix. The densification was supposed to proceed from the central region of the compacts towards the outer layers, with squeezing the glassy film wetted over the pore surfaces.

(Received May 14, 1986)

I 緒 言

Cr 粉は難焼結性の粉末である。その原因は Cr 粉末粒子表面に非常に安定な酸化被膜が形成される一方、融点が比較的高いにもかかわらず、蒸気圧が高く焼結温度に制約があるためである^{1,2)}。そこで、この Cr 粉に、最近高速度鋼粉などの成形緻密化法として成功を収めている CAP 成形法の適用を試みた。ここでは、CAP 成形における緻密化挙動、組織形成の特徴について報告する。なお CAP とは Consolidation by Atmospheric Pressure の略であり^{3,4)}、適当な焼結活性剤を添加した粉末をガラスモールド中に真空封入した状態で炉に入れることによりガラスが軟化し、大気圧のもとで加圧焼結ができるというプロセスである。この方法は、焼結時に雰囲気ガスを必要としないため、コスト的に有利といわれている。

II 実験方法

本実験で用いた試料粉は電解 Cr 粉をアトライタミル粉碎したもので (Photo. 1), BET 法で測定した粉末の比表面積は $1.36 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

まず、試料粉に活性剤として、粒子表面酸化被膜の除去効果があるとされる H_3BO_3 ^{3,4)} を 1%, メタノール溶液として、あるいは Cr 粉の焼結に対して促進効果がある $\text{Pd}^{1,2)}$ を $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液として 1% 添加混合したのち、オープン中で粉末を乾燥させた。この粉末を 140

Photo. 1 Attrition-milled Cr powder.

MPa で金型成形して高さ 8 mm, 直径 10 mm の円柱状試料を作製した。この圧粉体を $800^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 水素中で加熱し、活性剤の熱分解処理を行った。次いで、パイレックスガラスをモールドとして用い、 $2.7 \sim 6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の減圧状態の下で圧粉体試料を封入した。これを Fig. 1 に示すように石英のつぼに入れ、空間部をパイレックスガラスの破砕粉で満たした。これを大気炉に入れ、 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$, $5 \sim 40 \text{ h}$, CAP 成形した。CAP 成形後、ガラスを除去し、焼結体の寸法変化、点算法による気孔率の測定および組織観察を行った。Fig. 2 に本実験における

* 昭和60年5月本協会春季大会にて発表、昭和61年5月14日受理。

** 東北大学工学部材料加工学科, 〒980 仙台市荒巻字青葉。

*** 東北大学大学院, 〒980 仙台市荒巻字青葉。

Fig. 1 CAP arrangement.

Powder : Electrolytic Cr powder
 Container : Quartz glass
 Mould : Pyrex glass
 Support medium: Pyrex glass

Fig. 2 Experimental procedure.

CAP 成形の手順を示した。

また、比較のため同じ試料粉を 1100~1300°C, 1~5 h 水素中で通常焼結し、緻密化の測定を行った。なお使用した水素は、Pd 合金管を用いた純水素精製装置で精製したもので、その露点は -53°C である。

III 実験結果および考察

〔CAP 成形体の組織〕

CAP 成形体は、外側から内側に向かって層状に異なる組織を呈する。すなわち、最外殻には約 100 μm 幅のガラス侵入層 (Photo. 2) があり、次いで数 100 μm の中間多孔質層 (Photo. 3), 中心部の緻密部 (Photo. 4) となっ

Photo. 2 Pore structure of the outer layer of the CAP'd Cr compact. (1% H_3BO_3 , 1300°C, 40 h) Photo. 3 Pore structure of the intermediate layer of the CAP'd Cr compact. (1% H_3BO_3 , 1300°C, 40 h) Photo. 4 Central region of the CAP'd Cr compact. (1% H_3BO_3 , 1300°C, 40 h)

ている。

中間層の中心部側および中心緻密質領域には、空隙内部あるいは一部基底中に多角形をした粒子が観察される (Photo. 3, 4)。この分散粒子は、後にも述べるように、 Cr_2O_3 が主成分と思われる、CAP 初期に空隙内面に形成し、次第に空隙を埋めるように成長するが、CAP 時間の経過と共にその体積を減少させることがわかっている。消滅機構の詳細は不明であるが、粒子成分の基底中への拡散固溶によるものと推定される。

Photo. 5 は、Pd を添加して CAP 成形したものの組織写真であるが、活性剤としての Pd の効果が顕著に表れ、1150°C および 1300°C のいずれの温度についても中

Photo. 5 Microstructures of the central region of the CAP'd Cr-1%Pd compacts.

(A) 1150°C, 40 h (B) 1300°C, 40 h

心部はほとんど緻密化しており析出物も微細であることがわかる。

〔緻密化の特徴〕

CAP 成形体は前述したように3層組織を持っているが、ここでは中心緻密質部について気孔率の測定値をもとにして算出した緻密化パラメータと、焼結時間の関係を焼結温度 1150°C と 1300°C についてそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。これらの図から①1150°C CAP 成形の場合、水素焼結と比較して著しい緻密化効果が認められる。一方、1300°C CAP 成形における緻密化は、水素焼結と同等あるいはやや上回る傾向にある。②水素焼結で有効であった活性剤 Pd の添加は CAP 成形の場合にも有効である。③一方、本実験結果からは H_3BO_3 添加の緻密化促進に対する有効性は確認できない。

活性剤 H_3BO_3 は主として表面酸化物のフラックス剤としての効果が期待されるものであるが、本実験試料の場合、後でも述べる通りモールド剤の硼珪酸ガラスが空隙表面層を伝わって成形体中心部にまで侵入しており、それがフラックス効果を発揮し、そのため一見 H_3BO_3 添加の効果がないように見えたものと推定される。なお多量の H_3BO_3 (5%) 添加も試みたが、その場合には成形体に多数の粗大な気孔が残存し緻密化はむしろ阻害された。

Fig. 3 Densification parameter vs. sintering time for CAP'd Cr powder compacts.

Fig. 4 Densification parameter vs. sintering time for CAP'd Cr powder compacts.

Photo. 6 EDX line and area analyses of Cr and Si for the CAP'd Cr compact.
(1300°C, 20 h, without activator)

〔空隙内部の析出物とガラス層〕

Photo. 6 は、EDX による CAP 成形体 (1300°C, 添加剤なし) の試料中央部における Cr および Si の線分析、および面分析写真である。これらの元素分析写真より、析出物が Cr を主成分とすること、空隙内面全面に Si が存在すること、析出物と基地との界面には Si は存在しないことなどがわかる。析出物については現在、微小部 X 線回折装置により結晶構造の予備的な同定を試みているが、 Cr_2O_3 からの回折ピークを確認している。一方、空隙内面における Si の存在は、モールド材の硼珪酸ガラスが空隙面を伝わって試料内部に侵入していることを示唆している。すなわち、本試料の場合には、活性剤としての硼酸を添加しなくとも Cr 粒子表面の酸化物はモールド材の硼珪酸ガラスによりフラックス化されたものと推定される。本試料について焼結緻密化に対する硼酸添加の効果がみられなかった (Fig. 3, 4) のは、このようにモールド材がすでにフラックス効果を発揮したためと考えられよう。

〔析出物の消長〕

Fig. 5 および Fig. 6 にそれぞれ 1150°C および 1300°C で CAP 成形した場合の析出粒子の体積分率 (%) と CAP 時間の関係を示す。これらの図から一般に析出粒子の体積分率は CAP 時間と共に減少するか、あるいはいったん増加して最大値に達してから減少する傾向にあることがわかる。また、高温ほど析出物の形成量が大きいこと、硼酸を添加した場合には、析出物量は一般に大きいなどの特徴もみられる。この場合の析出物の形成機構の詳細は不明であるが、いずれにしても、析出物は空隙を埋めるように成長し、その後基地中に固溶するものと推定されそのため体積を減少させる。その際、空隙内

Fig. 5 Volume % of precipitate vs. sintering time. (at 1150°C)

Fig. 6 Volume % of precipitate vs. sintering time. (at 1300°C)

表面を濡らしているガラス相は、析出物の成長と共に試料外部と通じている空隙（いわゆる開気孔）面を伝わって外周部に向かって排出されると推定される。すなわち、この場合の緻密化は析出粒子の空隙内における成長に密接に関係していると考えられる。

なお、CAP 成形における等方的大気圧付加は、たか

だか 1 気圧であり、それ自体圧密効果は小さいと考えられるが、成形体を均一に収縮させる効果および焼結組織を均一にする効果があるとみられる。この圧力効果および緻密化に重要な役割を果たすとみられる析出物の成長機構については現在検討中である。

IV 総 括

Cr 粉の CAP 成形による緻密化を試みた。CAP 成形体気孔率の測定および組織観察などを行い、それらの結果にもとづいて、CAP 成形における緻密化の条件を特に活性剤の効果や固化の機構に注目して検討し、以下の結論を得た。

- (1) CAP 成形法は、通常の焼結と比較して緻密化効果が大きい。この効果は低温において著しい。
- (2) CAP 成形体は、一般に外表面から成形体中心に向かって 3 層組織を呈する。最外殻にガラス侵入層があり、次いで中間多孔質層およびより緻密な中心部となっている。空隙表面はガラス質で覆われており、中心部の緻密部には Cr を主成分とする晶癖を有する粒子が分布する。この粒子は、はじめ空隙内表面に形成されたもので、空隙空間を埋めるように成長するが、次第にマトリックスに取り込まれ同化していく。
- (3) 緻密化は中心部から外殻に向かって進行し、その際、空隙表面を濡らしているガラス層は外殻に向かって排出される。

文 献

- 1) R. Watanabe, K. Taguchi and Y. Masuda: Science of Sintering, **15** [2] (1983), 73-80.
- 2) R. Watanabe, K. Taguchi and Y. Masuda: at at. Sci. Res., **16** (1984), 317-327.
- 3) MPR Review, **38** [4] (1983), 200-202.
- 4) MPR Review, **40** [3] (1985), 147-149.