研 究

銅粉末のパルス通電焼結体に与えるキャンレス HIP 処理の効果

大橋 修^{★1}, 山口 典男^{★1}, 梅田 節^{★1}, 佐藤 一男^{★2}^{★1}新潟大学大学院自然科学研究科, 〒950-2181 新潟市五十嵐2の町 8050.^{★2}(財)新潟県中央地域地場産業振興センター, 〒955-0092 三条市須頃 1-17.

Effect of Canning-less HIP Treatment on Copper Compacts Sintered by Pulse Electric Current Sintering Method

Osamu Ohashi^{★1}, Norio Yamaguchi^{★1}, Takashi Umeda^{★1} and Kazuo Satou^{★2}^{★1}Niigata University, Graduate School of Science and Technology, 8050 Ikarashi 2-nocho, Niigata 950-2181.^{★2}Sanjo-Tsubame Area Research Core, 1-17 Suguro Sanjo, Niigata 950-0092.

Received June 22, 2001

SYNOPSIS

The surface layer of sintered compacts using the pulse electric current sintering method is heated at higher temperature than the inside of the compacts. As the result, the density of the surface layer is higher than that of inside part, there is a possibility of canning-less HIP treatment.

To promote the sintering at surface layer, the sintered compacts were prepared at various initial currents using the pulse electric current sintering method. But the porosity difference in the position of the various sintered compacts made with copper powder is little. It is difficult to make the closed pores at the surface layer of the sintered compacts. The copper sintered compacts treated by canning-less HIP treatment at 100 MPa and 0.1 MPa did not show the difference in tensile strength, density and morphology at fracture surface. There was no possibility of canning-less HIP treatment techniques of the sintered compacts using the pulse electric current sintering method.

KEY WORDS

copper, HIP, pulse electric current sintering, SPS, mechanical properties

1 緒 言

パルス通電焼結装置を用いて各種材料の焼結, その焼結過程の解析など, パルス通電焼結法についての研究が活発である。パルス通電焼結法は, カーボン製ダイスとパンチ間に粉末を充填し, パルス状の電流を流して, 直接加熱する焼結法である。従来法のホットプレスなどの傍熱法による焼結よりも, 急速加熱が可能で, 短時間に低エネルギーで焼結が進むことで注目を集めている¹⁻³⁾。

パルス通電焼結法ではカーボン製ダイスと上下のパンチがジュール熱で発熱し, この熱の焼結体への熱伝導で焼結体が加熱されることが報告されている。つまり, 本プロセスでは焼結体の外側の方が, より焼結が進むことが予想される⁴⁻⁶⁾。

一方, HIP 処理は鋳物や溶接部, 焼結体の空隙などの欠陥を取り除くのに有効な処理法の一つとして, また複合材料の作製や複雑部品の接合法としても使用されている⁷⁻¹⁰⁾。HIP 処理するには, 処理材料を真空封入して材料間に圧力媒体であるガスが浸入しないように, キャンニング処理が必要である。

また, HIP 処理後キャンニング材料を取り除く工程が必要で, キャンニングを必要としないキャンレス HIP 技術の開発が待たれている。

パルス通電焼結法では, 焼結体が外側のカーボン部品から加熱されるため, 焼結体の内部より表面近傍の焼結が進み, その結果 HIP 処理の際必要とされるキャンニング処理が不要となる可能性がある。

そこで, 本実験では焼結体の表面部の焼結を促進させるため, 昇温電流を変化させて焼結体を作製し, 引き続き HIP 処理を行いキャンニングしない HIP 処理の可能性を検討した。

2 供試材及び実験方法

供試粉末は市販のアトマイズ銅粉末(日本アトマイズ加工製)である。粒度分布は, 44 μm 以下: 71.1%, 44~62 μm : 23.9%, 62~74 μm : 4.9%, 74 μm 以上: 0.1% である。

実験に使用した放電プラズマ焼結機は, 住友石炭鉱業(株)製, SPS-1050 である。まず, 所定量の銅粉末をカーボン製焼結型

に充填して装置に設置した後、圧力を加えて排気した。雰囲気圧力が10Pa以下となった時点でパルス通電を開始した。

通電に際しては、昇温時所定の電流で加熱し、焼結温度近傍で $\pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲で保持した。なお、温度測定はダイス穴に挿入した熱電対(K)を用いた。

本実験ではFig.1の焼結体を作製した。(A)は円盤型(直径20mm)で、主に焼結体の温度測定用に使用した。(B)は引張試験片型(平行部長さ20mm, 幅5mm)焼結体で、引張強さを測定し、HIPの効果調べた。なお、パルス通電は3ms幅のパルスを12回通電し、2回休み条件とした。

HIP処理条件は、 800°C 、100MPaで2h、Ar中で行った。まず、試験片を内径30mm、深さ60mmのるつぼに入れた後、試験片同士の接合を防ぐため、試験片間にBN粉末を充填した。このるつぼをHIP容器に入れ、容器内を真空引きした後、Ar置換を2回行った。その後、Boyle-Charlesの法則に従って、 800°C で100MPaになるように常温で約41.5MPaまでArガスで加圧した後、昇温を開始した。HIP処理装置は(株)神戸製鋼所製、Dr. HIPである。

また、密度測定は焼結体の寸法をマイクロメータで測定し、質量を電子天秤で測定して算出した。引張試験時の引張速度は0.5mm/minである。破面観察には走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製、JSM-6400)を使用した。

3 実験結果及び考察

まず、最初に円盤状試験片(Fig.1-A)をパルス通電焼結する際、カーボンダイスの温度と焼結体の温度とを比較した。ダイス温度は、ダイスの穴にK熱電対を挿入し、焼結体から5mm離れた箇所測定した。焼結体の温度はK熱電対を銅粉末中央部に挿入して測定した温度である。

Fig.2は、(A)に加圧力16MPa、(B)に加圧力47MPaの結果で、昇温時の電流1000Aと3000Aで加熱し、ダイス温度を 600°C 一定に保持した際の円盤状焼結体の温度の時間的変化を示している。(A)の加圧力が16MPaの場合、焼結体の温度はダイスの温度より高い。また、昇温時の電流が3000Aと大きくなるとさらに焼結体の温度が大きく上昇している。(B)は加圧力が47MPaと増加した結果であるが、圧力の増加でさらに焼結体の温度が高くなっている。

つまり、カーボンダイスの温度が 600°C であるにも関わらず、加圧力が大きくなりまた昇温電流が大きくなると、Fig.2-(B)

Fig.1 Configuration of sintering compacts.

(A) for measuring temperature of compact (B) for tensile test

の3000Aの焼結体の温度に見られるように、焼結体の温度は一時 800°C 近くにもなる。

このように、加圧力が大きくなると、焼結体の温度が上昇することから、発熱したカーボンパンチから焼結体への熱伝導が増加し、粉末試料が加熱されていることを示している。この結果は、今までに報告されている結果^{4,9)}と一致する。

このように、金属粉末を焼結した場合、外側のカーボンダイスからの熱伝導で粉末が加熱され焼結が進むことから、焼結体の外周部が内部より緻密となることが予想される。

次に、焼結体の温度に大きく影響する昇温時の電流を変化させて、引張試験片形状(Fig.1-B)の焼結体を作製し、その焼結体をキャンニングしないでHIP処理し、引張強さからキャンレスHIP処理の効果を検討した。Fig.3は昇温時の電流2400Aと4700Aで昇温し、ダイス温度で焼結温度を制御した焼結体と、それに引き続きキャンレスHIP処理(800°C 、100MPa、2h)した焼結体の引張強さを示している。なお、昇温時の電流4700Aは、本装置の最大電流である。その結果、焼結したままの引張強さは、昇温時の電流が大きい方が大きい。また、焼結に引き続きキャンレスHIP処理を施すと引張強さが増加する。引張試験後の伸び、絞り測定した結果からも同様な傾向が得られ、 600°C の焼結体ではほぼ母材並みの強さ、絞り、

Fig.2 Comparison of carbon dies temperature with compact one at initial current 1000A and 3000A.

(A) 16MPa (B) 47MPa

伸びが得られた。

Fig.3の引張試験片から密度を測定し、相対密度の観点からキャンレスHIP処理の効果を検討した。Fig.4は、HIP処理前の相対密度とその試験片のHIP処理後の相対密度の関係を示している。昇温時の電流の大小に関わらず、ほぼ45度の直線上にある。つまり、キャンレスHIP処理によって、相対密度がほとんど増加していない。

本実験結果で、キャンレスHIPの効果が全く見られないのは、①銅のHIP処理条件が不適切、②焼結体の表面層がガスの浸入を防止する程度に緻密化されていないことが考えられる。

次に、銅のHIP条件が閉ざされた空隙をなくすのに十分な条件であるかを検討する。

直径12mmの無酸素銅を長さ30mmに切断し、その端面を旋盤加工した。さらにその端面に直径8mmで深さ1.5mmの窪みを作製した。この窪みのある試験片と平坦な面をもつ試験片とを真空中で拡散接合(800°C, 10MPa, 15min)した。その接合部の断面の光学顕微鏡観察写真をFig.5(A)に示す。拡散

Fig.3 Effect of canning-less HIP treatment on tensile strength of compacts made with pulsed electric current sintering method.

Fig.4 Comparison of relative density before canning-less HIP treatment with one after that.

接合のままでは、接合部にあらかじめ作製した円盤状の空隙がそのままの形状で残っている。このような空隙を持つ接合試験片を、先の焼結体のHIP処理条件(800°C, 100MPa, 2h)と同条件で処理した。その接合部の断面の光学顕微鏡写真を(B)に示している。断面観察から空隙はキャンレスHIP処理で消失しており、この結果からは、銅材料内部の空隙を消失させるのに十分なHIP処理条件であることが分かった。

そこで、パルス通電焼結体の表面近傍に空隙が多数残り、緻密な表面層が形成されていないことが予想される。

昇温時の電流が最大で最も表面層が緻密となると予想される試料について、引張試験片の平行部でその断面観察を行った。Fig.6はその結果で、焼結温度400°Cと600°Cでの表面層と中央部での結果を示す。焼結温度の上昇とともに空隙は少なくなるが、表面層と中央部での空隙の多少は明確ではな

Fig.5 Change of closed disk-shape void in diffusion-bonded joint after canning-less HIP treatment. Diffusion bonding conditions: 800°C, 10MPa, 15min. HIP treatment conditions: 800°C, 100MPa, 2h.
(A) Before canning-less HIP (B) After canning-less HIP

Fig.6 Optical micro-photographs at cross-sectional sintered compacts.

かった。さらに、この観察試料を0.5mm間隔で硬さ(測定荷重5N)分布を測定した結果、平行部断面での硬さ分布に場所による差異は見られなかった。

つまり、銅のパルス通電焼結体は場所による密度分布に差がなく、その結果キャンレス HIP 処理による密度増加は見られないと考えられる。

Fig.3で、キャンレス HIP 処理によって焼結体の引張特性が向上したが、この原因を検討するため、パルス放電焼結体を100MPaと0.1MPaとのAr中で熱処理して、その引張強さを比較した。Fig.7は焼結体の作製温度とその熱処理後の引張強さを示している。100MPaでキャンレス HIP 処理した結果と、0.1MPaで熱処理した結果とで、引張強さに差が見られない。絞り、伸びで整理した結果も同様で、焼結のままより、熱処理によって引張性能は向上するものの、加圧力の効果は見られない。

焼結温度400℃での引張試験片の試験後の破面観察結果をFig.8に示す。(A)は焼結のまま、(B)は100MPaでのキャンレス HIP 処理後、(C)は0.1MPaでの熱処理後の結果である。焼結のままでは粉体の形状がそのまま見受けられるが、焼結後の熱処理によって破面形態は大きく変化し、ディンプルが発達していることから接触部が良好に接合していることがわかる。

Fig.7 Effect of canning-less HIP treatment at 100MPa and 0.1MPa on tensile strength of compacts.

Fig.8 SEM photographs at fracture surface of compacts after tensile test. (A) as sintered (B) after canning-less HIP treatment at 100MPa (C) after heat treatment at 0.1MPa

一般に、粉末の焼結では相対密度が92%以上になると焼結体内部の空隙は閉鎖されたものとなることが報告¹¹⁾されている。パルス通電焼結体では、従来の加熱方法と異なることから、従来報告されている閉鎖空隙を得る臨界相対密度が低下することを期待したが、実験結果では、ほとんどその値に変化が見られなかった。HIP処理しても、1気圧での熱処理の効果と大差なく、粉体の接触部の改善で特性が向上するだけであることが明らかとなった。

しかし、パルス通電焼結でアルミナを焼結した結果、アルミナの焼結体では、カーボンダイスと接触部した領域、つまり焼結体の表面層が内部より緻密になることが報告されている。この結果は、熱伝導性のよい銅ではなく、熱伝導性の悪い材料では、パルス放電焼結のHIP処理の効果が期待できる。

この結果については、改めて報告する。

4 結 言

焼結体の表面部の焼結を促進させるため、昇温電流を変化させて銅の焼結体を作製し、引き続き HIP 処理を行いキャンニングしない HIP 処理の可能性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) パルス通電焼結法の昇温時の電流を最大にして、焼結体の表面層温度を高める手法で、表面層が緻密化した焼結体を作製することを試みたが、閉鎖された空隙を有する表面層を形成できなかった。この理由は銅の熱伝導性が高いことに起因すると考えられる。
- (2) 閉鎖された空隙が形成できないため、パルス通電焼結体のキャンレス HIP 処理で空隙の消失効果はなく、熱処理によって接触部の接合状態が改善され、機械的特性が向上する。

文 献

- 1) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田勝: "アルゴンガスアトマイズ法による高Si-Al合金粉末の放電プラズマ焼結", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1193-1197.
- 2) 長柄毅一, 横田勝, 野瀬正照: "放電プラズマ焼結法による高Si-Al粉末の焼結過程と機械的性質", 粉体および粉末冶金, 44(1997)945-950.

- 3) 西本和俊, 才田一幸, 都筑亮一, 浅田容司: "MA956 のプラズマ焼結現象—超耐熱ODS合金のプラズマ焼結接合に関する研究(第1報)—", 溶接学会全国大会講演概要, 62(1998)188-189.
- 4) 大橋修, 吉岡隆幸, 新田勇, 長谷川宏, 杉井伸吾: "銅粉末のパルス通電焼結", 日本金属学会誌, 63(1999)983-988.
- 5) 鷺見新一, 水谷芳樹, 米谷道夫: "パルス通電加圧焼結法におけるモールドと試料の温度測定", 粉体および粉末冶金, 45(1998)153-157.
- 6) 倉本英哲, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: "アルミナの放電焼結速度", 日本金属学会秋季大会講演概要, 125(2000)385-385.
- 7) D.J.Stephenson: "Hot isostatic pressing research at Cranfield", Materials Science and Technology, 8(1992)753-759.
- 8) M.Wong-Kian, M.B.Cortie and L.A.Cornish: "Hot isostatic consolidation and transformation of sigma phase powders", Materials Science and Technology, 14(1998)1242-1248.
- 9) G.Appa Rao and M.Kumar: "High performance stainless steel via powder metallurgy hot isostatic pressing", Materials Science and Technology, 13(1997)1027-1031.
- 10) T.Moriyama, Y.Izaki, K.Umeda, R.Oka, Y.Nishioka and T.Tanaka: "Nimonic compound exhaust valve spindles for diesel engines via hot isostatic pressing", Materials Science and Technology, 10(1994)993-1001.
- 11) 三浦秀士, 高木研一: "粉末冶金の科学", 内田老鶴圃, (1996)277.