受賞記念講演：平成11年度研究進歩賞

パルス通電加圧焼結法 (PCPS) による難焼結性粉末の固化成形と
複雑形状成形体の作製に関する研究長柄 毅一^{☆1}, 横田 勝^{☆2}, 野瀬 正照^{☆2}^{☆1} 富山県工業技術センター, 〒933-0981 高岡市二上町 150.^{☆2} 国立高岡短期大学, 〒933-8588 高岡市二上町 180.Consolidation of Hard Sinterable Materials and Near Net Shape Forming
by Pulsed Current Pressure Sintering (PCPS) ProcessTakekazu Nagae^{☆1}, Masaru Yokota^{☆2} and Masateru Nose^{☆2}^{☆1} Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-cho, Takaoka 933-0981.^{☆2} Takaoka National College, 180 Futagami-cho, Takaoka 933-8588.

Received February 13, 2001

SYNOPSIS

The Pulsed Current Pressure Sintering (PCPS) is well known as rapid sintering process. This is a kind of hot pressing which employs the pulsed electric current to heat materials. It is suggested to be characterized by four major advantages over the conventional consolidation techniques, i.e.: (1) preservation of original microstructures after consolidation, (2) high density consolidation in a short time, (3) removal of adsorbed materials on the powder surface, (4) improved mechanical properties resulted from these (1)–(3) items. We employed the PCPS process to consolidate the aluminum alloy powder and attained the high strength sintered specimen. Furthermore, a hollow shaped compact was formed by PCPS using core materials.

KEY WORDS

pulsed current pressure sintering, aluminum alloy, supersaturated solid solution, near net shape, core

1 緒 言

粉末冶金法により製造される高強度アルミニウム合金は、すぐれた機械的性質と熱的安定性を持つ。これらは輸送機械やオフィス機器等の分野において利用されており、さらには航空宇宙分野などへの用途拡大が期待¹⁾されている。これらの合金は、ガスアトマイズ法による急冷効果により、過飽和に合金元素を固溶した粉末を焼結したものであり、固溶体強化あるいは、焼結時析出する微細金属間化合物による粒子分散強化により著しく高い強度を持つ。現在では引張強度が1GPaを越えるもの²⁾も開発されるようになった。こうしたアルミニウム合金粉末の表面には吸着水分や安定な酸化皮膜が存在しており、固化成形の際の障害となる。したがって、ギヤやプーリーなどの機械部品を製造するためには、たとえばFig.1(a)に示すような複雑な工程が必要である。

本研究では、Fig.1(b)に示すような簡単な工程で複雑形状機械部品を得るために、新しい材料加工法として注目を集めている³⁾パルス通電加圧焼結法(以下、PCPS法と記す)に着目した。PCPS装置の概略をFig.2に示す。これは、ホットプレス

流を試料及びダイスに通電して焼結する方法である。従来のホットプレス法と比較して、(1)固化成形後の微細組織の維持、(2)短時間での高密度成形体の作製、(3)電気エネルギーに

Fig.1 Process chart of sintered aluminum alloy products.

よる表面吸着物の除去, (4) (1)~(3)による機械的性質の改善などが期待できるとされており⁹⁾, 我々もこれまで, 本法を利用しアルミニウム合金や金属間化合物の焼結に関する様々な研究⁵⁻¹⁰⁾を行ってきた。本稿は, こうした一連の研究の中から, 難焼結性材料の一種であるアルミニウム合金粉末の焼結に関する部分を抜き出し, さらに最近の研究から得られた成果を付け足してまとめたものである。まず, アルミニウム粉末をPCPS法により焼結し, 従来型のホットプレス焼結体との機械的性質の比較をおこない, PCPS法の有効性について検討した。そして, Ni, Cu, Ti, Zrを含む急冷凝固アルミニウム合金粉末をPCPS法により固化成形し, 焼結体の機械的性質を明らかにした。さらに, 鋳造法において使用されているセラミックス中子を本法に適用することにより, 複雑形状を持つ中空形状品のニアネットシェイプ成形を試みた。

2 純アルミニウム粉末の焼結

純アルミニウム粉末をPCPS法ならびにHP法により焼結し, 得られた焼結体の機械的性質を比較した。

2.1 実験方法

試料として用いたのはガスアトマイズ法により得られた球形アルミニウム粉末(純度99.7%, 粒径100~120 μm)である。これを内径 $\phi 36\text{mm}$ のグラファイト製ダイスに投入し, パルス通電加圧焼結装置(住友石炭鉱業製SPS-1050)により焼結した。焼結温度は813 K, 843 K, 873 Kとし, この温度で300~3600 s保持した。なお, 加圧力は40 MPaとした。得られた焼結体に対し, アルキメデス法による密度測定並びに引張試験を行った。

2.2 実験結果及び考察

PCPS焼結体並びにHP焼結体の密度を焼結保持時間に対してプロットした結果をFig.3に示す。PCPS法もHP法も共にすべての焼結温度条件で, 300 sというきわめて短い焼結保持時

間で純アルミニウムの真密度2.7 Mgm^{-3} に達している。したがって, 緻密化という点からは, 両者の間に目立った差は見られないことがわかる。ここで, 焼結保持時間に対して, 引張強度, 伸びをプロットしたものをFig.4に示す。焼結温度が813 Kと最も低い場合, PCPS法では引張強さが50 MPa強であり, これは焼結時間を増やしてもほとんど変わらないが, 伸びは3600 sの焼結時間で2倍近く大きくなる。HP法による焼結体では40 MPaを下回るが, 焼結時間の増加と共に, 強度も増大する。しかし, 3600 s保持してもPCPS焼結体の値を上回ることとはなく, 伸びも最大で10%程度と小さい値を示した。焼結温度を873 Kとした場合, PCPS焼結体では, 300 sの保持では引張強さが50 MPaと, 813 Kで焼結した場合とほとんど同じであるが, 600 sの保持で強度は60 MPaにまで増大する。

Fig.3 Changes in density of sintered compact by PCP and HP sintering method.

Fig.2 Schematic illustration of pulsed current pressure sintering apparatus.

Fig.4 Mechanical properties of sintered specimen vs. sintered period by HP and PCPS.

さらに保持時間を長くすると引張強度は変化しないが1800sで伸びが40%程度にまで増大する。一方、HP焼結体の場合、300sの保持では引張強度が35MPaときわめて低く、保持時間を長くするに従い、強度は増加し、3600sの保持で最終的にはPCPS焼結体と同程度になるがこの場合においても伸びは20%程度でPCPS焼結体の半分程度しかないことになる。これらのことから純アルミニウムの焼結においてはPCPS法がHP法に比較して、より低温で短時間に強度の高い焼結体を得ることが可能であるといえる。密度については差は見られなかったことから、緻密化ということのみを考えると、塑性流動がその主たる機構である両者に違いは認められないが、粒子間の接合という観点から考えると、PCPS焼結体の方がより強固な粒子間結合を実現しているものと考えられる。PCPS法においては、原料粉末に流れるパルス電流による粉末粒子間における局所的な高温場の発生が示唆されている¹¹⁾ことから、これが粒子間結合強化の一因と考えられる。

3 急凝固アルミニウム合金粉末の焼結と機械的性質

過飽和に合金元素を含むアルミニウム合金粉末の焼結を行い、押出し材との機械的性質の比較を行った。

3.1 実験方法

供試材料として、アルゴンガスアトマイズしたAl-8mass%Ni-2%Mn-1%Cu-1%Zr合金粉末(YKK製)を用いた。この粉末をグラファイト製あるいは超合金製のダイスに充填し焼結した。グラファイトダイスは焼結圧力49~98MPaの場合、超合金製ダイスは焼結圧力98~490MPaの場合に使用した。温度制御は試料から5mm離れた位置でのダイス内部の温度をモニターすることによって行った。本実験における焼結工程図をFig.5に示す。1.7K/s(グラファイトダイス)および0.8K/s(超合金ダイス)のそれぞれの昇温速度で、580, 630, 680, 730, 780, 830Kのそれぞれの焼結温度、(T_s)まで昇温した後、300s保持することにより焼結した。プレス方法については常温から焼結圧力、(P_s)に保持する方式(Mode I)と、常温から600K近傍までは28MPaに保持、600Kから昇圧して、 T_s に至るまでの間に所定の圧力、(P_s)まで加圧する方式(Mode II)について検討した。得られた焼結体については、アルキメデス法による密度測定、SEMによる組織観察並びに引張強度試験を行った。

3.2 結果及び考察

種々の加圧力で焼結したPCPS焼結体の焼結温度と相対密度の関係をFig.6に示す。グラファイトダイスを用いて49MPaの加圧下で焼結した場合、焼結温度580Kでの焼結体の相対密度は68%であったが焼結温度が高くなるにつれて密度は上昇し、830Kでほぼ100%となった。この真密度に達する温度は焼結圧力を高くするにつれて低温側に移動し、超硬ダイスを用いて490MPaで焼結した場合には、49MPaで加圧して焼結した場合より200K程度低い630Kで相対密度100%を得ることができた。PCPS法におけるネック成長の支配過程は粒子の塑性変形であり、印加される圧力が焼結密度に及ぼす効果は大きく、

die	Graphite	WC-Co
T_s (K)	580 630 680	730 780 830
T_1 (K)	—	approx. 600
dT/dt	1.7	0.8
$t_2 - t_3$ (s)	300	300
P_s (MPa)	49 73.5 98	98 294 490
P_0 (MPa)	—	28

Fig.5 Experimental conditions.

Fig.6 Effect of sintering temperature, T_s and Pressure, P_s on relative density of sintered specimens by PCPS process.

加圧力を上げることによって低い焼結温度でも緻密化することができる。一方、使用ダイスをグラファイト製とした場合と、超合金製のものを使用した場合で同じ圧力(98 MPa)を負荷しても、同じ密度にはならない。相対密度が95%に達する温度はグラファイト製ダイスを用いた場合には680 Kであったが、超合金製を用いた場合は730 Kであった。したがって、超合金ダイスを用いた場合、試料の温度はグラファイトダイスを用いた場合よりも約30–50 K程度低いと考えられる。

この超硬ダイスで焼結した試料について引張強さの測定を行った。Fig.7は、焼結体の引張強さを焼結温度に対してプロットしたものである。比較のために押し出し材の引張強さを併せて示す。押し出し材においては、LD方向で580 MPa、TD方向で480 MPaであった。加圧力98 MPaの場合、引張強さの最高値は焼結温度780 Kのとき380 MPa、294 MPaでは最高400 MPaであり、焼結温度が高くなるほど引張強さは高くなる傾向を示している。ところが、490 MPaで焼結した場合、

Fig.7 Tensile strength of sintered compact of Al-8Ni-2Mn-1Cu-1Zr atomized powder by PCPS using WC-Co die. Sintering pressure was loaded by 2 ways.

Mode I: Ps was loaded from room temperature.

Mode II: Ps was loaded above 600 K.

引張強さは680 Kで最高値250 MPaとなり、それ以上の温度で焼結すると低下した。このように、アルミニウム焼結体の強度を向上させるためには、粉末界面における接合を強固にすることが重要になる。ところが、アルミニウム表面には強固な酸化皮膜と吸着水分が存在しており、界面接合の障害となる。焼結温度が420 K以下ではアルミニウム粉末表面に物理吸着していた水蒸気が蒸発するのみであるが、420 K以上で水酸化物は分解し、620 K~770 Kにおいては水蒸気がアルミニウム粉末表面のアルミニウムと反応して酸化物や水素ガスを生成する^{12,13)}。したがって、粉末表面の吸着水分は、焼結時に粉末表面に酸化物を生成するばかりでなく、水素ガスを発生して焼結体の緻密化を阻害し、材料強度の低下を招く。したがって、本研究においても焼結温度730 K、加圧力294 MPa、490 MPaの条件において、Fig.5におけるMODE IIの焼結工程により、600 K程度まではあまり緻密化が進まないようにして吸着水分が焼結体から逃れやすくなるようにした。この焼結体の引張強度をFig.7中の白抜きのバーで示している。いずれの場合も引張強度は500 MPaを越え、押し出し材のTD方向の引張試験結果を上回った。MODE IおよびMODE IIによって焼結した試料(Ps: 490 MPa)のSEM組織をFig.8に示す。MODE Iで焼結した試料では粉末界面に空隙や亀裂が見られるのに対し、MODE IIの加圧パターンで作製したものにはほとんど空隙は見られず、緻密化が進んでいることが確認された。PCPS法では600 Kまでの低温域で加圧力を低く抑え、この温度域での緻密化を防いで吸着水分を脱出しやすくするだけで押し出し材と同程度にまで引張強さを向上させることができる。

4 中空形状焼結体のニアネットシェイプ成形

PCPS法に、鋳造法で用いる中子を適用することにより、ホットプレス法の一つである本法においても中空形状品をニアネットシェイプ成形できないか検討した。

4.1 実験方法

中空体本体となるアルミニウム合金粉末には、アトマイズ

Fig.8 Comparison of SEM micrographs of Al-8Ni-2Mn-1Cu-1Zr compacts sintered under load of 490 MPa at 730 K for 300 s by 2 types of sintering mode. (a) mode I, (b) mode II.

法により作製したAl-12wt%Si合金粉末を用いた。また、中子材料としては窒化ホウ素(h-BN)のほか、グラファイトやアルミナ、あるいはタルク、パイロフィライトといった天然鉱石粉末についても検討し、中空体の試作を行うとともに、焼結時における中子の収縮特性を評価するためにリング状の試料製作も行った。

中空体ならびにリング形状品の作製工程をFig.9に示す。まず、相対密度が50~55%となるように中子をプレス成形する。このときの成形圧力は4MPaであった。アルミナについては圧粉体がハンドリングできる強度にならなかったため、98MPaで圧粉成形して、中子とした。試料粉末はこの圧粉体中子とともに、図のようにグラファイトダイス中に充填した。これをPCPS装置にセットした後、7~10Paに排気して、昇温速度1.7K/s、所定の温度で300s間保持し、加圧力49MPaで焼結実験を行った。得られた焼結体は、中子を除いた後、アルキメデス法により焼結密度を測定した。また、中空体についてはビッカース硬度の測定により局所的な硬さのばらつきが無いかを確認し、さらに光学顕微鏡による組織観察も行った。さらに、中子に求められる重要な特性として、焼結後の中子除去の容易さがあげられる。これを評価するために、中空体を作製するときの焼結条件と同条件にてPCPS法により中子粉末を加圧加熱し、得られた成形体の圧縮強度試験を行った。

4.2 結果および考察

Al-12mass%Si合金において、Fig.9の工程で得られる焼結体が緻密化する最適焼結条件を調べるために、種々の温度で焼結した中空体の密度を測定した。Fig.10に得られた中空焼結体の密度測定結果を示す。中子を用いずに同条件で焼結した中実焼結体の密度変化も併せて示した。630Kで焼結実験を行った場合はAl合金の収縮がまだほとんど生じていないので、中空体と中実体の密度はほとんど変わらない。ところが、680Kで焼結した試料においては中実体の密度 2.63Mgm^{-3} に対し中空焼結体の密度 2.59Mgm^{-3} と低く、若干の開きがある。さ

らに焼結温度を高くすると中空焼結体の密度は中実焼結体の値に近づき、780Kで 2.65Mgm^{-3} とほぼ同じ値となった。なお、この値はAl-12mass%Si合金の真密度 2.66Mgm^{-3} にほぼ等しい。さらに焼結体の硬さにばらつきがないかを調べるために硬さ分布測定を行った。測定箇所および結果をFig.11に示す。測定箇所は、焼結体断面の底部A-B、側部C-D、上部E-Fの中心線上とした。このように、中空体のビッカース硬度は $\text{HV}52\pm3$ とばらつきも小さく、焼結現象の進行の程度が均一な焼結体が得られた。試料内部の温度差はこの場合、硬さのばらつきには影響をほとんど及ぼさなかったといえる。

Table 1にPCPS法における中子の圧縮率と、これらの中子を用いて製作したAl-12mass%Si合金のリング形状焼結体と中空形状焼結体の焼結密度を比較して示す。また、参考までに、Al-12mass%Si合金粉末の圧縮率と中子を用いずに焼結した場合の焼結密度をあわせて示した。圧縮率がAl-12mass%Si合金よりも大きいh-BNや同程度のグラファイトにおいては、リング形状の焼結体の密度は中子を用いずに焼結した中実Al-

Fig.10 Change in the sintered densities for the consolidated solid and hollow shaped compacts by PCPS process.

Fig.9 Process illustration of making a hollow shaped and a ring shaped compact by PCPS process.

12mass% Si 合金の密度とほぼ同程度となった。しかし、圧縮率が低いタルク、パイロフィライト、アルミナを中子にした場合、リング形状の焼結体密度は中実体のものに至らなかった。一方、中空体を作製した場合、すべての中子で緻密化し、中実体の密度に匹敵するものとなった。つまり、アルミナなど圧縮率の低い材料を中子にするとリング形状のものは緻密化できないのに対し、中空形状であれば中実体と同程度の密度のものが得られるということになる。この理由として、焼結加工時のアルミニウムの塑性流動が考えられるため、アルミ合金内での塑性流動を調べる実験を行った。その方法と得られた中空体の断面マクロ写真を Fig.12 に示す。まず中空体底部となる層を充填した後、マーカとしてグラファイト粉末を薄く堆積させる。そのうえに中子となるセラミック圧粉体をおき、アルミ合金粉末を充填する。PCPS法により焼結した後、切断して、断面を観察した。h-BN を中子とした場合、焼結後のマーカはほぼフラットな形状であったが、その他の中子においてはマーカが中空体側面部の中心上方に向かって盛り上がり、しかも中空体底部の厚さが減少している様子が観察された。この傾向はアルミナでもっとも顕著であった。

Fig.11 Vickers hardness distribution of the sintered hollow shaped compacts by PCPS process.

これは、中空体内部でのアルミニウム合金粉末の塑性流動を示しているものであり、このために、中空体においては密度が向上することがわかる。今回試作している中空体の形状では、どの中子を選択しても緻密化を図ることができるが、アルミナ中子では底部の肉厚が薄くなるなどの問題点がある。ところで、こうした中子は中空形状品の焼結後、容易に除去できることが、重要な特性になる。そこでPCPS法により昇温加圧した上記の試料について圧縮強度試験を行った。その結果を Fig.13 に示す。アルミナがもっとも低い荷重で破壊し、グラファイトやパイロフィライトは強度が大きく、それぞれ

Fig.12 Optical micrographs of the cross section of the hollow shaped compacts obtained by using (a) h-BN, (b) pyrophyllite and (c) alumina cores.

Table 1 Sintered densities of the ring shaped and the hollow shaped Al-12Si powder compacts by using various kinds of ceramic cores after PCPS process.

Core materials	hBN	Graphite	Talc	Pyrophyllite	Alumina	(Al-12%Si)
Compressibility of cores (%) (*1)	40.3	37.4	30.5	30.9	33.2	(38.1)
(A) Sintered density of ring shaped Al-12Si compacts (Mgm ⁻³)	2.64	2.64	2.57	2.49	2.04	(*2) 2.65
(B) Sintered density of hollow shaped Al-12Si compacts (Mgm ⁻³)	2.64	2.64	2.65	2.65	2.65	

(*1) Compressibility = $\frac{l_x - l_0}{l_0} \times 100$

l_0 :thickness of pressed core at 4MPa by metal mold.
 l_x :thickness of core heated up to 770K and pressed to 49MPa by PCPS.

(*2) sintered density of Al-12wt%Si pellet without using core.

Fig.13 Curves of compressive test for the ceramic cores which were heated up to 780 K and pressed under 49 MPa by PCPS.

8 MPa, 11 MPaで破壊した。実際にこれらの中子を使って中空体を作製し中子の除去作業を行ったが、やはり圧縮強度の高いものは硬く取り除くのが困難であった。以上のことから、圧縮性の点からみるとh-BNやグラファイトが中子として優れているが、崩壊性の点からみるとアルミナが一番よく、次いでh-BN、タルクが良い。総合的には、やはりh-BNがもっとも良い材料と言うことになりそうであるが、コストを考えると圧縮性、崩壊性が中程度のタルクが有望であると考えられる。

以上の結果をふまえて、外形がギヤ形状になっている中空体を試作した。この試作品の外観をFig.14に示す。中子としてh-BNを用いている。欠陥の無い、均質なギヤを得ることに成功した。グラファイトダイスや中子の形状を工夫することにより他の様々な形状の焼結体をニアネットシェイプ焼結することが期待できる。

5 結 言

- (1) 純アルミニウムの焼結においてはPCPS法がHP法に比較して、より低温で短時間に強度の高い焼結体を得ることが可能である。
- (2) 過飽和に合金元素を固溶したアルミニウム合金粉末 (Al-8mass%Ni-2%Mn-1%Cu-1%Zr) をPCPS法により固化成形したところ、焼結体の引張強度には焼結密度、固溶度のほか、粉末界面の接合が重要な因子となっていることがわかった。界面の接合を阻害する吸着水分を効果的に排除する焼結工程を採用することにより押し出し材に匹敵する引張強度500 MPa以上の焼結体を得ることができた。本法では、PCPS焼結工程中に脱ガスをおこなうため、押し出し材と比較して短い工程で簡単に強度の高い焼結体を得ることができる。
- (3) セラミック中子を用いてAl-12mass%Siアルミニウム合金中空形状焼結体のニアネットシェイプ成形を試み、得られ

Fig.14 A prototype of near net shaped compacts of hollow gears made of Al-12Si alloy prepared by PCPS process using a h-BN core.

た中空形状焼結体の密度は 2.65 Mg m^{-3} であり、これは中子を用いず成形した中実体にほぼ匹敵する値であった。また、ピッカース硬度の分布測定では、中空焼結体の硬度は 52 ± 3 であり、中空体内部における硬さのばらつきが小さいことがわかった。

- (4) 中子材料として各種セラミックスおよび天然鉱物を用いて、中空体、リング形状体の試作を行った。中空体を作製するなら、粉末の大きな塑性流動のため、どの中子を用いても高密度焼結品はできるが、リング形状品を緻密化するためには扁平粒子のh-BN粉末あるいはグラファイト粉末が有効であることがわかった。また、中子の崩壊性についてはアルミナ、h-BN、タルクが優れていた。

文 献

- 1) J.R.Davis: Aluminum and Aluminum Alloys, ASM, 143-159.
- 2) A.Inoue, K.Ohtera, A.P.Tsai and T.Masumoto: "Aluminum-Based Amorphous Alloys with Tensile Strength above 980 MPa ...", J. J. of Applied Physics, 27(1988)L479-L482.
- 3) 柳沢平ほか: "放電焼結法に関する最近の研究", までりあ, 33(1994)1489-1496.
- 4) 鍋田正雄: "SPS 放電プラズマ焼結法の最近の...", 粉体工学会誌, 30(1993)69-76.
- 5) 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...", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1193-1197.
- 6) 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...", 粉体および粉末冶金, 44(1997)945-950.
- 7) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田勝ほか: "放電プラズマ焼結法による Nb₃Al 金属間化合物の合成", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1243-1246.
- 8) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田勝ほか: "MA 法および PMGA 法による Nb₃Al 組成粉末の...", 粉体および粉末冶金, 43

- (1996)1198-1202.
- 9) 長柄毅一, 横田勝, 野瀬正照: "パルス通電加圧焼結法による中空形状焼結体の…", 粉体および粉末冶金, **45**(1998) 1092-1097.
- 10) T.Nagae, S.Saji, T.Yanagimoto, M.Nose and M.Yokota: "Preparation of Functionally Graded Materials by Pulse…", Material Transactions, JIM, **41**(2000)457-460.
- 11) 野瀬正照, 長柄毅一, 横田勝: "パルス通電加圧焼結法による 2Nb/Al 組成 MA 粉末の…", 粉体および粉末冶金, **45**(1998)670-674.
- 12) Byoung-Kwon Suh ほか: "粉末押出法により作製した…", 軽金属, **46**(1996)334-339.
- 13) Young-Won Kim: "Surface Oxides in P/M Aluminum Alloys", J. of Metals, Aug.(1985)27-33.