昇温先行カプセルフリー HIP 焼結における緻密化*

岩崎 安宏^{*1}, 林 信行^{*2}Densification on the Capsule Free Sinter-Hipping with Timing
of Pressurizing after Onset of HeatingYasuhiro IWASAKI^{*3} and Nobuyuki HAYASHI^{*3} Ashikaga Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering,
268, Omae-chou, Ashikaga, Tochigi, 326-8558 Japan

In this study, densification process of the capsule free sinter-Hipping was investigated by using Al_2O_3 experimentally. In green compact with many pores, it is known that the densification of capsule free sinter-Hipping is inhibited when these pores in the inside has been connected with the surface and pressurization gas invades into the pores. Then, for the samples which carried out pressureless pre-sintering using electric furnace at 1100°C , the densification process was traced by measuring the density of the samples at any times of capsule free sinter-Hipping process which was pressurized after the onset of heating. As the results, though the increase of relative density to about 58% was very slightly, the rate of densification was rapidly improved to the end of heating up after it and was lowered during the temperature holding process.

Key Words: Sinter-Hipping, Capsule Free, Timing of Pressurizing, Densification

1. はじめに

熱間静水圧加圧法(HIP)は、高密度セラミックスの製造法として優れた特長を有することが知られている。HIPを用いる焼結法としては、無加圧焼結後にHIP処理するカプセルフリーHIP法^(1,2)と、カプセルに粉末あるいは圧粉成形体を真空封入してHIP処理するカプセルHIP法⁽³⁾とがある。前者の方法は無加圧焼結体をさらに緻密化して、高密度を得ようとするものであり、後者は焼結と緻密化を同時に行う方法である。後者の方法は一工程で相対密度をほぼ100%まで緻密化できる利点を有するが、カプセルの製作と真空封入、焼結時のカプセル材と対象とする材料との反応防止、HIP焼結後の後処理などに多くの手数を必要とするなど欠点がある。

カプセルフリーHIP焼結は上述のような煩雑さがないが、圧粉成形体には気孔が多く、表面と連通している気孔に加圧ガスが入り込み焼結を阻害するため、通常相対密度を約95%以上に前処理しておくことが

必要とされている⁽⁴⁾。しかし、相対密度を95%以上に予備焼結することは、その材料の無加圧焼結条件で処理することとほとんど同じことになり、これをHIP処理といえてもHIP焼結とはいえない。

著者らは実用的な観点から無加圧予備焼結温度と昇温先行型カプセルフリーHIP焼結の先行時間と温度保持時間をパラメータとして実験的検討を Al_2O_3 について行った⁽⁵⁾。この研究ではカプセルフリーHIP焼結前後の相対密度に焦点をあて、到達した相対密度について報告した。

本研究では、セラミックスの焼結温度としては十分に低い通常の大気炉で得られる温度(1100°C)で予備焼結したサンプルを、カプセルフリーHIP焼結(以下HIP焼結と呼ぶ)することにより高密度が得られたので、その緻密化過程について報告する。

2. 実験方法

供試材料は、平均粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉末(昭和電工製 AL-160 SG-3)に焼結助剤として Y_2O_3 を 2.0wt%,

* 原稿受付 1999年9月2日。

*¹ 正員, 足利工業大学工学部 (☎ 326-8558 足利市大前町 268)。*² 味の素フレッシュフーズ (☎ 370-0523 群馬県邑楽郡大泉町)。

E-mail: iwasaki@ashitech.ac.jp

MgO を 0.5wt % 添加した。これに有機バインダーを加えて、ボールミルで湿式混合し、乾燥、造粒後、圧力 33MPa で直径 15.2mm、厚さ 6.5mm の形状に一軸プレス成形した。さらにこの成形体に圧力 200MPa で C I P 処理を行った。

成形体の全てについて、電気炉を用いて 1100℃、1 h の無加圧予備焼結を行い、脱脂も兼ねた。

H I P 焼結は、圧力負荷より加熱を先行させる昇温先行型を採用した。このときの昇温先行時間は 60, 90, 100min の 3 パターン、保持温度は 1600℃、1700℃ の 2 種類、保持時間は各 120min とした。最高圧力は 147MPa と一定としたが、加熱開始後ある一定時間経過してから加圧するため、昇温先行時間の最も大きい 100min の場合の圧力保持時間は 15min となった。この H I P 焼結プロセス中の緻密化状況を調べるために、運転開始後所定の時間経過後に温度、圧力ともにゆっくりと低下させ、冷却後サンプルの密度測定を行った。なお、密度は高密度サンプルについてはアルキメデス法にて、低密度はサンプルについては重量と寸法測定からそれぞれ計算して求めた。

H I P 焼結温度 1700℃ の場合に、板状試験片 (30mm × 65mm × 5mm) を作製し、3 点曲げ強度を JIS R1601-1981 に従って測定した。

3. 実験結果と考察

脱脂を兼ねた予備焼結は温度 1100℃ 一定として、保持時間を 1, 2, 4 h で行った結果、それぞれ得られた相対密度が 56.3, 55.5, 56.0 % であったので、保持時間を 1 h 一定として以後のサンプルを作製した。

次に Y_2O_3 の添加量を決めるために、上記焼結サンプルを H I P 温度 1600℃、H I P 時間 120min とし、昇温先行時間 60min で、 Y_2O_3 添加量を 1, 2, 3, 5, 10wt % で行った結果、2 wt % Y_2O_3 添加の場合の相対密度が 95.9 % 得られ、他の添加量の場合よりわずかに高い値を示したため、以後の実験は 2 wt % Y_2O_3 添加に統一して行った。

3. 1 H I P 焼結中の密度

本実験で採用した H I P 焼結条件を表 1 に示す。昇温速度は焼結温度 1600℃ のときに 16℃/min、焼結温度 1700℃ のときは 17℃/min として所定の温度に達するまでの時間を一定 (100min) とした。

代表的に H I P 焼結条件中の温度 1700℃、昇温先行時間 90min の場合について、温度および圧力パターンならびにその過程中に到達した相対密度を図 1 に示す。

Table 1 Conditions of sinter-Hipping

Temperature of Sinter-Hipping (°C)	Holding time (min)	Timing of pressurizing (min)		
		60	90	100
1600	120	○	○	—
1700	120	○	○	○

す。図 1 において、●印は H I P 焼結過程中的の相対密度を表し、初期相対密度が 56.3 % であったサンプルが、昇温開始後 80min 経過した時点では相対密度が約 58 % とほとんど緻密化していないが、それ以降急激に増加して、昇温終了時点で約 93 % となり、その後は時間の経過とともに密度が上昇して、保持時間終了時点で 97.9 % の相対密度を示した。

Fig.1 Relation between pattern of sinter-Hipping and relative density

図 2 は、H I P 焼結過程中的の時間と到達した相対密度の関係を示している。この図は図 1 に示した実験 (焼結温度 1700℃) と焼結温度 1600℃ の場合についての比較を示したもので、いずれも昇温先行時間 90min のデータである。緻密化の様相は H I P 焼結温度が高くなってもほぼ同一のパターンを示し、後者の場合の到達相対密度も 96.7 % であって差は僅かである。

次に、H I P 焼結温度 1700℃、保持時間 120min として昇温先行時間 60, 90, 100min の場合の緻密化パターンを図 3 に示す。この図においても昇温開始後 80min から昇温先行時間に関係なく急激な密度上昇がみられるが、昇温が終わる 100min 経過後では到達密度に若干の差がみられ、保持時間 120min 経過後において、昇温先行時間 60, 90, 100min に対応して相対密度がそれぞれ 95.96, 97.93, 98.23 % となり、圧力が負荷されない時間が長いほど到達密度が高くなっている。H I P 焼

Fig.2 Relation between time during desification process and relative density

結温度 1600℃でも同様であった。そこで、密度の急上昇部 (HIP 運転時間 80~100min) における時間と相対密度の関係を、 d を相対密度、 t を HIP 運転時間、 α と β を実験定数として次式のように直線近似し、

$$d = \alpha t + \beta \quad (1)$$

この α と β を表 2 に示す。表 2 からわかるように、実験定数は同様な値が得られ、密度上昇過程は HIP 焼結条件にほとんど関係しないといえる。

Fig.3 Relation between time of pressurizing and relative density

以上のことから、HIP 焼結のための加熱温度 300℃付近から密度が急上昇し、加圧開始時点の温度が昇温先行時間 60min で約 1000℃、90min で約 1500℃、100min で約 1700℃であることと対応して考えると、圧力が低い状況で焼結が進行しつつあるが、加圧が開始されると、未だ気孔が完全に閉塞していない状態では気孔内に圧媒ガスが侵入して緻密化を阻害し、この

Table 2 Experimental constant

Heating speed (°C/min)	Timing of pressurizing (min)	Experimental constant	
		α	β
16	60	1.6925	-79.355
	90	1.6005	-72.885
17	60	1.5960	-69.140
	90	1.695	-69.352
	100	1.6315	-71.628

ため昇温先行時間を大きくとる方が最終密度が高くなったと考えられる。一方、開口気孔がなくなれば、HIP 焼結における緻密化圧力が負荷される時間の影響が小さいといえる。なお、同じ原料粉末を用いた無加圧焼結で得られた相対密度が 95~96%であったことを考えると、昇温先行型 HIP 焼結による到達密度は最高 98.2% が得られ、HIP 処理効果が認められる。

さらに、表 2 の実験定数を使用して 100min 後の計算相対密度を求めると、表 2 の順序に従って、89.7, 87.6, 90.5, 95.6, 91.5% となり、1 例を除いて 90% 前後にあるが、昇温速度 17℃/min のデータはいずれも 90% を越えており、最終密度と併せて考えると、できる限り昇温速度を高くして所定温度に早く到達させ、その時点での密度を高くしておくことが望ましいと考えられる。

3.2 HIP 焼結条件と焼結強度

焼結温度 1700℃における HIP 焼結後の 3 点曲げ試験結果を図 4 に示す。3 点曲げ試験は、各条件とも 10 本の試験片の平均を示している。

図 3 と対応して考えると、同じ HIP 焼結温度であれば、昇温先行時間が長いほど密度が向上していることから曲げ強度も高くなったと考えられる。

4. むすび

比較的低温での予備焼結体の HIP 焼結による緻密化過程について Al_2O_3 を用いて実験を行った結果、以下のことがわかった。

Fig. 4 Timing of pressurizing and 3-point bending strength

(1) HIP 焼結温度が高いほど焼結体は高密度となる傾向にあるが、相対密度が約 58 % までは出発時点の相対密度からほとんど向上せず、以後昇温完了時点まで急速に密度が向上し、この密度の増加割合は HIP 焼結温度、昇温先行時間に無関係である。

(2) HIP 焼結温度の保持過程になると密度の増加割合が減少するが、最終密度は昇温先行時間が長く、昇温速度が高いほど高密度の焼結体が得られた。

(3) 最終的に得られた密度は無加圧焼結時の密度と同等以上になり、HIP 処理効果が認められ、本実験の範囲内では HIP 焼結温度 1700 °C、昇温先行時間 90min の場合が得られた密度と 3 点曲げ強度ともに最高となった。

参考文献

- (1) 金・内田・植松, 日本セラミックス協会学術論文誌, 100/3 (1992) 311.
- (2) A.P.Druschitz, J.G.Schroth, J. Am. Ceram. Soc., 72/9 (1989) 1591.
- (3) 本間・立野・岡田・高田, 材料, 30/349 (1982) 980.
- (4) 板倉・内田・植松・斉藤・宮本・宮下, 日本セラミックス協会学術論文集, 96/5 (1988) 574.
- (5) G.Pezzoti, I.Tanaka, T.Okamoto, J. Am. Ceram. Soc., 73/10 (1990) 3033.
- (6) 小泉・西原, 等方加圧技術, 日本工業新聞社, (1988) 196.
- (7) 岩崎・宇井, 圧力技術, 34/5 (1996) 46.