
複合金属粉末の反応焼結による

傾斜機能構造金型の開発研究

10555037

平成10年度科学研究費補助金 基盤研究 (B)(2)
～平成11年度

研究成果報告書



静岡大学附属図書館



030850393 7

平成12年4月

研究代表者

中村 保

(静岡大学工学部教授)



研究組織

研究代表者 中村 保 (静岡大学工学部 教授)
研究分担者 田中 繁一 (静岡大学工学部助教授)
研究分担者 早川 邦夫 (静岡大学工学部 助手)
研究分担者 今泉 晴樹 (静岡大学工学部教務員)
研究分担者 山縣 裕 (ヤマハ発動機 (株) 研究開発センター)

研究経費

平成10年度	10,200千円
平成11年度	2,700千円
計	12,900千円

研究発表

- (1) T. Nakamura : Near net shape manufacturing of lightweight parts including Ti-Al intermetallic compound by powder forming, Proc. of 31st ISATA, 1998, pp.481-488.
- (2) T. Nakamura, S. Tanaka, K. Hayakawa, H. Imaizumi & M. Nishimura : Spark plasma sintering process of composite material parts including Cu-Al intermetallic compounds, Proc. of 6th Japan Int. SAMPE Symposium, 1999, pp.432-437.
- (3) 中村 保, 田中繁一, 早川邦夫, 今泉晴樹, 森田義隆 : Ti-Al の反応焼結粉末成形に関する研究, 平成10年度塑性加工春季講演会講演論文集, 1998, pp.37-38.
- (4) 中村 保, 田中繁一, 早川邦夫, 今泉晴樹, 西村昌樹 : ホットプレスと放電プラズマ焼結における Cu-Al 素粉末の反応焼結特性, 平成11年度塑性加工春季講演会講演論文集, 1999, pp.267-268.
- (5) 中村 保, 田中繁一, 早川邦夫, 今泉晴樹, 山本宏樹 : 放電プラズマ焼結装置によるアルミニウム合金およびマグネシウム合金の加熱圧接結合特性, 平成11年度塑性加工春季講演会講演論文集, 1999, pp.393-394.
- (6) 中村 保, 田中繁一, 早川邦夫, 今泉晴樹, 村越晴久 : 通電加熱反応焼結による Ti-Al 金属間化合物の成形特性, 平成12年度塑性加工春季講演会講演論文集, 2000.

研究 成 果 概 要

本研究では、ホットプレスより短時間で成形可能なプラズマ焼結装置を用いて、高強度・高機能の傾斜機能構造金型の製造のための焼結体の成形プロセスを確立することを目的として、Cu-Al および Ti-Al の異種金属素粉末を混合して放電プラズマ反応焼結を行った。その結果、つぎのような結論が得られた。これらの研究成果に基づき、さらに傾斜機能構造金型の製造方法の確立に向けて研究を継続したい。

1. 傾斜機能構造金型の製造は、次の手順によって行う。(a) 金属間化合物を形成する異種金属素粉末をメカニカルアロイングまたは単純混合する。(b) 外周拘束リングの中に、それらの混合素粉末を最適な傾斜混合率となるように圧密成形する。(c) 放電プラズマ焼結装置内で、高温・高圧・真空条件下で反応焼結を行う。(d) 最終仕上げ研磨を行う。
2. 本研究のキーテクノロジーとなる主要設備の放電プラズマ焼結装置を設置した。本装置を用いて、加熱温度、加熱時間および加圧面圧等の成形条件を変更して、素材内部の温度分布、および製品の強度等を調査し、最適の成形条件を設定した。
3. 放電プラズマ焼結装置を用いて、金属間化合物を形成す Cu-Al と Ti-Al の素粉末の組合わせに対して、加圧・加熱反応焼結によるニアネットシェイプ成形を試みた。それらの製品の硬さ試験、圧縮試験、密度測定、SEMによる観察、EPMAによる分析、X線回析等により、製品強度特性や成分分析を行い、金型として最適の強度特性を発揮するための加圧・加熱等の成形条件を決定した。
4. 金型として強度的・機能的に最適となるような傾斜機能構造金型の数値シミュレーションを行い、金型構造の最適設計方法の確立を試みた。
5. 金属素粉末 Cu-Al と Ti-Al の組合わせに対する反応焼結過程の理論的、実験的考察を試み、金属間化合物を含有する複合組織の改善方法について検討し、金型強度特性の向上対策について考察した。
6. 金型構造の基本となる円筒型の加圧反応焼結の方法について、黒鉛型の組合わせ形式や、加圧反応焼結条件について検討し、メカニカルアロイング粉末から円筒状の金属間化合物の製品を成形することに成功した。
7. Cu-Al 素粉末および Ti-Al 素粉末をメカニカルアロイングしたのち、放電プラズマ焼結 (SPS) により、比較的低面圧でも焼結温度を高くすることにより、ホットプレス (HP) と同等の機械的性質を有する焼結体を得ることが可能である。さらに、SPS は HP に比べて 1/10 程度の非常に短い熱処理時間で同等の焼結体を成形可能である。これは、SPS の直接通電加熱による優れた熱効率に因るところが大きいと考えられる。SPS による Cu-33at%Al 素粉末の加圧反応焼結において、面圧 30-70MPa、温度 800℃、時間 10 min の条件で、相対密度 100%、硬さ HV=757、圧縮破壊応力 $\sigma = 1.23$ GPa が得られた。また、その焼結体内には、金属間化合物

Cu₃-Al₄およびCuAlが形成されることが確認された。

8. SPSによるTi-50at%Al素粉末の加圧反応焼結において、面圧30-70MPa、温度850℃の条件で、相対密度100%、硬さHV=600、圧縮破壊応力 $\sigma=2.5\text{GPa}$ が得られた。また、その焼結体内には、金属間化合物TiAlおよびTi₃Alが形成されることが確認された。
9. Ti-Al素粉末の焼結において、焼結温度850℃までは加圧面圧の増加に伴い相対密度および硬さ、圧縮破壊強度ともに増加するが、焼結温度900℃以上では面圧pよりも焼結温度Tが支配的となった。
10. 焼結体を直径14mmで、高さ20mmまで厚くした場合でも、常温で圧密面圧をp=400MPa以上とし、焼結温度900℃、面圧p=30MPaでSPSによる焼結を行うことにより、相対密度100%、硬さHV=400の焼結体を得られることが明らかになった。
11. 金型を想定した段付き円柱体の成形を試みた結果、常温圧密した素材を重ねて焼結することにより、十分な相対密度が得られたが、硬さは必ずしも十分ではないことが明らかになった。

第1部 Cu-Al複合素粉末の反応焼結による 傾斜機能金型開発の基礎研究

目 次

1. 緒言	1
2. Cu-Al粉末材料の成形方法	5
3. 実験方法	
3.1 供試粉末素材	8
3.2 Cu-Al粉末素材の単純混合法	9
3.3 メカニカルアロイング (MA) による混合方法	
3.3.1 MAの特徴	10
3.3.2 MAによるCu-Al粉末の混合	12
3.4 ホットプレス (HP) による加圧反応焼結	
3.4.1 超真空ホットプレス	14
3.4.2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン	15
3.5 放電プラズマ焼結法 (SPS) による加圧反応焼結	
3.5.1 放電プラズマ焼結法の加工原理	18
3.5.2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン	21
3.6 焼結体の機械的特性の評価方法	
3.6.1 硬さ試験	23
3.6.2 圧縮試験	23
3.6.3 相対密度	24
3.6.4 組織観察	24
3.6.5 EDX, X線回折による分析	25
4. HP, SPSによるMA粉末加圧反応焼結体の実験結果	
4.1 粉末中心部の温度測定	27
4.2 製品特性値の再現性に関する検討	31

4.3	硬さ試験結果	
4.3.1	面圧の影響	36
4.3.2	温度の影響	42
4.3.3	保持時間の影響	46
4.4	圧縮試験結果	50
4.5	相対密度	
4.5.1	面圧の影響	52
4.5.2	温度の影響	57
4.5.3	保持時間の影響	60
4.6	組織観察	64
4.7	EDX+X線回折による分析結果	93
5.	総合的考察	
5.1	成形特性の比較検討	
5.1.1	面圧の影響	103
5.1.2	温度の影響	103
5.1.3	保持時間の影響	104
5.2	ホットプレスと放電プラズマ焼結における反応焼結メカニズム	
5.2.1	ホットプレス (HP) 法の場合	110
5.2.2	放電プラズマ焼結法の場合	112
6	HP, SPSによる反応焼結を用いた金型製作の試み	
6.1	HPによる金型 (円筒型焼結体) 製作方法	114
6.2	SPSによる金型 (円筒型焼結体) 製作方法	117
6.3	円筒型焼結体の機械的特性評価方法	118
6.4	HP, SPSによる円筒型加圧反応焼結体の実験結果	119
6.4.1	相対密度	120
6.4.2	硬さ試験結果	121
6.4.3	X線回折結果	122
7	結言	127
	参考文献	129

1 緒言

材料には様々な特性を持つものが存在し、その特性に従っていろいろな用途に用いられている。しかし、この様々な特性の中でも金属材料の場合、特に強さ、伸び、耐食性などが重要視されてきた。金属間化合物は、その優れた強さ、硬さ、耐食性あるいは耐熱性などの特性のために、通常の金属や合金では耐え得ない高温強度あるいは激しい腐食環境下などで使用し得る機能材料、構造材料として多くの期待を集めている。

金属間化合物を統一的に定義するならば「金属元素または半金属元素を主たる構成成分とする二元系あるいはそれ以上の多元系に現れる中間相」である⁽¹⁾。一般に金属間化合物は、硬くもろいと考えられがちであるが、必ずしもそうではない。比較的簡単な構造を持つ化合物の中には、通常の金属・合金と同じように変形するものも多い。しかもある温度範囲では、温度上昇と共にその強度を増すという異常性を発揮する金属間化合物も多く、この種の化合物の一つである Ni_3Al は Ni 基耐熱材料の強化相としてなくてはならないものとなっている。しかし金属間化合物を構成する原子間の結合が強くなり、結晶構造が複雑になるにつれ、変形が困難になり硬く脆くなる。

このように、金属間化合物は常温延性が乏しく成形加工が非常に困難であるために普及が遅れている。粉末成形には図 1-1 に示すような方法が検討されている。

このような難加工材の成形法として挙げられるのが粉末からの成形法である。すなわち、(a)合金粉末法 (Prealloyed 法) と (b)素粉末法 (Blended Element 法) である。

(a) 合金粉末法は、予め合金化した粉末を原料として成形を行う。この方法で成形された製品の機械的特性は、溶製材の鍛造品と同程度まで達すると言われるが、原料粉末を製造する方法が極めて複雑で高コストになってしまう。

(b) 素粉末法による製品では、機械的特性は溶製材の鍛造品や合金粉末法に比べ多少劣ると考えられているが、原料粉末のコストは低い。素粉末法には図 1-(b) に示すような、(1)慣用粉末冶金 (2)熱間 (圧密) 成形 (3)焼結鍛造 (4)常温成形粉末冶金などがある。このうち、(1)慣用粉末冶金は、金属間化合物を生じることはないが、鉄系の部品を製造する技術として多用されている。この方法では常温で圧密成形した後に焼結を行う。しかし常温下での焼結により得られる製品は強度や寸法精度が低いため、高温・高圧下での焼結、すなわち HIP 処理 (Hot Isostatic Pressing) やコイニング等の後処理により、高強度化・高精度化する必要がある。(2)の熱間 (圧密) 成形では、加圧焼結のように加圧・圧密・焼結を同時に行う方法が検討されている。この方法としては、ホットプレス (以下 HP) や HIP 処理があげられるが、特殊な成形装置が必要であり、また生産効率がきわめて低い。また、HIP 法は粉末素材を缶に封入して成形を行うため、処理後に缶を取り除く加工が必要となる。現在では、缶を使用しない

非封缶 HIP 法等の研究が行われている。また、圧密・鍛造（押出し）・焼結の工程を組み合わせた（3）焼結鍛造や（4）常温成形粉末冶金といった方法も考えられる。（3）焼結鍛造は、鍛造による成形と焼結を同時に行う方法であるが、その適用範囲は、高密度化・高強度化にとどまっており、反応焼結を伴うような焼結鍛造の報告はほとんどない。

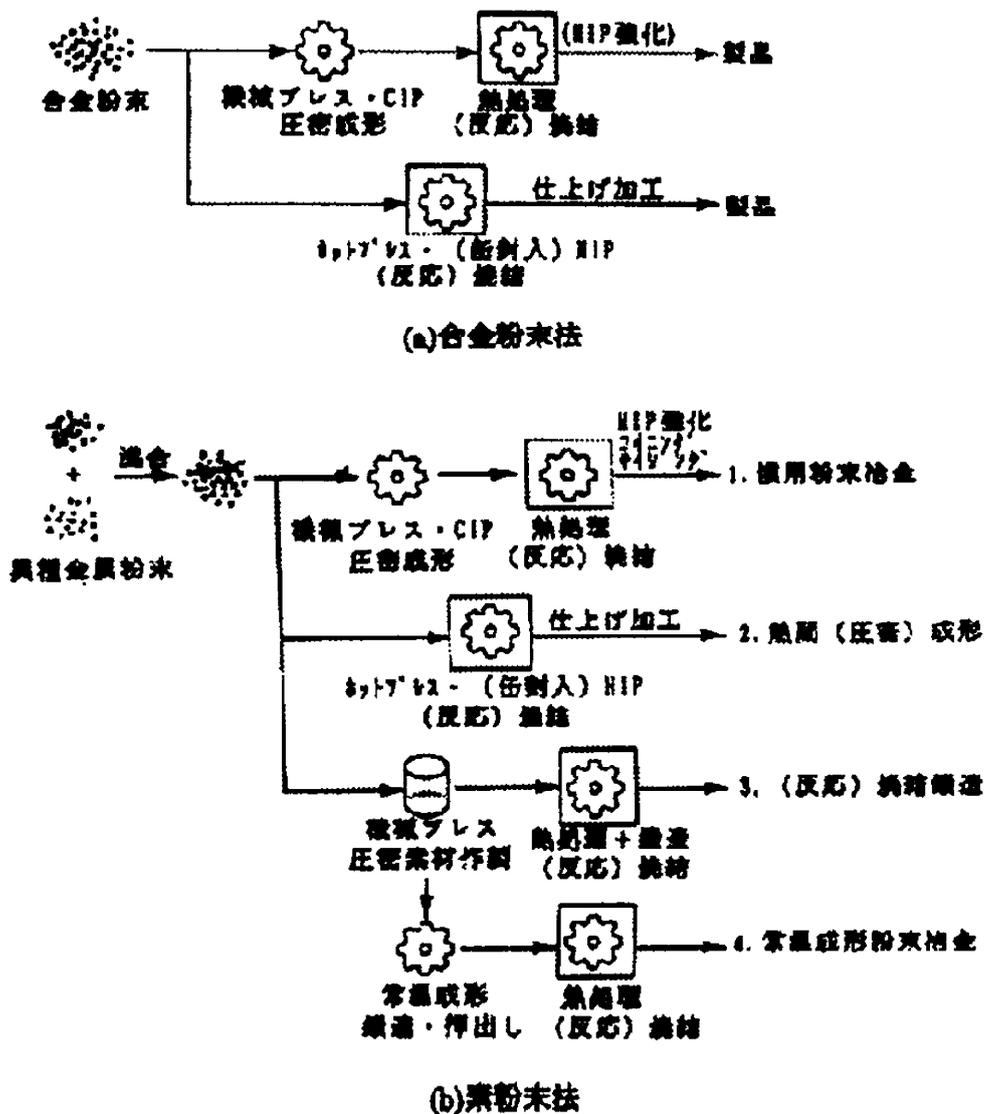


図 1-1 合金粉末および混合粉末からの成形プロセス

焼結の中でも「2種類以上の成分粉末を焼結過程中に反応させる焼結（焼結雰囲気と粉末を反応させる焼結を含む）⁽²⁾」を特に反応焼結法と呼ぶ。反応焼結を用いれば二元系複合材料の金属間化合物の生成が可能となるため、金属間化合物の形状付与技術として反応焼結法の適用が期待される。しかし、反応焼結法では、一般にポアの形成や膨れが生じやすく、寸法精度の維持やマイクロ組織制御が困難である。また、ポア等による延性の低下なども大きな問題となる。したがって、ポア・膨れの抑制が反応焼結法の重要な課題となる。

本研究室では、加圧焼結と焼結鍛造を組み合わせた「反応焼結鍛造法」を提案し、その開発を目標としている。そこで、反応焼結鍛造法開発の基礎段階として加圧反応焼結法による Cu-Al 金属間化合物生成を目的とし、HP 法による加圧反応焼結により得られた成形体がどの程度の機械的性質を有するかを検討してきた。

当初の研究⁽³⁾⁽⁴⁾では、単純混合粉末による加圧反応焼結が行われていたが、焼結温度 500℃、550℃では組織に未反応相が見られた。600℃、700℃で加圧反応焼結したものは、組織も均質な反応相となり、硬さも混合率が Cu-50at%Al では HV=700 以上（Cu-33at%Al では HV=556.1）と上昇した。しかし、焼結温度の上昇、Al 混合率の増加に伴い Al が溶け出す可能性が高くなり、これを抑制するのが課題となった。そこで単純混合以外に粉末の混合方法として注目されているメカニカルアロイング（Mechanical Alloying, 以下 MA）法を用いた。MA は、粉末粒子に機械的エネルギーを加え、塑性変形、冷間接合、粉碎を繰り返し行うことにより強制的に均一、分散させ、非平衡組織を有する合金粉末を得ることが可能であり、単純混合粉末より焼結時の反応が促進され、容易な条件で反応焼結するものと考えられる。600℃以上の高温でなければ金属間化合物の生成が確認されなかった単純混合粉末に比べ、MA を行うことで 500℃でも金属間化合物が生成されることが確認できた。硬さに関しても、単純混合粉末より大きな面圧を要するが、500℃で HV=698 の焼結体を得られた。しかし、得られた金属間化合物は高強度であるが延性が全くなく、脆性的な材質であった。また、生成までに昇温時間・焼結時間を含めて数時間を要し、生産性・コストの面で課題が残っている。

近年、放電プラズマ焼結（SPS）法という新しい焼結法が注目されている。SPS 法は HP などと同様な固体圧縮焼結法（図 1-2）であるが、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電により瞬時に発生する放電プラズマを利用し、粉体表面を活性化させると同時に、ジュール熱によってダイスおよび試料を高温にして行う焼結法である⁽⁵⁾。そのため従来の HP 法と比べ短時間での焼結が可能等の利点がある。

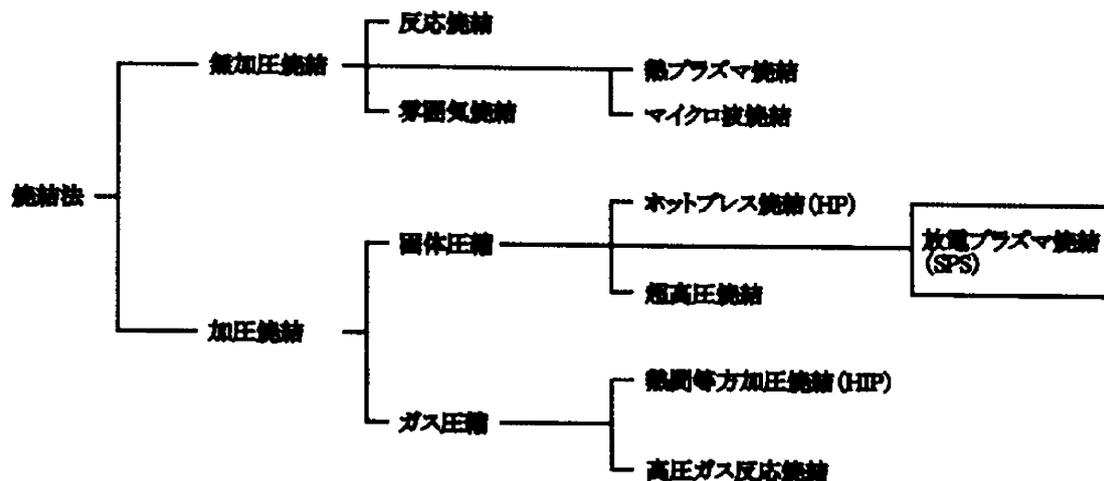


図 1-2 代表的焼結法の分類

本研究では、Cu-Al メカニカルアロイング (MA) 素粉末の加圧反応焼結法の開発のため、以下のような 2 種類の研究を行った。

1. HP 法と SPS 法における反応焼結特性の研究

SPS 法は HP 法などと同様な固体圧縮焼結法であるが、黒鉛の型を使用し、これに 10V 前後の電圧をかけ、数百アンペア以上の電流を流し、黒鉛を発熱体とする直接通電型である。但し、電流をマイクロ秒間隔のパルス状で流すため粉体相互の接触部に放電プラズマが発生するといわれている。このプラズマの発生が通常の HP と大きく異なるところである。また、外部から加熱する方式であるために熱効率が悪く、焼結に長時間を要する HP 法など比べ、この放電プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などに効果的に用いることで、短時間での焼結を可能とする次世代型の材料合成加工技術である。SPS 法による加圧反応焼結法が確立されれば、大幅な成形時間の短縮による、コスト削減が期待できる。

2. HP, SPS による反応焼結を用いた金型製作の試み

これまで Cu-Al 素粉末の加圧反応焼結による金属間化合物の生成について検討してきたが、その実際的な利用法については具体的に考えられていない。本研究では金属間化合物の利用法として金型への応用に注目し、Cu-Al の MA 素粉末の加圧反応焼結により生成する金属間化合物を用いた金型の製作を試みた。その基礎段階として、従来の焼結体 ($\phi=20\text{mm}$, $h=5\text{mm}$) とともに円筒型焼結体 ($d_o=20\text{mm}$, $d_i=10\text{mm}$, $h=5\text{mm}$) を成形し、形状の違いによる成形特性、機械的特性への影響について検討する。

2 Cu-Al 粉末材料の成形方法

銅とアルミニウムおよびそれらの合金は、耐食性、電気・熱伝導性に優れ、塑性加工性も良好であるため、工業材料として広く活用されている。

図 2-1 は G.V.Raynor の整理した Cu-Al 系平衡状態図を示す⁽⁶⁾。Cu-Al は 20 世紀の初めから数多くの研究があるが未解決の問題が非常に多い。Al 側、Cu 側ともに重要な実用合金の基本系であるが、中央部は実用的価値を持たないうえに、準安定相の出現もあって、未解決のまま残されている。

銅とアルミニウムの間で金属間化合物を形成すると、高い機械的特性を持つ反面、塑性加工や機械加工などの成形加工性が悪くなるという問題点が生じる。これらの問題点を解決する方法として粉末成形が考えられる。粉末成形によれば、ある程度複雑な形状の製品の成形が可能であり、また、焼結時の反応により金属間化合物を含む製品が得られることが期待できる。しかし、粉末成形法の欠点として、ポアの形成と膨れが問題となる。ポアが発生すると、延性が低下し、製品の脆化につながる。また、ポアの発生あるいは反応による結晶構造の変化によって膨れが生じるため寸法精度の低下、またはマイクロ組織の不均一性をもたらす原因となる。したがって、粉末成形法では、ポアおよび膨れの発生を制御することが重要になってくる。ポア・膨れの抑制法としては、加圧反応焼結法がある。

本研究では、反応焼結と焼結鍛造を組み合わせた「反応焼結鍛造法」の開発の基礎研究として「加圧反応焼結法」を用いて金属間化合物を含有する部品の成形法について検討する。

加圧反応焼結では特に以下の点をねらった成形法の開発を試みる。

- (1) 製品のニアネットシェイプ成形
- (2) 粉末同士の結合の強化と反応の促進
- (3) 均質な組織の生成
- (4) ポアを閉鎖し、高強度化・高密度化を図る

図 2-2 に本研究での成形方法の概略図を示す。これまでの研究では、HP 法での加圧反応焼結により得られた焼結体の機械的特性について検討してきた。HP 法では単純混合粉末に MA を行うことにより、低温度で高強度の金属間化合物が得られたが、昇温＋焼結に長時間を要するため生産性が低く、高コストであるため、Cu-Al 粉末を単純混合およびメカニカルアロイング (MA) した後、ホットプレス (HP) 法および放電プラズマ焼結 (SPS) 法により加圧反応焼結を行った。

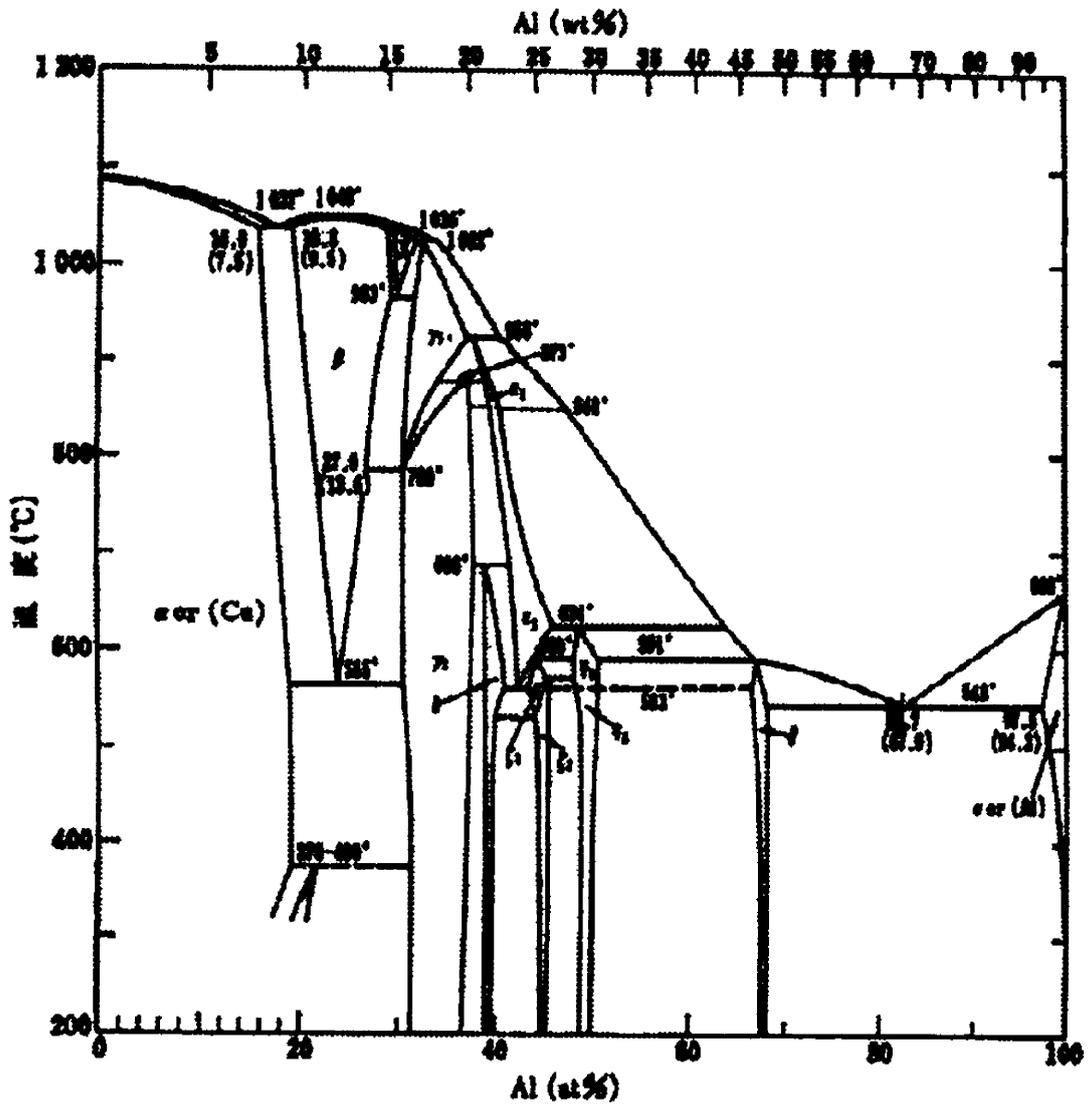


图 2-1 Cu-Al 二元系状态图

3 実験方法

3.1 供試粉末素材

本実験では、供試粉末材料として表 3-1 に示すような工業用純アルミニウムアトマイズ粉末 At-100($<149\mu\text{m}$)と工業用純銅電解粉末 MD-1($<45\mu\text{m}$)を用いた。表 3-2 と表 3-3 には、各粉末の成分を示す。

アトマイズ粉末(噴霧粉)は、熔融金属を高速の流体によって飛散凝固させ粉化する製造法で、特徴としては、①量産に適している。②流動度が良好で、自動機械による粉末の取扱いに適している。③多種にわたる金属および合金の製造が可能である。一方、電解粉末は、電解により粉末状に析出させて作られる金属粉で、おのおのの粒子は樹枝状をしているものが多く、特徴としては、①一般に純度が高い。②樹枝状で比表面積が大きく、成形性、焼結性に富む。

図 3-1 にそれぞれの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

表 3-1 供試粉末

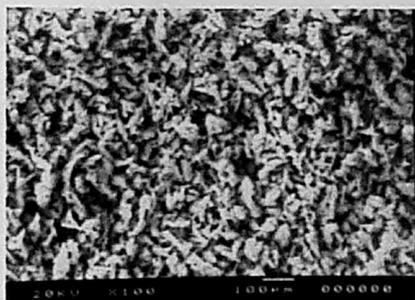
	製法	呼称	mesh	粒径(μm)
Al	アトマイズ	At	-100	<149
Cu	電解質沈澱	MD	-325	<45

表 3-2 アルミニウム (At-100) の成分

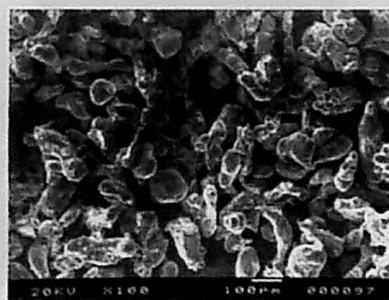
成分	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Cu+V	Oth
wt%	99.79	0.06	0.15	tr	tr	tr	tr

表 3-3 銅 (MD-1) の成分

成分	Cu	Pb	Ag	Si	S
wt%	99.5	0.057	0.002	0.01	0.001



銅素粉末



アルミニウム素粉末

図 3-1 銅、アルミニウム素粉末の SEM 写真

3.2 Cu-Al 粉末素材の単純混合法

粉末素材の混合率の例を表 3-4 に示す。本論文では粉末の混合率を Cu-33at%Al のように示している。また表 3-5 には各混合率の混合粉末素材の理論密度を示す。

表 3-4 複合粉末素材の混合率

混合率 at%Al	Cu	10	25	33	50	70	90	Al
混合率 wt%Al	0	4.5	12.4	17.8	29.8	49.8	79.3	100

表 3-5 複合粉末素材の理論密度

混合率 at%Al	Cu	10	25	33	50	70	90	Al
理論密度 ρ (cm) ³	8.96	8.11	6.96	6.39	5.30	4.16	3.16	2.70

本実験では、図 2-1 より γ_2 相の生成を目的としているため、Cu および Al 粉末を Cu-33at%Al (Cu=85.144g, Al=17.807g) の混合率に定量して、ガラス製の V 型混合容器に入れ、粉末の酸化を防止するため容器内をアルゴンガスにより置換する。その際には混合容器を軽く振り、置換を促進させる。その後、図 3-2 の V 型混合機で 0.5 時間回転させ単純混合を行った。

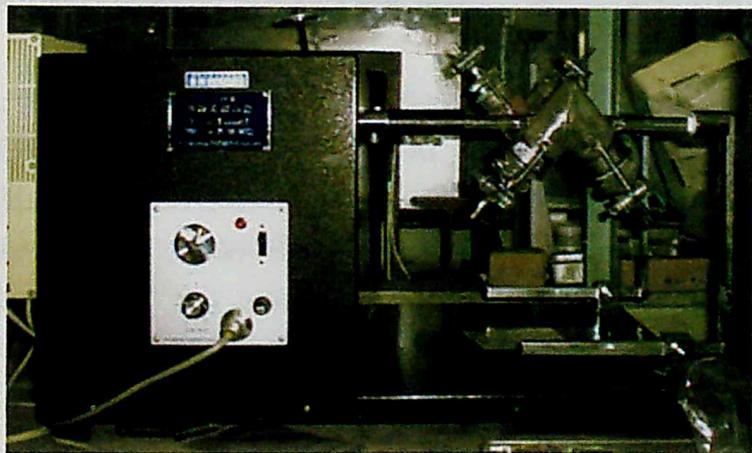


図 3-2 V型混合機

3.3 メカニカルアロイング (MA) による混合方法

3.3.1 MAの特徴

従来の研究では、単純混合粉末を用いた加圧反応焼結が行われたが、この方法では粉末の混合度が高くないので、Cu 粉末または Al 粉末どうしの焼結が多く見られた。さらに、低焼結温度 (500℃) では、Cu 粉末と Al 粉末表面の境界部分での反応のみが生じ、得られた焼結体は未反応相が多く存在した。また、均質な組織の金属間化合物を得るためには、高温条件 (焼結温度 600℃以上) での焼結が必要であるが、このような、高温条件では、Al の熔融が生じ、焼結体の成形を不可能にすると共に、工具に凝着する恐れがある。さらに、急速に反応が起こり、ポアが多く形成されることも考えられる。

そのため、融点の異なる 2 種類の金属を融解することなく、固体のまま合金を作ることが可能であり、原子レベルで合金化することができるメカニカルアロイング (MA) を行う。MA を行うと粉末原子の結晶が破壊され、最終的に Cu と Al の原子レベルでの混合が可能となる。また、結晶粒を小さくすると共に、粒内に高ひずみ状態を残留させ硬度を高くすることができる。

図 3-3 は MA の過程を模式的に示したものである。ボールミルによる MA は、振動による粉末へのボールからの衝撃という機械的エネルギーにより粉末を変形させる。一对の Cu, Al 粉末同士がボールの衝撃力による圧着+鍛造により接合し、せん断される。更にその接合体同士が、圧着+鍛造を繰り返すことにより、Cu と Al が重なり合った粒子が形成される。この作業を無数に繰り返し行うことで非常に細かい異なる成分粉末の均一な層が形成される。MA は、合金化を固相状態で行うため熔融鍛造法のように状態図の制約を受けないという特徴を有し、新しい材料の製造法として期待されている。

MA 粉末は、単純混合粉末と比べ、微細で、かつ大きさも均一なため、ホットプレスを用いて加圧焼結することにより、Cu と Al の反応が促進され緻密で微細な反応組織を有する焼結体が得られると考えられる。

しかし MA 粉末を得るため長時間のボールミルが必要である、一度に大量の MA 粉末を得ることが出来ない、ミリング中の粉末と容器の凝着を防ぐため潤滑剤を添加する必要があり、これが不純物となり特性を悪くする可能性があるなど短所も挙げられる。

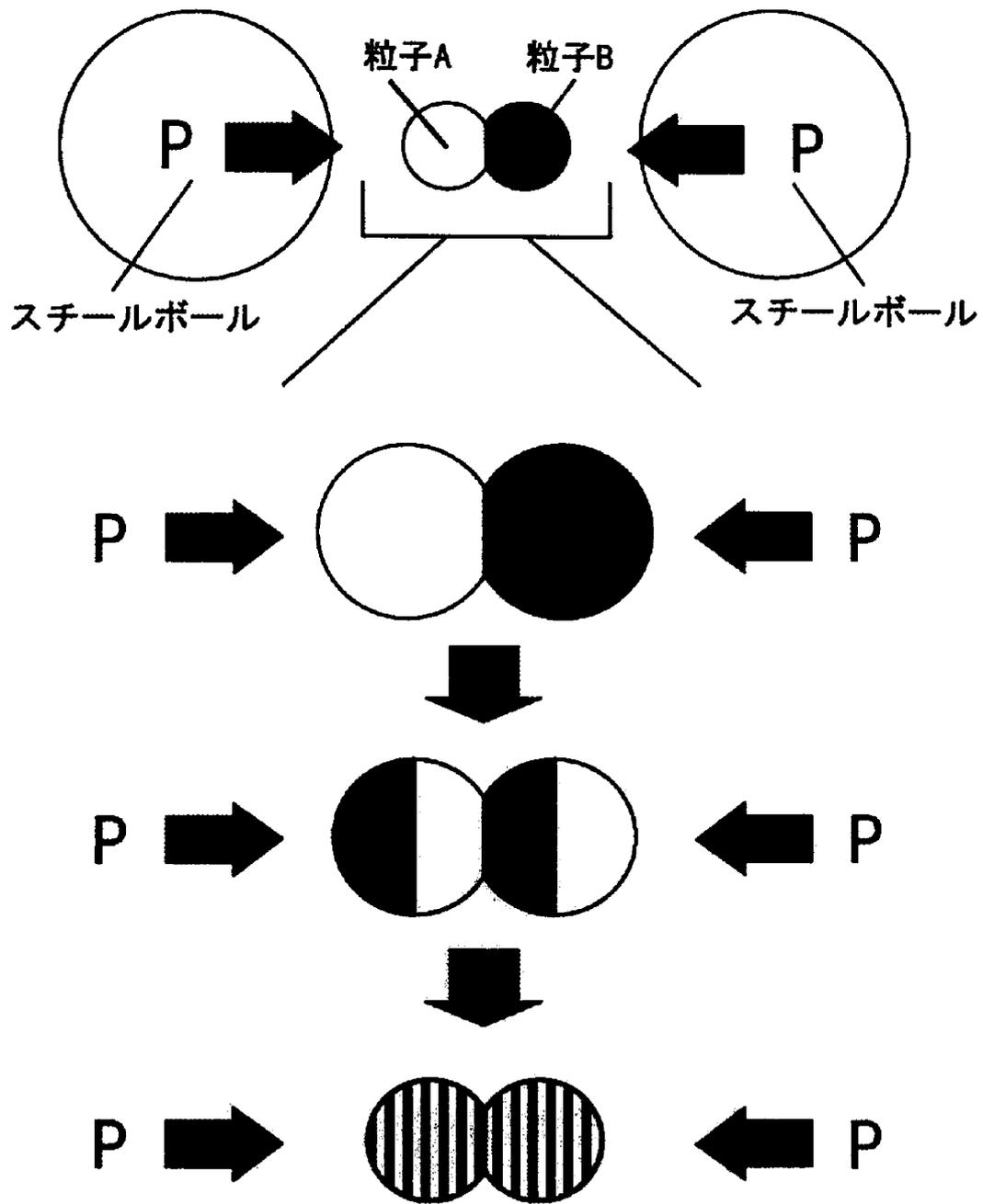


図 3-3 MA による粉体の変化

3.3.2 MAによるCu-Al粉末の混合

本実験のMAには、図3-3に示す振動ボールミル（日新技研製 NEV-MA8）を使用した。ボールミルは、傾斜軸が回転することにより、振動する振動板に容器を取り付けて使用する。容器は、粉末とボールを入れる内容器を振動板に固定する外容器とからなる。内容器は酸化を防止するために、真空脱気後、アルゴンガス置換が可能であり、冷却水で冷却できる構造になっている。本実験の振動ボールミルの仕様を表3-6に示す。

表3-6 ボールミルの仕様

振動数(Hz)	12
振幅(mm)	18
容器(mm)	φ54×42, SUS304
ボール(mm,gf)	φ11 (5.425g), SUJ-2

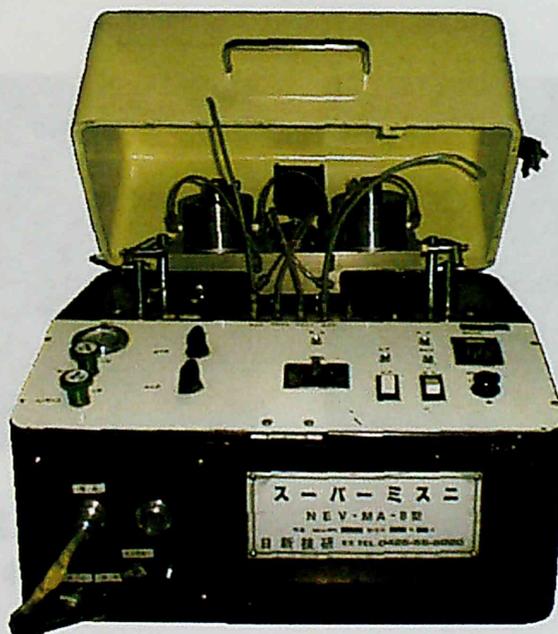


図3-3 振動ボールミル

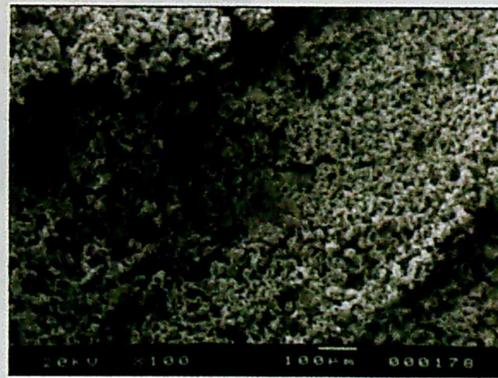
本研究では、V型混合機で単純混合した混合粉末をボールミル容器に入れ、容器内を真空脱気、アルゴンガス置換を数回繰り返す、容器内をアルゴンガス雰囲気にして水冷しながらミリングを行った。ミリング条件を表 3-7 に示す。この条件は、本研究のもととなるこれまでの研究において各粒子の成分比の結果から最良とされた条件である。以前までは潤滑剤としてボール（鋼球）に塗られていた防錆油（0.036g/20 個）を使用していたが、本実験では、ボールをトルエンで超音波洗浄した後ステアリン酸亜鉛 0.05g(粉末量に対し 0.5%) を潤滑剤として使用した。潤滑剤はミリング中、粉末が容器やボールに凝着するのを防ぐためである。図 3-4 に銅、アルミニウム単純混合粉末、および下記条件でのMA 粉末の SEM 写真を示す。MA 粉末は、単純混合粉末に比べて微細かつ均一に混合できていることが分かる。

表 3-7 ミリング条件

振動数 (Hz)	ボール直径(mm)	ボール個数	混合粉末の重量 (g)	ボール/粉末重量比	ボールミル時間(hour)
12	11	20	10.000	10.9	24



Cu-Al 単純混合粉末



Cu-Al MA 粉末

図 3-4 Cu-Al 単純混合粉末、MA 粉末の SEM 写真

3.4 ホットプレスによる加圧反応焼結

3.4.1 超真空ホットプレス

図 3-5 に超真空ホットプレス（島津製作所，PHPgr 18/15）の外観写真，表 3-8 にその仕様を示す。写真右側にある円形部分が炉となっており，ここで加圧および熱処理を同時に行うことができる。加熱はグラファイトロッドによる試料の外部からの加熱方式，加圧は炉体上部にあるプレスロッドで行われ，最高温度 2300℃，最大プレス圧力 200kN である。加熱・加圧パターン制御は写真左側の制御盤にて行う。

また，本機を用いることにより真空中での焼結が可能となる。特に，Cu は容易に酸化するため，真空焼結が望まれる。また，粉末中に含まれているガス，あるいは表面に付着しているガスを取り除くことができる。加圧を同時に行うことで，一般の反応焼結で生じやすいポアと膨れを制御でき，より優れた焼結体を得ることができる。

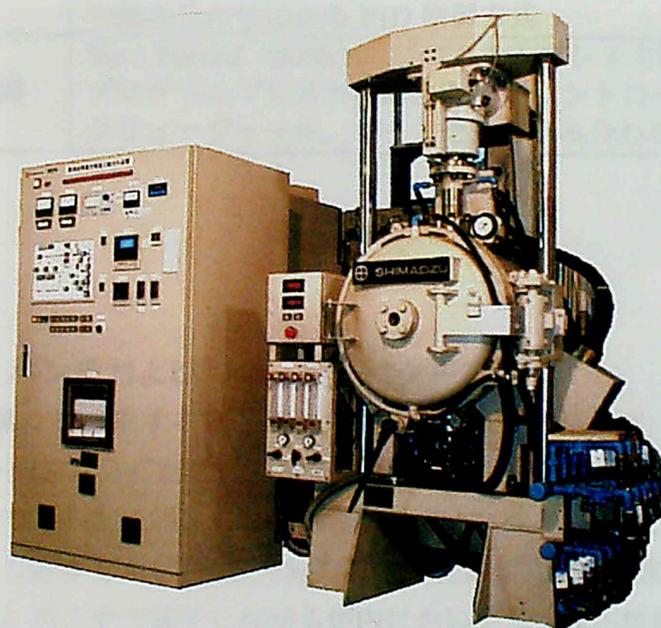


図 3-5 超真空ホットプレス

表 3-8 超真空ホットプレスの仕様書

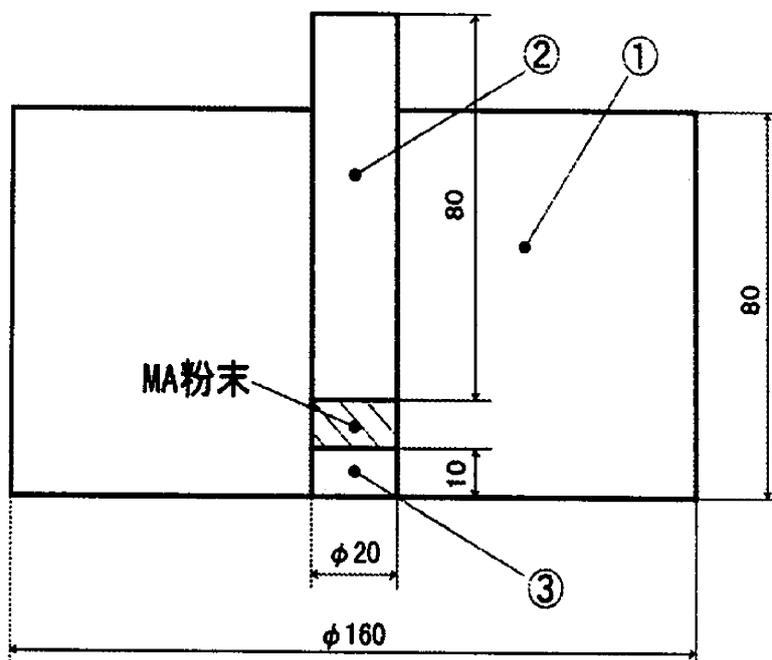
形式	PHPgr 18/15
温度	常用 2200℃ (Ar), 最高 2300℃ (Ar), 最高 1000℃ (H ₂)
温度分布	±10℃ (800℃, 900℃において, 空炉, 真空, K 熱伝対による 3 点測定) (2200℃, 空炉, 真空, 光高温計による 3 点測定)
発熱体	グラファイトロッド
プレス圧力	最大 20 tonf (200kN)
プレスストローク	100mm
昇温時間	室温から 2200℃まで 2 時間以内 (空炉, 真空において)
真空到達	10 ⁻⁶ Torr オーダー (脱ガス後, 室温, 空炉において)
排気時間	10 ⁻⁵ Torr オーダーまで 30 分以内 (脱ガス後, 室温, 空炉において)
温度制御	デジタルプログラムコントローラとサイリスタ電力調節器の組み合わせによる PID 制御方式
プレス力制御	Max.20tonf (200kN) プログラムプレス力制御方式 プログラムプレス力調節計と DC コントロールモータ, スクリュージャッキ, ロードセルの組み合わせによる

3.4.2 ダイス・パンチおよび加熱・加圧パターン

図 3-6, 7 に試験片を成形する際使用したダイスとパンチおよび, ホットプレス炉内図を示す. 粉末の凝着を防ぐため, 粉末素材とパンチおよびダイス境界面は窒化ホウ素 (BN) で潤滑した. MA粉末は, 成形後の形状が直径φ20mm, 高さ 5mm になるように理論密度より計算した値 (12.373g) を電子天秤により重量測定した. その粉末をダイス内に入れ, パンチで加圧しながら炉内において加圧反応焼結を行った.

図 3-8 に本研究で使用した加圧および, 加熱パターンを示す. まず, $t=t_1$ (5 分間) で設定した面圧 P_1 にする. これは, 先に面圧を上昇させることにより, 反応による膨れを防ぎ, ポアの生成を抑制するためである. さらに, $t=t_2$ (1 時間) で設定温度まで加熱し, 面圧 P_1 一定のまま, その温度を $t=t_3$ (2 時間) 保持する. その後, ホットプレス炉内で自然冷却した. 本研究では, 加圧面圧を $P_1=30\sim70\text{MPa}$, 焼結温度を $T_1=500\sim800^\circ\text{C}$, 焼結時間を 2 時間で行った. なお, ダイスおよびパンチ材料は, 焼結温度 $500\sim600^\circ\text{C}$ までは, SKD61 および SKH51 (共に焼入れ焼きもどし処理) を,

焼結温度 700~800℃では、SPS と供用のグラファイト製のダイス・パンチを使用した。



		材質	硬さ
1	ダイス	SKH61	HRC50
2	パンチ	SKH51	HRC60
3	アンビル	SKH51	HRC60

①②③ 焼入焼もどし

図 3-6 ダイスおよびパンチ

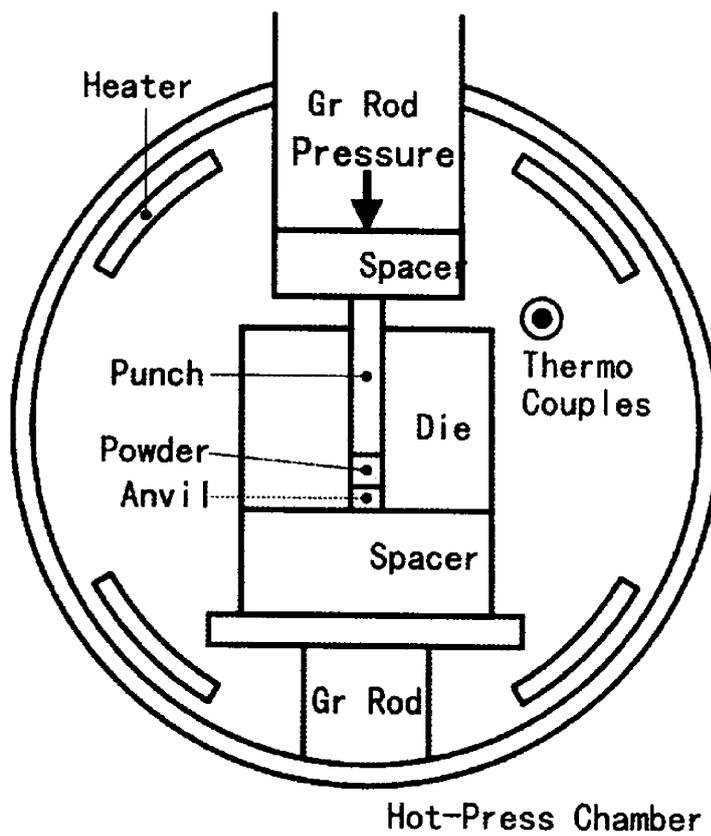
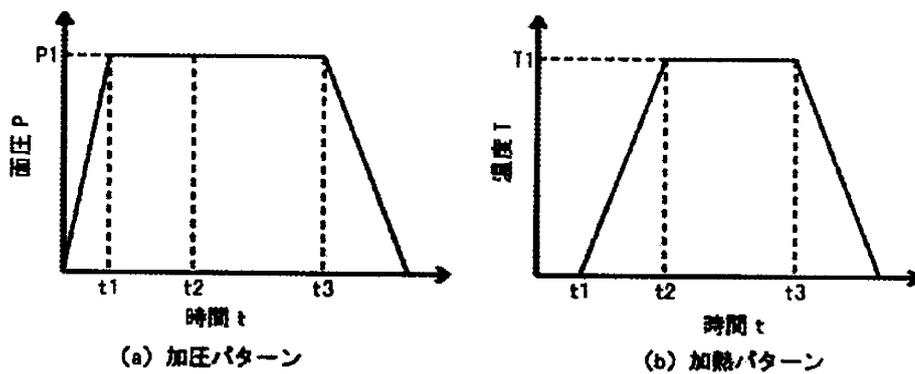


図 3-7 ホットプレス炉内



実験条件	
加圧過程	0~t1 : 5分
昇温過程	t1~t2 : 1時間
一定加圧・加熱時間	t2~t3 : 2時間
加熱温度	T1 : 500~800℃
加圧面圧	P1 : 30~70MPa

図 3-8 加圧および加熱パターン

3.5 放電プラズマ焼結法による加圧反応焼結

3.5.1 放電プラズマ焼結法の加工原理

図 3-9, 10 に放電プラズマ焼結装置の外観および, SPS 装置の加工原理図を示す。また, 表 3-9 にその仕様を示す。SPS 装置は, 単軸加圧機構を有する SPS の装置本体と特殊通電機構, 真空チャンバー, 真空・大気・アルゴンガス雰囲気制御機構, 真空排気装置, 特殊 DC パルス焼結電源, 位置計測機構, 温度計測装置および, 加圧力表示装置などにより構成される。

放電プラズマ焼結 (SPS) 法は, 真空チャンバー内の焼結ダイスに粉末を充填し, 上下パンチ電極で加圧している粉体試料に ON-OFF 直流パルス電流を印加し, 圧粉体粒子間隙で生じる放電現象によって粉体表面を活性化させると同時に, ジュール熱によってダイスおよび試料を高温にし, 成形と焼結を短時間に行うものである。

図 3-11 は, グラファイト製の導電性焼結型を用いた場合のパルス電流の流れ経路図を示す。①, ②および③の各々パルス電流を適切に制御することで良好な焼結が可能となる。抵抗体である焼結ダイス・パンチは内部粉体の焼結進行状況に合わせて, 少し遅れて②, ③のパルス電流によってジュール加熱され, 焼結の中・後期過程で発熱体として被焼結材料を保温する役割を担う。

しかし, 実際にはダイス内における種々の現象には不明な点が多い。SPS 装置では黒鉛型に電流が流れ, 型内部の粉体にはほとんど電流が流れない状態になっており, エネルギーの高い放電プラズマが粉体の周辺に発生すると考えるには無理がある。しかし, SPS 装置を用いた研究において, プラズマの発生を直接確認し, そのエネルギーを調べた報告は今のところ見当たらない。



図 3-9 放電プラズマ焼結装置

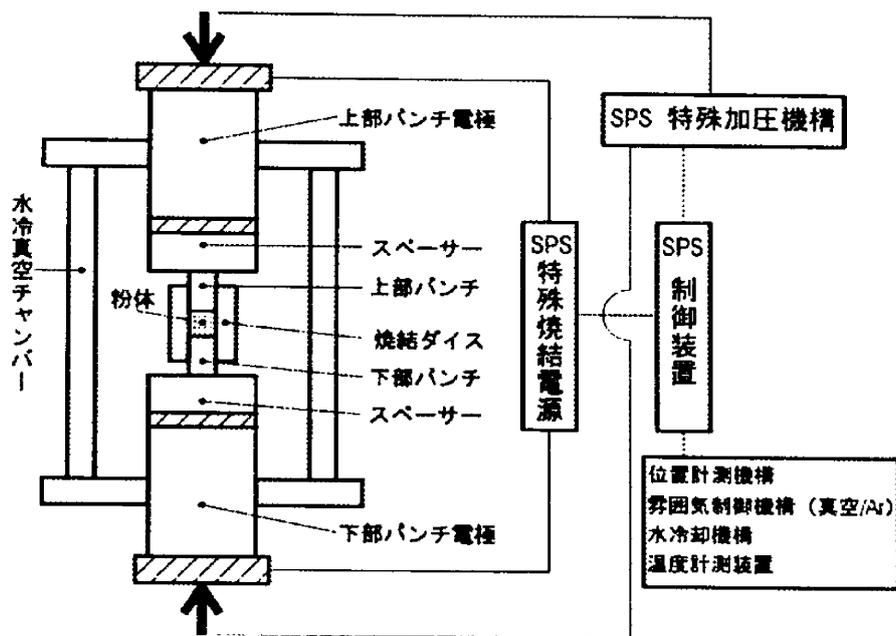


図 3-10 放電プラズマ焼結法の加工原理
(プロセス基本構成図)

表 3-9 放電プラズマ焼結装置の仕様書

形式	SPS-510A
最高使用温度	2000℃
通電機構	DC パルス特殊焼結電源：ON-OFF 直流パルス制御方式 (ON/1~99, OFF/1~9 ステップ) 交流入力：3 相, AC200/220V, 50/60Hz, 100A 直流入力：パルス出力 20V, 1000A (平均値) 出力調整範囲：パルス出力 0~1000A
最大加圧範囲	50kN (油圧シリンダーによる縦一軸加圧)
成形加圧範囲	5kN~50kN
プレスストローク	150mm (オープンハイト：200mm)
チャンバー形式	上下分割円筒型外周水冷式
真空限界	10 ⁻² Torr オーダー (無負荷)
真空到達速度	大気圧→5×10 ⁻² Torr/10min 以内
温度制御	①SPS パワー調整ボリュームによる手動操作 ②クローズドループによるプログラム自動制御 (PID 制御)
加圧力制御	デジタル式流体圧制御方式
焼結時間設定	0~99 分 59 秒
温度測定法	熱電対で焼結ダイスに接触検知しその温度をデジタル表示

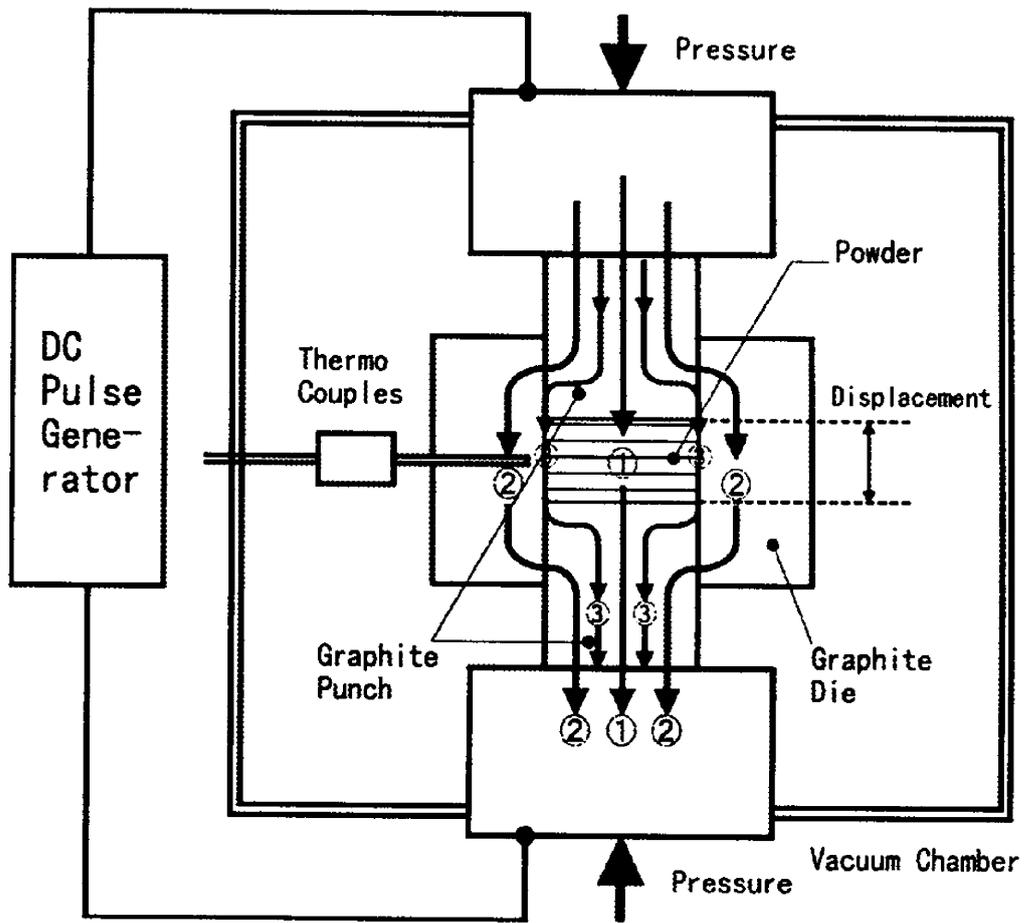
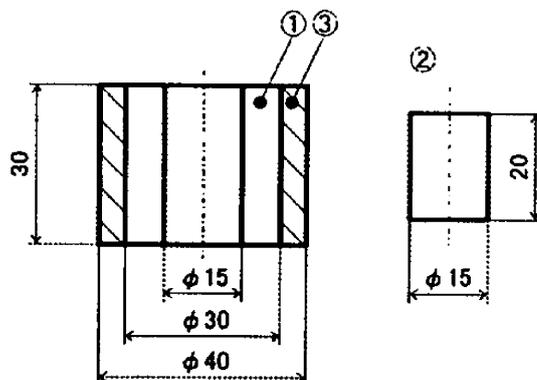


図 3-11 放電プラズマ焼結法の電流経路図

3.5.2 ダイス・パンチおよび加熱・加圧パターン

図 3-12, 13 は試験片を成形する際に使用したダイスとパンチおよび SPS 炉内図を示す。潤滑に関しては無潤滑で行った。MA粉末は、成形後の形状が直径 ϕ 15mm,高さ5mmになるように理論密度より計算した値(6.960g)を電子天秤により重量測定する。その粉末をダイス内に入れ、パンチで加圧しながら、加圧反応焼結を行った。

図 3-14 に本研究で使用した加圧および、加熱パターンを示す。まず、 $t=t_1$ (1~3分間)で設定した面圧 P_1 にする。これは、HP 同様先に面圧を上昇させることにより、反応による膨れを防ぎ、ポアの生成を抑制することができるためである。さらに、 $t=t_2$ (2, 7分)で設定温度まで加熱し、面圧 P_1 一定のまま、その温度を $t=t_3$ (2~15分)保持する。その後、SPS 炉内で自然冷却した。本研究では、加圧面圧を 30~70MPa, 焼結温度を 500~800 $^{\circ}$ C, 焼結時間を 2~15 分で行った。なお、使用したダイス・パンチは、グラファイト製である。熱電対による温度測定位置については、試料から 1mm, 半径方向に離れた位置で測定した。



部品名	材質	弾性率(kgf/mm ²)	固有抵抗($\mu\Omega$ m)
1 ダイス	Gr (G347, 348)	1100, 1250	11. 0, 10. 0
2 パンチ	Gr (G347, 348)	1100, 1250	11. 0, 10. 0
3 補強リング	S45C		

図 3-12 ダイスおよびパンチ

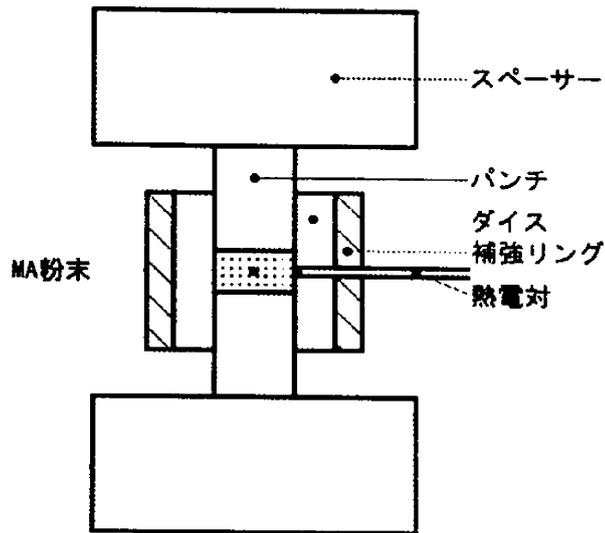
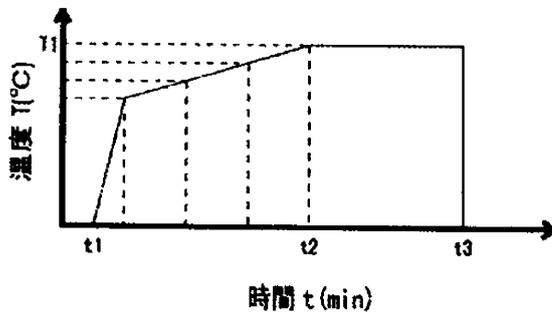
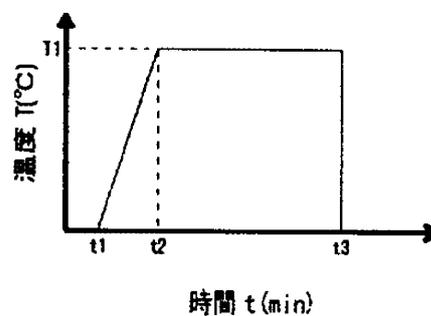


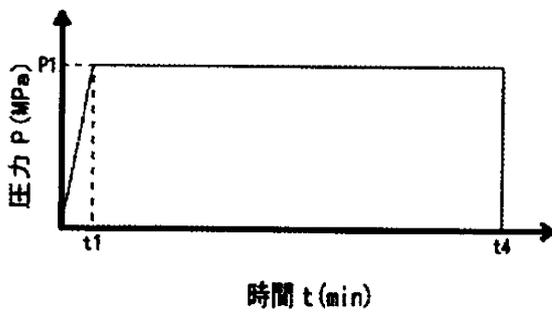
図 3-13 SPS 炉内図



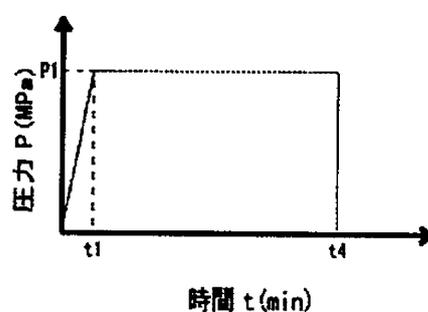
(a) 加熱パターン



(a) 加熱パターン



(b) 加圧パターン



(b) 加圧パターン

SPS パターン I

SPS パターン II

図 3-14 加圧および加熱パターン

3.6 焼結体の機械的特性の評価方法

加圧反応焼結により得られた焼結体に対して、次のような方法により、機械的特性として、硬さ試験、圧縮試験、物理的特性として、相対密度、X線回折による分析を行う。さらに、SEMによる組織観察も行った。

3.6.1 硬さ試験

硬さは、SPS および、HP による加圧反応焼結により得られた焼結体についてマイクロピッカース試験機を使用して測定を行った。試験荷重は 1kgf とした。SPS 焼結体の硬さについては、焼結体片側面に直径方向に等間隔で 5 ヶ所を測定し、その平均値を用いた。HP 焼結体については、図 3-14 に示すように切断し、その断面において任意の 5 ヶ所で測定を行いその平均値を用いた。

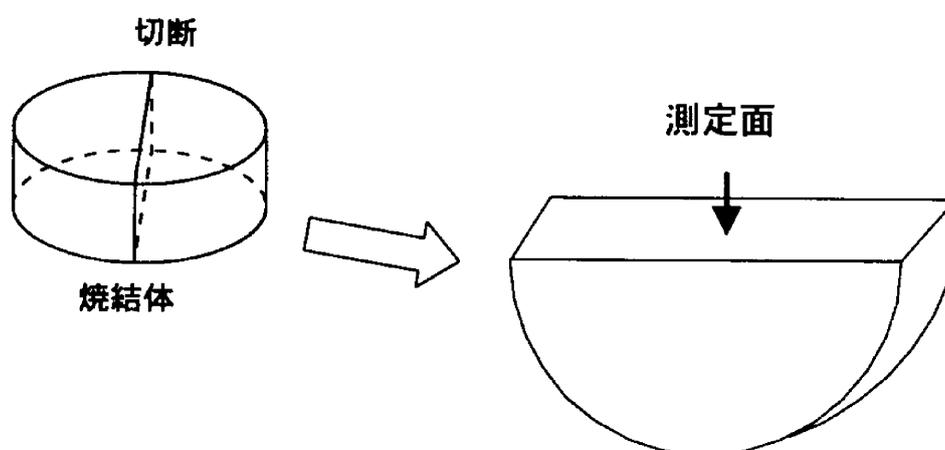


図 3-14 硬さ測定面

3.6.2 圧縮試験

圧縮試験は、予め SPS 焼結体の直径を測定しておき、100tf 万能試験機（島津製作所）を使用し行った。潤滑はテフロン+マシン油で行った。試験片については、相対密度・硬さ試験等に用いた SPS 焼結体と同様のものを制作し、圧縮試験片として使用した。得られた焼結体については、ほとんど延性のない脆性的な材質であるため、圧縮試験において破壊荷重のみ測定し、破壊応力 σ_f として評価した。

3.6.3 相対密度

焼結体の密度を相対密度で示す。相対密度は焼結体の実際の密度と、各粉末の密度と混合率から求められる混合粉末の真密度（表 3-5）との比で定義する。焼結体の実際の密度については直径、高さから求められる体積と重量から得られる密度を使用した。

3.6.4 組織観察

加圧反応焼結体の観察面をエミリーペーパーとバフにより研磨し、さらに超音波洗浄を行ったのち、走査型電子顕微鏡（SEM）により粉末同士の接合と反応の様子を観察した。表 3-10 に SEM の仕様を示す。SEM を用いることにより、表面が平滑なままで、また破面のような凹凸の激しい表面でも立体的に観察することができる。

さらに、焼結により生成された組織組成を調べるために SEM+エネルギー分散型 X 線装置（EDX）により、焼結体の自動定性および定量分析を行った。EDX の仕様を表 3-11 に示す。EDX 分析の原理は次のようである、試料に高エネルギー電子を衝突させることにより、試料表面から種々の観測粒子を放出させる。このとき、放出される特性 X 線は、放出元素固有の波長を有しており、この特性 X 線を測定することで試料の元素分析を行う⁽⁷⁾。ここでは、それぞれの相の Cu, Al の組成を調べるため、SEM によりそれぞれの相を拡大し、その相について EDX 分析した。

表 3-10 走査電子顕微鏡 JSM-T330A（日本電子製）の基本仕様

分解能	4.5nm (30kV, WD=8mm, 2次電子線像)
加速電圧	H=5,10,15,20,25,30kV (6段階) L=0.5~3kV 0.1kV ステップ (26段)
倍率	LGS×15 (WD=48mm) ~×200000 SGZ×35 (WD=38mm) ~×200000
像の種類	2次電子像, 反射電子像
対物レンズ絞り	可動絞り 3段階
試料ステージ(LGS)	ユーセントリック式

表 3-11 エネルギー分散型 X 線分析装置 JED-2000 (日本電子製) の基本仕様

分解能	152eV 以下 ⁵⁵ Fe 線源からの 5.9keV Mn-k α 線に対して シェイピングタイム 10 μ 秒, 1000cps にて
有効検出面積	12.5mm ²
ベリリウム窓厚	7.5 μ m
デュワ容量	9.5 l

3.6.5 EDX, X 線回折による分析

生成された中間相について調べるため, X 線回折装置による構造分析を行った. その仕様を表 3-12 に示す. X 線回折は, 特性 X 線 (Cu) の反射角が物質の結晶構造に固有であることを利用したものである.

X 線回折を行い, 得られたピーク値の回折角 2θ と Cu-Al 金属間化合物の回折角を比較し, 金属間化合物生成について検討する. さらに, EDX と X 線回折を組合わせ, 反応相について調べた. 表 3-13 に Cu-Al 金属間化合物の回折角を示す.

表 3-12 X 線回折装置 RAD II (理学電子製) の基本仕様

構造	X 線発生装置, ゴニメータ, 制御演算装置, 計数記録装置から成る
最大連続負荷	20kW (Cu 管球)
管電圧	30kV
管電流	15mA
最大測定範囲	-3° から 160° (2θ)

表 3-13 Cu-Al 金属間化合物の回折角 2θ

Cu	AlCu ₄	AlCu ₃	Cu ₉ Al ₄	CuAl	CuAl ₂	Al
43.34	35.11	34.61	35.78	25.68	29.38	38.51
50.48	43.36	40.32	38.82	29.99	37.9	44.78
74.21	45.83	42.78	42.86	31.09	42.11	65.2
90.04	48.23	44.8	44.18	31.58	42.63	78.31
95.25	50.51	46.66	45.59	35.13	47.38	82.53
117.09	54.88	51.46	46.58	40.21	47.85	99.2
	63.03	52.47	47.88	43.85	57.19	
	66.83	55.16	49.26	44.71	61.09	
	68.72	57.11	51.33	45.11	61.5	
	70.55	60.08	51.45	47.14	66.4	
	74.21	63.51	53.72	48.04	67.1	
	76.02	69.07	53.94	51.21	69.24	
	77.78	73.08	54.83	51.87	73.54	
	79.56	78.4	54.99	52.9	77.33	
	83.14	82.52	56.84	54.42	78.46	
	84.83	87	61.18	55.31	80.77	
	93.56		61.41	56.42	81.1	
			62.32	58.17	81.93	
			63.27	58.66	82.27	
			64.23	61.23	86.05	
			65.25	61.82	89.2	
			66.21	62.18	89.93	
			66.3	64.85	91.98	
			69.06	65.98	92.31	
			70.26	67.6	93.33	
			72.1	68.5	95.69	
			72.8	69.36	97.18	
			73.86	70.25	99.39	
			74.08	71.35		
			75.45	72.11		
			75.72	73.01		
			77.59	74.35		
			77.63	75.04		
			81.23	76.45		
			88.46	77.11		
			92.07	79.64		
			93.87	80.52		
			97.49	81.01		
			114.4	81.51		
				81.93		
				82.7		
				82.96		
				83.58		

4 HP, SPS による MA 粉末加圧反応焼結体の実験結果

4.1 粉末中心部の温度測定

SPS ではグラファイトダイスの温度を熱電対（シース熱電対（SUS-316）、 $\phi 1.6\text{mm}$ 、日本サーモセンサー（株））により測定する。本研究では図 3-13 に示すように試料から 1mm 離れたところで温度測定しているが、実際に測定しているのはダイスの温度であって、MA 粉末内部温度とは異なる。

そこで、SPS によるグラファイトダイスの温度測定位置と MA 粉末中心部との温度差の関係について調べた。図 4-1 に示すようにグラファイトダイスに粉末中心部温度測定用、ダイス温度測定用の 2 本の熱電対を用い、加圧反応焼結中の両者の温度を同時に測定し、粉末中心部とダイス温度測定位置との温度差を調べた。焼結温度は 500 、 600 、 700 、 800°C 、昇温時間は 2 分で行った。

図 4-2 にその結果を示す。焼結温度 $500\sim 800^\circ\text{C}$ に共通して、温度の増加しはじめ、つまり電流が上がりはじめる $30\sim 60$ 秒の間で粉末中心部温度とダイス温度の差が最大となる。これは 3.5.1 章でも述べたように、パンチを通じて試料にパルス電流が流れ、少し遅れてダイスがジュール加熱され高温となるためであると考えられる。その後、試料とダイスは、ほぼ一定の温度差を保ちながら設定温度に達する。

昇温時間 2 分では、粉末中心部温度は設定温度より $60\sim 70^\circ\text{C}$ 高く、しばらくしてダイス温度は設定温度より $10\sim 20^\circ\text{C}$ 高くなり、約 60 秒後に定常状態となる。パンチおよびダイスともに電流が流れているが、ダイス寸法が小さいため、直接上下電極に接触しているパンチから試料への電流の方が多く流れ、パンチおよび試料は効率よくジュール加熱されるため、ダイスより早く高温になると考えられる。また、パンチとダイスおよび試料ではオーバーシュートの影響による最高温度に達する時間に差が生じるものと思われるが、反応焼結において金属間化合物を生じる際の反応熱の影響も無視できないため、この温度差はオーバーシュートと反応熱による発熱の影響と考えられる。

定常状態で、粉末中心部温度はダイス温度 500°C に対して 532°C 、ダイス温度 800°C については約 850°C の温度となり、 $32\sim 50^\circ\text{C}$ の差がある。これらのことから、SPS による加圧反応焼結では、昇温・焼結中にダイスで測定している温度と粉末中心部の温度が異なることに留意しなければならない。

図 4-3 に SPS による温度設定値 T_s と粉末内部およびダイス温度 T_c 、 T_g の関係を示す。設定温度に達したときの粉末中心部ピーク値と黒鉛型ピーク値および両方の定常値について示した。粉末中心部ピーク値は設定温度に達した 120 秒後に 500°C で 76°C 、 800°C で 96.9°C と設定温度より高い値を示し、このピーク値は設定温度の増加に伴い高くなる。しばらくして、定常状態になるが、定常状態での温度差もピーク値同様、

設定温度の増加に伴い大きくなる。

SPS において、各温度条件で加圧反応焼結を行う際、焼結体は図 4-2 および 3 で示されるようにダイスで測定された温度より高い温度で反応焼結していると考えられる。得られた焼結体の機械的特性を HP と比較検討するにあたり、ダイスと粉末中心部の温度差についても考慮して検討する。

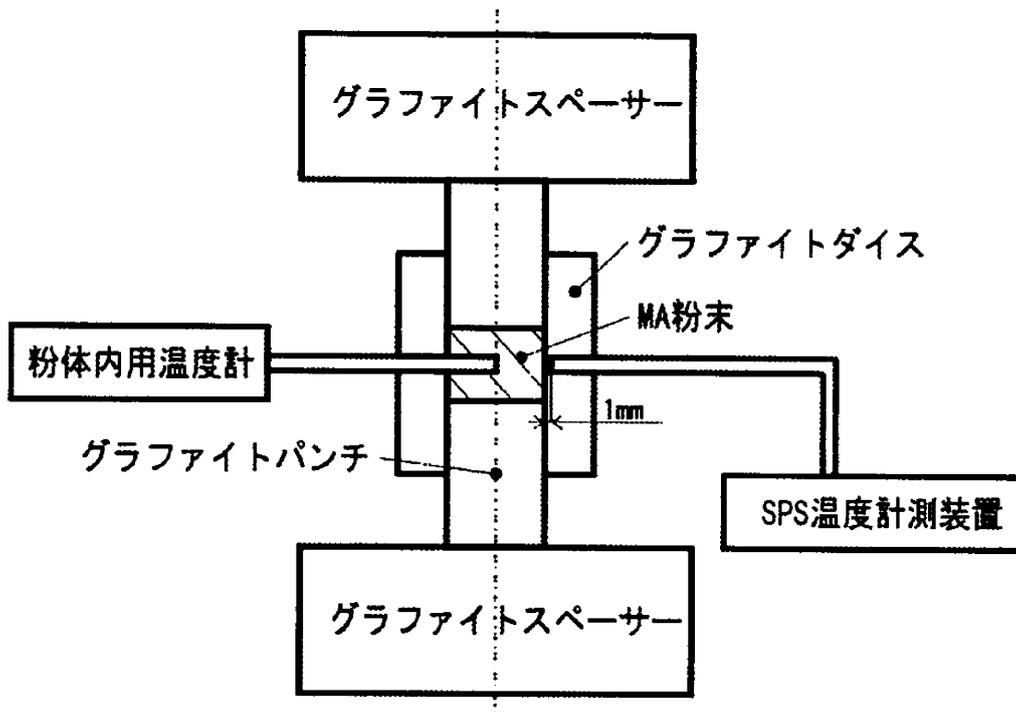


図 4-1 粉末中心部温度測定法

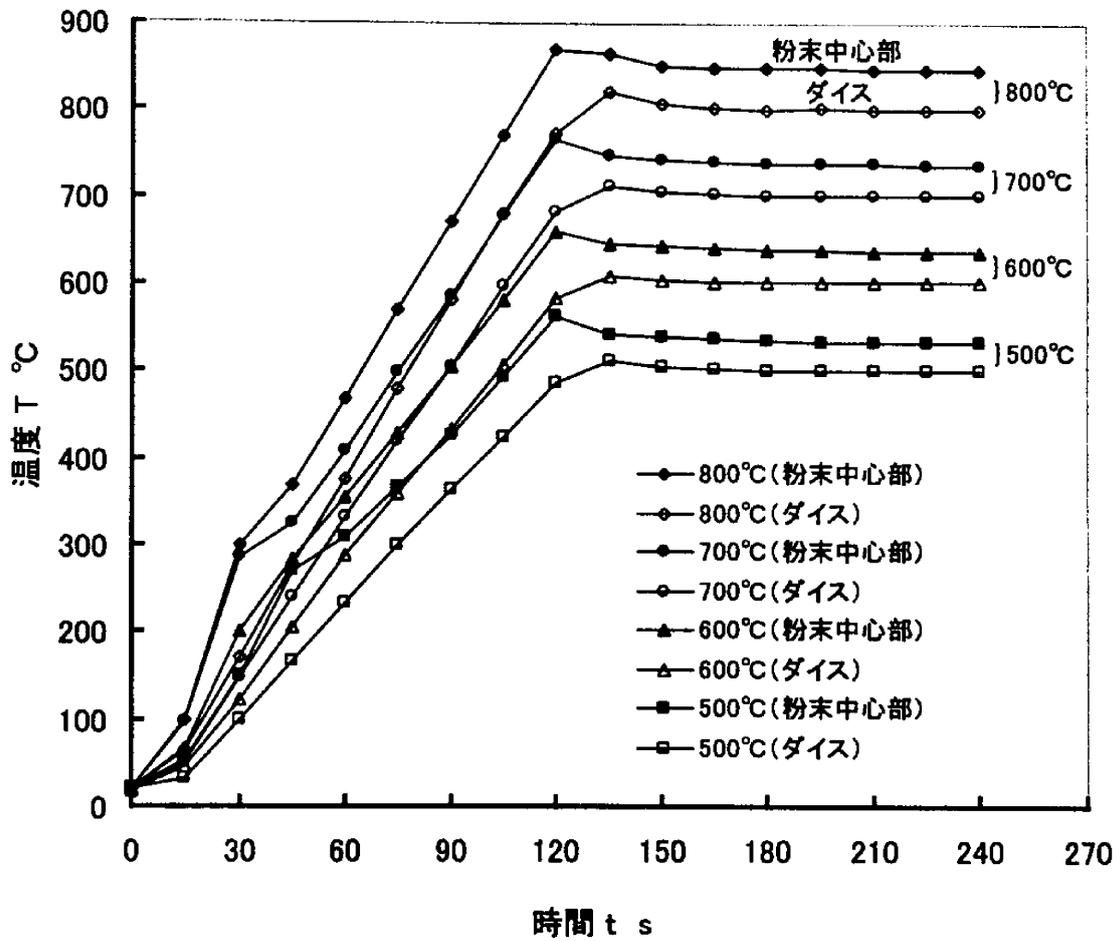


図 4-2 SPS によるダイス温度測定位置と粉末内部との温度差の関係 (昇温時間 2 分)

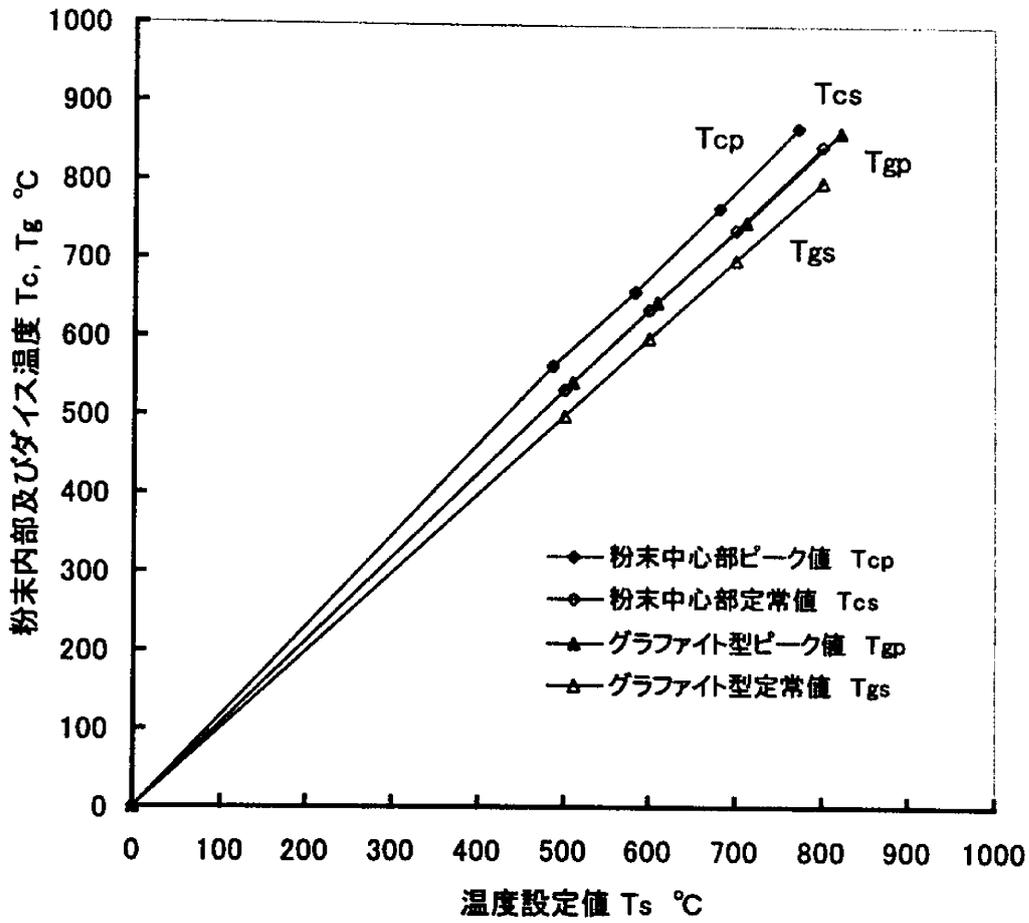


図 4-3 SPS による温度設定値と粉末中心部温度の温度比較

4.2 製品特性値の再現性に関する検討

SPS では、グラファイト製のダイス・パンチを用いるため、繰り返し使用するにつれ、ダイス・パンチ表面が摩耗してしまう恐れがあり、このことがダイス、パンチ間の隙間が焼結中に流れる電流に大きく影響すると考えられる。そこで、それぞれの加圧反応焼結条件につき同寸法の焼結体を5個ずつ作製し、相対密度、ビッカース硬さ、破壊応力について再現性を調べた。加圧反応焼結条件は、焼結温度 800℃、面圧 50MPa、保持時間 5~15 分で行った。また、HP 法と比較するため、これまでに得られた HP 焼結体の再現性についても示す。

4.2.1 相対密度

図 4-4 は、Cu-33at%Al MA 粉末による SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響についての再現性を示す。相対密度は、保持時間 10 分の条件で 101.3~103%と約 2%の差があったが、5 分では 1.4%、15 分については 0.5%と大きな差はなかった。図 4-5 に示す HP 焼結体においては、同じ条件で成形した焼結体に約 10%の差があったため、SPS で成形された焼結体は HP で成形されたものに比べ再現性が高いといえる。

現在用いている理論密度は Cu, Al 各粉末の密度と混合率から求めているが、正確には反応焼結により生成した Cu-Al 金属間化合物の実際の真密度に対する相対密度で整理する必要がある。ただし、その真密度が測定されていないため、ここでは便宜的に理論密度で整理した。

4.2.2 硬さ

図 4-6 は SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響についての再現性を示す。硬さは保持時間 5 分で HV=686~730、10 分で HV=679~747、15 分で HV=715~733 と硬さに差が生じた。この硬さの差は相対密度と相関関係にあり、相対密度において値の差が大きいほど、硬さの差が大きくなる。図 4-7 は HP 焼結体の場合について示す。HP においても SPS 同様に、硬さと相対密度の値のばらつきには相関関係があるといえる。しかし、SPS 焼結体に比べ HP 焼結体の方が相対密度の差が大きかったため、550℃で硬さのばらつきの差も HV=337 と大変大きなものである。これまでの研究で、焼結体内のポアが、硬さおよび破壊応力に直接影響していることが分かっている。本研究でも SPS により得られた焼結体のポアの量の差が硬さの差に影響していると考えられる。

4.2.3 破壊応力

図 4-8 は SPS 焼結体の破壊応力に及ぼす保持時間の影響についての再現性を示す。破壊応力 σ_f は、保持時間 5 分で 1.06~1.30GPa、10 分で 0.71~1.44GPa、15 分で 0.67~1.27GPa であった。破壊応力に関しても相対密度、硬さ試験の結果同様、保持時間

10分で結果に大きな差が生じた。これは、Cu-Al 金属間化合物が脆性的であるため、荷重の増加に伴い焼結体の表面に発生した亀裂の急激な伝播により、最終的に破壊するが、この亀裂を生じる荷重のばらつきのため破壊荷重に大きな差が生じるものと考えられる。これらの結果より、SPSによる再現性はHPに比べて優れているといえる。

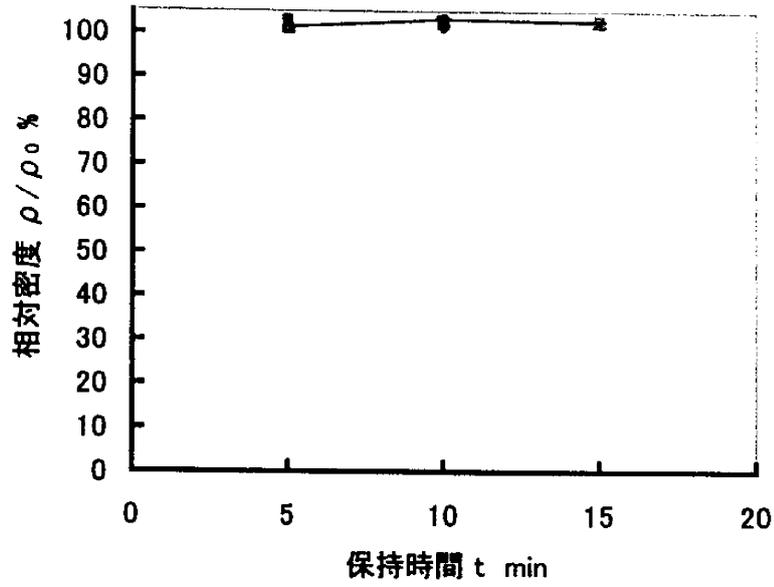


図 4-4 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響についての再現性 (800℃, 50MPa)

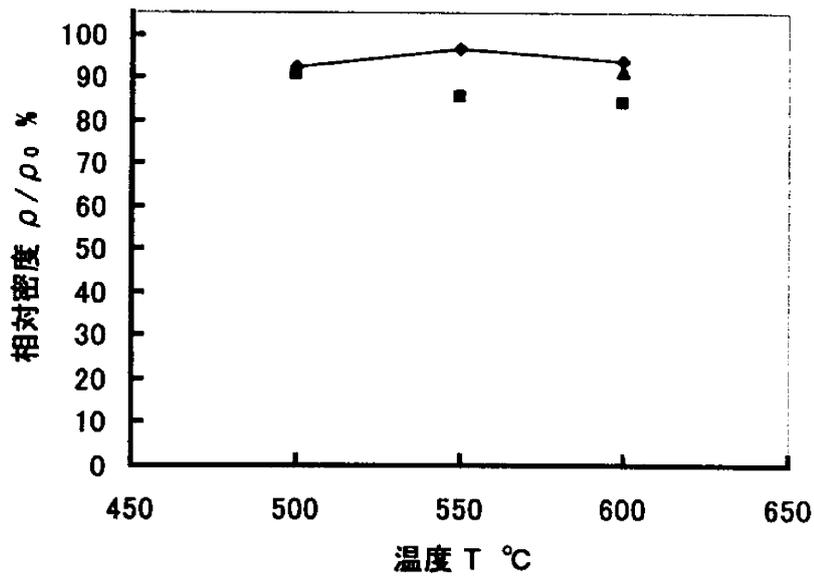


図 4-5 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響についての再現性 (300MPa, 2h)

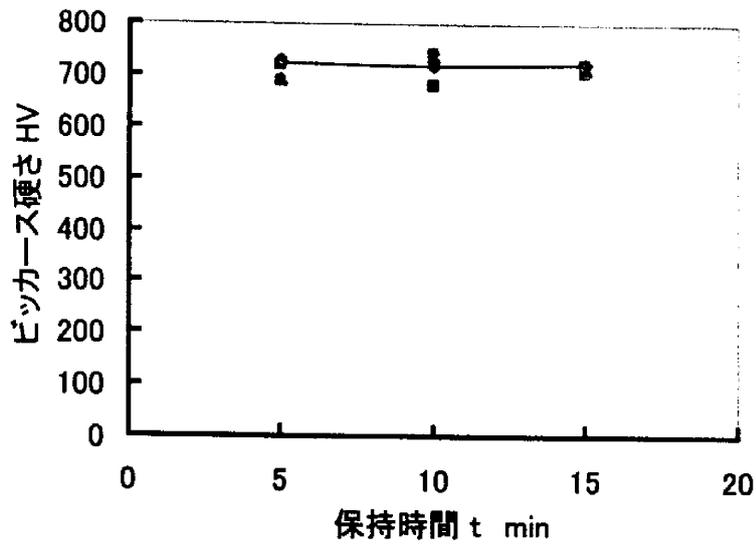


図 4-6 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響についての再現性 (800℃, 50MPa)

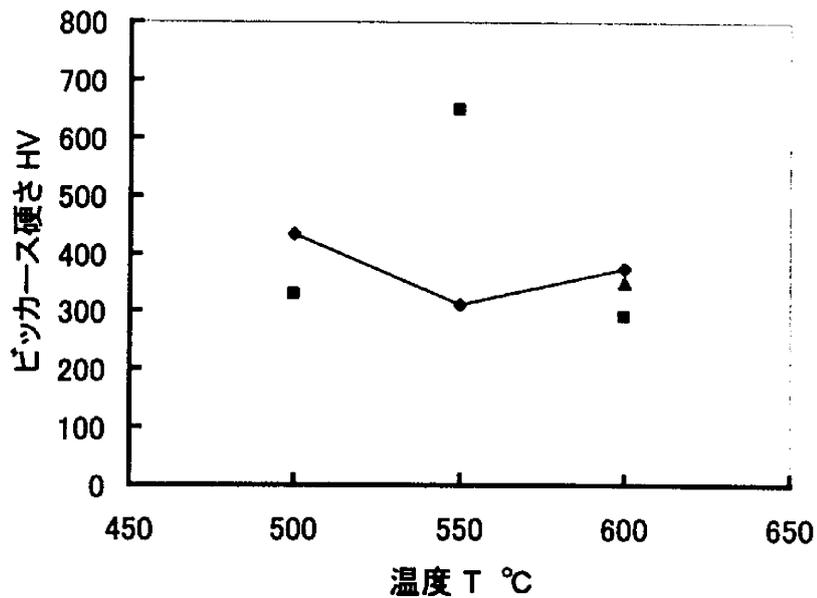


図 4-7 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 焼結体の硬さに及ぼす温度の影響についての再現性 (300MPa, 2h)

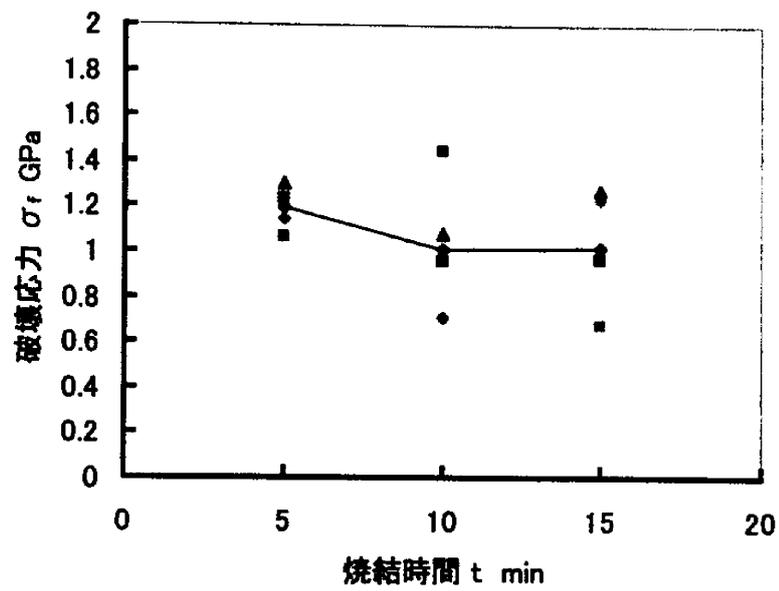


図 4-8 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の破壊応力に及ぼす保持時間の影響についての再現性 (800℃, 50MPa)

4.3 硬さ試験結果

4.3.1 面圧の影響

図 4-9~14 は Cu-33at%Al MA 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす面圧の影響を示す。HP においては図 3-8 の成形パターンで行い, SPS においては図 3-14 に示した 2 種類の成形パターンで行った。SPS I のパターンでは昇温時間 7 分, SPS II では昇温時間 2 分で行った。

図 4-9 は HP 焼結体の焼結温度 500℃での硬さに及ぼす面圧の影響を示す。これまでの研究では HP で 100~500MPa の高い面圧で加圧反応焼結を行っていたため, 焼結温度 500℃, 面圧 400MPa, 保持時間 2h の条件で HV=698 の硬さが得られた。面圧を増加することにより十分に緻密化され, 高強度な焼結体を得ることができた。400~500MPa にかけて硬さは飽和しているものと思われる。

図 4-10 は焼結温度 500℃での硬さに及ぼす面圧の影響を示す。SPS では, どの条件においても面圧の増加とともに硬さが増加している。SPS ではグラファイト製のダイスを使用しているため, 面圧を 30~70MPa 程度しか上げられず十分な硬さは得られていないが, 同面圧で行った焼結体を比べると, 70MPa で HP 焼結体は HV=43, SPS 焼結体は保持時間が 10 分にもかかわらず HV=207 の焼結体を得られた。

図 4-11 は焼結温度 550℃での硬さに及ぼす面圧の影響を示す。SPS においてどの条件においても 500℃の時と同様に面圧の増加に伴い硬さも増加しているが, 50~70MPa に比べ 30~50MPa の方が硬さの増加が大きく, 面圧増加の影響が顕著に現れている。70MPa, 保持時間 5min, 昇温時間 2 分では硬さ HV=390 の焼結体を得られた。同面圧の SPS, HP 焼結体を比べると面圧の増加にともない硬さの差が大きくなっている。

図 4-12 は焼結温度 600℃での硬さに及ぼす面圧の影響を示す。これまで, 500, 550℃において昇温時間, 保持時間の影響はそれほど大きくはなかったが, 600℃においては影響が現れた。昇温時間変化については, 昇温時間 2 分の方が同じ保持時間の昇温時間 7 分の焼結体と比べても高い値を示している。保持時間 10 分, 70MPa の焼結体をみても, 昇温時間 7 分では HV=255 であるのに比べ昇温時間 2 分では HV=463 と HV=208 もの差を生じた。保持時間変化については, 50MPa のとき保持時間 5 分と 10 分では昇温時間 7 分において HV=78, 昇温時間 2 分では HV=85 の差が生じた。30MPa, 70MPa において硬さは同じ値となった。昇温時間 7 分, 保持時間 15 分では 5, 10 分に比べ, 面圧の増加に伴う硬さの増加が大きいが, 昇温時間 2 分, 保持時間 5, 10 分の焼結体と比べると低い値であった。昇温時間 2 分, 保持時間 2 分の焼結体の硬さ結果をみると, 焼結に要する保持時間が短かく十分な緻密化がなされなかったため硬さも低くなったと思われる。

図 4-13 は焼結温度 700℃での硬さに及ぼす面圧の影響を示す。SPS, HP において

面圧の増加により硬さが顕著に増加しているのがわかる。昇温時間 7 分では保持時間 5, 10, 15 分でほぼ同様の増加傾向を示している。例えば保持時間 15 分では、30MPa で HV=247 であるが 70MPa で HV=606 と HV=359 も増加している。しかし、昇温時間 7 分に比べ昇温時間 2 分の方が全体的に硬さの値が大きい。特に、昇温時間 2 分、保持時間 10 分においては、30MPa で HV=593 の焼結体が得られた、その後、面圧の増加とともに硬さも増加し 70MPa では保持時間 5 分で HV=679, 10 分で HV=675 の高強度の焼結体が得られた。焼結温度 700℃から HP の面圧に対する硬さの増加が大きくなったが、これまで HP で使用してきた超硬ダイス (図 3-6) では高温に耐え難いため、SPS で使用していたグラファイト製のダイス (図 3-12) を用いたためである。HP は外部からの加熱方式であるため、それぞれのダイスの材質・形状による影響が大きい。SPS で用いているダイスは黒鉛でありサイズも小さい、そのため試料が容易に加熱され、硬さが増加したと考えられる。

図 4-14 は焼結温度 800℃での硬さに及ぼす面圧の影響について示す。SPS では昇温時間、保持時間の違いによる影響はみられなくなった。また、面圧の増加による硬さの変化も小さいものである。どの条件についても、50MPa から 70MPa にかけて硬さが減少しているが、全て HV=700 以上の高強度な焼結体である。HP においても面圧の増加に伴い硬さは増加し、70MPa において HV=706 と SPS で得られた焼結体とほぼ同等の硬さが得られた。再現性の結果を考慮に入れても、焼結温度 800℃、面圧 50MPa、保持時間 10 分の条件で、硬さに関しては飽和していると考えられる。

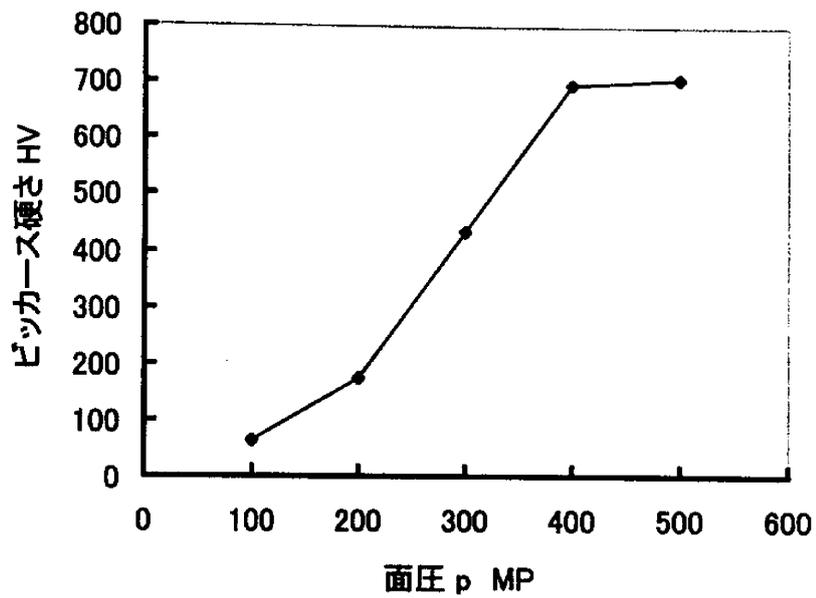


図 4-9 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 焼結体の硬さに及ぼす
面圧の影響 [焼結温度 500℃, 保持時間 2 時間]

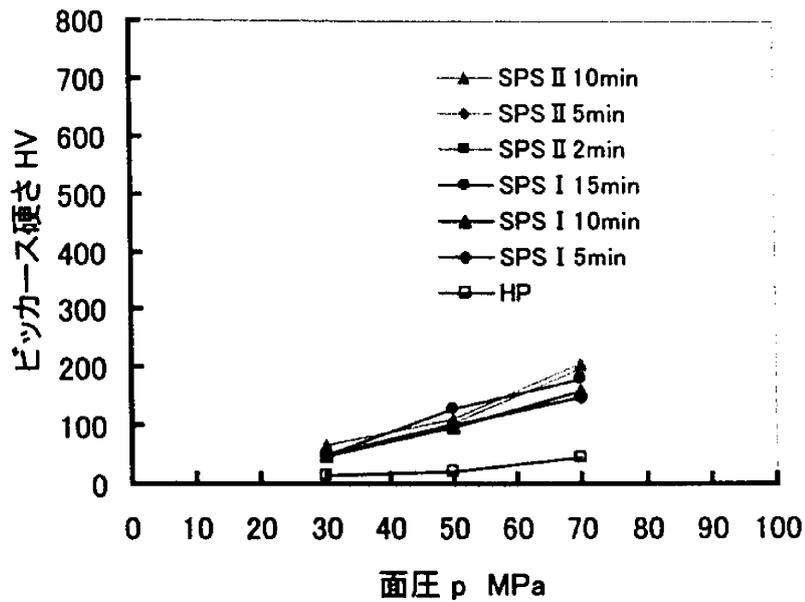


図 4-10 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす面圧の影響 [焼結温度 500°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

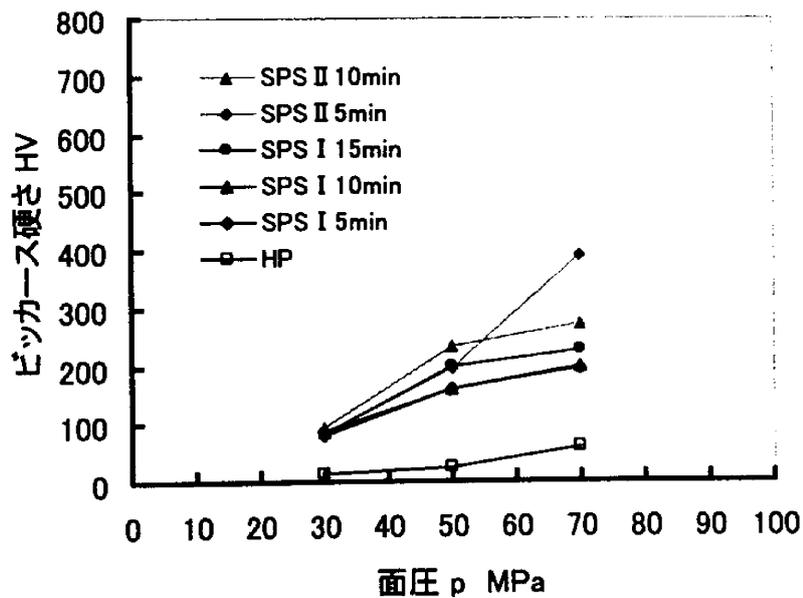


図 4-11 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす面圧の影響 [焼結温度 550°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

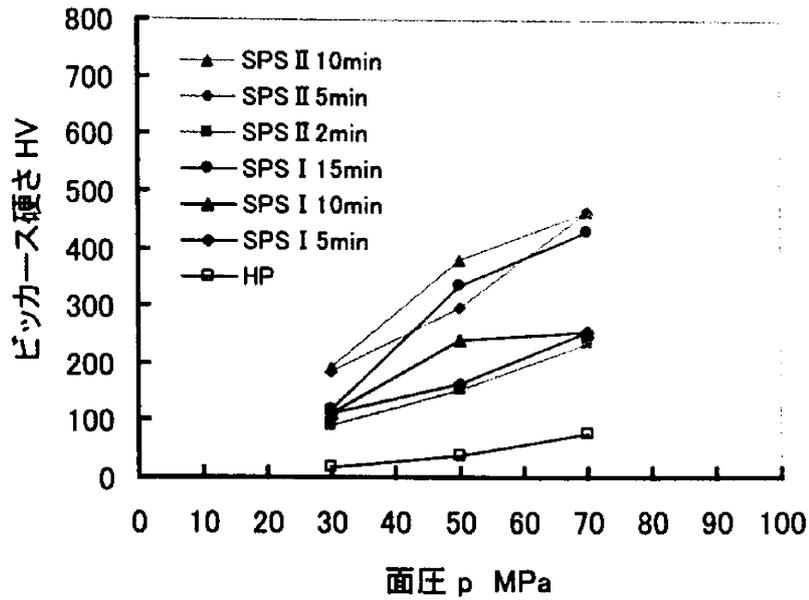


図 4-12 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす面圧の影響 [焼結温度 600°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

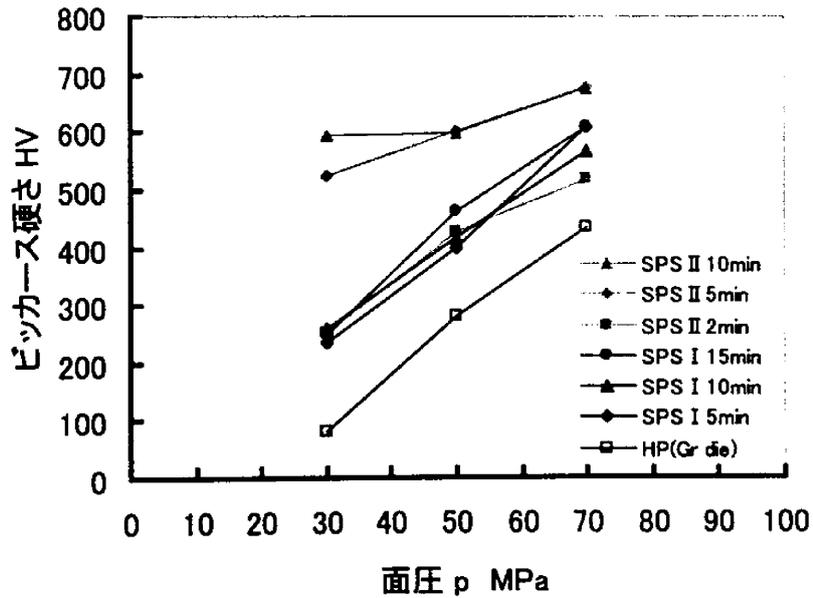


図 4-13 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす面圧の影響 [焼結温度 700°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

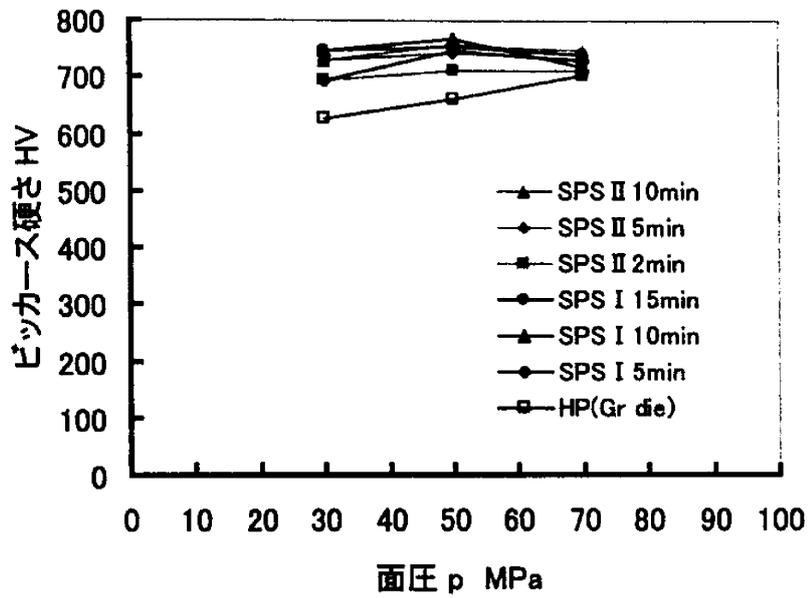


図 4-14 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす
 面圧の影響 [焼結温度 800℃, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

4.3.2 温度の影響

図 4-15~17 は Cu-33at%Al MA 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす設定温度の影響を示す。成形パターンについては、面圧変化の影響で述べたものと同様である。ここでは、結果の温度については設定温度で示している。また、実際の粉末内部温度とダイス温度測定位置の温度とは異なるため、ここでの温度は、設定温度ということ考慮に入れる必要がある。

図 4-15 は面圧 30MPa での硬さに及ぼす設定温度の影響を示す。SPS について、昇温時間 7 分では、保持時間 5~15 分でほぼ同様の値および増加傾向を示している。700℃から 800℃にかけて HV=259~748 と硬さが顕著に増加している。600~700℃付近では昇温時間の影響により最大 HV=333 もの差がみられるが、500~600℃および 800℃では大きな差はみられない。HP 焼結体の硬さが 600~800℃で変化が大きいのは、面圧変化の影響でも述べたようにグラファイト製のダイスを使用したためである。HP においてもグラファイト製のダイスを使用し、高温で加圧反応焼結を行えば SPS で得られる焼結体と同程度の硬さを有する焼結体得られると考えられる。

これまでの研究において、HP では Cu-Al 合金の状態図 (図 2-1) に示されるように「548℃で共晶温度となり、この温度をこえると熔融を伴って反応が急激に促進され、膨張が起こり、組織が粗雑となり硬さが低下する。その後 550℃から 600℃にかけて膨張が収まって収縮する」⁽⁶⁾とされていたが SPS においてその影響はみられなかった。

図 4-16 は面圧 50MPa での硬さに及ぼす設定温度の影響を示す。SPS は、30MPa と同様に 500℃, 800℃では昇温時間、保持時間による硬さの大きな差はなく、全体的に昇温時間 2 分の条件の方が優れた結果を得られた。また、30MPa では 700℃で昇温時間による影響が大きく現れていたが、50MPa では 600℃付近で硬さの差が大きくなり、特に昇温時間 7 分においては、保持時間の差によりそれぞれ HV=80 程度の硬さの差が生じた。

図 4-17 は面圧 70MPa での硬さに及ぼす設定温度の影響を示す。SPS の結果は 50MPa と類似しているが、800℃において HP 焼結体でも HV=700 以上の硬さが得られた。どの面圧においても 500~700℃では SPS 焼結体の方が優れた硬さ結果を得られているが、800℃においては SPS, HP という焼結法の違いによらず同程度の焼結体得られ、SPS の昇温時間、保持時間に依存せず高強度の焼結体得られることがわかった。昇温時間の影響は 550~600℃付近でみられる。昇温時間の硬さに及ぼす影響が現れるのは 30MPa のときでは 700℃付近であったが、面圧が上がっていくにつれ温度の低い 550℃付近へと移行している。

面圧 30MPa において、800℃ (保持時間 2 時間) の HP 焼結体に比べ 700℃ (昇温時間 2 分, 保持時間 10 分) の SPS 焼結体は、設定温度において 100℃低い温度では

ほぼ同程度の硬さを有することになる。しかし、SPS での粉末内部温度はピーク値で 766℃、定常値で 737℃であり、SPS と HP の実質温度差はピーク値では 34℃、定常値で 63℃である。SPS 法では HP 法に比べ低い温度での焼結を可能とするが、粉末内部温度を考慮に入れると設定温度で示されるほどの温度差はないといえる。また、このことは他の面圧についても同様である。

SPS において、低温度ではパルス電流が小さく、温度が増加するにつれて流れるパルス電流も増加し焼結に及ぼす影響が大きくなる。同様に、昇温時間についても昇温時間が短いほど短時間にパルス電流が流れるため急激に反応が起こり、高密度化による影響をもたらすものと考えられる。また、高面圧では低面圧に比べ、粉末間の間隙が少ないため同じ温度条件でも反応が容易に起こり、反応焼結中のポアの抑制にも影響を及ぼしているものと考えられる。

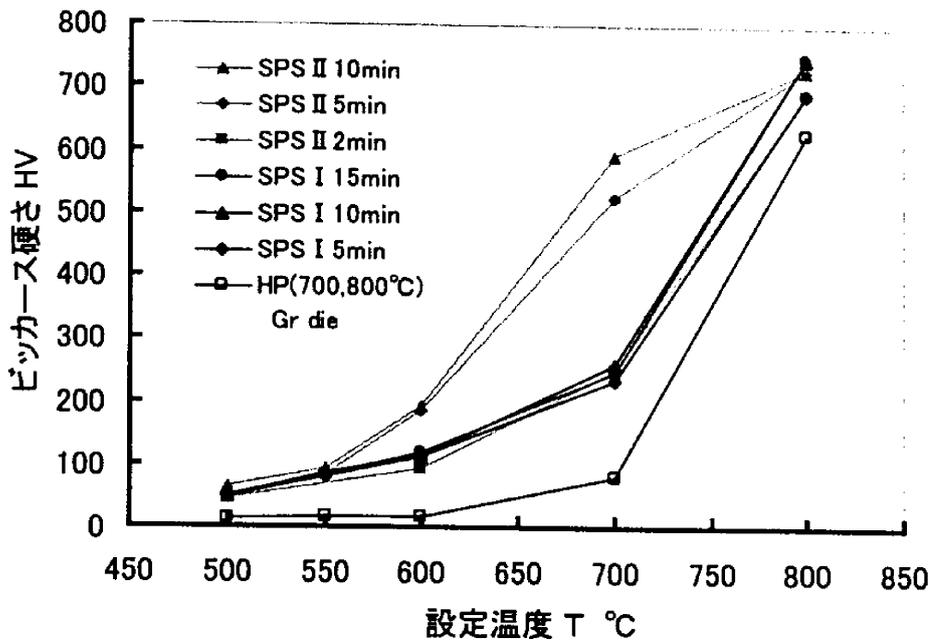


図 4-15 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす温度の影響 [面圧 30MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

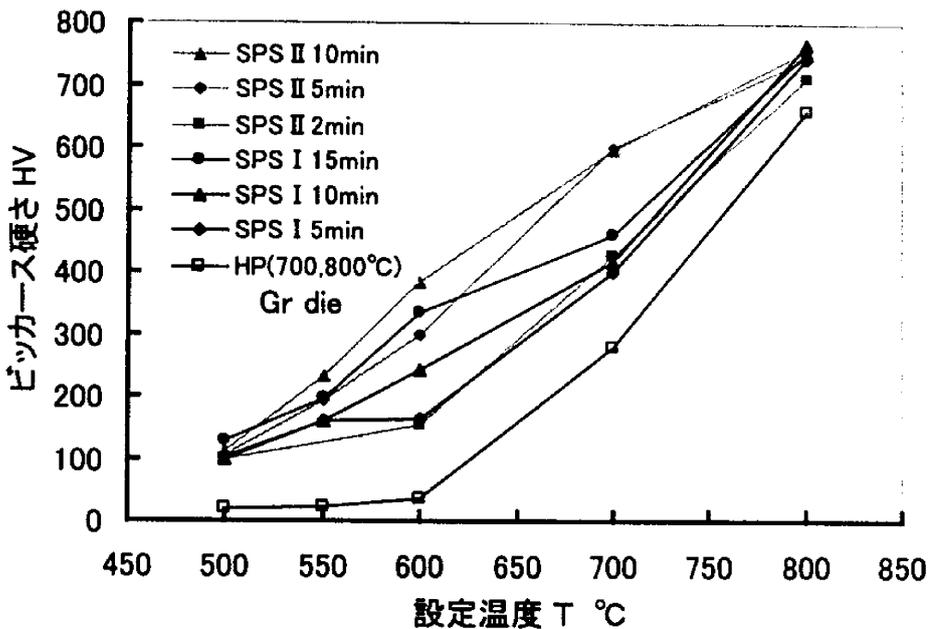


図 4-16 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす温度の影響 [面圧 50MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

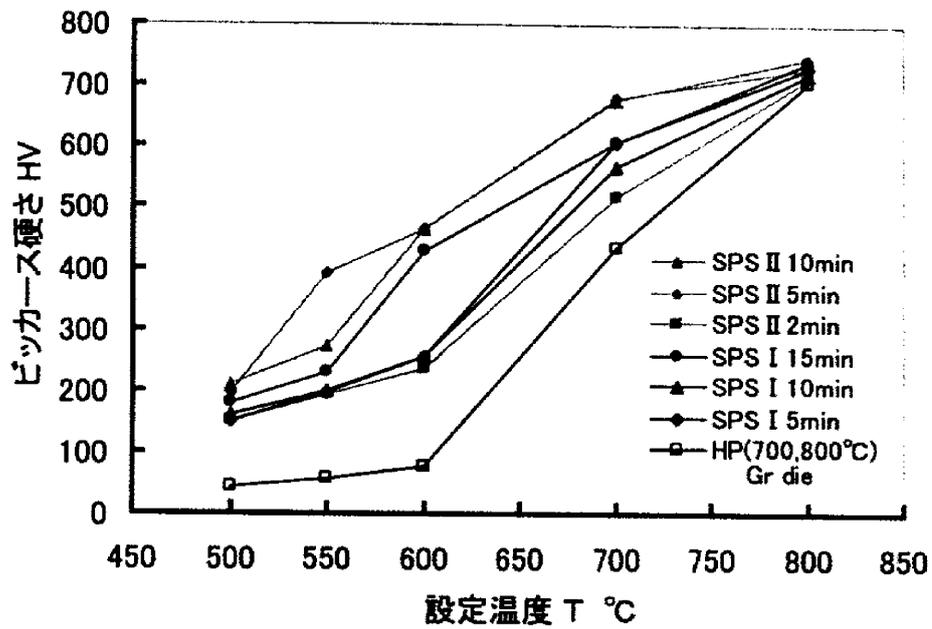


図 4-17 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす温度の影響 [面圧 70MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

4.3.3 保持時間の影響

図 4-18~22 は Cu-33at%Al MA 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響を示す。保持時間は、昇温時間 7 分で 5, 10, 15 分, 昇温時間 2 分で 2, 5, 10 分で行った。

図 4-18 は焼結温度 500℃での硬さに及ぼす保持時間の影響を示す。どの面圧についても昇温時間 2 分で行った方が昇温時間 7 分に比べ高い値が得られた。500℃では十分な緻密化が成されておらず、どの条件についても硬さが HV=200 以下と低い。また、保持時間による硬さの変化も小さい。図 4-19 には焼結温度 550℃での硬さに及ぼす保持時間の影響について示すが、500℃同様、保持時間の硬さへの影響はあまりみられなかった。

図 4-20 は焼結温度 600℃での硬さに及ぼす保持時間の影響を示す。ここでも昇温時間 2 分で得られた焼結体の方が優れた結果を示している。昇温時間 2 分, 保持時間 2 分の SPS から得られた焼結体は、昇温時間 7 分, 保持時間 5 分のものとすべての面圧でほぼ同等の硬さであった。昇温時間 2 分では、保持時間 2~5 分で硬さの変化は大きかったが、5~10 分では硬さの大きな変化はみられない。30MPa において昇温時間 7 分で 5~15 分の時間の増加にともなった硬さの変化はほとんどなかったが、50,70MPa ではそれぞれ HV=171, 172 の増加がみられた。しかし、70MPa において昇温時間 7 分, 保持時間 15 分の焼結体の硬さが HV=428 であるのに対し、昇温時間 2 分, 保持時間 5 分で HV=464 の硬さが得られた。よって、600℃において昇温時間 2 分, 保持時間 5 分で硬さは飽和していると考えられる。

図 4-21 は焼結温度 700℃での硬さに及ぼす保持時間の影響を示す。昇温時間 7 分では、面圧の影響は顕著であるが保持時間についての影響はあまりない。昇温時間 2 分については 600℃の場合と同様の変化をみせており、70MPa での保持時間 5 分で HV=679 と高強度の焼結体を得られた。図 4-22 には焼結温度 800℃での硬さに及ぼす保持時間の影響について示しているが、保持時間による大きな硬さの変化はなく、どの条件においても高い硬さの焼結体を得られている。800℃では硬さにおよぼす保持時間の影響はほとんどないのと考えられる。

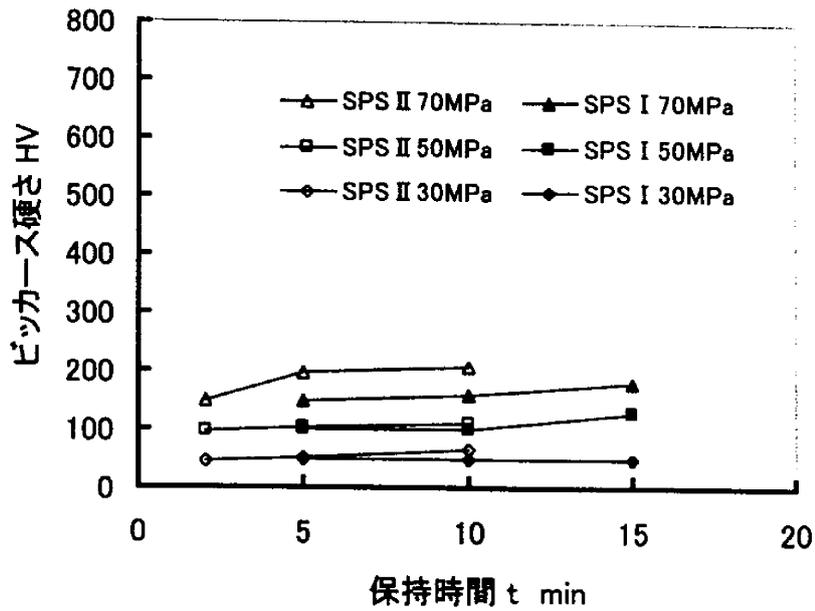


図 4-18 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 500°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

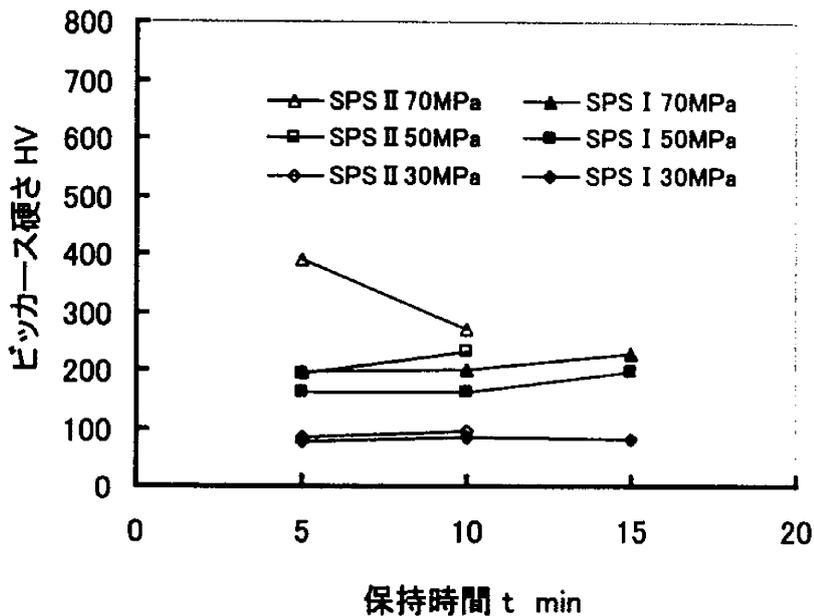


図 4-19 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 550°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

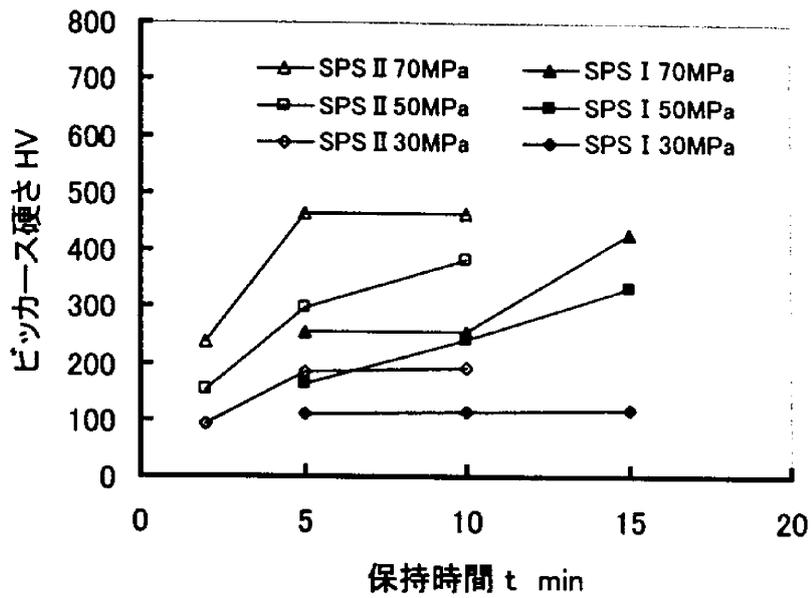


図 4-20 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 600°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

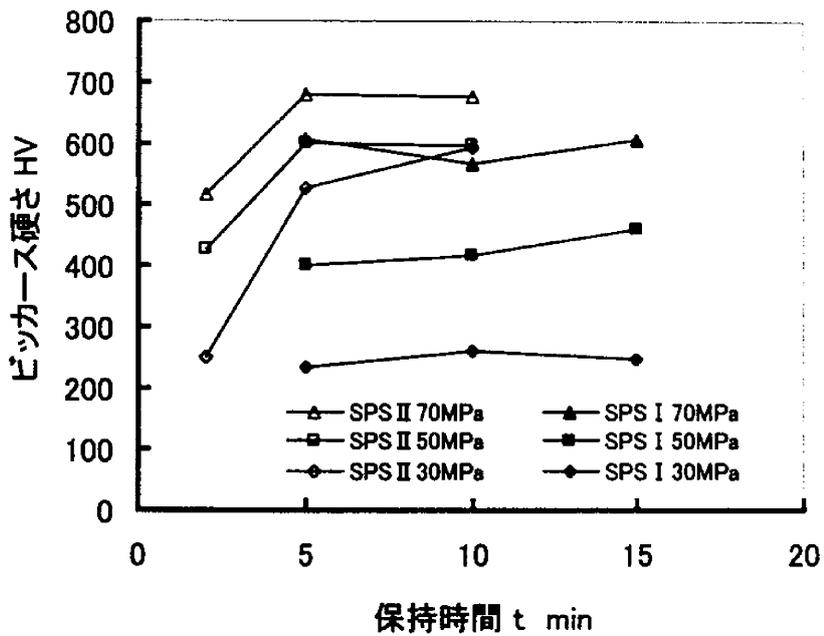


図 4-21 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 700°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

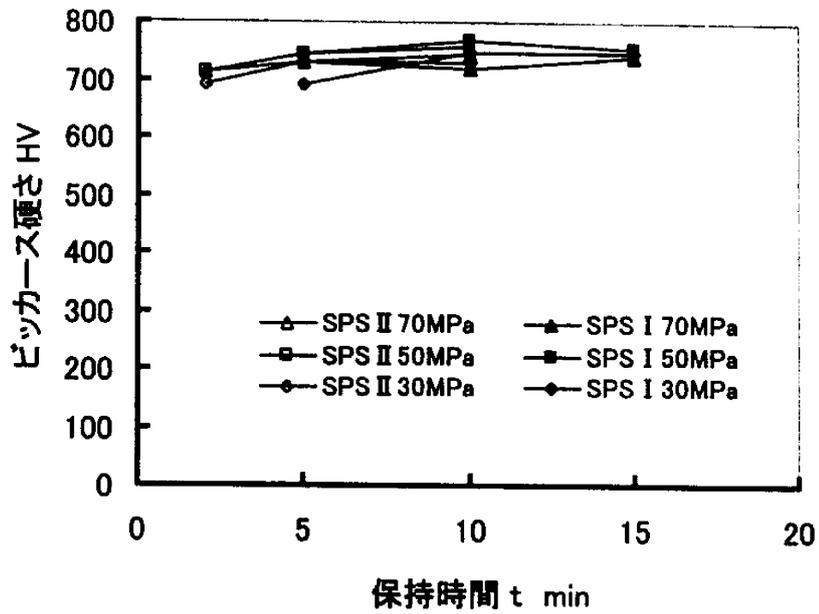


図 4-22 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の硬さに及ぼす
保持時間の影響 [焼結温度 800℃, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

4.4 圧縮試験結果

HP 焼結体は、ほとんど変形せずに粉々に破壊するという脆性的な材質であったが、これは SPS 焼結体においても同様であった。したがって、HP 焼結体で行ったとき同様、破壊応力として特性の評価を行った。

図 4-23 は面圧 50MPa、昇温時間 2 分、保持時間 10 分での SPS 焼結体の破壊応力に及ぼす焼結温度の影響を示す。硬さとの比較のため両結果を併示した。温度の増加にともない硬さ、破壊応力ともに増加している。また、これらは硬さの増加傾向と対応した結果となっている。しかし、再現性の結果で述べたように、破壊までにクラックを生じるが、その時の荷重により同条件の焼結体でも破壊荷重に大きな差が生じる。そのため、それぞれの温度における破壊応力値、増加傾向は変化するものと考えられる。

図 4-24 は面圧 400MPa、保持時間 2 時間での HP 内加圧反応焼結体の破壊応力に及ぼす焼結温度の影響を示す。HP では温度の増加にともなって破壊応力が減少した。全ての温度条件で、400MPa の加圧反応焼結体は、同温度での 50MPa、SPS 焼結体の破壊応力より優れるが、最も高い値を示した 500℃、400MPa の HP 焼結体に比べ、800℃、50MPa の SPS 焼結体の方が高い破壊応力を得る結果となった。

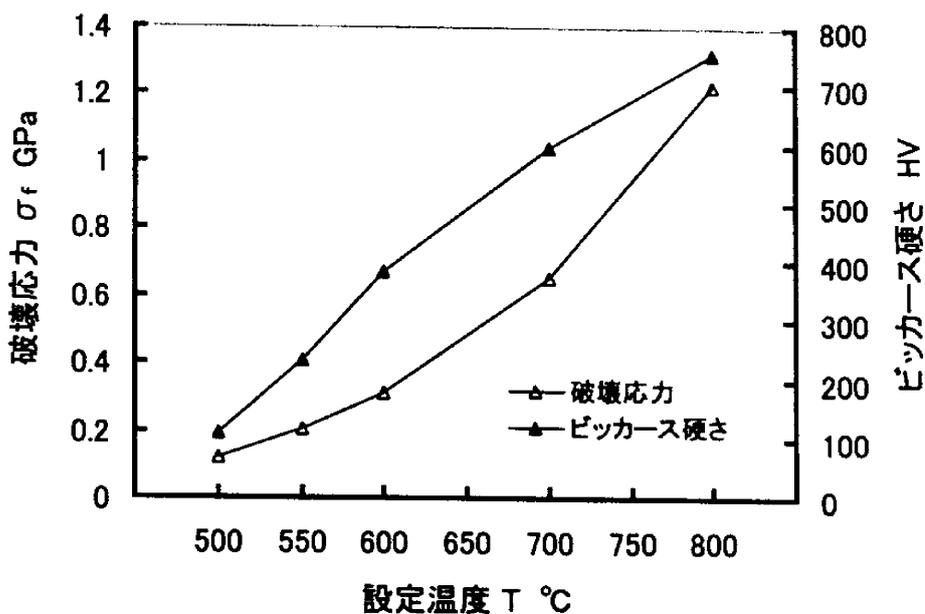


図 4-23 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の破壊応力に及ぼす温度の影響 (50MPa, 10min, 昇温時間 2min)

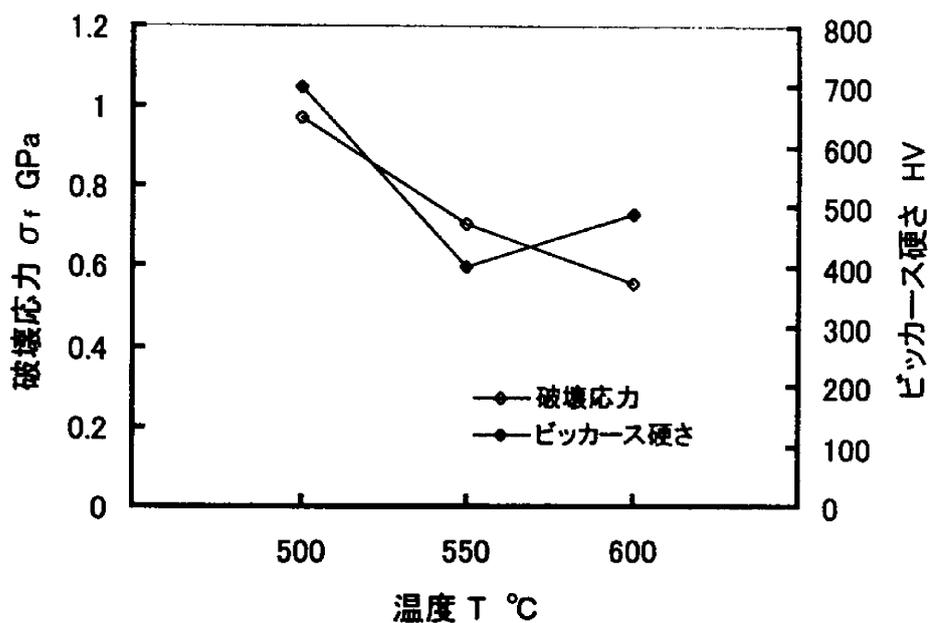


図 4-24 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 焼結体の破壊応力に及ぼす温度の影響 (400MPa, 保持時間 2 時間)

4.5 相対密度

4.5.1 面圧の影響

図 4-25～30 は Cu-33at%Al MA 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。

図 4-25 は HP 焼結体の焼結温度 500℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。面圧を増加することにより相対密度も増加し、焼結温度 500℃、面圧 400MPa、保持時間 2h の条件では 100.4%の焼結体が得られた。400～500MPa にかけて硬さ同様、相対密度も飽和しており十分に緻密化しているものと思われる。

図 4-26 は焼結温度 500℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。SPS, HP 両方も 30～70MPa の面圧の増加にともない相対密度も約 10%増加しており、それぞれの条件で増加傾向もよく似ている。SPS では昇温時間、保持時間の変化による相対密度の影響も、70MPa において約 4%程度の差があるだけで大きな差はない。500℃では相対密度は低く、ポアを多く含んだ焼結体である。

図 4-27 は焼結温度 550℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。SPS では、面圧の増加によって相対密度も増加しているが、同時に昇温時間の影響も現れてきた。昇温時間 2 分で成形した方が緻密化された焼結体得られる。これは成形パターンにおいて、温度の上がりをはじめで焼結体の変位の変化が大きく、昇温時間（速度）が反応および緻密化に大きく影響しているためと考えられる。

図 4-28 は焼結温度 600℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。600℃では昇温時間 2 分で成形した焼結体の方がより緻密化されている。面圧が 70MPa の場合において保持時間は 10 分と同じでも昇温時間 2 分と 7 分では、94.6%、85.29%と約 10%の差が生じた。しかし、昇温時間が短くても保持時間を延ばすことで多少その差は小さくなる。この温度での HP 焼結体は面圧増加により相対密度も増加しているが 80%以下と低い。

図 4-29 は焼結温度 700℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示す。HP のダイスがグラファイト製のもの変わったため硬さの場合同様に緻密化にも影響が現れ、面圧 30MPa では 73.92%であったのに対し、面圧 70MPa では 94.58%まで増加しており、HP 焼結体の相対密度が SPS 焼結体に近い値にまで増加している。昇温時間 2 分、保持時間 10 分の SPS 焼結体については、面圧 30MPa で 90%以上の相対密度が得られた。

図 4-30 は焼結温度 800℃での相対密度に及ぼす面圧の影響を示すが、SPS, HP という焼結法の違い、昇温時間、保持時間の違いにかかわらず高密度の焼結体得られた。焼結温度 800℃では相対密度において、低面圧でも完全に緻密化された高密度焼結体得られる温度であるといえる。

相対密度についても硬さの結果と同様に、昇温時間が短くなり、また焼結温度が高くなるにつれて粉末内間隙での反応が激しく起こり、緻密化に影響が大きく現れたと考えられる。

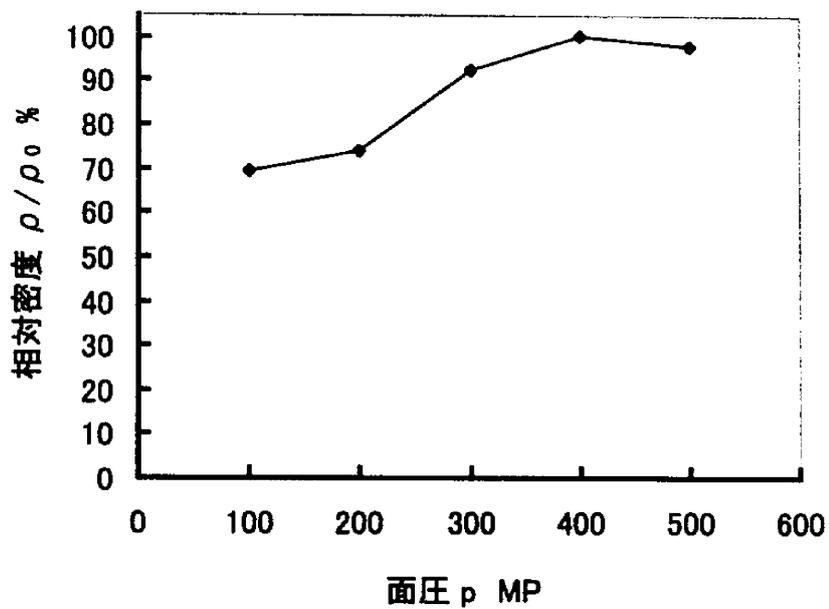


図 4-25 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響 [焼結温度 500℃, 保持時間 2 時間]

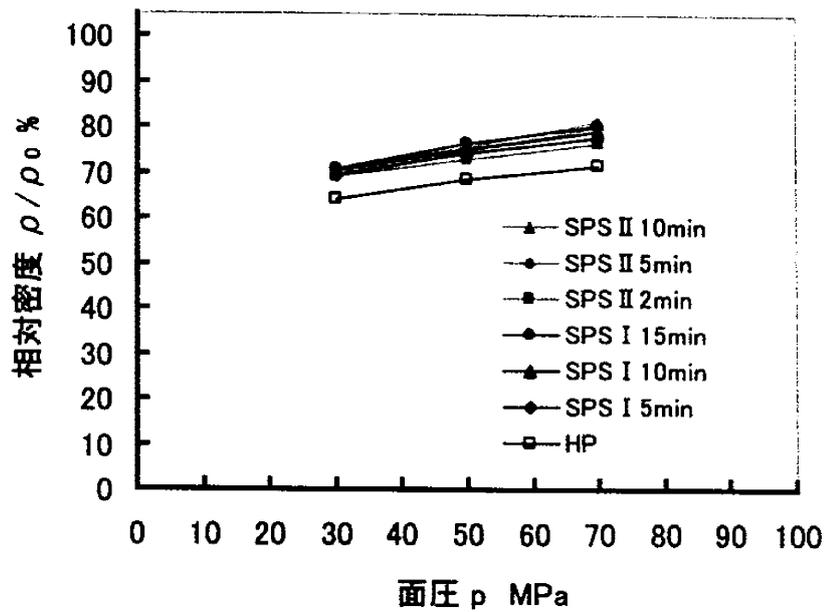


図 4-26 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響 [焼結温度 500°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

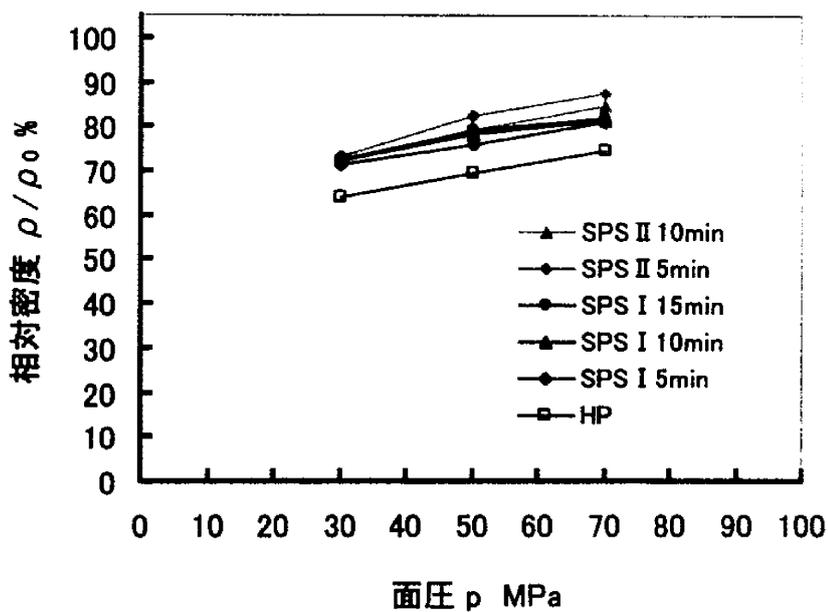


図 4-27 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響 [焼結温度 550°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

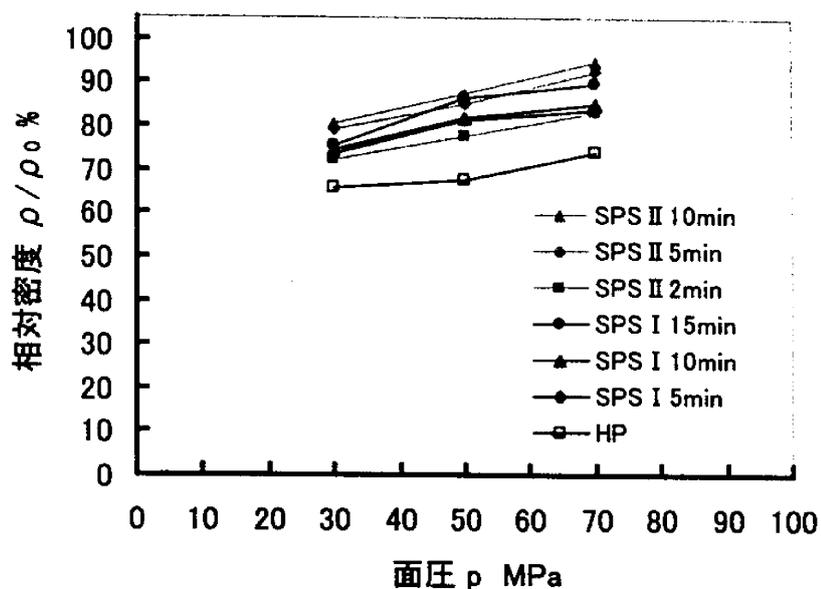


図 4-28 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響 [焼結温度 600°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

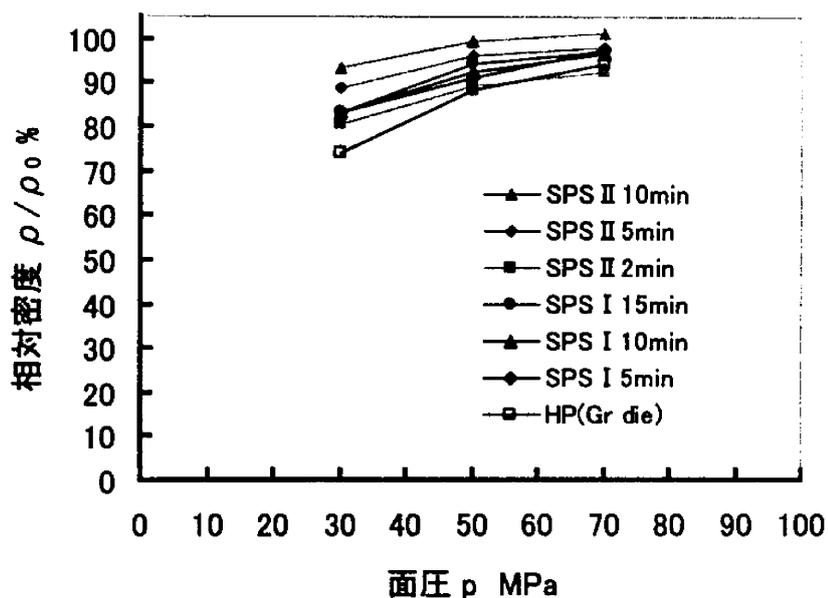


図 4-29 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響 [焼結温度 700°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

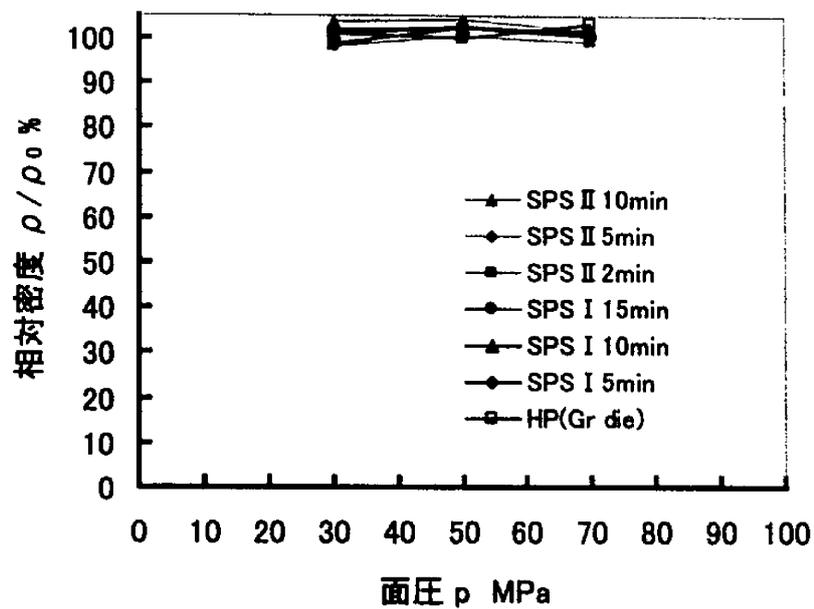


図 4-30 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす
面圧の影響 [焼結温度 800℃, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

4.5.2 温度の影響

図 4-31 は面圧 30MPa での相対密度に及ぼす設定温度の影響を示す。SPS, HP 両方において温度の増加とともに相対密度も増加していることがわかる。昇温時間 7 分のときは保持時間の影響はあまりないが、昇温時間 2 分のときは 600~700℃にかけて最大 10%の差が生じている。800℃では SPS, HP で全ての条件において高密度化された焼結体が得られた。SPS では、焼結温度が 800℃と高いと昇温時間 2 分、保持時間 2 分というわずかな時間および低面圧でも、ほぼ完全に緻密化された焼結体が得られることがわかった。

図 4-32 に面圧 50MPa での相対密度に及ぼす設定温度の影響について示す。50MPa においても温度の増加にともない相対密度が増加する。ただし、30MPa の場合のようにはっきりと昇温時間による影響が現れているわけではない。昇温時間 2 分、保持時間 10 分の焼結体の方が優れた相対密度が得られているが、昇温時間 7 分でも保持時間を 15 分と延ばせばその差は小さいものとなる。

図 4-33 に面圧 70MPa での相対密度に及ぼす設定温度の影響について示す。昇温時間、保持時間による影響は 50MPa の場合と同様で昇温時間を短くすることで、さらに高密度の焼結体を得ることができる。面圧が 70MPa と増加しても温度による相対密度の変化は約 20%と大きいものであるが、SPS において低面圧で行う方が温度による影響が大きいことがわかる。それぞれの面圧における温度の影響は、図 4-15~17 の硬さの結果と比較しても、よく対応している。これは相対密度、つまり焼結体内のポアの量が硬さに直接影響していることを示している。

硬さの結果の考察で粉末内部温度と設定温度の差について述べたが、相対密度についても同様である。面圧 30MPa において、設定温度で 100℃の差があるにもかかわらず 800℃（保持時間 2 時間）の HP 焼結体が 98%であるのに対し 700℃で（昇温時間 2 分、保持時間 10 分）の SPS 焼結体は 93.6%と約 5%の差である。硬さの結果でも述べたが、SPS と HP の実質温度差は、ピーク値では 34℃、定常値で 63℃であり、設定温度ほどの差はないが、SPS 法では HP 法に比べ低い温度での緻密化が可能であると思われる。

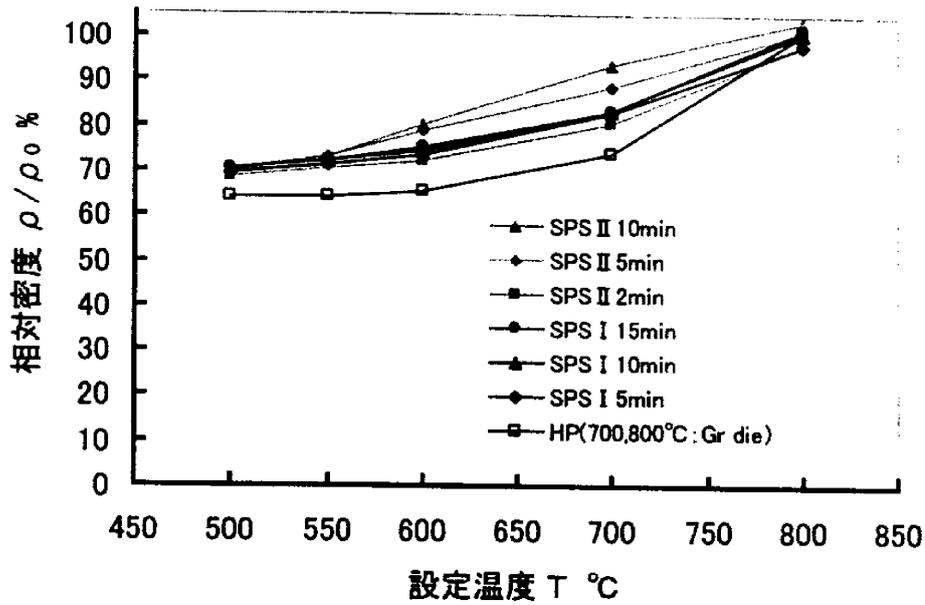


図 4-31 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響 面圧 30MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)

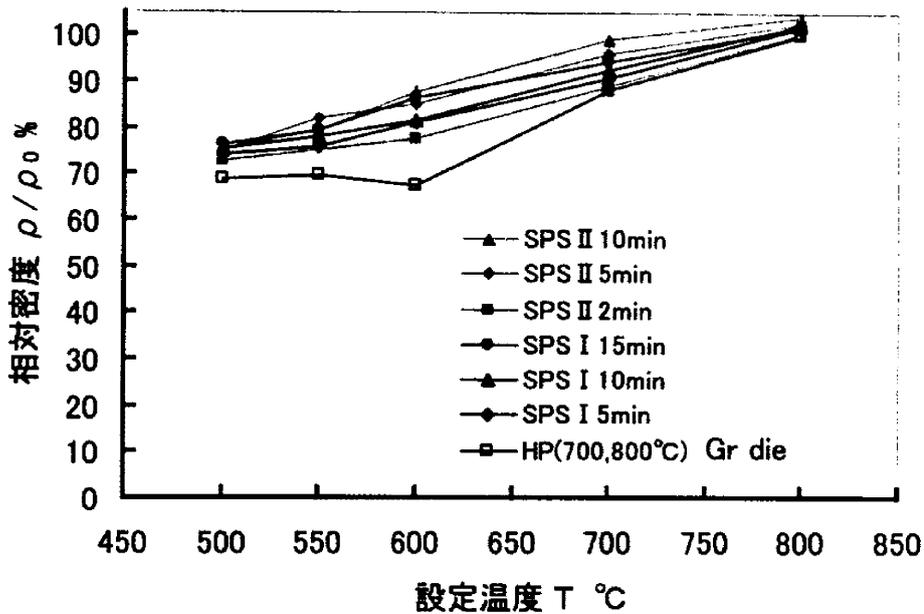


図 4-32 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響 面圧 50MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)

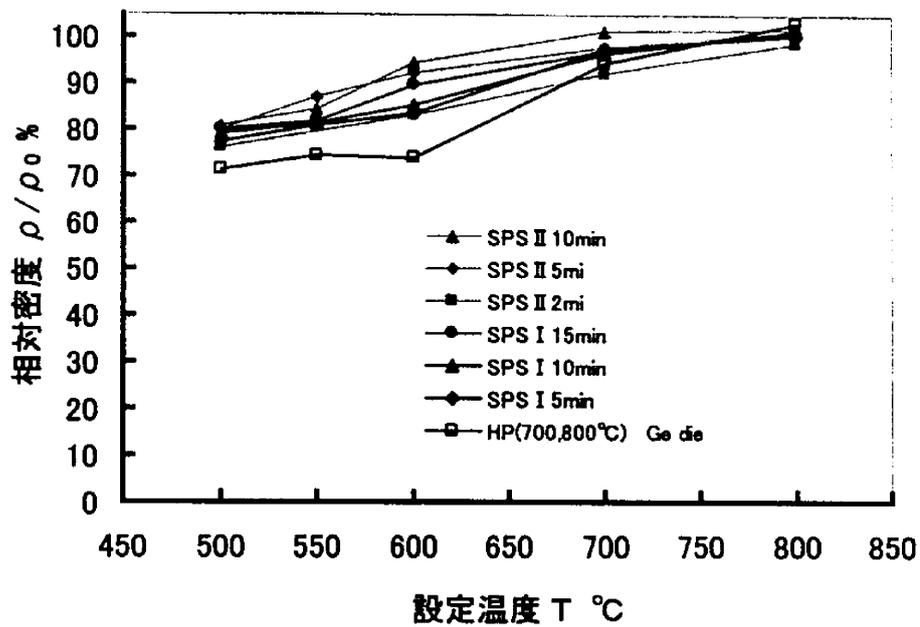


図 4-33 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響 面圧 70MPa, 昇温時間 (I=7min, II=2min)

4.5.3 保持時間の影響

図 4-34 は焼結温度 500℃での相対密度に及ぼす保持時間の影響を示す。焼結温度 500℃において保持時間の影響はほとんどない。70MPa でも相対密度は 80%程度と低い値である。図 4-35 では焼結温度 550℃での相対密度に及ぼす保持時間の影響について示しているが、500℃同様、ほとんど保持時間による影響はみられない。

図 4-36 は焼結温度 600℃での相対密度に及ぼす保持時間の影響を示す。昇温時間 2 分において保持時間 2~5 分で 8,9%増加するが、その後多少増加するものの変化は小さい。昇温時間 7 分では保持時間の影響は小さく、70MPa で 15 分保持したものが相対密度 89.54%であるのに対し、昇温時間 2 分、保持時間 5 分の焼結体は 92.58%と優れている。

図 4-37 は焼結温度 700℃での相対密度に及ぼす保持時間の影響を示す。ここでも、昇温時間 7 分で成形した焼結体は保持時間の増加に対して相対密度の変化は小さい。一方、昇温時間 2 分においては、それぞれの面圧で保持時間の増加とともに保持時間 2~10 分の間で 10%近く増加している。

図 4-38 は焼結温度 800℃での相対密度に及ぼす保持時間の影響を示す。相対密度に関しても、焼結温度 800℃では保持時間の影響はほとんどなく、どの条件においてもほぼ緻密化されているといえる。

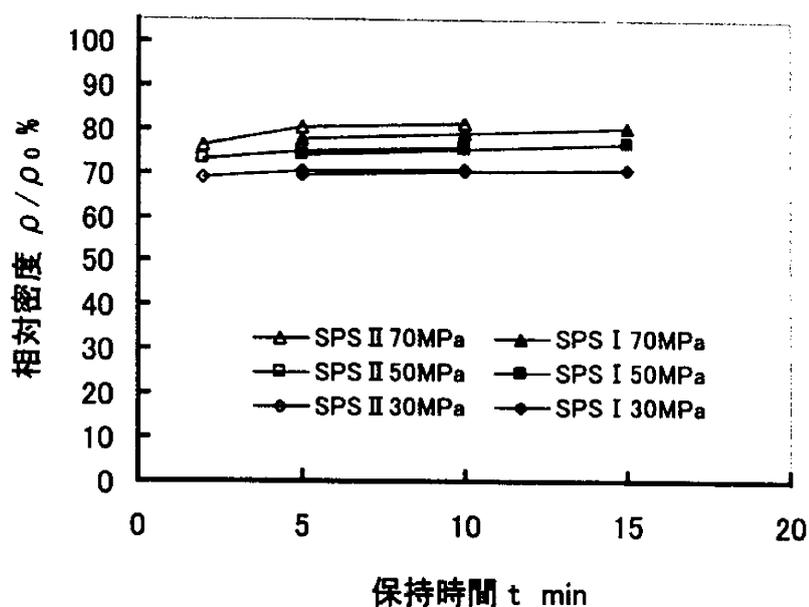


図 4-34 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 500°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

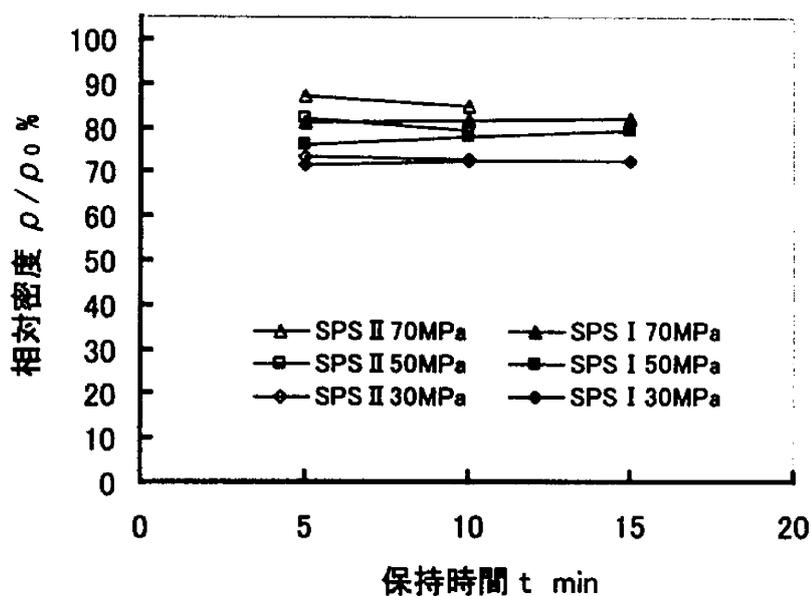


図 4-35 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 550°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

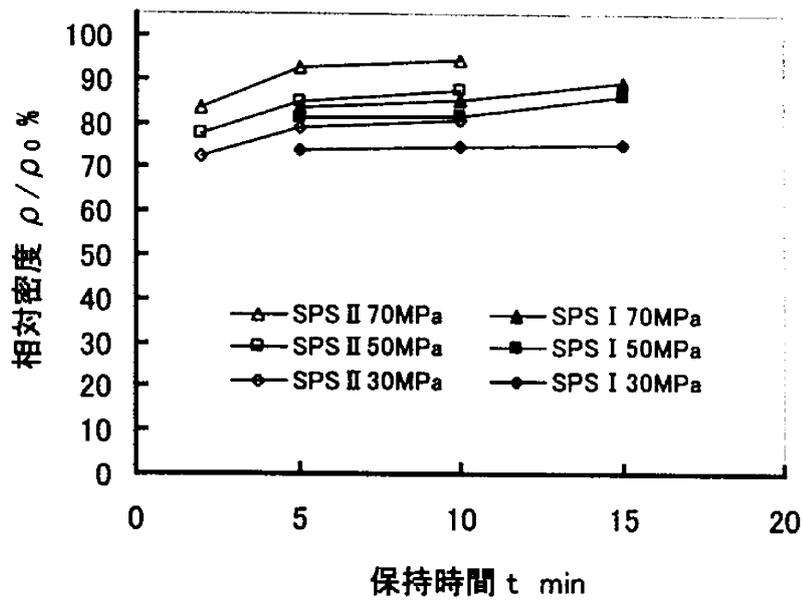


図 4-36 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 600°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

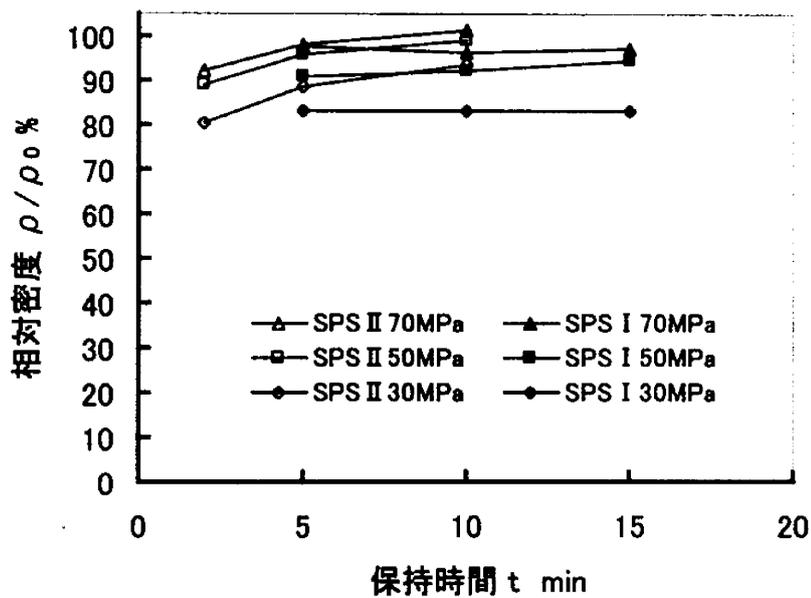


図 4-37 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響 [焼結温度 700°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

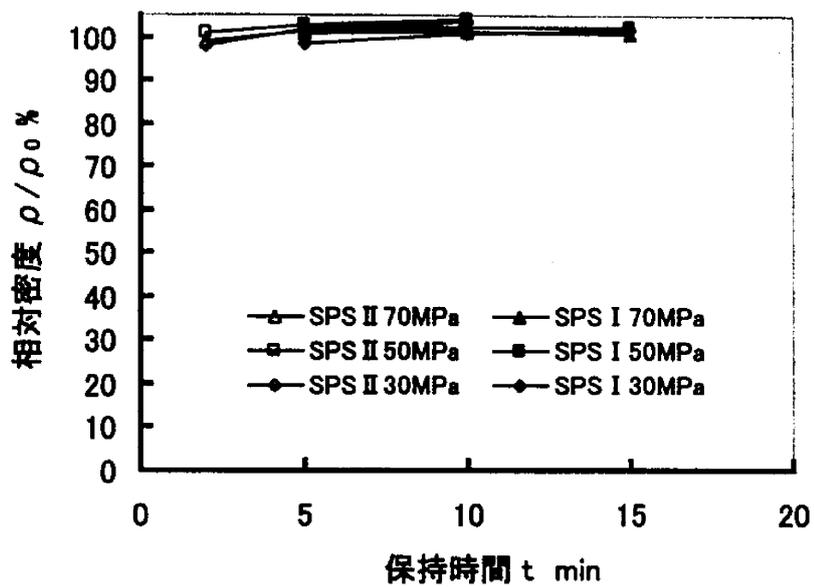


図 4-38 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の相対密度に及ぼす
保持時間の影響 [焼結温度 800°C, 昇温時間 (I=7min, II=2min)]

4.6 組織観察

図 4-39~63 は SEM (走査型電子顕微鏡) により組織観察した結果を示す。これらの図には、EDX (エネルギー分散型 X 線分析装置) による成分分析の結果も同時に示す。図における中央付近の横線位置が成分分析を行った位置で、下から 4 分の 1 付近の線が基線となる。基線の上にある 2 本の曲線が Cu と Al の量を表す分析線である。

4.6.1 面圧 30MPa の場合

(a) 温度

図 4-39, 40 は MA した Cu-33at%Al 粉末を SPS (保持時間 5 分, 昇温時間 7 分), HP (保持時間 2 時間) による焼結体の SEM 写真を示す。SPS 焼結体と HP 焼結体を各温度条件で比べてもわかるように、SPS により得られた焼結体の方は、保持時間が HP の 2 時間に比べ、SPS では 5 分と短いにもかかわらずポアが減少し、緻密化されていることがわかる。分析線を見ると、部分的に Cu-Al の成分比に違いはあるが Cu 相や Al 相は確認できず、したがって焼結体は、すべて金属間化合物の反応相である。図 4-39, 40 から面圧は同じでも焼結温度を上げることにより反応が促進されポアが減り、緻密化された焼結体を得られていることが確認できる。700℃までは全体的に大きなポアが目立つが 800℃となるとポアの大きさも小さいものとなり組織も均質なものとなっている。

(b) 保持時間

図 4-41, 42 は SPS の保持時間を 10 分にして得られた焼結体の SEM 写真である。500℃において、相対密度は保持時間 5 分のものと変わらないのに組織が明らかに違うのは、焼結体の中でも密な部分、粗い部分と組織が均一でないためである。このことは相対密度が低く、ポアが多く含まれる焼結体全てにいえることである。

図 4-43, 44 は保持時間 15 分, 昇温時間 7 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。図 4-34~38 からわかるように、30MPa において保持時間の影響はほとんどない。そのため組織にも変化はなく、500~700℃までポアを多く含んだ相対密度の低い焼結体である。

(c) 昇温時間

図 4-45 は SPS により保持時間 5 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。昇温時間 7 分で得られた同じ温度, 同じ保持時間の焼結体と比べてもポアは少なく小さいものとなっている。昇温時間を短くすることで、700℃で均質な組織を有する焼結体を得られ、800℃においてはポアも目立たないほぼ完全に緻密化された焼結体であることがわかる。

図 4-46 は保持時間 10 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。保持時間 5 分のとき同様に、昇温時間 7 分と比べて緻密化された焼結体を得られた。こ

の写真は図 4-31 に示したグラフと対応しており、600、700℃でその影響がよく現れている。700℃では多少のポアが目立つものの組織も均質で強度も高いものが得られている。

4.6.2 面圧 50MPa の場合

(a) 温度

図 4-47, 48 は MA した Cu-33at%Al 粉末を SPS (保持時間 5 分, 昇温時間 7 分), HP (保持時間 2 時間) による焼結体の SEM 写真を示す。図 4-39, 40 に示す 30MPa での焼結体と比べ, SPS, HP 両方で面圧が増加したためポアが抑制されていることがわかる。SPS において 500~600℃で HP に比べ密な焼結体であり, 600℃では全体にポアが存在するものの, 分析線からも一様な金属間化合物が生成していることがわかる。700℃および 800℃では SPS と HP とともにポアの量, 組織においてよく似た焼結体を得られており, このことは図 4-32 のグラフからも明らかである。これは面圧の増加だけでなく, HP において使用したダイスがグラファイト製のものに変わったことが大きく影響していると思われる。

(b) 保持時間

図 4-49, 50 は SPS の保持時間を 10 分にして得られた焼結体の SEM 写真を示すが, 保持時間 5 分に比べ 500, 550℃で相対密度に少しの増加がみられるように, 組織においてもポアが小さく, 少なくなっているが, その他の温度では組織の変化はみられない。

図 4-51, 52 は保持時間 15 分, 昇温時間 7 分で得られた焼結体の SEM 写真である。図 4-34~38 のグラフからもわかるように, 保持時間 10 分に比べ 15 分では僅かながら相対密度が増加しており, 組織の写真からもポアの減少が確認できる。保持時間 10 分, 昇温時間 2 分の焼結体は, 全ての温度条件でポアの量は保持時間 15 分の焼結体に比べ少なく, 相対密度の値をみてもそれは明らかである。

(c) 昇温時間

図 4-53 は SPS により保持時間 5 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。昇温時間 7 分の焼結体に比べ緻密で均質な組織を有する焼結体を得られている。500℃での成分線からも, ほぼ全体で Cu, Al の成分比は等しく反応相は一様な金属間化合物であることが確認できる。

図 4-54 は保持時間 10 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。500℃ではあまり組織に変化はないが, 550℃では図 4-32 のグラフで示されているように, 保持時間 5 分に比べ保持時間 10 分の方が相対密度は低いため焼結体内のポアも増加している。同様に, 600, 700℃では昇温時間 2 分の焼結体の相対密度は昇温時間 7 分のものに比べ高いため焼結体内のポアも減少している。

4.6.3 面圧 70MPa の場合

(a) 温度

図 4-55, 56 は MA した Cu-33at%Al 粉末を SPS (保持時間 5 分, 昇温時間 7 分), HP (保持時間 2 時間) による焼結体の SEM 写真を示す。ここでも SEM 写真, 相対密度の値より温度増加によるポアの抑制が顕著に現れている。特に 700℃においては, 組織も均質なものとなりポアの大きさもかなり小さくなっており, 相対密度, 硬さにおいても値が大きく増加している。

(b) 保持時間

図 4-57, 58 は SPS の保持時間を 10 分にして得られた焼結体の SEM 写真を示す。保持時間を 5 分から 10 分に延ばしたが, 相対密度にあまり変化が無いように組織にも変化はみられなかった。

図 4-59, 60 は保持時間 15 分, 昇温時間 7 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。70MPa, 保持時間 15 分については, 600℃でポアの減少による相対密度の増加がみられるだけで, その他ではポアの量, 組織に変化はない。

(c) 昇温時間

図 4-61 は SPS により保持時間 5 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。面圧 70MPa では昇温時間を短くすることで, 500℃の低温度でも緻密化されており, 組織も均質である。また, 温度の増加によりポアの量も減少していることも確認できる。保持時間 10 分, 昇温時間 7 分と比べても, 保持時間は短くても昇温時間 2 分と短くすることで, より密で均質な組織を持った焼結体が得られることがわかる。

図 4-62 は保持時間 10 分, 昇温時間 2 分で得られた焼結体の SEM 写真を示す。昇温時間 7 分の焼結体と比べて組織的にはそれほど差はないが, 焼結体が有するポアの量は大きく減少している。しかし, 同じ昇温時間 2 分だと保持時間の影響はあまり現れず, 組織, ポアの量に大きな変化はない。

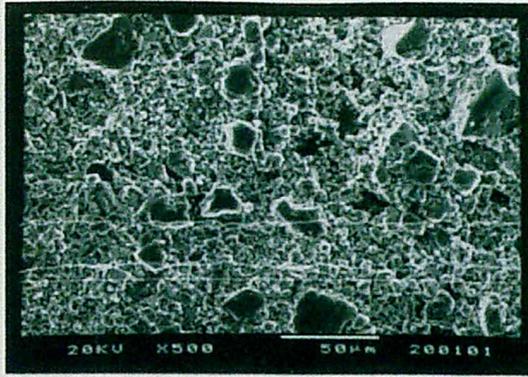
4.6.4 HP 焼結体 (面圧 100~500MPa)

図 4-63 は MA した Cu-33at%Al 粉末を HP (焼結温度 500℃, 保持時間 2 時間) により加圧反応焼結した焼結体の SEM 写真を示す。焼結温度 500℃において 100MPa では圧密が十分ではなく全体的にポアが確認できるが, 面圧の増加にともないポアの量が減少している。400MPa になると目立ったポアはなく十分に緻密化されており, 800℃での SPS 焼結体と相対密度, 硬さにおいても同等の特性を有する。

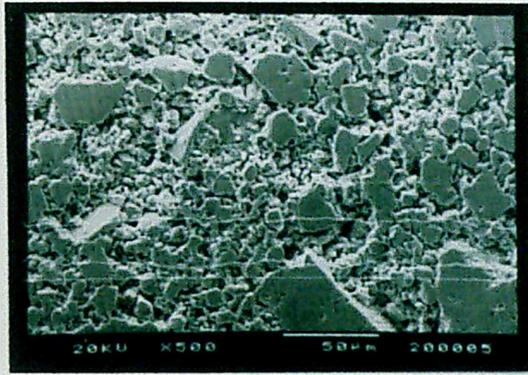
以上のことから, 相対密度に直接影響をもたらしているのは焼結体内のポアの量であることがわかる。ポアを減少させるためには, 焼結温度, 面圧の増加, SPS においては昇温時間の短縮により反応を促進させることで, 反応の際生じるポアを抑制する

必要がある。また、MA を行うことにより低温度でも反応が容易に起こり、HP、SPS でも金属間化合物を含有する焼結体を得られているが、焼結体内の部分的なポアの量の差、生成している金属間化合物の種類による硬さへの影響も無視できないため、できるだけ均質な組織を持った焼結体が望まれる。SPS では相対密度、硬さ試験結果が示しているように保持時間を長くするより、昇温時間を短くして反応を促進する方が均質な組織、ポアの少ない焼結体を得ることができると考えられる。

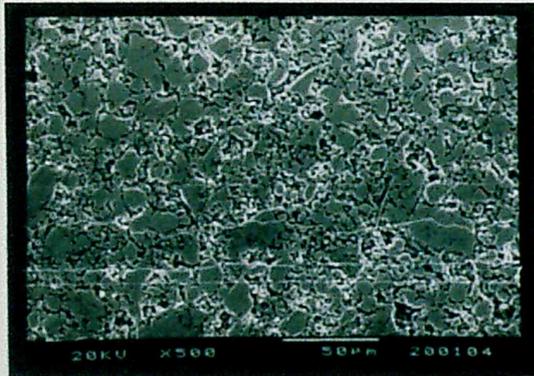
SEM による組織観察を行うことで、相対密度についてほとんど差の無かった焼結温度 800℃での SPS 焼結体についてのポアの微少な差を確認することができた。面圧 30MPa、昇温時間 7 分では僅かながらポアの存在が確認できるが、昇温時間を 2 分にし、面圧 50、70MPa と増加させることで十分に緻密化された焼結体を得られた。HP では 400MPa 程度の高面圧で加圧反応焼結を行うことにより、500℃でもポアが抑制された高密度な焼結体を得ることが可能である。



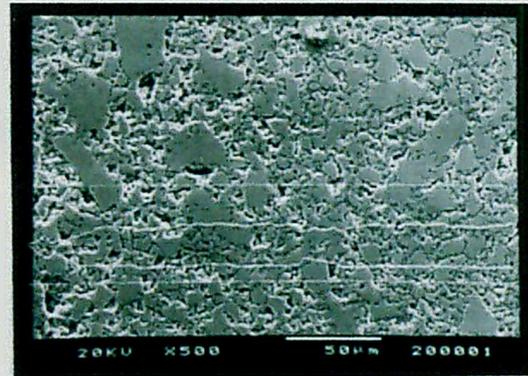
HP (500°C, 30MPa, 2h)



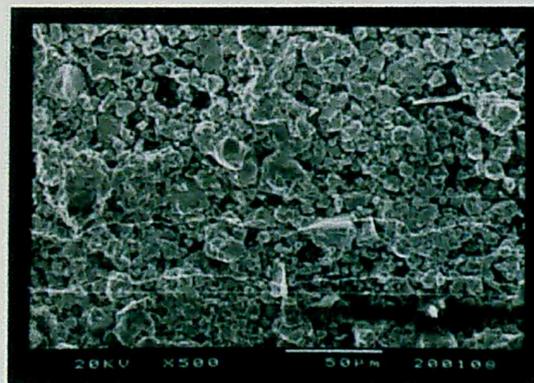
SPS (500°C, 30MPa, 5min)



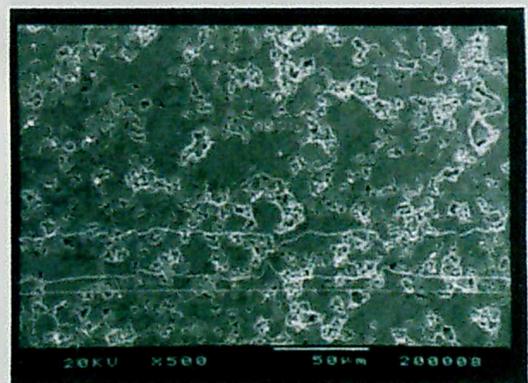
HP (550°C, 30MPa, 2h)



SPS (550°C, 30MPa, 5min)

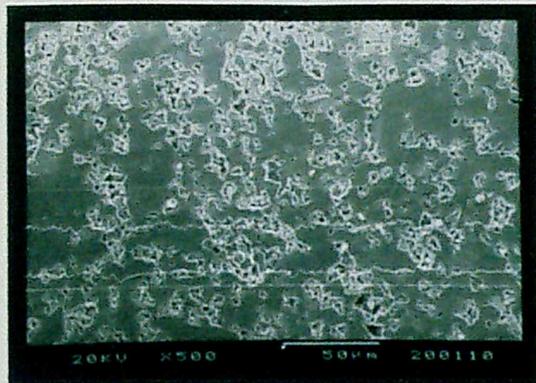


HP (600°C, 30MPa, 2h)

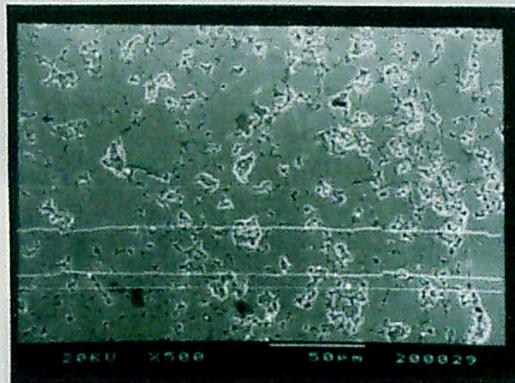


SPS (600°C, 30MPa, 5min)

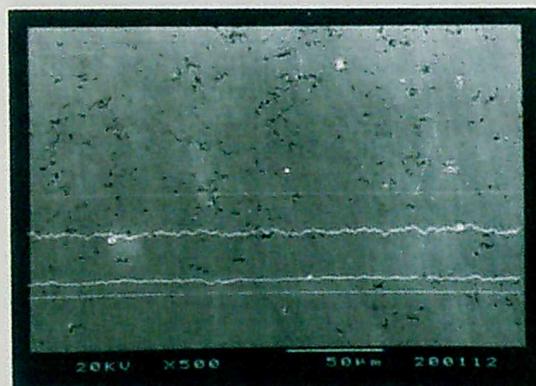
図 4-39 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



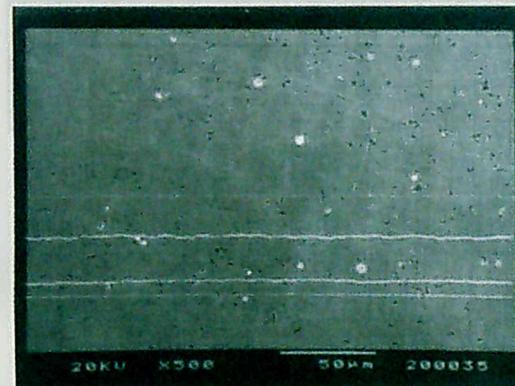
HP (700°C, 30MPa, 2h)



SPS (700°C, 30MPa, 5min)

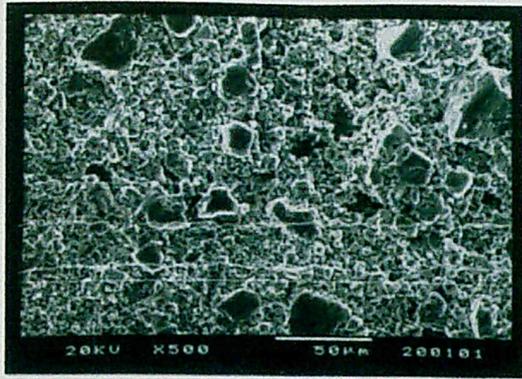


HP (800°C, 30MPa, 2h)

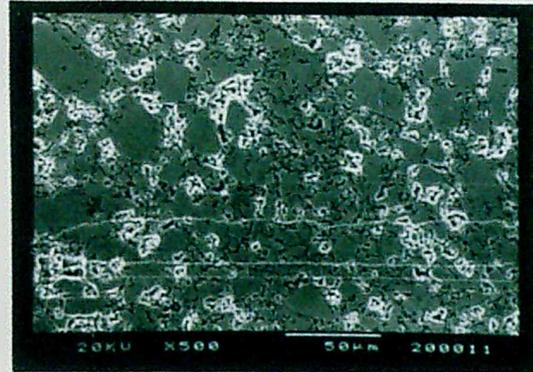


SPS (800°C, 30MPa, 5min)

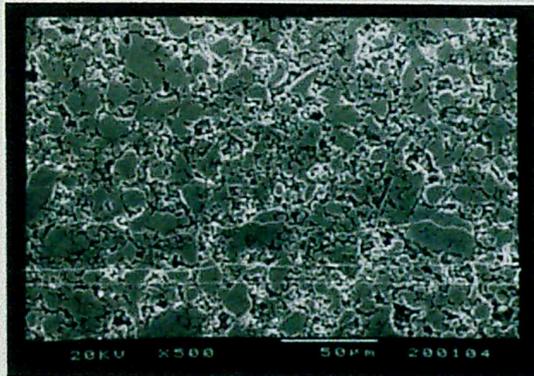
図 4-40 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



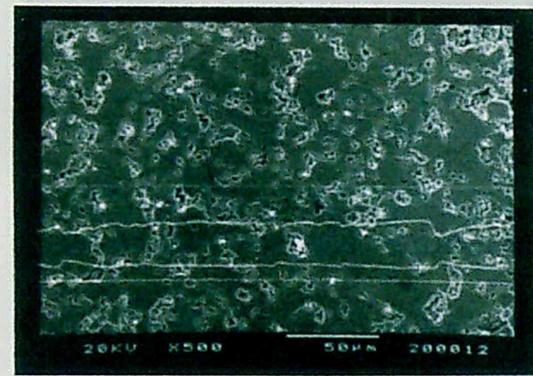
HP (500°C, 30MPa, 2h)



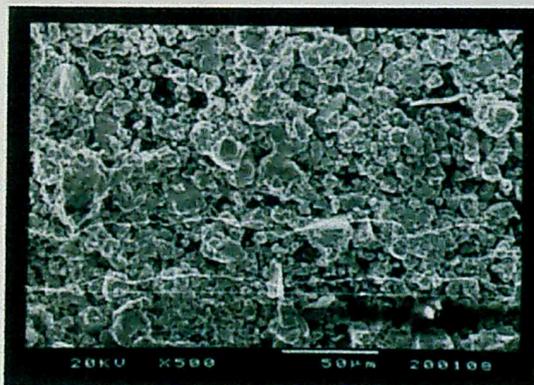
SPS (500°C, 30MPa, 10min)



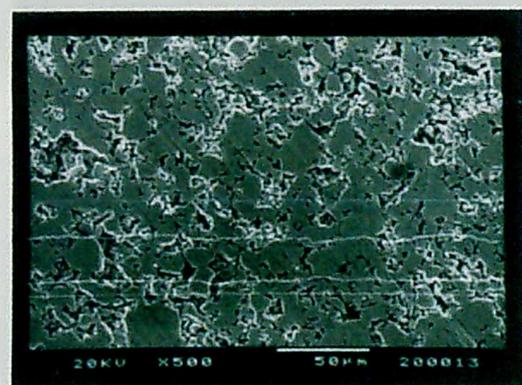
HP (550°C, 30MPa, 2h)



SPS (550°C, 30MPa, 10min)

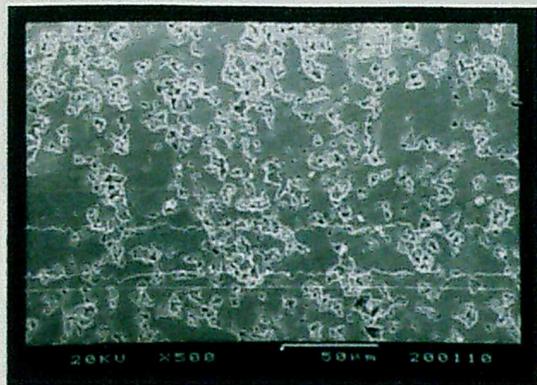


HP (600°C, 30MPa, 2h)

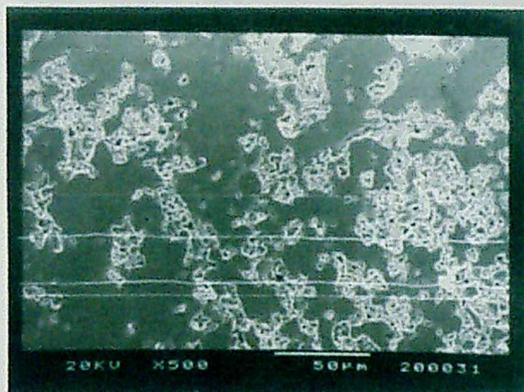


SPS (600°C, 30MPa, 10min)

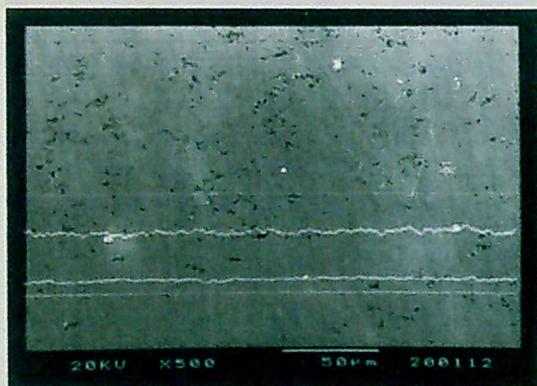
図 4-41 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



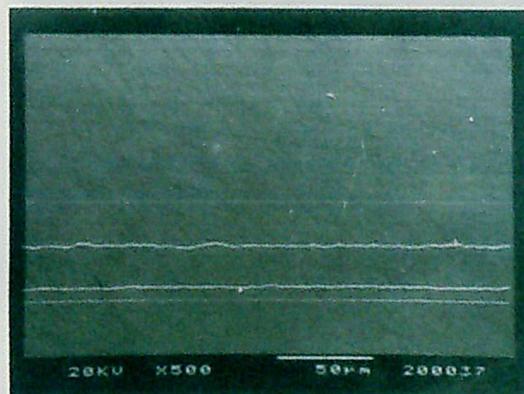
HP (700°C, 30MPa, 2h)



SPS (700°C, 30MPa, 10min)

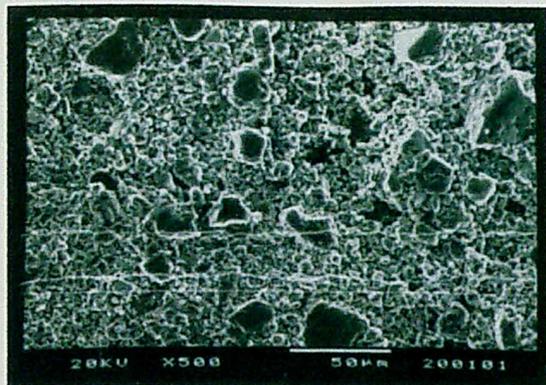


HP (800°C, 30MPa, 2h)

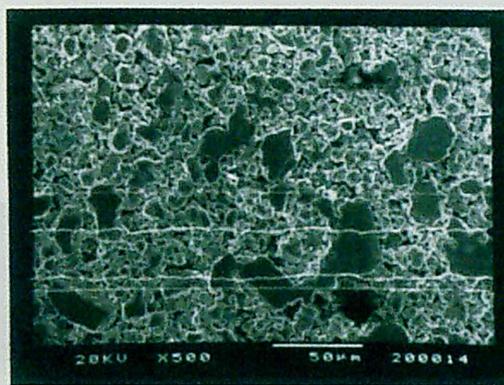


SPS (800°C, 30MPa, 10min)

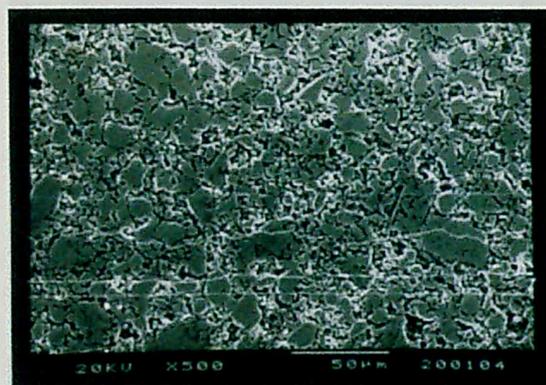
図 4-42 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



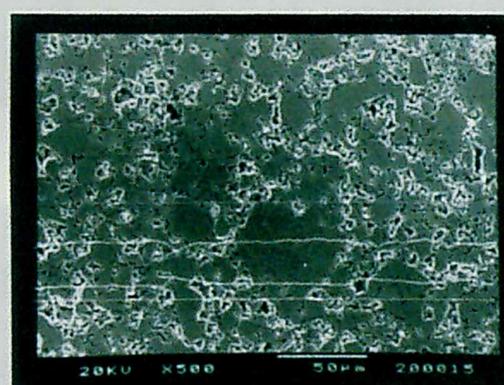
HP (500°C, 30MPa, 2h)



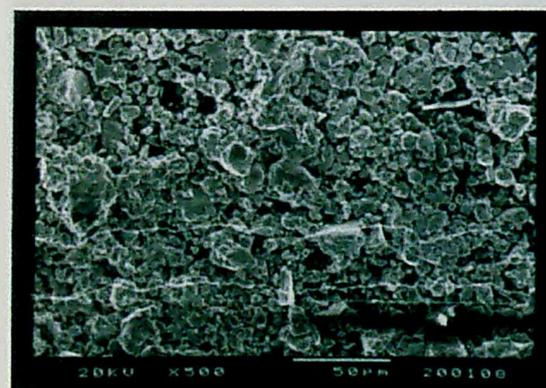
SPS (500°C, 30MPa, 15min)



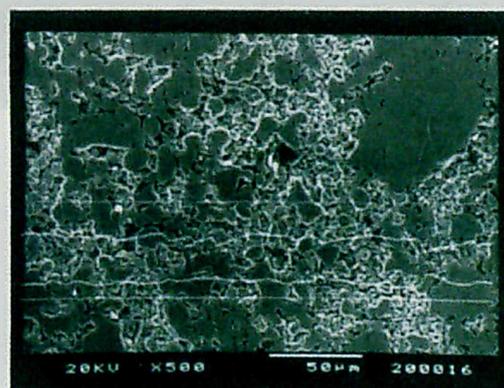
HP (550°C, 30MPa, 2h)



SPS (550°C, 30MPa, 15min)

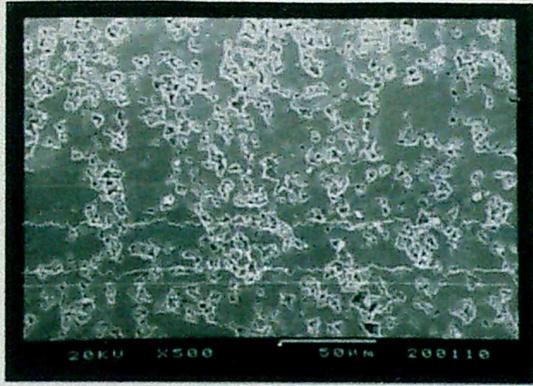


HP (600°C, 30MPa, 2h)

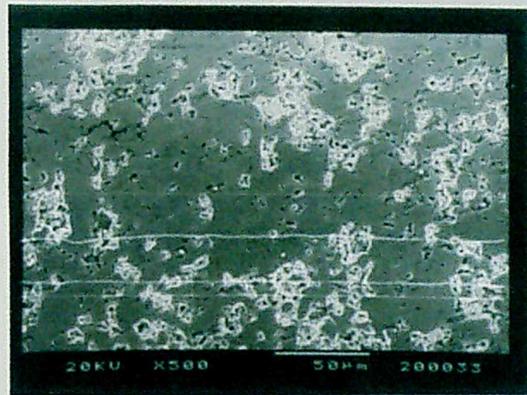


SPS (600°C, 30MPa, 15min)

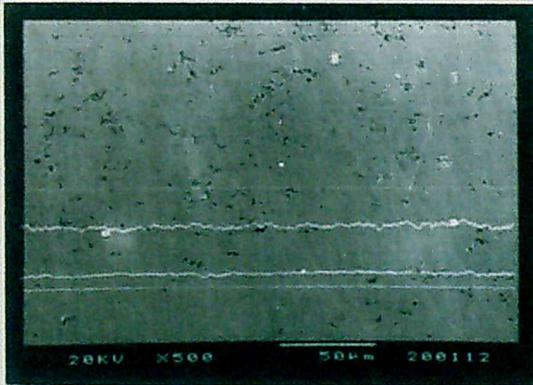
図 4-43 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



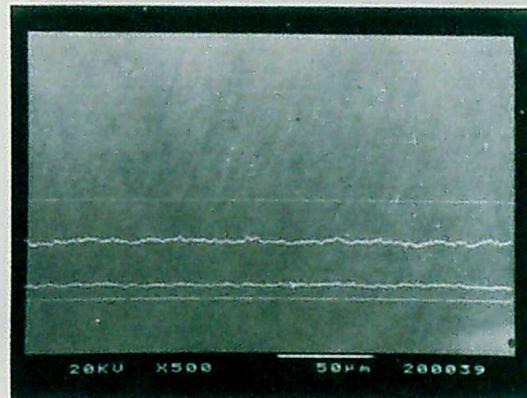
HP (700°C, 30MPa, 2h)



SPS (700°C, 30MPa, 15min)

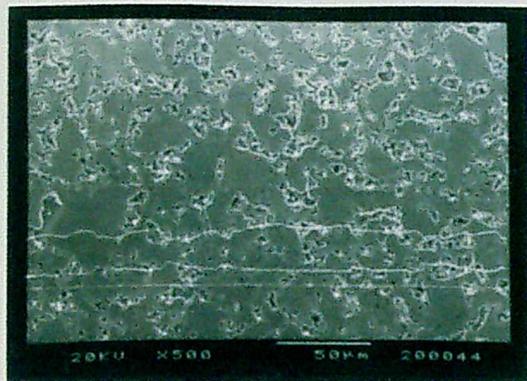


HP (800°C, 30MPa, 2h)



SPS (800°C, 30MPa, 15min)

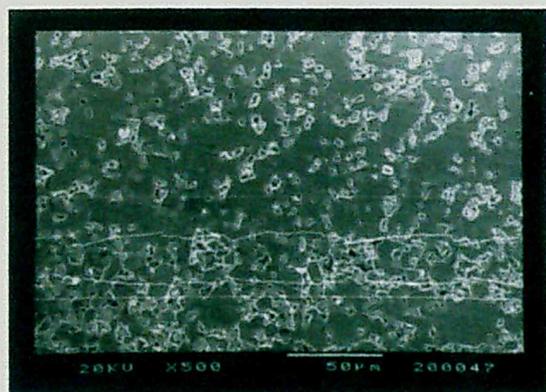
図 4-44 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



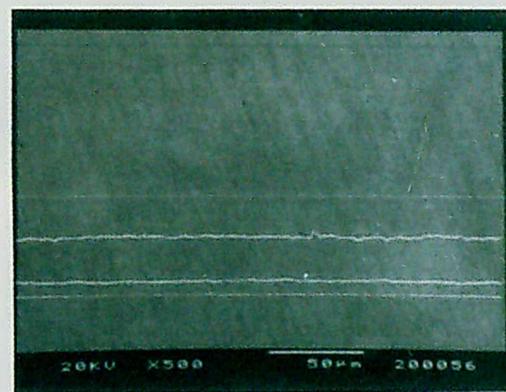
SPS (500°C, 30MPa, 5min)



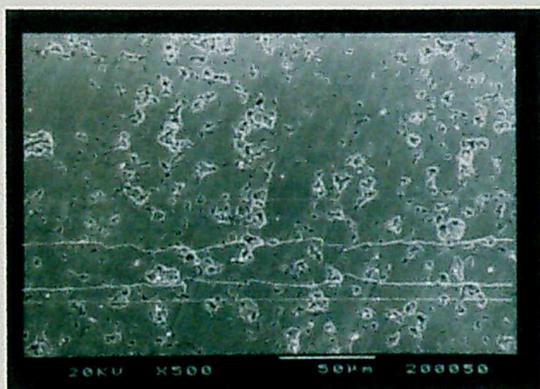
SPS (700°C, 30MPa, 5min)



SPS (550°C, 30MPa, 5min)

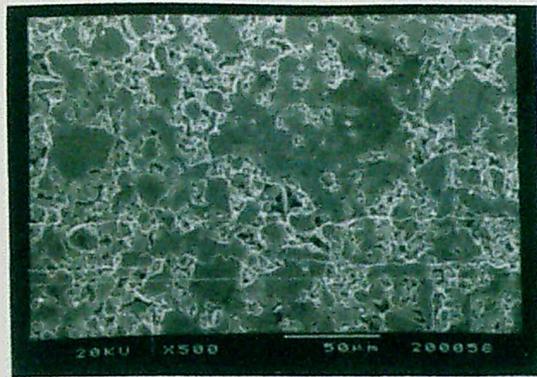


SPS (800°C, 30MPa, 5min)

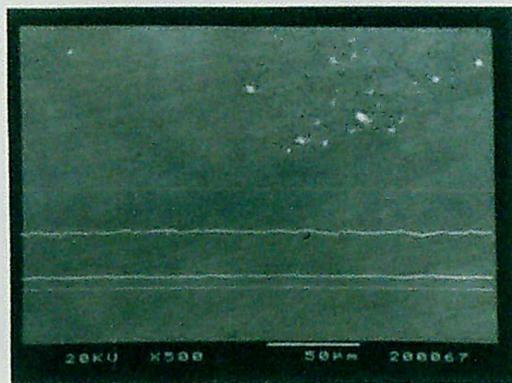


SPS (600°C, 30MPa, 5min)

図 4-45 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



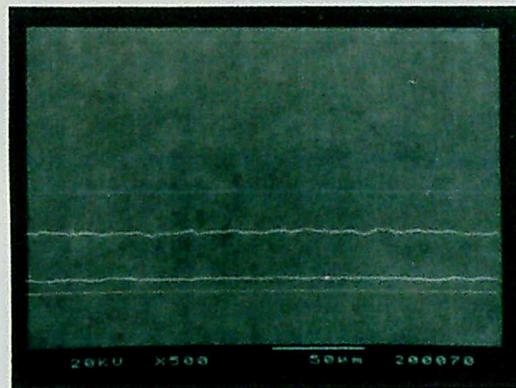
SPS (500°C, 30MPa, 10min)



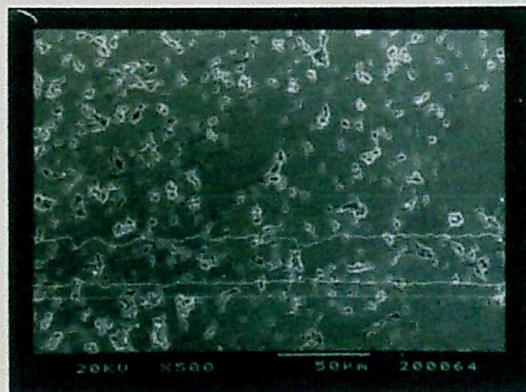
SPS (700°C, 30MPa, 10min)



SPS (550°C, 30MPa, 10min)



SPS (800°C, 30MPa, 10min)

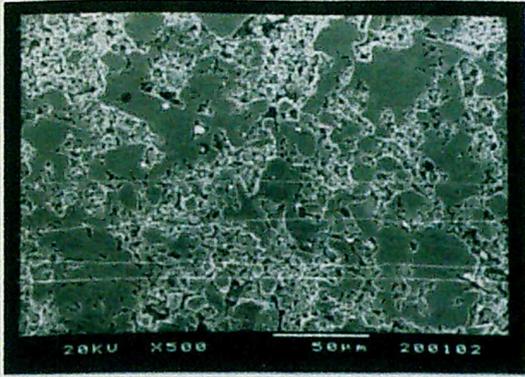


SPS (600°C, 30MPa, 10min)

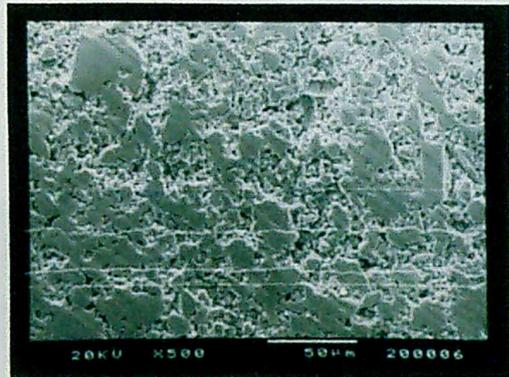


SPS (800°C, 30MPa, 2min)

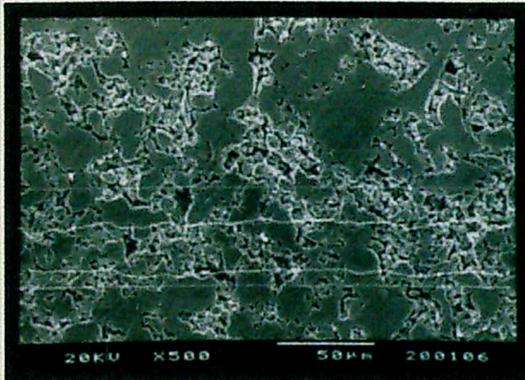
図 4-46 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



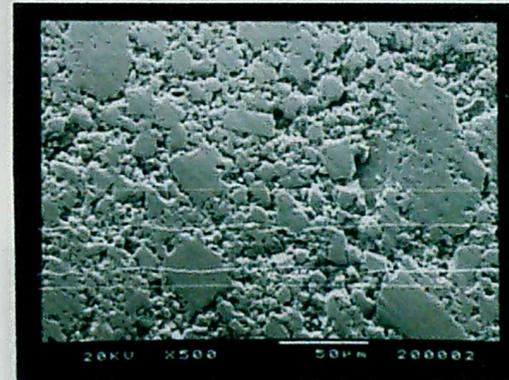
HP (500°C, 50MPa, 2h)



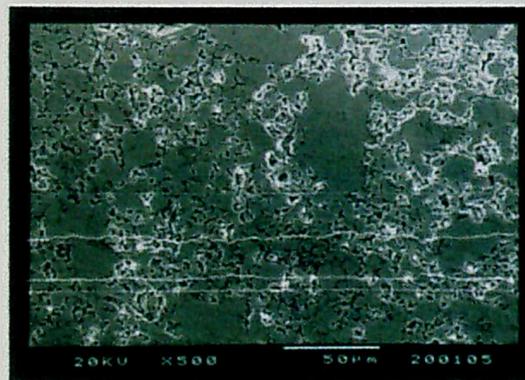
SPS (500°C, 50MPa, 5min)



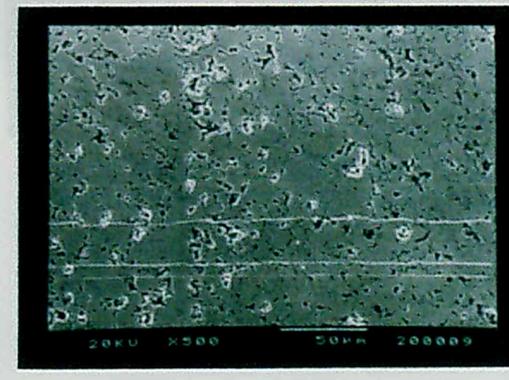
HP (550°C, 50MPa, 2h)



SPS (550°C, 50MPa, 5min)

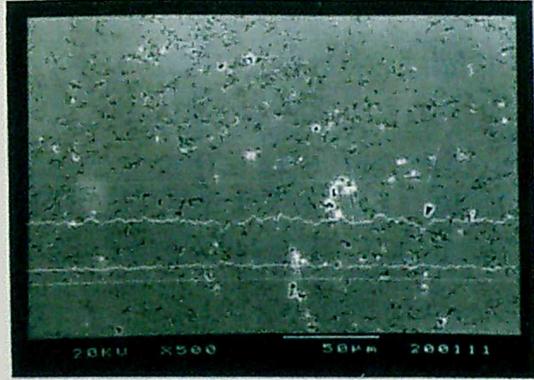


HP (600°C, 50MPa, 2h)



SPS (600°C, 50MPa, 5min)

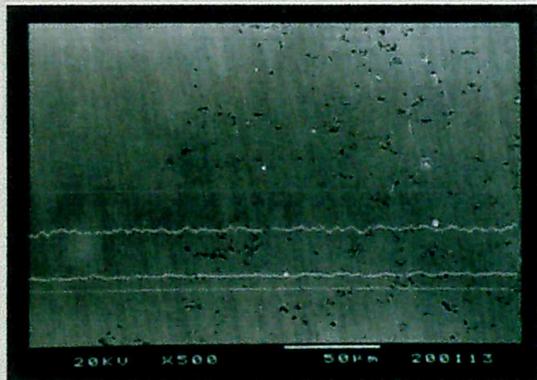
図 4-47 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



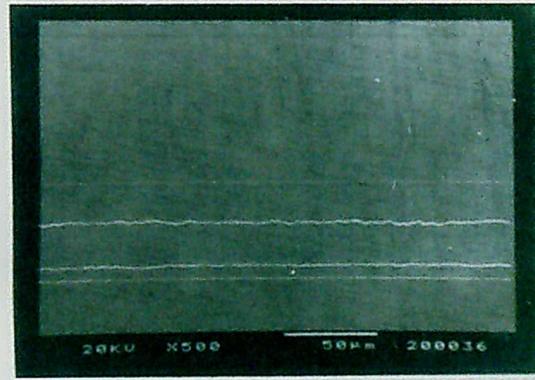
HP (700°C, 50MPa, 2h)



SPS (700°C, 50MPa, 5min)

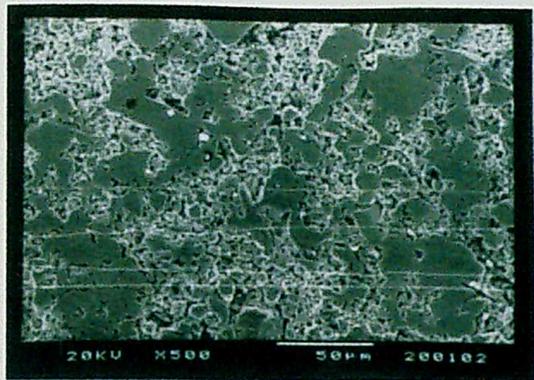


HP (800°C, 50MPa, 2h)



SPS (800°C, 50MPa, 5min)

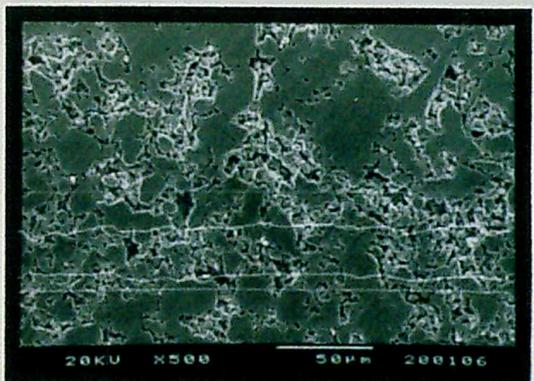
図 4-48 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



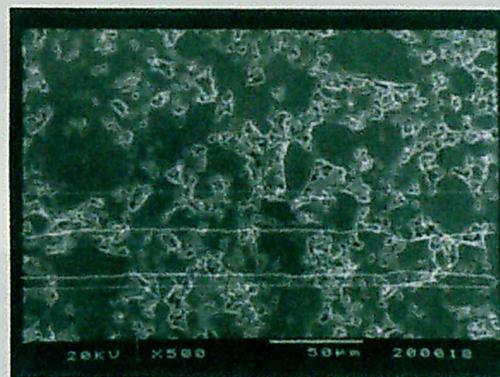
HP (500°C, 50MPa, 2h)



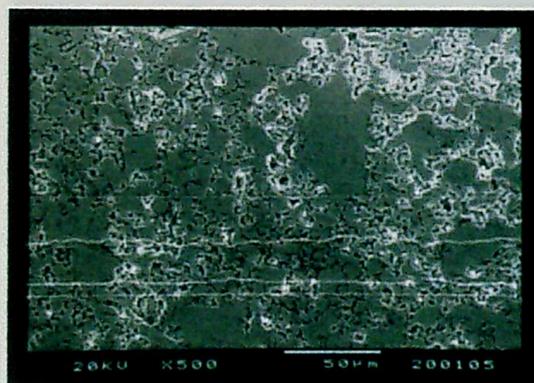
SPS (500°C, 50MPa, 10min)



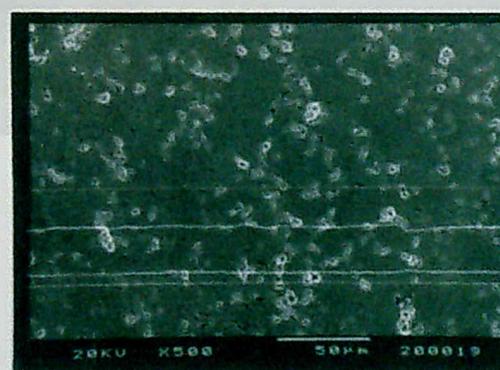
HP (550°C, 50MPa, 2h)



SPS (550°C, 50MPa, 10min)

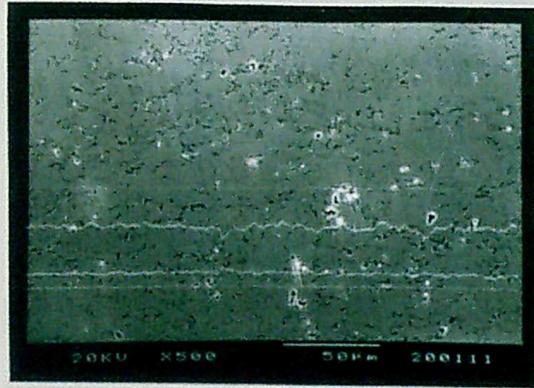


HP (600°C, 50MPa, 2h)

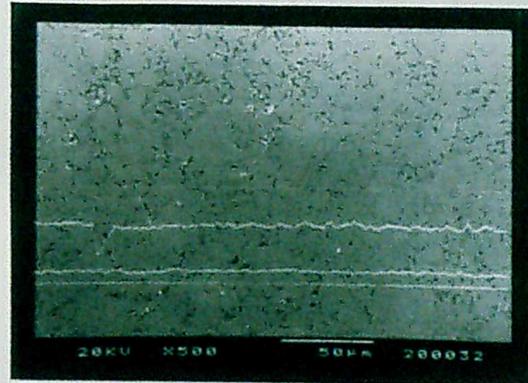


SPS (600°C, 50MPa, 10min)

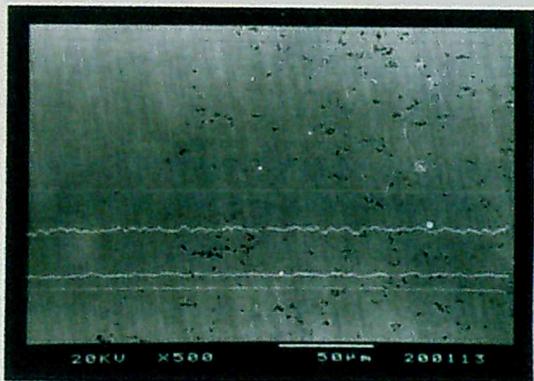
図 4-49 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



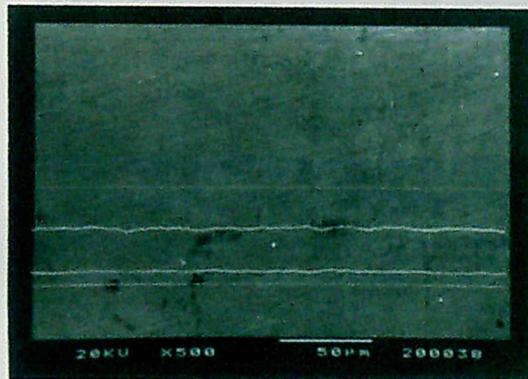
HP (700°C, 50MPa, 2h)



SPS (700°C, 50MPa, 10min)



HP (800°C, 50MPa, 2h)

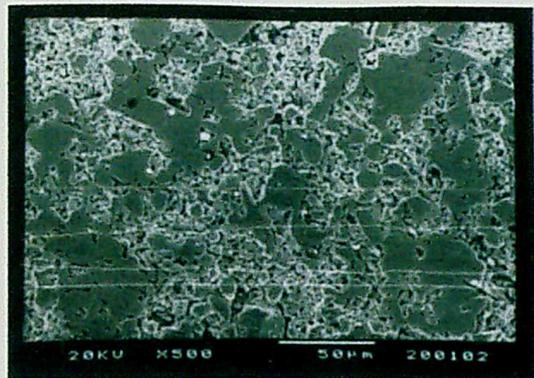


SPS (800°C, 50MPa, 10min)

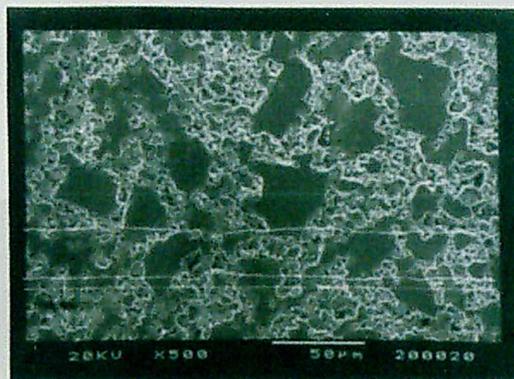
HP (800°C, 50MPa, 2h)

SPS (800°C, 50MPa, 15min)

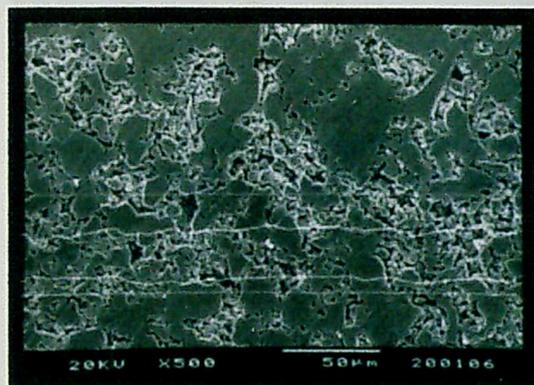
図 4-50 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



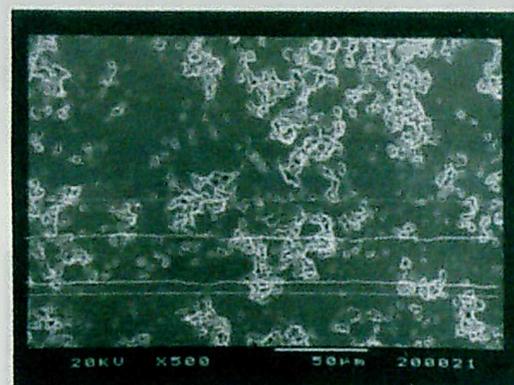
HP (500°C, 50MPa, 2h)



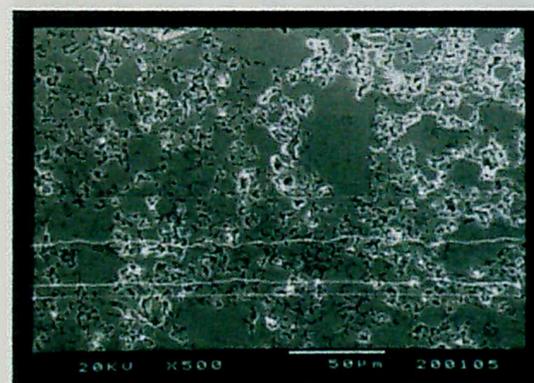
SPS (500°C, 50MPa, 15min)



HP (550°C, 50MPa, 2h)



SPS (550°C, 50MPa, 15min)



HP (600°C, 50MPa, 2h)



SPS (600°C, 50MPa, 15min)

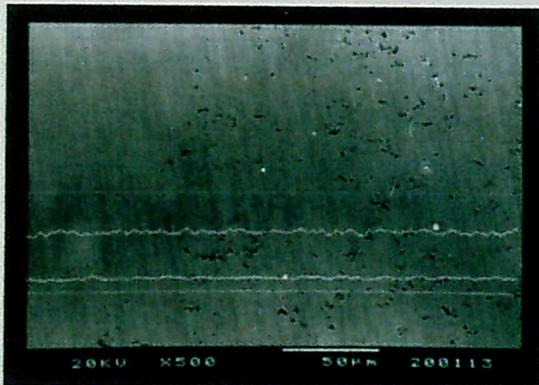
図 4-51 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



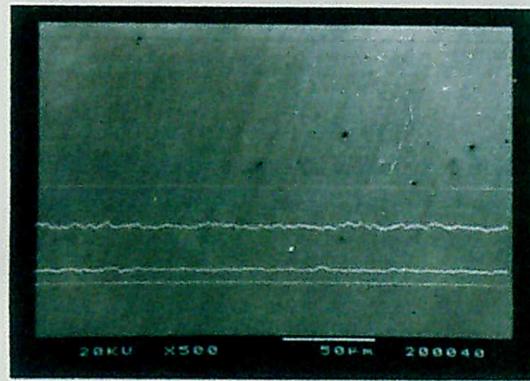
HP (700°C, 50MPa, 2h)



SPS (700°C, 50MPa, 15min)

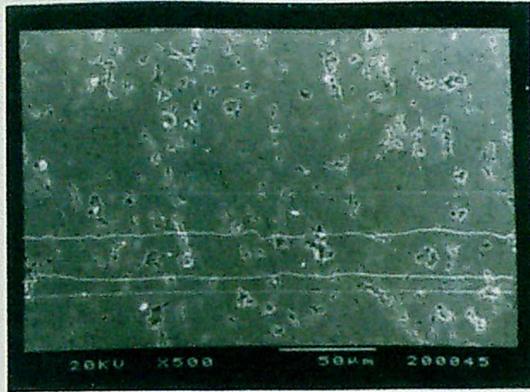


HP (800°C, 50MPa, 2h)

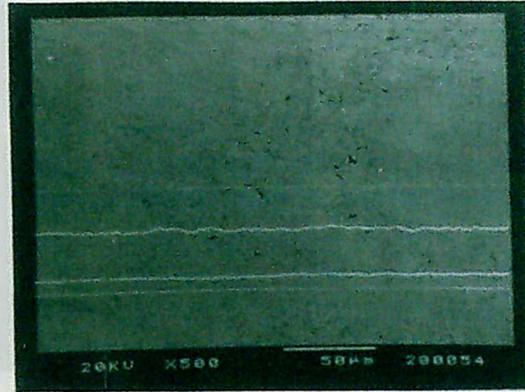


SPS (800°C, 50MPa, 15min)

図 4-52 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



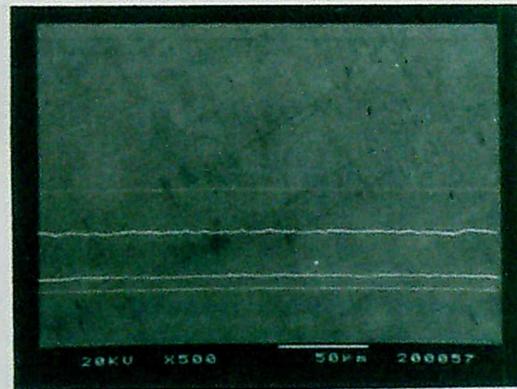
SPS (500°C, 50MPa, 5min)



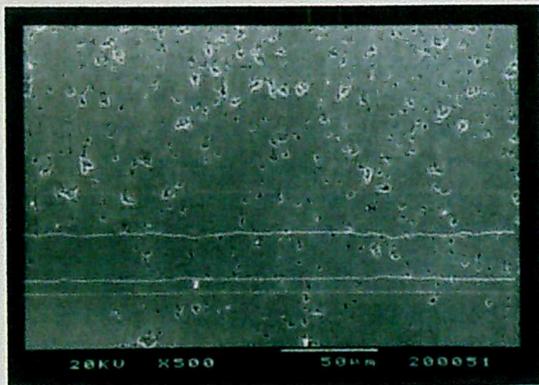
SPS (700°C, 50MPa, 5min)



SPS (550°C, 50MPa, 5min)

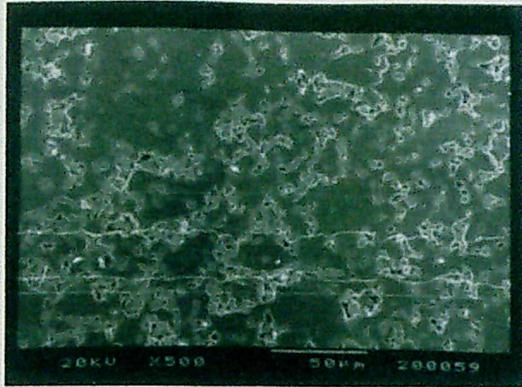


SPS (800°C, 50MPa, 5min)

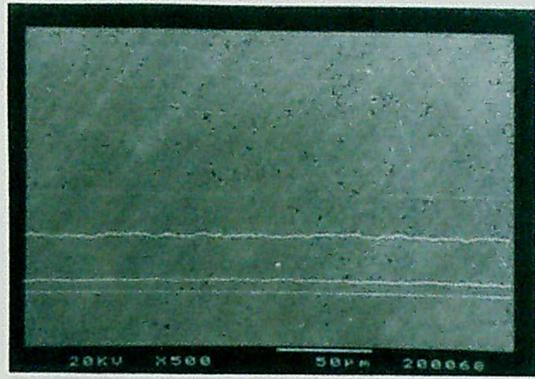


SPS (600°C, 50MPa, 5min)

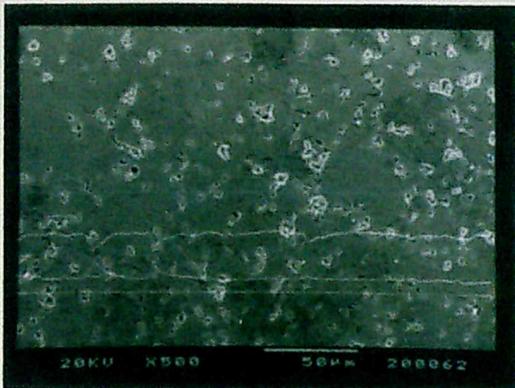
図 4-53 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



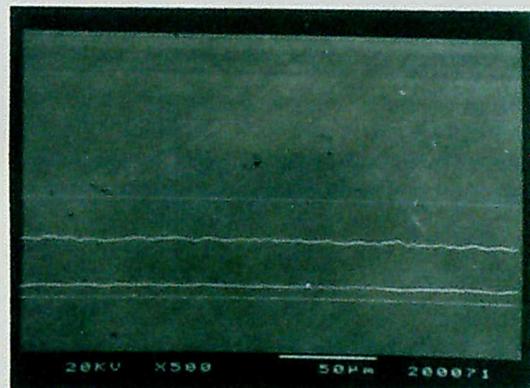
SPS (500°C, 50MPa, 10min)



SPS (700°C, 50MPa, 10min)



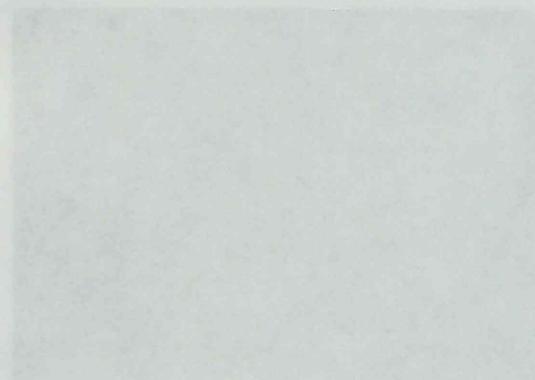
SPS (550°C, 50MPa, 10min)



SPS (800°C, 50MPa, 10min)

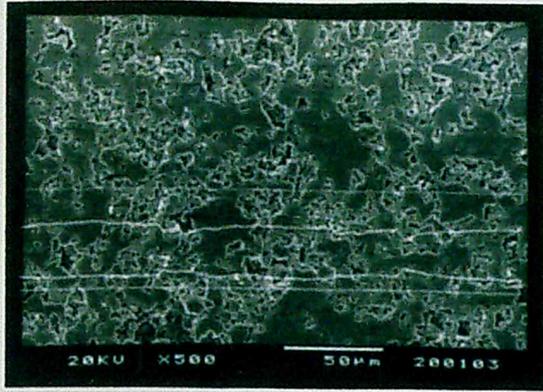


SPS (600°C, 50MPa, 10min)

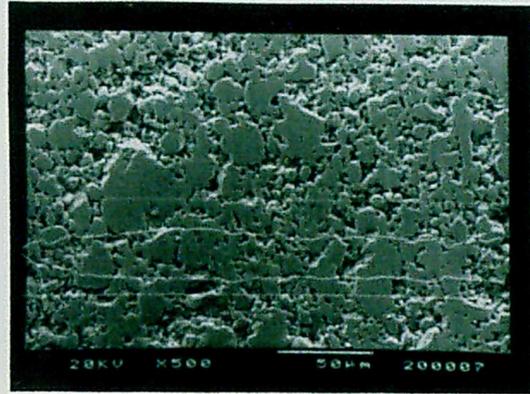


SPS (600°C, 50MPa, 2min)

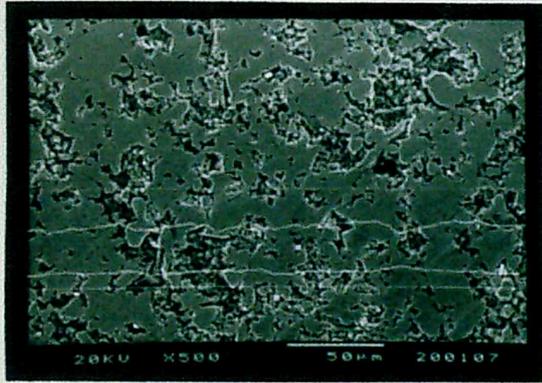
図 4-54 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



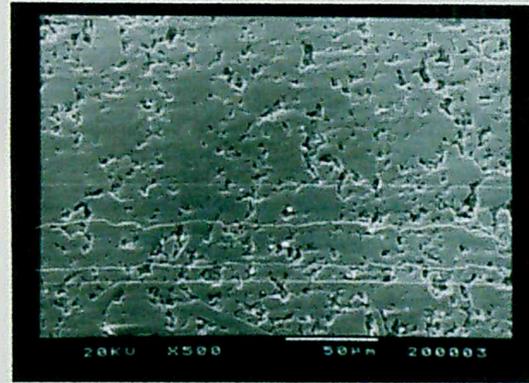
HP (500°C, 70MPa, 2h)



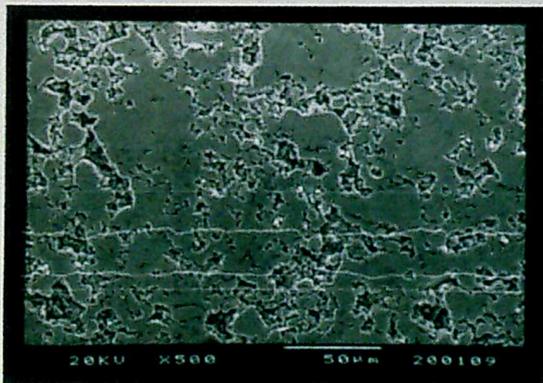
SPS (500°C, 70MPa, 5min)



HP (550°C, 70MPa, 2h)



SPS (550°C, 70MPa, 5min)

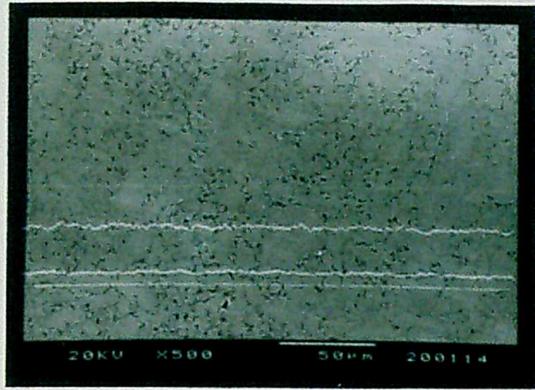


HP (600°C, 70MPa, 2h)

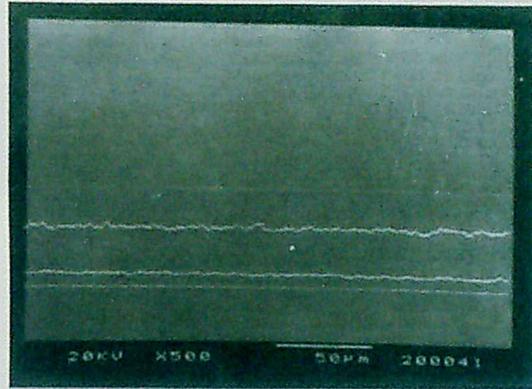


SPS (600°C, 70MPa, 5min)

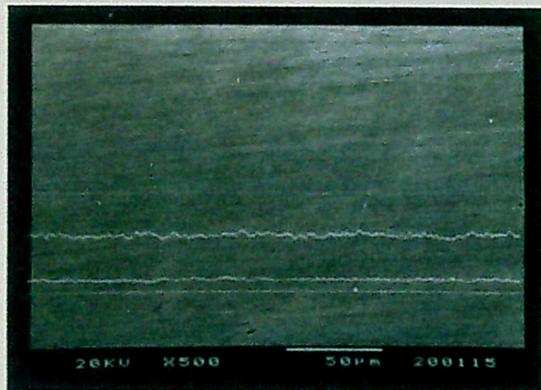
図 4-55 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



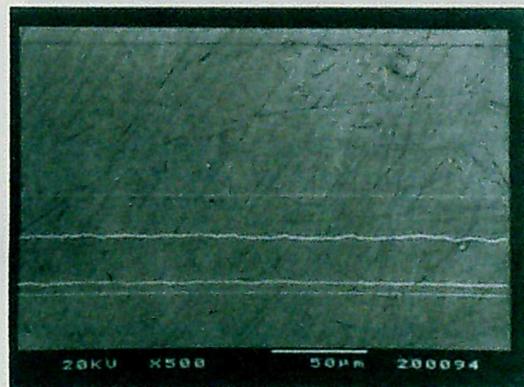
HP (700°C, 70MPa, 2h)



SPS (700°C, 70MPa, 5min)

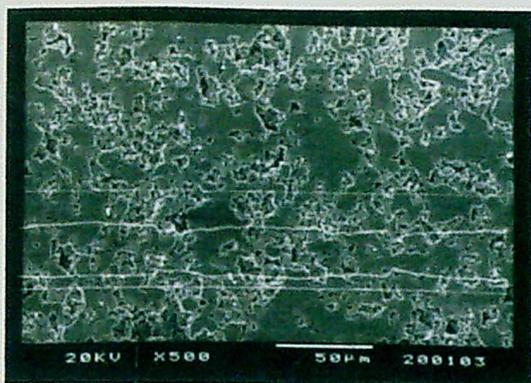


HP (800°C, 70MPa, 2h)

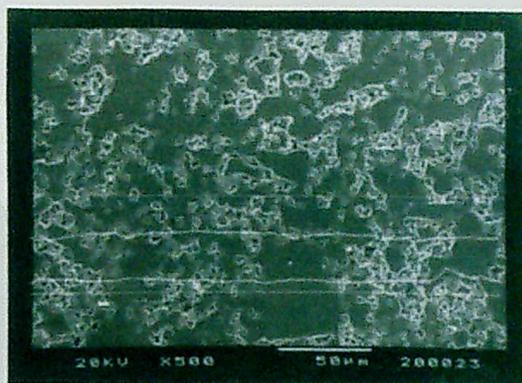


SPS (800°C, 70MPa, 5min)

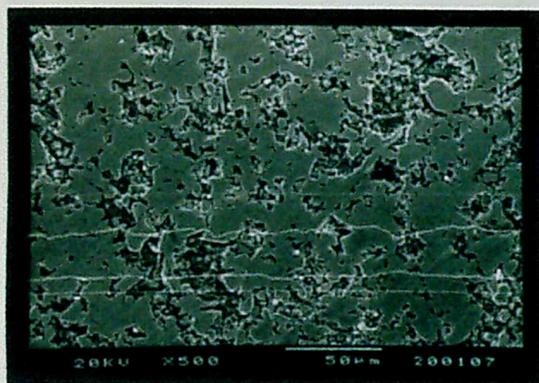
図 4-56 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



HP (500°C, 70MPa, 2h)



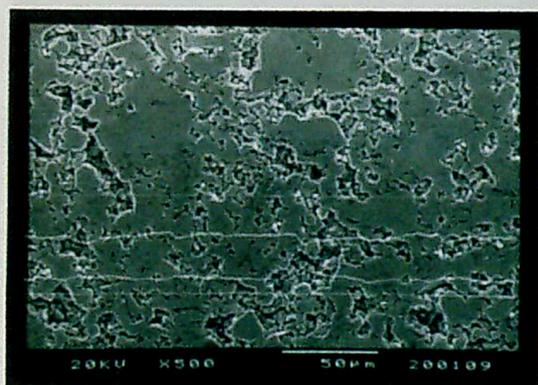
SPS (500°C, 70MPa, 10min)



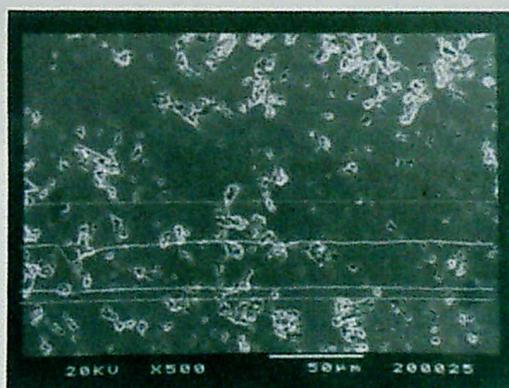
HP (550°C, 70MPa, 2h)



SPS (550°C, 70MPa, 10min)



HP (600°C, 70MPa, 2h)

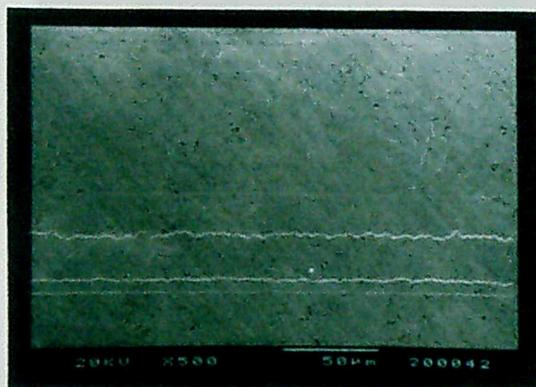


SPS (600°C, 70MPa, 10min)

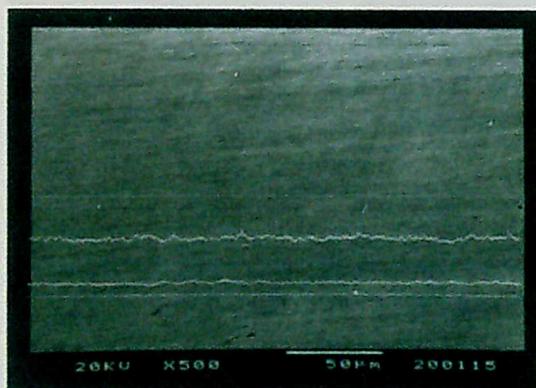
図 4-57 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



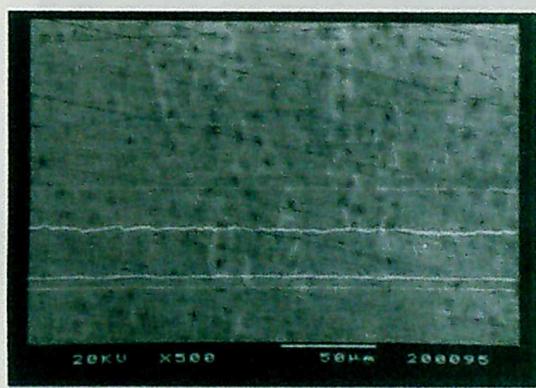
HP (700°C, 70MPa, 2h)



SPS (700°C, 70MPa, 10min)

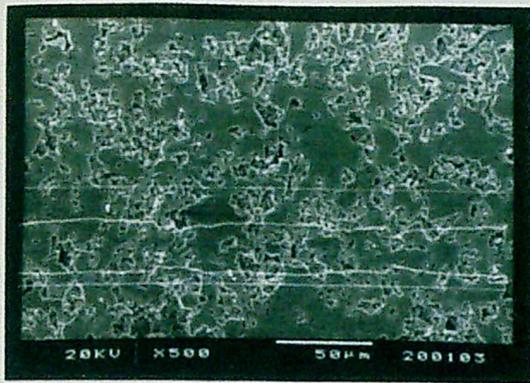


HP (800°C, 70MPa, 2h)

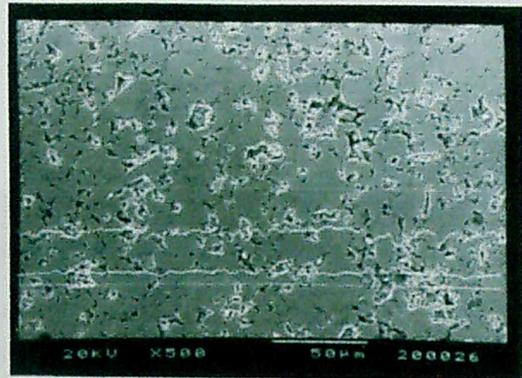


SPS (800°C, 70MPa, 10min)

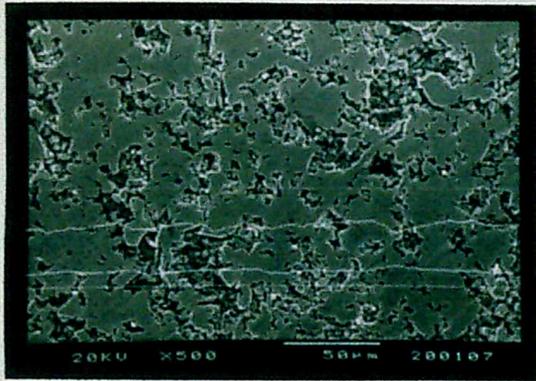
図 4-58 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 7min



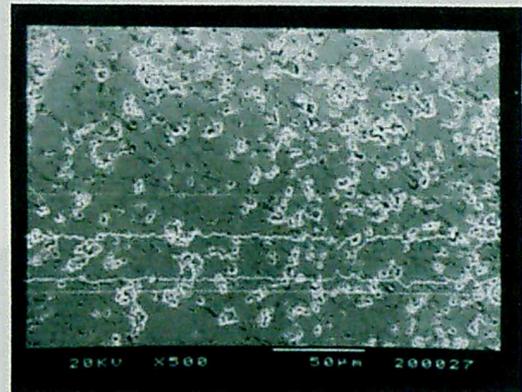
HP (500°C, 70MPa, 2h)



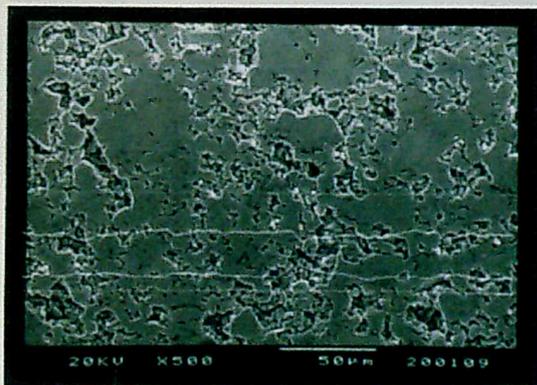
SPS (500°C, 70MPa, 15min)



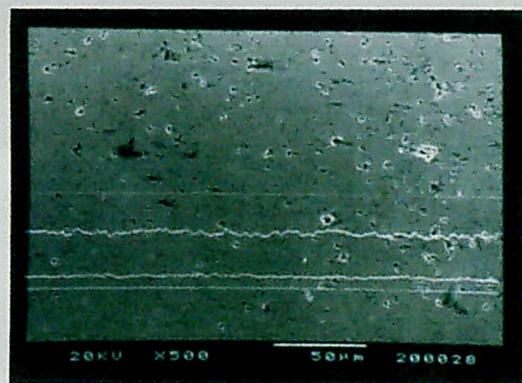
HP (550°C, 70MPa, 2h)



SPS (550°C, 70MPa, 15min)



HP (600°C, 70MPa, 2h)

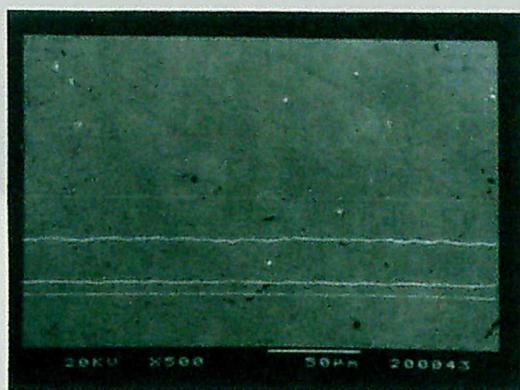


SPS (600°C, 70MPa, 15min)

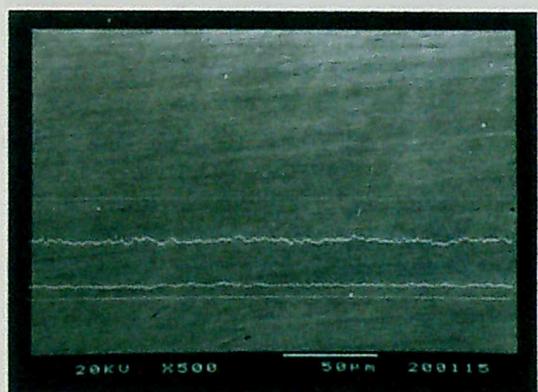
図 4-59 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
昇温時間 7min



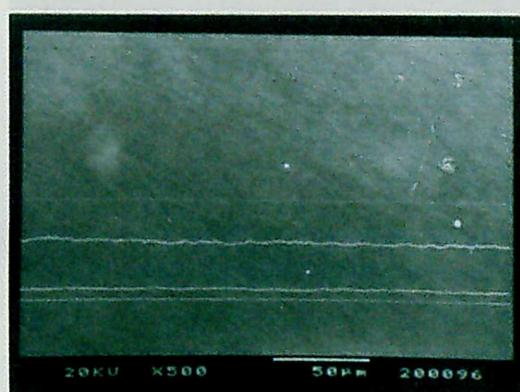
HP (700°C, 70MPa, 2h)



SPS (700°C, 70MPa, 15min)



HP (800°C, 70MPa, 2h)



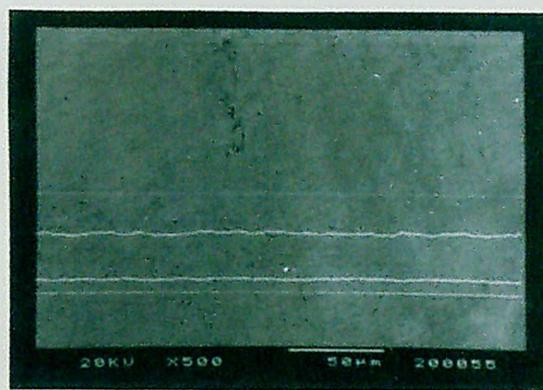
SPS (800°C, 70MPa, 15min)

SPS (600°C, 70MPa, 5min)

図 4-60 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
昇温時間 7min



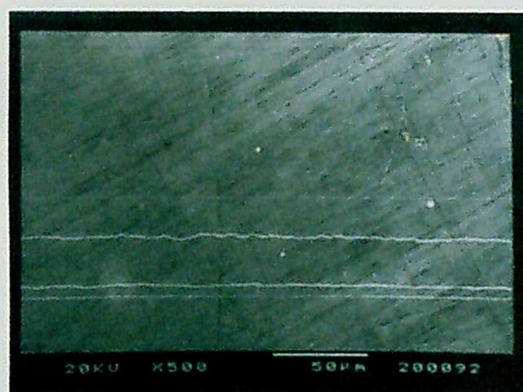
SPS (500°C, 70MPa, 5min)



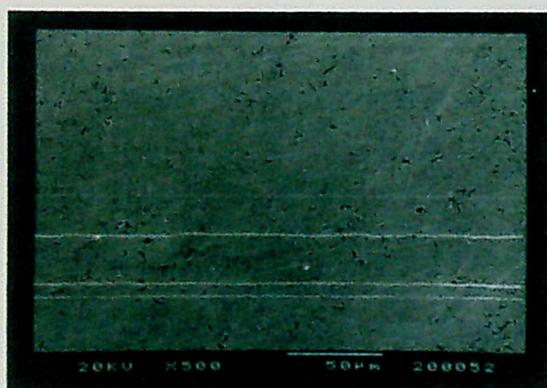
SPS (700°C, 70MPa, 5min)



SPS (550°C, 70MPa, 5min)

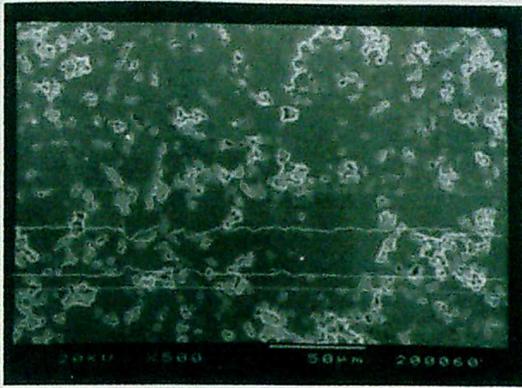


SPS (800°C, 70MPa, 5min)

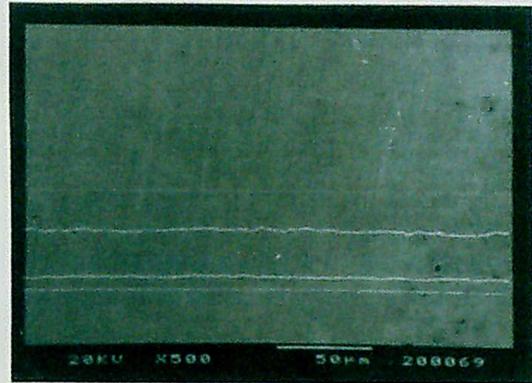


SPS (600°C, 70MPa, 5min)

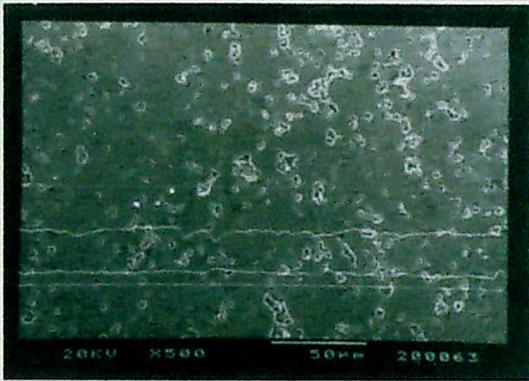
図 4-61 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



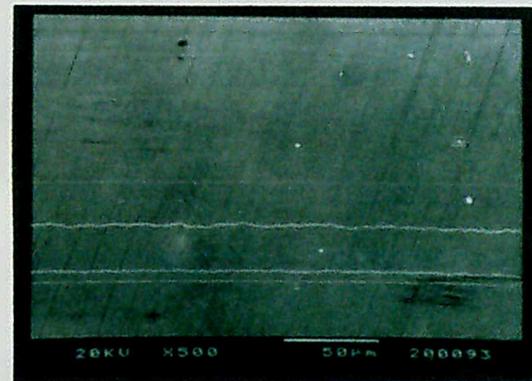
SPS (500°C, 70MPa, 10min)



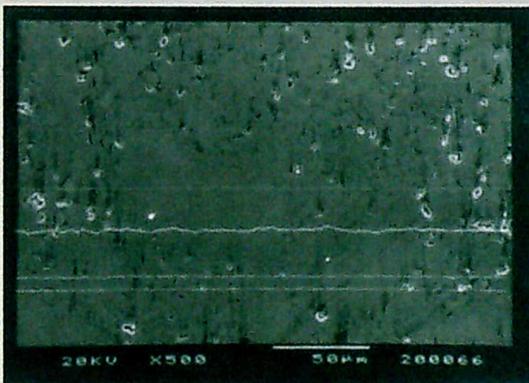
SPS (700°C, 70MPa, 10min)



SPS (550°C, 70MPa, 10min)

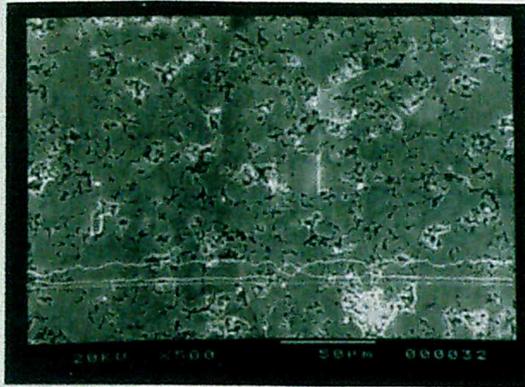


SPS (800°C, 70MPa, 10min)

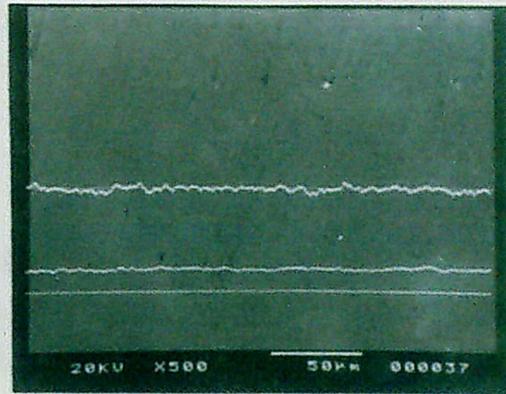


SPS (600°C, 70MPa, 10min)

図 4-62 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 焼結体の SEM 写真
SPS 昇温時間 2min



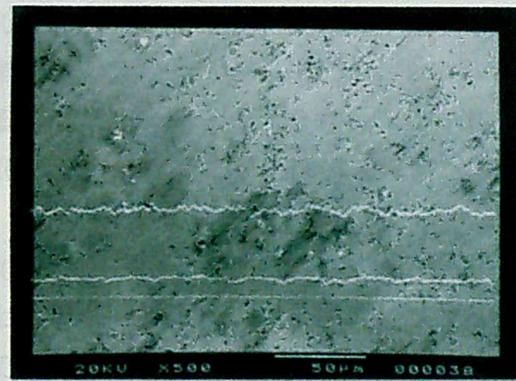
100MPa



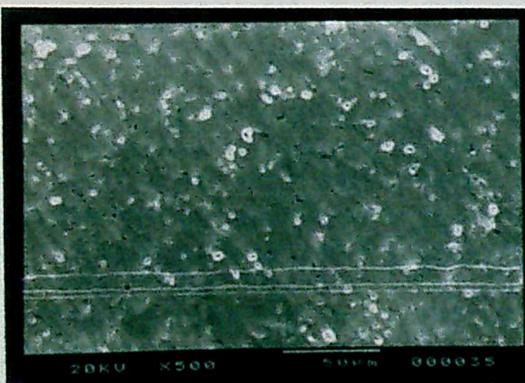
400MPa



200MPa



500MPa



300MPa

図 4-63 MA した Cu-33at%Al 粉末の HP 加圧反応焼結体の SEM 写真
(500°C, 400MPa, 2h)

4.7 EDX+X線回折による分析結果

図 4-64~71 は MA 粉末の SPS, HP 加圧反応焼結体の X 線回折結果を示す。X 線回折により検出された図中の回折角 2θ のピーク角と表 3-13 に示す回折角とを比較し、生成された金属間化合物を検討する。また、この結果をもとに決定した金属間化合物を図中に記号で記す。

4.7.1 温度

図 4-64, 65 は MA 粉末を SPS により加圧反応焼結した焼結体の X 線回折結果を示す。面圧 50MPa, 昇温時間 7 分, 保持時間 5 分での温度変化による金属間化合物の生成の可能性を調べた。500~800℃までみても生成している金属間化合物は、CuAl, Cu_9Al_4 の 2 種類であることがわかる。また、どの温度においてもほぼ同じピーク角を有し、同じ金属間化合物を有していることがわかる。EDX による分析により 500℃, 800℃においてそれぞれの原子比を調べても Cu:Al=58.93:41.07, 62.98:37.02 となっており、500℃では CuAl と Cu_9Al_4 が比較的同じ割合で混在しており、800℃では Cu_9Al_4 の方が CuAl に比べ多く存在しているのではないかと考えられる。しかし、X 線回折では生成している金属間化合物の定量化、分布を調べることはできない。

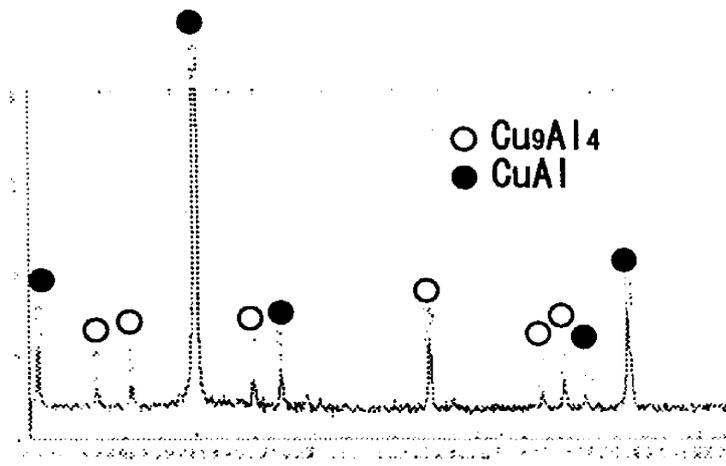
4.7.2 保持時間

図 4-66, 67 より面圧 50MPa, 焼結温度 600℃での SPS (昇温時間 7 分, 保持時間 5, 10, 15 分), HP (保持時間 2 時間) による加圧反応焼結での金属間化合物の生成について検討する。ここでは、SPS と HP で生成する金属間化合物の比較を行うとともに、SPS における保持時間変化による影響についても調べた。生成している金属間化合物は、SPS, HP ともに CuAl, Cu_9Al_4 であることがわかる。EDX 分析から HP 焼結体, 保持時間 5 分の SPS 焼結体では、成分線により SEM 写真内でも部分的に Cu-Al 原子比が異なるが、保持時間 10, 15 分の SPS 焼結体では Cu-Al 原子比がほぼ一定であり、その比は 68.5:34.5 と Cu_9Al_4 生成の可能性を示している。図 4-68, 69 は焼結温度 800℃での SPS, HP による加圧反応焼結体の X 線回折結果である。ここでも生成している金属間化合物は、SPS, HP ともに CuAl, Cu_9Al_4 である。800℃においては相対密度、硬さに保持時間の影響があまりなかったように、EDX 分析結果にも影響はなかった。

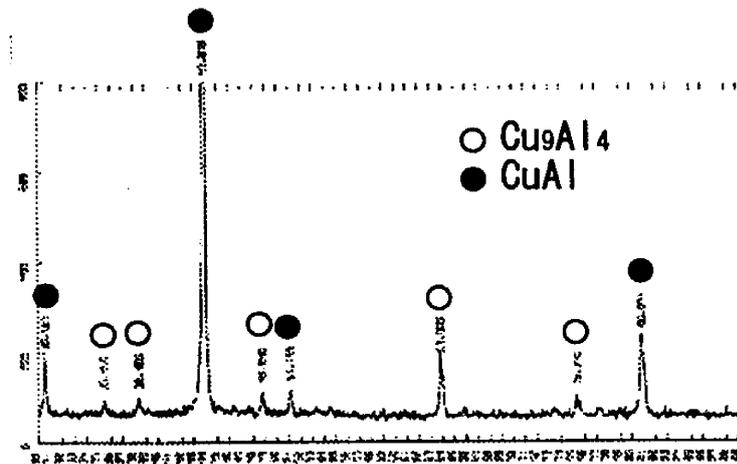
4.7.3 昇温時間

図 4-70, 71 は面圧 50MPa, 焼結温度 500, 800℃での SPS (昇温時間 2, 7 分, 保持時間 5 分) による加圧反応焼結体の X 線回折結果を示す。生成している金属間化合物は 500, 800℃ともに CuAl, Cu_9Al_4 で昇温時間によらず同様である。EDX 分析による SEM 写真内での原子比は、500℃, 保持時間 7 分で 59.72:40.28, 2 分で 59.57:40.43 とほとんど同じである。800℃においても保持時間 7 分で 63.35:36.65, 2 分で 63.44:36.56 とほぼ等しい。

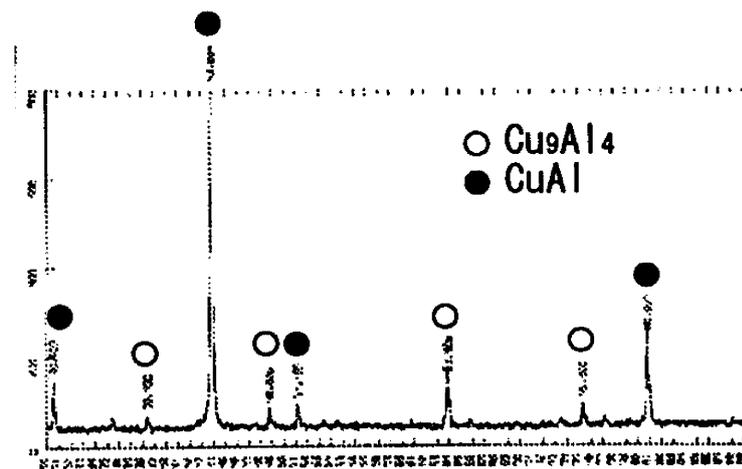
これらの結果から SPS, HP において生成する金属間化合物は, 温度 (500~800℃) や保持時間, 昇温時間にかかわらず CuAl , Cu_9Al_4 であることがわかった. 組織に関しては, 焼結体全体での分析ではないが SEM 写真内では一様な反応組織であることが確認できた.



(a) 500°C

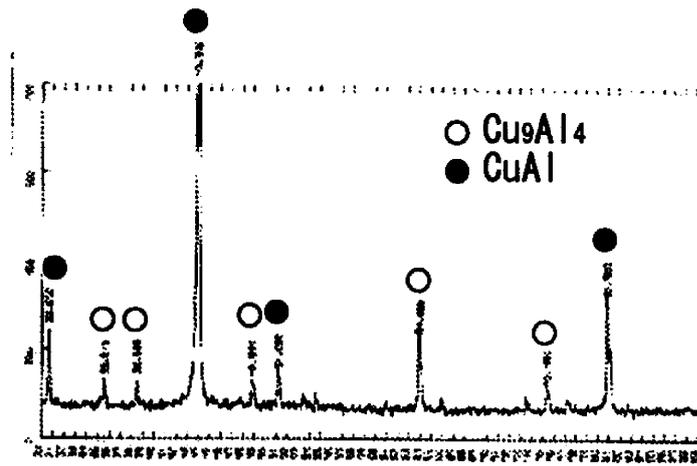


(b) 550°C

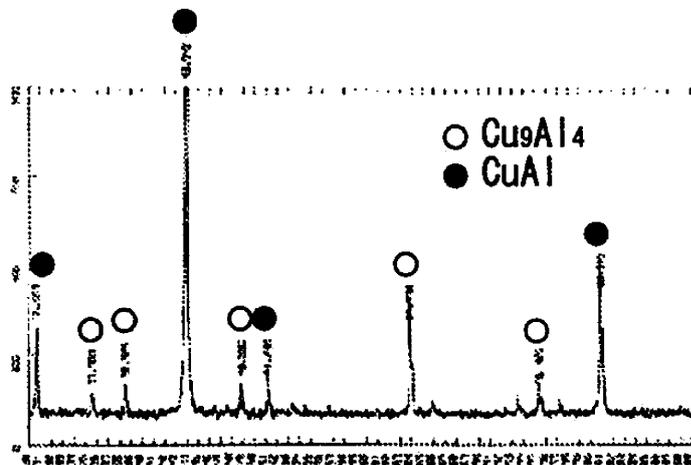


(c) 600°C

図 4-64 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果
(50MPa, 5min, 昇温時間 7min)

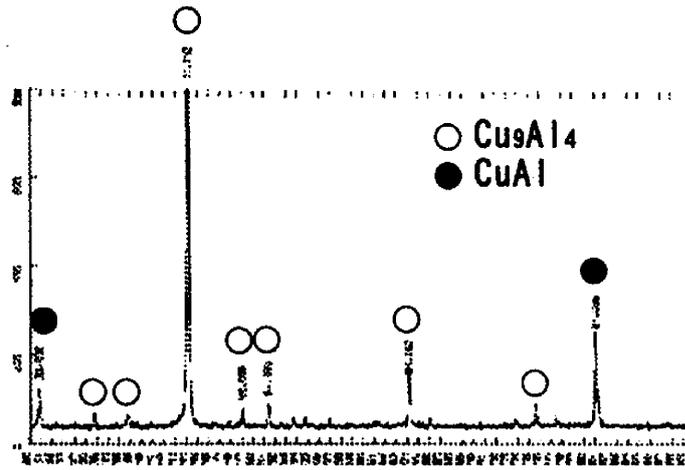


(d) 700°C

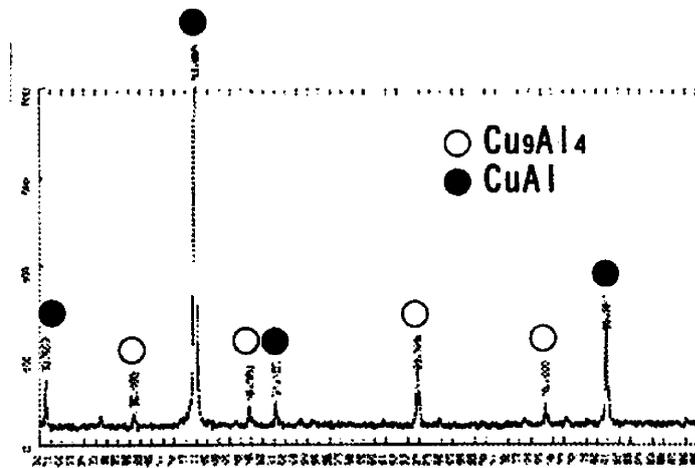


(e) 800°C

図 4-65 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果
(50MPa, 5min, 昇温時間 7min)

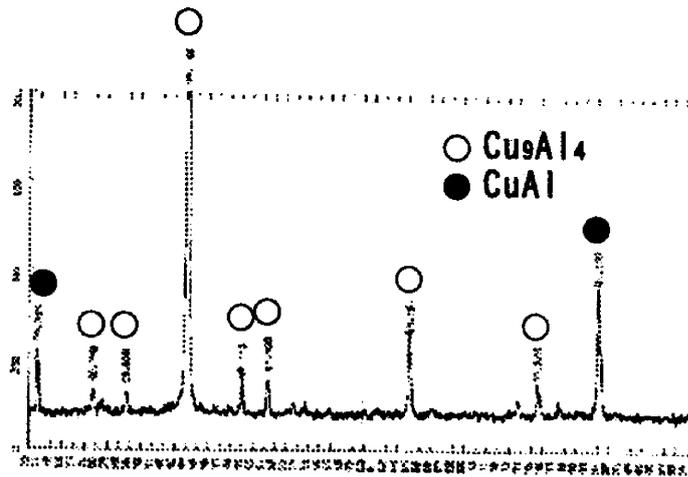


(a) HP保持時間 2h

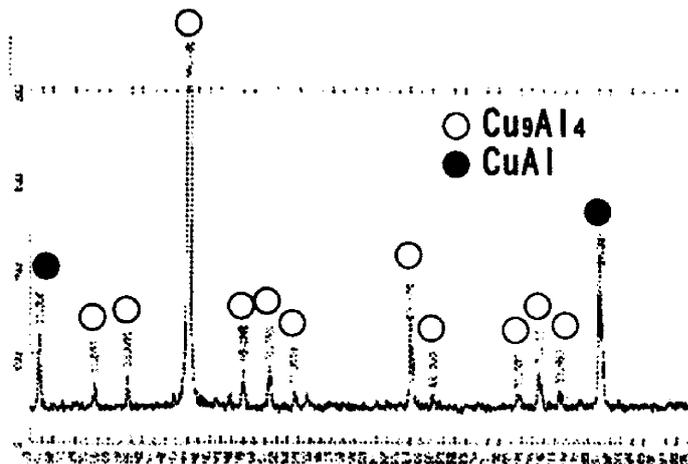


(b) SPS保持時間 5min

図 4-66 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果 (600°C, 50MPa)

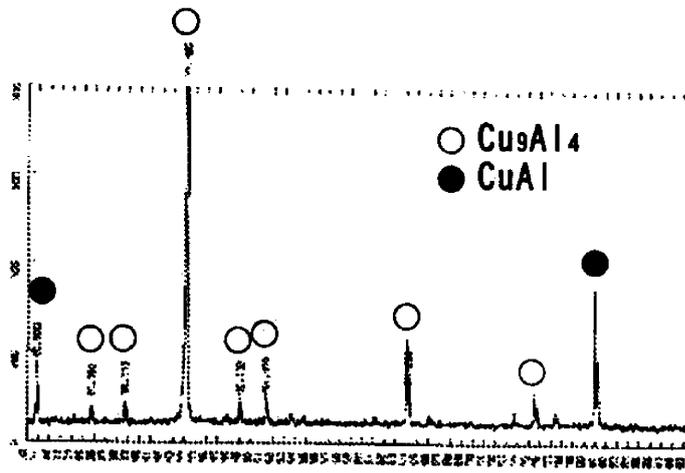


(c) SPS保持時間 10min

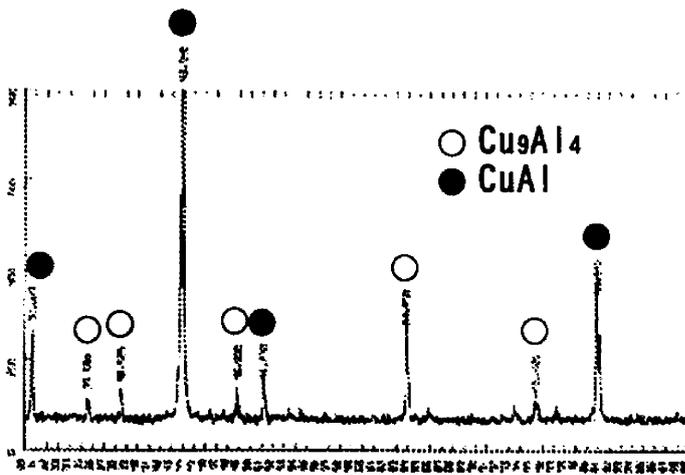


(d) SPS保持時間 15min

図 4-67 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果 (600°C, 50MPa)

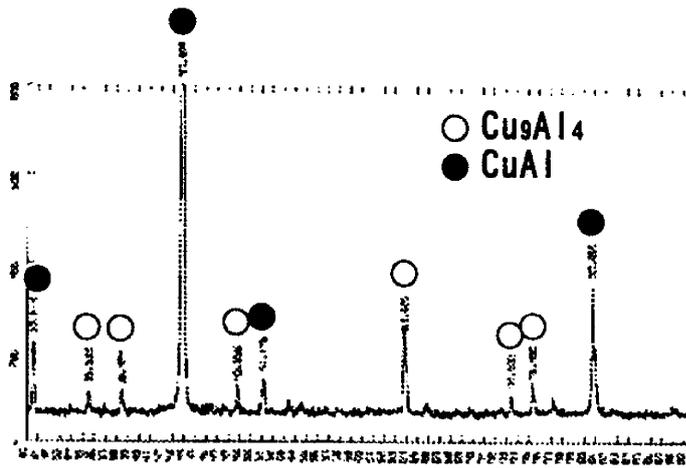


(a) HP保持時間 2h

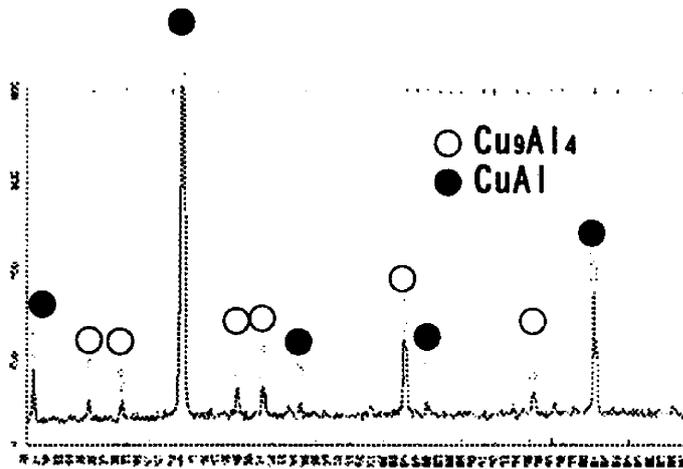


(b) SPS保持時間 5min

図 4-68 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果 (800°C, 50MPa)

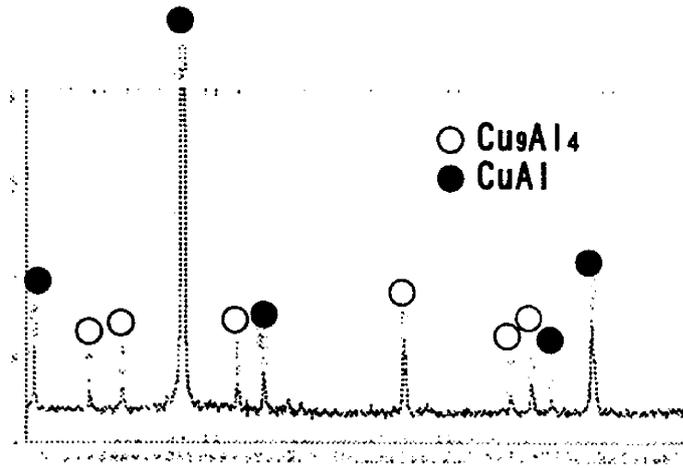


(c) SPS保持時間 10min

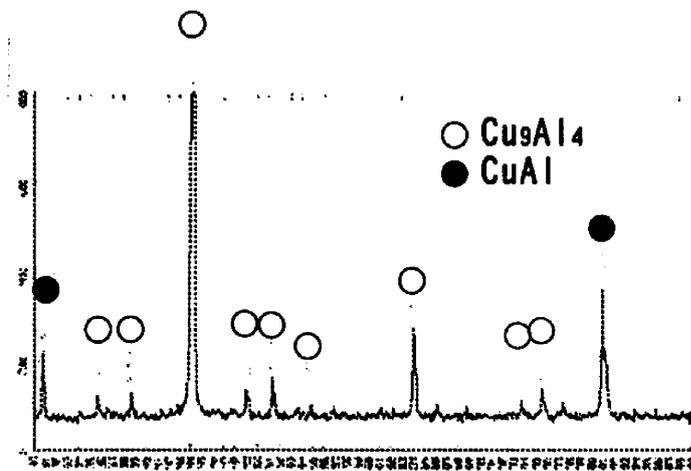


(d) SPS保持時間 15min

図 4-69 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果
(800℃, 50MPa)

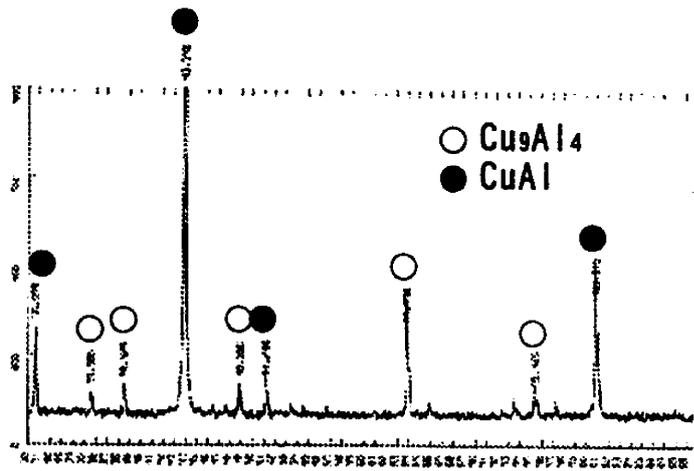


(a) 昇温時間 7min

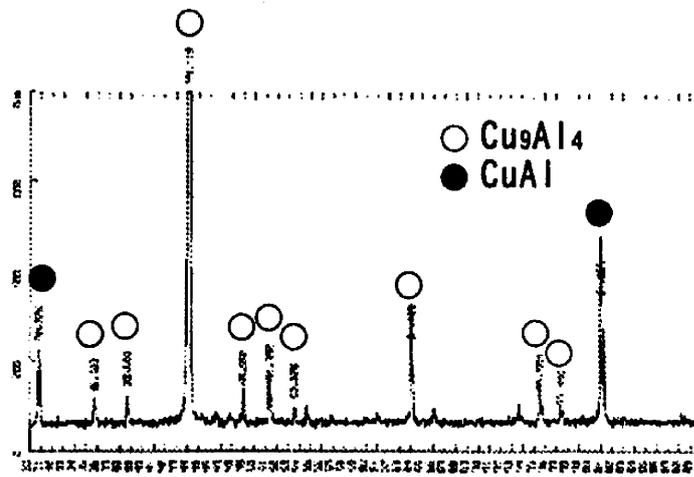


(b) 昇温時間 2min

図 4-70 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果
(500°C, 50MPa, 保持時間 5min)



(a) 昇温時間 7min



(b) 昇温時間 2min

図 4-71 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果 (800°C, 50MPa, 保持時間 5min)

5 総合的考察

5.1 成形特性の比較検討

前章では Cu-33at%Al MA 粉末の SPS, HP 加圧反応焼結体の硬さ, 破壊応力, 相対密度に及ぼす面圧, 焼結温度, 保持時間の影響について報告してきた。以前の研究では, HP において SPS と比べて高面圧 (100~500MPa) での加圧反応焼結を行ってきた。本章ではそれらの研究で得られた結果を含め, SPS 法, HP 法による成形特性について総合的に比較検討する。

図 5-1~5-9 は相対密度と硬さおよび破壊応力の結果を併示する。これまでの研究からも MA 粉末の加圧反応焼結体の機械的特性に直接影響を及ぼしているのは焼結体内に含まれるポアであると考えられ, 本研究においても同じことがいえる。反応焼結法では一般にポアの形成と膨れが生じやすいため焼結中の加圧によるポアと膨れの抑制が必要である。

5.1.1 面圧の影響

図 5-1 は MA 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響, 図 5-2 は硬さに及ぼす面圧の影響を示す。ちなみに SPS の結果については, 各条件において最も優良であった昇温時間 2 分, 保持時間 10 分で加圧反応焼結したものを採用した。両図から相対密度と硬さの増減はよく対応していることがわかる。SPS 焼結体は同じ面圧の HP 焼結体に比べて相対密度, 硬さにおいて優れているが, 500℃の条件においては, 70MPa での SPS 焼結体は 300MPa 以上の面圧で加圧反応焼結した HP 焼結体より相対密度, 硬さが低い。これまでに述べたように SPS ではグラファイト製のダイスを使用しているためこれ以上の面圧負荷は問題であるが, グラファイトは耐熱性に優れ, 高温条件での使用が可能である。グラファイトダイスを用いた焼結温度 800℃の場合には, SPS, HP とともに高密度, 高強度な焼結体を得られている。SPS において 800℃, 50MPa では相対密度 104%, 硬さ HV=756.6 であり, HP により 500℃, 400MPa で得られた焼結体の 100.4%, HV=698 に比べても優れていることがわかる。HP についてもグラファイト製のダイスを用いることにより SPS とほぼ同様の焼結体を得られ, HP により低温, 高面圧で得られた焼結体が, SPS, HP においても高温, 低面圧で得られると考えられる。

5.1.2 温度の影響

SPS では使用しているダイスの材質から高面圧での加圧反応焼結は不可能であるが, 温度の増加による高密度化, 高強度化が期待できることがわかった。そこで図 5-3, 4 は MA 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす設定温度, 粉末内部温度の影響について示し, 図 5-5, 6 は硬さ, 図 5-7 は破壊応力について示す。SPS では温度の増加にともない硬さ, 破壊応力も増加しているが, この結果は相対密度に対する影響によ

く対応している。50MPa で同じ温度の HP 焼結体に比べ SPS 焼結体は、相対密度、硬さで優れているが、SPS における焼結温度は、ダイスの温度測定位置での温度であり粉末内部とは異なる。例えば、図 5-3 での 700℃の SPS 焼結体と 800℃の HP 焼結体の相対密度は 99.24%、100.1%とほぼ同じであるが、図 4-2 より SPS による焼結中の粉末中心部温度を考慮に入れると、設定温度と粉末内部温度の温度差だけグラフが右に移行し、図 5-4 に示すようになる。設定温度では温度差は 100℃であるが、SPS と HP の実質温度差はピーク値で 34℃、定常値で 63℃である。SPS 法では、HP 法に比べ低い温度での焼結が可能となるが、実際には設定温度で示されるほどの温度差はないと考えられる。図 5-5, 6 から硬さにおいても同様のことがいえるが、比較できるのは SPS, HP 共にグラファイトダイスを使用した場合においてである。

5.1.3 保持時間の影響

さらに SPS において注目すべきは焼結に要する時間の長さである。図 5-8, 9 は MA 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度、硬さに及ぼす保持時間の影響を示す。HP でも 500℃、400MPa の焼結条件で、800℃、50MPa の SPS 焼結体と同等の機械的特性を持った焼結体は得られているが、HP では昇温時間 1 時間、保持時間 2 時間を要する。しかし、SPS では昇温時間 2 分、保持時間 10 分と短時間での焼結が可能であることがわかった。

SPS, HP において加圧反応焼結条件に違いがあるものの、ほぼ同等の機械的特性を有する焼結体を得られることから、SPS 法は HP 法に比べ、直接通電で熱効率がよく、温度を急速に上げることが可能なため、短時間で高密度、高強度な焼結体を得ることができ、生産性の向上、コスト等の点で大きな利点をもつといえる。

以上の考察より、HP, SPS において完全に緻密化され高強度な焼結体を得られる加圧反応焼結条件を表 5-1 に示す。

表 5-1 HP, SPS の最適加圧反応焼結条件

	面圧 (MPa)	温度 (℃)	保持時間
HP (超硬ダイス)	400	500	2 時間
HP (グラファイトダイス)	70	800	2 時間
SPS	50	800	10 分

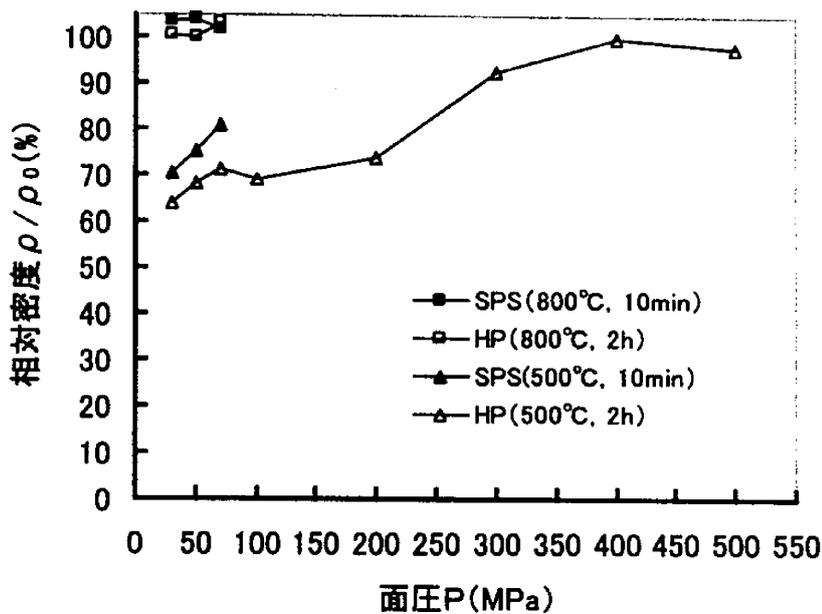


図 5-1 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす
面圧の影響 SPS 昇温時間 2min

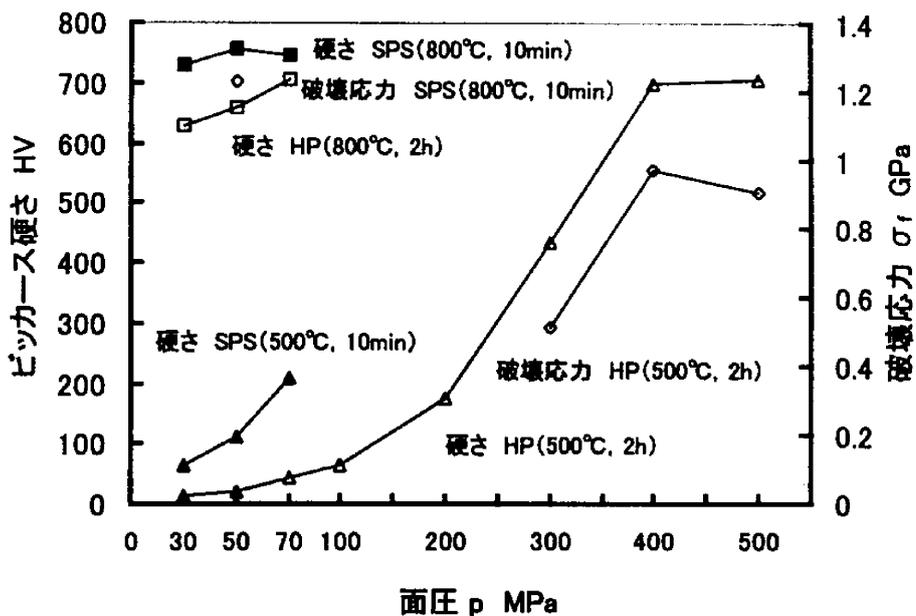


図 5-2 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さ, 破壊応力
に及ぼす面圧の影響 SPS 昇温時間 2min

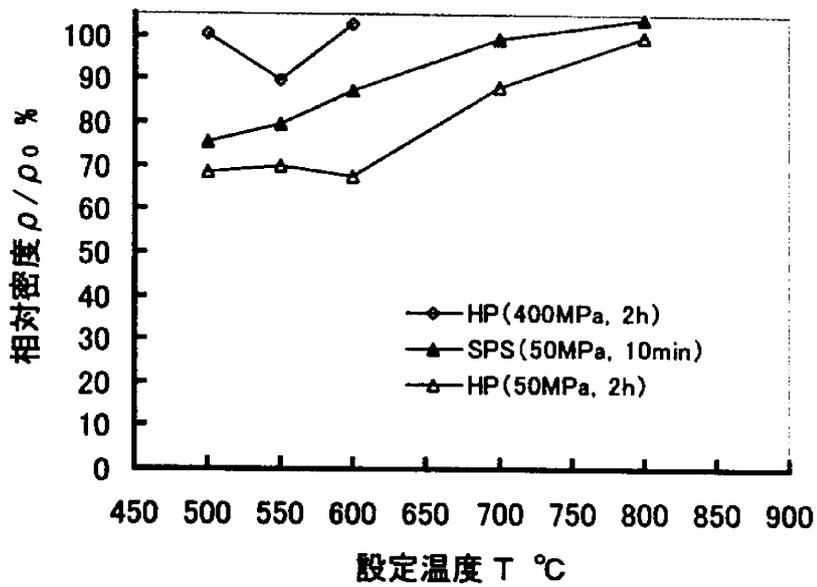


図 5-3 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす
設定温度の影響 SPS 昇温時間 2min

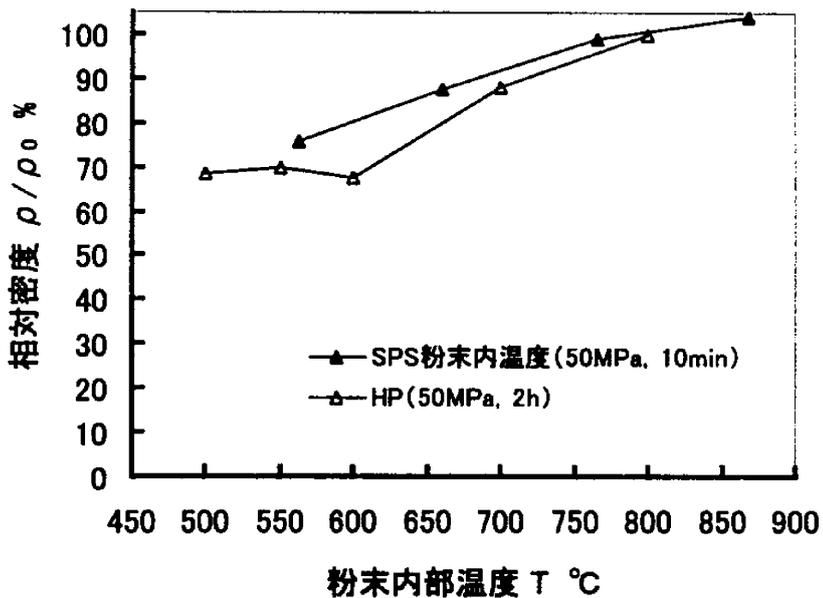


図 5-4 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす
粉末内部温度の影響 SPS 昇温時間 2min

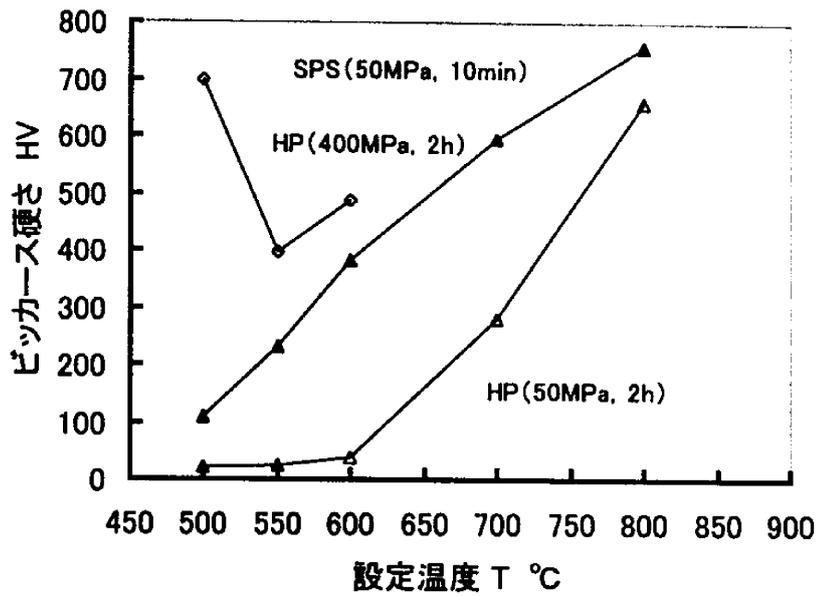


図 5-5 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす
設定温度の影響 SPS 昇温時間 2min

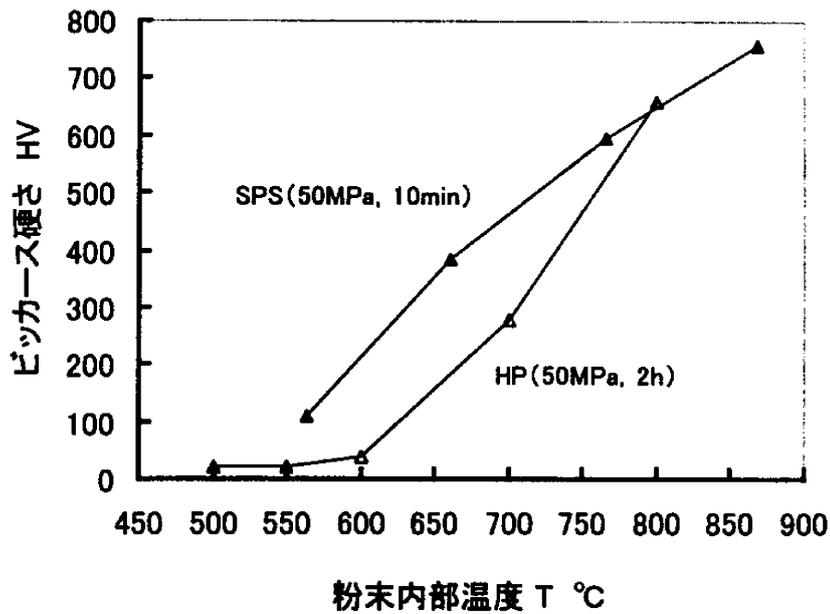


図 5-6 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす
粉末内部温度の影響 SPS 昇温時間 2min

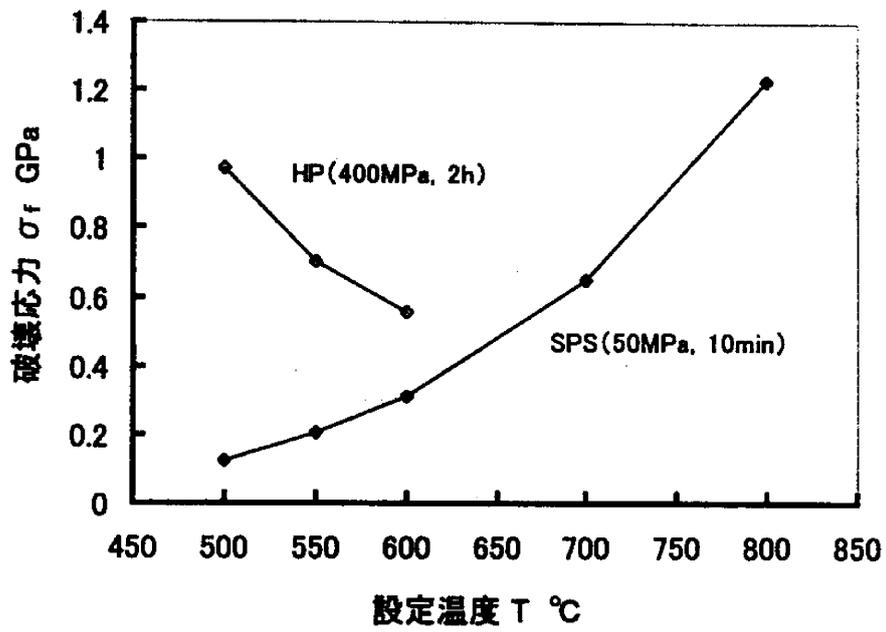


図 5-7 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の破壊応力に及ぼす温度の影響 SPS 昇温時間 2min

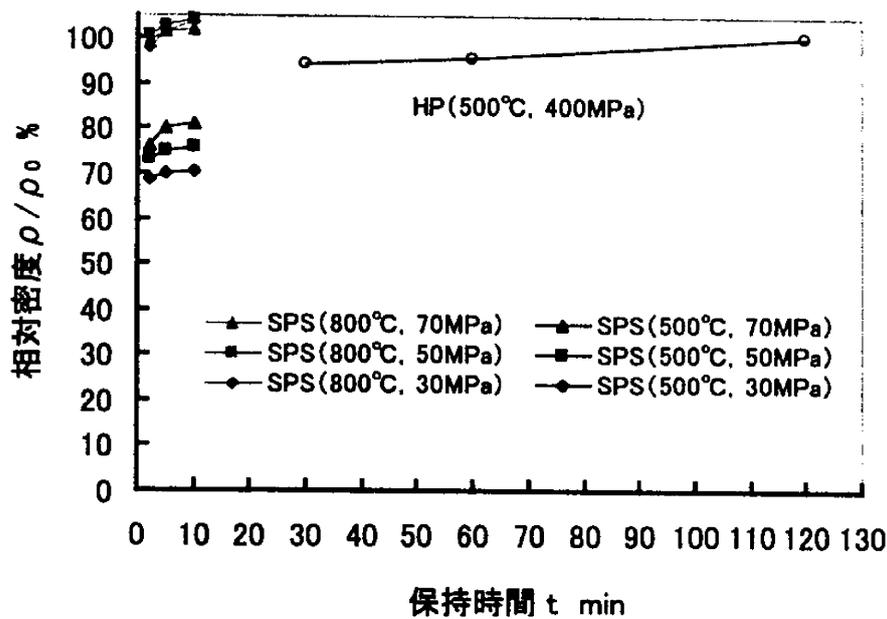


図 5-8 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の相対密度に及ぼす保持時間の影響 SPS 昇温時間 2min

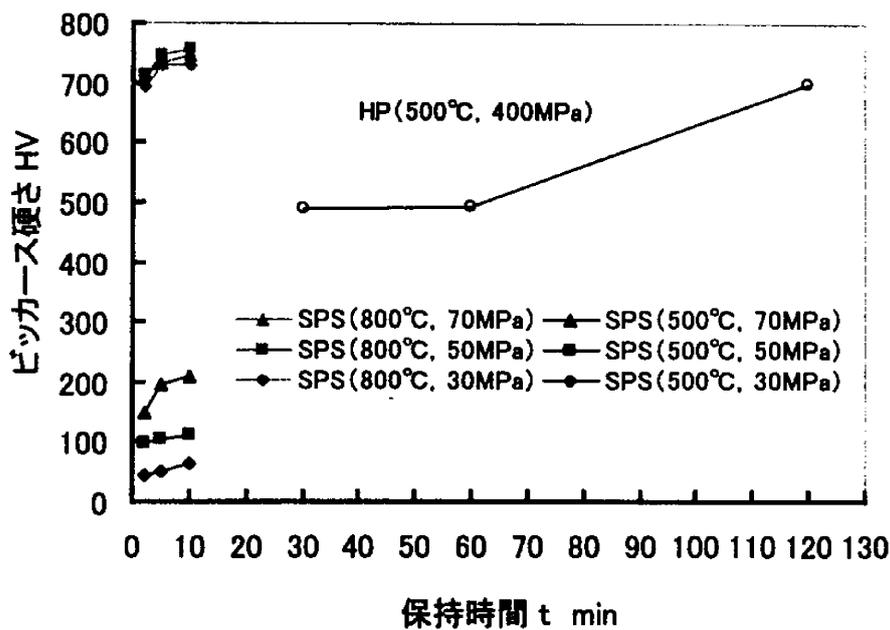


図 5-9 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 焼結体の硬さに及ぼす保持時間の影響 SPS 昇温時間 2min

5.2 ホットプレスと放電プラズマ焼結における反応焼結メカニズム

5.2.1 ホットプレス (HP) 法の場合

図 5-10 に HP 内加圧反応焼結における反応焼結過程のモデル図を提案する。MA 粉末は Cu と Al が粉末内部まで混合されているため、熱処理により粒子間の界面で反応が起こると同時に粉末内部でも反応が進行する。したがって、MA 粉末の加圧反応焼結では、反応が急激に起こり、単純混合粉末より容易な条件で反応が起こる⁽⁹⁾。そのため、設定温度に達するまでの時間が 1 時間と長い HP 内加圧反応焼結では、昇温過程においても徐々に反応が進行する。したがって、粉末同士の接触部分が少ない低面圧で行った場合、粉末間の間隙も多く、反応焼結後その間隙がポアとなる。そのため、HP では昇温前に高面圧での圧密を行うことにより、接触する粉末間の面積が増し、粒子界面での反応が進行し、ポアを減少させることができる。これらの理由により、HP では超硬ダイスおよびパンチを使用する高面圧、低温度での加圧反応焼結が有効であるといえる。

しかし、焼結温度 800℃では、グラファイトダイス、パンチを使用することで低面圧でも高密度な焼結体を得ることができた。単純混合粉末では、焼結温度が Al の熔融温度以上のため Al 液相を伴うと考えられるが、MA 粉末では、固体状態での合金化が成されているため、Al だけが熔融するとは考え難い。ここでも 500℃の場合と同様に、粒子界面での反応、MA 粉末内部での反応が起こっているが、焼結温度の増加により、粒子界面での反応がさらに進行し、反応する粒子数も増加したため、500℃の場合に比べてポアの少ない焼結体を得られたと思われる。また、MA 粉末を用いているため、単純混合粉末の組織に比べ、生成している金属間化合物は同様であるが均質な組織を有する焼結体を得られた。

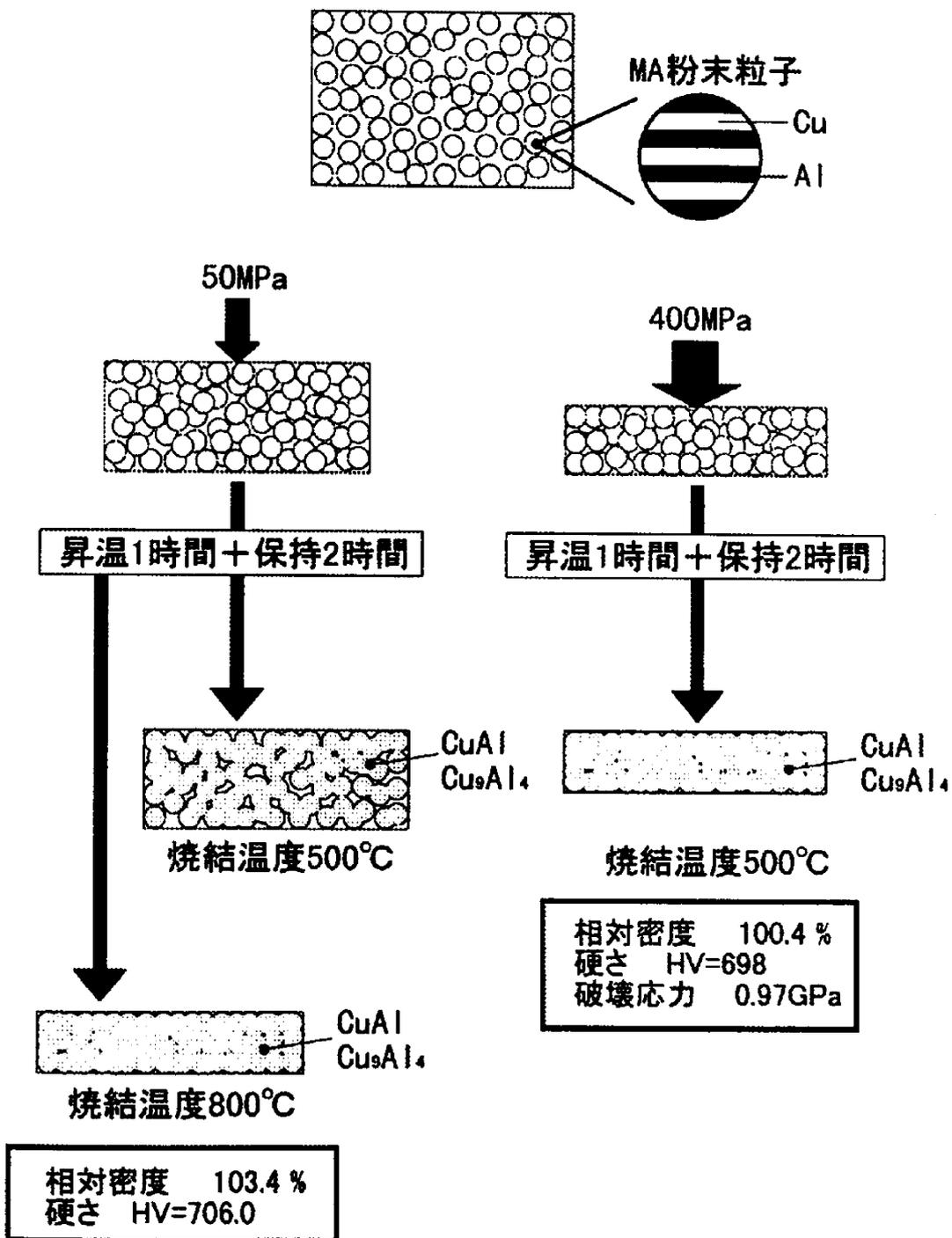


図 5-10 HP 内加圧反応焼結における反応焼結モデル図

5.2.2 放電プラズマ焼結 (SPS) 法の場合

図 5-11 に放電プラズマ焼結における反応焼結過程のモデル図を提案する。SPS は黒鉛型を発熱体とする直接通電法で熱効率が良いため温度を急速に上げることが可能である。但し、電流をマイクロ秒間 (ON : OFF=12:2) のパルス状で流すため粉体相互の接触部に放電プラズマが発生するとされている。しかし、電流の大部分は黒鉛型に流れその発熱による熱で焼結が起こるといった報告もあり、不明な点が多い。

本研究の結果から、SPS において温度を上昇する昇温過程で Cu-Al の MA 粉末圧密体の焼結にともなう収縮が大きく、粉末内部で急激な反応が起こっていると思われる。それに対し、ダイス温度が設定温度に達してからその収縮は小さいものであった。昇温過程においてダイスの温度と粉末内部の温度を測定したところ、設定温度 500℃のときに約 70℃、800℃においては約 90℃の温度差を生じた状態で昇温していることが確認された。つまり、パンチおよび粉末内部はダイスより急速にジュール加熱され、その熱により反応が急激に起こっていると考えられる。

このことを HP 法と比較して考える。HP 法は昇温に 1 時間を要し、その間にも反応が徐々に進行している。それに対し SPS 法は昇温に数分しか必要としないため、全ての粒子同士および粉末内部で急速に反応すると考えられる。また、急激な反応による反応熱の影響も大きく、粉末内部では設定温度より高い温度での反応焼結が起こっていると考えられる。

焼結における粒成長は表面拡散、粒界拡散、体積拡散、蒸発凝固の四つの機構で進行するが、このうち緻密化に有効なのは粒界拡散、体積拡散である。一般的に表面拡散は低温で他よりも大きく、蒸発凝固は高温で大きくなる。つまり、最適な焼結温度に早く昇温すればポアのない緻密な焼結体を得ることが可能となる。これは、昇温時間の影響の結果を見ても明らかであり、HP、SPS の焼結法の違いだけでなく、SPS において昇温時間を短くすることでも緻密化された焼結体を得ることができる。

また、焼結温度 800℃では面圧によらず高密度な焼結体を得ることができた。SPS でも HP 同様に、焼結温度の増加により、粒子界面での反応がさらに進行し、粒子間の反応部分も増加したと考えられる。そのため、面圧の増加に関係なくポアのほとんど見られない焼結体を得られたと思われる。

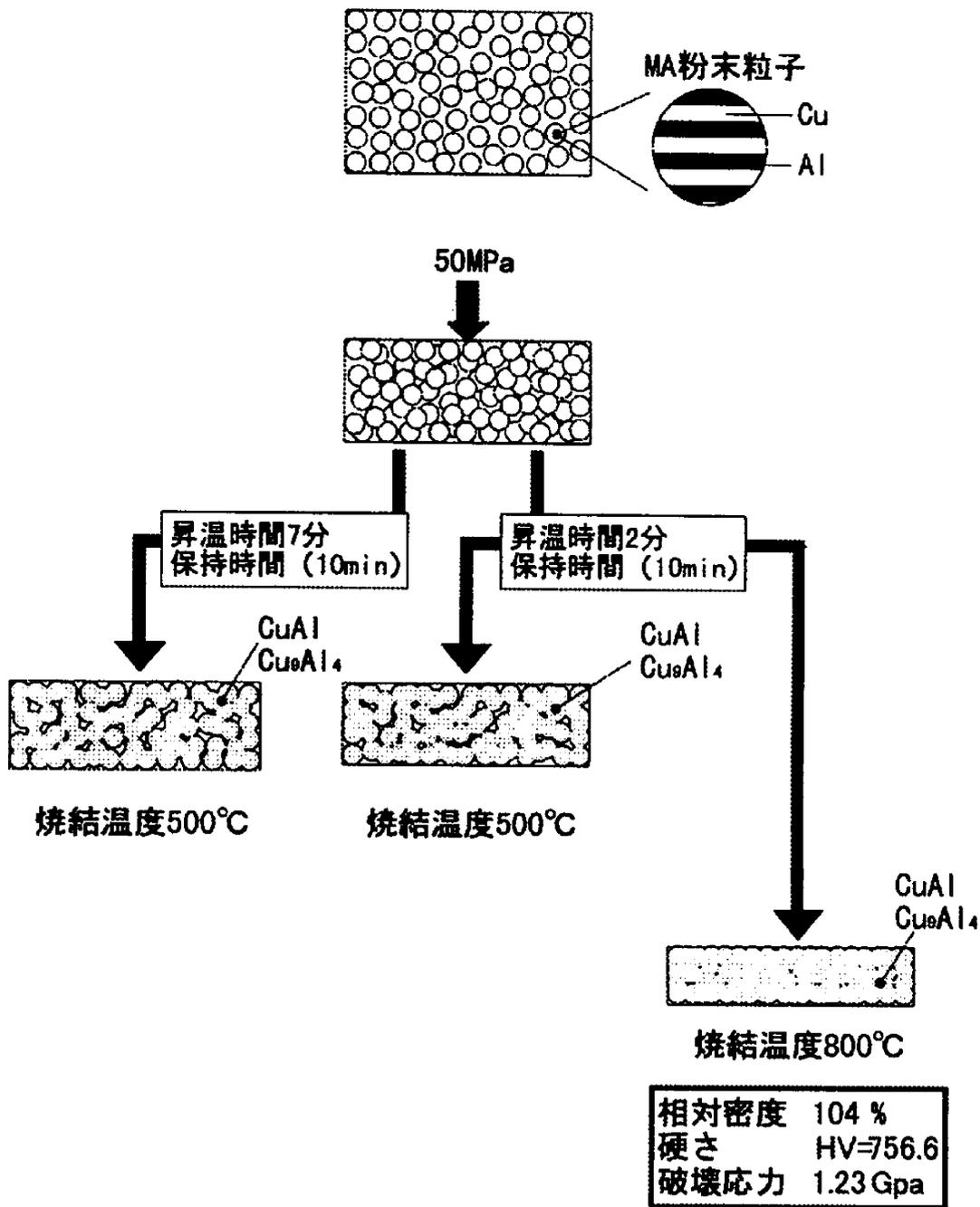


図 5-11 放電プラズマ焼結における反応焼結モデル図

6 HP、SPS による反応焼結を用いた金型製作の試み

図 6-1 は HP、SPS による金型の製作工程を示す。混合方法はこれまで同様に単純混合+MA を用いた。HP においては MA 粉末を従来の方法で HP 内加圧反応焼結するものと、MA 粉末を冷間圧密成形した後、HP 内にて加圧反応焼結する 2 種類の方法で行った。SPS においては MA 粉末を加圧反応焼結する方法のみで行った。以下にそれぞれの方法の詳細および結果について記す。

6.1 HP による金型（円筒型焼結体）製作方法

HP による金型製作の方法として、従来のように Cu-Al 素粉末を単純混合+MA した後、図 6-2 に示すダイス、パンチを用いて加圧反応焼結を行った。MA 粉末は成形後の形状にあわせて理論密度より計算した値を電子天秤により重量測定する。加圧反応焼結条件は、これまでの研究で最適条件とされた面圧 400MPa、焼結温度 500℃、保持時間 2 時間の条件で行い、潤滑剤として窒化ホウ素 (BN) を使用した。しかし、当初の予定であった高さ 50mm の円筒型焼結体の成形を試みた後、幾つかの問題点が生じた。

1. 粉末充填の際に予定量の MA 粉末を充填することができない。
2. 焼結体高さが 50mm と高いため加圧力が焼結体下部まで行き届かず、高密度な焼結体が得られない。
3. 2 の影響から焼結体上部（加圧パンチ側）と下部（アンビル側）との硬さの差が大きく組織的にも不均一な焼結体である。

これらの結果から、金型製作の基礎段階として焼結体高さ 5mm の円筒型焼結体を作製し、その成形特性および機械的特性を調べた。また、HP 内加圧反応焼結のみでなく冷間圧密成形を施すことにより、より密な焼結体を得られることが期待できる。

図 6-3 に示すようなダイス、パンチを用いて冷間圧密成形および HP 内加圧反応焼結を行った。冷間圧密成形はダイスに MA 粉末を充填した後、IMN 万能試験機（島津製作所）により面圧 980MPa で圧密成形した。圧密成形後に圧密体を取り出すと破壊する恐れがあるため、圧密体は取り出さずに HP 内にて加圧反応焼結を行った。潤滑に関しては、粉末、パンチとダイス壁面、マンドレルとの摩擦を低減するために、圧密前にダイス壁面とパンチ面、マンドレルを BN により潤滑した。加圧反応焼結は、図 3-8 で示した加圧・加熱パターンにより行った。

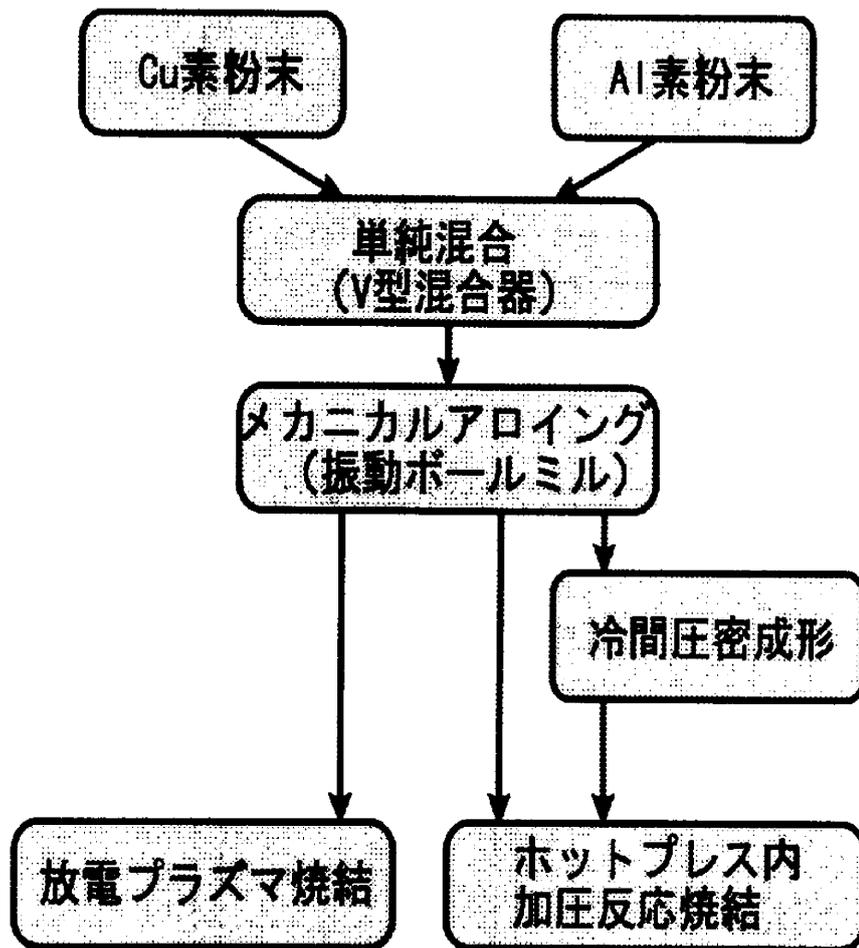
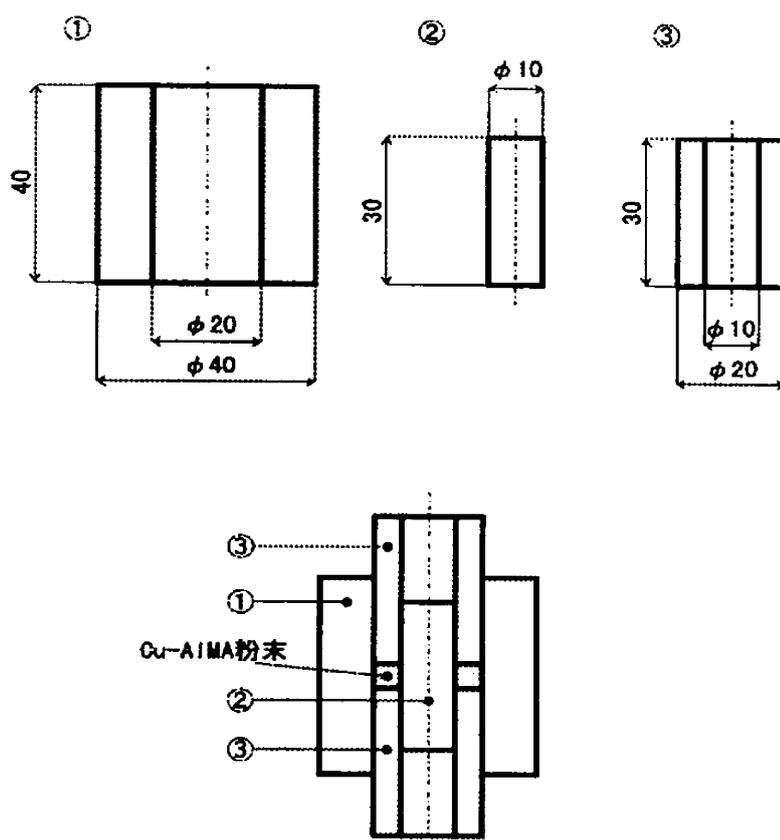


図 6-1 金型（円筒型焼結体）の成形方法の概略図

6.2 SPSによる金型（円筒型焼結体）製作方法

SPSによる金型製作の方法は、HP同様にMA粉末を成形後の形状にあわせて電子天秤により重量測定し、図6-4に示すダイス、パンチを用いて加圧反応焼結を行った。離型剤としてダイス、パンチにBNを塗布した。加圧反応焼結については4,5章の結果より、図3-14に示す加圧・加熱パターンで昇温時間2分、面圧50MPa、保持時間5分で行ったが、ダイス、パンチのサイズ、形状の違いから昇温時間2分ではプログラム通りに設定温度に達しなかった。そのため、昇温時間7分の成形パターンを使用した。



部品番号	部品名	材質
1	ダイス	グラファイト (G348)
2	マンドレル	グラファイト (G348)
3	パンチ	グラファイト (G348)

図 6-4 SPS 金型（円筒型焼結体）製作用ダイス，およびパンチ

6.3 円筒型焼結体の機械的特性評価方法

円筒型焼結体の機械的特性評価方法として硬さ試験，物理的特性として相対密度，X線回折を行った。硬さ試験について，HP は片押しであるため，HP 円筒型焼結体の加圧パンチ側，アンビル側で測定し，SPS 円筒型焼結体においては SPS 装置の構造上，両押しであるために，加圧パンチ側，アンビル側のような区別はないと考えられるが，図 6-5 に示すように上部電極側，中間部，下部電極側についての硬さ試験を行った。また，HP，SPS 円筒型焼結体の内径から外径にかけての硬さの分布を調べるため，内径部 (A)，中間部 (B)，外径部 (C) について硬さ試験を行い，それぞれ 5 カ所の平均値より硬さの分布による評価を行った。

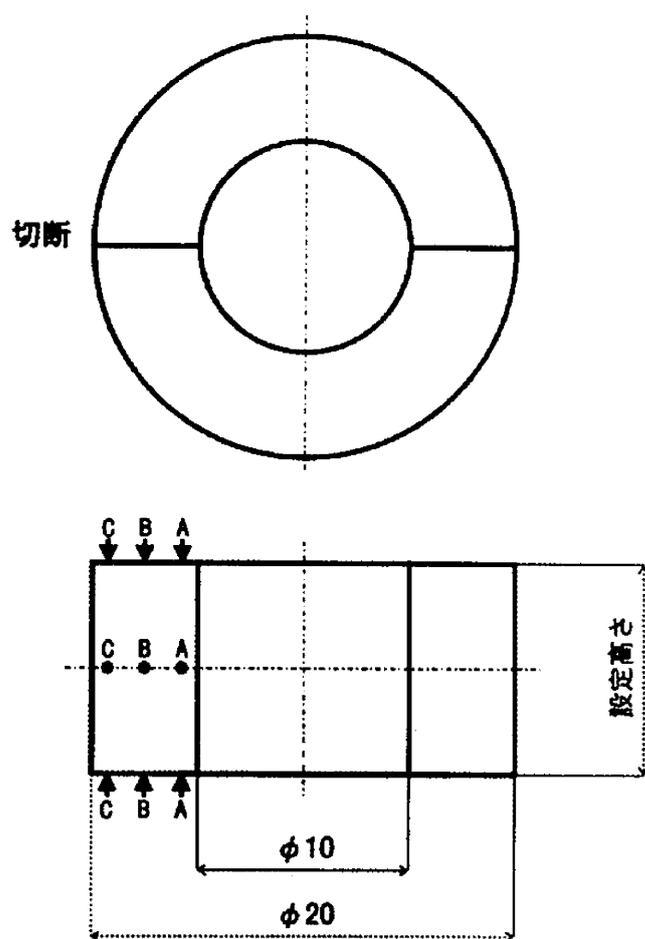


図 6-5 SPS 円筒型焼結体の硬さ測定力所

6.4 HP, SPSによる円筒型加圧反応焼結体の実験結果

図 6-6 は SPS により焼結温度 800°C, 面圧 50MPa, 保持時間 10min で得られた円筒型焼結体の外観を示す。左は高さ 5mm の円筒型焼結体, 右は高さ 8mm の円筒型焼結体の断面図を示す。図 6-7 に SPS による凹型焼結体の外観を示す。SPS ではグラファイト製のダイス, パンチを使用しているため加工が容易である。さらに, 加圧反応焼結法であるため, 直接粉末から円筒型, 凹型のような形状で, 金属間化合物を含有した製品の成形も可能である。また, 成形に要する時間も短く, 全体的に均質な焼結体を得ることができる。以下に円筒型焼結体より得られた機械的特性, 成形特性について検討する。

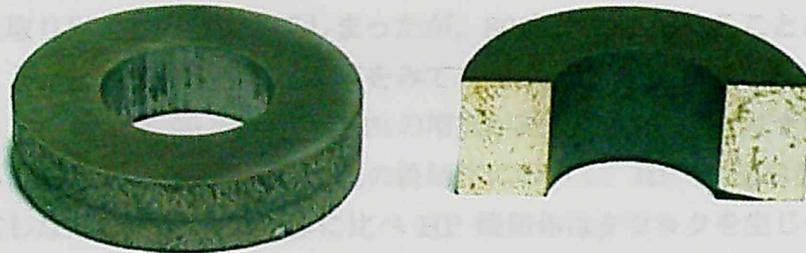


図 6-6 SPS による円筒型焼結体



図 6-7 SPS による凹型焼結体

6.4.1 相対密度

図 6-8 は SPS, HP 円筒型焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響を示す。円盤型と円筒型の形状の違いによる反応焼結特性を比較するために両データを併示した。400MPa での HP 加圧反応焼結体はどの温度においても高密度な焼結体を得られた。円盤型の HP 焼結体と比較しても相対密度は高かった。これは、高さ 5mm の円筒型の HP 内加圧反応焼結では十分に緻密化された焼結体を得られず、高さを 3mm にしたことにより相対密度が増加したためと考えられる。しかし、反応時、もしくは冷却時に焼結体の外径部にクラックを生じており、取り出しの際に破壊してしまい、完全な円筒型焼結体を得ることはできなかった。また、焼結体の密度については外径、内径、高さから求められる体積と重量から算出しているため、相対密度測定時に誤差を生じている可能性も否めない。

一方、SPS ではこれまでの円盤型焼結体と比較してもほぼ同等の値および増加傾向を示している。600~700℃では HP における円筒型焼結体と同様に外径部にクラックを生じており取り出す際に破壊してしまったが、800℃では破壊することなく円筒型焼結体を得ることができた。相対密度の値をみてもわかるように、700℃では 87.26%であるのに対し 800℃では 99.24%と約 12%の増加が見られ、800℃では十分な緻密化が成されているものと考えられる。円筒型の焼結体において、HP と SPS では同程度の相対密度を有しながら、SPS 焼結体に比べ HP 焼結体はクラックを生じやすいという性質の違いがあった。さらに、破壊することなく得られた SPS 円筒型焼結体から、反応焼結時に外径は拡大し内径は収縮していることがわかった。この変化は外径側に比べ内径側の方が大きく、この変化率の違いがクラックに影響していると考えられる。

6.4.2 硬さ試験結果

図 6-9 は SPS, HP 円筒型焼結体の硬さに及ぼす温度の影響を示す。相対密度と同様に、円盤型と円筒型の形状の違いによる反応焼結特性を比較するために両データを併示する。また、HP については 6.3 章でも述べたように、加圧パンチ側とアンビル側の硬さ結果を示す。どの温度条件についても加圧パンチ側の方が硬さは高い。これは、HP 内加圧反応焼結時の負荷は一軸圧縮であるため、加圧パンチ側から伝達され粒子が変形し緻密化され、そのために反応時に生じたガスがアンビル側に多く存在して硬さの差を生じた⁽¹⁰⁾ものと考えられる。

SPS についての硬さ結果は相対密度とよく対応しており、温度の増加にともない硬さも顕著に増加している。円盤型焼結体と比べてもよく似た結果である。また、円筒型焼結体においても相対密度、硬さについては高面圧、低温度で得られた HP 焼結体と高温度、低面圧での SPS 焼結体は同等の機械的特性を持つものと考えられる。

HP 加圧反応焼結体においては、加圧パンチ側とアンビル側で硬さの値に差が生じた。一方、SPS においては装置の構造上、加圧パンチ側、アンビル側のような区別はないが、ダイスでの温度測定位置と粉末内部の温度差を無視することはできない。図 6-10 に 800℃, 50MPa での SPS 円筒型焼結体の硬さ分布を示す。焼結体設定高さを 5mm, 8mm で行ったが 99.24%, 101.2%と相対密度に大きな差はなく十分に緻密化された円筒型焼結体を得られた。硬さについては、上部電極側、中間部、下部電極側で硬さの変化はほとんどなかったが、円筒型焼結体の内径部から外径部にかけて硬さが減少していた。その差は HV=15 程度であったが、円筒型焼結体も円盤型焼結体のダイス、パンチと形状は異なるが内径側の方が温度は高く、外径側ほど温度は低くなるという温度分布が存在するものと考えられる。

6.4.3 X線回折結果

図 6-11 に MA 粉末を HP により 400MPa, 保持時間 2 時間で加圧反応焼結した円筒型焼結体の X 線回折結果を示す。どの温度条件においても, これまでの円盤型焼結体同様に生成している金属間化合物は CuAl , Cu_9Al_4 の 2 種類であった。

図 6-12 に MA 粉末を SPS により 800℃, 面圧 50MPa, 昇温時間 7 分, 保持時間 5 分で得られた円筒型焼結体の X 線回折結果を示す。焼結体高さ 5mm, 8mm をみても生成している金属間化合物は, CuAl , Cu_9Al_4 の 2 種類であり, MA 粉末を用いることにより HP, SPS の焼結法の違い, 温度, 形状によらず金属間化合物を有した焼結体が得られると考えられる。

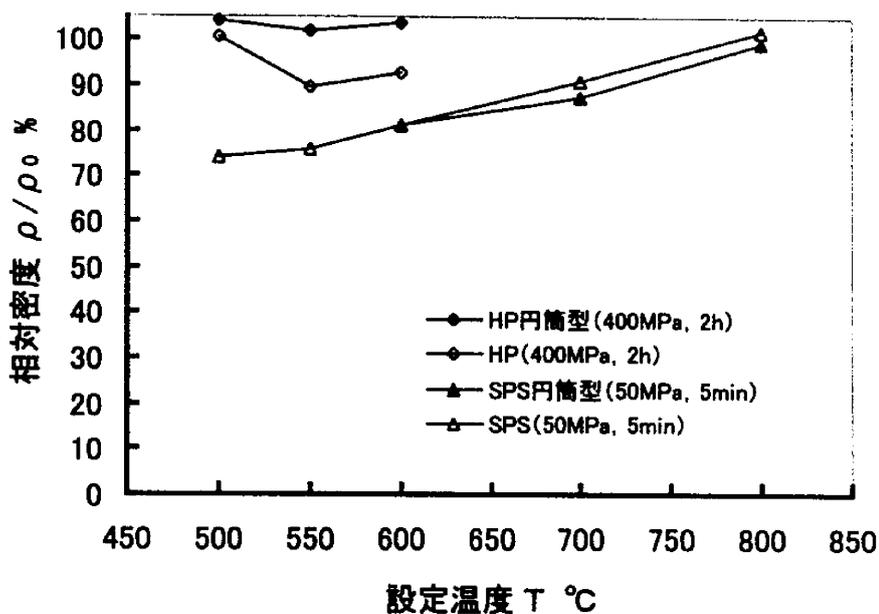


図 6-8 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 円筒型焼結体の相対密度に及ぼす温度の影響 (SPS 昇温時間 7min)

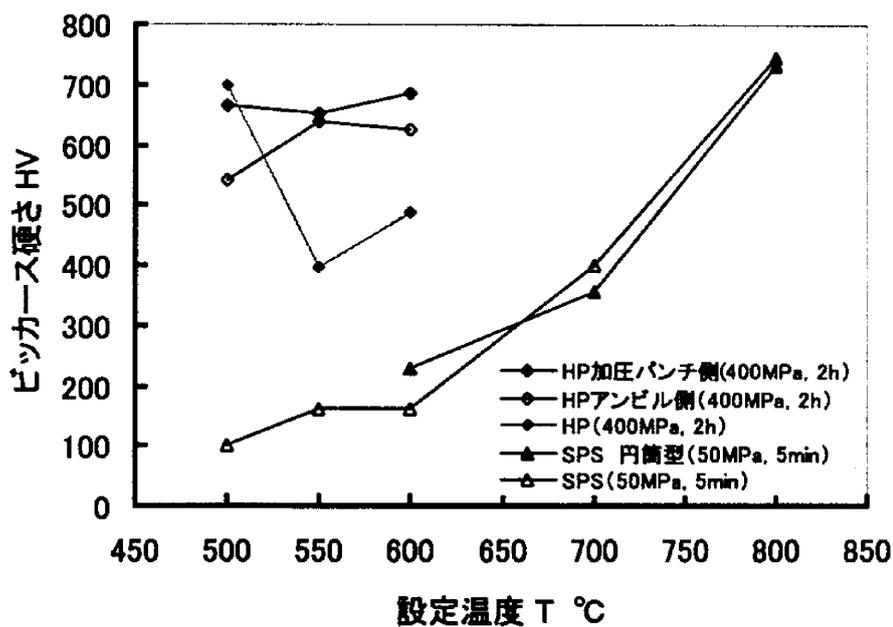


図 6-9 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS, HP 円筒型焼結体の硬さに及ぼす温度の影響 (SPS 昇温時間 7min)

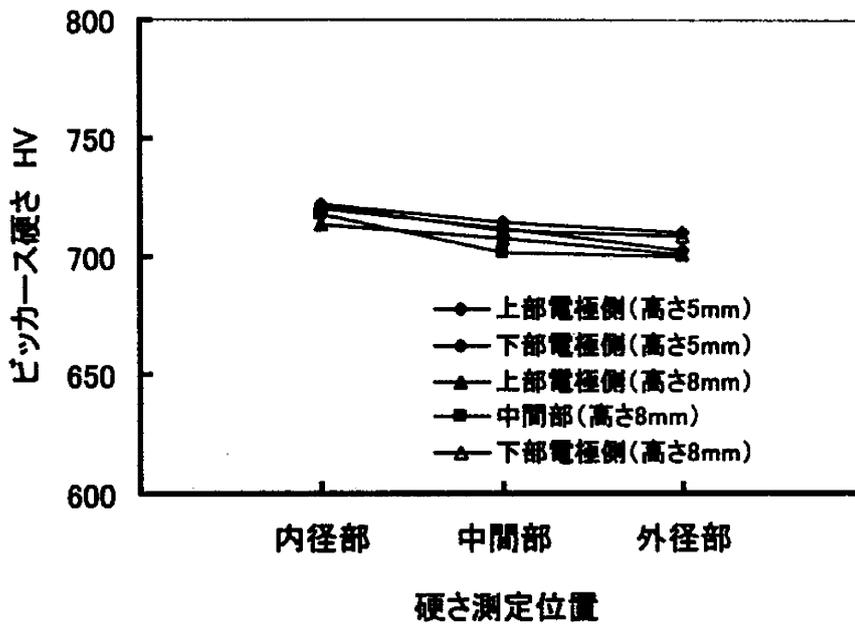
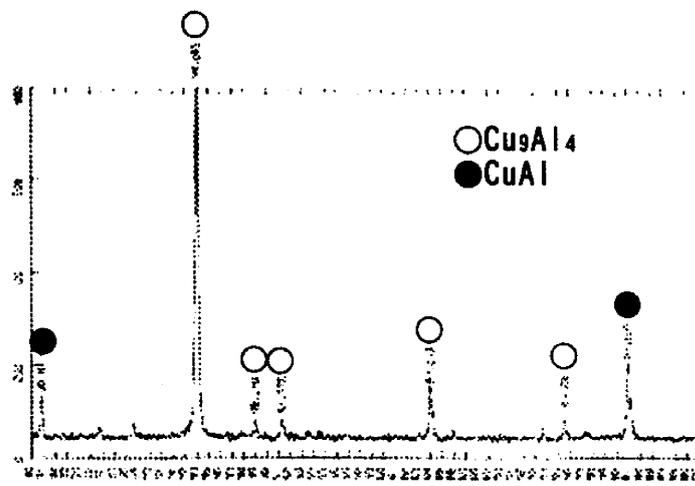
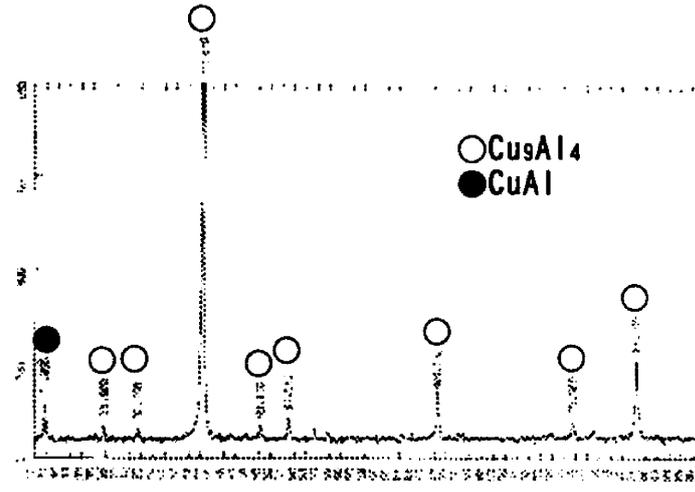


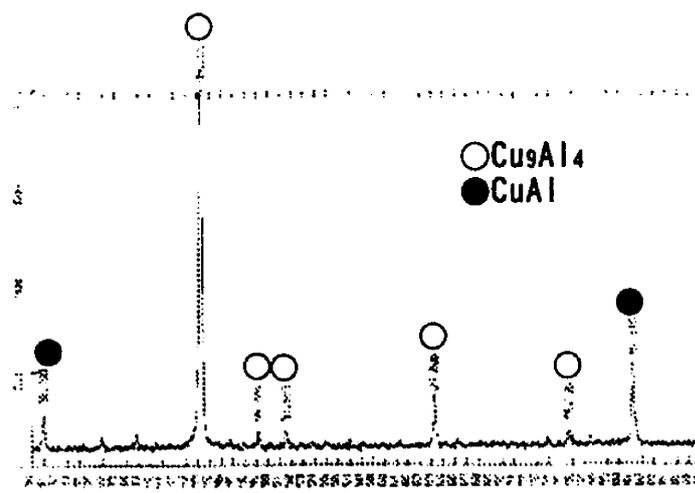
図 6-10 MA した Cu-33at%Al 粉末の SPS 円筒型焼結体の硬さ分布 (800℃, 50MPa, 5min)



(a) 500°C

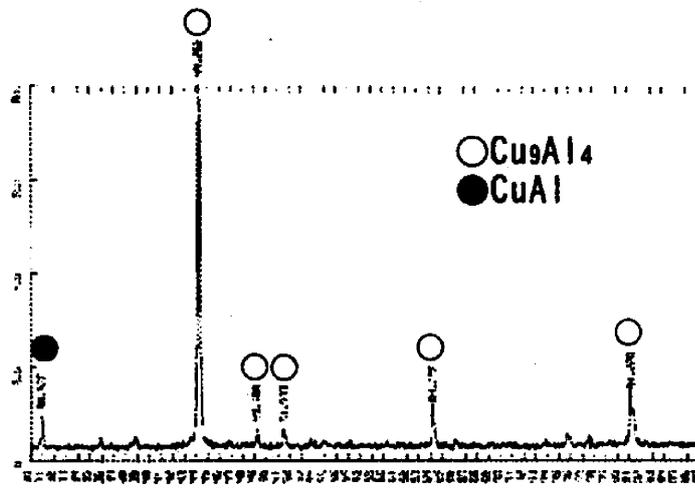


(b) 550°C

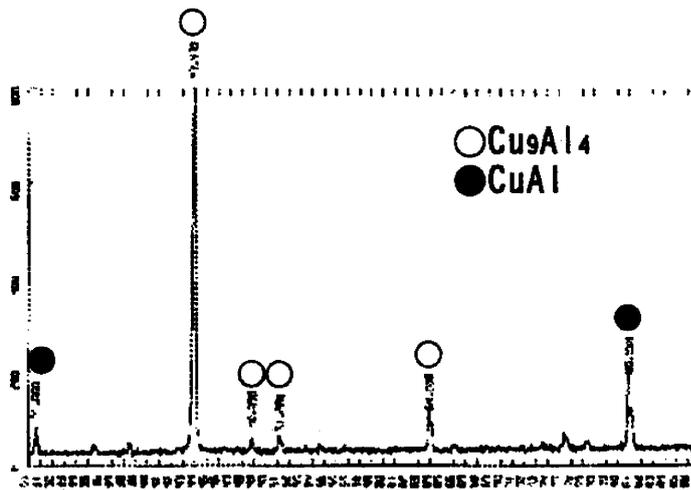


(c) 600°C

図 6-11 MA した Cu-33at%Al の HP 焼結体の X 線回折結果 (400MPa, 保持時間 2 時間)



(a) 高さ5mm



(b) 高さ8mm

図 6-12 MA した Cu-33at%Al の SPS 焼結体の X 線回折結果
(800℃, 50MPa, 保持時間 5min, 昇温時間 7min)

7 結言

本研究では、Cu-Al メカニカルアロイング (MA) 素粉末の加圧反応焼結法を開発することを目的として、SPS 法と HP 法による成形特性を、相対密度、硬さ、破壊応力に及ぼす焼結温度、面圧、保持時間等の影響という観点から比較検討してきた。また、金属間化合物の利用法として金型への応用に注目し、Cu-Al の MA 粉末の加圧反応焼結により生成する金属間化合物を用いた金型の製作を試みた。その結果、次のような結論が得られた。

(I) HP 法と SPS 法における反応焼結特性の研究

- (1) SPS ではダイス温度測定位置と粉末中心部では温度差が生じる。その温度差は設定温度 500℃のとき、昇温時で約 70℃、定常時で約 30℃であり、設定温度 800℃では、昇温時で約 90℃、定常時で約 50℃もの温度差があった。SPS においては、この温度差を考慮に入れ成形しなければならない。
- (2) SPS は HP に比べ再現性に優れていた。同条件での焼結体の再現性を調べても、HP では 10%の相対密度の差を生じたのに対し、SPS では約 2%であった。この相対密度の差は焼結体の機械的特性に直接影響を及ぼしているため、硬さ、破壊応力等の結果にもよく現れている。
- (3) HP では SPS に比べ高面圧での加圧反応焼結のため、面圧の増加に伴い、相対密度、硬さ、破壊応力が増加した。400MPa、500℃、保持時間 2 時間の条件で、相対密度 100.4%、硬さ HV=698、破壊応力 $\sigma_f=0.97\text{GPa}$ であった。
- (4) SPS ではグラファイトダイスを使用しているため、温度の増加により相対密度、硬さ、破壊応力は顕著に増加する。800℃、50MPa、保持時間 10 分の条件では、相対密度 104%、硬さ HV=756.6、破壊応力 $\sigma_f=1.23\text{GPa}$ であった。
- (5) 同じ面圧、焼結温度での HP、SPS 焼結体を比較すると、SPS 焼結体の方が優れている。しかし、焼結温度 800℃、面圧 70MPa では、HP 焼結体もグラファイトダイスを用いることにより相対密度 103.4%、硬さ HV=706 と SPS 焼結体と同等の特性が得られた。
- (6) HP 法、SPS 法での最適加圧反応焼結条件を下表に示す。

	面圧 (MPa)	温度 (℃)	保持時間
HP (超硬ダイス)	400	500	2 時間
HP (グラファイトダイス)	70	800	2 時間
SPS	50	800	10 分

- (7) MA 粉末の HP、SPS では、焼結条件によらず金属間化合物 Cu_9Al_4 、CuAl を含んだ焼結体を得られた。上記の条件での HP、SPS ではポアのない均一な反

応相を有する焼結体を得ることが可能である。

(II) HP, SPS による反応焼結を用いた金型製作の試み

- (1) HP 内加圧反応焼結では円筒型焼結体の成形はできなかったが、SPS において、800℃、50MPa、保持時間 10min で、高さ 5mm、8mm の円筒型焼結体を得ることができた。
- (2) HP では装置の構造上、加圧パンチ側、アンビル側に硬さの差を生じたが、SPS ではその様な硬さの分布は生じなかった。
- (3) HP では焼結体の形状の違いによる機械的特性への影響が現れたが、SPS では形状によらず同様の機械的特性を持った焼結体を得られた。
- (4) 円筒型焼結体において、取り出しの際外径側にクラックを生じたが、これは、変化率が外径側に比べ内径側の方が大きく、特に SPS においては外径側に比べ内径側の温度が高いことが原因だと考えられ、硬さ試験の結果からも明らかである。

参考文献

- (1) 山口正治：金属間化合物（1984）
- (2) JISハンドブック No.2, 非鉄,（1993）
- (3) 鈴木秀司：Cu-Al 素粉末の反応焼結鍛造に関する研究（1995）修論
- (4) 平野雅宏：Cu-Al 素粉末の加圧反応焼結に関する研究（1996）修論
- (5) 住友石炭鉱業：放電を用いた新しい焼結技術, 月刊ニューセラミックス（1994）
- (6) 日本金属学会：金属データブック（1995）
- (7) 表面測定技術とその応用（1988）
- (8) 三谷裕康, 横田勝：Cu-Al 2 元系混合圧粉体の真空加熱中に出現する異常発熱について, 日本金属学会誌（1970）
- (9) 湯浅栄二 他：メカニカルアロイングした Cu-Ti-B 合金粉末の真空ホットプレスによる固化成形特性, 日本機械学会論文集（1997-6）
- (10) 森田義隆：Ti-Al 素粉末の反応焼結鍛造法の開発に関する研究（1997）修論

第2部 放電プラズマ焼結による Ti-Al 素粉末の加圧反応焼結特性

目 次

1. 緒言	1
2. Ti-Al 複合材の成形プロセス	3
3. MA 粉末加圧反応焼結に関する実験方法	
3.1 供試粉末素材	6
3.2 単純混合法	7
3.3 メカニカルアロイング (MA) による混合方法	8
3.4 ホットプレスによる加圧反応焼結	
3.4.1 高真空ホットプレス	11
3.4.2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン	13
3.5 放電プラズマ焼結法による加圧反応焼結	
3.5.1 放電プラズマ焼結装置	15
3.5.2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン	17
3.6 MA 粉末加圧反応焼結体の機械的特性の評価方法	
3.6.1 硬さ試験	19
3.6.2 圧縮試験	20
3.6.3 相対密度	20
3.6.4 X線回折による分析	21
3.6.5 組織観察	23

4. MA 粉末加圧反応焼結の実験結果	
4.1 ホットプレスと放電プラズマ焼結との比較	24
4.2 熱処理時間の影響	28
4.3 粉末内部の温度測定	29
4.4 面圧の影響	34
4.5 パルスの影響	37
4.6 加圧焼結体の X 線回折による成分分析	39
4.7 加圧焼結体の組織観察	45
5. MA 粉末加圧反応焼結体の成形性	
5.1 円柱型焼結体の成形	
5.1.1 高さ 10mm の焼結体の成形	47
5.1.2 直径 20mm の焼結体の成形	52
5.1.3 高さ 15, 20mm の焼結体の成形	53
5.2 段付き円柱型焼結体の成形	59
6. 結言	62
参考文献	63

1. 緒言

ガスタービンエンジン、航空機のジェットエンジン、スペースシャトルから将来の高速輸送機として期待を集めているスペースプレーンまで、エンジンとその周辺、機体構造、機体表面に用いられる材料には、超高温で静的および動的な荷重が加わることになる。そのような苛酷な使用環境下で用いることができる材料の実現を目指して、あらゆる系統の材料の性能向上、新素材の開発が進められている。なかでも、規則的結晶構造を持つ金属元素の化合物である金属間化合物は、化学結合様式の点で金属とセラミックスの中間に位置することから、多様な性質を有し、幅広い応用が期待されている。

金属間化合物⁽¹⁾に対して、精密 casting⁽²⁾、恒温鍛造⁽³⁾、超塑性加工⁽⁴⁾等による複雑形状の成形が検討されているが、特殊な加工装置を必要とすることなどの課題があり、汎用性は少ない。このような難加工材の成形法の一つに粉末成形がある。粉末成形は、素材から製品に近い形状に直接固化できること、また偏析回避の面などから難加工材の成形に適している。

粉末成形法では、粉末同士の結合の強化や反応を生じさせる「焼結」過程が中心となる。特に「2種類以上の成分粉末を焼結過程中に反応させる焼結（焼結雰囲気と粉末を反応させる焼結を含む）⁽⁵⁾」である反応焼結法を用いれば、二元系複合材料の金属間化合物の生成が可能となる。この方法により、ある程度複雑な形状の製品が成形でき、焼結時の反応により金属間化合物が得られるため、反応焼結法は、難加工材の形状付与技術として、適用が期待されている。

本研究室では、これまでホットプレス(Hot Press, 以下 HP)を用いて、金属間化合物生成の可能性とそれらの機械的特性を調べるために加圧反応焼結を行った⁽⁶⁾。メカニカルアロイイング (Mechanical Alloying, 以下 MA) 粉末は単純混合粉末に比べ焼結温度で 100℃低い温度、1/4 の熱処理時間で硬さが上昇し、容易な条件で反応が起こることが確認された。また、MA 粉末を用いた焼結体では、非常に細かい網目状組織が得られ、反応相が全体に広がっていることが確認された。面圧または熱処理時間の増加に伴い硬さ、破壊応力は増加し、MA 粉末を 400MPa, 550℃, 2h で加圧反応焼結したものは、ビッカース硬さ HV=659, 破壊応力 $\sigma_f=1.49\text{Gpa}$ の特性値が得られた。硬さ・破壊応力の高い焼結体はポアが少なく、逆に、ポアの多いものは硬さも低いため、ポアが機械的特性に影響を与えており、ポアの形成を抑制することが重要である。これは、面圧、熱処理時間を増加させることで、ある程度の抑制は可能であることが確認された。X 線回折の結果として、MA 粉末の加圧反応焼結からは、金属間化合物 TiAl, Ti₃Al の生成が確認された。

本研究では、加圧反応焼結法を用い、粉末の混合方法としては、MA を用いる。Ti と Al の MA によって、非平衡組織を有する Ti-Al 合金粉末が得られることが明らかにされている。MA で得られた Ti-Al 合金粉末を加圧反応焼結に用いることにより、焼結時反応が促進され、金属間化合物を容易に得ることが可能である。焼結には主に放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, 以下 SPS) 法を用いる。

SPS 法は近年注目されている焼結法である。SPS 法は HP 法などと同様な固体圧縮焼結法であるが、黒鉛の型を使用し、これに 10V 前後の電圧をかけ、数百アンペア以上の電流を流し、黒鉛を発熱体とする直接通電型焼結である。但し、電流をマイクロ秒間隔のパルス状で流すため粉体相互の接触部に放電プラズマが発生するといわれている。このプラズマの発生が通常の HP 法と大きく異なる点である。また、外部からの加熱であるため熱効率が悪く、焼結に長時間を要する HP 法などと比べ、この放電プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などに効果的に用いることで、短時間での焼結を可能とする次世代型の材料合成加工技術である。SPS 法による加圧反応焼結法が確立されれば、大幅な成形時間の短縮による、コスト削減が期待できる。

2. Ti-Al 複合材の成形プロセス

チタンとアルミニウムとの金属間化合物、チタンアルミナイドには、 Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 Al_3Ti がある。高温において、アルミニウムの酸化物が表面に緻密な保護性被膜を形成し、優れた耐酸化性を示すことから耐熱構造材料への応用が期待されている。また、従来の航空機などに使用されているニッケル基超合金に比べ軽量であることから、次世代の航空宇宙材料としても注目されている。これらの応用に対しての主な障害の一つは、低い破壊靱性と速い疲労き裂伝播速度の原因となる低・中間温度での乏しい延性である。昨今、多くの努力が延性改善のために費やされている。以下にチタンアルミナイドの特性⁽⁷⁾を記す。

Ti_3Al Ti_3Al は α_2 相と呼ばれ、HCP 格子に基づく構造をとる。特性は Ti 合金とほぼ同等である。 Ti_3Al は、高温において β 相に変態するため、高温塑性加工は容易であるが、反面、高温強度は制約される。この材料の難点は常温延性に乏しいことと、耐酸化性が十分ではないことである。

$TiAl$ $TiAl$ は γ 相と呼ばれ、FCC 格子に基づく構造をとる。純 Ti よりも耐酸化性に優れているが、 800°C を越えると低下する。ただし、表面処理や表面被覆が有効であり、また第三元素添加により改善できるため 1000°C まで使用できる。耐酸化性は、 1100°C 以上の温度で急激に低下し、他の耐熱材料に比べ著しく劣っている。この材料の難点は、高温塑性加工に高度の技術を要することと、幅広い用途を開拓するには常温延性が必ずしも十分でないことである。

Al_3Ti Al_3Ti は δ 相と呼ばれ、FCC 格子に基づく構造をとる。 Al_3Ti は、アルミニウム濃度が高いことから、軽量性と耐酸化性に優れている。この材料の難点は、対称性が低く、延性に乏しく変形がより困難なことである。近年、鉄、クロムなどの添加により、対称性の高い構造への改良が成功しているが、現時点では、まだ十分な延性は得られていない。密度は $3.3 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ である。

Ti-Al 二元系平衡状態図⁽⁸⁾を図 2-1 に示す。状態図においては、現在未確定の部分が多く残されている。本実験では、混合比を $Ti:Al=50:50$ としており、金属間化合物 $TiAl$ の生成が考えられる。しかし、本実験では MA のような非平衡プロセスを用いるため、必ずしも状態図の制約を受けるわけではない。ここで、非平衡相を用いることにより、金属間化合物は脆く加工が困難であっても、高温相は加工性に優れているということが考えられる。仮に、高温相を急冷して常温にまで持ち来ることができれば、この非平衡の高温相に必要な加工を行った後、適当な熱処理によって目的の金属間化合物に変態させ、所定の形状の金属間化合物を得ることができる。

本研究での成形方法の概略図を図 2-2 に示す。SPS 法により MA 粉末の焼結条件変化による焼結体の特性への影響を調べる。また、MA 粉末の焼結体の成形性に関して、ニアネットシェイプ⁽⁹⁾成形を試みる。ここで、最終寸法に正確に成形された焼結部品の形状をネットシェイプといい、これに近い形状をニアネットシェイプという。目標形状に近い形状に直接成形することで、その後の加工を減らすことが可能である。金属間化合物は加工が困難

であるため、このメリットは大きい。

これまでの研究により、HP法を用いて表2-1の機械的特性を有するMA粉末焼結体が得られた⁽⁶⁾。SPS法により加圧反応焼結を行うにあたりこの機械的特性が一つの基準値となる。SPS法では、装置の仕様上HP法に比べ加圧力に制限があるため、焼結温度を主に大きく変化させることとした。

表2-1 MA粉末のHP法による焼結体の機械的特性

実験条件			機械的特性値	
加圧力 (MPa)	焼結温度 (°C)	熱処理時間 (min)	ビッカース硬さ HV	破壊応力 σ_f (GPa)
400	550	120	659	1.49

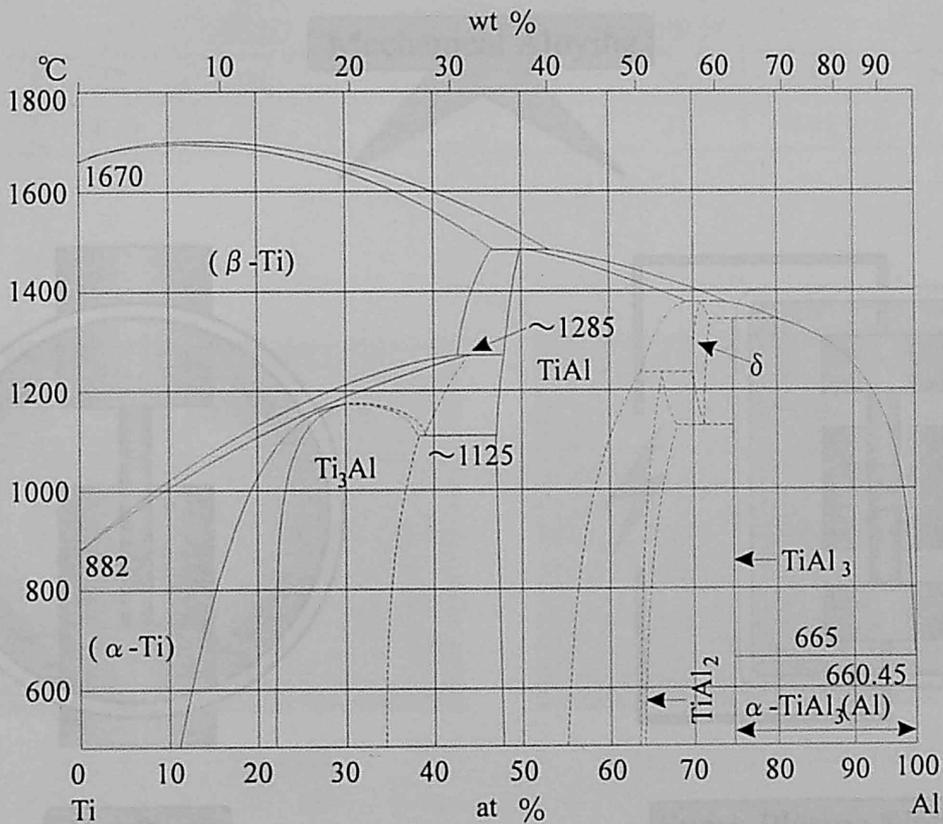
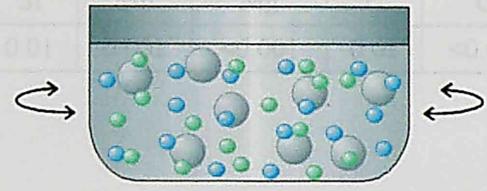


図2-1 Ti-Al二元系平衡状態図

3. MA粉末加工反応焼結材料の製造方法
 3.1 供試粉末材料
 本実験で使用した粉末材料は、チタン (Ti) とアルミニウム (Al) の粉末 (TC-499) (平均粒径 $\lt; 45 \mu\text{m}$)、およびアルミニウム (Al) の粉末 (AT-100) (平均粒径 $\lt; 100 \mu\text{m}$) である。各粉末の成分を表3-1、表3-2に、それぞれの粉末の粒径を表3-3に示す。

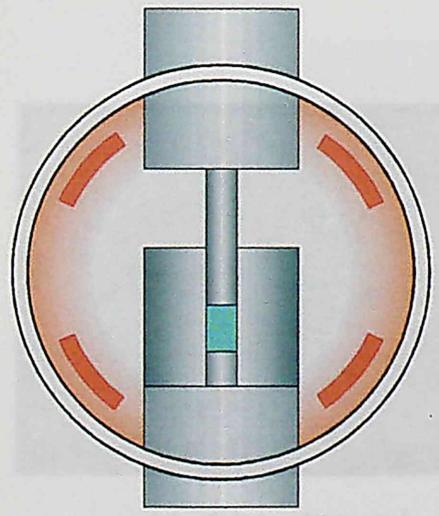
Mixing Simply

成分	Ti	Fe	Si	Mn	Al	C	N	O	H
wt%	Bal.	0.01	0.01			$\lt; 0.02$	0.02	0.27	0.05

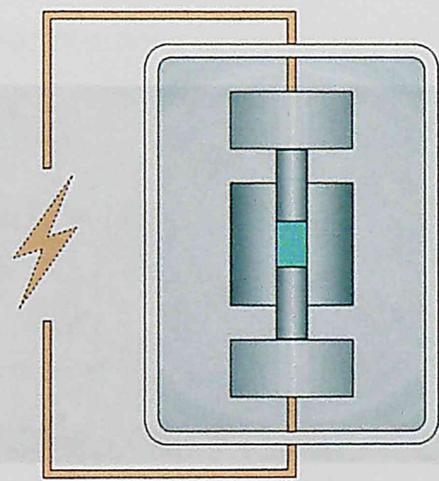


Mechanical Alloying

成分	Al	Si	Mn	Ti-V	Other Mt
wt%	99.79	0.05		0.01	0.01



Hot Press



Spark Plasma Sintering

図2-2 成形方法の概略図

3. MA 粉末加圧反応焼結体に関する実験方法

3. 1 供試粉末素材

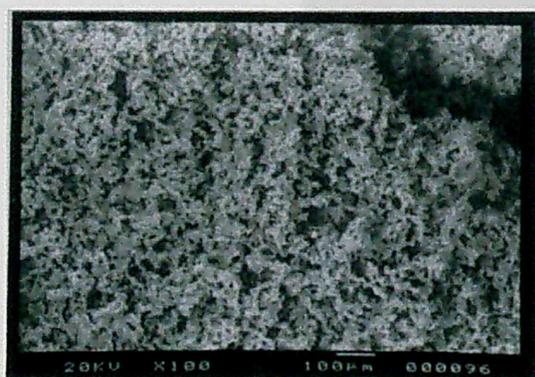
本実験で使用した Ti, Al 粉末素材は、水素化脱水素 (HDH 法) 微粒チタン粉末 TC-459 ($<45 \mu\text{m}$), 工業用純アルミニウムのアトマイズ粉末 AT-100 ($149 \mu\text{m}$) である. 各粉末の成分を表 3-1, 表 3-2 に, それぞれの SEM 写真を図 3-1 に示す.

表 3-1 チタン (TC-459) の成分

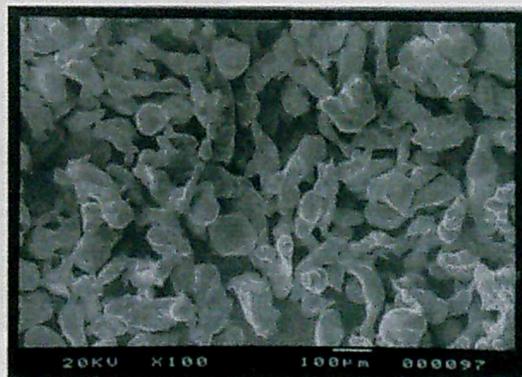
成分	Ti	Fe	Si	Mn	Mg	C	Cl	N	O	H
wt%	Bal.	0.03	0.01	0.002	<0.001	0.01	<0.002	0.02	0.27	0.05

表 3-2 アルミニウム (AT-100) の成分

成分	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Ti+V	Other Mtl
wt%	99.79	0.05	0.14	Tr.	Tr.	0.01	0.01



(a) チタン (TC-459)



(b) アルミニウム (AT-100)

図 3-1 素粉末の SEM 写真

3. 2 単純混合方法

チタン粉末 TC-459 とアルミニウム粉末 AT-100 の単純混合には、図 3-2 に示すような V 型混合器を用いる。Ti 粉末と Al 粉末の混合比は、原子比で 50:50 とし、これを Ti-50at%Al と示す。また、このときの理論密度を表 3-3 に示す。

まず、定量した Ti と Al 素粉末をガラス製の V 型混合容器に入れ、粉末の酸化防止のため容器内にアルゴンガスを充填した後、混合器を回転数 25rpm で 0.5 時間混合を行う。アルゴンガス置換の際、混合容器を軽く振り置換を促進させる。

TC-459 と AT-100 との単純混合粉末の SEM 写真を図 3-3 に示す。

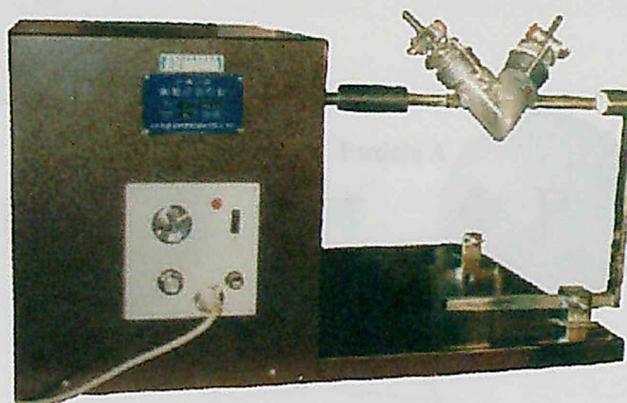


図 3-2 V 型混合機外観写真

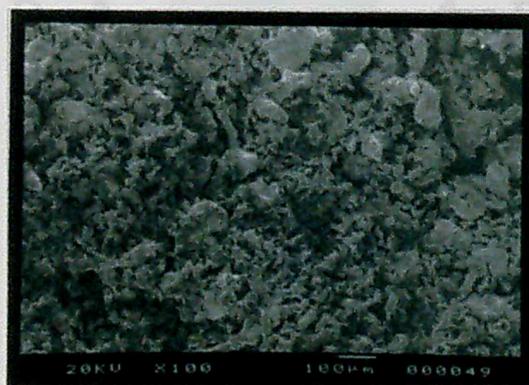


図 3-3 TC-459 と AT-100 との単純混合粉末の SEM 写真

表 3-3 Ti と Al との複合粉末素材の混合率と理論密度

	TC-459 · AT-100
混合率 (at%Al)	50.0
混合率 (wt%Al)	36.0
理論密度 ρ_0 (g/cm ³)	3.631

3.3 メカニカルアロイング(MA)による混合方法

メカニカルアロイング (MA) は、融点の異なる2種類の金属の結合を固相状態で行うため溶融鑄造法のように状態図の制約を受けず、原子レベルで合金化が可能である。MAにより粉末原子の結晶が破壊され、最終的にTi-Alの配列となる。また、結晶粒の微細化とともに、結晶粒に高ひずみ状態を残留させ硬度を高くすることが可能となる。

MAは振動ボールミル容器に単純混合粉末及びスチールボールを入れて、容器を振動させることにより粉末の混合を行う方法である。MA過程における粉末粒子の変化のモデル図を図3-4に示す。容器の振動によりスチールボールが粉末に打付けられ、粉末粒子は接合と破壊を繰り返すことにより、TiとAlが混ざり合った粒子が形成される。この過程が無数に繰り返され、非常に細かいTi-Al混合成分の層が形成される。

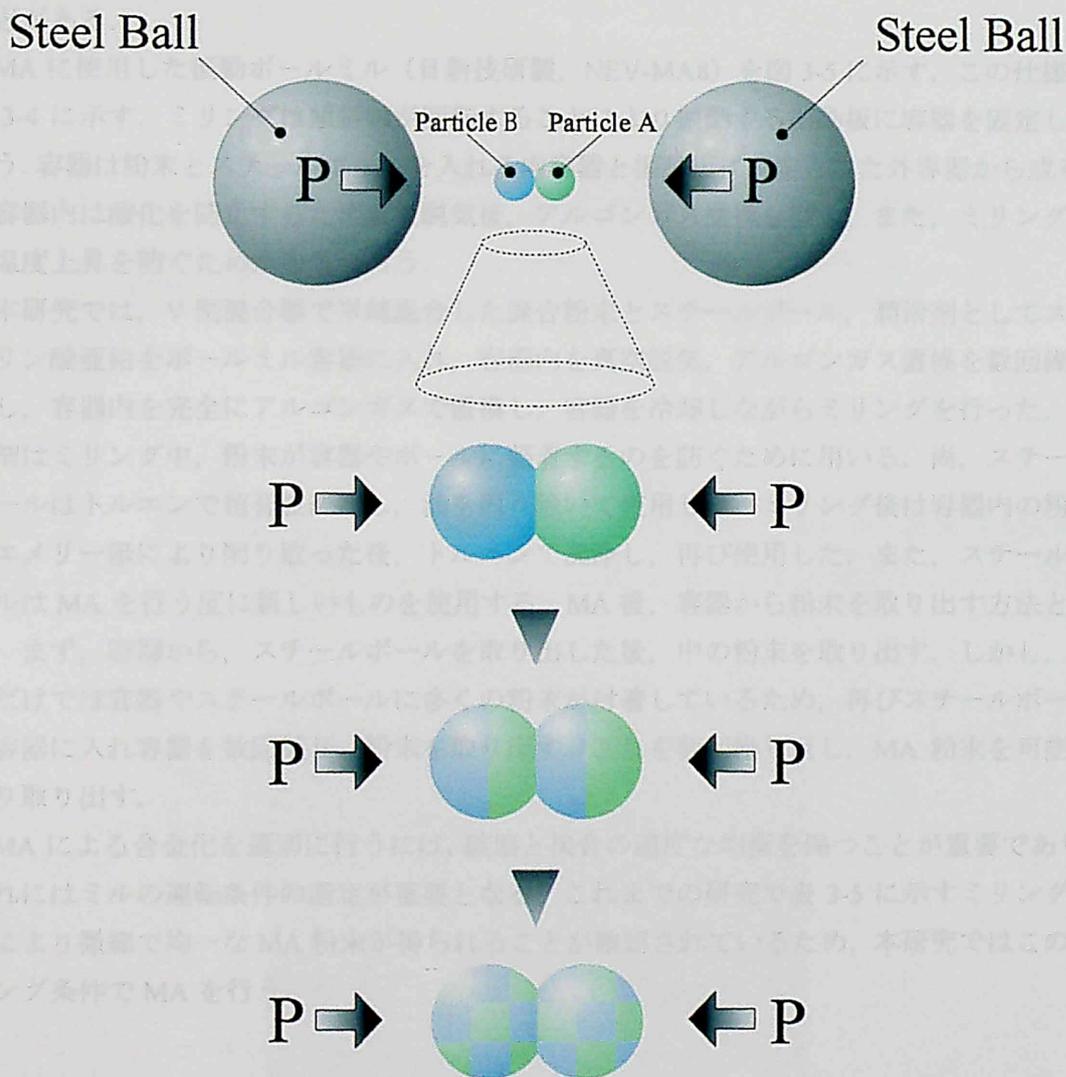


図 3-4 MA による粉末の変化のモデル図

単純混合粉末による焼結では、粉末は単純に混合しているのみでTiとTi，またはAlとAlが接している部分が多いことにより焼結後の組織に偏りが生ずる可能性がある。また、十分な反応には焼結を高温で行う必要があり、粉末粒子が工具に凝着する恐れもある。更に、高温で急速に反応が起こり、ポアが多く形成される恐れもある。したがって、可能な限り容易な条件で焼結を行うことが重要である。

単純混合粉末をMAすることにより、粉末を微細に、大きさも均一にすることが可能となる。また、原子レベルで混合されていることもあり、このMA粉末を用いて加圧焼結により反応が促進され緻密で微細な反応組織を有する焼結体を得ることが可能となる。

しかし、MAの短所としては合金化に長時間のミリングが必要であること、一度のミリングで大量のMA粉末を得ることが困難であること、ミリング中粉末と容器の凝着を防ぐため潤滑剤の添加が必要であり、これが不純物となり特性の劣化を招く可能性があることなどがある。

MAに使用した振動ボールミル（日新技研製、NEV-MA8）を図3-5に示す。この仕様を表3-4に示す。ミリングは傾斜軸が回転することにより振動する振動板に容器を固定して行う。容器は粉末とスチールボールを入れる内容器と振動板に固定された外容器から成る。内容器内は酸化を防止するため真空脱気後、アルゴンガス置換を行う。また、ミリング中の温度上昇を防ぐため水冷却を行う。

本研究では、V型混合器で単純混合した混合粉末とスチールボール、潤滑剤としてステアリン酸亜鉛をボールミル容器に入れ、容器内を真空脱気、アルゴンガス置換を数回繰り返し、容器内を完全にアルゴンガスで置換し、容器を冷却しながらミリングを行った。潤滑剤はミリング中、粉末が容器やボールに凝着するのを防ぐために用いる。尚、スチールボールはトルエンで超音波洗浄し、油を取り除いて使用した。ミリング後は容器内の粉末をエメリー紙により削り取った後、トルエンで洗浄し、再び使用した。また、スチールボールはMAを行う度に新しいものを使用する。MA後、容器から粉末を取り出す方法として、まず、容器から、スチールボールを取り出した後、中の粉末を取り出す。しかし、これだけでは容器やスチールボールに多くの粉末が付着しているため、再びスチールボールを容器に入れ容器を数回振り、粉末を取り出す。これを数回繰り返し、MA粉末を可能な限り取り出す。

MAによる合金化を適切に行うには、破壊と接合の適度な均衡を保つことが重要であり、それにはミルの運転条件の選定が重要となる。これまでの研究で表3-5に示すミリング条件により微細で均一なMA粉末が得られることが確認されているため、本研究ではこのミリング条件でMAを行う。



図 3-5 振動ボールミル外観写真

表 3-4 振動ボールミルの仕様

振動数 (Hz)	振幅 (mm)	ポット (mm)	スチールボール (mm, g)
10.5	18	φ54×42, SUS304	φ11, 5.425

表 3-5 ミリング条件

振動数 (Hz)	ボール(SUJ2)		単純混合粉末 (g)	潤滑剤 (g)	ボール/粉末 重量比	MA 時間 (h)
	直径 (mm)	数 (個)				
10.5	11	20	5.425	0.081	20	15

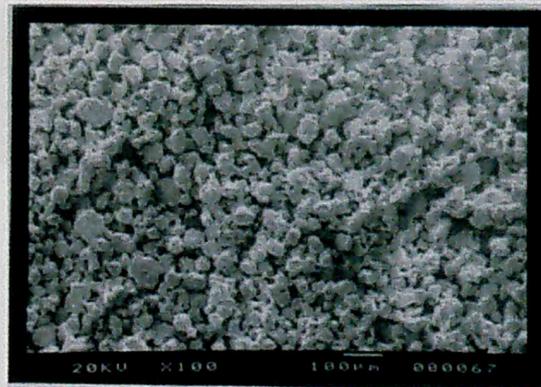


図 3-6 AT-100 と TC-459 の MA 粉末の SEM 写真

3. 4 ホットプレスによる加圧反応焼結

3. 4. 1 高真空ホットプレス焼結装置

高真空ホットプレス（島津製作所，PHPgr 18/15）の外観写真，炉内概略図及びその仕様を図 3-7，3-8，表 3-6 に示す．炉体中央にある円形部分が炉となっており，ここで加圧熱処理を同時に行う．加圧は炉体上部にあるプレスヘッドで行う．最高温度 2300℃，最大プレス圧力 20tonf までの熱処理が可能であり，本研究に対して十分な能力を有している．加熱・加圧パターン制御は本機付属の制御盤で行う．

本機により真空中での焼結が可能となるため，粉末素材の酸化を防ぐことが可能となり，粉末中に含まれているガス，あるいは表面に吸着しているガスを取り除くことができる．更に，加熱を同時に行うことで，一般の反応焼結で生じ易いポアと膨れを抑制でき，より優れた焼結体を得ることが可能となる．

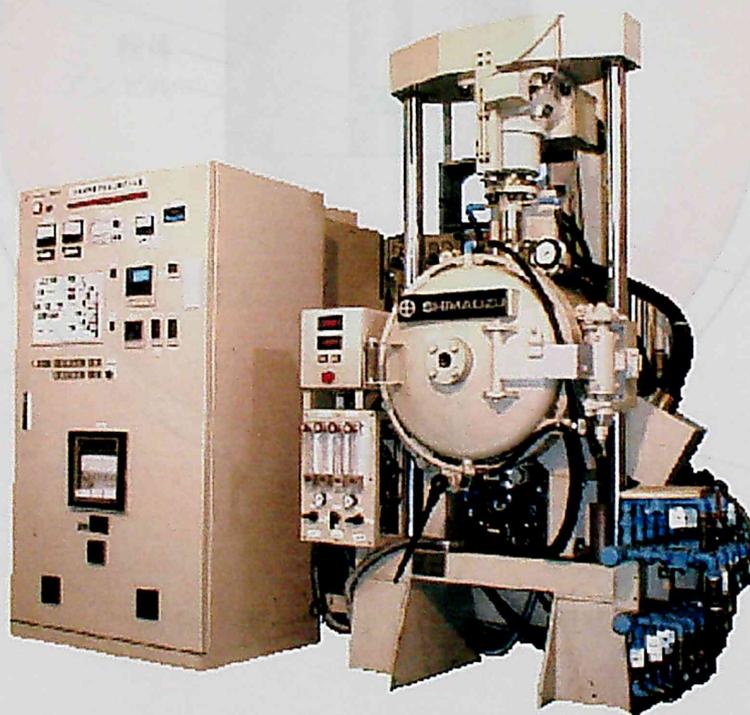


図 3-7 高真空ホットプレス外観写真

表 3-6 高真空ホットプレスの主仕様

形式	PHPgr 18/15
温度	常用 2200℃ (Ar), 最高 2300℃ (Ar), 最高 1000℃ (H ₂)
温度分布	±10℃ (800℃, 900℃において, 空炉, 真空, K 熱伝対による 3 点測定) (2200℃, 空炉, 真空, 光高温計による 3 点測定)
発熱体	グラファイトロッド
プレス圧力	最大 20 tonf (200kN)
プレスストローク	100mm
昇温時間	室温から 2200℃まで 2 時間以内 (空炉, 真空において)
真空到達	10 ⁻⁶ Torr オーダー (脱ガス後, 室温, 空炉において)
排気時間	10 ⁻⁵ Torr オーダーまで 30 分以内 (脱ガス後, 室温, 空炉において)
温度制御	デジタルプログラムコントローラとサイリスタ電力調節器の組み合わせによる PID 制御方式
プレス力制御	Max.20tonf (200kN) プログラムプレス力制御方式 プログラムプレス力調節計と DC コントロールモータ, スクリュージャッキ, ロードセルの組み合わせによる

3. 4. 2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン

本実験で使用したダイス・パンチを図 3-9 に示す。潤滑に関しては粉末の凝着を防ぐため、粉末素材と工具境界面を BN (窒化ホウ素) で潤滑を行う。MA 粉末は成形後、直径 $d=20\text{mm}$ 、高さ $h=5\text{mm}$ になるように理論密度より計算した値 (6.000g) を電子天秤により重量測定する。その粉末を補強リングにセットした素材拘束リング内に入れ、上からパンチで押さえ込み、これをホットプレス炉内において、真空中で加圧反応焼結を行う。

本実験で使用した加熱・加圧パターンを図 3-10 に示す。まず、 $t=t_1$ で設定した面圧 p_1 に加圧する。更に、 $t=t_2$ で設定温度 T_1 まで加熱し、面圧 p_1 一定のまま、その温度を $t=t_3$ 保持する。その後炉冷しながら $-p(\text{MPa/h})$ の速度で除荷する。加圧面圧を 50~500MPa、熱処理温度を 450~700℃、熱処理時間を 0.5~3h と変化させた。先に面圧を上昇させることにより、反応による膨れを防ぎ、ポアの生成を抑制することが可能となる。

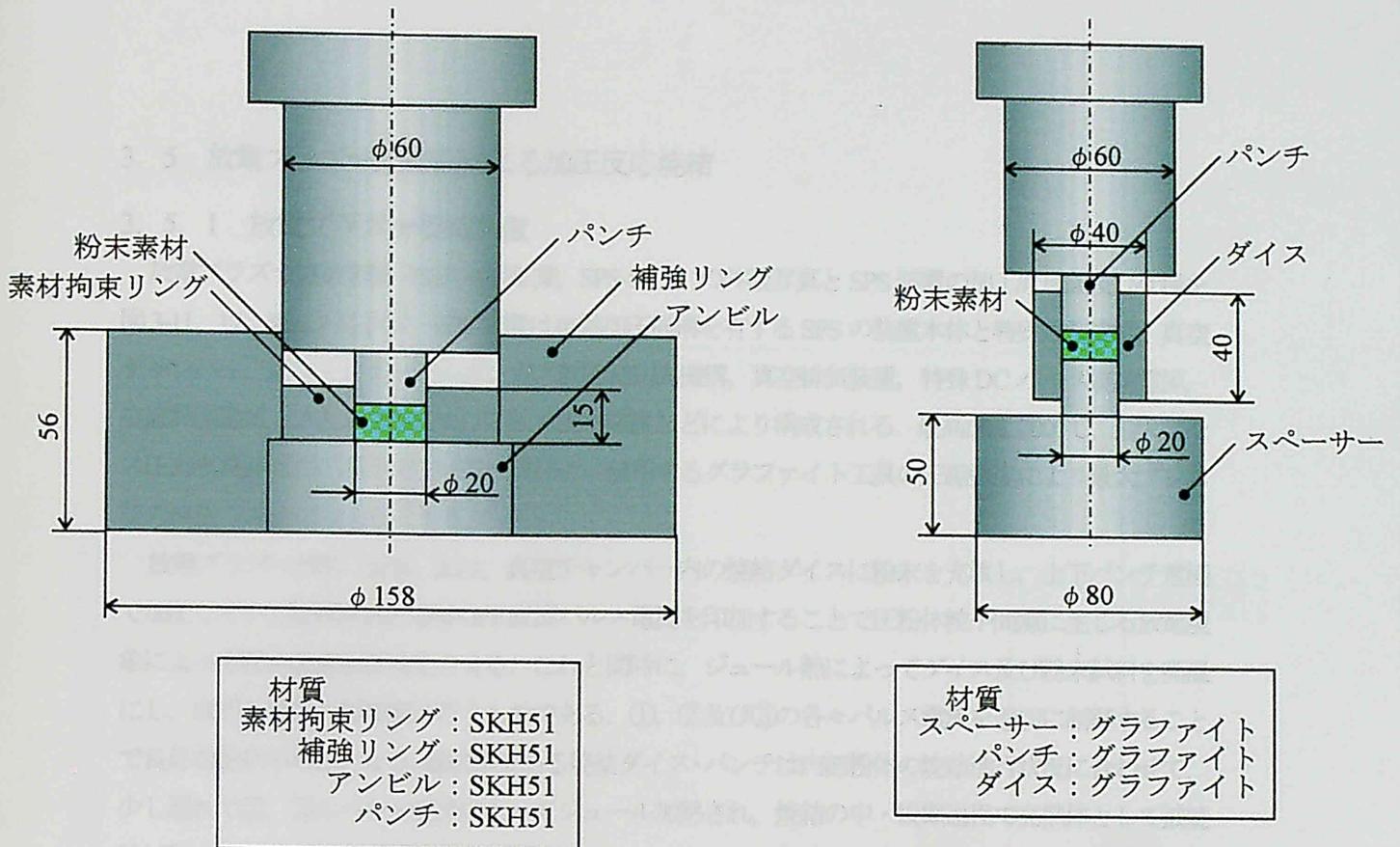
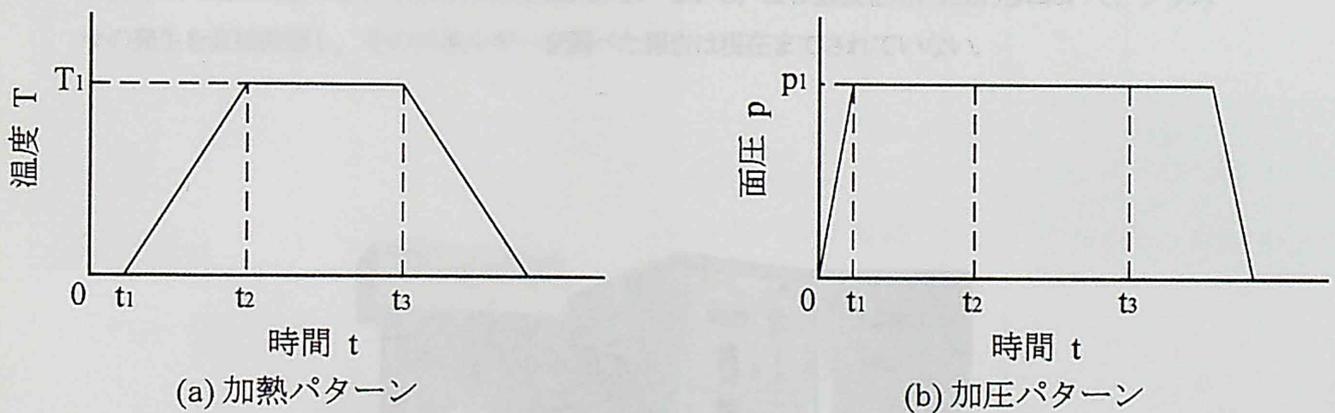


図 3-9 ダイス・パンチ



実験条件	
加圧過程	0- t_1 : 10分
昇温過程	t_1 - t_2 : 1時間
一定加圧・加熱時間	t_2 - t_3 : 0.5-3時間
加熱温度	T_1 : 450°C-900°C
加圧面圧	p_1 : 50-500MPa

図 3-10 加熱・加圧パターン

3. 5 放電プラズマ焼結法による加圧反応焼結

3. 5. 1 放電プラズマ焼結装置

放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業，SPS-511S）の外観写真と SPS 装置の加工原理図及び仕様を図 3-11, 12, 表 3-7 に示す。SPS 装置は単軸加圧機構を有する SPS の装置本体と特殊通電機構，真空チャンバー，真空・大気・アルゴンガス雰囲気制御機構，真空排気装置，特殊 DC パルス焼結電源，位置計測機構，温度計測装置及び加圧力表示装置などにより構成される。最高温度 2000°C，最大プレス圧力 500kN までの熱処理が可能であるが，使用するグラファイト工具の圧縮強度により最大プレス圧力付近での使用は困難である。

放電プラズマ焼結（SPS）法は，真空チャンバー内の焼結ダイスに粉末を充填し，上下パンチ電極で加圧している粉体試料に ON-OFF 直流パルス電流を印加することで圧粉体粒子間隙に生じる放電現象によって粉体表面を活性化させる。これと同時に，ジュール熱によってダイス及び粉体試料を高温にし，成形と焼結を短時間に行うものである。①，②及び③の各々パルス電流を適切に制御することで良好な焼結が可能となる。抵抗体である焼結ダイス・パンチは内部粉体の焼結進行状況に合わせて，少し遅れて②，③のパルス電流によってジュール加熱され，焼結の中・後期過程で発熱体として被焼結材料を保温する役割を担う。

しかし，実際にはダイス内における種々の現象には不明な点が多い。SPS 装置では黒鉛型に電流が流れ，型内部の粉体にはほとんど電流が流れない状態になっており，エネルギーの高い放電プラズマが粉体の周辺に発生すると考えるには無理がある。しかし，SPS 装置を用いた研究において，プラズマの発生を直接確認し，そのエネルギーを調べた報告は現在までされていない。

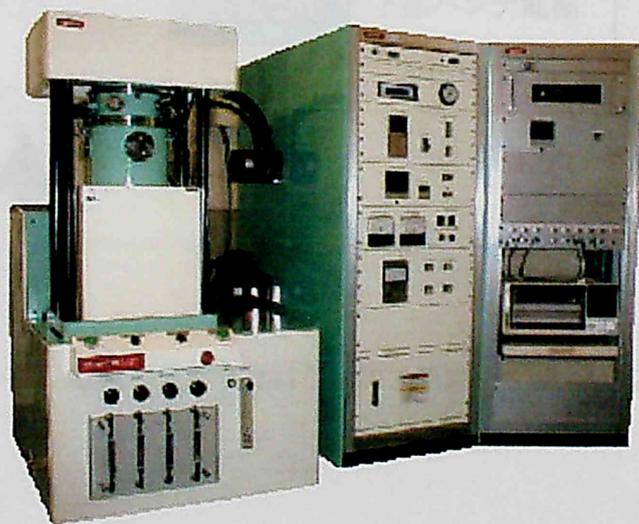


図 3-11 放電プラズマ焼結装置外観写真

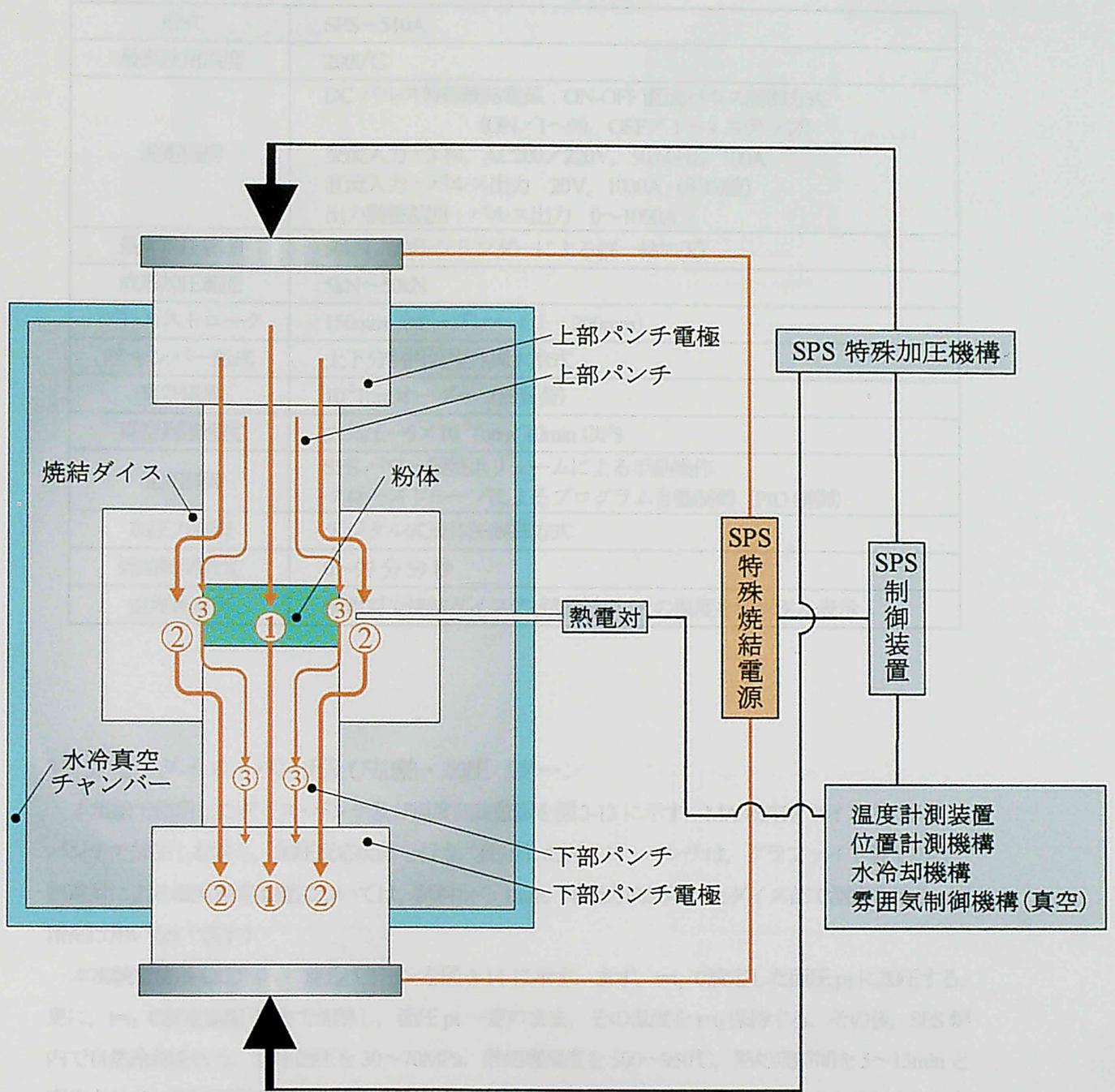


図 3-12 放電プラズマ焼結法の加工原理 (プロセス基本構成図)

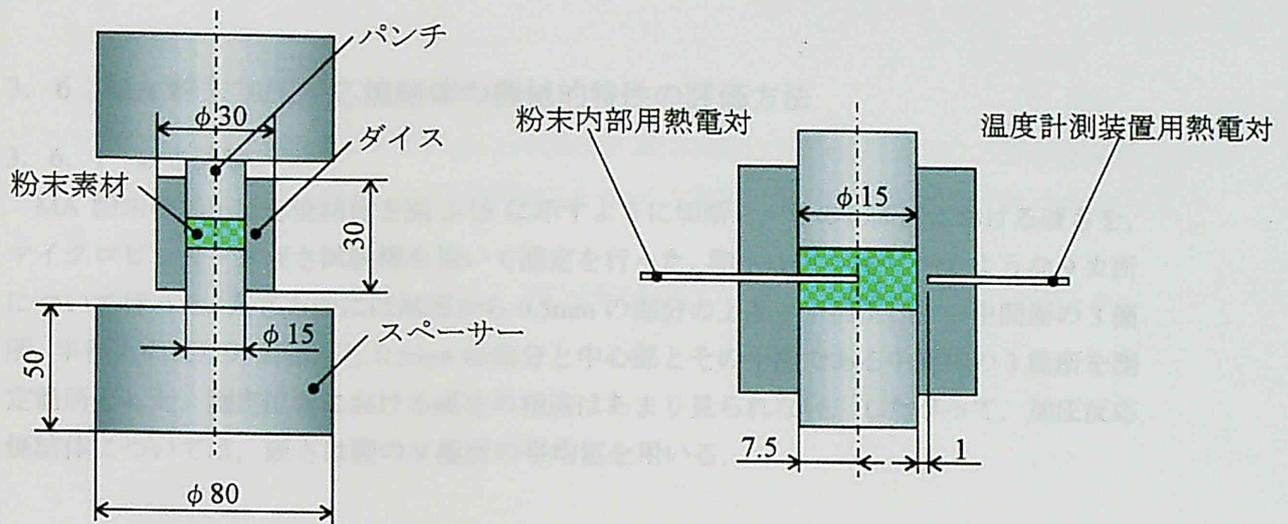
表 3-7 放電プラズマ焼結装置の仕様書

形式	SPS-510A
最高使用温度	2000℃
通電機構	DC パルス特殊焼結電源：ON-OFF 直流パルス制御方式 (ON/1~99, OFF/1~9 ステップ) 交流入力：3相, AC200/220V, 50/60Hz, 100A 直流入力：パルス出力 20V, 1000A (平均値) 出力調整範囲：パルス出力 0~1000A
最大加圧範囲	50kN (油圧シリンダーによる縦一軸加圧)
成形加圧範囲	5kN~50kN
プレスストローク	150mm (オープンハイト：200mm)
チャンパー形式	上下分割円筒型外周水冷式
真空限界	10 ⁻³ Torr オーダー (無負荷)
真空到達速度	大気圧→5×10 ⁻² Torr/10min 以内
温度制御	SPS パワー調整ボリュームによる手動操作 クローズドループによるプログラム自動制御 (PID 制御)
加圧力制御	デジタル式流体圧制御方式
焼結時間設定	0~99 分 59 秒
温度測定法	熱電対で焼結ダイスに接触検知しその温度をデジタル表示

3. 5. 2 ダイス・パンチ及び加熱・加圧パターン

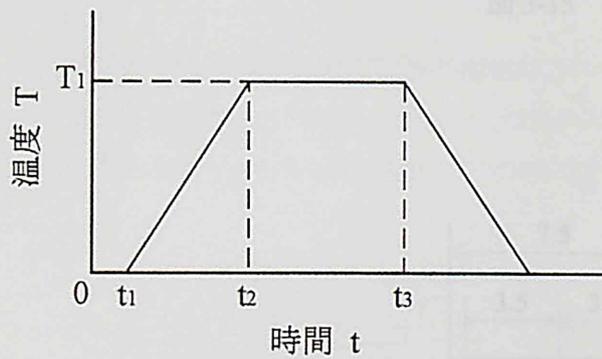
本実験で使用したダイス・パンチ及び温度測定位置を図 3-13 に示す。MA 粉末をダイス内に入れ、パンチで加圧しながら、加圧反応焼結を行う。使用したダイス・パンチは、グラファイト製である。熱電対による温度測定位置については、試料から 1mm、半径方向に離れたダイス部で測定を行う。潤滑剤は用いないで行う。

本実験で使用した加熱・加圧パターンを図 3-14 に示す。まず、 t_1 で設定した面圧 p_1 に加圧する。更に、 t_2 で設定温度 T_1 まで加熱し、面圧 p_1 一定のまま、その温度を t_3 保持する。その後、SPS 炉内で自然冷却を行う。加圧面圧を 30~70MPa、熱処理温度を 500~950℃、熱処理時間を 5~15min と変化させる。先に面圧を上昇させることにより、反応による膨れを防ぎ、ポアの生成を抑制することが可能となる。

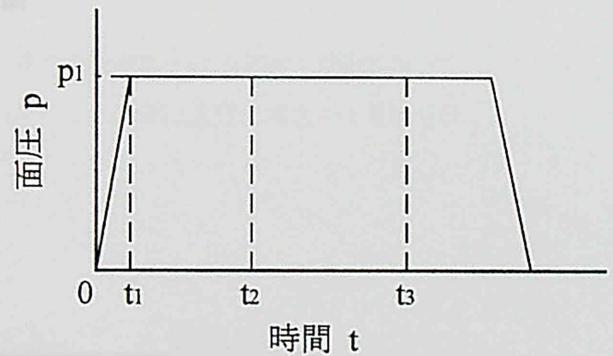


材質
 スペーサー：グラファイト
 パンチ：グラファイト
 ダイス：グラファイト

図 3-13 ダイス・パンチ



(a) 加熱パターン



(b) 加圧パターン

実験条件	
加圧過程	0- t_1 : 2分
昇温過程	t_1 - t_2 : 2-10分
一定加圧・加熱時間	t_2 - t_3 : 5-10分
加熱温度	T_1 : 500-950°C
加圧面圧	p_1 : 30-70MPa

図 3-14 加熱・加圧パターン

3. 6 MA 粉末加圧反応焼結体の機械的特性の評価方法

3. 6. 1 硬さ試験

MA 粉末の加圧反応焼結体を図 3-15 に示すように切断し、その切断面における硬さを、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて測定を行った。測定は図 3-16 に示すような 9 カ所について行った。高さ方向には端面から 0.5mm の部分の上面と下面及びその中間面の 3 箇所、半径方向には外周面から 0.5mm の部分と中心部とその中間である中間部の 3 箇所を測定箇所とした。測定位置における硬さの相違はあまり見られない。したがって、加圧反応焼結体については、硬さは図の 9 箇所の平均値を用いる。

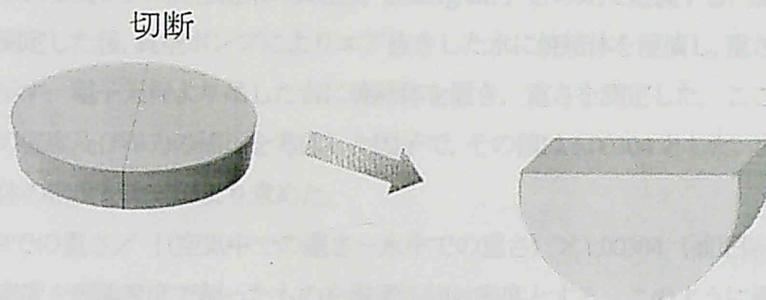


図 3-15 硬さ測定面

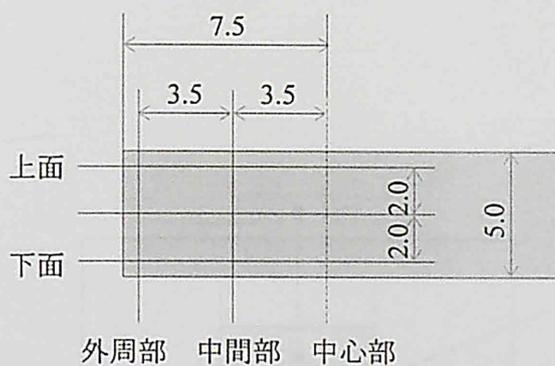


図 3-16 測定箇所

3. 6. 2 圧縮試験

1つの条件につき2個の製品を製作し、1つは切断し硬さ試験を行い、もう1つについては製品をそのまま圧縮試験片として使用した。圧縮試験には100tf 万能試験機（島津製作所）を用いてを行った。潤滑は二硫化モリブデンで行った。

MA 粉末により得られた焼結体は、ほとんど塑性変形が起こらず粉々に破壊したため、このときの応力を破壊応力として製品の評価を行った。

3. 6. 3 相対密度

加圧反応焼結体の密度を相対密度で示す。相対密度は焼結体の実際の密度とTi, Al 粉末の密度と混合率から求められる表3-3の混合粉末の真密度 (3.631g/cm^3) との比で定義する。加圧反応焼結体の重さを空气中で測定した後、真空ポンプによりエア抜きした水に焼結体を浸漬し、重さを測定した図3-17にその方法を示す。電子天秤より吊した台に焼結体を置き、重さを測定した。ここで補正係数は、温度に対する水の密度及び浮力の補正を考慮した因子で、その値は1.00304とした。これらの値を基に、加圧反応焼結体の密度を次式により求めた。

$$\text{密度} = \text{空气中での重さ} / \{ (\text{空气中での重さ} - \text{水中での重さ}) \times 1.00304 \text{ (補正係数)} \}$$

さらに、その密度を理論密度で割ったものを浸漬法相対密度とする。このように浸漬法では、製品の空气中での重さと水中での重さより密度を求められるため、製品の形状、大きさなど関係なく測定できる。

本実験では、単純形状の加圧反応焼結体において、直径、高さから求められる体積と重量を測定した密度と浸漬法により測定した密度とでは差がみられなかったため、通常は直径、高さから求められる体積と重量とから得られる密度より相対密度を求めた。

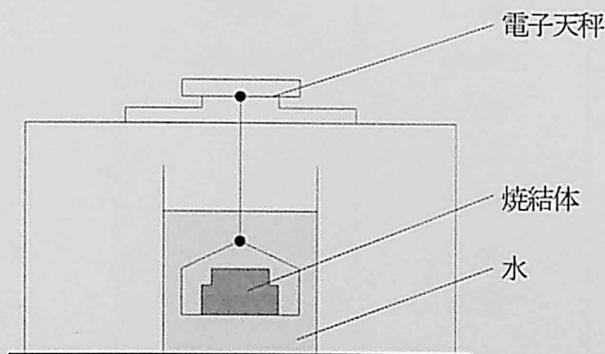


図3-17 水中での重量測定法

3. 6. 4 X線回折による分析

生成された中間相について調べるため、X線回折装置による構造分析を行った。その仕様を表3-8に示す。X線回折は、特性X線（Cu）の反射角が物質の結晶構造に固有であることを利用したものである。

X線回折を行い得られたピーク値の回折角 2θ とTi-Al金属間化合物の回折角を比較し、金属間化合物生成について検討する。表3-9にTi-Al金属間化合物の回折角を示す。この回折角は、格子間距離 d よりブラッグの法則

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$$\sin\theta = n\lambda/2d$$

を用いて算出したものである。

表3-8 X線回折装置 RADII（理学電子製）の基本仕様

構造	X線発生装置, ゴニオメーター, 制御演算装置, 計数記録装置から成る
最大連続負荷	20kW (Cu管球)
管電圧	30kV
管電流	15mA
最大測定範囲	-3° から 160° (2θ)

表 3-9 Ti-Al 金属間化合物の回折角 2θ

Ti	Al	AlTi	Ti ₉ Al ₂₃	Al ₂₄ Ti ₈
35.06	38.48	31.85	32.98	32.66
35.10	44.88	39.00	34.98	37.34
38.48	78.40	44.41	37.74	39.16
40.26		45.60	39.54	42.74
53.06		51.03	43.26	46.86
63.02		55.71	47.32	51.86
70.80		65.56	66.08	53.50
74.26		66.46	69.18	54.78
76.40		69.48	76.90	56.92
77.40		70.80		61.36
		75.24		65.26
		78.09		68.38
		79.72		75.80
Al ₃ Ti	Ti ₃ Al	AlTi ₃	AlTi ₃	
32.90	31.06	31.06	31.06	
39.12	36.34	35.96	35.92	
41.96	37.92	39.04	38.82	
47.20	39.06	41.20	40.94	
54.32	41.34	53.98	48.26	
58.70	48.20	64.74	50.42	
62.94	50.42	72.10	52.24	
64.94	52.28	76.24	53.94	
68.96	54.28	78.00	63.08	
74.76	61.40	79.64	64.60	
78.54	62.66		69.60	
	64.60		71.80	
	71.98		76.10	
	76.30		77.86	
	78.00		79.32	
	79.48			

(1) 表面測定技術とその応用, (1988)

3. 6. 5 組織観察

加圧反応焼結体を、走査型電子顕微鏡（SEM）により粉末同士の接合と反応の様子を観察した。SEMの仕様を表3-10に示す。SEMを用いることにより、表面が平滑なままで、また破面のような凹凸の激しい表面でも立体的に観察することができる。

表 3-10 走査電子顕微鏡 JSM-T330A（日本電子製）の基本仕様

分解能	4.5nm (30kV, WD=8mm, 2次電子線像)
加速電圧	H=5,10,15,20,25,30kV (6段階) L=0.5~3kV 0.1kV ステップ (26段)
倍率	LGS×15 (WD=48mm) ~×200000 SGZ×35 (WD=38mm) ~×200000
像の種類	2次電子像, 反射電子像
対物レンズ絞り	可動絞り 3段階
試料ステージ(LGS)	ユーセントリック式

4. MA 粉末加圧反応焼結の実験結果

4. 1 ホットプレス(HP)と放電プラズマ焼結(SPS)との比較

HP は焼結温度 700℃以上では黒鉛のダイス・パンチを用い、焼結温度 700℃以下では高速度工具鋼のダイス・パンチを用いた。焼結温度 700℃で工具の違いによる密度、硬さの差はみられなかった。焼結温度は 500-950℃、面圧は 50MPa、パルスは 12:2 とした。熱処理時間は HP が昇温 60min-保持 120min, SPS が昇温 2min-保持 10min, 昇温 5min-保持 10min, 昇温 10min-保持 10min とした。

Ti-50at%Al 焼結体の相対密度による HP と SPS との比較を図 4-1(a)に示す。HP と SPS(昇温 10min)は同様の傾向を示す。焼結温度 500℃において、HP と SPS(昇温 10min)とも相対密度 70%を示し、温度の上昇とともに密度は増加し、その間の密度は HP の方が高い値を示す。しかし、最終的に焼結温度 950℃において、HP と SPS(昇温 10min)とも相対密度 104%を示す。SPS(昇温 5min)は焼結温度 800℃までは HP と同様の傾向を示し、その間の密度は HP よりも低い値を示す。しかし、焼結温度 850℃付近で急激な密度の増加がみられ HP よりも高い密度を示し、焼結温度 950℃では、相対密度 104%を示す。

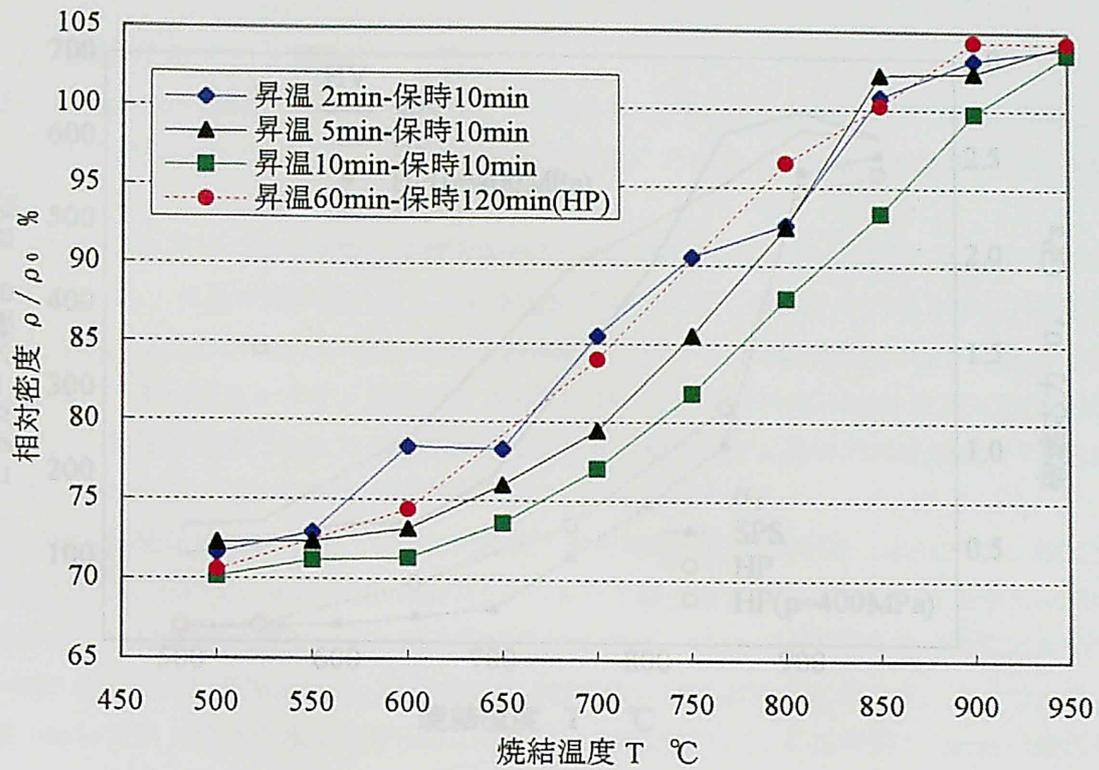
Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さによる HP と SPS との比較を図 4-1(b)に示す。HP は相対密度と同様の傾向を示し、温度の上昇とともに緩やかに硬さが増加する。焼結温度 500℃において、HV=140 の値を示し、焼結温度 900, 950℃において HV=600 を示す。SPS は昇温時間 2, 5, 10min ともほぼ同様の傾向を示し、温度の上昇とともに硬さは増加し、その間の硬さは昇温時間 10min に比べ昇温時間 2, 5min が高い値を示す。最終的に焼結温度 950℃において、昇温時間 5, 10min とも HV=600 を示す。HP, SPS の 4 種類の条件中、SPS(昇温 2min)が焼結温度 850℃で最大の硬さ HV=625 を得る。

次に、Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さと破壊応力による HP と SPS との比較を図 4-2 に示す。破壊応力に関して、HP と SPS は同様の傾向を示す。焼結温度 500℃において、 $\sigma_f=0.1$ 程度であるが、焼結温度 850℃から急激に増加し、焼結温度 950℃において、 $\sigma_f=2.4$ を示す。比較のために HP において、これまでの研究で得られた良好な焼結体の特性値 (HV=659, $\sigma_f=1.49$)をプロットした。このときの条件は焼結温度 550℃、面圧 400MPa、熱処理時間 2h である。焼結温度 550℃において、SPS は HV=130 で HP の HV=659 と比較すると非常に小さい値であるが、焼結温度の上昇により焼結温度 900℃において、HV=615 を示し、HP に迫る硬さを HP の 1/10 程度の短い熱処理時間で得ることができた。

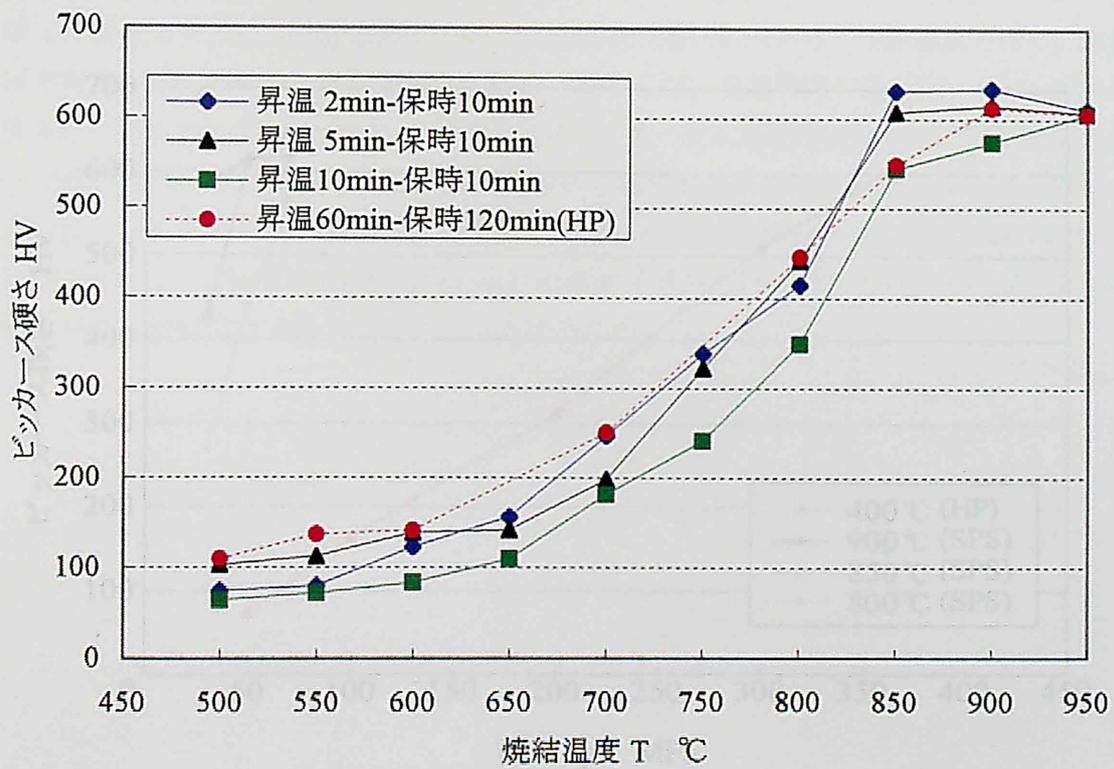
Ti-50at%Al 焼結体の面圧変化時のビッカース硬さによる HP と SPS との比較を図 4-3 に示す。HP の条件は焼結温度 400℃、熱処理時間 2h、面圧 50-400MPa であり、SPS の条件は焼結温度 800-900℃、熱処理時間 15min、面圧 30-70MPa、パルス 12:2 である。面圧 50MPa において、HP は焼結温度 400℃であるため、SPS の焼結温度 800-900℃と比較して非常に温度が低く、これが影響して HV=76 を示す。このとき、SPS は焼結温度 900℃において、HV=615 を示す。しかし、面圧の上昇により HP は最終的に面圧 400MPa で HV=659 を示す。SPS は面圧 70MPa、焼結温度 900℃で HV=648 を示し、HP と同等の焼結体を 1/5 程度の面圧で得

ることができた。

以上の結果より、SPSはHPと比較して低い面圧下でも焼結温度を高くすることでHPと同等の機械的特性を有する焼結体を得ることが確認できた。さらに、SPSは昇温・保持時間で240minを要するHPに比べ昇温・保持時間で15minという非常に短い熱処理時間で同等の焼結体を成形可能であることが確認できた。これは、SPSの直接通電による優れた熱効率に因るところが大きいと考えられる。



(a) 相対密度



(b) ビッカース硬さ

図 4-1 Ti-50at%Al 焼結体の HP と SPS との比較
($p=50\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)

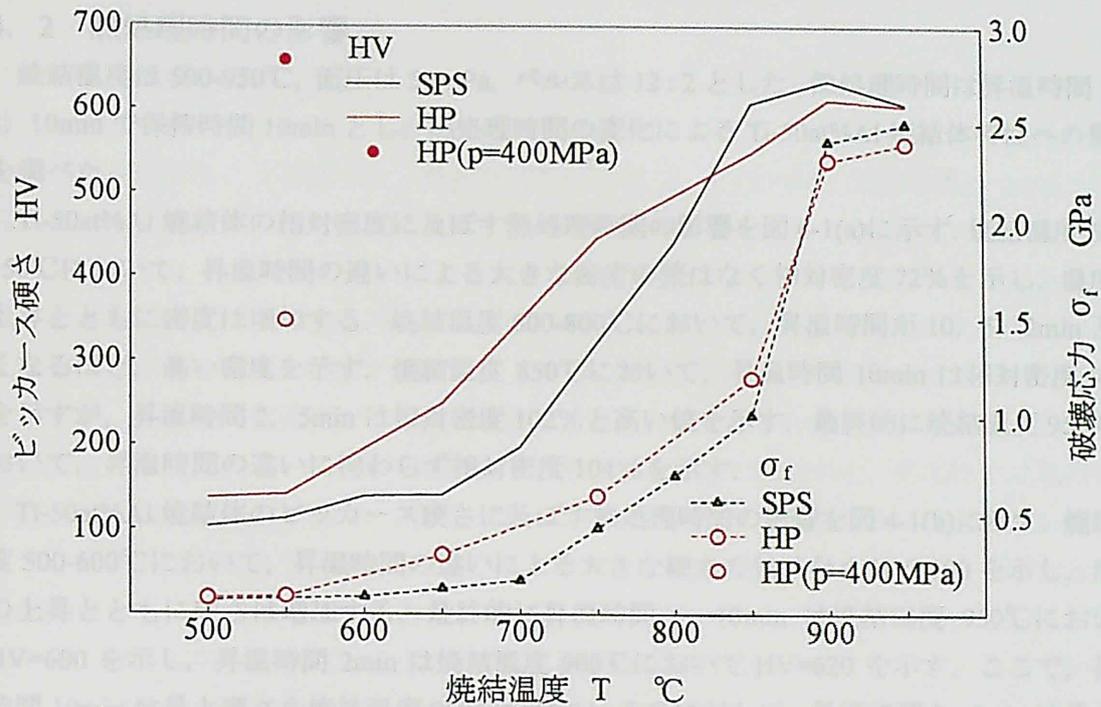


図 4-2 Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さと破壊応力による HP と SPS との比較
($p=50\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)

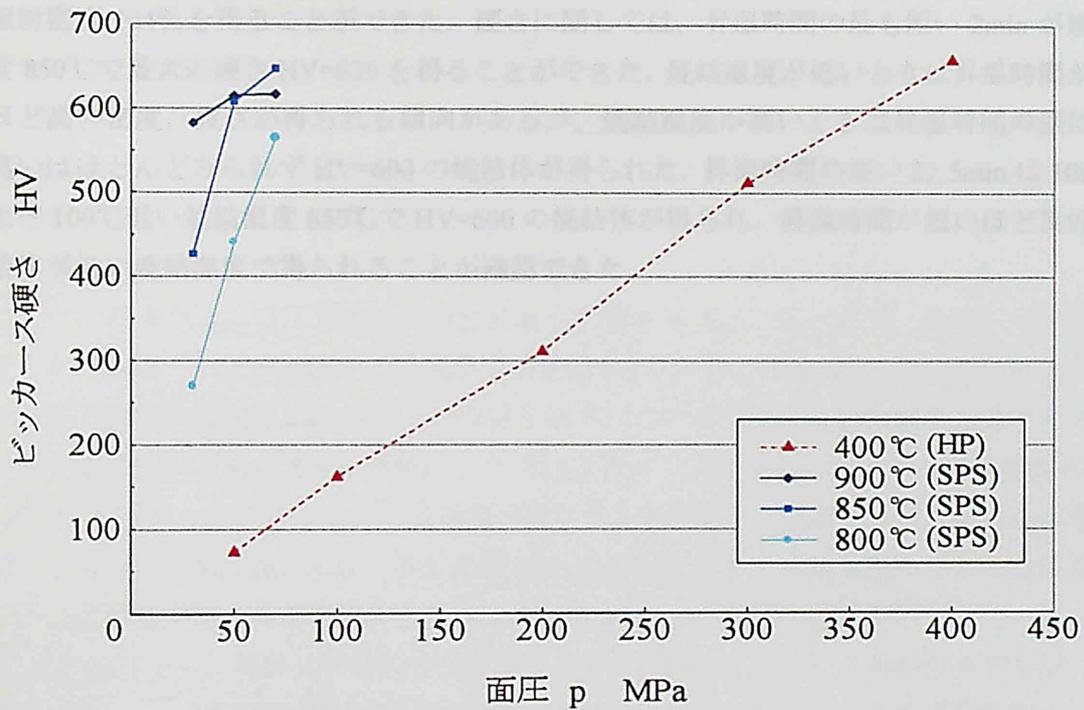


図 4-3 Ti-50at%Al 焼結体の面圧変化時のビッカース硬さによる HP と SPS との比較
(PULSE 12 : 2)

4. 2 熱処理時間の影響

焼結温度は 500-950℃, 面圧は 50MPa, パルスは 12:2 とした. 熱処理時間は昇温時間 2, 5, 10min で保持時間 10min とし, 熱処理時間の変化による Ti-50at%Al 焼結体特性への影響を調べた.

Ti-50at%Al 焼結体の相対密度に及ぼす熱処理時間の影響を図 4-1(a)に示す. 焼結温度 500, 550℃において, 昇温時間の違いによる大きな密度の差はなく相対密度 72%を示し, 温度の上昇とともに密度は増加する. 焼結温度 600-800℃において, 昇温時間が 10, 5, 2min と短くなるほど, 高い密度を示す. 焼結温度 850℃において, 昇温時間 10min は相対密度 93%を示すが, 昇温時間 2, 5min は相対密度 102%と高い値を示す. 最終的に焼結温度 950℃において, 昇温時間の違いに拘わらず相対密度 104%を示す.

Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さに及ぼす熱処理時間の影響を図 4-1(b)に示す. 焼結温度 500-600℃において, 昇温時間の違いによる大きな硬さの差はなく HV=100 を示し, 温度の上昇とともに硬さは増加する. 最終的に昇温時間 5, 10min は焼結温度 950℃において HV=600 を示し, 昇温時間 2min は焼結温度 900℃において HV=620 を示す. ここで, 昇温時間 10min は最大硬さを焼結温度 950℃で得ているのに対して, 昇温時間 2, 5min は最大硬さを焼結温度 850℃で得ており, 昇温時間が短い方が低い温度で高い硬さの焼結体を得ることが確認できた. また, 昇温時間の違いに拘わらず焼結温度 850℃で急激な硬さの増加がみられ, その後のグラフの傾きはほぼ水平を示す.

以上の結果より, 相対密度に関しては, 昇温時間の違いに拘わらず焼結温度 950℃において相対密度 104%を得ることができた. 硬さに関しては, 昇温時間の最も短い 2min が焼結温度 850℃で最大の硬さ HV=625 を得ることができた. 焼結温度が低いときは昇温時間が短いほど高い密度, 硬さが得られる傾向があるが, 焼結温度が高いときは昇温時間の差による違いはほとんどみられず HV=600 の焼結体を得られた. 昇温時間の短い 2, 5min は 10min に比べ 100℃低い焼結温度 850℃で HV=600 の焼結体を得られ, 昇温時間が短いほど良好な焼結体が低い焼結温度で得られることが確認できた.

4. 3 粉末内部の温度測定

本実験で温度の測定は黒鉛のダイス部で焼結粉末から 1mm 離れた部分で行う。しかし、測定温度が実際の粉末内部の温度と等しいとは限らないため、ダイスを貫通させ直接粉末の温度を測定することを試みる。熱処理時間は昇温 2, 5, 10min, 保持時間は 2min, 焼結温度は 500, 700, 900℃, 面圧は 50MPa, パルスは 12:2 とした。

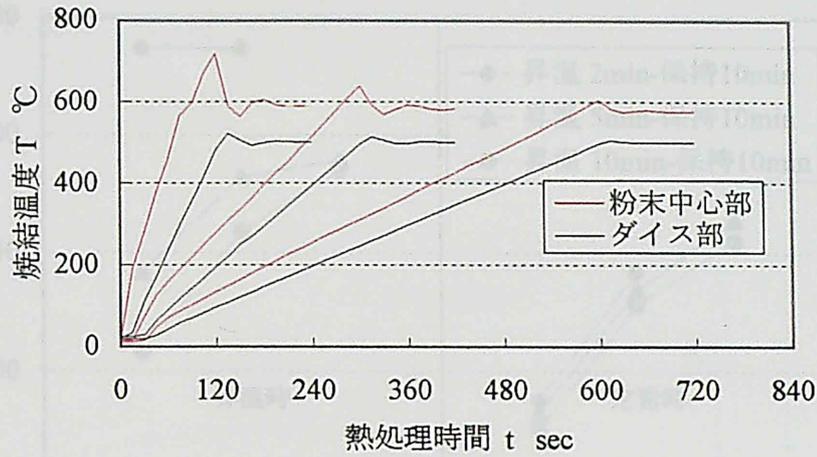
焼結温度 500, 700, 900℃における昇温時間の変化による粉体中心部とダイス部との温度差を図 4-4 に示す。これらを、昇温時と定常時とに分けて焼結温度と昇温時間の変化による温度差への影響を図 4-5 に示す。昇温時, 定常時ともに常に粉末内部はダイス部より高い温度を示す。昇温時では最大で 240℃, 定常時でも最大で 170℃の温度差がみられ, 昇温時での温度差が非常に大きいことが確認できる。焼結温度 500℃において, 昇温時では昇温時間が短いほど温度差は 105, 140, 240℃と大きくなっているが, 定常時では昇温時間の差による大きな違いはみられず温度差は 80℃ほどである。焼結温度が高いほど温度差も大きくなる傾向があり, 定常時では, 温度差が 70, 140, 160℃と大きくなっている。しかし, 昇温時では, 昇温時間 2min において焼結温度に拘わらず温度差は 240℃で一定となっている。

以上の結果より, 粉末内部とダイス部とでは, 常に粉末内部が高い温度状態にあることが確認できた。また, 定常時における温度差より昇温時における温度差の方が高いことも確認できた。昇温時間が短く, 焼結温度が高いほど温度差は大きくなっており, 昇温時間 2min, 焼結温度 700℃では温度差は 240℃となる。これらから, 4. 2 熱処理時間の影響において, 熱処理時間が短いほど良好な焼結体が得られたのはこのダイス部と粉末内部との温度が関係していると考えられる。

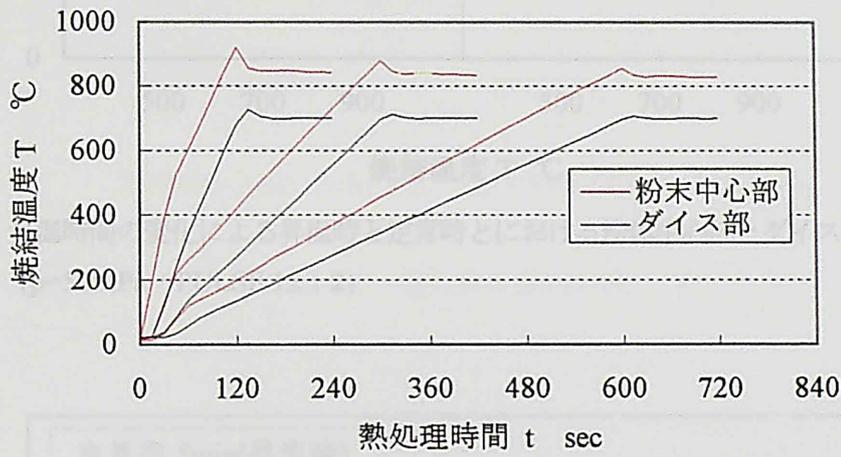
次に, 昇温時間の変化による昇温時と定常時における電力量の変化を図 4-6 に示す。電力量の算出の方法は図 4-7 に示す。いずれの焼結温度においても, 昇温時は昇温時間の長い昇温 10min の方が大きな電力量を示し, 昇温時と定常時との合計でも昇温 10min の方が大きな電力量を示すが, 昇温 5min との差はそれほど大きくない。よって, 熱処理時間の変化による電力量の差は焼結体特性に大きな影響を与えないと考えられる。

そこで, 粉末内部の温度が焼結体特性に最も影響を与えていると考え, 温度ピーク時におけるダイス部と粉末中心部との温度の関係を図 4-8 に示す。昇温時間 2, 5, 10min とともにダイス部と粉末中心部との温度は比例関係を示す。このグラフをもとにダイス部での温度に対応する粉末中心部の温度を横軸にとり, 図 4-1 にグラフを追加したものを図 4-9 に示す。相対密度, ビッカース硬さともに昇温時間が異なる 3 本のグラフが重なり合う傾向を示す。特にビッカース硬さにおいては, 焼結温度 800-1000℃でほぼ 1 本に収束する。これはピーク時の温度が焼結体の特性を決定する大きな要因となっていることを示す。

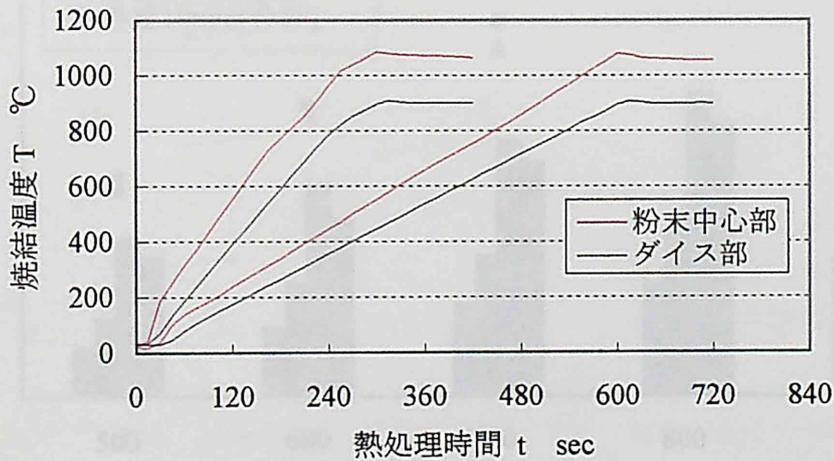
以上の結果より, 焼結体の特性を決定する大きな要因としてピーク時の粉末中心部の温度が挙げられ, この温度は熱処理時間が短いほど大きくなるために, 熱処理時間が短いほど良好な焼結体が得られると考えられる。



(a)500°C



(b)700°C



(c)900°C

図 4-4 昇温時間の変化による粉末中心部とダイス部との温度差
($p=50\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)

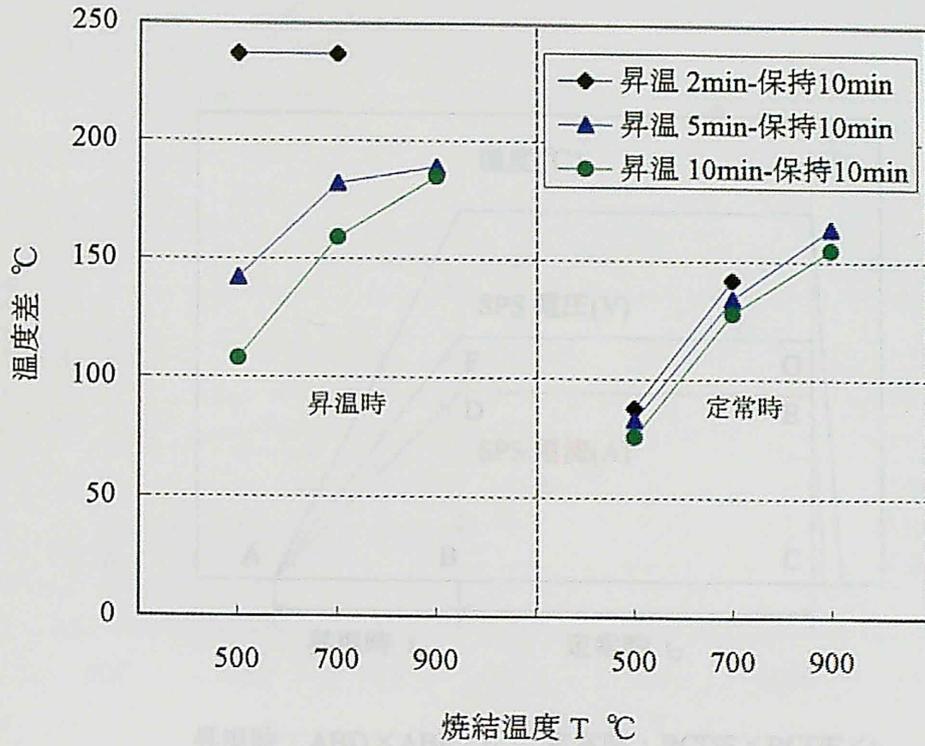


図 4-5 昇温時間の変化による昇温時と定常時における粉体中心部とダイス部との温度差 (p=50MPa・PULSE 12:2)

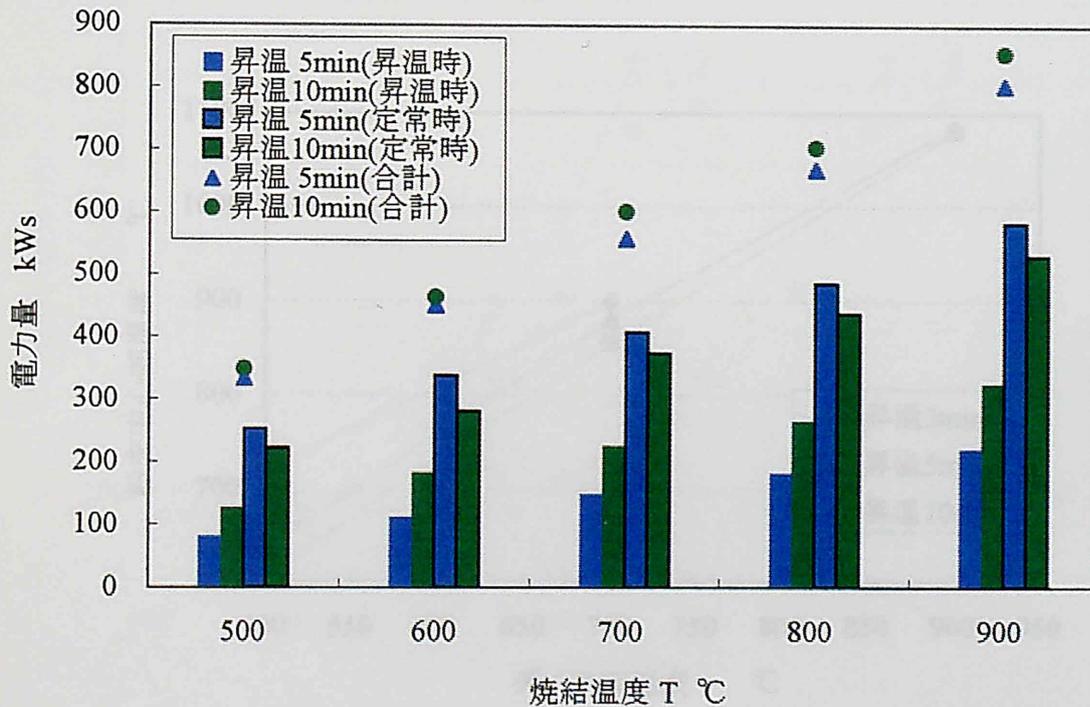
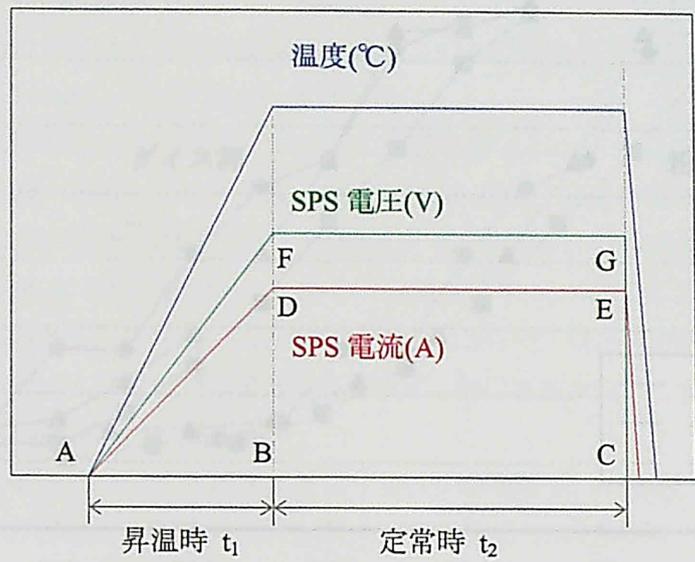


図 4-6 昇温時間の変化による昇温時と定常時における電力量の変化 (p=50MPa・PULSE 12:2)



昇温時 : $ABD \times ABF / t_1$ 定常時 : $BCDE \times BCGF / t_2$

図 4-7 電力量の算出方法

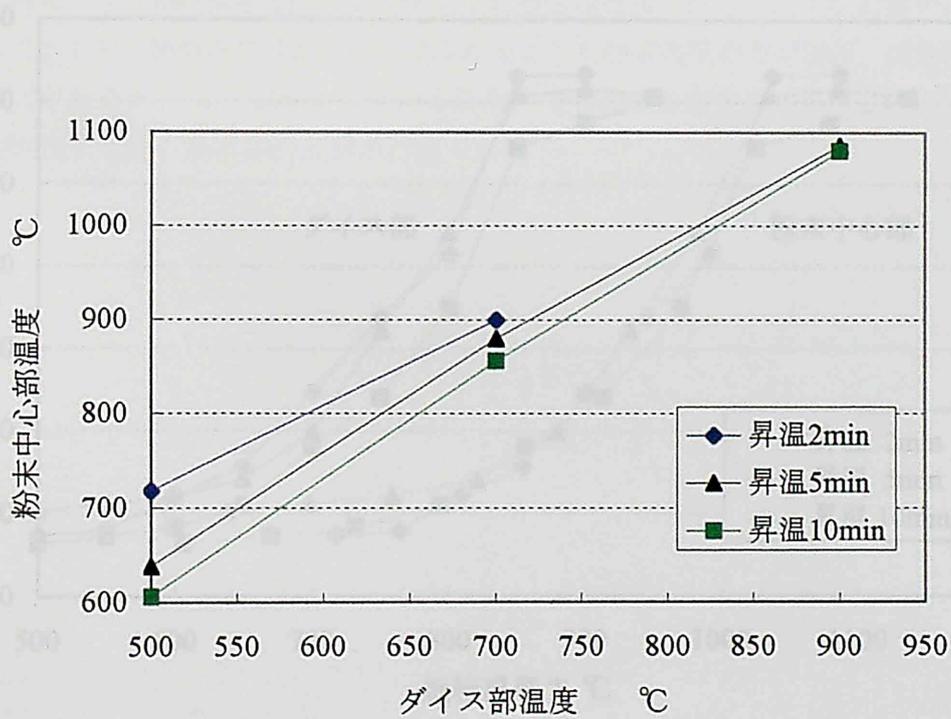
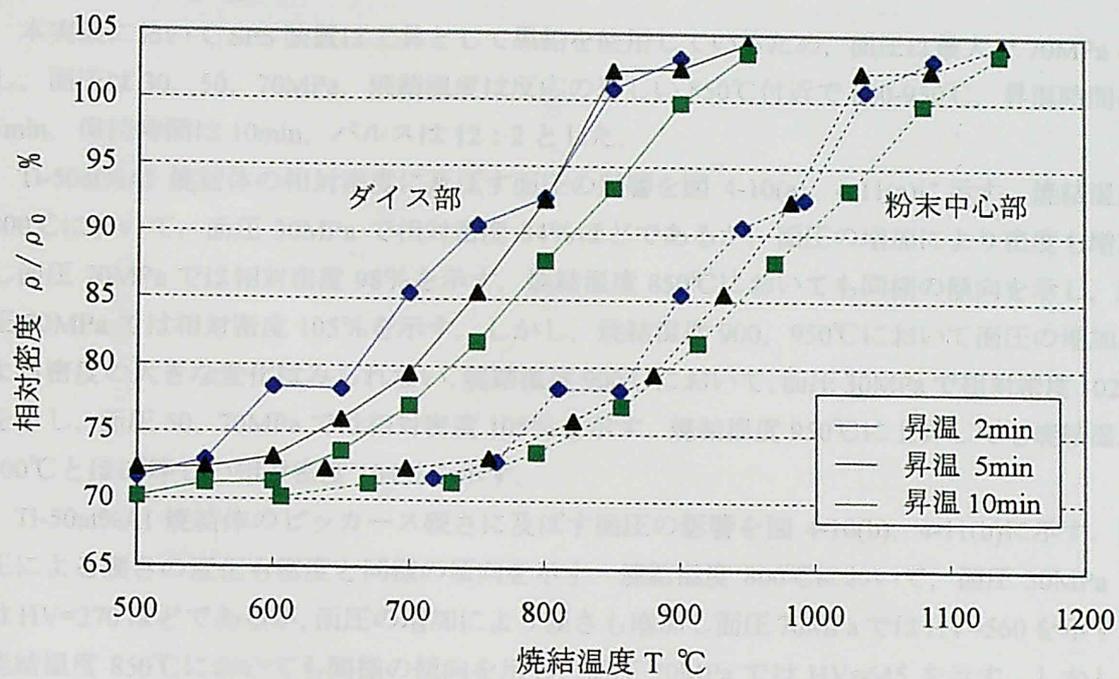
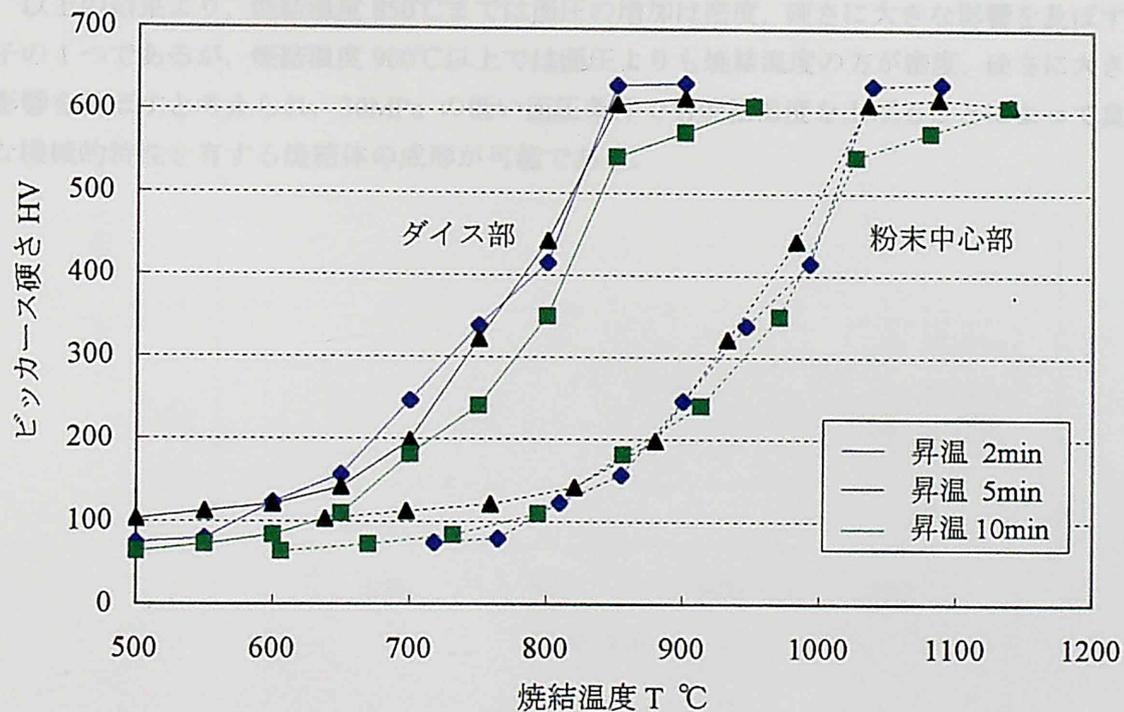


図 4-8 温度ピーク時におけるダイス部と粉末中心部との温度の関係



(a) 相対密度



(b) ビッカース硬さ

図 4-9 ダイス部と粉末中心部との温度による比較
($p=50\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)

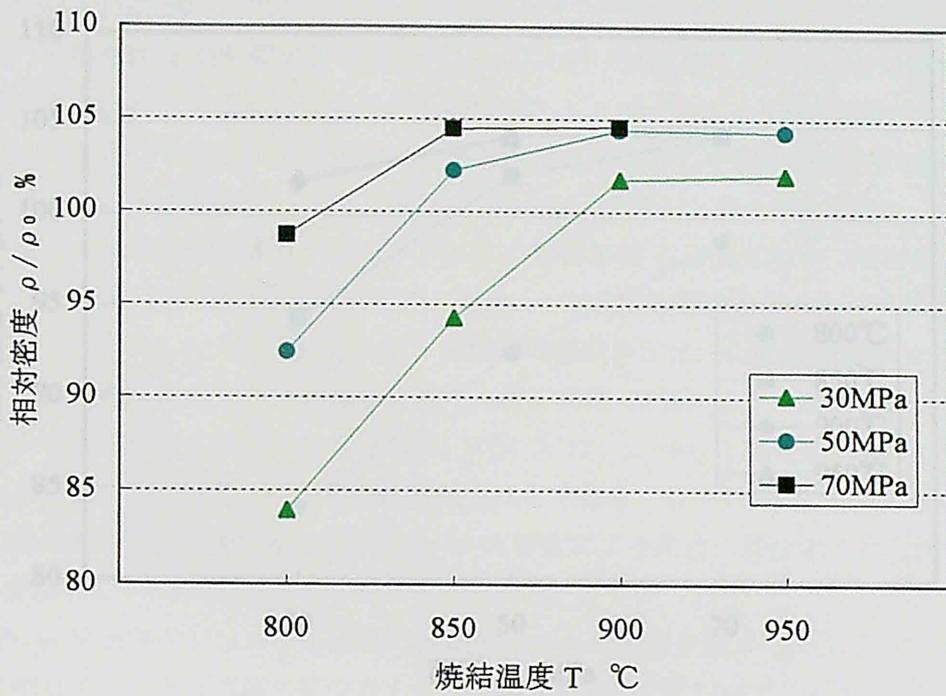
4. 4 面圧の影響

本実験において SPS 装置は工具として黒鉛を使用しているため、面圧は最大で 70MPa とし、面圧は 30, 50, 70MPa, 焼結温度は反応の著しい 850°C 付近で 800-950°C, 昇温時間は 5min, 保持時間は 10min, パルスは 12 : 2 とした。

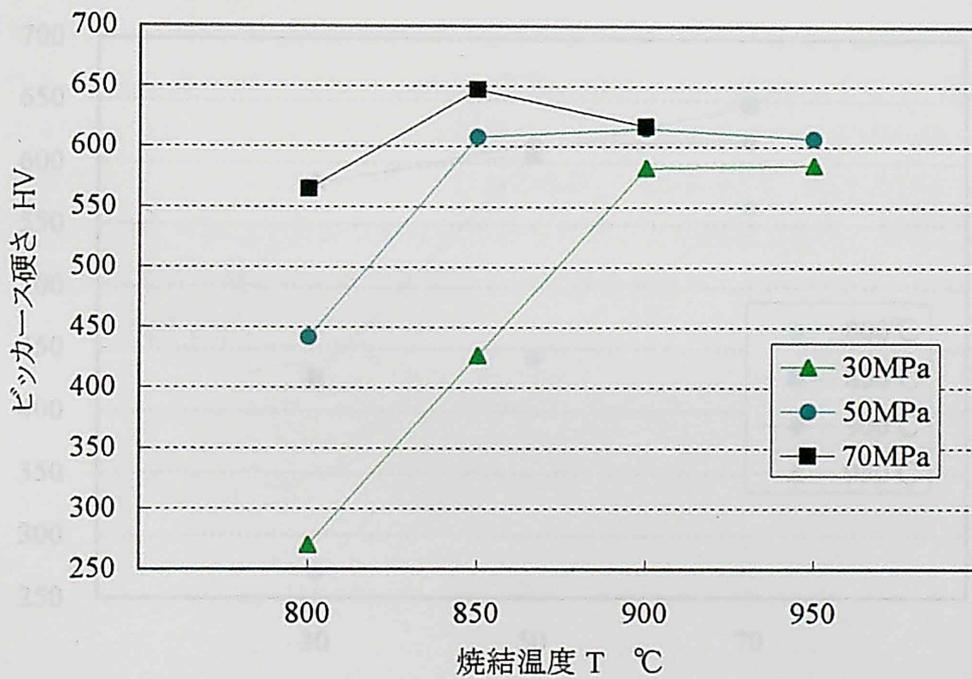
Ti-50at%Al 焼結体の相対密度に及ぼす面圧の影響を図 4-10(a), 4-11(a)に示す。焼結温度 800°C において、面圧 30MPa で相対密度 84%ほどであるが、面圧の増加により密度も増加し面圧 70MPa では相対密度 98%を示す。焼結温度 850°C においても同様の傾向を示し、面圧 70MPa では相対密度 105%を示す。しかし、焼結温度 900, 950°C において面圧の増加による密度の大きな変化はみられない。焼結温度 900°C において、面圧 30MPa で相対密度 102%を示し、面圧 50, 70MPa では相対密度 105%を示す。焼結温度 950°C に上昇しても焼結温度 900°C とほぼ等しい相対密度 104%を示す。

Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さに及ぼす面圧の影響を図 4-10(b), 4-11(b)に示す。面圧による硬さの変化も密度と同様の傾向を示す。焼結温度 800°C において、面圧 30MPa では HV=270 ほどであるが、面圧の増加により硬さも増加し面圧 70MPa では HV=560 を示す。焼結温度 850°C においても同様の傾向を示し、面圧 70MPa では HV=645 を示す。しかし、焼結温度 900, 950°C において面圧の増加による密度の大きな変化はみられない。焼結温度 900°C において、面圧 30MPa では HV=580 を示し、面圧 50, 70MPa では HV=610 を示す。焼結温度 950°C に上昇しても焼結温度 900°C とほぼ等しい硬さ HV=610 を示す。

以上の結果より、焼結温度 850°C までは面圧の増加は密度、硬さに大きな影響を及ぼす因子の一つであるが、焼結温度 900°C 以上では面圧よりも焼結温度の方が密度、硬さに大きな影響を及ぼすと考えられ、30MPa の低い面圧条件でも焼結温度を上げることによって良好な機械的特性を有する焼結体の成形が可能である。

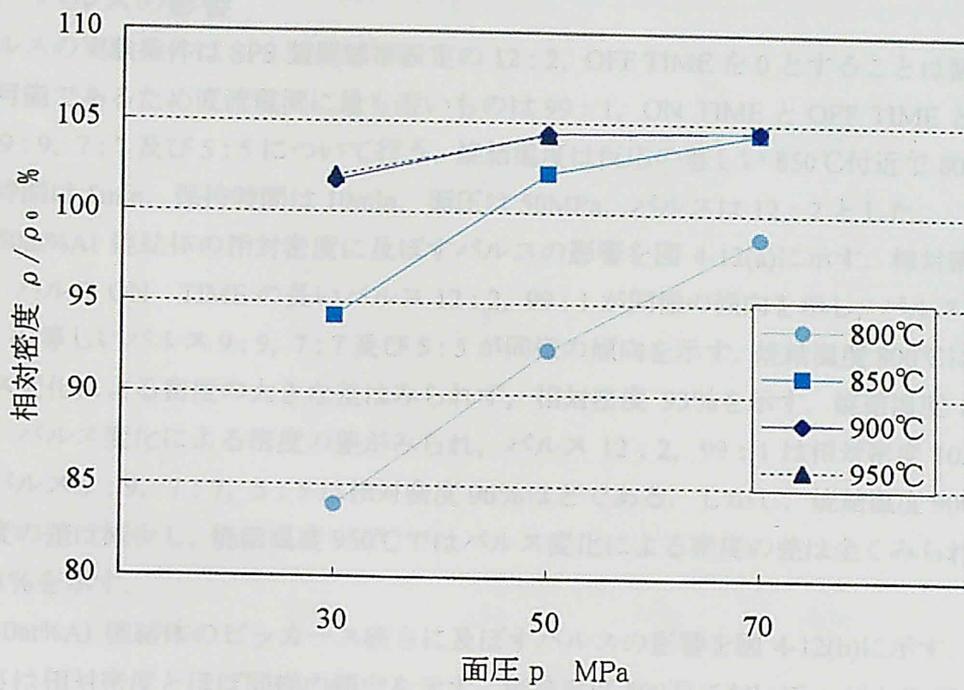


(a) 相対密度

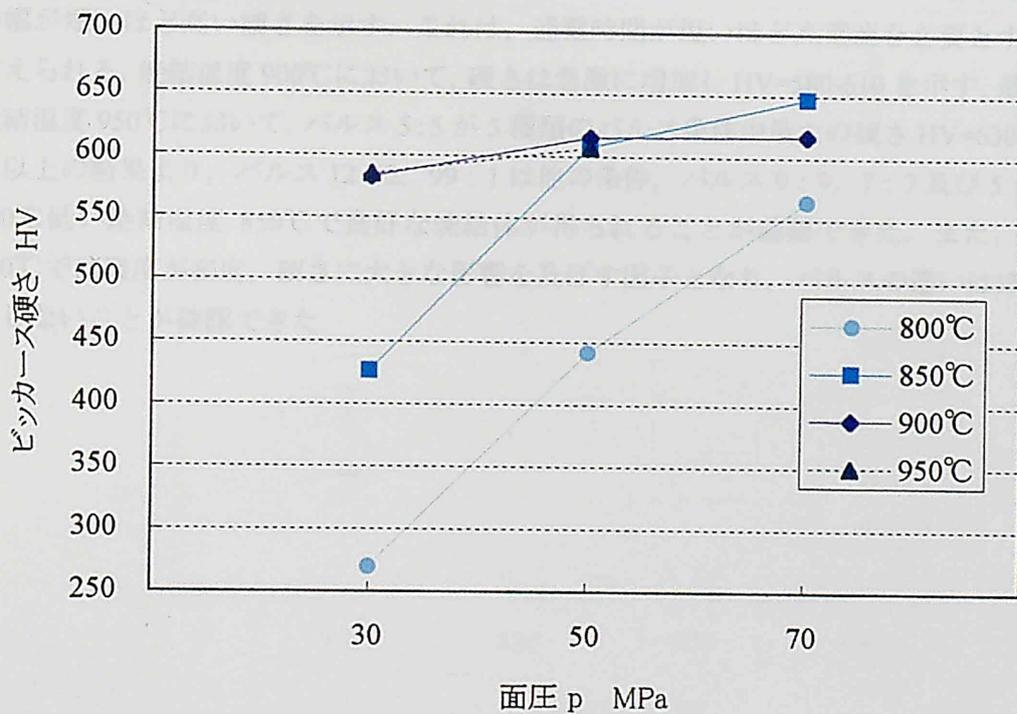


(b) ビッカース硬さ

図 4-10 Ti-50at%Al 焼結体に及ぼす面圧の影響
(昇温 5min-保持 10 min · PULSE 12 : 2)



(a) 相対密度



(b) ビッカース硬さ

図 4-11 Ti-50at%Al 焼結体に及ぼす面圧の影響
(昇温 5min-保持 10 min · PULSE 12 : 2)

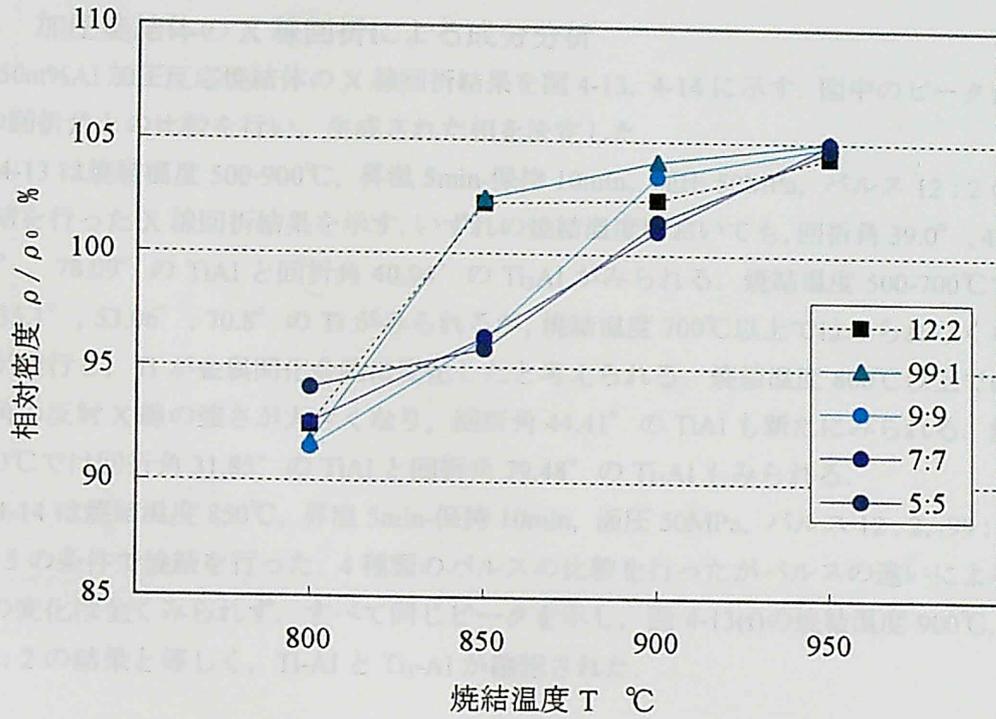
4. 5 パルスの影響

パルスの実験条件は SPS 装置標準設定の 12 : 2, OFF TIME を 0 とすることは装置の仕様上不可能であるため直流電流に最も近いものは 99 : 1, ON TIME と OFF TIME との比が等しい 9 : 9, 7 : 7 及び 5 : 5 について行う。焼結温度は反応の著しい 850°C 付近で 800-950°C, 昇温時間は 5min, 保持時間は 10min, 面圧は 50MPa, パルスは 12 : 2 とした。

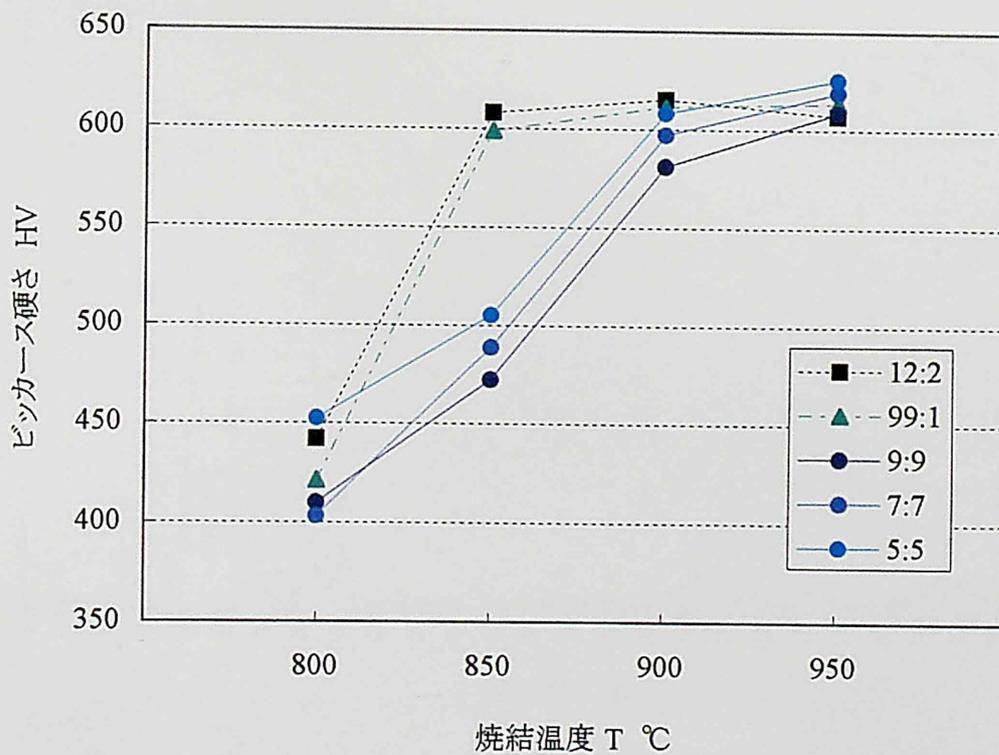
Ti-50at%Al 焼結体の相対密度に及ぼすパルスの影響を図 4-12(a)に示す。相対密度に関しては, パルス ON TIME の長いパルス 12 : 2, 99 : 1 が同様の傾向を示し, パルス ON, OFF TIME の等しいパルス 9 : 9, 7 : 7 及び 5 : 5 が同様の傾向を示す。焼結温度 800°Cにおいて, パルス変化による密度の大きな差はみられず, 相対密度 93%を示す。焼結温度 850°Cにおいて, パルス変化による密度の差がみられ, パルス 12 : 2, 99 : 1 は相対密度 103%に対して, パルス 9 : 9, 7 : 7, 5 : 5 は相対密度 96%ほどである。しかし, 焼結温度 900°Cではこの密度の差は減少し, 焼結温度 950°Cではパルス変化による密度の差は全くみられず相対密度 105%を示す。

Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さに及ぼすパルスの影響を図 4-12(b)に示す。ビッカース硬さは相対密度とほぼ同様の傾向を示す。焼結温度 800°Cにおいて, パルス 12 : 2, 99 : 1 は HV=440 を示し, 焼結温度 850°Cにおいて, 硬さは急激に増加し HV=600 を示す。その後は焼結温度 900, 950°Cと硬さの変化はみられず, 焼結温度 950°Cにおいて HV=605 を示す。焼結温度 850°Cにおいて, パルス 9 : 9, 7 : 7 及び 5 : 5 は HV=470-500 を示し, パルスの幅が短いほど高い硬さを示す。これは, 通電時間が短いほど高電流を必要とするためと考えられる。焼結温度 900°Cにおいて, 硬さは急激に増加し HV=580-610 を示す。最終的に, 焼結温度 950°Cにおいて, パルス 5 : 5 が 5 種類のパルス条件中最大の硬さ HV=630 を示す。

以上の結果より, パルス 12 : 2, 99 : 1 は他の条件, パルス 9 : 9, 7 : 7 及び 5 : 5 に比べ 100°C低い焼結温度 850°Cで良好な焼結体を得られることが確認できた。また, 焼結温度 950°Cでは温度が密度, 硬さに大きな影響を及ぼす因子となり, パルスの違いはほとんど影響しないことが確認できた。



(a) 相対密度



(b) ビッカース硬さ

図 4-12 Ti-50at%Al 焼結体に及ぼすパルスの影響
(昇温 5min-保持 10min · $p=50\text{MPa}$ · PULSE 12 : 2)

4. 6 加圧焼結体の X 線回折による成分分析

Ti-50at%Al 加圧反応焼結体の X 線回折結果を図 4-13, 4-14 に示す. 図中のピーク角と表 3-9 の回折角との比較を行い, 生成された相を決定した.

図 4-13 は焼結温度 500-900°C, 昇温 5min-保持 10min, 面圧 50MPa, パルス 12:2 の条件で焼結を行った X 線回折結果を示す. いずれの焼結温度においても, 回折角 39.0°, 45.6°, 65.56°, 78.09° の TiAl と回折角 40.94° の Ti₃Al がみられる. 焼結温度 500-700°C では回折角 35.1°, 53.06°, 70.8° の Ti がみられるが, 焼結温度 700°C 以上ではみられなくなり, 反応が進行し, Ti が金属間化合物に変化したと考えられる. 焼結温度 800°C 以上では各ピーク角の反射 X 線の強さが大きくなり, 回折角 44.41° の TiAl も新たにみられる. 焼結温度 900°C では回折角 31.85° の TiAl と回折角 79.48° の Ti₃Al もみられる.

図 4-14 は焼結温度 850°C, 昇温 5min-保持 10min, 面圧 50MPa, パルス 12:2, 99:1, 9:9, 5:5 の条件で焼結を行った. 4 種類のパルスの比較を行ったがパルスの違いによるピーク角の変化は全くみられず, すべて同じピークを示し, 図 4-13(f)の焼結温度 900°C, パルス 12:2 の結果と等しく, Ti-Al と Ti₃-Al が確認された.

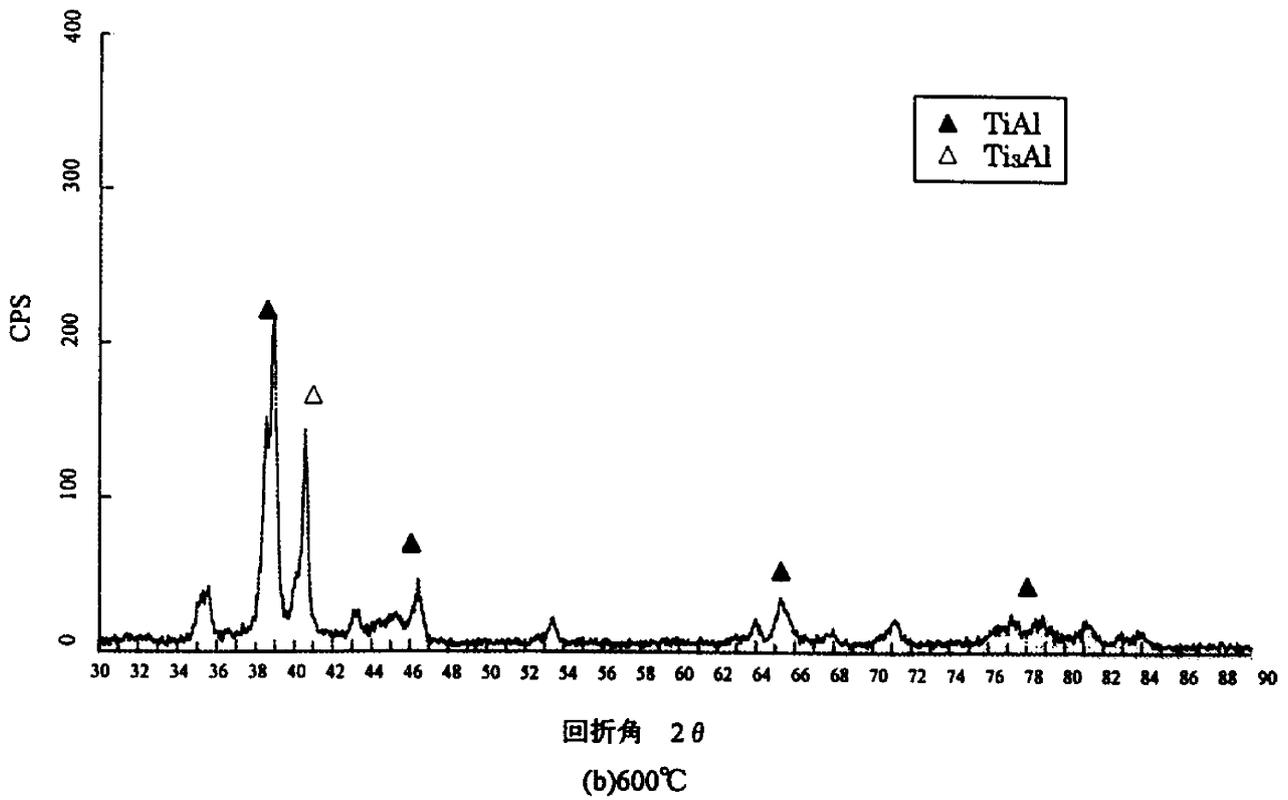
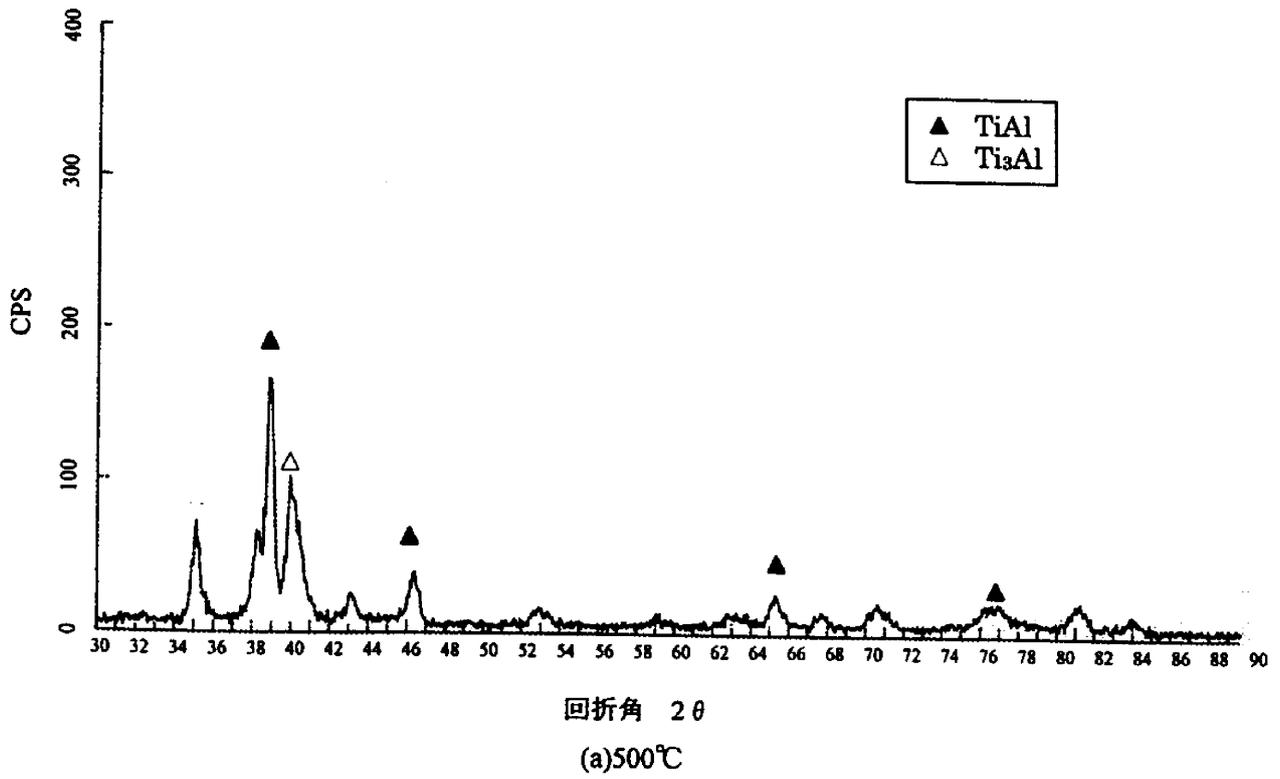


図 4-13 Ti-50at%Al 焼結体の X 線回折結果
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE 12 : 2)

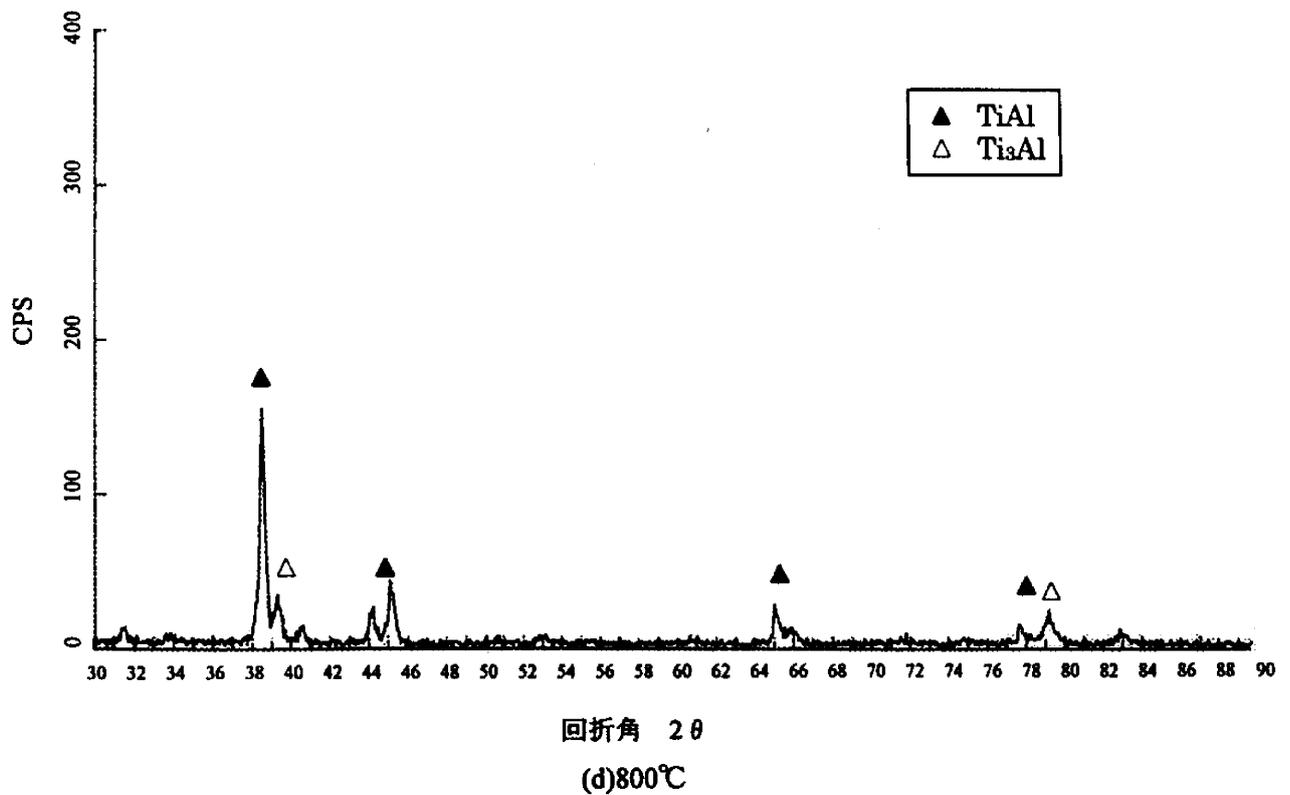
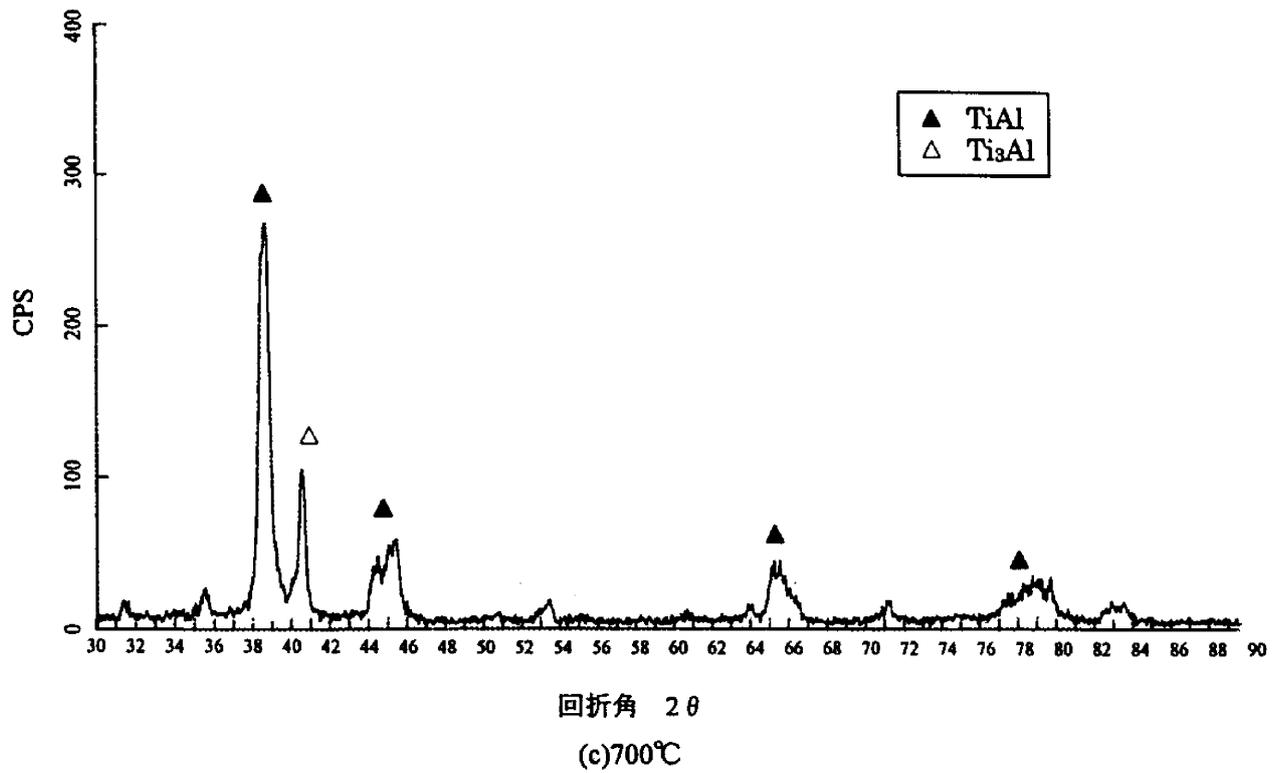


図 4-13 Ti-50at%Al 焼結体の X 線回折結果
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE 12 : 2)

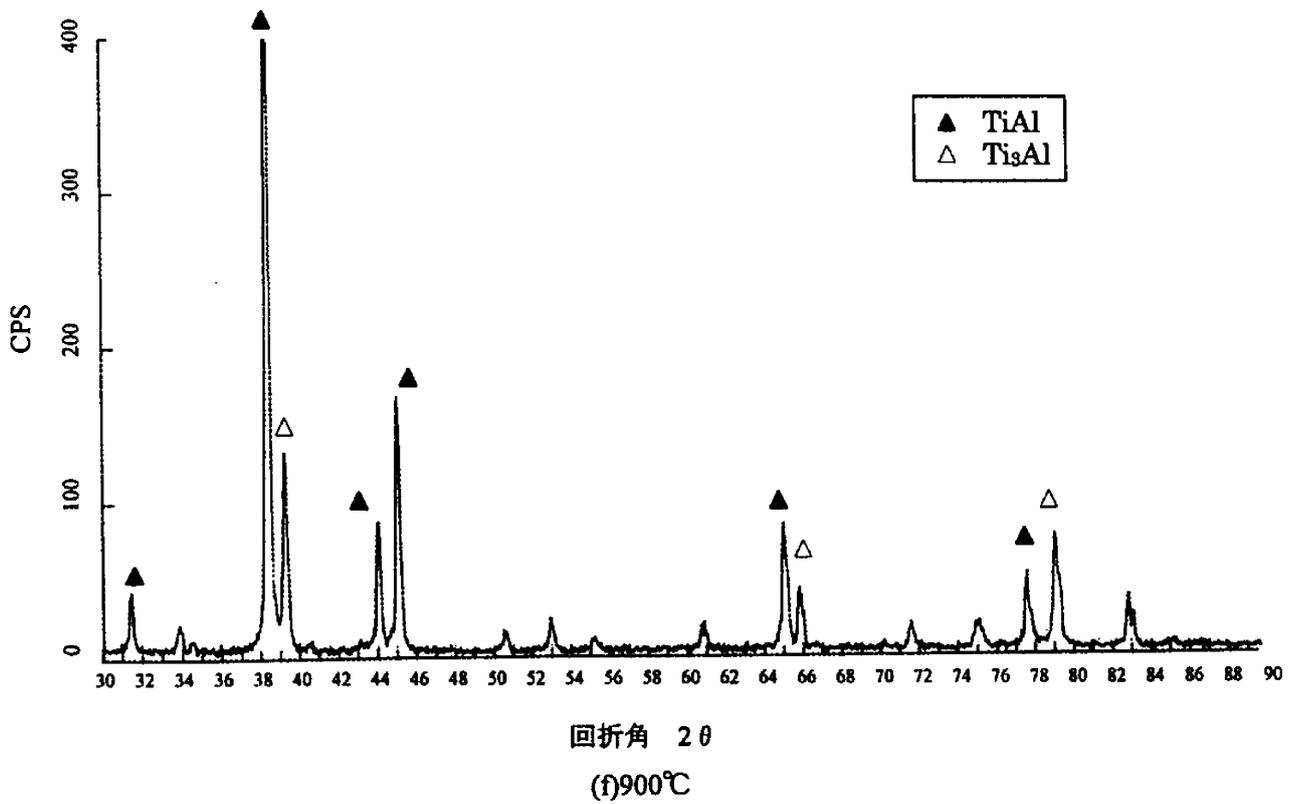
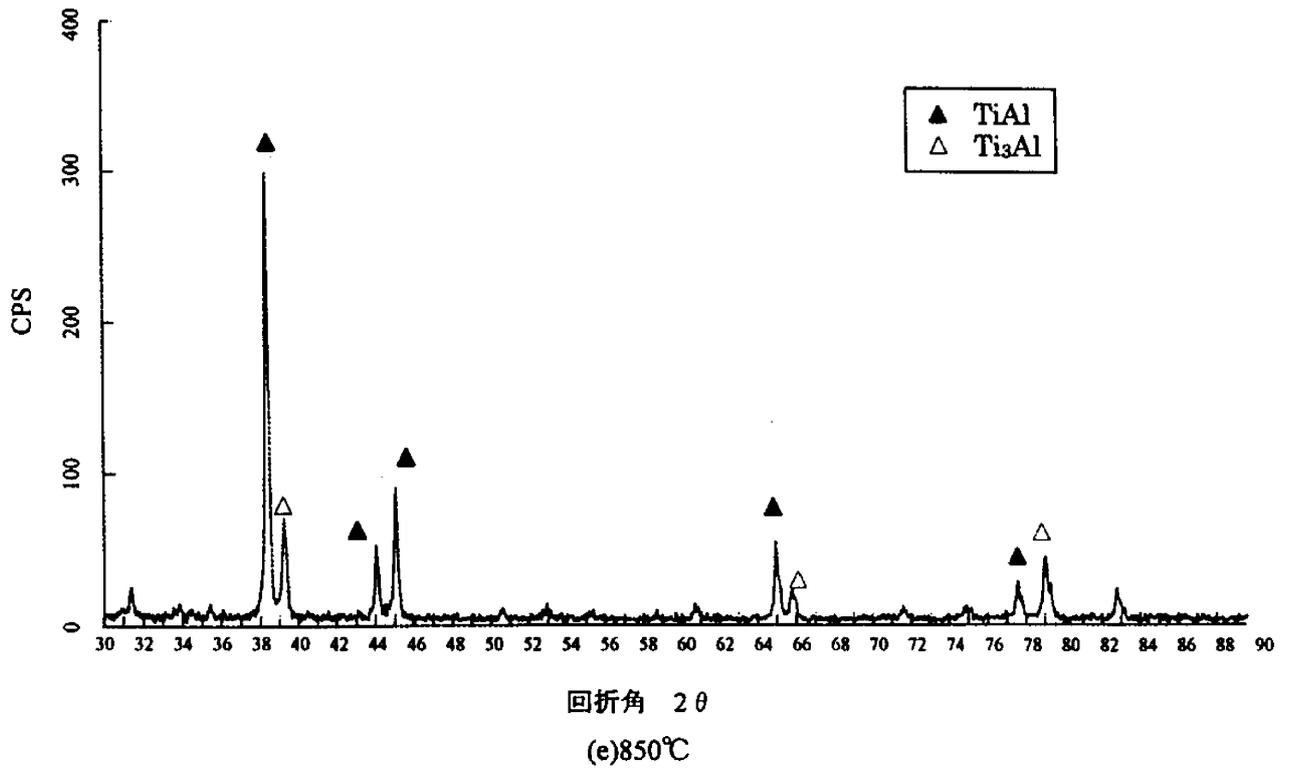


図 4-13 Ti-50at%Al 焼結体の X 線回折結果
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE 12 : 2)

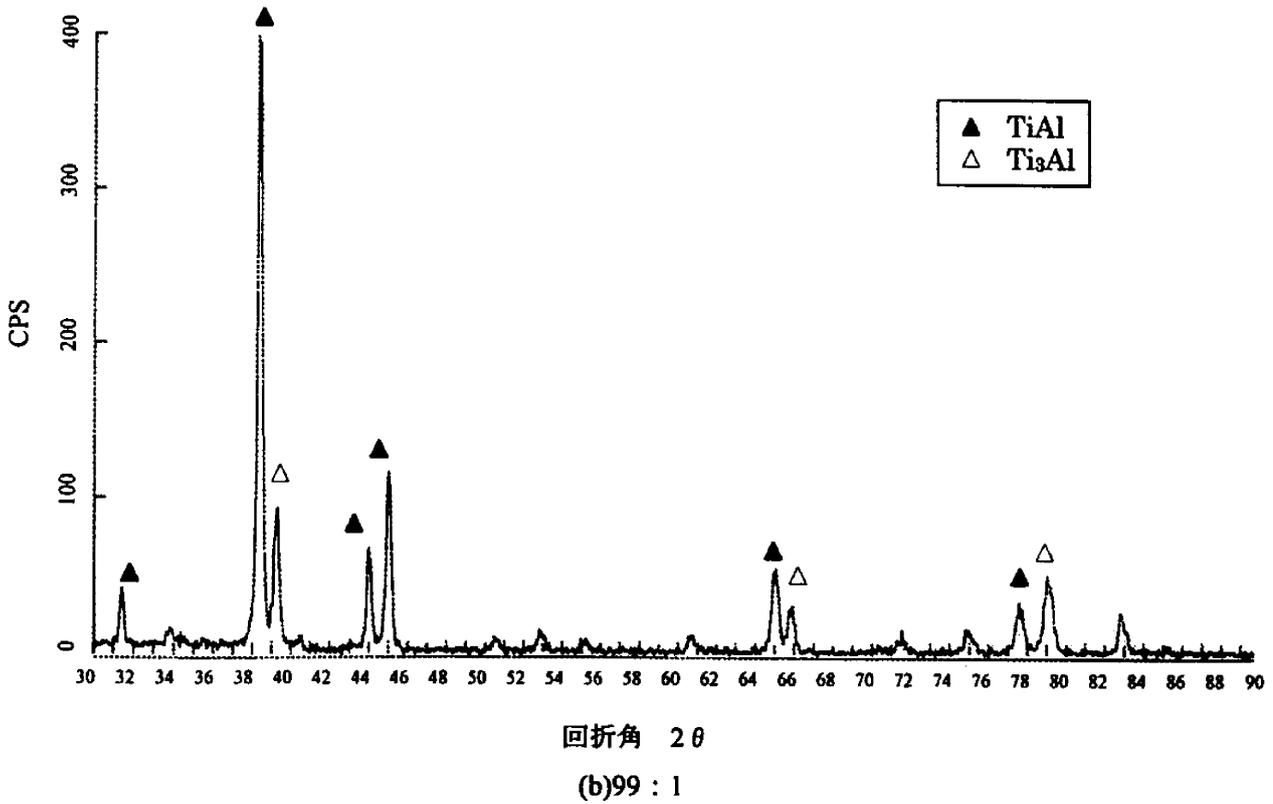
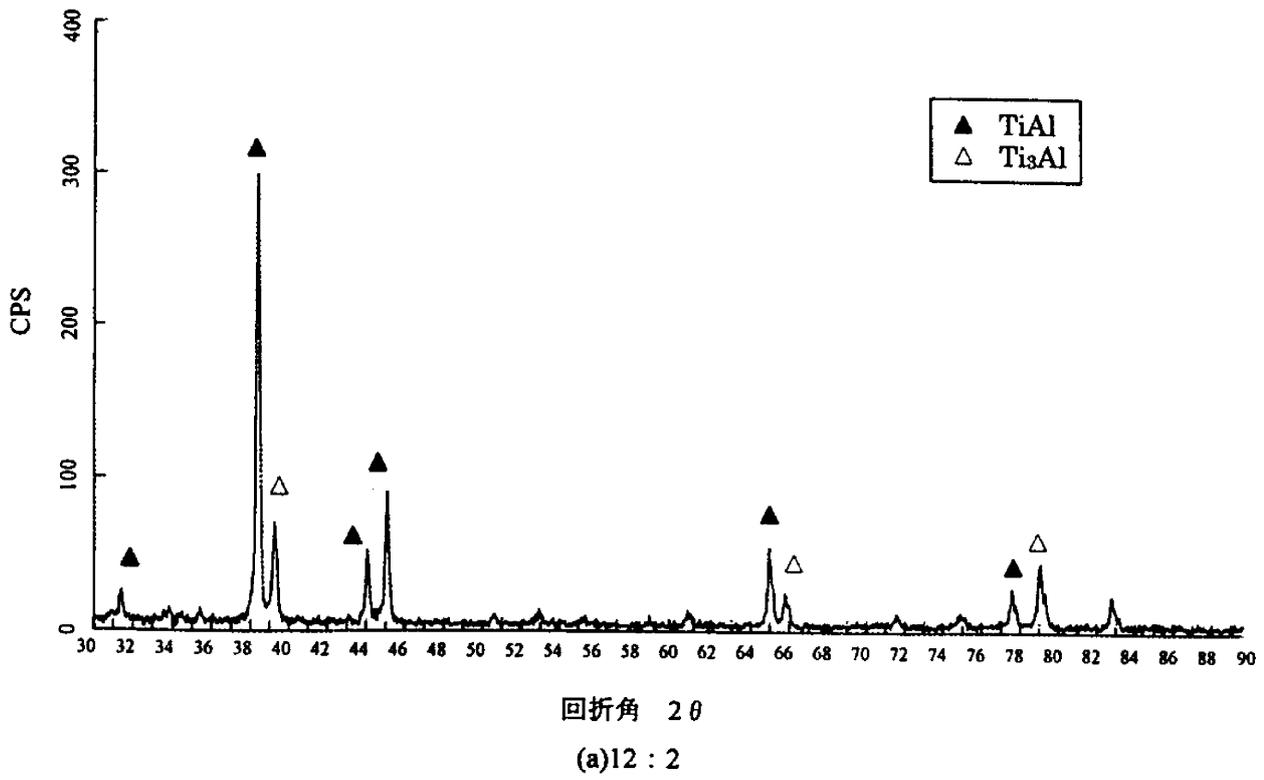


図 4-14 Ti-50at%Al 焼結体の X 線回折結果
(850°C・昇温 5min-保持 10min・p=50MPa)

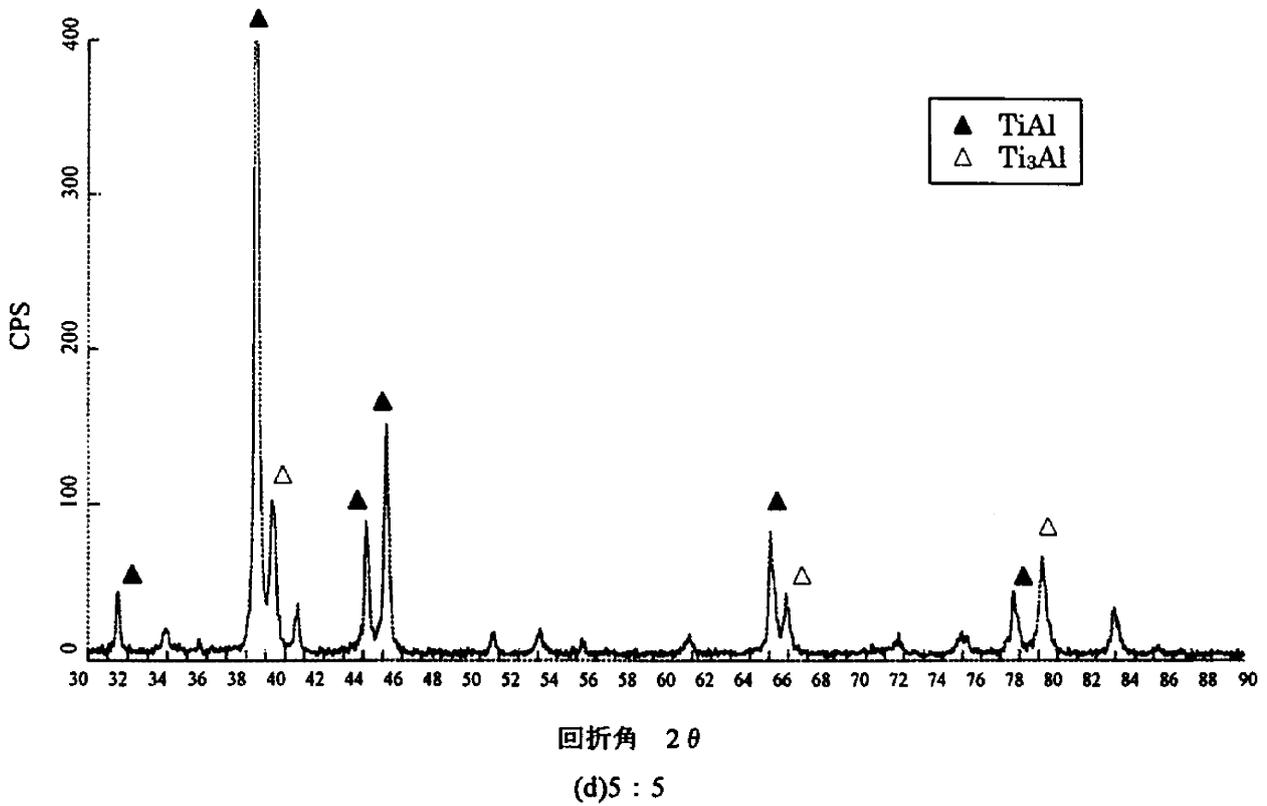
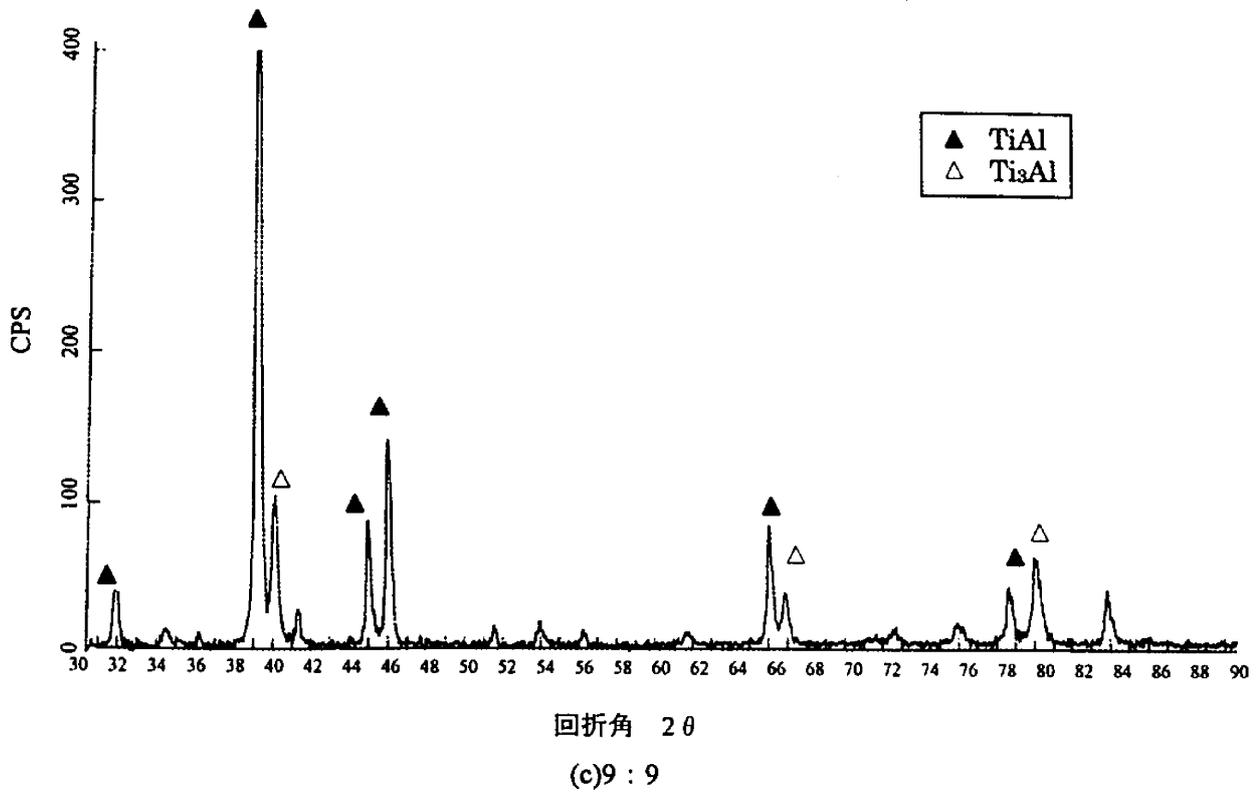
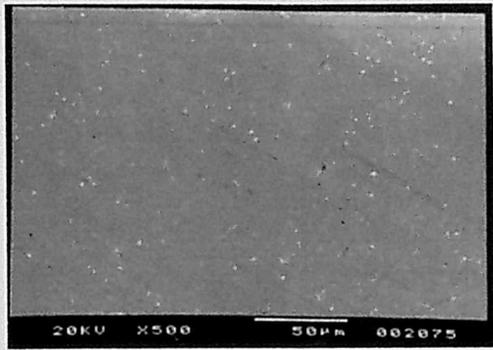


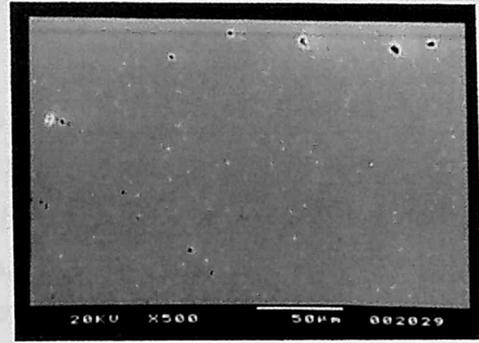
図 4-14 Ti-50at%Al 焼結体の X 線回折結果
(850°C・昇温 5min・保持 10min・p=50MPa)

4. 7 加圧焼結体の組織観察

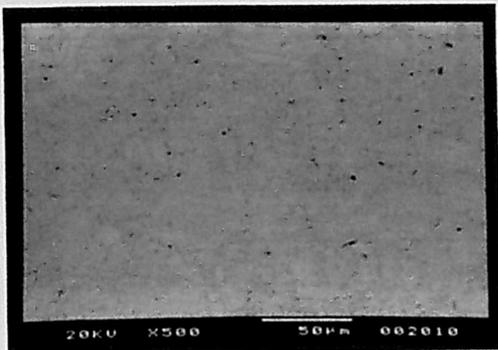
本実験で得られた Ti-50at%Al の焼結体で代表的なものを SEM(走査電子顕微鏡)により組織観察した写真を図 5-15 に示す。これまでの研究で SEM 写真より、白い Ti 相、黒い Al 相、灰色の反応相が確認されている。(a)HP と(b)SPS との組織は、装置の違いに関わらず、大部分に灰色の反応相が確認でき、わずかに白い Ti 相が点在する組織となっている。このときの密度、硬さとも HP と SPS にちがいはみられなかった。(c)面圧 30MPa と(d)面圧 70MPa との組織は、硬さで 30MPa は HV=260, 70MPa は HV=560 と大きな差があるが、組織には違いは見られない。灰色の反応相の境界に未反応の黒い Al 相が確認できる。(d)パルス 7:7 と(e)パルス 5:5 との組織は、大きな違いは見られず、灰色の反応相の境界に未反応の黒い Al 相が確認できる。このときの密度、硬さともパルスによる大きな差はみられない。



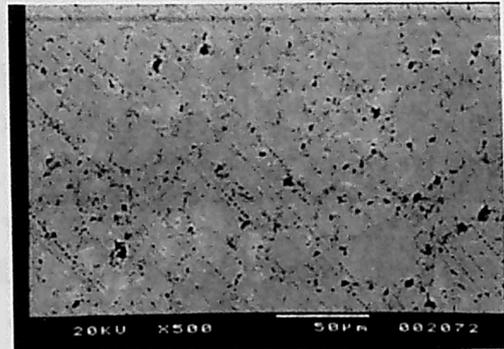
(a)HP 900°C



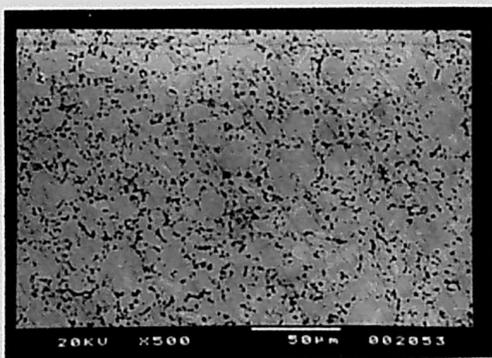
(b)SPS 900°C



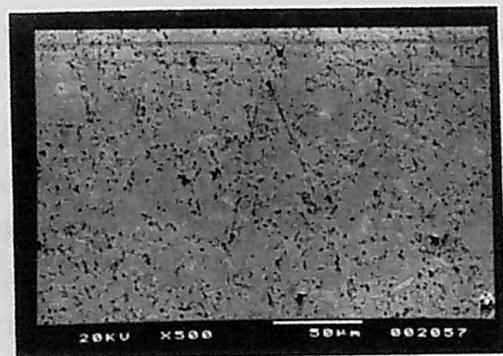
(c)800°C 30MPa



(d)800°C 70MPa



(e)850°C 7 : 7



(f)850°C 9 : 9

図 5-15 Ti-50at%Al 焼結体の SEM 写真

5. MA 粉末加圧反応焼結体の成形性

5. 1 円柱型焼結体の成形

5. 1. 1 高さ 10mm の焼結体の成形

本実験では、主に直径 $\phi=15$ 、高さ $h=5$ の円柱型の MA 粉末の加圧反応焼結を行い、その特性を調べてきた。ここでは、さらに直径、高さの異なる寸法の焼結体の成形を試みた。直径は $\phi=10, 15$ 、高さは $h=5, 10$ とした。焼結温度は反応の著しい 850°C 付近で $800\text{--}950^{\circ}\text{C}$ 、昇温時間は 5min 、保持時間は 10min 、面圧は 50MPa 、パルスは $12:2$ とした。

Ti-50at%Al 焼結体の相対密度に及ぼす直径、高さの影響を図 5-1(a)に示す。直径に関しては、いずれの焼結温度においても $\phi=10$ より $\phi=15$ の方が高い密度を示す。高さに関しては、 $\phi=15$ において、焼結温度 850°C で $h=10$ より $h=5$ の方が 6point 高い密度を示す。焼結温度が上昇し、 $900, 950^{\circ}\text{C}$ となると高さの違いによる密度の差はみられず、焼結温度 950°C で相対密度 104%を示す。 $\phi=10$ において、いずれの焼結温度においても高さの違いによる密度の差はほとんどみられず、焼結温度 950°C で相対密度 103%を示す。

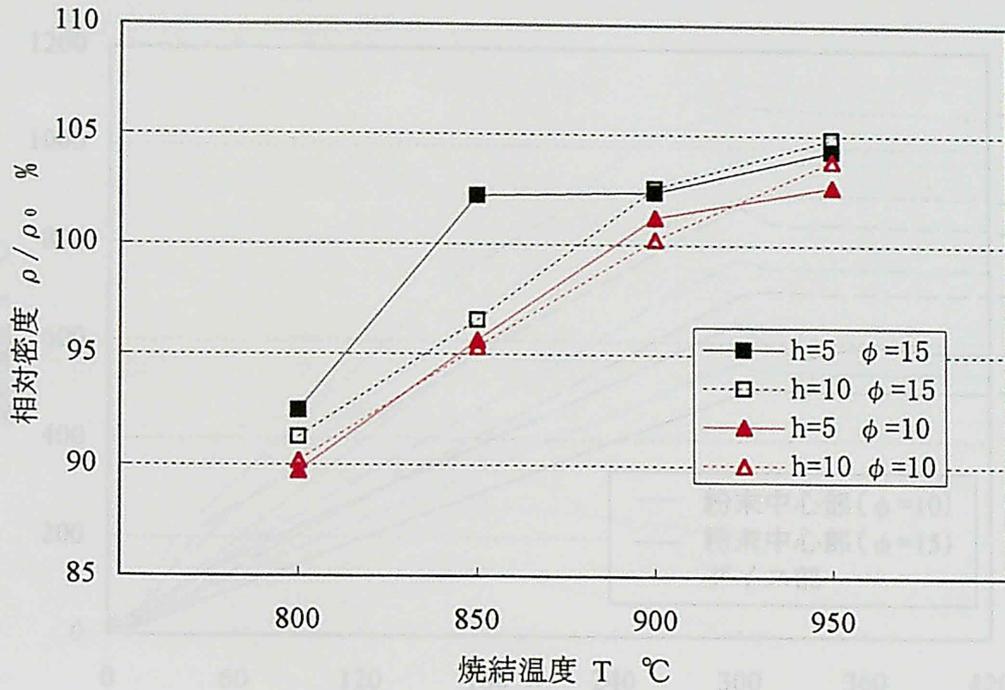
Ti-50at%Al 焼結体のビッカース硬さに及ぼす直径、高さの影響を図 5-1(b)に示す。直径に関しては、焼結温度 $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ で $\phi=10$ より $\phi=15$ の方が高い硬さを示すが、焼結温度 950°C で $\phi=10$ の方がわずかに高い値を示す。高さに関しては、 $\phi=15$ において、焼結温度 850°C で $h=10$ より $h=5$ の方が $\text{HV}=50$ ほど高い硬さを示す。焼結温度が上昇し、 $900, 950^{\circ}\text{C}$ となると高さの違いによる硬さの差はみられず、焼結温度 950°C で $\text{HV}=610$ を示す。 $\phi=10$ において、いずれの焼結温度においても $h=10$ より $h=5$ の方が高い硬さを示し、焼結温度 950°C で $\text{HV}=630$ を示す。

以上の結果より、高さに関しては、焼結温度 850°C 以下で高さが大きく、 $h=5$ に比べ必要とされる熱量が多い $h=10$ は良好な焼結体が得られないが、焼結温度 900°C 以上では、十分な熱量が得られ高さに関係なく $h=5$ と $h=10$ とは同等の焼結体が得られる。直径に関しては、直径が小さく $\phi=15$ に比べ必要とされる熱量が少ない $\phi=10$ の方が良好な焼結体が得られると考えられるが、結果はその逆となり、直径の大きい $\phi=15$ の方が良好な焼結体が得られた。これは 4. 3 で述べた粉末内部とダイス部とでの温度差により、 $\phi=15$ の方が粉末中心部からダイス部の温度測定点までの距離があるため $\phi=10$ より温度差が大きく、これが特性に影響すると考えられる。そこで、 $\phi=10$ においても粉末内部とダイス部とでの温度差を測定した。 $\phi=10, 15$ の粉末中心部とダイス部とでの温度差を図 5-2, 5-3 に示す。昇温時、定常時においても $\phi=15$ は $\phi=10$ より高い温度を示しており、焼結温度 900°C では、昇温時粉末中心部は $\phi=15$ の方が $\phi=10$ より 110°C も高くなっている。この温度差が同じ設定温度でも $\phi=15$ の方が $\phi=10$ より高い密度、硬さを示す要因の一つと考えられる。

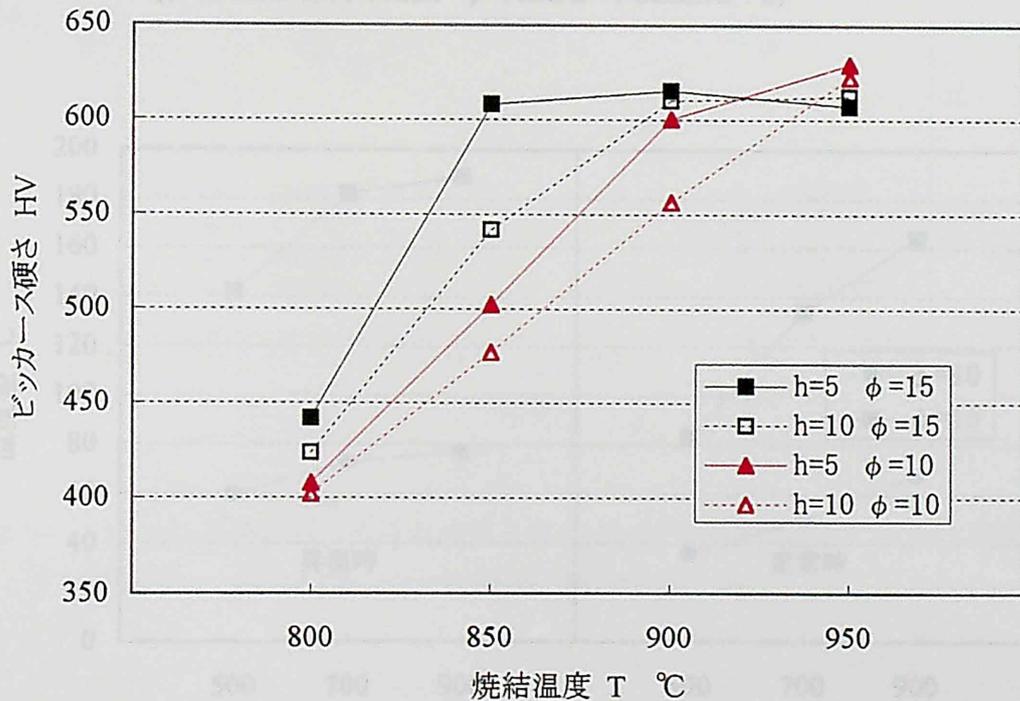
次に、図 5-1 を高さ と直径との比を横軸にとり、相対密度とビッカース硬さを縦軸にとり焼結体に及ぼす寸法の影響をみた。焼結温度 800°C では、寸法比の変化による密度、硬さの大きな変化はみられないが、その値は密度、硬さともに小さい。焼結温度 850°C では、寸法比が小さいときは密度、硬さともに十分な値が得られているが、寸法比が高さ方向に大き

くなると密度、硬さともに減少する。焼結温度が上昇するにしたがい、寸法比の影響は小さくなり、焼結温度 950℃では、十分なエネルギーが得られるため寸法比に関係なく高い密度、硬さを示す。

以上の結果より、焼結温度 800℃付近では高さ、直径の寸法が焼結体の特性に大きく影響し、焼結温度 950℃まで温度が上昇すれば、十分なエネルギーが得られ寸法に依存せずに良好な特性を有する焼結体の成形が可能であることが確認できた。



(a) 相対密度



(b) ビッカース硬さ

図 5-1 Ti-50at%Al 焼結体に及ぼす直径, 高さの影響
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE12 : 2)

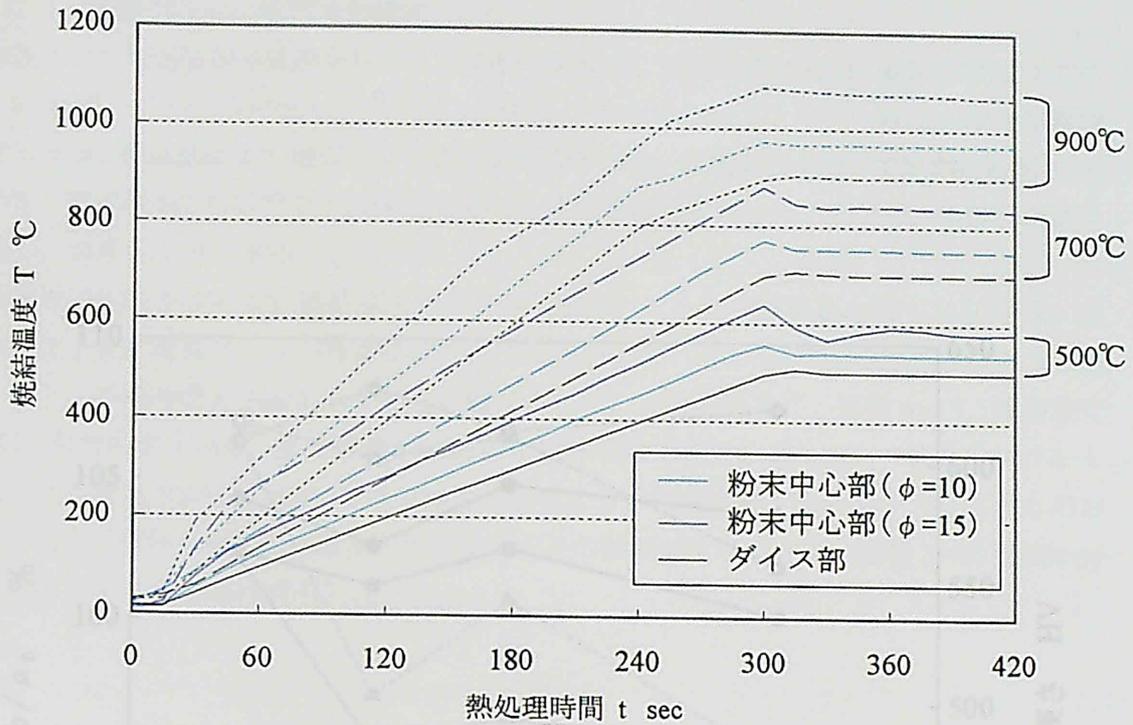


図 5-2 Ti-50at%Al 焼結体直径の変化による粉末中心部とダイス部の温度
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE12 : 2)

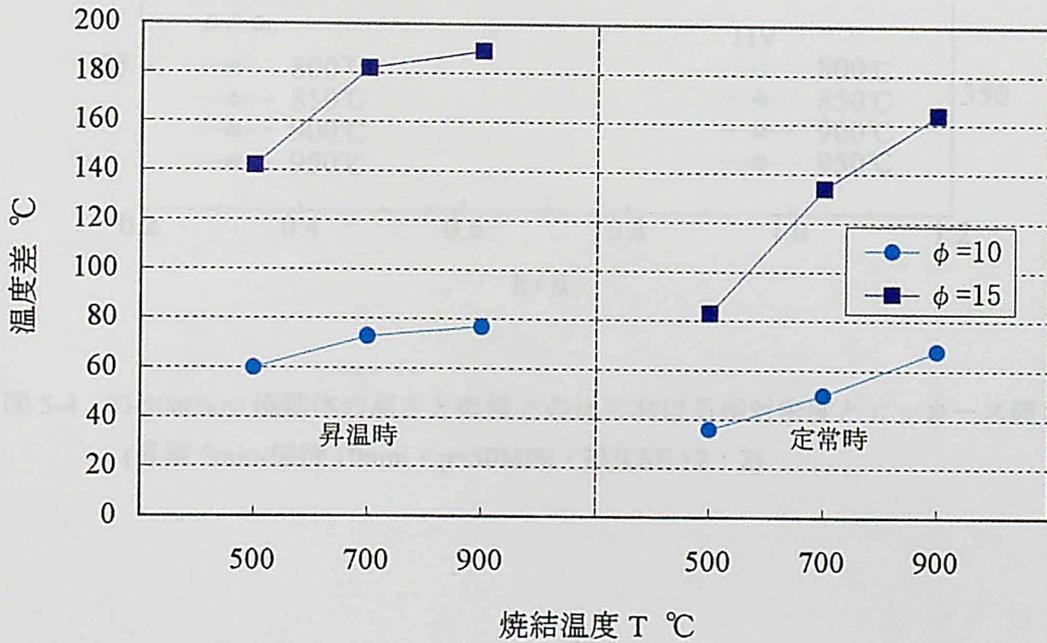


図 5-3 Ti-50at%Al 焼結体の昇温時と定常時における粉末中心部とダイス部の温度差
(昇温 5min-保持 10min · p=50MPa · PULSE12 : 2)

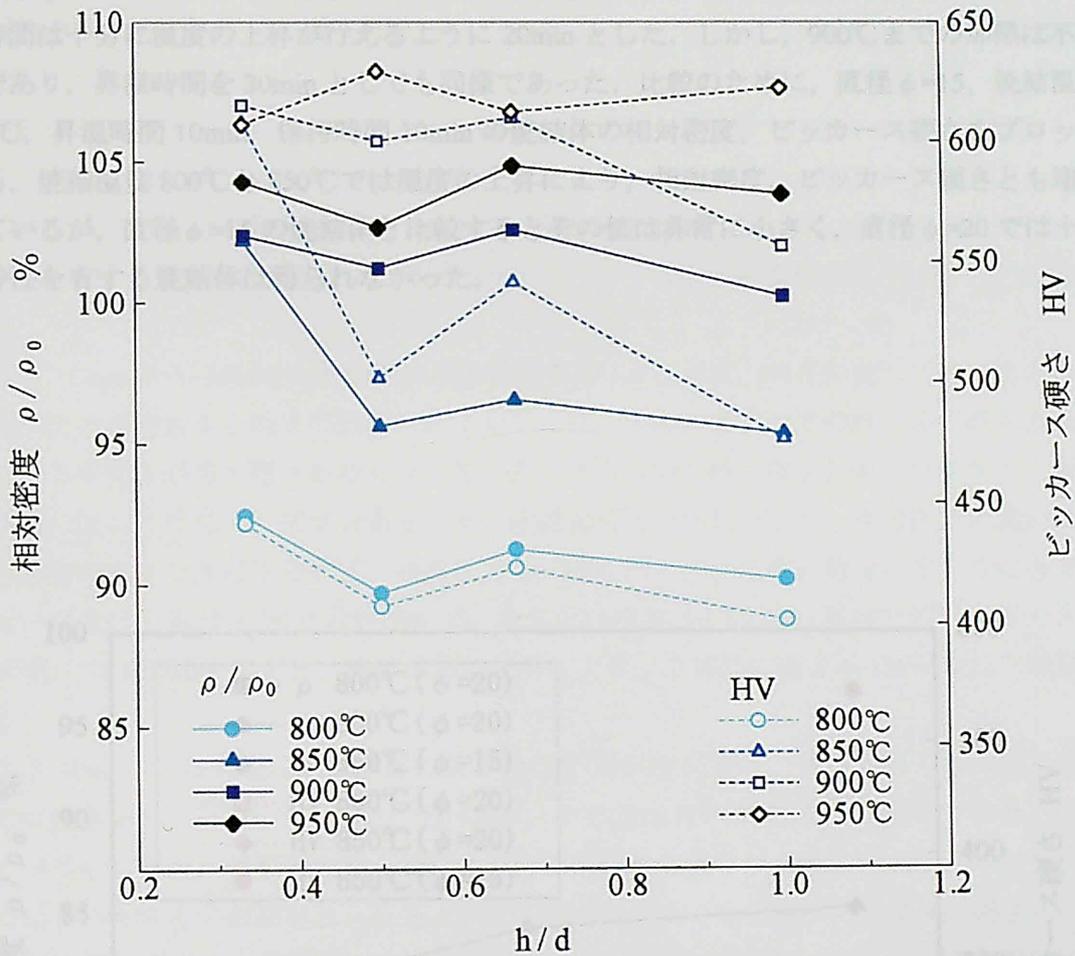


図 5-4 Ti-50at%Al 焼結体の高さ と直径との比における相対密度とビッカース硬さ (昇温 5min・保持 10min・p=50MPa・PULSE 12 : 2)

5. 1. 2 直径 20mm の焼結体の成形

直径 $\phi=20$ の焼結体の成形を試みる。昇温時間 5min, 保持時間 10min, 焼結温度は反応の著しい 850°C 付近で $800\text{--}950^{\circ}\text{C}$, 面圧は 50MPa , パルスは $12:2$ とした。以上の条件で焼結を行ったが, 設定温度まで温度が十分に上昇しなかった。設定温度 800°C で熱処理時間 5min のとき, 温度は 600°C 程度でその後も温度の上昇はみられなかった。そこで, 手動で電流を調整し, 温度を上昇させることとした。

直径 $\phi=20$ の Ti-50at%Al 焼結体における相対密度, ビッカース硬さを図 5-13 に示す。昇温時間は十分に温度の上昇が行えるように 20min とした。しかし, 900°C までの加熱は不可能であり, 昇温時間を 30min としても同様であった。比較のために, 直径 $\phi=15$, 焼結温度 850°C , 昇温時間 10min, 保持時間 10min の焼結体の相対密度, ビッカース硬さをプロットする。焼結温度 800°C と 850°C では温度の上昇により, 相対密度, ビッカース硬さも増加しているが, 直径 $\phi=15$ の焼結体と比較するとその値は非常に小さく, 直径 $\phi=20$ では十分な特性を有する焼結体は得られなかった。

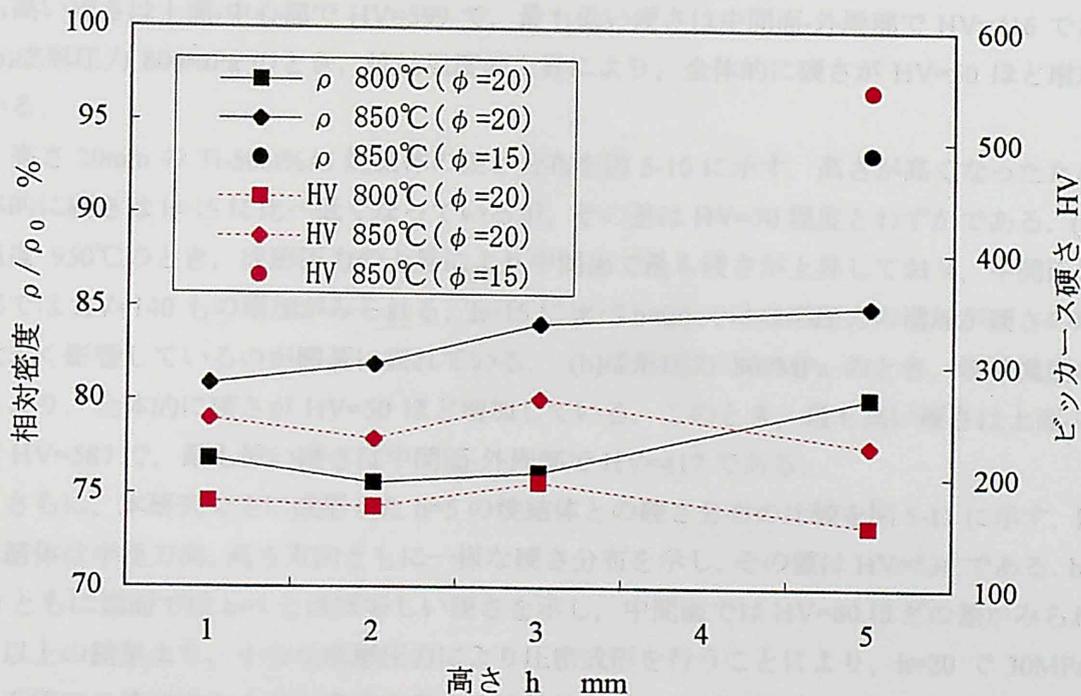


図 5-5 直径 $\phi=20$ の Ti-50at%Al 焼結体における相対密度, ビッカース硬さ ($p=50\text{MPa}$ ・PULSE 12:2)

5. 1. 3 高さ 15, 20mm の焼結体の成形

これまでは、直径 $\phi=10, 15, 20$, 高さ $h=5, 10$ の焼結体について実験を行った。ここでは、さらに高さ方向への成形可能性を検討するため、高さ $h=15, 20$ の焼結体の成形を試みる。焼結は図 3-13 に示すダイスでは粉末充填が不可能であるため、予め圧密成形した圧粉体を使用する。潤滑剤は二硫化モリブデンをダイス内面に塗布する。圧密成形に使用するパンチ・ダイスを図 5-6 に示す。焼結時に使用するパンチ・ダイスを図 5-7 に示す。圧密体成形時の成形圧力は 400, 800MPa とした。昇温時間は 5min, 保持時間は 10min, パルスは 12:2, 焼結温度は十分に反応が進むように 900, 950°C とした。面圧は 50MPa ではダイスの破損が起こるため 30MPa とした。

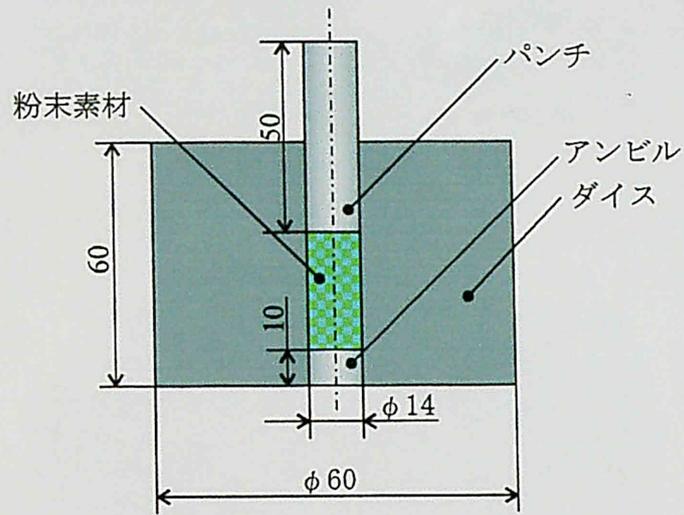
圧粉体と焼結体との相対密度の変化を図 5-8 に示す。圧粉体では高さの違いに関わらず成形圧力の高い 800MPa の圧粉体が高い密度を示すが、焼結を行うことにより成形圧力の差による密度の違いはみられなくなる。さらに、焼結温度 950°C では、高さ $h=15, 20$ ともに相対密度 101%を示し、圧密成形により高さ $h=20$ においても十分な密度が得られることが確認できた。

高さ 15mm の Ti-50at%Al 焼結体の硬さ分布を図 5-9 に示す。硬さに関しては、高さが高いために圧力が粉末中心部まで伝達されにくく、15, 20mm のすべての焼結体で高さ方向の中間である中間面が最も硬さが低くなっている。半径方向では、硬さの変化は少なく、端面、中間面に関わらず均一の硬さ分布を示す。(a)焼結温度 950°C のとき、成形圧力の違いによる硬さ分布の大きな差はみられず、成形圧力 800MPa がわずかに高い値を示す。このとき、最も高い硬さは上面-中心部で HV=599 で、最も低い硬さは中間面-外周部で HV=416 である。(b)成形圧力 800MPa のとき、焼結温度の上昇により、全体的に硬さが HV=50 ほど増加している。

高さ 20mm の Ti-50at%Al 焼結体の硬さ分布を図 5-10 に示す。高さが高くなったために全体的に硬さは $h=15$ に比べ低くなっているが、その差は HV=30 程度とわずかである。(a)焼結温度 950°C のとき、成形圧力の上昇により中間面で最も硬さが上昇しており、中間面の外周部では HV=140 もの増加がみられる。 $h=15$ に比べ $h=20$ では成形圧力の増加が硬さの増加に大きく影響しているのが顕著に表れている。(b)成形圧力 800MPa のとき、焼結温度の上昇により、全体的に硬さが HV=50 ほど増加している。このとき、最も高い硬さは上面-中心部で HV=587 で、最も低い硬さは中間面-外周部で HV=417 である。

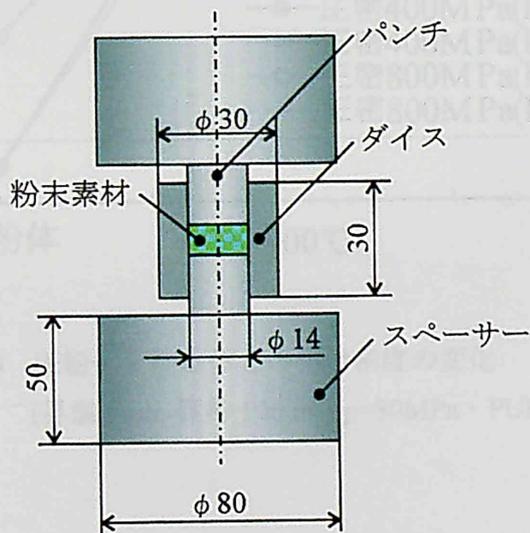
さらに、本研究で主に成形した $h=5$ の焼結体との硬さ分布の比較を図 5-11 に示す。 $h=5$ の焼結体は半径方向、高さ方向ともに一様な硬さ分布を示し、その値は HV=530 である。 $h=15, 20$ ともに端面では $h=5$ とほぼ等しい硬さを示し、中間面では HV=80 ほどの差がみられる。

以上の結果より、十分な成形圧力により圧密成形を行うことにより、 $h=20$ で 30MPa の低い面圧での焼結でも十分な密度を有する焼結体を得ることが確認できた。硬さに関しては、中間面の硬さは端面に比較して小さいが、焼結体全体では高さの低い $h=5$ に近い硬さが得られることが確認できた。



材質
 ダイ : SKH51
 パンチ : SKH51
 アンビル : SKH51

図 5-6 圧密成形用ダイ・パンチ



材質
 スペーサー : グラファイト
 パンチ : グラファイト
 ダイ : グラファイト

図 5-7 SPS 用ダイ・パンチ

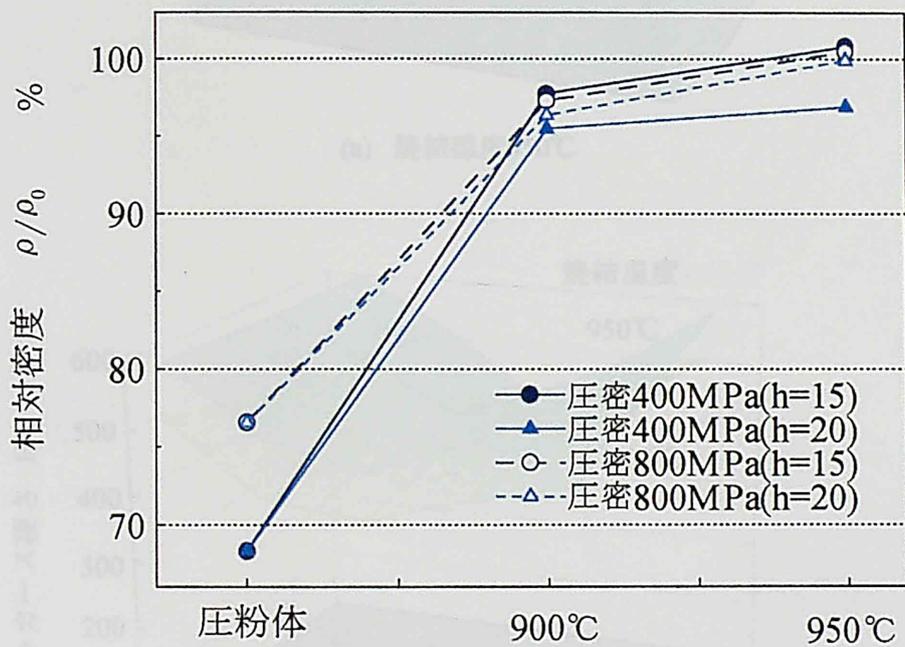
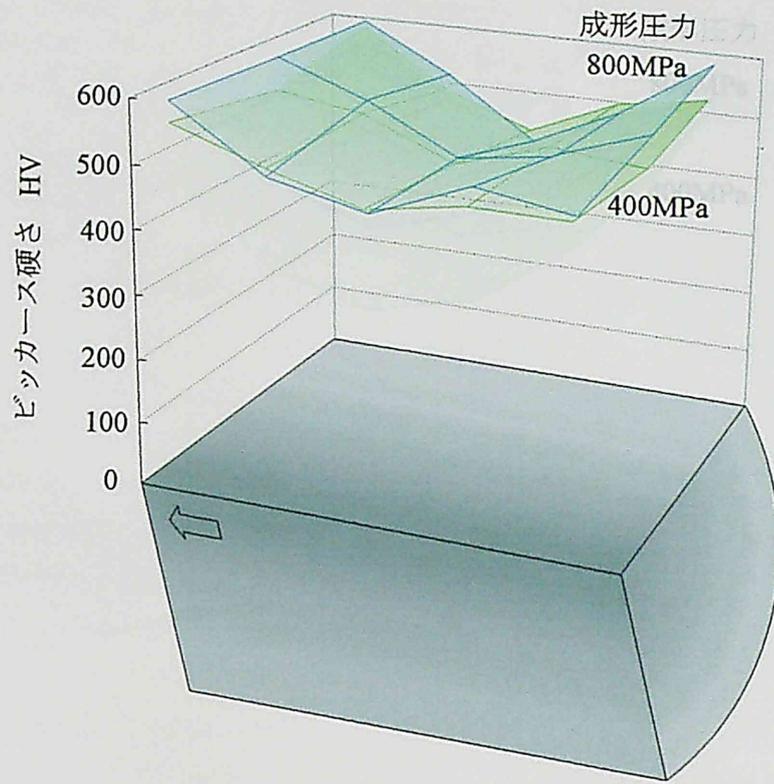
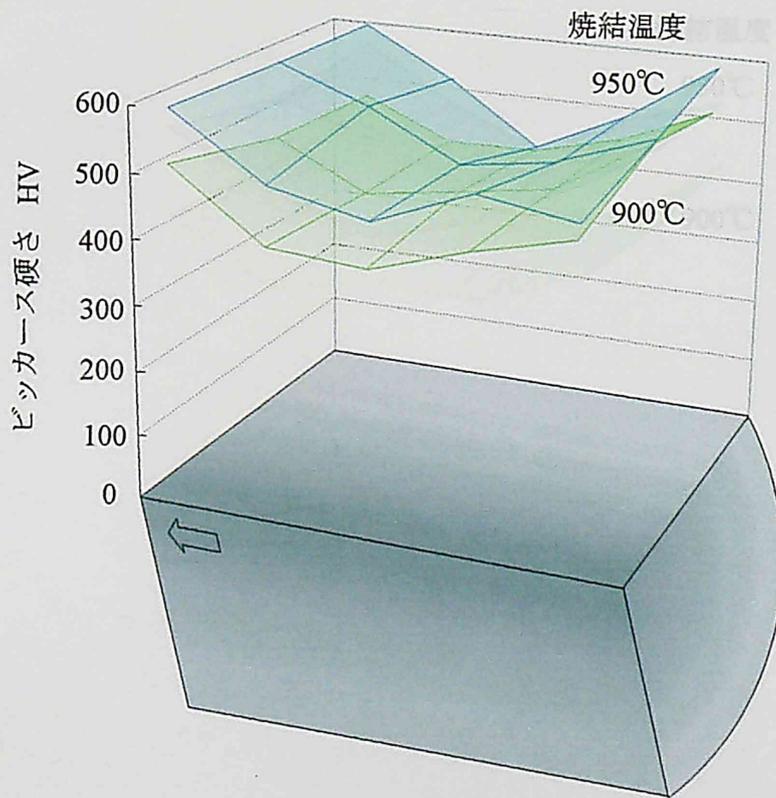


図 5-8 压粉体と焼結体との相対密度の変化
 (昇温 5min-保持 10min · p=30MPa · PULSE 12 : 2)

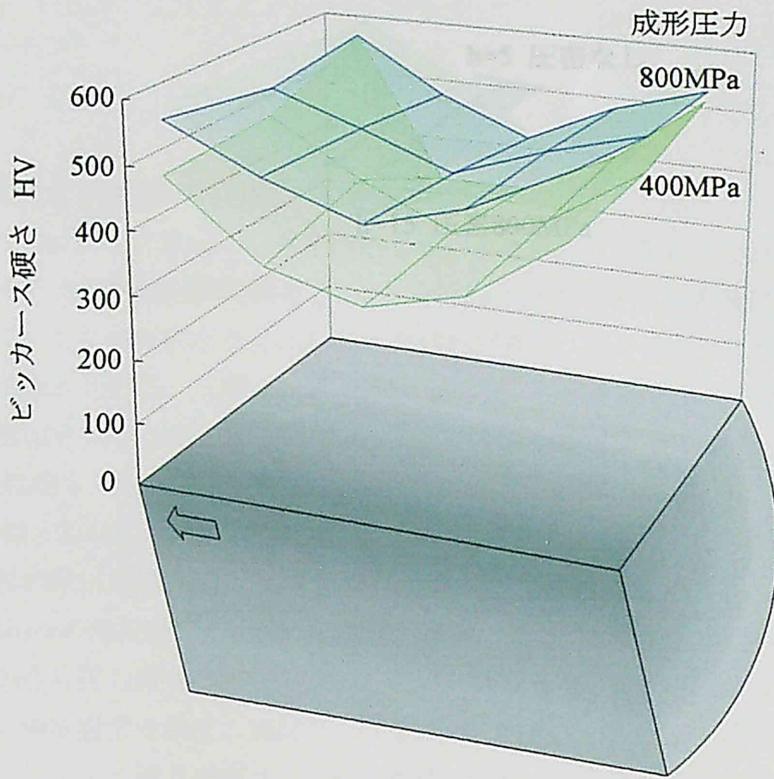


(a) 焼結温度950°C

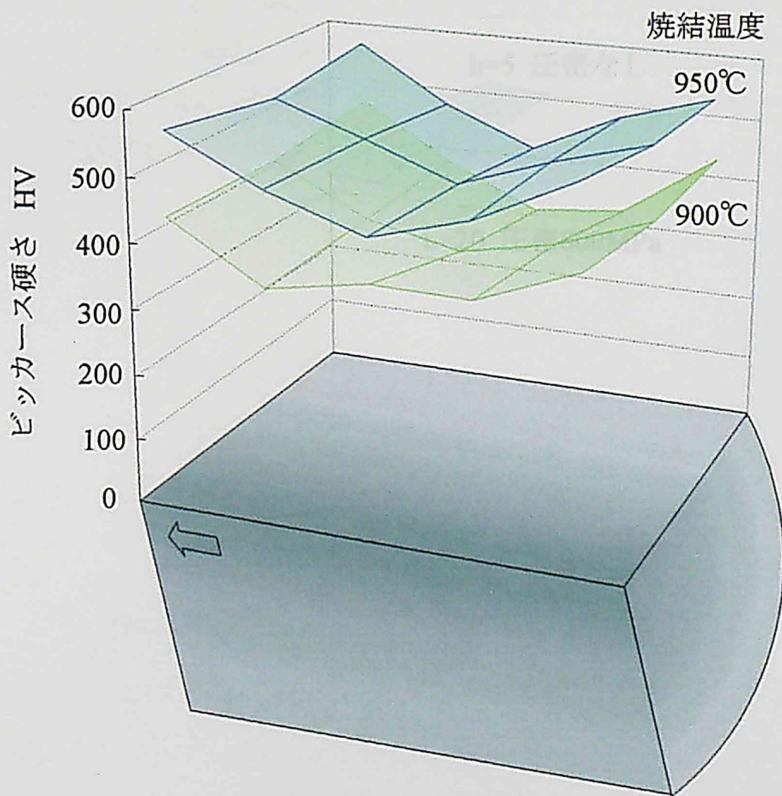


(b) 成形圧力800MPa

図5-9 高さ15mm・直径14mmのTi-50at%Al焼結体の硬さ分布
(昇温5min-保持10min・p=30MPa・PULSE12:2)

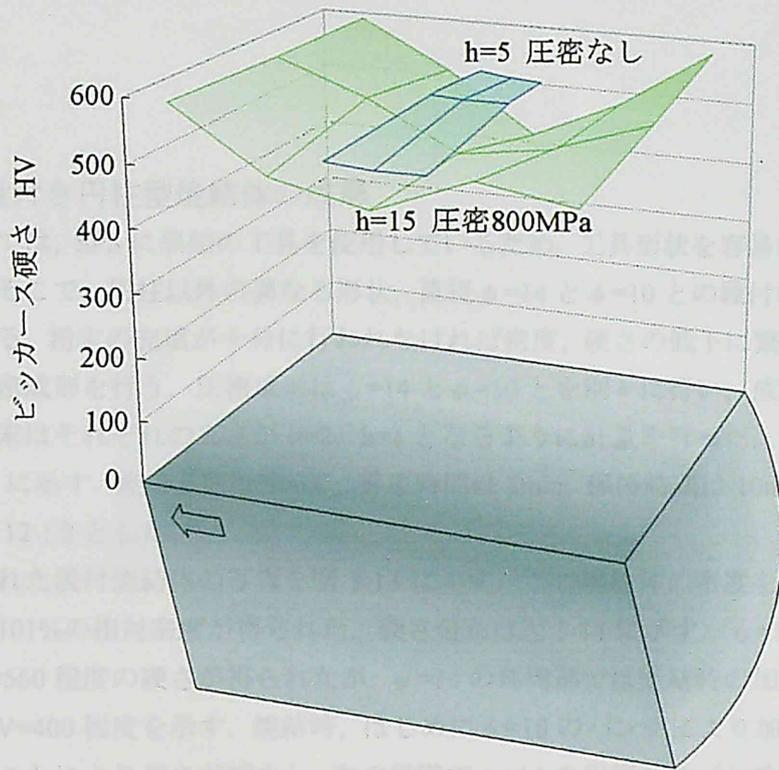


(a) 焼結温度950°C

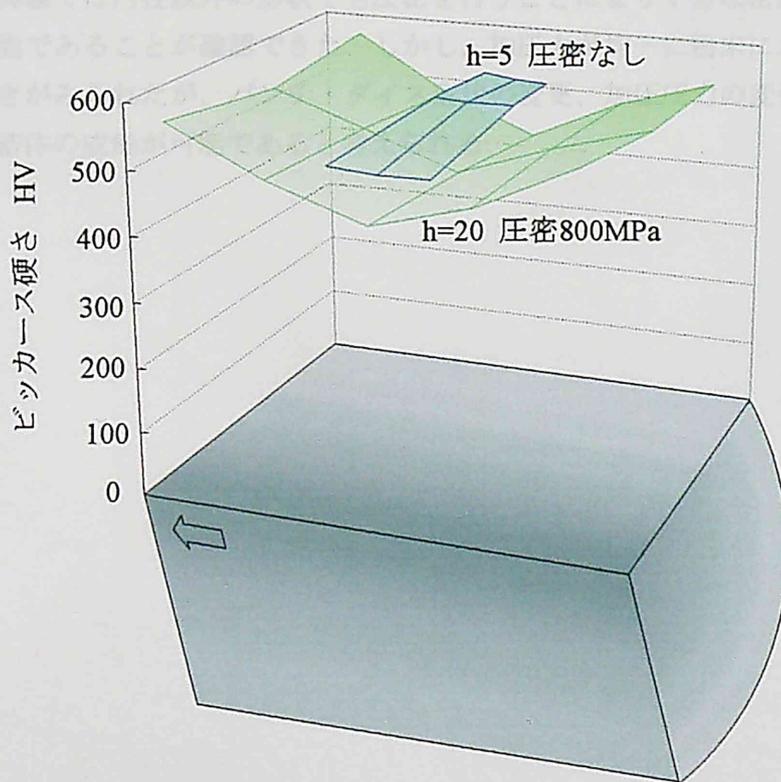


(b) 成形圧力800MPa

図5-10 高さ20mm・直径14mmのTi-50at%Al焼結体の硬さ分布
(5min-10min・ $p=30\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)



(a) 高さh=15



(b) 高さh=20

図5-11 直径14mmのTi-50at%Al焼結体の硬さ分布
(950°C・5min-10min・p=30MPa・PULSE 12 : 2)

5. 2 段付き円柱型焼結体の成形

本実験では、SPS に黒鉛の工具を使用しているため、工具形状を容易に変えることが可能である。そこで、円柱以外の異なる形状、直径 $\phi=14$ と $\phi=10$ との段付の円柱型の焼結体成形を試みる。粉末の充填が十分に行われなければ密度、硬さの低下に繋がる。そこで、SPS の前に圧密成形を行う。圧密成形は $\phi=14$ と $\phi=10$ とを別々に行い、成形圧力は 400MPa とした。粉末はそれぞれの高さが $h=2$ 、 $h=1$ となるように計量を行った。SPS による成形工程を図 5-12 に示す。焼結温度は 900°C、昇温時間は 5min、保持時間は 10min、面圧は 30MPa、パルスは 12 : 2 とした。

成形された段付焼結体の写真を図 5-13 に示す。この焼結体の密度を浸漬法により求めたところ、101%の相対密度が得られた。硬さ分布は図 5-14 に示す。 $\phi=14$ の外周部以外は一様で HV=560 程度の硬さが得られたが、 $\phi=14$ の外周部では焼結時の加圧が十分に行われず硬さは HV=400 程度を示す。焼結時、はじめに $\phi=10$ のパンチにより加圧が行われ、反応が進行することにより高さが減少し、次の段階で $\phi=14$ の円筒形のパンチとともに加圧が行われる。この段階で $\phi=14$ の円筒形のパンチでの加圧が十分に行われなかったため外周部で硬さが減少したと考えられる。

今回の実験では円柱以外の形状でも圧密を行うことにより十分な密度を有する焼結体の成形が可能であることが確認できた。しかし、加圧力が均一に粉末にかからないため硬さにばらつきがみられたが、パンチ・ダイス形状の変更、加圧圧力の変化等で、一様な硬さ分布の焼結体の成形が可能であると考えられる。

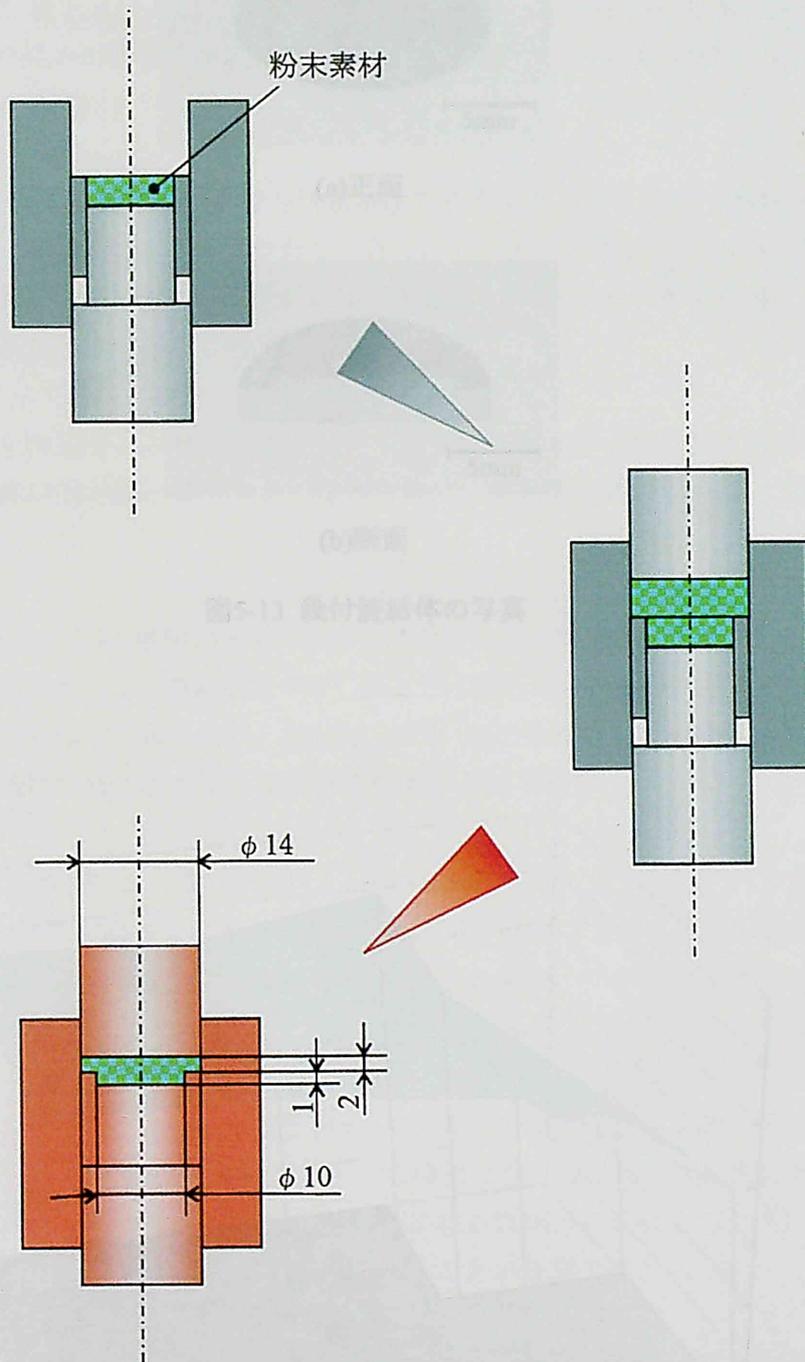
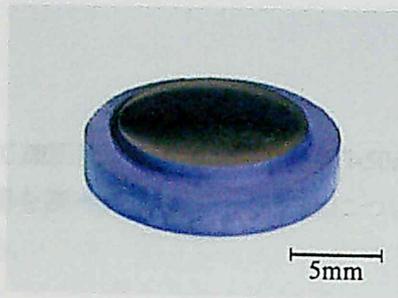


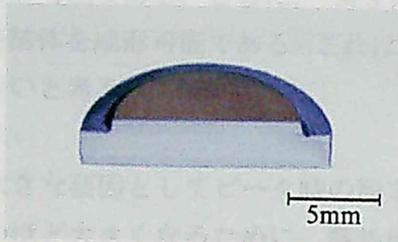
図 5-12 段付焼結体成形工程

図 5-14 段付焼結体の硬さ分布

(100°C・厚さ5mm・球径10mm・ $p=30\text{MPa}$ ・PULSE 12 : 2)



(a)正面



(b)断面

図5-13 段付焼結体の写真

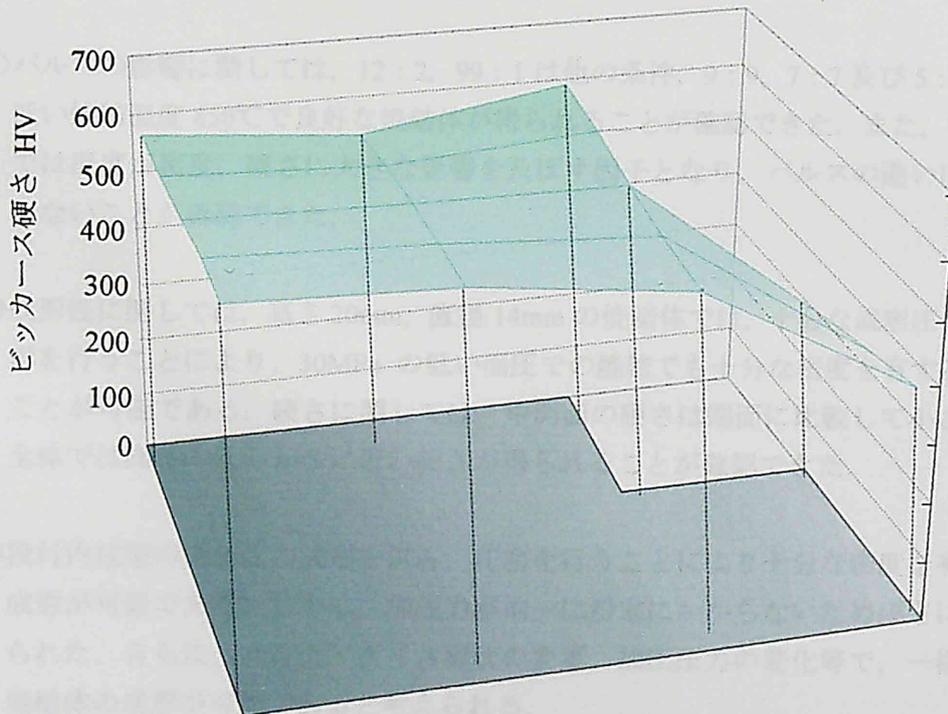


図5-14 段付焼結体の硬さ分布

(900℃・昇温5min-保持10min・p=30MPa・PULSE 12:2)

6. 結言

本研究では SPS 法を用いて加圧反応焼結法を行い、Ti-50at%Al MA 粉末の焼結条件変化による焼結体の特性への影響を調べ、さらに、成形性についても検討を行った。得られた結果を以下のように要約する。

- SPS は HP と比較して低い面圧下でも焼結温度を高くすることで HP と同等の機械的特性を有する焼結体を得ることが可能である。さらに、SPS は HP に比べ 1/10 程度の非常に短い熱処理時間で同等の焼結体を成形可能である。これは、SPS の直接通電による優れた熱効率に因るところが大きいと考えられる。
- 焼結体の特性を決定する大きな要因としてピーク時の粉末中心部の温度が挙げられ、この温度は熱処理時間が短いほど大きくなるために、熱処理時間が短いほど良好な焼結体を得られる。
- 面圧の影響に関しては、焼結温度 850℃までは面圧の増加は密度、硬さに大きな影響を及ぼす因子の 1 つであるが、焼結温度 900℃以上では面圧よりも焼結温度の方が密度、硬さに大きな影響を及ぼすと考えられ、30MPa の低い面圧条件でも焼結温度を上げることによって良好な機械的特性を有する焼結体の成形が可能である。
- パルスの影響に関しては、12 : 2, 99 : 1 は他の条件、9 : 9, 7 : 7 及び 5 : 5 に比べ 100℃低い焼結温度 850℃で良好な焼結体を得られることが確認できた。また、焼結温度 950℃では温度が密度、硬さに大きな影響を及ぼす因子となり、パルスの違いはほとんど影響しないことが確認できた。
- 成形性に関しては、高さ 20mm, 直径 14mm の焼結体では、十分な成形圧力により圧密成形を行うことにより、30MPa の低い面圧での焼結でも十分な密度を有する焼結体を得ることが可能である。硬さに関しては、中間面の硬さは端面に比較して小さいが、焼結体全体では高さの低い h=5 に近い硬さが得られることが確認できた。
- 段付円柱型の焼結体の成形を試み、圧密を行うことにより十分な密度を有する焼結体の成形が可能である。しかし、加圧力が均一に粉末にかからないため硬さにばらつきがみられた。さらに、パンチ・ダイス形状の変更、加圧圧力の変化等で、一様な硬さ分布の焼結体の成形が可能であると考えられる。

参考文献

- (1) 山口正治, 馬越佑吉: 金属間化合物, (1984), 16
- (2) 松田謙治, 錦織貞郎, 中川幸也: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 57
- (3) 前田尚志, 岡田稔: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 57
- (4) 宮本淳之, 森田章靖: 第6回金属間化合物共同研究会, (1993), 64
- (5) JISハンドブック No.2, 非鉄, (1993), 763
- (6) 森田: Ti-Al 系粉末の反応焼結鍛造法の開発に関する研究, (1998), 修論
- (7) M.J.Donachie.Jr: チタンテクニカルガイド, (1993)
- (8) 金属データブック, (1984)
- (9) 粉末冶金用語 [JIS], (1987)