

擬 HIP による鉄系予備焼結体の圧縮特性

水沼 晋*・山崎 達夫*²・菊間 敏夫*³

Consolidation Behavior of Pre-sintered Ferrous Metal in Pseudo-HIP

Susumu MIZUNUMA, Tatsuo YAMAZAKI and Toshio KIKUMA

Synopsis:

Consolidation behavior in pseudo-HIP (known also as Ceracon) is experimentally investigated using pre-sintered iron-based alloy as a specimen. Pressure transmitting medium is spherical powder of alumina mixed with 5 wt% graphite. Heating temperature is 800-1200°C and pressure of upper punch is 34.7-347 MPa. Obtained results are as follows: Transmitting ratio of applied pressure in the pressure transmitting medium is low and the pressure applied on a specimen is about 1/2 of the applied pressure by upper punch. Maximum density of a specimen achieved is 99.2%. In the range of less than this value, consolidation behavior can be described by the pressure-density equation presented by Shapiro et al. The achieved density in pseudo-HIP is nearly equal to that in HIP, but according to the observation in SEM, the matrix of the cross section of the specimen in pseudo-HIP seems to be less purified than that in HIP. This is because of the difference of consolidating time between in both processes, that is, as the consolidating time in pseudo-HIP is shorter than in HIP, the diffusion of atoms in pseudo-HIP seems to contribute hardly to the increase of the density. Finally, in order to produce a consolidated part of high accurate dimension and good shape, precise setting of a specimen in the die is important.

Key words: pseudo-HIP; HIP; die press; high temperature; pressure medium; powder metal; ferrous metal; density; experimental analysis; accuracy.

1. 緒 言

粉体を熱間で圧縮して高密度化する方法は数多く知られている。ホットプレスや HIP がその代表的なものである。しかし、これらの成形法は生産性が低いので短時間で圧密化できるプロセスとして擬 HIP が近年になって提案されている。擬 HIP にはいくつかの種類があるが、粉体を圧力媒体として用いる Ceracon がもっとも一般的である¹⁾。圧力媒体としては初期には 50~150 μm のセラミック粒が用いられていたが、最近では 0.5~1.0 mm 程度のカーボン粒も用いられている。この方法には通常のプレス機が使用でき、成形時間も数秒から数分と短く、また完全な等方圧でなくせん断力も働き圧密化が容易であるなどの特徴があるとされている。しかし、一方原子拡散が少ない条件下での圧密過程なので真密度が達成できるかどうか不明である。また成形後の部品形状が予測しにくいなどの問題点があるとも言われている。そこで、この方法による圧密化過程を鉄系予備焼

結体を用いて実験的に検討し、さらに通常の HIP との比較をおこなった。

2. 圧密化過程に関する従来の研究

粉体の圧密化解析については多くの研究が行われているが²⁾、冷間等方圧成形については次の Shapiro らの式¹⁾がよく使われている。

$$\ln(1/(1-D)) = KP + A \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 D : 相対密度、 P : 圧力、 K, A : 定数。

この式は Torre, Heckel, James, Carroll and Kim らによりその妥当性が実験的、理論的に説明されている¹⁾。なお、Torre の式には定数 A は含まれていない。また、定数 K は低圧領域と高圧領域では異なった値(それぞれ K_1, K_2) をとり、 K_1 はバルク材の降伏応力の逆数に比例し、 K_2 は加工硬化指数の関数であるとされている。

熱間等方圧成形に対しては Kim³⁾ が塑性力学的な解析をおこなっており、同様の関係式が成り立つことを示している。

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 7 月 3 日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on July 3, 1992)

* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Helle ら⁴⁾は塑性変形やクリープおよび粒子間境界拡散が焼結過程におよぼす影響について定量的な解析をおこない、焼結中の密度変化におよぼす圧力-温度-時間の影響を計算できる HIP 焼結の理論を発表している。塑性変形については Torre の式を用いている。またクリープについてはつぎの圧密化速度式を求めている。

$$dD/dt = \frac{3}{2} \left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\sigma_0^n} \right) \frac{D(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{3}{2n} P \right)^n \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 D : 相対密度、 P : 圧力、 $\dot{\epsilon}_0$, σ_0 , n : Power-Law Creep の式 $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^n$ における物質定数、 $\dot{\epsilon}$: 相当ひずみ速度。

塑性変形による圧密過程については、大矢根、島⁵⁾らにより発展させられてきた降伏条件式や構成式を用いるのが妥当であると思われる。しかしこれらの式に含まれている定数を熱間で求めることはかなり困難なので、圧密過程の検討には式(1)を用いる。

式(1)によれば塑性降伏だけでは真密度を達成できないことになる。しかし擬 HIP のように短い加圧時間でも、塑性変形により非常に微小になった空隙がクリープ変形や原子拡散により消滅する可能性がないとはいえない。

3. 圧密の基本特性

3.1 実験方法

100 トン油圧プレスに $\phi 60$ mm 内径の金型を設置し、2 種の鉄系材料の予備焼結体 A, B を素材として実験をおこなった。用いた原料粉末は、鉄粉は川崎製鉄(株)製 KIP255 (平均粒径 90 μm)、銅粉は福田金属箔(株)製 CE5 (平均粒径 100 μm) である。焼結体の密度は JIS Z 2505 により求めた。防水処理はパラフィンを含浸させることによりおこなった。予備焼結条件を Table 1 に示した。

その他の実験条件を以下に示す。

金型内寸法: $\phi 60$ mm \times 100 mm 深さ (SKD 調質鋼)

加熱炉: 電気炉 (Ar ガス雰囲気)

圧縮圧力: 34.7~347 MPa (上パンチ)

加圧時間: 1 分

試験片の加熱炉からの取り出しから加圧終了までの時

Table 1. Pre-sintering conditions of specimens.

Material	Composition	Dimension	Density	Sintering condition
A	Fe-1.5%Cu	$\phi 10 \times 12$	5.9(75%)	1000°C \times 1hr
B	Fe	$\phi 10 \times 10$	6.6(84%)	1000°C \times 1hr

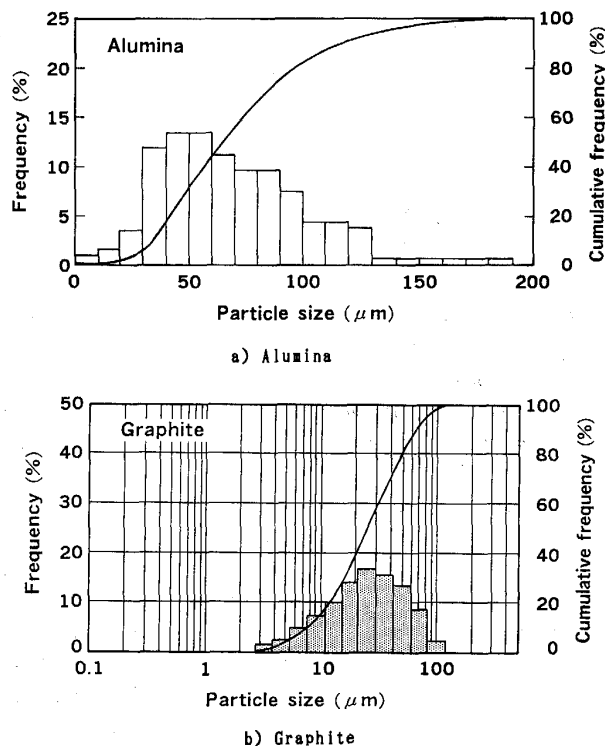
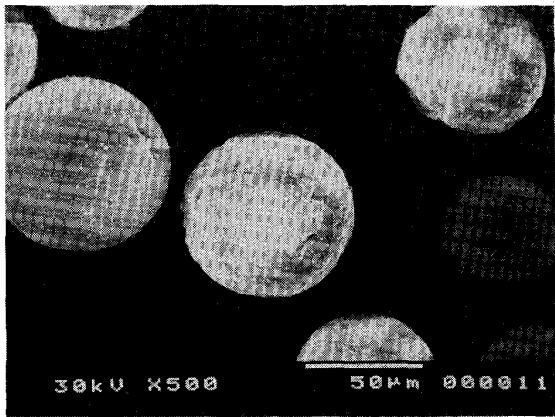


Fig. 1. Frequency distribution of particle size of alumina and graphite.

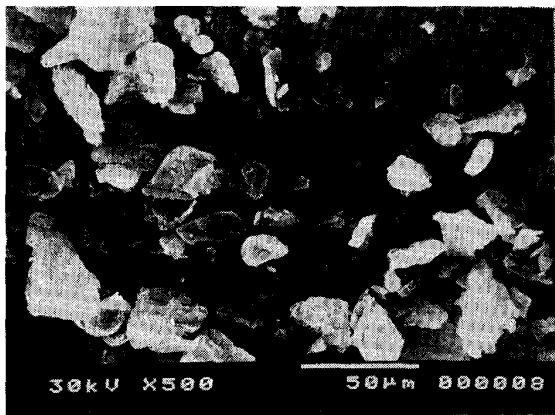
間: 2~3 分

圧力媒体: 球状アルミナ粉+グラファイト粉 (5 wt%) (Fig. 1 および Photo. 1 に球状アルミナ粉とグラファイト粉の粒度分布および SEM 写真を示した.)

擬 HIP では試験片と圧力媒体を別々に加熱し、両者をほぼ同時に金型内に移しパンチを下降させて圧縮する。したがって、特に試験片の温度は加熱炉から抽出後急速に低下する恐れがあるので、Fig. 2 に示した二つの方法で実験をおこない試験片の加熱炉抽出以後の温度推移を実測した。実験方法(1)は圧力媒体の内の 70~80% をまず金型に移しその中に試料を埋設する。試験片の位置は上下、直径方向とも金型内中央である。その後残りの圧力媒体を金型に充填し金型上面をグラファイトシートで覆った後上パンチにより圧力媒体を圧縮することにより試験片を圧密化する。グラファイトシートを用いるのは上パンチと金型内面の間に圧力媒体が噛み込むのを防ぐためである。(2)の方法では試験片を単独で加熱するのではなく、金型より小さい外径 58 mm、肉厚 1 mm のコンテナ内に圧力媒体を充填した後その中に試験片を埋め込み、このコンテナを加熱した後金型内に移す。その後別に加熱してある圧力媒体を金型内に補充し、加圧する。加圧終了後コンテナ外径は金型内径である 60 mm に近い値になっていることから、加



a) Alumina



b) Graphite

Photo. 1. SEM micrographs of alumina and graphite particles.

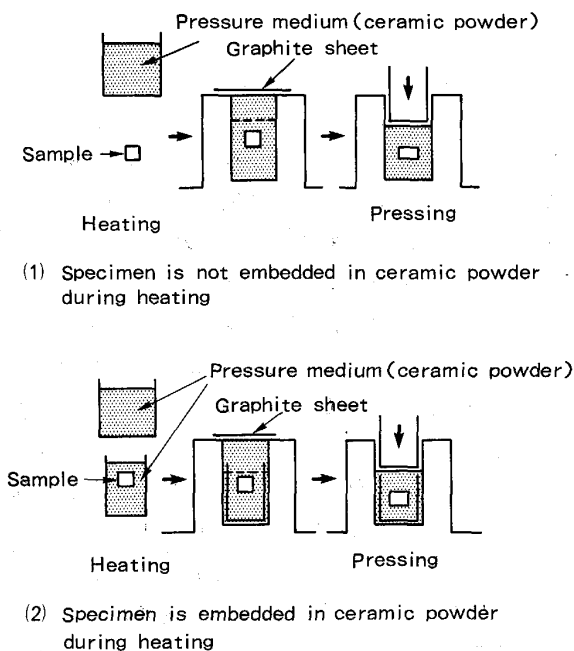


Fig. 2. Experimental method.

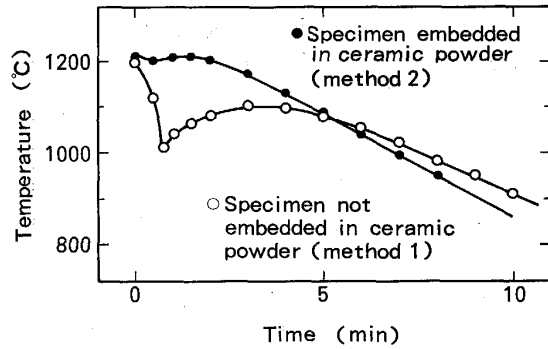


Fig. 3. Temperature change of specimen with time.

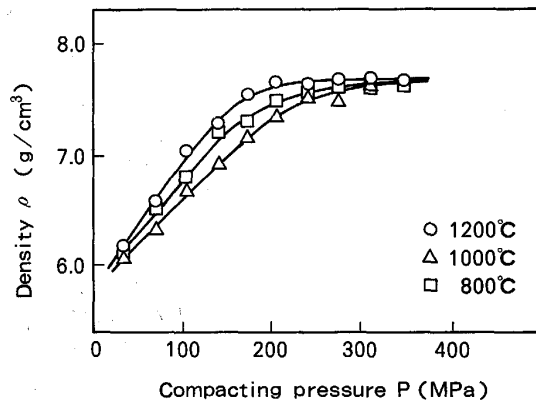


Fig. 4. Effect of pressure on density (Material A).

圧時にはコンテナーは金型内面に密着し、金型とはほぼ一体となっており、試験片への圧力伝達はコンテナーのない場合と同様と考えられる。試験片は(1)と同じく金型内中央に位置するように調節する。Fig. 3に実験結果を示した。(1)の方法では試験片の温度低下が大きい、(2)の方法であれば、炉からの試験片抽出以降の2~3分以内であれば温度はほぼ加熱温度に近いことがわかる。したがって、本実験ではこの方法を採用した。

3.2 実験結果

材質 A を用いて加熱温度を 800°C, 1000°C, 1200°C の 3 水準に変化させて実験をおこなった。Fig. 4 は圧縮圧力に対する密度の変化を示したものである。本実験範囲内における到達最高密度は 7.7 g/cm³ である。真密度を 7.86 とするとこれは相対密度で 98% に相当する。密度の温度依存性を見ると 1200°C, 800°C, 1000°C の順に密度が高くなっている。これは変形抵抗が α-γ 変態によりこの順に低くなっているためであると考えられる。これを確認するために同じ成分系で溶解して円柱試験片をつくり圧縮試験で変形抵抗を調べた。Fig. 5 はその結果であるが、800°C 近傍で変形抵抗が極小になっており、800°C の密度の方が 1000°C の密度よ

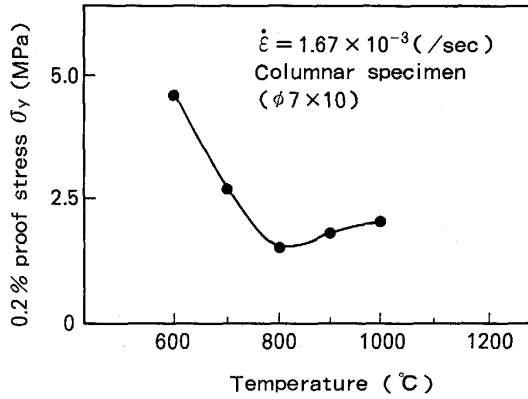


Fig. 5. Effect of temperature on 0.2% flow stress (Material A).

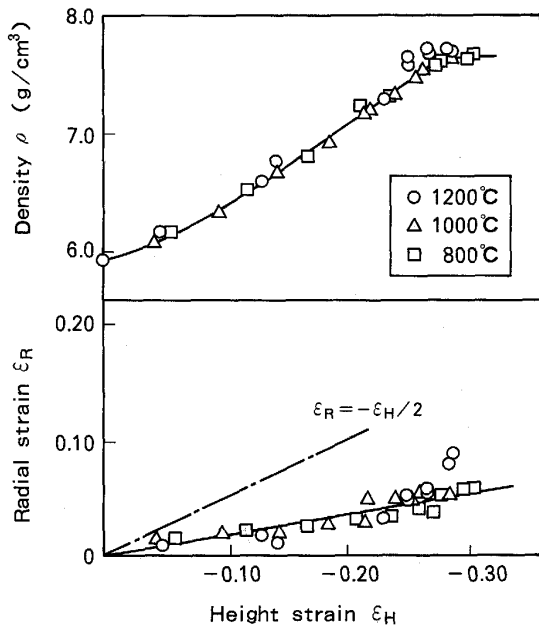


Fig. 6. Relation between radial strain, density and height strain (Material A).

り大きい現象と対応している。また、1200°Cのデータは無いが800°Cより低いものと推定している。

Fig. 6は高さ方向ひずみに対して半径方向ひずみと密度をプロットしたものである。高さ方向ひずみに対する半径方向ひずみの増加の割合は1200°Cの場合に明瞭に見られるように密度増加が飽和するあたりで急に増加する傾向がある。これは密度増加が飽和することにより体積一定に近い変形をするようになったためである¹⁾。すなわち、密度がほぼ飽和する $\epsilon_H \cong 0.27 \sim 0.30$ 以上の領域では図中の体積一定関係を示す一点鎖線に平行な直線に近づくものと考えられる。一方、このひずみより小さい範囲でも直線に近い変形をするが、この傾きは圧力媒体を構成する粒子の移動の仕方に関係すると考えら

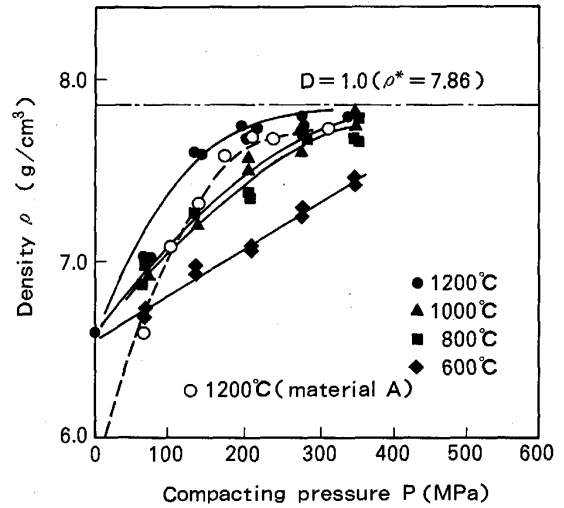


Fig. 7. Effect of pressure on density (Material B).

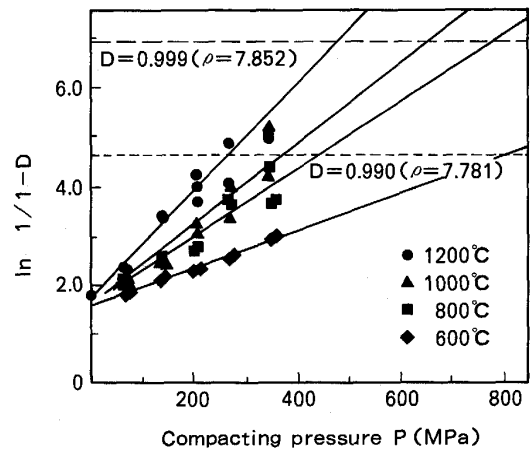


Fig. 8. Relation between $\ln(1/1-D)$ and pressure (Material B).

れるので、金型寸法や圧力媒体の種類により大きく異なることが推察される。

材質Bについても同様の実験をおこない結果をFig. 7に示した。加熱温度は600°C, 800°C, 1000°C, 1200°Cの4水準である。図中の○印は材質Aの1200°Cのデータをプロットしたものである。これから材質Aは材質Bより圧密化しにくいことがわかる。この原因を明らかにする検討はおこなっていないが、初期密度、変形抵抗や加工硬化率の違い、あるいは材質の活性度の違いなどが考えられる。Fig. 8は密度と圧力の関係を式(1)の $\ln(1/1-D)$ と圧縮圧力の関係に従って示したものである。このようにプロットしてみると、各温度ともまだ密度上昇は飽和しておらず、更に圧力を増加させれば密度も更に上昇すると予想される。ただし、これらのデータの圧力は上パンチの圧力であるから試験片にかかる応力を正確に算定できないと正確な議論はで

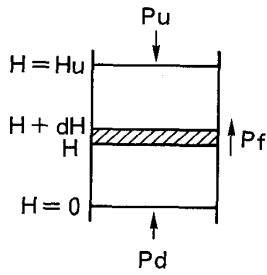


Fig. 9. Slab element.

きない。

試験片にかかる応力は、試験片がダイス内径にくらべて小さい場合には以下に述べる方法⁶⁾で概算できる。Fig. 9 は円柱ダイス内の粉体のスラブ要素(斜線部)の力の釣り合いを示している。釣り合い式は次式となる。

$$(p + dp) A - pA = \pi D dH p_f$$

ここで、 A は水平断面積、 D はダイス内径、 p_f は壁面の摩擦応力である。摩擦応力は次式で表すことができる。

$$p_f = \mu p_h = \mu \alpha p \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 p_h はダイス側面の側圧であり α は側圧と軸方向圧力の比(圧力比、側圧係数)である。 $\mu\alpha$ が定数であると仮定し釣り合い式を積分すると次式が得られる。

$$p = p_d \exp(4 \mu \alpha H/D) \dots\dots\dots (4)$$

$$-\ln(p_d/p_u) = 4 \mu \alpha H_u/D \dots\dots\dots (5)$$

ただし、境界条件を以下のようにおいた。

$$H = 0 \text{ で } p = p_d \text{ (下パンチ圧力)}$$

$$H = H_u \text{ で } p = p_u \text{ (上パンチ圧力)}$$

(5)式が成り立つかどうか調べるために、圧力媒体であるアルミナグラファイトの粉体のみを圧縮し、上パンチ荷重と下パンチ荷重の実測値を式(5)で整理してみた。金型としては 20 mmφ および 60 mmφ の 2 種類を用いたがこれは金型内寸法の縦横比(アスペクト比)を大きく変化させるためである。圧力媒体の加熱温度は常温、800°C、1000°C および 1200°C である。Fig. 10 は室温および 1200°C 加熱の場合のデータであるが、実験点はほぼ傾き一定の直線で近似できる。他の加熱温度でも同様である。したがって、 $4\mu\alpha$ はほぼ定数として扱っても荷重に関してはあまり大きい誤差は生じないものと思われる。この $4\mu\alpha$ を圧力降下係数と呼ぶことにする。

Fig. 11 a) にアルミナと混合するグラファイトの量を変化させて $4\mu\alpha$ を求めた結果を示した。温度は常温である。これからグラファイト量が多いほど $4\mu\alpha$ が小さくなり圧力伝達が容易になることがわかる。しかし、空气中で実験をおこなっているので高温ではグラファイト量が多いと炎が多くなりハンドリングが困難になる。したがって、標準条件は危険の少ないアルミナ+グラファ

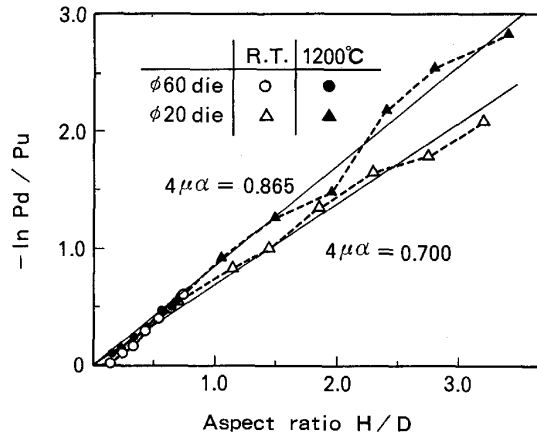


Fig. 10. $4\mu\alpha$ during die compression.

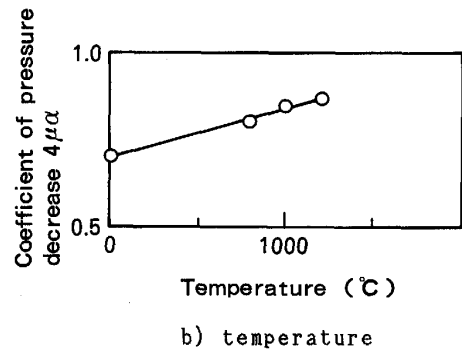
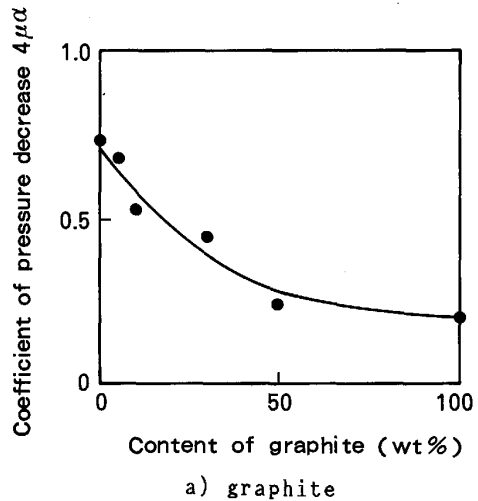


Fig. 11. Effect of graphite and temperature the coefficient of pressure decrease.

イト 5% とした。Fig. 11 b) に加熱温度が $4\mu\alpha$ におよぼす影響を示した。圧力媒体はアルミナ+グラファイト 5% である。これから加熱温度が高くなるほど $4\mu\alpha$ は大きくなり圧力の伝達能が低くなることがわかる。圧力媒体の加熱温度が 1200°C の場合 $4\mu\alpha = 0.865$ である。式(4)により試験片位置(ダイス内上下方向の 1/2 位置)の平均圧力を計算すると $p = 0.49 p_u$ となる。し

たがって、本実験の場合 1200°C 、 $60\text{ mm}\phi$ 金型においては試験片にかかる実際の圧力は、上パンチ圧力の約50%となる。

4. HIP との比較

同一形状の試験片を用いて、擬HIPとHIPにおける圧密状態の比較をおこなった。材質はBである。

4.1 実験方法

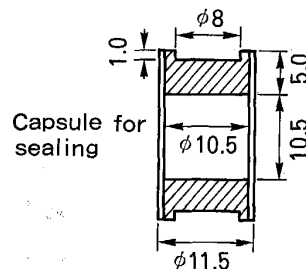
Table 2 に主な実験条件を示した。擬HIP 2、HIP 1 の3条件で実験をおこなった。条件1は前章の擬HIP実験で最も高い密度(99.2%)が得られた条件である。試験片である予備焼結体はカプセルに封入せず、アルゴン雰囲気炉で加熱している。条件2ではHIPとの比較のため予備焼結体を条件3のHIPと同様に真空中でEB溶接をおこないカプセルに封入した試験片を用いた。カプセル形状はTable 2中に図示されている。条件3は通常のHIPと同様でありカプセル中に予備焼結体を封入している。なお、擬HIPの場合の圧力は上パンチ圧力であり、これを前章の方法で試験片にかかっていると推察される実際圧力になおすと約170 MPaとなる。したがって、HIPの方が 1200°C での保持時間が長く温度条件は有利である。一方、圧力条件については、等方圧成分はHIPの方がやや大きいがせん断成分はHIPでは0であるので、どちらが圧密に対して有利であるかは判断できない。

4.2 実験結果

Photo. 2 に試験片の圧縮前と圧縮後の外観写真を各

Table 2. Experimental condition for comparison between pseudo-HIP and HIP.

Condition	1	2	3
Method	pseudo-HIP	pseudo-HIP	HIP
Capsule	Not use	Use	Use
Heating temperature	$1200^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$	$1200^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$	$1200^{\circ}\text{C}\times 4\text{ hr}$
Compacting pressure	347 MPa	347 MPa	200 MPa
Compacting time	1 min	1 min	4 hr



条件に対して示した。条件1の擬HIPでは試験片は上下方向に大きく圧縮され直径は増加しているのがわかる。また、圧縮後の試験片が若干倒れている。これは試験片のセッティングがよくない時に生じる現象である。条件2のカプセルを使用した擬HIPでもやはり上下方向に大きく圧縮され直径も増加している。また、上下方向中央部が膨らむ樽型変形をしているが、これにはカプセル形状が大きく影響しているためである。すなわち、カプセルの上、下端の存在が試験片の上、下端の直径の増加を抑えているためである。条件3のHIPの場合は上下方向に圧縮されるとともに直径も減少している。また、条件2とは逆に鼓型変形をしている。

試験片断面を光学顕微鏡およびSEMで観察した結果

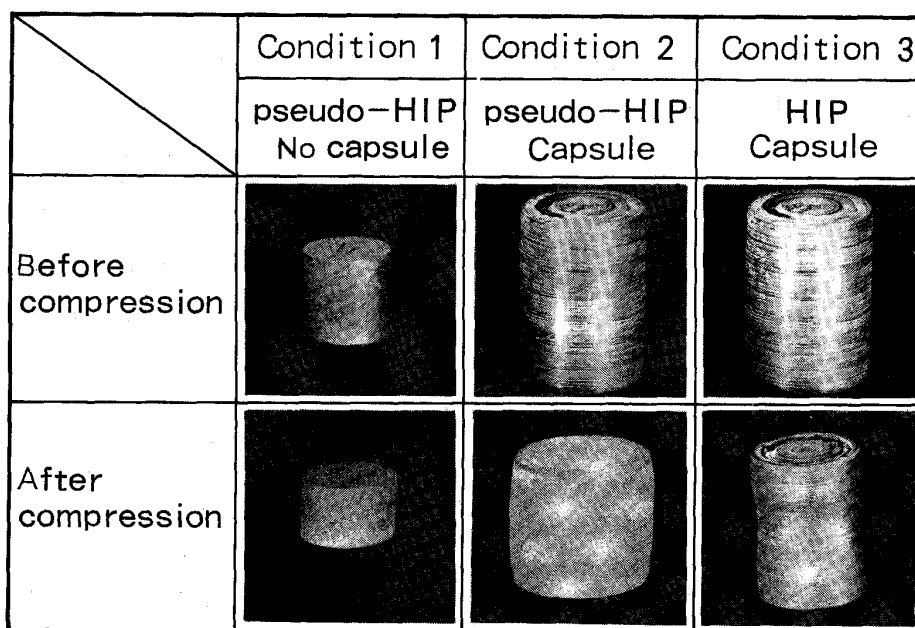


Photo. 2. Appearance of specimens before and after compression.

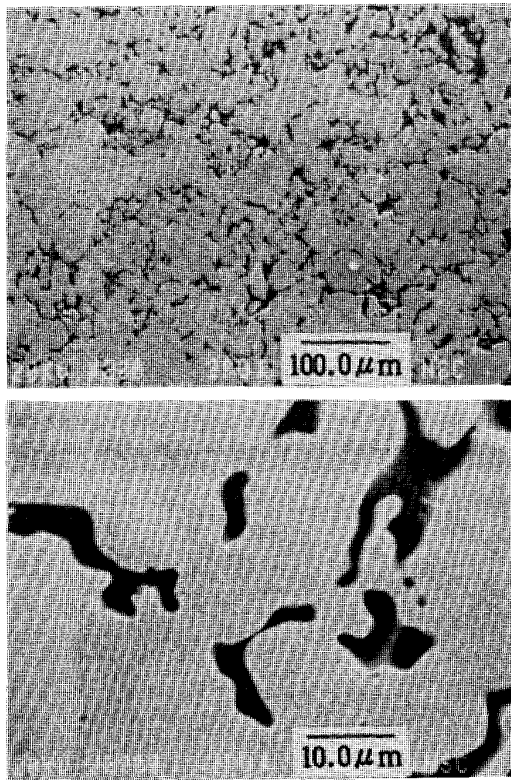


Photo. 3. SEM micrographs of pre-sintered specimen.

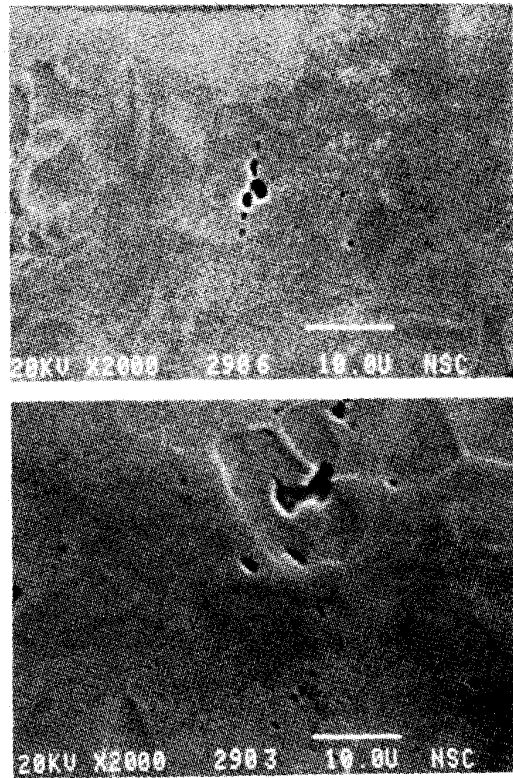


Photo. 5. SEM micrographs of compressed specimen (pseudo-HIP, in capsule).

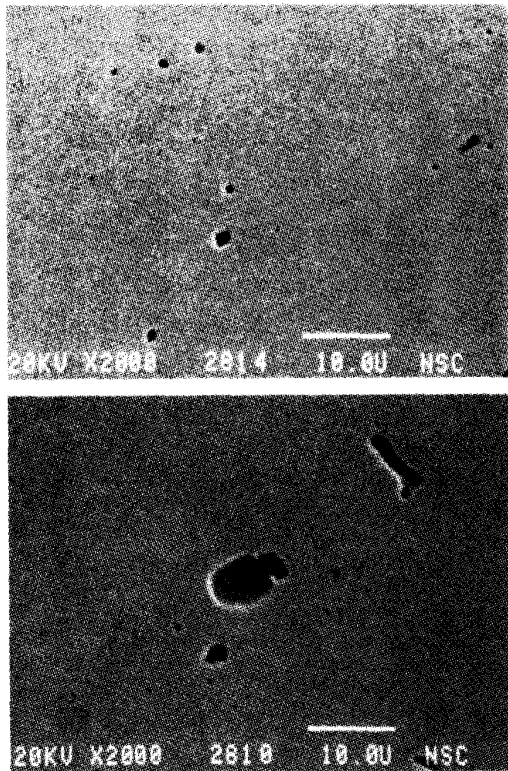


Photo. 4. SEM micrographs of compressed specimen (pseudo-HIP, no capsule).

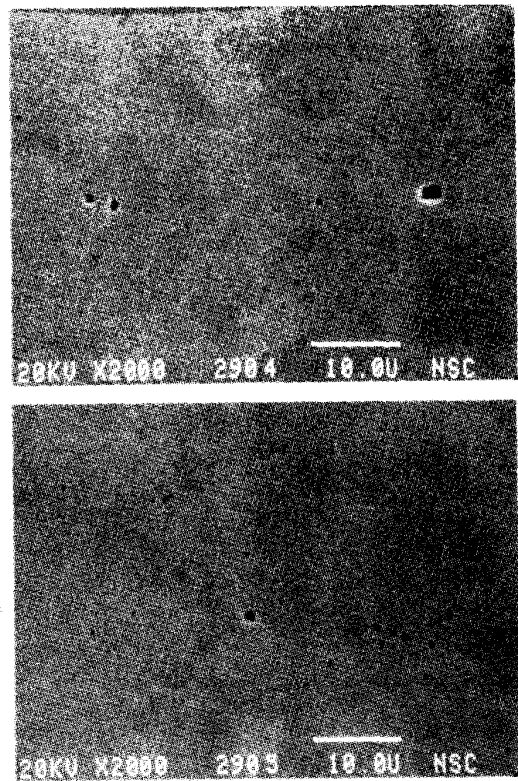


Photo. 6. SEM micrographs of compressed specimen (HIP, in capsule).

以下の事項が明らかになった。Photo. 3 は圧縮前の予備焼結体の断面である。Photo. 4 は条件 1 の場合であるが、細かい空隙がまだ少し残っている。条件 2 の場合 (Photo. 5) も空隙は同程度である。条件 3 の HIP の場合 (Photo. 6) も空隙の大きさや量は条件 1, 2 と同程度であるが、SEM の視野ではマトリックスはより清浄であるように見えた。清浄とはマトリックスに細かい空隙、異物などがいない状態のことであり、冶金学で用いられる清浄度と同じ意味ではない。ただし、写真ではマトリックスの清浄さの差は明瞭には表現できていない。以上の観察結果から擬 HIP, HIP とも真密度に近い相対密度に到達しているが、前章の Fig. 8 も合わせて考えてみるとまだ密度が上昇する余地を残していると思われる。なお、鉄粉の場合、1200°C, 200 MPa × 4 時間の HIP 条件であれば、通常は真密度に達するとされている。したがって本実験で用いた予備焼結体の空隙の内部状態は通常のものより劣っている可能性がある。

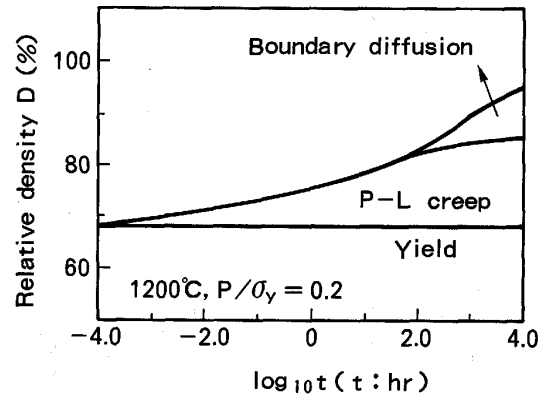
擬 HIP および HIP における圧密化過程を Helle らの焼結理論により検討してみる。Fig. 12 a) は 1200°C で圧力が降伏応力の 0.2 倍のときの相対密度の時間変化を示したものである。この場合には加圧時間 t が極めて短いときは塑性降伏による密度上昇だけが全体の密度上昇に寄与するが、擬 HIP に相当する加圧時間 $t=0.017$ (1分) ではクリープも寄与している。さらに加圧時間が長くなり HIP 相当の $t=4.0$ では境界拡散も寄与しトータルの密度は約 94% に達している。Fig. 12 b) は圧力が降伏応力の 1.0 倍のときの同様の図である。これらから HIP の場合は塑性降伏、クリープ、粒子間境界拡散の三つの機構が圧密化に寄与しているが、擬 HIP の場合には境界拡散はほとんど寄与せず、塑性降伏およびクリープの影響が主体であることがわかる。したがって、Photo. 3~6 で HIP の方が擬 HIP よりマトリックスが清浄に見えたのは境界拡散が HIP だけに生じたためと推察される。

5. 結 言

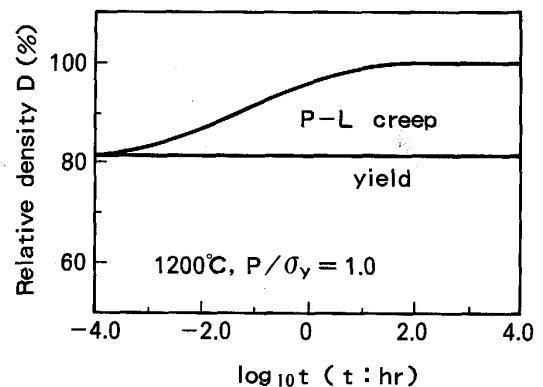
擬 HIP における圧密化過程を鉄系予備焼結体を用いて実験的に検討した結果以下の事項が判明した。

(1) 擬 HIP における圧密化過程は今回の実験範囲内 (相対密度約 99% まで) では Shapiro らの式で記述できる。また、圧力が圧密化におよぼす影響は材質により大きく異なる。

(2) 今回の実験の範囲内では、擬 HIP における到達密度は最高で約 99.2% である。空隙の圧着状況はマクロ的には HIP と同程度であるが、マトリックスの清浄



a) 1200°C, $P/\sigma_y = 0.2$



b) 1200°C, $P/\sigma_y = 1.0$

Fig. 12. Consolidation behaviour during compression under high temperature.

さは HIP より若干劣るようである。

(3) 擬 HIP でよい形状の成形体を得るためには、金型中央部に正しくセッティングするように工夫することが必要である。

(4) 擬 HIP の圧力媒体として球状アルミナ粉+グラファイト 5% を用いたが、圧力伝達能はあまり高くない。今後、たとえば、グラファイト量を増やす工夫をするなど改善が必要であろう。

文 献

- 1) Metals Handbook (Ninth Edition), 7, Powder Metallurgy (1984) American Society for Metals, 他
- 2) 川北公男, 津々見雄文: 材料, 14 (1965), p. 707
- 3) K. Kim: Int. J. of Powder Metallurgy, 24 (1988), p. 31
- 4) A. S. Helle, K. E. Easterling and M. F. Ashby: Acta Metall., 33 (1985), p. 2163
- 5) 島 進: 塑性と加工, 27 (1986), p. 1125
- 6) R. M. German: Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey (1989)