

© 1991 ISIJ

論 文

Zn-22%Al 合金粉末のホットプレスにおける
緻密化機構図磯西 和夫*・橋井 光弥*²・時実 正治*³Densification Mechanism Maps of Zn-22%Al Alloy Powder Based on
Hot Pressing

Kazuo ISONISHI, Mitsuya HASHII and Masaharu TOKIZANE

Synopsis :

Densification behavior of Zn-22 mass%Al alloy powder having two different kinds of microstructures is studied by using Vacuum Hot Pressing (VHP). Sample-F is as-received powder which has fine ($\alpha + \gamma$) microduplex structure and Sample-L, which has lamellar structure, is prepared by heating the Sample-F at 623 K for 3.6 ks followed by furnace cooling. VHP was preformed at 523 K under constant pressures from 2.5 to 100 MPa or constant cross-head speed between 0.1 to 10 mm·min⁻¹. Sample-F had a higher densification rate and a relatively higher density than Sample-L. From the VHP results, the densification maps of VHP for two samples were constructed by determining the relation between the VHP pressure and the densification rate. These maps indicated that the densification behaviors varied with microstructure of the powder. The map for Sample-F included a region having large m -value ($m > 0.3$) while the map for Sample-L included no such a region. It was presumed that the densification process of Sample-F during VHP accelerated by superplastic VHP mechanism.

Key words : powder metallurgy ; Zn-22mass%Al alloy powder ; hot pressing ; densification behavior ; effect of powder structure ; densification map ; superplastic deformation.

1. 緒 言

近年、粉末の成形法として、HIP 法等による加圧焼結法が盛んに用いられるようになってきた。このような加圧焼結法における緻密化は主として、粉末の塑性流動により進行する¹⁾ので、その過程は粉末内部の組織状態と密接な関連を持つことになる。しかしながら、このような緻密化過程について、特に粉末の組織状態との関連に注目した検討はほとんど行われていない。金属粉末は元来その内部に微細結晶粒を有している場合が多いので、それをうまく利用して適切な加圧焼結条件を選定すれば、比較的低温、低圧で超塑性変形によって促進された迅速な緻密化が期待される。著者らはこれまでに、ガスアトマイズした超高炭素鋼粉末²⁾³⁾や Zn-22 mass%

Al 合金粉末⁴⁾についてこのことを明らかにしてきた。本研究では典型的な超塑性材として知られている Zn-22 mass%Al 合金のガスアトマイズ粉を用いて、緻密化過程に及ぼす粉末組織の影響について真空ホットプレス実験を行い、その結果から緻密化機構図を作成した。そして、得られた機構図から超塑性変形挙動の緻密化過程への適用条件について考察した。

2. 実 験 方 法

本研究においては、アルゴンガスアトマイズ法により製造した Zn-22 mass%Al 合金粉末を用いた。この合金の変態点 (523 K) 以下の ($\alpha + \beta$) 2 相域において異なった組織を有する 2 種類の粉末を用意して、その両者の緻密化挙動について比較検討した。用いた粉末は、一

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 8 月 27 日受付 (Received Aug. 27, 1990)

* 立命館大学理工学部 (現 : 茨城大学) 工博 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Now Ibaraki University)

*² 立命館大学大学院 (現 : 三菱電機(株)) (Graduate School, Ritsumeikan University, Now Mitsubishi Electric Corp.)

*³ 立命館大学理工学部 工博 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Tojiinkitamachi Kita-ku Kyoto 603)

つは受入材（以下 F 材とする）であり、他の一つは F 材を真空中で 623 K (α 単相域) で 3.6 ks 保持後炉冷した粉末（以下 L 材とする）である。

これらの粉末を $-145 + 400$ メッシュにふるい分けし、内径 12 mm の浮型を用いた複動式のダイス^{2)~4)} に 8 g 充填し、真空ホットプレス (VHP) した。VHP 装置はインストロン型試験機に真空チャンバーと赤外線輻射炉を取り付けたものであり、これに、上述の粉末を充填したダイスを設置して真空排気後 523 K に加熱して 1.8 ks 保持後 VHP を行った。またパーソナルコンピュータを接続した $1\mu\text{m}$ の精度を有するリニアスケール（ミットヨ製）を用いてホットプレス中の焼結体の高さの変化からその体積変化を連続的に測定し、VHP 終了後にアルキメデス法によって求めた焼結体密度から VHP 時間の経過に伴う相対密度と緻密化速度の変化を算出した。この場合の緻密化速度は次のようにして算出した。すなわち、実験中に測定した焼結体の高さ変化より、ある特定の VHP 経過時間における相対密度が計算できる。これらの値から、時間 t_i における緻密化速度、 $\dot{\rho}_i (\text{s}^{-1})$ を t_{i-1} , t_{i+1} における相対密度 ρ_{i-1} , ρ_{i+1} を用いて $\dot{\rho}_i = (\rho_{i+1} - \rho_{i-1}) / (t_{i+1} - t_{i-1})$ とした。本研究においては 2 種類の負荷方法を用いた。すなわち、一定圧力を所定の時間加える方法、および試験機のクロスヘッドを一定速度 ($1.67 \times 10^{-3} \sim 1.67 \times 10^{-1} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) で移動させ 4 t の荷重に達するまで緻密化する方法で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 粉末の形状と組織

実験に用いた Zn-22 mass%Al 合金受入材粉末の外観を Photo. 1 に示す。この受入材粉末の平均粒径は約 $15\mu\text{m}$ である。Photo. 2 a) および b) はそれぞれ F 材、L

材の粉末断面組織であり、F 材は網目状の β 相の間に微細結晶粒超塑性材特有の微細な ($\alpha + \beta$) 2 相混合組織が認められる。これに対して、L 材は典型的な ($\alpha + \beta$) 層状組織を呈している。

3.2 粉末組織と緻密化挙動との関係

本研究で使用した F 材と L 材では、VHP における緻密化挙動が著しく異なり、L 材の場合に比較して、F 材は粉末の超塑性変形により緻密化速度が著しく促進されることはすでに報告した⁴⁾。本報では前報よりさらに広範囲の加圧条件で VHP を行った。

まず F 材について、 $2.5 \sim 100 \text{ MPa}$ の一定圧力で種々の時間 VHP を行った。その結果を Fig. 1 に示す。同図 (a), (b) より低圧力下では相対密度は徐々に増加し、それに伴って緻密化速度がわずかに減少している。これに対して高圧力下では粉末が変形して高密度になって初めて所定の圧力に達するため (100 MPa の圧力下では約 97.2%)、一定圧力に保持されてからは緻密化速度は急激に低下し、緻密化は直ちに事実上停止する ($1\mu\text{m}$

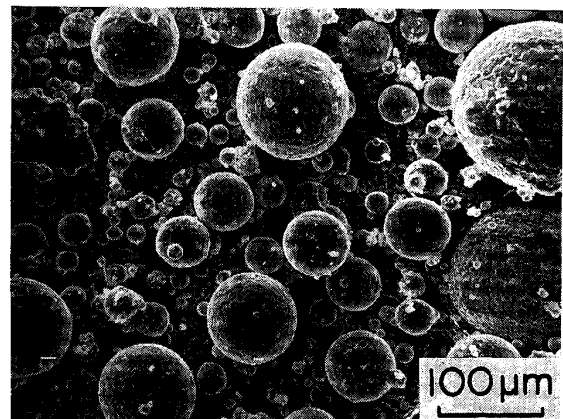
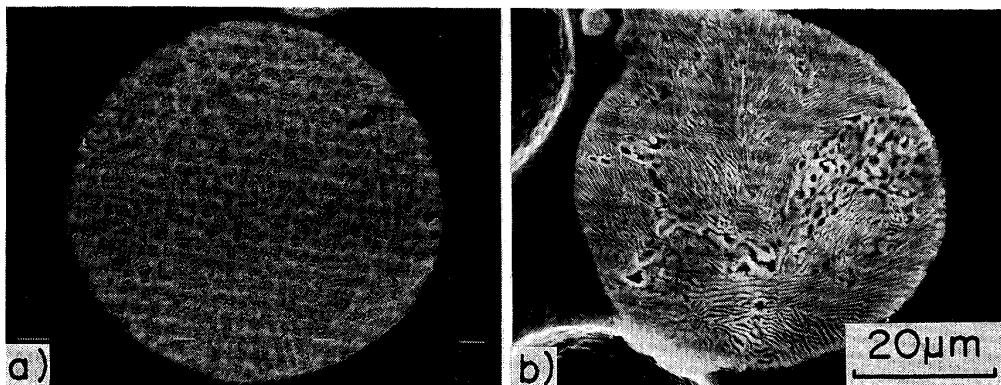
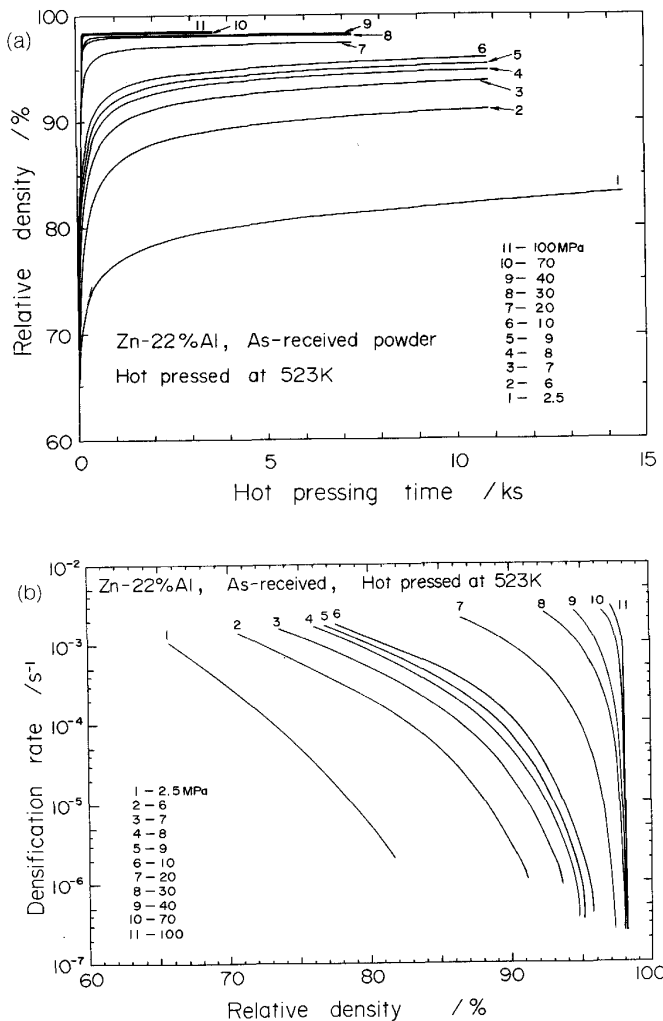


Photo. 1. SEM micrograph showing the particle shape of Zn-22%Al alloy powder.



a) As-received (Sample-F) b) Annealed at 623 K for 3.6 ks followed by furnace cooling (Sample-L)

Photo. 2. SEM micrographs of cross-section of powder particle.



(a) Relative density-Hot pressing time curve
(b) Densification rate-Relative density curve
Fig. 1. Results of hot pressing of as-received power (Sample-F) under various constant pressures.

の焼結体の高さの減少に数分以上を要する). Fig. 1 (b) より, 一定圧力下における VHP によって焼結体に生ずる緻密化速度は $10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ であり, これ以上の速度で緻密化を行うことは不可能である. そこで, より高緻密化速度での検討を行うために, 試験機のカロスヘッド移動速度を一定として $0.1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ (緻密化速度 $5.8 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) $\sim 10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ($5.4 \times 10^{-3} \sim 1.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) の速度範囲で VHP を行った.

以上の一定圧力, 一定クロスヘッド移動速度での VHP における相対密度の変化と VHP 圧力との関係を Fig. 2 に示す. 一定圧力の VHP において, 設定圧力に達した時の焼結体の相対密度を白丸で示し, 特定の時間経過後における焼結体の相対密度を黒丸で示している. VHP 圧力一定の実験において, それぞれの設定圧力に達するまでクロスヘッドは一定速度 (試験機特性から $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$) で移動するが, この種々の設定圧力と焼結体の相対密度の関係は図中の太線のように変化する. そして各設定圧力に達した時点から圧力を一定に保ちながら矢印の方向に, 時間によって緻密化が進行する. 一定クロスヘッド移動速度での VHP においては, クロスヘッド移動速度によって焼結体に作用する圧力が異なることより, VHP 圧力は緻密化速度に依存していることが認められる. しかしながら, 相対密度約 96%, 圧力 160 MPa 以上になると VHP 圧力の緻密化速度依存性は認められない.

次に, L 材について同様の検討を行った. Fig. 3 に一定圧力で行った VHP 結果を, Fig. 4 に一定圧力および一定クロスヘッド移動速度での VHP における相対密度と圧力との関係を示す. Fig. 1 と Fig. 3 を比較すると, 同じ VHP 条件下でも L 材の場合は F 材の場合よりも

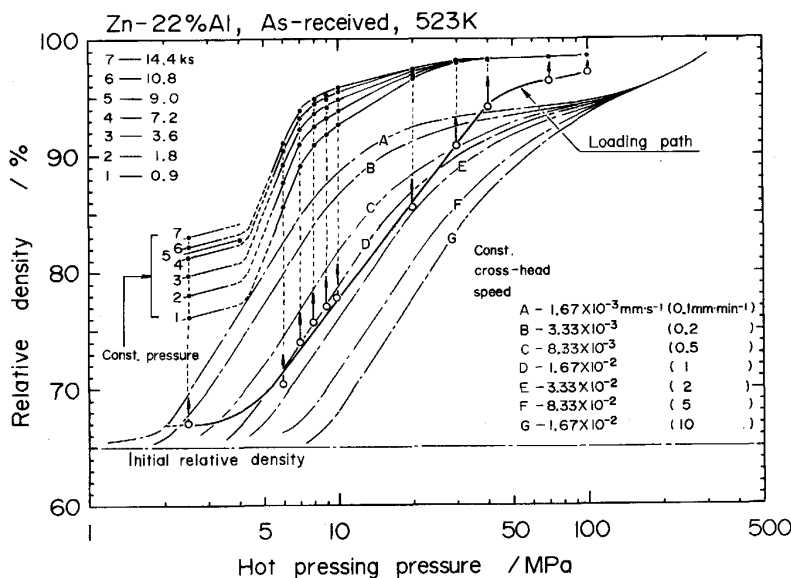


Fig. 2. Relative density-hot pressing pressure diagram (Sample-F).

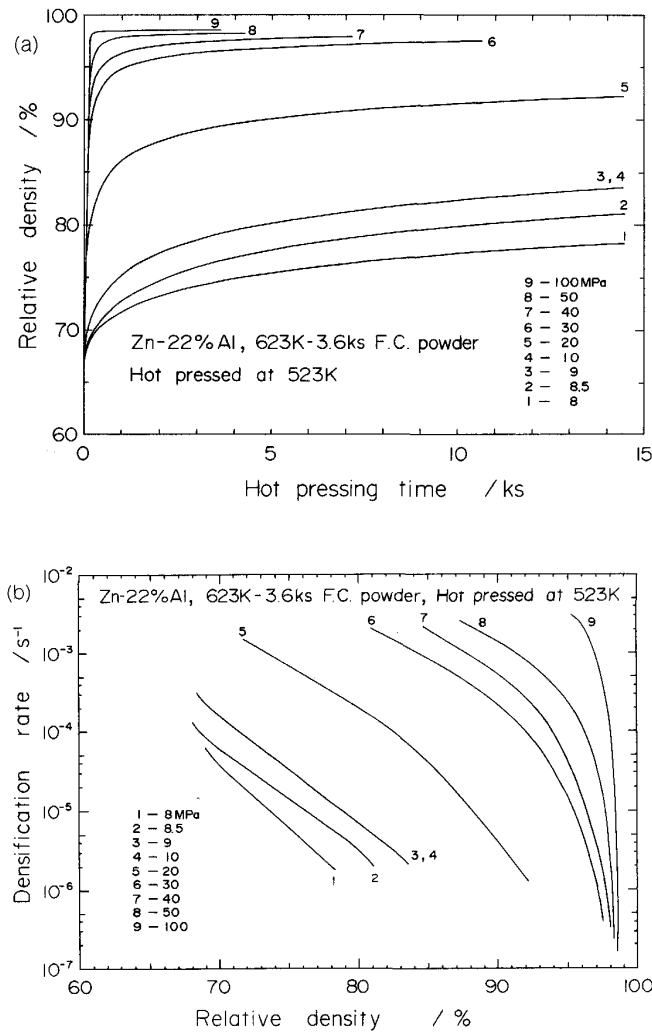


Fig. 3. Results of hot pressing of annealed powder (Sample-L) under various constant pressures.

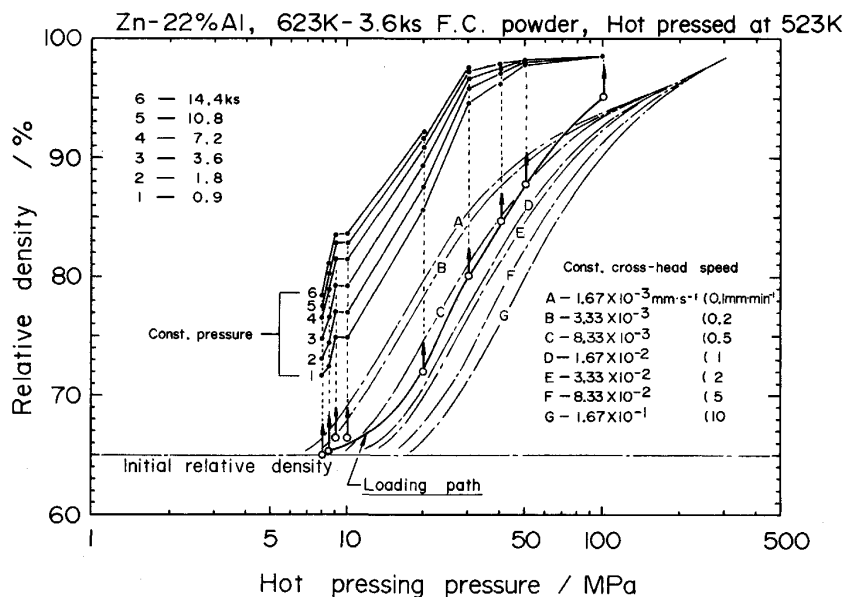


Fig. 4. Relative density-hot pressing pressure diagram (Sample-L).

相対密度、緻密化速度がかなり低下している。また Fig. 2 と Fig. 4 を比較すると、L 材の場合は F 材の場合より VHP 結果が低密度、高圧力側に移動している。クロスヘッド移動速度一定の条件での VHP 結果では、F 材の場合より VHP 圧力の緻密化速度依存性は低下しているが、この場合も 97% 程度以上の相対密度域では、F 材の場合と同様に圧力の速度依存性は認められない。

本研究において、VHP で得られた焼結体の最高密度は F 材、L 材ともに約 99% であった。しかし、Fig. 1, 3 に見られるように、高密度域において緻密化速度が急激に減少し、本実験方法および条件ではもはや緻密化挙動について検討することは不可能となった。

3.3 緻密化機構図

加圧焼結法における緻密化の種々の理論モデルが報告されている^{1)5)6)8)~11)}が、これらの中で粉末のクリープ変形 (Power law creep) を主な律速機構とした場合は、そのほとんどが材料の高温変形の関係式

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (n = 1/m) \quad \dots\dots\dots (1)$$

を前提としている。上式において、 $\dot{\epsilon}$, σ はそれぞれひずみ速度、負荷応力であり、 A は変形温度に依存する定数、 n は応力指数、その逆数の m はひずみ速度感受性指数である。この式を基に導出される緻密化速度式は、焼結体の相対密度の取扱いにおいて研究者により異なるが^{5)9)~11)}、まとめると次式の形となる。

$$\dot{\rho} = Bf(n \cdot \rho) P_A^n \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ρ , $\dot{\rho}$ はそれぞれ焼結体の相対密度、緻密化速度であり、 P_A は負荷圧力、 B は定数、 f は n と ρ の関数である。また実験事実として

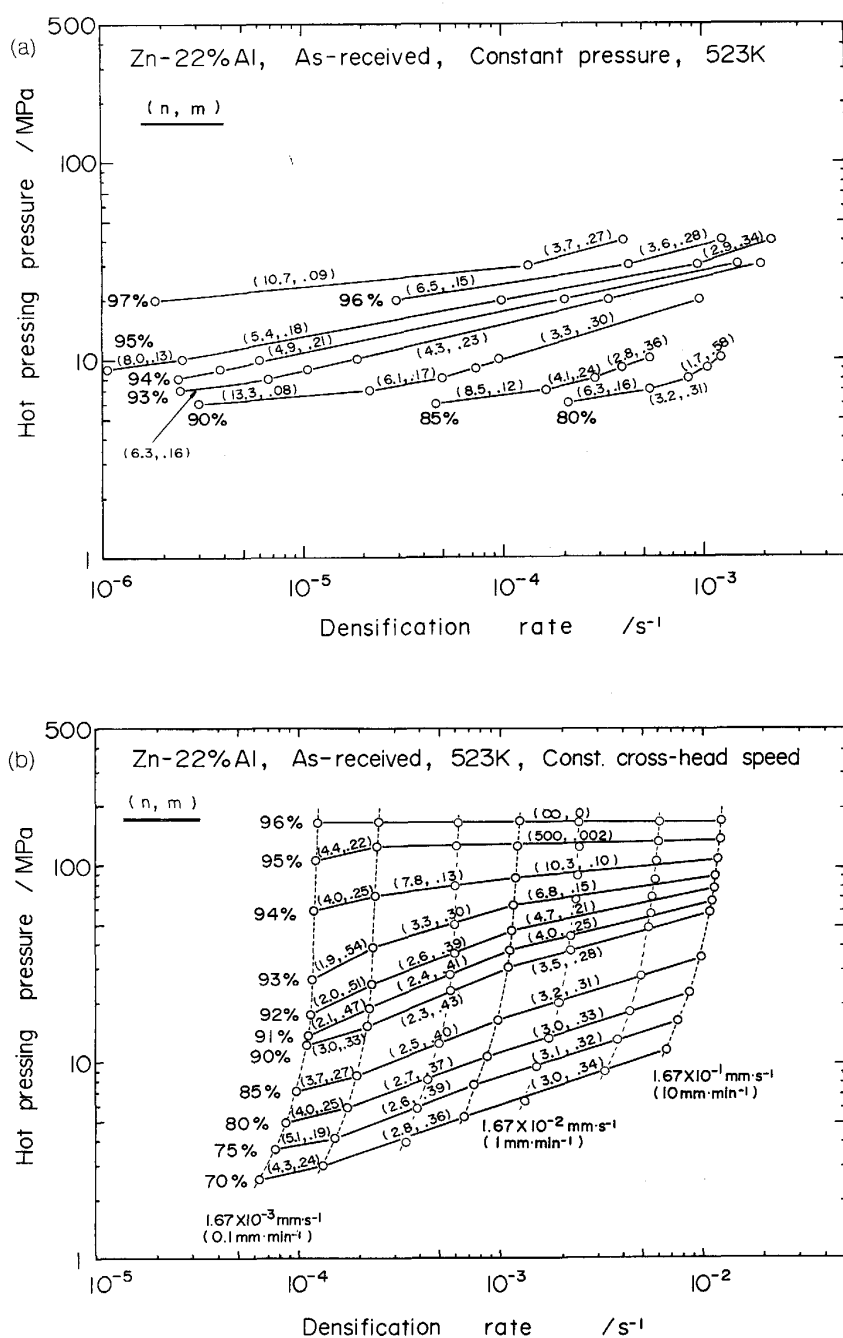
$$\dot{\rho} \propto P_A^n \quad \dots\dots\dots (3)$$

の関係が知られているが上式における n 値と、同一組成の溶製材のクリープ試験における n 値と極めて良い一致を示している¹⁹⁾。本研究におけるように、温度一定で VHP を行った場合、(2)式で得られた n は(1)式の n と同一の値であるので実験結果から(2)式に基づいて n 値を求めると、高温変形の基礎式である(1)式の n 値を知ることができる。そして、その値の変化から粉末の緻密化過程で働く変形機構の変化を知ることができる。ここで、一定の相対密度における VHP 圧力のわずかな変化に対応する緻密化速度の変化について考える。すなわち、(2)式の両辺の対数をとると、

$$\ln \dot{\rho} = \ln \{Bf(n, \rho)\} + n \cdot \ln P_A \cdots \cdots (4)$$

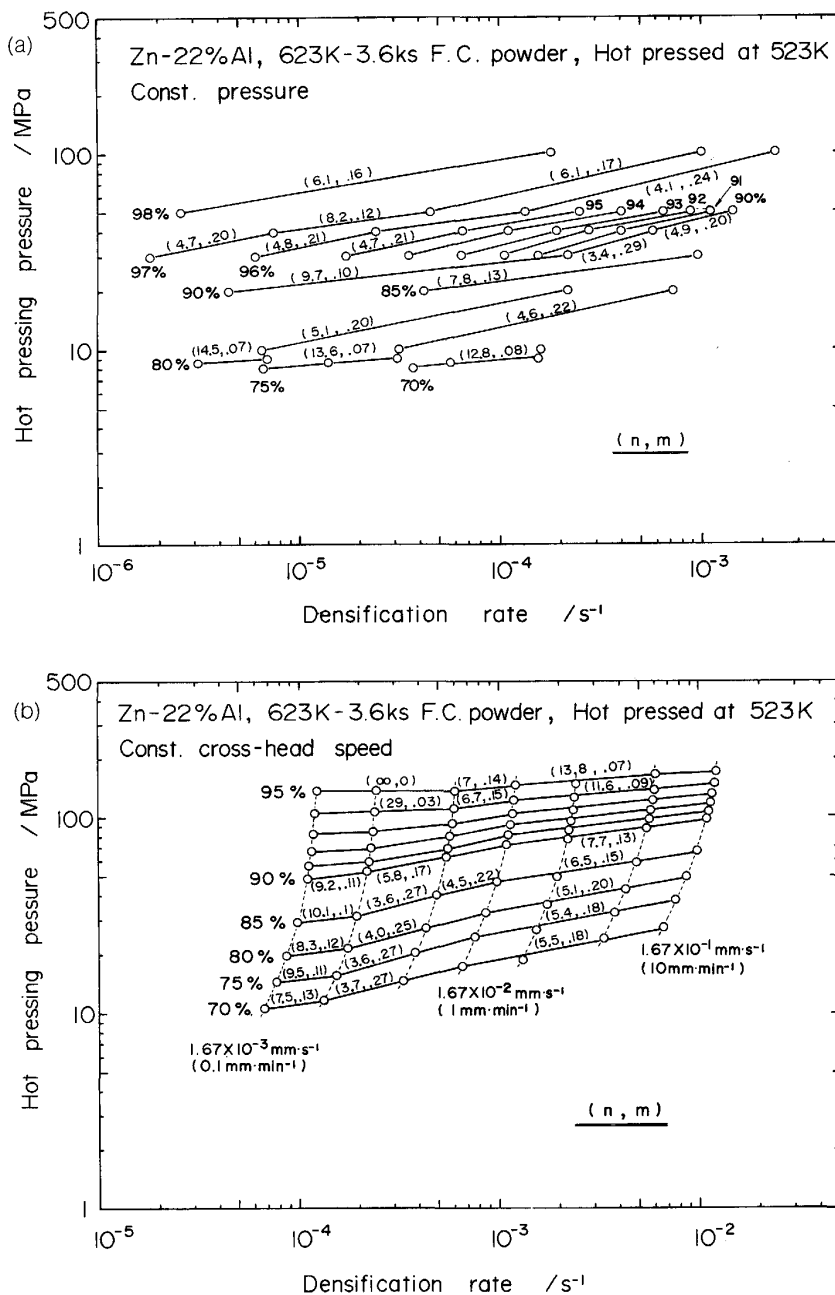
となる。上式の関係において、 $\dot{\rho}$ と P_A がわずかな変化を生じて右辺第1項はほとんど変化しないと考えて、 $\ln \dot{\rho}$ と $\ln P$ の関係より VHP の緻密化におけるみかけの n 値(その逆数の m 値)を求める。

F 材および L 材についての VHP 実験結果から、緻密化速度と VHP 圧力の関係を両対数紙上に示したのがそれぞれ Fig. 5, Fig. 6 である。両図において (a) は一定圧力下、(b) は一定クロスヘッド移動速度での実験結果から得たものであるが、各領域における直線の勾配から求めた n 値およびその逆数の m 値を図中の () 内



(a) Results obtained from the constant pressure tests (b) Results obtained from the constant cross-head speed tests

Fig. 5. Relation between hot pressing pressure and densification rate (Sample-F).



(a) Results obtained from the constant pressure tests (b) Results obtained from the constant cross-head speed tests

Fig. 6. Relation between hot pressing pressure and densification rate (Sample-L).

に記入した。この (n, m) の値は相対密度および緻密化速度によって変化し、F 材では $m > 0.3$ となる領域が存在するのに対し、L 材は本研究の実験範囲内で常に $m < 0.3$ である。

以上の 523 K における実験結果を用いて加圧焼結圧力と相対密度の関係で示される緻密化機構図を作成した。それらの結果を F 材、L 材それぞれについて Fig. 7, 8 に示す。同図において、Fig. 1~6 に示した F 材、L 板の緻密化挙動から、緻密化速度の VHP 圧力依存性が認められる領域をクリープ (Power law creep) 領域として示した。さらに、図中に Fig. 7, 8 から得られた n 値および m 値を図の空間上の対応する位置に記入し

た。この時、 $m = 0.3$ を境としてそれ以上の m 値の場合を四角の印で、それ以下の値を示す場合を楕円で区別した。Fig. 8 の L 材については $m < 0.3$ の領域のみであるが、Fig. 7 の F 材の場合には $m > 0.3$ を示す領域が認められる。同図の一定の相対密度における n, m 値は、低圧力から高圧力にかけて連続的に変化し、特定の領域で $m > 0.3$ を示し、ある VHP 圧力と相対密度の関係を満足する場合にのみ高 m 値の領域となる。この領域では、先に示した⁴⁾ ように VHP 過程での粉末の変形が超塑性変形機構によって進行するものと判断される。この領域を先のクリープ領域と区別するために超塑性 (Superplastic) 領域とする。Fig. 7, 8 の高圧力、高

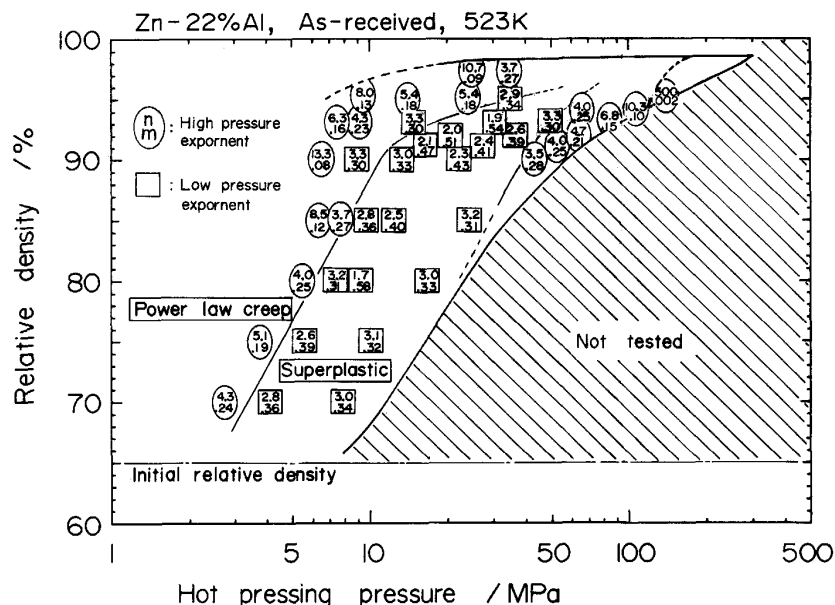


Fig. 7. Relative density-hot pressing pressure map at 523 K for as-received powder (Sample-F).

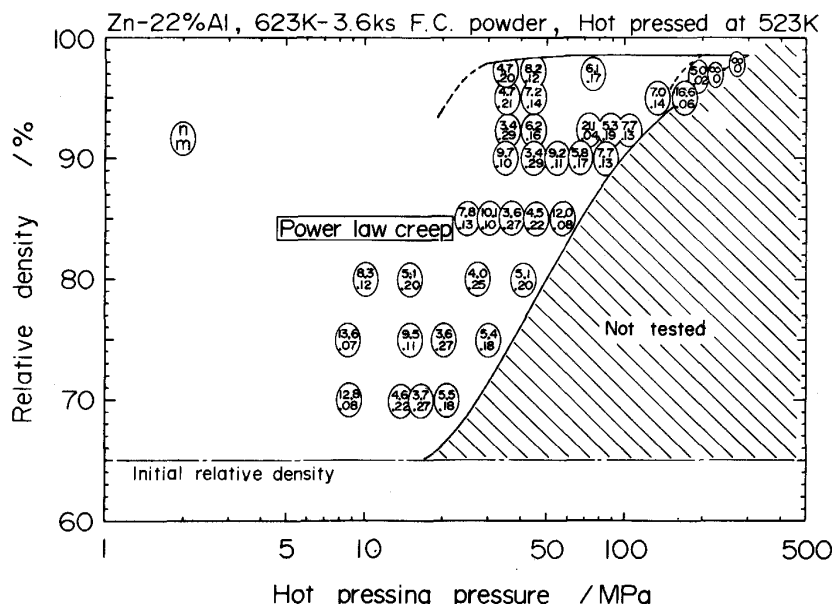


Fig. 8. Relative density-hot pressing pressure map at 523 K for annealed powder (Sample-L).

密度側における緻密化速度の VHP 圧力依存性が認められない領域 (破線の右側) は、他の材料の理論的に求めた緻密化機構図^{5,6)}を参考にすると、時間に依存しないすべり変形による緻密化領域 (Plastic yielding) と考えられるが、実験上、より大圧力、高緻密化速度が必要なため、本研究ではその確証は得られなかった。また、より低圧力、高密度側において実験上緻密化が停止する領域が存在するが、これは理論的な緻密化機構図^{5,6)}における拡散 (Diffusion) 領域に近い位置にある。このような拡散律速の特徴である応力指数、 $n=1$ は本実験条件では得られなかったが、本質的には Fig. 7, 8 の図の左上部に拡散により律速される領域が存在すると考えられる。バルク材で微細結晶超塑性を示すものと同様の組織

を有する Zn-22 mass%Al 合金粉末 (F 材) の VHP を行う場合には、図中の $m > 0.3$ の領域を通過するように焼結体の相対密度と VHP 圧力を調整することにより、粉末粒子の超塑性変形により迅速に緻密化を進行させることができると考えられる。すなわち、このような圧力と相対密度の関係から、超塑性流動を利用することにより、低温、低圧下における粉末粒子径の相違に起因する焼結体内部での粉末粒子相互の変形の不均一性を避けることができ¹¹⁾、より効率的な加圧焼結を行うことができる。

4. 結 言

典型的な超塑性材として知られる Zn-22 mass%Al 合

金粉末を用いて、粉末の組織による緻密化挙動の相違について真空ホットプレスを用いて検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) $(\alpha + \beta)$ 2 相域の 523 K の真空ホットプレス (VHP) において、粉末の組織は得られる焼結体の相対密度と緻密化速度に大きな影響を与え、微細 2 相混合組織を有する粉末粒子は層状組織を有する粉末粒子に対して 100 倍以上の高い緻密化速度を示す。

(2) 一定圧力下および、一定クロスヘッド移動速度での VHP を行い、焼結体の相対密度が一定の場合における緻密化速度の VHP 圧力依存性について検討し、 n 値、 m 値を求めた。これらの値を用いて緻密化機構図を作成することができた。

(3) 作成した緻密化機構図において、 $(\alpha + \beta)$ 層状組織を有する粉末 (L 材) は常に $m < 0.3$ であったのに対して、 $(\alpha + \beta)$ 微細 2 相混合組織を有する受入材粉末 (F 材) は $m > 0.3$ となる領域が存在した。したがって、バルク材と同様の微細混合二相組織を有する F 材は、超塑性変形により緻密化が進行するものと想定される。

(4) 緻密化機構図より、超塑性変形を利用した緻密化を行うために必要な加圧焼結条件が明らかになった。

本研究に用いた Zn-22 mass%Al 合金粉末を御提供くださいました住友軽金属(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) F. B. SWINKELS, D. S. WILKINSON, E. ARZT and M. F. ASHBY: *Acta Metall.*, **31** (1983), p. 1829
- 2) 磯西和夫, 時実正治: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 149
- 3) K. ISONISHI and M. TOKIZANE: *Int. J. Powder Metall.*, **25** (1989), p. 187
- 4) M. TOKIZANE, K. ISONISHI, M. HASHII and K. AMEYAMA: *Modern Developments in Powder Metallurgy*, **20** (1988), p. 675
- 5) E. ARZT, M. F. ASHBY and K. E. EASTERLING: *Metall. Trans. A*, **14** (1983), p. 211
- 6) A. S. HELLE, K. E. EASTERLING and M. F. ASHBY: *Acta Metall.*, **33** (1985), p. 2163
- 7) I. B. BASHIR: *Mater. Sci. Eng.*, **61** (1983), p. 51
- 8) D. S. WILKINSON and M. F. ASHBY: *Acta Metall.*, **23** (1975), p. 1277
- 9) B. BEER: *Acta Metall.*, **24** (1976), p. 277
- 10) J. R. MATTHEWS: *Acta Metall.*, **28** (1980), p. 311
- 11) S. V. NAIR and J. K. TIEN: *Metall. Trans. A*, **18** (1987), p. 97