

粉末粒子の自由配列により極低欠陥で超高強度の
精密セラミックスを得る高速遠心成形法

(課題番号：10355030)

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金
基盤研究(A)(2) 研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者：黒木 英憲
(広島大学工学部教授)

研究の概要

本研究は大きく2部に分かれている。まず第1部では、高速遠心成形法 (High-Speed Centrifugal Compaction Process, 以下HCPとする)の成形機構および欠陥除去機構を明らかにすることで、HCP アルミナの高強度要因を解明することを目的として、以下の研究を行った。

まず、HCP法の成形機構を解明するために原料粉末、成形回転数および成形時間を変化させてHCPを行い、それらの条件が成形途中の泥漿挙動、沈降体の形成挙動におよぼす影響を調査した。

次にHCPアルミナの高強度要因を明らかにするために、HCP成形体と加圧鋳込み成形体の粒子充填率に着目して両者を比較し、成形法による粒子充填状況の違いについて検討した。さらに、成形法による欠陥除去機能の違いを調査するために、新しい組織観察方法として浸液透光法を使用して、泥漿中に気泡を導入した泥漿によって作製したHCP成形体および加圧鋳込み成形体内部に存在する欠陥観察を行った。

そして、HCPの成形条件と欠陥除去機能の関係を明らかにするために、気泡モデルとしてスチロール球を導入し、流動性を劣化させた泥漿を使用して高速遠心成形を行い、モデル球の挙動について定量的な検討を行った。

次に第2部として、HCPを利用した均質で低欠陥な高品質超硬合金の作製を試みた。まず微粒WC粉末を使用して、粉碎条件および泥漿の分散方法を検討し、高密度で均質な成形体を得られる泥漿調製条件を見出した。次に、HCPにより成形体を作製し、その後成形体中へ焼結助剤を添加する方法を検討した。さらに、様々な条件で焼結を行い焼結性を検討すると共に、その機械的特性を評価した。

本研究より明らかになったことを以下に要約する。

- (1) HCPにおける成形途中の泥漿は、原料粉末、初期濃度、成形条件(成形回転数、成形時間)に関わらず、成形途中の泥漿は三つの領域(上澄み領域、沈降領域、着肉領域)に分割されており、成形途中の泥漿が沈降領域最下部から順次固体限界濃度に相当する約50vol%まで濃縮され成形が進行する。
- (2) 着肉領域の形成速度は、平均粒子径および成形回転数に関してStokesの式と同じ依存性を持っている。一方着肉速度は泥漿の初期濃度には全く影響を受けないため、任意の濃度の泥漿を使用することができる。また着肉速度はKynchの

理論により定量的に予測できる。

(3) 成形体の粒子充填率は、成形機構および加圧方法に関わらず負荷される加圧力によって一意的に決定されており、HCP法および加圧鑄込み法のどちらを行った場合にも成形体の圧密挙動に圧縮降伏応力モデルを適用することができる。そして、成形体最下部に負荷される加圧力が1MPa以上となるように、成形条件(HCP法の場合、成形回転数3,000rpm以上)を設定し2ks以上成形を行うことによって、高密度に充填された成形体、優れた機械的特性を持つ焼結体が得られる。

(4) 浸液透光法を用いることによって、従来の観察法では確認できなかった成形体内部に存在する欠陥を直接的に観察することが可能となり、直径10 mのものまで確認することができる。また、直径が20 m以上の欠陥については、深さ0~50 mの範囲で明瞭に観察できることから、容易に定量的評価を行うことができる。

(5) 高速遠心成形法は、加圧鑄込み成形法に比べて、はるかに優れた欠陥除去機能を有しているため、低欠陥の成形体を得ることができる。またこの欠陥除去機能は、泥漿の粘度が低くロータ回転数が高いほど強力に発揮される。従って、出来るだけ速いロータ回転数で成形することで、短時間に緻密で低欠陥の成形体を得られることになる。

(6) HCP アルミナの機械的特性が優れるのは、組織が緻密で微細なことに加えて、低欠陥であるためである。他のアルミナとの特性の比較より、HCP アルミナは現存するアルミナ焼結体のうちで、最も欠陥が少ないものの一つと考えられる。

(7) 微粒 WC 粉末の粉碎初期には、主に二次粒子が粉碎されて平均粒径が減少していくのに対して、粉碎後期には一次粒子自身の粉碎が進行して粒径分布が広がる。二次粒子の粉碎がほぼ終了した時点の粉碎時間 345.6ks で、高速遠心成形法に適した平均粒径が約 0.5 μ m で粒径分布が小さい粉末が得られる。

(8) WC 泥漿の分散性は自然沈降体の高さで評価できる。自然沈降体の高さが低い泥漿ほど分散性が優れ、高密度で均質な成形体を得られる。ヘプタンを溶媒とした微粒 WC 粉末の泥漿では、分散剤として 0.7mass%のソルビタンモノステアレートを追加した条件で最適な分散状態が得られる。

(9) 高速遠心成形後に焼結助剤を添加する方法としては、硝酸塩法が適しており、特に加圧含浸法とすることで、試料全体に均一に焼結助剤としての Co や Ni を添加することができる。助剤を添加することで、焼結性は改善する。

(10) HCP 超硬成形体は、焼結助剤の添加なしでも 1873K でほぼ 100%まで緻密化し、その組織は低欠陥で均質である。この焼結体の硬さは最高で約 Hv2300 と非常に優れている。

研究組織

研究代表者	：黒木英憲	広島大学	工学部	教授
研究分担者	：篠崎賢二	広島大学	工学部	助教授
	：佐々木元	広島大学	工学部	助教授
	：鈴木裕之	広島大学	工学部	助手
	：田島俊造	広島大学	教育学部	助教授
	：深谷保博	近畿大学	工学部	教授

研究経費

平成 10 年度	23,700	千円
平成 11 年度	4,800	千円
平成 12 年度	1,700	千円
<hr/>		
計	30,200	千円

研究業績

[a] 査読付き論文および英文プロシーディングス

- 1) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: “高速遠心成形法による高純度アルミナの焼結中における気孔組織の変化”, 粉体および粉末冶金, Vol. 45 [5] (1998) 473-479.
- 2) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 村井正人, 黒木英憲: “高速遠心成形法による高純度アルミナの焼結中における組織変化の定量的解析”, 粉体および粉末冶金, Vol. 45 [12] (1998) 1122-1130.
- 3) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田島俊造, 黒木英憲: “高速遠心成形法による高純度アルミナ焼結体の機械的特性の組織依存性”, 粉体および粉末冶金, Vol. 46 [4] (1999) 331-338.
- 4) H. Y. Suzuki, K. Shinozaki, H. Kuroki and S. Tashima: “Sintered Microstructure and Mechanical Properties of High Purity Alumina Ceramics Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process”, Key Engineering Materials, Vol. 159-160 (1999) 187-192.
- 5) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田島俊造, 黒木英憲: “焼結雰囲気と HIP 処理が高速遠心成形アルミナの透光性と機械的特性におよぼす影響”, 粉体および粉末冶金, Vol. 47 [5] (2000) 465-473.
- 6) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田島俊造, 黒木英憲: “高速遠心成形アルミナの焼結挙動と機械的性質におよぼす粉末特性の影響”, 粉体および粉末冶金, Vol. 47 [8] (2000) 866-873.
- 7) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田中康博, 黒木英憲: “高速遠心成形法と加圧鑄込み法によるアルミナ成形体の浸液透光法観察”, 粉体および粉末冶金, Vol. 47 [8] (2000) 874-881.
- 8) H. Y. Suzuki, K. Shinozaki, and H. Kuroki: “Green Compact Defect Removal by High-Speed Centrifugal Compacting”, Sintering Science and Technology, edited by R. M. German, G. L. Messing, and R. G. Cornwall, Penn-State Univ., (2000) 207-212.
- 9) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田中康博, 黒木英憲: “高速遠心成形法の成形機構(第一報) -成形途中における泥漿の観察-”, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 109 [2], 掲載予定.
- 10) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田中康博, 黒木英憲: “高速遠心成形法の成形機構(第二報) -粒子の沈降速度および着肉速度の定量的な検討-”, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol. 109 [3], 掲載予定.

- 11) H. Y. Suzuki, K. Shinozaki, S. Tashima, and H. Kuroki: "Effect of High Centrifugal Force on the Properties of Green Compacts Made by High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 掲載予定.
- 12) H. Y. Suzuki, K. Shinozaki, S. Tashima, and H. Kuroki: "Effect of Slip Condition on Compating Kinetics of High-Speed Centrifugal Compaction Process", Proceeding of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 掲載予定.

[b] 講演論文

- 1) 鈴木裕之, 黒木英憲, 田島俊造, 村井正人: "高速遠心成形アルミナの HIP 処理 - 透光性の発現および機械的特性 -", 平 10 春粉体粉末冶金協会講演概要集, (1998. 5) 159.
- 2) 田中康博, 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: "高速遠心成形における沈降体の成形機構", 平 10 秋粉体粉末冶金協会講演概要集, (1998. 11) 35.
- 3) 鈴木裕之, 黒木英憲, 篠崎賢二, 田島俊造: "高速遠心成形アルミナの焼結組織におよぼす原料粉末特性の影響", 平 10 秋粉体粉末冶金協会講演概要集, (1998. 11) 53.
- 4) 栗島啓聡, 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: "高速遠心成形を利用した微粒 WC 焼結体の作製", 平 10 秋粉体粉末冶金協会講演概要集, (1998. 11) 274.
- 5) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲, 田中康博: "成形体内部の直接観察による高速遠心成形法の欠陥除去機能の確認", 平 11 春粉体粉末冶金協会講演概要集, (1999. 6) 89.
- 6) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲, 田島俊造: "高速遠心成形法の成形機構と着肉速度の定量的予測", 平 12 春粉体粉末冶金協会講演概要集, (2000. 5) 78.
- 7) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: "高速遠心成形法による高強度・低欠陥アルミナの作製", 平 12 機械学会年次大会講演論文集, (2000. 8) 459-460.

—目次—

第1部 高速遠心成形アルミナの成形機構と欠陥除去機構

第1章 緒論	1
1.1 緒言	1
1.2 高速遠心成形法に関する研究の現状と問題点	3
1.3 本研究の目的	5
第2章 原材料および実験方法	6
2.1 原材料	6
2.2 泥漿の調製	8
2.2.1 泥漿濃度の調製	8
2.2.2 粗大気泡の導入方法	10
2.2.3 モデル球の導入方法	10
2.2.4 泥漿粘度の測定	11
2.3 成形および乾燥	12
2.3.1 高速遠心成形法	12
2.3.2 加圧鑄込み成形法	13
2.3.3 乾燥	14
2.4 焼結	14
2.4.1 脱ろうおよび仮焼結	14
2.4.2 焼結	16
2.5 成形特性の評価方法	17
2.5.1 成形途中における泥漿の濃度分布の測定	17
2.5.2 上澄みおよび圧密領域幅の測定	18
2.5.3 成形体高さの測定	18
2.5.4 粒子充填率の測定	18
2.6 仮焼結体および焼結体特性の評価方法	19
2.6.1 相対密度の測定	19
2.6.2 浸液透光法	20

2.6.3	欠陥数および欠陥径の測定	21
2.6.4	破面の観察	21
2.6.5	焼結体硬さの測定	22
第3章 泥漿調整条件と泥漿特性の関係		23
3.1	泥漿特性に影響をおよぼす因子の検討	23
	(a)泥漿濃度	23
	(b)分散剤濃度	25
	(c)原料粉末	27
3.2	考察	29
3.2.1	各調製条件による泥漿の基本的特性	29
3.2.2	泥漿調整条件と泥漿粘度の関係	30
	(a)泥漿濃度	30
	(b)分散剤濃度	31
	(c)原料粉末	32
第4章 高速遠心成形法の成形機構		33
4.1	成形途中の泥漿に存在する三つの領域	33
4.2	成形途中の泥漿の挙動	35
4.2.1	成形途中の泥漿の濃度分布	35
4.2.2	泥漿の濃度分布に影響をおよぼす因子の検討	38
	(a)原料粉末	38
	(b)泥漿濃度	40
	(c)成形回転数	42
4.3	上澄み領域の形成挙動	43
4.3.1	上澄み領域の形成に影響をおよぼす因子の検討	43
	(a)原料粉末	43
	(b)泥漿濃度	44
	(c)成形回転数	44
4.4	圧密領域の形成挙動	46

4.4.1	圧密領域の形成に影響をおよぼす因子の検討	46
(a)	原料粉末	46
(b)	泥漿濃度	47
(c)	成形回転数	47
4.5	考察	49
4.5.1	成形途中の泥漿の挙動に関する検討	49
4.5.2	上澄み領域の形成速度に関する検討	54
4.5.3	圧密領域の形成速度に関する検討	62
4.5.4	高速遠心成形法の成形機構	65
第5章	成形条件が成形体、仮焼結体および焼結体特性におよぼす影響	67
5.1	圧密領域における粒子充填率	67
5.2	仮焼結体および焼結体の相対密度	71
5.3	焼結体硬さ	73
5.4	考察	74
5.4.1	圧密領域における圧密挙動に関する検討	74
5.4.2	成形体の乾燥収縮	77
5.4.3	良好な焼結体を得るための成形条件	80
第6章	高速遠心成形法の欠陥除去機構	82
6.1	分散剤の多量添加によって導入した欠陥に対する除去機能	82
6.1.1	浸液透光法を用いて観察された様々な欠陥	83
6.1.2	成形法が成形体内部の欠陥におよぼす影響	85
6.2	分散剤添加量が仮焼結体および焼結体の相対密度におよぼす影響	92
6.3	モデル球を用いた欠陥除去機能の定量的評価	93
6.3.1	モデル球の除去に影響をおよぼす因子の検討	93
6.4	考察	100
6.4.1	高速遠心成形法の欠陥除去機能	100
6.4.2	高速遠心成形アルミナの高強度要因	103
6.4.3	高速遠心成形法の欠陥除去機構	104

第7章 高速遠心成形法を用いた複雑形状品の作製	105
7.1 複雑形状品に適した成形条件および離型法の検討	105
7.2 複雑形状部の組織観察	108
7.3 考察	109
第8章 結論	110
参考文献	112

第2部 微粒 WC 焼結体の作製と評価

第1章 緒論	115
1.1 緒言	115
1.2 成形法の現状および問題点	116
1.3 目的	116
第2章 原材料および実験方法	117
2.1 原材料および泥漿調製	117
2.2 高速遠心成形法 (HCP)	119
2.3 脱ろうおよび仮焼結	120
2.4 焼結助剤の添加	121
2.4.1 硝酸塩溶液による含浸処理	121
2.4.2 硝酸塩融液による含浸処理	122
2.4.3 硝酸塩融液による加圧含浸処理	123
2.5 焼結	124
2.6 泥漿の分散性の評価	125
2.6.1 平均粒径および粒径分布の測定	125
2.6.2 沈降速度および自然沈降体の最終高さの測定	125
2.6.3 自然沈降体の粒子充填率の測定	126
2.7 成形体の評価および焼結助剤の分布状況観察	126
2.7.1 成形体の粒子充填率の測定	126
2.7.2 破面観察	127
2.7.3 EDX 分析	127
2.8 焼結体の評価	127
2.8.1 相対密度の測定	127
2.8.2 組織観察	128
2.8.3 X線回折	128
2.8.4 炭素含有量の測定	129
2.8.5 硬さおよび破壊靱性値の測定	129

第3章 泥漿の調製	130
3.1 粉砕時間の影響	130
3.1.1 平均粒径および粒径分布	130
3.1.2 成形体の粒子充填率	133
3.2 分散剤添加量が泥漿特性に及ぼす影響	135
3.2.1 沈降速度と自然沈降体の粒子充填率	135
3.2.2 自然沈降体の最終高さとの粒子充填率	137
3.3 分散剤添加量が成形体に及ぼす影響	138
3.3.1 成形体粒子充填率	138
3.3.2 破面観察	139
3.4 考察	141
3.4.1 原料粉末の粉砕	141
3.4.2 WC泥漿の分散性評価の問題	142
3.4.3 沈降体最終高さによる泥漿の評価	145
第4章 焼結体の組織	150
4.1 添加方法が焼結助剤の分布状況に及ぼす影響	150
4.1.1 破面観察	150
4.1.2 EDX分析	155
4.2 焼結温度が焼結体特性に及ぼす影響	157
4.2.1 焼結温度と相対密度	157
4.2.2 組織観察	158
4.3 焼結体組織の成分分析	162
4.3.1 η 相および遊離炭素	162
4.3.2 炭素含有量	164
4.4 考察	165
4.4.1 焼結助剤の添加方法の評価	165
4.4.2 WC-CoおよびWC-Niの焼結性	168
4.4.3 組織の成分分析	169

第 5 章 焼結体の機械的特性	173
5.1 焼結温度と硬さの関係	173
5.2 破壊靱性値	175
5.3 考察	176
第 6 章 結論	178
参考文献	188

第1章 緒論

1.1 緒言

セラミックスは、それを構成する原子およびイオン間に働く結合力が強いために、金属材料や高分子材料と比較して硬さおよび強さに優れる。また、構成する化合物の種類によって異なるが、耐食性、耐熱性、耐酸化性などに優れているために、自動車産業や航空・宇宙産業など多くの分野で構造用部材として利用されている。

このように、構造用部材として利用されるセラミックスの多くは、サブミクロンおよびナノサイズの原料粉末を金型に充填し成形した後、焼結することによって作製される。そのため、焼結体の諸特性は焼結体固有の組織、すなわち粒界層、気孔などに影響を受けて変化する。そして、微細な組織を持つ焼結体ほど優れた機械的特性を持つことから、微細な原料粉末を使用することが必要になる。

しかし、原料粉末が微細になると、粉末の流動性の低下、粒子同士による凝集塊の形成などが起こりやすくなる。このために、原料粉末を均質かつ高密度に金型内に充填することが非常に困難になり、粒子間に生じる隙間などの欠陥が成形体内部に導入されやすくなる。

上述したようにセラミックスは硬さや強さに優れるが、その反面、延性に乏しくて、脆いという欠点を持つことから、成形体内部に導入された欠陥や混入物などに対する感受性が高く、焼結体内部に欠陥が一つでも存在していると、その欠陥から亀裂が伝播し破壊され、機械的特性が著しく低下する。しかも、焼結体の組織が微細になると、欠陥に対する感受性がより一層高くなり、その機械的特性は原料粉末の粒子径よりも製造時に発生した内部欠陥の大きさによって決定されるようになる。このような欠陥は、上述したように成形工程で最も導入されやすいため、多くのセラミックス製品の特性は素材本来の特性よりも、成形工程によって決定されているの現状である。

つまり、焼結体の機械的特性の改善を実現するためには、単に微細な原料粉末を使用するだけでは十分でなく、粒子を均質かつ高充填に成形し、低欠陥の製品を製造する工程および技術の確立が非常に重要となり、現時点までに様々な成形法の開発・研究がなされている。

例えば、微細な粉末を均一に成形する方法として、粉末を分散媒中に分散して着

肉させる泥漿鑄込み成形法が古くから行われているが、従来の石膏型を用いる場合の石膏成分による汚染と、寸法精度の低さを改善するために、多孔質樹脂型発案され、実用化されている。しかし、この方法は成形速度が遅く、型寿命が短いなどの欠点を持っている。これは他の成形法についても同様で、それぞれ長所短所を持っており、微細粉末の均質かつ高密度の充填を実現することのできる決定的な方法は開発されていない。

以上のような背景の中で、微細粉末の成形法として高速遠心成形法(High-speed Centrifugal Compaction Process, 以下HCP法と記す)が田島ら^{1~6)}によって考案された。この方法では、約 $0.2\mu\text{m}$ と非常に微細な高純度アルミナ粉末を均一に分散させた泥漿を調整し、それをFig.1.1に示すように装填した金型ごと高速回転させることによって、泥漿内部のアルミナ粒子に $10,000\sim 20,000g$ の遠心力を作用させ、アルミナ粉末を沈降させることによって成形体を得る。

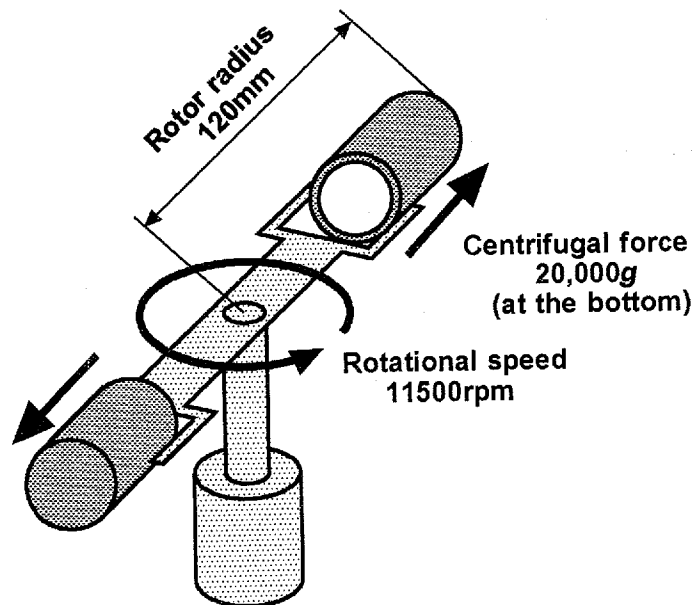


Fig.1.1 Schematic illustration of HCP

この方法を用いると、相対密度が約63%の均質かつ高充填の成形体を短時間に得ることが可能である。また、この成形体は 1500K 程度の低温で焼結可能で、緻密かつ微細な組織を持ち、その機械的特性はTable1.1に示すように、同一原料を使用して加圧鑄込み成形法(Pressure casting, 以下PC法と記す)によって作製した焼結体よりも非常に優れており、約 200MPa も高い4点曲げ強さを持つ。

Table 1.1 Bending stress of alumina compacted by HCP and PC.

Compacting process	Bending strength (MPa)
HCP	975
PC	724

また、この方法を使用した場合には製品形状の制約が少なく、寸法精度が高いことがこれまでの研究より明らかになっており、セラミックス精密小型部品の成形法として、大きな可能性を持っていると考えられる。

1.2 高速遠心成形法に関する研究の現状と問題点

HCPアルミナは、上述したように同一原料から作製したPCアルミナに比べて200MPa以上も優れた4点曲げ強さを持っており、この高強度要因としては次に示す二つのことが考えられる。

まず一つに、HCP法はアルミナ粒子自体に遠心力を作用させ沈降させることによって、成形体を形成させている。これによりPC法で作製した成形体よりも、粒子が均一かつ高密度に充填された良好な成形体を得られる可能性がある。

二つめとしてHCP法を用いた場合、成形時に負荷される遠心力によって、泥漿内部に存在する気泡や粗大粒子などが遠心分離作用によって成形体外部に排出されるために、低欠陥の成形体を得られている可能性がある。

しかし、両成形法によって作製した成形体および焼結体の相対密度を測定しても両者に大きな差はなく、それぞれの破面組織を観察しても、Fig.1.2に示すように粒子充填状況および欠陥の存在状況に大きな違いは認められない。

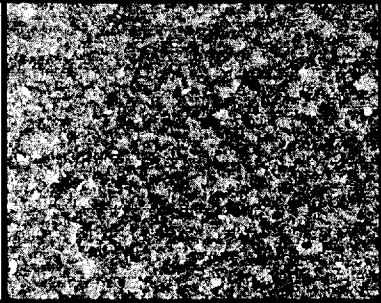
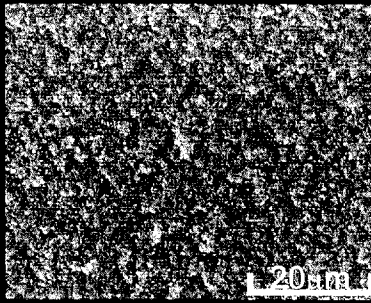

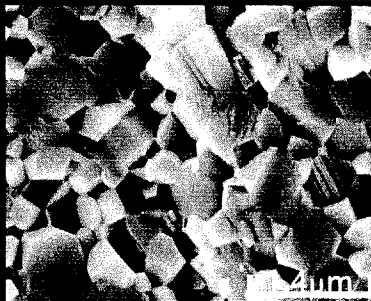
Process	HCP	PC
Relative density of pre-sintered alumina	63.6	64.2
Fracture surface of pre-sintered alumina		
Relative density of sintered alumina	98.9	99.1
Fracture surface of sintered alumina		

Fig.1.2 Fracture surface and relative density of alumina, compacted by HCP at 11,500rpm for 3ks, and PC at 1.0MPa for 10.8ks.

一般的に、成形体あるいは焼結体の粒子充填状況および欠陥の存在状況などを把握することは困難である。現在までの研究でHCPアルミナの高強度要因が明らかにされていない原因の一つには、組織観察法として二次元的な情報しか得られない表面の観察のみを行ってきたことが考えられる。つまり、より広範囲な観察が可能な方法を使用して、あらためてHCPアルミナあるいは成形体の組織観察を行う必要があると考えられる。

また過去の研究では、HCP法の成形条件が成形体の諸特性にどのような影響を与えるのか詳細な検討が行われておらず、成形機構自体が十分に明らかにされていない。そのために、高強度要因であろうと推測している機能のひとつあるいは両方が、真にHCPアルミナの強さを決定する主要因であるか否か明らかにされていない。

以上より、HCP法の成形原理の詳細を知って欠陥の除去機構を把握し、HCPアルミナが高強度を示す原因を明らかにすることは、今後HCP法を発展させるうえで非常に重要であると考えられる。

1.3 本研究の目的

そこで本研究では、HCP法の成形工程に着目して成形機構および欠陥除去機構を解明する。そのためにまず、原料粉末、成形回転数および成形時間を変化させてHCPを行い、それらの条件が成形途中の泥漿の挙動、沈降体の形成・圧密挙動におよぼす影響を調査する。特に沈降体の圧密挙動に関しては、力と粒子充填率の関係を圧縮降伏応力モデル^{7~10)}に従ってPC法のそれと比較し、成形法が成形体組織つまり粒子充填状況におよぼす影響を検討する。

次に、もう一つの高強度要因に対する検討として、欠陥除去機構を把握するために、試料内部を三次元的に広範囲に観察する方法として植松ら^{11,12)}が報告している浸液透光法を採用する。この方法を使用するにあたって、まず予備実験としてHCPアルミナへの適用性の調査、および一般的な条件の確立を行う。

その後で、気泡を導入した泥漿からHCPおよびPC法で成形した試料の内部に存在する欠陥を浸液透光法で観察し、その径および数を定量的に評価することによって、成形法が成形体組織におよぼす影響を調査する。これとともに、HCP法の欠陥除去機構を解明するために、直径約20 μm のモデル球を泥漿中に混入させてHCPを行い、泥漿状態および成形回転数によってモデル球の挙動がどのように変化するかを検討する。

また、条件を変化させてHCPを行い、仮焼結体および焼結体の相対密度測定および硬さ測定を行うことによって、成形条件が仮焼結体および焼結体におよぼす影響を調査し、HCP法の一般部品に対する適用性を検討する。さらに、以上の結果を利用し、HCP法の複雑形状品への適用例としてミシン歯の作製を行い、複雑形状品を作製する場合に考慮すべき成形条件を確認する。

第2章 原材料および実験方法

2.1 原材料

原材料には、平均粒子径および製法の異なる二種類のアルミナ粉末、および気泡のモデル球として真球状ポリスチレン系ラテックス粒子を使用した。

まずアルミナ粉末としては、大明化学工業(株)製タイミクロン TM-DAR，および住友化学工業(株)製 AKP-50,AKP-30 および AKP-20 を使用した。いずれの粉末も、高純度(99.99%)の粉末であり、製法および平均粒子径が異なる。

TM-DAR はアンモニウムドーナイト($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)の熱分解法によって得た α -アルミナ粉末を二次凝集粒子の少ない単粒子に粉碎したもので、平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ である。

一方 AKP-50,AKP-30 および AKP-20 は、有機金属の加水分解法によって得た α -アルミナ粉末であり、平均粒子径はそれぞれ $0.2,0.34$ および $0.54\mu\text{m}$ である。TM-DAR および AKP-20 の化学組成および粉体の特性を Table 2.1，2.2，2.3 および 2.4 に示す。

Table 2.1 Properties of the alumina powder; TM-DAR.

Purity (%)	Surface area (m^2/g)	Average particle size (μm)	Impurity (ppm)					
			Si	Fe	Na	K	Ca	Mg
99.99	13.6	0.21	6	6	3	1	1	1

(Analytical values supplied by Taimei-Chemical Co.)

Table 2.2 Properties of the alumina powder; AKP-50.

Purity (%)	Surface area (m^2/g)	Average particle size (μm)	Impurity (ppm)				
			Si	Fe	Na	Mg	Cu
99.99	10.4	0.2	12	6	2	3	1>

(Analytical values supplied by Sumitomo-Chemical Co.)

2.2 泥漿の調製

2.2.1 泥漿濃度の調製

分散処理は、アルミナ製ポット(日本化学陶業製, 容量 2,000ml, SSA-S 質, 99.99%アルミナ, A-5 型), ボールミルを使用し, 泥漿濃度の調製はマグネットスターラを使用した. Fig.2.1 に泥漿調製および分散処理過程の模式図を示す.

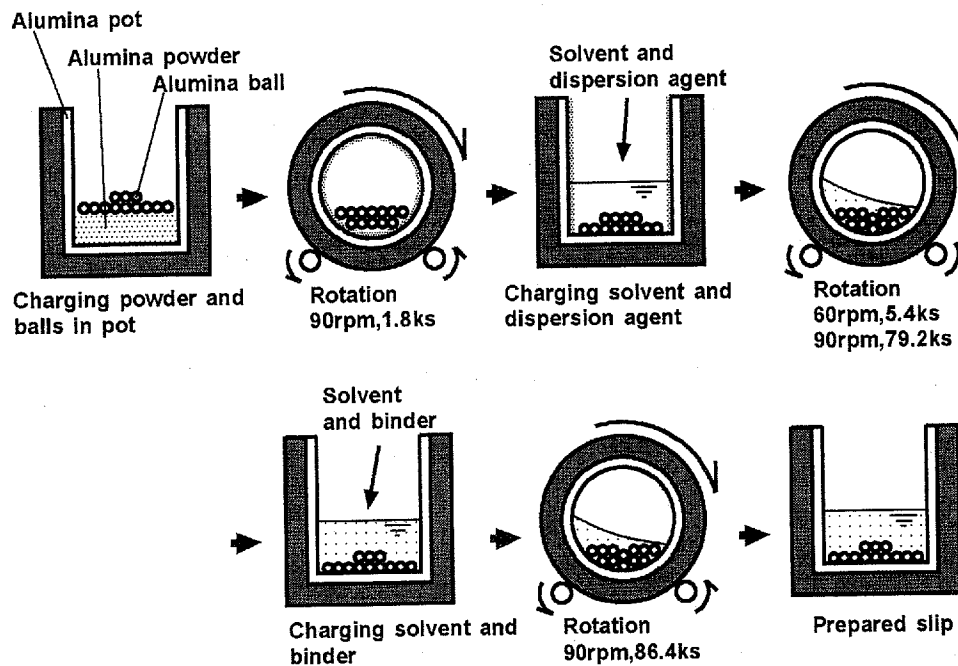


Fig.2.1 Schematic illustration of preparation of slip.

まず, アルミナ製ポットにアルミナボール 1kg とアルミナ粉末 700g を入れた後, 90rpm で 1.8ks 間回転させ, アルミナ粉末をポットの壁面に付着させた. 次に溶媒と分散剤を加え, アルミナ粉碎時に壁面に付着したアルミナ粉末をゆっくりとはがすために, まず 60rpm で 5.4ks 間, その後アルミナ粉末を溶媒内に分散させるために 90r.p.m.で 79.2ks 間回転させた. 最後に結合剤を加えて 90r.p.m.で 86.4ks 間回転させて, 濃度が 75mass%および 80mass%の泥漿を得た.

また本実験では, 泥漿濃度が成形特性におよぼす影響を調査するために, 濃度が異なる泥漿を調製した. そのために, 上述のように得られた泥漿に超純水を添加し, マグネットスターラを用いて攪拌することによって, 所定濃度(35~80mass%)の泥漿を得た. Table 2.6 に泥漿の組成を示す.

Table 2.3 Properties of the alumina powder; AKP-30.

Purity (%)	Surface area (m ² /g)	Average particle size (μ m)	Impurity (ppm)				
			Si	Fe	Na	Mg	Cu
99.99	6.5	0.34	12	7	2	3	1>

(Analytical values supplied by Sumitomo-Chemical Co.)

Table 2.4 Properties of the alumina powder; AKP-20.

Purity (%)	Surface area (m ² /g)	Average particle size (μ m)	Impurity (ppm)				
			Si	Fe	Na	Mg	Cu
99.99	4.1	0.54	19	9	6	3	1>

(Analytical values supplied by Sumitomo-Chemical Co.)

またモデル球のラテックス粒子として用いたのは、平均粒子径が 92.9 μ m および 20.31 μ m の、DYNOPARTICLES 製 真球状ポリスチレン系粒子 DYNOSPHERES SS-922-P および DYNOSHIPHERES SS-203-P である。その特性を Table 2.5 に示す。

Table 2.5 Properties of the polystyrene spheres.

DYNOSPHERES	Average particle size (μ m)	Coefficient of variation (%)	Density of particle (g/cm ³)
SS-922-P	92.9	1.47	1.049
SS-203-P	20.31	1.42	1.050

(Analytical values supplied by JSR Co.)

Table 2.6 Compositions of the slip.

Powder concentration (mass%)	30~80
Solvent (Super high purity water) (mass%)	20~70
Dispersion agent (Poly-carboxylic ammonium) in powder (mass%)	0.6
Binder (Acrylic polymer) in powder (mass%)	0.1
Dispersion time (ks)	172.8

なお、本研究では泥漿濃度を測定する場合などにおいて、便宜上体積濃度を使用する場合がある。アルミナ泥漿における、質量濃度と体積濃度の関係は次に示す式 2.1 で表される。

$$\phi_{vol} = \frac{\rho_w \cdot \phi_{mass}}{\rho_a - (\rho_a - \rho_w) \phi_{mass}} \quad (2.1)$$

ϕ_{vol} : 体積濃度

ϕ_{mass} : 質量濃度

ρ_a : アルミナ粒子の密度

ρ_w : 水の密度

溶媒には超純水(電導度 18.3M Ω /cm)を用い、分散剤は金属イオン系不純物の混入が少ないポリカルボン酸アンモニウム(東亜合成化学製, アロン A-6114)を用いた。分散剤添加量は前年度の研究に基づき、アルミナ粉末に対して 0.6mass%とした。ただし、成形体内の残留気泡を観察する場合には、次節に示すように分散剤添加量を変化させた。結合剤はアクリルポリマー(中央理化工業(株)製, SA-203)を用い、結合剤濃度は 0.1mass%とした。

また、泥漿の真空脱泡処理を試みたが、真空引きした時に泥漿が乾燥し、水分率が減少して泥漿の特性が損なわれたため、真空脱泡処理は行わないことに決定した。

2.2.2 粗大気泡の導入方法

泥漿内に分散剤を多量に添加し、泥漿特性を劣化させることによって、気泡を多く含む泥漿を調製した。

2.2.1 で調製した泥漿 60g に所定量の分散剤を添加し、泥漿の分散剤濃度が通常の 2~5 倍になるように調製した。分散剤添加量および調製後の分散剤濃度を Table 2.7 に示す。分散剤を添加した後、マグネットスターラーで 0.6ks 分散(攪拌)することで気泡を多く含む泥漿を得た。

Table 2.7 Composition of the slip after adding dispersion agent.

Powder concentration (mass%)	75
Solvent (Super high purity water) (mass%)	25~45
Dispersion agent (Poly-carboxylic ammonium) in powder (mass%)	0.6~3.0
Binder (Acrylic polymer) in powder (mass%)	0.1
Dispersion time (ks)	172.8+0.6

2.2.3 モデル球の導入方法

泥漿中にモデル球を添加し、気泡状の欠陥を多く含む泥漿を調製した。

モデル球は通常、溶液中に保存してある。泥漿中にモデル球を導入し、定量的な評価を行うためには、滴下する溶液中のモデル球濃度を測定する必要がある。そこで、モデル球溶液をスライドガラス上に滴下し、光学顕微鏡を使用して観察を行った。その後、画像解析ソフト Image-pro を用いて、その時に撮影した画像について、モデル球の面積率を測定した。この時の観察視野数は 20，モデル球面積率の平均値は 16.18vol%であった。

そこで、2.2.1 と同様の手順によって、濃度 79.4mass%の泥漿を調製し、その泥漿 30g に、モデル球溶液を 2.67g 添加し、マグネットスターラーを用いて 0.6ks 間攪拌することによって、モデル球を 1.5mass%含むアルミナ濃度 75mass%の泥漿を調製した。

2.2.4 泥漿粘度の測定

2.2.1 で得られた泥漿の粘度の測定には、東京計器(株)製 E 型粘度計 VISCONIC ED 型を使用した。

得られた泥漿を 1.5ml 採取し、粘度計のサンプルカップに注入した後、ずり速度 $1.92\sim 383\text{s}^{-1}$ で測定を行い、各ずり速度に対して 5 回ずつ測定した平均値をその泥漿の粘度とした。ずり速度、ずり応力および泥漿粘度は、次に示す式 2.2, 式 2.3 および式 2.4 に従う。

$$D_s = \frac{2\pi N r}{60} \cdot \frac{1}{r\psi} = \frac{2\pi N}{60\psi} \quad (2.2)$$

D_s : ずり速度 (s^{-1})

N : ロータ回転数 (rpm)

r : ロータ半径 (m)

ψ : 円錐角 (rad)

$$S = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (2.3)$$

S : ずり応力 (Pa)

M : 粘性抵抗トルク ($\text{N}\cdot\text{m}$)

R : 円錐ロータ半径 (m)

$$\eta = \frac{S}{D_s} \quad (2.4)$$

η : 泥漿粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

2.3 成形および乾燥

2.3.1 高速遠心成形法

高速遠心成形法による、アルミナの製造行程の模式図を Fig.2.2 に示す。

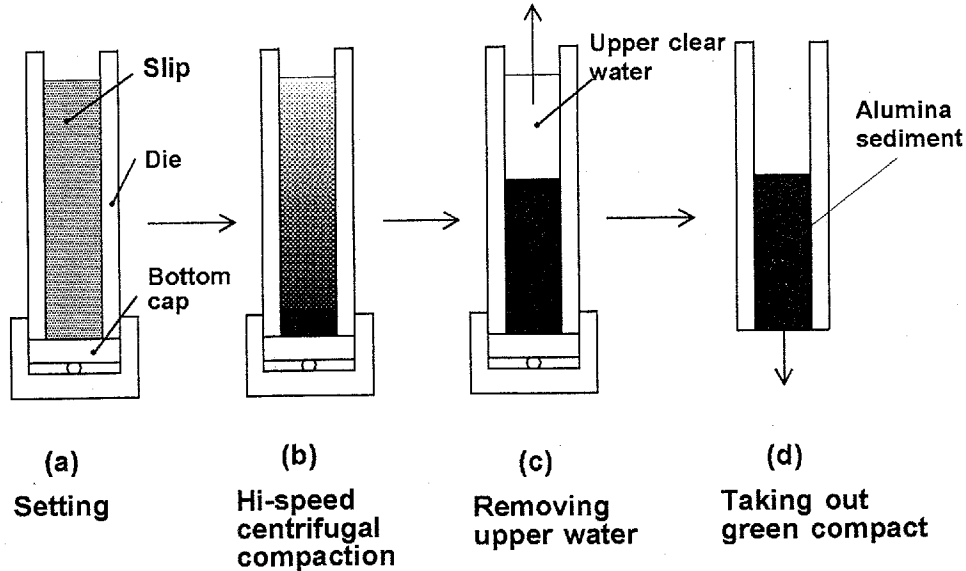


Fig.2.2 Schematic illustration of High-speed centrifugal compaction process.

高速遠心成形法とは、アルミナ超微粉泥漿に遠心力を負荷し、粒子を沈降させることによって成形体を得る方法である。本研究では内径 8~10mm，高さ約 60mm のアルミニウム合金製の円筒形金型に，前節で述べた泥漿を実験条件に合わせて 5.2~8.2g 注入し，ロータ半径 120mm の高速冷却遠心機(クボタ製，7820 型)に金型を取り付けた後，500~11,500rpm で 0.25~4ks 間高速回転させ，成形を行った。これにより，アルミナ粉末が金型底部に沈降し，溶媒だけが上澄みとして残留する。

遠心機を停止させた後，上澄みを除去し，成形体を金型ごと乾燥させた。成形が完全に終了していないもの，すなわち上澄みが白濁しているものは，泥漿内に残留しているアルミナ粒子が，乾燥時に着肉することを防ぐため，金型ごと逆さ吊りにして乾燥を行った。乾燥後，沈降体を金型から脱型し成形体を得た。

成形条件を Table2.8 に示す。成形条件 a は硬さ測定を行う試料を作製する時に用い，成形条件 b は加圧鑄込み成形法と，高速遠心成形法の成形特性を比較するために，金型寸法および泥漿装填量を等しくしている。成形途中の泥漿濃度の測定，および上澄み領域の形成状況を調査する場合，ガラス製の平底試験管を使用した成形も行った。その時は，泥漿高さが 50mm になるように泥漿を装填し，試験管

が破壊されることのない条件として、成形条件 c を使用した。また、モデル球を導入した泥漿を使用して HCP を行う場合、成形条件 d を使用した。

Table 2.8 Conditions of High-speed centrifugal compaction process.

Condition	a	b	c	d
Properties of die (mm)	$\phi 8 \times t2$ Al alloy	$\phi 10 \times t3$ Al alloy	$\phi 13 \times t2$ Glass	$\phi 10 \times t2$ Glass
Quantity of slip (g)	8.2	5.0	21.8	2.6
Rotational speed (rpm)	200 ~ 11,500	800 ~ 11,500	1,000 ~ 5,000	1,000 ~ 5,000
Compacting time (ks)	0.25 ~ 4.0	3.0	0.25 ~ 4.0	2.0 ~ 27

2.3.2 加圧鑄込み成形法

成形法の違いが成形特性におよぼす影響を調査するため、加圧鑄込み成形を行った。Fig.2.3 に加圧鑄込み成形法の模式図を示す。

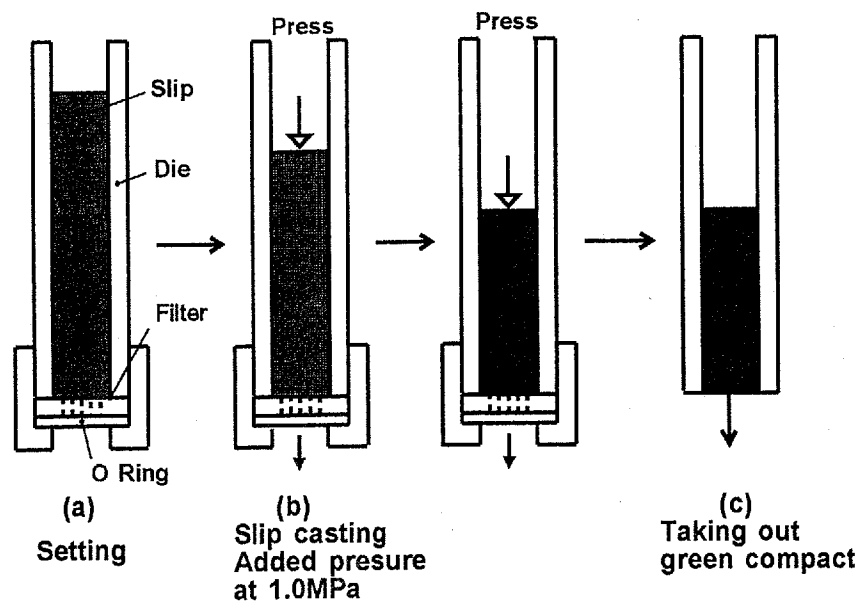


Fig.2.3 Schematic illustration of pressure casting.

金型は内径 10mm 外径 16mm のアルミニウム合金製円筒金型を使用した。金型底部を多孔質フィルタとアルミニウム合金で密封し、所定量の泥漿を装填した後、上部から 1.0MPa の窒素ガスを送り、その圧力によって泥漿中の水を強制的に濾過し、

アルミナ粒子を金型底部に着肉させた。その後、高速遠心成形法と同様の手順で乾燥させ、脱型し成形体を得た。成形条件を Table 2.9 に示す。

Table 2.9 Conditions of pressure casting.

Condition	a
Properties of die (mm)	Al alloy $\phi 8 \times t2$
Quantity of slip (g)	5.0, 8.2
Pressure (MPa)	0.25 ~ 1.0
Compacting time (ks)	10.8

2.3.3 乾燥

成形体は脱型後、あらためて 313K の乾燥炉内に 86.4ks 間以上放置し、完全に乾燥させた。

2.4 焼結

2.4.1 脱ろうおよび仮焼結

室温から加熱速度 0.03 K/s で 773K まで昇温し、保持時間 3.6ks で脱ろうを行い、続いて加熱速度 0.06K/s で昇温し、所定の炉内温度 1,073K で、3.6ks 間仮焼結を行った。その後、炉冷により室温まで冷却し、仮焼結体を炉から取り出した。仮焼結の条件を Table 2.10 に、行程を Fig.2.4 に示す。

Table 2.10 Condition of de-binding and pre-sintering.

De-binding temperature (K)	773
De-binding time (ks)	3.6
Pre-sintering temperature (K)	1073
Pre-sintering time (ks)	3.6
Heating rate (K/s)	0.03, 0.06
Cooling rate (K/s)	0.04 (furnace cool)
Atomosphere (MPa)	1.01

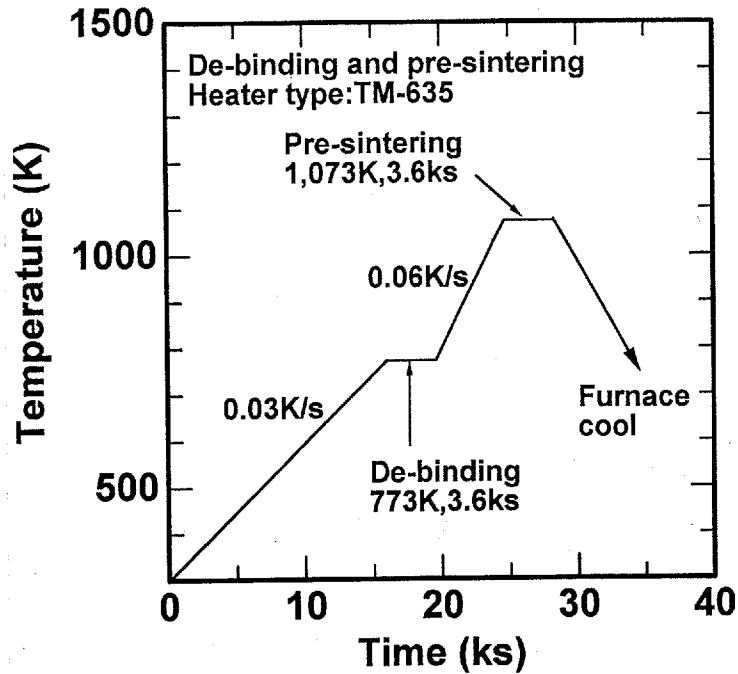


Fig.2.4 Diagram of de-binding and pre-sintering.

また、モデル球を導入した場合には、成形体中の水分を十分に除去するために、加熱速度を低く設定した。まず室温から加熱速度 0.001K/s で 423K まで昇温し、続いて加熱速度 0.015K/s で 773K まで昇温する。773K で 3.6ks 間脱ろうを行った後、加熱速度 0.03K/s で所定の炉内温度 1,073K まで昇温し、3.6ks 間仮焼結を行った。その後は通常と同様の方法によって炉冷し、仮焼結体を炉から取り出した。この時の条件を Table 2.11 に、行程を Fig.2.5 に示す。

Table 2.11 Condition of de-binding and pre-sintering

De-binding temperature (K)	773
De-binding time (ks)	3.6
Pre-sintering temperature (K)	1073
Pre-sintering time (ks)	3.6
Heating rate (K/s)	0.001, 0.015, 0.03
Cooling rate (K/s)	0.04 (furnace cool)
Atomosphere (MPa)	1.01 (in the air)

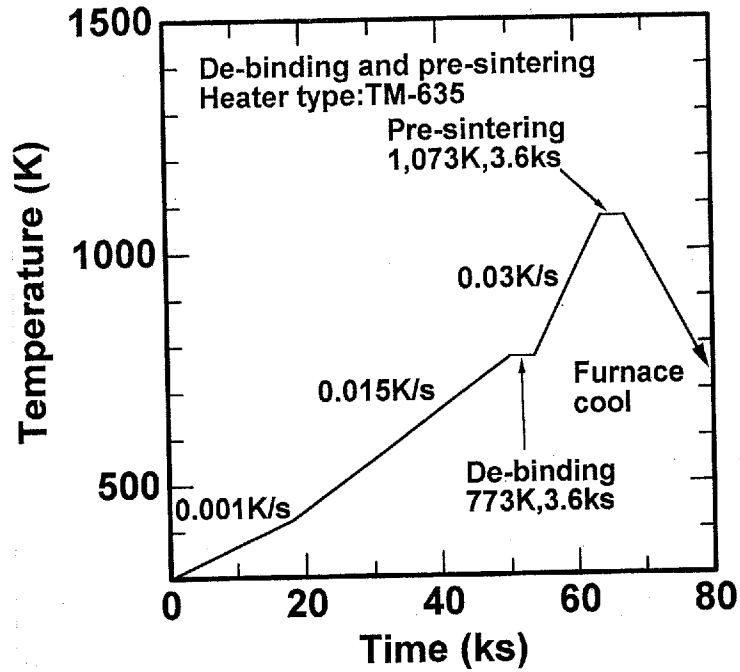


Fig.2.5 Diagram of de-binding and pre-sintering.

2.4.2 焼結

室温から加熱速度 0.03 K/s で 773K まで昇温し、保持時間 3.6ks で脱ろうを行い、続いて加熱速度 0.06K/s で昇温し所定の温度 1,503K で、5.4ks 間焼結を行った。その後、炉冷により室温まで冷却し、焼結体を炉から取り出した。大気中焼結の条件を Table 2.12 に、行程を Fig.2.6 に示す。

Table 2.12 Condition of sintering.

Sintering temperature (K)	1073, 1503
Sintering time (ks)	5.4
Heating rate (K/s)	0.03, 0.06
Cooling rate (K/s)	0.04 (furnace cool)
Atomosphere (MPa)	1.01 (in the air)

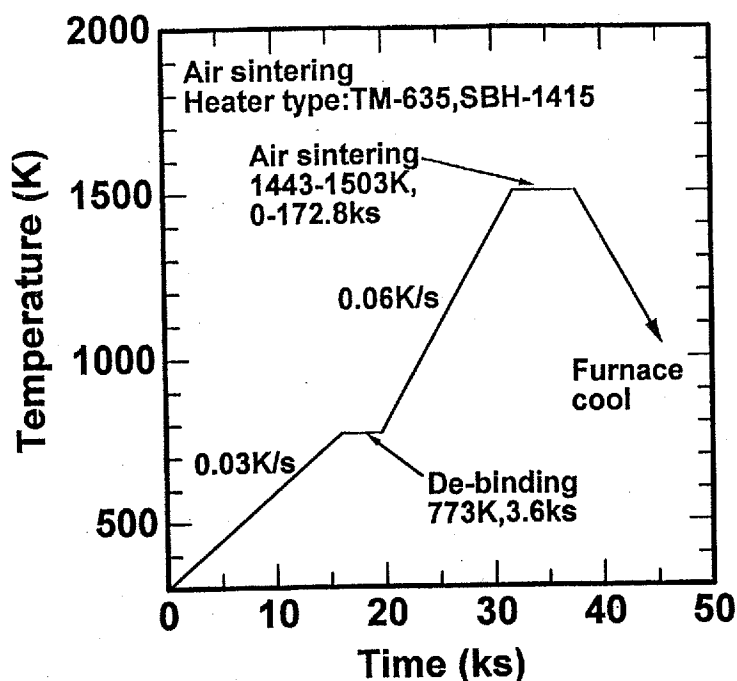


Fig.2.6 Diagram of de-binding and sintering.

2.5 成形特性の評価方法

本研究で従来より使用しているアルミナ粉末 TM-DAR は、平均粒子径が $0.21\mu\text{m}$ のものしか製造されていないため、原料粉末の影響を調査する場合には、上述の TM-DAR とは製法の異なるアルミナ粉末 AKP-50, AKP-30 および AKP-20(それぞれ平均粒径 0.2 , 0.34 および $0.54\mu\text{m}$)を使用する。また、泥漿濃度の影響を調査する場合には、2.2.1 で示した方法によって、泥漿濃度を 50,32 および 23vol%に調整した泥漿(アルミナ粉末 TM-DAR 使用)を用いる。

2.5.1 成形途中における泥漿の濃度分布の測定

底面の平らな透明なガラス製試験管に、泥漿高さが 50mm になるようにその泥漿の濃度によって 17.8~22.8g の泥漿を装填し、Table2-8,c の条件で成形を行った。成形終了後、上澄み液をスポイトで採取し排出した。

次に沈降領域の上端にハイトゲージをあわせて、2mm ずつ下に降ろし、それぞれの位置における泥漿を採取し小瓶に取り分け、各泥漿の乾燥前後の質量変化から水分率を求め、沈降領域の各高さにおける泥漿濃度を体積分率で求めた。この作業を圧密領域に達するまで繰り返す、成形途中の泥漿濃度分布を求めた。泥漿採取方法の模式図を Fig.2.7 に示す。

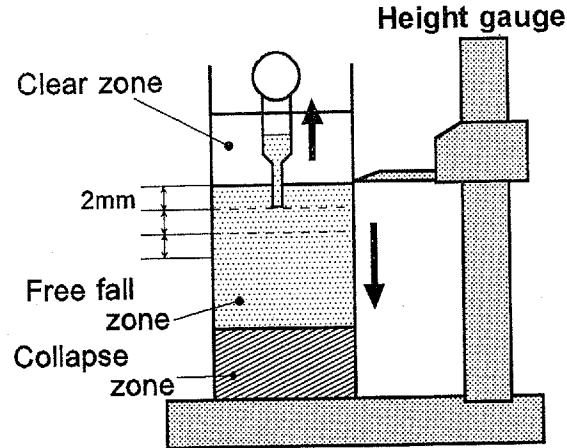


Fig.2.7 Schematic illustration of alumina slip sampling.

2.5.2 上澄みおよび圧密領域幅の測定

上述した成形途中の泥漿濃度分布を測定する際、最初に上澄み領域の上端にハイトゲージを合わせ、下端までの距離つまり上澄み領域の幅を測定した。次に泥漿濃度分布を測定するために、泥漿を圧密領域に達するまで分割採取を繰り返した。圧密領域に達した時点で、ガラス製試験管内に残留したアルミナ粉末の沈降体、つまり圧密領域の幅をハイトゲージを用いて測定した。

2.5.3 成形体高さの測定

成形体を仮焼結する際に生じる収縮率を求めるために、仮焼結体の高さおよび成形体高さを測定した。測定にはノギスを使用し、各成形体ごとに3点ずつ高さを測定し、その平均値を用いた。

2.5.4 粒子充填率の測定

従来は、仮焼結体の相対密度を測定し、その値を成形体の粒子充填率として大きく区別することなく扱ってきた。しかし、本研究を通して成形条件が異なる場合に、成形直後の粒子充填率に違いが生じ、またこの違いは成形後の乾燥収縮によって目立たなくなることが見出された。そこで以下に示す方法によって成形体水分率を求め、その値から沈降体の粒子充填率を求めた。

電子天秤を使用して、成形終了直後の成形体を金型ごと重量測定し、総重量 m_t とした。その後、成形体を金型から離型して、金型重量 m_d を測定するとともに、成形体を通常の状態(乾燥炉温度 313K, 86.4ks 以上乾燥)で乾燥させた後、乾燥体重量 m_c を測定した。その後、式 2.5 を使用して粒子充填率を導出した。

$$\rho_{pe} = \frac{m_c - m_d}{m_t - m_d} \cdot 100 \quad (2.5)$$

ρ_{pe} : 成形体の相対密度

m_d : 金型重量

m_c : 乾燥後の成形体重量

m_t : 成形直後の全体重量

2.6 仮焼結体および焼結体特性の評価方法

2.6.1 相対密度の測定

仮焼結体および焼結体の相対密度は、アルキメデスの原理による水中重量法によって求めた。電子天秤を使用して空気中質量 m_a 、含浸処理を行った後に、水中質量 m_w および含浸後空気中質量 m_i を測定し、式 2.6 により密度を求めた。

$$\rho_c = \rho_w \frac{m_a}{m_i - m_w} \quad (2.6)$$

ρ_c : 仮焼結体密度

m_w : 水中重量

ρ_w : 水密度

m_i : 含浸後重量

m_a : 空気中重量

また、相対密度は次に示す式 2.7 より計算した。この時、アルミナの理論密度はX線解析によって求められたアルミナの格子定数を使用して導出した値 3.987g/cm^3 を使用した。

$$\rho_r = \frac{\rho_c}{\rho_a} \cdot 100 \quad (2.7)$$

ρ_r : 仮焼結体の相対密度

ρ_a : アルミナ理論密度

2.6.2 浸液透光法

植松らによって報告されている浸液透光法^{11,12)}は、観察試料の屈折率に近い屈折率を持つ溶液を浸透させることにより、成形体内部での光の分散および屈折を取り除き、成形体外部からの組織の可視化を図るものである。この方法を使用すると、観察試料の作製が容易であり、光学顕微鏡の深度を変えることによって、比較的広い範囲の幅で観察が可能になることから、本研究においても有効な組織観察法になると考えられる。浸液透光法の原理および観察方法を Fig.2.8 および Fig.2.9 に模式的に示す。

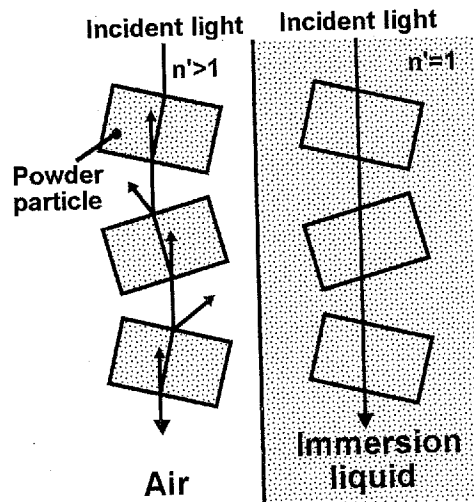


Fig.2.8 Schematic illustration of the principle of Immersion liquid technique.

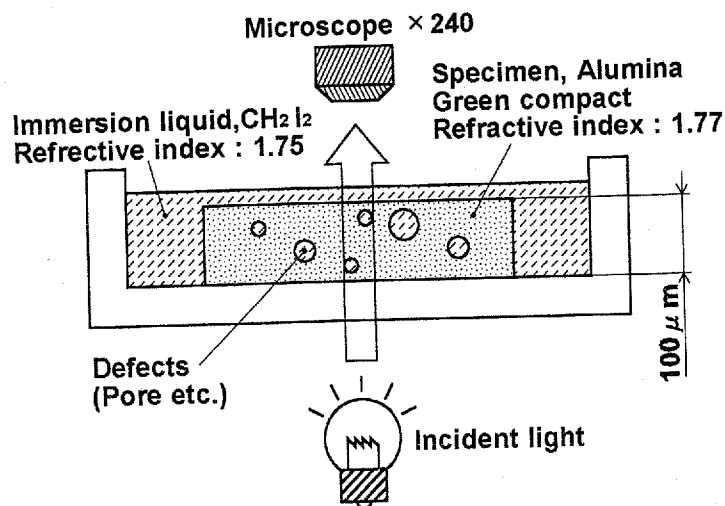


Fig.2.9 Schematic illustration of method of Immersion liquid technique.

しかし、現時点ではこの手法を用いた成形体内部の観察に関する報告は少なく、特に HCP 成形体内部に存在する欠陥のサイズも小さいと考えられるアルミナ超微粉の高密度成形体への応用例はまだ報告されていない。また、この方法を成形体の観察に応用するときの一般的な実験条件もまだ統一されていない。そこで本研究では予備実験として、まず浸液透光法の遠心成形アルミナ成形体への有効性を検討し、標準的な実験条件の確立を行い、その結果を付録に示す。

2.6.3 欠陥数および欠陥径の測定

測定試料として、分散剤濃度を変化させて成形・仮焼結を行い、成形体内部の気泡分布状況を調査するために、成形体最下部からの距離が 0~15mm と異なる位置の薄片試料(厚さ 300~700 μm)を作製した。得られた薄片試料について、2.6.2 で述べた浸液透光法を用いて観察を行った。この時の観察条件は第 4 章で詳細に述べる。欠陥径の測定を行うときは、観察倍率130倍(対物10倍)で任意の位置を 8 カ所(観察範囲 2.5mm²)写真撮影し、撮影された欠陥の寸法をコンピュータ画像解析ソフトを使用して測定した。

また、モデル球を導入した成形体を観察する場合、高さ 10mm の成形体を成形方向に切断し、成形縦断面に関する薄膜試料を作製して、成形体の最下部からの距離が 0~10mm の位置について各 5 視野ずつ観察を行った。この時の観察倍率は気泡の分布状況を観察した場合と同様に 130 倍(対物 10 倍)とした。

2.6.4 破面の観察

焼結体および仮焼体の組織観察には、電解放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を使用して成形体および焼結体の破面観察を行った。観察用の破面は、成形方向および所定高さにおいて成形方向と垂直な方向に切り欠きを入れた後、破壊させたものを使用した。

2.6.5 焼結体硬さの測定

焼結体の機械的特性として、ビッカース硬さを測定した。試料は焼結体の所定の位置(最下部より 0, 25, 45mm)を成形方向と垂直な方向で厚さ約 1mm で切断し、粒径 15~3 μ m のダイヤモンド砥粒を使用して鏡面になるまで研磨し作製した。

測定条件は、試験荷重 49.4N , 圧子降下速度 50 μ m/s , 荷重保持時間 15s である。測定条件を JIS 規格に基づいて試験荷重を 98.8N とすると、試験試料が薄いため正確な硬さが得られないおそれがあり、一方で試験荷重を 9.88N とすると圧痕が小さく測定誤差が大きくなることから、試験荷重 49.4N として測定を行った。各試料につき 5 カ所ずつ硬さを測定し、その平均値をビッカース硬さとした。

第3章 泥漿調整条件と泥漿特性の関係

本研究の主要な目的の一つは、HCPにおける成形条件が成形体特性におよぼす影響を調べることにある。そのためには、成形条件の一つとして様々な調製条件の泥漿を用いて実験を行う必要があり、あらかじめ泥漿自体の特性を知っておかなければならない。

そこで本章では予備的検討として、主に泥漿粘度に着目し、次章以降で使用する様々な調製条件と泥漿特性の関係を検討する。

3.1 泥漿特性に影響をおよぼす因子の検討

(a) 泥漿濃度

アルミナ粉末 TM-DAR を原料として、泥漿濃度を 12~50vol%と広範に変化させて泥漿を調整し、ずり速度を $1.92\sim 383\text{s}^{-1}$ と変化させ粘度を測定した結果を Fig.3.1, Fig.3.2 および Fig.3.3 に示す。Fig.3.1 は泥漿濃度を横軸に、Fig.3.2 および Fig.3.3 はずり速度を横軸にとり、Fig.3.3 は両対数グラフで表す。

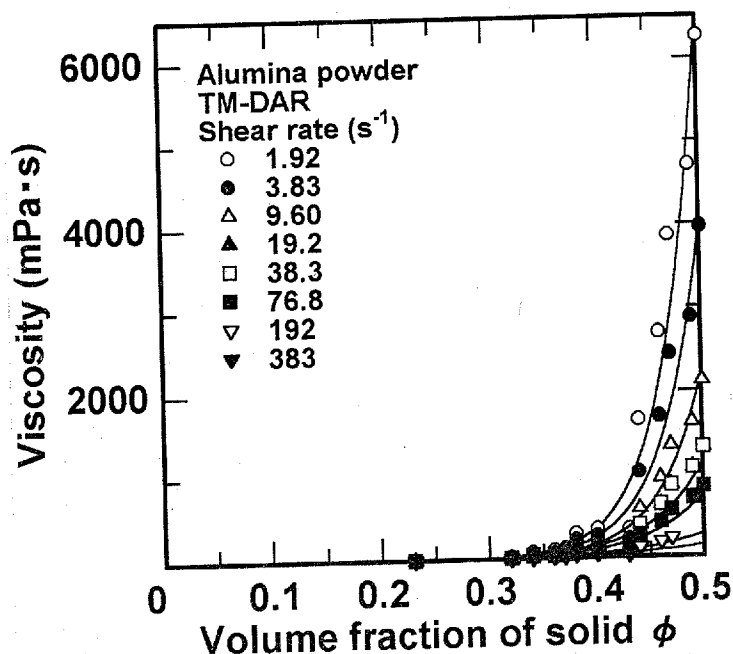


Fig.3.1 Relationship between slip concentration and viscosity of alumina slips prepared with different slip concentration 0.23~0.5vol%.

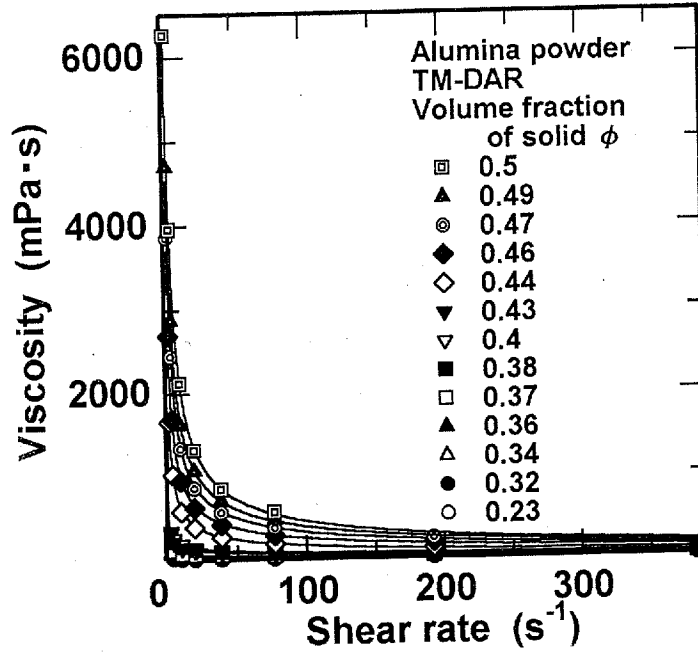


Fig.3.2 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different slip concentrations of 0.23~0.5vol%.

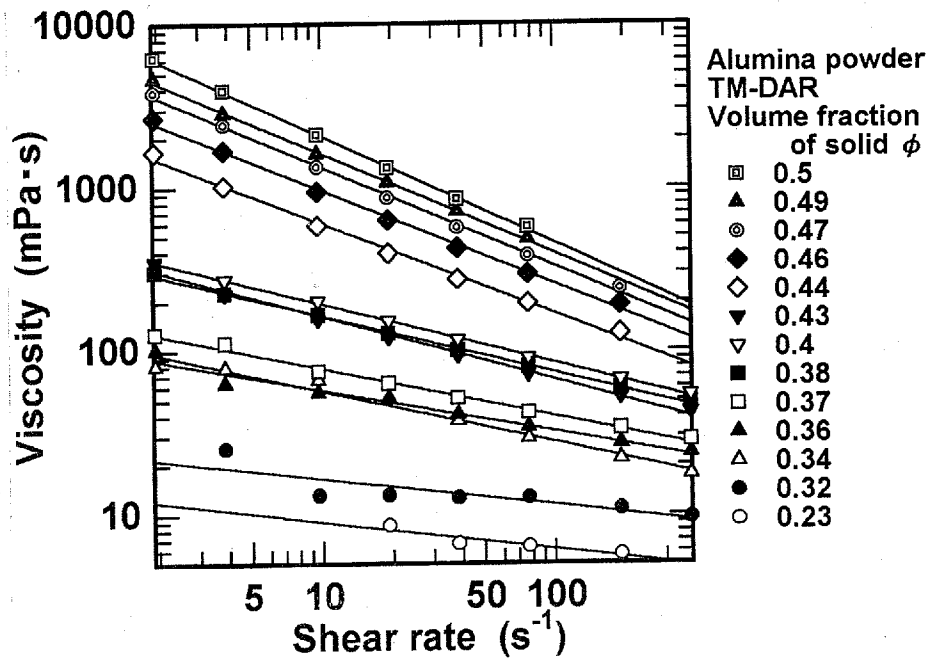


Fig.3.3 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different slip concentrations of 0.23~0.5vol% (logarithmic scale).

Fig.3.2 より、泥漿の初期濃度の増加にともなって粘度が上昇し、低濃度側では緩やかに、体積濃度が 40 数%以上になると急激に泥漿粘度が上昇している。また、Fig.3.2 より、ずり速度が小さいほど泥漿濃度の違いによる粘度測定値の差が大きくなっている。

また Fig.3.3 より、ずり速度と泥漿粘度の関係は両対数グラフ上でほぼ直線で表すことができ、ずり速度と粘度の関係はいずれの濃度の場合にも右下がりの直線関係を示し、ずり速度が早くなるほど粘度の測定値は小さくなっている。また泥漿濃度が高くなるほど、どのずり速度においてもほど粘度は大きくなり、さらに直線の傾きが大ききことから粘度のずり速度依存性も大きい。特に高濃度泥漿の低ずり速度での粘度は非常に高い。

(b)分散剤濃度

分散剤濃度が 0.6~3.0mass%と異なる泥漿の粘度を、ずり速度を $1.92\sim 383\text{s}^{-1}$ と変化させて測定した結果を Fig3.4, Fig.3.5 および Fig3.6 に示す。ここで Fig.3.4 では分散剤濃度を横軸に、Fig.3.5 および Fig.3.6 ではずり速度を横軸にとり、Fig.3.6 は両対数グラフとする。

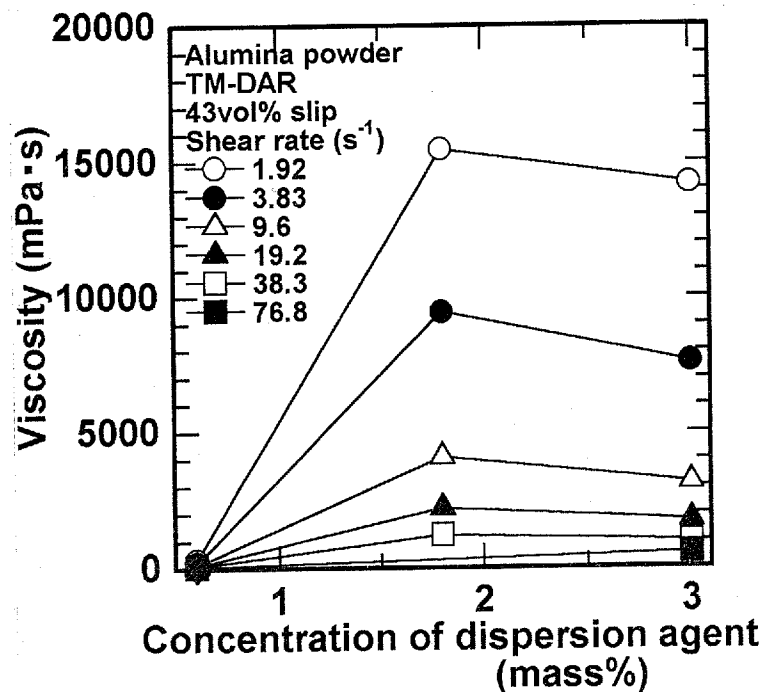


Fig.3.4 Relationship between concentration of dispersion agent and viscosity of alumina slips prepared with different concentration of dispersion agent 0.6~3.0mass%.

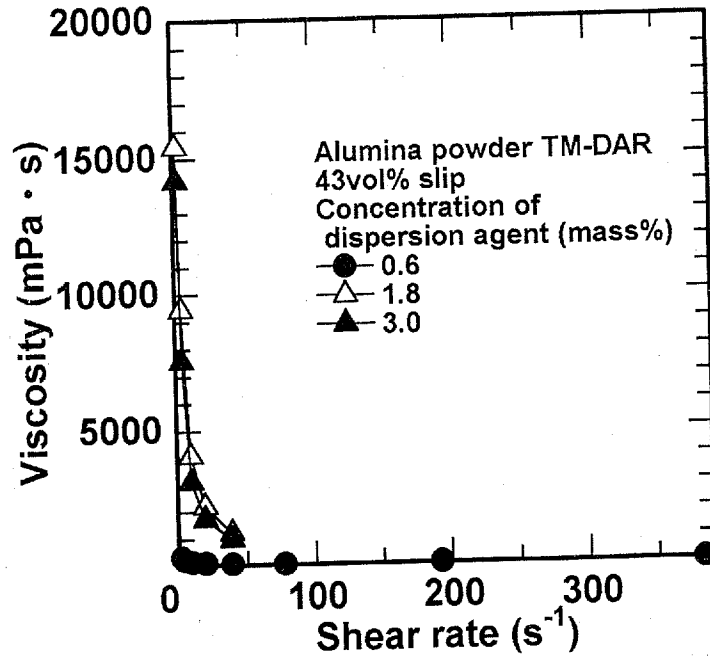


Fig.3.5 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different concentration of dispersion agent 0.6~3.0mass%.

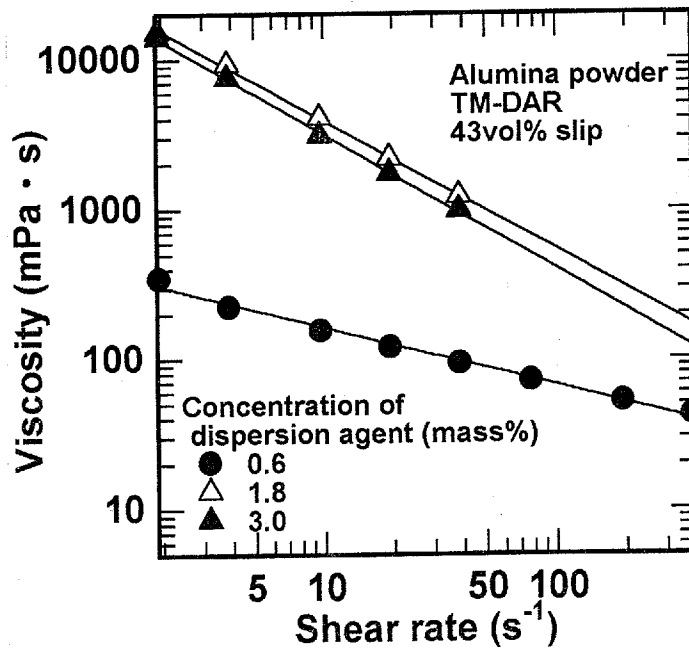


Fig.3.6 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different concentration of dispersion agent 0.6~3.0mass% (logarithmic scale).

まず Fig.3.4 より, 分散剤濃度が 0.6mass%の時には粘度は低く, ずり速度による粘度の変化もほとんど目立たないのに対して, 分散剤量 1.8, 3.0mass%の泥漿では粘度は非常に高く, 特になり速度が小さいものほど高い粘度を示している。

また Fig.3.6 より, ずり速度と粘度の関係は両対数グラフで右下がりの直線で表され, 分散剤量が多い泥漿では直線はより上に移動し, またその傾きも大きくなる。ただし, 分散剤量 1.8mass%と 3.0mass%の泥漿では, 分散剤量が約 2 倍も違うのにも関わらず, 粘度にほとんど違いは見られない。

(c)原料粉末

前項までとは製法および平均粒子径の異なるアルミナ粉末 AKP-50(0.2 μm), AKP-30(0.34 μm)および AKP-20(0.54 μm)を使用して, 濃度を 43vol%に調整した泥漿の粘度を, ずり速度を 1.92~383 s^{-1} と変化させて測定した結果を Fig3.7, Fig3.8 および Fig3.9 に示す。ここで Fig.3.7 は原料粉末の平均粒子径を横軸に, Fig.3.8 および Fig3.9 ではずり速度を横軸にとり, Fig.3.9 は両対数グラフとする。

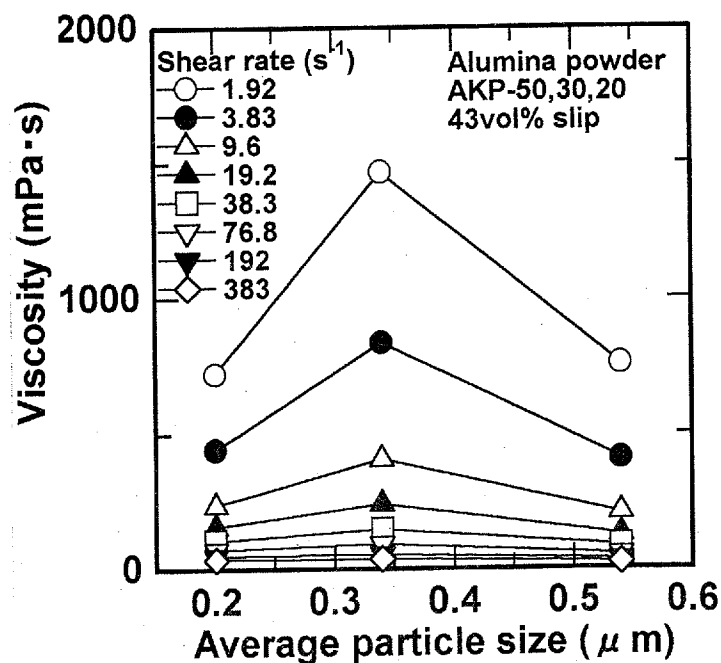


Fig.3.7 Relationship between particle size and viscosity of alumina slips prepared with different particle sizes of 0.2~0.54 μm .

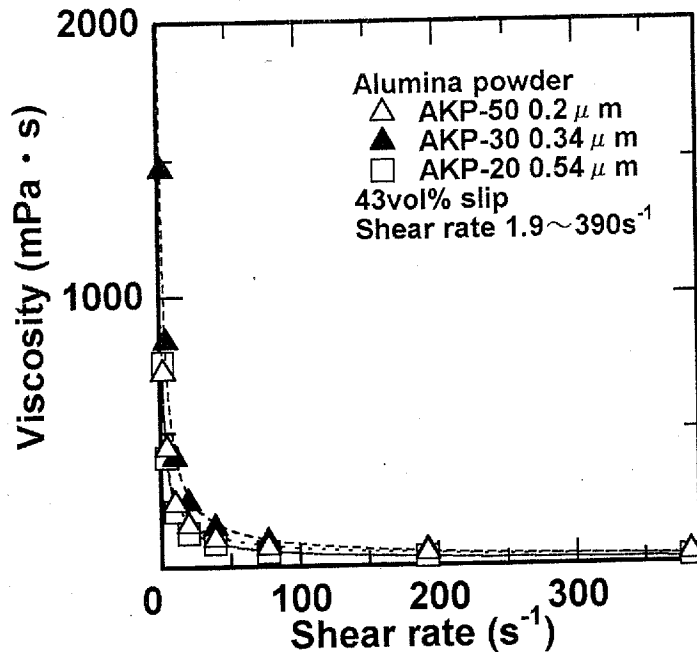


Fig.3.8 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different particle sizes of 0.2~0.54 μm .

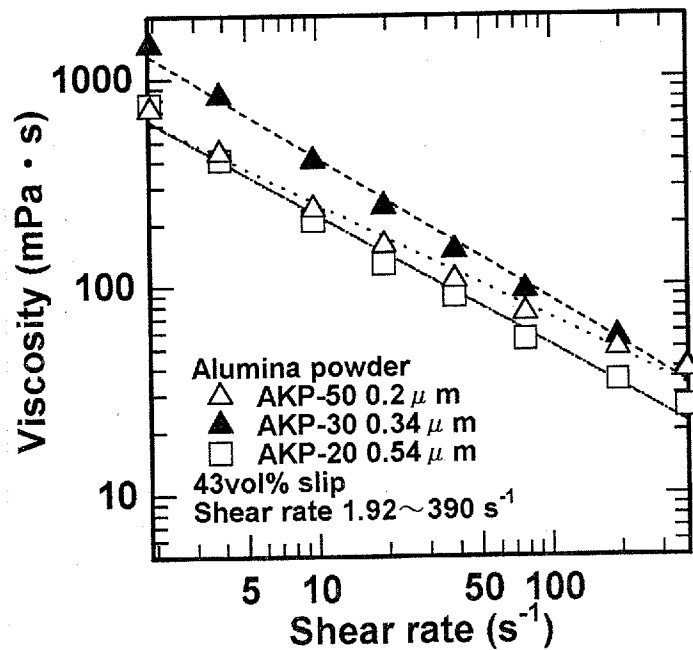


Fig.3.9 Relationship between shear rate and viscosity of alumina slips prepared with different particle sizes of 0.2~0.54 μm (logarithmic scale).

まず Fig.3.7 より、平均粒径と粘度の関係にはあまり明確な関連性は認められず、中間の粒径を持つアルミナ粉末 AKP-30 の粘度が最も高くなっている。また、Fig.3.9 のずり速度と粘度の関係は、前述の結果と同様に両対数図で右下がりの直線関係を示している。ただし、直線の傾きは Fig.3.3 に示した TM-DAR の標準濃度泥漿と比べて大きい。また、AKP-50 の傾きに比べて AKP-30 と AKP-20 の傾きはやや大きく、後者2つの傾きはほとんど同じである。

3.2 考察

3.2.1 各調製条件による泥漿の基本的特性

一般に、泥漿の分散性の評価は、粘度およびそのずり速度依存性によって行われ、通常は粘度が低いほど分散性に優れた泥漿であるとされる。この点に関して、3.1.1 で述べた濃度を変えた泥漿はいずれも基本的には粘度が低く、分散状態に優れていると考えられる。これは、これらの泥漿は全て粉末量に対して 0.6mass%の分散剤を加えて調製しているために、泥漿濃度が変わっても粒子に吸着する分散剤量に変化がなく、結果として分散性に大きな差が生じなかったと思われる。これに対して、3.1.2 で述べた分散剤添加量を増やした泥漿では急速に粘度が上昇しており、また 3.1.3 の原料粉末を変えた泥漿も、やや粘度が上昇していることから、これらの泥漿の分散性は基本的に 3.1.1 で検討した泥漿に比べて劣っていると考えられる。

次に、泥漿粘度のずり速度依存性について検討する。通常、純粋な流体の粘度はずり速度が変わっても変化せず一定値を示し、ずり速度と粘度の関係図は水平な直線で表される。このような流体はニュートン流体と呼ばれるが、実際の泥漿はほとんどの場合、粘度がずり速度依存性を持つ非ニュートン流体である。このような流体では、泥漿中の粒子同士が相互干渉力を受けたり凝集塊を作っているために、粘度のずり速度依存性が生じると考えられている。

本研究で使用した泥漿は、いずれの場合もずり速度によって粘度が変わっており非ニュートン流体であると考えられる。また、ずり速度と粘度を両対数グラフで整理したときに、全ての泥漿で直線関係を示しており、その傾きの方向も同一でずり速度が大きくなるほど粘度が減少、あるいはずり速度が小さくなると粘度は上昇する。以上より、全ての泥漿の分散形態は基本的に類似していると考えられる。

3.2.2 泥漿調整条件と泥漿粘度の関係

(a) 泥漿濃度

まず、泥漿濃度が泥漿特性におよぼす影響について検討する。

今回は実用的な観点から見ると、かなり広範な濃度変化を持たせた泥漿の調製および粘度測定を行っている。しかし Fig.3.3.から分かるように、今回の泥漿は全て粘度のずり速度依存性を示す非ニュートン流体であり、この濃度範囲にニュートン流体から非ニュートン流体へ性質が変化する臨界点は含まれていない。これは、今回調製した最低濃度の 20vol.%泥漿も、一般にいわれている粒子間に干渉力が発生する最低濃度の 6vol.%に比べるとかなり高濃度であったためと考えられる¹⁷⁾。

一般に泥漿濃度の増加に伴う泥漿粘度の増加は、固体限界濃度^{13,14)}を用いてよく説明される。この固体限界濃度とは、一定の大きさの球を荷重をかけることなく、ランダムに充填した時の濃度であり、球が流動可能となる寸前の濃度であると定義されている^{13,14)}。この固体限界濃度の値には諸説あり、Onoda および Liniger¹⁵⁾が 0.555±0.005 という値を報告する一方で、Shapiro および Probst¹⁶⁾が粘度の測定結果から 0.524 を推定している。

Fig.3.2 の結果より、泥漿濃度が約 40 数%以上になると、泥漿粘度が急激に上昇する。この原因としては、上述の固体限界濃度の影響が考えられ、濃度が上昇し固体限界濃度に近づくとつれて、アルミナ粒子同士の距離が短くなり、粒子自体の自由度が低下するために粘度が増加すると考えられる。また、本研究で濃度 50vol%の泥漿を調整するのに非常に困難を要したのも、同様の理由と考えられる。

また、本研究ではポリカルボン酸系の分散剤を使用しており、ポリカルボン酸系の高分子分散剤は、粒子表面に高分子層を吸着させ、その重なりによる立体障害によって、粒子間の凝集を防止している。つまり、濃度が 40 数%以上になると、粒子間の距離が短くなるのに加えて、アルミナ粒子表面に吸着した分散剤の高分子層が粒子自体の移動の障害となるために、粘度がより一層上昇すると考えられる。

次に、Fig.3.3 における直線の傾きで表された粘度のずり速度依存性の度合いは、泥漿濃度が高くなるにつれて次第に大きくなっているが、その傾きや直線の形が急激に変化する臨界点は認められない。つまり、濃度が高くなるにつれて粘度のずり速度依存性が大きくなるのは、濃度が高くなることにより粒子間の距離が狭くなり、粒子や凝集塊同士が干渉する機会が増えるためだと考えられる。しかし、それ以外に

直線の形や傾きが急激に変化する傾向が認められないことから、泥漿の分散形態に大きな変化が生じていないと考えられる。すなわち、今回の濃度範囲ではどの泥漿も基本的には同様の分散形態を持っていると考えられる。

(b)分散剤濃度

次に、分散剤濃度が泥漿特性におよぼす影響について検討する。

Fig.3.6より、分散剤量が過剰な1.8, 3.0mass%泥漿の粘度、および粘度のずり速度依存性は標準分散剤量の0.6mass%泥漿に比べて急激に大きくなっており、特に低ずり速度でより大きな粘度を持つ。これは、泥漿の分散形態に何らかの変化が生じていることを示していると考えられる。

一般に、分散剤量が過剰な場合、粒子表面に吸着しきれなかった余剰の分散剤分子が表面吸着層を持つ分散粒子同士を弱い力で再凝集させ、このために粘度が上昇する^{18,31)}。今回の結果も、これと同様の現象が起こっていると考えられる。ただし、分散剤量1.8mass%と3.0mass%での粘度の値にほとんど変化が見られないことの原因ははっきりしない。分散剤量がある量を超えると、分散剤分子の吸着層が一種の構造体を形成するなどして、それ以降は粘度の特性が変化しない可能性がある。

(c)原料粉末

最後に、原料粉末を変えて作製した泥漿の特性について検討する。

Fig.3.9より、今回の実験では平均粒径の異なる原料粉末を使用した場合でも、粘度の値および粘度のずり速度依存性に大きな変化は認められない。この結果は、粒径の大きい粉末による泥漿の方が粘度が低いという一般的傾向に反している。その理由の一つとしては、今回使用した原料粉末の平均粒径がいずれもサブミクロンサイズで大きい差がなかったことが考えられる。

しかし、これ以外の原因としてもう一つの可能性が考えられる。Fig.3.9に示したAKP粉末の粘度のずり速度依存性は、Fig.3.3に示したTM-DARの標準濃度43vol%に比べて非常に大きい。そしてこの傾向は、Fig.3.6に示した分散剤量が過剰な泥漿を使用した場合の結果に類似している。ここで、第2章に示してあるAKPの比表面積の値をTM-DARのそれと比較してみると、AKP粉末の方がTM-DAR粉末に比べて値が小さく、また平均粒径が大きくなるほど値は小さくなっている。もし、比

表面積に比例しただけの分散剤が粒子表面に吸着し、アルミナ粉末 TM-DAR を使用した時に分散剤濃度が最適な量をとっていると仮定すると、AKP 粉末を使用した泥漿はいずれも分散剤量が過剰な状態にあることになる。Fig.3.9 を詳しく見ると、比表面積の最も大きいアルミナ粉末 AKP-50 の直線の傾きが少し小さいが、このことも上述の考えに矛盾しない。いずれにせよ、AKP 粉末を使用した泥漿は、アルミナ粉末 TM-DAR を使用した場合に比べてやや分散性に劣っていると考えられる。また、このために平均粒子径の影響が目立たなくなっているのかも知れない。

以上全体をまとめると、まず今回作製した泥漿はいずれもずり速度が大きくなると粘度が減少する傾向を持っている。泥漿濃度の増加にともなって、泥漿粘度と粘度のずり速度依存性は大きくなるが、基本的な分散形態に大きな変化は認められない。泥漿特性が大きく変化するのは、むしろ分散剤量が過剰になった時である。また、原料粉末を変えたときの泥漿特性の変化は、粉末の粒径の影響よりも、分散剤量が過剰なことの方が大きな影響を与えている可能性が高い。ただし、全般に言えることは、全ての泥漿が流動性を確保しており、成形に供することが可能であると考えられる。

第4章 高速遠心成形法の成形機構

昨年度までの研究では、HCPアルミナを作製する条件として、本研究室の所有する高速冷却遠心機の最高回転数11,500rpmで成形を行ってきた。これは、より大きな遠心力で成形を行うことによって、短時間で均質かつ高充填率の成形体を得られると考えたからである。しかし、泥漿調整条件および成形条件と、成形体特性の関連性について、系統立った研究は行われていない。したがって、HCP法における成形機構の解明も十分に行われていない。

本章では、まず成形途中の泥漿の挙動を詳細に把握する。そのうえで、第3章で検討した泥漿特性および成形条件の変化が、後述する成形途中の泥漿内に存在する各領域の形成におよぼす影響を調査する。

4.1 成形途中の泥漿に存在する三つの領域

まず、従来の研究で用いてきた泥漿(アルミナ粉末TM-DAR,泥漿濃度43vol%)を使用して、成形回転数5,000rpmで1~3ks間HCPを行った。この時、成形途中の泥漿状態を外部から観察するために、金型の代わりにガラス製の平底試験管を使用した。

上述の条件でHCPを行った後、試験管を外側から観察した結果をFig.4.1に示す。いずれの時間においても、泥漿は無色透明な上澄み部分と、白濁部分に明確に分離している。また、白濁部分はすべて着肉しているのではなく、試験管を逆さにすると、流動性のある部分は排出され、試験管の底部にはFig.4.1に示すようにアルミナ粒子が着肉した部分が残留する。

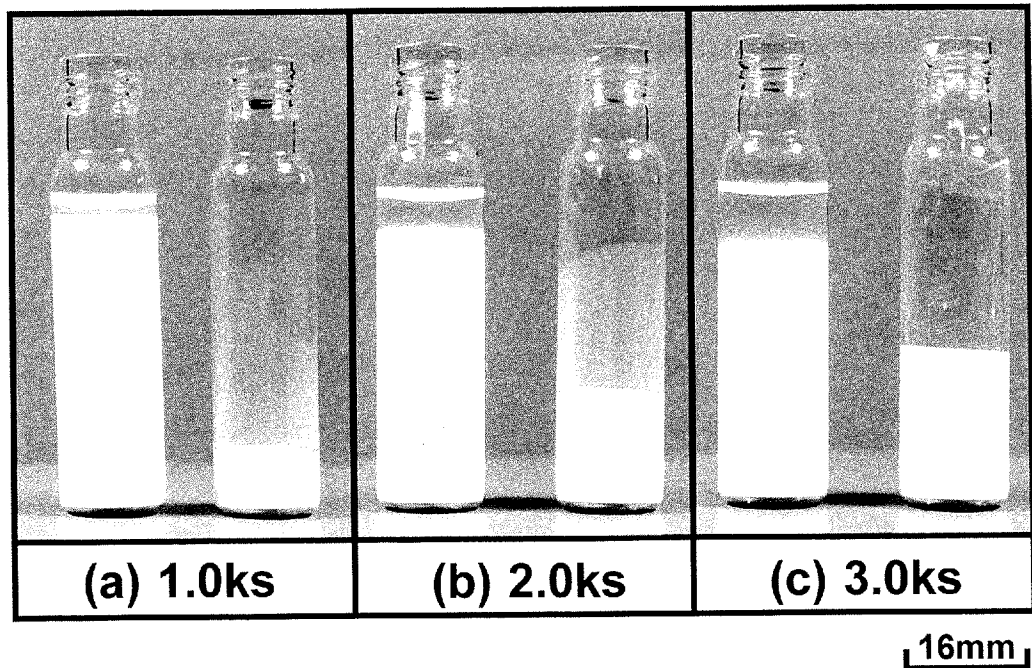


Fig.4.1 Supernatant(clear zone), slip(free fall zone) and sediment(collapse zone) compacted by HCP at 5,000rpm for 1~3ks.

このことより、成形途中の泥漿はFig.4.2に示すように、大きく三つの領域に分割することができ、本研究ではこれらの三領域をそれぞれ、最上部の無色透明の部分を上澄み領域(Clear zone)、白濁部分の中でも流動性があり、アルミナ粒子の沈降が進行していると考えられる部分を沈降領域(Free fall zone)、最下部の沈降体が形成されており、流動性のない部分を圧密領域(Collapse zone)と呼ぶことにする。

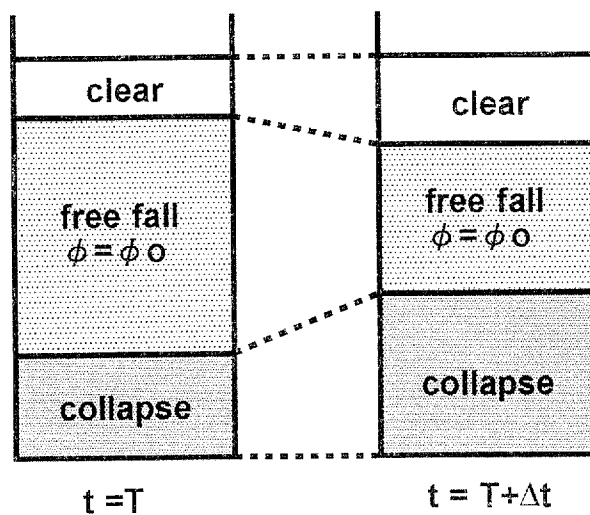


Fig.4.2 Schematic illustration of three zones in slip during compaction.

本章では、原料粉末、泥漿濃度および成形回転数を変化させてHCPを行い、沈降途中にこれらの領域がそれぞれどのように変化するかを調査することによって、HCP法の成形機構を明らかにする。

4.2 成形途中の泥漿の挙動

4.2.1 成形途中の泥漿の濃度分布

アルミナ粉末TM-DARを分散させ、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用して、成形回転数5,000rpmで1~3ks間HCPを行い、各成形時間において型内泥漿の高さ方向の泥漿濃度分布を測定した結果をFig.4.3, Fig.4.4およびFig.4.5に示す。

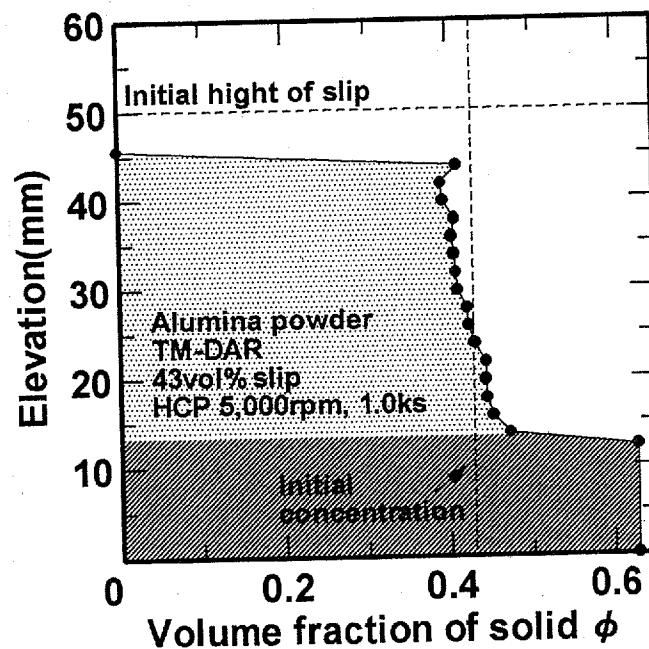


Fig.4.3 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

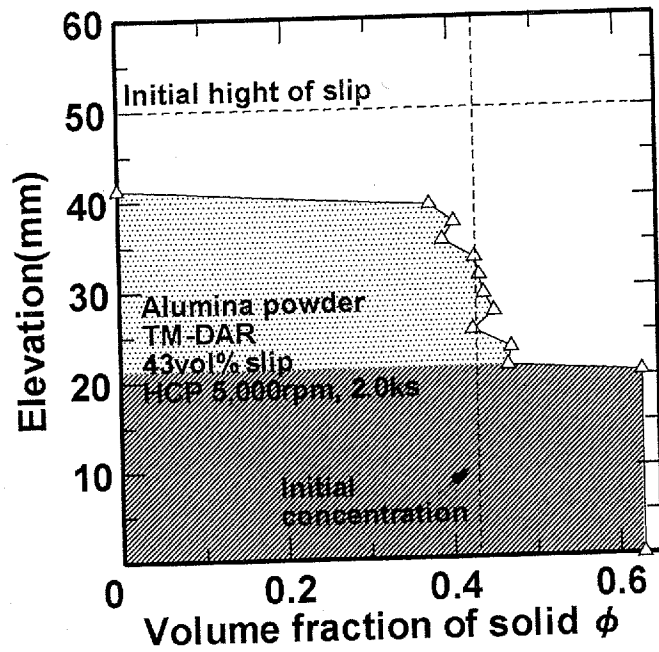


Fig.4.4 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 2ks.

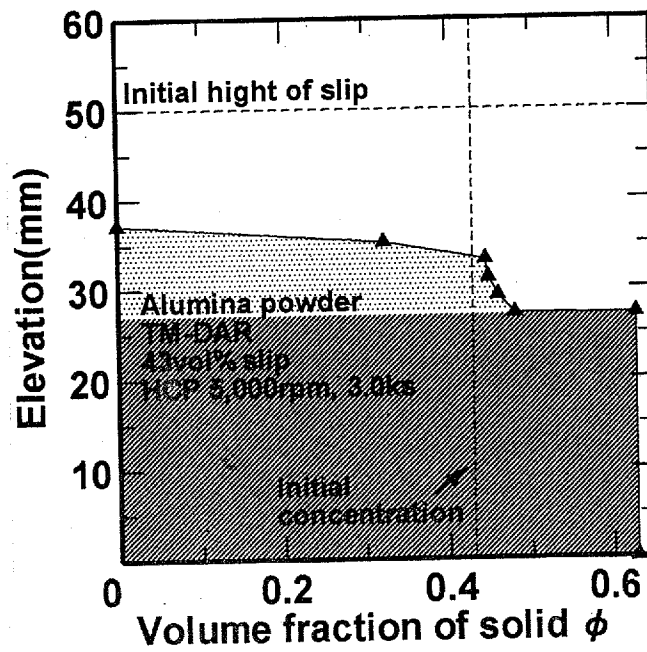


Fig.4.5 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 3ks.

Fig.4.3, Fig.4.4およびFig.4.5より, 成形途中の泥漿は成形時間の長短に関わらず, 泥漿の最上部には濃度がほぼ0の上澄み領域が生じ, 成形時間の増加とともに上澄み領域幅が増加している. また, 圧密領域高さも上澄み領域幅と同様に, 成形時間の増加にともなって厚くなり, その一方で沈降領域幅が狭くなる.

また, 沈降領域の泥漿濃度はほとんど初期濃度と等しく見えるが, 成形時間の増加にともなってわずかだが増加しており, 緩やかな濃度勾配を生じている. ただし, 圧密領域の濃度分布に関しては, 高さ方向に関する濃度測定が不可能であったため全体で一定値をとると仮定して, 便宜上過去の研究における仮焼結体の相対密度の泥漿濃度63vol%として示してある.

4.2.2 泥漿の濃度分布に影響をおよぼす因子の検討

(a)原料粉末

平均粒子径の異なるアルミナ粉末AKP-50(0.2 μm), AKP-30(0.34 μm)およびAKP-20(0.54 μm)を分散させ、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用して、成形回転数5,000rpmで1ks間HCPを行った後、4.2.1と同様に高さ方向に関する泥漿濃度分布測定を行った結果をそれぞれFig.4.6, Fig.4.7およびFig.4.8に示す。ここでアルミナ粉末AKP-20については、成形速度が他の粉末に比べて非常に大きく、成形時間1ksでは成形が完全に終了していたために、成形時間を0.25ksと短く設定した。

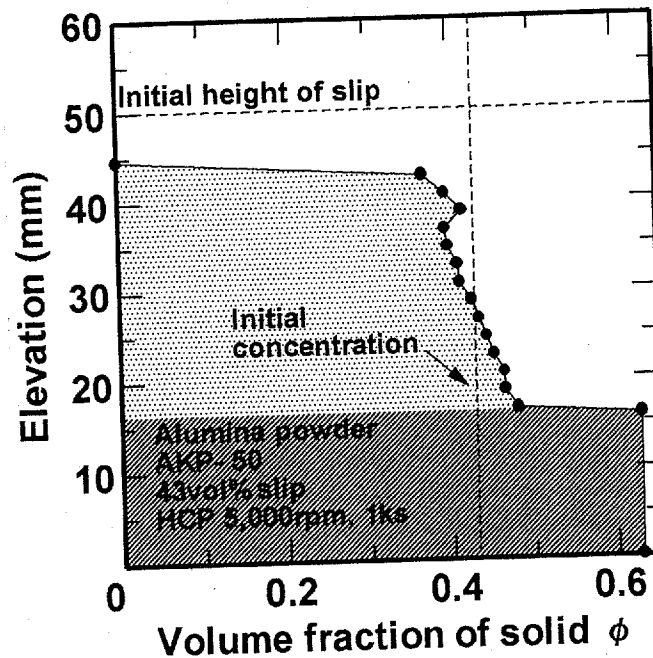


Fig.4.6 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (AKP-50, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

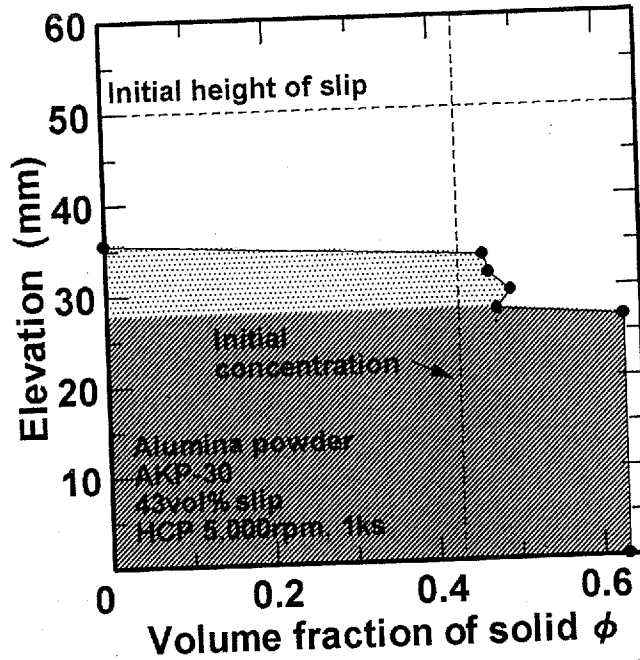


Fig.4.7 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (AKP-30, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

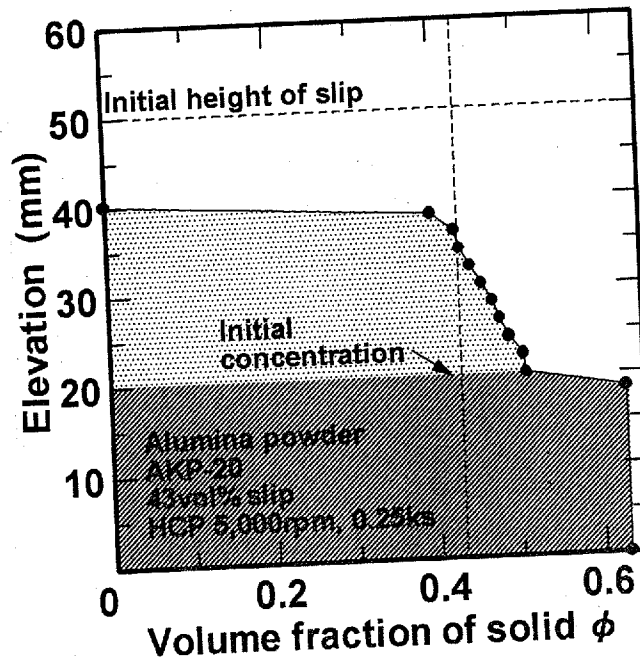


Fig.4.8 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (AKP-20, 43vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 0.25ks.

Fig.4.6, Fig.4.7およびFig.4.8より, 平均粒子径の異なるアルミナ粉末を使用した場合, 全体の泥漿濃度が多少増加しているが, 濃度勾配は4.2.1と同様の傾向を示しており, ほとんど変化は見られない。

(b)泥漿濃度

アルミナ粉末TM-DARを分散させ, 初期濃度が50, 32および23vol%と異なる泥漿を使用して, 成形回転数5,000rpmで1ks間HCPを行った後, 4.2.1と同様に高さ方向に関する泥漿濃度分布測定を行った結果をそれぞれFig.4.9, Fig.4.10およびFig.4.11に示す。

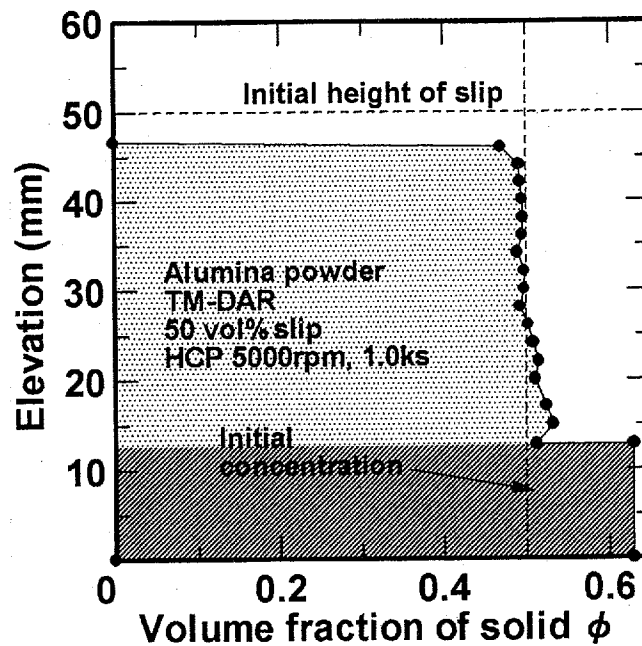


Fig.4.9 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 50vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

Fig.4.9より, 濃度50vol%の泥漿を使用した場合, それ以上の濃度の増加は見られず50vol%でほぼ一定値をとり, また高さ方法に関する濃度勾配も認められない。

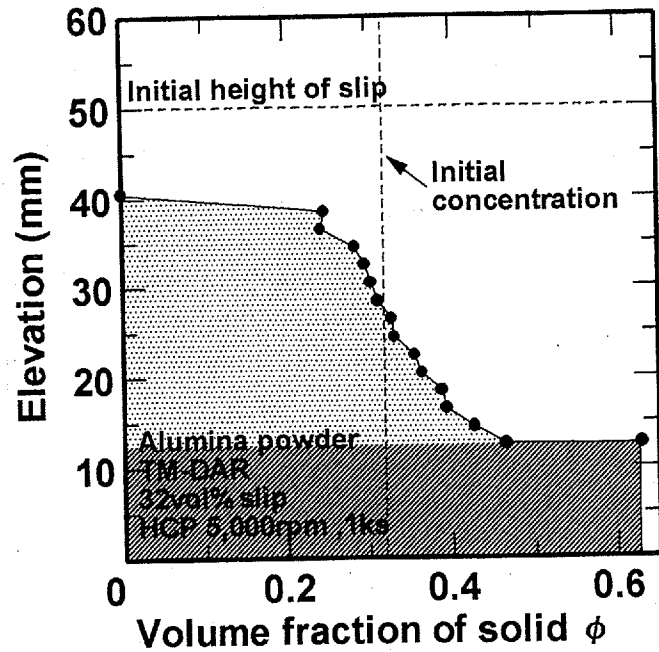


Fig.4.10 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 32vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

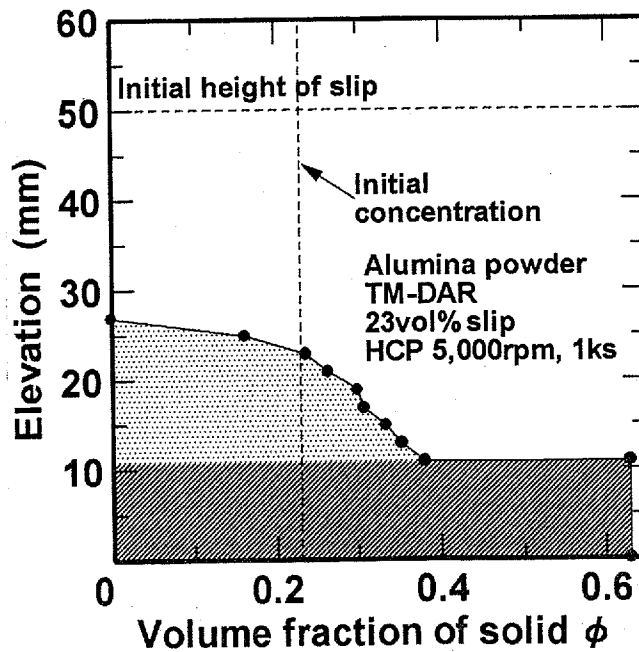


Fig.4.11 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 23vol%); compacted by HCP at 5,000rpm for 1ks.

Fig.4.10およびFig.4.11より、濃度の低い泥漿を使用した場合、沈降領域における泥漿濃度勾配が大きくなっている。また、沈降領域最下部の泥漿濃度が初期濃度より増加しているが、濃度43vol%の泥漿を使用した時に比べて多少低い値をとっている。

c)成形回転数

アルミナ粉末TM-DARを分散させ、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用して、成形回転数3,000rpmで1ks間HCPを行った後、4.2.1と同様に高さ方向に関する泥漿濃度分布を測定した結果をFig.4.12に示す。

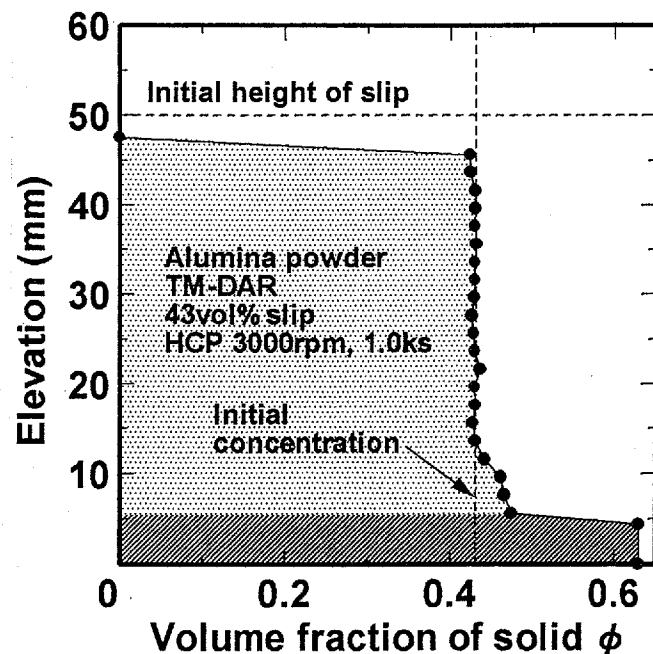


Fig.4.12 Volume fraction of solid and at each elevation of alumina slip (TM-DAR, 43vol%); compacted by HCP at 3,000rpm for 1ks.

Fig.4.12より、成形回転数を変化させても泥漿濃度分布に大きな違いは見られず、4.2.1で得られた結果と同様の傾向を示している。

以上より、泥漿の初期濃度を変化させた時に、濃度勾配および沈降領域最下部の濃度が変化するのを除いて、原料粉末および成形条件を変化させても泥漿濃度分布にほとんど違いはなく、4.2.1の結果と同様の傾向を示している。

4.3 上澄み領域の形成挙動

4.3.1 上澄み領域の形成に影響をおよぼす因子の検討

前節の結果を使用して、原料粉末、泥漿濃度および成形回転数が、上澄み領域形成幅の時間変化におよぼす影響を検討する。

(a)原料粉末

平均粒子径が $0.2\sim 0.54\mu\text{m}$ と異なる粉末を分散させた濃度43vol%の泥漿を使用して、成形回転数5,000rpmで0.25~4ks間HCPを行った場合の、各成形時間における上澄み領域幅の変化をFig.4.13に示す。

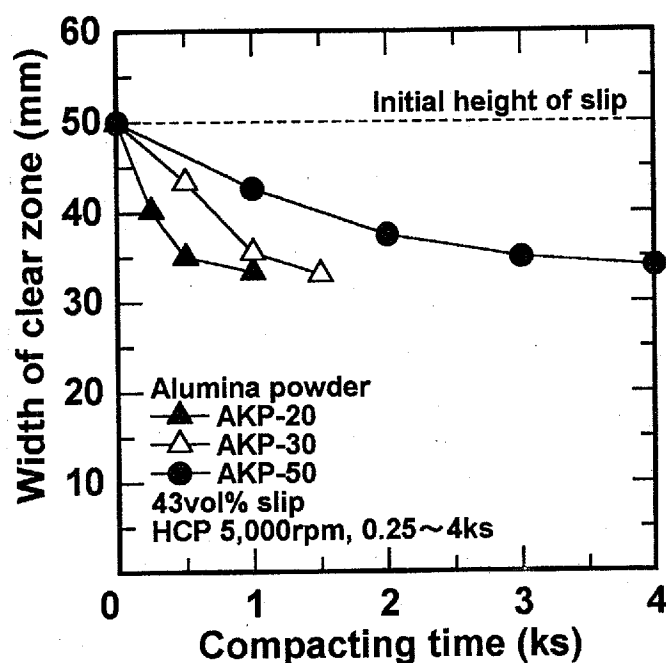


Fig.4.13 Relationship between compacting time and width of clear zone; compacted by HCP at 5,000rpm for 0.25~4ks.

Fig.4.13より、アルミナ粉末の平均粒子径が大きくなるにつれて、各成形時間における上澄み領域幅が大きくなる。また、成形初期に上澄み領域がほぼ直線的に拡大しているのに対して、成形が終了する直前に形成速度が低下している。

(b) 泥漿濃度

次に、アルミナ粉末TM-DARを分散させ、初期濃度を32および23vol%と低く調整した泥漿を使用して、成形回転数5,000rpmで1~4ks間HCPを行った場合の、各成形時間における上澄み領域幅の変化をFig.4.14に示す。

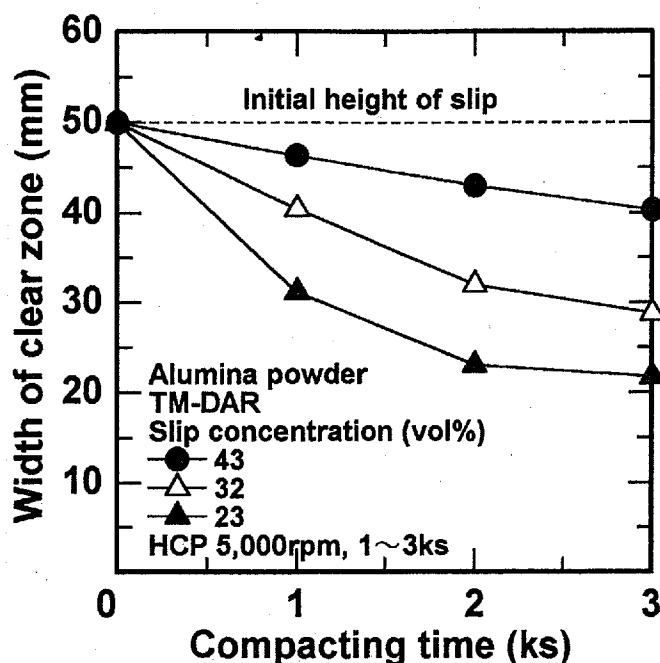


Fig.4.14 Relationship between compacting time and width of clear zone; compacted by HCP at 5,000rpm for 1~4ks.

Fig.4.14より、泥漿濃度が低くなるにつれて、各成形時間における上澄み領域幅が大きくなっている。また、この場合にも成形初期に上澄み領域がほぼ直線的に拡大しているのに対して、成形が終了する直前で形成速度が低下している。

(c) 成形回転数

平均粒子径の異なるアルミナ粉末AKP-50(0.2 μ m)、AKP-30(0.34 μ m)およびAKP-20(0.54 μ m)を分散させ、初期濃度を43vol%に調整した泥漿を使用し、成形回転数3,000rpmでHCPを1~3ks間行った場合の、各成形時間における上澄み領域幅の変化をFig.4.15に示す

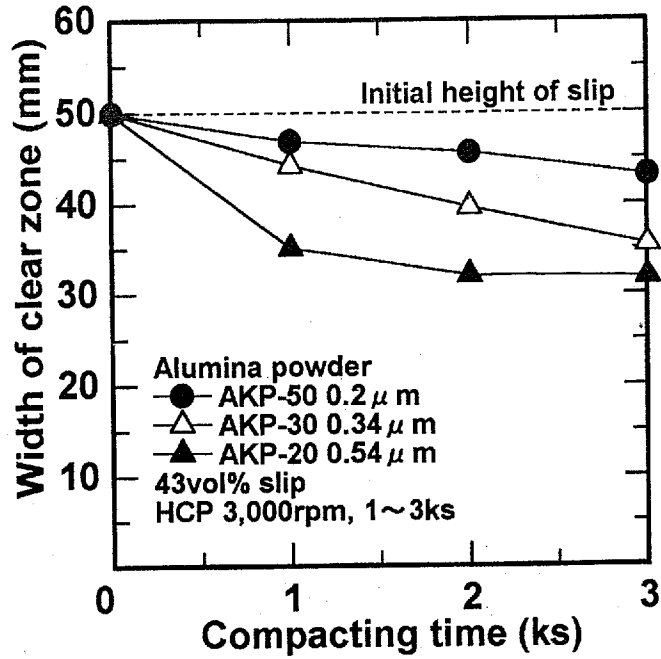


Fig.4.15 Relationship between compacting time and width of clear zone; compacted by HCP at 3,000rpm for 1~3ks.

Fig.4.15より、粒子径の異なるいずれのアルミナ粉末を使用した場合にも、成形回転数を3,000rpmと低く設定することによって、上澄み領域形成速度が低下している。

4.4 圧密領域の形成挙動

4.4.1 圧密領域の形成に影響をおよぼす因子の検討

4.2の結果を使用して、原料粉末、泥漿濃度および成形回転数が、圧密領域高さの時間変化におよぼす影響を検討する。

(a)原料粉末

平均粒子径の異なるアルミナ粉末AKP-50(0.2 μ m)、AKP-30(0.34 μ m)およびAKP-20(0.54 μ m)を分散させ、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用して、成形回転数5,000rpmで0.25~4ks間HCPを行った場合の、各成形時間における圧密領域高さの変化をFig.4.16に示す。

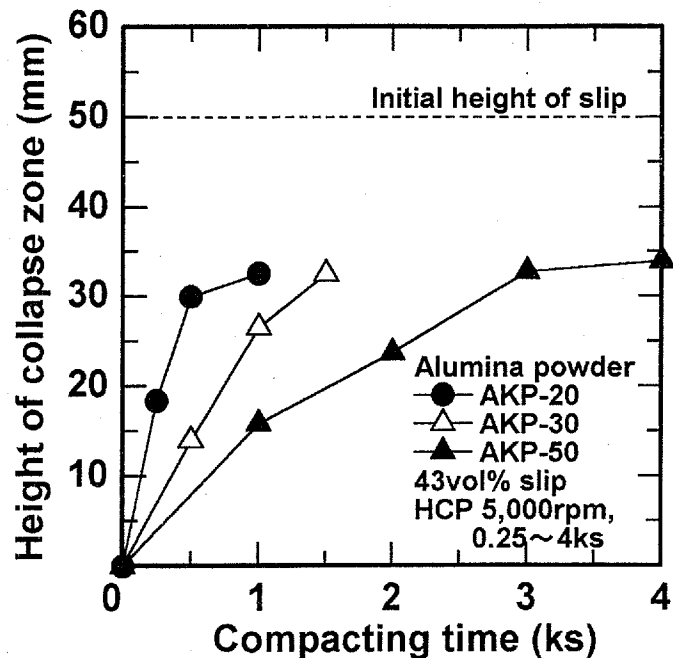


Fig.4.16 Relationship between compacting time and height of collapse zone; compacted by HCP at 5,000rpm for 0.25~4ks.

Fig.4.16より、原料粉末の粒子径が大きくなるにつれて、各成形時間における圧密領域高さが大きくなっており、平均粒子径が0.54 μ mのアルミナ粉末AKP-20を使用した時に最も高い値をとっている。

(b) 泥漿濃度

アルミナ粉末TM-DARを分散させ、泥漿濃度を50,32および23vol%に調整した泥漿を用いて、成形回転数5,000rpmで1~4ks間HCPを行った場合の、各成形時間において圧密領域高さの変化をFig.4.17に示す。

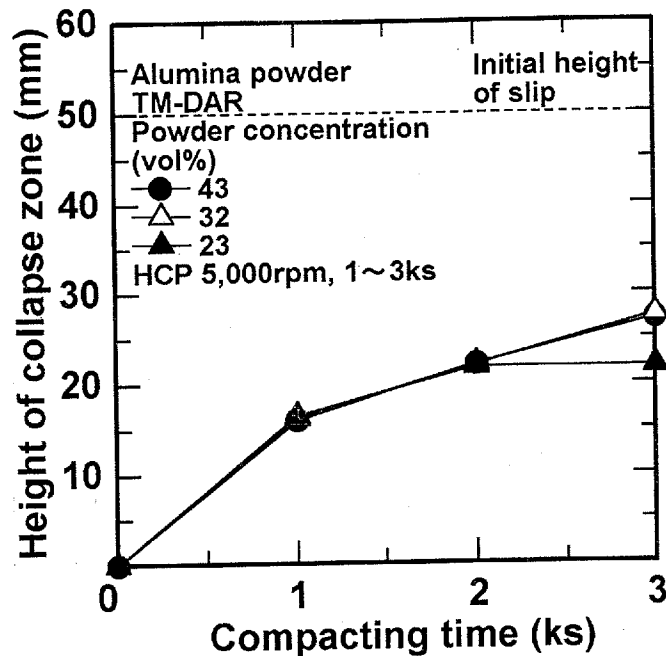


Fig.4.17 Relationship between compacting time and height of collapse zone; compacted by HCP at 5,000rpm for 1~4ks.

Fig.4.17より、泥漿の初期濃度に変化しても、各成形時間における圧密領域高さに変化は見られず、上澄み領域の形成挙動とは異なった傾向を示す。しかし、成形が終了する直前で形成速度が低下している点では同様の傾向を示している。

(c) 成形回転数

平均粒子径の異なるアルミナ粉末AKP-50(0.2 μ m)、AKP-30(0.34 μ m)およびAKP-20(0.54 μ m)を分散させ、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用し、成形回転数を3,000rpmと低く設定してHCPを1~3ks間行った場合の、各成形時間における圧密領域幅の変化をFig.4.18に示す。

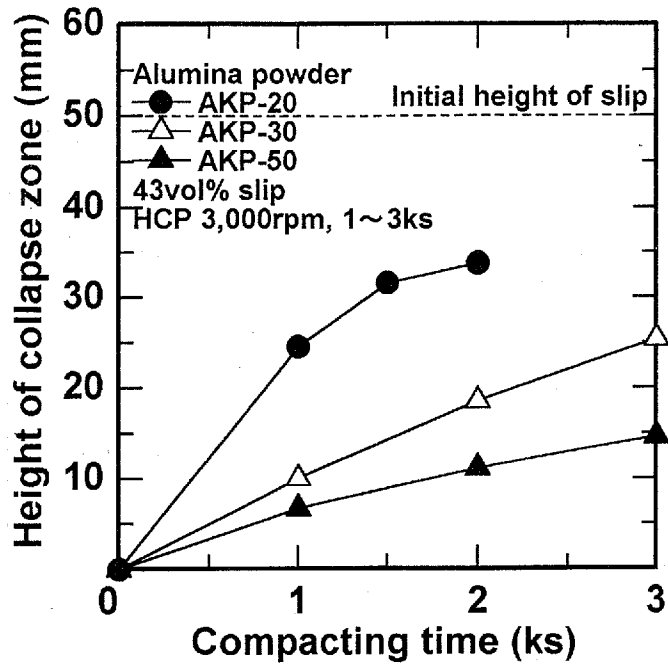


Fig.4.18 Relationship between compacting time and height of collapse zone; compacted by HCP at 3,000rpm for 1~3ks.

Fig.4.18より、いずれのアルミナ粉末を使用した場合にも、成形回転数を3,000rpmと低く設定することによって、圧密領域の高さが低下している。

4.5 考察

4.5.1 成形途中の泥漿の挙動に関する検討

4.2.2で得られた結果から、原料粉末、泥漿濃度、成形回転数および成形時間が沈降領域の泥漿濃度分布におよぼす影響を検討する。ここでは、成形途中の泥漿に着目するために、沈降領域の最下部を基準高さ0とする。まず、Fig.4.3, Fig.4.4およびFig.4.5の結果を整理して、成形時間と泥漿濃度分布の関係をFig.4.19に示す。

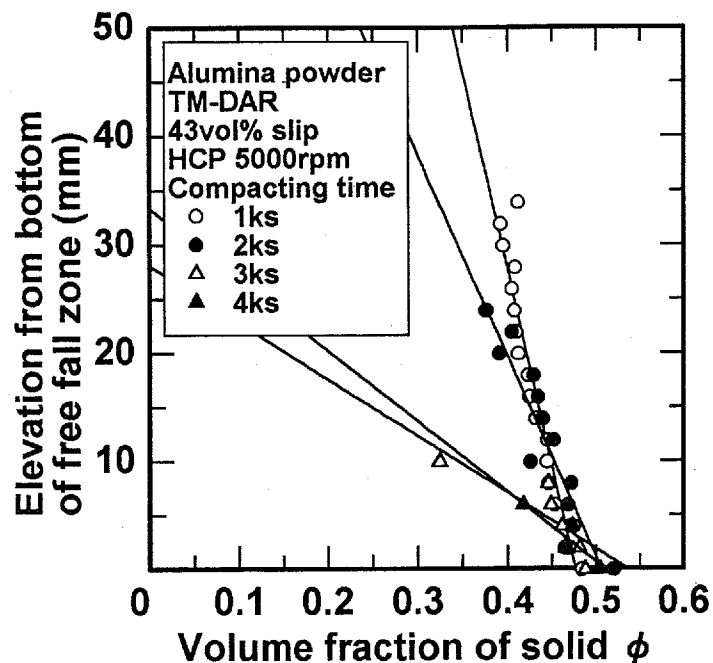


Fig.4.19 Relationship between volume fraction of solid and distance from the bottom of free fall zone.

Fig.4.19より、成形時間が長くなるにつれて、上澄みおよび圧密領域が拡大し、沈降領域が狭くなっている。また、成形時間の増加にともなって濃度勾配が大きくなっているが、沈降領域最下部における泥漿濃度には大きな変化はなく、ほぼ同一濃度の泥漿が沈降領域の最下部から圧密されていき、成形が進行していると考えられる。

次に, Fig.4.6, Fig.4.7およびFig.4.8の結果を整理して, 原料粉末と泥漿濃度分布の関係をFig.4.20に示す.

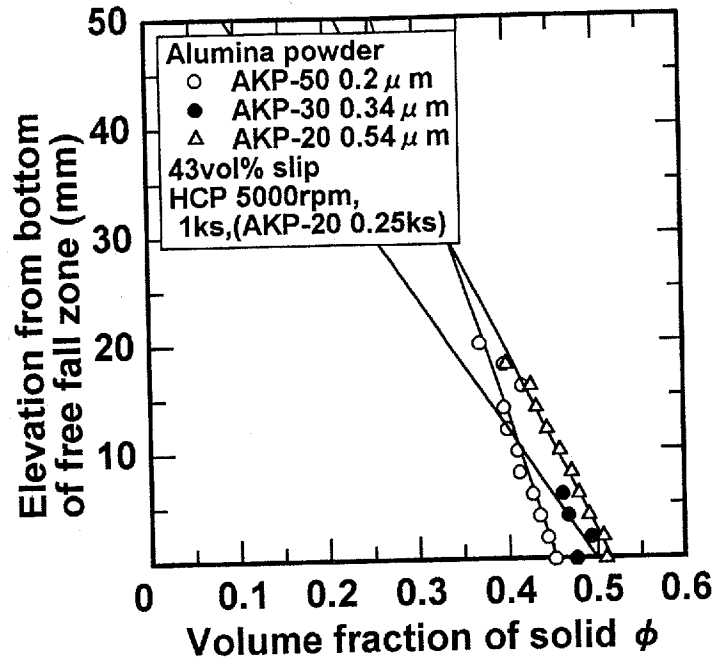


Fig.4.20 Relationship between volume fraction of solid and distance from the bottom of free fall zone.

Fig.4.20より, 原料粉末の粒子径が大きくなるのにもなって, 上澄みおよび圧密領域が大きくなり, 沈降領域幅がより減少しているが, その濃度分布はFig.4.19の結果とほとんど違いがなく, 同様の傾向を示している.

また，成形回転数の影響を調査するためにFig.4.3およびFig.4.12の結果を整理してFig.4.21に示す．これより，成形回転数の低下にともなって，上澄みおよび圧密領域高さが小さくなっているが，沈降領域の泥漿濃度分布に大きな違いは見られない．

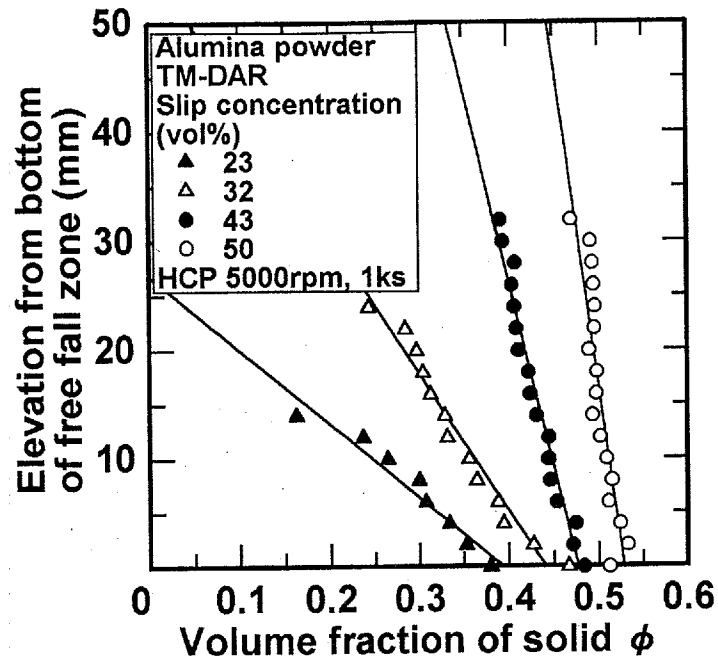


Fig.4.21 Relationship between volume fraction of solid and distance from the bottom of free fall zone.

以上の結果より，成形時間，原料粉末の平均粒子径および成形回転数は，上澄みおよび圧密領域の形成速度に影響を与えるが，泥漿挙動にはほとんど変化が見られないことから，上述の条件を変更してHCPを行っても，泥漿中の粒子は同様の挙動を示して成形が進行していると考えられる．

しかしながら、泥漿の初期濃度を变化させた場合は異なる傾向を持ち、Fig.4.9、Fig.4.10およびFig.4.11の結果を整理すると、Fig.4.22に示すように沈降領域最下部の泥漿濃度、および泥漿濃度勾配に違いが見られ、他条件を変化させた時とは異なった傾向を示している。そこで、沈降領域の泥漿濃度分布に着目して検討を行う。

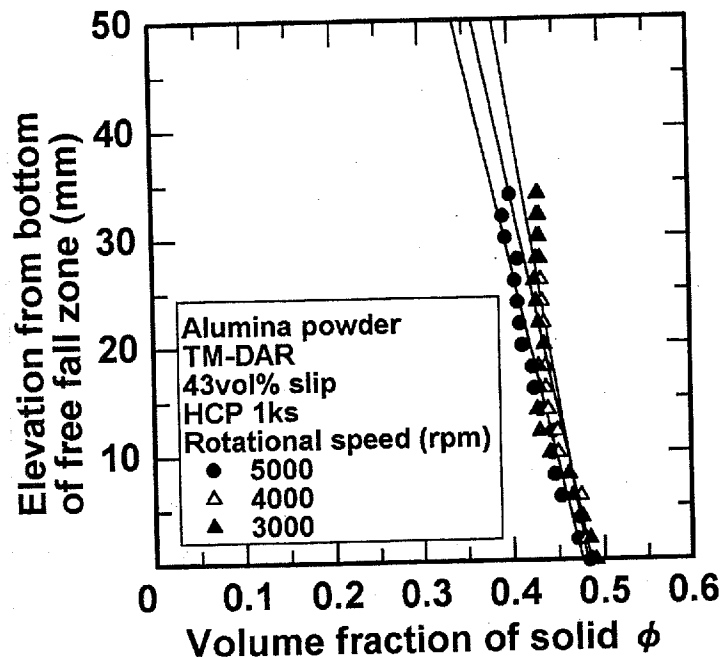


Fig.4.22 Relationship between volume fraction of solid and distance from the bottom of free fall zone.

Fig.4.22より、濃度を43vol%に調整した泥漿を使用した場合、多少の濃度勾配を生じており、沈降領域最下部の泥漿濃度が約50vol%まで増加している。この50vol%という濃度は3.2.1で述べた泥漿の固体限界濃度にほぼ相当しており、この濃度に到達した泥漿では粒子同士が接触を始め、物理的に絡み合ったネットワーク構造を持つことによって流動性が消滅すると考えられる。これは、濃度をより高く50vol%に調整した泥漿でも同様のことがいえ、50vol%以上の濃度上昇は見られない。すなわち、成形途中の泥漿は沈降領域の最下部から順次約50vol%まで濃縮された後、圧密領域に遷移していくと考えられる。

一方、濃度が32vol%以下と低い泥漿を使用した場合、Fig.4.22に示すように沈降領域における泥漿濃度勾配が大きくなっている。しかし、沈降領域最下部の泥漿濃度は、初期濃度が23vol%の場合を除いて、いずれも約50vol%前後の値をとっている。

つまり、いずれの初期濃度を持つ泥漿に関しても、沈降領域の最下部の泥漿濃度が約50vol%になる様な濃度勾配を生じ、その形状を保持しながら成形が進行していくと考えられる。

以上のことから、沈降領域の泥漿濃度勾配は、次に示すFig.4.23のように生じており、4.3.1(b)の結果から考慮すると、泥漿中のアルミナ粒子の沈降速度は下部に近づくほど低下すると考えられる。

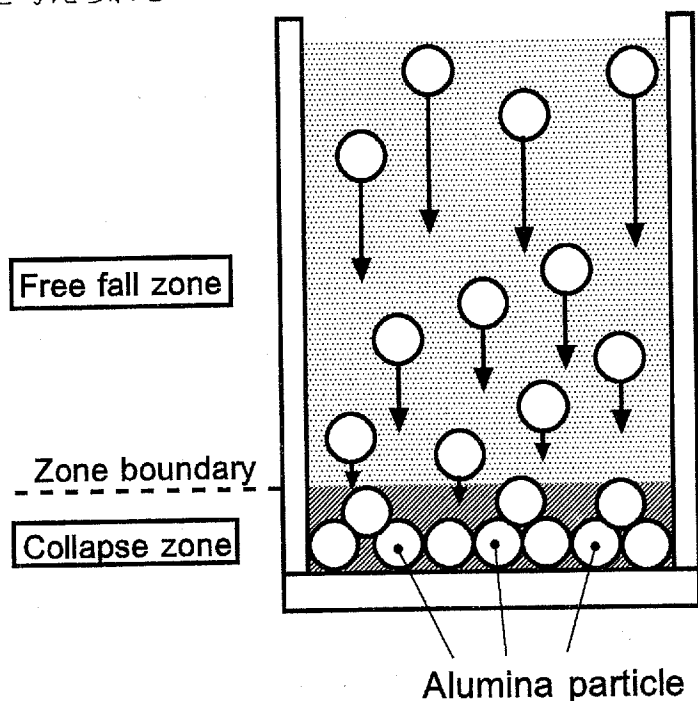


Fig.4.23 Schematic illustration of falling velocity of alumina particle at each distance from bottom of free fall zone.

4.5.2 上澄み領域の形成速度に関する検討

Fig.4.24に示すように、沈降領域の最頂部に存在するアルミナ粒子が沈降するのにもなって、上澄み領域と沈降領域の境界線は降下する。

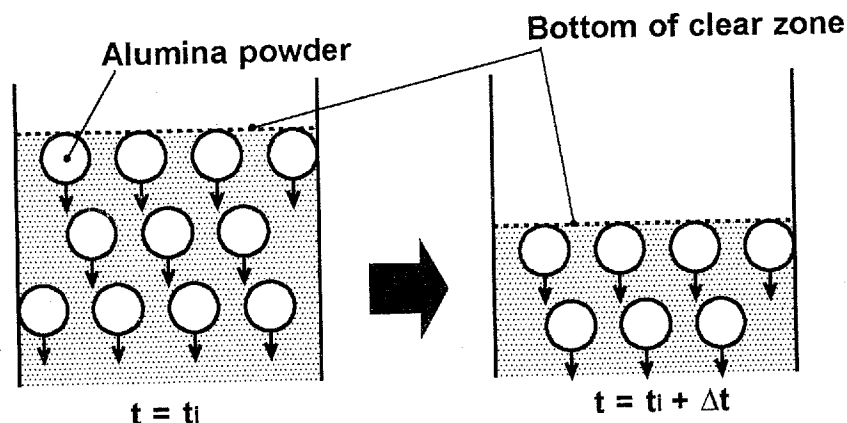


Fig.4.24 Schematic illustration of relationship between clear zone boundary and alumina particle in the top of free fall zone.

すなわち、上澄み領域形成速度は沈降領域の最頂部に存在するアルミナ粒子の沈降速度と等価に扱うことができると考えられる。そこで4.3の結果から、泥漿調製条件および成形条件が上澄み領域形成速度におよぼす影響を調査することによって、泥漿中に存在しているアルミナ粒子の沈降速度が、どのような因子に律則され変化するかを検討する。ここで、泥漿の初期濃度によっては、時間の経過とともに沈降領域の最頂部における濃度が変化するものがあつたため、成形初期0~1ksにおける上澄み領域幅を、単位時間1ksにおける上澄み領域形成速度とする。

まず、原料粉末の平均粒子径を横軸にとり、上澄み領域形成速度を縦軸にとった時の結果をFig.4.25に示す。

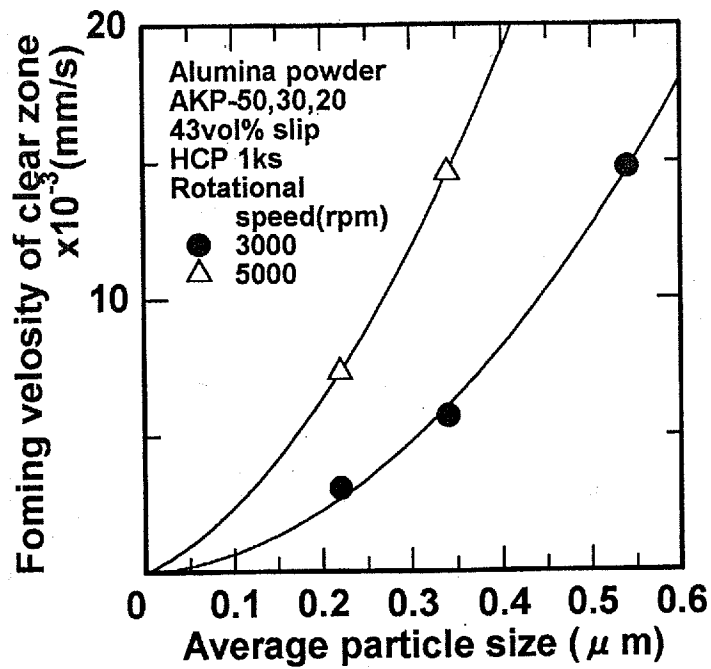


Fig.4.25 Relationship between average particle size and forming velocity of clear zone.

Fig.4.25より、いずれの成形回転数を用いてHCPを行った場合にも、原料粉末の平均粒子径が大きくなるのにもとない、上澄み領域の形成速度が二次関数的に上昇する。

次に、泥漿濃度を横軸にとり、上澄み領域の形成速度を縦軸にとった時の結果を Fig.4.26に示す。

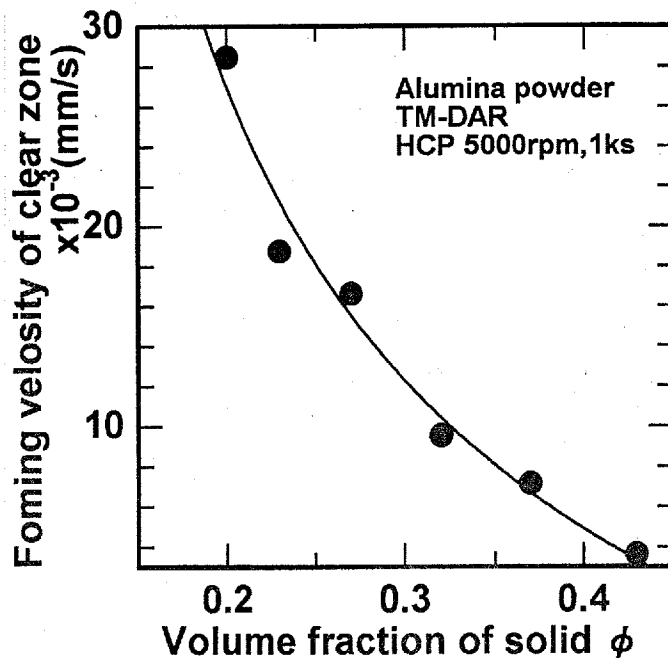


Fig.4.26 Relationship between slip concentration and forming velocity of clear zone.

Fig.4.26より、上澄み領域の形成速度が、泥漿濃度の増加にともなってほぼ反比例的に低下している。

また、成形回転数を横軸に、上澄み領域形成速度を縦軸にとった時の結果をFig.4.27に示す。

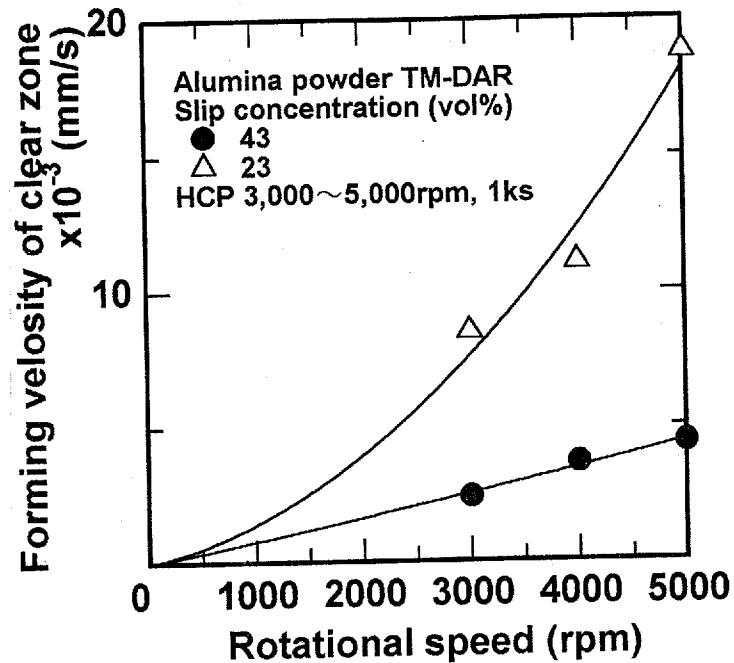


Fig.4.27 Relationship between rotational speed and forming velocity of clear zone.

Fig.4.27より、平均粒子径の場合と同様に、成形回転数の増加にともなって、上澄み領域形成速度が二次関数的に大きくなっている。

以上のことから、本研究で使用している泥漿に関して、アルミナ粒子の沈降速度は、次に示す式4.1の様な依存性を持つと考えられる。

$$v_c \propto \frac{D_p^2 N^2}{\phi} \quad (4.1)$$

v_c : アルミナ粒子沈降速度

D_p : 平均粒子径

N : 成形回転数

ϕ : 泥漿濃度

一般的に、溶媒中に存在する粒子の沈降速度は、式4.2に示すStokesの式(Stokes' law)で表される。この式は、液体中に存在する粒子の間に引力および斥力のような干渉力が働くことのない希薄な液体、つまりニュートン流体(Newtonian liquid)中に存在する粒子の移動速度を示しており、その粒子に働く浮力、重力および流体による抗力が考慮されている¹⁷⁾。

$$v_{ms} = \frac{(\rho_p - \rho_w) D_p^2 r_r \omega^2}{18\eta} \quad (4.2)$$

ρ_p : 粒子密度

r_r : ロータ半径

ρ_w : 溶媒密度

ω : 角速度

D_p : 平均粒子径

η : 溶媒粘度

本研究で使用している泥漿は最も濃度の低いものでも23vol%と、ニュートン流体と比較すると非常に高い。このような高濃度泥漿では、泥漿中に存在する粒子の間に干渉力が働き、粒子がそれぞれ相互作用を受けることから¹⁸⁾、その移動速度に対してStokesの式をそのままの形で適用することはできない。しかし、Fig.4.25の結果から高濃度泥漿を使用した場合にも、平均粒子径に関しては、Stokesの式と全く同様の依存性を持ち、アルミナ粒子の沈降速度が決定されていると考えられる。

さらに、成形回転数と泥漿内部に存在するアルミナ粒子に負荷される重力加速度の関係は次に示す式4.3で表されることから、アルミナ粒子の沈降速度は重力加速度に比例しており、成形回転数に関してもStokesの式と同様の依存性を持っている。

$$g_c = r_r \left(\frac{2\pi}{60} \right)^2 N^2 \quad (4.3)$$

g_c : 遠心加速度

r_r : ロータ半径

N : 成形回転数

また、3.2.1の結果から、泥漿濃度を变化させた時に泥漿粘度が変化することが明らかになっている。そこで、横軸に各濃度における泥漿粘度をとり、上澄み領域形成速度との関係を比較した結果をFig.4.28に示す。ここでアルミナ粒子の沈降速度は、4.3の結果から非常に小さいと考えられることから、すべての濃度の泥漿について粘

度測定が可能であった中で、最もずり速度が小さい $19.2s^{-1}$ の時に測定された値を使用する。

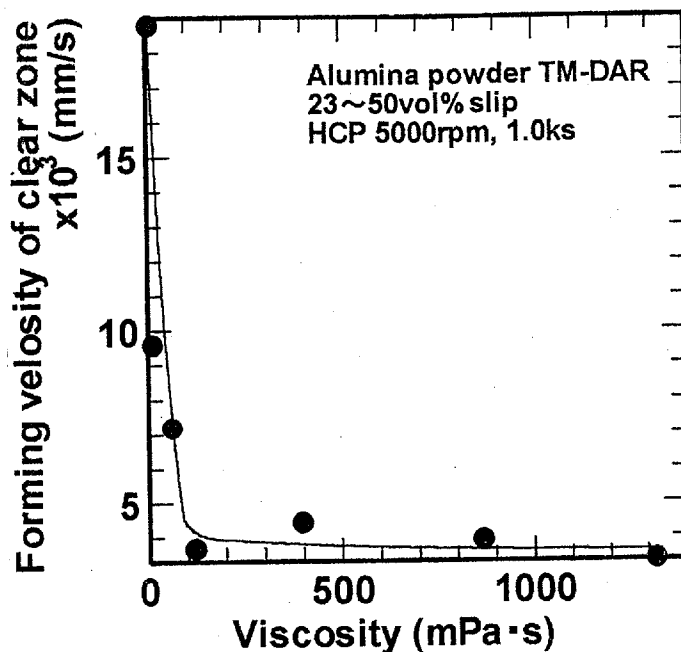


Fig.4.28 Relationship between viscosity and forming velocity of clear zone.

Fig.4.28より、泥漿粘度の増加にともなって、ほぼ反比例的に上澄み領域形成速度が低下していることから、式4.1の分母にある泥漿濃度 ϕ を泥漿粘度 η に置き換えることができる。これは、定性的にStokesの式と同様の依存性を示していることから、各濃度を持つ泥漿中に存在するアルミナ粒子の沈降速度をStokesの式を用いて、整理することが可能であると考えられる。

そこで既知の値、アルミナ粒子の密度 $3.987g/cm^3$ 、溶媒密度 $1.00g/cm^3$ 、平均粒子径 $0.22\mu m$ 、ロータ半径 $120mm$ 、成形回転数 $5,000rpm$ および泥漿濃度 $23\sim 50vol\%$ における泥漿粘度をStokesの式に代入し、算出した粒子の沈降速度をそれぞれ実測値と比較する。泥漿粘度としては、先程述べた各濃度における泥漿粘度を使用することとし、いずれの泥漿濃度においても粘度の測定が可能だったなかで、最も低いずり速度である $19.2s^{-1}$ の時の泥漿粘度を用いる。算出した粒子の沈降速度、および実測した上澄み領域形成速度を比較した結果をFig.4.29に示す。

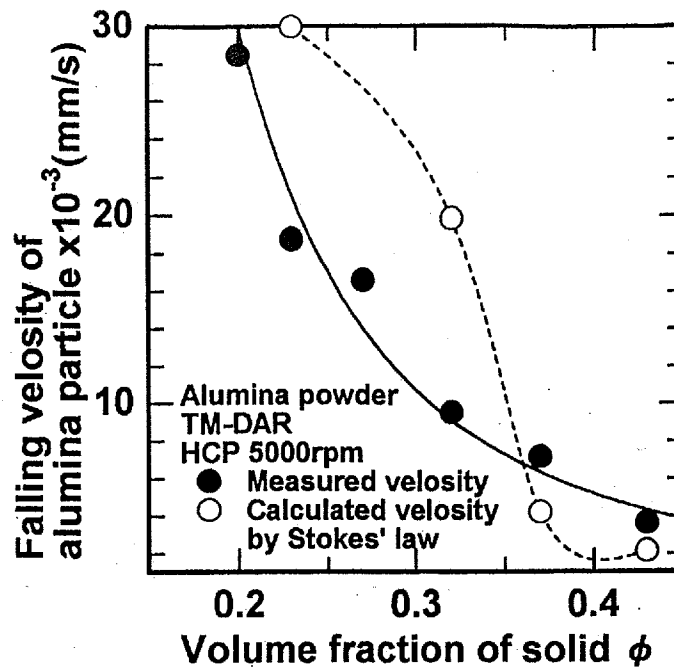


Fig.4.29 Relationship between calculated velocity and measured velocity of clear zone.

これより、低濃度泥漿の場合に、Stokesの式を用いて算出した粒子沈降速度は、実測した上澄み領域形成速度に比べてかなり大きく、逆に高濃度泥漿ではStokesの式による計算値が実測値より低い値をとっている。この原因について、沈降領域最頂部の泥漿濃度変化およびレオロジ特性などを考慮しても、矛盾点が多く不明確であり、本研究で使用している泥漿に関して、泥漿粘度および他の定数をStokesの式に直接的に代入することによって、アルミナ粒子の沈降速度を導出するのは困難である。

そこで、各濃度を持つ泥漿中に存在する粒子の沈降速度を予測する方法として、もう一つの方法を導入することにする。MaudeおよびWhitmore¹⁹⁾は、泥漿濃度が粒子の沈降速度におよぼす影響を実験的に調査し、Stokesの式に泥漿濃度に関する関数を組み合わせた形の粒子沈降速度式(式4.4)を導出している。そこで、次に本実験の結果が、これと同様の形で表されるかを検討する。式4.4は両辺に自然対数をとることによって、式4.5のように表すことができる。

$$v = v_{ms} (1-\phi)^\beta \quad (4.4)$$

$$\ln v = \ln v_{ms} + \beta \ln(1-\phi) \quad (4.5)$$

v : 粒子沈降速度

v_{ms} : ストークスの式から算出した粒子沈降速度

ϕ : 泥漿濃度

β : 泥漿によって決定される定数

まず、アルミナ粒子の密度 3.987g/cm^3 、溶媒密度 1.00g/cm^3 、平均粒子径 $0.22\mu\text{m}$ 、ロータ半径 120mm 、成形回転数 $5,000\text{rpm}$ および水の粘度 $1.002\text{mPa}\cdot\text{s}$ をStokesの式に代入することによって、ニュートン流体中に存在する粒子の沈降速度 v_{ms} を算出する。その結果、ニュートン流体中に存在する粒子の沈降速度 v_{ms} は $268.5 \times 10^{-3}\text{mm/s}$ となり、実測されたアルミナ粒子の沈降速度と比較すると非常に高いことが分かる。

本研究で使用している泥漿に関して、式4.4中の β を導出するために、Fig.4.26の横軸に $(1-\phi)$ をとった結果を両対数グラフでFig.4.30に示す。

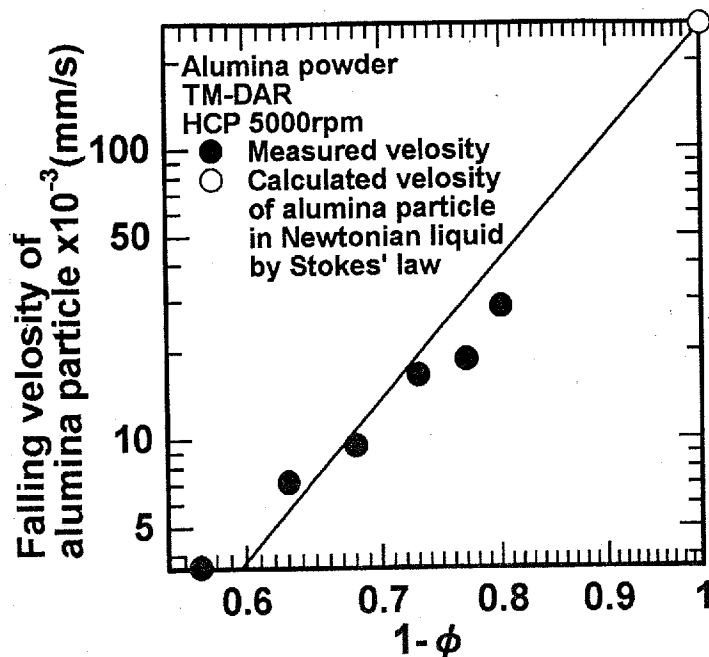


Fig.4.30 Relationship between water concentration and falling velocity of alumina particle.

Fig.4.30で示した上澄み領域形成速度，および算出したニュートン流体中における粒子沈降速度 $268.5 \times 10^3 \text{ mm/s}$ を，最小二乗法を用いてべき関数で近似することによって，式4.5中の傾き β が8.3と得られ，この時の相関係数は0.98と非常に高い値をとる．

これは平均粒子径0.22mmのアルミナ粉末を使用し，成形回転数5,000rpmでHCPを行ったときの結果である．したがって，他の条件を考慮することによって，HCPを行った時のアルミナ粒子の沈降速度式は，原料粒子径，泥漿濃度および成形回転数を用いて式4.6で表すことができると考えられる．

$$v = 268.5 \left(\frac{N}{5000} \right)^2 \left(\frac{D_p}{0.22} \right)^2 (1-\phi)^{8.3} \quad (4.6)$$

4.5.3 圧密領域の形成速度に関する検討

本節では4.4および4.5.2の結果を利用し、成形条件が圧密領域形成速度におよぼす影響を定量的に評価するとともに、上澄み領域の形成速度との関連性を検討する。ここでも、泥漿の初期濃度によっては成形時間の増加にともなって、沈降領域の最下部における濃度に変化するものがあったため、4.5.2と同様に成形初期0~1ksにおける圧密領域高さを圧密領域形成速度とする。

原料粉末の平均粒子径および成形回転数を横軸にとり、圧密領域形成速度を縦軸にとった時の結果をFig.4.31およびFig.4.32に示す。ここでFig.4.31では、1ks間に成形が完全に終了することのない成形回転数3,000rpmを使用する。

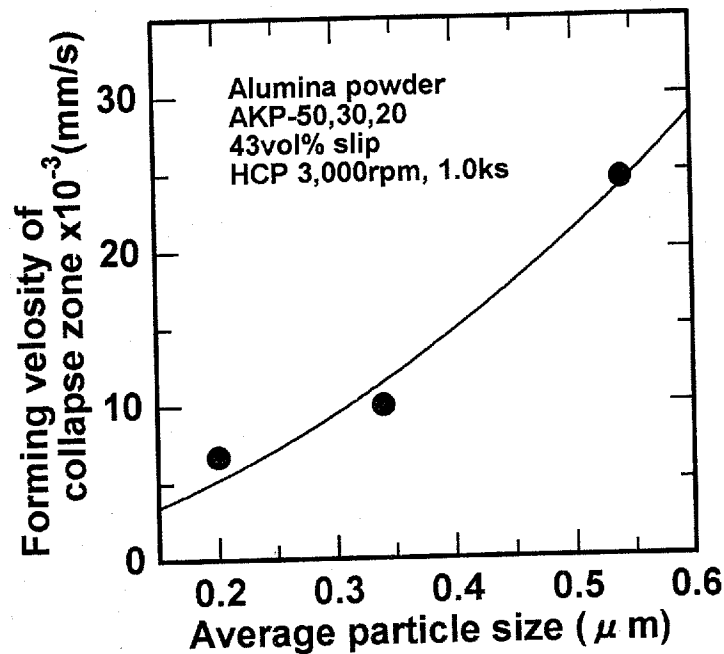


Fig.4.31 Relationship between average particle size of alumina powder and forming velocity of collapse zone.

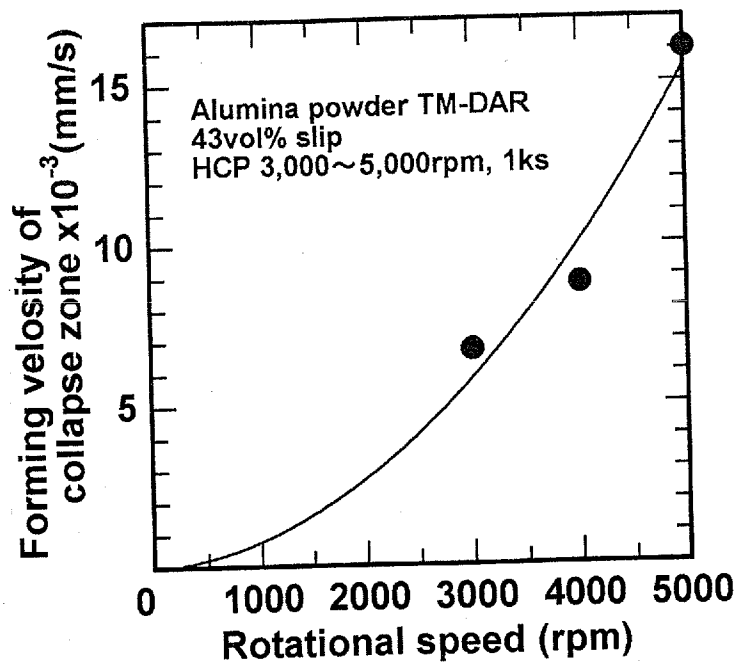


Fig.4.32 Relationship between rotational speed and forming velocity of collapse zone.

Fig.4.31およびFig.4.32より、アルミナ粒子の平均粒子径および成形回転数の増加にともない、圧密領域の形成速度が二次関数的に上昇している。これより、圧密領域の形成速度についても、平均粒子径および成形回転数に関して、上澄み領域の形成速度と同様にStokesの式と同じ依存性を持つと考えられる。

次に泥漿濃度を横軸にとり、成形回転数5,000rpmでHCPを行った時の圧密領域形成速度を縦軸にとった結果をFig.4.33に示す。

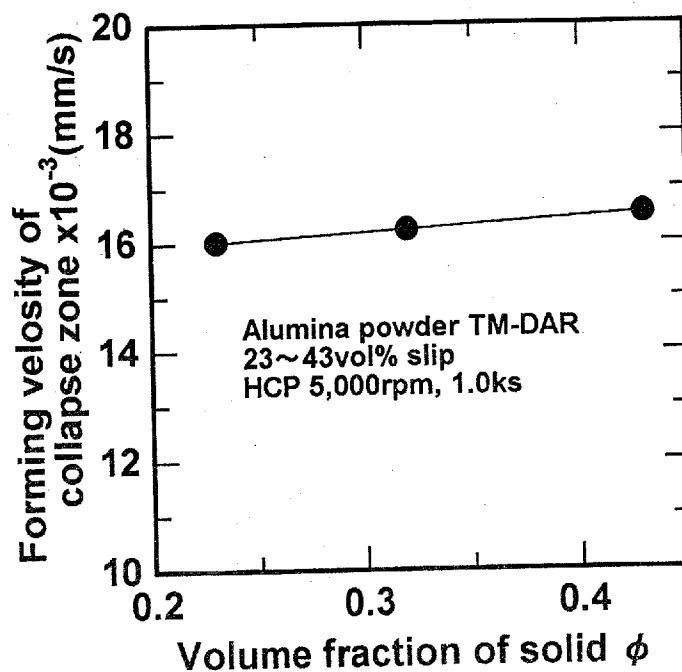


Fig.4.33 Relationship between slip concentration and forming velocity of collapse zone.

Fig.4.33より、泥漿濃度を変化させても、圧密領域の形成速度にほとんど変化は見られない。これは4.2.2で示したように、沈降領域の最下部に存在する泥漿は、初期濃度の異なる泥漿を使用した場合にもほぼ同一濃度の約50vol%にまで濃縮されており、いずれの場合においても大きな違いは見られない。そのために、沈降領域最下部に存在するアルミナ粒子の沈降速度に差が現れず、圧密領域の形成速度に変化が現れなかったと考えられる。つまり、泥漿の初期濃度を変化させても、上澄み領域の形成速度が変化するだけで、圧密領域つまり成形体の形成速度に影響をおよぼさない。また、次章で詳細に述べるとおり、成形体あるいは焼結体特性にも影響を与えないと考えられる。

4.5.1の結果より、沈降領域の最下部における泥漿は濃縮され、約50vol%まで泥漿濃度が増加していた。そこで、濃度50vol%の泥漿内部に存在するアルミナ粒子の沈降速度を式4.6から算出し、実測した圧密領域の形成速度と比較した結果をTable 4.1に示す。

Table 4.1 Relationship between calculated velocity of clear zone at 50vol% slip and measured velocity of collapse zone.

Calculated falling velocity of alumina particles in 50vol% slip $\times 10^{-3}$ (mm/s)	Measured forming velocity of collapse zone $\times 10^{-3}$ (mm/s)
8.4	15.8

Table4.1より、実測した圧密領域の形成速度が、算出した粒子の沈降速度に比べて約2倍程度大きな値をとっている。これは、上澄み領域の形成速度が単なる粒子の沈降速度であるのに対して、圧密領域の形成速度は下部から進行する粒子の堆積速度も同時に考慮しなければならないことが原因となっていると考えられ、両者を等価に扱うことはできないことが分かる。

しかし、圧密領域の形成速度についても、基本的にStokesの式と同様の依存性を示していることを考慮すると、一つの条件に関してHCPを行い、その結果について平均粒子径および成形回転数を考慮することによって、圧密領域の形成速度を予測することが可能になると考えられる。

4.5.4 高速遠心成形法の成形機構

以上の結果より、HCP法ではどのような条件を用いて成形を行った場合にも、成形は基本的に同一の挙動により進行していることが明らかになった。HCP法の成形機構の模式図をFig.4.34に示す。

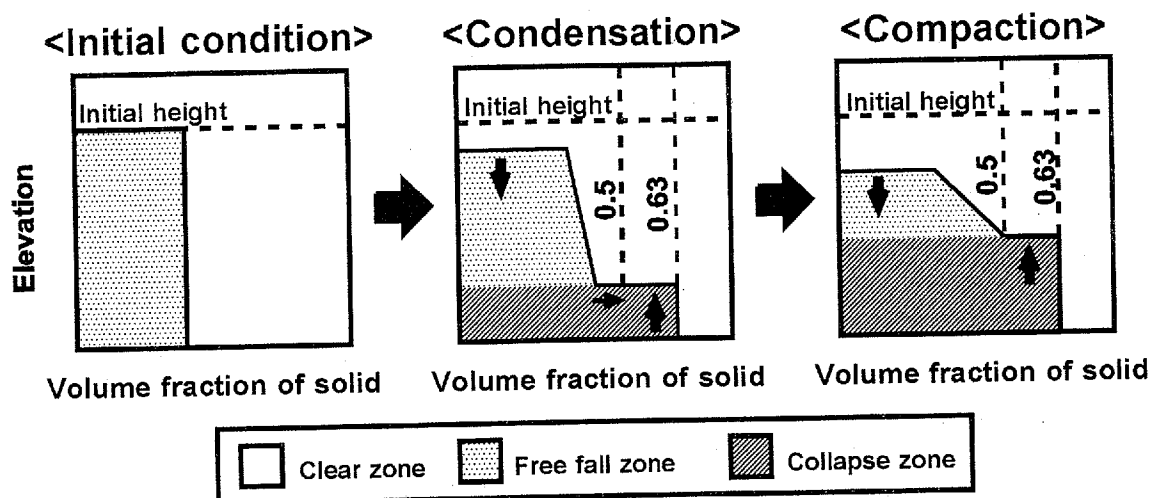


Fig.4.34 Schematic illustration of HCP mechanism.

遠心力が泥漿に負荷されることによって、沈降領域に存在するアルミナ粒子が沈降していき、最下部から順次濃縮され最大で約50vol%までになる。この現象は泥漿の初期濃度に関係なく起こり、泥漿濃度が固体限界濃度である約50vol%に達するまで泥漿は濃縮され続ける。PC法を使用した場合、泥漿濃度を低くすることによって、着肉速度が低下する^{20,21)}ことを考慮すると、HCP法は泥漿の初期状態に対する感受性が低く、汎用性に優れていると考えられる。

これと同時に泥漿の最下部からは圧密領域、最頂部からは上澄み領域が形成されていく。上澄み領域の形成速度つまり沈降領域最頂部に存在するアルミナ粒子の沈降速度は、Stokesの式と同様の依存性を示し、MaudeおよびWhitmoreらの補正を加えることによって、HCP法におけるアルミナ粒子の沈降速度を導出することができる。また、圧密領域についても、原料粉末および成形回転数に関しては、上澄み領域と同様にStokesの式と同じ依存性を持ち、実験的に求めた形成速度から、圧密領域の形成速度を予測することが可能になると考えられる。

以上の結果から、HCP法に関して次のようなことが分かる。

粒子径の違いによって成形に要する時間は変化するが、それ自体がHCP法における成形挙動を変化させることはない。したがって、焼結性に優れた高い機械的特性を持つ焼結体を得るためには、原料粉末を泥漿中に分散させることが可能な限り、微細な粉末を使用することが望まれる。

泥漿濃度に関しては、それ自体が成形体の形成に直接的に影響をおよぼすことはなく、Iga¹³⁾によって成形体特性にもほとんど影響がないことが報告されている。したがって、HCP法には任意の濃度に調整した泥漿を用いることが可能であり、使用する原料粉末によって分散が困難であるのならば、泥漿の濃度を低くすることによって改善を図ることが可能になる。

成形回転数を高く設定することによって、成形体を短時間に得ることが可能になる。高い遠心力は後述するように成形体の粒子充填率を上げ、また成形体中の欠陥を低減させるために極めて有効である。しかし一方で粒度分布の広い原料粉末を使用する場合には、成形回転数を高くすることによって、HCP法特有の遠心分離機能が大きく働き粒度偏析を生じるため、成形回転数に関しては、使用する原料粉末および泥漿調整条件に応じて設定する必要があると考えられる。

第5章 成形条件が成形体、仮焼結体および焼結体特性におよぼす影響

前章では、HCP法における成形条件が成形中の泥漿の挙動におよぼす影響を調査した。本章では成形回転数、成形時間を変化させてHCPを行い、それらの条件が圧密領域すなわち成形体の粒子充填率、仮焼結体および焼結体の特性に、どのような影響をおよぼすのか調査した。また、それらの結果からHCP法において良好な成形体を得るのに必要な条件の導出を行う。

5.1 圧密領域における粒子充填率

従来使用してきた泥漿(原料粉末 TM-DAR, 泥漿濃度 43vol%)を、成形体高さが20mmになるように5.2g金型に装填し、成形回転数を1,000~11,500rpmと変化させて、3ks間HCPを行った時の粒子充填率の変化をFig.5.1(a)に示す。ここで、粒子充填率の測定を行うために、十分な圧密領域の高さが得られるように、成形時間を3ksとした。

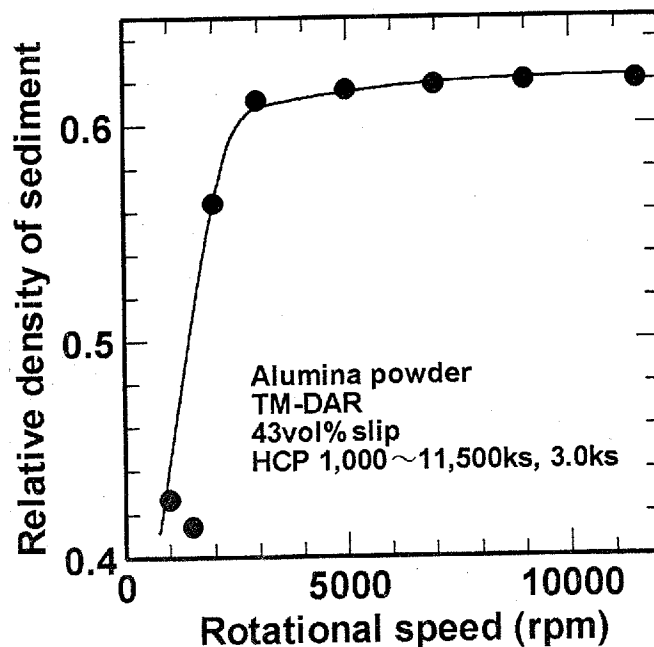


Fig.5.1(a) Relationship between rotational speed and packing efficiency of collapse zone.

Fig.5.1より、成形回転数が1,000~1,500rpmの場合、圧密領域の粒子充填率は40数vol%と非常に低い。成形回転数を高く設定することによって、粒子充填率は急激

に上昇し、成形回転数 3,000rpm の時には約 61vol%の粒子充填率を示す。しかし、それ以降はほぼ一定値を保持している。

成形回転数を 3,000rpm 以上に設定した時の、粒子充填率の変化を詳細に調査した結果を Fig.5.1(b)に示す。これより、成形回転数は 3,000rpm 以上に設定した場合、最高回転数 11,500rpm まで増加させることによって、粒子充填率は 1vol%程度だが上昇することが分かる。

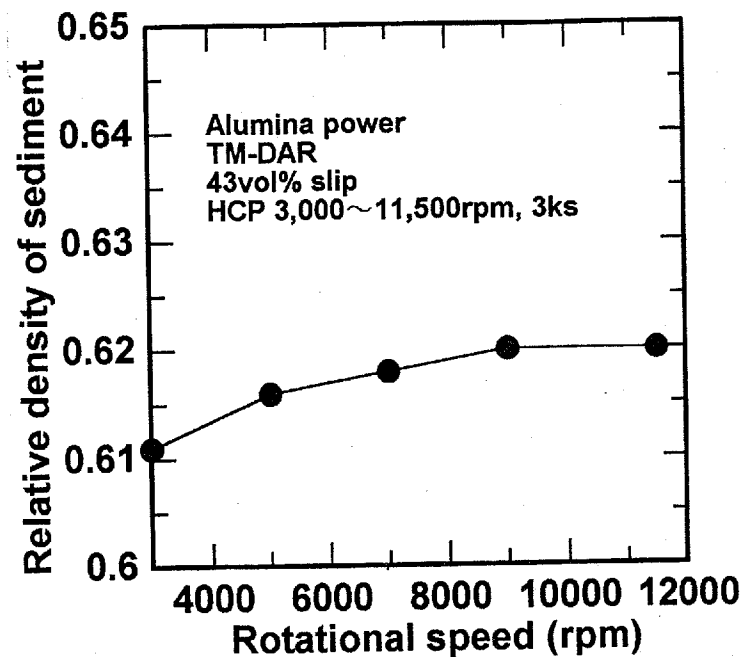


Fig.5.1(b) Relationship between rotational speed and packing efficiency of collapse zone.

次に製法および平均粒子径の異なる原料粉末を使用して、成形回転数 3,000～11,500rpm で HCP を行った場合の粒子充填率の変化を Fig.5.2 に示す。

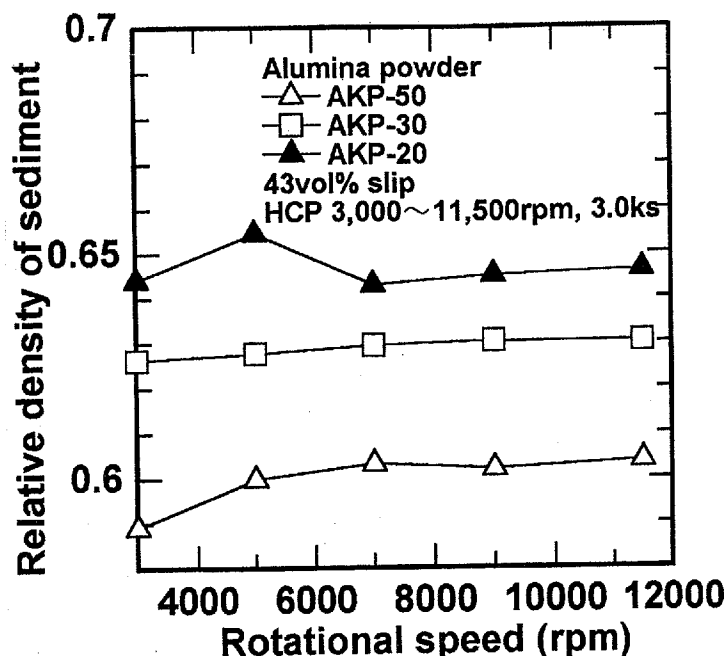


Fig.5.2 Relationship between rotational speed and packing efficiency of collapse zone.

この場合においてもアルミナ粉末 TM-DAR を使用した場合と同様に、成形回転数 3,000rpm で十分に充填された成形体を得られ、成形回転数をそれ以上増加させても粒子充填率は 63vol%以上に増加しない。また、粒子径が大きくなるにつれて、粒子充填率の上昇が見られる。

成形回転数は、後述するように遠心力として成形体に作用するため、成形体に負荷される加圧力に着目して、加圧力をガス圧によって調整することのできる PC 法を用いて同様の実験を行った。HCP 法と同量の泥漿を使用し、ガス圧を 0.1～1MPa まで変化させ 3ks 間 PC を行い、HCP 法と同様の手順で粒子充填率を測定した結果を Fig.5.3 に示す。

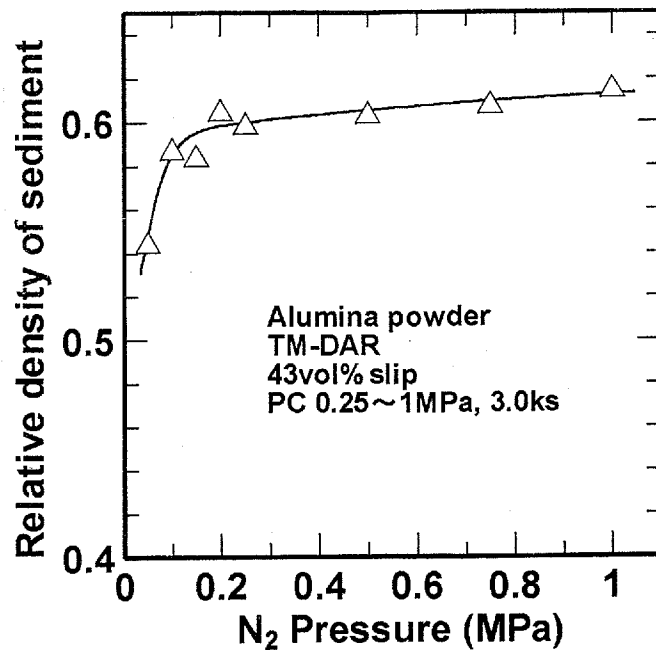


Fig.5.3 Relationship between N₂ pressure and relative density of sediment.

Fig.5.3 より、PC 法を使用した場合にも、圧密領域の粒子充填率が加圧力の増加にともない増加しており、低圧力側で増加量が大きくなっている。

5.2 仮焼結体および焼結体の相対密度

アルミナ粉末 TM-DAR を使用し、成形回転数 800~11,500rpm で HCP を 3.0ks 間行って得られた成形体を仮焼結し、仮焼結体の相対密度を測定した結果を Fig.5.4 に示す。

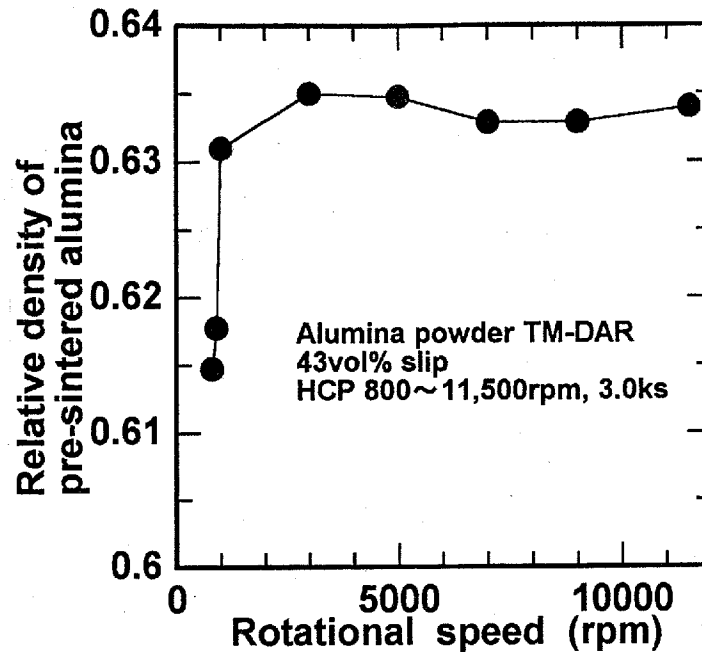


Fig.5.4 Relationship between rotational speed and relative density of pre-sintered alumina.

成形回転数が 800~900rpm の時、仮焼結体密度が 61~62%と低いが、1000rpm 以降では仮焼結体密度は 63~63.5%と十分に高くなり、ほぼ一定値を示している。

次に、成形時間と仮焼結体密度の関係を Fig.5.5 に示す。

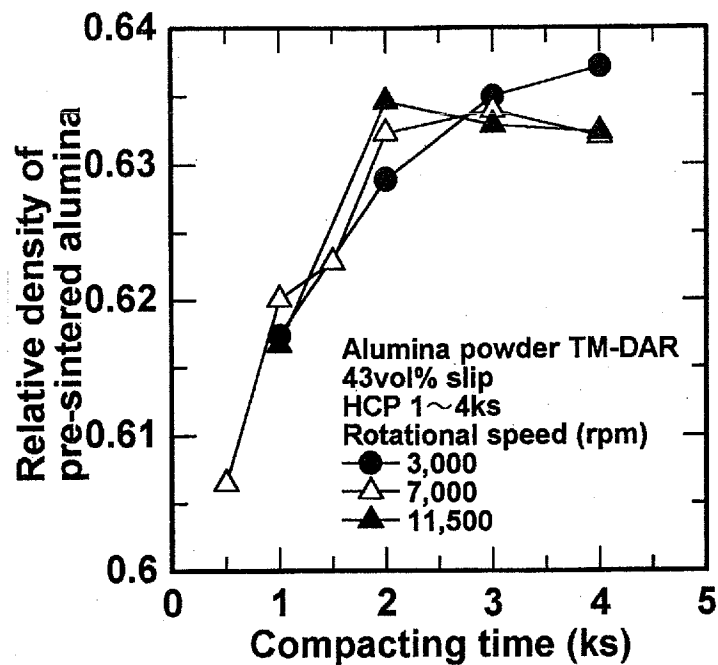


Fig.5.5 Relationship between compacting time and relative density of pre-sintered alumina.

いずれの成形回転数の場合も同様に、成形時間が 0.5~1.5ks までは仮焼結体密度が低い。また、成形時間が 2ks 以上になると十分な密度が得られ、その後は成形時間を長く設定しても、仮焼結体密度に大きな変化は見られない。

5.3 焼結体硬さ

成形回転数を 800~11,500rpm に設定して HCP を行った試料を焼結した後、得られた試料について、底部からの距離が 1, 20, 40mm と異なる横断面について硬さを測定した結果を Fig.5.6 に示す。

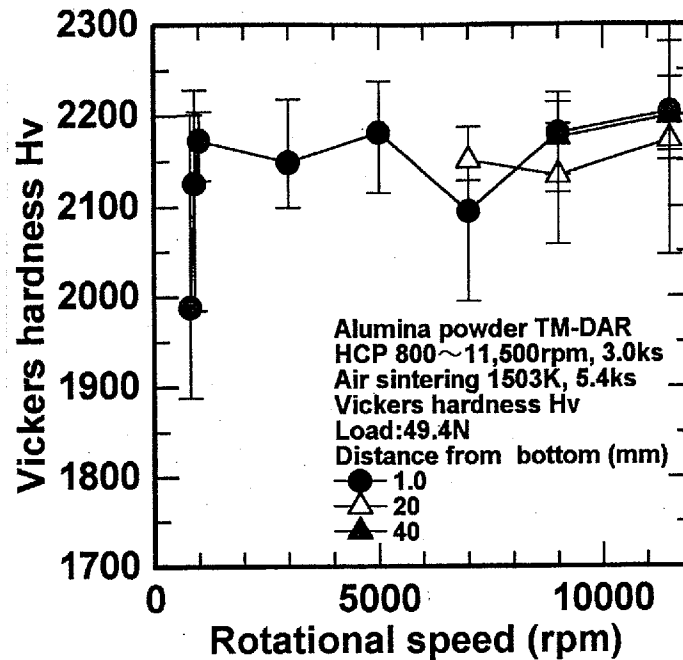


Fig.5.6 Relationship between rotational speed and Vickers hardness of cross section of sintered alumina compacted by HCP at 800~11,500rpm for 3ks.

Fig.5.6 より、成形回転数が 800rpm の場合に硬さが低くなる。しかし、成形回転数を 1,000rpm 以上に設定して HCP を行った試料ではほとんど変化が見られず、Hv2150 でほぼ一定の値を示す。また、試料底面からの距離の違いによる硬さの変化もほとんど見られない。

5.4 考察

5.4.1 圧密領域における圧密挙動に関する検討

一般的に、成形体組織は圧密領域すなわち成形直後の粒子充填状況によって決定される。そして成形体組織の特性は乾燥、脱ろうおよび焼結後にも影響をおよぼし、最終的な焼結体の機械的特性にも大きな影響を与える^{22~24)}。HCP法を使用した場合、Fig.5.1で述べたように成形回転数によって成形体粒子充填率に大きな変化が現れる。そこで、本節では成形条件と成形体の粒子充填率の関係を検討する。

成形途中、外部から負荷される様々な応力によって、泥漿中に存在する粒子が型底部に沈降・圧密される現象に関して、Millerら⁷⁾、Buscallら⁸⁾および Bergströmら^{9,10)}は、圧縮降伏応力モデル(Compressive yield stress model)を検討している。

圧縮降伏応力モデルでは、粒子間の相互干渉力を持つ系を考慮しており、粒子間距離が短くなるのにもなって、粒子間の反発力が大きくなる^{7~10)}とされている。つまり、成形中に泥漿の体積濃度がある一定値まで上昇すると、粒子自体の沈降は終了し、粒子間力の働きによって生じる応力が、成形時に外部から与えている応力と等しくなり平衡状態をとる。この応力を圧縮降伏応力(Compressive yield stress, $P_y(\phi)$)といい、圧縮降伏応力は泥漿中の粒子体積濃度で一意的に表される^{7~10)}。

本研究で使用している泥漿に関しても、圧密領域が圧縮降伏応力モデルに従って圧密されている場合、その形成方法には影響を受けず、成形途中に外部から負荷される加圧力のみによって、粒子充填率が一意的に決定されているはずである。

Fig.5.7に示すようにHCPとPC法の成形機構はまったく異なり、HCP法が高速回転によって生じる遠心力によって、アルミナ粒子を沈降させ成形を行うのに対して、PC法は窒素ガスを使用して、強制的に泥漿中の水分を排出することによって成形体を得る。

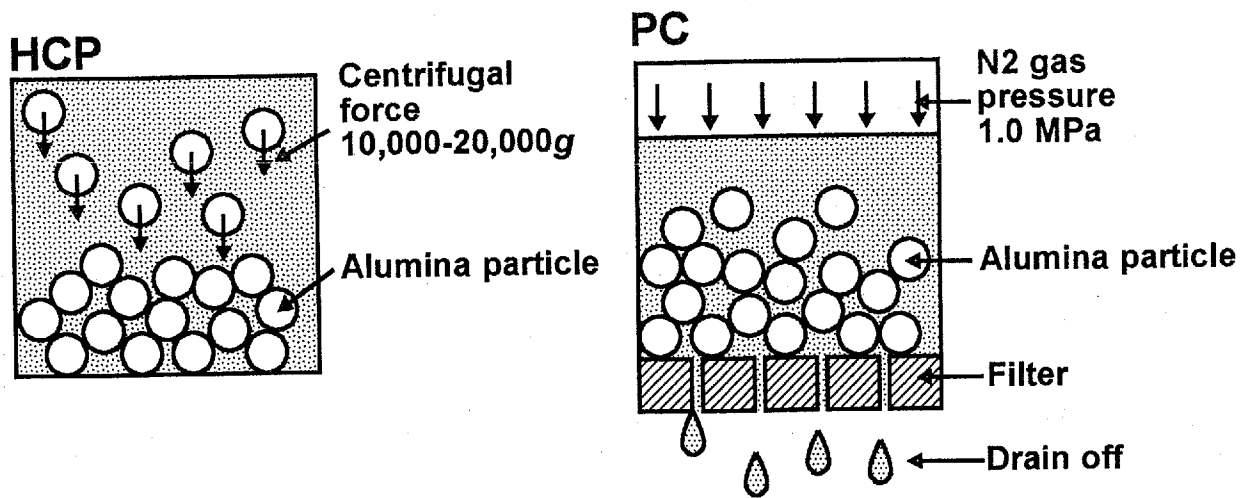


Fig.5.7 Schematic illustration of forming mechanism of collapse zone by HCP and PC.

しかし、Fig.5.1 および Fig.5.3 より、成形方法に関わらず加圧力の増加にともなうて、成形体の粒子充填率が上昇しており、同様の傾向を示していることから、圧密領域の粒子充填率は成形中の加圧力によって決定されており、圧縮降伏応力モデルに従っていると考えられる。そこで、圧密領域に負荷される加圧力に着目し、両者の結果を比較する。

HCP 法を使用した場合には、式 5.1 に示すように成形回転数を増加させることによって、金型、泥漿に負荷される遠心力が、成形回転数の二乗に比例して大きくなる。そこで HCP 法に関しては、遠心力が圧密領域の最下部に負荷する加圧力を式 5.1 から算出する。その時の成形回転数と加圧力の関係を Fig.5.8 に示す。

$$F_c = \frac{mr_r\omega^2}{S_c} = \frac{mr_r}{S_c} \left(\frac{2\pi}{60} \right)^2 N^2 \quad (5.1)$$

F_c : 遠心力によって最下部に負荷される加圧力

m : 泥漿量

r_r : ロータ半径

S_c : 横断面積

ω : 角速度

N : 成形回転数

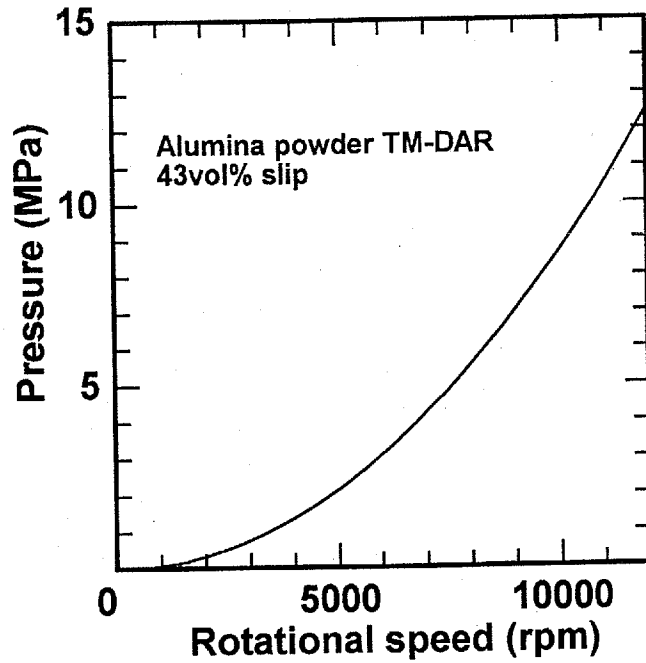


Fig.5.8 Relationship between rotational speed and applied pressure by HCP.

Fig.5.8 より、HCP 法を使用した場合には成形回転数 3,000rpm の時に約 1.0MPa の加圧力、つまり PC 法における最高値とほぼ同じ加圧力を得ることができる。さらに成形回転数を 11,500rpm に設定した場合には、その 11 倍もの加圧力を圧密領域に負荷することが可能である。HCP 法ではここで算出した加圧力を、PC 法では成形時のガス圧を加圧力として横軸にとり、両者の結果を比較した結果を Fig.5.9 に示す。

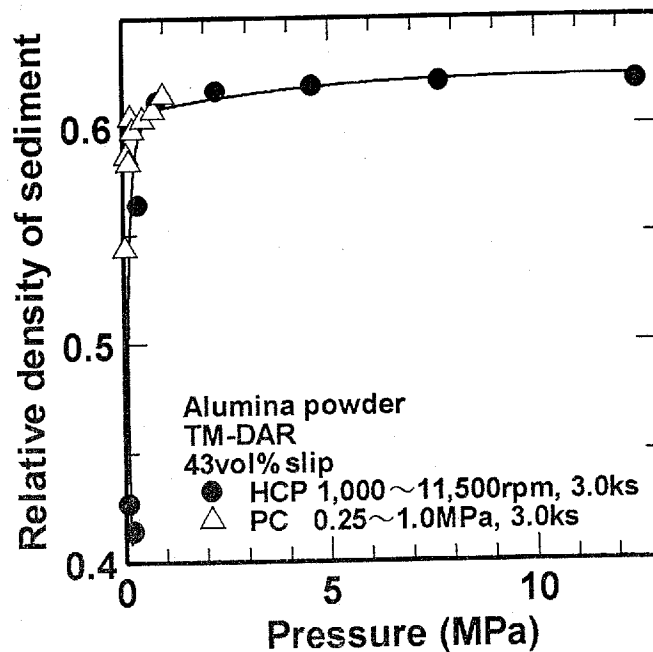


Fig.5.9 Relationship between pressure and relative density of sediment.

Fig.5.9 より、どちらの成形法を用いた場合にも、加圧力が等しい時には粒子充填率が同じ値を示し、粒子充填率は加圧力の増加にともなって増加している。このことから、いずれの方法を用いた場合にも圧縮降伏応力モデルが適用でき、沈降体が形成された部分においては、同様の圧密挙動を持ちながら成形が進行しており、両者の粒子充填構造自体に大きな違いはないと考えられる。

また、粒子充填率が約 60vol%で一定値をとるのは、粒子充填率が球状粒子をランダム充填させた時の最高充填率^{13,14)}である 63vol%と近い値をとっていることから、粒子同士の接触点が急激に増加したことが原因となっていると考えられる。

5.4.2 成形体の乾燥収縮

前項で示した粒子充填率は、成形直後の成形体の水分率から導出した値である。一方、仮焼結体密度は成形が終了終了後、さらに仮焼結したものの密度である。従来の研究では、この両者を大きく区別することなく、仮焼結体密度をそのまま成形体の粒子充填率と考えてきたが、Fig.5.1 および Fig.5.4 の結果を比較すると、成形体の粒子充填率と仮焼結体密度が微妙に異なる値をとることが分かる。特に成形回転数を低く設定して HCP を行った時に両者の差は大きくなり、成形回転数が 1,000rpm の場合、成形直後では約 43vol%であるのに対して、仮焼結体は約 63vol%にまで密度が上昇していることから、両者を同一のものとして考えることはできない。この原因としては、仮焼結または乾燥時に生じる成形体収縮の影響が考えられる。

また、成形回転数を変化させ作製した成形体の仮焼結前後の寸法変化率は、Fig.5.10 に示すように成形回転数によって最大で約 2%の差があるもののその差は小さく、測定誤差範囲内でほぼ一定であることから、成形体収縮は主として乾燥時に生じていると考えられる。

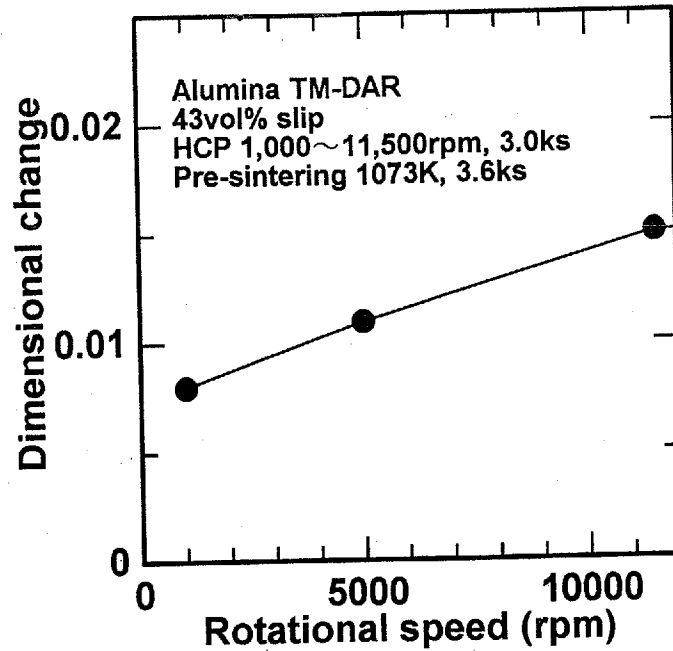


Fig.5.10 Relationship between rotatinal speed and shrinkage ratio of alumina green compact by pre-sintering.

そこで、Fig.5.1 および Fig.5.4 の結果を使用し、乾燥時の成形体の収縮率を導出した結果を Fig.5.11 に示す。

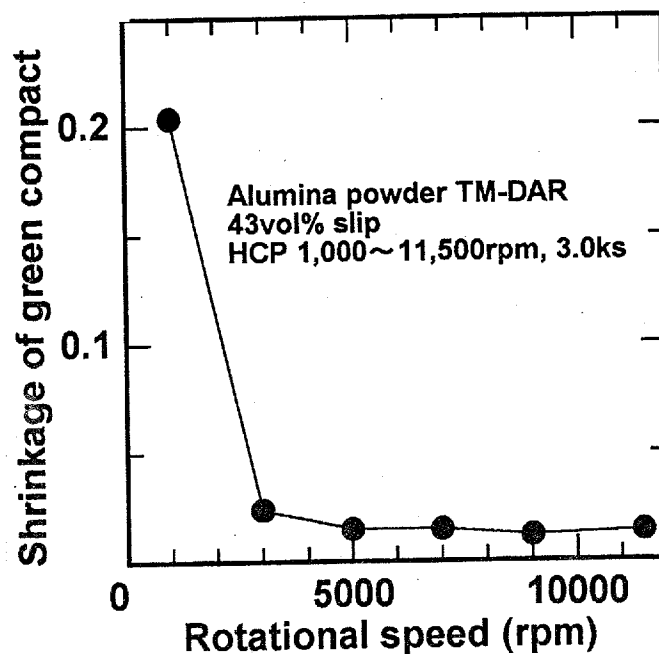


Fig.5.11 Relationship between rotatinal speed and shrinkage ratio of alumina green compact by dring.

Fig.5.11 より、成形回転数が 3,000rpm 以上の時、乾燥中の収縮はほとんどなく、1,000rpm の時に限り収縮率が約 20%にまで達している。したがって、成形回転数を 3,000rpm 未満に設定した場合には、乾燥後の成形体特性に大きな違いが見られない時も寸法精度的には劣ると考えられる。さらに、より大型な成形体あるいは複雑形状品を成形する場合に、この成形条件を使用すると、乾燥時に割れが発生する可能性が極めて高い。

さらに成形回転数 1,000rpm 未満の場合は、乾燥時に生じる欠陥よりも、基本的に成形回転数が不足しており、粒子充填率自体が非常に低く、乾燥収縮後も粒子が十分に緻密な配列をとることができないと考えられる。

以上のことから、成形体の粒子充填率および仮焼結体の相対密度を考慮すると、成形直後の粒子充填率が高くなるような条件(今回の系では成形回転数 3,000rpm 以上)で、成形を行うことによって高充填で寸法精度の高い成形体を得ることができると考えられる。

5.4.3 良好な焼結体を得るための成形条件

一般に焼結体の機械的特性は、仮焼結体の相対密度に影響を受け大きく変化する^{22,23,24)}。そこで成形回転数を横軸にとり、仮焼結体の密度と焼結体硬さを同じグラフ上で比較した結果を Fig.5.12 に示す。

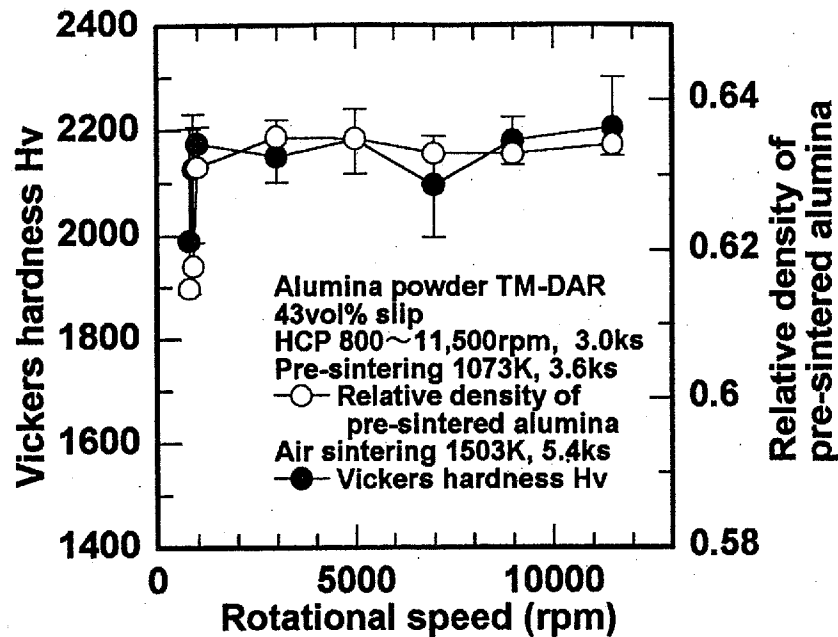


Fig.5.12 Relationship between rotational speed and relative density of pre-sintered alumina and Vickers hardness of sintered alumina.

Fig.5.12 より、成形回転数が 800~1,000rpm で成形した場合の、仮焼結体密度およびビッカース硬さが、いずれも成形回転数 3,000rpm 以上で成形したものと比較すると低い値をとる。これより HCP 法を用いた場合にも、仮焼結体つまり乾燥後の成形体の相対密度は、焼結体の機械的特性に大きく影響を与えていると考えられる。

また 5.4.1 で示したように、圧密領域ではアルミナ粒子構造体の圧密挙動が生じ、加圧力つまり成形回転数によって粒子充填率が決定される。この圧密挙動は成形機構および加圧方法の異なる PC 法を用いた場合にも確認され、従来の成形条件を使用した場合には、両者ともに粒子充填率が約 63vol%をとることから、成形体の形成機構および粒子充填状況には大きな違いはないと考えられる。

これらの結果より、粒子充填状況自体の違いが HCP アルミナの主な高強度要因であるとは考えにくく、もう一つの理由、すなわち HCP 法の持つ欠陥除去機能によって、優れた機械的特性を持つ焼結体を得ることができる可能性が大きい。これに関しては、次章以降で詳細に検討する。

また、HCP 法において緻密には、ロータの中心からの距離によって、負荷される遠心力の大きさに違いがある。しかし、遠心力はロータ半径に比例するだけなので、成形回転数を 11,500rpm に設定した場合、最下部から 60mm の位置においても約 6 倍の遠心力が働いていると考えられ、アルミナ粒子を緻密に充填させるのに十分な加圧力を加えることができ、均一かつ高密度に充填された成形体を得ることができると考えられる。

以上をまとめると、最下部における圧縮降伏応力が 1MPa 以上となるように、つまり成形回転数を 3,000rpm 以上に設定し HCP を行うことによって、十分に緻密に充填された成形体、つまり優れた機械的特性を持つ焼結体を得ることができると考えられる。また、成形時間に関しては 5.5.3 の結果より、成形体を十分に充填させるためには最低で 2ks の成形時間が必要であると考えられる。

第 6 章 高速遠心成形法の欠陥除去機構

一般的に、焼結体の諸特性はその組織に影響を受けて変化し、特に焼結体内部に存在する欠陥の大きさやその頻度に大きく依存する^{22~24)}。これらの欠陥は、泥漿の調製工程、成形および焼結工程でそれぞれ導入される可能性があり、多種多様なものが考えられる。その中でも成形工程は欠陥が導入されやすい工程であり、泥漿内部に混入した粗大粒子や凝集塊がそのまま欠陥となるほかに、泥漿調製時に導入された気泡が成形中に残留すると欠陥になる。泥漿内部に一度混入した物質をその後あらためて除去することは通常の方法を用いた場合困難であるのに対し、本研究で使用している HCP 法は、遠心力を使用するその特性から、泥漿中に存在する粗大な気泡を成形中に除去することができる。しかし、HCP 法の欠陥除去機能について、現在までに系統だった研究は行われていない。

そこで本章では、成形工程に導入される欠陥に着目して、HCP アルミナの高強度要因を検討する。そのために、まず泥漿の粘度を高くして意図的に気泡を混入した泥漿を使用し、HCP および PC 成形体を作製した。得られた成形体内部の欠陥の存在状況を浸液透光法を用いて観察することによって、成形法による成形体組織の際を比較した。また、粗大気泡のモデルとして直径 20 μm のラテックス粒子を導入した泥漿を使用して HCP を行い、浸液透光法を用いて HCP 法の欠陥除去機能を定量的に評価した。それらの結果より、泥漿内部の欠陥が何に影響を受け、どの様に移動するのかを検討することによって、欠陥除去機構の明確化を行った。

6.1 分散剤の多量添加によって導入した欠陥に対する除去機能

付録に示すように、浸液透光法について有用性の確認および実験条件の確立を行うことできた。そこで、成形法が成形体内残留欠陥におよぼす影響を調査するために、それぞれ高さ 20mm の HCP 成形体および PC 成形体を作製し、得られた成形体から薄片を作製し、その部分に含まれる欠陥数および寸法を浸液透光法によって測定した。また、この実験では分散剤濃度を通常より多く添加することによって、より多くの欠陥を導入させた泥漿を用意した。

6.1.1 浸液透光法を用いて観察された様々な欠陥

まず、HCP および PC 法を用いて作製した成形体内部の欠陥を、浸液透光法によって観察した結果を Fig.6.1 および Fig.6.2 に示す。

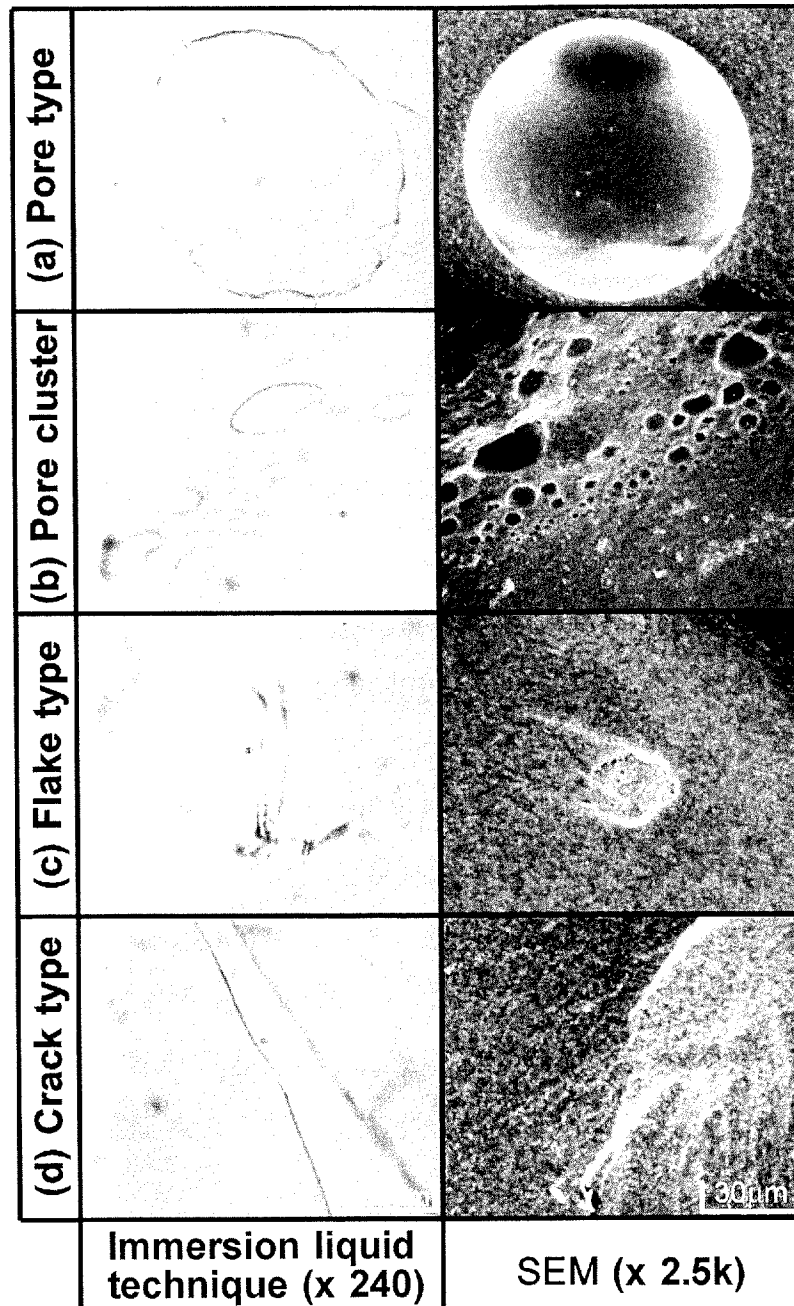


Fig.6.1 Defects observed in alumina green compact compacted by PC at 1.0MPa for 10.8ks.

Fig.6.1 より, PC 成形体の内部には大別して 4 種類の欠陥が確認され, それぞれを a.気泡状欠陥, b.気泡集合体, c.フレーク状欠陥, d.亀裂状欠陥と呼ぶことにする. また HCP 成形体においては, これらとは別に Fig.6.2 に示すような針状の欠陥が観察され, e.針状欠陥と呼ぶことにする. 観察された針状欠陥はすべて薄片試料を貫通しており, 一様の方向性を有している.

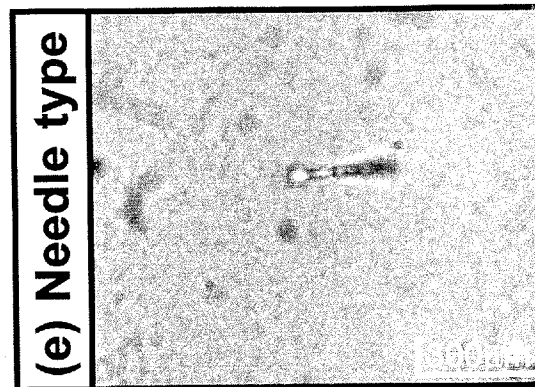


Fig.6.2 Defects observed in alumina green compact compacted by HCP at 11,500rpm for 3.0ks.

PC 焼結体を横断面方向に破壊し, 得られた破面を電子顕微鏡を用いて観察すると, 浸液透光法で観察した時に比べて数が減少するものの, 同じ特徴を持つ欠陥が確認できる. また, a.~c.の欠陥をより高い倍率で観察すると, Fig.6.3 に示すように欠陥内部で観察される結晶粒子が丸みを帯びており, 原料粉末の形状を残していることから気泡状欠陥, 気泡集合体およびフレーク状欠陥は, 成形体内部にもともと存在していた欠陥が, 焼結後まで残留したものであると考えられる.

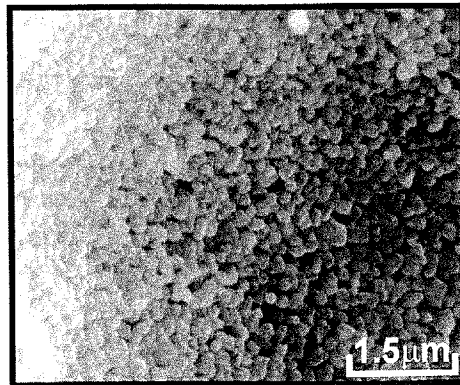


Fig.6.3 Alumina grain observed in bubble type defects by SEM.

これと比較して亀裂状欠陥は、薄片あるいは破面を作製する際に導入された可能性もあるが、本研究では成形体内部にもともと存在していた欠陥と見なして、他の欠陥と同様に評価を行った。

また、HCP成形体の内部に見られた針状欠陥については、焼結体破面のSEM観察ではほとんど確認できない。これは、針状欠陥の径が非常に小さく、かつ表面に露出している部分が少ないために、電子顕微鏡を用いた破面観察ではその存在を確認できなかったと考えられる。

6.1.2 成形法が成形体内部の欠陥におよぼす影響

6.1.1で観察された欠陥が、泥漿状態および成形法にどのような影響を受けるのかを調査するために、泥漿の分散剤濃度を0.6~3.0mass%と変化させ、HCP法およびPC法を使用して作製した試料について、底面より高さ10mmの位置における横断面の薄片試料を作製し、その薄片試料内部に存在する欠陥数を測定した結果をFig.6.4に示す。ここで観察には、直径10μm以上の欠陥を確認することが可能な観察倍率130倍を使用する。

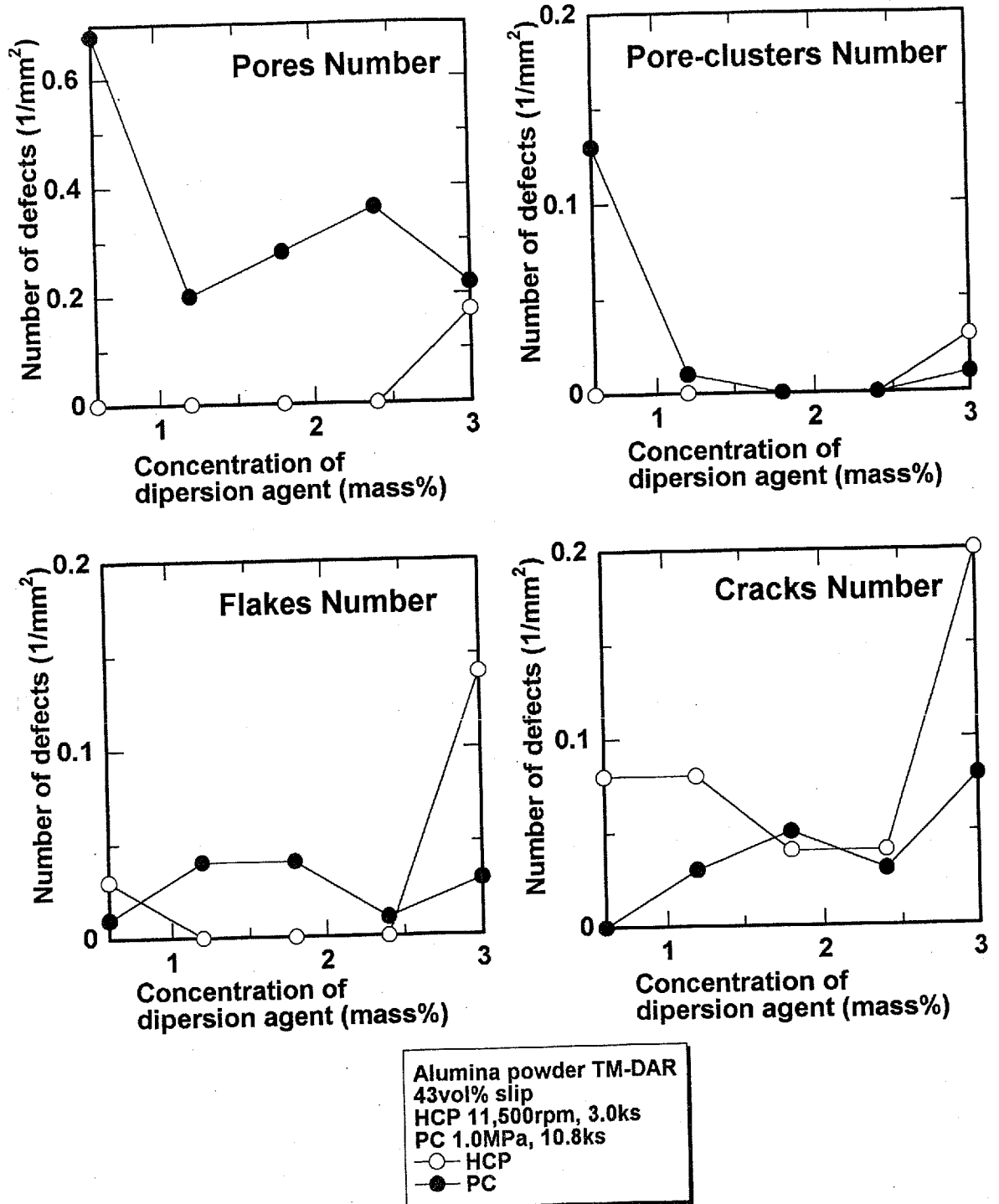


Fig.6.4 Relationship between concentration of dispersion agent of slip and number of defects in alumina green compact.

Fig.6.4 より, HCP 法を用いて作製した成形体では, 亀裂状欠陥および針状欠陥が観察され, 特に分散剤濃度が 0.6~2.4mass%の時には針状欠陥が多く確認できる. また, 分散剤濃度が 3.0mass%の泥漿を使用した場合にのみ気泡状欠陥, 気泡集合体およびフレーク状欠陥が観察される.

一方, PC 成形体においては, 分散剤濃度を 0.6mass%とし, 最も状態が良いと考えられる泥漿を使用した場合に, 気泡状欠陥が多く観察される. 分散剤濃度を 1.2mass%に調製することによって, 気泡状欠陥の数が減少しているが, 分散剤濃度をそれ以上に増加させることによって, その数は再び増加している. また, フレーク状および亀裂状欠陥は, 泥漿の分散剤濃度に関わらず, すべての試料でほぼ同じ数の欠陥が観察される.

泥漿の分散剤濃度を 0.6~3.0mass%と変化させた時, 最も多く観察された気泡状欠陥に着目して欠陥径を測定し, 欠陥径ごとに欠陥数を整理した結果を Fig.6.5 に示す.

Fig.6.5 より PC 成形体の場合, 分散剤濃度 0.6mass%の試料内部に観察される欠陥のほとんどが 40 μm 以下であるのに対して, 分散剤濃度が 1.2~3.0mass%の試料では 100 μm 以上の粗大な欠陥が数多く確認される. また 20~30 μm の径を持つ気泡状欠陥数が分散剤濃度の増加によって減少した後, 再び増加しているが, これは泥漿の採取条件および観察視野数が少ないことなどによる誤差であると考えられる. また, HCP 成形体の内部では気泡状欠陥がほとんど観察されなかったことから, その大きさの分布を知ることは困難である.

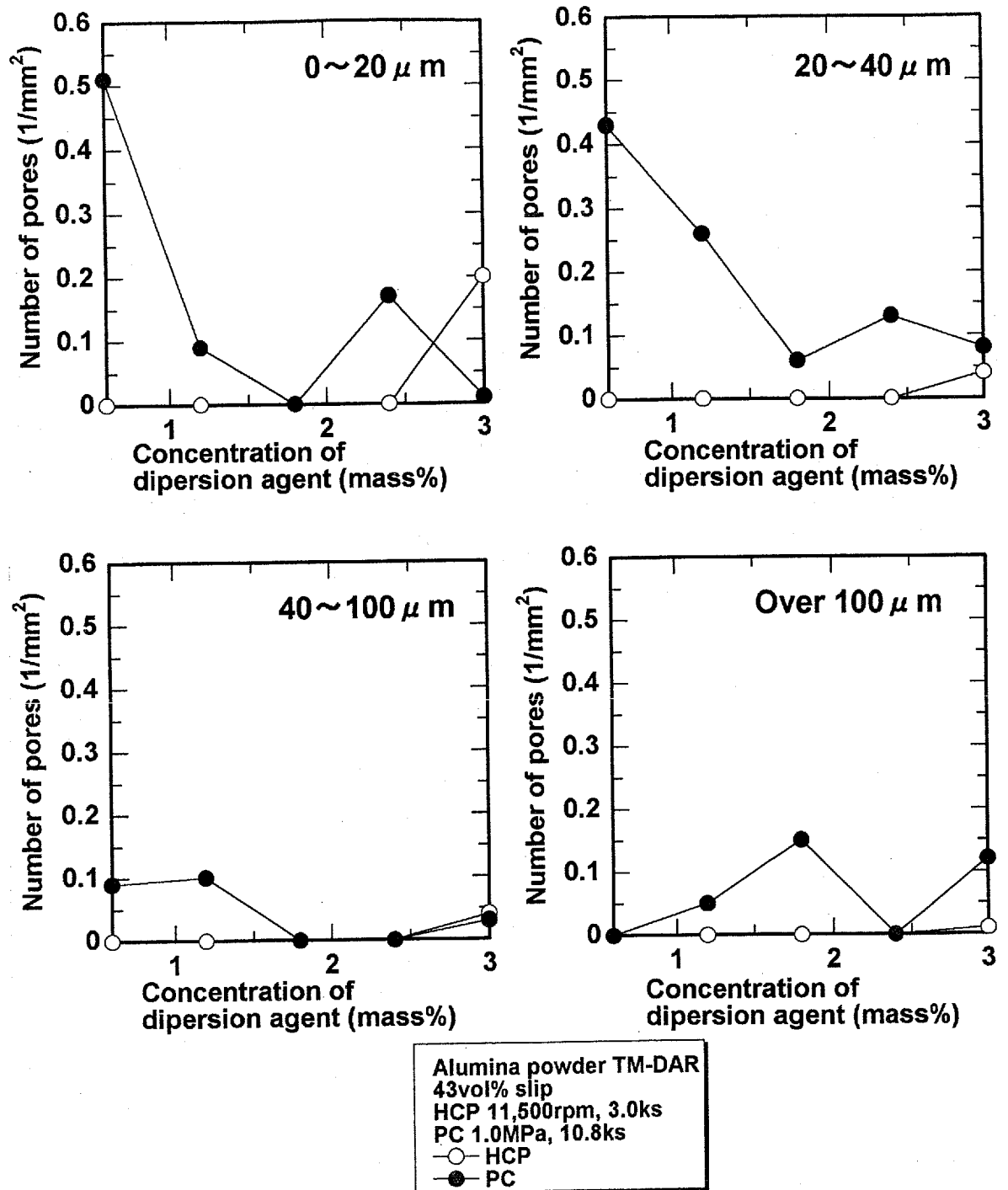


Fig.6.5 Relationship between concentration of dispersion agent of slip and number of bubble type defects in alumina green compact.

分散剤濃度を 1.2~3.0mass%に変化させることによって、欠陥を導入させた試料の中で、粗大欠陥を最も多く含む分散剤濃度が 2.4mass%の試料に着目して、成形方向に関する気泡状欠陥の数および平均径を測定した結果を、それぞれ Fig.6.6 および Fig.6.7 に示す。ここで、観察位置は試料最下部からの距離が 0, 5, 10, 15mm の部分とする。

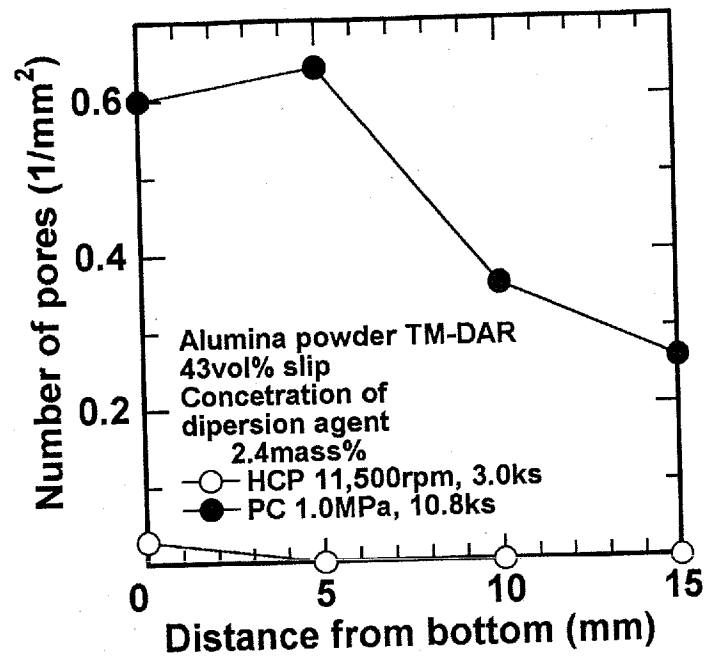


Fig.6.6 Relationship between distance from the bottom of alumina green compact and number of bubble type defects in alumina green compact.

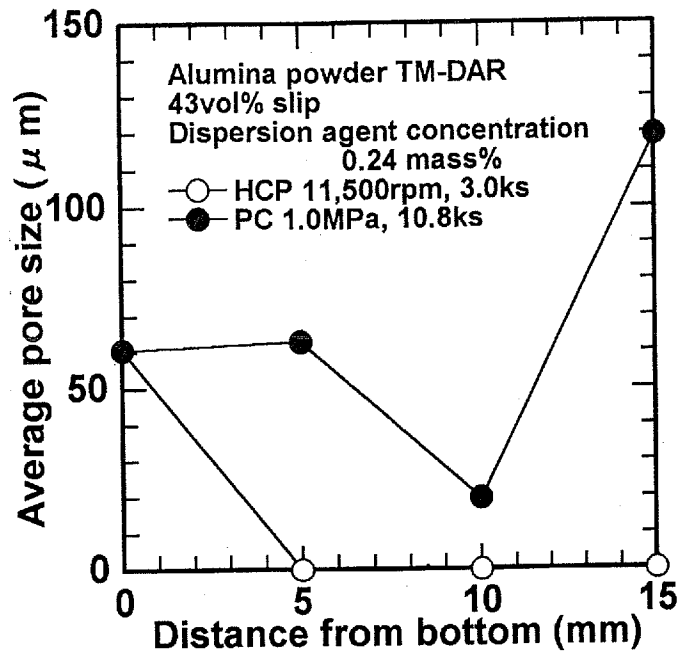


Fig.6.7 Relationship between distance from the bottom of alumina green compact and average diameter of bubble type defects in alumina green compact.

Fig.6.6 より、HCP 成形体の内部では、最下部の底板表面に付着していたと見られる気泡状欠陥が数個観察されるだけで、成形体中心部においてはほとんど欠陥が観察されない。一方、PC 成形体では最下部からの距離に関わらず欠陥が観察されており、Fig.6.7 よりいずれも破壊源として十分な大きさを持っていることがわかる。

また、これらの気泡状欠陥がどの工程で導入されたのかを調査するために、成形に使用したのと同じ条件で調製した泥漿を乾燥炉内でそのまま乾燥させ、乾燥させた泥漿を仮焼結した後、浸液透光法を用いて仮焼結体内部に含まれる欠陥数を測定した結果を Fig.6.8 に示す。

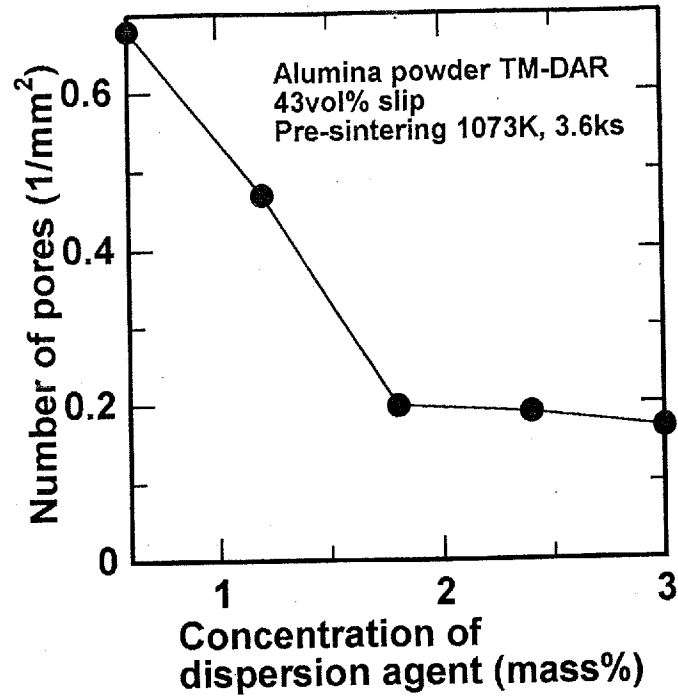


Fig.6.8 Relationship between concentration of dispersion agent in slip and number of bubble type defects in dried alumina slip.

これより、乾燥させた泥漿中に存在する欠陥は、PC成形体中に観察された気泡状欠陥と同様の分布形体を持っていることが分かる。

6.2 分散剤添加量が仮焼結体および焼結体の相対密度におよぼす影響

分散剤濃度を変化させた泥漿を用いて、HCP および PC を行った試料の仮焼結体密度および焼結体密度をアルキメデス法により測定した結果を Fig.6.9 および Fig.6.10 に示す。Fig.6.9 に分散剤濃度と仮焼結体密度の関係を、Fig.6.10 に分散剤濃度と焼結体密度の関係を示す。

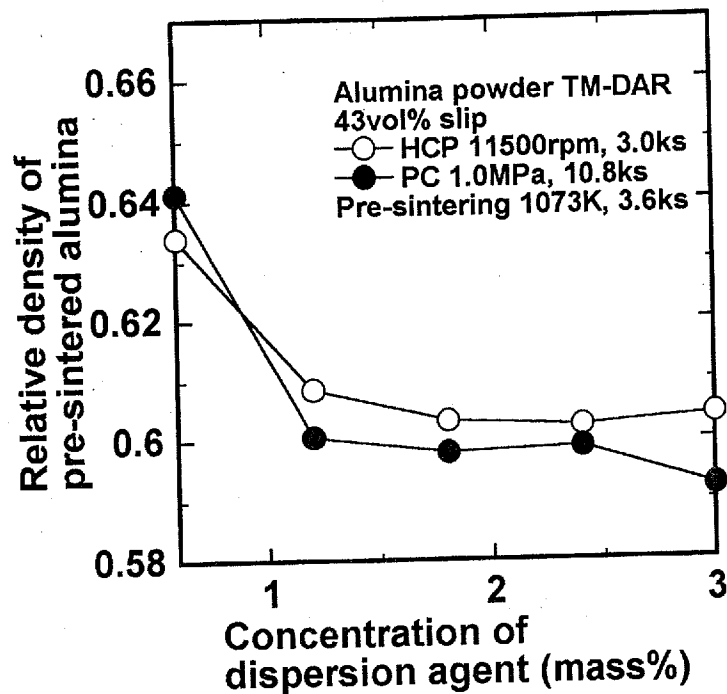


Fig.6.9 Relationship between concentration of dispersion agent and relative density of pre-sintered alumina .

Fig.6.9 より、仮焼結体密度には成形法による違いはほとんど見られず、いずれの場合にも相対密度が分散剤濃度の増加とともに約 3~4%低下している。

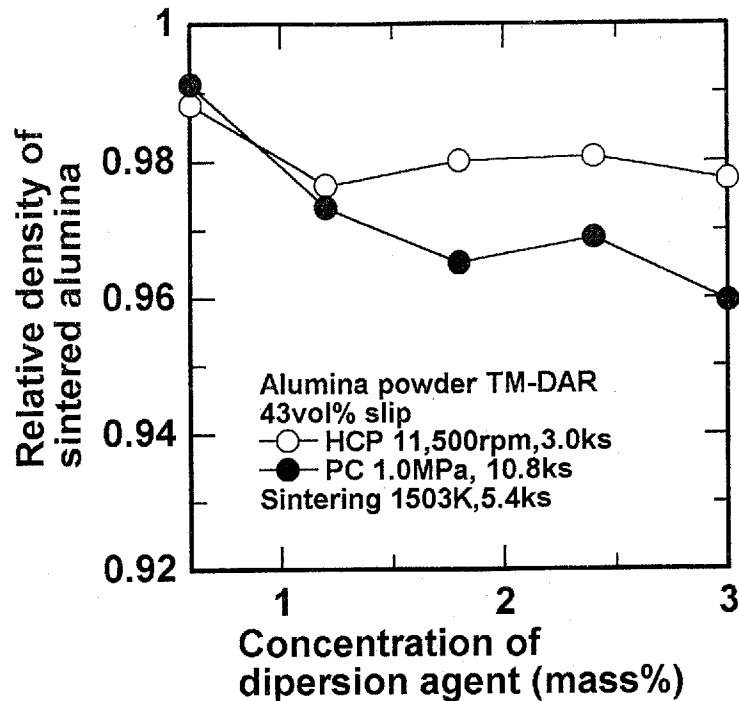


Fig.6.10 Relationship between concentration of dispersion agent and relative density of sintered alumina .

また Fig.6.10 より、HCP 法を用いて作製した焼結体の相対密度は分散剤濃度に関わらずほぼ一定値をとるのに対して、PC 法を用いて作製したものでは分散剤濃度の増加とともに相対密度が約 96%にまで低下している。

6.3 モデル球を用いた欠陥除去機能の定量的評価

6.3.1 モデル球の除去に影響をおよぼす因子の検討

平均粒子径 $20.31\mu\text{m}$ のモデル球をアルミナ粉末に対して $1.5\text{mass}\%$ 導入し、6.1 と同様に分散剤の濃度を $0.6\sim 3.0\text{mass}\%$ と変化させた泥漿を使用し、成形回転数 $1,000\sim 5,000\text{rpm}$ で、泥漿中に存在するアルミナ粒子の沈降が完全に終了するまで HCP を行った。得られた試料を仮焼結し薄片加工した後、成形体最下部からの距離が $0, 5, 10\text{mm}$ の部分について浸液透光法を用いて観察を行い、成形体中に残留している欠陥数を測定した。

観察された組織を、分散剤濃度別に整理して Fig.6.11, Fig.6.12 および Fig.6.13 に示す。ここで、分散剤濃度が $0.6\text{mass}\%$ の泥漿を使用した場合、まったく欠陥が観察されなかったことから、成形回転数が $1,000\text{rpm}$ の場合についてのみ示す。

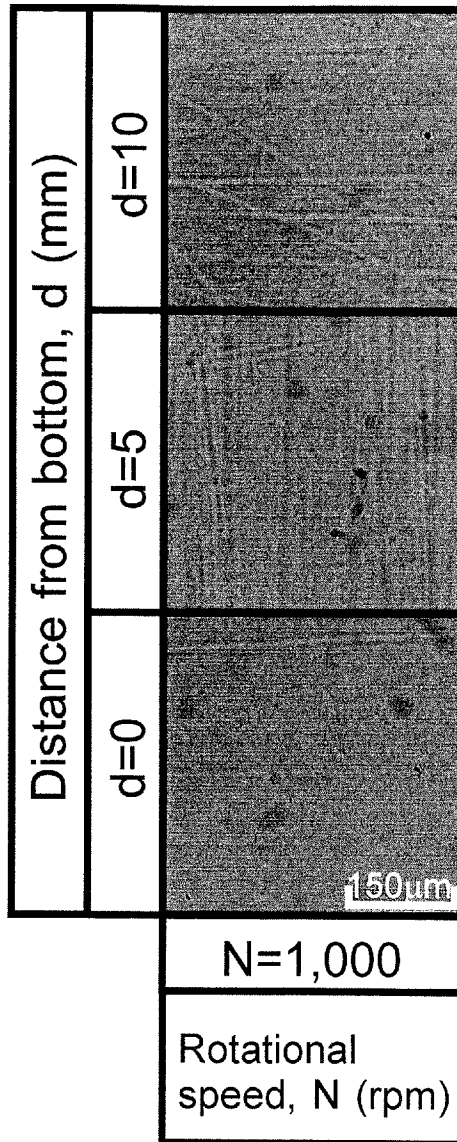


Fig.6.11 Residual pores in green compact compacted by HCP at 1,000rpm; concentration of dispersion agent 0.6mass%.

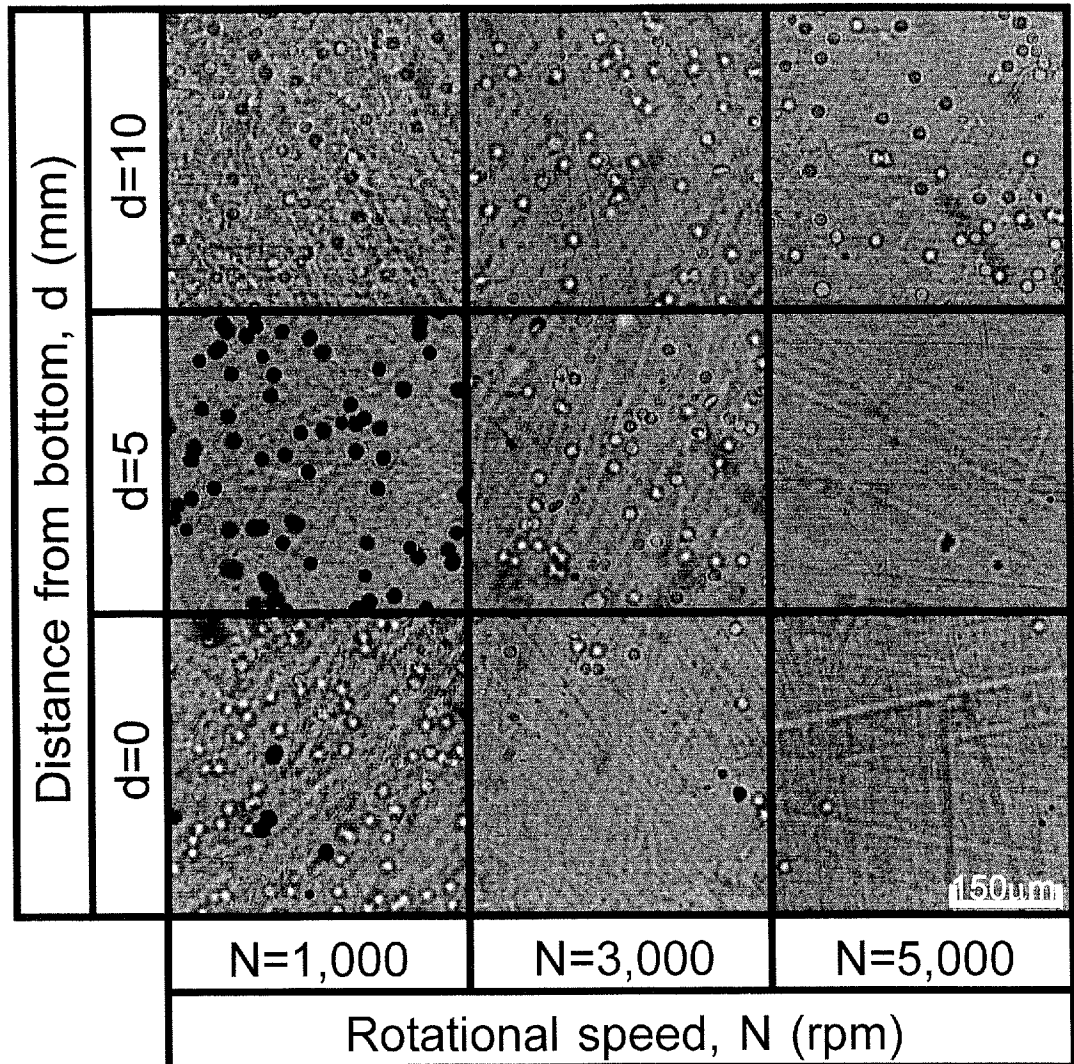


Fig.6.12 Residual pores in green compact compacted by HCP at 1,000~5,000rpm; concentration of dispersion agent 1.8mass%.

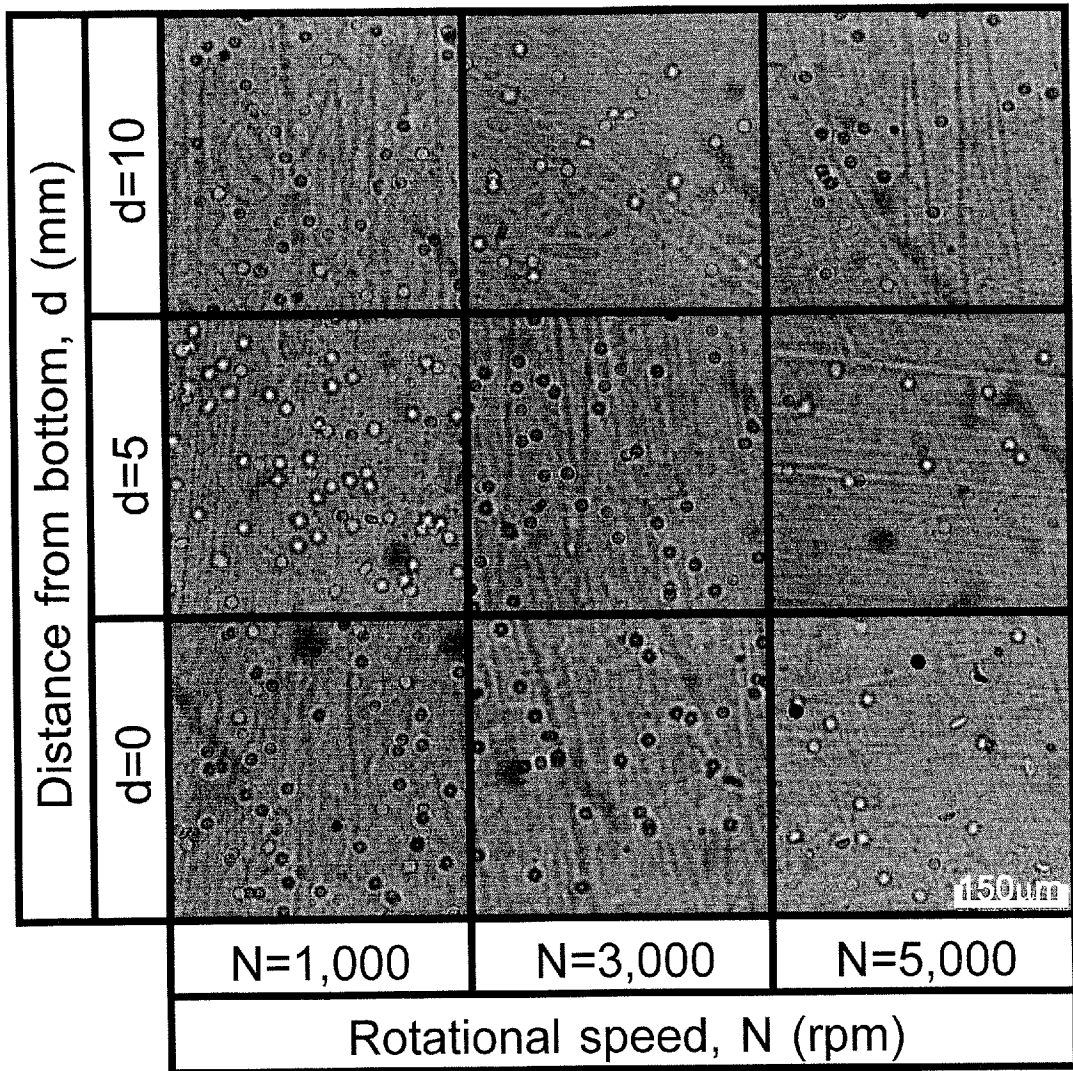


Fig.6.13 Residual pores in green compact compacted by HCP at 1,000~5,000rpm;
 concetration of dipersion agent 3.0mass%.

次に、成形回転数および分散剤濃度を横軸にとり、欠陥の全体数に対する割合を縦軸にとった結果をそれぞれ Fig.6.14 および Fig.6.15 に示す。ここで、分散剤濃度が 0.6mass% の時、欠陥がまったく観察されなかったことから、Fig.6.14 では省略し、分散剤濃度が 1.8 および 3.0mass% の場合についてのみ示す。

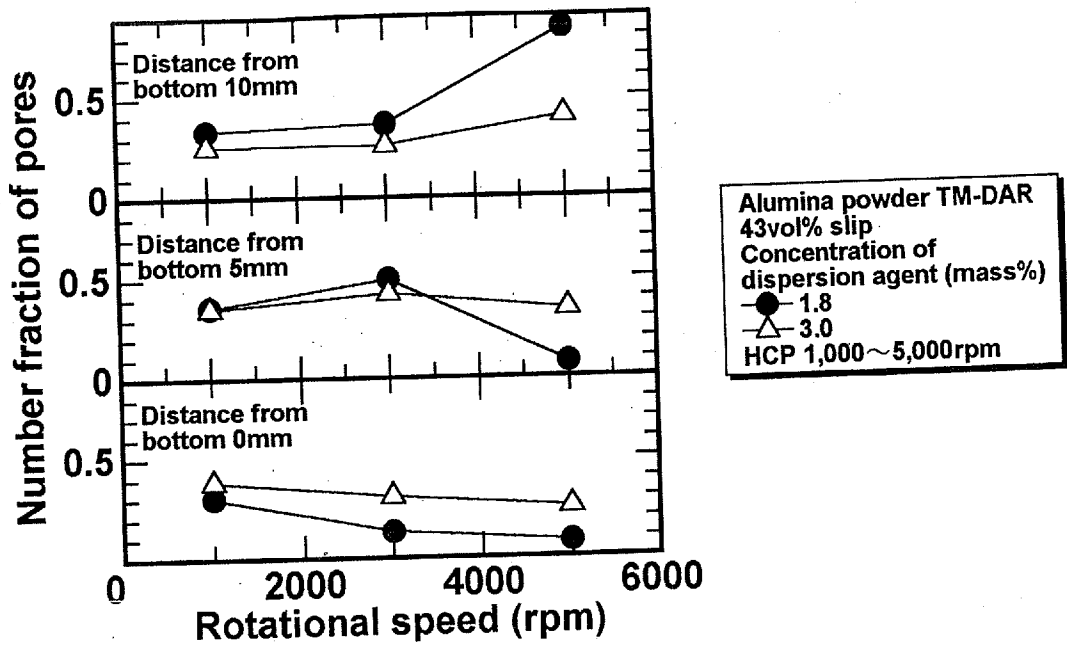


Fig.6.14 Relationship between rotational speed and number of residual pores in green compact compacted by HCP at 1,000~5,000rpm.

Fig.6.14 より、いずれに泥漿に関しても成形回転数が 1,000rpm の時、均質に欠陥が存在しており、成形回転数が増加するに伴って、上部の欠陥割合が増加し、最下部の欠陥割合が低下している。

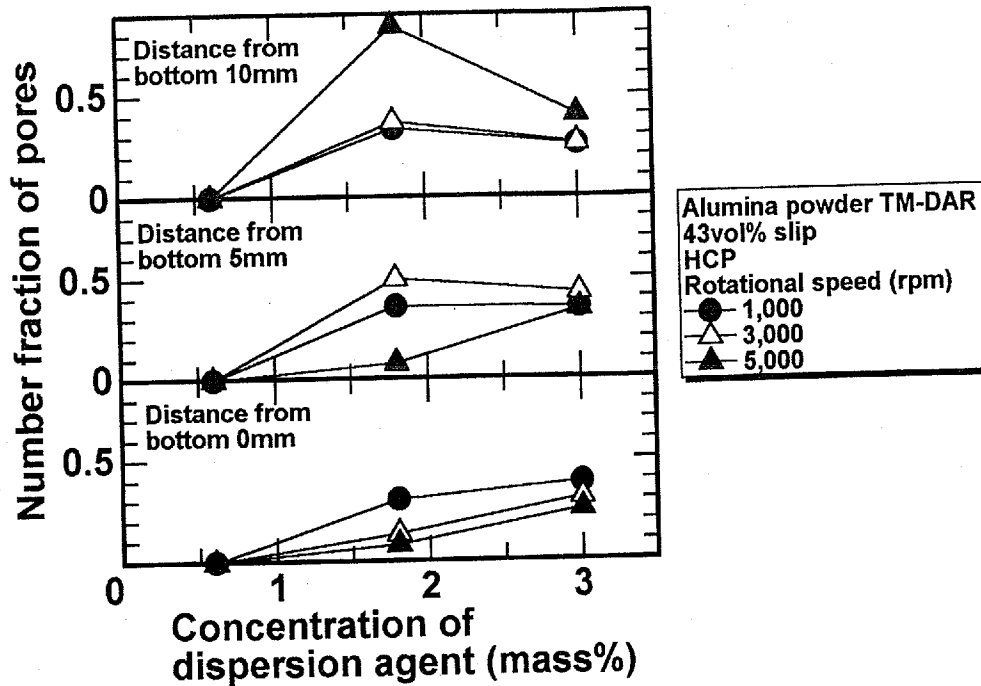


Fig.6.15 Relationship between concentration of dispersion agent and number of residual pores in green compact compacted by HCP at 1,000~5,000rpm.

次に Fig.6.15 より、いずれの成形回転数においても、分散剤濃度の増加に伴いモデル球の移動量が低下しており、分散剤濃度が 1.8mass%の時にほとんどの欠陥が上部まで移動しているのに対して、分散剤濃度が 3.0mass%の時には成形回転数を 5,000rpm に設定した場合にも、欠陥の移動がほとんど見られない。

また、モデル球を導入した成形体の観察は、各高さごとに 5 カ所ずつ、視野を半径方向に移動させて行った。その時の観察位置と欠陥数割合の関係を Fig.6.16 に示す。

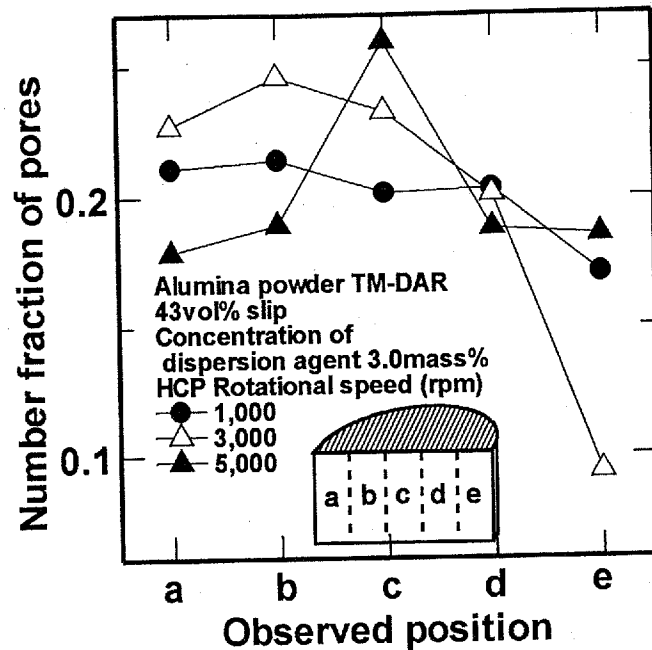


Fig.6.16 Relationship between observed position and percentage of pores in green compact by HCP at 1,000~5,000rpm.

Fig.6.16 より、欠陥は全体的に分布しているのではなく、成形回転数が高い時、あるいは分散剤濃度が低い時、つまり欠陥除去機能が有効に作用する時ほど、中心側に多く欠陥が分布していることが分かる。

6.4 考察

6.4.1 高速遠心成形法の欠陥除去機能

分散剤を過剰に添加し、流動性を劣化させた泥漿を使用して作製した PC 成形体の内部では、Fig.6.5 に示すように様々な大きさの気泡状欠陥が観察された。しかし、それらの欠陥が導入された時期は不明であり、泥漿調製時に導入されたものが成形後も残留しているのか、成形途中に新しく導入されたのかははっきりしていない。もし、これらの欠陥が成形途中に導入されたのであれば、欠陥除去機能に関して HCP 法と比較することはできない。

しかし Fig.6.8 より、乾燥させた泥漿の内部で観察された気泡状欠陥の数は、分散剤濃度が 0.6mass%の試料で最も多く、その後は分散剤濃度を高くするにつれて観察される気泡数は減少している。これは PC 成形体を観察した場合と同様の傾向を示しており、Fig.6.5 で観察された気泡状欠陥は、泥漿中に導入された欠陥が成形後もそのまま成形体内部に残留したものであり、HCP 法を用いた場合にはそれらの欠陥が除去されていると考えられる。

泥漿中の残留気泡に関する問題自体は決して新しいものではない。実際に有効な方法として、通常泥漿調製手順では、成形直前に真空脱泡処理によって泥漿中の気泡除去を行っている。しかし、この方法による気泡除去機能が、微小径の気泡に対してどこまで有効であるかは明確でない。そこで、泥漿中に存在する気泡の移動速度が、第 4 章で述べたアルミナ粒子の移動速度と同様に、Stokes の式と同じ依存性を持つと仮定して、真空脱泡処理および HCP 法に関して気泡除去機能の違いを検討する。

真空脱泡処理では、減圧を行うことによって泥漿中の気泡が膨張し、気泡に働く浮力とともに気泡の上昇速度も大きくなると考えられる。また、HCP 法を使用した場合には、重力加速度が増加することによって気泡の上昇速度が大きくなる。ただし、その重力加速度の上昇によって気泡が収縮し、その上昇速度が低下していることも考慮に入れる必要がある。

遠心力によって気泡に負荷される圧力は、次に示す式 6.1 で表される。

$$P_c = \rho g h \quad (6.1)$$

P_c : 泥漿内部の圧力 g : 重力加速度
 ρ : 泥漿密度 h : 泥漿表面からの距離

式 6.1 から分かるように、泥漿表面からの距離によって、気泡に負荷される圧力は変化する。ここでは、気泡内の圧力が最も大きく、気泡径が小さくなる(上昇速度が最も遅くなる)条件として、金型の最下部の値 $h=50\text{mm}$ を使用する。また、重力加速度 g には成形回転数 $11,500\text{rpm}$ を遠心力の式(式 4.3)に代入して得られた重力加速度 $g=g_c=174000\text{m/s}^2$ を、溶液密度には $43\text{vol}\%$ 泥漿の密度 $\rho=3.24\text{g/cm}^3$ を使用する。これらを式 6.1 に代入することによって、金型底部で気泡に負荷される圧力 $P_{\text{HCP}}=28.2\text{MPa}$ が得られる。

次に、HCP を行った場合の圧力変化による、気泡径の変化について検討する。圧力変化による気泡の体積変化は、次に示す式 6.2 で表され、圧力に反比例して変化する。

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (6.2)$$

P_1, P_2 : 圧力 V_1, V_2 : 体積

ここで、気泡の初期状態を内圧 0.1MPa , 単位体積 $V_0=1$ とすると、HCP を行うことによって、内圧が $P_{\text{HCP}}=28.2\text{MPa}$ に変化した時の気泡体積 V_{HCP} は式 6.2 より、 $V_{\text{HCP}}=3.55 \times 10^{-3}$ と導かれる。

また、気泡を形状が球であると仮定し、その直径を D とおくと、気泡体積 V は次に示す式 6.3 で表される。

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 = \frac{1}{6} \pi D^3 \quad (6.3)$$

V : 気泡体積

D : 気泡径

体積変化および式 6.3 より、成形回転数 11,500rpm で HCP を行った時、泥漿中に存在する気泡は収縮し、その直径は初期状態の気泡の約 0.15 倍になっている。

次に、真空脱泡処理を行った場合の圧力変化による、気泡径の変化について検討する。真空脱泡処理における減圧処理によって、圧力が大気圧の 1/50 まで減少したとする(水(分散媒)の蒸気圧が 23.756mmHg であることを考慮すると、これより一桁低い真空度を得るのは不可能であると考えられる)と、気泡に負荷される圧力は $P_{vu}=0.02\text{MPa}$ となる。この結果から、先程と同様の手順で気泡径の変化を算出すると、真空脱泡処理を行った時の気泡は初期状態の約 3.7 倍まで膨張している。

そこで、気泡の密度を 0g/cm^3 とし、溶液密度には 43vol%泥漿の密度 3.24g/cm^3 、溶媒粘度 $1.002\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、他に真空脱泡処理の場合には重力加速度 9.8m/s^2 および先程得られた気泡径、また HCP 法の場合はロータ半径 120mm、上述から得られた重力加速度および気泡径をそれぞれ Stokes の式に代入し、気泡の移動速度を算出した結果を Fig.6.17 に示す。

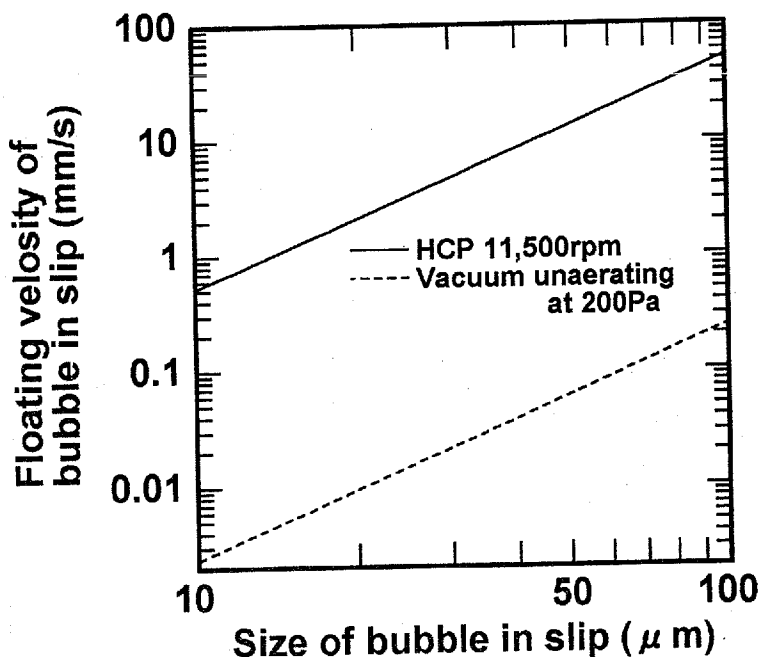


Fig.6.17 Relationship between size and velocity of bubble in slip.

Fig.6.17 より、HCP を行った場合の気泡移動速度が、真空脱泡処理を行った時の 100 倍以上の値を示している。これより、HCP 法が真空脱泡処理に比べて、非常に優れた欠陥除去機能を持っていると考えられる。

また、今回は分散剤の添加量を増やし、流動性を劣化させた泥漿を使用することによって、多くの欠陥を含む組織を観察した。これは前章で述べように、光学顕微鏡を使用した浸液透光法による観察には解像度に問題があり、直径が 10 μ m 以下の欠陥の検出が困難であると判断したからである。しかし、Fig.6.8 の結果から通常の分散剤濃度で調製された泥漿においても、寸法の小さい気泡は含まれていると考えられ、それらは PC 成形体内部に残留すると考えられる。

6.4.2 高速遠心成形アルミナの高強度要因

脆性材料であるセラミックスでは、次に示す Griffith の式(式 6.4)によって、焼結体の欠陥の大きさと強さの関係が表され²⁵⁾、径の大きな欠陥が一つでも焼結体内部に存在していることによって、焼結体強さは大きく低下する。

$$\sigma = K_{IC} (\pi a)^{-\frac{1}{2}} \quad (6.4)$$

σ : 焼結体の曲げ強さ

a : (亀裂の対角線長さ)/2

K_{IC} : 破壊靱性値 4.5

Fig.6.5 より、通常の泥漿を攪拌して作製した HCP 成形体および PC 成形体を比較すると、HCP 成形体では欠陥がほとんど確認されないのに対して、PC 成形体では径が 10~20 μ m の欠陥が多数確認され、直径 50 μ m 以上もある粗大な欠陥も確認された。Kingrey, Francois ら²⁶⁾の報告から、アルミナ粒子の 1.5 倍以上の径を持つ気孔が成形体中に存在していた場合、その気孔は焼結中に収縮・消滅することなく焼結体内に残留するといわれている。つまり PC 成形体中に導入された粗大な欠陥は、焼結後もアルミナの内部に残留すると考えられる。

以上のことから、PC アルミナでは四点曲げ強さにして 700MPa 程度の値²⁷⁾しか得られないのに対して、HCP アルミナでは約 1000MPa^{28,29)}もの強さを持つ焼結体を得ることができるのは、HCP 特有の欠陥除去機能が大きく寄与しており、PC アルミナ中に残留するような粗大な欠陥を、成形の途中に除去することができるためであると考えられる。

6.4.3 高速遠心成形法の欠陥除去機構

まず、円筒型成形体の軸方向に関する欠陥分布状況を調査することによって、HCP法の欠陥除去機構を検討する。

Fig.6.14 および Fig6.15 の結果より、分散剤濃度を低くあるいは成形回転数を高く設定することによって、モデル球の移動量が大きくなり、欠陥除去機能が有効に働いていると考えられる。つまり、分散剤濃度を通常通り 0.6mass%とし、粘度の低い泥漿を使用する場合には、HCP法の高強度要因である欠陥除去機能を有効に作用させることができ、泥漿内部に存在する欠陥を除去し、均質かつ高充填さらには低欠陥の成形体、つまり機械的特性に優れる焼結体を得ることができると考えられる。また、粘度の高い泥漿を使用する場合にも、成形回転数を高く設定し HCP を行うことによって、成形体中の欠陥数を低減させることができると考えられる。

また、Fig.6.16 に示すように、欠陥が泥漿の中心部に集中していたことから、導入したモデル球は泥漿の中心部を通過して上部に移動すると考えられる。これより、成形途中の泥漿には Fig.6.18 に示すような対流³²⁾が生じており、比重の大きなアルミナ粒子がその途中で最下部に堆積する一方、比重の小さいモデル球が成形体の外部に排出されると考えられる。

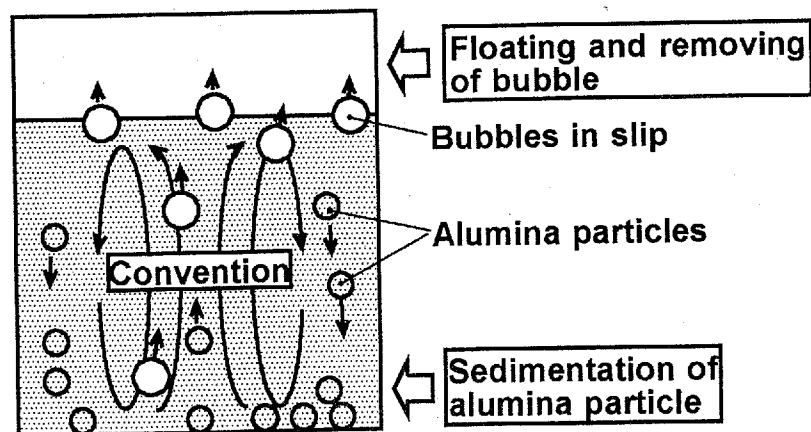


Fig.6.18 Schematic illustration of slip convection during HCP.

つまり、欠陥除去機能が有効に働き、低欠陥の成形体を得られているのかを調査するためには、成形体の中心部に着目して組織観察を行えばよいと考えられる。

第7章 高速遠心成形法を用いた複雑形状品の作製

高速遠心成形法は優れた形状適応性を有しており、過去の研究でボルトおよびナットの成形が行われ、良好な結果を得ている^{3,5,30)}。今回は、複雑形状品の作製とその最適な成形条件の関係を明らかにする一例として、実際に製品として使われているミシン歯の作製を行う。

7.1 複雑形状品に適した成形条件および離型法の検討

ミシン歯用金型の概略およびミシン歯寸法を Fig.7.1 に示す。

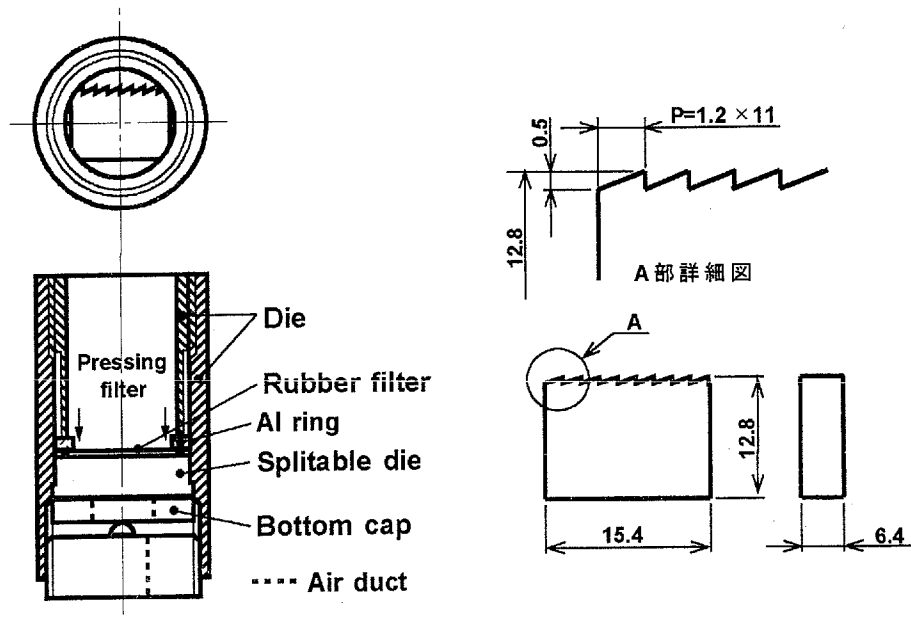


Fig.7.1 Size and shape of die for the sewing machine part.

次に、成形条件および離型法を検討した過程を Fig.7.2 に示す。

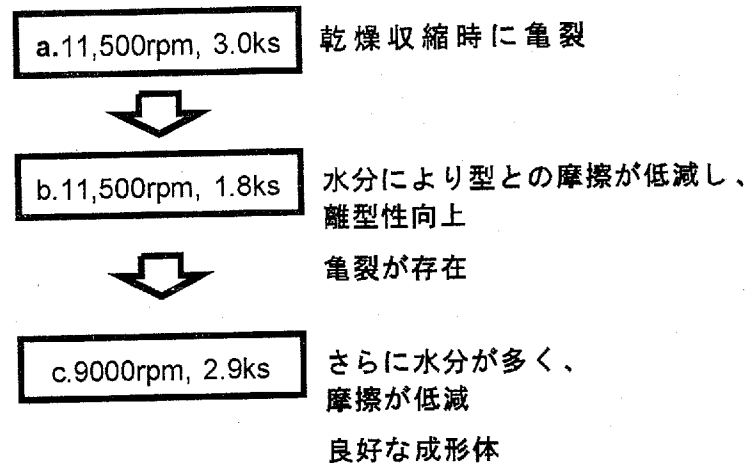


Fig.7.2 Condition and their results by HCP for the sewing machine part compact.

まず最初に、円筒形成形体の作製において、良好な成形体を得ることのできる成形条件 a.(成形回転数 11,500rpm , 成形時間 3.0ks)で HCP を行う. しかし、成形体を乾燥炉内で乾燥させた後に離型を試みたところ、歯の部分が欠落するといった問題が生じる. この原因として、乾燥時に成形体が収縮し、歯の部分にせん断応力がかかることによって、破損した可能性がある. そこで、成形条件はそのままに設定し、成形体の乾燥および収縮を防止するために、成形終了直後に離型を試みる. その結果、容易に離型できるものもあったが、基本的に離型は困難であり、不良率が高く歩留まりの面で不十分な結果となる.

成形条件 a.において離型性に問題があった原因として、金型底部に形成されている成形体に過大な遠心力が作用したために、金型などに歪みが生じ、成形途中から成形体の複雑形状部に欠陥が生じていた可能性がある. そこで、アルミナ粒子の沈降がすでに終了し、成形体が形成されている部分に、余分な遠心力が負荷されることのないように、成形時間を短縮して成形を行う. 成形回転数を 11,500rpm と設定し、成形時間を 1.5~3.0ks と変化させて HCP を行ったところ、上述の成形条件 b.(成形回転数 11,500rpm , 成形時間 1.8ks)で最も離型が容易になる. ただし、従来の条件より離型性は向上したものの、やはり歩留まりが低く実用的ではない. また、この試料を焼結した後、浸透探傷をあるいは走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、Fig.7.3 に示すように歯の付け根部分に欠陥が観察される.

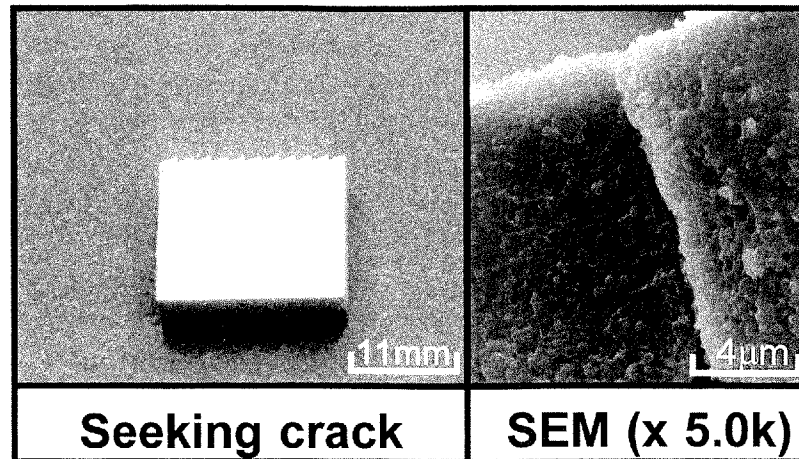


Fig.7.3 Defects observed in the sintered sewing machine part made by condition b.

前章で示したように、円筒形の成形体を作製した場合、成形回転数が 1000rpm 以下と特に低い時を除いて、成形体および焼結体の特性は安定しており、焼結体に関してビッカース硬さを測定した結果、約 Hv2000 で一定値をとる。そこで、金型の歪みあるいは成形体の破損を防ぐために、成形回転数を 2,500rpm 低く設定した条件 c. (成形回転数 9,000rpm , 成形時間 2.9ks)で HCP を行う。また、第 3 章で示したように、回転数を小さく設定し HCP を行うことによって、成形直後の粒子充填率が低くなる。つまり、成形体の水分率が上昇することによって、金型と成形体の潤滑性が向上し、離型性が良好になる可能性もある。さらに、第 4 章の結果より、圧密領域高さが成形回転数の 2 乗に比例して大きくなることから、成形回転数 11500rpm において成形時間 1.8ks で HCP を行った際に最も離型が良かった結果を利用して、次に示す式 7.1 より成形時間を 2.9ks と決定する。

$$T_1 = \left(\frac{N_1}{N_2} \right)^2 T_2 = \left(\frac{9,000}{11,500} \right) \times 1.8 = 2.938 \quad (7.1)$$

この成形条件 c.により成形を行った結果、離型性が向上し、金型から成形体を抜き出すことが非常に容易になり、ミシン歯の歩留まりも向上する。この条件 c.によって作製したミシン歯の焼結体を、浸透探傷検査した時のマクロ写真、および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて焼結体破面を観察した像を Fig.7.4 に示す。

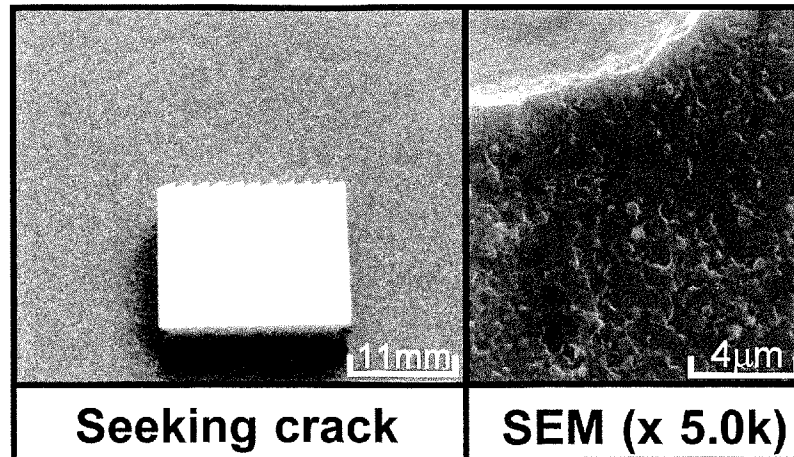


Fig.7.4 Sintered sewing machine part made by condition c.

Fig.7.4 より、成形条件 c.によって作製したミシン歯では、欠陥がまったく確認できず、複雑形状を持つ歯の付け根部分にも観察されない。以上のことからミシン歯に関しては、成形回転数 9000rpm で成形を行うことによって、離型時に生じる欠陥の除去が可能になり、十分に良好な焼結体を得ることができる。

7.2 複雑形状部の組織観察

走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、ミシン歯焼結体の歯先部分の破面観察を行った結果、Fig.7.5 に示すように結晶粒径が小さく、焼結が不十分な部分が観察される。この原因として次のことが考えられる。

- ・ 離型時に加わる力が原因となり、ごく微小な欠陥が導入されている。
- ・ 焼結体の表面およびその近傍組織は焼結が不十分である。観察した歯の先端部分も表面から近いいため、焼結が進行していない。

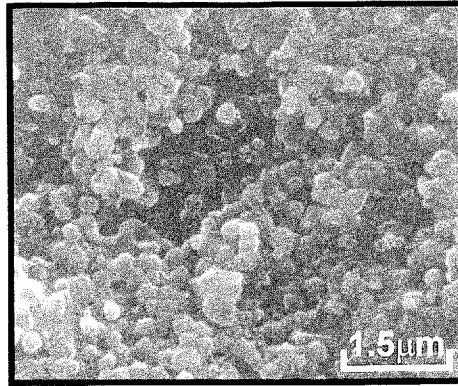


Fig.7.5 Fracture surface of the sewing machine part.

7.3 考察

第5章に示したように、HCP法をアルミナ粉末 TM-DAR に使用する場合、成形回転数を 3,000rpm 以下にしない限り、成形回転数は成形体の相対密度および焼結体硬さに影響をおよぼさない。このことから、今回作製したミシン歯に関しても、成形回転数をさらに低くする余地があり、今回用いた回転数より低い回転数で成形を行うことによって離型をさらに容易にし、欠陥のより少ないミシン歯を得ることができると予想される。

また、ミシン歯の作製においては、わずかに成形時間を変化させるだけで、離型性に大きな変化が表れる。このことより、ミシン歯のような複雑形状では、最適な成形時間からわずかに長い時間であっても、成形体に過度な力が負荷されることによって、離型性が大きく劣化するために、良好な成形体を得るためには最適な成形時間で成形を行うことが要求される。

第9章 結論

本研究では、高速遠心成形法の成形機構および欠陥除去機構を明らかにすることによって、高速遠心成形アルミナの高強度要因を解明することを目的として、以下の研究を行った。

まず、HCP法の成形機構を解明するために原料粉末、成形回転数および成形時間を変化させてHCPを行い、それらの条件が成形途中の泥漿挙動、沈降体の形成挙動におよぼす影響を調査した。

次に高速遠心成形アルミナの高強度要因を明らかにするために、高速遠心成形体と加圧鋳込み成形体の粒子充填率に着目して両者を比較し、成形法による粒子充填状況の違いについて検討した。さらに、成形法による欠陥除去機能の違いを調査するために、新しい組織観察方法として浸液透光法を使用して、泥漿中に気泡を導入した泥漿によって作製した高速遠心成形体および加圧鋳込み成形体内部に存在する欠陥観察を行った。

そして、高速遠心成形法の成形条件と欠陥除去機能の関係を明らかにするために、気泡モデルとしてスチロール球を導入し、流動性を劣化させた泥漿を使用して高速遠心成形を行い、モデル球の挙動について定量的な検討を行った。

本研究より明らかになったことを以下に要約する。

(1) 泥漿濃度の増加にともなって、泥漿粘度と粘度のずり速度依存性は大きくなり、ずり速度が小さくなる程、見掛け粘度は大きくなる傾向を示す。また、ずり速度と泥漿粘度の関係は、泥漿濃度に関わらず両対数グラフ上で右下がりの直線で近似され、基本的な分散形態に大きな違いは認められない。

(2) 原料粉末、初期濃度、成形条件(成形回転数、成形時間)に関わらず、成形途中の泥漿は三つの領域(上澄み領域、沈降領域、圧密領域)に分割されており、成形途中の泥漿が沈降領域最下部から順次固体限界濃度に相当する約50vol%まで濃縮され成形が進行する。

(3) 圧密領域の形成速度は、平均粒子径および成形回転数に関して Stokes の式と同じ依存性を持っており、これらの条件を考慮することでその形成速度を予測することができる。また、泥漿の初期濃度には全く影響を受けないため、任意の濃度の泥漿を使用することができる。

(4) 成形体の粒子充填率は、成形機構および加圧方法に関わらず負荷される加圧力によって一意的に決定されており、HCP 法および PC 法のどちらを行った場合にも成形体の圧密挙動に圧縮降伏応力モデルを適用することができる。そして、成形体最下部に負荷される加圧力が 1MPa 以上となるように、成形条件(HCP 法の場合、成形回転数 3,000rpm 以上)を設定し 2ks 以上成形を行うことによって、高密度に充填された成形体、優れた機械的特性を持つ焼結体を得られる。

(5) 浸液透光法を用いることによって、従来の観察法では確認できなかった成形体内部に存在する欠陥を直接的に観察することが可能となり、直径 10 μ m のものまで確認することができる。また、直径が 20 μ m 以上の欠陥については、深さ 0~50 μ m の範囲で明瞭に観察できることから、容易に定量的評価を行うことができる。

(6) 高速遠心成形法は、加圧鋳込み成形法に比べて、はるかに優れた欠陥除去機能を有しており、低欠陥の成形体を得ることができ、この欠陥除去機能は泥漿粘度および成形回転数に大きな影響を受ける。また、泥漿中に存在する欠陥源は、過大な遠心力によって生じる対流に沿って移動し、成形体外部へと排出される。

参考文献

- 1)田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992)39.
- 2)田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992)272.
- 3)田島俊造, 松永英幸, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 40(1993)12.
- 4)田島俊造, 橋本重昭, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 41(1994)180.
- 5)田島俊造, 堀真一, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 42(1995)293.
- 6)田島俊造: 第4回粉末成形セミナーテキスト, (1995)72.
- 7)Kelly T. Miller, Renee M. Melant and Charles F. Zukoski :
J.Am.Ceram.Soc., 79, 10(1996)2545-56.
- 8)Richard Buscall, Lee R. White : J.Chem.Soc.,Faraday Trans. 1, 83(1987)873-891
- 9)Lennart Bergström : J.Chem.Soc.Faraday Trans., 88, 21(1992)3201-3211.
- 10)Lennart Bergström, Christopher H. Schilling and Ilhan A.Aksay :
J.Am.Ceram.Soc., 75, 12(1992)3305-14.
- 11)Hideto Ishikawa, Yao Zhang, Nozomu Uchida and Keizo Uematsu :
Journal of the Ceramic Society of Japan, 104, 2(1996)133-136.
- 12)Keizo Uematsu :
Journal of the Society of Powder Technology Japan, 28, 4(1991)251-256.
- 13)Takeo Iga : Journal of Ceramic Society of Japan, 104, 12(1996)1143-1146.
- 14)Pawel Pieranski : Contemp.Phys., 24, 1(1983)25-73.
- 15)G.Y.Onoda and E.G.Liniger : Phys. Rev. Lett., 64(1990)2727-30.
- 16)A.P.Shapiro and R.F.Probstein : Phys. Rev. Lett., 68(1992)1422-25.
- 17)富田幸雄:水力学 流れ現象の基礎と構造,(1982).
- 18)Yoshihiro Hirata, Susumu Nakagawa and YOshimi Ishihara :
Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutu Ronbunshi, 98, 4(1990)316-21.
- 19)Maude, A. D. and Whitmore, R. L., Brit. J. Appl. Phys., 9(1958)477
- 20)田島俊造, 鈴木裕之, 黒木英憲:粉体および粉末冶金, 40,1(1993)3-7.
- 21)Frederick F.Lange and Kelly T, Miller : Am.Ceram.Soc.Bull.,66,10(1987)1498-1504.
- 22)G.Y.Onoda, Jr. and L.L.Hench : Ceramics Processing Before Firing
- 23)F.F.Lange : J.Am.Ceram.Soc., 72(1989)3-15.

- 24) I.A.Aksay : *Ceram.Inter.*, 17(1991)267-74.
- 25) 日本材料学会 : 材料強度学, (1988)15.
- 26) W.D.Kingery and B.Francois : *Sintering and Related Phenomena*, (1967)471-98.
- 27) 水田博之, 芝崎靖雄, 前田雅喜, 酒井清介, 伊藤勝, 大島一之 :
名古屋工業試験所報告, 39(1990)25.
- 28) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 村井正人, 黒木英憲 :
Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 45,12(1998)1122.
- 29) H.Y.Suzuki, K.Shinozaki, H.Kuroki and S.Tashima
Key Engineering Materials Vols.,159-160(1999)187-192.
- 30) Eric Beylier, Richard L.Pober, Michel J.Cima : *Ceramic Powder Science III* 529-536.
- 31) 椿淳一郎, 吉田宜史, 四方雅人, 森英利, 横山豊和, 内藤牧男 :
Journal of the Ceramic Society of Japan, 106, 5(1998)504-508.
- 32) Peter V. Skudarnov, Liya L.Regal, and William R.Wilcox :
Centrifual Materials Processing, (1997)75-87

第1章 緒論

1.1 緒言

高速遠心成形法 (High-speed Centrifugal compaction Process : 以下 HCP とする) は, 第1部で述べたように, 金型に泥漿を装填後, 10,000~20,000g の遠心力を作用させて粉末を型の底部に沈降させ, 溶媒と分離して成形体を得る方法である. この成形法は, 従来一般的な鑄込み成形法に比べ短時間に均質かつ高充填の成形体を得られ⁴⁾, 粒子の充填に形状の制約がないことから, 追加工を必要としないネットシェイプ成形も可能である⁶⁾. また, HCP は現在までに微粒アルミナ粉末に適用されている¹⁻¹⁰⁾が, この HCP アルミナは, 約 1500K の低温で焼結が可能であり, 4点曲げ強さが約 1000MPa を示すなど非常に優れた機械的特性を持つ^{9,18)}. このように優れた特性を示す HCP 法を他の様々な粉末に拡張することは, 均質で機械的特性に優れた粉末冶金あるいはセラミックス部品を直接成形する方法として大きな可能性を有すると考えられる.

元来, 超硬合金は, WC を主とする炭化物粉末を鉄, コバルト, ニッケルなどの鉄属金属を結合材に用いて液相焼結して得られる合金であり, 使用用途に合わせて多種多様な性質を持つ合金が開発, 実用化されている¹⁹⁾.

超硬合金も他の素材と同様に, 組織の微細化が製品開発の上で最も基本的な手法であることは言うまでもない. その観点に立って開発された超微粒超硬合金は, エンドミルや半導体用リードフレームの打ち抜きパンチなどの工具材料として近年多用されている¹⁹⁻²¹⁾. 超微粒超硬合金は高温下では強度が低下するが, 室温では, 高硬度で耐摩耗性に優れ, 高強度であるので, 微小寸法工具や線材として広く有用視されている¹⁹⁾.

しかし, 原料粉末の平均粒径が小さくなると, 粉末の比表面積が大きくなるに従って, 粉末特有の性質, すなわち粒子の凝集や不純物成分の吸着などが著しくなり, 取り扱いが困難になり, 一般的な乾式によるプレス成形では十分に高充填率で低欠陥の成形体を得ることは困難になる. また, 組織が微細になるほど, 一方で残留欠陥に対する感受性が増大するので, 成形中に導入された欠陥が, 焼結体の諸特性に大きな影響を及ぼす様になる. これは微粒 WC 粉末も例外ではないと考えられる.

そこで, 微粒 WC 粉末に HCP 法を適用し, 均質かつ高充填の成形体を得る方

法を検討することは、低欠陥で高強度な超微粒超硬合金を作製する上において、非常に有意義であると考えられる。

1.2 成形法の現状および問題点

成形法には、大きく分けて乾式成形法と湿式成形法の二つがある。微粒粉末を均質かつ高密度に充填する方法としては、乾式法に比べて湿式法の方が原理的には優れている。これは、粒子の間に分散媒あるいはバインダーが介在することにより、粒子間摩擦を著しく減少させ粉末の流動性が向上するからである。この効果は、粒子が微細になればなるほど顕著になる。

そこで、微粒 WC 粉末を成形する方法としても、乾式法よりは湿式法の方が有効であると考えられる。しかし、湿式法にも問題はある。湿式法の最大の問題点は、生産性が低いことである。その他に湿式法を WC 粉末の成形に適用した時に予想される問題として、粉末の酸化、コバルト等の焼結助剤と WC 粉末との分離、あるいは粉末の比重が大きいため分散系の泥漿を得ることが困難なこと等が挙げられる。しかし現状では、このような点を考慮した WC 泥漿の調製条件および評価方法等、WC 粉末の湿式プロセスに関する基本的知見がほとんど報告されていない。このことは、現在の WC 超硬合金がほとんど乾式プレスにより製造されていることを示しているかもしれない。

1.3 目的

本研究では、HCP 法を微粒 WC 粉末に適用し、均質で低欠陥の超微粒超硬合金を得ることを目的とする。

まず、微粒 WC 泥漿の分散性の調査を行い、標準的な泥漿調製条件を確立する。次に、焼結助剤を均一に添加する方法として、硝酸塩含浸法を検討し、それによる成形体の焼結性および機械的特性を調査する。

第2章 原材料および実験方法

2.1 原材料および泥漿調製

本研究では微粒 WC 粉末として WC-10 (日本新金属社製) を使用する。この粉末の化学組成および特性を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Properties of the WC-10 powder.

Chemical composition		WC	Average particle size [μm]	Density [g/cm^3]
Impurities[mass%]				
Fe	Mo			
≤ 0.020	≤ 0.010	bal.	0.98	15.50

WC の泥漿調製は、ステンレス製ポットに原材料の WC 粉末と超硬ボールを入れ、ボールミルで粉碎、混合を行う。

Fig.2-1 は本研究における泥漿の作製および分散処理過程を示す模式図である。まず、ポットに WC 粉末 250g と超硬ボール 325g を入れ、110rpm で 1.8ks 間回転させ、ポットの壁面に WC 粉末を付着させる。次に溶媒を 90g 加え、110rpm で所定時間回転させ、WC 粉末を粉碎する。最後にあらかじめ溶媒に溶解させておいた分散剤および結合剤を加えて、110rpm で 172.8ks 間回転させ、さらに WC 粉末を粉碎し、溶媒内に分散させ泥漿を得る。

Table 2-2 に泥漿の組成を示す。

Fig.2-1 Schematic illustration of dispersion process.

Table 2-2 Composition of the slip.

Powder concentration [mass%]	67
Solvent (Heptane) [mass%]	33
Dispersion agent (Sorbitan monostearate) in Powder [mass%]	0.1-0.9
Binder (Acrylic polymer) in Powder [mass%]	0.1
Milling time [ks]	174.6,345.6,691.2

泥漿の溶媒には粉末の酸化を防ぐためにヘプタン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 純度 \geq 99.9%, 片山化学工業社製, 試薬特級) を使用する。

分散剤にはソルビタンモノステアレート²²⁾(ナカライテスク社製)を用いる。ソルビタンモノステアレートは、泥漿に添加する前にあらかじめヘプタン 35g 中に所定量を入れ、湯煎加熱し完全に溶解するまでガラス棒で攪拌する。

結合剤にはアクリルポリマー(中央理化工業製, リカボンド SA-203)を用いる。

2.2 高速遠心成形法 (HCP)

高速遠心成形法 (High-speed Centrifugal compaction Process : HCP) の手順を Fig.2-2 に示す。

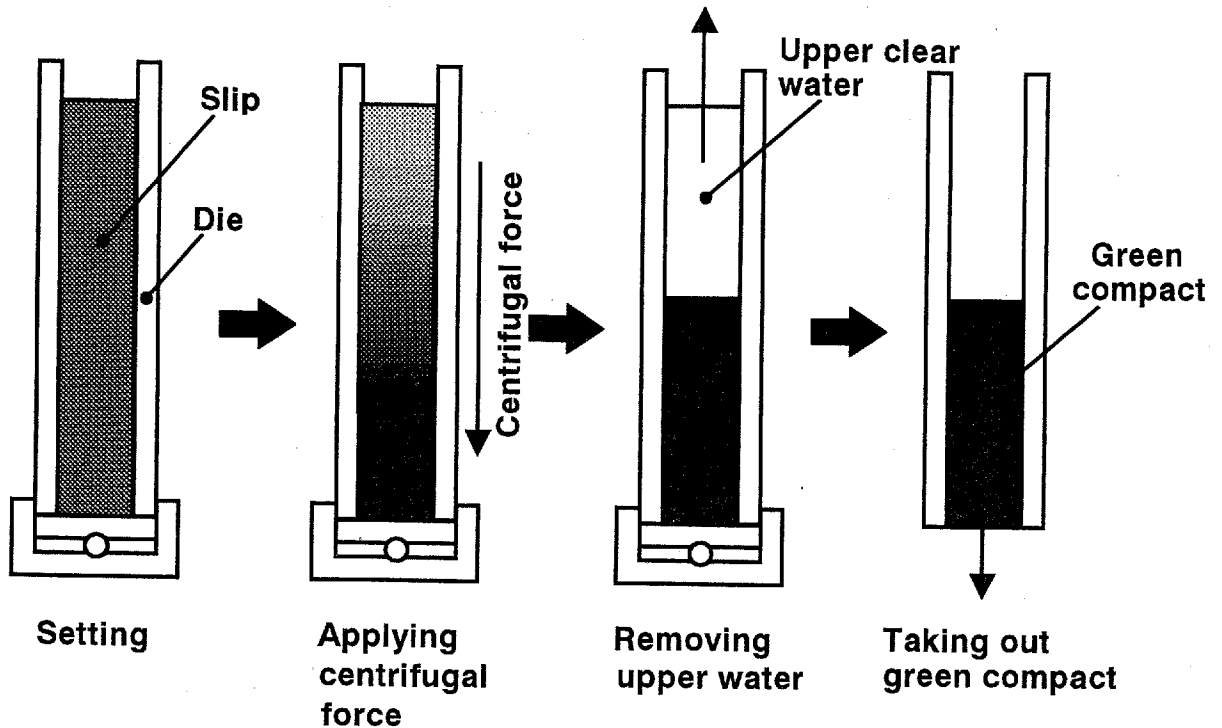


Fig.2-2 Schematic illustration of centrifugal compaction process. (HCP)

内径 8mm, 外径 12mm のアルミニウム合金製円筒金型に泥漿を約 10g 入れ, ローター半径が 120mm の高速冷却遠心機 (久保田製作所製, PM-11 型) に金型を装填し, 5,000rpm の遠心力を 3.6ks 間作用させることで成形した. 金型は泥漿を入れる前に, あらかじめステアリン酸をエーテルに湯煎加熱して溶解させた溶液に入れて乾燥し, 金型の内壁に離型剤を付着させておく. この時に泥漿にかかる遠心力は第 1 部の Eq.2-1 に従う.

成形後は上澄みを除去し, 沈降体を予備乾燥して脱型し, $\phi 8\text{mm} \times 20\text{mm}$ の成形体を得る.

2.3 脱ろうおよび仮焼結

成形体は、さらに 313K の乾燥炉内で 86.4ks 間乾燥する。その後、Fig.2-3 に示すとおり焼結助剤の添加処理を行う前にあらかじめ真空中で処理温度 773K、保持時間 3.6ks の脱ろうを行い、次に処理温度 1073K、保持時間 3.6ks の仮焼結を行う。

脱ろうおよび仮焼結の条件を Table 2-3 に示す。

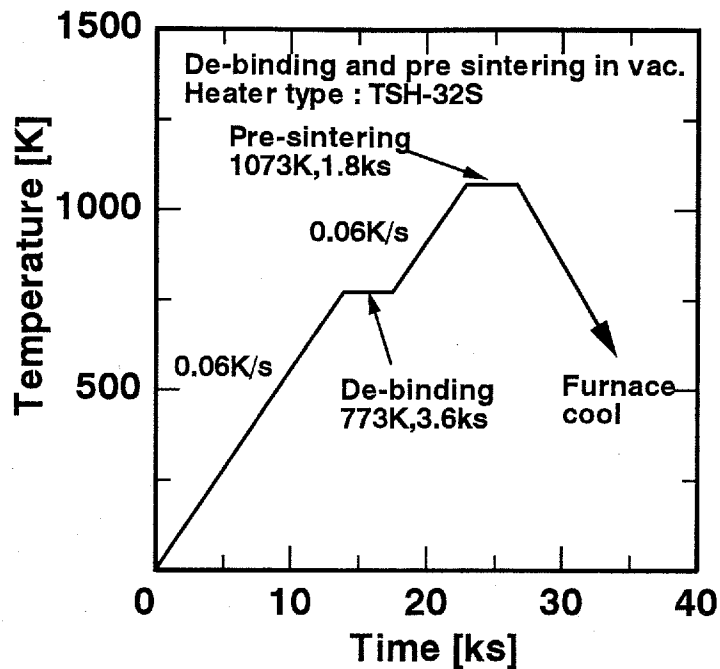


Fig.2-3 Diagram of de-binding and pre-sintering.

Table 2-3 Condition of de-binding and pre-sintering.

De-binding temperature [K]	773
De-binding time [ks]	3.6
Pre-sintering temperature [K]	1073
Pre-sintering time [ks]	3.6
Heating rate [K/s]	0.06
Cooling rate [K/s]	0.04 (Furnace cool)
Atmosphere	Vacuum

2.4 焼結助剤の添加

焼結助剤は硝酸塩の形で添加するが，具体的には 2.4.1～2.4.3 の方法を順次検討し，最終的に 2.4.3 の方法を採用している．

2.4.1 硝酸塩溶液による含浸処理

Fig.2-4 に示すようにエタノール (C_2H_5OH 純度 $\geq 99.5\%$ ，片山化学工業社製，試薬特級) に硝酸コバルト水和物 ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 純度 $\geq 98.0\%$ ，片山化学工業社製，試薬特級) を溶かし，硝酸コバルト飽和エタノール溶液とする．この飽和エタノール溶液に仮焼結体を入れ，3.6ks 間含浸処理し，86.4ks 間乾燥させる．溶媒としてエタノールを使用した理由は，試料の酸化を防ぐためである．

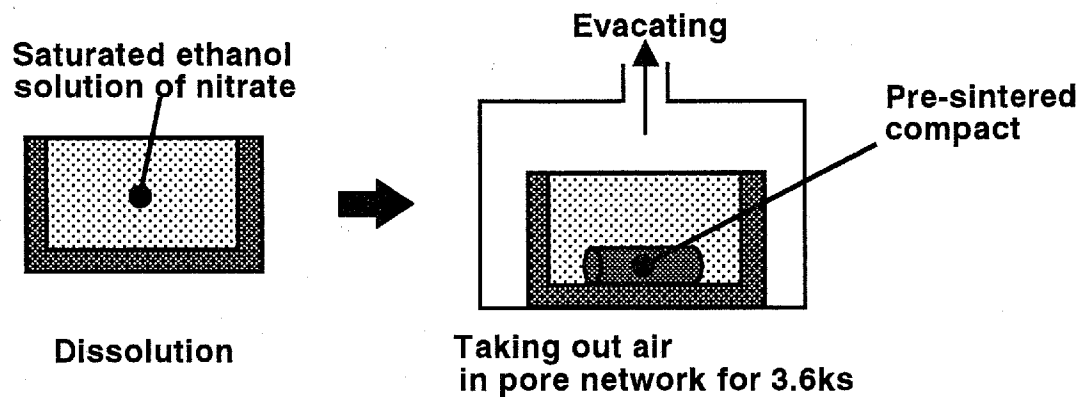


Fig.2-4 Schematic illustration of impregnation process.

この工程によって，試料中にコバルト塩が析出すると考えられるので，次にコバルトを還元するために，Fig.2-5 に示すように電気炉（シリコニット高熱工業社製 TM-635 型）を用いて，水素雰囲気中で温度 1273K，時間 10.8ks の加熱処理を行う．水素還元処理の条件を Table 2-4 に示す．

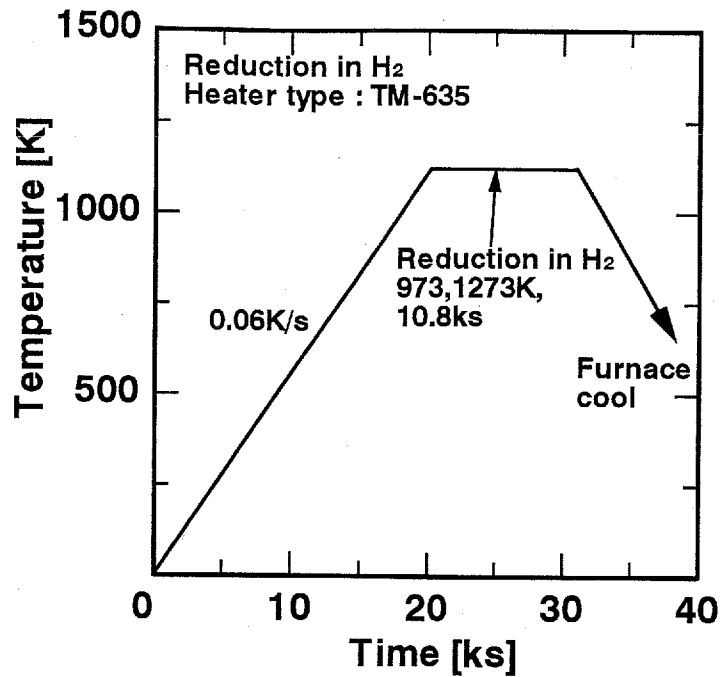


Fig.2-5 Diagram of reduction process in hydrogen.

Table 2-4 Condition of reduction process in hydrogen.

Reduction temperature [K]	973, 1273
Reduction time [ks]	10.8
Heating rate [K/s]	0.06
Cooling rate [K/s]	0.04 (Furnace cool)
Atmosphere	Hydrogen

2.4.2 硝酸塩融液による含浸処理

前項の方法より多くのコバルトを添加する目的で、Fig.2-6 に示すように硝酸コバルト水和物を加熱融解し、その融液に仮焼結体を入れ、0.3ks 間含浸処理し、86.4ks 間乾燥する。その後、前項と同様に水素雰囲気中で温度 1273K、時間 10.8ks で還元処理を行い金属 Co を析出させる。

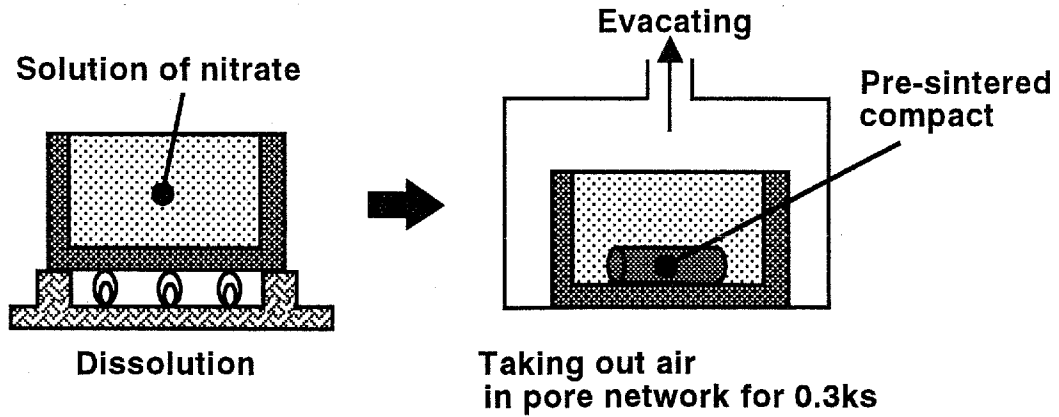


Fig.2-6 Schematic illustration of impregnation process.

2.4.3 硝酸塩融液による加圧含浸処理

前二項の方法よりさらに多くのコバルトを試料中に均一に添加するために、Fig.2-7 に示すように、まず加熱融解した硝酸コバルトを仮焼結体に 0.3ks 間含浸し、その試料を融液に浸したままアルミニウム合金製の圧力容器に入れ、上部より 1.0MPa の圧縮空気を 1.8ks 間送って加圧し、得られた試料を 86.4ks 間乾燥させる。最後の還元処理は、水素雰囲気中、温度 973K、時間 10.8ks である。

また、この加圧含浸方法は硝酸ニッケル水和物 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 純度 $\geq 98.0\%$ 、片山化学工業株式会社製、試薬特級) によっても行い、金属ニッケルを析出させている。

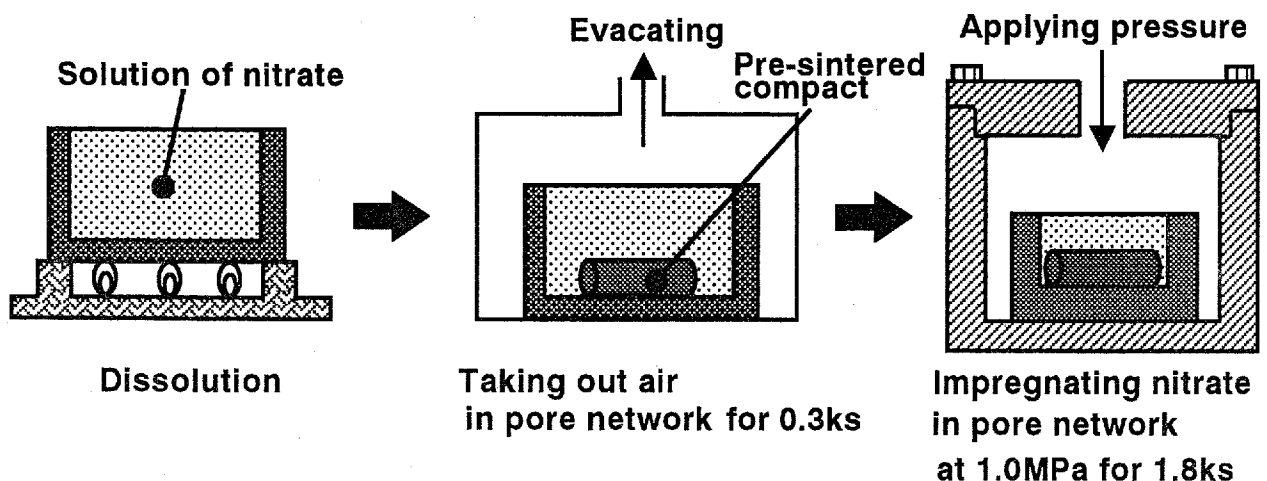


Fig.2-7 Schematic illustration of impregnation and pressurization process.

2.5 焼結

本研究では，電気炉（シリコニット高熱工業社製 TSH-32S 型）での真空中焼結を行う．真空中焼結の工程を Fig.2-8 に，条件を Table 2-5 に示す．試料は仮焼結体もしくは焼結助剤を添加した試料を用いる．まず，加熱速度 0.06K/s で所定の温度（1623-1823K）まで昇温して 10.8ks 間焼結を行う．

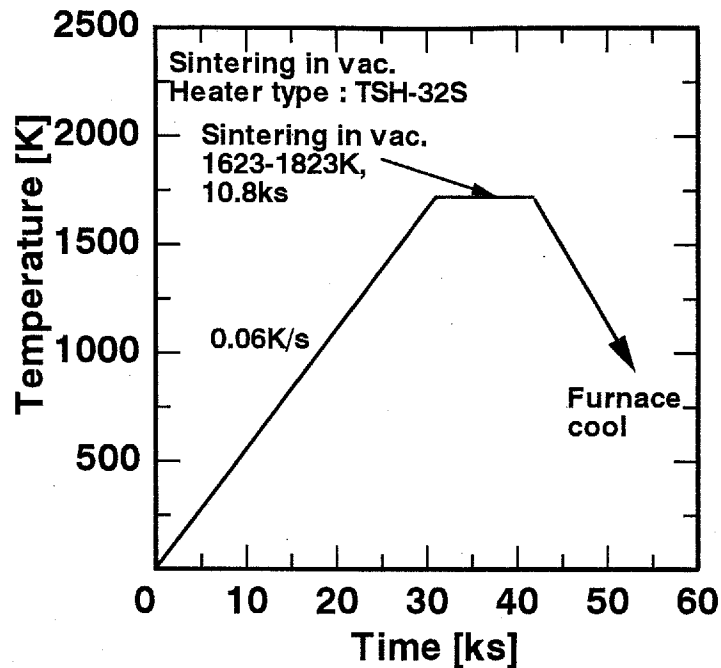


Fig.2-8 Diagram of sintering in vacuum.

Table 2-5 Conditions of sintering in vacuum.

Sintering temperature [K]	1623,1673,1723,1773,1823
Sintering time [ks]	10.8
Heating rate [K/s]	0.06
Cooling rate [K/s]	0.04 (Furnace cool)
Atmosphere	Vacuum

2.6 泥漿の分散性の評価

2.6.1 平均粒径および粒径分布の測定

電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日立製作所製 S-800H 型) を使用して, 原料粉末および各時間粉碎した泥漿 (分散剤および結合剤添加無し) を数滴試料台にとり, 乾燥させて 3 視野を撮影する. その写真に, 画像解析ソフト (Image-Pro Plus) を適用し, 粒径および粒径分布を測定する.

2.6.2 沈降速度および自然沈降体の最終高さの測定

沈降速度は Fig.2-9 に示すように, 所定の濃度の分散剤を添加した泥漿を高さ 100mm だけメスシリンダーにとり, 所定時間放置して出来る沈降体の高さを測定する.

また, WC 粉末は比重が大きいいため, 高さ 100mm の泥漿は 259.2ks 放置すると十分に粒子が沈降してしまう. そこで, 259.2ks 間沈降させ, 上澄みを除去し沈降体高さを測定する. この沈降体の高さを自然沈降体最終高さとする.

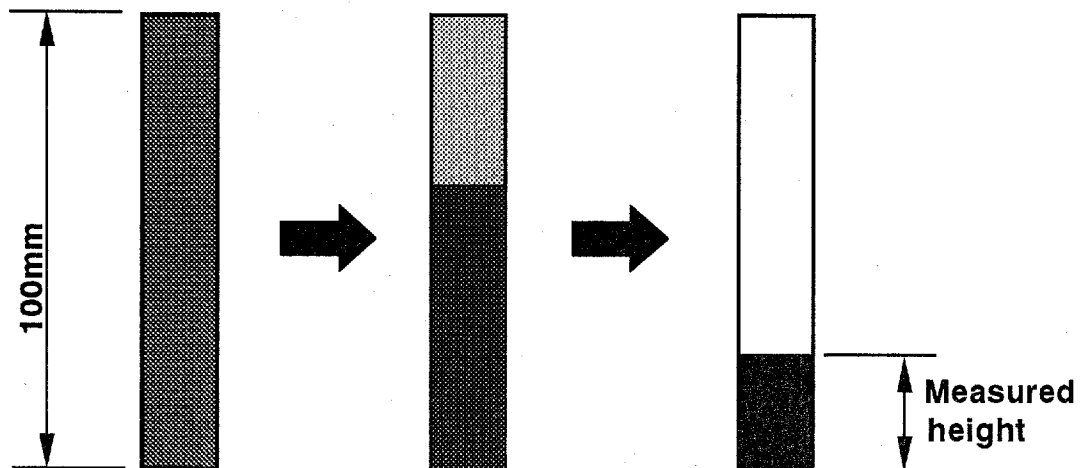


Fig.2-9 Schematic illustration of measuring sediments.

2.6.3 自然沈降体の粒子充填率の測定

自然沈降体の粒子充填率は、259.2ks 間沈降させた後、乾燥前および乾燥後重量を測定し、沈降体の水分率より導く。Eq.2-1 は沈降体の粒子充填率を導く式を示す。この時、WC の密度は 15.5g/cm^3 、ヘプタンの密度は 0.684g/cm^3 を使用する。

$$d_s = 100 / \{1 + \rho_{wc}(A/B - 1) / \rho_H\} \cdots (2-1)$$

d_s : 自然沈降体の粒子充填率 [%]

A: 乾燥前重量 [g]

B: 乾燥後重量 [g]

ρ_{wc} : WC の密度 [g/cm^3]

ρ_H : ヘプタンの密度 [g/cm^3]

2.7 成形体の評価および焼結助剤の分布状況観察

2.7.1 成形体の粒子充填率の測定

成形体の粒子充填率は、仮焼結体をアルキメデスの原理を用いた水中重量法によって測定する。Eq.2-2 に粒子充填率を導く式を示す。

$$d_G = 100 \rho_w A / \rho(C - B) \cdots (2-2)$$

d_G : 成形体粒子充填率 [%]

ρ_w : 水密度 [g/cm^3]

ρ : WC の密度 [g/cm^3]

A: 空気中重量 [g]

B: 水中重量 [g]

C: 吸水後重量 [g]

2.7.2 破面観察

成形体および焼結助剤を添加した試料の観察には、電解放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM：日立製作所製 S-800H 型）を使用する。破面観察試料は、脱脂を行った成形体および焼結助剤を添加した試料を、成形方向（遠心力の作用する方向）に対して垂直に破壊して破面を現す。

2.7.3 EDX 分析

焼結助剤の分布状況をエネルギー分散型 X 線分析装置（EDX：堀場製作所製 EMAX-1700 型）を使用して調査する。分析試料は、仮焼結体、焼結助剤（加圧）含浸処理後および水素還元処理後の試料を成形方向（遠心力の作用する方向）に対して垂直に破断させた面を用いる。分析は、各試料において表面近傍（表面から 0.5mm 内部）と中心部の 3,000 倍の視野上で、面分析によって行う。

2.8 焼結体の評価

2.8.1 相対密度の測定

密度は、アルキメデスの原理を用いた水中重量法によって測定する。密度を導く式は第 1 部の Eq.2-2 と同じである。

また、相対密度は第 1 部の Eq.2-3 より計算する。この時、WC の密度は 15.5 g/cm^3 である。焼結助剤として Co および Ni を添加した場合の密度は、成形体中の空孔を硝酸コバルトおよび硝酸ニッケルの水和物がすべて埋め尽くすと仮定して計算した結果より、WC-Co および WC-Ni のいずれも 15.47 g/cm^3 が得られる。

2.8.2 組織観察

焼結体の組織は、走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製 S-3000H2 型）を使用し、研磨した断面上で観察する。その試料は、成形方向（遠心力の作用する方向）に対して垂直に切断し、15~0.25 μm のダイヤモンド砥粒を使用して鏡面に仕上げておく。さらに、粒界を見るためには、第一の方法として Table 2-6 に示す組成の超硬合金腐食液により 120s 間腐食を行い、また第二の方法として温度 1523K で 1.8ks 間熱腐食処理を行う。

Table 2-6 Composition of the corrosive solution.

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [g]	10
NaOH [g]	10
Super high purity water [cc]	100

2.8.3 X線回折

焼結体の断面を回転対陰極形 X線発生装置（JRX-12VC：日本電子社製）により同定する。試料は成形方向に対して垂直に切断し、15~0.25 μm のダイヤモンド砥粒を使用して鏡面に仕上げておく。X線回折の条件を Table 2-7 に示す。

Table 2-7 Conditions of X-ray diffraction.

Target	Cu
Filter	Ni
X-ray tube voltage [kV]	40
X-ray tube current [mA]	100
Scanning angle [degree]	0.02
Divergent slit [mm]	1
Receiving slit [mm]	0.4
Scanning range(2 θ) [degree]	30-90
Scanning time [s]	5

2.8.4 炭素含有量の測定

原料粉末，仮焼結体，焼結助剤添加後の試料，および焼結体の各々について，純酸素で燃焼させることによって得られる二酸化炭素ガスから，試料中に含まれる炭素量を測定する．その際，粉末以外の固形試料は全て燃焼を容易にするために細粒に破砕して分析に用いる．

2.8.5 硬さおよび破壊靱性値の測定

硬さ試験はマイクロピッカース硬さ試験機（松沢精機社製 MVK-E 型）を用いて行う．試料は焼結体中央部を切断し，15-0.25 μm のダイヤモンド砥粒で鏡面に仕上げて使用する．測定条件は，試験荷重 4.903N，荷重時間 15s で，各試料につき 10 点の測定を行う．ピッカース硬さの算出式を Eq.2-3 に示す．

$$H_v = 0.1891(F/c^2) \cdots (2-3)$$

H_v : ピッカース硬さ

F : 試験荷重 [N]

c : 圧痕の対角線長さの平均 [mm]

次に，破壊靱性値 K_{1C} は，ファインピッカース硬さ試験機（松沢精機社製：DVK-2）を用いて，ピッカース圧痕法により測定する．測定条件は，試験荷重 98.07N，荷重速度 70 $\mu\text{m/s}$ ，荷重時間 15s で，各試料につき 5 点の測定を行う．破壊靱性値 K_{1C} の算出式（エバンスの式）を Eq.2-4 に示す．

$$K_{1C} \phi / H_v / c^{1/2} = 0.15k(a/c)^{-3/2} \cdots (2-4)$$

K_{1C} : 破壊靱性値 [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$]

a : 亀裂長さの平均値の半数 [mm]

$\phi = \text{const.} = 3$

$k = \text{const.} = 3.2$

第3章 泥漿の調製

本章では WC 粉末の泥漿の調製方法について検討する．まず 3.1 節ではボールミル粉砕による原料粉末の微細化および粒径分布の変化について調査する．次に 3.2 節では，沈降速度を測定し，またおよび自然沈降体に着目して泥漿の分散性について調査する．さらに 3.3 節では，高速遠心成形を行い，成形体の粒子充填率の測定および破面の観察を行い，分散剤添加量の影響について調査する．

3.1 粉砕時間の影響

3.1.1 平均粒径および粒径分布

原料粉末を FE-SEM で観察したところ，一次粒子同士が強く凝集 (aggregate) し，二次粒子を形成していることが明らかなので，ボールミルにより粉末を粉砕する．粉砕および分散時間を 0-691.2ks と変化させた時の粉末を Fig.3-1 に示す．またその時の平均粒径の変化を Fig.3-2 に示す．なお，分散剤添加量は 1.0mass%である．

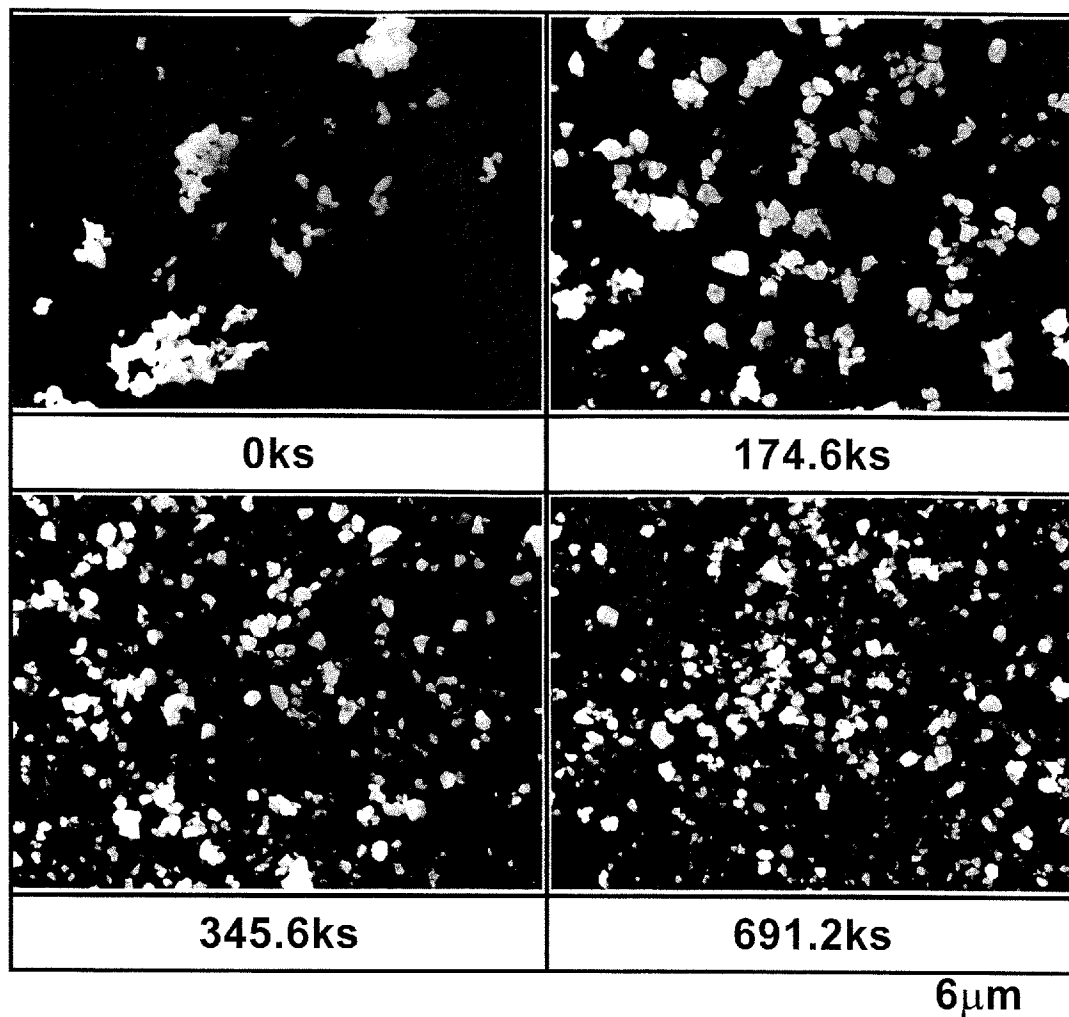


Fig.3-1 WC particles; milled for 0-691.2ks.

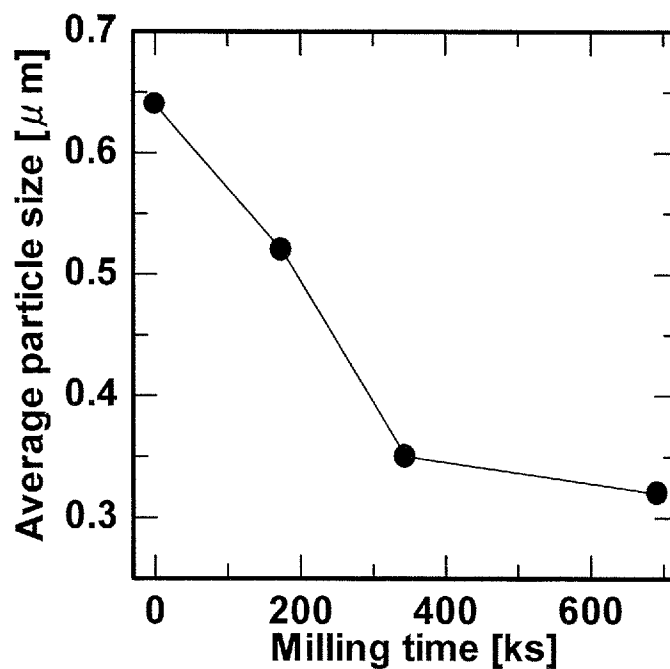


Fig.3-2 Average particle size as a function of milling time; milled for 0-691.2ks.

まず、全般的な傾向として、粉碎時間が増加するに従って、粒子の形状は徐々に角が丸みを帯び、平均粒径は小さくなる傾向にある。次に、各粉碎時間において詳しく検討すると、粉碎時間 0-345.6ks では二次粒子が粉碎され粒子が小さくなっている様子が観察される。またそれに伴って、平均粒径が $0.64\sim 0.35\mu\text{m}$ と直線的に減少している。しかし、粉碎時間 691.2ks では、多少微粒子が増加した様に見えるが、全体的に粒子の大きさに変化は見られず、平均粒径は $0.32\mu\text{m}$ と 345.6ks の時点から大きく変化していない。

次に、粉碎時間 0-691.2ks における粒径分布を Fig.3-3 に示す。

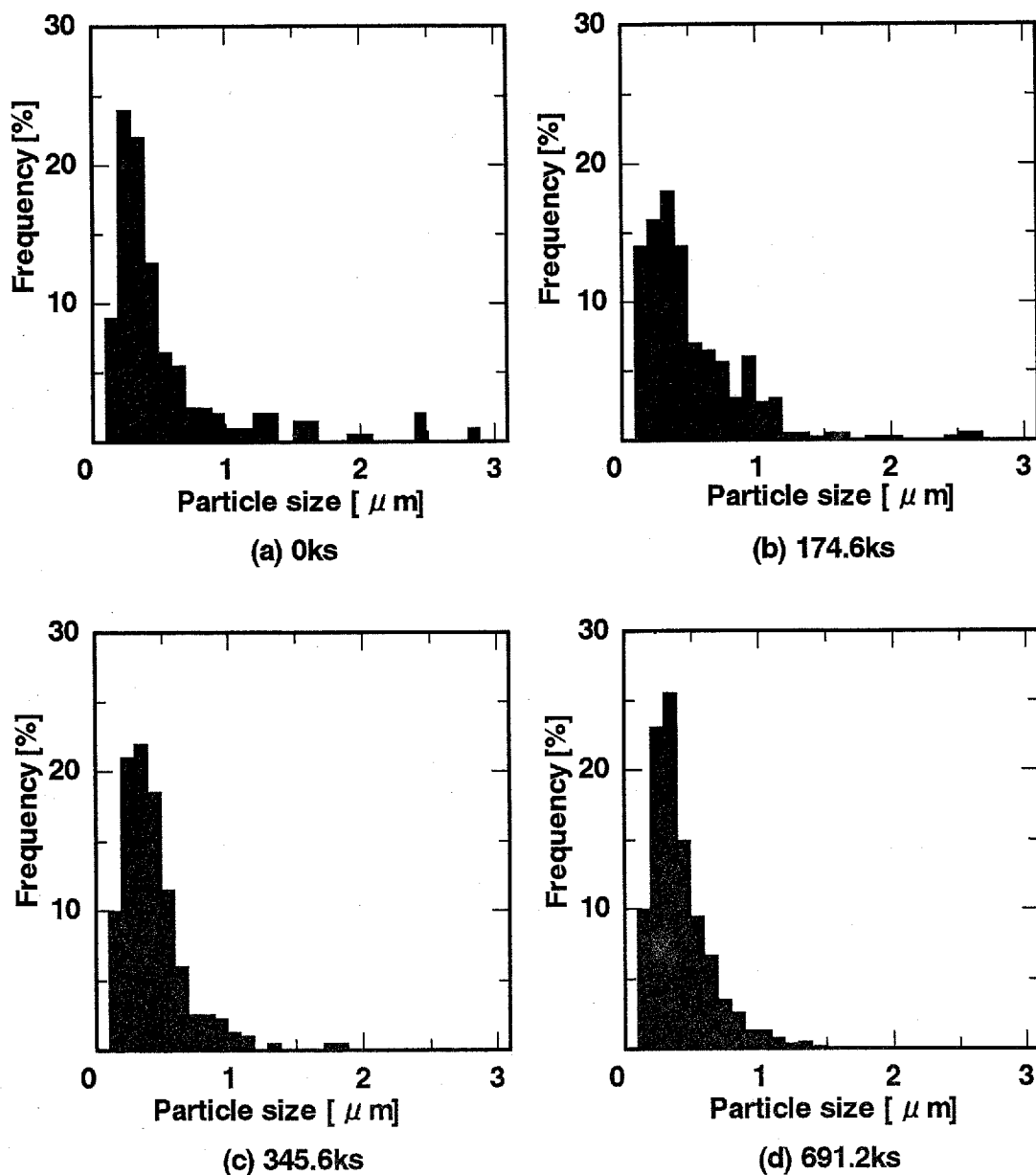


Fig.3-3 Distribution of particle size as a function of milling time;
milled for 0-691.2ks.

原料粉末は $3\mu\text{m}$ までの粒子を含み、比較的大きな粒径分布を持っている。粉碎時間 174.6ks では、粗大粒子あるいは二次粒子が破壊されて最大粒子径は多少小さくなり、粒径分布は $0\text{-}2.5\mu\text{m}$ と狭くなる。345.6ks 粉碎では $0\text{-}2.0\mu\text{m}$ 、691.2ks 粉碎では $0\text{-}1.5\mu\text{m}$ と変化し、粉碎時間が長くなるに従って最大粒径および粒径分布とも小さくなる。これらの変化は平均粒径の変化とは多少異なった傾向を示している。

3.1.2 成形体の粒子充填率

さらに詳しく検討するために、各時間調製した泥漿を高速遠心成形し、仮焼結後、上下半分に分割し粒子充填率を測定した結果を Fig.3-4 に示す。また、仮焼結体の上部および底部の破面を観察した結果および観察箇所を Fig.3-5 に示す。

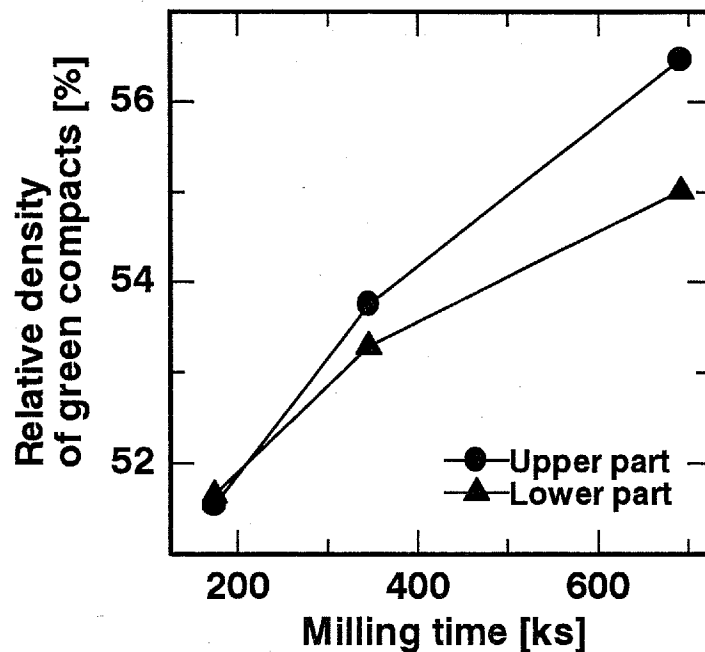


Fig.3-4 Relative densities of green compacts as a function of milling time; milled for 174.6-691.2ks.

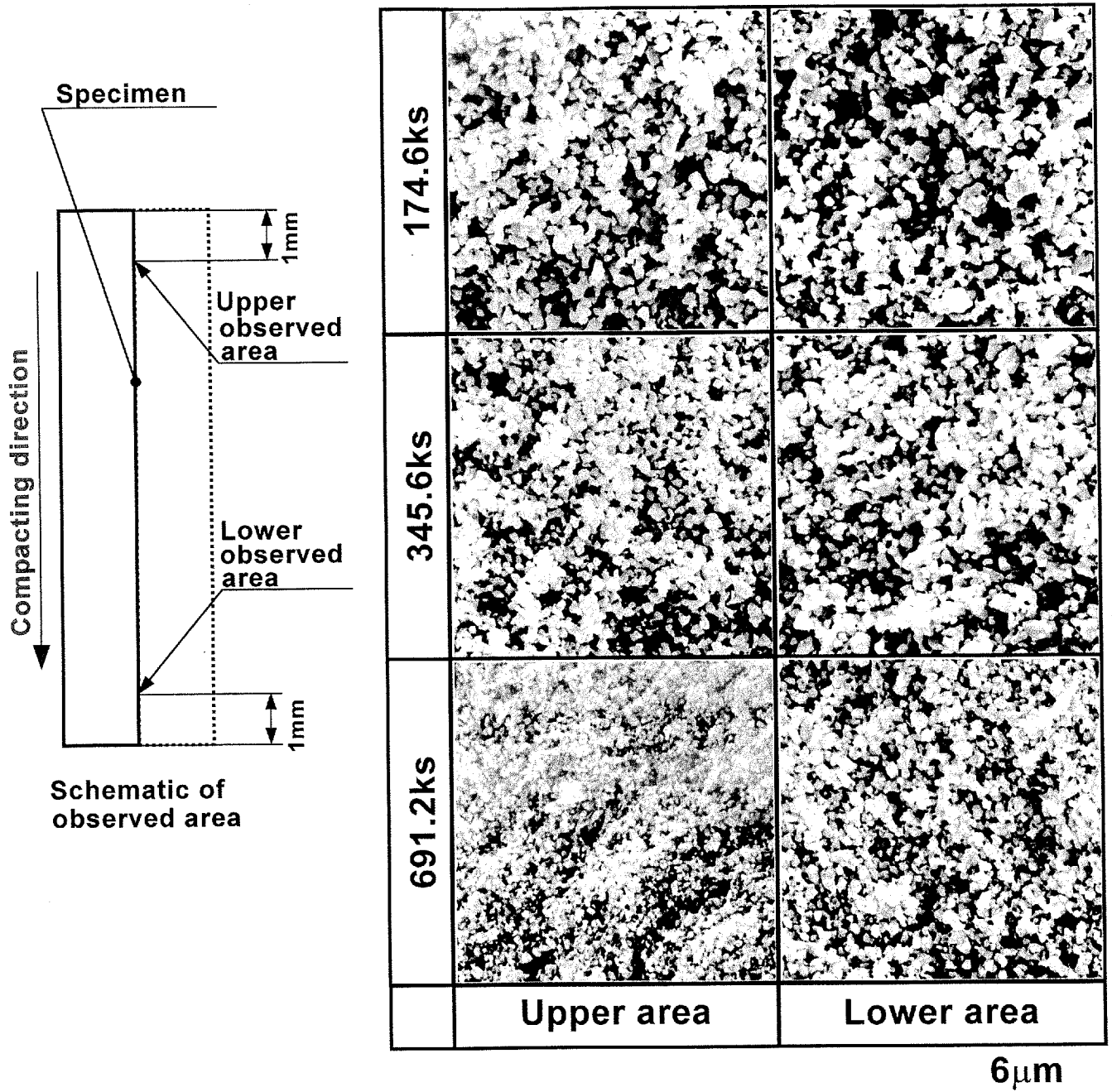


Fig.3-5 Fracture surface of green compacts; milled for 174.6-691.2ks.

まず、全般的に粉砕時間が増加するに従って、粒子充填率は高くなり、粒径が細かくなっていく傾向がある。次に各粉砕時間について詳しく検討すると、粉砕時間 174.6-345.6ks では、上部と底部の粒子充填率は 174.6ks 粉砕で 51.5% および 51.7%，345.6ks 粉砕で 53.8% および 53.3% と大きな差は見られず、また破面観察からも上部と底部の粒子径に大きな差は確認されない。しかし、粉砕時間 691.2ks では、粒子充填率は上部で 56.5%，底部で 55.0% と約 1.5% の差があり、破面観察でも上部に最も細かい粒子が集合していることが分かる。

3.2 分散剤添加量が泥漿特性に及ぼす影響

3.2.1 沈降速度と自然沈降体の粒子充填率

分散剤添加量を 0.1-0.9mass% と変化させて泥漿を作製し、0-259.2ks 間自然沈降させた時の沈降体の高さを測定する。その結果を Fig.3-6 に示す。また、各分散剤添加量における自然沈降体の粒子充填率を Fig.3-7 に示す。

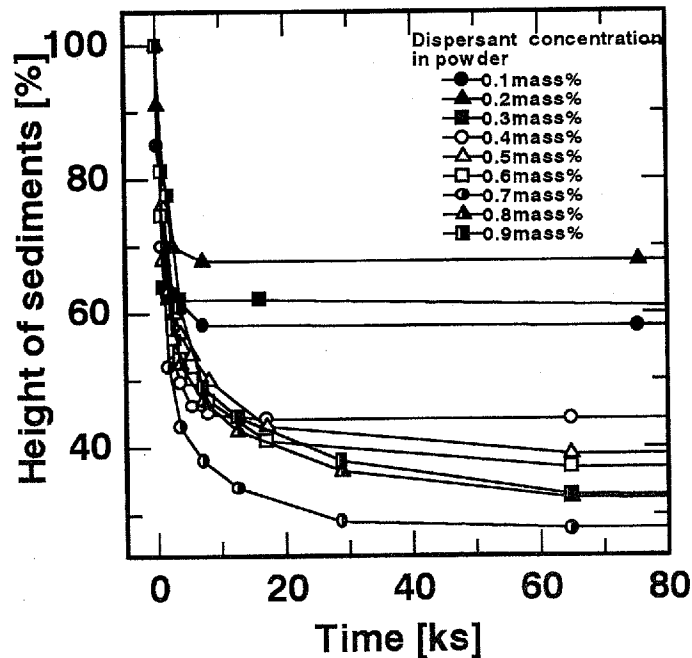


Fig.3-6 Height of sediments as a function of time; settled for 0-259.2ks, dispersant concentration of 0.1-0.9mass%.

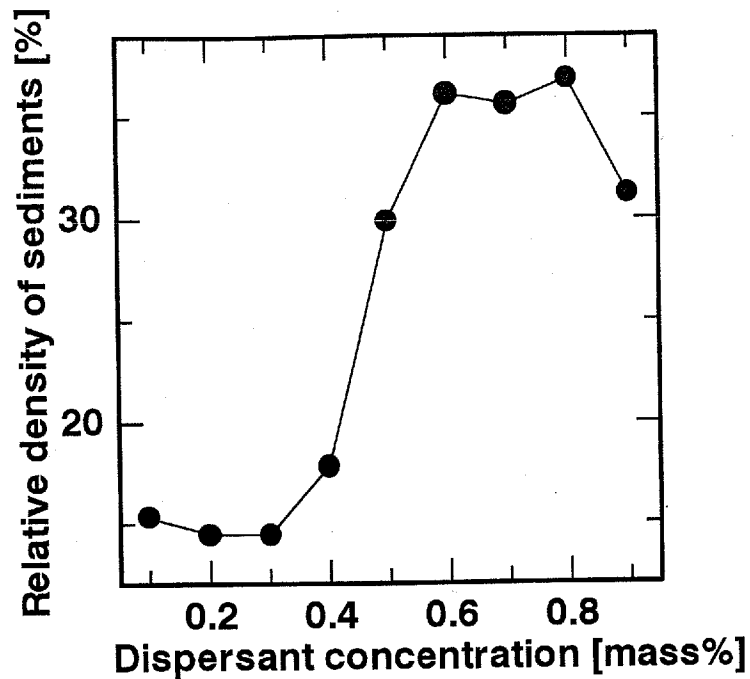


Fig.3-7 Relative densities of sediments as a function of dispersant concentration;
settled for 259.2ks.

すべての分散剤添加量において約 72.0ks で WC 粒子は沈降してしまい、平衡に達している。全般的に、分散剤添加量が増加するに従って沈降速度は速くなり、粒子充填率は高くなる傾向にある。各添加量において詳しく検討すると、0.1-0.3mass%において、沈降速度は遅く沈降体の最終高さは高いが、粒子充填率は 14.4-15.3%と低い結果である。0.4mass%以上になると、徐々に沈降速度は速く、最終高さ低くなり、粒子充填率は高くなっている。そして、0.6-0.8mass%で沈降速度は速く、最終高さは泥漿高さの約 32%と低くなって、粒子充填率は 35.6-36.8%と高い。0.9mass%では沈降速度、最終高さに変化は見られないが、粒子充填率は 31.1%となって低下する。

3.2.2 自然沈降体の最終高さ と 粒子充填率

分散剤添加量と沈降体の最終高さおよび粒子充填率の関係を Fig.3-8 に示す。

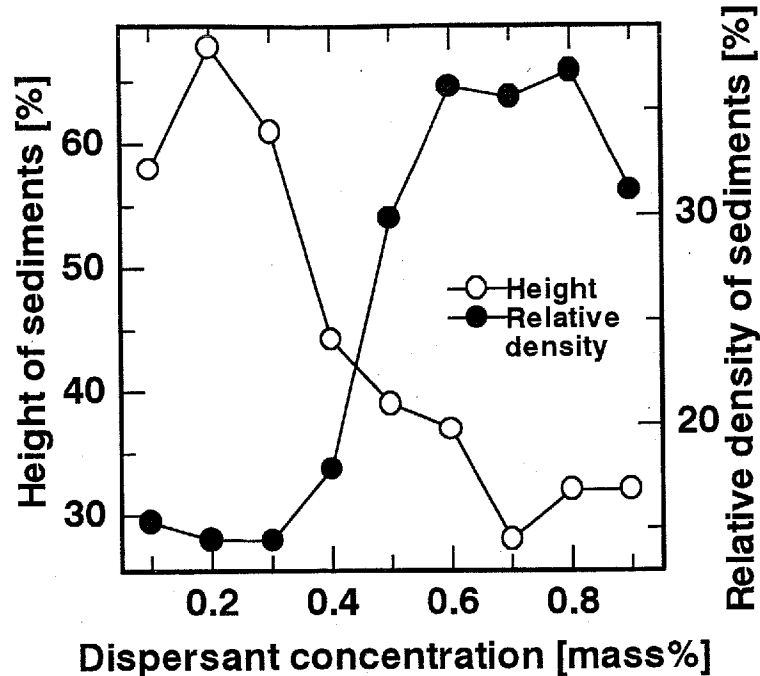


Fig.3-8 Heights and relative densities of sediments as a function of dispersant concentration; settled for 259.2ks.

全般的に分散剤添加量が増加するに従って、沈降体の最終高さは低くなり、それに伴って粒子充填率は高くなる傾向にある。すなわち、沈降体の最終高さ と 粒子充填率はそれぞれ相反する変化を示す。添加量が 0.1-0.3mass%では、沈降体の最終高さは泥漿高さの 58.0-67.8%と高く、粒子充填率は 14.4-15.3%と低い。さらに、この添加量においてはメスシリンダーの内壁に WC 粉末が付着している様子が観察される。次に、添加量が 0.4mass%以上では沈降体最終高さは低くなり始め、粒子充填率は向上してきている。そして、添加量が 0.6-0.8mass%で最終高さは泥漿高さの 28.0-37.0%と低くなり、粒子充填率は 35.6-36.8%と高くなる。さらに、0.9mass%で最終高さに変化は見られないが粒子充填率は 31.1%と低くなる。

3.3 分散剤添加量が成形体に及ぼす影響

3.3.1 成形体粒子充填率

分散剤添加量 0.1-0.9mass%の泥漿を回転数 5,000rpm で 3.6ks 間高速遠心成形した時の粒子充填率の変化を Fig.3-9 に示す。

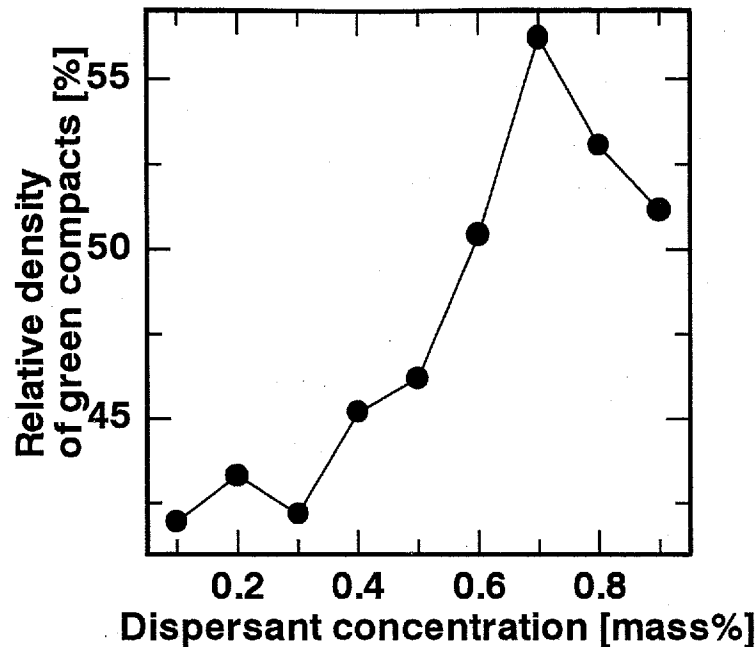


Fig.3-9 Relative densities of green compacts as a function of dispersant concentration; compacted at 5,000rpm for 3.6ks.

全般的に、高速遠心成形を行うことにより高密度に粒子が充填されることが分かる。また、分散剤添加量と成形体の粒子充填率の関係は Fig.3-8 の自然沈降体の関係と類似している。すなわち、沈降体の最終高さが高い 0.1-0.3mass%では、成形体の粒子充填率は 42.0-43.3%と低い値を示している。次に分散剤添加量 0.4-0.6mass%にかけて、粒子充填率は急激に上昇し、沈降体の最終高さが最も低い 0.7mass%で最も高い粒子充填率 56.2%を示す。この粒子充填率は、微粒 WC 粉末を使用してプレス成形するときには得られる粒子充填率とほぼ同じ値である。さらに分散剤添加量を増加すると粒子充填率は 51.1-53.0%に低下する。

3.3.2 破面観察

また、分散剤添加量 0.1-0.9mass%の泥漿を高速遠心成形して得られる成形体の破面を Fig.3-10 に示す.

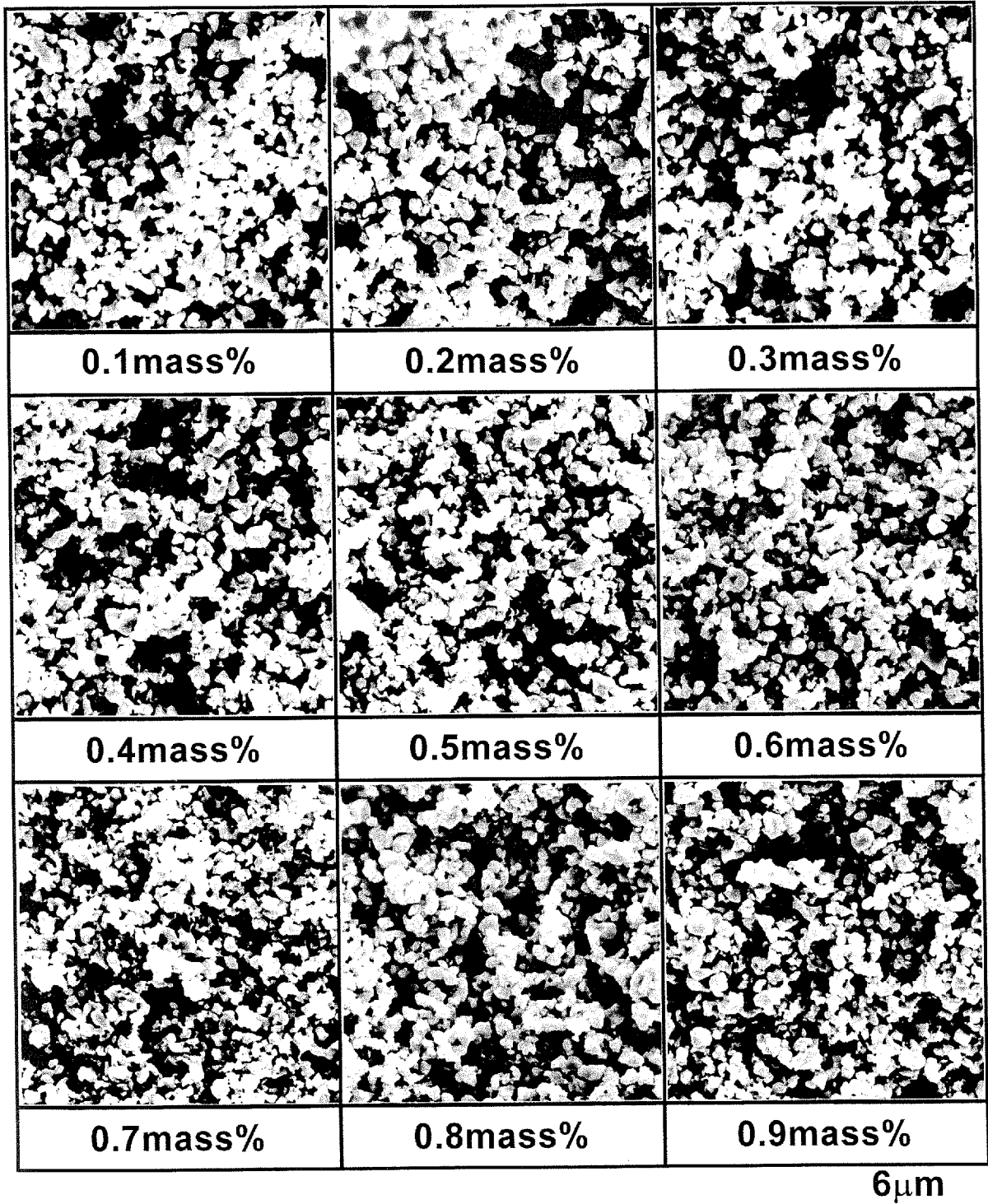


Fig.3-10 Fracture surfaces of green compacts; compacted at 5,000rpm for 3.6ks.

全般的に，分散剤添加量が増加するに従って破面の凹凸が少なくなり，大きな凝集塊（agglomerate）が減少する傾向がある．粒子充填率が低い添加量 0.1-0.3mass%では大きな凝集塊が多い．次に，添加量 0.4-0.6mass%にかけて大きな凝集塊は減少し，添加量 0.7mass%以上でほとんど確認されなくなり，粒子が均一に充填している．

3.4 考察

3.4.1 原料粉末の粉碎

一般的に，原料粉末は製造した時点では一次粒子が強く結び付いて二次粒子（aggregated particles）を形成していたり，粒径や粒径分布が大きく，成形方法が要求する条件に必ずしも合致しない場合が多い．例えば HCP では，より微細で均一な粒径の原料が基本的には向いていると考えられるが，本研究の原料粉末も購入時点では Fig.3-1 で観察される様に，二次粒子が多く粒径も大きいので HCP に向く状態ではない．そこで，まず粒径や粒径分布を調整する一般的方法として粉碎処理を行い，粒子の形状，粒径および粒径分布の変化に着目して粉碎の効果を評価する．

全般的に言えることとして，Fig.3-1 および 3-2 に示す結果から，345.6ks 粉碎までは時間の経過と共に粒子の粉碎が順調に進行しているのに対して，それ以上ではあまり粉碎が進行していないことが分かる．これは，粉碎時間 345.6ks 以下では主に原料粉末に含まれる強い凝集塊である二次粒子が破壊されることで粉碎が進行し，345.6ks の時点までにほぼ全ての二次粒子が一次粒子にまで粉碎されるためと考えられる．一方，345.6ks から 691.2ks までの粉碎では，一次粒子自身が少しずつ削り取られながら粉碎が進行するため，平均粒径に大きな変化が生じないと考えられる．

また，Fig.3-4 および 3-5 に示すように，345.6ks までの粉碎では成形体上下での粒子充填率の差が小さいのに対して，長時間粉碎の 691.2ks では成形体の上部と下部との粒子充填率に約 1.5% の差がある．この成形体上部の大部分には粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子が観察され，上部と底部の粒径が明らかに異なっている．この点から見ても，345.6ks 以上の粉碎では一次粒子自身が粉碎され，粒径分布が広がっていると考えられる．Fig.3-3 に示している粒径分布の測定結果は，粉碎時間が長くなるに従って狭くなっており，上述の結果と矛盾しているのは，画像解析による粒径分布の測定時に $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子側の計測に限界があるため，微粒子側の情報が正確に評価されていないことが原因であると考えられる．

次に，粒子の充填性を重視する観点から考えると，粉碎時間が長くなるほど粒径が小さくなって，成形体の粒子充填率が向上するので，691.2ks 粉碎が最も

優れることになる。しかし一方で、前述のように粒径分布が広がってしまうために不均質な成形体が得られ、この成形体を焼結すると第 1 部の 3.2.3 項で示しているように、成形方向に沿って収縮率が異なる不健全な焼結体になると考えられる。

以上の点をまとめると、本研究の原料粉末とボールミル粉碎条件では、ほぼ全ての凝集塊が粉碎される一方で粒径分布が狭いままにとどまっている段階として、345.6ks の粉碎時間が、HCP に最も適する粉碎時間である。従って、3.2 節以降では泥漿の調製時間はいずれも 345.6ks としている。

3.4.2 WC 泥漿の分散性評価の問題

一般的に、泥漿の分散性が悪いと粒子は凝集塊 (agglomerate) を形成し、流動性が低下し型内への充填効率も低下する。故に、粒子の表面に分散剤を吸着させ、粒子の表面を極性分子等で被覆することにより、粒子同士に反発力等を持たせることで、凝集を防ぐと共に流動性を向上させ、型内への充填効率を向上させることが一般に行われている。

泥漿内の粒子の分散性は、通常、泥漿粘度で評価される。一般的に分散性が良い泥漿ほど粘度は低い。そこで本研究においても、当初は粘度による分散性の評価を試みている。しかし、WC 粉末の比重が大きく分散剤添加量を変化させても安定な懸濁状態にならないため、粘度の測定ができず、通常の方法では評価が不可能であることが明らかである。

そこで次に、泥漿内の粒子の沈降速度に着目して検討および評価を行うこととする。分散性が優れている泥漿では、粒子同士に適度な相互反発力が生じ凝集塊を形成せず、一次粒子に分離して見掛けの粒径が小さくなることから、粒子は沈降せず安定して分散する。また、本研究の泥漿の様に完全な分散状態が得られなくても、粒子の反発力により、その沈降速度は遅くなると考えられる。

しかしながら、本実験結果においては、どの分散条件の泥漿も粒子の沈降速度が速く、沈降速度と分散性の間に明確な関係性は認められない。また詳しく検討すると、沈降速度がやや速い分散剤添加量 0.7mass%の方が、むしろ最終的には緻密な成形体が得られている。これは前述のように沈降の遅い泥漿の方が分散がよく充填性が優れるという常識と矛盾する結果である。

従って、サブミクロン程度の粒径を持ち比重の大きい WC の泥漿では、基本的に泥漿を完全分散状態に保つことが困難であり、更に完全分散した泥漿における沈降挙動と充填性の関係を、この WC 泥漿の評価にそのまま当てはめることも困難と考えられる。

平田ら²³⁾の研究結果に基づいて考えると、Fig.3-11 に示すように泥漿中の粒子に生じる力は、重力 E_g 、浮力 E_b 、ファン・デル・ワールス力 E_a および電気二重層による反発力 E_r である。各々の力を求める式を Eq.3-1~3-4²³⁾ に示す。

Fig.3-11 Potential energies present in an aqueous suspension of colloidal spherical particles.

$$E_g = \pi D^3 \rho_s g h / 6 \dots (3-1)$$

$$E_b = -\pi D^3 \rho_l g h / 6 \dots (3-2)$$

E_g : gravity

E_b : buoyance

D : diameter of monosize spherical particles

ρ_s : density of spherical particle

ρ_l : density of liquid medium

g : gravitational acceleration

h : height of particle from surface of the earth

$$E_a = -A \left\{ \frac{D^2}{(H^2 + 2DH)} + \frac{D^2}{(H+D)^2} + \ln \left[\frac{(H^2 + 2DH)}{(H+D)^2} \right] \right\} / 6 \dots (3-3)$$

E_a : Van der Waal's attraction energy

A : Hamaker constant

H : distance between two particles

$$E_r = 16\pi\epsilon\epsilon_0 D (RT/ZF)^2 \tanh^2(ZF\phi/4RT) \cdot \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \dots (3-4)$$

E_r : repulsion energy by electric double layer

ϵ : relative dielectric constant

ϵ_0 : permittivity of vacuum

R : gas constant

T : temperature

Z : charge number

F : Faraday constant

ϕ : surface potential

$1/\kappa$: double layer thickness

これらの式に比重が 15 で粒径が $0.5\mu\text{m}$ の WC 粒子を当てはめると、力の釣り合いから粒子に働く主要な力は明らかに重力となり、完全分散が困難であることが示される。

従って、WC 泥漿に関しては完全分散状態を前提とした泥漿の調製や評価は不適當であり、これらとは異なった前提条件に基づいてその評価を行う必要があると考えられる。

3.4.3 沈降体最終高さによる泥漿の評価

前項をふまえた上であらためて Fig.3-6 の結果を見ると、沈降速度以外に自然沈降体の最終高さに大きな変化が現れていることが分かる。また、Fig.3-8 によると、沈降体の高さが高い場合は粒子充填率は低く、沈降体が低い場合は粒子充填率は高くなっており、互いに相反している。沈降実験における泥漿はいずれも同一濃度であるので、その中に含まれる粒子の体積は一定であるとする、粒子が高密度に充填されるほど、沈降体の最終高さが低くなるのは当然である。すなわち、沈降体の最終高さは、結局、粒子充填率を表していることになる。

そこで、完全分散が得られない泥漿に対する考え方として、新しい分散性の評価方法を提案する。粒子表面に吸着する分散剤は完全分散を保証するものではなく、単に粒子の凝集を弱めるものとして考えることにする。この考え方によれば、粒子が完全に分散、懸濁した状態を目標として泥漿を調製、評価する必要性は必ずしもないことが分かる。すなわち、重力下で自然沈降させて出来る沈降体の特性について評価することで、粒子の分散性は検討が可能である。

Fig.3-12 に粒子の分散性とそれにより出来る沈降体の特性の模式図を示す(24,25)。

Fig.3-12 Schematic drawing of three modeled slurry and cast layers having different aggregated structure of particles.

通常、泥漿は濃縮されて行くに従って、ある時点から網目構造を生じる。この時、粒子表面の分散剤量が不十分な場合には、Fig.3-12(a)のように泥漿濃度が低い段階から強い凝集塊を生じ、凝集塊同士にも大きな相互干渉力が生じるから、網目構造の強度は高く、粒子が高密度に充填されにくい。一方、粒子同士の分散性が大きい場合には、Fig.3-12(b)のように網目構造は出来にくく、その強度も低くなり、粒子の充填率は高くなる。さらに、分散剤量が過剰な場合には Fig.3-12(c)のように粒子同士が弱い凝集塊を形成し、粒子の充填率が低下する。

以上の考え方にに基づき、あらためて沈降体の高さに着目して泥漿を評価すると、Fig.3-8の分散剤添加量 0.1-0.3mass%では、沈降体高さが高くて粒子充填率が低い。これは分散剤量が不十分なために、Fig.3-12(a)に示した様な粗い網目構造が出来て粒子充填率が上がらなくなっていると考えられる。また、3.2.2項で指摘しているようにメスシリンダーの内壁に WC 粉末が付着する原因も、粒子表面に十分量の分散剤が吸着しておらず、表面状態が不安定なために粒子がガラスに吸着するものと考えられる。一方、分散剤添加量 0.6-0.8mass%になると、泥漿中の各粒子の表面に適度の吸着膜がつき、それによって粒子同士の摩擦が低減するために、Fig.3-12(b)に示す様に粒子のネットワーク構造は出来にくくなり、粒子充填率は向上していると考えられる。しかし、分散剤添加量 0.9mass%の泥漿では、分散剤量が過剰となり、Fig.3-12(c)に示す様に粒子同士が弱い凝集塊を形成するために、粒子充填率は再び低下していると考えられる。

また Fig.3-9に見られるように、各泥漿を HCP で成形した時の粒子充填率は自然沈降体の粒子充填率と同様の傾向を示し、自然沈降体の粒子充填率が優れている分散剤添加量 0.7mass%の点で、HCP 成形体も 56.2%と高い粒子充填率を持つ。

ところで、成形条件と成形体の粒子充填率の関係について、成形体に加えられた圧力が単純に成形体の粒子充填率を決めるという考え方がある。この時、これを圧縮降伏応力と呼ぶ²⁶⁾。圧縮降伏応力 P_y とは、分散状態にある沈降体に圧力を加えるときに、その沈降体の網目構造がどれだけ崩されて、粒子がどの密度にまで充填されるのかを表すもので、単純に ϕ の関数で表される。そして、この関数は沈降体がどのような方法によって圧力を受ける（すなわち成形される）かによらない。ただし、 $P_y(\phi)$ は泥漿の分散性によって変化し、分散性が良い泥漿ほど Fig.3-13 に示すような低強度側の $P_y(\phi)$ 曲線を持つ。

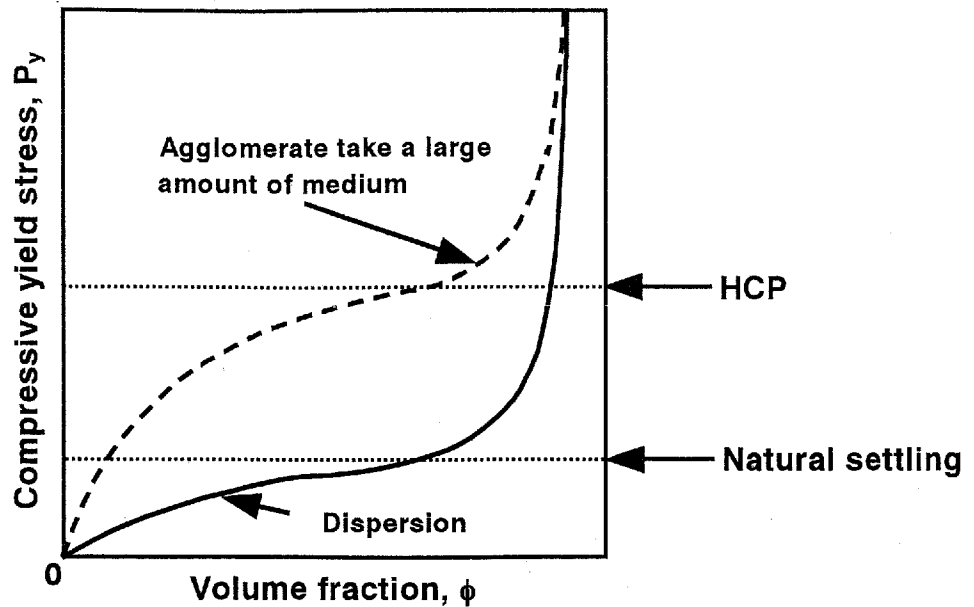


Fig.3-13 Compressive yield stress as a function of volume fraction of solid.

つまり、小さい成形圧力である自然沈降において、濃度が低い段階から強い強度を示す（すなわち凝集塊を形成して沈降体高さが高くなる）泥漿は、HCPによって大きな圧力を作用させて成形しても、成形初期の低濃度側から速やかに凝集塊を形成するため、粒子が高密度に充填されない。一方、分散性が良い泥漿は、自然沈降において比較的高い泥漿濃度に達した後に急激に強度が大きくなる（すなわち沈降体高さが低く粒子が高密度に充填される）ため、HCPにおいても高密度に充填される。要するに、自然沈降も一種の成形法であり、これによって高密度に充填される（つまり分散性が良い）泥漿が、HCPにおいてもより高い充填率の成形体が得られると考えることが出来る。

従って、本研究のWC泥漿においても、自然沈降体の高さが最も低い、つまり沈降体の粒子充填率が最も高い分散剤添加量0.7mass%の泥漿が、最も分散性が良くなっていると考えられる。この0.7mass%を第4章以降の分散剤添加量として採用する。Fig.3-14は、0.7mass%の分散剤添加による成形体の例である。

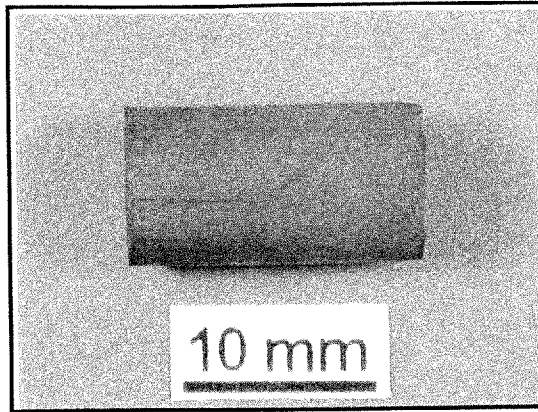


Fig.3-14 Photograph of green compact; compacted at 5,000rpm for 3.6ks.

第4章 焼結体の組織

本章では焼結助剤の添加方法および焼結性について検討する。まず4.1節では3種類の添加方法により焼結助剤を添加し、各試料の破面の観察およびEDX分析を行い、焼結助剤の添加量を確認すると共に均一添加の方法について検討する。次に4.2節では、各試料を様々な温度で焼結した焼結体の相対密度の測定および組織観察を行い、焼結の進行状況を把握する。さらに4.3節では焼結体の組織の成分分析を行う。

4.1 添加方法が焼結助剤の分布状況に及ぼす影響

4.1.1 破面観察

安定した組織をもつ超硬合金を得るためには、焼結助剤の添加が必要となってくる。そこで、3種類の添加方法により焼結助剤を添加し、各添加方法によって得られる試料、および比較のための添加していない試料の破面を観察する。Fig.4-1～4-5に示すのがその破面である。

まず、硝酸コバルト飽和エタノール溶液により添加した試料は、添加前の仮焼結体試料に比べて各粒子の表面が多少滑らかになり、粒子同士が連結している様子が見られる。

その傾向は、硝酸コバルト融液により添加した試料においても同様であるが、水素還元処理後に後者の方が多少明確な稜線を持っている様子が観察される。

さらに、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケル融液を加圧含浸し、CoもしくはNiを添加した試料では、加圧含浸終了の段階で粒子表面に多少の付着物増加が観察される。ただし、水素還元処理後の試料破面には、両者の試料とも明らかな変化は見られない。

また、各試料の表面部と中心部との差もはっきりしていない。

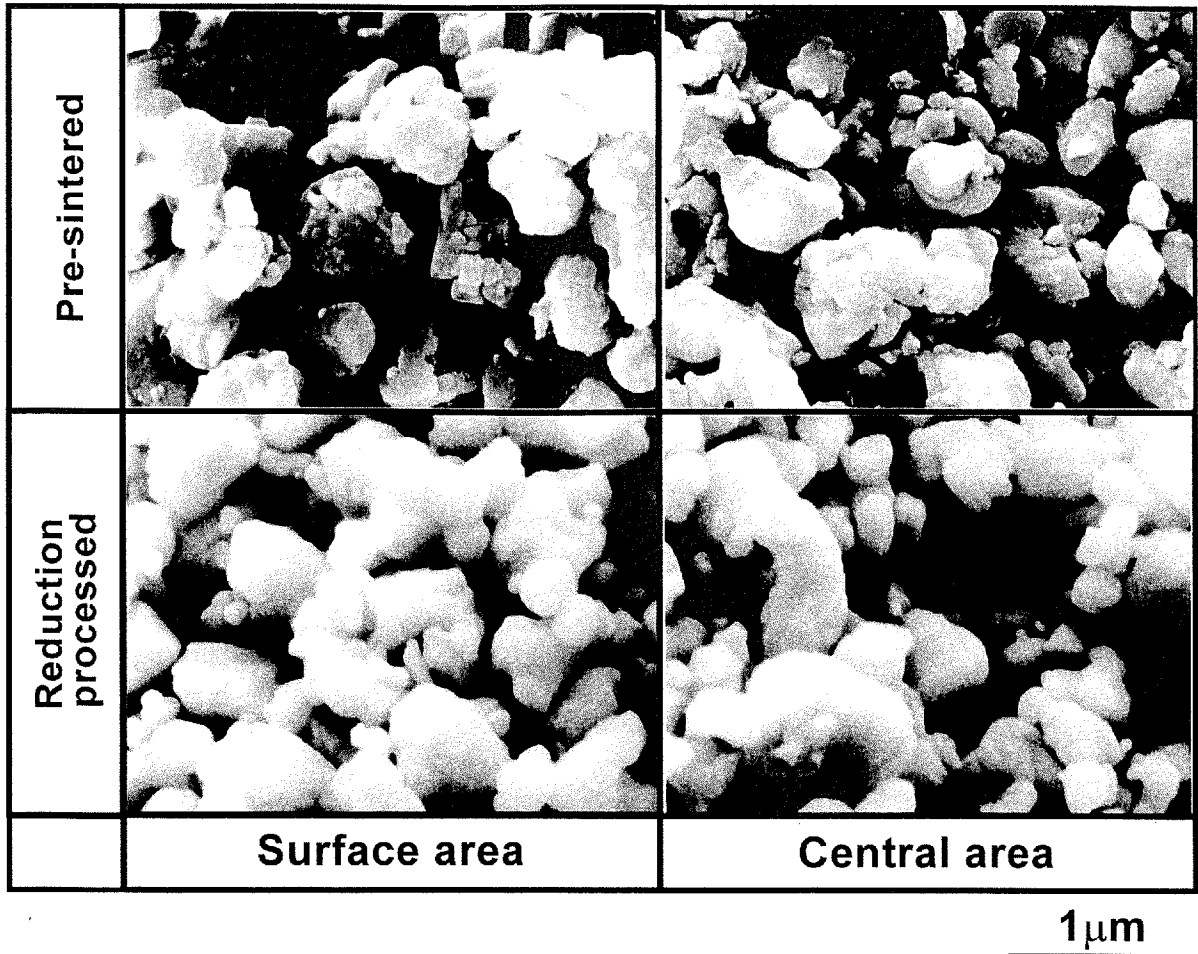


Fig.4-1 Fracture surfaces of specimens without binders.

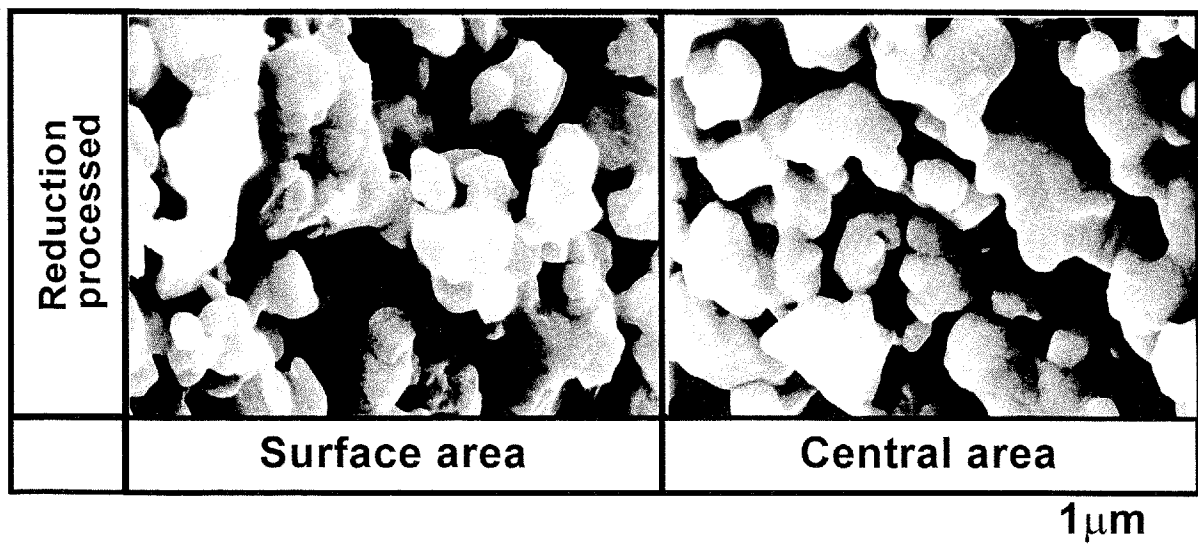


Fig.4-2 Fracture surfaces of specimens with Co; impregnated with saturated ethanol solution of cobalt nitrate for 3.6ks.

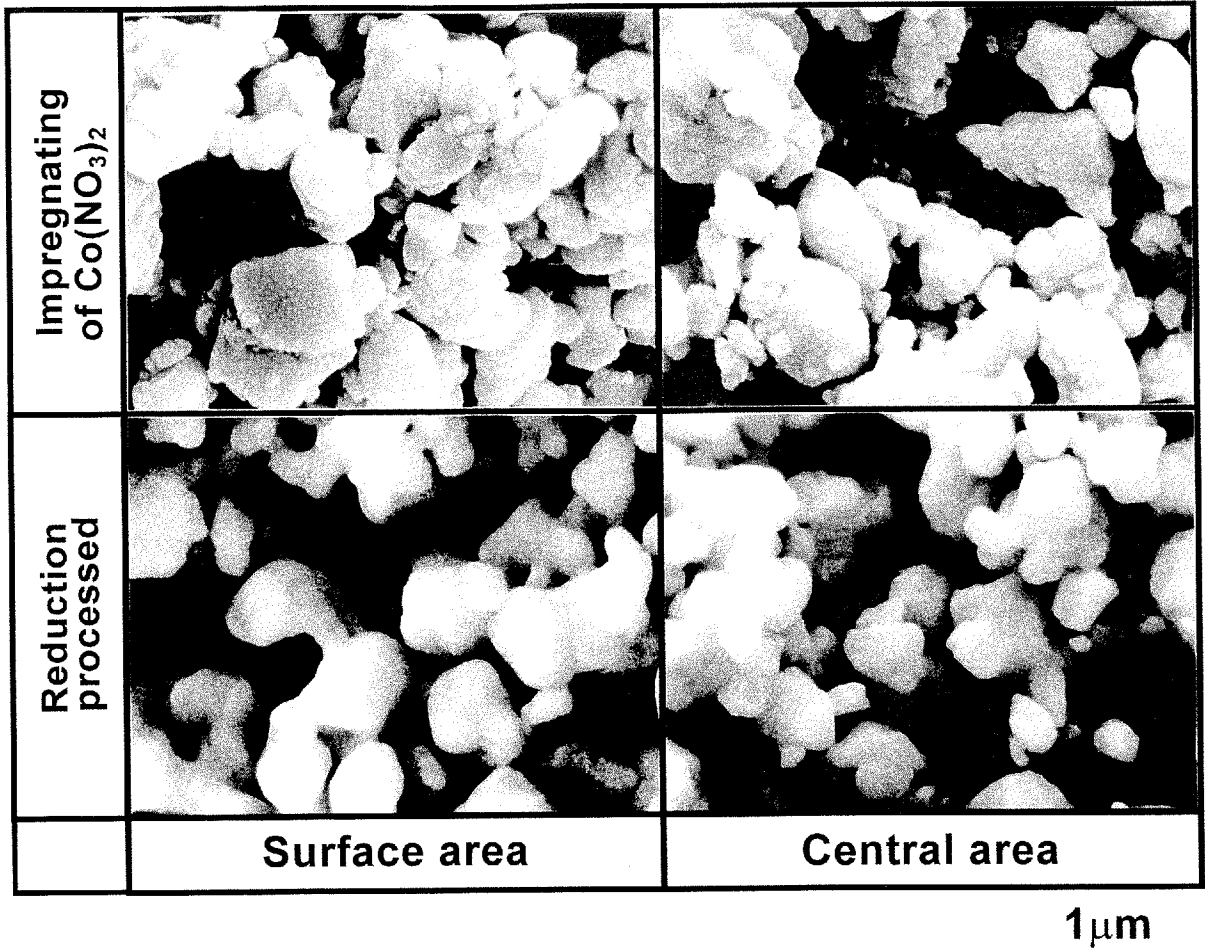


Fig.4-3 Fracture surfaces of specimens with Co; impregnated with solution of cobalt nitrate for 0.3ks.

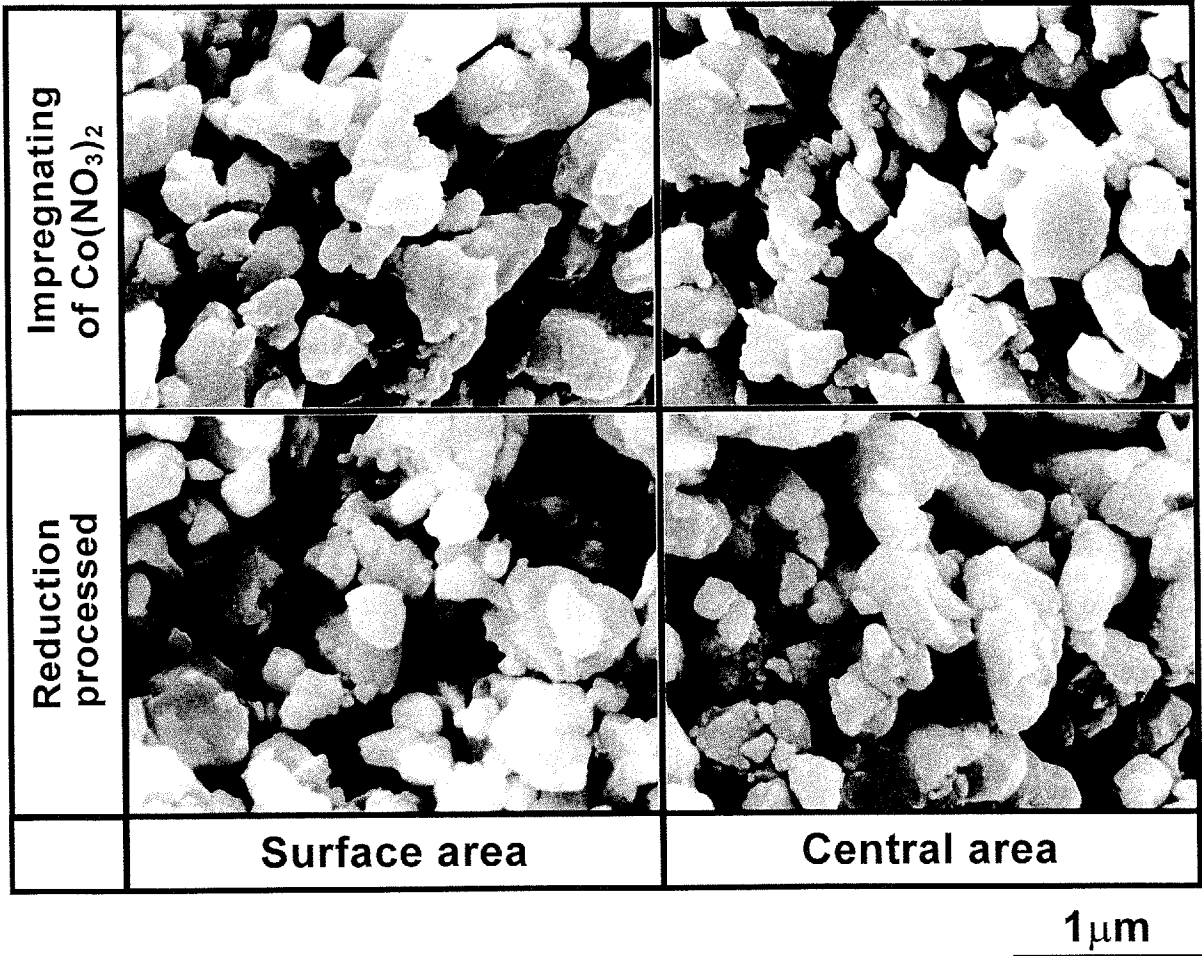


Fig.4-4 Fracture surfaces of specimens with Co; impregnated with solution of cobalt nitrate at 1.0MPa for 1.8ks.

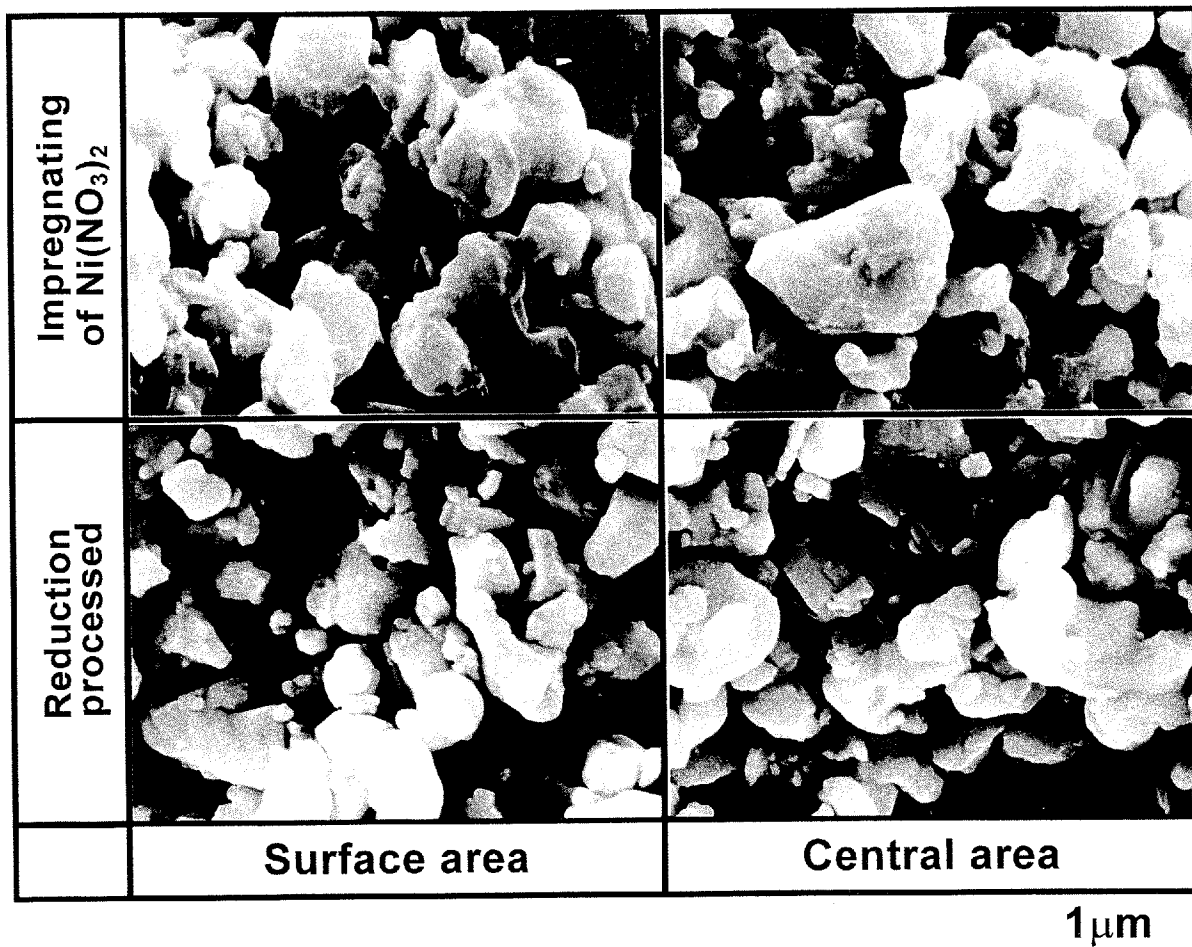


Fig.4-5 Fracture surfaces of specimens with Ni; impregnated with solution of nickel nitrate at 1.0MPa for 1.8ks.

4.1.2 EDX 分析

各添加方法による焼結助剤の分布状況を調査するため、試料を EDX 分析した結果を Fig.4-6~4-9 に示す。

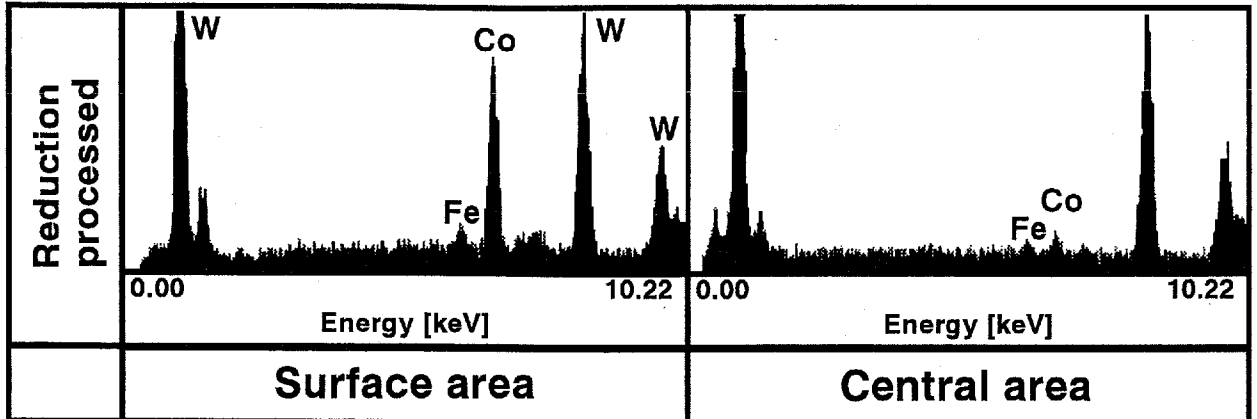


Fig.4-6 EDX analyses of specimens with Co; impregnated with saturated ethanol solution of cobalt nitrate for 3.6ks.

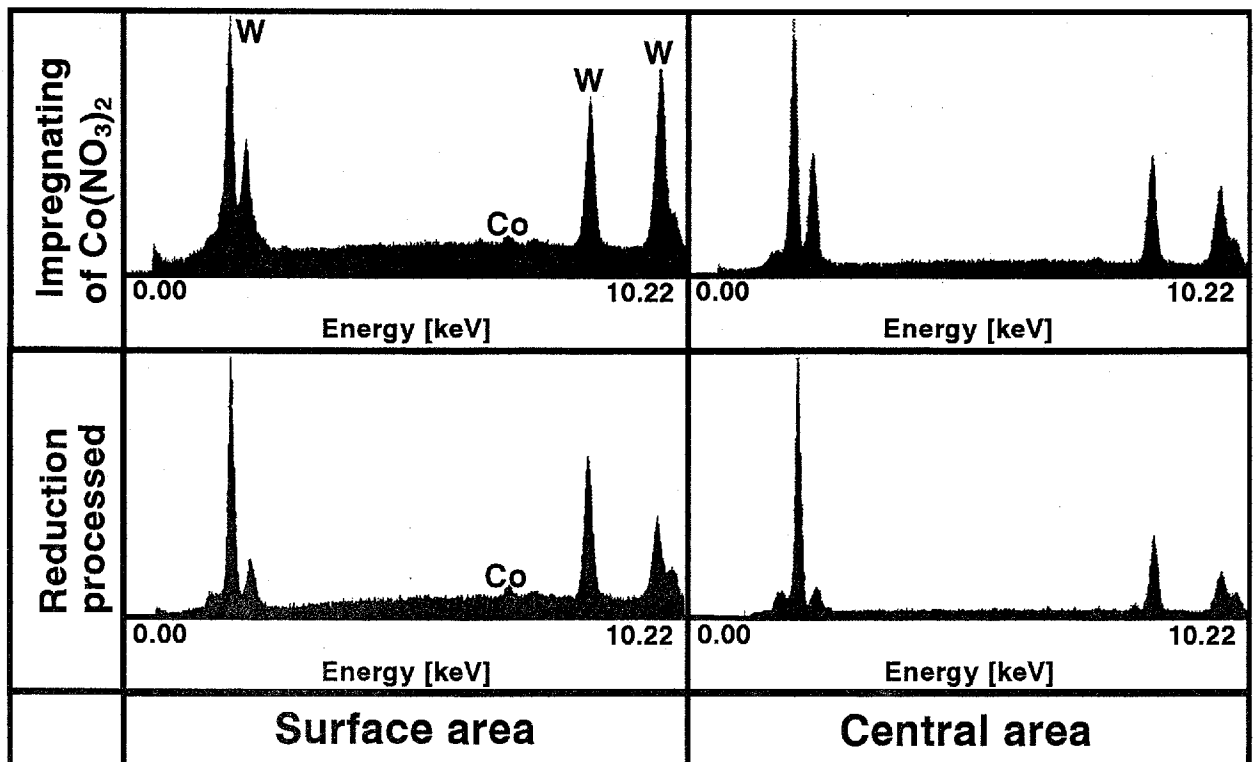


Fig.4-7 EDX analyses of specimens with Co; impregnated with solution of cobalt nitrate for 0.3ks.

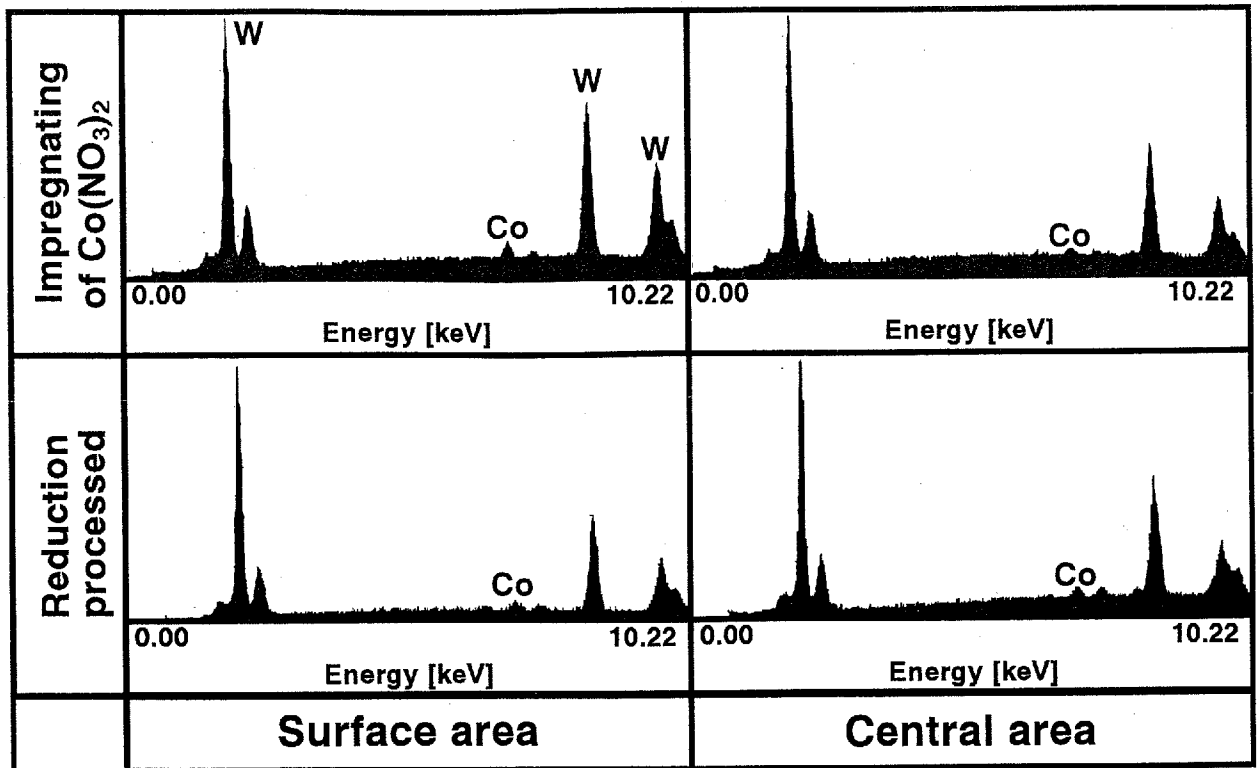


Fig.4-8 EDX analyses of specimens with Co; impregnated with solution of cobalt nitrate at 1.0MPa for 1.8ks.

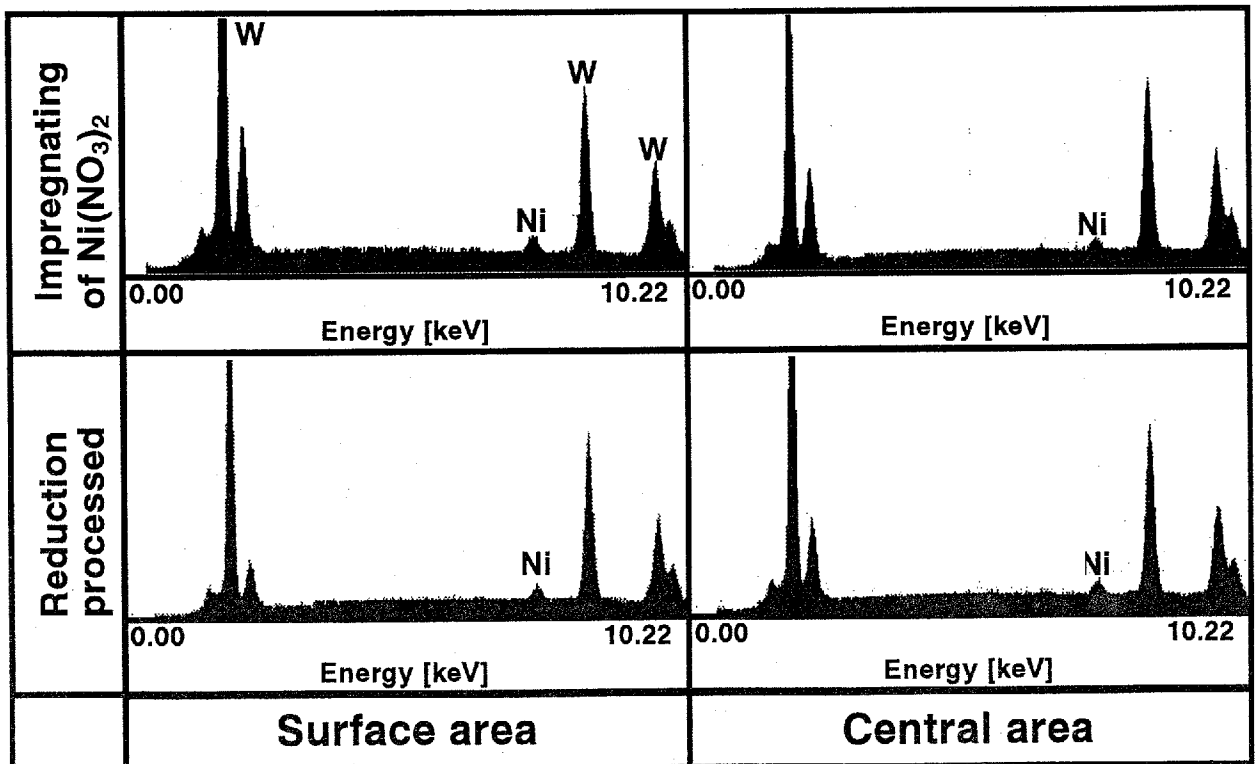


Fig.4-9 EDX analyses of specimens with Ni; impregnated with solution of nickel nitrate at 1.0MPa for 1.8ks.

まず、硝酸コバルト飽和エタノール溶液により添加した試料では、表面部および中心部に Co のピークが見られ、試料内部まで Co が添加されているが、明らかに Co のピークの相対的な大きさが異なる。

次に、硝酸コバルト融液により添加した試料では、含浸後および水素還元処理後において、両者とも表面部においては Co のピークが見られるが、中心部においては全く見られない。

さらに、硝酸コバルトもしくは硝酸ニッケル融液を加圧含浸し、Co もしくは Ni を添加した試料では、含浸加圧後および水素還元処理後において、表面部および中心部ともに Co または Ni のピークが見られ、そのピークの大きさはほぼ同じである。

4.2 焼結温度が焼結体特性に及ぼす影響

4.2.1 焼結温度と相対密度

焼結助剤として Co, Ni を添加した試料および比較材として添加していない試料を保持時間 10.8ks で保持温度を 1623-1873K と変化させて焼結した時の相対密度の変化を Fig.4-10 に示す。

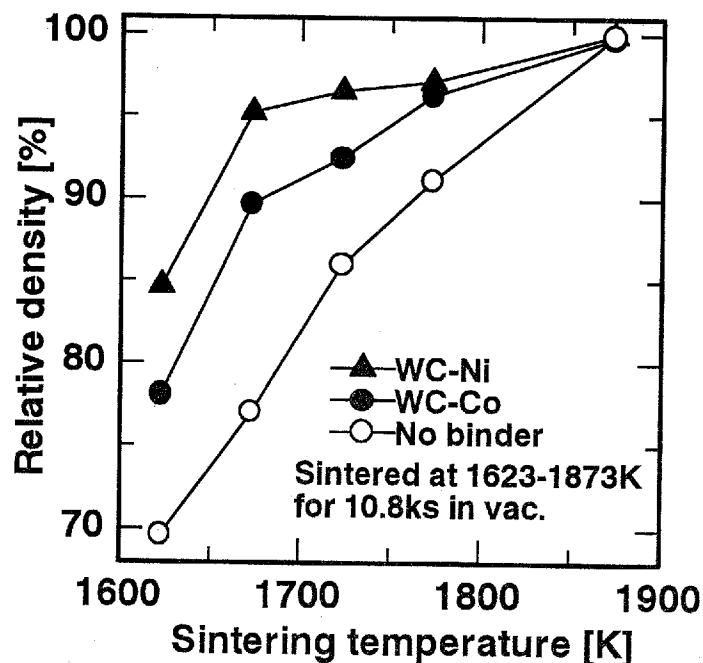


Fig.4-10 Relative densities of sintered compacts as functions of sintering temperature; sintered at 1623-1873K for 10.8ks in vacuum.

まず、全般的な傾向として、焼結温度の上昇と共に緻密化が進行し、1873Kでは各試料とも相対密度は99%以上を示す。次に、各試料について詳しく検討すると、焼結助剤を添加していない試料は、1623-1873Kまで、相対密度は69.6-99%以上とほぼ直線的に上昇していく。Coを添加した試料は、1623Kでは相対密度は78.1%と低いが、1673Kで89.7%と急激に上昇し、1673K以上では緩やかに上昇していき、1873Kでは相対密度99%以上を示す。また、1623-1773Kでは、焼結助剤を添加していない試料より相対密度が約5-12%高い値を示す。Niを添加した試料は、Coを添加した試料と同様な傾向を示し、1623-1773Kでは、相対密度84.7-97.1%と3試料の中で最も高い相対密度を示す。また、焼結助剤を添加していない試料より約6-15%高く、Coを添加した試料より約1-6%高い値を示す。そして、1873Kでは、相対密度99%以上を示す。

4.2.2 組織観察

保持時間10.8ks、保持温度1623-1873Kと変化させて焼結した後、熱腐食した時の組織の変化をFig.4-11, 4-12に示す。また、比較のために、焼結助剤を添加していない試料を保持時間10.8ks、保持温度1873Kで焼結した後、熱腐食した時の組織をFig.4-13に示す。さらに、保持時間10.8ks、保持温度1873Kで焼結した後、超硬合金腐食液により腐食した組織をFig.4-14に示す。なお、保持温度1623-1773Kで焼結した試料においても、腐食時間600sで化学腐食を行ったが気孔が明らかになるだけで、粒界などの組織は全く現れない。

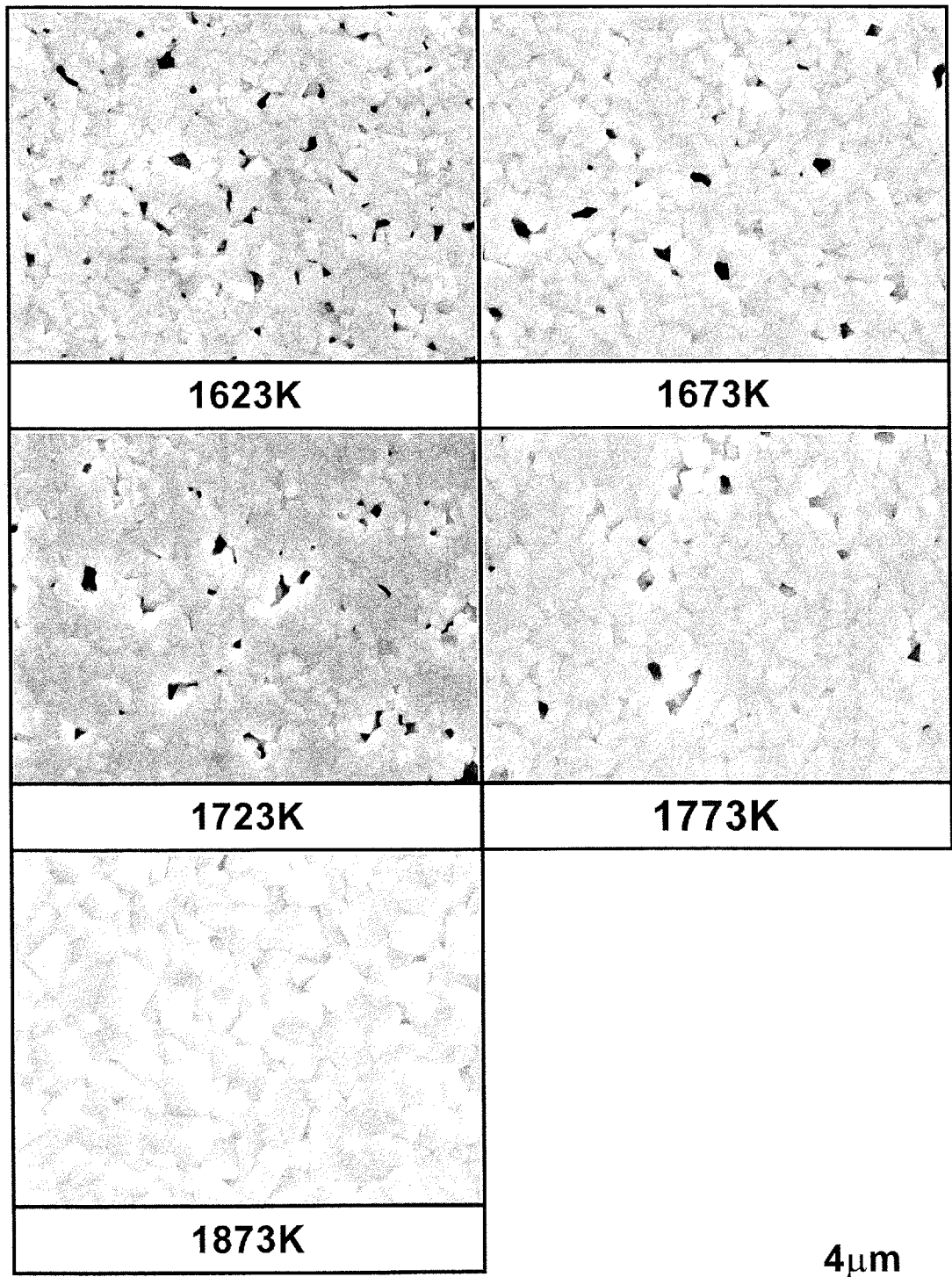


Fig.4-11 Thermally etched cross section of WC-Co;
sintered at 1623-1873K for 10.8ks in vacuum.

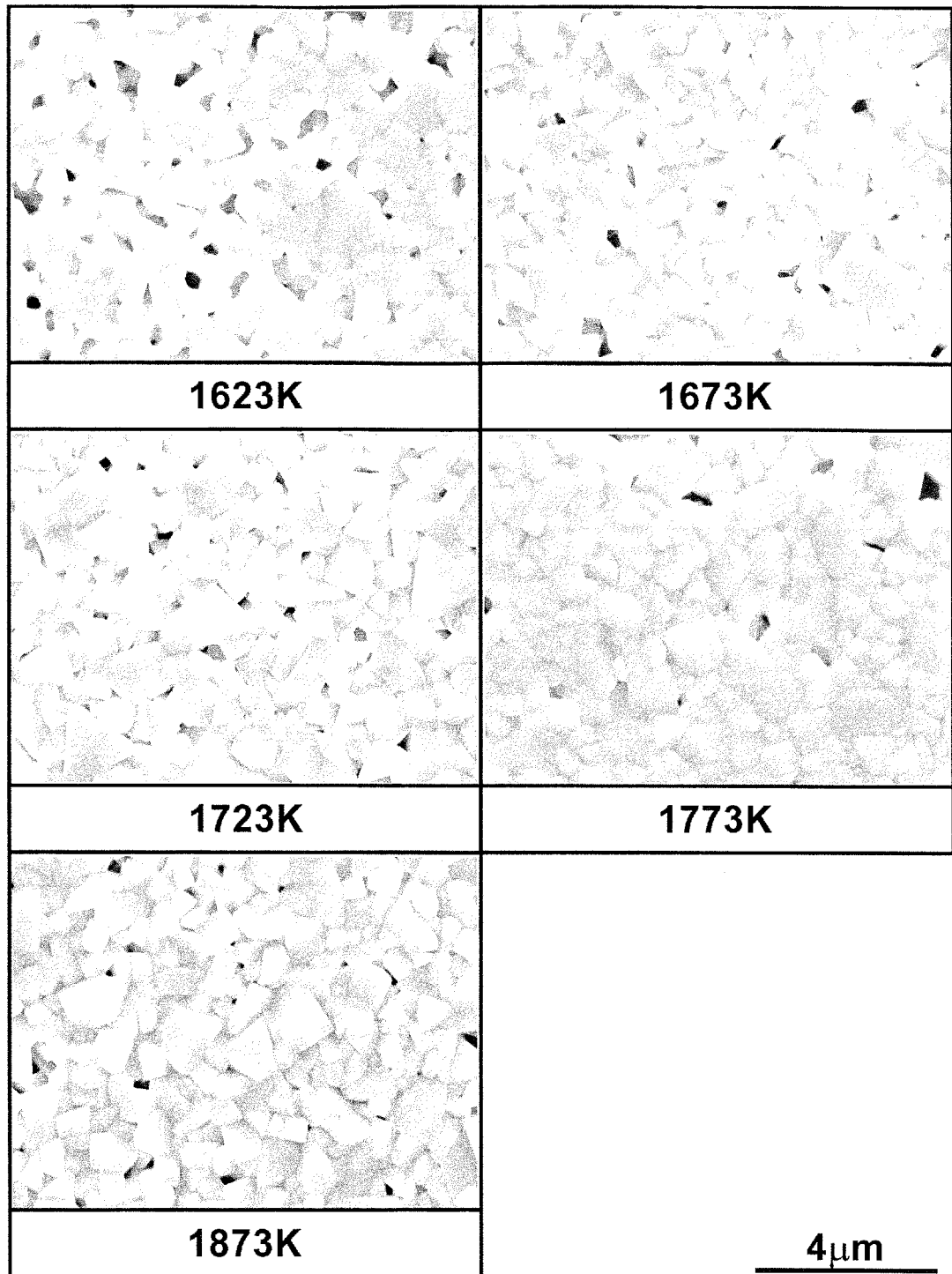


Fig.4-12 Thermally etched cross section of WC-Ni;
sintered at 1623-1873K for 10.8ks in vacuum.

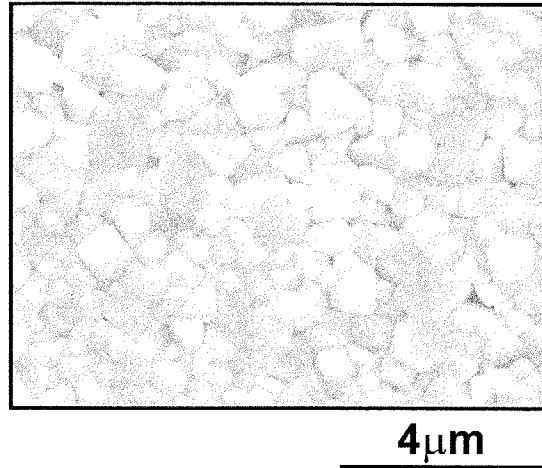


Fig.4-13 Thermally etched cross section of WC without binders;
sintered at 1873K for 10.8ks in vacuum.

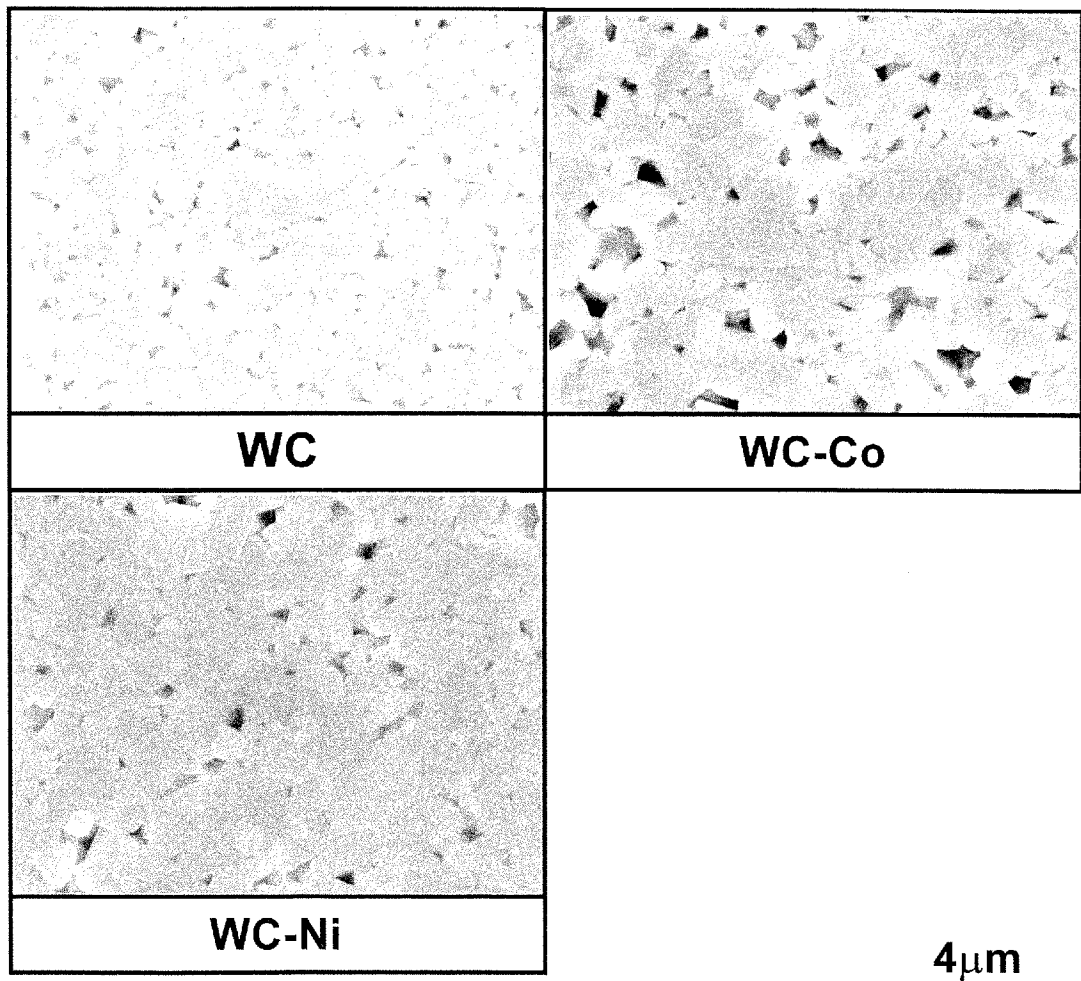


Fig.4-14 Chemically etched cross section of sintered compacts;
sintered at 1873K for 10.8ks in vacuum.

まず、全般的に温度が上昇すると共に、気孔の割合が減少し、緻密化している様子が観察される。次に、各試料について詳しく検討すると、WC-Coは保持温度 1623-1773K の範囲で温度の上昇と共に気孔の割合が減少し、緻密化が進んでいるが、粒成長は観察されない。しかし、保持温度 1873K では、ほぼ完全に緻密化を終わっており粒成長が著しい。WC-Niは保持温度 1623-1773K では、WC-Coと同様に温度の上昇と共に気孔の割合が減少し、1873K でほぼ完全に緻密化している。しかし、いずれの試料においても、極端に粗大な粒子は観察されない。

なお、超硬合金腐食液により腐食した組織では、各試料とも粒内気孔が観察され、焼結助剤を添加した試料の方が添加していない試料より粒成長が進んでいるようである。

4.3 焼結体組織の成分分析

4.3.1 η 相および遊離炭素

超硬合金の焼結では、全体の炭素量の制御が重要である。炭素量が不適當であると組織的に不安定になり材質劣化の原因となる η 相や遊離炭素が現れる¹⁹⁾。このような組織が発生しているか否かを調査するために、保持温度 1873K、保持時間 10.8ks で焼結した各試料を X線回折により分析した結果を Fig.4-15 に示す。

各試料において検出されているピークはすべて WC であり、機械的性質を劣化させる相は検出されていない。また、焼結助剤である Co, Ni のピークも検出されていない。Co のピークが検出されていないのは CuK α 線を使用しているため、質量吸収係数が大きくなるためであるが、Ni のピークが検出されていないのは添加量が極微量であるためと考えられる。

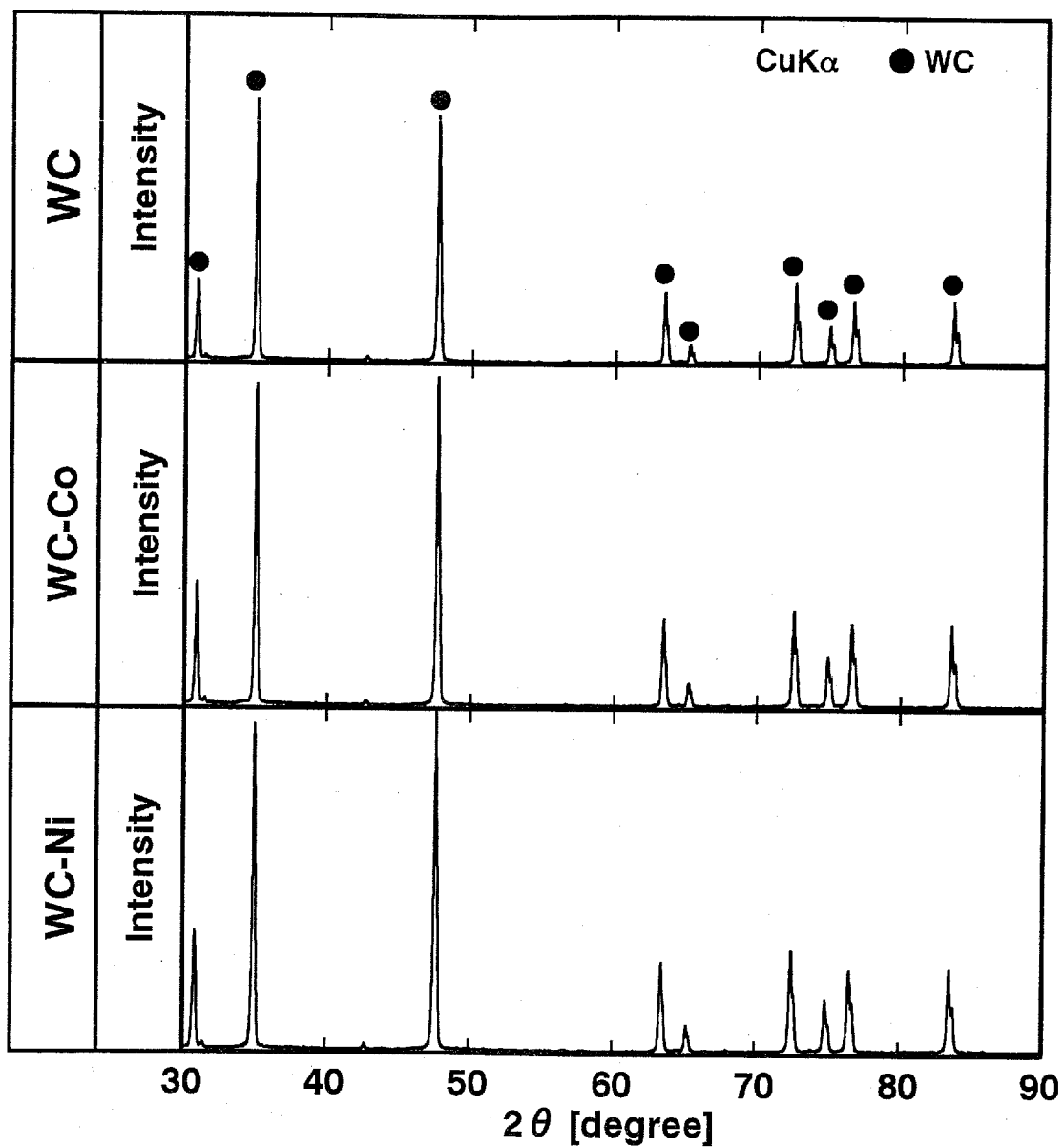


Fig.4-15 X-ray of sintered compacts; sintered at 1873K for 10.8ks in vacuum.

4.3.2 炭素含有量

η 相や遊離炭素を含まない安定した健全な焼結体を得る上で、炭素含有量を直接把握しておくことの重要性は言うまでもない¹⁹⁾。そこで、原料粉末、仮焼結体、焼結助剤を添加後水素還元処理した試料、および保持温度 1873K、保持時間 10.8ks で焼結した試料について、それぞれの炭素含有量を測定した結果を Fig.4-16 に示す。

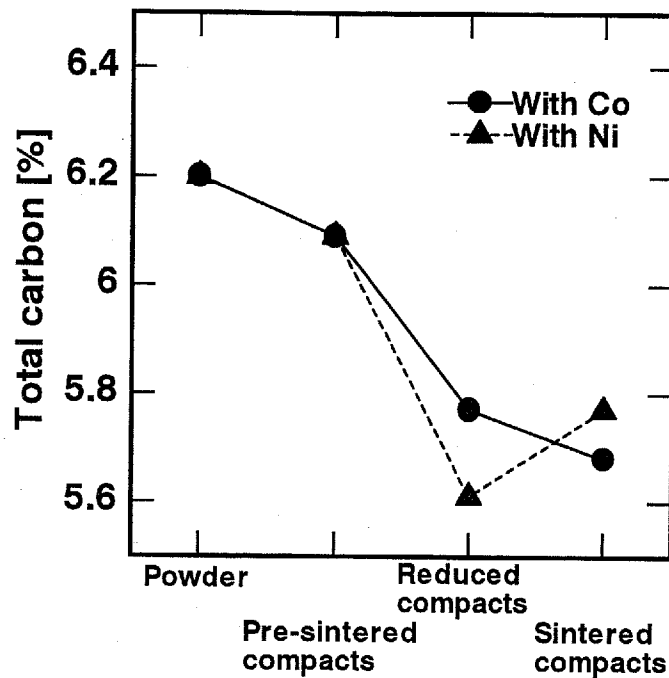


Fig.4-16 Carbon contents of specimens.

両系列とも、原料粉末から仮焼結体、水素還元処理した試料から焼結体においては、炭素量の変化は小さいが、仮焼結体から水素還元処理した試料の間で大きく炭素量が減少している。炭素量は原料粉末の 6.20%から焼結体では WC-Co で 5.68%、WC-Ni で 5.77%となり、それぞれ 0.52%、0.43%減少している。

4.4 考察

4.4.1 焼結助剤の添加方法の評価

HCPにおいて、WC粉末と焼結助剤である金属粉末を混合して均一に成形することは、比重差から偏析が生じてしまうため困難である。そこで、WC粉末だけをHCPして仮焼結体に焼結助剤を添加する硝酸塩含浸法が考えられる。この方法は、仮焼結体中の気孔網に焼結助剤を含む液体を含浸させ、その後水素還元処理を行うことによって、試料中に均一に焼結助剤を残留させる方法である。

そこでまず、硝酸コバルト水和物をエタノールに溶かし、飽和した溶液を含浸させて金属Coの添加を試みた。この添加方法では、硝酸コバルトをエタノールに溶かした飽和溶液を含浸させているため、試料に添加されるCoの添加量は、試料内の気孔を完全に埋めると仮定してモル比より計算すると約0.2mass%である。この試料においては、Fig.4-2, 4-6に示すEDX分析および破面の様子から明らかなように、試料の内部までCoが浸透していると考えられるが、EDX分析によると、表面部に比べて中心部でCoのピークが若干低くなっており、均一に添加されていないと考えられる。また、添加量の限度も前述のように約0.2mass%と少なく、一般的なWC-Co系超硬合金に比べてもCoの添加量は少なすぎると言ってもよい。

次に、試料中に均一により多くのCoを添加する方法として、硝酸コバルト水和物をそのまま加熱融解させ、その融液を含浸させることにより、試料中により多くのCoを添加することを試みた。この方法では、モル比より計算して約0.4mass%のCoが添加される。この試料においては、Fig.4-3の破面において、内部より表面部の方が粒子の表面が若干滑らかになっている様子が観察される。また、Fig.4-7によると、Coのピークが試料の表面部からは検出されるにも関わらず、内部では全く検出されない。このことから試料中にCoは均一に添加されていないと考えられる。この原因の一つとして、硝酸コバルト融液とWC粒子との濡れ性の悪さが考えられる。もし硝酸コバルト融液とWC粒子との濡れ性が悪いとしたら、大気圧程度の加圧力では、微粒粉末を成形した試料中の細かい気孔網の内部まで、融液が十分に浸透して行くことは困難と考えられる。

そこで、この硝酸コバルト融液を試料内部まで浸透させるために、硝酸コバルト融液を含浸後、1.0MPa で 1.8ks 間加圧した。Fig.4-4, 4-8 に示すように、この試料においては、内部まで Co のピークが検出され、表面部と内部においてそのピークの大きさがほぼ同じであることから、硝酸コバルト融液が試料内部まで浸透し、試料全体に均一に添加されていると考えられる。

また、この方法が硝酸コバルトにのみ可能であるのか否かを調査するため、一般に、WC-Co より耐食性に優れているといわれている WC-Ni¹⁹⁾の試作を念頭において、硝酸ニッケルを使用して、同じ添加方法による金属 Ni の添加を試みた。その結果、Fig.4-5, 4-9 に示す様に WC-Ni においても WC-Co と同様に試料全体に金属 Ni が均一に添加されていると考えられる。

以上より、4.2 節以降では、硝酸塩融液を試料中に加圧含浸処理をし、水素還元することにより、焼結助剤を添加する方法を採用している。この添加方法により、Fig.4-17 の試料が得られ、それを焼結すると Fig.4-18 の焼結体を得ることができる。

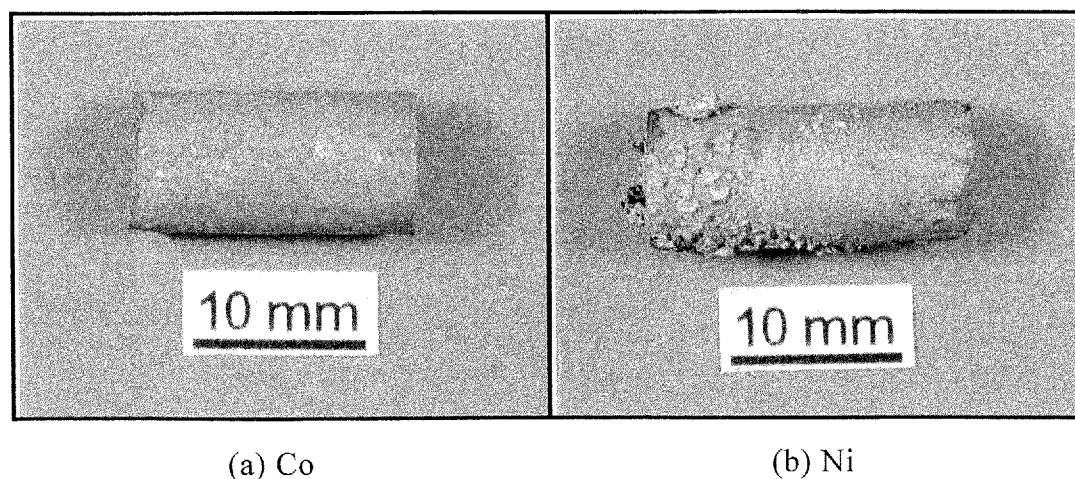


Fig.4-17 Photograph of specimens; impregnated with Co or Ni.

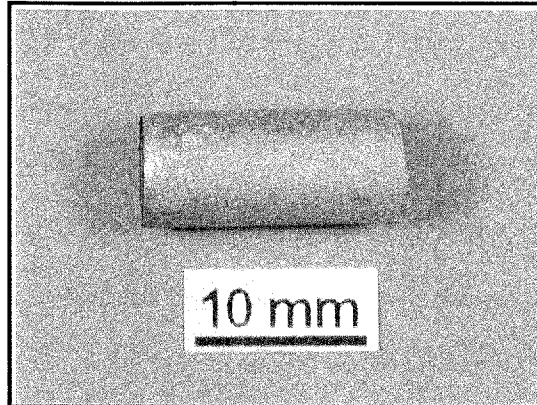


Fig.4-18 Photograph of WC-Ni sintered compact;
sintered at 1873K for 10.8ks in vacuum.

この添加方法によって試料内部まで焼結助剤はほぼ均一に添加されていると考えられるが、その量は計算上の限界値でも前記のように約 0.4mass%であって、一般的な超硬合金に比べて微量である。従って、本実験の試料は全て超低助剤型の超硬合金として独自のものと考えべきである。ただ、本法の操作を繰り返し行うなら、焼結助剤を試料中にある程度多く添加することが可能なはずではある。

4.4.2 WC-Co および WC-Ni の焼結性

一般に，WC-Co 系超硬合金においては液相出現温度が 1571K で，WC-Ni 系超硬合金においてはそれより約 70K 高いといわれている¹⁹⁾。また，通常の焼結温度は 1623-1823K である。そこで，焼結助剤の添加量が微量になることにより焼結性がどのように変化するか調査する。

Fig.4-10~4-14 に示している相対密度の変化および組織の様子から，焼結温度の上昇に伴って各試料とも緻密化が進行することは明らかである。そして，保持温度 1873K では相対密度 99%以上を示し，組織観察でもほぼ完全に緻密化が認められる。また，焼結体は WC の粒子径が 1 μ m 以下で，気孔径がせいぜい約 500nm と小さいから，著しく低欠陥である。

以上のように微量の助剤が効果を発揮するものと比べて，焼結助剤を添加していない試料は焼結が遅れるのは当然であるが，それでも 1773K で相対密度が 90%を越えている。これは，各試料の EDX 分析で若干の Fe のピークが検出されていることから，Fe が焼結助剤として作用している可能性が考えられる。この Fe は，ステンレス製のポットと超硬合金ボールにより WC 粉末を長時間粉碎および分散処理を行っているため，成形体中の WC 粒子に微量の Fe が付着し，焼結時に緻密化を促進していると考えられる。また，1873K の焼結で相対密度 99%以上を示しているが，組織観察によると 1 μ m 以下の粒子が大部分を占める中で部分的に 1 μ m 以上の粒子が見られ，両者の粒子が偏って存在しているから，組織的には比較的不均一であると考えられる。

焼結助剤である Co もしくは Ni の添加量が約 0.4mass% といえれば一般の超硬合金と比較して著しく微量であるが，1873K においては両試料とも相対密度 99%以上を示し，WC が微粒であることが緻密化に良好な効果を与えていると考えられる。なお，これらの焼結助剤を添加している試料においては，無添加試料に比べて粒子の大きさによる偏りがなく，組織はほぼ均一である。

また，焼結助剤の添加量が微量であるために，完全に緻密化にする焼結温度は一般の超硬合金の場合よりもかなり高くなっている。各試料とも，1773-1873K の間でほぼ完全に緻密化しているが，ここでは温度の上昇の他に，1773K と 1873K とで焼結炉が異なるため，真空度および炉体や雰囲気から入る

微量の不純物元素の差異が影響していることも考えられる。

さらに、化学腐食を施した 1873K の組織には、相対密度は 99% 以上であるにも関わらず大きな気孔が観察される。これは化学腐食を行った際に WC 粒子が脱落した跡と考えられる。また、1623-1773K の各焼結体においては、600s 間の化学腐食によって焼結体中の気孔が明らかになるだけで、粒界は全く観察されず腐食されている様子が見られない。これは多孔質材が耐食性に優れているということではなく、粒界より気孔が優先的に腐食される一般的現象を現しているにすぎないのであろう。実際、1873K においては各試料とも化学腐食が可能で、粒界が観察される。

4.4.3 組織の成分分析

一般に、焼結助剤の添加量が少ないと、強度、耐摩耗性、耐食性が向上するが、一方で WC の安定相域が狭くなり、 η 相や遊離炭素等あるいは α - W_2C が発生し、超硬合金の機械的性質を劣化させてしまい健全な焼結体が得られない¹⁹⁾。これらの相に関する二元系および三元系の平衡状態図を Fig.4-19~4-21 に示す。

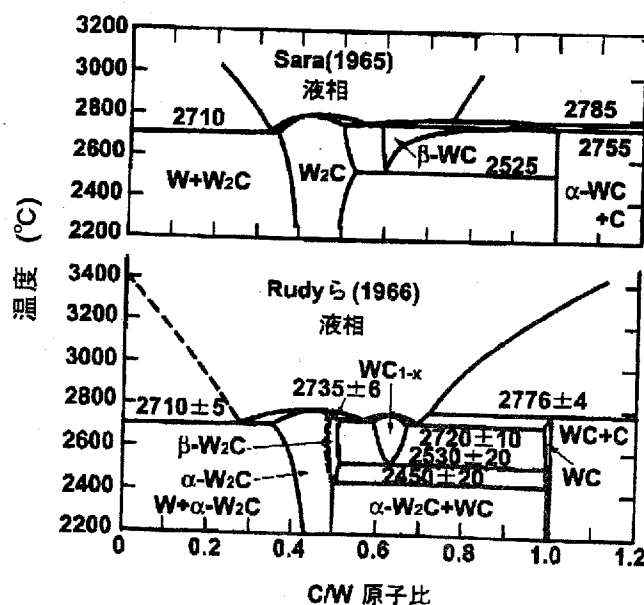


Fig.4-19 W-C binary phase diagram. (Storms)^{19,27,28)}

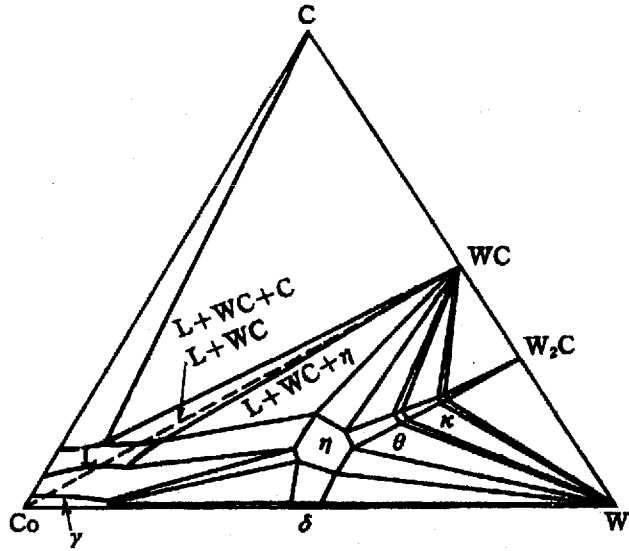


Fig.4-20 Isothermal section at 1673K of W-Co-C ternary phase diagram. (Rautala etc.)^{19,29)}

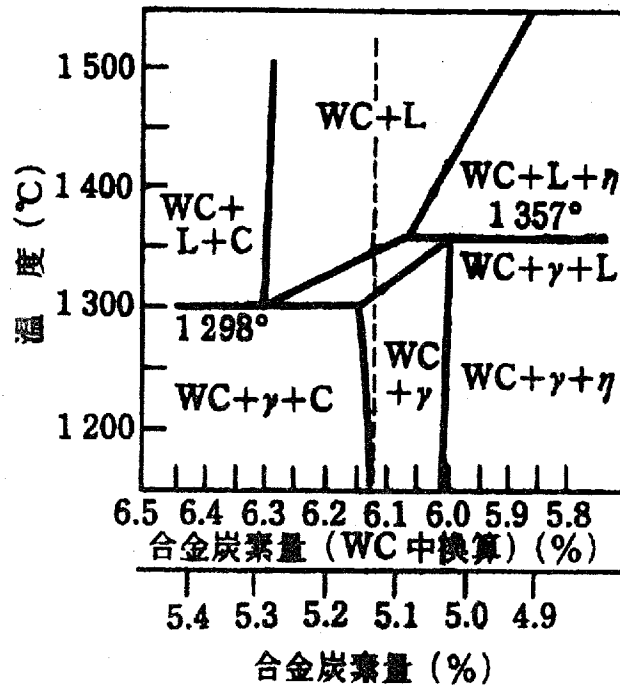


Fig.4-21 WC-16%Co cross section of WC-Co pseudo-binary system. (Gurland)^{19,30)}

これらの状態図から分かるように、焼結助剤の添加量が減少すると、WC+ γ の安定相域が得られる合金炭素量の幅が狭くなる。この安定相域はWC-10%Coで合金炭素量が5.99-6.22%であり、WC-10%Niで5.77-6.02%であるから、焼結助剤の添加量が大幅に減少すると安定相域の幅も著しく狭くなるはずである。その安定相域を外れて低炭素側になると η 相が生じやすく、高炭素側になると遊離炭素が生じやすくなる¹⁹⁾。要するに、焼結助剤の添加量が減少するほど安定した超硬合金を得ることが困難になる。

炭素含有量の観点から考えると、本研究のWC-Co焼結体はFig.4-16に示すようにかなり低炭素の合金であるため、 η 相が生じているはずである。しかし、X線回折および組織観察からはこれらの相は認められていない。この矛盾の原因としては2通り考えられる。一つはCが試料中で偏析していたために η 相が極微量しか生じていない可能性、もう一つはX線回折における測定方法に何らかの誤りがある可能性である。もし、 η 相の存在が極微量であれば、当然、機械的特性に大きな影響は与えないであろう。

また、WC-Ni焼結体の合金炭素量は5.77%であるが、WC-10%Niにおいて安定相域が5.77-6.02%であることから考えると、前述のWC-Coの場合と比べて安定相域からのずれは小さいと考えられ、X線回折および組織観察の結果をほぼ安定相域にあるものと受け取ってよいであろう。もちろん、WC-Coと同様に、劣化相が現れているとしても微量であり、機械的特性に大きな影響を与えないはずである。

本実験で1873Kの焼結を行った試料は、焼結助剤の添加量が微量であるため、いずれも十分に安定相域にあるとは言えず、安定した組織を得るためには、合金炭素量が重要となってくる。そこでFig.4-16の結果を見ると、両試料とも焼結助剤を添加した時点で急激に炭素量が減少している。従って、水素還元処理においてメタンガスのような炭化水素ガスを微量添加して炭素分圧を一定に保つか、多少高炭素量の原料粉末を使用して炭素量を確実に制御するのがよいと考えられる。

なお、本研究で得られた試料は微粒組織であり、かつ焼結助剤の添加量が少なく、組成が低炭素側にあることと、実際に1623-1773Kの焼結体が600s間の

化学腐食を施しても粒界を現さなかったことから、かなり耐食性には優れていると考えられる。

以上要するに、相対密度、組織観察および成分分析の結果から、HCP 超硬合金は微量の助剤の添加で十分に焼結し、均質でかつ欠陥も少ない良好な焼結体となり、耐食性にも優れていることが明らかである。

第5章 焼結体の機械的特性

本章では焼結体の機械的特性について調査する。まず、5.1 節で焼結温度を変化させたときの硬さの変化を調査し、次に 5.2 節で各試料の破壊靱性値について調査する。

5.1 焼結温度と硬さの関係

Co および Ni を添加した試料を、保持時間 10.8ks で保持温度を 1623-1873K と変化させて焼結したときの硬さの変化を Fig.5-1,5-2 に示す。

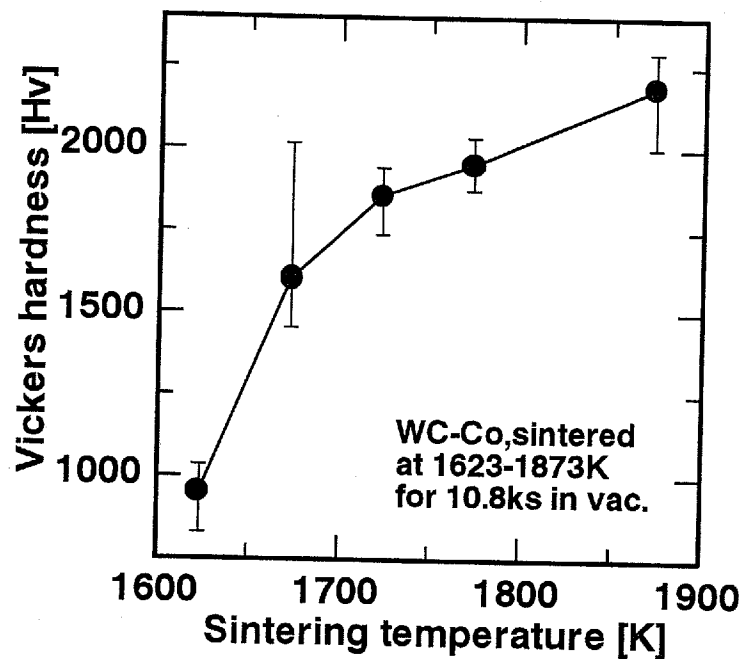


Fig.5-1 Vickers hardness of WC-Co sintered compacts as a function of sintering temperature; sintered at 1623-1873K for 10.8ks in vacuum.

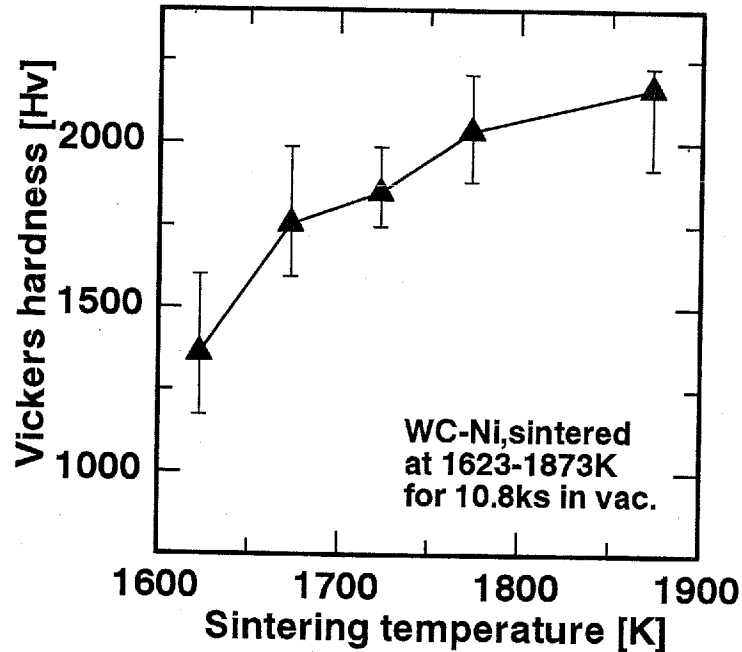


Fig.5-2 Vickers hardness of WC-Ni sintered compacts as a function of sintering temperature; sintered at 1623-1873K for 10.8ks in vacuum.

全般的に、各試料とも焼結温度の上昇に従って硬さも上昇している。WC-Coにおいては、焼結温度が1623Kの点では硬さはHv約950であるが、1673Kで急激に上昇し、Hv約1600を示す。その後は、焼結温度の上昇に伴って硬さも徐々に上昇し、焼結温度1873KでHv約2180を示す。また、WC-Niにおいては、焼結温度1623Kでは、硬さHv約1360を示し、同じ焼結温度におけるWC-Coより高い値を示す。その後は焼結温度の上昇と共に硬さも徐々に上昇していき、1873KではHv約2160を示す。また、焼結助剤を添加していない試料では、焼結温度1873KでHv約2270を示す。

5.2 破壊靱性値

時間 10.8ks, 保持温度 1873K で焼結した時の各試料における破壊靱性値を Fig.5-3 に示す.

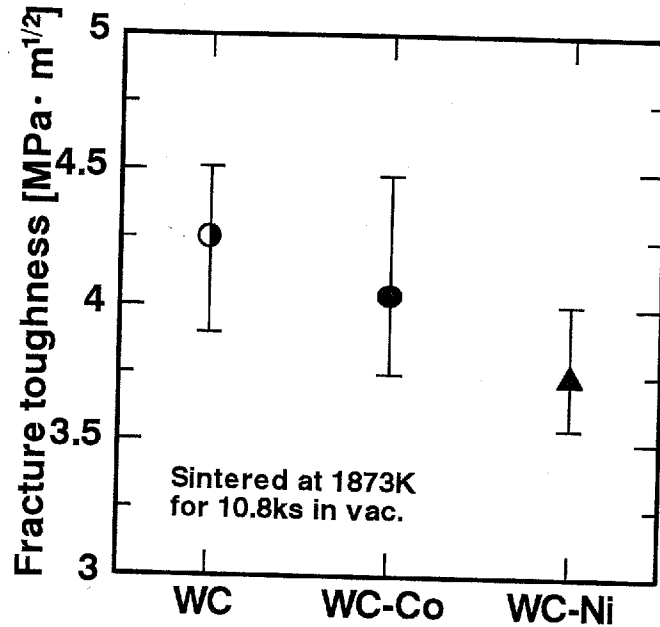


Fig.5-3 Fracture toughness of sintered compacts; sintered at 1873K for 10.8ks in vacuum.

破壊靱性値は, 焼結助剤を添加していない試料で $4.25 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, WC-Co で $4.04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, WC-Ni で $3.74 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示す. 各試料によって幅はあるが, 約 $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ でありそれほど大きな違いは認められない.

5.3 考察

Fig.5-1, 5-2 から、全般的に焼結温度の上昇に伴って硬さが上昇しているが、これは 4.2 節で述べた通り、焼結温度の上昇に合わせて緻密化が進行するのに伴って、気孔の大きさが小さくなっていることが主な原因であると考えられる。そして、それぞれ十分に緻密化が進行した 1873K では、硬さは全試料とも Hv2000 以上と一般に切削工具用のチップとして用いられている K10 の硬さ Hv1600-1800 と比較しても高い値を示す。これは、Fig.4-11~4-13 で見た通り、本焼結体は均質な組織を持ち、気孔の大きさも大きいもので約 500nm 以下と小さく低欠陥であることが主要な原因であると考えられる。また、焼結助剤の添加量が一般材に比べて非常に少なく結合層の厚さが極めて薄いことも、硬さを向上するのに有効に働いていると考えられる。

しかし一方で、破壊靱性値はいずれも約 $4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と低い。これは、硬さの点においては有効に働いた極微量な焼結助剤の添加量が、この点においては欠点として働いたものと考えられる。すなわち、焼結助剤は単に焼結性を改善するだけでなく、機械的特性を調整する意味もあると言える。この点から考えると、硝酸塩法による焼結助剤の添加では、広範囲な特性を持った焼結体を作製することは困難である。しかし、焼結助剤が少なくかつ十分に緻密化している組織は、前章で述べた優れた耐食性と合わせて考えると、耐摩耗性、耐食性を必要とする部位、例えばメカニカルシールの素材として応用するのには十分に可能性があると言える。

また、保持温度 1873K の焼結では、焼結助剤を添加していない試料でも硬さは Hv2000 以上、破壊靱性値約 $4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示している。この原因の 1 つは、前章で考察した通り、ボールミル中に混入した Fe が焼結性の改善に有効に働いたためと考えられる。そこで、より焼結助剤が少ない高耐食性材料を作製するためには、今後、ボールミル中に混入する微量の添加物についても詳細に検討する必要が出て来ると言える。

以上のことをまとめると、いずれの焼結体でも高い硬さが得られた原因は、基本的には HCP 成形体の成形性が優れ、均質かつ低欠陥に粒子が充填していたことで、微量な焼結助剤の添加量でも低欠陥かつ高密度に焼結が行われたこと

が大きいと言える。

従って、今後は硝酸塩法をより発展させる、あるいは他の方法により、より多くの焼結助剤を添加する方向に進むか、もしくは焼結助剤の添加量を更に減らしてバインダーレス超硬合金を作製する方向に進むことにより発展する可能性があると考えられる。

第6章 結論

本研究では、高速遠心成形法を利用した均質で低欠陥な高品質超硬合金の作製を試みた。まず微粒 WC 粉末を使用して、粉碎条件および泥漿の分散方法を検討し、高密度で均質な成形体が得られる泥漿調製条件を見出した。次に、高速遠心成形法により成形体を作製し、その後成形体中へ焼結助剤を添加する方法を検討した。さらに、様々な条件で焼結を行い焼結性を検討すると共に、その機械的特性を評価した。

本研究で明らかになったことを以下に要約する。

1. 微粒 WC 粉末の粉碎初期には、主に二次粒子が粉碎されて平均粒径が減少していくのに対して、粉碎後期には一次粒子自身の粉碎が進行して粒径分布が広がる。二次粒子の粉碎がほぼ終了した時点の粉碎時間 345.6ks で、高速遠心成形法に適した平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ で粒径分布が小さい粉末が得られる。
2. WC 泥漿の分散性は自然沈降体の高さで評価できる。自然沈降体の高さが低い泥漿ほど分散性が優れ、高密度で均質な成形体が得られる。ヘプタンを溶媒とした微粒 WC 粉末の泥漿では、分散剤として 0.7mass% のソルビタンモノステアレートを追加した条件で最適な分散状態が得られる。
3. 高速遠心成形後に焼結助剤を追加する方法としては、硝酸塩法が適している。また、組織中に均質に助剤を追加する方法としては加圧含浸法が最も優れている。またこの方法で、微量な Co や Ni を追加することにより焼結性は改善される。
4. 本成形体は、焼結温度 1873K でほぼ 100% まで緻密化し、その組織は低欠陥で均質である。また、微細組織で結合層が極めて薄いために、耐食性に優れていると考えられる。
5. 本焼結体の硬さは Hv2000 以上と非常に高いが、一方で破壊靱性値は約 $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と低い。これは焼結助剤の含有量が非常に少ないことによる一般的傾向であると考えられる。しかし、優れた耐食性と考え合わせると高耐摩耗性材料としての利用が考えられる。

- 24) 荒川正文, 廣田潔, 木村隆俊, 小林秀紀, 奥田康久, 村田仁司: 粉体工学会誌, 26-9(1989)638.
- 25) 木村隆俊, 坂口真士, 中村雅彦: 粉体工学会誌, 33-5(1996)371.
- 26) K.A.LANDMAN and L.R.WHITE: Advances in Colloid and Interface Science, 51(1994)175.
- 27) E.Rudy: Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2 Part V (Wright Patterson, 1969)
- 28) R. V. Sala: J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)251.
- 29) P. Rautala and J. T. Norton: J. Metals, 4(1952)1045.
- 30) J. Gurland: J. Metals, 6(1954)285.

参考文献

- 1) 田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992)39.
- 2) 田島俊造, 隅田雅之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 39(1992)272.
- 3) 田島俊造, 松永英幸, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 40(1993)12.
- 4) S.Tashima and H.Kuroki: Proc.Powd.Metall.World Congress,Kyoto,(1993)883.
- 5) 田島俊造, 橋本重昭, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 41(1994)180.
- 6) 田島俊造, 堀真一, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 42(1995)293.
- 7) 田島俊造: 第4回粉末成形セミナーテキスト, (1995)72.
- 8) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 45(1998)473.
- 9) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 村井正人, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 45(1998)1122.
- 10) 鈴木裕之, 篠崎賢二, 田島俊造, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 46(1999)印刷中
- 11) 清水透, 佐野利夫: 第47回塑性加工連合講演会, (1996)253.
- 12) 南部昌生: 特許公報, 平 3-10371(1991)81.
- 13) 南部昌生: 高分子加工, 32,11(1983)523.
- 14) (株)クラレ資料 クラレポパール(1997)
- 15) 富田幸雄: 水力学-流れ現象の基礎と構造-, (1982), 実教出版
- 16) R.M.German: 粉末冶金の科学, (1996), 内田老鶴圃
- 17) 王明得: 水噴霧高速度鋼粉圧粉体の焼結収縮の異方性に関する検討広島大学大学院修士論文, (1994)
- 18) 田島俊造, 鈴木裕之, 黒木英憲: 粉体および粉末冶金, 40(1993)3.
- 19) 鈴木寿編: 超硬合金と焼結硬質材料-基礎と応用-, (1985), 丸善
- 20) 松岡直樹, 土井良彦, 林宏爾: 粉体および粉末冶金, 45(1998)544.
- 21) 斎藤実, 日野弥, 鈴木寿: 粉体および粉末冶金, 45(1998)785.
- 22) Daniel F.Carroll and Cindy L.Conner: Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials,2-12(1997)61.
- 23) 平田好洋, 中釜晋, 石原義巳: 日本セラミックス学術論文誌 98-4(1990)316.