

超音波加振型加圧焼結法による Ni 粉末の焼結促進と高強度化

堀口勝三*¹・森山実*²

Sintering promotion and strengthening of Ni powder compact assisted by ultrasonic vibration during hot-pressing

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

In this research, focusing on the vibrational energy (acoustic energy) of ultrasonic waves that can be generated with a relatively simple device, hot-press sintering of Ni metal powder under assisting this energy is examined to improve sintering promotion and the strength by an experiment. A pure Ni metal powder is packed in a cylindrical mold, then, heated to a hot-press temperature in inert Ar gas. The hot pressing at 40 MPa under ultrasonic vibration (using ultrasonic transducer with inherent frequency of 20 kHz and 28 kHz) was applied to the metal powder for a predetermined sintering time. The relative density, tensile strength and electrical conductivity of the sintered compact were investigated. As a result, it is able to promote sintering and increase the strength by the aid of the ultrasonic waves.

キーワード：超音波，加圧焼結，Ni 粉末，高密度化，高強度化

1. 緒 言

金属粉末やセラミックス粉末の焼結には、一般的に、常圧焼結法、ホットプレス(Hot Press)法、HIP 法(Hot Isostatic Press, 熱間等方圧成形)、CIP 成形(Cold Isostatic Press, 冷間等方圧成形)後の常圧焼結などが行われている¹⁾。これら焼結促進の駆動エネルギー源は、熱および圧力(ひずみ)エネルギーである。近年は、さらに、プラズマやマイクロ波(電磁波)などの高エネルギー密度媒体をアシストしながら焼結を促進し、焼結を能率よく行う方法が開発され、生産効率の向上や焼結温度の低下などを図り、多大な成果をもたらしている^{2),3)}。しかし、これらの高エネルギー密度の発生には電源設備も含め比較的大規模な装置が必要となり、高価格となる課題もある。

本研究では、比較的簡単な装置で発生できる超音波の振動エネルギー(音響エネルギー)に着目し、このエネルギーをアシスト(付与)しながら金属粉末の焼結を行い、焼結促進の向上および焼結体の強度向上の可能性などを実験で調べた。

具体的には、純 Ni 金属粉末を円筒金型に詰められた状態で所定の焼結温度まで加熱し、焼結温度に保ちながら、加圧(ホットプレス)と共に超音波(超音波振動子の固有振動数は 20 kHz または 28 kHz)を金属粉末に付与した。所定時間印加後、加圧、加熱、超音波の印加を同時に停止し、温度降下後、Ni 粉末焼結体を取り出した。得られた焼結体について、相対密度、引張強度、電気伝導度などの特性調査を行い、超音波による加振の影響を評価した。その結果、焼結の促進、高強度化を図ることができたので、以下に報告する。

なお、粉末に焼結に超音波エネルギーを利用して促進を図った例については報告が見当たらず、また、実用装置も市販されていない。超音波の発生については、比較的小規模な設備で可能であり、超音波付与による生産効率の向上も期待できる。

2. 実 験

2-1 実験装置概要

図 1 に、試作した実験装置の概略系統図を示す。詳細手順を 2-3 節に示すが、Ni 粉末を円筒金型内に詰め、さらに、酸化防止のため円筒型の金属カップを金型に被せた。円筒カップ内には、高純度 Ar ガスを常時流して、不活性雰囲気を保つようにした。円筒カッ

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2022 年 5 月 20 日

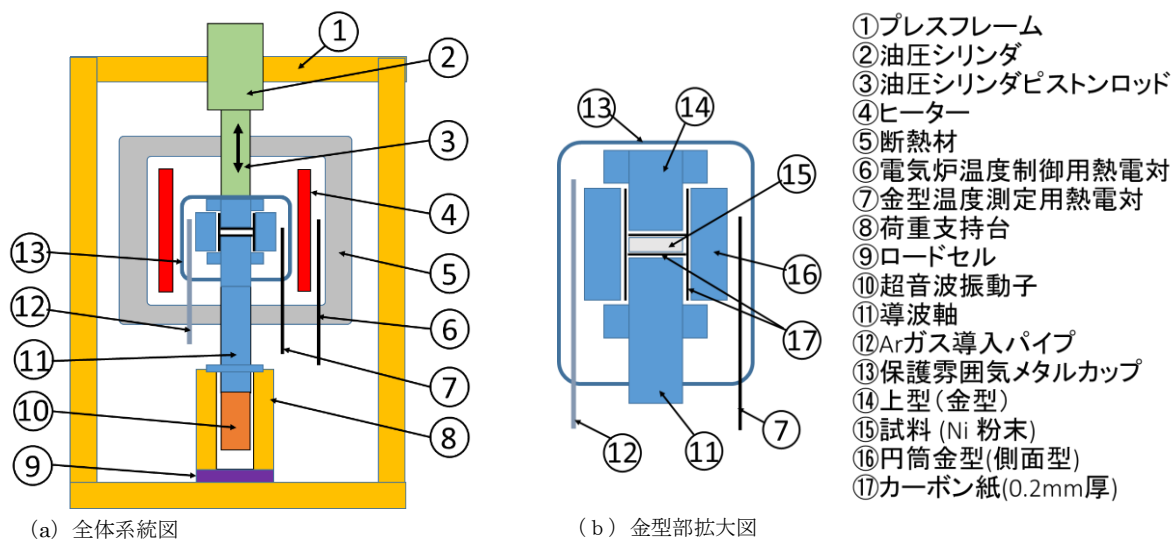


図1 超音波加振型加圧焼結装置（試作機）の概要

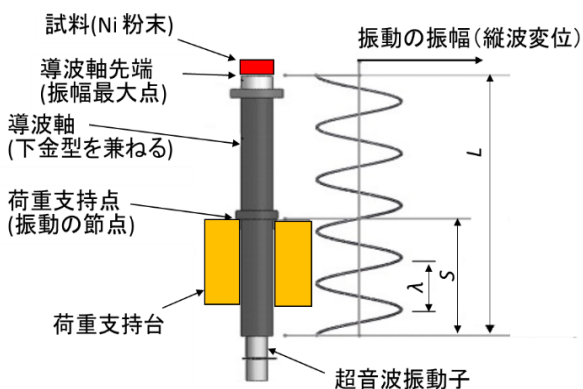


図2 Ni 試料と超音波振動振幅の位置関係

プの外側から、ニクロム金属ヒーターを用いて金型を加熱した。電気炉は、電気炉温度制御用熱電対を用いて温度制御を行ったが、これとは別に、金型の温度については、金型に近接して設けた金型温度測定用熱電対により測定した。超音波振動子は、エネルギー出力が比較的大きいボルト締めランジュバン型振動子⁴⁾（詳細は2-2節参照）を用い、共振周波数の異なる振動子（約20kHzおよび28kHz）を用いて、ホットプレス温度保持時間中、正弦波連続波形で加振した。振動子の取り付け位置は、熱の影響を防止するため電気炉の下部位置に止めねじを用いて取り付けた。

装置を設計するにあたり、超音波振動子から発生した超音波振動の減衰を少しでも防ぎ、効率よく金型内のNi粉末に伝達させるため、導波軸（金属）と下金型とは一体構造とすること、Ni粉末部が振動の最大振幅（腹）となること、また、導波軸にかかる荷重を支える位置が振動の最小振幅のゼロ（節）になる

こと、などに留意して製作した。

まず、金型および軸材料としてステンレス鋼（SUS303）を選定し、その嵩密度 ρ (8030 kg/m³) とヤング率 E (193 GPa) から、超音波は、導波軸中を平行平面波⁵⁾として伝わると仮定して、その超音波伝播速度 u を求めた。平行平面波の速度計算式 $u = (E/\rho)^{1/2}$ を用いて⁶⁾ $u = 4902$ [m/s] と求まり、波長 λ は、 $\lambda = u/f$ の関係より、約20kHzの場合は $\lambda = 0.2475$ [m]、約28kHzの場合は $\lambda = 0.1757$ m となる。

振動エネルギーは、図2に示すように、共振時は定在波⁷⁾が生じ、振動子端面から波長の1/2倍の長さ毎に最大振幅（腹）となる。超音波発振素子から焼結するNi粉末までの長さ（即ち、導波軸の長さ）を L とすれば、理論上は、 $L = n(\lambda/2)$ (n : 整数) のとき、最大パワーの振動エネルギーを粉末に供給できることになる。また、振動子端面からこの軸を支持する点までの長さ S は、支持する点の位置が振幅最小となる無振動点（節）と一致させるために、 $\lambda/4$ の整数倍の位置とした。実際の実験における λ , S , L の長さを、表1に示す。なお、図2において、導波軸上の振動振幅の大きさを横波の正弦波で示しているが、実際には振動面が導波軸の中心軸方向に変位する縦波が伝播しており、正弦波の振幅は、縦波の振動変位の大きさを示している。

上記内容の振動解析シミュレーションは、ソリッドワークス (SolidWorks) により動作確認を行った。

2-2 実験に用いた超音波振動子

表2に、実験で用いたランジュバン型超音波振動子の特性を示す。ランジュバン型振動子は、2個の金属ブロック間に圧電素子を挟んで一体構造とした振動

表 1 超音波振動子(縦波)と導波軸との位置関係

振動子の固有振動数 f [kHz]	波長 λ [m]	導波軸の支持長 S [m]	導波軸の長さ L [m]	導波軸径 d [m]
20 kHz	0.2475	0.0618 ($\lambda/4$ 値)	0.2475 (1.0λ 値)	0.030
28 kHz	0.1757	0.1317 ($3\lambda/4$ 値)	0.3514 (2.0λ 値)	0.030

表 2 実験に用いたランジュバン型超音波振動子の特性値

固有振動数 f [kHz]	振動子の型番 およびメーカー	振動子径 [mm]	アドミッタンス X [mS]	容量 C [pF]	最大許容 電力 P_a [W]
19.8 (約 20)	HEC-3020P2B 本多電子(株)製	30	20	2900 pF	200 W
27.9 (約 28)	FBL28252SSF-FC 富士セラミックス(株)製	25	30	2300 pF	100 W

表 3 実験条件

	①ホットプレス (HP) 圧力と 超音波付与の影響の調査実験	②ホットプレス時間と 超音波付与の影響の調査実験
ホットプレス温度 [°C] (加熱速度) [°C/min]	600, 700, 800, 900 (15)	800 (一定温度) (15)
ホットプレス時間 [min]	10	2, 5, 10
ホットプレス圧力 [MPa]	40	40
超音波の付与(20, 28kHz)	付与の有無(付与した場合としない場合)	付与の有無(付与した場合としない場合)

子⁴⁾で、高電力、高振幅の縦波振動の発生が可能であり、工業的には、強力な超音波発生源として多用されている。最大電力を供給できるようにするため、振動子駆動アンプは固有振動数(共振周波数)付近でインピーダンスマッチング⁸⁾をとっているが、共振が外れた場合も含めて、水晶振動子を用いて広い周波数範囲を設定できるように設計されている。

2-3 実験方法

実験に用いた Ni 粉末は、(株)ニューメタルス エンドケミカルス コーポレーション製 TYPE123 粉末で、平均粒径 4.0 μ m、粉末密度 8902 kg/m³のものをを用いた。1回の焼結の試料量は 17 g である。

実験条件の一覧表を表 3 に示す。実験は、超音波を印加した場合と印加しない場合の両者を比較評価したが、その実験パラメータとして、①焼結温度、②焼結時間、以上 2 点の影響を調べた。

実験手順詳細を以下に述べる。

まず、Ni 粉末を円筒型内に詰める前(加熱前)に、金型との離型性を向上させるため、金型の内面(側面および底面)に厚さ 0.2 mm のカーボン紙を敷いた。次に、Ni 金属粉末を円筒型内部のカーボン紙内に所定量(17 g)を詰め、さらに、カーボン紙と上型を被せた状態にセットした。ハンドプレス装置により油圧シリンダヘッドをゆっくり下降させ、プレス圧 20MPa (試料直径 30mm に対してプレス全圧 14.13kN)で 10 秒間保持し、予備成形を行った。この予備成形を行うことにより、板厚一定の安定した試料形状にした。ハンドプレスのシリンダヘッドをゆっくり上昇させ

て除荷後、保護雰囲気メタルカップを円筒金型に被せ、高純度 Ar ガスを 1 l /min の流量で流し、カップ内の雰囲気を不活性とした。

カップ内の雰囲気を十分置換した後、昇温速度 15°C/min でヒーターの加熱を開始し、表 2 に示す所定のホットプレス焼結温度(600~900 °C)まで加熱した。焼結温度に到達すると同時に、圧力 40MPa (試料直径 30mm に対してプレス全圧 28.26kN) で本加圧を行い、ホットプレス(加圧焼結)を開始すると同時に、超音波振動子の振動も開始し、Ni 粉末に熱、圧力および振動エネルギーを同時に供給した。プレス圧と超音波共振特性は、焼結時間の経過(試料の焼結収縮)とともに微妙にずれが生じるが、プレス圧については 40MPa が維持できるように調整し、また、超音波については、振動子電流と振動子電圧のオシロスコープ波形をモニタすることにより、周波数設定を微妙に変化させながら共振状態を維持した。焼結時間(2~10 分)の終了とともに、超音波振動を停止し、プレス圧も開放し、また、電気炉の加熱も停止した。なお、Ar ガスは、金型温度が 80°C 以下に冷えるまで流し続けた。Ni 焼結体のサイズは、約 $\Phi 30 \times 4$ t mm である。

焼結体試料の密度測定は、試料に付着したカーボン紙を剥がした後、円筒型焼結体の質量を体積で除することにより求めた。Ni の密度を基準として、相対密度を算出した。電気伝導度は、円筒型試料から断面約 4 \times 4mm の矩形棒状試験片を切り出し、4 端子法⁹⁾を用いて、スパン長 17mm 間の電圧降下と試料通過電流を測定して求めた。引張強度は、電気伝導度測定

と同じ試験片を用いて、5mm/minのクロスヘッド速度で引張試験を行った。

3. 結 果

3-1 相対密度

図3および図4に、ホットプレス焼結時に超音波（固有振動数20kHzおよび28kHz）を付与しながら、焼結した場合と超音波を付与しない場合について、相対密度におけるホットプレス焼結温度依存性および時間依存性をそれぞれ示す。

図3より、超音波を付与しない場合、焼結温度600～900℃(焼結時間10分)に比例して相対密度は向上したが、これに超音波を付与すると、さらに大きく相対密度を向上できた。特に、中域焼結温度の700℃と800℃での相対密度向上が著しい(20kHzの場合、700℃で14.4%、800℃で8.1%の向上)。焼結が超音波のエネルギーにより促進されたと言える。図4より、20kHzの場合、2～10分間の超音波付与で6.3～8.1%の向上が見られたが、2分程度の短時間の付与の場合でも7.0%向上し、超音波付与の効果は大きい

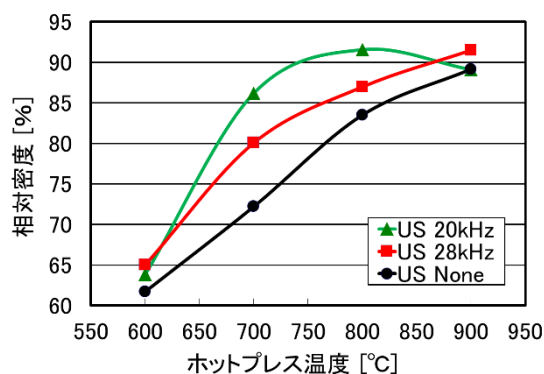


図3 相対密度に及ぼすホットプレス温度の依存性
(Arガス雰囲気中、HP時間10分、HP圧力40MPa)

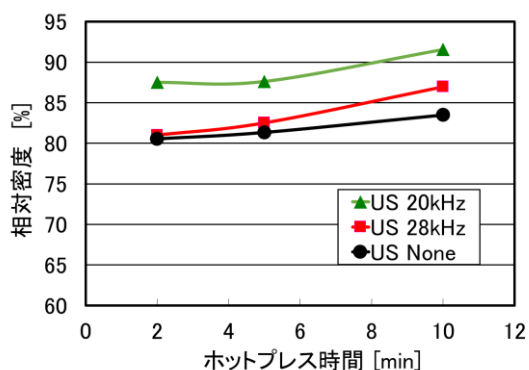


図4 相対密度に及ぼすホットプレス時間の依存性
(Arガス雰囲気中、HP温度800℃、HP圧力40MPa)

ことが分かった。20kHzと28kHzの超音波では、20kHzの場合の方が一般に大きな密度の向上が認められたが、周波数の差の他に、振動子の送信電力の差(20kHzは約200W、28kHzは約100W)、導波軸長の違いなどが関与し、20kHz振動子の方が大きな振動エネルギーが付与されたためと考えられる。

20kHzの超音波を付与した場合、焼結温度900℃では、800℃の場合よりも低下しているが、3-4節の組織観察でも見られるように、組織内部に気泡が発生したためである。

3-2 引張強度

図5および図6に、前節と同様に、超音波を付与した場合としない場合について、引張強度におけるホットプレス焼結温度依存性および焼結時間依存性をそれぞれ示す。引張強度は、20kHz、28kHz共に中温の700、800℃で大きな向上が見られ、20kHzの場合、700℃では4.2倍(203MPaの向上)、800℃では1.5倍(132MPaの向上)となった。これらの図と、図3および図4に示す相対密度と比較すると、相対密度の変化に比例した特性を示している。Ni粉末の場合800℃×10分の焼結で約400MPaの強度が得られ、市販されている低炭素鋼(SS400)の強度に匹敵する。一般

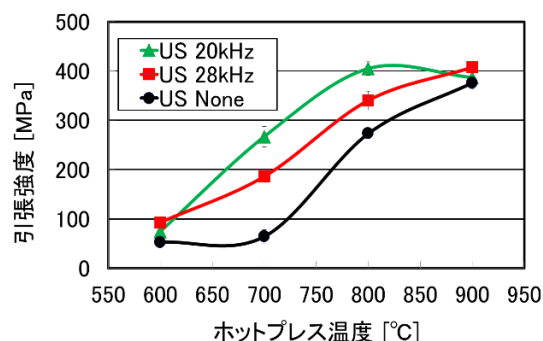


図5 引張強度に及ぼすホットプレス温度の依存性
(Arガス雰囲気中、HP時間10分、HP圧力40MPa)

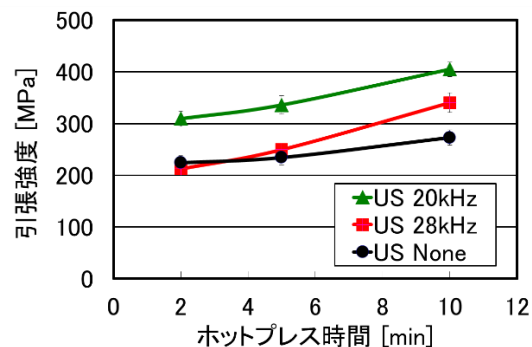


図6 引張強度に及ぼすホットプレス時間の依存性
(Arガス雰囲気中、HP温度800℃、HP圧力40MPa)

に気泡が残りやすい粉末冶金法により製作した焼結体であることや純 Ni 組成であることを考慮すると、非常に高い強度が得られたと考えられ、緻密な焼結体が得られたと言える。焼き鈍した純 Ni の引張強度は 335MPa 程度であるから、加工硬化の影響が残っている可能性もある。図 5 に示す時間依存性をみても、20kHz の場合、2 分程度の短時間焼結でも、引張強度は 300MPa 程度まで向上できた。

3-3 電気伝導度

図 7 および図 8 に、超音波を付与した場合としない場合について、電気伝導度におけるホットプレス焼結温度依存性および焼結時間依存性を示す。電気伝導度は、全体として 7.1~13.6MS/m を示し、純銅(64.5MS/m) の約 1/6、純鉄(11.2MS/m)に近い値を示した。電気伝導度のホットプレス温度による変化(図 7)は、700℃~900℃の範囲ではわずかな上昇傾向にあるが、図 3 に示す相対密度の変化と対応していない。焼結温度の依存性は小さいと言える。一方、図 8 のホットプレス時間依存性の変化は比較的小さく、図 4 の相対密度の変化と対応して変化した。

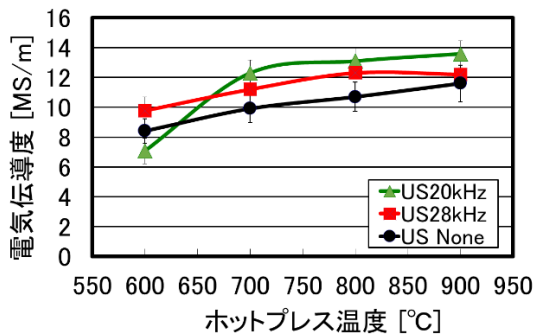


図7 電気伝導度に基づきホットプレス温度の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 時間 10 分, HP 圧力 40MPa)

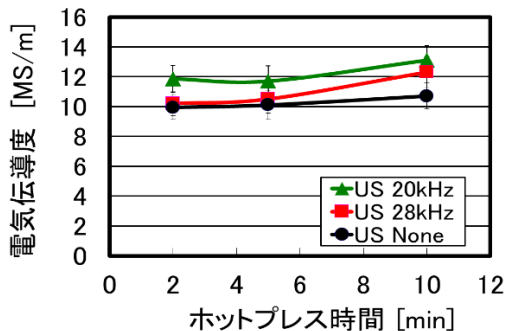


図8 電気伝導度に基づきホットプレス時間の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 温度 800℃, HP 圧力 40MPa)

3-4 組織観察

図 9 および図 10 に、超音波を付与しない場合と 20kHz の超音波を付与した場合について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織のホットプレス焼結温度依存性と時間依存性をそれぞれ示す。図 9 に示す焼結温度依存性については、一般に、焼結温度が高い程気孔量が減り緻密化が進んでいる。600℃ではまだ粉末形状が残り、焼結はほとんど進んでいない。700℃では、超音波を付与すると焼結が促進される。800℃では、超音波付与なしの場合に焼結が進むが気孔も少々残り、まだ高密度化が不十分である。一方、20kHz の超音波を付与した場合は気孔がほとんど認められず、十分に焼結が進み、緻密化されている。900℃では、超音波付与しない場合は焼結がかなり進行し、気孔がわずかに残った組織となるが、20kHz の超音波を付与した場合は丸い小さな気孔が多数観察された。800℃の場合はこのような丸い小さな気孔は認められなかったことを考慮すると、超音波のエネルギー付与により Ni 粉末試料の溶融が生じて、気泡が発生した可能性があると考えられる。

図 10 に示す 800℃における時間依存性については、本図 (2 分, 5 分) と図 9 に示す 800℃×10 分の組織と組み合わせて考察できる。焼結時間 2 分のとき、超音波を付与しない場合と比較して、付与した場合は気孔量がかなり減少し、超音波の効果が認められる。しかし、2 分, 5 分の焼結時間ではまだ気孔が残り十分緻密化しているとは言えず、10 分間程度の焼結時間が緻密化には必要と思われる。

4. 考 察

4-1 超音波振動子の入力電力

ランジュバン型超音波振動子を用いて超音波を発信させたが、実際の焼結実験条件下において、振動子に供給された高周波電圧および電流を電子電圧計および小型高周波電流用 CT センサ(株ユー・アール・ディー製 CTL-6-S-S9-2.5H 型, 周波数帯域 1kHz~1MHz)用いて計測した。その結果を表 4 に示す。20kHz 振動子の場合約 196[W], 28kHz 振動子の場合約 52[W]であった。振動子に供給した電力の測定なので振動子から粉末部分に実際に伝わる超音波振動のエネルギーはこの値以下のエネルギーとなる。

4-2 超音波供給エネルギーによる等価換算温度上昇推定値

20kHz の場合を例にとると、振動子が導波棒に供給したエネルギー量 ΔE [J] は、振動子への印加電力を

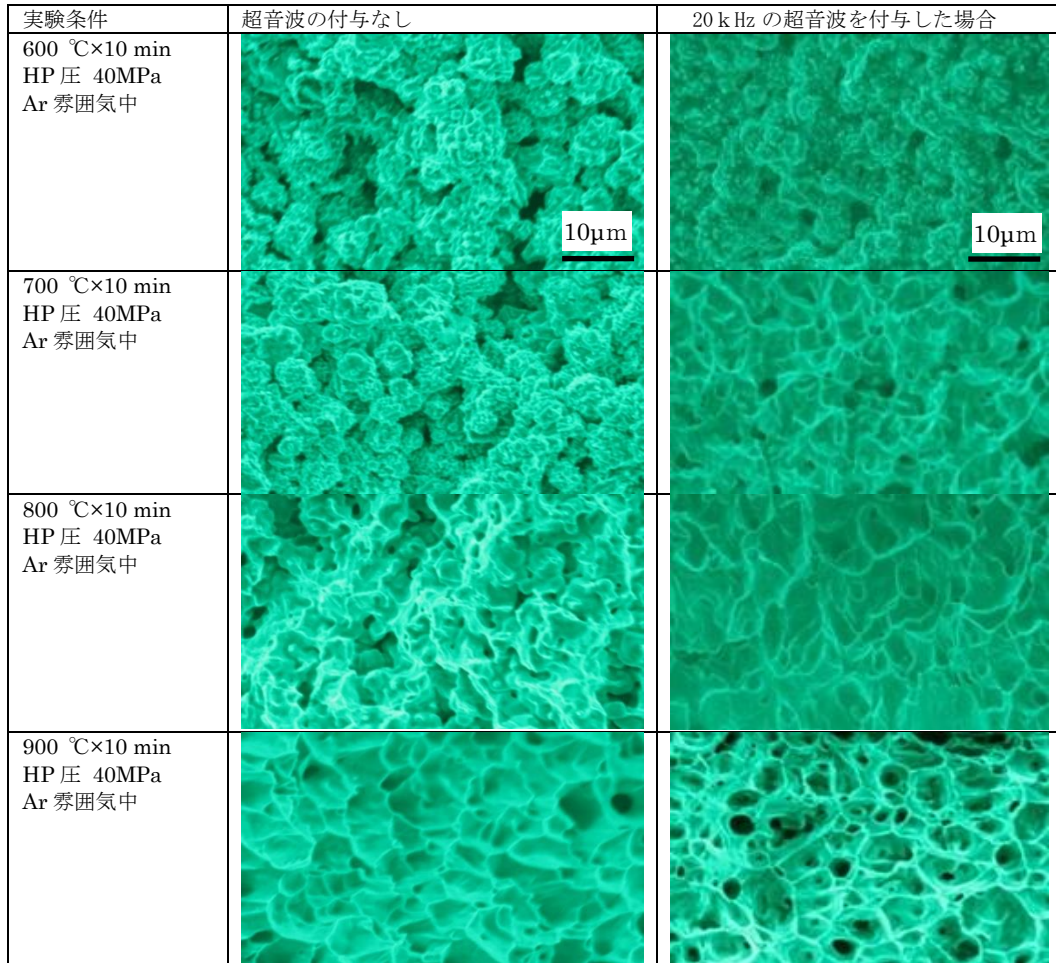


図9 走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織に及ぼす 20 kHz 超音波の付与の有無とホットプレス温度の影響

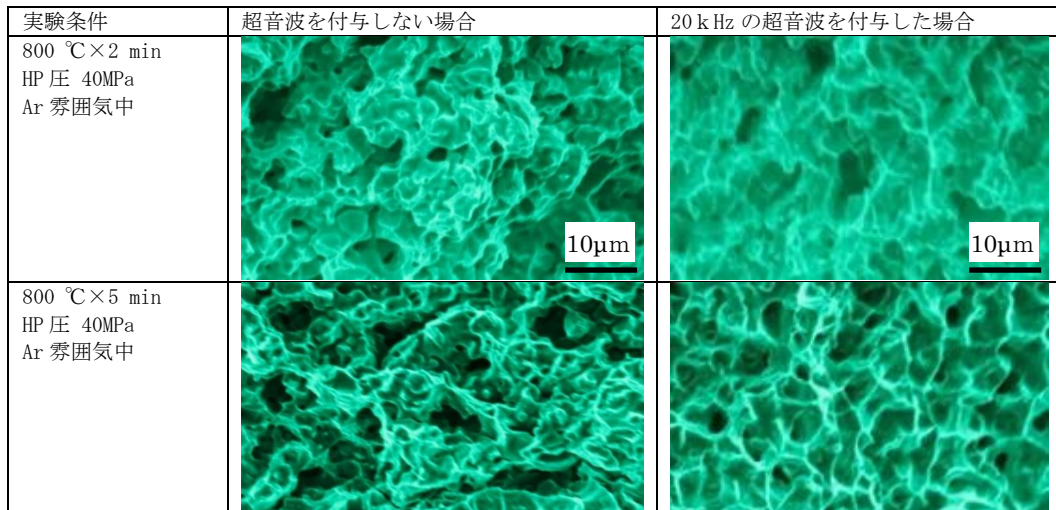


図10 走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織に及ぼす 20 kHz 超音波の付加の有無とホットプレス時間の影響

表4 ランジュバン(Langevin)型超音波振動子の電力測定値

固有振動数 f [k Hz]	振動子型番とメーカー	印加電圧 V [V]	電流 I [A]	Power P [W]	最大許容電力 (カタログ値)
19.8 (約 20)	HEC-3020P2B 本多電子(株)製	435	0.45	195.8	200 W
27.9 (約 28)	FBL28252SSF-FC 富士セラミックス(株)製	172	0.30	51.8	100 W

P [W], 振動子の電気音響変換効率¹⁰⁾を η (メーカ測定値 90%), 供給時間を Δt [s]とすると次式で与えられる.

$$\Delta E = P \cdot \eta \cdot \Delta t \quad [J] \quad (1)$$

$P=195.8$ [W], $\eta=0.90$, $t=600$ [s]とすると, ΔE は 105.7[kJ]となる.

一方, 導波棒に供給されたエネルギーは波動として Ni 試料に供給されるが, 最終的には導波部の温度上昇, すなわち, 焼結温度の向上に匹敵する効果をもたらすと推定される.

M を導波部の質量[kg], C を導波部素材の比熱[J/kg°C]とすると, 等価換算温度上昇値 ΔT は, (2) 式で与えられる.

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{M \cdot C} \quad [^\circ\text{C}] \quad (2)$$

M を SUS303 導波部のみの質量, C を SUS303 の比熱(500[J/kg°C])と仮定すると, $\Delta T=150$ [°C]と求まる.

もし, $M \cdot C$ を, 導波部, 円筒型, 上型および Ni 粉末(比熱 440[J/kg°C])まで拡大して含めて求めると $\Delta T=92$ °Cとなる.

以上のことから, 超音波を付加して焼結した場合, 設定したホットプレス焼結温度よりも 92~150°C程度高い温度で焼結したと等価な効果をもたらすと考えられる.

4-3 その他の焼結促進因子

超音波は, 焼結する Ni 粉末に, 粉末の型内均一密度の充填, 粉末間の摩擦と発熱, などをもたらすと考えられ, 緻密な焼結体を簡便な装置で能率よく作製する上で, 有効な役割を果たすと思われる.

参 考 文 献

1) Shih-Hsien Chang, Po-Yu Chang: "Study on the

mechanical properties, microstructure and corrosion behaviors of nano-WC-Co-Ni-Fe hardmaterials through HIP and hot-press sintering processes", *Materials Science & Engineering A*, Vol.618, No.8, pp.56-62(2014.8)

2) Chunlan Luo, Yan Wang, Juexin Xu, Gaoyong Xu, Zizhi Yan, Jingzhi Li, Hui Li, Hui Lu, Jinping Suo: "The activated sintering of W-Cu composites through spark plasma sintering", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol.81, No.2, pp.27-35 (2019.2)

3) S. Raynova, M.A. Imam, F. Yang, L. Bolzoni: "Hybrid microwave sintering of blended elemental Ti alloys", *Journal of Manufacturing Processes*, Vol.39, No.2, pp.52-57 (2019.2)

4) 谷腰欣司:「超音波とその使い方」, pp.143-145, 日刊工業新聞社(1994.3)

5) Raymond A. Serway 著, 松村博之訳:「科学者と技術者のための物理学 I b 力学・波動」, pp.474-476, 学術図書出版社(1995.11)

6) 社団法人日本塑性加工学会:「超音波応用加工」, pp.5-8, 森北出版(2004.5)

7) 服藤憲司:「続・電気回路」, pp.180-184, 森北出版(2011.10)

8) 小郷寛, 子亀英巳, 石亀篤司:「基礎からの交流理論」, pp.152-155, 電気学会(2002.3)

9) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実:「電気・電子材料」, pp.144-148, コロナ社(2005.1)

10) 中村喜良編:「日本音響学会編音響工学講座 8 超音波」, pp.85-92, コロナ社(2001.8)