研究論文

Al-Pb-Cu 焼結合金の諸性質*

高橋 知司**・加藤 道友**

Some properties of Al-Pb-Cu sintered alloys*

Tomoshi TAKAHASHI** and Michitomo KATO**

UDC:669.715'4'3:669.018:621.762

The basic properties of sintered Al-10%Pb-1~6% Cu alloys such as dimensional change, sintered density, hardness and radial crushing strength were examined. The compacts expand during sintering at 540° to 610°C in the purified hydrogen atmosphere because of pore generation at the eutectic temperature of the Al-Cu system and formation of a liquid Pb phase. This expansion shall also be considered from the viewpoint of evolution and expansion of gases absorbed in the liquid phase. The suitable Cu content 4% and the optimum temperature and time for sintering respectively about 580°C and 2 hr are recommended on the basis of the combination of basic properties of the alloys sintered under pressure 1 ton/cm².

(Received April 18, 1979)

1. 緒 言

アルミニウム系焼結材料は、鉄系および銅系に比べて軽量であり、かつ耐食性にすぐれているので近年その方面の研究、たとえば Al-Cu 系^{1,2)}、Al-Sn 系³⁾ などの研究がなされてきている。また、バルク材では軸受などの耐なじみ性を改善する目的で、鉛などを添加した Al-Pb 系合金が研究されている⁴⁾。しかしながら、Al-Pb 系は幅広い偏晶反応域をもつ合金系のため溶解鋳造法では限界があると思われる。一方、粉末冶金材料の青銅系においても、焼結機械部品（たとえば焼結摩擦材料）の耐摩耗性の向上のため鉛などが添加されているが、アルミニウム系に鉛を添加し、その焼結体において生じる諸現象を見いだした例⁵⁾は少なく、その基本的性質もまだ十分に明らかにされていない。

したがって、本研究では粉末冶金法によつてアルミニウムとの焼結性の良い銅を添加した Al-Pb-Cu 焼結合金を作成し、まず第1段階として本系混合圧粉体の最適の焼結条件を見いだすため、その2、3の性質（寸法変化、焼結密度、硬さなど）を調べ、また本報告ではX線回折、X線マイクロアナライザーにより銅の挙動についても調べたのでそれらの結果を報告する。

2. 実験方法

本実験に用いたアルミニウムおよび鉛粉末はいずれも-200 mesh の噴霧粉であり、銅粉末は-200 mesh の電解粉である。それらの純度および平均粒径を **Table 1** に示す。青銅系焼結摩擦材料において鉛は10%程度添加されており、本研究ではそれを参考にし、鉛を10%と一定にし、銅組成を1~6%と変化させ、それらをよく混合し、4%ステアリン酸アセトン溶液を潤滑剤として金型の側面および底面に塗布して成形圧力0.5~1.5 ton/cm² で圧縮成形を行なった。

圧粉体寸法は、外径12 mm、内径6 mm、高さ約7 mm の円筒状試料と直径11.3 mm、高さ約1 mm の円板状試片であり、それぞれ寸法変化、焼結密度、硬さおよび圧環強さ測定試料、走査電子顕微鏡（以下 SEM と略す）による圧環破面観察 および X 線 マイクロアナライザー（以下 EPMA と略す）分析試料とX線回折用試片とした。焼結は加熱速度約10°C/min で精製水素気流中、540~610°C で0~5 hr 行ない、約80°C/min の冷却速度で室温まで冷却した。焼結による寸法変化はマイクロメータにて試料の直径方向 ($\Delta D/D_0 \times 100$ (%)), D_0 : 圧粉体の直径, ΔD : 焼結前後の寸法変化量) を求め、焼結密度は重量および寸法測定により求めた。硬さはビッカ-

* 日本金属学会中国四国支部講演大会 (53-7) にて一部発表した。

** 新居浜工業高等専門学校金属工学科 (新居浜市)。

Department of Metallurgical Engineering, Niihama Technical College (Niihama).

Table 1 Purities of Al, Pb and Cu powders

Powder	Chemical analysis (wt%)				Mean particle size
Atomized Al	Si	Fe	Cu	Al	32 μ
	0.12	0.28	0.03	Balance	
Atomized Pb	Purity (%)				40
	99.5				
Electrolytic Cu	99.6				34

ス硬さ計 (荷重 1 kg で 30 sec) を用い、10 点測定 の平均値を求めた。圧環強さ K は JIS 2507 に準拠して測定し、(1) 式によつて算出した。

$$K = \frac{P(D-T)}{HT^2} \quad (1)$$

ここに、 P ；破断したときの最大荷重 (kg)

D ；円筒状試料の外径 (mm)

T ；円筒状試料の厚さ (mm)

H ；円筒状試料の高さ (mm)

である。なお、寸法変化、焼結密度および圧環強さの各データは試料 3 個の平均値である。また、X 線回折条件は、特性 X 線；Cu- $k\alpha$ ，フィルター；Ni，管電圧；35 kV，管電流；6 mA であり、EPMA の測定条件は、加速電圧；20 kV，吸収電流；0.05 μ A であつた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 は銅添加量を変化させた場合の成形圧力 1 ton/cm² における本系の寸法変化と焼結温度との関係 (焼結時間；2 hr) を示す。寸法変化は焼結温度の上昇につれて増大するが、各銅組成共その寸法変化のピークを過ぎると、その後は収縮へと向かい焼結が活発に進行している。本系における焼結は共晶融液による液相焼結が主体であるが、鉛の融液が液相焼結に寄与していることも著者らの実験から考えられる^{6), 7)}。各銅組成の試料におけるこの膨張現象は、雰囲気中の水素ガスが液相に吸蔵されることによる液相の膨張、アルミニウム中への銅の拡散によるアルミニウム粉の膨張⁸⁾ および Al-Cu 系共晶融液の出現後に流出孔が形成され、試料内部の隙間に存在していたガスや融液中のガスが、大小の流出孔や空洞へ拡散し、そのガス圧によりふくれを生ずること⁹⁾ など、これらの諸挙動の総合効果として示されると考えられる。次に、本実験温度範囲内における銅添加量の増加に伴う低温度側への寸法変化のピーク位置のずれについて、若干の考察を加える。同じ焼結温度においてアルミニウムと銅との共晶融液量は、銅添加量が増えるにしたがい増加し、膨張するが、収縮過程は焼結保持温度にお

Fig. 1 Effects of sintering temperature on dimensional change in Al-10%Pb-2, 4 and 6%Cu sintered alloys.

(compacting pressure; 1 ton/cm², sintering time; 2 hr)

Fig. 2 Effects of Cu content on radial crushing strength and hardness in Al-10%Pb-0~6%Cu sintered alloys.

(compacting pressure; 1 ton/cm², sintering; 580°C, 2 hr)

いて存在するその融液量によつて決定される¹⁾ ので、焼結温度の上昇によりある量の融液量に達すると本試料は、膨張から収縮に転ずると考えられる。したがつて、その転ずる温度、すなわち寸法変化のピーク位置は、銅添加量の増加とともに低温度側へずれたと考えられる。また、銅添加量の多いほど収縮の傾向の著しいのは、共晶融液の外に $L + \alpha$ の液相の生成の影響も考えられる。

Fig. 2 に 580°C × 2 hr の焼結後における (成形圧力；1 ton/cm²) 圧環強さ、硬さにおよぼす銅添加量の影響を示す。圧環強さも硬さも銅添加量を増すにつれて増加していくが、圧環強さにおいては、5%Cu の一部の試料において、6%Cu ではほとんどすべての試料において焼結ひずみ (warpage) を生じたので、強度的にも十分であると考えられる 4%Cu を以下の実験の銅組成とした。

Fig. 3 は 580°C × 2 hr (4%Cu) の焼結後における各試料の諸性質と成形圧力との関係である。Fig. 3 から明らかであるように、成形圧力が高くなるにつれて寸法変化は増加、すなわち本系焼結合金は膨張している。これは

Fig. 3 Effects of compacting pressure on dimensional change, sintered density, hardness and radial crushing strength in Al-10%Pb-4%Cu sintered alloys. (sintering; 580°C, 2 hr)

成形圧力が高くなると、アルミニウムと銅との接触面積が増大するため両者の反応が活発になり、共晶融液量の増加、融液のガス吸蔵による膨張および流出孔形成時のふくれの増加などにより膨張したものと考えられる。この結果は、成形圧力が高くなると圧粉体密度が大きくなるので焼結による収縮は小さくなる、すなわち膨張の傾向を増すという鉄-銅系焼結合金の結果^{10), 11)}と矛盾しない。焼結密度、硬さおよび圧環強さは、いずれも成形圧力が高くなればなるほど増加しており、それが高いほどアルミニウム粉と銅および鉛との密着性が良く、特にアルミニウム粉と銅粉が相互に拡散しやすい状態となり、焼結密度および強度が上昇したものと考えられる。なお、焼結密度、硬さおよび圧環強さは、成形圧力 1 ton/cm² 付近まで急激に上昇し、その後はなだかな上昇を示しており、また焼結後の試料の顕微鏡観察によれば、成形圧力 0.5 ton/cm² および 0.8 ton/cm² の試料においては未拡散の銅が認められたが、成形圧力 1 ton/cm² 以上の試料においてはほとんど認められなかつたので、本系圧粉体は、成形圧力 1 ton/cm² 以下では急速に焼結が起こるといえる。成形圧力 1.5 ton/cm² においては、アルミニウム粉のダイス壁へのこびりつき現象が生じやすく、試料作成が困難であつたので、以下の実験では成形圧力は 1 ton/cm² と定めた。

Fig. 4 Effects of sintering temperature on radial crushing strength and hardness in Al-10%Pb-4%Cu sintered alloys. (compacting pressure; 1 ton/cm², sintering time; 2 hr)

Fig. 5 Relation between sintered density and sintering time in Al-10%Pb-4%Cu sintered alloy. (compacting pressure; 1 ton/cm², sintering temperature; 580°C)

Fig. 6 Effects of sintering time on radial crushing strength and hardness in Al-10%Pb-4%Cu sintered alloys. (compacting pressure; 1 ton/cm², sintering temperature; 580°C)

Fig. 4 は、焼結時間 2 hr における Al-10%Pb-4%Cu 焼結合金の圧環強さ、および硬さと焼結温度との関係である。圧環強さおよび硬さは温度の上昇とともに増加す

Photo 1 Scanning electron micrographs of radially crushed Al-10%Pb-4%Cu sintered alloys. (compacting pressure; 1 ton/cm², sintering temperature; 580°C) (a) heated up to 580°C, (b) 1hr, (c) 1.5hr, (d) 2hr

るが、硬さにおいては顕著な硬化はみられず、600°Cにおいては軟化の傾向が認められた。この原因については、結晶粒の粗大化などが考えられるが、詳細は明らかでない。600°Cにおける焼結試料についても圧環強さを測定したが、一部の焼結試料において焼結ひずみを生じ、寸法測定が困難であつたので、そのデータはFig. 4には示していない。さほど顕著ではないが、Fig. 4の560°C付近の硬さの上昇は、Fig. 1の4%Cuの膨張から収縮への変化に対応しているものと考えられる。このように本系の場合、寸法変化の観点からみれば焼結温度は600°C以上が良好であると考えられるが、それ以上で焼結ひずみの生ずること、硬さの低下がみられることおよび圧環強さ値などを考えあわせれば、580°Cが最適温度として考えられる。

Fig. 5 と **Fig. 6** は最適温度580°Cで時間をパラメータとして得られた焼結密度、圧環強さおよび硬さを示したものである。焼結密度、圧環強さおよび硬さは、2 hr で

最高値（ただし圧環強さは2～3 hr）を示し、長時間になるにつれてそれらは減少するので、本系における最適焼結時間は2 hrである。ここで580°C×2～3 hrまでの焼結で圧環強さが増加し、その後は減少する原因について若干の考察を加える。実験温度範囲内において固体アルミニウムに対して溶融鉛は濡れ性は悪いが、時間とともに流動性を増し粒子間の空隙に入り込み、アルミニウム同志の機械的結合を助長する。また、580°Cにおける固体銅に対する溶融鉛の濡れ性は、接触角 $\theta = 25^\circ$ ¹²⁾ であるのでかなり良く、時間につれて Al-Cu 系共晶融液が発生し、アルミニウムと銅との合金化が進む。したがって、本系において圧環強さの最大値を示すところは、アルミニウムと銅との合金化と Al (α) あるいはアルミニウムに対する鉛の機械的結合効果とがうまく競合していると考えられる。しかしながら、長時間焼結を行なうと、鉛の一部が後述するように空洞内に滲出し成長するようになる。したがって、Al (α) あるいはアルミニ

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the Al-10% Pb-4%Cu green compact and sintered alloys.

ウムに対する鉛の機械的結合効果は減ぜられ、これが長時間焼結における焼結密度、圧環強さおよび硬さの低下の原因と考えられるので、本系においては4 hr以上の焼結は好ましくないといえる（ただし、Photo 1に示すように、圧環強さ値の良好な2 hrの焼結においても鉛は滲出するが、その粒子径も小さく機械的結合効果の低減は

Fig. 8 Relation between lattice parameter and sintering time in Al-10%Pb-4%Cu sintered alloy. (compacting pressure; 1 ton/cm²)

少ないものと考えられる)。なお、長時間焼結における強度低下は、 θ 相によることも考えられるが、本実験では焼結後、約80°C/minで室温まで冷却したので、 θ 相の析出はX線回折によっても認められなかった。ただし、炉冷した場合には θ 相の析出があることを確認しており、かつ強度も炉冷した方が大きいことも確認している。

次に、580°Cにおける各時間の焼結状態を調べるためSEMによる圧環破面観察を行なったが、それらの結果を**Photo 1 (a)~(d)**に示す。焼結時間が1 hrまでは個々の粒子が残存しており焼結は不十分であるが、1.5 hr以上になると明らかに破面の様相は変化し、局部的ではあるが粒子接合部において延性破面にみられるディンプルが存在している。このことは、580°C×1.5 hrでアルミニウムと銅との合金化がほぼ完了していると思われるが、それを確かめるためX線回折実験を行なった。それらの結果を**Fig. 7 (a)~(c)**に示す。Fig. 7(a)が圧粉体、Fig. 7(b)が580°Cまで加熱して、す早く冷却された試料の回折図形であり、共にCu (111)線が認められる。Fig. 7(c)は580°C×1.5 hr焼結された試料の回折図形であり、Fig. 7(a), 7(b)の銅回折線は消滅している。また、各試料における高角側の回折図形により母地の格子定数と焼結時間との関係を求めたが、その結果を**Fig. 8**に示す。Fig. 8より明かなように、格子定数は焼結時間の増加とともに減少し、約1.5 hr以上でほぼ一定となり、1.5 hrでアルミニウムと銅との合金化がほぼ完了していると思われ、このことはPhoto 1のSEM像の破面における様相の変化と一致している。

なお、圧環破面において2 hrあたりから出現するPhoto 1 (d)の粒状のものは、**Photo 2 (a)**のEPMA写

Photo 2 EPMA analysis of fracture surface of radially crushed Al-10%Pb-4%Cu sintered alloy. (sintering; 580°C, 2 hr) (a) secondary electron beam image (b) Al-K α image (c) Pb-L α_1 image (d) Cu-K α image

真の二次電子像および **Photo 2 (c)** の Pb-L α_1 線像により鉛であることがわかった。この鉛の挙動については前述したとおりである。**Photo 2 (b)** は Al-K α 線像であり、**Photo 2 (d)** は Cu-K α 線像であるが、アルミニウム中に銅が拡散しているのがよくわかる。

4. 結 言

粉末冶金法によつて Al-Pb-Cu 系焼結合金を精製水素気流中で作成し、その諸性質を調べた結果、次のような結論が得られた。

(1) 本系の焼結中における膨張の原因は、雰囲気中の水素ガスが液相に吸蔵されることによる液相の膨張、アルミニウム中への銅の拡散によるアルミニウム粉の膨張および Al-Cu 系共晶融液の出現後における流出孔形成時のふくれなど、これらの諸挙動の総合効果によるものである。

(2) 成形圧力 1 ton/cm² とした場合の本系合金の最適銅組成は 4% であり、焼結温度は機械的強度的にも 580°C 付近が適当である。

(3) 580°C (成形圧力; 1 ton/cm²) における本系焼結合金の焼結密度、硬さおよび圧環強さは、2 hr 位で最高値を示しその後は減少するので、本系合金の焼結時間は 2hr 付近が適当であり、このことは SEM による圧環破

面観察、X線回折結果および母地の格子定数測定結果により確認された。また、本系においては、長時間の焼結は好ましくないこともわかった。

終りに本研究の研究費の一部は軽金属奨学会の御援助によるものであり、深甚なる謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 三谷, 永井: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 178.
- 2) P. E. Matthews: *Int. J. Powder Metallurgy*, **4** (1968), No. 4, 39.
- 3) P. Ramakrishnan and B. K. Agrawal: *Int. J. Powder Metallurgy*, **5** (1969), 79.
- 4) 田辺, 津田: 軽金属学会第49回大会講演概要, (1975), 25.
- 5) 谷内, 山口, 高橋: 昭和42年粉体および粉末冶金秋期大会講演概要集.
- 6) 高橋, 加藤: 新居浜工業高専紀要, **14**(1978), 122.
- 7) T. Takahashi and M. Kato: *Metallurgical Abstracts on Light Metals and Alloys* に投稿中.
- 8) 渡辺, 金沢: 粉体および粉末冶金, **20**(1973), 21.
- 9) 川北, 本吉, 渡辺: 昭和45年秋期講演概要, 粉体および粉末冶金協会 (1970), 16.
- 10) 藤井: 粉体および粉末冶金, **11** (1964), 231.
- 11) P. G. Arbstedt: *Metals Technology*, May/June (1976), 222.
- 12) 渡辺, 大石: 粉体および粉末冶金, **15** (1968), 198.