アルミニウム粉末の焼結材について*

梶 山 正 孝** 鈴 木 寿**

Studies on sintered aluminium products (UDC 621.775.71:669.71)

SUGIYAMA Masataka** SUZUKI Hisashi**

Basic investigations on sintered aluminium products from different particle sizes of both commercially prepared flaky powders and experimentally produced powders by atomization process were carried out.

At first, various properties such as density, tensile and heat-resisting properties and hardness of sintered compacts, as the function of molding pressure, sintering temperature and time were mainly described in respect of particle sizes of both powders particularly-200 meshes.

Next, as the results of this experiment, attending to the obtainability of high sintered density from atomized powders, some properties as above mentioned were also studied as to the sintered and wrought products.

(Received Oct. 8, 1957)

1. 緒 言

アルミニウムの粉末冶金製品である S. A. P. (Sinter-Aluminium-Pulver, Sintered Aluminium Products, Sintered Aluminium Powder, Aluminium Powder Metallurgy Products) は I. R. Irmann により1946年始めて発見された一種の $Al-Al_2O_3$ 合金である。本合金の特徴には種々のものがあるが、なかんずく 400~500°C 以下の高温にて、安定かつ優れた高温強度を示し、しかも純アルミニウムとほぼ同程度に軽量であり、同等の熱および電気伝導度を有するなどの諸点は特に注目値する。この故に本合金は従来の合金材料に代るべき優れた耐熱材料として、例えばディセル・ピストン材、コムプレッサー翼材、ガスタービンのパツキング材、化学薬品用の高温管材あるいは熱交換器用材等の諸種耐熱材料として広くその応用が期待されつつある。

諸外国における本合金の研究は、1949年および1950年の A. von Zeerleder の発表^{1)~10)} 以来盛んになされて来ているが、他方我国においては、先ず原料粉末の工業的製造が困難なためか、全く研究が進められていない現状である。このため筆者らは以上の諸点を考慮して以下本合金に関する二、三の基礎研究をすすめて見た。試料粉末としては、とりあえず、高アルミナ合金用には市販の片状粉を、又低アルミナ合金用には筆者らが試作¹²⁾ した溶射法による粒状粉を使用した。

通常、S. A. P. は加工材の謂であるが、焼結材自体も一種の耐熱材料であると同時に、焼結材の製造実験は直接原子炉用分散型焼料の製造にも関連があるので、本報では両種粉末による成型・焼結性および焼結材の性質について先ず明らかにし、次いで焼結・加工材の性質を検討する。

2. 試料および実験方法

先ず焼結材そのものについての実験用試料は、日本粉末合金 K K 製の塗料用箔粉と筆者の試作¹²⁾ による溶射粒状粉末 (Atomized granular powder) とである。そしてそれぞれの粉末について、それぞれ粒度別に試験検討したが、特に 200mesh 以下の微粉に注目して試験した。これは焼結後の加工材の機械的性質が、一つには粒度に依存する酸化物含有量によって変化する、(正しくは酸化物の分散様式) 微粒粉末を用いる程機械的性質が改善される筈であるので、加工材の製造実験には重要な事柄であるからである。

Table 1 には試料粉末の粒度、空气中における加熱条件等を掲げ、Fig. 1 には工業用粉 A および溶射粉 L の粒形を示す。工業用粉末は主として stamping あるいは milling 等によつて製造されるが、この際粉化を容易にしかつ発火防止のために通常ステアリン酸系のものを約 2~3% 以上添加している。そこで粉末の加工硬化は成型性を阻害し、ステアリン酸を含有したままであること

* 1957年4月、日本金属学会東京大会に一部発表

** 東京大学冶金学教室 ** Tokyo University.

Table 1 Commercial flake powders and atomized granular powders.

	Powder	Powder size (mesh)	Heating temp. ($^{\circ}\text{C}$) $\times$ 1 hr
Commercial flake powder	A	-250 $\sim$ +300	300 $\sim$ 350
	B	-200 $\sim$ +250	"
	C	-150 $\sim$ +200	350 $\sim$ 400
	D	-100 $\sim$ +150	400
	E	- 50 $\sim$ +100	"
Atomized granular powder	L	-280	300
	M	-200 $\sim$ +280	"
	N	-150 $\sim$ +200	"
	O	-100 $\sim$ +150	"
	P	- 80 $\sim$ +100	"

Fig. 1 Aluminium powders($\times$ 250)
(a), commercially prepared A;
(b), atomized L powder.

は著しく焼結性を阻害する。この故に表中の工業用粉の空气中加熱は、粉末の所謂焼鈍と脱脂とを目的とした。そして粗粒程高温加熱を行っているのは、加熱中細粒である程燃焼する傾向にあつたからである。なお、しかしこのような加熱処理では、完全脱脂は不可能のようである。他方溶射粉の場合は、製法の詳細¹²⁾を省略するが、溶射、水冷、乾燥、篩分して製造しているので、主として脱水および酸化物量の増加を目的とした。

次に実験方法であるが、これら各粒度別の粉末を用いて、それぞれ粉末 2.5gr を $10\times 30\text{mm}$ の表面寸法の直方体状に種々の成型圧にて冷間成型し、次いで各温度、各時間空气中にて焼結を行つた。以下焼結はすべて空气中である。そしてこれら焼結材の比重、硬度、引張強さおよび顕微鏡組織等をしらべ、これらに及ぼす焼結条件の影響をしらべ、焼結材の製造条件を求めると共に兩種原料粉末による製品の性質の異同を検討した。

以上の焼結材そのものについての実験結果は以下に述べる如くであるが、工業用箔粉は焼結性が著しく悪くてこのような状態では、S. P. A. 用原料粉となし得ないであろうと思われるなどから、次には溶射粉末を原料とした低アルミナ合金の試作結果についてしらべた。もちろん低アルミナ合金では高アルミナ系に比し靱性が高いという利点はある。さてこの場合は粒状粉としては微粉に属する -280mesh および -200 $\sim$ +280mesh の兩種粉末を試料粉とした。微粒粉を用いた理由は既に述べた。粉末の見掛け比重は-280meshのもので0.92g/ccである。これら粉末を前述と同一目的で、 $500^{\circ}\times(4, 25, 50)$ hr、空气中加熱して使用した。**Table 2** にはこの際の試料およびその加熱条件等を示す。**Fig. 2** には粉末の加熱に伴う酸化物含有量の増加状態を示す。これより粉末が微粉である程空气中焼鈍にてある程度酸化物量の増加が期待できるようである。

Table 2 Two kinds of particle size of atomized powders and their air-heating conditions.

Powder size (mesh)	Heating time (hr) at 500°C in air.
-280	4
"	25
"	50
-200 $\sim$ +280	4
"	25
"	50

Fig. 2 Effect of heating time on oxide content of atomized granular aluminium powders.

次に加工材の製造工程は、加熱粉末それぞれについて 2.5gr を 30tsi の成型圧で、13mm ϕ の円筒状ブランクに冷間成型し、これを空気中で 600° $\times$ 1hr 焼結し、更に 450° にて 3~4 個のブランクを重ねて前方押し出し、6mm ϕ の棒材とした。押し出し断面減少率は約80%であり、これを次に 450° で押し出し方向に熱間圧延し約1mm 厚の板材とし、更にこれを冷間圧延した。この際の冷間圧延性は極めて良好であつて、90%程度の圧延度も容易であつた。尚以上の工程中一般の熱間成型を省略したのは、焼結比重が 2.5gr/cc 以上となる条件を選んでいるからである。

次にこの際の試験方法は、主として押し出材、熱圧材、冷圧材について既述の如き機械的諸性質を検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 焼結材について

先ず焼結材そのものの場合について述べる。工業用箔粉と溶射粉末との焼結性について始めにしらべた。成型圧はいづれも 40tsi、焼結条件は 600° $\times$ 1hr であるが、両種粉末についてそれぞれ成型圧および焼結比重におよぼす粒度の影響を Fig. 3 に、引張強さおよび硬度におよぼす影響を Fig. 4 に示す。Fig. 3 によれば、成型体比重は溶射粉のほうが工業用箔粉に比し遙かに高く、概して粒度による差異が認められないのに対し、他は粗粒程高比重を示すようである。そして或程度粗粒になれば、両者とも同一傾向にあつて比重低下する。焼結比重は両種粉末のいずれの場合も成型比重より低下し、焼結体の膨張が認められる。しかし溶射粉末では、各粒度で殆んど比重の低下がないが、工業用箔粉では成型比重が大である程すなわちある程度粗粒となる程著しい膨張を示すようである。これは一つには脱脂不完全であることが原因であろう。他方 Fig. 4 の引張強さ、硬度等は工業用箔粉

Fig. 4 Effect of particle size of the powders on tensile strength and hardness of the compacts pressed at 40 tsi and air-sintered.

において、しかも微粉である程高い値を示し、溶射粉の場合は何れの粒度のものも引張強さ約4kg/mm²の極めて低い値となる。

ここに引張強さの値は両種とも、通常の試験機による値であり、純粋な引張試験が不可能である点、一般に焼結材の試験には不適當であり、実際の値よりも相当に低い値となつていようであることを附記しておきたい。なお特に溶射粉における引張強さの値は、以下も同様であるが、例えば G. D. Cremer¹³⁾らの結果に比較して相当に低い。これは試験方法の問題以外に次の諸点が原因である。すなわち本試験では既述の理由により均一粒度の粉末を用いていること、後述する如く約600°C以上の高温焼結では、焼結中アルミニウムが凝集するなどの傾向にあつて本合金の特性を損ねるので融点直下の焼結を行っていないことおよび本合金の特徴から粉末の空气中加熱処理に続いて、空气中焼結を行つているなどである。

しかし以上の結果より、両種粉末の焼結性の良否と、機械的性質の傾向とがわかつたようである。そして高アルミナ合金を目的としての工業用箔粉は少くともこのような状態では使用できないであろうと思われた。これは残留脂肪酸が焼結後炭化して、焼結材内に分散し、一層本合金の靱性を阻害すると考えられるからである。

次に上記の結果から、焼結性が比較的に良好であり、又実際にも有用であろう A, B, L, M 粉等の微粉について成型圧の影響を調べた。一般に圧力が大となる程、焼結比重は大となつたが、Fig. 3 より推定できるように溶射粉の場合は極めて安定であつて、20~30tsi の成型圧にても 600° $\times$ 1hr の焼結比重は 2.5gr/cc よりも大となつたが、他方工業用箔粉では 50tsi の成型圧の場合でも、2.5gr/cc に達しなかつた。なおこれら焼結材の機械

Fig. 3 Effect of particle size of aluminium powders on the density of both green and sintered compacts pressed at 40 tsi and air-sintered.

Fig. 5 Effect of compacting pressure on tensile strength and hardness of aluminium compacts after air-sintering at 600°C for 1 hr.

Fig. 7 Effect of sintering temperature on some properties of the compacts.

Fig. 6 Effect of molding pressure on the microstructure of aluminium compacts from commercial A powders (a, b) and atomized L powders (c, d). Etched in 3% NaOH solu. ($\times 250$). all, air-sintered at 600°C for 1 hr; a and c, compacted at 20 tsi, b and d at 50 tsi.

Fig. 8 Effect of sintering temperature on the microstructure of aluminium compacts from commercial A powders (a, b) and atomized L powders (c, d). Etched in 3% NaOH solu. ($\times 250$). all, compacted at 40 tsi and air-sintered for 1 hr; a and c, sintered at 400°C; b and d at 600°C.

的性質はFig. 5に示す如くであり、概して圧力が大となる程、引張強さ、硬度等が増加する傾向にある。これらの結果をFig. 4と比較すれば必ずしも一致しないようであるが、これは焼結材の不均一性が原因である。Fig. 6には顕微鏡組織におよぼす圧力の影響を、20および50 tsi の場合につき、AおよびL粉の場合を例示した。

次にFig. 7にはA, B, L, M粉について、焼結温度の影響を示した。成型圧40tsi, 1hr焼結の場合であるが、工業用箔粉では硬度と引張強さとは殆ど併行するが、溶射粉では焼結温度が高い程硬度の低下する傾向にある。これは再結晶軟化による。なお焼結比重はいずれの場合も、550°C以下の低温では殆ど変化せず、成型比重が保たれるが、約600°C以上になると工業用箔粉は急激に膨張するようであった。Fig. 8には焼結温度と組織との関係を示す。焼結温度が400°Cおよび600°Cの場合をAおよびL粉について例示した。これによれば高温焼結を行う程、工業用箔粉ではアルミニウムの凝集が、溶射粉では再結晶がなされるようである。次に200~400°Cの各温度にて1hr予焼結後、600°C×1hr最終焼結した場合について検討した。この際にかかる予焼結条件下にて焼結比重は増加しなかつたが、機械的性質の改善が期待できるようである。

焼結時間の影響は、550°Cの焼結温度では1hr程度の焼結にて、いずれも殆ど比重低下が見られないので、この温度にてしらべた。比重および機械的性質におよぼす影響をFig. 9およびFig. 10にそれぞれ示した。先づ比重は何れの場合も時間と共に膨張の傾向にあり、工業用箔粉ではこの膨張が著しく約30minの焼結にてA, Bが逆転する。これに対し機械的性質の変化は比較的著しくない。両者粉末間の相違として、硬度は工業用箔粉にて時間と共に増加の傾向にあるが、溶射粉では1~2hrの焼結にて最高値を示すことなどが知られる。

さて焼結材そのものも一種の耐熱材料と考えられるので、高温試験の一例として熱間硬度を測定した。これをFig. 11に示す。1/8"の鋼製ボール付きの落体を所定の高さより落下せしめ、その圧痕部の体積を顕微鏡的に測定し、落下直前の位置のエネルギーをこの体積にて除し

Fig. 9 Density as function of sintering time at 550°C.

Fig. 10 Some properties of compacts as function of sintering time at 550°C.

Fig. 11 Impact hardness of the compacts in increasing temperatures.

て衝撃硬度とした。これによれば焼結体のままでもかなりの耐熱性のあることが改めて了解できるし、微粉である程高温硬度が保持されるようである。

3.2 焼結後の加工材について

焼結・加工材の試験を行うにあたり、前記の実験結果から市販粉末は、焼結性の点および残留ステアリン酸の悪影響等によって、本材料用の原料粉末としては不適當であると考えられたので、溶射粉末を用いて低アルミナ合金加工材を検討することにした。

先づ押出材についてであるが、前記の製法に従つてFig. 12の如き押出材を試作した。そこで押出材の性質をしら

Fig. 12

Fig. 13 Effect of extruding temperature on extruding force and also on hardness of extrusions, reduced approximately 80 percent in area.

べる際、押出材の性質に及ぼす押出温度あるいは断面減少率等の影響は重要であるので始めにこの点を明らかにした。本実験では断面減少率を80%一定としたので、押出温度の影響について調べた。この一例として押出材の硬度と押出温度との関係を Fig. 13 に示す。これより押出材の性質は押出温度 300~400°C にて急変することが予測されるわけであり、従つて本実験では押出温度を450°Cとした。なお同図に比押出力を併示したが、400°Cで約 17kg/mm²である。これは片状微粉の押出温度500~600°Cで比押出力が 50~100kg/mm²であることに比すれば著しく低い。これは粒度に依存するアルミナ含有量の影響であろう。

さて Fig. 14 には押出材の性質例を示した。原料粉としては L, M 粉に加熱処理を行つたものを用いているが、これよりすれば、例えば引張強さは前述の焼鈍材に比して約 3 倍に向上するなど加工により機械的性質が著しく

改善されることがわかる。なお微粉末である程かつ長時間空気中加熱を行つたもの程優れた値を示しこれら値は溶射用原料アルミニウムの焼鈍材よりも明らかに高い。

Fig. 15 には押出組織の例を -280mesh の L 粉について示す。押出方向に平行な断面と直角な断面とを示したが加熱時間による組織の差異は認められず、概して初期の粒が加工方向に引き伸ばされたような組織であつた。

次に押出材を450°Cにて熱間圧延し、約 1mm 厚の板材となし、これを 450°C × 1hr 焼鈍したが、これら熱圧焼鈍材の性質をしらべた。これを Fig. 16 に示す。これより熱圧材の性質は概して押出材の場合と同様であるこ

Fig. 14 Effect of air-heating time of atomized aluminium powder on some properties of the extrusions.

Fig. 15 Microstructure of sintered aluminium compacts followed by extrusion. Etched in 3% NaOH solu. ($\times 250$). (a), parallel and (b), perpendicular to extending direction. From L powder.

とがわかる。引張強さがこの場合やや改善されているのは熱圧によつて酸化物の分散がより均一化したためであろう。硬度値は、押出材の場合、加熱時間によつて差異を生じなかつたが、この場合は加熱時間の影響が現れて来ており、粒度による差異が殆ど認められない。尚これら材料の伸び値は約20%前後であつた。

Fig. 16 Some properties of sintered extruded and hot-rolled atomized aluminium powders.

Fig. 17 Some properties of sintered, extruded, hot-rolled and cold-rolled atomized aluminium powders.

次に **Fig. 17** には冷圧材の性質例を示した。上記の熱圧材を更に30%冷圧したものについてでる。本図の傾向も既述の押出、熱圧材とはほぼ同様である。そして-280 mesh、50hr 加熱のものでは引張強さ約16kg/mm²、50 V. H. N. を示すが、これは酸化物の分布が改善されたことによるものであるよりは、むしろ加工硬化の影響である。しかしこれらの値を A. P. M. P. であるM255, M293 等と比軽すれば殆ど同等のように思われる。

Fig. 18 には熱圧及び冷圧組織の例を、-280 mesh のL 粉について、加工方向に平行な断面組織を以て示す。これより圧延材の組織は冷圧、熱圧を問わず殆ど同一であると思われた。又 -200 ~ +280 mesh のものは示さなかつたが、この間にも差異が認められず、図示の如く加

工方向に微細な flow line が見られるほぼ均一な組織となつた。

冷圧材の安定性に関して次にしらべた。高アルミナ合金では約550°C以下の温度における長時間焼鈍で、軟化または再結晶現象が行われないとされているが、低アルミナ合金である本試験の場合は**Fig. 19**および**Fig. 20**に示す如くである。両図には、それぞれ各温度にて1hr焼鈍した場合および450°Cにて長時間焼鈍した場合との硬度数を示したが、これより本合金は再結晶軟化することが明らかである。他方焼鈍軟化材料のマクロ組織を検討したところ、再結晶は加工方向に伸び、板厚方向に対しては層状に発達していることが判つた。**Fig. 18** (c) には焼鈍軟化材の顕微鏡組織を掲げたが、やや粗大組織が見られる。

なお **Fig. 19** より、再結晶温度は純アルミニウムに比

Fig. 18 Microstructure of sintered, extruded and rolled atomized aluminium powders. Etched in 3% NaOH solu. ($\times 250$). (a), hot rolled at 450°C; (b), cold rolled 30 per cent in thickness; (c), cold rolled and annealed at 450°C for 80 hr. From L powder.

Fig. 19 Effect of annealing temperature on hardness of cold-rolled aluminium compacts, from atomized L powder.

Fig. 20 Effect of annealing time on hardness of cold-rolled aluminium compacts, from atomized L powder.

し、高温側にずれており、Fig. 20 の安定硬度も純アルミニウムよりは遙かに高い。これは上記の如き、再結晶粒の発達機構からも説明できよう。

5. 総 括

Al-Al₂O₃ 合金製造の基礎研究として、国産の塗料用アルミニウム箔粉およびアトマイジング法による粒状粉末の両種粉末を用いて、主として焼結材の性質および後者の粉末については焼結・加工材の性質を検討し、および以下の結論が得られた。

(1) 成型・焼結性は溶射粉の方が優れており、溶射粉では焼結時の膨張が少く成型圧、焼結温度等に対して安定な高い焼結比重を示した。工業箔粉における約600°C以上の焼結温度での著しい膨張は脱脂不十分であることによる。

(2) 焼結材の機械的性質は、微粉材程良好であり、工業用粉の方が優れていた。しかし工業用箔粉は本合金用としては不適ようである。

(3) 焼結材の性質は成型・焼結条件により種々変化するが、特に機械的性質の良好な焼結材を得ようとするためには他方法を講ずる必要がある。

(4) 高温焼結にて、工業用微粉の場合はアルミニウムが凝集し、溶射粉では再結晶するので、焼結温度は余り高めることはできず、約550~600°C程度が適当であろう。

(5) 溶射粉の焼結材に対し、押出、圧延等の加工を行ったものの機械的性質は、焼結材に比し著しく高い値を示す。そして初期粉末が微粉である程、又本試験範囲内にては酸化物含有量が多い程良好である。

(6) 焼結・加工材の熱的安定性をしらべたが、これは高温で再結晶軟化することが判つた。この場合は低アルミナ合金であるためである。

(7) しかし特定な再結晶組織を示す故に、かなりの耐熱性が保存される。なお耐熱性は焼結のみの場合も同様認められる。

最後に本研究は、文部省機関研究費の一部があてられて遂行されたものであることを附記すると共に、試料の御援助を願つた日本粉末合金KKの堤氏に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) A. von Zeerleder; Z. Metallkde, **41** (1950) 228
- 2) E. Boenisch and W. Wiederholt; Z. Metallkde (Nov. 1951) 344
- 3) E. Gregory and N. J. Grant; Iron Age (Dec. 25, 1952) 69
- 4) E. Gregory and N. J. Grant; J. Metals (Feb. 1954) 241
- 5) R. Irrmann; Iron Age, **175** (Apr. 28, 1955) 104
- 6) A. von Zeerleder; Z. Metallkde, **46** (Nov. 1955) 11 '809
- 7) J. S. Lyle, Jr.; Materials and Methods **43** (Apr. 1956) 4, 106
- 8) Metallurgia (Jan. 1956) 31
- 9) 梶山、鈴木; 学振原子炉材料研究委員会調査資料 No. 3 (1956)
- 10) F. V. Lenel, A. B. Backensto, Jr., and M. V. Rose; J. Metals, Trans. (Jan. 1957) 124
- 11) F. V. Lenel, G. S. Ansell, and E. C. Nelson; J. Metals, Trans. (Jan. 1957) 117
- 12) 梶山、鈴木、古川; 1957年4月日本金属学会東京大会に発表。
- 13) G. D. Cremer and J. J. Cordiano; Trans. A. I. M. E., **152** (1948) 152