Cu-Sn 系焼結軸受の製造に関する研究 (第 1 報)* 含油孔の生成機構について

渡 邊 侑 尚**

Teruhisa Watanabe: Studies on the Sintering Process of Cu-Sn Bearing Alloy (I). Mechanism of the Pore-formation. My study on the sintering process of Cu-Sn bearing alloy is now still going on and this is the first report covering the mechanism of the pore-formation during the sintering process. The results obtained are as follows: (1) Inherent voids are formed in a compact as a result of compacting. (2) During the 1st heat-treatment (at 400° for 60 minutes) over the melting point of tin, tin powders melt away, spreading into the inherent voids, resulting in new pores appearing at the position of the tin powder (hereafter the new pores are called "Tin-off Cavities"). The form of these pores are similar to the and their size is a little larger than those of tin powder. (3) During the heating stage of the 2nd heat-treatment (heated from 400° to 750° and kept at 750°), around the above "tin-off cavities" made at the 1st heat-treatment, other new pores which have a crack-like appearance are produced by melting of Sn-Cu alloy into the inherent voids by the same mechanism as that in the 1st heat-treatment. (4) In this heating stage, at the temperature over the sintering temperature of α , the inherent voids and the cracklike pores grow a little in consequence of partial shrinkage following the densification of α . The pore formation is finished at the beginning of temperature-keeping stage of the 2nd heat-treatment and the sintered Cu-Sn alloy is equipped with a lot of pores necessary for complete self-lubrication of the bearing. (5) By keeping the sintered samples at the final temperature for a long time during this 2nd stage, the inherent voids and the pores formed begin to shrink as the result of whole shrinkage of the sintered Cu-Sn alloy.

(Received January 6, 1955)

I. 緒 言

焼結軸受は粉末冶金法によつて多孔質體を造り、それに容積比で 15~30% の油を含ませたもので「油の潤滑作用」をみづから合理的に営むことにより軸受としての性能を発揮させようとするものである。油の自給作用を営むのはいうまでもなく多孔質體内の含油孔であつて、それは機能の立場から次の二つに分離することができる。すなわち (1) 軸との接觸部へ必要に應じて多量の油を補給することがで

きる程度の含油能力を有する「油溜めのポアー」と (2) 「油溜めのポアー」を互に連絡し、しかも軸受外にある餘剰の油を吸引し得る能力をもつ「毛細管的ポアー」とに分かれ、両者が適當に組合さつて始めて含油孔としての性格が具備されるのである。青銅系焼結軸受は歐米において發達したものであつて、わが國においても漸次生産が擴大されているようであるが、焼結軸受製造工業自身が未だ搖籠期の状態を脱し得ずその製造方法も各製造業者によつて種々區々に亘り、特に焼結軸受の性能を左右する含油孔の立場からは確定的な検討が行われていないようである。そこで著者は含油孔のコントロールを中心にして系統的な製造研

** 名古屋工業技術試験所

* 1953 年 10 月本會仙臺大會に發表

究に着手した。すなわち含油孔のコントロールを行うにはまず含油孔の発生の過程を知る必要があるわけで、本報は Cu-Sn 系焼結軸受の含油孔の生成機構について行った実験の結果である。

II. 試料および実験方法

実験は二つに分けて行った。すなわち実験 I では電解銅粉末とスタンプ錫粉末とを Table 1 のように配合した。

Table 1 Composition of specimens and powder size used in this experiment.

Experiment	Composition (%)		Distribution	
	Cu	Sn	Cu powder	Tin powder
I	90	10	Electrolytic	Crushed (Stamped)
			-150+200 mesh 20 %	-100+150 mesh 60 %
			-200+270 20	-270 40
			-270 60	
II	—	—	Electrolytic	Spherical
			-150+200 mesh 20 %	(by Sauerwald method)
			-200+270 20	-80+100 mesh
			-270 60	

この配合成分にはもつとも一般的な Cu 90%, Sn 10% の組成を採用し、銅粉末の粒度分布は一般の焼結軸受に適用されているものに準拠して微粒側を主として用いた⁽¹⁾。錫

Fig. 1 Sintering.

粉末の粒度分布は実験における錫粉末の位置の観察を容易にするために粗粒を用いたが、粗粒のみであると合金化が遅れる箇所のできる恐れがあるので微粒も加えた。以上の配合粉末を充分混合した上、成型型に充填しアムスラー型万能試験機を用いて外径 12 mm, 内径 6 mm, 高さ約 8 mm の軸受型試験片に

Fig. 2 Apparatus for measurement of air-permeability.

た。焼結の加熱条件としては温度と時間との関係を Fig. 1

(1) Goetzel, *Treatise on Powder Metallurgy*, II (1949), 506.

(2) Goetzel, *Treatise on Powder Metallurgy*, I (1950), 372.

に示したように二つの熱処理を組合せたものを用いた。すなわち 400° に加熱し保持する第一段加熱と続いて 700~800° に加熱し保持する第二段加熱とである⁽³⁾。

実験において焼結過程を観察するために Fig. 1 に記入してある a, b, c, のところで同種類の壓粉體をそれぞれ空冷させて試料とした。試料は同一の熱処理をしたものを各 2 箇づつ造り、一方の試料で顕微鏡の観察および見掛密度、気孔率、通気性、線収縮率、硬度を測定し、他方で壓縮破壊試験を行った。通気性は Fig. 2 に示した通気性能試験機によつて測定した。試験機の機構は水槽から送られて来る空気を試験取付け臺まで導びき、気密にした軸受型試料の軸穴部より軸受體の多孔質壁を通して外部に放出せしめ、一定圧、一定量の空気の通過時間を計測するものであつて含油孔の通油性能を知るために考案した。

実験 II は含油孔の生成機構を明確にするためのモデル実験である。F. Sauerwald⁽⁴⁾ 法によつて造つた -80+100 mesh の球状錫粉末を Table 1 の II に示すような粒度分布をもつた電解銅粉末の粉體の表面に埋め、加壓力 0.5 t/cm² で外径 11 mm, 高さ約 10 mm のタブレット型試験片に壓縮成形した。含油孔の生成状態を定量的に観察するために球状錫粉末は粒子径について厳密に選擇したものを用いた。成形型材料および型式は実験 I と同様である。焼結方法も実験 I と同じく Fig. 2 に従つて行い、a, d, e, f, g, i の點でそれぞれ空冷して試料とした。実験 II では顕微鏡による観察だけを行った。

III. 実験結果および考察

1. 顕微鏡による観察

Photo. 1 に実験 I の顕微鏡寫眞を示す。壓粉體は銅粉末中に粗大な錫粉末が存在する組織であるが (Photo. 1-a, 加熱温度が上昇し錫の融點以上になると錫粉末が熔融し銅の粉體間に吸収され、その「ぬけがら」が孔になつて行く (Photo. 1-c₁, d₁), そして錫と銅とは合金化を始め、c₁ よりも d₁ がさらに合金化が進んでいるのが見られる。400°, 60 min 保持の第一段加熱が終り、次の第二段加熱において加熱温度を 750° に上昇するまでの 30 min 間は温度上昇に伴つて合金化は活発になり α が観察されるようになる。そして第二段加熱における 750° に 20 min 間保持した状態を Photo. 1 の g₁ に示すが、ここにおいては今までに出来た孔はさらに生長したのが見られる外に、この孔を中心にして放射状に新たなクラックに似た孔が発生して來ている。750° にて 60~120 min 間保持すると合金化が完了したことにより全般に亘つて α 化し、同時に收縮の進行に伴つ

(3) 高橋譯, ジョンス, 粉末冶金學, (1942), 147.

(4) Sauerwald and L. Holub, *Z. Electrochem.*, 39 (1933), 750.

て孔は縮小に向ふ (Photo 1-i₁).

次に Photo. 2 に実験 II の顕微鏡寫眞を示す。壓粉體

a₁ green compact ac₁ cooled cd₁ cooled at d

g₁ cooled at g i₁ cooled at i
Photo. 1 Microstructure pore-formation,
observed by experiment. ($\times 100 \times \frac{1}{2}$)

a₂ green compact
Dia. of tin powder $\approx$
0.23mm ϕ

d₂ cooled at d
Dia. of pore $\approx$ 0.32mm ϕ

e₂ cooled at e
Dia. of pore $\approx$ 0.33mm ϕ

f₂ cooled at f g₂ cooled at g i₂ cooled at i
Dia. of pore $\approx$ 0.35mm ϕ Dia. of pore $\approx$ 0.35mm ϕ Dia. of pore $\approx$ 0.34mm ϕ

Photo. 2 Microstructure of pore-formation,
observed in experiment (II). ($\times 90 \times \frac{1}{2}$)

は銅粉體間に直径 0.23 mm の球状錫粉末が存在する組織であるが (Photo. 2-a₂), 焼結操作が進み 400°, 60 min 保持の第一段加熱が終了するところでは, 錫はすでに熔融し銅粉體間に吸収され, 球状錫粉末の存在していた箇所は球状の「ぬけがら」になっている。この孔の直径は約 0.32 mm を示し錫粉末の径よりも大きい。これは熔融した錫が銅粉體間に流出するときに周囲の銅を溶解して去つた結果と考えられる。

次に第二段加熱における温度上昇の途中, 550° で空冷し

た試料にはさきに発生した球状の孔は直径が約 0.33 mm に成長しているのと, この孔を中心にして放射状に新たなクラック状の孔の発生をみることが出来る (Photo. 2-e₂). クラック状の孔の一部には錫側の合金が存在しているのと孔の周辺部が廣範圍に亘つて合金化されていることから次のことが想像される。すなわち第一段加熱の初期において熔融した錫が銅粉體間に吸収されて銅と反應して Sn-Cu 合金を造るが, 第二段加熱の温度上昇に伴つて比較的錫側の合金から再び熔融し始め, さらに銅粉體間の「すきま」を縫つて流出する。このために Sn-Cu 合金の熔融部分の「ぬけがら」がクラック状の孔として生成するのであらう。球状の孔を中心にして放射状に発生するのもこのためであると考え。一般に 2 種金屬間の相互擴散において一方の金屬が熔融している場合には熔融している金屬の方への擴散は極めて速に進むから, この Sn-Cu 合金においても加熱操作の進行とともに熔融部分は速に銅側に移行して熔融點は上昇するはずである。すなわち温度

上昇速度が合金化の速度より遅ければ熔融部分はやがて凝固するから上記の機構は停止し「ぬけがら」による孔の生長はとまる。しかし若し温度上昇速度が合金化速度より速ければ依然として Sn-Cu 合金の流出は行われるはずであつて, このクラック状の孔の生長に第二段加熱における温度上昇期の終了時まで続くものと考えられる。温度上昇期における加熱操作は含油孔のコントロールの立場からも極めて注目すべき問題が存在しているようである。

第二段加熱における温度上昇の操作が終り, 温度が 750° に至つたときの状態を Photo. 2-f₂ に示す。約 0.35 mm の直径にまで成長した球状の孔の周辺には双晶を呈した α が廣範圍に亘つて現れ, 高温になるに従つて合金反應がいちどるしく進行したのがみられる。第二段加熱の 750° 保持の段階に至ると球状の孔の生長は終了したもののごとく, 20 min 保持のものの孔の直径は約 0.35 mm を示し, 長時間保持 (120 min 保持) においては孔の直径は約 0.34 mm となり, かえつて縮小の傾向さへみられる。周囲の合金化部分はすでに α 化が完了し, この部分は銅のみの部分に較べて densification の現象がいちどるしいのが觀察される (Photo. 2-g₂, i₂). すなわち α となつた部分はかつて液相が介在していたことにより, 粒子の「くつつき現象」が

行われ易く従つて焼結も速やかに進むことが考えられ densification の現象に伴う収縮も起り易くなつてゐる。そのために α となつて収縮した部分は未だ α とならない銅の部分と分離してその間に「すきま」が生ずる可能性が想像され、また一方錫側の β , γ , ϵ 等のもろいあるいは熔融している部分を境にしてクラックを発生することも考えられる。またこの機構は α の焼結温度から始まり焼結體の α 化完了まで続くはずである。一般に以上の現象は粉末を無荷重充填した場合には明確に生ずるのであるが⁽⁵⁾、壓粉體の場合は成形壓力の上昇とともに粉體の動きが阻害されるために生じにくくなつてくる。しかし Photo. 2 の g_2, i_2 におけるクラック状の孔の生長あるいは α と銅粉體との境界附近の「すきま」の發達から、以上の機構が行われていることは想像される。

實驗 I の g に現れた新たなクラック状の孔 (Photo. 1- g_1) の發生は實驗 II における e 以後に行われた二つの孔の發生機構が與つてゐるものであり、しかして實驗 I の場合は全體的に合金化が速かなために比較的短時間に行われたと考えられる。

2. 諸性質の變化

焼結過程における諸性質の變化として實驗 I の結果を Fig. 3 に示す。見掛け密度および収縮率の曲線は第二段加熱

Fig. 3 Change of the properties during the sintering process.

における温度上昇期に至つて全體的に収縮をおこし始め、以後ますます収縮することを示している。すなわち

(5) 高橋譯, ジョンズ, 粉末冶金學, (1942), 71.

densification の現象は温度上昇期附近から次第におこり始めていると考えられる。氣孔率も同様な傾向で減少している。通氣性は試料寸法が外徑 12mm, 内徑 6mm, 高さ 10mm, 空氣壓力 20 cm Aq の状態で 100cc の空氣の通過時間で表示したが、これによると第一段加熱の初期において錫粉末による「ぬけがら」の生成したことにより急激に通氣性は良くなり、次に第 2 段加熱における温度上昇期に至つてクラック状の孔の生成によりさらに良好となつてゐる。温度保持の段階においては densification の影響によりやゝ通氣性は悪くなる傾向がみられる。硬度はヴィッカース硬度計にて測定した。孔の影響を受けて α 青銅の硬度 (≈ 60 VHN) としてははるかに低い値を示しているが、この曲線において硬度の最高が e 點附近に生じてゐる。焼結操作中において銅と錫との合金反應が進み焼結體が完全に α 化するまでには種々の合金および金屬間化合物の變態を経過しなければならない。Cu-Sn 系平衡圖によると α に近い Sn 32.6%, 580° 以下では δ 相が現れるはずであり⁽⁶⁾、また δ は Cu-Sn 合金中で常温においては最高硬度を有するから⁽⁷⁾、この實驗において e 點附近にて硬度の最高値を得たということは丁度合金化の進行に伴い δ の出現量をもつとも多い状態を通過したためと想像される。

最後に強度として抗壓力を測つた。壓縮方向は軸方向である。完全に焼結體としての強度を持つのは第二段加熱の温度に達してからである。

3. 含油孔の生成に對する考察

以上の實驗結果から含油孔の生成状態を次の 4 段階に分けて考えてみた。(1) 壓縮成形によつて粉體間に「すきま」ができる。(2) 焼結操作の第一段加熱の終了までの段階において、壓粉體内の錫粉末が 232° で熔融し(1)において生じてゐる銅粉體間の「すきま」に吸収され、合金化することにより錫粉末の「ぬけがら」は孔として成長して行く。この孔は焼結軸受の含油孔となつた場合には「油溜めのポー」としての分類に屬する。(3) 第一段加熱が終了し温度上昇期を含めた第二段加熱の温度保持段階における初期までにおいては、(2)にて一旦銅の粉體間に流出した錫が銅と反應して Cu-Sn 合金となり凝固するが、温度上昇期に再び熔融しさらに銅粉體間の「すきま」に吸収せられて(2)において生じた孔を中心にして放射状にクラック状の「ぬけがら」による孔を造る。また(2)において生じた孔も周囲が Cu-Sn 合金であるから同じ機構によつて生長する。またこれらの現象にやゝ遅れて温度上昇期の中頃から合金化の進行につれて現れてきた α 部分の焼結による収縮に伴つて、合金未完了部分との境に「すきま」が生長し始め、前者の機構と組合さつて孔の生長に與かる。そして前者の孔の發生機構は温度上昇期が終了するまでにとまり、後者の機構のみが焼結體が完全に α 化するまで続くものと考えられる。この段階において生じたクラック状の

(6) ASTM, Metals Hand Book, (1948), 1204.

(7) 飯高, 金屬合金, (1935), 103.

孔は含油孔として、(1) に生じた「すきま」とともに「毛細管的ポーア」に属するものとなる。しかして焼結體はこの焼結段階において完全に含油孔としての資格を具備するのである。(4) 第二段加熱の 60 min 以上の長時間保持においては、焼結體の合金化完了に伴い全體の收縮がはげしくなる。すなわち densification の現象であつて、總ての孔は縮小、球狀化を始める。この現象は嚴密に言えば、第二段加熱における溫度上昇期からすでに部分的には存在すると思われる。

IV. 結 論

以上の實驗ならびに考察の結果をまとめると次のようである。

(1) Cu-Sn 系焼結軸受の含油孔は主として焼結操作のうち第一段および第二段加熱の初期までの過程に生成される。すなわち第一段加熱において錫粉末の「ぬけがら」發生現象により「油溜めのポーア」が生成し、第二段加熱の溫度上昇期において、Cu-Sn 合金の「ぬけがら」發生現象により「油溜めのポーア」を中心にして放射狀にクラック狀の孔が生成される。また溫度上昇期の中頃から第二段加熱の溫度保持段階における初期にては焼結體の α 部分に起きる densification に伴つた「すきま」發生現象により、クラック狀の孔はさらに發達し、壓縮成形時に生じている粉體の「すきま」とともに「毛細管的ポーア」を形成し、こゝに含油孔は完成するものと思われる。このように

すべて焼結過程中の含油孔の發生現象は錫粉末の變化を中心に行われているものと考えられ、従つて含油孔のコントロールは錫粉末を主體にして行ふべきであらう。

(2) 第二段加熱の溫度保持の段階における初期までの過程において完成された含油孔は、そのまま長時間保持すると焼結體は α 化終了に伴つて全體的に densification 現象が起り、焼結體の收縮がはげしくなるので含油孔は縮小する。従つて焼結體に強度を持たせるために、ある程度の高溫度保持は必要であるが長時間保持することは、特に「毛細管的ポーア」を消失させ含油孔が獨立する恐れがあると思われる。

(3) 焼結過程中の含油孔の生成現象において、比較的低溫度でおきる錫粉の「ぬけがら」發生現象は主として物理的現象に基くものであるが、比較的高溫度側で行われるその他の「孔の發生および成長現象」あるいは「孔の縮小現象」は高溫側に移るに従つて次第に「金屬學的現象」に支配される。「金屬學的現象」は金屬の擴散に基くものであるから、加熱の溫度および時間にいちぢるしく影響される。特に第二段加熱における溫度上昇期は複雑な現象が起きるものと考えられ注目を要する。

Cu-Sn 系焼結軸受の製造に關する研究の第 1 報を發表するに臨み、本研究に對して御指導、御助言を願つた早稻田大學理工學部教授飯高一郎博士、名古屋工業技術試験所第二部長鹿取一男博士、同所主任研究員林悅雄技官ならびに松村源太郎技官に感謝の意を表するとともに、實驗に協力された南谷有司君に謝意を表する次第である。