受賞記念講演

高性能銅系焼結部品用原料粉末の開発

新見 義朗*

福田金属箔粉工業（株），〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町20番地.

Development of Raw Material Powders for High-Performance Copper Base PM Parts

Yoshiro ARAMI*

Fukuda Metal Foil & Powder Co. Ltd., 20 Nakatomi-Cho Nishinoyama, Yamasina-ku, Kyoto 607-8305, Japan.

Received June 9, 2017; Revised July 27, 2017; Accepted July 27, 2017

ABSTRACT

Two kinds of raw material powders for high-performance copper base PM parts were developed, one of which was an aluminum bronze powder and the other one was a nickel bronze powder. Regarding the aluminum bronze powder, aluminum-calcium fluoride and phosphorus were added as the sintering acceleration additives, and it was made certain that the aluminum bronze powder with these sintering acceleration additives was successfully sinterable in the conventional sintering atmosphere, such as with $[H_2+N_2]$ mixed gas. This powder is very suitable as the raw material powder for copper base PM parts having high corrosion and wear resistance. On the other hand, with respect to the nickel bronze powder, the powder of the Cu-Ni-Sn system was investigated, and it was revealed that the sintered specimen which was made by sintering the alloyed powder of this ternary system, followed by air-cooling and an aging treatment, had a very fine modulated structure and showed a much higher radial crushing strength of more than 1200 MPa. This powder is very suitable as the raw material powder for copper base PM parts having high strength and high corrosion resistance.

KEY WORDS

aluminum bronze, fluoride, sintering acceleration, nickel bronze, Cu-Ni-Sn

1 緒 言

銅系粉末冶金においてはその黎明期以来、現在に至るまで一部を除いてほとんどの製品にCu-Sn系もしくはCu-Zn系粉末が用いられている。これはこれら粉末の焼結の容易さによるところが大きい。近年、特に銅系焼結部品ではより一層の高強度、高耐食性、高耐摩耗性等が求められるようになり、上記粉末では市場の要求に対応し切れなくなっている。そこで著者らは新たな銅系焼結部品用原料粉として、高耐食、高耐摩耗性合金として定評のあるアルミニウム青銅系、ならびにスピノーダル分解による微細変調構造の形成により高強度化が期待できるニッケル青銅系の2種類の銅系焼結部品用原料粉末の開発に着手した。アルミニウム青銅系粉末は焼結時に粉末粒子表面に強固な Al_2O_3 皮膜が形成され¹⁾、従来の方法では焼結が困難であったが、著者らは熱的に安定で、且つ Al_2O_3 皮膜とのみ反応して皮膜を破壊するAl-Ca系フッ化物、ならびに液相発生による焼結促進効果が期待できるP

添加による焼結性の改善効果について検討するとともに^{2,3)}、ニッケル青銅系についてはAlと同様の理由で焼結を阻害するCr、Ti等を含まないCu-Ni-Sn系に着目し、焼結体強度に及ぼす原料粉末の種類や焼結・熱処理条件等の影響について検討した⁴⁾。

2 アルミニウム青銅系粉末の開発^{2,3)}

アルミニウム青銅粉末の焼結促進に AlF_3 の添加が有効であることは稲葉ら⁵⁾によって報告されているが、汎用の焼結炉へ適用するにはまだまだ焼結性に難があった。著者らは、比較的昇華し易い AlF_3 と低融点の化合物を形成する⁶⁾ことで AlF_3 の化学ポテンシャルを適度に下げる効果が期待できる CaF_2 を混合添加する方法、さらにこれにPを添加する方法⁷⁾を併用した場合の焼結促進効果について検討した。

2.1 実験方法

実験には水アトマイズ法で作製した粒度-150 μm のCu-7 mass% および10 mass% Al合金粉、ならびに電解銅粉とCu-50 mass% Al粉をCu-10 mass% Al組成に配合した粒度

* Corresponding author, E-mail: yarami@fukuda-kyoto.co.jp

Fig. 1 SEM images of Cu-10 mass% Al alloyed powder.

Fig. 2 SEM images of Cu-10 mass% Al mixed powder.
(I: Electrolytic copper powder, II: Cu-50 mass% Al alloyed powder)

-75 μm の Cu-10 mass% Al 混合粉を用いた。粉末形状を Fig. 1, および 2 に示す。これら原料粉末に焼結助剤として AlF_3 および CaF_2 を所定の割合で配合した Al-Ca 系フッ化物を最大 2.0 mass%, また P 源として粒度 -75 μm の Cu-8 mass% P 合金粉を P 量換算で最大 0.8 mass% 添加し, さらに一部粉末には黒鉛 (日本黒鉛工業製天然黒鉛 CPB-S, -100 μm) を最大 3 mass% 添加して乳鉢中で十分に混合し実験に供した。これら試料粉末を成形圧力 500 MPa で外径 20 mm, 内径 12 mm, 高さ 7 mm (焼結実験用), もしくは外径 35 mm, 内径 20 mm, 高さ 6 mm (摩擦摩耗実験用) に金型成形した後, ふた付ステンレス製ボートに入れ, $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合ガス雰囲気中, 1073~1273 K で 1.8 ks 焼結した。得られた焼結体は, 焼結体密度および圧環強度の測定, さらには光学顕微鏡による組織観察などを行うとともに, Fig. 3 に示すようなピンオンディスク方式による摩擦摩耗試験を行った³⁾。

2.2 結果および考察

(1) Al-Ca 系フッ化物の物性

Fig. 4 に J. L. Holm による $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2$ 擬二元系状態図⁶⁾ を, また Fig. 5 には Al-Ca 系フッ化物の熱分析結果を示す。Fig. 4 より, $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2$ 擬二元系においては等モル組成のところに化合物 CaAlF_5 が存在し, それより AlF_3 側では 1154 K, 逆に CaF_2 側では 1101 K で液相が発生することが示されている。また Fig. 5 に示した熱分析曲線のうち, TG 曲線について見ると, AlF_3 単体では 873 K 付近から昇華が始まるが, CaF_2

Test piece of the wear test : $\phi 35\text{mm}$

Fig. 3 Schematic view of wear testing equipment.

Fig. 4 $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2$ pseudobinary phase diagram (by J. L. Holm).

配合率が高くなるにつれて昇華に伴う重量減少が少なくなり, AlF_3 の化学ポテンシャルが低下していることが示されている。一方, DTA 曲線について見ると AlF_3 , CaF_2 のいずれも単体の場合にはピークは見られなかったが, $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2$ 共存組成では 1113 K と 1153 K 付近に吸熱ピークが現れた。これらは Fig. 4 の液相発生温度とほぼ一致しており, この温度で液相が発生したものと考えられる。

(2) Al-Ca 系フッ化物の $\text{AlF}_3/\text{CaF}_2$ 比率の影響

Cu-7 mass% Al 合金粉焼結体の密度および圧環強度に及ぼす Al-Ca 系フッ化物の $\text{AlF}_3/\text{CaF}_2$ 比率の影響を Fig. 6 に示す。Al-Ca 系フッ化物の添加量は 0.1 mass% で一定とし, また焼結温度は 1223 K とした。この場合, 稲葉らの報告⁵⁾ にも示されている通り, AlF_3 単体で添加した場合でも無添加の場合に比べて焼結密度, 圧環強度ともに高くなっているが, AlF_3 に CaF_2 を配合するとこれらの値はさらに上昇し, CaF_2 配合比

Fig. 5 TG and DTA analysis of Al-Ca fluoride.
 • Rising rate of temperature: 1.67×10^{-1} K/s
 • Atmosphere: Ar

Fig. 7 Influence of added the amount of Al-Ca fluoride on the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-7 and 10 mass% Al alloyed powder.
 • CaF₂ mixing rate in Al-Ca fluoride: 20 mass%
 • Sintering temperature: 1223 K

Fig. 6 Influence of CaF₂ mixing rate in Al-Ca fluoride on the sintered density and the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-7 mass% Al alloyed powder.
 • Amount of added Al-Ca fluoride: 0.1 mass%
 • Sintering temperature: 1223 K

率が 20 mass% 付近で最大になった。その後は CaF₂ 配合比率が増えるにつれて徐々に低下するが、Fig. 4 に示した AlF₃-CaF₂ 擬二元系状態図の CaF₂ 初晶域に達すると焼結密度、圧環強度のいずれもが急激に低下し始め、CaF₂ 単体添加の場合では無添加の場合に比べて前記のいずれの特性においても低い値を示した。これらの結果から、以降の実験では CaF₂ 配合比率が 20 mass% の Al-Ca 系フッ化物を用いた。

(3) Al-Ca 系フッ化物の添加量の影響

Cu-7 mass% Al および 10 mass% Al 合金粉焼結体の圧環強度に及ぼす Al-Ca 系フッ化物の添加量の影響を Fig. 7 に示す。Al-Ca 系フッ化物中の CaF₂ 配合比率は上記結果より 20 mass% で一定とした。いずれの組成においても添加量が 0.05 mass% の微量でも圧環強度は急激に上昇し、顕著な焼結促進効果は見られた。そして添加量 0.1 mass% で圧環強度は最高値を示し、その後は徐々に低下し始めるものの、添加量 2.0 mass% でも強度低下は最高値の 5 % 程度に止まった。Fig. 8 に Al-Ca 系フッ化物 2.0 mass% を添加した 7 mass% Al 組成の焼結体断面の EPMA 分析結果を示す。図に示すように余分な Al-Ca 系フッ化物は粉末粒子境界から押出されて島状に凝集する傾向を示している。このため、多量の Al-Ca 系フッ化物が焼結体の内部に残留しているにも拘わらず強度が急激には低下しなかったと考えられる。これらの結果から、以降の実験では Al-Ca 系フッ化物添加量は 0.1 mass% とした。

(4) 焼結温度の影響

Fig. 9 に Cu-7 mass% Al 合金粉焼結体の密度および圧環強度に及ぼす焼結温度の影響について示す。Al-Ca 系フッ化物無添加の試料では 1273 K で焼結しても焼結体密度は 6.5 Mg/m³ に達しないのに対し、Al-Ca 系フッ化物を 0.1 mass% 添加した場合には Al-Ca 系フッ化物が溶融し始める 1150 K 付近から急速に上昇し始め、1223 K で焼結密度 7.2 Mg/m³、圧環強度は 750 MPa にまで達し、その後は上昇が鈍化した。Cu-10 mass% Al 合金粉の場合についてもほぼ同様の変化を示した。Fig. 10

Fig. 8 EPMA analysis of the sintered compact prepared from Cu-7 mass% Al alloyed powder with 2.0 mass% Al-Ca fluoride.
 • Sintering temperature: 1223 K
 • CaF_2 mixing rate in Al-Ca fluoride: 20 mass%

Fig. 9 Influence of the sintering temperature on the sintered density and the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-7 mass% Al alloyed powder with 0.1 mass% Al-Ca fluoride.
 • CaF_2 mixing rate in Al-Ca fluoride: 20 mass%

に 1223 K で焼結した焼結体の光顕組織を示す。Al-Ca 系フッ化物無添加の場合、もとの粉末粒子がほぼそのまゝの形で残っており、特に Cu-10 mass% Al 合金粉の場合ではほとんど焼結が進行していないことがうかがえる。一方、Al-Ca 系フッ化物を 0.1 mass% 添加した場合ではもとの粉末粒子の識別は困難で気孔も丸みを帯び、焼結が良く進行していることがわかる。

(5) 焼結雰囲気の影響

Al-Ca 系フッ化物を 0.1 mass% 添加した Cu-10 mass% Al 合金粉および混合粉の焼結性に及ぼす焼結雰囲気の影響を Fig. 11 に示す。上述のように H_2 が 100% の場合では合金粉、混合粉のいずれも良く焼結が進行するため、高い圧環強度を示し、特に合金粉の場合では圧環強度は 1000 MPa 以上に達

Fig. 10 Optical microstructure of the sintered compact prepared from Cu-7 mass% Al alloyed powder.
 • CaF_2 mixing rate in Al-Ca fluoride: 20 mass%
 • Sintering temperature: 1223 K

Fig. 11 Influence of N_2 and Ar ratio in the sintering atmosphere on the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-10 mass% Al mixed and alloyed powder with 0.1 mass% Al-Ca fluoride.
 • CaF_2 mixing rate in Al-Ca fluoride: 20 mass%

する。しかしながら、雰囲気中に N_2 を混合するといずれの粉末も圧環強度は急激に低下し、 N_2 混合比率が 25 vol% で混合粉では圧環強度は約半分に、また、合金粉に至っては約 1/6 の 220 MPa へと大きく強度が低下した。ただし、Fig. 11 に示すように N_2 の代わりに Ar を混合すると強度低下の度合いが著しく抑制されることから、上記強度低下には雰囲気中の酸素分圧上昇による粉末粒子表面における酸化皮膜の成長と共に窒化物皮膜の生成が疑われる。窒化物皮膜の生成に

については熱力学的にその可能性を否定できない³⁾が、その生成を確認出来なかったため、後の考察では主として酸化物皮膜の生成を前提に焼結促進機構の考察を行った。

(6) P添加の効果

焼結雰囲気中へのN₂混合による強度低下の小さかったCu-10 mass% Al混合粉に対し、Al-Ca系フッ化物0.1 mass%に加えてCu-8 mass% P合金粉の形でPを添加し、H₂-25 vol% N₂混合雰囲気中で焼結した場合の焼結体強度とP添加量の関係をFig. 12に示す。Fig. 11にも示したように、上記雰囲気中ではH₂中での焼結に比べて焼結体の圧環強度が約半分に低下するが、Pを添加すると圧環強度は急速に回復し、0.24 mass%のP添加によって圧環強度はH₂中で焼結した場合のそれを上回るレベルにまで達した。しかし、それ以上にPを添加しても強度の向上は見られなかった。Fig. 13にはAl-Ca系フッ化物0.1 mass%に加えてPを0.24 mass%添加したCu-10 mass% Al混合粉を1223 Kで焼結した場合の圧環強度に及ぼす焼結雰囲気中のN₂混合比率の影響について示す。フッ化物とPを添加した場合では焼結雰囲気中へのN₂混合比率が50 vol%までは圧環強度の低下は見られず、75 vol%で若干低下しているが、それでもフッ化物のみを添加しH₂中で焼結した場合とほぼ同レベルの強度を保持することがわかった。因みにFig. 13示したPの単独添加の結果からも、P添加が圧環強度の増加にはそれほど寄与しないものの、N₂混入による強度低下抑制には有効であることがわかる。

(7) 焼結促進機構に関する考察

AlF₃は化学的に極めて安定であるが、高温では(a)式に示すようにAl₂O₃と反応して気相のAlOFを生成することが報告されている⁸⁾。

この反応は高温になるほどAlOFの平衡蒸気圧が高くなり、AlOFが生成される方向に反応が進む。また、焼結時に焼結ボート内で確認された白色の付着物を回収してEPMA分析を行ったところ、AlとO、および微量のFが検出され、この付着物のほとんどがAl₂O₃であることが推察された。このことは焼結時に上記(a)式に示した反応式に従って生成したAlOFが降温時にAl₂O₃(c)とAlF₃(g)に解離したと考えれば上記分析結果と矛盾はない。ただし、文献^{8,9)}の熱力学データから、(a)式の反応における1273 KでのAlOFの平衡蒸気圧は10⁻⁴ Pa以下と極めて低値になること、またSrivastavaら¹⁰⁾は1540~1923 KでAl₂O₃とAlF₃を反応させて得られた生成ガスをマス・スペクトロメーターで分析した結果、AlOF以外にAlF、Al₂Oなどを検出していることを考え合わせると、Al₂O₃とAlF₃との間の反応は(a)式のような単純な反応ではないことが考えられ、なお詳細な検討を要すると思われる。以上の結果を総合して、Al-Ca系フッ化物添加によるAl青銅粉の焼結促進機構としては、AlF₃へのCaF₂混合により生成した液相がAl青銅粉末表面に濡れることでAlF₃蒸気が焼結体全体に効率良く行き渡るとともに、CaF₂混合により

Fig. 12 Influence of the amount of Phosphorus added in addition to 0.1 mass% Al-Ca fluoride on the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-10 mass% Al mixed powder.

Fig. 13 Influence of N₂ ratio in the atmosphere of H₂ + N₂ mixture on the radial crushing strength of the sintered compact prepared from Cu-10 mass% Al mixed powder.
• Sintering temperature: 1223 K

AlF₃の化学ポテンシャルが低下することでAlF₃の蒸気圧が低下し、AlF₃の揮散を抑制することで粉末表面を覆っているAl₂O₃と効率良く反応してこれを破壊し、焼結が進行したものと推察される^{2,3)}。

さらにAl-Ca系フッ化物に加えてPを添加した場合には、P源として用いたCu-8 mass% P合金粉が溶融して液相を発生し、これがAl青銅粉末粒子表面を覆うことで橋本ら¹⁾および稲葉ら⁵⁾の報告に見られるように昇温ならびに焼結過程における粉末粒子の酸化を抑制すると共に、Al-P系状態図¹¹⁾からも容易に類推されるようにCu-P液相中のPの存在によって液相中ではAlの化学ポテンシャルが大きく低下することが予想され、これによって液相と接するAl₂O₃の平衡酸素分圧(P_{O2})が上昇することでAl₂O₃皮膜が還元、破壊され易くなったと推察される。

(8) 摩擦摩耗試験結果

Fig. 14にAl青銅(Cu-10 mass% Al混合粉)焼結体の摩擦摩耗試験の結果を示す。比較材としてSn青銅(Cu-10 mass%

Fig. 14 Friction and wear characteristics of graphite-dispersed Cu-10 mass% Al sintered compacts.

Sn) 焼結体を用いたが、基質強度の高い Al 青銅焼結体の摩擦係数および比摩耗量は Sn 青銅のそれらに比べて 1/2 程度であった。さらに黒鉛を添加することで摩擦係数はほとんど変化がないが比摩耗量は大きく低下し、3 mass% 黒鉛添加により黒鉛無添加の場合にくらべて比摩耗量は約 1/6 にまで低下した。これは本粉末を用いることで黒鉛を分散させても十分に焼結が進行し基質強度が十分に確保され、固体潤滑剤である黒鉛の特性が十二分に発揮されたためと推察される³⁾。

3 ニッケル青銅系粉末の開発⁴⁾

ニッケル青銅はスピノーダル分解による微細変調構造の形成により高強度が得られることが知られているが粉末冶金分野における報告は少なく^{12,13)}、未だ実用化には至っていない。著者らは Al と同様の理由で焼結を阻害する Cr, Ti 等を含まない Cu-Ni-Sn 系に着目し、焼結体強度に及ぼす原料粉末の種類や焼結・熱処理条件等の影響について検討した。

3.1 実験方法

実験には Cu-9 mass% Ni-8 mass% Sn 組成の合金粉および混合粉を用いた。合金粉には水アトマイズ法により作製した $-150\ \mu\text{m}$ の粉末を、また混合粉には $-150\ \mu\text{m}$ の電解銅粉、 $-63\ \mu\text{m}$ の Sn 粉および $-75\ \mu\text{m}$ の Cu-30 mass% Ni 合金粉 (水アトマイズ粉) を上記組成になるように配合して作製した粉末を用いた (Fig. 15 参照)。いずれの粉末も潤滑剤として 0.3 mass% のステアリン酸亜鉛を混合し、実験に供した。各

試料粉末を外径 14 mm $\times$ 内径 7 mm、高さ約 7 mm、密度 $6.60 \pm 0.05\ \text{Mg/m}^3$ の軸受形状に金型成形し、得られた成形体を $\text{H}_2 + \text{N}_2$ (1:3) 雰囲気中、1073~1173 K で 1.2 ks 焼結後、水中焼入れした。また、一部試料については後述の時効後の特性に及ぼす冷却速度の影響について調べるために空冷および炉冷により冷却した。さらに得られた焼結体の一部を N_2 雰囲気中にて 473~673 K で 0.3~360 ks 時効処理した。

上記方法によって作製された焼結試験片および時効処理試験片は圧環試験、光学顕微鏡による組織観察、EPMA による元素分析などを行うとともに、一部時効処理試験片については X 線回折による生成相の同定、分析 TEM による組織観察などを行った。

3.2 実験結果および考察

(1) 原料粉末の影響

合金粉末および混合粉末の焼結体密度ならびに焼結体圧環強度に及ぼす焼結温度の影響を Fig. 16 および Fig. 17 に示す。合金粉末の場合、焼結温度が高くなるに従って焼結体密度および圧環強度は上昇し、1113 K で最大値を示した後、下降に転じた。Fig. 18-1 に合金粉末焼結体の光学顕微鏡組織を示す。焼結温度が 1113 K 以下の場合、焼結温度の上昇に従って気孔が球状化するとともに、その数も減少しているが、焼結温度が 1113 K を超えると不規則形状の粗大な気孔が多数残留するとともに結晶粒も粗大化していることがわかる。これは 1113 K 以上では焼結の初期段階で気孔が閉気孔化するとともに Ostwald 成長により粗大化したことで消滅しにくくなったものと考えられる。一方、混合粉末の場合、焼結温度が高くなるに従って焼結体密度および圧環強度は単調に高くなっていった。しかしながら合金粉末の場合に比べると総じて焼結体密度は低く、また、このために圧環強度も低くなっている。Fig. 18-2 に混合粉末焼結体の光学顕微鏡組織を示す。1153 K 焼結体でも基質に色むらが見られ、溶質元素の拡散が遅いことがうかがわれる。また、このため、溶質元素濃度の高い領域で拡散が抑えられ、密度上昇が遅れたものと考えられる。これらの結果から以後の検討は合金粉を用いて行った。

(2) 時効処理条件の検討

上述のように、合金粉を用いることで高密度で均質な組織の焼結体を得られたことで、合金粉末を用い、圧環強度が最大値となった 1113 K で焼結し、焼結後、急冷 (水中焼入れ)

Fig. 15 SEM images of Cu-7 mass% Ni-8 mass% Sn (a) alloyed and (b) mixed powder.

Fig. 16 Influence of the sintering temperature on the sintered density of the compact sintered at various temperature in the atmosphere of H₂ + N₂ (1:3) and followed by water quenching (W.Q.).

Fig. 17 Influence of the sintering temperature on the radial crushing strength (0.2% off-set value) of the compact sintered at various temperature in the atmosphere of H₂ + N₂ (1:3) and followed by W.Q.

Fig. 18-1 Microstructures of sintered compacts prepared from alloyed powder.

Fig. 18-2 Microstructures of sintered compacts prepared from mixed powder.

した焼結試験片を用いて時効挙動を検討した。Fig. 19に種々の温度で時効した場合の時効時間と圧環強度の関係を示す。時効温度が573 K以下では360 ks時効後でもピーク強度は見られなかったが、623 Kでは7.2 ksで、673 Kでは3.6 ksで強度はピークに達した。また、ピーク強度は623 Kで最高値を示した。Fig. 20(a)に焼結後、(b)に623 K-3.6 ks時効後、(c)および(d)に673 K-3.6 ksおよび673 K-18 ks時効後の光学顕微鏡組織を示す。623 K-3.6 ks時効した試験片は1200 MPa以上の高い圧環強度が得られた試験片であるが、少なくとも光顕組織レベルでは焼結後のそれとの違いは見られなかった。673 Kで時効した試験片は3.6 ksの時効時点で母相と異なる第2相の生成が認められ、この時点で既に過時効の様相を呈している。第2相領域をSEM観察した結果をFig. 21に示す。この領域では細かい層状に分解したような組織を呈しており、三木ら¹⁴⁾の報告から、この組織は平衡αおよびγ相が層を成しているものと推察される。さらに18 ksまで時効を続けた試料では前面に亘って上記層状組織が確認され、強度

Fig. 19 Radial crushing strength (0.2% off-set value) of 1113 K sintered, and 473~673 K aged compact prepared from alloyed powder.

も大きく低下した。Fig. 22には時効に伴うX線回折によるα相の(200)回折ピークの変化を示す。(a)焼結後の回折ピークは比較的シャープで、これは母相の過飽和α相によるもの

Fig. 20 Microstructures of 1113 K sintered, and aged compacts prepared from alloyed powder.

• (a) after sintering followed by W.Q. and aged at (a) 623 K for 3.6 ks, (c) 673 K for 3.6 ks, (d) 673 K for 18 ks.

Fig. 21 SEM image of the overaging area of the compact aged at 673 K for 3.6 ks.

Fig. 22 XRD profile of 1113 K sintered and aged compacts prepared from alloyed powder.

• (a) after sintering followed by W.Q. and aged at (a) 623 K for 3.6 ks, (c) 673 K for 3.6 ks, (d) 673 K for 18 ks.

と考えられる。(b)623 K-3.6 ks 時効後の場合、光学顕微鏡組織では(a)焼結後と違いが見られなかったが、上記(a)の回折ピークの高角側に明確なサイドバンドが確認された。相根ら¹⁵⁾は、このサイドバンドは析出相の回折パターンが重なって現れたものとし、時効処理によって焼入れた時には見られない D_{022} 型規則構造が形成されることを報告している。このことから、この段階において D_{022} 型規則構造を持つ準安定な γ' 相が形成されていることが示唆される。(c)673 K-3.6 ks 時効後は、過飽和 α 相の (200) 回折ピークの高角側に新たな回折ピークが現れた。この時点では層状の過時効組織が局所的に確認されていることから、この新たな回折ピークは平衡 α 相および γ 相の回折ピークが重なって現れたと考えられる。また、 α 相の回折ピーク高角側に移行したのは γ 相が生成したことによって過飽和 α 相内の Sn 濃度が減少したことによると考えられ、これは鄭ら¹⁶⁾の報告ともよく一致する。さらに時効が進行し、試験片全体に層状の組織が確認された(d)673 K-18 ks 時効後では高角側の新たな回折ピークが顕著になり、焼結後に見られた過飽和 α 相の回折ピークは消失した。これら一連の変化は、層状の組織が試料全面を覆うことで準安定な γ' 相から平衡 γ 相への移行が完了するという三木ら¹⁴⁾の報告とよく一致する。Fig. 23 には 623 K-3.6 ks 時効処理した試験片の TEM 観察および EDX 分析の結果を示す。623 K-3.6 ks 時効処理後の組織は、光学顕微鏡観察では時効前と違いは見られなかったが、TEM 観察ではスピノーダル分解に特徴的な変調構造が確認された。図に示す視野の明るい部分(A)と暗い部分(B)で EDX 分析を行ったところ、視野によって検出された Sn および Ni のピーク強度に違いが見られ、Sn および Ni が 5~10 nm レベルで周期的に変調を起こしていることが確認された。このように、急冷によって得られた過飽和で均一な組織を有する焼結体を 623 K-3.6 ks 時効

Fig. 23 TEM image and EDX analysis of the compact aged at 623 K for 3.6 ks.

処理することでスピノーダル分解による変調構造が形成され、母相と整合関係にある γ' 相が生成して時効硬化することが示された。

(3) 冷却速度の影響

焼結体に時効特性を持たせるには母相である α 相が均一組織の過飽和固溶体となっている必要があり、焼結後の冷却過程は時効特性にも影響を及ぼすことから、焼結後の冷却速度を検討する必要がある。本研究ではFig. 24に示すような冷却速度のパターンで焼結試験片を冷却した。水中焼入れは冷却速度を計測していないが、当然ながら図の空冷①よりも早い冷却速度となる。1113 K焼結後および623 K-3.6 ks時効処理後の圧環強度をTable 1に示す。比較的冷却速度の速い空冷①および②で冷却された試験片の圧環強度は水中焼入れされた試験片と同程度であった。しかしながら、冷却速度の遅い炉冷①および②の場合では水中焼入れの場合よりも圧環強度が高くなり、冷却速度の遅い試験片ほど冷却後の圧環強度は高くなる傾向を示した。Fig. 25に示すように、空冷①および②で冷却後の試験片は水中焼入れとほぼ同じ組織が得られたが、炉冷①および②の場合にはFig. 19 (c), (d)に見られた層状の過時効組織が確認され、最も冷却速度が遅い炉冷②ではそれが顕著に現れた。炉冷は冷却速度が遅く、上記(2)で

も述べたように低温域でスピノーダル分解による変調構造を経て準安定相 γ' が生成して硬さが上昇し母相の強度上昇に繋がったと推察される。また、Table 1に示すように、空冷①および②の試験片は時効処理によって十分に硬化し、水中焼入れした場合と同程度の圧環強度を示した。一方、炉冷①および②の試験片では時効処理によって圧環強度は上昇するものの、上述の過時効組織の存在により、水中焼入れおよび空冷した場合と比較すると圧環強度は低くなった。このことから、焼結段階で均一組織の過飽和固溶体を得るには、Fig. 24に示す空冷②程度の冷却速度が必要であり、焼結後に約260 s以内に時効が進行し難い温度域、即ち約573 K以下にまで冷却すれば十分な時効硬化が得られることが明らかになった。

4 ま と め

新たな高性能銅系焼結部品用として、耐食、高耐摩耗用途で定評のあるアルミニウム青銅、ならびにスピノーダル分解による微細変調構造の形成により高強度化が期待できるニッケル青銅系の2種類の銅系焼結部品用原料粉末の開発に着手し、以下の成果を得た。

- (1) アルミニウム青銅粉に関しては、Al-Ca系フッ化物およびPを混合添加することで実操業に近い焼結雰囲気中で焼結可能な粉末を得ることができた。また、本粉末を焼結して得られたアルミニウム青銅焼結体は従来の錫青銅焼結体に比べて比摩耗量が約1/2と低く、黒鉛添加によりさらに大幅に低下することが明らかになった。本粉末は耐食、耐摩耗焼結部品用途への適用が期待される。
- (2) ニッケル青銅粉に関しては、比較的焼結が容易なCu-Ni-Sn系に着目し、合金粉を用いて1100 K前後で焼結後、260 s以内に573 K以下にまで冷却し、さらにその後、623 K-3.6 ks程度の時効処理を行うことで基質中に微細変調構造が形成され、1200 MPaを超える圧環強度を有する焼結部品が得られることが明らかになった。本粉末は高強度、耐食性焼結部品への適用が期待される。

Fig. 24 Cooling rate after sintering.

Table 1 Radial crushing strength (0.2% off-set value (MPa)) of the compact from alloyed powder, as 1113 K-sintered, and after aging (623 K-3.6 ks) for various cooling rate.

	water quenched	air cooled ①	air cooled ②	furnace cooled ①	furnace cooled ②
as sintered	480	509	480	655	824
after aging	1293	1314	1293	1080	1155

Fig. 25 Microstructures of 1113 K-sintered compacts from alloyed powder, for (a) air cooled ①, (b) air cooled ②, (c) furnace cooled ①, (d) furnace cooled ②.

文 献

- 1) Y. Hashimoto, S. Ohmori, K. Kohyama, M. Kikukawa, Y. Shingu: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **30** (1983) 62-69.
- 2) S. Masuoka, Y. Arami, S. Nagai: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49** (2002) 1003-1008.
- 3) S. Masuoka, Y. Arami: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 464-469.
- 4) M. Tanaka, S. Terai, Y. Arami: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58** (2011) 535-541.
- 5) T. Inaba, S. Nagai, O. Iwatsu, N. Nakanishi, T. Shigematsu: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **36** (1989) 149-152.
- 6) J. L. Holm: Acta Chem. Scand., **19** (1965) 1512-1514.
- 7) T. Hasegawa, Y. Shingu: JP56-152902A (1981).
- 8) M. Farber, H. L. Petersen: Trans. Faraday Soc., **59** (1963) 836-840.
- 9) Kubaschewski, Evans: Metallurgical Thermochemistry, **3** (1958) 268-340.
- 10) R. D. Srivastava, M. Farber: J. Phys. Chem., **75** (1971) 1760-1762.
- 11) Thanddeus B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams vol. 1, ASM, 145.
- 12) S. K. Chatterjee, M. K. Warwick, W. B. Hampshire: Met. Powder Rep., **42** (1987) 94-100.
- 13) K. Watson, W. Ullrich, WMorrissey, R. Gotham: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Part 7 (2007) 80-94.
- 14) M. Miki, Y. Ogino: J. Jpn. Inst. Metals, **46** (1982) 307-312.
- 15) H. Sagane, N. Kuwano, K. Oki: J. Jpn. Inst. Metals, **56** (1992) 998-1005.
- 16) Y. C. Jung, J. M. Lee, S. Z. Han, C. J. Kim: J. Jpn. Inst. Metals, **63** (1999) 1338-1347.