研 究

噴霧黄銅粉の焼結*

田村 皖司**・鰐川 周治**・武田 徹**

Kiyoshi Tamura, Syuzi Wanikawa, and Tōru Takeda: Sintering of Atomized Brass Powder.

Improved properties in sintered brass may be achieved through the improvement of the raw material and processing procedure.

Recently, considerable flexibility and control have been achieved in metal atomization processes and it has now become possible to obtain pre-alloyed brass powders having highly irregular particle shapes. In the present work, pressing and sintering characteristics of brass powder produced by liquid atomization were examined and further more, in order to obtain better properties as high density machine parts, effects of lubricants on the microstructure and mechanical strength of sintered specimens were discussed. (Received March 7, 1966)

I 緒 言

銅系合金のなかで、黄銅部品は価格も安く、比較的すぐれた機械的性質を持っているので工業製品から家庭用品に至るまで広い分野で用いられている。その製造は一般に溶解法によっており、粉末冶金法で黄銅部品が製造されるようになったのはつい最近のことである。現在、欧米では多種多様の製品が粉末冶金法の技術によって製造されており¹⁻²⁾、その強度も従来の溶解、鑄造によるものと比較してほとんど遜色のないものがつくられている。

黄銅は古くから普及していた材料であるにもかかわらず近年まで粉末冶金法で製造されていなかった。その1つの理由は焼結過程中に黄銅の主成分である亜鉛が蒸発し、圧粉体から抜け出す脱亜鉛現象が起こるからである。脱亜鉛を起こした黄銅焼結体は密度が低く、機械的性質が劣り、また、焼結体内から抜け出した亜鉛は炉内に付着し、炉壁を汚損してしまう。したがって、機械的強度の高い黄銅焼結部品をつくるためには、まず、脱亜鉛現象をできるだけ防止するということが必要である。この現象を解決するために数多くの研究がなされたが、混合法(銅粉と亜鉛粉とを混合)ではこれを防ぐことのむずかしいことが明らかとなり³⁾、黄銅合金粉の製造法の研究が進められた。その結果、噴霧法によって圧粉性の良い黄銅合金粉の製造が可能となり⁴⁾、さらに焼結技術の向上とともに黄銅部品がつけられるようになったのである。

われわれはここ数年来噴霧法による合金粉末の製造研究を行ってきた。その結果、圧粉、成形性の良い黄銅粉を製造することができ、その製造条件については前報⁵⁾で報告した。本報告は液体噴霧法で製造した黄銅合金粉を用い、強度の高い黄銅焼結体を製造したいと思い、潤

滑剤の種類や添加量が圧粉体強度ならびに密度および焼結時の諸条件(焼結温度、時間など)が焼結体の機械的性質に与える影響について調べた。その結果について報告する。

II 実験方法

実験に用いた黄銅粉の製造条件は Table 1 である。電解銅と純度99.9%の亜鉛とを重量%で秤量し、黒鉛ルッポ中で1.5 kg ずつ溶解したのち粉化した。その際、亜鉛を2%程度余分に加えた。溶解温度はアルメルクロメル熱電対により、製造された粉末の見掛け密度ならびに流動率は JISE Z2502, Z2504 により測定した。圧粉は60ton 油圧プレスにより、12.5 mmφ のダブルレット状のものと機械的性質を調べるため当協会で規定された引張試験片を成形した。黄銅の焼結雰囲気としては水素、分解アンモニアガスなどが考えられるが、一般にこれらの雰囲気では脱亜鉛が促進される傾向がある。そこで本実験では脱亜鉛現象をできる限り防止する目的で窒素を焼結雰囲気とした。焼結はタテ型の真空炉を用い、種々の条件で圧粉された圧粉体をフタ付きの黒鉛ボート内に入れ、10°C/min の速度で焼結温度まで昇温した。焼結中 N₂ ガスを 0.5 l/min で炉内に送入した。用いた N₂ ガスの純度は99.5%である。

Table 1 Atomized conditions of brass powder.

Atomized Temp. °C	Atomized Pressure	Metal nozzle	Particle shape
1050	70 kg/cm ²	3.5 mmφ	irregular

* 1965年10月 当会秋季大会に発表

** 金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒2-300

III 実験結果

1 粉末の性質

液体噴霧法で製造した黄銅合金粉の形状 (Photo. 1 参照) および粉末断面の組織は Photo. 2 である。写真にみるように不規則形状を呈しており、組織は冷却速度が大きいので一般に知られている黄銅鑄造材よりさらに著しい急冷組織となっている。また、粉末自体のかたさ値もマイクロヴィカースで 102 と非常にかたく、このように粉末自体のかたさ値が高いと、低圧力で取り扱い容易であり、かつ密度の高い圧粉体を得ることはむずかしい。そこで 400~500°C の範囲内で N₂ 雰囲気中で焼鈍を行なったが、500°C で処理した粉末はケーク状となつてしまい破砕することができなかった。400°C 1hr 焼鈍を行なった。このような操作を経てつくられた黄銅粉の性質は Table 2 である。表中の化学分析値のカッコ内の値はアトマイズしたままの粉末の分析値であり、焼鈍により 0.2% 程度亜鉛が減少している。また、アトマイズしたままの粉末の酸素量は 0.03% であった。

2 圧粉圧力が圧粉体密度に与える影響

一般に黄銅粉を圧粉成形する場合に潤滑剤を添加しているが、この潤滑剤添加の利害については二、三の報告がみられる。たとえば、G. Stern⁶⁾ は強度の高い黄銅焼結体を得るためには、圧粉体を黄銅材とともに箱につ

Photo. 1 Brass powder atomized by using water jet.

Photo. 2 Cross-sectional microstructure of brass powder.

Table 2 Some Properties of Brass Powder.

Chemical Analysis		Sieve Analysis mesh		Apparent Density (g/cc)	Flow Rate (sec/50g)
Zn	Cu	(mesh)	(%)		
32.0 (32.2)	67.9 (67.7)	100/150	10	3.22	28
		150/200	15		
		200/250	7		
		250/325	13		
		—325	55		

め焼結作業に入る前に適当な温度で処理し潤滑剤を除去することが必要であるとしており、Frank I. Zaleski らはこれと逆のことをいっている。すなわち、潤滑剤としてステアリン酸リチウムを添加すると焼結中に還元雰囲気が発生し、脱亜鉛が少なくなり、密度の高い焼結体が得られるとしている。そこで、われわれはまず、潤滑剤の効果をみるためステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛およびステアリン酸カルシウムの 3 種の潤滑剤を選び、添加量を 0.5~1.0% の範囲内で添加し、これら添加が圧粉体密度に与える影響について調べた (Fig. 1 参照)。図にみるようにいずれの潤滑剤の場合もほぼ同じような傾向をたどって密度は上昇しているが、低圧側と高圧側とでは潤滑剤の添加量によって圧粉体密度に差があらわれている。すなわち、低圧側では潤滑剤の添加量による圧粉体密度の差はあまりみられないが、圧粉圧力が 5 t/cm² 以上になると 0.5, 1.0, 1.5% の順に圧粉体密度は低くなっている。図中の△印は潤滑剤を添加しない場合である。

圧粉体の強度は一般に先端安定性をみるラトラ試験と抗折力試験とが行なわれているが、本実験では後者の抗折力試験のみを行なった。試料寸法は幅 9.0mm、長さ 36mm、厚さ 6.0mm である。Fig. 2 は圧粉圧力と抗折力試験値との関係であり、図中にプロットした値は試験片 5 本についての平均値である。図から知られるように潤滑剤の添加量の少ないもののほど、圧粉圧力の高いもののほど抗折力値は高くなっており、3 種の潤滑剤の中ではステアリン酸リチウムを添加したものが最も高く、ついでステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの順になっている。これらの値と潤滑剤を添加しないで圧粉した圧粉体の抗折力値を比較してみると潤滑剤を添加しないもののほうが数倍高い。たとえば、5 t/cm² で圧粉したものでは 3.67 kg/mm² であるが、潤滑剤を 0.5% 添加したものは 2.6~2.8 kg/mm² でかなり低い。しかし、取り扱いに注意すれば、この程度の値でも十分に実用できる。

3 焼結時間の影響

まず、黄銅粉を焼結する場合に焼結時間はどのくらいが適当であろうかというおおよその目安をつけるため、潤滑剤 (ステアリン酸リチウム) を添加したものとしな

Fig. 1 The effect of compacting pressure and lubricant on green densities of brass compacts amounts of lubricant.

—○—; 0.5% —●—; 1.0% —×—; 1.5% —▲—; 0

Fig. 2 The effect of compacting pressure and lubricant on transvers rupture strength of brass green compacts.

Fig. 3 Relation between sintering time and volume shrinkage of brass compact sintered at 870°C.

いものについて、焼結時間が焼結体の体積変化率および脱亜鉛量に与える影響について調べた。焼結温度は800°Cと一定にした。Fig. 3にみるようにいずれの圧粉圧力の場合も60分後には体積変化率はほぼ一定値に近づいている。その近づき方は圧粉圧力が高いほど短時間となっている。たとえば、5 t/cm²で圧粉し、30分あるいは60分焼結した試料の体積変化率はいずれも0.025であり、ほぼひとしいが、2 t/cm²で圧粉した試料では30分と60分とは体積変化率に顕著な差があらわれている。このことは5 t/cm²で圧粉した試料では焼結時間が30分以上であれば寸法変化は少なく、4 t/cm²以下では焼結時間によって寸法変化が大きく左右されることを意味している。

初めに述べたように黄銅を焼結する場合に最も重要なことは焼結過程に起る脱亜鉛現象であり、これは焼結

温度が高く焼結時間が長いほど亜鉛の蒸発する機会が多いことになる。そこで 5 t/cm^2 で圧粉し、種々の時間焼結した試料について亜鉛量を分析してみた (Fig. 4 参照)。図にみるように焼結時間が長くなるにつれて焼結体中の亜鉛量は減少し、120分焼結したものでは26.5%と少なくなっている。いま、60分焼結した焼結体の亜鉛量と焼結前の圧粉体の亜鉛量を比較してみると、焼結したものは1.8%程度少なく、120分後の焼結体では5.75%にもなっている。また、潤滑剤を添加したものとしなものでは、図にみるように潤滑剤を添加したもののほうが亜鉛の減少量は少なく、本実験の範囲では潤滑剤を添加するほうが望ましい。

Fig. 4 Relation between sintering time and zinc content of brass compact sintered at 870°C .

4 焼結温度ならびに機械的性質

焼結時間を60分と一定にし、焼結温度が焼結体密度に与える影響について調べた結果は Fig. 5 である。いずれの潤滑剤を添加した場合も焼結温度が高くなるにつれて密度は向上し、 $850\sim 870^\circ\text{C}$ の温度範囲では密度はほぼ飽和している。さらに焼結温度を高くしたとしても急激な密度上昇の期待は薄く、昇温によってかえって脱亜鉛量が多くなり、その結果、機械的性質も低下してしまう。たとえば、 890°C で焼結した試料の亜鉛量を分析してみると28.5%であり、 870°C で焼結した試料よりも1.59%程度少ない。

3種の潤滑剤の中ではステアリン酸リチウムを添加したものが密度は最も高く、ついでステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムの順である。F.I. Zaleski らは種々の潤滑剤を添加し、黄銅焼結部品を製造しているが、その際、ステアリン酸リチウムを0.75%添加したものでは、空気中でも焼結が可能であり、その機械的強度も比較的高いことを報告している。その理由としてステアリン酸リチウムは焼結途上において還元性雰囲気を発生するためであるとしている。本実験でもステアリン酸リチウムを添加したものが最も密度が高いのはそのような理由によるものであろう。また、ステアリン酸カルシウムを添加したものでは潤滑剤の量が多くなるほど密度の低下が著しくなっている。これは焼結過程において、ステアリン酸カルシウムが分解し、解離圧の低い酸化物として粒子間に存在したような場合には、それが結晶粒の成長を阻止するためと考えられる。これら焼結体の組織

(a)

Fig. 5 The effect of sintering temperature on sintered densities of brass.

Table 3. Mechanical properties of sintered brass.

Lubricant (%)	Apparent Density (g/cc)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
Li-stearate 0.5	7.85	21.04	37.2
Zn-stearate 0.5	7.83	15.44	23.2
Ca-stearate 0.5	7.84	17.66	16.2

780°C, 1hr, N₂ gas

をみると、ステアリン酸カルシウムを添加したものの結晶粒の大きさは 25μ であるが、ステアリン酸リチウムではその数倍になっている (Photo. 3 参照)。このような潤滑剤による焼結の進行の度合は収縮の結果にもあらわれており、Fig. 6 にみるようにステアリン酸リチウムを添加したものが最も大きい。また、機械的性質も3種の潤滑剤の中ではステアリン酸リチウムを添加したも

Fig. 6 The effect of compacting pressure and lubricant on linear shrinkage of brass compact sintered at 850°C for 1 hr.

Table 4. Zinc content of brass compact sintered at 780°C for 1 hr in N₂ atmosphere.

	Chemical Analysis	
	Cu	Zn
Li Stearate 0.5%	69.80	30.09
" 1.0	69.83	30.07
" 1.5	69.96	29.94
Zn Stearate 0.5%	70.01	29.88
" 1.0	70.08	29.80
" 1.5	70.08	29.81
Ca Stearate 0.5%	70.10	29.78
" 1.0	70.13	29.76
" 1.5	70.15	29.74
0%	70.33	29.55

のが最も高く (Table 3 参照), 亜鉛の減少量も Table 4 にみるように少ない。

IV 結 論

液体噴霧法で製造した黄銅合金粉を用い, 3 種類の潤滑剤を添加し, 圧粉性ならびに焼結条件を詳細に検討し, 機械的性質を調べた結果, つぎのようなことがわかった。

(1) 潤滑剤を0.5%添加した圧粉体の強度は3~5t/cm²の範囲で2.0~2.85kg/cm²であり, この程度の値であれば, 取り扱いに注意すれば十分に実用できる。

(2) 収縮はステアリン酸リチウムを添加したもので2~3%の範囲であった。

(3) 3種の潤滑剤の中ではステアリン酸リチウムを添

a) 0.5% Li stearate

b) 0.5% Zn stearate

c) 0.5% Ca stearate

Photo. 3 Microstructure of brass sintered at 870°C, for 1hr in N₂ atmosphere.

加したものが、引張り強さは最も高かった。

(4) 潤滑剤を添加した焼結体は潤滑剤を添加しないものより、脱亜鉛量は少ない。

終わりに本研究は初めにも述べたように黄銅焼結部品の製造の端緒をつかむための一実験であり、今後、つぎのような諸点について検討を加えようと思う。

- (1) 粉末の焼鈍条件について
- (2) ステアリン酸リチウムの挙動
- (3) 焼結時の雰囲気

文 献

- 1) New Jersey Zinc Co., Technical Information Brass Powder-1101, dated, Dec. 15, (1954).
- 2) J. Wilcock, and R. J. Woolfall; *Metallurgia* **58**, (1958), 233, 167.
- 3) D.D. Howat, R.I. Craik and J.P. Cranoton; *J. Inst. Metals*, **80**, (1952), 353.
- 4) W.D. Jones; *Symposium on Powder Metallurgy* (1954), 6.
- 5) 田村, 武田; 粉体および粉末冶金 **11** (1964), 192.
- 6) G. Stern; *J. Metals* (1957), 335.
- 7) F.I. Zaleski and R.A. Powell; *Proceedings of 15th Annual Technical Meeting of the M.P.I.F.* (1958), 28.