研究

低温焼結タングステン体について (第2報)*

——Ni-P 合金添加の影響——

伊 藤 普**・福 永 寛 喜**

Hiroshi Itō and Hiroki Fukunaga: On the Tungsten Compact by Low-Temperature Sintering. (2nd Report) Effects of Ni-P Alloy Addition.

In the first report, characteristics of sintering on Ni-P alloy coated tungsten powders were described. In the present study, authors examined sintering behaviors of Ni-P-W composite powders and the properties of compacts.

The results were as follows;

(1) By the chemical mixing, we obtained better compacts as compared with the mechanical mixing. However, it is expected that by improving the powder size and mixing condition the compacts of full density can be obtained even by the mechanical mixing.

(2) The activation energy of densification of Ni-P alloy coated tungsten powder specimens was 41,000cal/mol.

(3) The transverse rupture strength of Ni-P alloy coated tungsten powder specimens were inferior to those of nickel coated tungsten powder specimens.

(4) Tungsten pipes and blocks with tungsten contents of more than 99.5% were obtained in this way, and sintered densities of the compacts were more than 19g/cm³.

(Received July 11, 1966)

I 結 言

第一報において著者らは微量の Ni-P 合金をタングステン粉末表面に被覆した複合粉末を用い、1,000°C、30min の焼結条件で充分高密度な W 焼結体が得られることを報告し¹⁾、Brophy らの Ni 添加による W の活性化焼結の結果²⁾と比較した。Ni-P 合金の微量の添加が Ni のみの添加の場合に比べて W の活性化焼結に関して更に有効であるのは、P10% 近くを含む Ni-P 合金の溶融点が 900°C 位と低く、焼結温度で液相を生じるためであると考えられ、又 Ni 及び P の効果も考慮しなければならない。Ni-P 合金の液相による焼結促進であれば、化学的な混合でなくとも、機械的混合によって充分緻密な焼結体が得られると考えられる。今回はこの活性化焼結に大きな影響をもつ Ni-P 合金について、その複合粉末をつくる上での混合法による影響を調べた。即ち無電解 Ni メッキによる化学混合と Ni-P 合金粉と W 粉末との機械的混合について比較した。

ついで無電解 Ni メッキによる Ni-P-W 複合粉末についてその機械的性質を抗折力で測定した。又この複合粉末試料を焼結した場合の緻密化の活性化エネルギーを測定して、Ni のみ添加の Brophy らの測定結果と比べた。

この方法によって純 W に近い密度をもつ焼結体が得られるので、ハイドロスタティックプレスと併用してタングステンパイプ、るつぼ、ブロックなどを作った。

以上の実験経過について報告する。

II 試料および実験方法

1 試 料

Ni-P-W 複合粉末製造において W 粉末として純度 99.96%以上、平均粒子径 0.5 μ のものを用いた。

化学混合としては無電解 Ni メッキにより前報¹⁾の如く行った。即ち次の浴組成のメッキ液を用いた。

NiCl ₂ ·6aq	21g
NaH ₂ PO ₄	24g
CH ₃ COONa·3aq	10g
H ₂ O	1,000c.c.
pH	約5.4

メッキ時間を変えることにより Ni0.68~2.65% を含む試料をつくる。メッキ後は水洗、脱水、真空乾燥を行い100メッシュ篩にて篩う。W 粉末表面に Ni-P 合金が

* 1966年5月粉体粉末冶金協会東京大会にて発表

** 日本タングステン株式会社技術部 福岡市大字塩原460番地

Fig. 1 Photomicrograph of nickel-phosphor-alloy coated tungsten powders coated by electroless nickel plating.

Fig. 2 Photomicrograph of nickel-8.6% phosphor alloy.

被覆されている状態をみるために、 30μ のW粉末に無電解 Ni メッキを行い、その断面写真をとった。Fig. 1 に示されるような複合粉末になっている。

機械混合においては Ni-P 合金粉と粉末を擂潰機にて混合した。

無電解 Ni メッキによる Ni-P 合金の P は 8~10% であるので、同様な成分になるように Ni-P 合金粉をつくった。

製法としては文献³⁾を参考にリン化ニッケル(Ni_2P)をつくり、これを Ni と溶解して Ni-P 合金をつくった。

塩化 Ni にピロリン酸ソーダを加えて反応させるとピロリン酸 Ni が得られ、これを 750°C で 30min 水素中で加熱分解して Ni_2P を得る。

加熱分解

得られた Ni_2P の分析値は Ni 65.2%, P 34.3% である。 Ni_2P と Ni との溶解は水素中 $1,500^\circ\text{C}$ で行い、約 20min 溶解状態を保ったのち冷却する。分析結果は P 4.8% であるので、更に Ni_2P を追加して約 20min

Table 1 Chemical analysis of powders

Mixing method	Chemical mixing			Mechanical mixing		
Element	Ni %	P %	W %	Ni %	P %	W %
1	2.65	0.20	balance	2.90	0.1	balance
2	1.62	0.10	balance	1.62	0.14	balance
3	0.68	0.05	balance	0.68	0.06	balance

再溶解する。溶解用ボートにはカーボンボートを用い、内面にアラシウムを塗付する。

得られた Ni-P 合金中 P % のは 8.0~9.0% で偏析はみられなかった。この合金の組織写真は Fig. 2 に示される。白地は初晶 Ni のデンドライトであり、マトリックスは Ni₃P と Ni との共晶組織である。

この Ni-P 合金を鋼製ボットにて粉碎し、更にボールミルにて10時間粉碎し、520メッシュ篩にて篩う。得られた Ni-P 合金粉末とタングステン粉末を擂潰機にて2hr 混合し、機械的に混合された Ni-P-W 複合粉末を得る。

以上のような方法によりつくられた Ni-P-W 複合粉末の各試料の分析結果を Table. 1 に示す。

2 実験方法

a. 化学混合と機械混合の比較

Table. 1 に示される 6 種類の粉末について、焼結条件を変えて試験を行い、各条件について 5 ケの試料をつくった。

加圧成形、焼結は次の如く行った。

粉末充填量	15g/ケ
モールド寸法	10×30mm
成形圧力	1ton/cm ²
圧粉体寸法	10.4×30.5×6.5mm
焼結温度、時間	1,000°C 30min, 1,000°C 60min, 1,100°C 60min 1,200°C 60min

雰囲気 水素

焼結後、収縮量、焼結密度、硬度等を測定し、組織を調べ、焼結性に及ぼす化学混合と機械混合の影響を比較した。

b. 抗折力の測定

0.5μ の W 粉末に無電解 Ni メッキにより 0.26% の Ni-P 合金を添加し、10×30mm のモールドを用い、1ton/cm² の圧にて成形、900~1,100°C にて各 1hr 焼結を行い、焼結体は研磨して 7×25×4mm とし、TOM 200J 万能引張圧縮試験機にて測定した。

c. 焼結の活性化エネルギーの測定

抗折力測定において準備された試料を用いて緻密化の活性化エネルギーを測定した。この試料の分析値は Ni 0.24~0.26%, P 0.02~0.03% である。

以上の試料を各温度、時間について 3 ケづつ焼結を行い、その時の収縮量をマイクロメータ、ノギスにて測定した。

温度としては Ni-P 合金 (P 8%~10%) の液相温度を中心に 700, 750, 800, 850, 920, 1,000, 1,050, 1,100°C をえらび、オプティカルパイロメータで試料の温度を測定した。設定された温度に試料自体が昇温するには約 10min かかるよう一定にし、その後 60min 等温焼結を行い、その収縮量を焼結時間に対して対数目盛でとり、Arrhenius の式が成り立つものと仮定し、焼結による収縮の活性化エネルギーを求めた。

d. ブロック、パイプの製造

応用例としてブロック、パイプを製造した。

ブロックは 0.5μW 粉末に 0.24% の Ni-P 合金 (Ni-8% P) をメッキした複合粉末を用い、35φ のモールドを用い、1ton/cm² で加圧成形し、1,100°C で 1hr 焼結した。

パイプについてもブロックの場合と同様な粉末試料を用い、パラフィン 1% を混合し、ハイドロスタティックプレスにて 700kg/cm² の圧で成形した。

仮焼結を 750°C 1hr 行い、ついで 1,100°C で 2 時間焼結を行なった。

III 実験結果

1 化学混合と機械混合の比較

Fig. 3 に示す組織写真は Ni 1.62%, P 0.10% のものの化学混合と機械混合との比較であり、焼結は 1,000°C で 1hr 行った。この焼結体の焼結密度は化学混合においては 18.64g/cm³、機械混合においては 18.55g/cm³ であった。

この写真の例では結晶組織の差はあまり表われていないが、機械混合においては Ni-P 合金の偏析が見られるものがあつた。

Fig. 4 に混合法による焼結体の焼結密度の比較を Ni-P 合金 (Ni-8% P) 含有量との関係で示す。Ni-P 合金含有量が多くなるにつれて収縮量も少なく、焼結密度も低下する傾向にあり、全般的に化学混合によるものの焼結密度の方が高い。同じく化学混合と機械混合によるものについて焼結温度と焼結体の密度との関係を比較したものが Fig. 5 である。焼結温度が 1,200°C では焼

Fig. 3 Microstructure of sintered tungsten compacts with nickel-phosphor alloy.

- (a) electroless plating method.
(b) mechanical mixing method.

Fig. 4 Effects of Ni-P-alloy on the sintered density.

Fig. 5 Effects of sintering temperature on the sintered density.

結密度が下る傾向にあり、これは前報¹⁾でも述べたように粒子の成長により pore が粒界より消失せずに残存するものと考えられる。何れの温度においても化学混合の方に高密度な焼結体が得られる傾向がある。機械混合において 1,000°C で焼結不良のものがあ、破面より水

Fig. 6 Effects of mixing method on the hardness.

Fig. 7 Effects of sintering temperature on the transverse rupture strength.

分を吸収するものがあつた。Fig. 5 における Ni% は添加 Ni-P 合金 (Ni-8% P) の量を Ni のみの分析値で示したものである。Fig. 6 も同様に Ni-P (Ni-8% P) 合金の添加量を Ni のみの分析値で示しており、硬度の測定結果を示したものである。C が化学混合, M が機械混合である。何れの焼結条件でも化学混合の方が高い値を示し、1200°C では粒子の成長により硬度の低下を示している。

Fig. 7 に焼結温度と抗折力の関係を示したが、焼結温度の上昇と共に抗折力は増大している。Fig. 7 に用いられた試料は 0.26% Ni-P 合金 (Ni-8% P) を含むものである。

一般にこの Ni-P 合金の少量添加による W 焼結体の欠陥は延性に乏しく、抗折力が小さいことである。

2 焼結の活性化エネルギーの測定

等温焼結による収縮量を焼結時間に対して対数目盛でとってみると Fig. 8 のように直線関係になり、液相が生じると思われる 850~920°C 以上の温度になると、収縮は始めから急速に進行して $\Delta l'/l_0$ の変化はあまり見られない。

800°C 以下ではその勾配は温度によらず一定であり、そこで次式が成立する。

$$\frac{\Delta l'}{l_0} = A(T)t^{1/n}$$

ここに $\Delta l'$ は試料の収縮後と最初の長さの差、 l_0 は試料の最初の長さ、 $A(T)$ は温度の函数、 n は整数である。この実験では $n=3.5$ と得られた。

Arrhenius の関係式 $K = Ce^{-Q/RT}$ より $\log K$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたのが Fig. 9

Fig. 8 Shrinkage of Ni-P-alloy coated tungsten powder specimens in isothermal sintering at various temperature.

Fig. 9 Relationship between $\log K$ and $1/T$.

である。この関係の傾斜から焼結による収縮の活性化エネルギーを求め $41,000 \text{ Cal/mol}$ を得た。

3 ブロック、パイプの製造

低温焼結により得られた $24\phi \times 25\text{mm}$ のタングステンブロックの組織写真を Eig. 10(a) に示す。

これは焼結密度 19.1g/cm^3 を有し、写真にみられる

ように緻密な組織を示している。(b) にスエージングによるWの横断面組織を示すが、非常に類似したものとなっている。低温焼結によるタングステンブロックの電顕写真は Fig. 11 に示されるように pore の少ないものであり、中心部と周辺部の間に組織的な差異はみられない。硬度も Hv 550~580位で全般的に均一であった。

Fig. 12 に低温焼結によるタングステンパイプを示す。寸法は外径 $14\text{mm}\phi$ 、長さ 600mm で肉厚は 2mm のものであり、センターレス仕上げをしている。焼結密度は 19.1g/cm^3 であった。

IV 考 察

化学混合と機械混合との比較において、本実験では化学混合による焼結体の方が良好であった。しかし機械混合においても十分な焼結密度を示しており、組織写真においても大差はみられない。たゞ機械混合の場合、使用した Ni-P 合金粉末の粒度が粗く、 6.1μ 位のものであり、W 粉末の粒度との差が大きい。又 Ni-P 合金はその共晶部の硬度は Hv 540~600 と大きく破砕が困難であった。

Ni-P 合金粉の製造法は他⁴⁾ にもあるがやはり粒度は 100μ 前後のものである。従ってこのような点から、メッキによる化学混合に劣るようである。混合においてもボールミルなどで充分混合すれば得られた焼結体も良好になると思われる。このことは Fig. 5 における $1,100^\circ\text{C}$ 60min の焼結において化学混合と機械混合との間に焼結密度の差があり見られないことから推定され、本方

Fig. 10 Microstructure of tungsten.

- (a) low temperature sintered tungsten.
- (b) swaged tungsten.

Fig. 11 Electron micrograph of sintered W-NiP alloys

(a) center

(b) circumference

法による活性化焼結には Ni-P 合金による液相の出現が大いに効果を示しているものと思う。従って Ni-P 合金粉末の細かいものが得られ、混合が充分均一に行われるなら、メッキ法によるものと同等な焼結体を得られると考える。硬度についても分散のより均一な化学混合の方が高い値を示しており、Hv 600 に達するものもあり、スエージされたタングステン棒の Hv 480 より高い値を示す。

Ni-P 合金については機械混合に使用したものは Fig. 2 にみられるように Ni の初晶と Ni と Ni₃P の共晶よりなるものであるが、無電解 Ni メッキによるものは複合粉末の時には非晶質である。300°C 以上で熱処理すると結晶質になると云われる⁵⁾ので、焼結体にお

ける状態は化学混合、機械混合とも同様と考えられる。

抗折力は Fig. 7 に示されるように 1,100°C 焼結で 20kg/mm² と低い値であり、Fig. 13 に示されるニッケルのみ添加のものに比べても低い。これは Ni-P 合金の展延性は常温では非常に低く、粒界に微量に残存するこれらのものが延性を阻害すると考える。又延性の大きい 90W-6Ni-4Fe 焼結体におけるタングステンの球状粒子をバインダである Ni-Fe 相が包む状態ではなく、多角形状の結晶組織であることにもよる。

焼結温度を高くした方が抗折力は高いが、1,200~1,300°C では pore を残存し易いので、一度 1,100°C で焼結後、更に高温でアニーリングすると強度は上り、40kg/mm² に達することもある。

焼結の活性化エネルギーは 41,000Cal/mol と Brophy らの Ni のみ添加の場合の 68,000Cal/mol に比べて小さく、又 W-Ni-Fe 複合粉末の焼結における W の Ni-Fe 相への溶解過程の活性化エネルギー 52,000Cal/mol⁶⁾ より小さい。P の W への拡散の活性化エネルギーのデータがないので、この点との関連が不明である。

Fe-Ni 系における P の添加が焼結を促進する機構について Fe 中へ拡散速度が速い P が拡散し、Ni が速く拡散すると報告⁷⁾されているが、著者らの場合には安定な Ni₃P が多いと考えられるので、同様に考えることは困難である。

900°C 前後の所で収縮量—焼結時間における直線の勾配が変わるので、800°C 以下では固相における拡散焼結が

Fig. 12 Tungsten pipes by low-temperature sintering. Dimensions of above pipes are 14mm in diameter and 600 mm in length.

Fig. 13 Effects of Ni and sintering temperature on the transverse rupture strength.

行われ、900°C以上では液相焼結が進行している。そして粒子の成長もNiのみ添加の場合に比べて低温で起こる。タングステンパイプ、ブロックなどの製造はハイドロスタティックプレスと併用すれば容易に行なわれ、特殊形状のものの製作が可能である。製品が延性に乏しいという欠陥はあるが、耐圧強度は大きく150kg/mm²以上ある。

V 結 論

W-Ni-P 複合粉末の焼結について検討し、次の結果を得た。

1. 化学混合と機械混合の比較では焼結密度、硬度、組織などからみて化学混合の方がよい。これにはNi-P合金粉末の粒径、混合法などの問題が機械混合にあり、これらの点が改善されれば、メッキ法によらずとも十分な焼結密度をもつW体得られる。

2. 焼結体の延性は低く、抗折力においてNi-P合金0.26%添加の場合で20kg/mm²であり、Niのみ添加に比べて低い。

3. 焼結は液相焼結により、急激に進行する。固相焼結における収縮の活性化エネルギーは41,000Cal/molであり、WにNiのみ添加した場合の68,000Cal/molに比べて小さい値である。

4. 成形焼結条件を適正に行なえば、得られた焼結の結晶組織は微細均一であり、spotもなく、焼結密度も19g/cm³以上のものが得られる。

5. ハイドロスタティックプレスと併用して、タングステンブロック、パイプ、るつぼなど特殊形状のものを製造出来る。

参 考 文 献

- 1) 伊藤, 古川: 粉体および粉末冶金, 3 (1965), 108
- 2) J. H. Brophy, L. A. Shepard and J. Wulff: Leszyski 編 Powder Metallurgy, (1961) 113~135.
- 3) 化学大辞典, 9巻, 783 共立出版, 1962
- 4) 日本特許昭35—9019
- 5) 水上: 金属防蝕技術講習会テキスト, 2 (1965), 25
- 6) R. H. Krock: Proc. A.S.T.M., (1964), 669.
- 7) 三谷, 庄司: 粉体粉末冶金協会41年度春季大会講演概要集, 25