研 究

母合金混合法による焼結モネル合金の製造について

田 村 皖 司*・武 田 徹*

Kiyoshi Tamura and Tooru Takeda: A Study on the Production of Sintered Monel Metal by Using Master Alloy Mixes

In an attempt to obtain a high density Monel alloy by a single pressing and sintering process, sintering of the mixtures of master alloy and nickel powder was discussed, and their pressing and sintering characteristics were compared with those of the mixture of nickel and copper elemental powders and also of the pre-alloyed powder. The result was summarized as follows;

- 1) Green compacts fabricated from the mixture of master alloy and nickel powder showed a high strength. For example, transverse rupture strength of 30Ni-70 (50Ni-50Cu) powder compact pressed at 5t/cm² was 4.0 kg/mm².
- 2) Pores created in the side of the master alloy during sintering decreased considerably by the use of 50Ni-50Cu alloy instead of 40Ni-60Cu alloy. This indicates that the concentration of the copper in the master alloy should be less than 50 percent.
- 3) By using 50Ni-50Cu alloy powder, the compact pressed at 6t/cm² and sintered at 1200°C for 120 min showed the density of 8.55 g/cc, and the shrinkage of 3.4 percent.
- 4) The sintered alloy with the density of 8.55 g/cc showed the tensile strength of 36.7 kg/mm² and the elongation of 34.0 percent.

(Received February 23, 1970)

I 結 言

Ni を 60~70% 含む Ni-Cu 合金は耐食性がすぐれており、高温における強度も比較的高いので化学工業用のポンプ、製紙機械の羽根および鋸山機械などに広く用いられている。その製造は一般に溶解法によっており、いまだ粉末冶金法の技術では製造されていない。その一つの理由としては焼結技術に問題があるからである。というのは Cu 粉と Ni 粉とを混合して焼結すると固相焼結の範囲内では Cu が Ni 中に優先拡散し、Cu 粉末中に空孔を生ぜしめるいわゆるカーケンダル効果がおこること、また、液相が発生する温度以上では Cu が流出したあとに空孔が生成してしまいその結果、高密度のモネル系焼結部品を製造することがむずかしいからである。われわれはこのような現象を防ぐためには合金粉を用いることが一つの方法であることに着目し、65Ni-35Cu 合金粉を水噴霧法で製造し、その諸性質を詳細に検討したのち焼結体の機械的性質を調べた¹⁾。その結果、理論密度の 89.3% に達する焼結体を製造することができたが、モネル系焼結部品は機械的性質とともに耐食性のすぐれていることを特徴とするから、この密度値では問題であ

り、さらに高密度の焼結体を製造することが必要であろう。この場合、密度の向上を計るには再圧縮一再焼結法が 1 つの手段であるが、新しい製造法の開発によって単一加圧焼結法により高密度モネル系焼結部品を製造することができればより有用となろう。

本研究はそのような観点にたつて単一加圧焼結法により、高密度モネル系焼結部品を製造することを目的として母合金混合法を考案し、その製造条件について詳細な実験を行ったのでその結果について報告する。

II 予 備 的 考 察

いま、Cu 粉にカルボニル Ni 粉(平均粒径 3 μ)を混合 (Cu 65%, Ni 35wt%) し、圧粉成形したときの Ni 粉と Cu 粉との充填状態を図示してみると Fig. 1 のようになる。この状態で固相焼結を行うと、Ni 粒子に Cu が拡散するが、この拡散層での Ni の拡散係数は自己拡散係数よりも小さいので圧粉体の収縮は微細な Ni 粉の焼結によって律速されることになる。Ni 粒子間の緻密化が十分に進行し、Cu 粒子の周辺に緻密な Ni 層が生成

* 金属材料技術研究所 東京都目黒区中目黒2-3-12

Fig. 1 Schematic illustration of the packing condition of Cu and Ni powders.

するとカーケンダル効果によって Cu 粒子内に空孔子点の析出による空孔が生成されることになる。これらのことから、圧粉体は比較的初期には大きな収縮が期待されるが、後期になると空孔の発生によって膨張現象を生ずることになる。いま、1000°C で焼結したときの Densification Parameter を計算してみると、Table 1 のようになり (No. 1), 短時間側では Densification Parameter が大きい、焼結時間の増加につれて低くなっている。同じ条件で焼結した合金粉 (65Ni-35Cu) の値 (No. 2) を参考までに併記したが、その値を比較すると混合法の方が Densification Parameter は数倍大きい。ここで混合法における短時間側での Densification Parameter の大きいという点を利用し (Ni 粉の焼結)、長時間側での空孔の生成を何らかの方法によって少なくすることができれば、密度の高いモネル系焼結部品を製造できることになろう。この場合、長時間側における空孔の生成は、Cu と Ni との拡散係数の差が大きいことが一因であり、この差を小さくすることによって防止できると想像される。その一つの方法として母合金混合法が考えられる。

Table 1 The comparison of the densification parameter of Cu-Ni compacts.

Sintered temp. °C	No.	Densification Parameter	
		Sintered time 30 min	Sintered time 60 min
1000	1	0.22	0.18
	2	0.059	—
1100	1	0.17	0.13
	2	0.076	—

No. 1: mixed powder. No. 2: alloy powder.

母合金混合法とは混合法で用いる Cu 粉のかわりに Cu-Ni 合金粉を用いて Cu と Ni との拡散係数の差を小さくしてやるということが要点であり、この方法では Cu-Ni 母合金粉の組成が重要となる。Cu-Ni 合金中の Ni および Cu の拡散に関するデータ²⁾を参照すると、Cu および Ni の拡散係数の差は、合金中の Cu 組成が約 50% 以上では大きい、それ以下では小さくなっている。

そこで水噴霧法によって Cu が約 50% 付近の組成の Cu-Ni 合金粉を製造し、その母合金粉に最終組成が 65Ni-35Cu になるように Ni 粉を添加し、母合金混合法に

よってモネル系焼結部品を製造する場合の製造条件について検討した。

III 実験方法および結果

III-1 粉末の製造条件ならびに性質

実験に用いた母合金粉は 50Ni-50Cu およびそれよりやや Cu 量を増した 40Ni-60Cu の 2 種類で水噴霧法で製造した。純度 99.9% の Cu および Ni を重量% で秤量し、カーボンルツボ内で 1.5kg ずつ溶解したのち粉化した。用いた噴霧装置は円錐型ジェット方式を採用し、その構造、スプレーフォームは前報³⁾で詳述した。溶湯温度は白金-白金ロジウム熱電対により測定し、50Ni-50Cu では 1400°C、40Ni-60Cu では 1350°C で粉化した。溶解中は絶えず溶湯表面にアルゴンガスを送入し、さらにタンク内は N₂ ガスに置換して溶湯および生成粉末の酸化を防止した。粉化時の噴霧媒の圧力は 75kg/cm²、噴霧媒の流量は 175ℓ/min、溶湯ノズル口径は 3.5mmφ を用いた。このような条件で製造した粉末の形状は Photo. 1 にみるように不規則形状であり、かつ急冷組織を呈している。また、化学分析値および見掛け密度、流動度は Table 2 に示す。表中の粒度分布はフルイ分けによって行い、混合法の実験に用いた電解銅粉と同じ粒度分布に調整した。次いでこれら母合金粉に最終組成が 65Ni-35Cu の組成になるよう平均粒径 3μ (F.S.S で測定) のカルボニル Ni 粉を混合し、まず圧縮性ならびに成形性を調べた。

Photo. 1 Cross-sectional microstructure of water atomized master alloy powder. ×200

Table 2 Properties of powders.

Chemical analysis	Apparent density (g/cc)	Flow rate (sec/50g)	Screen analysis (%)	
Cu (%)				
50.1	3.2	25.9	100/145	20
			145/200	25
			200/250	15
60.2	3.4	25.2	250/325	20
			—325	20

Ni Powder 3μ (F.S.S.)

(1) 30Ni-70 (50Ni-50Cu)

(2) 42Ni-58 (40Ni-60Cu)

III-2 圧粉体の2, 3の性質

圧粉は4ton および60ton 油圧プレスにより、タブレット状(11.3mm ϕ ×tmm)と直方体試料(35.0×10.0×tmm³)および引張試験片(J.S.P.M. 標準2-6による)を成形した。その際、四塩化炭素にステアリン酸を飽和させた溶液をダイス壁に塗布した。

Fig. 2 は成形圧力が圧粉体密度に与える影響をみたものであり、いずれの場合も成形圧力が高くなるにつれて密度は向上している。また、母合金中のNi濃度が高く、配合するNi量が少ないものほど密度は向上する傾向を示している。このことから圧粉体密度のみを考えれば、母合金粉の組成とNi粉の添加量を考慮することによって合金粉よりも密度の高い圧粉体を得ることが期待される。

Fig. 2 Relation between compacting pressure and green density of various powder compacts.

Fig. 3 はラトラ試験による重量減少率であるが、合金粉と比較すると母合金混合法の値は高いが、成形圧力 3 ton/cm² で 1.5% 以下であり、この程度の値であれば十分に実用できる。また、Fig. 4 は抗折力値であり、成形圧力が高くなるにつれて向上し、成形圧力 5 ton/cm² では 4 kg/mm² 以上に達している。

III-3 焼結体の2, 3の性質

焼結は水素雰囲気中(露点-70°C)で行い、1200°C に保持した炉中にそう入した。試料そう入により炉内温度は焼結温度より 20~30°C 下がるが、2~3分で回復する。30~120分焼結したのち、直ちに冷却室に入れ常温まで冷却した。焼結中は約 2.5ℓ/min で水素ガスを炉内に送し、焼結温度は白金-白金ロジウム熱電対により試料

Fig. 3 Relation between compacting pressure and weight decrease in percent after Ruttler test of various powder compacts.

Fig. 4 Relation between compacting pressure and transverse rupture strength of compacts.

の温度を測定した。

成形圧力と焼結体密度との関係は Fig. 5 であり、いずれの場合も成形圧力が高くなるにつれて密度は上昇しているが、用いる母合金粉の組成によって顕著な差があらわれている。すなわち、40Ni-60Cu 母合金粉を用いたものでは成形圧力に対する焼結密度の上昇率は小さい。たとえば、成形圧力 4ton/cm² および 5ton/cm² で成形し、60分焼結したときの焼結体密度の差を比較してみると、40Ni-60Cu 母合金粉を用いたものではその差が 0.09

Fig. 5 Sintered density and density ratio as a function of compacting pressure.

であるが、50Ni-50Cu 母合金粉では0.145にもなっている。この理由としては、40Ni-60Cu 組成の母合金粉を用いた場合には、母合金中の Cu と Ni の拡散係数の差が大きいため成形圧力が高くなると母合金粉と Ni 粉との接触点の数が増すことになり、カーケンダル効果によって空孔が生成するためと考えられる。事実、Photo. 2 にみるように母合金粉に 40Ni-60Cu を用い 6ton/cm² で成形、焼結した焼結体の組織をみると、未合金化部分が多く存在し、かつ未合金化部分に空孔が発生している。しかるに、50Ni-50Cu 母合金粉を用いた場合には Photo. 3 にみるように合金化はほぼ完了した組織を呈している。組織に及ぼす焼結時間の影響は Photo. 3 にみようであり、焼結時間が長くなるにつれて空孔量が減少するとともに結晶粒の成長しているのが観察される。

この場合の寸法変化を調べてみると Fig. 6 のようであり、焼結時間の長いものほど収縮率は高くなっている。また、成形圧力の影響は 4 ton/cm² で成形したものは

Photo. 2 Microstructure of the sintered compact fabricated from the mixture of 40Ni-60Cu alloy and nickel powder. $\times 300$
Compacting pressure; 6t/cm².
Sintering ; 1200°C, 60min.
Density ratio ; 93.5 percent.

a) sintered for 120 min.

b) 60 min.

c) 30 min.

Photo. 3 Microstructure of the sintered compact fabricated from the mixture of 50Ni-50Cu alloy and nickel powder. Compacts pressed at 6t/cm² and sintered at 1200°C. $\times 300$

4.5~5.5%と大きいが、6ton/cm² では3.0~3.4%の範囲内である。一般にこのような高収縮率を示す焼結体は形状の変化が大きく、たとえばつぶみ状になってしまうが、本焼結体ではそのような変化はおこらなかった。

焼結体の機械的性質は Table 3 にみるように密度の上昇に伴って向上している。表中に 65Ni-35Cu 合金粉の機械的性質を併記したが、引張り強さおよび伸び いずれも母合金混合法によるものの方が高い。これらの値は試験片 5 本についての平均値である。

IV 結 論

単一加圧焼結法によって高密度モネル系焼結体を製造

Fig. 6 Shrinkage of 30Ni-70(50Ni-50Cu) compacts as a function of sintering time and compacting pressure.

Table 3 Some properties of sintered 65Ni-35Cu alloy.

Powder	Sintered density (g/cc)	Tensile strength (kg/mm²)	Elongation (%)	Hardness (RH)
30Ni-70 (50Ni-50Cu)	8.20	32.9	24.0	88.3
	8.38	35.5	33.4	93.8
	8.46	35.9	32.4	92.5
	8.55	36.7	34.0	91.4
Alloy powder	7.95	30.4	20.5	87.8

することを目的として母合金混合法を考案し、母合金粉の組成、圧縮性および成形性ならびに焼結体の機械的性質を調べた結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) ラトラ試験による重量減少率は成形圧力が高くな

るにつれて減少し、3ton/cm²で圧粉したものでは1.5%であった。

(2) 圧粉体の抗折力値は成形圧力が高くなるにつれて上昇し、5ton/cm²で圧粉したものは4.0kg/mm²である。

(3) 種々の条件で焼結した焼結体の組織を観察してみると、40Ni-60Cu母合金粉では未合金化相が多く存在しており、その部分に空孔が集中的に発生している。しかるに50Ni-50Cu母合金粉を用いた場合には均一なγ相を呈している。このことから母合金混合法によって焼結モネル合金を製造する場合には母合金としては50Ni-50Cu以下の組成のものが適当である。

(4) 焼結温度を一定とした場合、焼結時間が長いほど、成形圧力の高いほど焼結密度は上昇する。たとえば、成形圧力6.0ton/cm²で120分焼結したものは密度8.54g/ccであり、理論密度の96%に達した。

(5) 寸法変化は3.0~5.5%の範囲であり、高い収縮率を示したが、焼結体の形状が変化することはない。

(6) 機械的性質は密度の上昇に伴って高くなり、たとえば、焼結密度8.55g/ccのものでは引張り強さ3.67kg/mm²、伸びは34.0%であった。

終わりに本研究の遂行に当たり終始ご指導いただいた早稲田大学理工学部若林教授、実験に協力された早稲田大学理工学部河野氏に衷心より厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 田村，河野：日本金属学会講演概要集（1968），279
- 2) 門間，須藤，乃川：日本金属学会誌，28〔4〕（1964），192
- 3) 田村，武田：粉体および粉末冶金，11〔4〕（1964），192

第8回粉体に関する討論会

日 時 昭和45年11月16日(月)~18日(水)

場 所 福岡市民会館小ホール（福岡市天神5-1-23） Tel. 福岡(76)6567

特別講演 西欧における粉体工学と粉体工業 (京大工) 井伊谷 鋼 一

粉体と公害 (九工大) 上 滝 具 貞

他 特別講演 2 研究発表 50

詳細は下記あてご連絡下さい。

812 福岡市箱崎 九大工学部応用化学科内 日化九州支部事務局・粉体討論会係