受賞記念講演

アルミニウム青銅系混合圧粉体の焼結に関する研究*

三 谷 裕 康**

Hiroyasu Mitani: Research on the Sintering of Mixed Compacts for Aluminium-Bronze.

In this experiment it was confirmed that Cu-Al binary mixed compacts were abruptly expanded at the eutectic temperature of 548°C on heating by the exothermic reaction of γ_2 (Cu₉Al₄)-formation, and this volume expansion disturbed the following sintering of the compacts.

In order to evade the exothermic reaction above described 50 wt% Cu-50 wt% γ_2 pseudobinary mixed compacts were examined. However, they were also expanded on heating above 600°C by the Kirkendall diffusion (voidformation), and then the influence of Mn, Fe and Ni as an alloying element respectively on the expansion of the pseudobinary compacts were investigated. Results obtained are as follows: The expansion of the compact was increased by Mn-addition, but decreased by Fe- and Ni-addition, where the effect of Ni was superior to Fe far beyond comparison.

Since Ni has the tendency to diffuse selectively in the γ_2 phase, difference of intrinsic diffusivities between Cu and Al in the mixed compact seems to be reduced by the selective diffusion of Ni. When Ni-coated Cu particles were combined with the same quantity of γ_2 particles, diffusion of Ni should be made easier in the Cu-Ni- γ_2 pseudoternary mixed compact, therefore the compact did not expand abnormally on heating. Consequently the sintered aluminium-bronze of high density could be obtained from the mixed compact of Ni-coated Cu particles and γ_2 particles.

(Received January 17, 1973)

I 緒 言

アルミニウム青銅は銅合金中でもっとも強度が高く、かつ耐食性および耐摩耗性にすぐれ、鋳造用ならびに加工用にも適するので、優秀な銅合金として広く活用されている。しかるに焼結用銅合金として現在実用化されているのは Cu-Sn 系の青銅と Cu-Zn 系の黄銅に限られているようであり、Cu-Al 系のアルミニウム青銅は焼結合金としてまだ活用されていない、またこれに関する研究もきわめてすくない。

以上の観点より、アルミニウム青銅焼結合金が従来使用されなかった原因を追求するとともに、それらの因果を克服して実用化へ一歩前進することを試み、その間に遭遇した多成分系混合圧粉体の焼結における問題点と究明への試考を、研究の経過にしたがって披歴する。

II Cu-Al 2 元系混合圧粉体の昇温 途上 に現われる発熱¹⁾

一応常法にしたがって、電解銅粉と噴霧アルミニウム粉とを原料として、4~46.5 wt% Al の配合率で混合し、成形圧力 2 t/cm² で組成の異なる11種類の圧粉試料をそれぞれ真空中毎分 20°C の速度で加熱した 示差熱膨張試

験²⁾の結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。試料の寸法は 5 mm×5 mm×20 mm であり、中性体には同寸法の 18-8 不銹鋼を使用した。

Fig. 1 および Fig. 2 とともに、曲線はいずれも約 550°C で急激な膨張を示したのちに収縮に転ずる。この 550°C からの膨張量および 900°C から冷却後の常温における残留膨張量と Al wt% との関係を示したのが Fig. 3 である。明らかに約 17 wt% Al で極大を示している。

まずこれらの膨張開始が組成に関せずすべて約 550°C で発生する原因を知るために、8 wt% Al と共晶組成の 67.0 wt% Al の混合圧粉試料とを純銅圧粉体を中性体として示差熱分析を行なった。Fig. 4 はその結果を示すものである³⁾。実線は 8 wt% Al、点線は共晶組成の熱分析曲線を示す。実線の小さな吸熱は点線の大きな吸熱と温度が一致し、その後巨大な発熱に移行する。したがって実線の経過は、共晶反応による融体の出現を契機として大発熱を伴う反応が連鎖的に起こったことを物語る。

* 第10回(昭和46年度)研究功績賞受賞, 昭和48年1月17日受理

** 大阪大学工学部, 吹田市山田上

Fig. 1. Differential dilatometric curves during heating for the Cu-Al binary mixed powder compacts containing up to 17 wt% Al (heating rate: 20°C/min).

Fig. 2. Differential dilatometric curves during heating for the Cu-Al binary mixed powder compacts containing over 20wt% Al (heating rate: 20°C/min).

Fig. 3. Influence of Al-content on the abnormal expansion and retained expansion appeared in the differential dilatometric curves just above the eutectic temperature of 548°C.

Fig. 4. Curves of thermal analysis for the Cu-Al binary mixed powder compacts containing 8 and 67 wt% Al.

つぎにこの発熱反応の実体を知るために、Al 4~29 wt% の圧粉試料について示差熱膨張試験と同じ加熱条件で、試料の温度を直読した結果、共晶温度548°Cからの温度上昇と Al wt% との関係は Fig. 5 のようになる。図中点線で示したのは水素気流中で測定したものであり、気流により熱が奪われるために温度の上昇が不十分となっている。Fig. 3 の膨張量と Fig. 5 の温度上昇とがよく対応し、膨張の主因が発熱によるものであることが連想される。

Fig. 3 および Fig. 5 からわかるように、発熱の最高を示す組成は 17 wt% Al であり、Cu-Al 2 元系では γ_2 相 (Cu_9Al_4) に相当する。Cu-Al 2 元系の各相とその生成熱を比較すると Fig. 6 のようになり、 γ_2 相が最高の生成熱を示す。Kubaschewski⁴⁾によれば、Cu 基 2 元系では γ -brass 型の相が一般に最高の生成熱を示し、かつもっとも安定な相であると説いている。したがって Cu 粉と Al 粉とが共晶温度で融体を介して接触し、何らかの合成反応を起こすものとすれば、熱力学的にもっとも安定な γ_2 相が形成されやすいと考えるのは妥当である。

Fig. 5. Influence of Al-content on the temperature increment due to the exothermic reaction just above 548°C for the Cu-Al mixed powder compacts.

Fig. 6. Heat of formation of intermetallic compounds between Cu-Al.

一応発熱による温度上昇が γ_2 の生成熱によって生ずるものとし、Fig. 5 の温度上昇 $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ を利用して、次式により 548°C における γ_2 の生成率 $x(\text{wt}\%)$ を概算することができる。

$$x = 100 \bar{C}_p \Delta T / (-\Delta H_{821}) \quad (1)$$

ただし、 $\bar{C}_p$: Neumann-Kopp 法則から求めた試料の平均比熱 (cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$)

$-\Delta H_{821}$: 548°C における γ_2 の生成熱 (106 cal/g)

Table 1. Values of observed temperature increment (ΔT), calculated average specific heat ($\bar{C}_p$), heat of evolution and γ_2 -content

Al-content (wt%)	$\Delta T (^{\circ}\text{C})$	$\bar{C}_p$ (cal/g $\cdot^{\circ}\text{C}$)	Heat of evolution (cal/g)	γ_2 -content (wt%)
4	132	0.1193	15.7	14.84
6	202	0.1212	24.5	23.07
8	270	0.1269	34.3	32.29
12	382	0.1348	51.4	48.53
15	452	0.1407	63.5	59.94
17	464	0.1445	67.0	63.19
20	387	0.1506	58.2	54.93
25	272	0.1600	43.5	41.02
29	197	0.1678	32.9	31.06
46.5	59	0.2019	11.9	11.21

Fig. 7. Relation between intensity ratio of characteristic X-ray and wt% for the γ_2 -Cu-Ni mixed powders.

このようにして得られた値を Table 1 に示す。

γ_2 生成の観察は顕微鏡によっても可能であるが³⁾、X線内部標準法⁵⁾により試料内の γ_2 生成率を実測することができる。内部標準物質および稀釈剤にはそれぞれカーボニルニッケル粉および電解銅粉を使用し、検量線作成用 γ_2 粉は Cu-17 wt% Al の混合圧粉体を 750°C で 20 時間真空中で均質化後炉冷して 300 メッシュに粉碎したものを採用した。Ni 粉の添加を 10 wt% 一定とし、Cu 粉と γ_2 粉との配合率を 0~100 wt% γ_2 まで変えた場合における γ_2 wt% に対する $\gamma_2(411, 330)$ 線と Ni(111) 線の X 線強度比を求めると、Fig. 7 に示すように、直線関係の検量線が得られる。

組成の異なる Cu-Al 2 元系混合圧粉体を 548°C まで加熱し、発熱完了後水焼入れした試料を粉碎して、Ni 粉を 10 wt% 混合したものについて γ_2 wt% を求めると、

Fig. 8. Influence of Al-content on the formation of γ_2 (wt%) for the Cu-Al mixed powder compacts on heating just above 548°C.

Fig. 8 の実験で示すような曲線が得られる。先に求めた Table 1 の数値を比較して点線で示すと比較的によく一致する。したがって発熱が γ_2 生成の発熱によるものであることが更めて確認される。

単体の Cu-Al 2 元系混合圧粉体の加熱途上 γ_2 生成による 548°C からの発熱およびそれに伴う膨張は不可避のものであり、Fig. 3 にも示すように、焼結後常温まで冷却しても膨張が残留し、焼結の障害となるので、アルミニウム青銅焼結合金が実用に至らなかったものと思う。

III Cu- γ_2 擬 2 元系混合圧粉体の昇温途上に現われる膨張⁶⁾

前記の発熱を予防するには、Al 分の添加方法としてあらかじめ合成された γ_2 粉を使用すればよいことになる。したがって以下 Cu- γ_2 擬 2 元系混合圧粉体の焼結について検討する。

γ_2 相は Cu-Al 2 元系平衡状態図⁷⁾中で Al 約 17 wt% から 20 wt% の固溶範囲を有するので、実験に使用した γ_2 粉は上限の 20 wt% Al と下限の 17 wt% Al の 2 種類とした。いずれも Cu 粉と Al 粉を所定の配合に混合し、圧粉後 900°C で 10 時間焼結したものを粉砕して使用した。電解銅粉と搗碎 γ_2 粉とを重量比でそれぞれ 1 対 1 に配合したので、8.5 wt% Al と 10 wt% Al との 2 種類の試料となった。各試料につき成形圧力 2, 4 および 6 t/cm² で圧粉し、露点 -35°C の水素気流中前と同様の加熱条件で示差熱膨張試験を行ない、さらに 900°C で 1 時間恒温保持後常温まで冷却した結果を Fig. 9 に示す。

どの曲線も約 450°C から緩慢に膨張しはじめ、約

Fig. 9. Differential dilatometric curves of the Cu- γ_2 pseudobinary mixed powder compacts with different compacting pressure (heating rate: 20°C/min).

850°C を頂点としてそれ以上の温度から収縮に転ずる。総体に膨張量は 10 wt% Al のほうが 8.5 wt% Al よりも大きく、Al wt% が一定の場合には成形圧の高いものほど膨張量が小さい。900°C で 1 時間の恒温保持中では成形圧が高いものほど収縮量が小さいので、常温まで冷却した後の残留膨張量は各成形圧に接近してくる。しかし 8.5 wt% Al と 10 wt% Al とを比較すると、残留膨張量は後者が前者をはるかに凌駕する。このように成形圧力が高いものほど連続加熱膨張量と恒温焼結収縮量が小さいのは、圧粉密度が高くなることにより変形抵抗が増加するのではないかと考える。また Al 含有率が高いもので膨張量が大きくなるのは Al の拡散量が大きくなることに帰すべきものであり、拡散の見地から検討せねばならない。なお圧粉密度と焼結密度との関係を図示すると

Fig. 10. Green densities and sintered densities of the Cu- γ_2 pseudobinary mixed powder compacts with different compacting pressure.

Fig. 10 のようになり、それぞれの間隔は残留膨張との関連をよく示している。

さて膨張開始の温度 450°C は Cu-Al 2 元素の相変化とは関係がなく、まだ β 相の出現する温度でもないで、 α 相領域内の拡散に関連するものであり、膨張は Cu と Al の不均等拡散（カーケンドール拡散）⁸⁾ によると考えざるを得ない。この膨張現象は β 相の出現する温度にも連続的に持続し、全膨張量と残留膨張量とはきわめて大きく、焼結を妨げる新しい障害に逢着する。

IV Cu- γ_2 擬 2 元素混合圧粉体の焼結に及ぼす第 3 元素添加の影響⁶⁾

Cu 粉と γ_2 粉を混合することにより昇温途上における混合圧粉体の発熱を防止することはできたが、更めて不均等拡散による膨張が焼結の障害となるので、これを防止するために第 3 元素添加の影響を調べることにした。

アルミニウム青銅の第 3 合金元素として通常添加されるのは Mn, Fe および Ni である。それぞれ -100 メッシュの単体粉を電解銅粉および鋳母 γ_2 (17 wt% Al 含有) 粉と混合し、重量比で $87.5 \text{ Al} + 8.5 \text{ Al} + 4.0 \text{ X}$ (Fe, Mn および Ni) に配合した混合粉末を 6 t/cm^2 の加圧力で成形し、これらの混合圧粉体を試料としてそれぞれ前記と同様に水素気流中で示差熱膨張試験を行なった。Fig. 11 にその結果を示す。図中点線で示した曲線は Fig. 9 の 8.5 wt% Al 含有 Cu- γ_2 擬 2 元素混合圧粉体（成形圧、 6 t/cm^2 ）を比較の便に供したものである。

いま Mn 添加の試料を M, Fe 添加の試料を F, Ni 添加の試料を N, Cu- γ_2 擬 2 元素の試料を S と表示する。Fig. 11 より、 700°C までの加熱では、M, F および N 曲線はともにその膨張量が近似して S よりも低くなっている。M 曲線は 870°C で S の膨張量を凌駕し、恒温焼結においても収縮しないので、M の残留膨張は S よりもかなり大きくなっている。F 曲線も 900°C まで膨張の一路を辿っているが、その量は S の半分位であり、さらに恒

Fig. 11. Differential dilatometric curves of Cu- γ_2 -X (Mn, Fe and Ni) pseudoternary mixed powder compacts (compacting pressure: 6 t/cm^2 , heating rate: 20°C/min).

温保持でもかなり大きな膨張を続けるので、残留膨張は S よりもわずかに小さい程度にとどまる。しかるに N 曲線は 700°C から収縮に転じ、さらに恒温保持で収縮を続ける。したがって残留膨張はきわめて僅少となる。結局 Cu- γ_2 擬 2 元素の不均等拡散による焼結膨張の防止に Ni 添加がもっとも有効であり、Fe はほとんど効果がなく、Mn の添加は逆に有害であることがわかる。

上記の示差熱膨張試験に対応して、焼結中における合金元素の挙動を調べるために、 900°C まで加熱後水焼入れした M, F および N の各試料につき EPMA による反射電子線像および各成分元素の特性 X 線像を観察した。

まず M 試料の Mn K α 線像, Al K α 線像, Cu K α 線像および反射電子線像を Photo. 1 (a), (b), (c) および (d) に示す。(a)~(c) からわかるように Mn, Al および Cu はほとんど均一に分布し、 γ_2 の痕跡はまったく認められない。Photo. (a) 中に示した (1) の部分だけに Mn が残存し、その部分は Photo. (c) で黒点となり、Cu が浸入していないことを示している。しかるに Photo. (b) の Al は地質とほとんど同じ濃度で Mn 地中に拡散分布している。

つぎに F 試料の Fe K α 線像, Al と Cu の特性 X 線像および反射電子線像を Photo. 2 (a), (b) と (c) および (d) に示す。(a) の Fe はほとんど原形をとどめたまま残存

Photo. 1. X-ray scanning images and backscattered electron image for the Cu- γ_2 -Mn pseudoternary mixed powder compact quenched from 900°C .

(a) MnK α X-ray image, (b) AlK α X-ray image, (c) CuK α X-ray image, (d) backscattered electron image.

Photo. 2. X-ray scanning images and backscattered electron image for the Cu- γ_2 -Fe pseudoternary mixed powder compact quenched from 900°C.

(a) FeK α X-ray image, (b) AlK α X-ray image, (c) CuK α X-ray image, (d) backscattered electron image.

Photo. 3. X-ray scanning images and backscattered electron image for the Cu- γ_2 -Ni pseudoternary mixed powder compact quenched from 900°C.

(a) NiK α X-ray image, (b) AlK α X-ray image, (c) CuK α X-ray image, (d) backscattered electron image.

し、その周辺から地質中にわずかに拡散しつつある様相が勾配層の存在により示される。(c)では(a)のFe分中に相当する部分にほとんどCuが認められず、Alは(b)のようにFe中に浸透しているが、内部まで十分に到達していないので、黒色の抜殻が見られる。

最後にN試料の各元素の特性X線像および反射電子線像をPhoto.3(a)~(d)に示す。(a)のNiは γ_2 側(I)へ優先的に拡散し、Cu側(II)へほとんど拡散しないので、地質中でもとのCuおよび γ_2 粒子の形骸を残したNi分布の濃淡を示す。地質中に拡散しきれないNiは主として単体のまま(III)、一部にはAlとの結合体(IV)として残存している。

示差熱膨張試験とEPMAとの結果を総合して拡散の様相を3成分系の不均等拡散に立脚して考察するために、Fig. 12に示すような三成分系の球粒子モデルを掲げて解釈することにした。

Fig. 12(a)は粒子径を同一と見なして、Cuの球粒子と γ_2 の球粒子が互に圧粉されて接した状態を示す。なお2球粒子の径を同一としたのは量的関係を考慮に入れたからである。いまある一定温度で t 時間加熱した場合に不均等拡散により変化した多孔率の増加を P とすれば、 $D_A > D_B$ の場合に次式の関係が成立する⁹⁾。

$$P = 2 \frac{W}{V_0} (\sqrt{D_A} - \sqrt{D_B}) \sqrt{t} \quad (2)$$

ただし、 W : 2球粒子の接触面積、 V_0 : 平均粒子容積

示差熱膨張試験では、圧粉試料を常温から900°Cまで加熱するのに約45分を要しているの、純然と900°Cで1時間保持したわけではないが、すべての試料について加熱条件は一定であるから、一応上式の t を常数と考

Fig. 12. Schematic configuration of spherical particle models for the sintering of Cu- γ_2 and Cu- γ_2 -X (Mn, Fe and Ni) systems.

えると、 V_0 も一定として、 $A=2\sqrt{t/V_0}$ とすれば、Cu- γ_2 系 2 球粒子モデルでは次式が成立する。

$$P=AW(\sqrt{D_{Al}}-\sqrt{D_{Cu}}) \quad (3)$$

さらに、 $AW\sqrt{D_{Al}} \equiv [F(D_{Al})]_{Cu}$ 、 $AW\sqrt{D_{Cu}} \equiv [F(D_{Cu})]_{\gamma_2}$ と書き換えると、

$$P=[F(D_{Al})]_{Cu}-[F(D_{Cu})]_{\gamma_2} \equiv (\Delta F_{Al})_{Cu} \quad (4)$$

これをベクトルの的に表現したのが (a) 図に示されている。

(b) 図の小球は一応 Mn 粒子をあらわすものとする。もちろん粒子径がこのような大小関係をあらわすものではないが、重量比で Cu と γ_2 の 1/12 に配合されているので、Cu と γ_2 の接触面積に比べて Mn 粒子の Cu または γ_2 粒子への接触面積はきわめて小さいことを準定量的に表現してみたのである。実物の Mn 粒子径は Cu や γ_2 の粒子径と同様に V_0 と見なして、Mn の接触面積を w で表現する。

Mn は γ_2 よりも Cu へ拡散しやすいことを予備実験で確かめているので、大部分の Mn が Cu 側へ拡散し、小部分が γ_2 へ拡散する。いずれにしても Mn の拡散は迅速であるから、逆に Mn 側へ拡散する Cu と Al は僅少であり、無視することができる。したがって Cu 側と γ_2 側へ移行する Mn の拡散量の差 $(\Delta F_{Mn})_{Cu}$ によって生ずる多孔率の変化 ΔP_1 は次式で示される。

$$\Delta P_1 \equiv (\Delta F_{Mn})_{Cu} = \frac{w}{V} \{F(D_{Mn})_{Cu} - F(D_{Mn})_{\gamma_2}\} \quad (5)$$

ただし、 $F(D_{Mn})_{Cu}$ および $F(D_{Mn})_{\gamma_2}$ はそれぞれ Cu 粒子および γ_2 粒子へ移行する Mn の量を示す。 $(\Delta F_{Mn})_{Cu}$ は Cu 側へ過剰に移行する Mn 量を示すので、 $(\Delta F_{Al})_{Cu}$ に $(\Delta F_{Mn})_{Cu}$ が加わっただけ多孔率は増加する。総多孔率の増加を P_1 とすれば、

$$P_1 = (\Delta F_{Al})_{Cu} - (\Delta F_{Mn})_{Cu} = P + \Delta P_1 \quad (6)$$

(c) 図の小球は Fe 粒子を示す。Mn と同様な幾何学的関係が成立するものとすれば、Photo. 2(a) および (b) より Fe はほとんど拡散せず、 γ_2 からの Al が Fe に拡散しているに過ぎないので、この Al 量の $(\Delta F_{Al})_{Fe}$ だけ

$F(D_{Al})_{Cu}$ が削減されねばならない。 $(\Delta F_{Al})_{Fe}$ を ΔP_2 とすれば、 ΔP_2 だけ全体の多孔率が減少する。したがって総多孔率の増加 P_2 は次式で示される。

$$P_2 = (\Delta F_{Al})_{Cu} - (\Delta F_{Al})_{Fe} = P - \Delta P_2 \quad (7)$$

(d) 図の小球は Ni 粒子を示すものであり、Photo. 3(a) より、Ni は γ_2 側に拡散し、Cu 側へ拡散しない。Ni の拡散は Mn ほど迅速ではないが、Fe とは比較にならないほど γ_2 中へよく浸透している。この Ni 量の $(\Delta F_{Ni})_{\gamma_2}$ を ΔP_3 とすれば、 $(\Delta F_{Ni})_{\gamma_2}$ だけ $F(D_{Cu})_{\gamma_2}$ に加わるので、 ΔP_3 だけ多孔率は減少せねばならない。したがって総多孔率の増加 P_3 は次式で示される。

$$P_3 = (\Delta F_{Al})_{Cu} - (\Delta F_{Ni})_{\gamma_2} = P - \Delta P_3 \quad (8)$$

(c) と (d) 図を比較する場合、Photo. 3(a) と Photo. 2 (b) を比較すれば、Ni の γ_2 への拡散が広大であり、Al の γ_2 から Fe 中への拡散が僅少であるから、

$$\Delta P_3 > \Delta P_2 \quad (9)$$

$$\therefore P_1 > P_2 > P_3 \quad (10)$$

以上の考察から示差熱膨張試験の結果と X 線マイクロアナライザーの結果とがよく一致して説明される。

V Ni メッキ複合粉を使用した Cu- γ_2 -Ni 擬 3 系系混合圧粉体の焼結特性¹⁰⁾

単体 Ni 粉の添加により Cu- γ_2 擬 2 系系混合圧粉体の昇温途上にあらわれる膨張を著しく抑制することに成功したが、それでもなお焼結後にわずかな膨張を残しているため、Ni の分散をさらに良好ならしめるために、原料の電解銅粉または搗砕 γ_2 粉に無電解 Ni メッキを施した複合粉末を使用することを試みた。

Cu 粉または γ_2 粉の無電解 Ni メッキにはメッキ皮膜中の不純物が少ないヒドラジン還元法¹¹⁾を主として採用し、皮膜中にリンを混入する次亜リン酸還元法¹²⁾は比較に供したに過ぎない。Table 2 にヒドラジン還元浴と次亜リン酸還元浴の組成およびメッキ条件を示す。なお複合粉末中の Ni 含有率をすべて一定の 8 wt% にするには、表中に示すメッキ浴中の理論 Ni 含有率がヒド

Table 2. Chemical composition of baths for electroless plating of Ni on powder particles

(A) Hydrazine dihydrochloride reducing method		(B) Sodium hypophosphite reducing method	
Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	23.8g/L	Nickel chloride (NiCl ₂ ·6H ₂ O)	40g/L
Hydrazine dihydrochloride (HCl·NH ₂ NH ₂ ·HCl)	105 "	Ammonium chloride (NH ₄ Cl)	43 "
Sodium tartrate (Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O)	92 "	Sodium acetate (CH ₃ COONa·3H ₂ O)	85 "
Sodium hydroxide (NaOH)	80 "	Sodium hypophosphite (NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O)	23 "
		Ammonium hydroxide (30%) (NH ₄ OH)	20 "

pH ≈ 12.0, Temperature; 80~90°C, Impurity; Nitrogen and Oxygen (1% under)

pH = 4~6, Temperature; 80°C, Catalyst; Palladium chloride or iron, Impurity; phosphor (10%)

ラジン還元浴では 5.89 g/l, 次亜リン酸浴では 9.88 g/l であるから, Cu 粉を前者では 67.7 g/l, 後者では 113.6 g/l 投入すればよいことになる。γ₂ 粉でも投入量は同じであるが, ヒドラジン還元メッキだけにして, 次亜リン酸還元メッキは行なわなかった。

圧粉体の組成をすべて一定の Cu: Al: Ni=87.5: 8.5: 4.0 (重量比) とするために, Ni メッキ複合 Cu 粉と γ₂ 粉, Ni メッキ複合 γ₂ 粉と Cu 粉をそれぞれ重量比で等量配合した。なお次亜リン酸還元による Ni メッキ層中に約 10%P を含有するので, 混合粉末の組成比は Cu: Al: Ni: P=87.1: 8.5: 4.0: 0.4 となる。しかるにヒドラジン還元浴による Ni メッキ層中には不純物の N と O とが合計 1% 以下であるから, 混合粉中の含有率は 0.04% 以下となり, 無視してもよいと思う。

これらの混合粉を 6 t/cm² の成形圧で圧粉した試料を前と同様の水素気流中で示差熱膨張試験を行なった結果を Fig. 13 に示す。図中ヒドラジン還元 Ni メッキ複合 Cu 粉を使用した試料を (Cu-Ni)_H-γ₂, ヒドラジン還元 Ni メッキ複合 γ₂ 粉を使用した試料を Cu-(γ₂-Ni)_H および次亜リン酸還元 Ni メッキ複合 Cu 粉を使用した試料を (Cu-Ni)_P-γ₂ と記す。なお比較のために Fig. 11 の Cu-γ₂ および Cu-γ₂-Ni の示差熱膨張曲線を併記した。

(Cu-Ni)_P-γ₂ の昇温による膨張は比較的大きく, Cu-γ₂ の曲線に接近する。また Cu-(γ₂-Ni)_H の膨張は Cu-γ₂-Ni をわずかに凌駕し, 有効な結果は得られなかったが, (Cu-Ni)_H-γ₂ だけは 600°C から収縮し, 900°C で 1 時間焼結後常温まで冷却すると, もとの圧粉体よりも収縮していることがわかり, はじめて有効な結果が得られた。なお (Cu-Ni)_H-γ₂ は圧粉性が他のものより劣り, 圧粉密度が低いために収縮するのではないかという疑念を抱き, 圧粉密度を揃えるために 7.5 t/cm² の成形圧力で圧粉した試料を同様の示差熱膨張試験で測定してみても, やはり収縮することが確認された。

Fig. 13. Differential dilatometric curves of Cu-γ₂, (Cu-Ni)_P-γ₂, Cu-γ₂-Ni, Cu-(γ₂-Ni)_H and (Cu-Ni)_H-γ₂ mixed powder compacts during up to 900°C and isothermal holding at 900°C for 60 min. (compacting pressure: 6 t/cm², heating rate: 20°C/min).

各試料の圧粉密度と焼結密度とを比較して Table 3 に示す。(Cu-Ni)_H-γ₂ だけが圧粉密度より焼結密度が高くなっているが, 他の試料はすべて焼結密度が圧粉密度より低くなっている。就中成形圧力 7.5 t/cm² の (Cu-Ni)_H-γ₂ では最高の焼結密度を示す。これらの傾向は示差熱膨張試験の結果とよく対応する。

(Cu-Ni)_P-γ₂ の昇温膨張が大きいのは P の影響と思われるが, (Cu-Ni)_H-γ₂ が収縮し, Cu-(γ₂-Ni)_H が膨張する理由がわからないので, Fig. 12 にならって, 2 球粒子モデルを使用して考察してみる。Fig. 14 の (a) は (Cu-Ni)_H-γ₂ 系, (b) は Cu-(γ₂-Ni)_H 系を示す。

(a) の Ni は, Fig. 12(d) の単体 Ni 粉添加の場合と同様に, Cu 側よりも γ₂ 側へ移行せんとする趨勢にある。しかるに Ni は Cu 側に存在するので, Ni と Cu は協動して γ₂ へ拡散する。しかも単体 Ni 粉の場合より

Table 3. Green and sintered densities of Cu-Al-Ni ternary mixed compacts

Mixed powder compacts	Compacting Press. (t/cm ²)	Green density (Density ratio)	Sintered density (Density ratio)
Cu-γ ₂ (Cu-8.5 wt% Al)	6.0	6.30 g/cm ³ (84.2%)	5.86 g/cm ³ (78.3%)
Cu-γ ₂ -Ni (Cu-8.5 Al-4 Ni)	6.0	6.32 (84.5)	6.15 (82.2)
(Cu-Ni) _P -γ ₂ (Cu-8.5 Al-4 Ni-0.4 P)	6.0	6.13 (81.9)	5.89 (78.7)
Cu-(γ ₂ -Ni) _H (Cu-8.5 Al-4 Ni)	6.0	6.34 (84.7)	6.14 (82.0)
(Cu-Ni) _H -γ ₂ (Cu-8.5 Al-4 Ni)	6.0	6.06 (81.0)	6.18 (82.6)
	7.5	6.31 (84.3)	6.51 (87.0)

Sintering temperature; 900°C, Sintering time; 60 min.

Fig. 14. Schematic configuration of spherical particle models for the sintering of (Cu-Ni)_H-γ₂ and Cu-(γ₂-Ni)_H systems.

γ₂ への接触界面は増大しているから、界面増加による $(\Delta F_{Ni})_{\gamma_2}$ の増加分を $(\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2}$ とする。また γ₂ 中の Al が Cu 側へ拡散するには、Ni メッキ皮膜が障壁となるので、 $[F(D_{Al})]_{Cu}$ は $[\Delta F(D_{Al})]_{Cu}$ だけ減少する。いま多孔率の増加を P_4 とすれば、次式のようになる。

$$P_4 = P_3 - \{[\Delta F(D_{Al})]_{Cu} + (\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2}\} \quad (11)$$

(Cu-Ni)_H-γ₂ で膨張が認められない場合には $P_4 = 0$ になることが必要条件であり、次式の関係が成立する。

$$P_3 = [\Delta F(D_{Al})]_{Cu} + (\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2} \quad (12)$$

すなわち Ni の γ₂ への拡散量の増加と Ni 皮膜の障壁により減少した Al の拡散量との和が Cu-γ₂-Ni 系の多孔率増加 P_3 に等しくなったために、(Cu-Ni)_H-γ₂ が焼結により収縮したものと解釈する。

(b) では Ni が γ₂ 側にあり、接触面積および接触条件も (a) の場合より良いので、その Ni 拡散量増加分を $(\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2}$ とする。また γ₂ 中の Al は Ni の移行に伴うから、Cu への拡散には大した影響がなく、逆に γ₂ 中へ拡散する Cu は Ni 皮膜が障壁となり、本来の $[F(D_{Cu})]_{\gamma_2}$ よりも $[\Delta F(D_{Cu})]_{\gamma_2}$ だけ減少する。いま多孔率の増加を P_5 とすれば、次式が成立する。

$$P_5 = P_3 + [\Delta F(D_{Cu})]_{\gamma_2} - \{(\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2} + (\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2}\} \quad (13)$$

実験結果では $P_5 > P_3$ であるから

$$[\Delta F(D_{Cu})]_{\gamma_2} > (\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2} + (\Delta F_{Ni})'_{\gamma_2} \quad (14)$$

すなわち γ₂ の Ni 皮膜障壁により妨害されて変化した Cu の拡散減少量が、メッキにより単体の場合より促進された Ni の拡散増加量を凌駕するために、Cu-(γ₂-Ni)_H の膨張が Cu-γ₂-Ni の膨張よりも大きくなったものと解釈される。

VI 結 言

Cu-Al 2 元系混合圧粉体の昇温途上 548°C の共晶温度より γ₂ 生成による発熱およびそれに伴う膨張が出現し、焼結の障害となることがわかった。アルミニウム青銅焼結合金の実用化を妨げた最大の原因はこの発熱であると考えられる。

発熱を防止するために Cu-γ₂ 擬 2 元系混合圧粉体による焼結を試みたが、昇温途上不均等拡散による膨張が出現して焼結を妨害し、新なる障害に逢着した。しかるに第 3 元素として Ni を添加することによりこの膨張を著しく軽減することが可能となり、その原因を 3 元系不均等拡散の解析から解釈した。さらに Ni の拡散を容易にする対策として、無電解 Ni メッキ複合 Cu 粉と γ₂ 粉の混合圧粉体を焼結することにより昇温過程の膨張を完全に阻止し、密度の高いアルミニウム青銅焼結合金を製造しうる端緒を築き、実用化への燭光を見出すことに成功した。

なお実用化に必要な機械的性質および含油軸受性能についてもきわめて満足すべき結果が得られているが、研究論文として更めて披露する所存である。

最後に本研究に終始協力された横田勝助手の努力を衷心より感謝する次第である。

文 献

- 1) 三谷, 横田: 日本金属学会誌, 33 (1970), 902.
- 2) 三谷裕康: 粉体および粉末冶金, 8 (1961), 43.
- 3) 三谷, 庄司: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 152.
- 4) O. Kubaschewski and E. L. L. Evans: "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, New York, (1958), 197.
- 5) たとえば, 仁田勇: X 線結晶学(上), 丸善, (1959), 406.
- 6) 三谷, 横田: 日本金属学会誌, 35 (1971), 1171.
- 7) M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", (2nd. Ed.), McGraw-Hill Book Co., (1958), 84.
- 8) B. Ya. Pines and A. F. Sirenko: J. Tech. Phys., USSR 29 (1959), 653.
- 9) G. C. Kuczynski: "Sintering and Related Phenomena", Gordon and Breach, Science Publishers, New York, (1967), 685.
- 10) 三谷, 横田: 日本金属学会誌, 36 (1972), 1189.
- 11) 石橋知: 無電解メッキ, 朝倉, (1968), 67.
- 12) 三谷, 庄司, 神戸: 金属表面技術, 17 (1966), 379.