研究

Al-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程について*

三 谷 裕 康**・永 井 宏**

Hiroyasu Mitani and Hiroshi Nagai: On the Sintering Process of Al-Cu Binary Mixed Powder Compacts.

The sintering process of Al-Cu 4wt% binary mixed powder compacts was investigated by the vertical dilatometer. The compacts expand rapidly with large pore generation at the eutectic temperature of 548°C. The amount and velocity of the expansion depends considerably on the sintering temperature, compacting pressure and particle size. However, the amount of the shrinkage does not depend on the compacting pressure and particle size, but on the sintering temperature or the amount of the liquid phase.

In order to observe the process of the expansion and pore generation plainly, the synthetic sintering experiments using the pressed wire model with 0.16 mmφ Al wires and 0.15 mmφ Cu wires were carried out at 600°C. Cu penetrates rapidly in the horizontal direction against the compacting direction. However, the amount of the expansion in the compacting direction is much larger than in the horizontal direction. On the other hand, the pores are not observed at the initial positions of Cu wires, but at the boundaries between the Al wires in which Cu diffused and those in which Cu didn't diffuse. (Received May 14, 1973)

I 緒 言

アルミニウムの軽量さ、耐食性、良導電性および良伝熱性等の優れた性質を、粉末冶金の分野でも活用することを目的として、Al-Cu 系焼結材料が以前より研究され¹⁻⁷⁾、製造上の種々の問題点も解決されつつあり、近年その使用量も次第に増大してきている。

Al-Cu 系焼結材料を製造する場合、Al-Cu 2 元合金粉末を焼結するよりも、Al 粉末と Cu 粉末との混合圧粉体を焼結した場合に、優れた機械的性質を示す²⁾のであるが、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程においては、Al-Cu 2 元系の共晶温度 548°C において共晶液相が出現し、液相の出現に伴う急激な膨張過程と液相焼結による収縮過程とが共存しており、それらが焼結材料の寸法精度および機械的性質に大きな影響を及ぼすものと考えられる。したがって、Al-Cu 系焼結材料の製造過程において、寸法精度および機械的性質を制御するためには、膨張過程および液相焼結過程に影響を及ぼす諸因子を的確に把握する必要があるが、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程とくに膨張過程についての詳細な研究⁷⁾は少なく、検討すべき点が多く残されている。

本研究では、縦型膨張試験機を用いて寸法変化の点から、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程を検討すると

もに、Al 線と Cu 線を用いたモデル実験によって、空孔形成過程および膨張過程について検討した。

II 実験方法

II-1 寸法変化

本実験では、差動トランスを用いた縦型膨張試験機を製作し、Al-Cu 4 wt% 2 元系混合圧粉体の焼結過程における寸法変化を連続的に測定した。使用した縦型膨張試験機の概略図を Fig. 1 に示す。図中差動トランスの中軸①および試料の寸法変化を差動トランスに伝える透明石英管②は、バネ③によって吊られており、試料にかかる荷重を可能な限り少なくしてある。試料にかかる荷重は、実験開始時約 100 mg であり、温度の上昇に伴う試料の膨張によって次第に増加し、最大膨張時には約 500 mg となる。しかしながら、実験開始時に試料と石英管②とを接触させないように差動トランス位置を調節し、所定の温度まで昇温したとき試料の熱膨張によって初めて接触を開始して、荷重がかかり始めるようにした場合の膨張収縮曲線が上記の場合とまったく差異が見られなかつ

* 昭和47年5月本協会秋季大会にて発表、昭和48年5月14日受理

** 大阪大学工学部冶金学教室、吹田市山田上

Fig. 1. Schematic diagram of dilatometer.

たことから、この程度の荷重が本実験結果に及ぼす影響はほとんどないものと考えられる。

原料に供した Al 粉末および Cu 粉末はともにアトマイズ粉であり、Cu 粉末は露点 -45°C の水素雰囲気中 400°C で 6 時間還元したものを使用した。本実験では、Al 粉末粒子サイズを $-100+145$ メッシュ一定とし、Cu 粉末粒子サイズ、圧粉圧力および焼結保持温度を変化せしめ、焼結過程での寸法変化に及ぼすそれらの影響を検討した。膨張試験に供した Al-Cu 4 wt% 2 元系混合圧粉体試料は、 $5 \times 10 \times 50$ mm の圧粉体より切り出した $5 \times 5 \times 25$ mm のものであり、寸法変化の測定はすべて圧粉方向に垂直な方向について行なった。加熱条件は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で所定の温度まで昇温し、所定の温度で 2 時間保持してその間の寸法変化を連続的に測定した。また測定はすべて 10^{-5} mmHg の真空中で行なった。

II-2 モデル実験

Al-Cu 2 元系混合圧粉体の膨張過程、孔形成過程および収縮過程を 2 次元的に観察するため、 $0.16 \text{ mm}\phi$ の Al 線および $0.15 \text{ mm}\phi$ の Cu 線を用いてモデル実験を行なった。Kuczynski ら⁸⁾は、スプールに細線を巻く方法により、種々の 2 元系についてモデル実験を行なっているが、本実験ではモデルをより圧粉体の状態に近づけるため、以下のようなモデル試料を作成した。Fig. 2 に示すごとく、Cu 含有率が約 4 wt% になるような割合で Al 線と Cu 線とを束ね、Al 箔で周囲を被ったものを Al 粉末中に埋め込み、 $2 \text{ t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮した。このようにして作成したモデル試料を、上記の実験と同様 10^{-5} mmHg の真空中 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 600°C まで昇温し、 600°C で所定の時間保持した後急冷し、その断面を光学

Fig. 2. Preparation of Al-Cu wire model

顕微鏡で観察して、反応状況および寸法変化を測定した。なお Al 線はリン酸とクロム酸の混酸で表面を清浄にしたものを、Cu 線は露点 -45°C の水素雰囲気中 400°C で 6 時間還元したものを使用した。

III 実験結果および考察

III-1 寸法変化

$-100+145$ メッシュの Al 粉、 $-200+250$ メッシュの

Fig. 3. Dilatometric curves for the Al-Cu 4% binary mixed powder compacts.

Fig. 4. Phase diagram of Al-Cu binary system.

Photo. 1. Microstructure of Al-Cu binary mixed powder compacts sintered at 600°C. ($\times 50$)

Cu 粉を 2t/cm^2 の圧力で圧粉成型した Al-Cu 4wt% 混合圧粉体を 10°C/min の昇温速度で $540^\circ\text{C}\sim 630^\circ\text{C}$ まで昇温し、所定の温度で 2 時間保持した場合の寸法変化を Fig. 3 に示す。試料は昇温に伴い、Al の熱膨張係数にはほぼ一致して膨張するが、共晶温度 548°C に到達すると急激な膨張が加わり、一定温度に保持したのちも膨張は継続する。焼結保持温度が共晶温度以下の 540°C では、Fig. 4 に示した Al-Cu 2 元系平衡状態図より明らかなように、液相の発生がないため大きな膨張も収縮も示さず、焼結の進行はほとんど見られない。焼結保持温度が共晶温度 548°C 以上では、高温ほど Al と Cu との反応および拡散が速くなるため、液相の増加速度および浸透速度が大になり、高温になるほど膨張速度が大となる。しかしながら、膨張量が最大値に到達した後の傾向には、 590°C 以下と 600°C 以上とで顕著な変化が見られる。すなわち、 590°C 以下では最大膨張量に達した後、ほとんど収縮を示さないのに対し、 600°C 以上では焼結保持温度が高温になるほど、早期にしかも急激な収縮を示す。一例として、 600°C における膨張過程に対応して、 600°C で 0, 3, 6, 9, 12 および 15 分間保持した場合の光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。Photo. 1 および Fig. 3 に示した 600°C における膨張収縮曲線との対比より、液相が Al 粒中へ急激に浸透して行く過程に対応して急激な膨張を示すのであるが、最大膨張時では Photo. 1 (f) に見られるように、ほとんど均一な組織および液相の分散が見られ、最大膨張時には、ほぼ平衡に近い状態に達しているものと考えられる。すなわち、高温ほど Al と Cu との反応および拡散が速いであるため、短時間で平衡に

近い状態（最大膨張に達した状態）に到達し、膨張量が最大値に達した後は、各焼結保持温度における平衡に近い状態で存在する液相により、焼結が進行するものと考えられる。したがって、焼結保持温度が $548^\circ\text{C}\sim 580^\circ\text{C}$ の温度範囲では、Fig. 4 の平衡状態図より明らかなように、平衡状態で Cu は α 相中に完全に固溶されて液相が消滅してしまうため、液相焼結による収縮を示さない。一方、 590°C 以上においては、平衡状態においても液相が共存し、液相焼結による収縮を示すことが予想され、高温ほど Al および Cu の拡散速度が大であるため、短時間で平衡に近い状態に到達し、しかも高温ほど共存する液相量が多いのであるから、高温になるほど早期にしかもより急激な収縮を示すことは理解される。しかしながら、Fig. 3 に見られるように、焼結保持温度 590°C においては最大膨張量に達した後はほとんど収縮を示していない。これは 590°C の最大膨張時において存在する液相量がきわめてわずかであり、液相焼結に寄与しないため収縮を示さないものと考えられる。しかしながら、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の加熱過程においては、拡散の進行に伴い固相の組成および液相量が刻々変化するものであり、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の膨張過程を明らかにしようとする場合、固相の組成および液相量の変化と膨張量との関係を明らかにする必要があるため、これらの点については今後詳細な検討を行なう計画である。

上記のように、共晶温度 548°C から出現する液相は、Fig. 3 に見られるような大きな膨張の原因となるが、液相焼結によって焼結が著しく促進されるため、液相の出現は除き得ないものであり、焼結材料の寸法精度および

機械的性質を制御しようとする場合、液相の挙動と膨張過程との関連を明確に把握する必要がある。したがって、以後の実験は最も大きな膨張と収縮の両者を観察することが可能な焼結保持温度 600°C で行ない、寸法変化に及ぼす圧粉圧力および粉末粒子サイズの影響を検討した。

Al 粉末および Cu 粉末の粒子サイズを上記と同様一定にして、圧粉圧力を $2\sim 5\text{ t/cm}^2$ の範囲で4段階に変化させた場合の膨張収縮曲線を Fig. 5 に示す。圧粉圧力の増大に伴って、Al と Cu との接触面積が増大するとともに、Al 粉末表面の酸化皮膜の破壊が増大するため、Al と Cu との反応が速くなり、膨張速度および最大膨張量は増大するが、上述のごとく膨張量が最大値に達した時点で圧粉体はすでに平衡に近い状態に達しているものと考えられ、試料中に存在する液相量は圧粉圧力に関係なくほぼ一定と考えられるので、最大膨張量に達した後の収縮過程にはほとんど差異が見られない。

Fig. 6 に、圧粉圧力を 2 t/cm^2 、Al 粉末の粒子サイズ

Fig. 5. Dilatometric curves for the Al-Cu 4% binary mixed powder compacts.

Fig. 6. Dilatometric curves for the Al-Cu 4% binary mixed powder compacts.

を $-100+145$ メッシュ一定とし、Cu 粉末の粒子サイズを $-200\sim -325$ メッシュまで4段階に変化させ、 600°C で2時間保持した場合の膨張収縮曲線を示す。Cu 粉末の粒子サイズが微細になるに伴い、Al と Cu との接触面積が増大するため、膨張速度および最大膨張量は増大するが、この場合にも収縮過程には大きな差異が見られず、収縮過程は焼結保持温度における平衡状態で存在する液相量によって決定されるものと考えられる。

以上のように、Al-Cu 2 元系混合圧粉体の焼結過程においては、共晶液相の出現と同時に圧粉体は大きな孔の形成を伴って急激に膨張し、その膨張速度および膨張量は焼結保持温度、粉末粒子サイズおよび圧粉圧力によって大きく異なるが、一方収縮過程は、平衡状態で存在する液相量すなわち焼結保持温度によってほぼ決定されるものと考えられる。しかしながら、膨張および収縮過程は昇温速度および焼結雰囲気露点等により著しく影響されることが予想され、特に焼結雰囲気露点の影響については、今後さらに詳細な検討が必要であるが、本実験におけるように、昇温速度および焼結雰囲気を一定とした場合、Al-Cu 2 元系焼結体の寸法精度に大きな影響を及ぼすものは、主としてこの膨張過程であると考えられる。したがって、Al と Cu との反応過程を2次的に観察することによって、この膨張過程および空孔形成過程を明らかにすることを目的として、次に Al 線と Cu 線を用いたモデル実験を行なった。

III-2 モデル実験

Photo. 2 (a)~(b) は、 $0.16\text{ mm}\phi$ の Al 線と $0.15\text{ mm}\phi$ の Cu 線を用いて、 600°C で $0\sim 20$ 分間保持した場合の光学顕微鏡写真である。Photo. 2 (a) は、Al 線と Cu 線とを束ねて 2 t/cm^2 の圧力で圧縮した状態を示しており、Al 線および Cu 線は空隙を埋めるように変形して大きな空隙は見られず、上記の圧粉体試料の場合に近い状態であると考えられる。なお Photo. 2 中に見られる渦状の組織は、細線モデル試料の周囲に巻いた Al 箔であり、圧縮時に変形したものである。Photo. 2 (b)~(f) に見られるように、 600°C での保持時間の延長に伴い、Cu は Al との反応によって液相を形成しつつ、Al 線中へ急速に侵入していくのであるが、Cu の侵入速度は方向性を有しており、圧縮方向に比して圧縮方向に垂直な方向に特に顕著である。すなわち、まず垂直方向へ急速に侵入した後、圧縮方向へ緩やかに広がるが、その範囲はわずかである。また Photo. 2 (c) で特に明確に見られるように、Cu の侵入領域は Al 線の境界で明確に区別されており、Al 線表面の酸化皮膜が Al と Cu の反応拡散によって大きな障壁になっているものと考えられる。のみならず、Photo. 2 (c) 中矢印で示した部分すなわち Cu が拡散した領域と拡散していない領域との境界から空孔が発生し、

Photo. 2. Microstructures of the Al-Cu binary wire model. ($\times 25$)

Photo. 2 (c)~(h) に見られるように、焼結時間の経過に伴って、周囲の小さな空孔を吸収しながら急速に成長し、大きな空孔に発達する。一方、もと Cu 線のあった位置は、Al と Cu の拡散によって周囲と同一の組成になっているにもかかわらず、矢印を示したように形骸が明確に残存しており、興味ある現象であるが、この理由は明らかでない。

モデル試料の焼結前後における Al 線間距離の変化を、圧縮方向およびそれに垂直な方向について測定した結果を Fig. 7 に示す。圧縮方向での膨張速度および膨張量は垂直方向に比して著しく大であるが、両方向とも約 10 分まで膨張量を増し、約 10 分で最大膨張量に到達した後、膨張量は緩かに減少し始め、焼結が進行していることを示している。膨張量が増大していく過程は、Photo. 2 (b)~(e) に見られるように、空孔の形成および

成長を伴いながら Cu の拡散領域が急速に拡大していく過程に相当し、Fig. 7 に見られる圧縮方向と垂直方向での膨張速度および膨張量の大きな差異は、Photo. 2

Fig. 7. $\Delta l/l_0$ vs time for the Al-Cu binary wire model.

(b)~(e) に見られる Cu の侵入速度の著しい差異に起因するものと考えられる。最大膨張量を示す状態から膨張量が減少して行く過程は、Photo. 2 (f)~(h) に相当しており、Photo. 2 (f) では Al 線の焼結による粒成長が部分的に見られるが、膨張過程と収縮過程とが共存した状態であり、最大膨張量を示している。一方 Photo. 2 (g)(h) (15, 20 分) になると明らかな焼結による粒成長が見られ、Al 線間に存在する液相によって焼結が進行して行く過程がわかる。

Al-Cu 4 wt% 混合圧粉体およびモデル試料の圧粉方向に垂直な方向での寸法変化を Fig. 8 に示す。粉末粒子サイズ、表面状態等が異なるので、膨張量、膨張速度および収縮量が異なっており、直接比較することはできないが、ほぼ一致した傾向を示しており、モデル実験の結果より混合圧粉体試料における空孔形成過程および膨張過程を定性的に理解することができる。しかしながら、空孔形成機構および膨張機構を明らかにするには、液相の挙動および Al, Cu の拡散過程をさらに詳細に追究する必要がある。

一方モデル試料における膨張量が圧縮方向および垂直方向で著しく異なるが、これは混合圧粉体試料の焼結前後における寸法変化が圧縮方向と垂直方向とで著しく異なるという川北¹⁾および Dudas⁵⁾の実験結果と一致した傾向を示しており、圧粉時における粉末粒子の変形方向あるいは Al 表面における酸化皮膜の破壊程度の差異に起因するものであると考えられる。しかしながら、この現象は Al-Cu 2 元系焼結材料の寸法精度および機械的性質を制御しようとする場合、きわめて重要な因子となるばかりでなく、膨張機構を明確にしようとする場合、大きな指針になるものと考えられるので、膨張過程の異方性については、今後さらに詳細な検討を行なう計画である。また空孔の形成および成長過程は、Al および Cu 線サイズによって著しく異なることが予想されるので、混合圧粉体の場合と対比して精密な検討が必要である。

Fig. 8 $\Delta l/l_0$ vs time for the horizontal direction of the Al-Cu mixed powder compacts and the wire model.

IV 結 言

(1) Al-Cu 4 wt% 2 元系混合圧粉体の焼結過程における寸法変化を、縦型膨張試験機により連続的に測定し、寸法変化に及ぼす焼結保持温度、圧粉圧力および粒子サイズの影響について検討した。

Al-Cu 4 wt% 2 元系混合圧粉体は、共晶温度 548°C からの液相の出現に伴い急激な膨張を示し、その膨張速度および膨張量は焼結保持温度、圧粉圧力および粉末粒子サイズによって異なるが、収縮過程は試料中に存在する液相量すなわち焼結保持温度によってほぼ決定される。

(2) Al-Cu 2 元系混合圧粉体の膨張過程および空孔形成過程を 2 次的に観察するため、0.16 mmφ の Al 線と 0.15 mmφ の Cu 線を用いたモデル実験を試みた。Al と Cu の反応拡散過程は方向性を有しており、圧縮方向に垂直な方向への Cu の侵入が著しく速かであるが、膨張量および膨張速度は垂直方向に比して圧縮方向が著しく大きい。

また空孔の発生は Cu のあった位置ではなく、Cu が拡散した Al 線と拡散していない Al 線との境界すなわち Al 線間の接触が良好でないと考えられる位置に発生し、時間の経過とともに周囲の小さな空孔を吸収しながら急速に成長する。しかしながら、空孔の発生および成長過程は Al 線および Cu 線のサイズおよび圧縮圧力によって、著しく異なると考えられるので、今後さらに詳細な検討を行なう計画である。

終わりに本研究に協力された、当時の研究生福原幹夫工学士および卒研究生細尾寛工学士に深甚の謝意を表するとともに、Al および Cu 線を提供してくださいました住友電気工業株式会社および Al 粉末を提供してくださいました東洋アルミニウム株式会社に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 川北, 本吉, 小野田, 岩城: 住友電気, 91号 (1966), 115.
- 2) T. Watanabe and K. Yamada: Int. J. Powder Metallurgy, 4 (1968), 37
- 3) P. E. Matthews: Int. J. Powder Metallurgy, 4 (1968), 39
- 4) P. E. Matthews: Int. J. Powder Metallurgy, 5 (1969), 59
- 5) J. H. Dudas and W. A. Dean: Int. J. Powder Metallurgy, 5 (1969), 21
- 6) 川北, 小野田, 岩城: 住友電気, 99号 (1969), 85.
- 7) F. J. Esper and G. Leuge: Powder Metallurgy Int., 3 (1971), 123.
- 8) 例えば G. C. Kuczynski and B. H. Alexander: J. Appl. Physics, 22 (1951), 344.