研究

Cu-Si系混合圧粉体の焼結過程*

塚本 雄二**, 山崎 憲一***
本間 健二郎****, 葉山 房夫**

Yuji Tsukamoto, Kenichi Yamazaki, Kenjiro Honma and Fusao Hayama: Sintering Process of Copper and Silicon Mixed Powder Compacts.

The sintering process of Cu-Si mixed powder compacts was studied by dilatometric and microscopic examination, E.P.M.A. and X-ray diffraction. The sintering process depended on the particle size of added Si powder. The results obtained for Cu-5wt%Si compacts were summarized as follows:

(1) An intermediate η phase (Cu_3Si) was produced by solidus diffusion at about 675°C , where an expansion was observed in the Cu-5wt%Si compact with a small particle size Si powder (-250 mesh), and this is due to the pore formation in the vicinity of the interfaces between Si particles and Cu matrix. This rapid diffusion was the first stage leading to homogenization. In consequence, a uniform structure was formed in the Cu-Si compacts with small size Si particles after sintering even at 700°C .

(2) The expansion due to Kirkendall effect was not observed in the Cu-5wt%Si compact with large size Si particles ($-100+150$ mesh). In this specimen, however, an abrupt expansion occurred at 835°C , and it was caused by the penetration of eutectic ($\text{Si}+\eta$) liquid into interface between Cu particles, leaving pores at the sites where Si particles were located. Afterwards, a homogenization process proceeded in the region filled with eutectic liquid.

(Received January 30, 1984)

I 緒 言

著者らは含油軸受や焼結摩擦材に広く用いられている青銅基地に代わり得るものとして Cu-Si 系焼結材料に着目し、その摩擦摩耗特性を検討してきた¹⁾。Fig. 1 は種

Fig. 1 Variation in specific wear rate of Cu-Si sintered compacts as a function of the silicon content. S and L mean added Si particle size of -250 mesh and $-100+150$ mesh, respectively. Sintering was performed at the shown temperatures for 30 min.

々の粒度の Si 粉を添加した Cu-Si 系焼結体の比摩耗量と Si 添加量の関係を示している。 -250 mesh の Si 粉 (以下, Si 微粉と略す.) を添加した試料はその焼結温度に関係なく 4% Si 添加で比摩耗量が急増し、鑄造材とは同様の摩耗特性を有する。なお、鑄造材の金属組織は Fig. 2 に示した平衡状態図²⁾に準じており、4%以上の Si を添加した鑄造材は ($\alpha+\delta$) の共析組織を有している。 $-100+150$ mesh の Si 粉 (Si 粗粉) を添加した焼結体の摩耗特性は焼結温度に依存し、 700°C 焼結体は Si 添加量とは無関係にほぼ一定の比摩耗量を示すのに対して、 850°C 焼結体は鑄造材に類似した摩耗特性を示している。これらの結果は Cu-Si 系圧粉体の焼結過程が Si 粉の粒度、焼結温度によって変化することを示唆している。そこで、本研究では Cu-Si 系混合圧粉体の焼結過程を熱膨張測定、EPMA 分析、X線回折及び組織観察などにより解析した。

* 昭和58年5月本協会春季大会にて発表、昭和59年1月30日受理。

** 早稲田大学理工学部金属工学科 〒160 新宿区大久保3-4-1

*** 早稲田大学大学院(現在: 日揮(株))

**** 早稲田大学(現在: 日商岩井(株))

Fig. 2 Phase diagram of Cu-Si system²⁾.

II 実験方法

純度99%のSi微粉(−250 mesh)とSi粗粉(−100+150 mesh)をそれぞれ電解銅粉CE15に対して2~5 wt%添加, 混合した後に圧力 3 t/cm² で 5×5×15 mm の圧粉体に圧縮成形した。

実験の主体は示差熱膨張試験であり, 熱膨張試験の条件は昇温速度 15°C/min, 保持温度 700°C, 820°C 及び 850°C, 保持時間 30 min, 純化水素雰囲気(露点 −15°C)である。この条件下で前述の圧粉体を焼結し, それらの寸法変化を測定する。なお, 特異な寸法変化を示した試料に関しては所定の温度から急冷した試料を作製し, その温度での拡散状態を観察した。この急冷過程において試料は室温まで 20~30 sec で冷却されることから, 急速に進行する相変態を除けば, 急冷試料は高温での焼結状態を保持していると考えられる。

III 実験結果

III-1 寸法変化曲線

Fig. 3 に Si 微粉添加試料(以後 Si 微粉 2 wt%試料を 2S, 以下同様に 3S, 4S と呼ぶことにする。)を 700°C で焼結した場合の寸法変化曲線を示す。比較試料として

Fig. 3 Dilatometric curves of pure Cu compact (PC) and Cu-Si mixed powder compacts (2S, 3S, 4S and 5S) during sintering.
Particle size of admixed Si Powder: −250 mesh. 2S means the Cu-2wt%Si mixed powder compact.

純銅の溶製材と圧粉体(PC)の結果も併記した。すべての圧粉体は常温から 300°C まで溶製材にほぼ平行な膨張を示し, 約 300°C で変曲点を示した後にさらに膨張を持続する。その後各試料は 610~670°C で最大膨張量を示した後, 収縮に転じている。収縮開始温度と最大膨張量は Si 添加量に依存し, Si 添加量の増加にしたがって両者はともに低下する。収縮を開始した 2S と 3S はその後 PC と同様に温度保持期間を通して収縮し続けるが, 4S と 5S は約 675°C で膨張現象を示した後に収縮する。この膨張現象は 5S においてより顕著である。Si 微粉添加試料を 820°C で焼結した場合の寸法変化曲線はすべての圧粉体において最終収縮量が 700°C 焼結におけるそれよりも大きいという点を除けば Fig. 3 の 700°C の寸法変化と同様であることから省略した。

Fig. 4 に Si 粗粉添加試料(2L, 3L……と呼ぶことにする。)を 700°C で焼結した際に得られた寸法変化曲線を示す。室温から 300°C まで Si 微粉試料と同様に溶製材とほぼ平行に膨張し, 300°C で変曲点を示した後にさらに膨張を続ける。最大膨張量と収縮開始温度に及ぼす Si 添加量の影響は若干認められるものの, 最大膨張量の減少や収縮開始温度の低温側への移行の程度は Si 微粉添加試料に比較して著しく小さい。その後の昇温過程においては前述した 5S のような膨張現象は認められず,

Fig. 4 Dilatometric curves of pure Cu compact (PC) and Cu-Si mixed powder compacts (2L, 3L, 4L and 5L) during sintering.
Particle size of admixed Si powder: −100+150 mesh. 2L means the Cu-2wt%Si mixed powder compact.

Fig. 5 Dilatometric curves of Cu-Si mixed powder compacts during sintering.

Particle size of admixed Si Powder: $-100+150$ mesh

PC とほぼ同一の収縮率, 収縮量を示している. Fig. 5 は Si 粗粉添加試料を 850°C で焼結した場合の寸法変化曲線である.

約 670°C の温度で収縮を開始した各 Si 粗粉添加試料は PC と同一の収縮率で収縮するが, 約 825°C から急速な収縮が始まる. そして, この収縮が始まる直前に 4L と 5L は拡大図に示すように急激な膨張を示す. 急速な収縮現象は保持開始の 850°C まで続くが, 温度保持期間にはいると, Si 添加量が増加するにつれて収縮量は減少し, 4L と 5L では緩やかな膨張現象が認められる.

以上各試料についてその寸法変化曲線の特徴を説明してきた. Photo. 1 は最も特徴的な変化を示した各 Si5wt% 添加試料の焼結終了後の金属組織である. 5S の 700°C と 820°C 焼結体の組織は前者において粒度の大きな若干の Si 粒子が原形をとどめている点を除けばほぼ同様

Photo. 1 Photomicrographs showing the structures of Cu-5wt%Si sintered compacts.

(a) 5S, 700°C (b) 5S, 820°C (c) 5L, 700°C (d) 5L, 850°C

の状態にあり, 700°C 焼結においてもかなりの合金化が進行している. 5L は焼結温度によって組織が異なり, 5L 700°C 焼結体では銅基地と Si 粒子を明瞭に区別できるのに対して, 850°C 焼結体では Si 粒子が消失し大きな気孔となり, その周辺に合金相が形成されている. このような気孔の形成は液相の発生を暗示している.

III-2 急冷試料の観察

Fig. 3, 5 に示したように 5S と 5L 試料は特異な寸法変化を示し, 前者で 675°C , 後者では 825°C 付近で生じる膨張現象が Cu-Si 系圧粉体の焼結過程を知るうえで重要と考え, その膨張が生じる前後の温度から急冷試料を作製し, それらを詳細に観察した.

5S 急冷試料の組織を Photo. 2 に示す. 急冷開始温度は収縮の始まる a 点 (610°C), 膨張現象の開始する b 点 (675°C), 膨張の極大 c 点 (700°C), 膨張が終了する d 点 (700°C , 4 min 保持), 再収縮の過程にある e 点 (700°C , 10 min 保持) である. 同時に各試料の X 線回折結果も示したが, これは特定の拡散相についての微少 X 線回折によるものではなく, 試料全体についてのマクロ的な回折結果であるために, 微量の拡散生成物は同定されない. a 点ではその X 線回折結果が示すように Cu と Si は未拡散の状態で存在している. しかし, b 点では微細

Photo. 2 Photomicrographs showing the structures of Cu-5wt%Si(5S) sintered compacts after rapid cooling from various temperatures. The phases produced during sintering were identified by the X-ray diffraction method.

Particle size of admixed Si Powder: -250 mesh

Photo. 3 Photomicrographs showing the structures of Cu-5wt%Si(5L) sintered compacts after rapid cooling from various temperatures. The phases produced during sintering were identified by the X-ray diffraction method. Particle size of admixed Si Powder: $-100+150$ mesh

Photo. 4 Electron image and element distributions of Cu-5wt%Si(5L) sintered compact after rapid cooling from 825°C.

な Si 粒子が消失するとともに, 比較的大きな Si 粒子の周囲に拡散層が, 銅基地と Si 粒子の界面には多数の気孔が認められるというように著しい変化が生じている。これに伴って Si 相は極めて微量となり, 主要な同定物は Cu (実際には Cu と Si の α 固溶体) と η'' 相となる。c 点ではさらに銅基地と Si 粒子界面の気孔が増加し, 拡散合金相も拡大している。d 点では Si 相は完全に消失し, Cu と η'' 相が同定される。e 点ではさらに拡散が進行し η'' 相に代わって δ 相が検出され, e 点の同定物は平衡状態図から予測される $\alpha+\delta$ の 2 相に一致している。このように 675°C 付近で 5S 試料に現れる膨張現象は気孔の形成を伴った固相拡散の活性化に起因すると考えられる。

Photo. 3 に 5L を所定の温度から急冷した試料の組織と X 線回折結果を示す。急冷開始点は a': 急激な膨張の直前 (825°C), b': 急速な収縮開始点 (830°C), c': 収縮率の低下地点 (835°C), d': 再膨張期間 (850°C, 5 min 保持) である。a' 点において多くの Si 粉はすでに 2 相合金となっている。それらの合金相が球状化していることは冷却以前にはそれらが液相であったことを示している。この合金相についての EPMA 観察結果を

Photo. 5 Electron images and Si K α line analysis of Cu-5wt%Si(5L) sintered compact after rapid cooling from 830°C.

Photo. 4 に示す。合金相内の針状組織は純 Si であり, X 線回折では Si 相の他に η'' 相が同定されたことから, この合金相は急冷以前は (Si+ η) の共晶融液であったと考えられる。また, EPMA 分析結果から判断すると, Si 中へ Cu が優先的に拡散し, Cu 中への Si の拡散量は著しく少ないと考えられる。急激な収縮を開始する b' 点では a' 点で液相であった合金部が流出孔となっている。b' 点急冷試料の EPMA 観察結果を Photo. 5 に示す。共晶融液の浸入した部分が 2 相分離 (δ 相と η'' 相) した合金状態にあること, 合金化は液相の浸入した部分に留まっていることがわかる。c' 点では流出孔周辺の合金部は b' 点に比較してより拡大しているが, 温度

保持期間 d' 点では合金部の成長はすでに終了しているようにみえる。

IV 考 察

以上のように Cu-Si 系圧粉体の焼結過程は混合添加した Si 粉の粒度や焼結温度によって著しく異なることがわかった。ここでは 5S と 5L 試料の焼結過程を中心として、いくつかの補足的な実験結果とこれまでの研究結果をも総合し、寸法変化曲線に現れた特異点について順次検討を加える。

IV-1 Si 微粉添加試料の焼結過程

焼結時の昇温過程における寸法変化曲線に最初に現れる特異点は約 300°C での変曲点である。この変曲点は Si 添加量や Si 粉の粒度によらず、すべての試料に共通していることから、銅基地に固有の現象と考えられる。また、300°C 付近において転位、積層欠陥などの高速拡散路を介した拡散が活性化すると報告されていること³⁴⁾ から、本実験の条件下では Cu の自己拡散による銅基地の緻密化が開始する温度が約 300°C であり、それが変曲点として寸法変化に現れたと考えられる。

次に、Si 添加量の増加に伴う最大膨張量と収縮開始温度の低下に関して考察する。この現象は Si 微粉添加試料においてより顕著であるとともに、低密度圧粉体ほど低温で収縮を開始し、最大膨張量も低下する⁹⁾ という寸法変化に及ぼす圧粉密度の影響に類似している。Fig. 6 は Si 添加量と各圧粉体の多孔率の関係である。Si 粗粉添加試料の多孔率は Si 添加量によらずほぼ一定であるのに対して、Si 微粉試料では Si 量の増加に伴って多孔率が増加している。これは微細で硬質な Si 粉の添加が Cu 粉の充填状態に影響し、添加量が増すにつれて低い密度の銅基地が形成されることを示している。このような Cu 粉の充填状態に及ぼす影響は単位体積中の Si 粒子数が減少し、銅基地の連続性が増す Si 粗粉添加試料では極めて小さいと考えられる。以上のように Si 微粉添加による最大膨張量と収縮開始温度の低下は Si 微粉

Fig. 6 Variation in porosity of Cu-Si green compacts as a function of the admixed amount of Si powder.

Fig. 7 Thermal expansion curve of Cu-12.3wt%Si (η') alloy produced by casting.

が Cu 粉の充填状態を変化させることに起因すると考えられる。

次に、5S 試料では 610°C (急冷点 a) と 675°C (急冷点 b) の間で急速な固相拡散が生じている。この温度域は異種金属間で固相拡散が活性化する温度としてはかなり低温に属する。この原因としては Si 中への Cu の拡散係数が 650°C においてすでに $1.4 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{sec})$ ⁶⁾ と高いこと、拡散層中の中間相の格子変態による原子移動の活性化の2点が考えられる。Fig. 7 は急冷試料 b に同定される η'' 相のみで構成される溶製材 (Cu-12.3 wt% Si) の熱膨張曲線である。約 480°C で $\eta'' \rightarrow \eta'$ 、約 645°C で $\eta' \rightarrow \eta$ の変態が生じている。610°C ~ 675°C の温度域で生じる急速な固相拡散は後者の $\eta' \rightarrow \eta$ 変態に負うところが大きいと考えられる。

最後に 4S と 5S において 675°C 付近で生じる膨張現象について考える。膨張の原因としては (1) 焼結時に粉末或いは形成された融液から発生した気体が気孔を押広げる⁷⁸⁾、(2) 焼結時に発生した融液が毛細管力により基地中の気孔に浸入し、気孔を押広げる⁹⁾、(3) 不均等拡散 (カーケンドル効果) により気孔やボイドが形成される¹⁰⁾ が考えられる。Cu-Si 系混合圧粉体の焼結過程が 700°C 迄の温度域では固相拡散であること、膨張時から急冷した試料中に多数の気孔が形成されていること、700°C における Si 中への Cu の拡散係数 $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Si}} = 2.7 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$ ⁶⁾ であるのに対して $D_{\text{Si} \rightarrow \text{Cu}} = 4.1 \times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{s})$ ⁹⁾ と 10^4 倍異なることを考えれば、4S と 5S における膨張現象はカーケンドル効果に起因すると考えられる。以上の考察をまとめて 5S 試料の 700°C 焼結過程を Table 1 に示す。

IV-2 Si 粗粉添加試料の焼結過程

Table 1 Sintering process of the Cu-5 wt%Si(5S) mixed powder compact.

Temperature	Features of dilatometric curve	Reaction products	Sintering process
Room temp.	Expansion with constant rate equal to that of pure Cu metal	Cu, Si	Thermal expansion of Cu matrix
300°C	Point of inflexion Reduction in expansion coefficient		Commencement of selfdiffusion of Cu powder
610°C	Beginning of contraction	Cu, Si	
675°C	Beginning of expansion	Cu, Si, η	Commencement of mutual diffusion between Cu and Si Activation of pore and formation due to the Kirkendall effect Formation of η phase
700°C	Maximum of expansion	Cu, η	Disappearance of Si powder
700°C, 3 min	Termination of expansion	Cu, η , δ	Commencement of δ formation
700°C, 10 min	Contraction	Cu, δ	Homogenization of Si concentration in α matrix and δ phase

Si 微粉添加試料では固相拡散によって基地の α 化が達せられたのに対して, Si 粗粉試料の 700°C 焼結体には Cu-Si 間の拡散は認められず, Si 粉の粒度によって拡散開始温度や拡散量が著しく異なることがわかった. Herring¹¹⁾ は粒径 r , $R(R>r)$ の 2 種類の球形粉における拡散量を理論的に比較した. 彼は体積拡散機構に基づけば粗粉における拡散量が微粉のそれの $(r/R)^3$ 倍, 表面拡散機構では $(r/R)^4$ 倍になると報告している. また, Kuczynski¹²⁾ は Cu の自己拡散係数に及ぼす Cu 粉粒度の影響を調べ, 粒径 20~30 μm の銅粉の拡散係数は 700°C において平均粒径 3~5 μm の銅粉のそれの約 10^{-3} であることを示した. 彼らの結果は Si 粗粉添加試料において Cu-Si 間の拡散開始温度が Si 微粉試料のそれと比較して高温側に移行することを支持している. また, 前項では約 650°C で生じる $\eta \rightarrow \eta$ 変態が急激な固相拡散を促すひとつの要因であることを指摘した. Si 粗粉試料では Cu-Si 間の拡散開始温度が Si 微粉試料のそれよりも高温となるために, $\eta \rightarrow \eta$ 変態に伴う固相拡散の活性化が生じえないということも考えられる. いずれにしても Si 粗粉添加試料において拡散開始温度が高温となることは間違いなく, 補足的な急冷試験で確認した Si 粗粉添加試料における拡散開始温度は 720~780°C の間にある.

次に, 5L 試料が 800°C 以上の温度で示す複雑な寸法変化を伴う焼結過程を説明する. 初めに, 各急冷試料の特徴をまとめてみる. a' 点 (急激な膨張開始直前, 825°C): Si 粉は Cu を吸収し, (Si+ η) の共晶融液を形成している. 融液は Cu 基地中には浸入しえず, 球状化している. b' 点 (急激な膨張直後, 830°C): a' 点の共晶融液は Cu 基地中に浸入し, 液相を介した急速な拡散によって η 相と ϵ 相からなる合金部が流出孔周辺に形成されている. c' 点 (収縮率の減少時点, 835°C): b' 点の合金部はさらに拡大し, γ 相が形成されている. d' 点 (再膨張期間,

850°C 5 min 保持): γ 相の量は増加しているが, 合金部の成長は停止している.

830°C 付近で生じる急激な膨張現象は, その前後の組織写真や X 線回折結果から判断すると, 共晶融液が流出孔を残して Cu 粒子間隙を押し拡げて浸入するための膨張と考えられる. Si 量の低下に伴ってこの膨張量が減少することは Si 量の低下に伴い共晶融液量が減少することに起因している. この急激な膨張が生じる温度は共晶温度より約 30°C 高いが, これは固相に対する液相の濡れ性や液相の流動性の向上に関係していると考えられる. 膨張後に生じる急速な収縮過程は, その時点の合金相の構成要素が ϵ 相であると考えられ, ϵ 相の融点 821°C であることから, ϵ 相の液相介在による急速な緻密化の段階に相当すると考えられる. この後に生じる収縮率の減少期間は次のように説明できる. この過程での生成物は γ 相である. γ 相が完全に融解する温度は 853°C であることから, 液相が γ 相として徐々に凝固していく過程である, すなわち反応生成物の濃度が γ 相領域の固相線に沿って変化していくと考えられる. γ 相が昇温に伴って Si 濃度を低下させつつ, 徐々に凝固していく過程であり, この凝固過程が収縮率の減少を促すのである. したがって, この期間は固相の γ 相と微量の液相を介在した準液相焼結過程と考えられる. 850°C 保持期間における膨張現象はこれに類似した挙動を示す 85L* についての寸法変化曲線 (Fig. 8) と比較しながら説明する. δ 相は昇温過程で ϵ 相と γ 相の 2 相に変態する. ϵ 相は 821°C 付近で融解し, 液相焼結によって γ 相に変化する. つまり, 850°C の直前から温度保持期間をかけての 85L 試料中の合金相の主体は γ 相と考えられる. 温度 843~

* この試料は δ 相 (Cu-8.5%Si) からなる δ 粉を電解銅粉に混合し, Si 粉添加試料と同一条件で圧粉成形したもので, 試料中の Si 量は 5 wt% に調整し, δ 粉粒度は -100+150 mesh である.

Fig. 8 Dilatometric curves of Cu-5wt%Si(5L) mixed powder compact and Cu-58.8wt%(Cu-8.5wt%Si)(δ 5L) mixed powder compact during sintering. Particle size of admixed Si and δ powders: $\sim 100 + 150$ mesh.

853°C, Si 濃度 5.3~6.8 wt% の範囲は Cu(α 相) と γ 相が共存する狭い領域で, α 相と γ 相の間で固相拡散が生じている。85L の保持期間において試料は膨張していることから, α 相と γ 相との固相拡散は膨張を促すと考えられる*。5L 試料が 850°C の保持期間に示す膨張現象もこの α 相と γ 相の固相拡散に起因する。以上述べてきた 5L 試料における焼結進行の過程をその寸法変化曲線と対応させると Fig. 9 のようになる。

V 結 言

Cu-Si 系混合圧粉体の焼結過程に及ぼす Si 粉粒度と焼結温度の影響を調べ, その焼結進行過程を明らかにした。その内容は考察の項で詳述したので, ここでは結論を要約する。

* Cu と γ 相の固相拡散によって Cu-5wt%Si 組成の均一な α 相が形成されると仮定し, それぞれの原子量, 単位体積当りの原子数などから反応前後の体積変化を計算すると, 約 0.3 % の体積膨張率となる。なお, γ 相 (Cu_5Si) については Cubic, 20 atoms per unit, $a=6.222\text{\AA}$ (ASTM4-0841) を用いた。

Fig. 9 Sintering process of the Cu-5wt%Si(5L) mixed powder compact.

- (1) Si 微粉添加試料では 675°C 付近でカーケンドル効果を伴った急速な固相拡散が生じ, 700°C の低温焼結で銅基地の合金化が達せられる。
- (2) Si 粗粉添加試料における銅基地の α 化は共晶融液の発生がその発端である。

文 献

- 1) 山崎, 犬飼, 葉山: 昭和56年秋期金属学会講演概要, (1981), 376.
- 2) ASM Handbook Committee: *Metals Handbook* Vol. 8 (8th. ed.), ASM, Metals Park (1973), 298.
- 3) P. G. Shewmon (笹木訳): 固体内の拡散, コロナ社 (1979), 196.
- 4) 江川, 山添, 塚本, 葉山: 昭和58年潤滑学会講演予講, (1983), 333.
- 5) 例えば, 田村, 村松: 金材研技術報告, **11** (1968), 85.
- 6) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善 (1974), 24.
- 7) T. P. Moar and J. M. Butler: *J. Inst. Met.*, **78** (1950), 351.
- 8) 三谷: 粉体および粉末冶金, **8** (1971), 47.
- 9) 渡辺: 鑄研報告, **18** (1966), 21.
- 10) A. C. Shimigelkas and E. O. Kirkendall: *Trans. AIME*, **171** (1947), 130.
- 11) C. Herring: *J. Appl. Phys.*, **211** (1950), 351.
- 12) G. C. Kuczynski: *Trans. AIME*, **185** (1949), 169.