鉄-銅圧粉体の寸法変化に及ぼす銅添加方法の影響

黒 木 英 憲^{☆1}, 藤 沢 伸 也^{☆2}^{☆1} 広島大学工学部第一類, 〒724 東広島市鏡山1丁目.^{☆2} 広島大学大学院, 〒724 東広島市鏡山1丁目 [飼住友電工株式会社].

The Effect of Techniques for Copper Addition on the Dimensional Changes of Iron-Copper Powder Compacts

Hidenori Kuroki^{☆1} and Shinya Fujisawa^{☆2}^{☆1} Dep. Mech. Eng., Fac. Eng., Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama Higashi-hiroshima 724.^{☆2} Dep. Mat. Eng., Grad. Sch., Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama Higashi-hiroshima 724, Present address: Sumitomo Electric Industries, Ltd.

Received November 8, 1990

The dimensional changes during compacting and sintering were measured. Less than 5 mass% of copper was added to the Hoeganaes NC100.24 iron powder, as electrolytic powder, or as a coating by the substitution-precipitation process, or as 20 mass% Cu Distaloy powder. They were further mixed with 0.7 mass% of zinc stearate and pressed under 490 MPa to form compacts 10 mm in diameter and 10 mm in height. The compacts were dewaxed by heating at the rate of 50 K/min up to 873 K, being held for 30 min, and sintered successively by heating at the rate of 30 K/min up to 1398 K and being held for 30 min in dissociated ammonia.

No effects of techniques for copper addition were found on the spring-back during compacting. The dimensional changes obtained after sintering generally indicated a tendency to expansion with an increase in the copper content. The coated powder had an almost constant difference between the dimensional changes in the compacting and in the lateral directions, though the mixed powder had an increasing tendency to expansion with an increase in the copper content in the compacting direction.

I 緒 言

機械部品用鉄-銅合金焼結材料の製造には、一般に鉄粉に銅粉を少量混合して加圧成形後、銅の融点以上に加熱する。この方法では銅液相の存在が鉄粒子の焼結や再配置を促進するので、焼結体の緻密化が進み、さらに合金化による強化が起こるなどの利点がある¹⁾。しかし、鉄粉と銅粉は成形に先立つ取り扱いや搬送中に分離しやすく、製品の組成や寸法の均一性を損なう²⁾ので、個々の純鉄粒子に純銅を付着させた複合粉として拡散結合粉と被覆粉の利用が考えられている。まず拡散結合粉による鉄-銅焼結体では混合粉を用いたものより寸法公差が

小さく、機械的性質も衝撃、引張り、疲労特性がよいと報告されている^{3~5)}。また被覆粉を用いても同様に機械的性質が改善され、特に銅膨張が抑制されるという報告がある^{6,7)}。

この銅膨張現象は大きな課題として従来も注目されている^{8~11)}が、焼結に先行する成形過程を研究した例は少ない。しかし、電解鉄粉において、焼結初期段階の寸法変化量が成形段階の寸法変化量とほぼ比例し、しかもそれを越えないなど、焼結挙動に対して成形挙動が直接影響する例も認められている¹²⁾。従って、銅の影響を検討する場合も、まず成形挙動を知ることによって焼結時の寸法変化の様々な面を総合的に把握すれば、製品の寸

法精度の改善のみならず焼結機構の解明にも大きく寄与するであろう。

そこで本資料では、混合粉、被覆粉、拡散結合粉について銅の含有率を変え、成形挙動と寸法変化挙動を焼結体の組織の変化に関連付けて検討した結果を報告する。

II 実験方法

II-1 原料粉末

母材鉄粉としてすべてに還元鉄粉（ヘガネス社製 NC100・24）を用いた。本実験では、これを基に硫酸銅水溶液から鉄粉表面に銅を所定の mass% だけ置換析出させて還元したものを純被覆粉と呼び、電解銅粉（福田金属箔粉社製 CE-5）を鉄粉に混合して各組成にしたものを混合粉と呼ぶ。また、混合粉で用いた電解銅粉の代わりにヘガネス社の Distaloy 粉（Fe-20.00 mass%Cu）を鉄粉に混ぜて各組成にしたものを拡散結合粉と呼び、同様に Fe-20.78 mass%Cu 被覆粉を鉄粉に混ぜて各組成にしたものを被覆混合粉と呼ぶ。

銅含有率の目標値は、現在工業的によく用いられている範囲を考慮して1.5及び3, 5 mass% の3種類にしたが、実際の被覆量は1.60及び3.06, 4.87 mass% であったので、他の添加方法でもその3つの含有率に揃えた。なお、一部の実験には4.79 mass%Cu の被覆粉も使用した。

粉末の特性を Table 1 に示し、Fig. 1 には複合粉の内、

Fig. 1 Sections of particles of typical composite powders.

- (a) Fe-20.78 mass%Cu coated powder
(b) Fe-20.00 mass%Cu bonded powder

Fe-20.78 mass%Cu の被覆粉と Fe-20.00 mass%Cu の拡散結合粉の断面写真を示す。

II-2 圧粉体

上記の粉末に潤滑剤としてステアリン酸亜鉛（堺化学社製）を0.7 mass% 加え、V型混合機で30 min 混合し、490 MPa の両押しで $\phi 10 \times h10$ mm の圧粉体を成形した。成形の際に既報の手順¹³⁾により除荷及び型抜きのスプリングバック量を測定し、それらを型抜き後の寸法と比較して除荷及び型抜きのスプリングバック率を求め、両者を加えて成形加圧方向の全スプリングバック率とした。また加圧力に直角の方向については型抜きスプリングバック率を求めた。

II-3 焼結体

脱ろう及び焼結を同一の横型炉で連続的にを行い、雰囲気として流量約 200 L/hr の分解アンモニアガスを通じた。温度サイクルは実際に工業的に用いられている例に合わせ、炉をまず 873 K まで 50 K/min で昇温し、そこで 30 min 脱ろうし、次に 1398 K まで 30 K/min で昇温し、そこで 30 min 焼結した。焼結後は 873 K 以下まで最大約 30 K/min で冷却し、その後試料を水冷ジャケット部に移して速やかに冷却した。

この脱ろう・焼結の前後で成形加圧方向とそれに直角の方向の寸法を測定し、型抜き後の圧粉体を基準とする寸法変化率を求めた¹³⁾。

なお、組織観察試料については昇温や焼結の途中で加熱を打ち切って冷却した。

III 結果

III-1 スプリングバック

Fig. 2 (a)~(d) によれば銅含有率の変化に対して各スプリングバック率はほぼ一定であり、また添加方法によってもその値はほとんど変わらない。すなわち成形加圧方向の型抜きスプリングバック率は約0.3%、同じく除荷スプリングバック率は約0.8%で、両者を合計した成形加圧方向の全スプリングバック率は約1.1%となる。他方、加圧力に直角の方向の型抜きスプリングバック率は約0.2%である。

Table 1 Powder characteristics.

Powder and Cu in mass%	NC100.24 -0%Cu	NC100.24 -1.60%Cu	NC100.24 -3.06%Cu	NC100.24 -4.79%Cu	NC100.24 -4.87%Cu	NC100.24 -20.78%Cu	Distaloy -20.00%Cu	CE-5 -100%Cu
Apparent density	(Mg/m ³) 2.45	(Mg/m ³) 2.46	(Mg/m ³) 2.37	(Mg/m ³) 2.03	(Mg/m ³) 2.30	(Mg/m ³) 2.01	(Mg/m ³) 2.83	(Mg/m ³) 2.19
Size distribution	(mass%)	(mass%)	(mass%)	(mass%)	(mass%)	(mass%)	(mass%)	(mass%)
+149 μ m	3.7	5.2	4.9	11.5	5.2	—	23.6	9.1
-149+105 μ m	29.5	24.2	24.6	30.9	25.4	—	53.6	44.3
-105+74 μ m	27.6	27.0	29.8	31.3	28.4	—	15.3	25.1
-74+62 μ m	5.5	10.9	11.7	11.5	11.4	—	2.6	7.7
-62+44 μ m	18.7	11.9	12.4	8.9	11.8	—	3.7	7.6
-44 μ m	15.0	20.8	16.6	5.9	17.8	—	1.2	6.2

Fig. 2 Copper content vs spring-back of different types of powders in compacting and lateral directions.

Fig. 3 Copper content vs dimensional change during dewaxing and sintering of different types of powders in compacting and lateral directions.

(a) compacting direction
(b) lateral direction

III-2 焼結寸法変化

(a) 銅含有率の影響

鉄-銅圧粉体の焼結に伴う銅膨張現象の大きさが成形加圧方向とその直角方向とで異なるかどうかは、これまで調べられていない。両方向について焼結後の寸法変化率を求めた Fig. 3 (a), (b) によれば、各粉末とも銅含有率の増加に伴って全般的に膨張傾向を示しているが、1.60 mass%Cu 被覆粉の加圧方向に限り、一度純鉄より収縮している。また純被覆粉の場合、常に加圧直角方向の方が約0.6~0.7%程度大であるのに対し、混合粉の場合は銅含有率の増加に伴って加圧方向の膨張傾向が大きくなり、その結果、方向による差が小さくなって 4.87 mass%Cu では逆転している。さらに拡散結合粉と被覆混合粉では、加圧直角方向が混合粉と同傾向をたどり、加圧方向は純被覆粉と混合粉の中間の傾向をとっている。

(b) 顕微鏡組織

前掲 Fig. 3 と同様に焼結した 4.87 mass%Cu 混合粉と 4.79 mass%Cu 被覆粉の試料について、冷却後の断面を研磨・腐食して組織を観察した。Fig. 4 は混合粉について (a) 銅熔融直後、(b) 銅熔融後約 3 min、(c) 銅熔融後約 6 min、(d) 定温保持後の各時点の組織を示す。被覆粉については Fig. 5 に、(a) 銅熔融前約 3 min、(b) 銅融点付近、(c) 銅熔融後約 3 min、(d) 定温保持後の各組織を示す。

まず混合粉では、銅の熔融直後 (Fig. 4 (a)) に周りの鉄粒子を濡らして銅中に気孔が生じる。銅熔融後約 3 min (同図 (b)) には銅液相が鉄粒子境界や鉄結晶粒界へ浸透し、そこからわずかに鉄粒子中に拡散している。銅熔融後約 6 min (同図 (c)) では拡散が更に進み、境界や粒界

Fig. 4 Microstructures of Fe-4.87 mass%Cu mixed powder compacts.

- (a) cooled immediately after the melting of copper
- (b) cooled 3 min after the melting of copper
- (c) cooled 6 min after the melting of copper
- (d) cooled 30 min after the melting of copper

Fig. 5 Microstructures of Fe-4.79 mass%Cu coated powder compacts.

- (a) cooled 3 min before the melting of copper
- (b) cooled near the melting of copper
- (c) cooled 3 min after the melting of copper
- (d) cooled 30 min after the melting of copper

へ浸透した銅の膜は消える。定温保持後 (同図 (d)) には銅の膜は見えず拡散は一層進行しているが、ほぼ純鉄のままと見受けられる部分も存在し、完全には合金化していない。また、小さな気孔に流れ込んで鉄結晶内に拡散しないまま残っている銅 (正確には Cu 側固溶体) も点々と認められる。

次に被覆粉では、銅が熔融前 (Fig. 5 (a)) に既にかなり鉄の粒子表面や結晶粒界に拡散している。銅の熔融後 (同図 (c)) にはそれが一層促進され、混合粉の場合に比べて拡散の進行が速いようである。定温保持後 (同図 (d)) では、混合粉に見られた Cu 側固溶体は認められない。

N 考 察

N-1 成形挙動

加圧方向のスプリングバック機構として、まず除荷の

段階では、個々の粉末粒子の弾性的回復 (膨張) とそれによる粒子間結合の緩み、ならびに金型空間寸法の回復 (収縮) で絞られることによる加圧方向への弾性膨張が考えられている。更に次の型抜き段階では、微小層状割れによる粉末粒子間の結合の緩みが加わるようである²⁾。この観点に立てば、粒子表面に軟質の純銅層を持つ純被覆粉では、銅含有率が増加するに伴い粉末粒子間の結合が強くなって緩みが小さくなり、スプリングバック率が低下すると予想される。しかし、実際の結果では銅の添加方法や含有率の影響がはっきりとは認められなかった (Fig. 2 (a))。従って、銅被覆層の冷間接着効果がそれほど大きくなかったか、あるいはその層の微小塑性変形によって割れを伴わないスプリングバックが増大している可能性がある。

要するに、成形挙動には銅の添加方法は大きく影響せず、母体鉄粉の特性が主に作用するようである。

N-2 焼結挙動

上に述べたように混合粉と被覆粉の寸法変化挙動の差は、粒子境界や結晶粒界に出現した液層の挙動の差に対応している。従って、銅の量や添加方法によって焼結寸法変化率が異なる最大の原因は、銅熔融時に新たにそれらの境界や粒界に入り込む液相量の差であると考えられる。すなわち、圧粉体中での銅と鉄の分布及び接触状況を図解すれば Fig. 6 のようになるであろう。これに基づいて接触面積の小さいものから順に並べれば、(a) 粗大な銅粉 (Table 1 参照) を混合している混合粉、(b) 細かい銅粉が斑点状に付着した鉄粉 (Fig. 1 (b)) を混合した拡散結合粉、(c) 銅が鉄粒子を厚くしかも完全に被覆している鉄粉 (Fig. 1 (a)) を混合した被覆混合粉、(d) 個々の粒

Fig. 6 Illustrations of Fe/Cu contacts in compacts of different types of powders.

子が薄い銅で覆われた純被覆粉である。接触面積が小さい方が溶融前に鉄粒子中に拡散する銅の量は少なく、銅溶融時に新たに粒子境界や結晶粒界に浸透する液相量は多くなると推測される。従って Fig. 3 において混合粉では銅含有率の増加に伴って液相量が増し、それが境界や粒界に入り込むために急激に膨張すると理解することができる。逆に純被覆粉では銅含有率が増しても液相量あまり増加しないし、境界や粒界への新たな浸透も起きないから、膨張傾向が強くないのであろう。拡散結合粉と被覆混合粉では液相量が上記 2 者の中間であるために、両者の間の傾向をとると思われる。

銅含有率増加に伴う寸法変化率の増加傾向 (Fig. 3) が、特に混合粉で異方性であり加圧方向に大きいものに対し、純被覆粉ではほぼ等方的であることも、やはり銅の溶融後に新たに境界や粒界に浸透する液相量から説明される。一般に一軸加圧圧粉体では粒子の変形に起因して、単位長さ当たりの粒子境界や結晶粒界の数、いわば境界密度は、加圧方向の方が直角方向よりも大きいはずである。従って混合粉では銅含有率の増加に伴って浸透する液相量も増加し、他方被覆粉では新たな浸透がほとんど起こらないと考えられる。むしろ純被覆粉の寸法変化の異方性は鉄や Fe-Cu 固溶体の固相焼結に左右され、そのために純鉄の場合²⁾ と類似の異方性を示すのであろう。

V 結 言

約 5 mass% までの範囲で銅含有率が異なる鉄-銅圧粉体を混合粉と被覆粉、拡散結合粉から作製し、成形及び焼結中の寸法変化挙動に及ぼす銅添加方法の影響を検討

した。

成形時のスプリングバックに対しては銅添加方法の影響は見られなかった。

焼結後に測定した寸法変化率は銅含有率の増加に伴って全般的に膨張傾向であった。また純被覆粉では加圧方向とその直角方向の寸法変化率の差がほぼ一定であるのに対し、混合粉では銅含有率の増加に伴って加圧方向の膨張傾向が著しくなった。

本資料を発表するに当たり、卒業研究として実験に協力された山口浩二 (現オムロン(株))、伊藤 勢 (現オムロン(株))、WONG KIM KWEE (現日立粉末冶金(株)) の諸氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. M. German : *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York (1985), 1.
- 2) 黒木 : 塑性と加工, **27** (1986), 1110.
- 3) L. E. Svensson and U. Engstrom : *Powder Metallurgy*, **22** (1979), 165.
- 4) U. Engstrom : *Metal Powder Report*, **42** (1987), 22.
- 5) W. B. James and R. C. O'Brien : *Metal Powder Report*, **42** (1987), 250.
- 6) 小原, 立沢 : 粉体および粉末冶金, **30** (1983), 190.
- 7) 小原, 立沢 : 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 139.
- 8) 渡辺, 川口 : 鋳研報告, **27** (1973), 66.
- 9) 小原, 立沢 : 粉体および粉末冶金, **21** (1974), 91.
- 10) V. B. Phadke and B. L. Davies : *Int. J. Powder Metall. and Powder Technol.*, **13** (1977), 253.
- 11) W. A. Kayser, W. J. Huppmann and G. Petzow : *Powder Metallurgy*, **23** (1980), 86.
- 12) 黒木 : 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 187.
- 13) 黒木, 中村, 片島 : 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 469.

新 入 特 別 会 員

(平成 3 年 6 月 6 日現在)

団 体 名	口数	所 在 地	担 当 者 名	業 務 内 容
ニ ッ コ ー シ(株)	1	103 中央区日本橋本町4-4-11 永井ビル 2 階 03-3270-8851	知 野 勝	非鉄金属製品製造販売
ソニーケミカル(株)	1	322 鹿沼市さつき町12-3 0289-76-0259	清 嶋 朗	電気機器部品の製造販売
住友軽金属工業(株)	1	455 名古屋市港区千年3-1-12 052-651-2100	山 本 尚 美	非鉄金属の材料、製造技術、応用技術等に関する研究ならびに開発業務