研 究

Cu-Sn-Pb 合金のメカニカルグラインディングによる組織変化

大橋 照男^{☆1}, 汲田 昌弘^{☆1}, 田中 靖久^{☆2}^{☆1} 名古屋工業大学, 〒466 名古屋市昭和区御器所町. ^{☆2} 大豊工業㈱, 〒471 豊田市緑ヶ丘3-65.

Structure Changes of Cu-Sn-Pb Alloy by Mechanical Grinding

Teruo Ohashi^{☆1}, Masahiro Kumida^{☆1} and Yasuhisa Tanaka^{☆2}^{☆1} Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku, Nagoya 466. ^{☆2} Taiho Kogyo Co., Ltd., 3-65 Midorigaoka, Toyota 471.

Received February 13, 1995

SYNOPSIS

A high energy type ball-milling machine for mechanical grinding (MG) was used to examine its effectiveness of redistributing the insoluble solute of Pb in the Cu-Sn-Pb alloy powders and the structures of these MG powders were also discussed. The sufficiently deformed and pulverized powders were attained after a milling time of about 20hr, and composed substantially from the crystallites of Cu and Pb the diameter of which was about 10nm. In some parts of these powders, an amorphous-like structure could be observed by TEM but not by XRD. The formation of stacking faults during milling was confirmed in Cu by peak shifts of (111)_{Cu} and (200)_{Cu} reflections of XRD. The result of DSC measurements carried out on the MG powders showed the stored energy in the MG powders was estimated to be about 3kJ/mol irrespective of Sn content and less than one-third of the mixing free energy of the supercooled liquid Cu-Pb alloy.

KEY WORDS

mechanical grinding, Cu-Pb alloy, insoluble solute, stacking fault

1 緒 言

Cu-Pb合金はPbの潤滑作用を利用した滑り軸受け合金として知られているが、本合金は状態図的には2液相分離型をしており母相Cu中へのPbの溶解度は殆ど無視されるくらい小さい。従って溶解鋳造時においてはPbの偏析が生じやすいので、合金製造法としてアトマイズ急冷合金粉末を焼結する方法が普及している。著者らはこれまでにPbの微細分散化をさらに進め、耐荷重性、耐疲労性、耐食性に優れた軸受け材料の開発を目的として、本合金粉末に高エネルギーボールミルによるメカニカルグラインディング(MG)を施したときの粉体の組織変化について検討してきた^{1, 2)}。その結果、明瞭な溶解度の拡大および非晶質化は認められなかったが、CuおよびPbの結晶子サイズは約10時間のMG処理で直径約50nmにまで減少し、均一微細分散されること

が明にされた。このときのMG処理で蓄積されたエネルギーは、非晶質化に必需な大きさの約1/3程度であることがDSC測定結果から推定された。本研究はこの蓄積エネルギーとMG粉末組織との関連をさらに検討するため、Cuの積層欠陥エネルギーを低下させるとされているSnを添加した場合の影響について調べた。

2 実験方法

MGに使用した粉末は水アトマイズ法で得られた-140メッシュのCu-3mass%Sn-22mass%Pb(HD240)およびCu-9mass%Sn-10mass%Pb(HF2)合金粉で、これらをアトライター(三井三池製 MA1D-1)によりミリングした。ミリング条件は、ボール径および材質: 3/8"径のスチール製、ボール/粉末混合比(体積): 3.5, アジテーター回転速度: 250rpm, 雰囲気: アルゴンガス, とした。

得られたMG粉末はX線分析, DSC測定およびTEM観察に供した。

3 実験結果および考察

MGにより容器およびボールから混入する成分は, それらの主な構成成分であるFeとNiとみることができ, 原料粉末および50時間のMGを行った粉末の分析結果をTable 1に示す。原料粉末に不純物として存在するFeは約7倍ほど増加するが, 合金成分であるSn, Pbについては特に変化がみられないことがわかる。これらの粉末のMG時間によるX線回折プロファイルの変化を示すとFig.1のようになる。CuおよびPbの回折線以外にPbOに該当するものも観察される。これらの回折線はMG時間と共に強度を減少し, 半価巾を増加していくのが認められる。また, Cuの(200)回折角が低角度側へ, PbOの(101)のようにC軸と交叉する面の回折角は高角度側へずれていくのも認められる。

Fig.2 および 3 はそれぞれHD240, HF2の試料のCuおよびPbの(111)および(200)回折線の半価巾より求めた結晶子サイズ³⁾のMG時間による変化を示す。MG前半における結晶子サイズはCuよりもPbの方が大きい, これはPbの再結晶温度が室温付近にあるためと考えられる。しかし, MG時間が約20時間を越えると双方とも同程度のサイズになりほぼ一定値に近づく。これらの結果は既報のCu-Pb系MG粉末の場合³⁾とほぼ一致した。

MGによる積層欠陥形成の有無はWarren, B.E. and Warekois, E.P.の方法⁴⁾により, CuまたはPbの(200)および(111)回折角の差($\Delta\alpha = \alpha_{200} - \alpha_{111}$)のMG時間に対する変化から知ることが出来る。Fig.4 はCuについての結果を示し, 20時間位までのMGに対し時間と共に $\Delta\alpha$ は減少していくのが認められるが, 一方Pbについて同様に求めるとFig.5 のようであり, MG時間に対する変化は認められない。この結果よりSnを含むCuではMGにより積層欠陥が形成されること示す。

Table 1 Chemical composition of mechanically ground Cu-Pb-Sn alloys (mass%).

Spec.	MG time (hr)	Pb	Sn	Fe	Cu
HD240	0	21.95	3.24	0.01	bal
	50	21.91	3.11	0.07	bal
HF2	0	10.24	9.25	0.02	bal
	50	10.03	9.10	0.14	bal

ここで, 50時間のMG処理粉末について焼鈍を行い, 焼鈍温度に対する $\Delta\alpha$ を図示するとFig.6のようになる。 $\Delta\alpha$ は温度と共に増加していき, 約450K以上でMG零時間の値に近づきMGにより導入された積層欠陥が消滅し

ていくことを示す。ここで焼鈍前および焼鈍により一定となった $\Delta\alpha$ の差 $\Delta\alpha_{\text{ann}}$ およびBragg回折角 2θ より積層欠陥密度 α を次式⁴⁾

$$\alpha = \frac{2\Delta\alpha_{\text{ann}}\pi^2}{45\sqrt{3}(\tan\theta_{111} + 2\tan\theta_{200})}$$

から求めると試料HF2で0.035, 同じくHD240で0.020と

Fig.1 X-ray diffraction patterns of MG powders with MG time: (a) as-atomized, (b) 1 hr, (c) 3 hr, (d) 6 hr, (e) 10 hr, (f) 20 hr, (g) 50 hr.

なり, Snが多い前者の試料で積層欠陥が形成されやすいことが示される。

MGにより上述のような構造変化をするMG粉末について更にTEM観察した結果の例(試料HF2, MG50)を示すとFig.7のようである。粉末は10nmオーダーの大きさの微細結晶粒子で構成されており, 回折像もリング状となっている。これらの粉末を623Kに加熱すると結晶粒の成長がみられ, 回折像にも方位性が明瞭に認められるようになる(Fig.7(c))。このようなTEM観察から認められる結晶粒サイズは, Fig.2, 3で示したX線回折で得られた結果とオーダー的には一致した。

ここで、HF2およびHD240試料中に正方格子である酸化鉛(PbO)の(101), (110)面間隔および軸比(c/a)のMG時間による変化をTable 2に示す。c軸と交叉する(101)面間隔およびc/aがMG時間と共に減少していくのが認められ、既報²⁾の結果と同様の変化を示した。

Fig.2 Change in crystallite sizes of Pb(a) and Cu(b) in HD240 with MG time.

Fig.3 Change in crystallite sizes in Pb(a) and Cu(b) in HF2 with MG time.

このような変化はPbOに組成範囲があり、0またはPb濃度がMGの過程で変化するためと考えられる。

上記のような構造変化は、MGにより加えられた機械的なエネルギーが関与していると考えられ、その評価のためにDSC測定を行った結果をFig.8に示す。試料HD

Fig.4 Change in $X_{200}-X_{111}$ of Cu with MG time.

Fig.5 Change in $X_{200}-X_{111}$ of Pb with MG time.

240, HF2共に加熱に伴う放出エネルギーは、MG時間の増加と共に増していくのが認められるが、MG時間が3時間から50時間の間での増加はMG時間の長さの割に小さい。即ち、MGにより加えられるエネルギーは短時間のミリングで飽和状態になることを示し、これらの結果はFig.2~5で示したMG時間と組織(構造)変化の関係と対応する。このように室温付近から高温まで広い温度範囲で放出されるエネルギーは格子歪み、格子欠陥、

結晶粒界, 粉末粒子表面などの増減によると考えられる。599Kで認められる吸熱ピークはCu-Pb平衡状態図⁵⁾から共晶反応による溶解現象であり, MG時間の増加に伴い吸熱量が減少していく。このような減少傾向はKoch⁶⁾によるGe-Snにおいても認められており, Ge/Sn界面におけるSnのアモルファス化によるとされている。

Fig. 6 Change in $\alpha_{200}-\alpha_{111}$ of Cu with annealing temperature.

しかし, Cu-Pb系についてはX線回折およびTEM観察結果 (Fig. 1, 7) で示したようにアモルファス相の存在は明確ではなく, その結晶化による明瞭な発熱ピークも観察されなかった。そこで, Fig. 1に示したX線回折結果においてPbおよびPbOの回折強度比 (例えば(311)_{Pb}と(103)_{PbO}強度比) のMG時間による変化をみるとPbの方の減少速度がPbOよりも大きくなる。従ってPbの酸化による金属Pbの減少が一要因として考えられた。また, MG50の試料の約630K付近 (HF2では約640K) にみられる弱い発熱ピークは, 既報²⁾の結果からCuの再結晶によるものとみなされる。

以上のようなDSC測定結果においてMG50の試料について323Kから723Kまでの加熱過程で放出されたエネルギーをMG0を基準にして求めると試料HD240で3.5kJ/mol, 試料HF2で2.7kJ/molとなった。ここでCu-Pb2元系合金の1473Kおよび293Kにおける均一溶解状態の混合自由エネルギーをCuおよびPbの固体状態を基準にして正則溶液近似⁷⁾により求めるとFig. 9のようになる。なお, 相互作用パラメーターはHultgren, R. et al⁸⁾の活量係数を使い求めた。本系合金の混合エンタルピー⁸⁾は

正であるので, 室温付近にける混合自由エネルギーは結果的にエントロピー項の減少により正になり, 実験に共したPb組成で約10kJ/molとなる。DSCで見積もられた放出エネルギーはこの約1/3程度であり, 従ってCu-

Fig. 7 TEM structures of MG Cu-Sn-Pb alloys (HF2); (a) MG time: 50 hr, (b) annealed the sample (a) for 1 hr at 523K and (c) at 623K.

Table 2 Change in interplanar lattice spacing (d_{hkl}) and axial ratio (c/a) of PbO.

MG time (hr)	HD240			HF2		
	d_{101} (nm)	d_{110} (nm)	c/a	d_{101} (nm)	d_{110} (nm)	c/a
0	0.3132	0.2816	1.274	0.3129	0.2815	1.272
1	0.3121	0.2815	1.264	0.3118	0.2816	1.259
3	0.3126	0.2817	1.266	0.3114	0.2815	1.256

Pb系のMGによるアモルファス化はエネルギー的に不足することが示唆される。しかし, 混合エンタルピーが正である系でもMAによりアモルファス化が可能であることは, 例えばCu-Ta系⁹⁾で認められているが, Cu-Pb系においてはPbの硬さがTaと比べ著しく低く, また再結晶温度が室温付近にあり, このためCu-Pb系ではアモルファス化に至るまでのエネルギーが蓄積されないものと考えられた。

Fig.8 DSC thermogram of MG Cu-Sn-Pb alloys.

4 まとめ

相互溶解度が極めて小さいCu-Pb系合金の水アトマイズ粉のMGによる構造（組織）変化について第3元素のSnの影響も考慮して検討した結果をまとめると以下のようになる。

1) メカニカルグラインディング（MG）を最大50時間までで行った結果、CuおよびPbの結晶粒サイズは数10nm位まで微細化するが、固溶現象やアモルファス化は認められなかった。

2) MGによりSnを含むCu相中には積層欠陥が形成されることがX線分析から示唆された。

3) MG50時間の粉体に蓄積されるエネルギーは約3kJ

/molと推定され、正則溶液近似で求めた過剰溶液の混合自由エネルギーの約1/3となった。

Fig.9 Mixing free energy of liquid Cu-Pb alloy.
*) after Hultgren, R. et al⁹⁾.

文 献

- 1) 田中靖久, 大橋照男: 粉体および粉末冶金, **7** (1990), 632.
- 2) T. Ohashi and Y. Tanaka: Mater. Trans. JIM, **32**(1991), 587.
- 3) 仁田 勇: X線結晶学 下, 丸善(昭和40年), p. 489.
- 4) B.E. Warren and E.P. Warekois: Acta Met., **3**(1955), 473.
- 5) M. Hansen: *Consitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (1958).
- 6) C.C. Koch: *Solid State Powder Processing*, ed. by A.H. Clauer and J.J. de Barbadillo, TMS(1989), p. 35.
- 7) R.A. Swalin: *Thermodynamics of Solids*, John-Wiley & Son(1972), p. 145.
- 8) R. Hultgren et al: *Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM (1973), p. 773.
- 9) T. Fukunaga, K. Nakamura, K. Suzuki and U. Mizurtani: J. Noncryst. Solids, **117/118**(1990), 700.