研究

Cu-Sn 系焼結合金の異常膨脹について*

三 谷 裕 康**

Hiroyasu Mitani: Abnormal Expansion of Cu-Sn Compacts during Sintering.

It is well known that an abnormal expansion appears in Cu-Sn compacts during sintering. For the purpose of investigating the cause of this phenomenon, author carried out the dilatometric study on kinetics of sintering with Cu-Sn compacts containing about 10% Sn powder and 0.5% Zn-stearate.

Results obtained in this experiment were as follows; the abnormal expansion appeared always at 798°C, which is the highest peritectic temperature in the Cu-Sn equilibrium diagram, and this expansion increased with increase of heating-rate; from the microscopic examination, it is presumable that right below the peritectic temperature large amount of liquid phase regions accompanied by the β -phase regions were retained in the compact, however, just at this temperature or above, the β -phase must decompose to the α and liquid phase, subsequently the direct contact with the α -phase accelerates the diffusion of the liquid phase, consequently the liquid phase rapidly disappeared above the peritectic temperature on heating; the absorbed gas in the liquid phase was discharged by rapid solidification at 789°C, showing the dilatometric expansion and the enlarged porosity, judging from the following examination of gas atmosphere, the greater part of the absorbed gas can be estimated as H_2 .

In order to eliminate the abnormal expansion, slow heating and isothermal keeping right below the peritectic temperature are recommendable. (Received Dec. 14, 1960)

I 緒 言

Cu 圧粉体を焼結する際に、加熱温度の上昇と共に粒子間隙が減少し、室温まで冷却した焼結体は最初の圧粉体よりも緻密となり、容積は収縮すべきものである。しかるに焼結温度が約 800°C 以上の高温になると、逆に膨脹する現象が認められている¹⁾。粉体加圧力²⁾、焼結雰囲気³⁾等の影響によって膨脹開始の温度も異なるが、その原因がガスであると一般に信ぜられている。焼結温度は如何に高くても、Cu の融点以下である故、この場合のガス反応の対象となるべきものは固体である。

しかるに、Cu-Sn の混合圧粉体を焼結して、軸受用青銅焼結合金を製造する場合にも、しばしば異常膨脹が起り、その対策が工夫されている。融点の低い Sn 粉を含有する混合圧粉体の場合には、固体とガス以外に融体が相互に作用するために現象は更に複雑となる。筆者はこの原因を究明し、対策を講ずるために

本研究を行ったのである。

II 試料及び実験方法

80メッシュのよく還元された電解 Cu 粉 90% と 200メッシュの Sn 粉 10% を十分に混合し、更に潤滑剤として、0.5% ステアリン酸亜鉛を添加よく混合し、室温で 2 ton/cm² の加圧力をもって 60mm×20mm×8mm の角型試料を圧縮成型した。但し見掛密度は 6.50~6.55 であった。なお試料はすべて住友電気工業 K.K. 伊丹製作所に於て作製されたものである。

実験に供した試片は直径 5mm、長さ 20mm のものを角型試料から採取した。実験の主体は示差熱膨縮試験であるが、中性体として、上記試片と同型同大の 10% Sn を含有する Cu-Sn 铸造合金を使用した。

試験機は既に鋼の恒温変態処理の研究⁴⁾で使用したものと同様であるが、圧粉体の熱膨縮変化が大きいので

* 粉末冶金技術協会 1959 年東京大会にて発表

** 大阪府立大学工学部金属学教室

Fig. 1. Differential dilatometer.

Fig. 2 Apparatus

で、従来使用していた細い注射針の軸子の代りに直径 4 mm の丸棒を使った。したがって拡大率は約 400 倍である。加熱雰囲気調整のためには、容量約 700cc の気密ケースで試験機を包み得るようにした。試験機の概略を Fig. 1 に示す。

本実験では無酸化雰囲気としてアモニア分解ガスを使用した。先ずアモニアボンベより出たガスを脱水塔に通し、850°C の分解炉に導く。炉中には 5mm 角のイソライトを硝酸ニッケル溶液に浸して乾燥せしめたものを充填して触媒とした。分解したガスは吸収塔を通過せしめて、未分解のアモニアを溶解除去し、更に脱水塔を通過後、試験機の気密ケースに導入した。試片の加熱による酸化を防止するには、ガスの流量を約 200cc/min. として充分である事を確め、以後 200cc/min. の一定流量で実験を進めた。装置の概略を Fig. 2 に示す。

Ⅲ 実験結果

1 異常膨脹量に及ぼす加熱速度の影響

加熱速度を毎分 20°, 10°, 5° 及び 2.5° の 4 段階に変えて、示差熱膨縮試験を行った。Fig. 3 に示す如

Fig. 3 Effect of heating rate on differential dilatometric curve for the Cu-Sn compact containing about 10% Sn.

く、798°C まで焼結による収縮が現れ、加熱速度が遅い程焼結が進行し、収縮量も増大する。しかるに、加熱速度の如何に関せず、一定温度の 798°C を境として急に著しい膨脹が起り、再び急に収縮する現象が見られた。この膨脹の開始点から最高の読みまでの高さを異常膨脹量として、加熱速度との関係を図示すると、Fig. 4 の如く、加熱速度の増大に伴って拋物線的に増大する。

Fig. 4 Abnormal expansion vs. heating rate.

2 熱膨縮曲線と見掛け密度との関係

20°C/min の加熱の途中で、炉を移動せしめ、試片を空冷した場合の示差熱膨縮曲線は Fig. 5 の点線のようにになる。室温まで冷却した時の尺度の読みと最高加熱温度との関係を図中鎖線で示すと、大体に実線の加熱曲線と傾向が一致し、冷却過程は殆んど問題にならないことがわかる。したがって最高加熱温度が冷却後の試片の寸法を規定し、加熱曲線によって試片の寸

Fig. 5 Plot of dilatometric readings cooled to the room temperature after heating at the rate of 20°C/min. vs. maximum heating temperature for the Cu-Sn compact.

Fig. 6 Apparent density vs. maximum heating temperature for the specimens as obtained in Fig. 5.

法変化を知り得るのである。

熱膨縮試験では試片の長さ方向の変化を表すに過ぎず、容積変化が長さ変化に対応するか否かは別に確める必要がある。容積は見掛密度に逆比例する故、見掛密度の加熱温度による変化を知るならば、容積の変化が類推出来る。上記と同様の加熱冷却によって得られた試片の見掛密度を測定し、最高加熱温度との関係を Fig. 6 の如く図示すると、Fig. 5 とよく似た傾向を示し、容積変化が長さの変化に対応する事を確めた。要するに、示差熱膨縮曲線だけを知れば、容積変化を調べる必要もなく、連続的にしかも正確に試片の熱的寸法変化を知り得る事を確認した。

3 異常膨脹開始温度附近の現象

(1) 熱膨縮的観察

20°C/min.の速度で加熱し、788°, 798°, 808°Cで恒

温保持した場合の示差熱膨縮変化を調べて見ると、Fig. 7 に示す如く、788°Cでは絶対に異常膨脹は起らず、焼結による収縮のみが認められる。之に反して、798°, 808°Cではいずれも異常膨脹の最高まで上昇し、しかもその膨脹が持続する。要するに、798°Cを超えた場合には異常膨脹は不可避の現象であることがわかった。この異常膨脹が798°Cを一定として起る事、及び798°C以下では如何に長時間恒温保持しても絶対に起り得ない事から考えて、この温度がCu-Sn 系状態図の不変点と何等かの関連があるものと推定された。

Fig. 7 Isothermal dilatometric change near the peritectic temperature.

かゝる見地より、Sn 20%を含有するCu-Sn 2元合金を鑄造し、前述の圧粉体試片と同じ寸法に仕上げ、鑄造したもの及び焼鈍せるものにつき、拡大率を4000倍に引上げて、3°C/min.の加熱速度で示差熱膨縮試験を行った。中性体は前と同様である。Fig. 8 に示す如く、2者いずれも520°Cの共折点で収縮が起

Fig. 8 Dilatometric curves for the cast bronze specimens containing about 20% Sn, obtained at the heating rate of 3°C/min. (magnification 4000)

り、798°Cの包晶点で急激に収縮する。この様に拡大率の大きい熱膨縮曲線に於ても、異常膨脹に相当する様な如何なる膨脹変化をも認める事は出来なかった。798°Cの包晶点を通過する際に現れる収縮現象は、 α 固溶体と共軛する融液の出現による塑性変形であり、圧粉体の加熱時に現れた異常膨脹完了後の急激な収縮に対応する現象である。かくして異常膨脹開始温度が20% Sn-Cu合金の包晶点798°Cと一致する事がわかった。要するに、異常膨脹は包晶反応自体を示すものではないが、包晶反応を契機として現れる随伴現象である事には間違いない。

(2) 顕微鏡的観察

以上の現象を更に顕微鏡的観察を行って具体的に究明する事にした。20°C/minの加熱速度で上記と同様の圧粉体の焼結に関する示差熱膨縮試験を行い、所定の温度に達してから直ちに加熱炉を移動せしめ、試片の入ったシリカチューブを噴射水冷した。Photo. 1は異常膨脹開始前の788°Cから、Photo. 2は異常膨脹開始の798°Cから、Photo. 3は異常膨脹が最高に近づく直前の温度808°Cから急冷した組織を示す。淡く着色した組織はCuであり、天然色では銅赤色を呈している。白色に見える組織は拡散によつてCuと

Snが合金化した領域である。完全に α 固溶体になっても白くなるので、Cuの淡く着色した組織と区別する事が出来る。黒い部分は空隙であり、Photo. 2の798°Cから急に増大し、Photo. 3の808°Cでは内部から空隙を通してガス体が噴出した様相を示す。いずれも白色のSn含有率の高い合金組織中出现しているのが特徴である。

Photo. 1, 2, 3と同一の天然色写真を基礎にして、point counting法⁵⁾により、空隙を除外した金属部分について組織別面積の概算を行った結果、純Cuの部分率が夫々約60, 30, 15%の順になった。したがってCu-Sn合金組織の部分率は夫々約40, 70, 85%の順となる。最初の圧粉体に於けるSn配合率がすべて10%であるから、合金組織中に含有されるSnの量は簡単に計算出来る。更にCu-Sn系平衡状態図を参照すれば、夫々の最高加熱温度に於ける合金組織中の相を定量的に推定する事も可能である。Table 1. はそれ等の結果を総括したものである。

Table 1. に示す如く、788°Cでは融液の量が27%もあるのに反して、僅か10°C高い包晶点の798°Cでは7%に減じ、808°Cでは全然消滅している。一方共存する固相は包晶点を境にして高温では α 。低温では β

Photo. 1 $\times 100$
Microscopic structure after rapid cooling from 788°C.

Photo. 2 $\times 100$
Microscopic structure after rapid cooling from 798°C.

Photo. 3 $\times 100$
Microscopic structure after rapid cooling from 808°C.

Photo. 4 $\times 50$
Microscopic structure for the Cu-Sn diffusion couple, quenched after 780°C, 4hrs heating.
 $\alpha + \beta + \text{Liq.}$

Photo. 5 $\times 50$
Microscopic structure for the Cu-Sn diffusion couple, quenched after 810°C, 30min. heating.
 $\alpha + \text{Liq.}$

Table 1 Composition and phases in the alloying region of the sintering specimens in relation to heating temperature at the heating rate of 20°C/min.

Temp.	Observed ratio Alloy/Cu	Sn-content (calculated) %	Phases referred to Cu-Sn diagram			
			Liquid %	β %	α %	Cu %
788°	40/60	25.0	27	13	—	60
798°	70/30	14.3	7	—	63	30
808°	85/15	11.7	—	—	85	15

となっているが、夫々 α と β の存在状態を Photo. 1, 2, 3 だけで知る事は困難である。

かゝる見地より、20mm ϕ ×20mm の Cu 試片の中心に 3mm ϕ ×12mm の孔をあけ、その中に融けた Sn を流し、780°C、4 時間及び 810°C、30 分に拡散加熱後水焼入し、断面の組織検査を行った結果、Photo. 4 及び Photo. 5 が得られた。

Photo. 4 の左端は α (Cu と連続せる固溶体)、中央の針状組織は β (急冷により Martensite に変態)、右端が融液中 (急冷凝固のため白色の組織) に β が浮遊せる組織となっている。特に α と β とは平滑なる界面によって区分され、拡散の困難を想わせる。しかるに Photo. 5 では β がなく、融液が直接 α に反応し、迅速に進行する事が予想される。

圧粉試片を加熱する際に、Sn の融点以上では局部的に融解がはじまり、温度の上昇に伴って、融液は Cu-Sn 平衡状態図の液相線に沿って Cu 含有量を高め、且つその領域を拡大する。但し Cu が直接融液中に融け込むのではなく、融液と共軛する中間相 (或は金属間化合物) を形成し、中間相の融解により融液の組成が液相線に沿い得るように Sn を富化する。しかるに Cu-Sn 系中間相 (或は金属間化合物) は固有の融点を有せず、固体のまま融液中に混在するものと考えられる。

Table 1 に示す如く、788°C に於ける合金領域は融液と β が混合した状態となっている。又融液を囲む β は、Photo. 4 に示す如く、固体の Cu ととも接触しているのであるが、 β と Cu とは互いに結晶構造も異なり、Sn の拡散現象は著しく緩慢となる。したがって融液の消費も少く、多量残存するものと考えられる。包晶温度の 798°C に到達すると、中間相の β は消失し、Photo. 5 と同様融液と α とが直接に接触する。 α は Cu と連続の固溶体を形成するものであるから、拡散の進行も早く、融液は速かに消費される。Table 1 にも示す如く、融液の残存が極めて少量となっている。808°C では更に均一化が進行し、融液は完全に消失する。

以上の観点から、包晶温度を超過する際に、融液が急激に凝固する事が明白となる。鋳造の場合と同様急激な凝固に際して当然吸蔵ガスが排出されるのである

が、同時に試片の気孔率が高くなり、容積が膨脹する、かくして包晶温度を契機として残存融体が急激に凝固し、ガス排出により異常に膨脹する経過を具体的に説明する事が可能となる。

融液の残存は急速加熱による均一化の遅延が原因である故、加熱速度が遅い程、包晶温度直下に於ける融液量は減少し、Fig. 4 に示す如く、異常膨脹量もそれに対応して減少する。

4 異常膨脹の軽減

(1) 恒温保持による異常膨脹の軽減

包晶温度の 798°C 直下で、 β と融液が共存する場合、恒温保持により均一化が進行する。先ず融液の量が減少し、同時に β が増加する。更に β と α との間に拡散が進行するならば、最後に均一なる α になってしまふ筈である。この経過を調べるために、20°C/min の加熱速度で試片を熱膨縮試験機にかけ、途中で夫々 785°, 760°, 及び 735°C で恒温保持し、引き続き 20°C/min の加熱速度で昇温した際に認められる異常膨脹量の変化を図示すると、Fig. 9 の如く、3 本の曲線が得られる。異常膨脹量は恒温保持時間が長くなる程減少し、保持温度が高くなるにつれその減少が急速となる。

恒温保持がない場合の異常膨脹量を 1 とし、恒温保持により異常膨脹量が 1/2 になるに要する保持時間の対数と、保持温度を絶対温度に換算した逆数との関係を図示すると、Fig. 10 の如く 3 点が一直線に乗り、

Fig. 9 Decrement curves of the abnormal expansion vs. keeping time at the constant temperature.

Fig. 10 Plot of the logarithm of t , isothermally keeping time for the half decrement of abnormal expansion vs. reciprocal of absolute temperature.

この現象が拡散に基づくものであると推定される。この直線より活性化エネルギーを求めると 68 Kcal/mol が得られる。 α 固溶体範囲に於ける Cu 中 Sn の拡散に要する活性化エネルギー⁶⁾ の約 2 倍となる。単純なる拡散現象ではないので、軽卒に解釈する事は出来ないが、仮りに拡散現象によるとしても、 β 形成を伴う複相の拡散である故、位置交換反応を拘束し、活性化エネルギーが増大する事もあり得るものと考え。

(2) 加熱雰囲気並に潤滑剤の影響について

異常膨脹の直接原因であるガスの発生源として、原料粉体に予め吸着或は吸蔵されていたもの、又加熱に際し雰囲気から融体に吸蔵されたもの、更に潤滑剤の熱分解によるもの等が考えられる。

すべての試片に潤滑剤として 0.5% ステアリン酸亜鉛を含有せしめていたのであるが、比較のために潤滑剤のない試片を取扱う事にした。他の配合条件はすべて同じである。又雰囲気はアムモニア分解ガスを使用していたので、 N_2 25%, H_2 75% となっているが、よく脱酸された N_2 気流を使用し、比較実験を行った。

試片はすべて 20°C/min の加熱速度で示差熱膨縮試験を行い、その異常膨脹量を比較した。但し潤滑剤を含有せる試片について、アムモニア分解ガス中で実験した場合の異常膨脹量を 100 として換算し、その結果を Table 2 に示す。いずれも数回の実験の平均値である。

データがバラつくので精密な事は言えないが、異常膨脹量の約 40% が雰囲気中の水素、約 20% が潤滑剤の分解ガスによるものであり、残りの 40% は試料自体に

吸着或は吸蔵せるガスによるものと考えられる。潤滑剤の分解により如何なるガスが存在するのか判明しないが、融体金属中に吸収されるものとして水素以外には考えられない。次に圧粉試料中の Cu 粉は電解及び還元の際に多量の水素を吸着或は吸蔵する故、異常膨脹に關与するガスの大部分は水素と推定される。

IV 結 言

以上実験した結果を総括すると

- (1) 異常膨脹は Cu-Sn 系包晶温度の 798°C で急激に発生し、それ以下の温度では起らない。
- (2) 焼結に伴って生ずる融体は液相線に沿って発達するが、包晶温度で急に凝固する。
- (3) 包晶温度に於ける融体の急激な凝固に際して、ガスが排出し、異常膨脹を促す。
- (4) 発生ガスは主として水素と思われる。

次に異常膨脹を軽減する方法として

- (1) 焼結の昇温速度を遅くすること。
- (2) 包晶温度の 798°C 直下で恒温保持すること。
- (3) 水素を含有しない雰囲気中で加熱すること。
- (4) その他 Sn 粉の含有率を下げ、融体を減少せしめるか、Sn 粉の粒度を微細にして、拡散を促進せしめるのも有効と思われる。

包晶温度で融体が急凝固する原因として、 β 相の存在の有無により融体と固体の拡散反応速度が異なる事を指摘し、Photo. 4 及び 5 に実験の一端を示したが、なお基礎的研究の必要があるので、実験続行中である。

更に異常膨脹の素因であるガスを一応水素と推定したが、ステアリン酸亜鉛の熱分解等、複雑な反応に伴うので、ガスクロマトグラフを使用し、確認に努めている。

V 謝 辞

本研究は住友電気工業伊丹製作所研究部の御協力御援助により数年前から着手してきたものである。特に窪田治夫研究部長から種々御助言を賜り、研究の遂行を容易にして頂いた事を深く感謝する次第である。

又研究に協力して頂いた卒研究生久保田信喜君、加藤道弘君、並に筆者の研究室所属の副島健義助手補に深甚の謝意を表する。

文 献

- 1) J. E. Drapeau, Powder Metallurgy, (A. S. M.) (1942) P. 323.
- 2) W. Trzebiatowski, Z. Phys. Chem, B 24 (1934) P. 75.
- 3) A. J. Shaler & J. Wulff, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) P. 838.
- 4) 三谷, 中西, 日本金属学会誌, 18 (1954) P. 413.
- 5) E. S. Machlin & M. Cohen, Trans. AIME, 172 (1947) P. 413.
- 6) W. Seith, Diffusion in Metallen, Springer (1955) S. 54.

Table 2 Abnormal expansion readings obtained from dilatometric analysis

Specimens	90%Cu+10%Sn +0.5%Znst.		90%Cu+10%Sn +0%Znst.	
	Reading	%	Reading	%
Atmosphere				
75% H_2 +25% N_2	123.2	100	96.5	78
100% N_2	76.8	62	54.8	45