Ni-P 合金による高融点金属の焼結および接合

伊 藤 普*

1. はじめに

Ni-P 2 元系状態図において、11 wt% P 成分のところで融点 880°C の共晶点がみられる。この特性を利用して Ni-P 合金は、まず耐熱ニッケルろうとして JIS B Ni-6 (Ni-10~12% P)⁽¹⁾ が用いられるが、ろう材としてそれほど大きい分野を占めていない。

Ni-P 合金が学術文献上また実用上脚光を浴びてきたのは、化学めっき法、または無電解めっき法により得られたニッケル皮膜が、共晶点附近の磷成分を含む Ni-P 合金であることによる。化学めっき法によるニッケル皮膜は、主としてニッケル塩と次亜磷酸塩を主成分とし、適当な錯化剤を配合した温浴の中に、被めっき物を浸漬し、化学的還元作用によって、ニッケルが析出すると同時に磷が共析することを利用したものである。1946 年の Brenner らによる実用化研究以来多くの研究^{(2)~(6)} がなされているが、還元剤として次亜磷酸ソーダを用いるので、得られたニッケル皮膜は 8~10% の磷を含む Ni-P 合金である。そのめっきの機構については諸説があるが、次のようなものであると報告されている⁽⁷⁾。

めっき液中の次亜磷酸陰イオンが周期律表の第 8 族金属(鉄族金属)にある特定条件で接触すると、その金属が触媒となって次式のように脱水素分解をおこさせる。

生成された水素原子は触媒金属表面に吸着されて非常に活性化し、これがめっき液中のニッケル陽イオンに接触すると、次のようにニッケルを金属に還元して触媒金属表面に析出する。

また触媒金属表面の活性化した水素原子は、液中の次亜磷酸イオンと反応してその含有する P を還元して Ni と合金をつくる。

かくて化学ニッケルめっきは P 8~10% を含有する Ni-P 合金層を生じる。この Ni-P 合金層は非晶質であ

り、電解めっきによるニッケル皮膜に比べて、ピンホールが少ない、素地に対する密着力が極めて大きい、プラスチックなどの不導体にもめっき可能である、適当な熱処理により Hv 1000~1200 の高硬度皮膜が得られるなど、多くのすぐれた特徴を有している。このような長所を利用して、現在耐摩耗部品を始め各種の製品に、表面処理業界の分野において実用化されている。

一方粉末冶金の分野では活性化焼結ということが行なわれる。この活性化焼結について、Fedorchenko はいくつかの方法に分類している⁽⁸⁾。

- (1) 酸化物の還元による活性化
- (2) ハロゲンなどの媒介物の使用
- (3) ハイドライドの使用
- (4) 合金元素による方法
- (5) 液相存在下における焼結
- (6) 物理的方法

このようにして焼結を促進し、しかもすぐれた性質を有する焼結体を得ようとする方法を活性化焼結といっている。

高融点金属の一つであるタングステンは、その融点が 3410°C と高く、そのすぐれた高温強度のゆえに管球材料、電子材料、接点材料、溶接棒など多くの分野に用いられている。粉末冶金においては一般に加圧成形を行なった圧粉体をその融点以下で焼結を行ない、その強度を増して製品としている。

タングステンの場合には、その融点が非常に高いので、容器、加熱体の関係から間接加熱で、その融点の 90% ぐらいの温度で圧粉体を加熱することが困難である。現在工業的に行なわれているタングステン線棒板の製造は、1909 年に Coolidge が発明したものが基本となっている。すなわち長い角棒状の成形体を約 1100°C で予備焼結して取り扱い得る程度の強度をもたせた後、水素雰囲気中での通電加熱により約 3000°C で焼結スエーピング加工、線引きにより理論比重 19.3 に近いものとする。この他鍛造加工により板とし、その後の圧延で薄板をつくることもある。かようにしてタングステン材料が得られるわけであるが、タングステンの脆性遷移温度が高く、加工が困難なため、上記の製法では特殊形

* 日本タングステン株式会社開発部次長
Sintering and Bonding of Refractory Metals by Ni-P Alloy; Hiroshi Ito (Nippon Tungsten Co. Ltd, Fukuoka)
1975 年 3 月 14 日受理

状のものを作ることは困難である。以上の点から間接加熱ができるような低温で、タングステンの焼結を促進して理論密度に近い製品を得ることが試みられ、活性化焼結あるいは低温焼結として種々の方法が検討されている。Agte らは微細なW粉末に1~2%のNiの添加によりH₂中、1300°Cの焼結によって焼結密度17.5~18.3 g/cm³のものを得ている⁽⁹⁾。

その後、Vacek は Nickel Coated Tungsten Powder の製造法、その性質あるいは焼結機構について詳細な報告をしており⁽¹⁰⁾、Ni, Co, Fe の微量添加の効果を述べており、0.25% Ni 添加したW粉末は、H₂中1300°C、1 hr の焼結で理論密度の95%に達している。その他 Brophy を始め多くの研究がなされている^{(11)~(15)}が、何れもNi, Pd, Ptなどの単体金属である。著者らはNi-P合金が低温度で共晶点をもつ点に着目し、タングステンの低温焼結を行なった結果大いに効果があることが分かった⁽¹⁶⁾。これらの研究の中でNi-P合金の新しい応用面が開拓されてきたので、以下タングステンを主として高融点金属に関するNi-P合金の応用例について述べることにする。

2. 低温焼結タングステン体

Brophy らの“The Nickel-Activated Sintering of Tungsten”に関するdataでは、一般にWにNiを微量添加した場合には、1300°C以上の焼結温度を必要とする。もちろん1100°Cでも長時間(たとえば16 hr)の焼結時間であれば、理論比重の98%のものが得られることが報告されている⁽¹¹⁾が、実用的には問題がある。焼結時間が長いという点に特に問題がある。

これらの点を改善するために、図1に示されるように

図1 Ni-P 状態図。

Ni-P 状態図において、P 11% で880°Cという低い共晶点を有する点から、液相を生じることによる粒子の再配列によって、焼結(収縮)が促進されること、Ni-P合金のタングステンに対するぬれ性が良いことなどを考慮して、W粉末にNi-P合金を無電解めっきし、このことによりタングステンの低温焼結を促進しようと試みた。以下焼結特性、機械的性質、焼結機構などについて述べる。

(1) 焼結特性

無電解Niめっきの場合、たとえばカニゼン法の例ではNi 92%, P 8%で融点890°Cである。無電解Niめっきについては多くの文献があるが、著者らの実験に用いた浴組成と条件は次のごとくである。

NiCl ₂ ・6aq	21 g
NaH ₂ PO ₂ ・1aq	24 g
CH ₃ COONa・3aq	10 g
H ₂ O	1000 cc
タングステン粉末	150 g
浴 温	90°C
PH	約5.4

W粉末として平均粒子径0.5, 1, 1.5, 2 μmのものをを用いて、めっき時間などを変えてNi-P合金添加量の異なる各種複合粉末の製造を行なった。

これら各種試料を次の条件で加圧、成形、焼結を行ない、焼結特性を調べた。

粉末充填量 15 g/個、モールド寸法 10×30 mm,

成形圧力 1 t/cm²

圧粉体寸法 10.4×30.5×6.5 mm

焼結温度, 時間 1000°C, 30 min, 1000°C, 60 min,

1100°C, 60 min, 1200°C, 60 min.

雰囲気 水素

線収縮量, 硬度, 焼結密度の点から実験結果を検討すると、粒径1 μmの場合1000°Cでは十分密度がでていない。1100°Cの場合は18.74で、収縮も22.3%と大きかった。W粉末の粒度が1.5, 2 μmの場合にはいずれの焼結温度でも18 g/cc以上の密度の焼結体を得ることはできなかった⁽¹⁶⁾。

以上の結果をまとめると

(i) 無電解NiめっきによるNi-P合金の添加は焼結を促進し、従来のNiをW粉末表面に化学的に被覆して低温焼結を行なう方法に比べてより低い温度、はるかに短い時間で高密度のタングステン焼結体を得ることができる。その一例はBrophyらの結果と比べると表1のごとくである⁽¹⁷⁾。

(ii) Ni添加の場合と同様W粉末粒度の影響はやはり大きく、W粉末粒度が1.5 μm以上になると、密度18 g/cc以上のタングステン体を得ることは困難であった。

表 1 実験結果の比較.

実験方法	粉末粒度 (μ)	添加量 (%)	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼結時間 (hr)	密 度 (g/cm^3)
Ni-P 合金 添 加	0.5	0.19	1000	0.5	18.5
Ni 添 加	0.56	0.25	1000	16	18.5

(iii) 焼結温度は 1000°C , 1100°C ぐらいが適当で, 1300°C では Ni-P 合金の添加量が多い場合, pore ができあって密度が低下した. この原因として高温焼結により結晶粒の成長はすみやかになり, 粒界は減少し, ここからの pore の消滅が困難になる. また含有された P の蒸発散逸も困難となり, 焼結体内に閉じこめられることが考えられる.

(2) 機械的性質

2-(1) で述べたように, Ni-P 合金の少量添加によれば, 1000°C , 30 min の低温焼結によって十分緻密なタングステン焼結体を得られる. しかしこの方法により得られたタングステン焼結体の最大の欠点は, 他の第 8 族元素添加の場合と同様, その機械的性質が swaging されたタングステン製品に比べて劣るということである.

第 8 族元素添加による低温焼結タングステン体の強度に関しては, Brophy らの研究⁽¹⁸⁾があり, 抗折力が $\Delta L/L_0$ に比例していることを示している. ここで ΔL は収縮長さ, L_0 は成形時の長さである. ここでは使用 W 粉末の粒子径, 焼結密度, Ni-P 合金添加量, 焼結温度などと, タングステン焼結体の抗折力, 硬度などの関係を調べ, タングステン焼結体の機械的性質の向上する条件を求めた.

以下それらの結果をまとめると 0.5μ W 粉末を 1100°C , 1 hr 焼結して求めた Ni-P 合金添加量と収縮の関係は図 2 に示される. 図に見られるように収縮率 $\Delta L/L_0$ は 0.25 以上を示し, 0.2, 0.5% Ni においてはとくに大きい. 焼結密度も同じ傾向を示している. 活性化焼結を促進する activator の最適量は, W 粉末の表面を完全に

図 2 タングステン焼結体の線収縮率と密度に関する Ni 含有量の影響 (0.5μ , 1100°C , 1 hr).

activator の monolayer で包む程度の量といわれており, Ni の原子半径を $1.24 \text{ \AA}$ とし, W 粉末が完全に球であるとして, W 粉末の表面を Ni の単原子層で被覆するために必要な Ni 量の計算値は次のようになる.

0.5μ W 粉末に対して Ni 0.11%

0.75μ W 粉末に対して Ni 0.08%

3.3μ W 粉末に対して Ni 0.016%

である. 実際の W 粉末は球状でなく, その表面には凹凸が多いので, 必要な Ni 量は計算値よりかなり多くなる. したがって Toth の実験値⁽¹²⁾では計算値の 8 倍ぐらいとなっている. 著者らの実験⁽¹⁹⁾では, W 粉末の粒径が 0.5μ と小さいので, 表面積は大となり必要な activator の量は多くなる. したがって Ni 0.2~0.5% の Ni-P 合金添加が最大の収縮を示すことは容易に推定される. Ni-P 合金添加量がこれより多くなると, 計算上からも焼結密度は小さくなり, 図 2 におけるように減少していく. 抗折力に関する結果は図 3 に示される. その他の測定結果から

図 3 焼結温度*1および Ni 含有量*2による抗折力の変化 (0.5μ , 1 hr; 但し Ni 含有量に関しては 1100°C 焼結, 焼結温度に関しては Ni 0.59% の試験片).

(i) Ni-P 合金添加量は Ni 0.2~0.5% で, 最高の焼結密度を示し, 抗折力も最大を示す.

(ii) Ni-P 合金添加量と, タングステン焼結体の結晶粒度は関連を示し, Ni 0.5~1.0% において結晶粒度は最大である.

(iii) Ni-P 合金添加量がふえるにつれて硬度は増大する.

(iv) 0.5μ W 粉末では, 焼結温度 $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$ において最大の抗折力を示し, その値は $50 \text{ kg}/\text{mm}^2$ である.

(v) 2 段階による焼結条件も, 1 段階の焼結温度と同様な傾向を示す.

(vi) W 粉末の粒度分布に関する影響も調べたが, 0.5μ のものを使用し, Ni-P 合金添加量は Ni 0.2~1%,

焼結温度 1300~1400°C のものが焼結体の抗折力を増す上でよい。

(vii) Ni-P 合金添加による低温焼結タングステン体の抗折力が、スエージされたタングステンに比べて低い原因は、不純物としての Ni, P と、その結晶組織(せんに組織を有しない)にあることが分かった。

(3) 焼 結 機 構

少量の Ni 添加によるタングステンの活性化焼結の機構について Toth らは⁽¹²⁾、タングステン表面上の単原子層、またはそれ以下の Ni による activator は丁度 modify された表面と考えられ、その modify されたタングステン表面上を W 原子が表面拡散し、neck 部に向うのが支配的な機構であるとしている。

Ni 添加に比べ Ni-P 合金添加がさらにタングステンの活性化焼結を促進するので、この点について次のような実験を行ない、焼結機構についての研究を行なった⁽²⁰⁾。

(i) 粉末に被覆した Ni-P 合金は焼結温度で液相になるので、この液相の W へのぬれを調べるために、マクロな観察を行なった。

(ii) 焼結温度以下(約 900°C)で液相が出現していることを確かめるために、熱膨張計による焼結温度と収縮との関係を調べた。

(iii) Friedman らの報告⁽²¹⁾にあるように、fibrous なタングステンに Ni が浸透すると再結晶がおこるので、この事実を利用して再結晶組織の観察から Ni の浸透深さを知ることができる。タングステン棒の横断面に Ni および Ni-P 合金をつけ高温処理した場合について、この方法で浸透の深さを調べた。

(iv) Ni 中への W, Ni-P 合金中への W の体積拡散の大きな比較を行なった。

Ni-P 合金の W に対するぬれ性は良好で、H₂ 中で 1100°C, 10 min 加熱して冷却後の断面写真によると、接触角は 5° と小さくぬれ性は良好である。

Ni-P 合金添加 W 圧粉体の温度収縮曲線を図 4 に示す。比較のため Ni のみ添加した W 圧粉体についても示す。この図から Ni-P 合金添加により、液相の出現する 900°C ぐらいから収縮は急速におこり、1200°C で最大値に近づいており、最大収縮量は線収縮量で約 26% を示した。このことから液相の出現が焼結促進に効果が大きいことが分かる。

再結晶組織の観察から Ni の W への浸透深さを測定した結果では表 2 にみられるように、同一温度において Ni に比べて Ni-P 合金の方が、短時間にはるかに深く浸透していることが分かる。

Ni-P 合金の液相を生じない 700°C における体積拡散を X-ray micro analyzer から求めると、Ni-P 合金中

図 4 Ni-P 合金および Ni 被覆タングステン圧粉体の温度-収縮曲線(圧粉体寸法 5×5×12 mm)。

表 2 浸透深さ(X')。

	温度(°C)	時間(hr)	X' (μ)
Ni in W	1100	10	140
Ni, P in W	1100	1	420

表 3 拡散係数(D)。

拡散対		温度(°C)	時間(hr)	D (cm ² /sec)
(Ni-P)-W	Ni(P) in W	700	45	3×10 ⁻¹²
	W in Ni	700	45	6×10 ⁻¹²
Ni-W	Ni in W	1100	20	7×10 ⁻¹³
	W in Ni	1100	20	3×10 ⁻¹²

の W の拡散は、拡散係数 D が $10^{-12} \sim 10^{-13}$ の order であり、門間らの実験結果⁽²²⁾から外挿して得られた 700°C における Ni 中の W の拡散係数 D の値 10^{-16} より $10^3 \sim 10^4$ 大きい。このことから Activator と考えられている Ni-P 合金層への W の拡散が、Ni の場合より速く、また neck 部での W の拡散がより速やかに行なわれると考えられる。

W に対する Ni-P 合金(Ni, P)の拡散も表 3 にみられるように Ni→W に比べて速い。

CVD 法によって得られた Chemical Allied 社製 400 μ の球状 W 粒子の表面に、約 5 μ 厚みの Ni-P 合金被覆を行ない、この粒子を磁製るつば上に各粒子を接触させておいて、H₂ 雰囲気中で加熱し、neck 部の変化をみた。写真 1 (a)~(d)にみられるように、1000°C では球状 W 粒子に被覆された Ni-P 合金が液相になり、表面張力により neck 部に集まっている状態がみられる。

1100°C では拡散により二つのタングステン球の距離が接近し、時間とともに結合が進行している。この現象は液相となった Ni-P 合金への W の溶解、Ni-P 合金上の W の表面拡散など、Toth らの提案した Ni 添加のタングステンの活性化焼結の機構と同様に考えられる。なお固相焼結における収縮の活性化エネルギーは、41000 cal/mol であり⁽²³⁾、W に Ni のみ添加した場合の 68000

写真1 Ni-P 合金被覆球状タングステン粒子の焼結過程を示す断面写真。
(a) 1000°C, 0 min, (b) 1100°C, 0 min
(c) 1100°C, 10 min, (d) 1100°C, 60 min

Cal/mol⁽¹¹⁾に比べて小さい。以上の結果から焼結過程を Toth らの焼結モデルを参考にして考察すると、

- (i) 約 900°C における Ni-P 合金の液相の発生
- (ii) 液相の表面張力による necking の形成
- (iii) W の Ni-P 合金被覆層への溶解
- (iv) Ni-P 合金被覆層上の W の表面拡散
- (v) Ni, P の W への拡散
- (vi) 粒子間の距離の接近 (neck 部の成長)

により焼結は進行すると考えられる。

Ni のみによるタングステンの低温焼結に比べて、Ni-P 合金の場合により低温で行なわれるのは、900°C での液相の発生、W, Ni-P 合金間の拡散速度が、W, Ni 間の拡散速度に比べて著しく大であることによる。

3. タングステンパイプ、るつぼの製造

前章で述べた Ni-P 合金のタングステンに関する作用効果は、他の 6B 族や 8 族の元素にも適用できると考えられるので、色々の工業的応用が行なわれる。それらの例について順次述べていくことにする。タングステンは加工が困難であるので、パイプ、るつぼなど複雑な形状のものをつくるのが困難である。しかし低温焼結法を用い、ハイドロ・スタティック・プレスを併用することにより、色々の形状の製品をつくることができる。写真 2 (a), (b) はこのような方法によりつくられたタングステ

写真2 低温焼結タングステン体。
(a) パイプ, (b) るつぼ

ン・パイプやるつぼであり、成形、焼結後機械加工により仕上げられたものである。焼結密度は 19.1 g/cm^3 であり、耐圧強度は 150 kg/mm^2 であった。これらの製品は緻密な組織を有し、W の純度は 99.5% 以上であり、その電気抵抗は $7.2 \sim 8.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で純タングステンの $5.48 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ より少し大きい、大体似た性質を有して

いるので、耐熱用容器、電極、耐熱用治具などに用いられる。また後で述べられる拡散結合を利用して大きなブロックをつくることもできる。

4. タングステン接点

自動車の電気系統の接点として、配電器、発電機、電圧調整器、警報器などにタングステン系金属が利用される。従来これらの接点は電気炉中で、銀ろうあるいは銅ろう付により Ni めっきされた軟鋼台金に接着されている。ろう材を用いた接点は電気化学的な腐食が進行しやすく、接点面の酸化により導通不良をおこすことがあり、この導通不良は高温多湿な夏期において生じやすく、警報器用接点においてとくに重要な問題である。また接点製造上ろう付工程における自動化が困難である。そこでタングステンに対する Ni-P 合金のぬれ性が良好であり、かつ W, Ni-P 合金相互間の拡散も良好であることを利用してろう材を用いることなしに、タングステン円板を台金に接着するを行なった⁽²⁴⁾。方法は軟鋼台金に Ni めっきを施す代りに、Ni-P 合金めっきを施し、ろう材を用いないでスポット溶接によりタングステン接点を製造するものである。結合強度の測定、結合状態の観察、耐食試験、電気試験などを行なった結果をまとめると、以下のように良好な成果を得た。

(i) 結合強度は剪断破壊荷重で 500 kg(直径 4 mmφ のタングステン円板について)以上あり、十分な強度を有する。

(ii) くり返し応力下での結合強度、電気試験の結果よりみて、実用上タングステン円板脱落の恐れはない。

(iii) 結合部の断面組織写真より見て、結合状態は良好である。

(iv) ろう材を用いないので、従来のろう材に起因する電気化学的腐食の進行をおくらせ、接点の接触抵抗の増大、あるいは導通不良をなくすため役立つものである。

(v) めっきに用いられた Ni-P 合金は、接点の消耗状態に影響を考えない。

以上のような結果であるが、ろう材を用いないのでスポット溶接による自動化が容易であり、ろう付加工費を低減させることができ、その経済的効果が大きい。

5. タングステンの拡散結合

タングstenは高温で使える材料である。そして複雑な形状の場合にはろう付して使用され、ろう材としては銀ろうまたは銅ろうが用いられるが、これらのろう材の融点は大概 1000°C 以下である。

したがって 1500~2000°C の高温ではろう付部は離脱する。この点から拡散結合ということが考えられる。す

なわちろう付温度は低くても、ろう付時の熱処理によりろう材と母材との間に拡散を生じ、ろう付部の融点が高くなり、高温で使えるようになるものである。タングステンの拡散結合については、Albom が研究しており⁽²⁵⁾、filler metal として Ni-Cr-Fe-B-Si-C, Pd-Ni-Cr-Ti, Mn-Co-Ni-B など各種のものが検討されている。その中には拡散処理後、ろう付部の再溶解温度が 4000 F 以上のものがあり、ロケットのノズル部などに利用されている。著者は W, Ni-P 合金間の拡散速度が速いことから、Ni-P 合金をタングステンの拡散結合に適用することを試みた。ここではタングステンとタングステン、タングステンと軟鋼間の拡散結合について、接着部の組織の観察、接着強度について測定した結果を述べる。

タングステンとタングステンとの拡散結合については、一方のタングステン板の片面に無電解 Ni めっきを施して、他方のタングステン・ブロックを Ni-P 合金皮膜を介して接触させ、ボルトの締付けにより圧力を加える。この assembly を H₂ 中で 1000~1100°C で 1 hr 拡散結合させる。結合強度は 10~28 kg/mm² であり、高温処理ほど粒成長により靱性が低下し、タングステン内部から破壊して、結合強度は低下している。1000°C、1 hr 加熱処理した結合部の断面組織写真の例を写真 3 に示す。このものは 1700°C の高温雰囲気中でも離脱しない。タングステンと軟鋼の例では、H₂ 雰囲気中 970~980°C、7 min 拡散結合させたもので、結合強度は平均 12 kg/mm² であった。この程度の条件ではタングステンの粒成長は見られない。重量の大きいタングステン・ブロック同士の結合においては、締付治具を用いなくてもタングステンの結合面のすり合せをよくしておけば、Ni-P 合金面を介してタングステン・ブロックの自重による圧力で、加熱により拡散結合させることができる。また高温圧縮法の利用も有効である。

写真 3 結合部の断面組織。

6. バインダーレス超硬合金

WC は非常に硬い粉末であって、これのみでは焼結が困難であるので、一般に結合材として Co 3~30% を用

いた WC-Co または Ni を 3~30% 用いた WC-Ni など製造されている。しかし Co または Ni の耐摩耗性および耐食性は WC のそれより劣るので、WC のみの焼結ができれば耐摩耗性、耐食性の上から有利である。バインダーを用いない WC のみの耐食性がすぐれていることは文献⁽²⁶⁾にも明らかであり、30% HNO₃ 溶液中において、その腐食減量は WC-6 Co の 1/10 以下である。WC は非常に硬いので、これのみで超硬合金を製造する場合、低温での焼結が困難で、高温圧縮法によっても 1650°C 以上の高温を要し、したがって製造時における粒成長が甚しいため、かえって機械的強度が低下する。ここでは今までの研究から明らかにされた W と Ni-P 合金間の拡散性の良いこと、および Ni-P 合金の液相の発生を利用して、バインダーを極めて少なくした超硬合金を製造する例について述べる⁽²⁷⁾。

平均粒子径 1~1.5 μ の WC 粉末の表面に Ni 分析値で 1~2% の Ni-P 合金を無電解めっきにより被覆し、約 1200°C、200 kg/cm² で高温圧縮すると良好な焼結体が得られ、その抗折力は 100 kg/mm² 以上あり、組織写真によれば spot も少なく、WC 結晶粒の成長も少ない。耐食試験の結果も表 4 に見られるように通常の WC-6.5 Co 超硬合金に比較して良好である。このように少量の Ni-P 合金被覆 WC 粉末を用い、低温での高温圧縮法によりバインダーの少ない超硬合金を製造することができる。この方法では高温圧縮時における最高保持温度も比較的低いので、大型物も成形できる。この粉末を用いることにより、鋼合金の上にうすく超硬合金層を高温圧縮法により形成でき、メカニカル・シールを始め各種用途への適用が考えられる⁽²⁸⁾。

表 4 超硬合金の耐食試験結果。

腐 食 液	重量減 (g/m ² /24 hr)	
	バインダーレス超硬合金*	WC-6.5 Co
10% HNO ₃	77.0	188.9
10% HCl	3.1	15.5
10% H ₂ SO ₄	3.0	9.3

* Ni-P 合金被覆 WC (Ni 1.25%)

7. 溶射皮膜の緻密化処理

一般に溶射法によって得られた金属皮膜は気孔を有しており、種々の物理的、化学的性質の上から短所となることが多い。新しく開発された線爆溶射法においても、従来の火炎溶射法に比べてかなり改善されているけれども、数%の気孔率を有する⁽²⁹⁾。用途によっては完全に緻密であることを要するために、溶射皮膜の緻密化処理

の実験を Ni-P 合金を用いて行なった⁽³⁰⁾。方法として WC-6.5 Co 超硬合金の溶射皮膜を軟鋼基材の上に線爆溶射法により形成する。

次いでシューマーめっき液を用いて溶射皮膜の上に Ni-P 合金皮膜のめっきを行ない、H₂ 雰囲気中で 1000°C、1 hr 加熱を行なう。このことにより Ni-P 合金は溶融して、超硬合金皮膜中に溶浸、拡散し、基材の軟鋼とも強固に拡散結合する。写真 4 にみられるように、溶射のままの皮膜(a)に比べて、緻密化処理によって全くピンホールのない皮膜が得られ、接着強度は 1500 kg/cm² 以上と著しく上昇し、硬さも Hv 1050 から 1437 へと向上した。したがって摩擦試験の結果も表 5 にみられるように摩耗量は 1/10 以下と著しく減少する。この方法の欠点として熱処理温度が高く、基材の材質が制限される

写真 4 皮膜の断面組織写真。
(a) 溶射のまま
(b) 緻密化処理したもの

表 5 摩擦試験結果。

材 料		摩耗量 (mg/cm ²)		摩擦係数
固 定 片	回転片	固定片	回転片	
超硬合金溶射皮膜	SK-5	33.4	7.6	0.3~0.7
緻密化処理された超硬合金溶射皮膜	SK-5	2.8	19.7	0.3~0.7

摩擦速度 0.94 m/sec、摩擦荷重 22 kg/cm²
摩擦距離 500 m、大気中室温における乾式摩擦試験

ことが上げられる。しかしこの緻密化処理はタングステン、モリブデン、ステンレス鋼などに対しても有効で、ピンホールがなくなることにより耐食性も向上する。ここに述べられた実験例では Ni-P 合金として無電解 Ni めっきを用いたが、実用的には Ni-P 合金粉末をつくり、このものをバイン油またはテレピン油などで、ペースト状にし、刷毛などで溶射皮膜の上に塗布し、乾燥後拡散処理する方法が有利である。

8. そ の 他

自動車用燃料であるガソリンの中にはオクタン価を高めるために四エチル鉛が用いられる。シリンダ内では運転時間の経過に伴って汚染がおこり、 PbO 、 PbSO_4 、 PbCl_2 、 PbBr_2 などの堆積が生じる。このうちとくに PbO と PbSO_4 が時間とともに堆積量を増し、そのために耐熱鋼でつくられている排気弁の弁面などが腐食される。また排気公害対策上ガソリンの無鉛化の問題が提起され、これらの点も含めて弁面にモリブデン皮膜を有することが有効といわれているが、火炎溶射法などでモリブデンの皮膜をつくるのみでは、皮膜の気孔率のために弁の腐食を防ぐことができない。この改善のために弁面に線爆溶射法により厚さ約 100μ のモリブデン皮膜をつくり、Ni-P 合金により緻密化処理を行なうことが考えられる⁽³¹⁾。また同様な目的のために弁面に、無電解 Ni めっきにより厚さ 5μ の Ni-P 合金皮膜を得、その上にリング状に打抜いた 0.2mm 厚さのモリブデン・シートをおきスポット溶接機を用いて拡散結合させることも考えられている⁽³²⁾。

電気接触子の製造において、Ag-W 複合金属、Cu-W 複合金属を銅または銅合金台金にろう付することが行なわれているが、銅系統の材料の代りに台金にアルミニウム系材料を用いることは、融点が低いためにろう付することが困難である。そこで放電爆発によるエネルギーを利用して、Ag-W 複合金属などのチップとアルミニウム系材料の台金を圧接着することができる。このときアルミニウム系台金表面に Ni-P 合金皮膜を形成させたのち、チップを圧接着するとその接着強度は未処理のものに比べて 2 倍以上向上する⁽³³⁾。

ペースト被覆により鉄鋼などの表面を硬化する方法として、Ni-P 合金粉と WC 、 Mo_2C 、 B_4C 、 SiN などの硬質粉末を低揮発性樹脂とともに混練して、ペースト状のものをつくり、鉄鋼などの表面に塗布して乾布後、非酸化性雰囲気中で加熱することにより硬化層を得ることができる⁽³⁴⁾。

9. む す び

以上タングステンを主体とする高融点金属への Ni-P

合金の応用例を、著者らの研究結果をもとに概略的に述べた。紙数の関係と基礎的な面での検討が不十分な点もあり、意を尽した技術解説には遠いものであるかも知れないが、今後関係者の御助言を頂ければ幸いである。タングステンとニッケルの関係において、Ni に比べて Ni-P 合金が W に速く拡散する理由は明らかではないが、EPMA による測定では Ni と P は大体同じような挙動を示しているが、P がより速く拡散しているようである。Fe-Ni-P 圧粉体の焼結において、Fe-3Ni-0.5P 焼結体の例で、Fe 中への Ni の拡散が P によって促進されており、この原因として、P がまず Fe 中へ拡散し、高温で *bcc* 状態となった Fe 中へ Ni が拡散するという機構を推定している⁽³⁵⁾。また Ni-P 母合金粉の鉄粉への添加は P の優先的な拡散が行なわれ難いので、Fe 中への Ni の拡散がおくれるとしている。タングステンへの Ni-P 合金添加の場合には、W に対する P の拡散の資料がないので詳細な機構の解析はできない。

2 の(3)で述べた Ni-P 合金添加によるタングステンの活性化焼結(低温焼結)の機構が、現在考えられている段階である。

これまでに明らかにされた結果から Ni-P 合金は、粉末冶金における焼結、表面処理、溶接などの各分野において多くの応用例があることが理解頂けたと思う。これらの応用例は高融点金属に限らず、他の材料に関しても適用できる可能性が多いと考えている。

文 献

- (1) ろう接便覧編集委員会編、ろう接便覧、産報、(1970)、513。
- (2) A. Brenner : Metal Finishing., Nov., (1954), 69.
- (3) M. V. Sullivan and J. H. Eigler : J. Electrochem. Soc., April, (1957), 226.
- (4) L. Domnikov : Metal Finishing, Oct., (1963), 70.
- (5) E. B. Saubestre : Metal Finishing, Aug., (1962), 45.
- (6) E. B. Saubestre : Metal Finishing, Sept., (1962), 59.
- (7) 氷上克之 : 金属防蝕技術講習会テキスト, 2 (1965), 25.
- (8) I. M. Fedorchenko : Soviet Powder Met., 3 (1962), 156.
- (9) Friedrich Eisenkolb et al. : Fortschritte der Pulvermetallurgie., 2. Bd., Akademie-Verlag, Berlin, (1963), 432.
- (10) J. Vacek : Planseeber. fur Pulvermet., 7 (1959), 6.
- (11) J. H. Brophy, L. A. Shepard and J. Wulff : Powder Metallurgy, Ed. Leszynski (1961), 113.
- (12) I. J. Toth and N. A. Lockington : J. Less-Common Metals, 12 (1967), 353.
- (13) G. V. Samsonov and V. I. Yakovlev : Soviet Powder Met., 8 (1967), 606.
- (14) H. W. Hayden and J. H. Brophy : J. Electrochem. Soc., July, (1963), 805.

- (15) V.V.Panichkina : Poroshkovaya Metallurgiya, No.2(50) (1967), 1.
(16) 伊藤 普, 古川満彦: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), 108.
(17) 伊藤 普, 平川武敏: 日本特許 514, 393.
(18) J.H. Brophy, H.W. Hayden and J. Wulff : Trans. Met. Soc. AIME., 221 (1961), 1225.
(19) 伊藤 普, 福永寛喜: 粉体および粉末冶金, 16 (1969), 274.
(20) 伊藤 普, 三橋靖郎, 玉城 進: 金属学会誌, 35 (1971), 6.
(21) S.Friedman and J.Brett : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 2121.
(22) 門間改三, 須藤 一, 及川 洪: 金属学会誌, 28 (1964), 197.
(23) 伊藤 普, 福永寛喜: 粉体および粉末冶金, 14 (1967), 12.
(24) 伊藤 普, 平川武敏: 日本特許 485, 188.
(25) M.J.Albom : Welding Resear. Supple., Nov., (1962), 491.
(26) P.Schwarzkopf et al. : Cemented Carbides, The Macmillan Company, New York, (1960), 152.
(27) 小川一樹, 伊藤 普: 日本特許 519, 286.
(28) K.Ogawa, H.Itô and M.Furukawa : U.S. Patent 3, 795, 404.
(29) 橋原寿郎, 福田重久, 伊藤 普, 福永寛喜: 日本溶射協会誌, 6 (1969), 316.
(30) 橋原寿郎, 福田重久, 伊藤 普, 福永寛喜: 日本溶射協会誌, 7 (1970), 390.
(31) 伊藤 普, 三橋靖郎: 日本特許 712, 380.
(32) 伊藤 普, 三橋靖郎: 日本特許 715, 588.
(33) 伊藤 普, 福永寛喜: 日本特許 565, 708.
(34) 加瀬 薫, 伊藤 普: 特許公告昭 48-37, 499.
(35) 三谷裕康, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 14 (1967), 77.

留学随想

オハイオ州立大学に留学して

私は1972年8月から1974年7月までの2年間、米国オハイオ州立大学金属工学科へ留学する機会をもった。人口54万の州都コロンバスに、main campus をもつこの大学は、Ohio Agricultural and Mechanical College として1870年に発足し、現在では学生数5万人を擁する総合大学である。大学では、4学期制(秋、冬、春、夏学期)の授業が行なわれており、私が到着したときは折から夏学期中であつたので、学生数は少なく、手入れのゆきとどいた campus は、一層広々とみえた。9月中旬ともなると、紅葉の兆しがみえはじめるが、その一番手が buckeye tree (とちの木、つやのある茶色の実をもち、buck の目によく似ている)である。campus のあちこちで、リスが落ちた buckeye の実を両手に抱えて食べている風景を見かけるのはこの頃である。この buckeye は、その昔 George Washington が「揺籃期の共和国に幸運をもたらすように」と願って植えさせたという、歴史的に意義のある木である。現在ではオハイオ州の、そしてこの大学の nickname になっている。

新学期の始まる9月下旬から12月までは、Ohioan にとって最大の人気スポーツ、フットボールのシーズンである。アメリカ北中部に位置する Big 10 といわれる10大学でトーナメントが行なわれ、優勝者は例の Rose-Ball 出場権を獲得する。試合の行なわれる土曜日は、学生、教職員はもとより、一般市民も仕事が手につかない。午後の試合開始に、大学の stadium には、朝9時前

からファンが詰めかけ、例年のことで手慣れているとはいえ、交通整理が大変である。実験の都合で、土曜日も研究室へ出なければならぬときなど、うっかりその日がコロンバスでの試合の日に当たっていたりすると、交通渋滞に出会い貴重なデータをフイにすることがある。8万人を収容する大 stadium は、熱狂的ファンで埋めつくされ、また商店や家庭でも、テレビ、ラジオにくぎづけになる数時間が訪れる。あまりなじみのない私には、この騒ぎが何とも異常?に感じられた。11月ともなれば気温もかなり下がる。人々は毛布を持ち込んで観戦する。そしてこれには、老若男女を問わずすごい人気がある。私は夏の甲子園野球を思い出したが、ここではそれ以上の熱の入れようである。「すごい人気だね」というひやかしに対して、「全く crazy だよ」と返事が返ってきたが、まさにその言葉通りである。とくに強敵 Michigan 大学との戦においては、その crazy さは最高潮に達し、Beat Michigan! と書いたステッカーが飛ぶように売れる。

さて私の属していた金属工学科は、M.G.Fontana, R.W.Staehle, F.H.Beck (いずれも腐食), J.P.Hirth (転位論), R.A.Rapp (高温酸化), D.A.Rigney (回折結晶), G.R.St.Pierre (熱力学), R.Speiser (金属物理), J.W.Spretnak (強度)をはじめ13名の教授、および研究者(Post Doctoral を含む)16名、大学院生50名のメンバーを擁し、campus に隣接した Battelle Memorial Institute と互いに contact をとりながら、各分野において教育、研究が進められている。

私は腐食の研究室(Prof. Staehle の研究室)で仕事をしていたので、この2年間に腐食の研究を通して感じたこと、経験したことを少し述べてみたいと思う。

ここでの腐食の研究は、現在 chairman である Prof.