



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al-Cu二元系の純金属混合圧粉体の固相焼結中の組織と強度の変化
Author(s)	松浦, 清隆; 大参, 達也; 伊藤, 洋一 他
Citation	軽金属, 45(3), 144-149 https://doi.org/10.2464/jilm.45.144
Issue Date	1995-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75719
Type	journal article
File Information	J. Light Metal 45(3) 144.pdf



研究論文

Al-Cu 二元系の純金属混合圧粉体の固相焼結中の組織と強度の変化

松浦 清隆*・大参 達也*・伊藤 洋一*
工藤 昌行*・田中 大史**

Changes in microstructure and mechanical properties during solid
sintering of Al-Cu binary mixed powder compact

Kiyotaka MATSUURA*, Tatsuya OHMI*, Youichi ITOH*
Masayuki KUDOH* and Daishi TANAKA**

Five phases of intermetallic compounds such as γ_1 , δ , ζ_2 , η_2 and θ are formed in a lamellar manner at the Cu/Al interface. As the compounds grow, the copper phase shrinks in a parabolic manner. The parabolic rate constant is described as:

$$k = 11800 \exp(-68400/RT).$$

The hardness of the mixed powder compact increases with sintering time, and the degree of the increment becomes remarkably high as the copper content increases from 5 to 71 mass%. The tensile strength of the compact increases with sintering time when the copper content is low, while it decreases when the copper content is high. The area reduction of the compact decreases at the beginning of sintering, but it recovers gradually with time when the copper content is low. The density of the compact decreases with sintering time.

Keywords: powder metallurgy, sintering, mechanical properties, intermetallic compound, Al-Cu system

(Received July 11, 1994)

1. 緒 言

粉末冶金法で合金材料を製造するとき、通常、その製品と同じ組成の合金粉末を原料とする。これに対し、その合金を構成する異種金属の粉末を原料とし、その混合圧粉体の焼結中に目的組成の合金を合成する方法がある。たとえば、上原ら^{1),2)}は、純チタンと純ニッケルの混合圧粉体を1273 Kで10 h焼なまして、TiNi形状記憶合金を製造した。また、萩原ら^{3),4)}は、純チタンとAl-40 mass%V合金の混合圧粉体を1573 Kで3~4 h焼なまして、Ti-6Al-4V合金を製造した。このように、純金属や母合金の粉末を原料とする粉末冶金法は、素粉末混合法 (Blended Elemental Method)⁴⁾と呼ばれている。

粉末冶金法では溶解と鑄造の工程がないため、凝固偏析による組成むらのない材料が製造できる。素粉末混合法を用いると、このような均一組成の材料の製造だけでなく、材料内で任意に組成を変化させた傾斜組成材料の製造も可能である。また、純金属の混合圧粉体を原料と

する場合、粉末が合金に比べて軟質であるため圧粉体の成形圧力を低くすることもできる。

三谷ら^{5),6)}はAl-Cu二元系混合圧粉体を用いて共晶融液が関与する金属間化合物の生成を調査し、異常発熱および異常膨張について報告した。本研究では、発熱や膨張がほとんど起きない共晶温度以下でこの系の混合圧粉体を焼結し、焼結中の組織と材料性質の変化を調査した。

2. 方 法

本研究で用いた原料粉末は市販の噴霧アルミニウム粉と電解銅粉であり、純度はいずれも99.9%で粒径はそれぞれ75~150 μm および150~300 μm である。少量のエタノールを加えて両粉末を混合し、室温で金型成形した。成形圧力は約250 MPaで、成形された圧粉体は直径32 mm、高さ35 mmの円柱状である。次に、この圧粉体を直径16 mmの丸棒に押出した。このとき、押出温度673 K、最大押出応力約300 MPa、押出速度約2

* 北海道大学大学院工学研究科 (札幌市)。Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido)。

** 北海道大学工学部学生 (札幌市) [現在: 昭和アルミニウム(株) (小山市)]。Undergraduate Student, Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido) [Present: Showa Aluminum Corp. (Oyama-shi, Tochigi)]。

mm/sである。押出された圧粉体を、大気中において673~773 Kの温度で所定の時間焼結し、その後空冷した。

以上のように作製された試料について、密度、硬度、引張強さ、絞りを室温で測定した。密度測定は純水を用いた浮力法により、硬度測定は10 kg-30 sの条件でビッカース硬度計により、それぞれ行った。引張試験片は丸棒状で、平行部の直径と長さはともに8.0 mmとした。また、光学顕微鏡により試料の研磨面を、SEMにより引張試験片の破面を、それぞれ観察した。さらに、アルミニウムと銅の界面に生成した金属間化合物の組成を、EPMAを用いて分析した。

3. 結果および考察

3.1 押出材

Fig. 1に、押出された圧粉体 (Al-53 mass%Cu) の光学顕微鏡組織を示す。銅粉末はアルミニウムの母相中にほぼ均一に分布している。銅とアルミニウムの界面を500~1000倍で詳細に観察したが、反応相の形成は認められなかった。パーカー氏液⁷⁾を用いて粒界腐食を施し母相アルミニウムの結晶粒径を測定すると、その平均値は約5 μm であった。冷間成形直後の圧粉体ではアルミニウム粉末は30~40 μm の結晶粒で構成されていたので、熱間押出時の加熱により再結晶が起きたと判断される。エッチングを施した試料面を詳細に観察したが、初期粉末界面と認められる境界も粉末間隙に残存する気孔もほとんど観察されなかった。すなわち、熱間押出しをされた圧粉体は高密度に充填されており、粉末間の拡散接合も充分に起こっているものと思われる。

この圧粉体は2種類の純金属とわずかの気孔のみで構成されているので、その密度は式(1)のように与えられる。

$$\rho = \frac{\rho_{\text{Al}} \rho_{\text{Cu}} (1-p)}{(1-f_{\text{Cu}}) \rho_{\text{Cu}} + f_{\text{Cu}} \rho_{\text{Al}}} \quad (1)$$

ここで、 ρ_{Al} と ρ_{Cu} はそれぞれ純アルミニウムと純銅の



Fig. 1 Microstructure of the as-extruded compact. Copper content: 53 mass%.

密度、 f_{Cu} は圧粉体中の銅の質量分率、 p は圧粉体中に含まれる気孔の体積分率である。Fig. 2は式(1)から計算される ρ と f_{Cu} の関係を示す。図中の●は、押出された圧粉体の測定密度である。測定値は、式(1)において $p=0$ として計算した密度とほぼ同じである。このことは、押出された圧粉体中に気孔がほとんどないことを示している。押出し前の圧粉体では約10 vol%の気孔率が測定されたので、圧粉体の緻密化に対して熱間押出しは有効であるといえる。

Fig. 3に、押出材の硬度と引張強さおよび絞りに及ぼす銅含有率の影響を示す。銅含有率が高くなるにつれて硬度と引張強さは増加するが、絞りは減少する。これらの現象の原因は、圧粉体の熱間押出し中およびその前後の高温において、銅とアルミニウムの界面近傍に固溶強化層がわずかに形成したためと思われる。

次に、この押出材を焼結し、その組織と性質がどのように変化するかを調査した。

3.2 焼結材

Fig. 4に、焼結中における圧粉体の組織変化を示す。14 ks経過時では、粉末の中心部に銅相が残存しており、これに隣接して白灰色の相が、さらにその外側には黒灰色の相が、最外周には白色の相がそれぞれ見られる。これら各相は、Al-Cu系の各種金属間化合物である(同定結果は後述)。59 ks経過時では銅相が消失し、80 ks経過時では灰色の相も縮退し、227 ksでは白色の相のみがアルミニウム母相中に広がる。このような組織変化のほかに、金属間化合物相内におけるボイド形成が見られた。このボイド形成は、Kirkendall効果⁸⁾によるものと思われる。

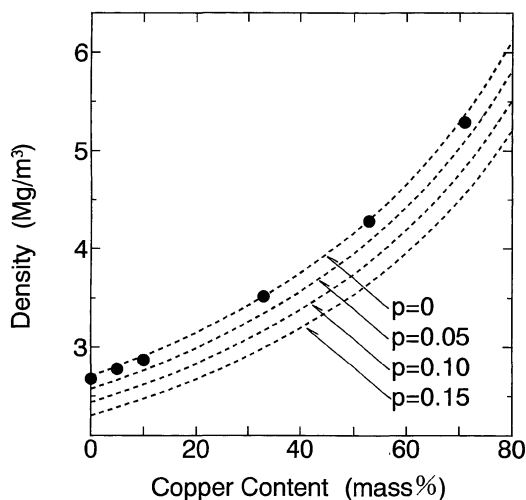


Fig. 2 Relationship between both calculated and measured densities of the as-extruded compact and copper content. Porosity, p , varies from 0 to 0.15.

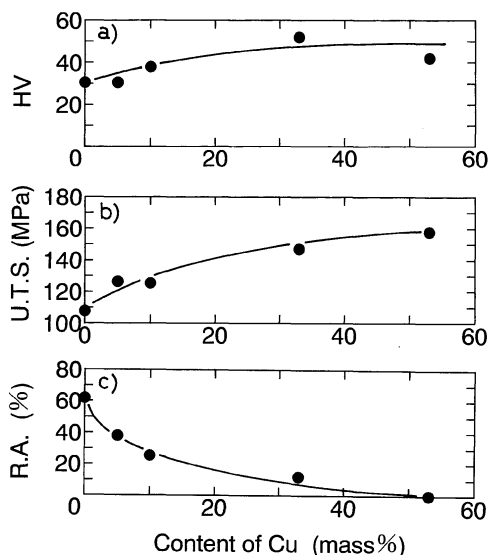


Fig. 3 Effect of copper content on the (a) Vickers hardness, (b) ultimate tensile strength and (c) area reduction of the as-extruded compact.

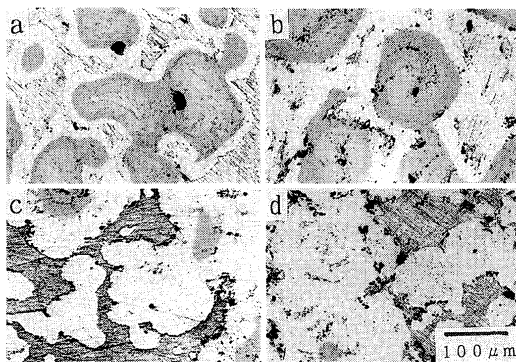


Fig. 4 Microstructures of the compact sintered at 773 K for (a) 14 ks, (b) 59 ks, (c) 80 ks and (d) 227 ks.

Copper content: 53 mass%.

Fig. 5 に、焼結中における圧粉体の密度変化を示す。圧粉体密度は、焼結時間の経過に伴い減少する。この減少の程度は、銅含有率の高い圧粉体で著しい。この密度減少は、前述のポイド形成のほか、銅が金属間化合物に変化する際の体積膨張も原因となっていると思われる。

Fig. 6 に、圧粉体の硬度に及ぼす焼結時間の影響を示す。圧粉体硬度は時間とともに増加するが、硬度増加の程度は銅含有率が高い圧粉体ほど著しい。その結果、焼結前にはいずれの圧粉体硬度も約30~50であったのに比べ、焼結後の硬度は約40~300と銅含有率による硬度差

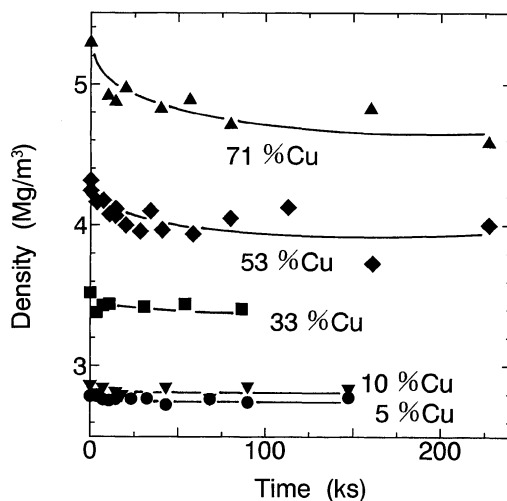


Fig. 5 Change in the density of the compact during sintering at 773 K.

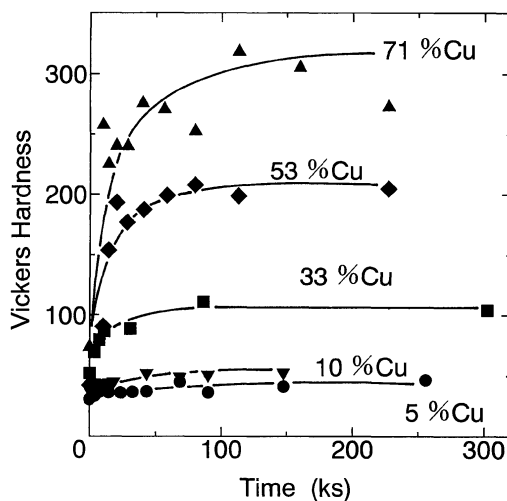


Fig. 6 Change in the Vickers hardness of the compact during sintering at 773 K.

が拡大した。圧粉体の硬度が焼結によって増加する原因は、金属間化合物による分散強化およびアルミニウム母相中への銅の拡散による固溶強化が考えられる。両者のいずれが支配的であるかを調査するため、マイクロビッカース硬度計を用いてアルミニウム母相のみの硬度を測定した。このときの荷重は100 g とした。

Fig. 7 に、圧粉体 (Al-33 mass%Cu) のアルミニウム母相の硬度を示す。比較のため、Fig. 6 中の圧粉体バルク硬度の該当部を併せて示す。焼結時間の経過に伴いバルク硬度が上昇し続けるのに対し、母相硬度は初期にわずかに上昇した後は変化しない。すなわち、母相アル

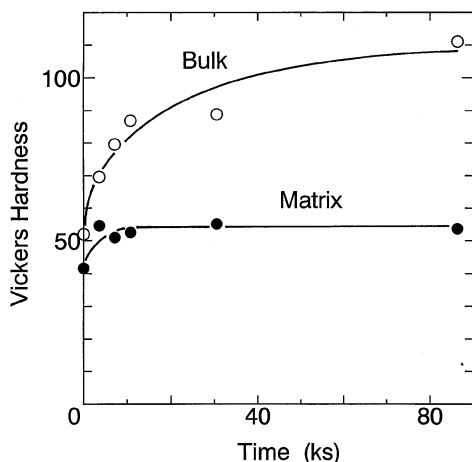


Fig. 7 Change in the Vickers hardness of the matrix phase and the bulk of the compact during sintering at 773 K. Copper content: 33 mass%.

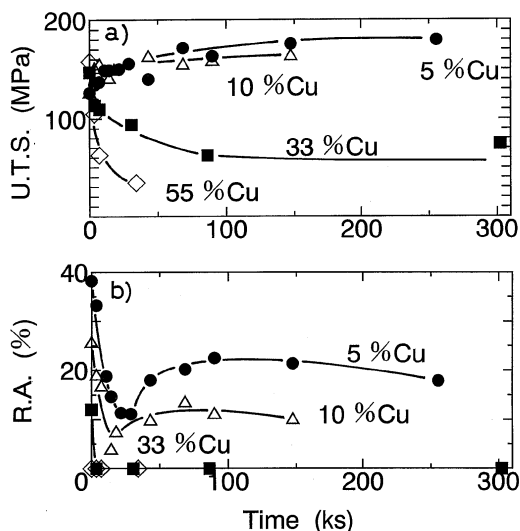


Fig. 8 Change in the (a) ultimate tensile strength and (b) area reduction of the compact during sintering at 773 K.

ミニウム中の銅濃度は短時間で飽和に達し、これによる固溶強化の寄与は小さい。したがって、圧粉体焼結中の硬度上昇の支配的な原因は金属間化合物による分散強化である。

Fig. 8(a)に、圧粉体の引張強さに及ぼす焼結時間の影響を示す。銅含有率が低い圧粉体では、焼結時間の経過につれて引張強さが増加したが、銅含有率が高いものでは逆に減少した。このとき、Fig. 8(b)に示すように、銅含有率が低いときある程度の絞りが見られたが、銅含有率が高いとき絞りは現れなかった。破面を観察する

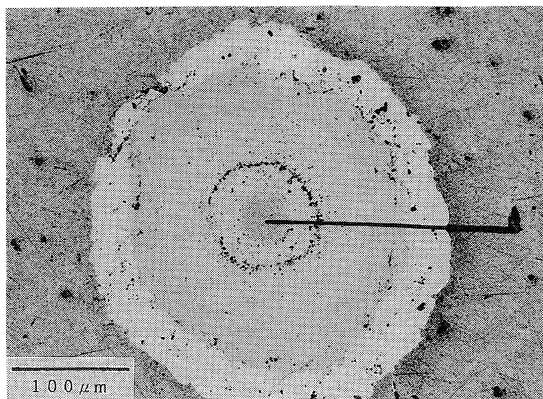


Fig. 9 Intermetallic compounds formed in the region between copper wire and aluminum matrix. Sintering: 773 K-202 ks.

と、金属間化合物相では剝離的脆性破面が、母相では浅い dimple を伴う延性破面がそれぞれ見られた。銅含有率が低い圧粉体で絞りが現れたのは、金属間化合物相の量が少ないためである。研磨面上で組織観察すると、銅含有率が低い圧粉体では、焼結の初期においては銅相が消費されて金属間化合物が形成するが、さらに時間が経過すると金属間化合物相が収縮し母相中に溶解していく過程が見られた。この過程の前者は Fig. 8(b)における靱性の低下に、後者は靱性の向上にそれぞれ対応する。銅含有率の高い圧粉体において引張強さと靱性がともに低下する原因として、金属間化合物を囲む母相中での引張残留応力の発生や金属間化合物相内でのマイクロクラックの発生などが考えられる。すなわち、Fig. 4に示したように金属間化合物の生成は銅の消費を伴うが、このとき両者の間の密度差により金属間化合物の体積は初期の銅粉末より大きくなり、その結果 Fig. 5に示したように圧粉体密度の低下が起こる。それゆえ、金属間化合物の周囲の母相中には引張応力が発生しうる。また、引張試片の機削中に金属間化合物相内や界面に微細なクラックが発生する危険がある。さらに、本節の初めに述べたようなボイドの発生も圧粉体の強度と靱性の低下の原因になっているものと思われる。

3.3 金属間化合物の成長過程

アルミニウムと銅の混合圧粉体を焼結すると、両金属の界面に金属間化合物相が形成し、これにより圧粉体の性質が変化した。特に、焼結中の硬度上昇はきわめて著しかった。この節では、このような材料性質変化の原因となる金属間化合物相の成長過程について述べる。

Fig. 4に示したように、金属間化合物は銅を消費しながら成長する。したがって、その成長過程を正確に調査するためには、銅粉末の初期径が既知でなければならな

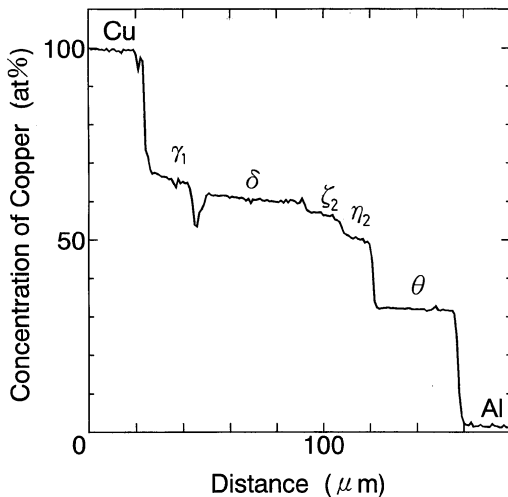


Fig. 10 EPMA analysis of copper concentration in the radial direction of the intermetallic compounds shown in Fig. 9.

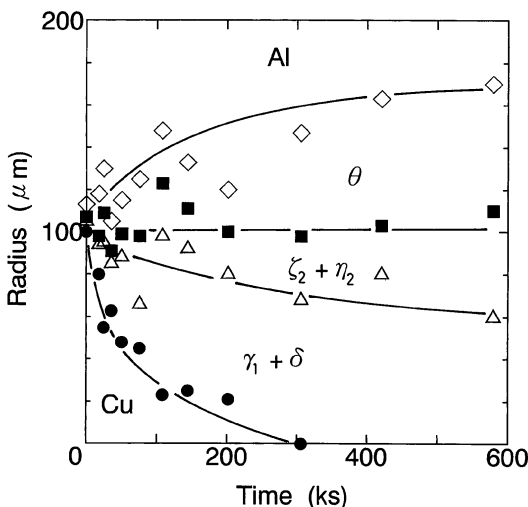


Fig. 11 Change in the radius of the circular interfaces of the intermetallic compounds during sintering at 773 K.

い。しかしながら、本研究で用いられた銅粉末は、形状が不規則で大きさも一定ではない。それゆえ、金属間化合物の成長過程を定量的に調査するための試料として、銅粉末に代えて直径200 μm の銅線を用いた圧粉体を作製した。この銅線は圧粉体の熱間押出しの過程で押出方向に配列するので、焼結材の横断面上では銅線の周りに同心円状に形成した金属間化合物が観察される (Fig. 9)。この同心円の半径の変化から、各金属間化合物相の成長過程が調査できる。

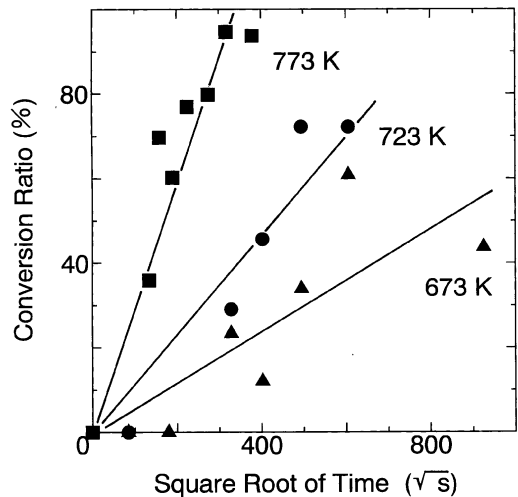


Fig. 12 Relationship between the conversion ratio of copper and the square root of sintering time.

この調査に先立ち、金属間化合物相の同定を行った。すなわち、Fig. 9 に示した同心円の半径に沿って、EPMAを用いて銅濃度の定量分析を行った。このときの測定条件は、ビーム径0.2 μm 、測定点間距離0.5 μm 、1点測定時間10 sとした。分析結果を Fig. 10 に示す。分析値を Al-Cu 二元系平衡状態図⁹⁾と照合した結果、金属間化合物は中心の銅相側から順に γ_1 , δ , ζ_2 , η_2 , θ の各相であると同定された。すなわち、状態図において本焼結温度で存在するすべての相が、状態図が示す共存関係の順に位置しながら生成していることが確認された。

日比野^{10),11)}は、ニッケル飽和のアルミニウム融液中に純ニッケル線を浸漬し、その界面に生成する金属間化合物の成長速度を調査した。その報告によると、Al-Ni 二元系平衡状態図では実験温度において多種の金属間化合物が存在するにもかかわらず、検出されたのは Ni_2Al_3 のみであった。三谷ら^{5),6)}の Al-Cu 二元系混合圧粉体の固液反応実験でも、 θ と γ_1 のみが検出された。本研究においては平衡状態図に従ってすべての金属間化合物が生成したので、本研究結果は日比野や三谷らの結果と異なる。一方は固相/固相反応であり、他方は液相/固相反応であるという違いが両者の間にある。しかし、このような違いによらず、異なる種類の金属を高温で接触させると、その界面には熱力学的に安定な相が平衡状態図に従うように生成するのが自然であるように思われる。

次に、各種金属間化合物の成長挙動を調査した。ただし、光学顕微鏡下で測定したため、色調が類似の化合物は識別せずに分類した。すなわち、組織を銅、 $\gamma_1 + \delta$, $\zeta_2 + \eta_2$, θ , アルミニウムの5つの領域に分類し、同心円中心からそれぞれの境界までの距離が焼結時間の経過に

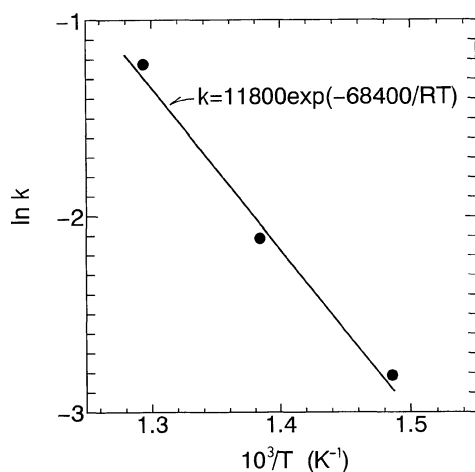


Fig. 13 Arrhenius plot of the parabolic rate constant of the conversion ratio of copper.

伴ってどのように変化するかを追跡した。その結果を Fig. 11 に示す。時間経過に伴い銅相は縮退し、この間に各種金属間化合物は成長する。金属間化合物のうち θ 相のみは初期のアルミニウム/銅界面よりもアルミニウム側に成長するが、他の金属間化合物の各相は銅相を浸食するように成長する。このように銅相が金属間化合物相に転換する率を (消費された銅体積)/(初期の銅体積) として求め¹¹⁾、時間経過に伴う転換率の変化をいくつかの温度で調査した。

Fig. 12 に、銅の転換率と時間の平方根の関係を示す。多少のばらつきがあるものの、どの温度においても変換率の増加は放物線則に従うものと認められる。転換率増加の放物線速度定数は、図中の直線の勾配から各温度について求められる。Fig. 13 に、放物線速度定数のアレニウスプロットを示す。この結果から、転換率増加の放物線速度定数 $k \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$ はアレニウスの関係を満足し、

$$k = 11800 \exp(-68400/RT) \quad (2)$$

と記述されることがわかった。ここで、 R は気体定数で T は絶対温度である。種々の Al-Cu 系金属間化合物相の中を通るアルミニウムおよび銅の拡散係数のうち、 η_2 相中を通るアルミニウムの拡散係数が最も小さい¹²⁾。この活性化エネルギーの値は約 67500 J/mol であり、式 (2) の 68400 J/mol にきわめて近い。このことは、銅の

変換率増加速度が η_2 相中を通るアルミニウムの拡散に律速されることを暗示する。

4. 結 言

素粉末混合法により Al-Cu 二元系の純金属混合圧粉体を作製し、その焼結中における組織と材料性質の変化を調査した。その結果、以下の結論が導かれた。

(1) 圧粉体の焼結中、銅/アルミニウム界面には 5 種類の金属間化合物が平衡状態図に示される共存関係を保ちつつ層状に形成し、銅相を消費しながら成長する。このとき、銅が金属間化合物に転換する割合は放物線則に従って増加し、その速度係数 $k \text{ (s}^{-1/2}\text{)}$ はアレニウスの関係を満足して

$$k = 11800 \exp(-68400/RT)$$

と記述される。

(2) 焼結時間の経過に伴い圧粉体の硬度は増加し、その増加の程度は銅含有率が高いほど著しい。圧粉体の引張強さは銅含有率が低いとき焼結により増加するが、銅含有率が高いときには減少する。絞り値は銅含有率が低いとき焼結時間の経過に伴い減少した後増加するが、銅含有率が高いときには著しく減少する。また、圧粉体の密度は焼結時間の経過に伴い減少する。

参 考 文 献

- 1) 上原重昭, 笹野久興, 海江田義也, 木間一広, 鈴木敏之: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 32.
- 2) 鈴木敏之: 金属, **54** (1984), 34.
- 3) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦: 鉄と鋼, **72** (1986), 685.
- 4) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, **75** (1989), 221.
- 5) 三谷裕康, 横田 勝: 日本金属学会誌, **34** (1970), 902.
- 6) 三谷裕康, 横田 勝: 日本金属学会誌, **34** (1970), 908.
- 7) ギュンター・ベツォー (村松源太郎訳): 金属エッチング技術, アグネ, (1977).
- 8) 榛葉久吉, 三谷裕康: 粉末冶金学, コロナ社, (1978), 79.
- 9) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Vol. 1, American Society for Metals, Ohio, (1990).
- 10) 日比野敦: 日本金属学会誌, **56** (1992), 1435.
- 11) 日比野敦: 日本金属学会誌, **57** (1993) 767.
- 12) H. T. G. Hentzell and K. N. Tu: J. Appl. Phys. **54** (1983), 6929.