

[論文]

回転電極法によるコルソン系銅合金の粉末化と焼結材の性質

関西大学 工学部 専任講師・博(工)	西 本 明 生*
関西大学 大学院 大学院生・修(工)	神 村 武 志
関西大学 工学部 専任講師・博(工)	丸 山 徹
関西大学 工学部 非常勤講師・工博	中 尾 和 祺
関西大学 工学部 教授・工博	赤 松 勝 也
関西大学 工学部 教授・工博	小 林 武

Atomization of Corson System Alloy by Rotating Electrode Process and Properties of its Sintered Products

Faculty of Engineering, Kansai University, Lecturer, Ph. D.	Akio Nishimoto
Graduate School, Kansai University, Graduate Student, M. Eng.	Takeshi Kamimura
Faculty of Engineering, Kansai University, Lecturer, Ph. D.	Toru Maruyama
Faculty of Engineering, Kansai University, Part-time Lecturer, Dr. Eng.	Kazuyoshi Nakao
Faculty of Engineering, Kansai University, Professor, Dr. Eng.	Katsuya Akamatsu
Faculty of Engineering, Kansai University, Professor, Dr. Eng.	Takeshi Kobayashi

(Received March 31, 2006 ; Accepted May 31, 2006)

The Rotating Electrode Process is one kind of atomizing process. The characteristics of this process are the production of spherical particles, a fine structure due to rapid solidification, particles without pollution, and particles with a slight distribution. In particular, we shall take note of the rapid solidification effect that causes the refinement of precipitates. In this study, a Corson alloy consisting of a Cu-Ni-Si system with a high concentration of elements and with a large number of secondary phases was used. A Corson alloy is a precipitation hardening type alloy that precipitates Ni_2Si . The purpose of atomization is the refining of the secondary phases and precipitates. For the sintering process of the obtained powder, a pulsed electric current sintering process was applied. The purpose of this study is the improvement of the electrical conductivity and the mechanical properties of Corson alloys. To this end, the addition of Ce to decrease the solid solution atoms and the rapid solidification by the Rotating Electrode Process were adopted. The obtained powders were then sintered, and the characteristics of the sintered products were studied.

Keywords: Corson system alloy, atomization, rotating electrode process, sintering, pulsed electric current sintering process, precipitate refinement, electrical conductivity

1. 緒 言

金属材料は合金化すれば強度を高めることができる。

しかし、純銅のもつ電導性や熱伝導性という特徴は合金化するとともに損なわれる。すなわち、金属の電気抵抗 ρ は温度に基づく格子振動に依存する項 ρ_T と温度に依存していない項 ρ_0 の二つからなり、 $\rho = \rho_0 + \rho_T$ (Matthiessen則) が成り立つ。そして合金元素を添加した場合、格子の周期性が乱れ ρ_0 が変化するために電気抵抗

* 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35
Tel : 06-6368-1121 Fax : 06-6388-8797
E-mail : akionisi@ipcku.kansai-u.ac.jp

が増加する。さらに、添加元素の原子価が母相の原子価と異なるほど格子の乱れが大きくなり抵抗が増大し電気伝導性が低下する。このように電気伝導性と強度は相反する性質であるが、電気伝導性を損なわずに強度を向上させる方法として析出強化法があげられる。

銅基析出強化型合金としてはCu-Be、Cu-Ag、Cu-Zr、Cu-TiおよびCu-Ni-Si系で開発、利用されている^{1)~3)}。本研究ではこの中で比較的高強度、中電気伝導度であるCu-Ni-Si合金の電気伝導度と強度を改善することを目的にしている^{4)~6)}。Cu-Niは全率固溶型の二元系合金で時効硬化は期待できないが、Siを加えることで金属間化合物が生じ、その固溶限が低温で減少するため析出強化が起こる。さらに、銅に固溶度をほとんど持たないCeを添加することによりNiおよびSiをCe-Ni-Si系化合物として晶出させることができ、母相中の溶質原子を低下させることが期待できる。

通常このように第二相を析出させ強化をはかる場合、I/M法では化合物を微細かつ均一に析出させることが難しく、特殊な加工熱処理が必要となる。これに対して第二相を微細に分散させた粉末を作製し、P/M法を用いれば化合物を微細かつ均一に析出させることが期待できる。合金の調製法としてはアトマイズ法的一种である回転電極法により作製した急冷凝固粉末を用いることにした^{7)~9)}。

Table 1 Chemical composition of specimen.

Specimen	Composition (mass %)			
	Cu	Ni	Si	Ce
Cu-6.27Ni-1.5Si	Bal.	6.29	2.31	-
Cu-6.27Ni-1.5Si-1.0Ce	Bal.	6.64	2.0	0.4

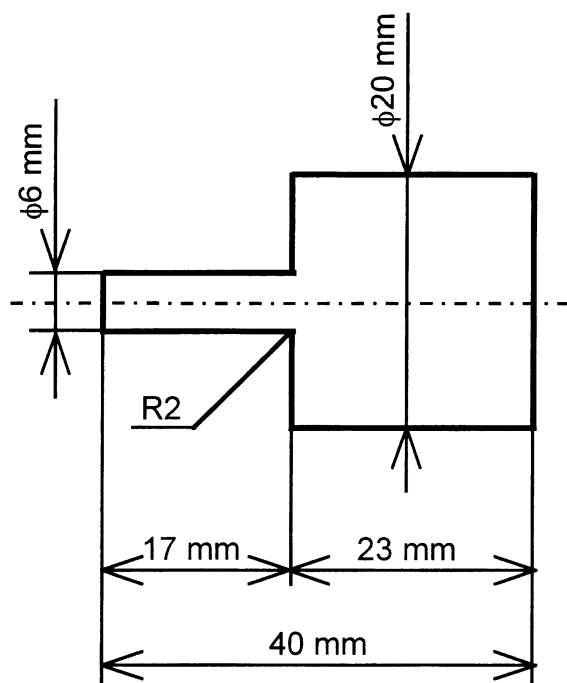


Fig. 1 Shape and size of specimen for rotating electrode process.

本研究では、以上のことを基礎としCu-Ni-Si系コルソン銅合金焼結材の製造を第一の目的とし、まずこの合金のREP粉末を調製するとともに、得られた粉末の焼結材の性質について検討することにした。

2. 実験方法

2.1 実験装置

コルソン合金は銅に耐食性や耐熱性の向上が見込まれるNiおよびSiを、それぞれ3.5mass%、1.0mass%程度添加した合金である。Ni-Si系には多種類の金属間化合物が形成されるが、Ni-Si系金属間化合物の標準生成自由エネルギーからNi₂Siがもっとも安定している。したがって、このNi₂Siを強化材として用いることで強度の向上を図ることができると考えられる。また、銅中に添加元素が固溶すると電気伝導性を損なうため、NiおよびSiの添加量はNi₂Si金属間化合物の化学量論的組成を維持しながら組成を決定した。合金組成をTable 1に示す。

本研究で用いた試料の地金は、タフピッチ銅、電解Ni、純度99.9%のSi地金および99.9%のCeを使用した。地金を銅、Ni、SiおよびCeの順に高純度黒鉛坩堝中で溶解し、銅の溶解開始と同時にArガスを吹き付けた。溶解後はφ25×256mmの金型に鑄造した。鑄造材は回転電極法(Rotating Electrode Process: 以下REPと略す)の試料用に長さ40mmに切断したのち、旋盤によってFig. 1に示す寸法および形状に加工した。

2.2 実験方法

2.2.1 REP法による粉末の製造

REP法の原理は粉末の原料となる金属材料を陽極として高速回転させ、これを陰極である固定W電極間のアーク放電により溶解させる。溶解した金属は遠心力で周囲に飛散し飛行中に表面張力で球形となり、そのまま凝固して粉末として回収される。得られる粉末の特徴は、球状であり表面積が最小であること、Arなどの不活性ガス中でアーク放電を行うので他の不純物との接触がなく清浄な粉末が得られること、および粉末の粒度分布が狭いことなどがあげられる^{7)~8)}。これらの特徴は焼結に用いる粉末の条件として適している。さらに、アトマイズ法特有の特徴として急冷凝固による組織の微細化と固溶限の拡大、および偏析の減少などがあげられる。

本実験で用いたREP装置の概略をFig. 2に示す。装置の円周寸法は直径1500mm、幅400mmであり、タンク内はロータリーポンプにより1.33kPaまで減圧できる。試料である消耗電極を陰極として固定電極のWを陽極とし、陰極である試料と陽極との接触部は絶縁体としてテフロンを使用している。消耗電極の回転数は電圧をスライダックで調整することにより制御した。本装置では回転速度を40000rpmまで調整できる。得られた粉末はTyler標準篩を用いて篩い分けを行い、粉末の粒度分布を求めた。

2.2.2 焼結材の調製

REP法で得られた粉末はパルス通電焼結(Pulsed Electric-Current Sintering Process: 以下PECSと略す)

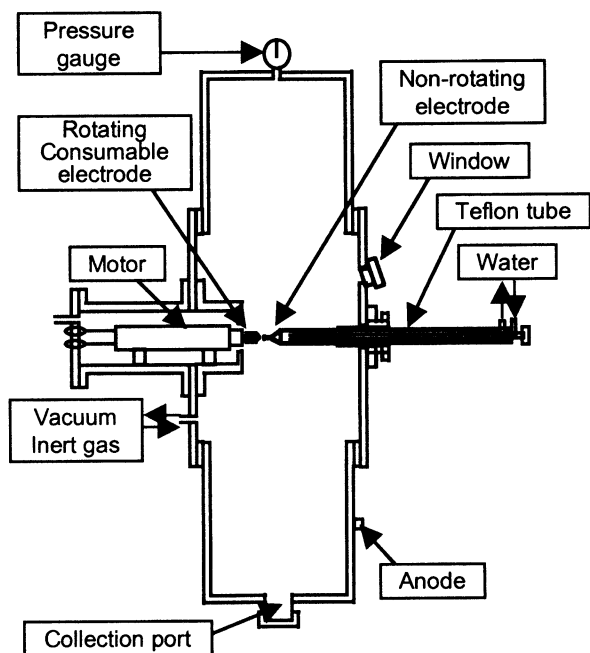


Fig. 2 Schematic diagram of REP.

Table 2 Sintering conditions of specimen by PECS process.

No.	Temperature / K	Pressure / MPa	Time / ks
1	1073	25	10.8
2	1173		
3	1073	75	
4	1173		

を用いて行った^{[10][11]}。具体的な焼結手順は、外径70mm、内径20mmのグラファイト製焼結用ダイスに、REP法により作製した粉末を充填する。その際、粉末試料と焼結ダイスおよびパンチが接触する部分には、あらかじめ離型剤としてボロンナイトライドを塗布しておいた。チャンバー内を 4×10^{-3} Paまで減圧した後通電し目標温度に昇温させた。焼結終了後は真空雰囲気のままチャンバー内で室温まで冷却させ、除荷後試料を取り出した。Table 2に本研究における焼結条件を示す。昇温速度は14.6K/s、焼結時間は10.8ks一定とした。

2.2.3 粉末および焼結材の性質

得られた鑄造材、REPで得られた粉末および焼結材について、蛍光X線分析による成分元素の分析、X線回折試験による化合物の存在と分布状態、組織観察、密度測定、比抵抗測定および硬さ試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 粉末の粒度分布

Fig. 3にアーク電流200A、回転速度を25000rpmとして作製した粉末の粒度分布を示す。粉末はすべてREPの特徴である真球状を示すとともに狭い粒度分布が見られ、平均粒子径は80~100 μm であった。Cu-6.27mass%

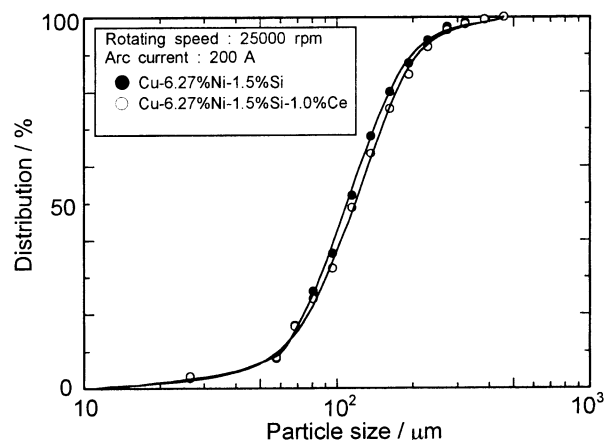


Fig. 3 Particle size distribution of Cu-Ni-Si alloy produced by REP.

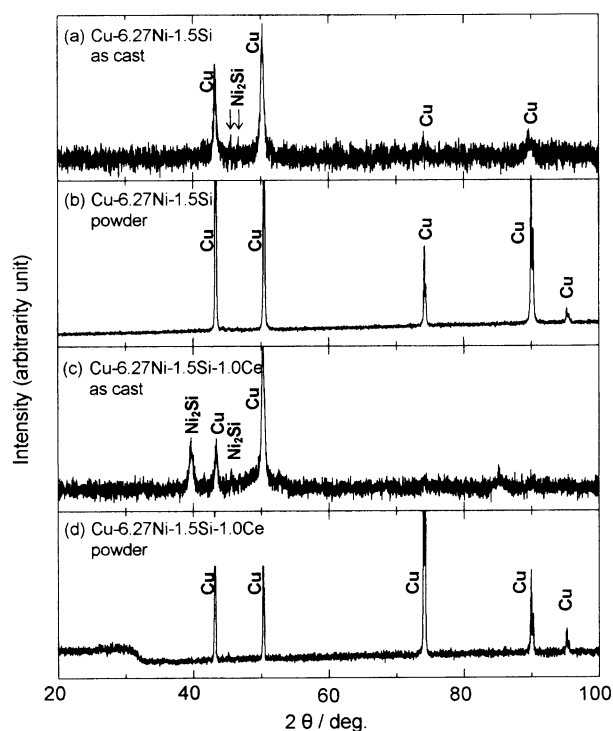


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of specimen.

Ni-1.5mass%SiとCu-6.27mass%Ni-1.5mass%Si-1.0mass%Ce試料粉末の粒度分布は、ほぼ同じ曲線を示しており明瞭な違いは認められなかった。この理由は金属組成が変化すれば、密度および表面張力の物性値が変化することが予想されるものの、それらの変化量はきわめて少なく、粉末の粒度分布は電極の半径および回転速度、すなわち回転試料の円周から飛び出る溶滴の初速度に大きく影響を受けるとされる。

3.2 X線回折試験

組成Cu-6.27mass%Ni-1.5mass%SiおよびCu-6.27mass%Ni-1.5mass%Si-1.0mass%Ce粉末と、その原料となる鑄造材のX線回折結果をFig. 4に示す。Cu-6.27mass%Ni-1.5mass%SiおよびCu-6.27mass%Ni-1.5mass%Si-1.0mass%Ce試料のいずれの鑄造材から

も、銅および目的とする化合物である Ni_2Si の存在を示す回折線が検出されたが、粉末からは Ni_2Si は検出されなかった。銅の回折については粉末における銅の回折角は casting 材のそれよりもわずかに高角度側へ移動していた。これは REP による急冷凝固作用によるものと考えられ、 Ni の固溶により格子にひずみが生じピークが Ni 側に移動したと考えられる。すなわち、REP法の有する急冷凝固作用により Ni_2Si は晶出せず、固溶限が拡大したため、溶質原子

が過飽和に固溶した非平衡相が生じたためと考えられる。

3.3 組織観察

Fig. 5に組成 $\text{Cu-6.27mass\%Ni-1.5mass\%Si-1.0mass\%Ce}$ 試料の casting 材、粉末断面および焼結材の光学顕微鏡および SEM による組織観察結果を示す。casting 材では、粗大な晶出物が dendrite 粒界に晶出している。この晶出物の二次 dendrite アームの間隔は $20\sim 30\mu\text{m}$ であった。粉末においても同様に、dendrite 粒界に晶出している晶出物が観察されたが、その晶出物の二次 dendrite アームの間隔はおよそ $5\mu\text{m}$ であり、casting 材と比べてはるかに微細な組織であった。

焼結材の組織では、casting 材および粉末で観察された dendrite 粒界に晶出した晶出物は、焼結温度に保持されることでマトリックスに再固溶し、その一方で、塊状の析出物が分散していることが観察された。また、焼結による組織の粗大化は見られなかった。

3.4 EDX 元素分析

Fig. 6に casting 材における SEM 組織および EDX による元素分析の結果を示す。EDX による元素分析から dendrite 粒界の晶出物は Ni 、 Si および Ce から生成されていることがわかる。

Fig. 7に REP により作製した粉末断面における SEM 組織および EDX による元素分析の結果を示す。casting 材の粒界に見られた Ni 、 Si および Ce の凝集はみられず、溶質原子である Ni 、 Si および Ce を過飽和に固溶した粉末が作製されたことがわかる。

Fig. 8に焼結材の組織の一例として焼結温度 1173K 、圧

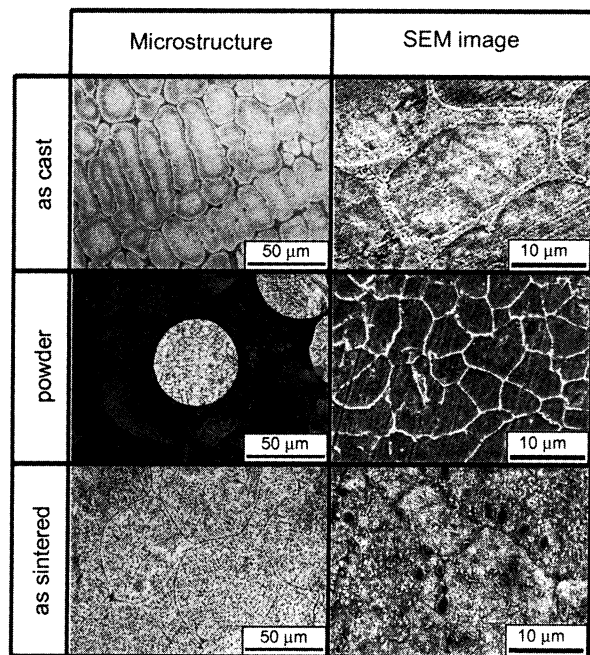


Fig. 5 Microstructure and SEM image of specimen.

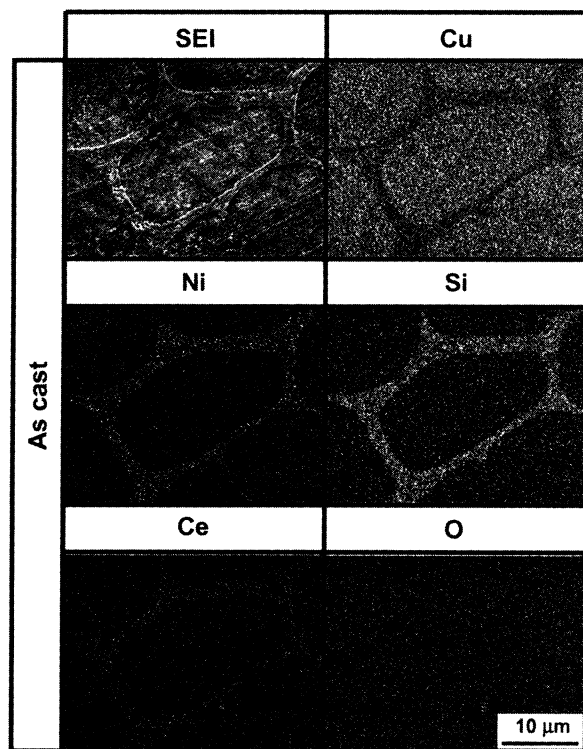


Fig. 6 SEI and EDX analysis of $\text{Cu-6.27Ni-1.5Si-1.0Ce}$ specimen as cast.

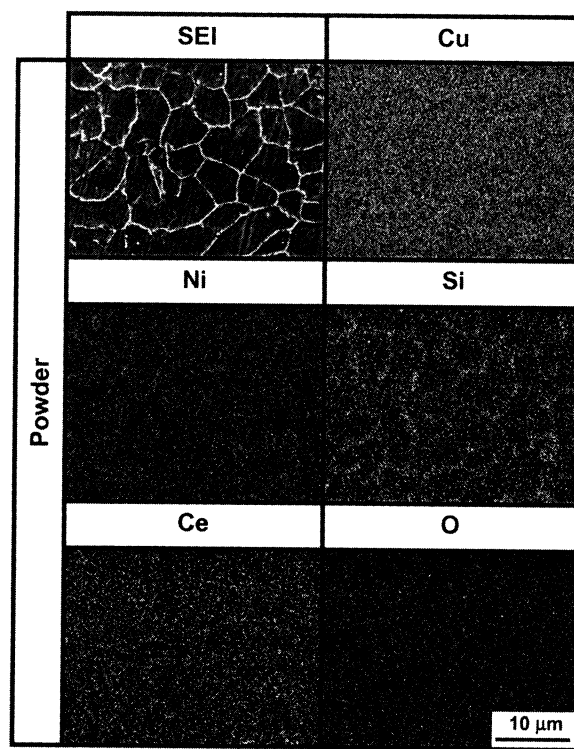


Fig. 7 SEI and EDX analysis of $\text{Cu-6.27Ni-1.5Si-1.0Ce}$ powder by REP.

力75MPa、焼結時間10.8ksの条件で作製した焼結材におけるSEM組織およびEDXによる元素分析の結果を示す。結晶粒界および結晶粒内に約 $2\sim 5\mu\text{m}$ のNi-Si系化合物の存在が多数認められた。しかし、Ceの存在は認められずCe-Ni-Si系化合物も認められなかった。

3.5 密度測定

Fig. 9(a)に casting材および焼結材の密度測定の結果を示す。焼結材の密度は、焼結温度および圧力の増加とともに上昇し、焼結温度1073K、圧力25MPa、焼結時間10.8ksの条件で作製した焼結材のみが casting材より低い値を示した。焼結温度および圧力の増加によって拡散が促進され空隙が減少することがわかる。

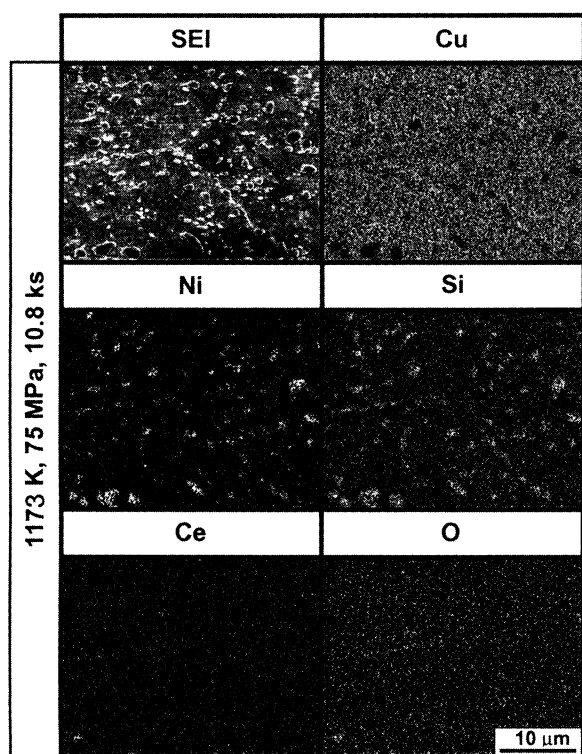


Fig. 8 SEI and EDX analysis of Cu-6.27Ni-1.5Si-1.0Ce specimen sintered at 1173K for 10.8ks.

3.6 電気伝導度測定

Fig. 9(b)に casting材および焼結材の電気伝導度の測定結果を示す。焼結材の電気伝導度は、一般に焼結温度および圧力の増加とともに上昇し、焼結温度1173K、圧力25MPa、焼結時間10.8ksの条件で作製した焼結材が casting材より高い値を示した。この理由は、焼結温度および圧力の増加によって、粉末間の拡散が促進され粉末の接触面積が増加したこと、他、溶質原子が析出物に成長したためと考えられる。

3.7 硬さ測定

Fig. 9(c)に casting材および焼結材の硬さ試験結果を示す。焼結材の硬さは焼結温度および圧力の増加とともに増加し、拡散が促進されることにより空隙が減少したことおよび溶質原子が合金母相より析出したためと考えられる。しかし、すべての焼結材の硬さは casting材の値を下回っており、硬さには casting材に存在するような多量の第2相の分散による粒子分散強化の方が効果的であることがわかる。

4. 結 言

溶質原子濃度の高いコルソン合金としてCu-6.27mass% Ni-1.5mass% SiおよびCu-6.27mass% Ni-1.5mass% Si-1.0mass% Ce合金を選び、回転電極法により粉末化を行い、その性質を評価した。また、得られた粉末を種々の条件で焼結を行ったところ、つぎのことが明らかになった。

- (1) REP法により作製された粉末は球形で、本実験の条件では平均粒子径が $80\sim 100\mu\text{m}$ であった。
- (2) X線回折試験の結果、Cu-6.27mass% Ni-1.5mass% SiおよびCu-6.27mass% Ni-1.5mass% Si-1.0mass% Ce合金はともに casting材には、銅およびNi₂Siが存在したが、粉末においては急凝固作用によりNi₂Siは晶出せず、また銅の回折角が高角度側へ移動していることから溶質原子が過飽和に固溶した非平衡相が生じていることがわかった。
- (3) Cu-6.27mass% Ni-1.5mass% Si-1.0mass% Ce合金の casting材の組織は、粗大な晶出物が dendrite 粒界に晶

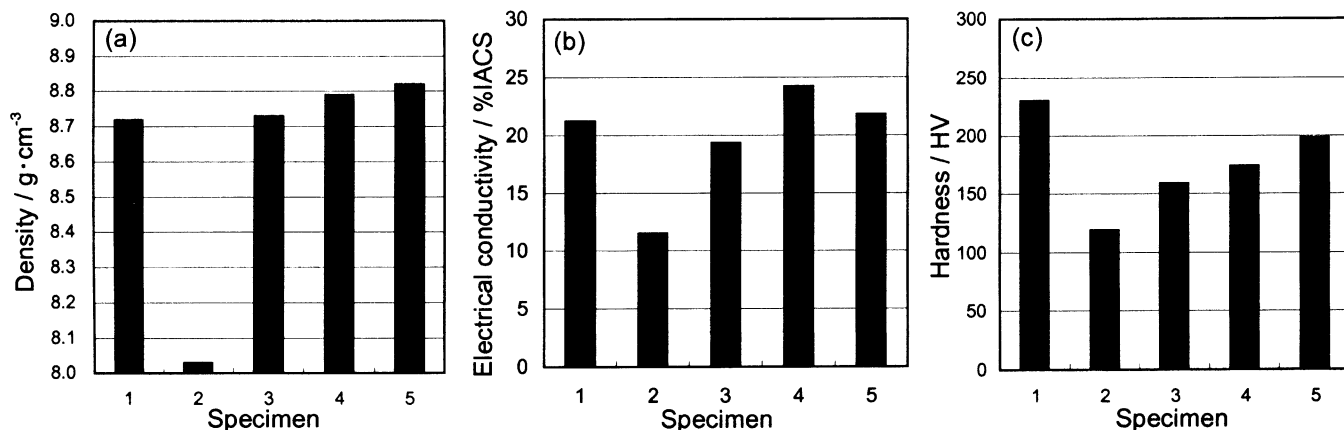


Fig. 9 (a) Density, (b) Electrical conductivity and (c) Hardness of Cu-6.27Ni-1.5Si-1.0Ce specimen as cast and as sintered under various conditions by PECS. Specimen 1, as cast, 2, 1073K, 25MPa, 10.8ks, 3, 1073K, 75MPa, 10.8ks, 4, 1173K, 25MPa, 10.8ks, 5, 1173K, 75MPa, 10.8ks.

- 出していた。また、粉末では、微細な晶出物がデンドライト粒界に晶出していた。
- (4) パルス通電焼結法により得られた焼結材は、鑄造材の粒界全体に晶出していたCe-Ni-Si系化合物が、塊状のNi-Si系化合物となり、結晶粒内および結晶粒界上に晶出していた。また、焼結材では、CeはCe-Ni-Si系化合物を形成せず、粉末表面に酸化物の形態で存在していた。
- (5) 焼結材の密度は一般に焼結温度および圧力の増加とともに増加した。電気伝導度も焼結温度および圧力の増加とともに増加し、焼結温度1173K、圧力25MPaの条件で作製した焼結材の電気伝導度は24%IACSとなり鑄造材の21%IACSをわずかに上回った。

謝辞

本研究は、平成17年度関西大学大学院工学研究科高度化推進研究費によって行った。

参考文献

- 1) E. Fetz, D. R. Hollingbery and R. L. Cabanagh : Int. Powder Metall. Conf., (1974), 537-583.
- 2) 錦織貞郎, 美野和明, 中川幸也 : 石川島播磨技報, **29** (1989), 19-23.
- 3) M. G. Corson : Rev. Met., **27** (1930), 83-86.
- 4) 藤原英道, 里 達雄, 神尾彰彦 : 日本金属学会誌, **62** (1998), 301-309.
- 5) D. Zhao, Q. M. Dong, P. Liu, B. X. Kang, J. L. Huang and Z. H. Jin : Mater. Sci. Eng. A, **361** (2003), 93-99.
- 6) 里 達雄, 狩野宏和, 田中信行, 江口立彦 : 銅と銅合金, **44** (2005), 15-19.
- 7) 赤松勝也 : チタン・ジルコニウム, **33** (1985), 245-254.
- 8) 熊谷良平 : まてりあ, **37** (1998), 488-494.
- 9) D. Bozic, N. Ilic and M. T. Jovanovic : J. Mater. Sci. Lett., **17** (1998), 587-589.
- 10) 錫田正雄 : 粉体工学会誌, **30** (1993), 797-804.
- 11) 大橋 修, 吉岡隆幸, 新田 勇, 長谷川宏, 杉井伸吾 : 日本金属学会誌, **63** (1999), 983-988.

- 1) E. Fetz, D. R. Hollingbery and R. L. Cabanagh : Int.