

ニッケル合金の焼結技術開発研究 (第2報)

- ニッケル - リン合金の焼結技術開発 -

藤本俊二 中塚三郎

Development of Sintering Technology with Nickel Alloy(Part2)
-Development of Sintering Technology with Nickel and Phosphorus-

FUJIMOTO Syunji and NAKATSUKA Saburo

ニッケルめっきは研磨により鏡面を得やすいため、射出成形の樹脂金型の表面処理として利用されているが、耐摩耗性に問題がある。耐摩耗性の向上には、無電解ニッケル - リン合金めっきがあり、自動車、精密機器等各種分野で利用されている。しかし、めっきの特性である薄膜のため、短寿命であるなどの問題もある。そこで、放電プラズマ焼結技術を用いて、ニッケル - リン粉体を焼結し、鏡面加工が可能な硬質金属を開発することにより金型の長寿命化を図る。本研究では、 Ni_2P 及び Ni_3P の粉体を用いて、加圧力や焼結温度、最高温度保持時間を変化させた場合の密度や硬さ及び研磨後の表面粗さを測定した。その結果、 Ni_3P の粉体を焼結した場合、硬さは 600Hv 以上で、平均表面粗さ Ra は $0.02\mu m$ 程度の鏡面が得られることが分かった。

キーワード：放電プラズマ焼結、ニッケル - リン合金、硬さ、表面粗さ

はじめに

ニッケル - リン合金の粉体を用い、放電プラズマ焼結により、直径 10mm × 厚さ 2 mm 程度の硬質複合金属材料の開発を行った。 Ni_2P 及び Ni_3P の融点は 820 ~ 850 °C¹⁾、ニッケル - リンめっき皮膜の最適熱処理温度が $400 \times 1 \text{ hr}$ であるため²⁾、本研究では焼結温度をやや高め、450 ~ 550 °C とし、温度保持時間を 2 ~ 7 分と短く、加圧力は 300 ~ 500MPa の範囲で実験し、焼結したサンプルの密度、硬さ及び研磨後の表面粗さの評価を行い、金型部品への適応性を検討したので報告する。

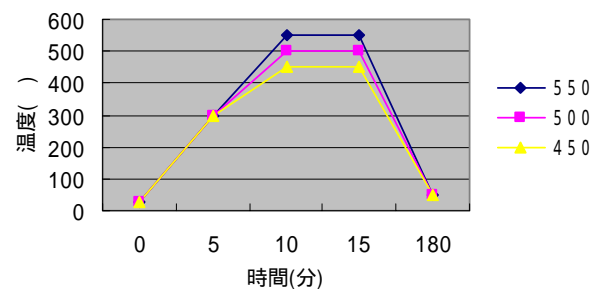


図1 焼結プロセス

実験方法

1. 粉体の焼結

焼結は放電プラズマ焼結機 (SPS1050: 最高加熱温度 1700 °C、最大出力 5000A、最大成形圧力 100 kN) を用いた。粉体は (株) 高純度化学研究所製の Ni_2P 及び Ni_3P の粉体³⁾ であり、超硬型 (内径 10mm、外径 30mm) に粉体を充填し、真空度 6 Pa 以下で焼結した後、炉内で冷却した。表 1 に焼結条件、図 1 に焼結プロセスを示す。

表 1 焼結条件

	実験範囲
焼結温度(°C)	450 ~ 550
保持時間(分)	2 ~ 7
加圧力(MPa)	300 ~ 500

)超硬型とパンチ

本実験では 300MPa 以上の高圧を負荷するため、カーボン型では強度不足であるため、焼結型とパンチは超硬製を用いた。型の内径は 10mm で、高さは 20mm である。パンチは外径、高さとも 10mm である。

)焼結実験

ニッケル - リン粉体の単位重量当たりの焼結体の厚みを測定するため、超硬型の中に粉体を 1 g 入れて、上下に超硬製のスペ - サ - (直径 40mm) を挿入し、その上下にカーボン製のスペ - サ - (直径 40mm、直径 80mm、直径 120mm) を各 3 個挿入して、焼結用真空チャンバ - にセットした。写真 1 にその状態を示す。

この研究は、「ニッケル合金の焼結技術開発研究」の予算で実施した。

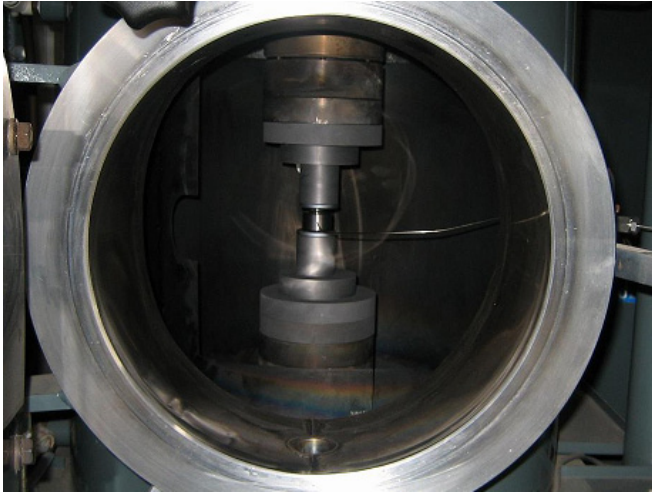


写真1 焼結準備 (試料のセッティング状態)

焼結の温度測定は熱電対で行った。測定位置は、超硬型の側面中央部である。

2. 密度測定

焼結したサンプルには、バリや凹凸がほとんど無いため、マイクロメーターで直径と厚みを 0.001mm まで測定して体積を計算し、重量は電子天秤で 0.0001g まで秤量して密度を求めた。また、焼結温度が 450、500、550℃ における Ni_3P の表面状態を、金属顕微鏡で観察した。また、EPMA により Ni と P の分散状態を観察した。

3. 硬さ測定

焼結したサンプルは研磨後、ビッカース硬度計を用い、測定荷重 2.9N で測定した。

4. 表面粗さ測定

焼結したサンプルを、1 回当たりの切り込み量 1 ミクロン、最終 2 パスは切り込み 0 で工業用ダイヤモンド砥石 (#140) を用いて研削した面と、アルミナ (0.05 ミクロン) でバフ研磨した面について表面粗さを測定した。測定長さは 2.5mm である。

結果と考察

1. 焼結合金の外観

写真 2 に焼結直後の Ni_3P の外観を示す。焼結条件は加圧力 400MPa、最高温度 500℃ で 4 分間保持である。肉眼での観察では、円周面は平滑な光沢のある状態であり、上下の円板は、つや消しの様なザラついた面であることが分かった。上下のパンチ面を鏡面仕上げすれば、円板部分の表面性状は改善されると思われる。

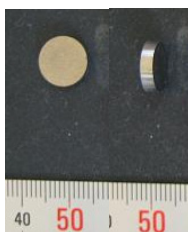


写真2 焼結体正面と側面

Ni_2P の外観も Ni_3P と同様であった。

2. 焼結合金の密度

(1) 焼結温度と密度

加圧力は低圧の 300MPa から始め、保持時間は中間の 5 分間とし、焼結温度を変えて実験を行った。

Ni_2P と Ni_3P の各粉体を加圧力 300MPa、保持時間 5 分で焼結した場合の、焼結温度と密度の関係を図 2 に示す。

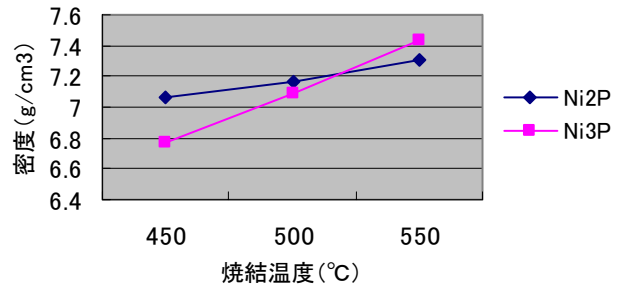


図2 焼結温度と密度の関係

この図から、焼結温度が 450℃ では Ni_2P の方が密度は高く、550℃ では逆に Ni_3P の方が高くなることが分かった。この温度範囲では、両者とも温度に比例して密度が高くなることが分かったが、600℃ 以上の焼結温度については、粉体が熔融する可能性があるため、本実験では行わなかった。

焼結温度の違いによる、 Ni_3P の表面状態を撮影倍率 200 倍で観察したものを、写真 3～5 に示す。(表面研磨のみで、腐食無し、加圧力 300MPa、保持時間 5 分)

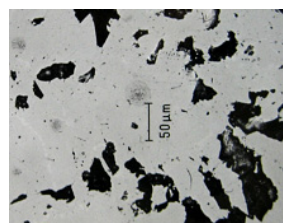


写真3 450℃ (焼結温度)

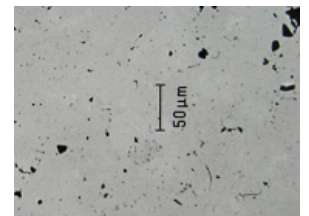


写真4 500℃

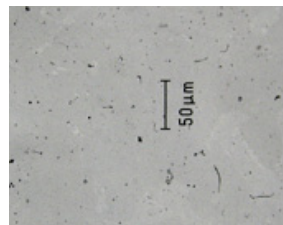


写真5 550℃

焼結温度 450℃ では、未熔融の Ni_3P 粉体或いは空孔が顕在しているが、500℃ では融合状態は大幅に改善され、550℃ でほぼ完全に緻密化している。 Ni_2P 粉体も同様の結果であり、この結果から、加圧力 300MPa、保持時間 5 分の場合には、焼結温度は 500℃～550℃ が適当であることが分かった。

(2) 加圧力と密度

Ni₂P と Ni₃P の各粉体を焼結温度 500℃で、保持時間は下記(3)の結果から5分で焼結した場合の、加圧力と密度の関係を図3に示す。

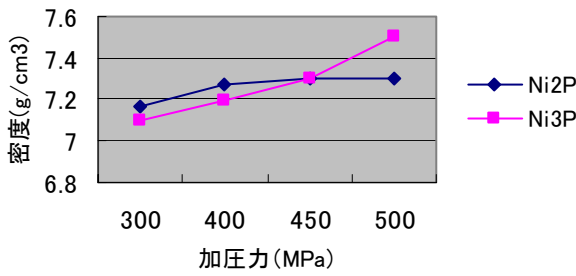


図3 加圧力と密度の関係

加圧力の上昇と共に、密度も増大しており 450MPa 以下では、Ni₂P の方が Ni₃P より高密度であり、500MPa では Ni₃P の方が高密度であることが分かった。

(3) 保持時間と密度

Ni₂P と Ni₃P の各粉体を(1)から加圧力 500MPa、(2)から焼結温度 500℃で焼結した場合の保持時間と密度の関係を図4に示す。

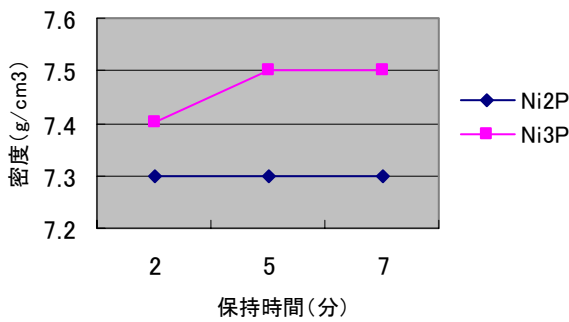


図4 保持時間と密度の関係

この図から、全ての保持時間において Ni₃P が高密度であり、保持時間5分以上では密度は最大で変化は見られず、7.5g/cm³であった。このことより、高密度な焼結を行うための保持時間は5分が適切であることが分かった。

3. 焼結合金の硬さ

(1) 焼結温度と硬さ

加圧力 500MPa、保持時間5分で焼結温度を変化させた場合の Ni₂P と Ni₃P 焼結合金の硬さを図5に示す。

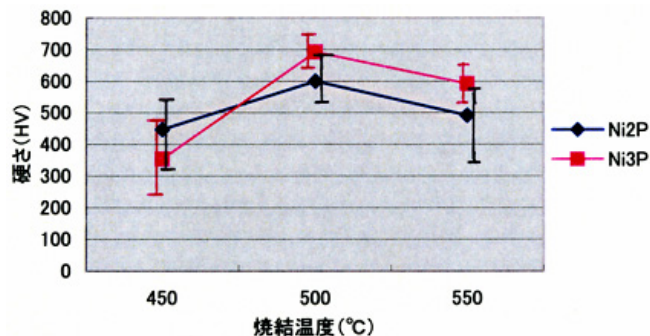


図5 焼結温度と硬さの関係

いずれの焼結体も焼結温度 500℃で硬さの最高値(Ni₃P は 692HV、Ni₂P は 600HV)を示し、ばらつきも小さかった。450℃では、500℃と比べて硬さは低くばらつきも大きく、550℃でも 500℃より硬さは低下した。これらのことより、高硬度な焼結体を作製するためには、焼結温度は 500℃が適切であることが分かった。

(2) 加圧力と硬さ

Ni₂P と Ni₃P の各粉体を焼結温度 500℃、保持時間5分で焼結した場合の加圧力と硬さの関係を図6に示す。

いずれの粉体も加圧力の上昇と共に硬さは増加し、Ni₃P は加圧力が 500MPa のときに硬さは 692HV と最高値を示した。Ni₂P も加圧力の上昇と共に硬さも増加しているが、ばらつきが大きいことが分かった。

これらの結果から、Ni₃P の方がより高硬度な焼結体を得るのに適しており、加圧力は 500MPa が適切であることが分かった。

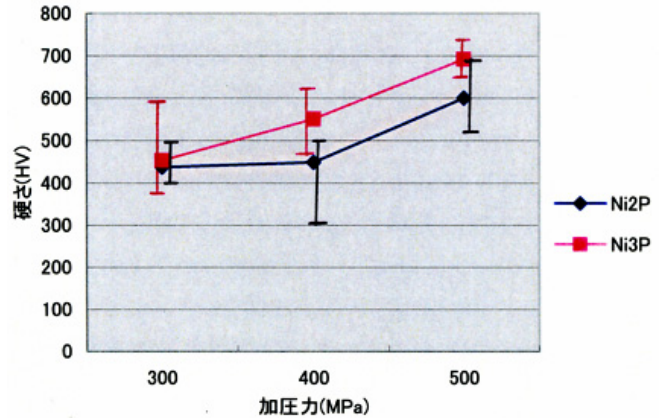


図6 加圧力と硬さの関係

(3) 保持時間と硬さ

Ni₂P と Ni₃P の各粉体を焼結温度 500℃、加圧力 500MPa で焼結した場合の保持時間と硬さの関係を図7に示す。

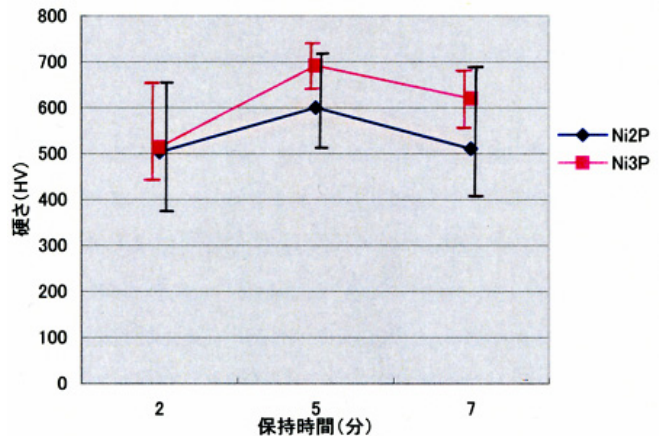


図7 保持時間と硬さの関係

いずれの焼結体も、保持時間5分で硬さの最高値(Ni₃P は 692HV、Ni₂P は 600HV)を示し、ばらつきも小さかった。保持時間2分では、硬さは低くばらつきも大きく、7分でも 5分より硬さは低下した。Ni₂P は Ni₃P に比較して、すべての保持時間で硬さのばらつきが大きかった。これらのことより、高硬度を得るためには、保持

時間は5分が適切であることが分かった。

(4) 硬さ分布

Ni_3P の粉体を焼結温度 $500^{\circ}C$ 、加圧力 $500MPa$ 、保持時間5分で焼結した場合の、直径方向の硬さを $0.5mm$ ピッチで連続測定した結果を図8に示す。

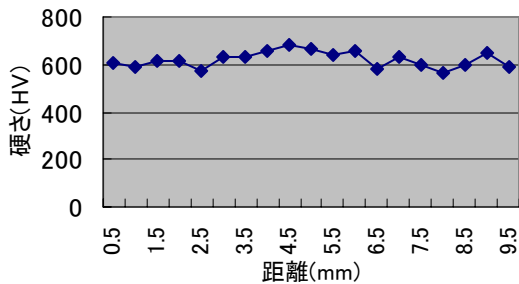


図8 硬さの分布

中央付近で硬さは最高 $685HV$ 、周辺部では最低 $561HV$ の間で変化しており、多少のばらつきはあるが、全体的に中心部の硬さが高く、周辺部が低い傾向であった。

4. 焼結合金の表面粗さ

(1) ダイヤモンド砥石研磨

Ni_3P の粉体を焼結温度 $500^{\circ}C$ 、保持時間5分で焼結したサンプルを、ダイヤモンド砥石で研磨した場合と、アルミナバフ研磨した場合の平均粗さ Ra (単位: ミクロン) を表2に示す。

表2 表面粗さデータ

加圧力(MPa)	300	400	500
ダイヤモンド研磨(Ra)	0.5	0.4	0.35
バフ研磨(Ra)	0.06	0.04	0.02

いずれの研磨面でも、加圧力が高いほど Ra は小さくなっており、今回の実験では加圧力 $500MPa$ の焼結体の場合、 $Ra0.02$ ミクロンの研磨面が得られた。

5. 化学分析

Ni_3P の粉体を焼結温度 $500^{\circ}C$ 、加圧力 $500MPa$ 、保持時間5分で焼結したサンプルを、EPMA で面分析した結果を図9、10に示す。図9は焼結体のSEM画像であり、図10は同じ場所でニッケルとリンの分布を測定した結果である。



図9 SEM画像

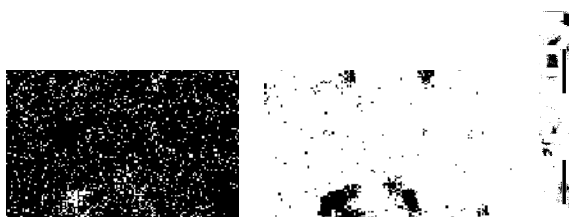


図10 ニッケルの分布(左)とリンの分布(右)

図10から、ニッケルはほぼ均一に分布しており、リ

ンの分布は一部でばらつきが認められるものの全体では、ほぼ均一に分布していることが分かった。

ま と め

Ni_2P 及び Ni_3P 粉体を、真空中で放電プラズマ焼結した結果、以下のことが分かった。

1. 焼結体の密度は、いずれの粉体も焼結温度、加圧力の増加に伴い高密度になる傾向を示した。しかし、 Ni_2P は保持時間の影響が無く、 Ni_3P は、5分以上保持しても、密度の向上も無いことが分かった。
2. いずれの粉体も焼結温度 $500^{\circ}C$ で硬さの最高値を示し、ばらつきも小さかった。 $450^{\circ}C$ では、硬さは低くばらつきも大きく、 $550^{\circ}C$ でも $500^{\circ}C$ より硬さは低下することが分かった。
3. いずれの粉体も、保持時間5分で硬さの最高値を示し、ばらつきも小さかった。保持時間2分では、硬さは低くばらつきも大きく、7分でも5分より硬さは低下した。 Ni_2P は Ni_3P に比較して、すべての保持時間で硬さのばらつきが大きいことが分かった。
4. Ni_2P 粉体は、焼結温度が $500^{\circ}C$ 、加圧力 $500MPa$ 、5分間保持の場合、密度は $7.3g/cm^3$ 、硬さは $600Hv$ であった。
5. Ni_3P の粉体は、焼結温度 $500^{\circ}C$ 、加圧力 $500MPa$ 、5分間保持の場合、密度は $7.5g/cm^3$ で、硬さは $692Hv$ であった。硬さ測定の際のばらつきも少なく、この焼結条件が適切であることが分かった。また、 Ni_2P 粉体に比べ Ni_3P 粉体の方が高密度で高硬度な焼結体を得られることが分かった。
6. Ni_3P の粉体を焼結温度 $500^{\circ}C$ 、加圧力 $500MPa$ 、保持時間5分で焼結したサンプルは、バフ研磨で平均表面粗さ Ra は $0.02\mu m$ 程度の鏡面が得られることが分かった。

謝 辞

本研究におけるニッケル-リン粉体の焼結実験に関して、貴重なご教示を賜りました SPS シンテックス(株) 川原和正氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) SGTE Alloy Phase Diagrams :
http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm
- 2) 金属表面技術協会編：金属表面技術便覧(1977)P444
- 3) (株)高純度化学研究所：GENERAL CARALOGUE(2003)、P318

Abstract

Nickel plating is useful for plastic injection mold, because of fine surface is obtained by mechanical polishing. Although Autocatalytic Nickel-Phosphorus coating on metals has good ability in wear resistance, thin thickness causes short life time.

In this report, harden and fine surface alloy is obtained by vacuum pressure sintering with Nickel-Phosphorus powder into high pressure and low temperature. Sintering alloy has over 600HV hardness and, average surface roughness is 0.02micron after aluminum()oxide powder polishing.