金属圧粉体の焼結中の電気抵抗変化*

木 村 尚** 久 松 春 樹**

Takashi Kimura and Haruki Hisamatsu : Electrical Resistivity of Metal Powder Compacts during Sintering. Electrical resistivity measurements have been carried out to clarify the early stage of sintering of metal compacts. The effects of compacting pressure and sintering atmosphere on the change in electrical resistivity at a continuously raising temperature were investigated with copper and nickel powder compacts.

With increasing the compacting pressure, the electrical resistivity of powder compacts was lowered, but the tendency of temperature-resistivity curves was little affected. It is concluded that the effect of compacting pressure on the early stage of sintering was not essential. A conspicuous effect of sintering atmosphere on the change of electrical resistivity in heating was observed. In hydrogen, two steps of marked decrease of electrical resistivity appeared in the temperature-resistivity curves. The reason is considered that one appearing below 100°C is caused by the change in the surface condition of powders, that is, the desorption of trapped gases or adsorption of hydrogen gas and the reduction of oxide by hydrogen, and the other is caused by the adhesion of powders. On the other hand, in vacuo and in argon, only one maximum was observed in the temperature-resistivity curves, according to the adhesion of powders followed by the continuous desorption of trapped gases. In all cases a remarkable decrease of electrical resistivity occurred below the so-called sintering temperature where the compacts show the shrinkage.

(Received November 21, 1963)

I. 緒 言

粉末冶金の基礎をなす金属圧粉体の焼結というのは、加熱によつて金属粉同志に結合を生ずる過程であつて、この焼結機構は多くの研究者達によつて検討されてきた。その中で電気抵抗を利用して焼結機構を検討したものは Trzebiatowski⁽¹⁾, Rhines⁽²⁾, Hüttig⁽³⁾, Hausner⁽⁴⁾, Adlassnig と Fogler⁽⁵⁾, Martinet と Tacvorian⁽⁶⁾, わが国では岩瀬と小川⁽⁷⁾ および著者の一人と増田⁽⁸⁾ がある。

銅およびニッケル圧粉体について電気抵抗による焼結機構の研究を行なつた際に、圧粉体が収縮を起す温度以下で

電気抵抗の急激な減少を示すこと、連続的に温度を上昇させながら圧粉体の電気抵抗の変化をみると半導体のように一度上昇してある温度に達すると急に減少すること、また焼結雰囲気によつて電気抵抗減少の様子が異なることなどを認めた⁽⁸⁾。これらの結果から電気抵抗は焼結初期の過程を明らかにするために有力な手段であると考え、温度を 500°C まで連続的に上昇させながら電気抵抗を測定する装置を試作し、しかも雰囲気を真空中、水素気流中およびアルゴン気流中に切換えられるようにして実験を行ない、金属圧粉体の初期の焼結過程を検討するとともに、従来たてられた仮説との比較を行なつた。

II. 実験装置および方法

1. 実験試料

福田金属箔粉工業製の -250 mesh 電解銅粉および電解ニッケル粉を購入のまま 5g ずつ金型に入れ、2 t/cm² で 30 sec 圧粉して 2~2.5×4×100 mm の角棒状の試料とした。圧粉圧力を変化させた実験では 1~3 t/cm² で 30 sec 圧粉した。還元の影響を検討する場合には、電解銅粉は 350°C、電解ニッケル粉は 500°C で乾燥水素中で 1 hr 還元したものを用いた。真空圧粉成形の場合には金型を真空容器に入れ、ロータリ真空ポンプを用いて真空中に引きながら圧粉成形を行なつた。

** 日本電信電話公社電気通信研究所 (The Electrical Communication Laboratory Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Tokyo)

* 1955 年 4 月本会東京大会に発表

- (1) W. Trzebiatowski: Z. Physik. Chem., **A169** (1934), 91.
- (2) F.N. Rhines: *Powder Metallurgy*, Amer. Soc. Metal, Cleveland (1942), 67.
- (3) G.F. Hüttig: Z. Elektrochem. u. angew. phys. Chem., **54** (1950), 89.
- (4) H.H. Hausner: *The Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, N.Y., (1950), 30.
- (5) Von K. Adlassnig and O. Foglar, Radex-Rundschau, **2** (1950), 79.
- (6) J. Martinet and S. Tacvorian: Rev. Mét., **54** (1957), 784.
- (7) 岩瀬, 小川: 粉体および粉末冶金, **1** (1947), 1.
- (8) T. Kimura and Y. Masuda: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A-4** (1952), 428.

2. 電気抵抗測定装置

本実験に用いた電気抵抗測定装置は Fig.1 に示したと

Fig.1 Schematic diagram of electrical resistivity measurement apparatus.

おりで、真空またはガス中の両方に切換え可能にしたものである。ニクロム線電気炉の中央均一温度部に電気抵抗測定試料を入れ、約 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温させながら電気抵抗変化を精密級電位差計で連続的に測定しようとしたものである。真空にするにはロータリ真空ポンプを用い、真空度は $4 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ 程度であった。水素およびアルゴンはボンベから加熱した銅網と塩化カルシウム、五酸化燐を通して脱水乾燥したものを使用し、最初に炉中を真空にしてからガスを充満させた後は少量流し続けるようにした。温度はアルメル-クロメル熱電対により測定した。電気抵抗測定の際の電流は 0.5 A 、電圧測定の極間距離は 69.7 mm であった。この程度の電流では試料の温度上昇による電気抵抗変化を心配する必要はなく、また最高実験温度は 500°C まででは試料は収縮を生じないで、むしろ膨張を示す位なので電圧測定端子が試料から離れる心配はなかった。

III. 実験結果

1. 銅圧粉体

$1 \sim 3 \text{ t}/\text{cm}^2$ の範囲に成形圧力を変えて成形した銅圧粉体を水素中で温度を上昇させながら電気抵抗変化を測定した結果は Fig.2 に示した通りである。成形圧力が大きくなる程粉末は変形し接触面積を増すので、圧粉体の常温における電気抵抗は小さく、温度上昇にともなう電気抵抗変化の割合も少なかったが、温度-電気抵抗曲線における転移温度は本質的には余り変化が認められなかった。すなわち銅圧粉体を水素中で温度を上昇させて行くにともなう電気抵抗は増加し、 80°C 付近に極大点を示して減少に転じた。 150°C 位で一度電気抵抗の減少が少なくなり、 180°C 付近から再び急激な減少を示した。 210°C 付近に再び転移点を生じ、それ以上の温度では 400°C までゆるやかな減少を示したにすぎなかった。 400°C から温度を下降させると、上昇の時とは全く異なつ

て電気抵抗はほぼ直線的に減少した。成形圧力の大きな試料ほど第1の極大点がやや高温側にずれることと、 150°C

Fig.2 Change of electrical resistivity of copper compacts compacted by various pressures in hydrogen.

から 180°C にかけての温度-電気抵抗曲線の段が一層はつきりして水平に近づくのが特色であった。

焼結雰囲気の影響を検討するために、 $2 \text{ t}/\text{cm}^2$ で圧粉した銅圧粉体を真空中およびアルゴン気流中で温度上昇中の電気抵抗変化を測定した結果は Fig.3 に示した通りであ

Fig.3 Effect of atmosphere on change of electrical resistivity in raising temperature of copper compacts.

る。水素中の場合と比較すると明らかに、真空中およびアルゴン中では水素中の温度-電気抵抗曲線に現われ

たような 80° , 150° , 180° , 210°C のはつきりした転移点は全然現われなかった。真空中とアルゴン中の差は僅かで、温度上昇とともに電気抵抗は増加し、 100°C をこしてからゆるやかな減少に転じ、 250°C 付近から急激な減少に移った。 300°C をこしてからゆるやかな減少に転じた。これらの場合も温度を下降させる場合には上昇の時と無関係に電気抵抗は減少した。冷却後の常温における試料の電気抵抗はいずれの雰囲気でも余り差は認められなかった。アルゴン中の実験に用いた試料は他試料と同じ 2 t/cm^2 で圧粉したにもかかわらず、常温の電気抵抗が低くてしたのは、圧力計の精度が悪いために圧力がかかりすぎたためかと思われるが、後述するように、電気抵抗の温度変化の傾向そのものは、この程度の差では余り違いがないと予想されるのでそのまま用いた。

2. ニッケル圧粉体

2 t/cm^2 で圧粉したニッケル圧粉体について、銅圧粉体の場合と同様に水素中、真空中、アルゴン中で電気抵抗の温度による変化を測定した結果は Fig. 4 に示した通り

Fig. 4 Effect of atmosphere on change of electrical resistivity in raising temperature of nickel compacts.

である。水素中だけ全く異なつた傾向を示し、温度上昇とともにニッケル圧粉体の電気抵抗は増加して、銅圧粉体の場合よりも低い 60°C 位から減少に転じ、 140°C 付近に明瞭な極小を示してから再び増加を示した。 380°C 付近に第2の極大を生じてからまた電気抵抗は減少したが、この場合は第1の極大点の後に比較してずっとゆるやかであつた。 500°C になるとゆるやかな減少になつた。温度を下降させると非可逆的に直線に近いS字状の曲線をとつて電気抵抗は減少した。銅圧粉体の場合と比較して著しい相違は、電気抵抗の絶対値が大きいのではあるが、温度係数が大

きく、電気抵抗に第1の極大を生じてから極小を生じ、再び上昇に転じ第2の極大を生じたことである。

真空中およびアルゴン中で温度を上昇させた場合は、水素中と全く挙動を異にして電気抵抗は 250°C まで上昇を続けた後急激に減少に転じた。その後 400°C 付近からゆるやかに電気抵抗の減少になるほかは著しい変化をみせず、水素中のように極小や第2の極大を示すことはなかつた。温度を下降させるにもなる電気抵抗の減少は水素中と同じで、直線に近いS字状の曲線を示した。アルゴン中の場合は大体真空中と同様の傾向を示したが、温度-電気抵抗曲線の極大値は 310°C 、下降がゆるやかになる転移温度が 420°C とやや高く出た。

IV. 検 討

焼結機構の研究手段として電気抵抗を利用することは、Trzebiatowski⁽⁹⁾ 以来多くの人達によって行なわれており、電気抵抗がいわゆる焼結とよばれる圧粉体の収縮を起す温度以下において急激に減少することが認められていた。この現象を説明するために (1) Trzebiatowski の吸着ガス離脱説⁽¹⁾, (2) Bal'shin の水蒸気説⁽⁹⁾, (3) Kingston の歪による格子変化説⁽¹⁰⁾, (4) Hausner の酸化物還元説⁽¹¹⁾ などの仮説がたてられていた。しかし焼結の初期の現象は複雑であつて、単一の仮説で説明することはとても困難と思われる。

本研究によつて明らかにされたように、水素中における昇温中の圧粉体の電気抵抗変化が真空中、アルゴン中に比較して著しく異なる点、およびとくに第1の極大点 100°C 以下という低い温度に生ずることを従来の仮説によつて検討を加えてみた。まず吸着ガスや圧粉過程において封じ込められた空気の離脱によるものとすれば、多少なりとも真空中、アルゴン中でも類似した傾向があつてもよいのではないかと考える。つぎにもしも圧粉による歪が回復するものとすれば、 5 t/cm^2 で銅粉を圧粉成形した試料は20%加工の板と同じ程度の加工歪を与えられたものと同等なことが判つており⁽¹²⁾、20%の加工歪の回復による電気抵抗の減少は銅板では固有抵抗の1%程度にすぎず、本実験における電気抵抗減少に比較すると問題にならないほど小さいものである。また大きな圧力で圧粉した試料ほど電気抵抗の減少が少ないのであるからこの仮説は問題にならない。さらに20%加工板あるいは 5 t/cm^2 圧粉体の軟化温度は 400°C 程度であるからいずれの雰囲気すべての電気抵抗変化についても関連は認められない。粉末表面の酸化物の還元の影響は水素中では当然考えられることである

- (9) M. Yu. Bal'shin: *Poroshkovaya Metallurgiya*, Moscow, (1934)
- (10) W. E. Kingston and G. F. Hüttig: *The Physics of Powder Metallurgy*, McGraw-Hill, N. Y. (1950), 20.
- (11) H. H. Hausner: *Proc. First Plansee Seminar*, Reute, Tyrol, (1953), 146.
- (12) 松村: 名古試報告, 5 (1956), 171.

が、銅やニッケルの酸化物の還元温度よりもずっと低い温度で電気抵抗の減少を生ずる点に問題がある。また還元雰囲気でない場合の電気抵抗減少にはこの説は適用できない。水蒸気説も恐らく水素中における電気抵抗変化からたてられたとしか考えられない。

そこで粉末の状態や圧粉の条件を変えて試料を作り水素中における昇温中の電気抵抗変化を検討してみた。まず銅粉を水素中還元後圧粉した試料について温度-電気抵抗曲線をとってみると Fig. 5 のようになった。銅粉の水素還元効果による電気抵抗減少が著しく現われたが、曲線そのものの傾向としては余り変りなかつた。つぎにニッケル粉

Fig. 5 Effect of reduction of copper powder on temperature-resistivity curve of copper powder compact in hydrogen.

Fig. 6 Effects of reduction and vacuum compacting of nickel powder on temperature-resistivity curve of nickel powder compact in hydrogen.

を水素還元したものを圧粉した試料について同様の検討を行なった結果は Fig. 6 に示した通りである。銅粉の場合

と同様に第1の極大点の電気抵抗は著しく低下したが、第2の極大の低下は僅かであり、その温度には変化がなかった。圧粉の際に圧入された空気の影響をみるために真空圧粉体について温度-電気抵抗曲線をとった結果も Fig. 6 に示してある。真空圧粉によっても還元ほどではないが、第1の極大点の電気抵抗は低下したが、第2の極大はむしろ未還元粉圧粉体よりも高くで、転移温度はやや低くなり、電気抵抗の減少が大きいなどの影響が現われた。銅粉の場合は明らかに水素還元によつて400°Cまで加熱後常温における電気抵抗は小さくなったが、ニッケル粉の場合はむしろ少し高目にてた。Fig. 6 のように粉末の水素還元および真空中圧粉成形によつて、温度-電気抵抗曲線の最初の極大は小さくはなつたが、全くなくなるまでには至らなかつた。そこで還元した電解ニッケル粉を2 t/cm²で圧粉成形した試料を水素中で温度を上昇させて後、種々の温度から電流を切つて常温まで冷却し、再び上昇させることを繰り返しながら電気抵抗を測定した結果は Fig. 7 の通りである。第1の極大に達する以下の温度、50°Cから冷却しても可逆的に電気抵抗は減少するにすぎなかつたが、極大をこして90°Cから冷却すると電気抵抗は非可逆的に減少した。再び常温から加熱すると、冷却の時よりもゆるやかな傾斜で電気抵抗は増大し、僅かであるが極大を生じて減少に転じ、150°Cから再び増大しはじめる。この電気抵抗が温度上昇にともなつて増大している温度、210°Cから冷却するとほぼ直線的に減少し、再び加熱する場合は可逆的に増大した。第2の極大をこして600°Cから冷却すると Fig. 5 の場合と同じようにゆるいS字状に電気抵抗は減少した。

粉末を還元しただけでは圧粉成形過程によつて最初の極大が現われたが、圧粉体を水素中で80°Cに加熱しただけで極大点の低下が生じ、210°Cに加熱したものでは完全に極大がなくなつたところから、粉末表面の酸化物の還元だけでなく、水素が玉封された空気および吸着された酸素や窒素に何か影響を与えたものと考えられる。清浄な面の接触抵抗が吸着ガスによつて増大することは酸素と窒素については検討されており、酸素の吸着による接触抵抗の増加は窒素の場合よりも1桁大きいことがわかっている⁽¹³⁾。しかし水素の吸着については報告がないので、ここでは仮定として考えるにすぎないが、水素が酸素や窒素と置換すると酸素、窒素分子の上に吸着することによつて粉末表面が活性化することは十分可能性があることであろう。また非加圧の粉体では常温における真空処理によるだけでも電気抵抗は1/10以下になることが認められており、酸化物のない銀圧粉体についてもこのような電気抵抗の減少がある⁽⁶⁾ところからも、吸着ガスと接触抵抗とは密接な関係をもっていることがわかるが、定量的な関係を明らかにするには今後の研究にまたねばならない。

(13) P. Kisliuk: Bell Sys. Tech. J., **37**(1958), 925.

以上の結果から、圧粉体の温度上昇中の電気抵抗変化と焼結の初期の過程との関係を整理してみるとつぎのように

Fig.7 Change of electrical resistivity during repeated heating and cooling.

なる。

1. 水 素 中

最初温度を上げて行くに従って電気抵抗の増加は個々の金属粉の集合体としての挙動が現われたもので、温度上昇とともに金属粉自体の電気抵抗が増加することからも当然圧粉体の電気抵抗は増加すると考えられる。第1の極大までの温度範囲では電気抵抗変化は可逆的であるところからも粉末相互間の結合は起っていないと考えることは妥当である。

最初の極大をこしてから電気抵抗が急激に減少するのは水素が吸着ガスとの置換あるいはその上に吸着することによる接触抵抗の減少である。酸化物の還元温度よりも低い一部還元によって接触部の抵抗の減少も含まれると考える。それが一段落すると圧粉体の電気抵抗は減少し難くなり、とくにニッケル圧粉体では再び電気抵抗の上昇となって現われる。粉末同志間の結合が進行するならば電気抵抗は連続して減少してよいはずであるから、この温度-電気抵抗曲線の段にあたる温度範囲でもまだ粉末の結合は起っていないと考える。

第2回目の急激な電気抵抗の減少は圧粉体の粉末相互間に結合を生じて起つたと考える。粉末表面は不完全な格子構造であり、さらに圧粉成形によつて歪が加えられていて不安定な状態であるから、粉末粒子間に自己拡散を生ずる前に新しい核の発生、原子移動を生じ、焼結が起り始めたと考える。この過程は従来知られた収縮を生ずる温度よりもずっと低温で生ずる。

温度を下降させる場合には金属体の電気抵抗の温度係数とはほぼ等しいような直線にそつて減少し、再度加熱する時にはこの直線にそつて電気抵抗は増加するところからも圧粉体の粉末相互間に変化を生じないことを意味している。

2. 真 空 中 お よ び ア ル ゴ ン 中

両者の場合温度-電気抵抗曲線に多少の差はあつたがほ

ぼ同様の傾向を示し、水素中とは著しく異なつた。最初の極大がずっと高温側にずれて2段の曲線変化は現われなかつた。ニッケル圧粉体の場合には水素中の第1極大点との差は200°Cにも達した。真空中、アルゴン中で圧粉体を加熱して行く場合も水素中の最初の増加と同じ原因、すなわち金属粉自体の電気抵抗増加によつて電気抵抗が増加するものと考えられる。極大をこすまでは両者の雰囲気では金属粉の表面には変化が起らず、吸着ガスの離脱の温度も高温側にずれたものであろう。極大点をこすと吸着ガス離脱にひき続いて粉末表面原子の再配列、新しい核の発生をみて粉末同志の結合が起るため、水素中に比較して両者の温度差が小さくでたと解釈した。温度下降の際の電気抵抗変化は水素中と全く同様である。

V. 総 括

金属圧粉体の焼結初期段階を電気抵抗の連続的測定によつて明らかにした。銅およびニッケル圧粉体について、成形圧力、焼結雰囲気の昇温中の電気抵抗変化におよぼす影響について検討を加えた結果はつぎの通りである。

(1) 成形圧力を増加すると圧粉体自体の電気抵抗は減ずるが、温度-電気抵抗曲線の傾向にはほとんど変化が認められない。

(2) 昇温中における圧粉体の電気抵抗は雰囲気によつて著しく影響され、水素中では2段の急激な電気抵抗減少を示し、とくにニッケル圧粉体では温度-電気抵抗曲線に二つの極大を示す。100°C以下のものは粉末の表面状態の変化、すなわち圧封された空気や吸着ガスの水素との置換、あるいはその上への水素の吸着、一部は酸化物の還元によるものと考えられ、もう一つが焼結によるものと考えられる。一方真空中、アルゴン中では昇温中の電気抵抗変化は両者の温度差が小さく連続して現われ、吸着ガスの離脱と焼結が重なつたものと考えられる。

(3) すべての場合において電気抵抗の減少はいわゆる焼結温度、すなわち圧粉体に収縮を生ずる温度よりも低温で生ずる。

以上の結果従来の等温焼結実験で不可解な点が明らかにされ、とくに焼結初期の電気抵抗変化に現われた雰囲気の影響は非常に顕著であり、電気抵抗が焼結初期段階の粉末表面の変化および粉末の結合を明らかにする有効な手段であることがわかつた。

終りにのぞみ、本研究の遂行にあたりご指導を賜つた故岡村俊彦元東北大学科学計測研究所長、増田良道東北大学教授に深く感謝の意を表するとともに、ご鞭撻、ご援助を賜つた一宮虎雄元物理研究室長(現理化学研究所主任研究員)、吉田重知元金属係長(現東北大学教授)に厚くお礼申し上げます。