研 究

凍結乾燥法による Cu-Al₂O₃ 分散強化型合金微粒子の製法*

中西 典彦**, 高野 幹夫**, 安田 千之**
組藤 浩志***, 河合 伸泰****, 立野 常男****
坂元 恵子****

Norihiko Nakanishi, Mikio Takano, Chiyuki Yasuda, Hiroshi Kumito, Nobuyasu Kawai, Tsuneo Tatsuno and Keiko Sakamoto: Preparation of Fine Powders of Cu-Al₂O₃ Dispersion Strengthened Alloy by Means of Freeze-Drying Processing.

Preparation of fine powders of a Cu-Al₂O₃ dispersion strengthened alloy has been tried by means of "Freeze-Drying Processing" (F.D.P.). Fine mixed powders of Cu- and Al-sulfates produced by F.D.P. were oxidized by heating up to 1000°C for 5 min and then reduced by hydrogen gas at 550°C for 2 hr, finally objective fine powders of a Cu-1.5 at% Al₂O₃ alloy being obtained. This alloy powder was further densified by hot isostatic pressing (H.I.P.).

In addition to several tests such as thermal gravimetry, differential thermal analysis and X-ray diffraction, scanning electron microscopy was applied to observe the structure of the sulfate powders obtained by F.D.P., the alloy powders obtained after the reduction of oxides and a high density alloy obtained by H.I.P.

A comparison of some basic powder properties such as particle size, particle shape, size distribution, etc among three kinds of Cu-Al₂O₃ powders obtained by freeze-drying process from aqueous solution, co-precipitation method and freezing process from molten salts was carried out and relative characters of these powders have been understood somewhat clearly.

(Received September 26, 1978)

I 緒 言

凍結乾燥法 (Freeze-Drying Processing: 以後 F.D.P. と記述する) はもともと生物学の分野で試料の低温保存を目的として発達したものであるが, その後食品や薬品の保存などその応用範囲が拡がりつつある. 1965年 Landsberg と Campbell¹⁾ らの研究によって F.D.P. による無機物質の合成への道が開かれ, その後 Schnettler²⁾ らによって酸化物微粒子の製造法が研究開発された.

水の状態図を利用して水溶液から無機化合物の微粒子を作る F.D.P. の特徴は, (1) 微粒粉末の生成が可能である. (2) 出発状態が溶液であるから添加物の分布が均一である. (3) 沈殿法などの化学的な方法に比べて, 組成および純度の調整が容易である, などである. 以上のように F.D.P. による微粒子は表面積が大きく, かつ平滑で反応性が大きく, また添加物の分布が均一であるところから, 分散強化型合金材料としての適用性が高く, 応用範囲も広い³⁾.

この分散強化型合金を簡単に説明すると, 例えばフィラメントを作る際, タングステン粉末に適当な酸化物, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ などの混合物や ThO₂ などを微細に

分散させたものを焼結させて作る⁴⁾. これは, フィラメントが高温に加熱されても容易に垂下現象を起こさないためで, このように純金属に微細な非金属化合物を分散させて, その耐熱強度を改良することを目的とした合金が, 分散強化型合金である.

本研究では, Cu に少量の Al₂O₃ (1.5at%) を分散させた分散強化型合金の原料粉末をこの F.D.P. で得るとともに, 共沈法, 熔融塩法との比較を行なった.

II 試料および実験方法

F.D.P. の機構は Fig. 1 に示す水溶液の P-T 曲線によって説明される. すなわち, 溶液〔1〕を急冷, 凍結させると〔2〕の状態—これは金属塩+氷の2相共存域である—になり次に減圧によって〔2〕→〔3〕の状態となり, 最後に減圧のまま〔3〕→〔4〕へと徐々に昇温すると, 氷は昇華し, 微粒の金属塩が残留する.

* 昭和53年秋季大会発表, 昭和53年9月26日受理

** 甲南大学理学部化学教室, 〒658 神戸市東灘区岡本8-9-1

*** 現福田金属箔粉工業(株)

**** (株)神戸製鋼所中央研究所, 〒651 神戸市葺合区脇浜町1-3-18

Fig. 1 P-T diagram of an aqueous solution including soluble salts.

試料は, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ (市販特級) を使用した。

水溶液はそれぞれの1モル濃度溶液で, $\text{Cu} : \text{Al} = 97 : 3$ (at%) となるように調整した。凍結操作は前報⁵⁾に詳しく述べたように, 液体窒素中に試料水溶液をスプレーで噴霧し急激に凍結させ, 次に減圧しながら試料容器の寒剤をドライアイス (-80°C) $\rightarrow$ 食塩 + 水 (-20°C) $\rightarrow$ 氷 + 水 (0°C) $\rightarrow$ 室温 $\rightarrow$ 水浴 (80°C) と変え, 水を昇華させた。

F.D.P. で得られた試料は硫酸塩の形をとっているののでこれを電気炉で熱分解し, 酸化物に変えた。試料を磁器ボートに入れ電気炉中の空気を常時交換しながら熱分解を行なった。酸化物を得るための熱分解条件は硫酸イオンの分解と粒成長の阻止に対する必要最小限の温度と時間を検討し, 最終的に 1000°C 5分間を選んだ。分解中発生する亜硫酸ガスは, Na_2SO_3 水溶液中に捕集した。

次いで得られた酸化物粉末 ($\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) を電気炉で水素還元し, 所定量の $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ を得た。還元条件は, 試料を磁器ボートに入れ水素流量を $20 \sim 30 \text{ cc/min}$ とし, 550°C 2時間の還元を行なった。

これとは別に, F.D.P. により得られた粉末を熱分解による酸化過程を経ずに, 比較的低温で直接水素還元によって $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ を得ることを試みた。これは, 高温域への昇温過程での粒成長や Al_2O_3 粒子の不均一分布への傾向をできるだけ抑制するためである。この直接水素還元条件は, 水素流量 $20 \sim 30 \text{ cc/min}$ で 550°C 2時間とした。

F.D.P. で得られた硫酸塩の熱分解温度, 含水量などの調査, 生成酸化物, 還元粉末の同定などを T.G.-D.T.A. X線回折により行ない, 硫酸塩粉末, 還元粉末の形状, 粒径などを走査型電子顕微鏡で観察した。

さらに還元後の $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 粉末は, 1 ton/cm^2 で成形

Fig. 2 Heating program for the decomposition of mixed-salts in a current of dry air.

後水素中で 900°C , 1時間焼結された後, 熱間静水圧焼結 (Hot. Isostatic Press, 以後 H.I.P. と記述する。) によってさらに高密度の焼結体とされ, Cu 中に分散している Al_2O_3 の分布状態について観察した。

本実験では, 分散強化型合金粉末を得る方法としての F.D.P. が, 他の方法—共沈法⁶⁾と溶融塩法⁶⁾—とどのように異なるかを調べた。

共沈法とは, 母相および分散相を含む水溶液から双方の元素を適当な形の化合物として共沈させ, さらにこの化合物を分解させて母相と分散相の細かい混合粉末を得るものである。試料は, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (市販特級) を用い, NH_4OH で Cu と Al を共沈させた。この場合, 試料水溶液の pH を測定しながら適当にこれを調整することが重要で, 本実験では $\text{pH} = 6.2$ で沈殿生成を終了した。沈殿は洗浄, 汎過後, 乾燥させ原粉末を得た。これを, 直接水素還元 550°C , 2時間で $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ を得た。各過程における粒子観察は F.D.P. の場合と同様に行なった。

溶融塩法とは, 水溶液の代りに2種の塩類を溶融し固溶塩をつくり, それを比較的低温で分解して酸化物粉末とし, さらに還元して金属と酸化物の分散度の高い混合粉末をつくる方法である。したがって, この方法では融点の低い塩類を用いる。

試料は, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m.p. $= 113.5^\circ\text{C}$) および $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (m.p. $= 72^\circ\text{C}$) を用い, 約 150°C で溶融後, 液体窒素中へ入れ急冷凍結させた。得られた固溶塩を Fig. 2 に示すように徐々に加温し, これを分解させ酸化物を得た。その後, 水素還元— 550°C 2時間—して $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ を得た。この方法で重要なことは, 溶融塩を急冷凍結させて偏析を起こさせないことと, 塩の脱水, 分解, 還元を徐々に行ない過熱しないことなどである。この方法で得られた $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 粉末も各過程における観察は, F.D.P. の場合と同様に行なった。

Ⅲ 結果および考察

Fig. 3 (a) は, F.D.P. で得られた硫酸塩の空気中での T.G.-D.T.A. 曲線を示す。なお横軸は温度変化を示し,

Fig. 3 Thermogravimetry and differential thermal analysis curves of three kinds of Cu-Al₂O₃ powders.
 (a) F.D.P. Cu_{0.97}Al_{0.03}SO₄
 (b) Co-precipitation. Cu_{0.97}Al_{0.03}(OH)₂
 (c) Salt fusion. Cu_{0.97}Al_{0.03}(NO₃)₂

縦軸は T.G.A. において重量変化を示し, D.T.A. においては発熱を上向きのピーク, 吸熱を下向きのピークで示す。F.D.P. を行なった結果でも脱水は完全にはなされていなくて, T.G.A. からの計算値で約1.7水塩であっ

た。

F.D.P. によって得られた硫酸塩粉末試料について, 次に示す3種類の熱的な処理を行ない, それぞれ目的の Cu-Al₂O₃ を得た。[それらの粉末また方法の特徴は次のようである。(1) T.G.-D.T.A. で試料の熱分解温度を求めたところ, Fig. 3 (a) に示すとおり約 790°C であったので, 800°C 24時間の熱処理で硫酸塩を酸化物とした後, 300°C 30分間の水素還元で Cu-Al₂O₃ を得た。しかし, この粉末は Photo. 1 (a) に示すとおり各々の粉末粒子が焼結されて連なって粒成長を起こし, 比表面積を小さくして微粒子生成の目的から離れていると考えられる。(2) そこでこの熱分解による酸化過程を経ずに, 直接に硫酸根の分解と水素還元を行ない Cu-Al₂O₃ を得ようと試みた。還元条件は, 550°C 2時間とした (Photo. 1 (b)). 得られた粉末をX線回折により調べたところ, 酸化物や SO₄ イオンその他はなく, 分解および還元は完全に行なわれたようであったが, その後焼結を行なったところ, 残留気体の影響と思われる層状割れ (Photo. 2) が見られた。これは, SO₂ の除去が完全でなかったものと推定される。(3) 以上のことから酸化過程をより高温でかつ短時間で行うために 1000°C 5分間の熱処理を加え酸化物とした。T.G.-D.T.A. で残留成分のないことを確かめた後, この酸化物を水素還元—550°C 2時間—し, Cu-Al₂O₃ を得た。その粉末は Photo. 1 (c) に示すとおり, 粒子は各々が独立しており, しかも残留ガスはなく, 後日行なった焼結および H.I.P. は成功した。

Photo. 1 Electron micrographs of Cu-Al₂O₃ powders.

- (a) F.D.P.; calcinated at 800°C for 24 hr and reduced at 300°C for 30 min.
- (b) F.D.P.; reduced at 550°C for 2 hr.
- (c) F.D.P.; calcinated at 1000°C for 5 min and reduced at 550°C for 2 hr.
- (d) Co-precipitation; dried at 120°C and reduced at 550°C for 2 hr.
- (e) Salt fusion; calcinated at 400°C for 24 hr and reduced at 550°C for 2 hr.
- (f) The same micrograph as (c).

Photo. 2 Structure of sintered Cu-Al₂O₃.

Photo. 3 Microstructures of F.D.P. Cu-Al₂O₃ after H.I.P.
 (a) No segregation of Al₂O₃.
 (b) Segregation of Al₂O₃.

Fig. 3 (b), (c) は, 共沈法および溶融塩法の T.G.-D. T.A. 曲線を示す。F.D.P. に比べ硝酸塩を用いているため熱分解温度が低くなっている利点があるが, 溶融塩法では徐々に加温 (0.039°C/min) しなければならない欠点がある。共沈法は熱分解は容易であるが, 共沈生成段階で Cu と Al の組成の制御ができず, 調合どおりの粉末ができるかどうかかわからない欠点がある。

Photo. 1 (d), (e) は, 共沈法および溶融塩法による微粒子の走査型電子顕微鏡写真である。F.D.P. による球状粉末と異なり, これらは海綿状粉末で, さらに高倍率 (×9900) の観察では共沈法では鎖状, 溶融塩法では樹枝状であった。

Photo. 3 (a), (b) は, F.D.P. で得られた Cu-Al₂O₃ 粉末を H.I.P. した焼結体の微細構造である。Photo. 3 (a) は Cu の中に Al₂O₃ が均一に分散しており, 本研究の

目的とするところがほぼ達成されたことを示している。しかし, Photo. 3 (b) に示すように Al₂O₃ が偏析しているような状態も見られ, 部分的にしる, この偏析の存在および原因をなくすることが必須条件である。

共沈法および溶融塩法による粉末の H.I.P. は現在進行中で, その結果等については今後発表する予定である。

Table 1 には, F.D.P., 共沈法, 溶融塩法による生成微粒子の性質と生成条件の比較を行なった。F.D.P. による粉末は粒度分布が大体一様で, 球状であるため圧粉性に優れ, また, 共沈法および溶融塩法の粉末は海綿状であるため成型性に優れているものと考えられる。今後,

水溶液と並んで溶融塩を凍結する方法を主に生成条件をさらに研究する必要があると思われる。

IV 結 言

F.D.P. によって Cu-Al₂O₃ 分散強化型合金微粒子の製法を試み, 次のような一応の結果を得た。

- 1) 本実験で行なった F.D.P. による Cu-Al₂O₃ 粒子は約 20~50 μ の球状であるが, さらにその中に Photo. 1 (f) で示されるように 0.1 μ~1.0 μ の微細な粒子が鎖状に連なっている。
- 2) F.D.P. は分散強化型合金における分散相の分散においてほぼ理想的な均一性を示す得ることを確認したが, 不均一分布の可能性も残っており, この点の改善は今後の重要な問題である。
- 3) F.D.P. 共沈法, 溶融塩法により生成した微粒子の性質の比較を行なったが, 形状, 粒成長の程度, 加熱温度と時間, H.I.P. への適応性など種々の応用目的によってそれぞれの特徴を生かすことができる。例えば, H.I.P. 用として溶融塩の凍結による方法はさらに詳細に研究する必要があると思われる。

今後の問題として, H.I.P. した Cu-Al₂O₃ 合金の電気抵抗, 高温のクリープ性能, また超音波による弾性的性質の調査, その他機械的性質の測定などを予定している。

Table 1 Related characters of three kind of Cu-Al₂O₃ powders.

	F.D.P.	Co-precipitation	Salt fusion
particle size	0.80 μ	0.69 μ	≤1 μ
particle shape	globe	sponge	sponge
size distribution	almost uniform	partially uniform	partially uniform
H.I.P.	O.K.	under investigation	under investigation
condition of product	calcinated at 1000°C for 5 min and reduced at 550°C for 2 hr	dried at 120°C and reduced at 550°C for 2 hr	calcinated at 400°C for 24 hr and reduced at 550°C for 2 hr

文 献

- 1) A. Landsberg and T. T. Campbell: Metal, **17** (1965), 865.
- 2) F. J. Schnetteler, F. R. Monforte and W. W. Rhodes: "Science of Ceramics", **4** (1968), 79.

- 3) D. G. Thomas: "Physics of Electronic Ceramics", part B, 1057.
- 4) 松山芳治編: 応用金属大系12巻, 粉末冶金(1962), 誠文堂新光社.
- 5) 中西, 高野, 組藤: 粉体および粉末冶金, **24** (1977), 1.
- 6) M. F. Grimwade and K. Jackson. Powder Metallurgy, **10** (1962), 104.

分 科 会

抄 録

第41回焼結金属分科会第3小委員会
研究発表抄録

日 時: 昭和54年2月16日

会 場: 学士会分館(東大赤門の横)

資 料: No. 125~128

資料 No. 125

「超硬合金の破壊」

東大工 鈴木 寿

Widia の由来, 超硬合金の定義, 超硬合金の応用と品種, 超硬合金にはどんな性質が必要か, どうすれば硬さと破壊強さが優れるようになるか, 破壊強さ(低温)はどの程度一般にばらつくものか, 合金の低温破壊現象の定量的観察結果, ミクロ・ポアの発生機構, 合金の高温破壊現象の特異性などについて平易な解説を行った。出典は日本金属学会報¹⁸[1](1979)3掲載の解説記事であるので詳しくは出典を御参照願いたい。

資料 No. 126

「窒化物含有サーメットの特性に及ぼす各種窒化物の添加効果」

住友電工(株) 原 昭夫, 山本孝春,
野村俊雄, 高橋邦博

TiC 基サーメット工具に窒化物または炭窒化物を加えることにより耐溶着性, 機械的靱性, 熱的特性が改善されることが明らかにされつつあるが, 当社では窒化物含有サーメットとして TaN 入りサーメット(T12A)を開発した。

そこで本報告では TiC 基サーメットに各種の窒化物(TaN, NbN, VN)を添加した場合の効果について述べることにした。その結果, TaN が, 結合相中に多量の高融点金属を固溶させる為, 切削性能(靱性)に良い効果をもたらすことがわかった。TaN 添加量の影響についても調べたが, その結果, TaN 量が多くなるに従い, 結合金属相中に多量の高融点金属が固溶し, 切削性能における靱性が向上することがわかった。しかしながら添

加量が多過ぎると脱窒現象が起り焼結性が悪化することがわかった。

資料 No. 127

「WC-Co 粉末の圧縮特性」

東和冶金(株) 安川雅晃, 森本晋介

マイクロメリテックス・テスターによって, WC-Co 粉末の圧縮特性を調べた。調べた WC-Co 粉末は, 細粒 WC-0.5% Co, 中粒 WC-6% Co, 粗粒 WC-10% Co 粉末の3種類であり, 上部パンチの圧力と, その下部パンチへの伝達圧力を測定した。加圧過程ではほぼ直線的に下部パンチへ圧力が伝わるが, 減圧過程ではなめらかな曲線関係が得られた。圧粉体の高さが直径に比べて大となると, 圧力伝達率が小さくなり, Co 量の少ない粉末ほどこの傾向が著しかった。高さと同じくらいの場合でも, 圧力伝達率は65~75%の範囲であった。

金型から圧粉体を抜き出すときの, 最大抜出力と圧力伝達率との間には相関があり, 圧力伝達率の低いものほど最大抜出力は大きくなることがわかった。

資料 No. 128

「放電法による超硬合金の耐熱衝撃性の評価」

東芝タンガロイ(株) 深津 保, 前川善孝, 近藤博喜

超硬合金の耐熱衝撃性評価法としては, WC-Co 系において放電法が紹介されている。WC-TiC-TaC-Co 系においても耐熱衝撃性が重要視され, その評価法の確立も必要となっている。今回の実験は WC-TiC-TaC-Co 系, WC-Co 系のいくつかの試料に火花放電による熱衝撃を与え, 放電エネルギーとクラックとの関係, WC-TiC-TaC-Co 系における放電法の有用性の検討などを行った。結果は以下の通りである。

- (1) 生じたクラックにつき, 放射状のクラックの本数・クラックの全長・クラック域の直径などが放電エネルギーののべき乗に比例することを見出した。
- (2) WC-Co 系においては, Co 量の増大とともに, また WC 粒子の粗粒化に伴い, クラックは減るが, WC-TiC-TaC-Co 系においては, 必ずしも明確な結果は得られなかった。
- (3) 類似した二種類の試料(WC-TiC-TaC-Co 系)を使用して, 放電法の分解能を調べたが, ほとんどないことがわかった。この為この系における放電法による耐熱衝撃性の評価は, 困難であると判断した。