研 究

Cu 超微粉の焼結挙動に及ぼす Al_2O_3 粉添加の影響*

林 宏爾**, 木 原 宏**, 板 橋 正 雄**

Koji Hayashi, Hiroshi Kihara and Masao Itabashi: Influence of Additional Al_2O_3 Powder on Sintering Behavior of Cu Ultrafine Powder.

The relative density and average Cu grain size of the sintered compact which was prepared from Cu ultrafine powder ($0.03\ \mu\text{m}$, 6.3 mass% oxygen) and Al_2O_3 powders (0.02 or $0.5\ \mu\text{m}$) were investigated in relation to the relative density (D_g) of green compact and the amount and particle size of Al_2O_3 powder. The compacts were sintered mainly at 1273 K for 3.6 ks in hydrogen.

The fully dense sintered Cu- Al_2O_3 compacts were obtained in the range of a small amount of Al_2O_3 (the limiting value was about 4 vol% for Al_2O_3 of $0.02\ \mu\text{m}$, and 10 vol% for Al_2O_3 of $0.5\ \mu\text{m}$), when D_g was below a critical value (D_g^c) in the same way as in the case of the pure Cu compact. The D_g^c increased with increasing amount of Al_2O_3 powder. When the amount of Al_2O_3 was larger than the above limiting value, the sintered compact became porous, irrespective of D_g . The grain growth of Cu matrix became more suppressed in general as the Al_2O_3 powder became larger in the amount and finer in the size; the minimum average grain size in the dense Cu- Al_2O_3 compact was about $2\ \mu\text{m}$, compared with $9\ \mu\text{m}$ in the pure Cu compact.

(Received December 19, 1986)

1 緒 言

Fe および Cu 金属超微粉 (粒径は, それぞれ 0.02 , $0.05\ \mu\text{m}$; 酸素量, 15, 6 mass%) に関する既報¹⁾の研究結果によると, 低酸素であると共に緻密である焼結体を作るためには, 圧粉体相対密度と焼結の昇温速度のいずれも普通粒度 (数 $10\sim$ 数 $100\ \mu\text{m}$) の粉末の場合に比べてかなり小とする必要があること, 並びにそのような焼結体の結晶粒径は $0.3\sim 1.5\ \mu\text{m}$ とかなり微細であることなどが明らかとなっている。引き続き, 本研究では金属超微粉の焼結に関する基礎研究の一環として, 超微粉の焼結における緻密化と粒成長に及ぼす酸化物粉添加の影響を Cu- Al_2O_3 系を対象に調べた。なお, 普通粒度粉末については, 同種の課題の研究^{2,3)}はみられるが, 超微粉については報告はみあたらない。

II 実験方法

原料粉末として, 市販の平均粒径 $0.03\ \mu\text{m}$ の Cu 超微粉 (三井金属鉱業(株)製, 製法は酸化物還元法; 酸素量 6.3 mass%) および平均粒径 $0.02\ \mu\text{m}$ の Al_2O_3 超微粉 (デグサ社製; $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ の粗粒を若干量含む; 結晶形は δ 型) を用いた。この外, Al_2O_3 粉としては平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ のもの (住友化学製 AKP-20; 結晶形は α 型) も用いた。これら両 Al_2O_3 粉を以後, 便宜上, そ

れぞれ微粒 Al_2O_3 粉, 粗粒 Al_2O_3 粉と呼称する。なお, 今回用いた Cu 超微粉は既報¹⁾のもの (真空冶金(株)製, $0.05\ \mu\text{m}$) と異なり, より微粒のものである。Cu, Al_2O_3 両粉末を, Cu-(0 $\sim$ 20) vol% Al_2O_3 の組成に配合し, 超音波振動法¹⁾により 54 ks 混合した後, 金型を用いて圧粉体 (寸法 $\phi 6\times H 1.5\ \text{mm}$) を作った。圧粉圧力は 40 $\sim$ 800 MPa の範囲で種々変化させ, 相対密度が 17 $\sim$ 47% と種々異なる圧粉体を作った。焼結は, 水素 (露点 213 K) 気流中で行い, $0.17\ \text{Ks}^{-1}$ の昇温速度で 1023 K まで昇温し, 同温度で 10.8 ks 保持して Cu 酸化物 (CuO) の還元¹⁾ならびに Al_2O_3 粉の表面吸着ガスの離脱 (使用した水素では, Al_2O_3 の還元は熱力学的に起こりえない) を行った後, 引き続き $0.17\ \text{Ks}^{-1}$ の速度で 1273 K まで昇温し, 同温度で 3.6 ks 保持し, $0.5\ \text{Ks}^{-1}$ で冷却した。ここで, 焼結温度の 1273 K は, 既報¹⁾の 1073 K よりも高いが, これは, Al_2O_3 添加試料では 1073 K よりも 1273 K での焼結の方が, 焼結体相対密度が大となる傾向にあった (後述) からである。

得られた焼結体について, 相対密度の測定と組織の観察を行い, 焼結体相対密度と Cu 結晶粒径とに及ぼす添加 Al_2O_3 粉の量と粒径の影響を調べた。

* 昭和61年12月19日受理。

** 東京大学生産技術研究所, 〒106 港区六本木7-22-1。

III 実験結果

超微粉の焼結体相対密度 (D_s) が100%となるか否かは圧粉体相対密度 (D_g) に大きく依存する¹⁴⁾ ことから, はじめに, Al_2O_3 量が 0~5 vol% の Cu- Al_2O_3 圧粉体について D_s と D_g との関係を調べた. 結果を Fig. 1 に示す. ここで, Al_2O_3 粉としては微粒のものを用いた. 図より, D_g が100%から100%以下の値に転じる臨界の D_g ¹⁵⁾ は, Al_2O_3 無添加のものでは約24%であり, 1 vol% 添加のものでも同じ約24%であるが, 2 vol% では約35%へと増大した. しかし, 5 vol% では, いずれの D_g でも D_s は100%とならず, D_g が約40%までの範囲では D_g が高いほうが D_s も高くなり, それ以上の範囲では D_g の増加と共に D_s は減少した. なお添加した微粒 Al_2O_3 粉のみの圧粉体 (D_g は30%) は, Cu- Al_2O_3 と同一条件の下での焼結ではほとんど収縮しない (収縮率は1%以下) ことを確かめた. そして, 同焼結体および多量の Al_2O_3 を含む Cu 焼結体のX線回折によると, Al_2O_3 相は相変態することなくそのまま δ 相 ($\delta \rightarrow \alpha$ 変態温度は1473 K⁵⁾) として存在することを念のため確かめた.

Fig. 1 Effect of Al_2O_3 content on relation between relative density of sintered compact (D_s) and relative density of green compact (D_g) for Cu- Al_2O_3 compacts. Average particle sizes of Cu and Al_2O_3 powders used are 0.03 and 0.02 μm , respectively. Sintering temperature (T_s), time (t_s) and atmosphere are 1273 K, 3.6 ks and H_2 , respectively. The compacts were heated at 1073 K for 10.8 ks before the final sintering at 1273 K.

Fig. 2 Effects of content and particle size of Al_2O_3 powder on D_s of Cu- Al_2O_3 compact.

Fig. 2 には, D_g を上記の各臨界値よりも小さい約23%とした場合に得られる焼結体について, D_s に及ぼす微粒および粗粒 Al_2O_3 の添加量の影響を示す. 微粒 Al_2O_3 の場合は, 添加量が約 4 vol% 以下では, 焼結体はほぼ完全に緻密化し, 5 vol% 以上となると緻密化がかなり阻害されるようになったが, 粗粒 Al_2O_3 の場合は, 添加量が 10 vol% まではほぼ完全に緻密化した. すなわち, 緻密化する限界 Al_2O_3 量は, Al_2O_3 粉が微粒の場合より粗粒の場合の方が多くなることが分かる. ここで, 微粒 Al_2O_3 と粗粒 Al_2O_3 (焼結後も α 相のままであることを確認. なお, 高温安定相である α 相は極めて安定であり, 低温安定相へは変態しない⁵⁾.) とでは結晶形が異なるが, いずれも Cu とは反応しない¹⁶⁾ ことから, 緻密化に対する Al_2O_3 結晶形の影響はほとんどないとみなして良いであろう. なお, 普通粒度粉の場合にも緻密化は酸化物粉の添加によって抑制されるが, 酸化物無添加の場合はもちろん少量添加の場合も緻密な焼結体は得られておらず^{2,3)}, この点は超微粉の場合と異なる.

Fig. 3 には, D_s に及ぼす焼結温度 (T_s) の影響を示す. ここで D_g は Fig. 2 と同じ約23%とし, 焼結温度が 1023 K 以上の場合は, 既述のように 1023 K で 10.8 ks 保持した後, 所定の温度で焼結した. 図によると, D_s が余り大きくならない低温域 (約973 K 以下) では, D_s は Al_2O_3 量によって余り大きな差を生じていないこと, D_s が大きくなる高温域で初めて高 Al_2O_3 ほど D_s が減少することが分かる.

圧粉体, および一般に D_s が十分大とならなかった低い T_s での焼結体の表面組織 (多孔質のため, 研磨面の調製はかなり困難) を Photo. 1 に示す. T_s が 773 K の場合, 換言すると D_s が余り大とならない場合 (Fig. 3 参照) には Al_2O_3 量によって表面組織に余り差が認められないが, T_s が 1023 K となると, Al_2O_3 無添加のものに比べて添加したものの方がポアの寸法と量がいずれも大きくなり, とくに 5 vol% ではその傾向が著しい. Photo. 2 には, 1273 K 焼結体の研磨面 (蝕刻面) の組織

Fig. 3 Effects of T_s and Al_2O_3 content on D_s . t_s is 3.6 ks, except for the sintering at 1023 K (10.8 ks).

Photo. 1 SEM micrographs of surfaces of green or sintered compacts as a function of T_s for Cu-(0~5) vol% Al_2O_3 compacts. Fine Al_2O_3 powder is used.

Photo. 2 SEM micrographs of etched surface of Cu-(0~5) vol% Al_2O_3 compacts sintered at 1273 K for 3.6 ks. Fine Al_2O_3 powder is used. Etched in 6% FeCl_3 -20% HCl - H_2O solution.

例を示す。D_sの結果と対応して、無添加および2, 4 vol%添加のものではほぼ完全にポアが消滅しているのに対して、5 vol% 添加のものでは多量のポアが残留している。一方、Cuの平均粒径については、Photo. 1, 2によると、とくに1273 Kでは Al_2O_3 添加により微粒となることが分かる。

1023 K×10.8 ksのCu-2 vol% Al_2O_3 焼結体の表面の高倍の組織例をPhoto. 3に示す。 Al_2O_3 粒子(白色の球状粒子)のうち、少なくとも粗粒子に関しては互に凝集しておらず、分散状態が比較的良好ことが分かる(約0.1 μm以下の Al_2O_3 粒子については、使用したSEMの分解能以下のため不明)。

Fig. 4には1273 K焼結体のCu平均粒径を示す。Cuの粒径は Al_2O_3 粉の粒径によらず Al_2O_3 添加量と共に

Photo. 3 SEM micrograph, showing the distribution of Al_2O_3 powder (fine) in Cu-2 vol% Al_2O_3 compact sintered at 1023 K for 10.8 ks.

Fig. 4 Effects of content and particle size of Al_2O_3 powders on average grain size of Cu matrix in sintered compacts.

減少した。しかし、その効果は Al_2O_3 粒径によって著しく異なった。すなわち、例えば、5 vol% 添加焼結体の結晶粒径は、無添加焼結体の $9\mu\text{m}$ に対し、微粒 Al_2O_3 の場合は約 $1\mu\text{m}$ へと減少し、粗粒 Al_2O_3 の場合は約 $9\mu\text{m}$ と変わらず、粒成長抑制の効果は粗粒 Al_2O_3 よりも、微粒 Al_2O_3 の方が著しいことが分かる。ここで、 Al_2O_3 無添加の純 Cu 焼結体の結晶粒径が既報⁹⁾ の値 ($1.5\mu\text{m}$) より大きいのは、 T_s を 200K ほど高くしていることに基づくことはいうまでもない。

IV 考 察

Cu- Al_2O_3 焼結体は Al_2O_3 が少量の場合は、無添加の場合⁹⁾ と同様、完全に緻密化したが、ある程度多量の Al_2O_3 粉の添加によって緻密化が阻害されたことについてまず考える。Fig. 5 には、 Al_2O_3 量が 0 vol%, 少量およ

び多量の圧粉体について、焼結による組織変化の二次元モデル図を示す。ここで、 D_g は小さい場合を考えている。既述のように Al_2O_3 粉のみの圧粉体においては緻密化がほとんど起こらなかったことおよび Cu と Al_2O_3 とは濡れ性が悪い¹⁰⁾ ことから、Cu- Al_2O_3 系における焼結（または拡散）は主として Cu/Cu 接触部でのみ進行し、それ以外の Cu/ Al_2O_3 , Al_2O_3 / Al_2O_3 接触部では焼結はほとんど進行しないと考えられる。そうすると、 Al_2O_3 を添加したものでは、添加量が多くなるほど、Cu/Cu 接触数が減少し Cu/ Al_2O_3 , Al_2O_3 / Al_2O_3 接触数が増加することから、緻密化は一般に高 Al_2O_3 ほど抑制される傾向にある。しかし、 Al_2O_3 量が少なく、1つの孤立ポア内に高々1つの Al_2O_3 粒子があるような(b)の場合には、ポアの収縮は Al_2O_3 粒子によってそれほど阻害されることなく速やかに起こりうるため、最終的に D_s は100%となりえる。一方、 Al_2O_3 粒子が多い場合には、ポア内の Al_2O_3 粒子は、ポアが収縮すると共に互いに集合する傾向が生じる。そして、1つの孤立ポア内壁に3つ以上の Al_2O_3 粒子が存在するものが生じる場合には、このようなポアは、 T_3 -C のように Al_2O_3 / Al_2O_3 接触部が生じると、それ以上は収縮・消滅しにくくなることになる。但し、このように Al_2O_3 粒子を複数含むポアでも、 T_2 -C のように、 Al_2O_3 粒子が互いに接触しない段階では、ポア内面の凹部の方に向かってポアは収縮出来る。そこで、 D_s が余り高くない低 T_s の場合には、 D_s は Al_2O_3 の有無に余り依存しなかった (Fig. 3) のものと考えられる。

Fig. 5 Schematic illustration for retardation of densification of Cu compact by presence of Al_2O_3 particles. Mark $\bullet$ or black area represents Cu particle or Cu matrix, and mark $\odot$ represents Al_2O_3 particle; white area represents pore. Sintering temperatures are in the order of $T_1 < T_2 < T_3$.

また Al_2O_3 添加量が多くて緻密化が阻害される場合でも、 D_g を上げるほど、圧粉体中の初期のボア径が小となるため、 D_g が大となるほど、所定の焼結時間の下での D_s は上昇した (Fig. 1) と言える。しかし、 D_g が大の場合でもやはり T_3 -C におけるようなボアが残留することから、 $D_s \approx 100\%$ とはならない。そして、 D_g を余りにも大とすると、焼結体からの脱ガスが十分起こりにくくなり、弧立ボア内に包含されるガスの圧力で焼結体は膨張するため D_s が減少するようになったと考えられる。そして、 D_s が 100% となる Al_2O_3 量の範囲において、 D_s が 100% から 100% 以下となる限界の D_g が高 Al_2O_3 となるほど大となった (Fig. 1) のは、高 Al_2O_3 となるほど高温域での緻密化が阻害される (Fig. 3 参照) ため、昇温途中またはボアが弧立化する前での脱ガスが、より高い D_g まで起こり易くなるためであろう。また、粗粒 Al_2O_3 粉の添加の場合には、微粒粉と同じ体積率の下で比較すると、粒子数のはるかに少ない (粒径が $0.02 \mu\text{m}$ に比べ $0.5 \mu\text{m}$ の場合は粒子数は $1/15625$) ので、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接触数が多いにもかかわらず、したがって微粒 Al_2O_3 の場合ほど焼結は阻害されなかった (Fig. 2) と言える。

一方、 Al_2O_3 粉添加によって Cu 粒の成長が抑制されたのは、もとより Al_2O_3 粒子が Cu の結晶粒界の移動を妨げるためである²³が、Smith²⁷ によると、酸化物粒子が均一に分散された緻密体ではマトリックスの結晶粒径 d は、平衡状態では、

$$d = 4r/3f \quad (1)$$

で表すことができる。ここで r と f はそれぞれ分散粒子の半径と体積率である。この式によると、 d は粒子の体積率が大きくなるほど、また粒径が小となるほど減少することから、Fig. 4 の結果は一応理解しうることが分かる。

Fig. 6 Schematic illustration for influence of Al_2O_3 particles on Cu grain boundary migration in dense compact and powder compact of Cu- Al_2O_3 system.

しかし、(1)式より算出される結晶粒径は、微粒 Al_2O_3 を例えば $5 \text{ vol}\%$ 添加した場合 ($r=0.01 \mu\text{m}$, $f=0.05$) は、 $d=0.27 \mu\text{m}$ となるのに対し、実測値は $1.0 \mu\text{m}$ であり計算値よりかなり大きい。この原因の1つは Fig. 6 の (a) に示すように緻密体中で分散している酸化物粉は粒界移動を阻止できるが、(b) に示すように、焼結体が十分に緻密化する前に粒子合体による成長が起こる場合には分散粒子は粒界移動を阻止する働きがないこと、ならびに既述のように緻密化前にはほぼ均一に分散していた Al_2O_3 粒子も緻密化の過程で集合し、分散状態が悪くなるのが要因と考えられた。

V 総 括

Cu 超微粉 (平均粒径, $0.03 \mu\text{m}$; 酸素量, $6.3 \text{ mass}\%$) に微粒または粗粒 Al_2O_3 粉 (平均粒径は、それぞれ 0.02 , $0.5 \mu\text{m}$) を $0 \sim 20 \text{ vol}\%$ 添加した圧粉体を、水素気流中で主として $1273 \text{ K} \times 3.6 \text{ ks}$ で焼結し、えられた焼結体の相対密度 (D_s) と Cu 結晶粒径を、圧粉体相対密度 (D_g)、 Al_2O_3 粉の量と粒径などとの関係で調べ、以下の諸結果を得た。

- (1) Al_2O_3 が少量の焼結体の D_s は、 Al_2O_3 無添加の場合と同様、 D_g がある臨界値より小さい場合は 100% (緻密) となり、大きい場合には 100% 以下となったが、臨界の D_g は Al_2O_3 量の増加と共に大となった。しかし、 Al_2O_3 量がある限界値よりも多い焼結体では、いずれの D_g でも D_s は 100% とならなかった。そのような限界の Al_2O_3 量は、微粒 Al_2O_3 の場合は約 $4 \text{ vol}\%$ 、粗粒 Al_2O_3 の場合は約 $10 \text{ vol}\%$ となり、 Al_2O_3 粉が粗粒の場合の方が、緻密化する限界 Al_2O_3 量が多かった。
- (2) Cu の粒径は Al_2O_3 量の増加と共に減少し、同一 Al_2O_3 量の下では粗粒 Al_2O_3 の場合よりも微粒 Al_2O_3 の場合に、より微細となった。
- (3) 上記の諸結果は、Cu/Cu 粒子の接触部で焼結 (または拡散) や粒界移動が起こり、Cu/ Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の接触部ではそれらが起こらないと考えると、ほぼ理解できた。

文 献

- 1) 林, 木原: 日本金属学会誌, **12** (1986), 1089.
- 2) B. N. Singh: Powder Metallurgy, **15** (1972), 216.
- 3) C. W. Corti and P. Cotterill: Powd. Met. Int., **6** (1974), 23.
- 4) 林, 浅沼, 板橋: 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 22.
- 5) 田中: 「超硬合金と焼結硬質材料」, 鈴木寿編, 丸善 (1986), 373.
- 6) サムソノフ監集: 「酸化物便覧」, 日ソ通信社 (1970), 412.
- 7) C. S. Smith: Trans. AIME, **175** (1948), 15.