研 究

Cu-Al 合金粉の酸化-還元による 2 段階焼結に関する研究 (第 2 報)
—還元工程—

三菱金属(株) 中央研究所 星野 孝二, 河野 通

Koji Hoshino, Tohru Kohno: Study of the Oxidation-Reduction Sintering Process (Part 2).

A new sintering process of the porous Cu-Al oxide alloy has been investigated. The results indicate that the green sheets of Cu-Al alloys powder made by tape casting process were able to be sintered by the two-step process; firing in the air to oxidize and sinter, and reducing in H_2 gas. In the process, final porosity ratio was not affected by sintering temperature. Because a shrinkage due to a sintering reaction was restricted by the aluminum oxides layer which was formed in a powder during the oxidation-reduction process. The reaction model which can explain the sintering process during the reduction, is described.

(Received August 1, 1990)

I 緒 言

パーセントオーダーでAlを含有するCu-Al合金粉末のドクターブレード法による成形体は、通常の不活性雰囲気および還元雰囲気中で加熱しても焼結体が得られない。一方、同様の成形体を大気中で加熱すると酸化しつつ焼結し、次いでこれを還元するという2段階焼結プロセスを用いると多孔質体を得ることができる¹⁾。このような焼結プロセスに関し、前報²⁾ではその酸化工程における焼結反応について考察した。

還元後の焼結体についての気孔率測定の結果、この焼結プロセスによって得られる多孔質体の気孔率は、焼結条件にあまり影響を受けずにはば一定値を示すことが明らかとなった。本報では、還元工程における反応について調べ、その理由について考察した。

II 実験方法

II-1 原料

Cu-Al合金粉末は、前報²⁾と同じロットの高圧水アトマイズ粉末を用いた。

Cu-Al合金溶解板材は、アークプラズマ溶解したボタンを厚さ約1mmに冷間圧延し、製作した。

II-2 焼結方法

酸化-還元による2段階焼結プロセスをFig. 1に示す。原料粉末をバインダーとともに混練し、ドクターブレード法により厚さ約1mmのシート状に成形・乾燥する。これを大気中で加熱すると成形体は脱バインダーされ、酸化しつつ焼結する(酸化工程)。次いでこれを H_2 中で加熱するとCu成分が還元され(還元工程)、Cu-Al酸化物系多孔質

体が得られる。得られた焼結体および同様の処理を施した溶解板材について、SEM観察、EPMAによる面分析、オージェ分光分析等を行った。

Fig.1 Schematic flow diagram of the Oxidation-Reduction Sintering Process.

III 結果および考察

III-1 焼結条件と気孔率との関係

Cu-2%Al合金粉末およびCu-5%Al合金粉末のドクターブレード法による成形体について、酸化温度および還元温度を400~1,000℃の範囲で変化させたときに得られた焼結体の気孔率をアルキメデス法により測定した。その結果をまとめてFig. 2に示す。

Cu-2%Al合金について述べると、還元工程前の焼結体の気孔率は、酸化温度が400~600℃のときに減少し、600~900℃のときはば一定値を示し、1,000℃のときに再び減少した。還元工程後の焼結体の気孔率は、400~800℃で還元した試料においては酸化温度・還元温度の影響が小さく、いずれも近い値(48~52%)を示した。1,000℃で還元した試料においては他の試料よりも若干低い気孔率を示したが、酸化温度が600~1,000℃のときはば一定値(44~40%)を示した。

Cu-5%Al合金について述べると、還元前の焼結体の気孔率は、酸化温度の上昇とともに直線的に減少した。還元工

(a) Cu-2%Al

(b) Cu-5%Al

Fig. 2 Relation between porosity and sintering temperature of Cu-Al alloy by the oxidation reduction sintering method.

程後の焼結体の気孔率は、酸化温度および還元温度の影響が小さく、酸化温度の上昇とともに緩やかに減少した (58~55%) が、還元温度の違いによる変化は認められなかった。

III-2 SEMおよびEPMA

各焼結条件で得られた焼結体のSEM観察を行った。Cu-2%Al合金について大気中、400℃および500℃で酸化し、H₂中で700℃で還元したときに得られた焼結体のSEM写真をFig. 3に示す。還元工程後の焼結体はいずれも個々の

粒子表面が被膜で覆われた構造を有しており、酸化温度が上昇するにつれてこの被膜が粒子表面全体を覆うように広がっていた。この傾向は、Cu-5%Al合金粉末についても同様であった。

次に、還元工程後の焼結体内部の元素分布を調べるために、EPMAによる面分析を行った。Cu-2%Alについて、

(a) Oxidized in the air at 400°C for 2 hours and reduced at 700°C for 1 hour. (b) Oxidized in the air at 500°C for 2 hours and reduced at 700°C for 1 hour.

Fig. 3 SEM images of porous sintered alloys made of Cu-2%Al alloy, which were fabricated by the Oxidation-Reduction Sintering Process.

Fig. 4 EPMA images and distribution map of Cu, Al, and O of porous sintered alloy made of Cu-2%Al alloy, which were fabricated by the Oxidation-Reduction Sintering Process. Sintering condition; oxidized in the air at 500°C for 2 hours, and reduced in H₂ at 700°C for 1 hour.

大気中、500℃に2時間保持の条件で酸化し、 H_2 中、700℃に1時間保持の条件で還元したときに得られた焼結体の面分析の結果をFig.4に示す。Al-K α 線がリング状に検出されており、これは製作したすべての焼結体に観察された。

Ⅲ-3 溶解板材による表面被膜の元素分布

前項でみられた表面被膜の組成および酸化・還元処理を施されたCu-Al合金の表面状態について詳しく調べるために、同組成の溶解板材に酸化・還元処理を施し、表面観察を行った。Fig.3と同様の処理を施したときのCu-2%合金溶解板材表面のSEM写真をFig.5に示す。溶解板材においても粉末の場合と同様に表面が被膜で覆われており、酸化温度が上昇するにつれて被膜が表面全体を覆うように成長していた。次に、Fig.5(a)の領域-1および領域-2についてオージェ分光分析による定性分析を行った結果をFig.6に示す。これより、領域-1はCuであり、領域-2はAl酸化物であることが明らかとなった。次に、領域-2について深さ方向の元素分布を調べた結果をFig.7に示す。この結果から、領域-2のAl酸化物は表面に形成された被膜層であることが判明した。Fig.5の結果と考え合わせると、酸化・還元処理されたこのCu-Al合金の表面にはAl酸化物層およびCuの2層からなる被膜が形成していることが明らかである。この2層被膜は、前報²⁾において報告した酸化工程において形成するCu-Al-Oからなる複合酸化物およびCu酸化物の2層酸化被膜が、それぞれ還元されて形成するものと考えられる。

次に、この試料断面を研磨し、2層被膜のうちAl酸化物層についてEPMAにより定量分析を行った。その結果をTable 1に示す。この結果より、Al酸化物層にはCu成分はほとんど観察されなかった。

溶解板材の酸化・還元処理における反応モデルをFig.8に示した。

Ⅲ-4 酸化-還元による2段階焼結モデル

溶解板材におけるこの生成被膜は粉末においても同様に形成されるものと考えられる。従って、Fig.3にみられた個々の粒子表面を覆う被膜はCuであり、その内部にAl酸化物層が形成されており、このAl酸化物相がFig.4においてリング状に観察されたのであろう。前報²⁾の酸化工程における焼結モデルおよび本報における以上の結果から、酸化-還元による2段階焼結法における焼結反応は、Fig.9に示すようなモデル、すなわち、酸化工程において粒子表面にCu-Al-Oの複合酸化物層およびCu酸化物層からなる2層酸化被膜が形成されるとともに外側のCu酸化物層が隣接する粒子とネックを形成し、還元工程においてこの2層酸化物層がそれぞれ還元されてAl酸化物層およびCu層になり外側のCu層がネックを形成する、という反応によって焼結するものと考えられる。

(a) Oxidized in the air at 400℃ for 2 hours and reduced at 700℃ for 1 hour. (b) Oxidized in the air at 500℃ for 2 hours and reduced at 700℃ for 1 hour.

Fig.5 SEM images of surfaces of Cu-2%Al alloy

(a) area-1

(b) area-2

Fig.6 Auger profiles of area 1 and area 2 on the SEM image of figure 5(a).

Fig. 7 Auger profiles of area 2 on the SEM image of figure 5(a).

Fig. 8 Reaction mechanism of forming the double surface layer.

Fig. 9 Sintering mechanism of Cu-Al alloy powders by reduction process.

Table 1 Result of WDXS analysis of Al-oxide layer.

Element	Atomic %
Cu	0.2
Al	33.2
O	66.6

III-5 気孔率に関する考察

前述のとおり、Cu-Al合金粉末の酸化-還元による2段階焼結法においては、得られる焼結体の気孔率が、酸化工程および還元工程における焼結温度にあまり影響を受けずにはば一定値を示した。これは、酸化工程において生成するCu-Al-O複合酸化物層の効果であると考えられる。すなわち、酸化初期において粒子表面に形成されるこの複合酸化物層が固定された位置を占め、その後酸化が進行してもこの位置はほとんど変化せずにその外側に酸化Cuが成長し、さらに酸化が進むと複合酸化物層に囲まれた内部金属相にまで酸化が及び、酸化が終了する。還元工程においてこれら酸化物が還元されるが、この複合酸化物層はAl酸化物となって初めに形成した位置にとどまり、緻密化を妨げる。その結果、焼結の温度条件によらず気孔率がほぼ一定値を示したものと考えられる。

IV 結 言

Cu-Al合金粉末のドクターブレード法による成形体を酸化-還元処理することにより、Cu-Al酸化物系の多孔質体を焼成することができる。この焼結がFig. 9に示した反応によって進行することを明らかにした。さらに、生成するAl酸化物層の効果によって、得られる焼結体は焼結の温度条件によらずほぼ一定値となることが明らかとなった。

V 文 献

- (1) 谷本, 宮崎, 柳田, 棚瀬, 児玉, 星野: 第27回電池討論会講演要旨集 (1986), 249
- (2) 星野, 河野: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 本誌掲載