アルミニウム粉粒子の連続表面酸化皮膜の焼結体中残存条件の電気抵抗測定による解析

宮崎 武彦, 金子 憲一, 林 宏爾

東京大学生産技術研究所第4部, 〒106 港区六本木7-22-1.

Analysis of the Conditions for Remaining Continuous Surface Oxide Films of Aluminum Powder Particles in the Sintered Compact by Electrical Resistivity Measurement

Takehiko Miyazaki, Kenichi Kaneko and Koji Hayashi

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106.

Received December 8, 1994

SYNOPSIS

In powder metallurgy processings, oxide films on the surface of metallic powder particles are generally reduced during sintering. In some cases, however, the oxide films can be used as an important element for obtaining the special performance materials, such as SAP and flaky aluminum sintered compact having unique voltage-current characteristics. In this study, the conditions such as powder particle shape and size (d), relative green density (D_g), and sintering temperature (T_s) for remaining continuous oxide films in aluminum sintered and green compacts were investigated by electrical resistivity measurement.

The results obtained are as follows: (1) The measurement should be carried out under the breakdown voltage at which an electric current suddenly increases in voltage-current characteristic. (2) Semi-quantitative equations for the contiguity (C) of metal/metal or the continuity ($1 - C$) of oxide films were proposed. (3) The continuous oxide films remained easily in the flaky powders as compared to the granular powders, and it was semi-quantitatively clarified that the continuous oxide films in the granular powders tended to remain in the case of smaller d , lower D_g and lower T_s .

KEY WORDS

sintering, aluminium powder, oxide film, electrical resistivity.

1 緒 言

金属粉の粒子表面は一般に酸化物の連続皮膜で覆われているが, 粉末冶金によって材料・部品を作る場合, このような酸化物は一般に有害物とみなされ, 焼結の昇温過程において還元・除去されることが多い。しかしSAP (sintered aluminium products) においては, アルミニウム (Al) 粒子表面の酸化皮膜は熱間鍛造により分断・分散されてAlマトリックスの強化用粒子とし

て用いられ¹⁾, 他方, 一回の非直線導電性を示した後にオーム導電性を示すAl無加圧焼結体²⁾においては, 酸化皮膜は金属同士の接着を妨げるように粉末粒子表面または旧粉末粒子粒界に連続した状態で残されて, 同特性を発現させる組織要素として用いられている²⁾。そこで, 特に後者の無加圧焼結体については, 粉末粒子表面の酸化皮膜の連続状態または金属同士の接着状態を知ることが重要となるが, 従来, 関連論文は見当

たらないことから、本研究では、この点をリン片状および粒状のAl粉について焼結体および圧粉体の電気抵抗測定により調べた。

2 試料調製および実験方法

原料のAl粉末には、スタンプ法で作られたリン片状粉1種と水アトマイズ法で作られた粒状粉4種を用いた。リン片状粉の平均直径 (d) は $44\mu\text{m}$ 、厚さは $0.3\mu\text{m}$ 、酸素量は $2.7\text{mass}\%$ であり、4種の粒状粉の d は各々 3.5 , 9.0 , 15 , $25\mu\text{m}$ であり、酸素量は各々 1.2 , 0.31 , 0.29 , $0.21\text{mass}\%$ であった。これらの粉末の酸化皮膜の厚さ ($t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) は、リン片状粉については透過型電子顕微鏡観察によると約 7nm ²⁾ であり、他の粒状粉については酸素量と平均粒度より見積ると各々 10 , 7 , 11 , 13nm であった。これらの粉末を、結合剤を添加することなく金型成形し、 $\phi 10 \times t 3\text{mm}$ の円板状の圧粉体を作製した。相対密度 (D_g) は、リン片状粉については約 80 と 85% とし (これら以外の D_g では健全な圧粉体の作製は不可であった)、粒状粉についてはいずれも約 60 , 70 , 80 , 90% の4種とした。なおリン片状粉については金型に充填後、粒子の板面をプレス方向とほぼ垂直にすることを目的として、金型に振動を与えた。焼結はいずれも $473 \sim 923\text{K} \times 3.6\text{ks}$ 、真空中 ($3.8 \times 10^{-3}\text{Pa}$) で行った。焼結による緻密化はいずれの粉末および D_g についてもほとんど起こらず、得られた焼結体の相対密度 (D_s) は D_g とほぼ同じであった。

圧粉体および焼結体試料の両端面の全面に常温硬化型の銀ペーストを塗布、乾燥した後、Cuリード線を面の中心部にはんだ付けし、電圧 (V) - 電流 (I) 特性を測定した。ここで、電圧源には直流安定化電源を用いた。これに圧粉体または焼結体試料、電流計 (測定下限値は 10^{-7}A) およびしゅう動抵抗を直列に接続し、試料両端面に電圧計 (測定下限値は 10^{-7}V) を並列に接続した。しゅう動抵抗の抵抗値を徐々に減少させることにより、試料を流れる電流を低い値 (一般に 10^{-7}A) から徐々に増加させ、その際の試料両端の電圧を測定して電気抵抗を求め、電気抵抗率 (ρ) を算出した。 ρ の値より後述の式を用いて金属同士の接着程度を推定し、粉末粒子表面または旧粉末粒子粒界に連続またはほぼ連続した酸化皮膜が残存する条件を求めることを試みた。

3 実験結果および考察

はじめにリン片状Al粉の結果を示す。Fig.1²⁾ に、 $D_g = 85\%$ の 673K 焼結体の電圧 - 電流特性を示す。ここで曲線の近傍に平行に付した矢印は、電圧または電流を

Fig.1 Voltage (V) vs. electric current (I) characteristics of flaky Al vacuum sintered compact. Relative density of green compact (D_g), sintering temperature (T_s) and time (t_s) are shown in the figure. The arrows parallel to the curve show the direction of increase of V or I in the measurement. V_B indicates the breakdown voltage.

変化させた方向を示す。これより、電流は、電圧が約 80V 以下では 10^{-7}A (測定下限値) 以下であり、極めて小さいが、それ以上の電圧では急増することが分かる。このように、電流がオーム則を外れて急増する電圧を以後ブレイクダウン電圧 (V_B)²⁾ と呼称する。この曲線より ρ を計算すると V_B 以下の電圧域では $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ (測定可能な上限値) 以上、 V_B 以上では $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ 程度 (V_B 以上での通電では大気中放電を伴ったが、この放電量は不明²⁾ のため、これを無視して計算した値) となり、測定時の電圧によって ρ は大きく異なることが分かる。そして V_B 以上の電圧を一度印加すると、その後 V_B 以下の電圧を印加した場合の ρ は初期の値より小さくなり ($10 \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$)、かつ一般に V_B は消失してオーム則に従う電圧 - 電流特性を示すようになる²⁾。そこで、 V_B 以上で電流が急増し ρ が急減したのは、金属同士の接着が起きたことを意味する²⁾ が、この接着は、 V_B 以上では酸化皮膜が絶縁破壊³⁾ し、流れる電流のジュール熱によって通電部が高温 (断熱状態と仮定して計算すると $2 \times 10^4\text{K}$ 。実際には熱伝導により、これ以下となる)²⁾ となり、皮膜が凝集したためと推察される。なぜなら、 Al_2O_3 酸化物に対する Al 液相の濡れ角は 1428K で 48° であり、より低温の 1213K ではより大きな 170° である⁴⁾ ことから、 Al_2O_3 に対して Al 固相は濡れ性が悪く、 Al_2O_3 は凝集して Al 中に分散した方が安定と考えられるからである。なお、 Al_2O_3 の融点は 2320K であって極めて高く、凝集は起こり得ないと思われなくもないが、後掲の Fig.2 と 3 に示されるように、 773K での加熱によっても、 V_B および ρ が減少している (金属 Al 同士が接着する) ことから、

Al_2O_3 皮膜は凝集しうることが分かる。いずれにしても、試料の初期（すなわち通電前）における酸化皮膜の連続状態または金属同士の接着状態を知るために ρ を測定するにあたっては、一般の溶製金属の場合と異なり、まず V_B をあらかじめ知る必要がある、 ρ の測定はこの V_B 以下の電圧で行わなければならないと言える。

Fig.2は、リン片状Al粉試料の V_B に及ぼす T_s と D_s の影響を示す。同一の T_s と D_s の下でも V_B の値はかなり変動しているが、 D_s によらず、圧粉体および T_s が673Kまでの焼結体のいずれについても50~90Vの V_B が認められ、より高温の773K焼結体では 10^{-2} Vで 10^{-3} Aの通電が生じて V_B は約25Vへ低下し、さらに高温の873K焼結体では、測定電圧が 10^{-1} Vからオーム性の電圧-電流特性を示し 10^{-4} までの電圧範囲（電流は 10^{-6} ~ 10^{-3} A）では V_B は検出されなくなった。そこで、873K焼結体のように V_B が認められない場合は、 ρ の測定は一般の溶製金属の場合と同様、ジュール熱による温度上昇が起らないような電圧・電流域で行う必要がある。

Fig.3に、Fig.2に示した各焼結体の ρ （測定電圧は上記の測定条件に準拠）を T_s と D_s との関係で示す。圧粉体および T_s が673K以下の焼結体では D_s または D_s によらず ρ は $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ 以上であって極めて高い値を示し、773K焼結体では約 $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ 、873K焼結体では約 10^{-3}

$\Omega \cdot \text{m}$ の値へ低下した。

このようにして求めた ρ の値から、Al同士の接着率（C：金属Al同士が互いに接着している面積を、試片断面積で除した値と定義する。電圧印加方向に垂直すなわち電極面に平行な面での平均値を考える）は下記のように求めることが出来よう。すなわち、（1）リン片状Al粉粒子の d が $0.3 \mu\text{m}$ ($0.3 \times 10^{-6} \text{m}$)であり、 $t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ が7nm ($7 \times 10^{-9} \text{m}$)であること、（2） Al_2O_3 とAlの ρ がそれぞれ 3.2×10^{12} と $2.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ であり、空隙（空気）の ρ は放電電圧以下では ∞ である（ $\rho_{\text{Air}} \gg \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \gg \rho_{\text{Al}}$ ）ことを考慮し、かつ下記の2点を仮定する。すなわちまずFig.4(a)に示すように（3）粒子の接着面の全てに酸化皮膜が残存しており、（4）電圧印加方向に対して、Al粒子と酸化皮膜が直列に配列しており、空隙と酸化皮膜+Al粒子とが並列に配列しているとする。ここで、（4）における、空隙と酸化皮膜+Al粒子の2要素が並列に配列しているという仮定は、 D_s または D_s が70%の場合はもとより60~90%の範囲では空隙は互いに連結しており、かつAl粒子も互いに連結していることから、かなり合理的と思われる。但し、各要素の電極間距離は試片厚さよりも大となるが、その増大率は、後述の粒状粉の場合でも高々1.4（直角二等辺三角形の底辺と斜辺の比）と見積られる。そして、空隙部分の電気抵抗は無視しうることから、Al同士の接着が無い場合の試料の電気抵抗率 ρ' は、

$$\begin{aligned} \rho' &= \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (\text{1粒子当たりのAl}_2\text{O}_3\text{皮膜の厚さ}) \\ &\quad \times (\text{単位長さ当たりの粒子数}) \times 100/D \\ &\quad + \rho_{\text{Al}} \times (\text{1粒子当たりのAlの厚さ}) \\ &\quad \times (\text{単位長さ当たりの粒子数}) \times 100/D \\ &= \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times (2t_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \times (1/d) \times 100/D \\ &\quad + \rho_{\text{Al}} \times (d - 2t_{\text{Al}_2\text{O}_3}) \times (1/d) \times 100/D \\ &= (200 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot t_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (d \cdot D) \\ &\quad + 100 \rho_{\text{Al}}/D \quad (\because d - 2t_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cong d) \quad (1) \end{aligned}$$

Fig.2 Relation between breakdown voltage (V_B) and T_s of flaky Al vacuum sintered compacts.

Fig.3 Effect of T_s on specific electrical resistivity (ρ) of flaky Al vacuum sintered compacts. The ρ are calculated from the $V-I$ relation below V_B .

Fig.4 Two dimensional models of configuration of flaky Al particles in the compact.

となる。ここで、上記の $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ρ_{Al} , $t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, d の値および例えば $D=85\%$ を代入すると, $\rho' = 1.8 \times 10^{11} + 3.2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ となり右辺第2項は無視し得る。よって,

$$\rho' = (200 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot t_{\text{Al}_2\text{O}_3}) / (d \cdot D) \quad (2)$$

となる。すなわち, ρ' は酸化皮膜そのものの電気抵抗によって決まることが分かる。そこで, Al 同士の接着率が C (範囲; $0 \sim 1$) である場合の試料の電気抵抗率 ρ は, この場合も, Fig.4(b) に示すように, 空隙と酸化皮膜+Al とは電圧印加方向に対して並列に配列していると考えと,

$$1/\rho = 1/(\rho_{\text{Al}} \times C^{-1}) + 1/(\rho' \times (1-C)^{-1}) \quad (3)$$

となり, $C \ll 1$ ならば,

$$1/\rho = C/\rho_{\text{Al}} + 1/\rho' \quad (4)$$

$$C = (1/\rho - 1/\rho') \times \rho_{\text{Al}} \quad (5)$$

となる。そして, 式 (2) と (5) より,

$$C = \{1/\rho - (d \cdot D) / (200 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot t_{\text{Al}_2\text{O}_3})\} \times \rho_{\text{Al}} \quad (6)$$

となる。この式 (6) に $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, ρ_{Al} , $t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, d の値を代入すると,

$$C = 2.7 \times 10^{-8} / \rho - D \times 1.8 \times 10^{-21} \quad (7)$$

となり, ρ が上記のように $10^6 \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ であることから, C に対する右辺第2項の寄与は極めて小さいことから無視し得る。そこで上式は,

$$C = 2.7 \times 10^{-8} / \rho \quad \text{または} \quad C = \rho_{\text{Al}} / \rho \quad (8)$$

となる。ここで, 式 (8) に ρ を代入して C を見積ると, 圧粉体および 673K 以下の焼結体では, $\rho > 5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{m}$ であることから C は 10^{-14} 以下 (酸化皮膜連続皮膜の割合は $1 \sim 10^{-14}$ であり, 実質上 1) であり, 同様に, 773K と 873K 焼結体ではそれぞれ C は約 10^{-7} と 10^{-5} とみなせた。したがって, リン片状 Al 粉については D_g が 80 ~ 85% の下では, 酸化皮膜は粉末成形時に破断せず, かつ T_s が 673K 以下においては焼結時にも凝集せずに連続皮膜が残存していると考えられた。

次に粒状粉の結果を示す。Fig.5 は, $d=3.5 \mu\text{m}$, $D_g=70\%$, $T_s=673\text{K}$ の焼結体の電圧-電流特性を示す。この試料では約 $1.8 \times 10^{-1} \sim 6 \times 10^{-1} \text{V}$ ではオーム則に従い, ρ は一定の $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ を示すが, それ以上の電圧の印加においては約 $6 \times 10^{-1} \text{V}$ でブレイクダウンが生じ比例関係が崩れて ρ は $1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ へ減少し, 約 $4 \times 10^{-1} \text{V}$ では第2, 第3度目の2回のブレイクダウンが生じ, その後約 $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} \text{V}$ では再び電流と電圧との間にオーム則が生じ, ρ は約 $10 \Omega \cdot \text{m}$ でほぼ安定した。なお, この粒状粉焼結体では上記のリン片状粉の場合と異なり, V_B 以上でも大気中放電は伴わなかった。これは, この場合の V_B がリン片状粉焼結体の V_B よりも著しく

Fig.5 $V-I$ characteristics of vacuum sintered compact of granular Al powder with the grain size (d) of $3.5 \mu\text{m}$. In this case, breakdown was observed three times, differing from the flaky powder in Fig.1.

低い (それぞれ $6 \times 10^{-1} \text{V}$, 80V) と考えられた。

さて, Fig.5 の諸結果は以下のように考えられた。まず式 (6) に対して, 上記の $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ と ρ_{Al} の値, $t_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10 \times 10^{-9} \text{m}$, $d = 3.5 \times 10^{-6} \text{m}$, $D = 70\%$ を代入すると $C = 2.7 \times 10^{-8} / \rho - 1.0 \times 10^{-18}$ となり, ρ が $1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ であったことを考慮すると右辺第2項はこの場合も省略できることから, 式 (8) と同じ $C = 2.7 \times 10^{-8} / \rho$ が得られる。本焼結体の初期の ρ が $5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$ であることから上式より C を見積ると, $C \approx 5 \times 10^{-12}$ となる。この値はリン片状 Al 粉の C の 10^{-14} 以下に比べて 100 倍以上大であることから, 極微ながら局部的には Al 同士の接着が生じていたことが示唆される。すなわち当初から酸化皮膜は完全には連続した状態では存在していなかったと考えられる。そして, 上記の約 $6 \times 10^{-1} \text{V}$ で他の場所の酸化皮膜が絶縁破壊して最初のブレイクダウンが, 約 $4 \times 10^{-1} \text{V}$ で第2, 第3度目のブレイクダウンが起こり, さらに金属同士の接着面積が増加したため ρ が低下し, その後, $2 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} \text{V}$ の範囲では一定の通電路が保たれたため, 再びオーム則に従ったものと考えられた。最初のブレイクダウン直後の C は, 3×10^{-11} 程度と見積られ, また, 図の最上位の点 ($V = 4 \times 10^{-1} \text{V}$, $I = 10^{-3} \text{A}$) においても $\rho = 10 \Omega \cdot \text{m}$ であることから $C \approx 3 \times 10^{-9}$ となり, Al 同士の接着が生じているものの, その面積は極めて小さいと言える。なお, 上記のように $3.5 \mu\text{m}$ 粒状粉試料では, 電圧・電流印加前の焼結状態でも Al 同士の接着が極微ながら存在していたと考えられたが, この推察は V_B の差からも裏付けられた。すなわち, V_B は Al_2O_3 皮膜の総厚さに比例して変化²⁾, またリン片状粉と $3.5 \mu\text{m}$ の粒状粉の Al_2O_3 皮膜の総厚さの比は, $\{7 \times 10^{-9} \times 2 / (0.3 \times 10^{-6})\} / \{10 \times 10^{-9} \times 2 / (3.5 \times 10^{-6})\} \approx 8/1$ であるので, $3.5 \mu\text{m}$ 粒状粉試料において皮膜が完全に連続している

とするならばその V_B は $80V \times (1/8) = 10V$ となって良いはずであるが、実際はそれより著しく小さい $8 \times 10^{-1}V$ だったからである。

上記のように $3.5 \mu m$ 粒状粉試料はリン片状粉試料と異なり、 V_B が複数生じると共に当初から C が大であった。しかし V_B の発生回数については、Fig.1に示したリン片状粉試料についても、電圧を特に1500Vの高い値としたところ再びブレイクダウンが生じ、Fig.5の電圧-電流特性と同様に曲線が左向きに変化した。すなわち V_B 発現の有無またはその発現回数は測定電圧範囲に依存するとみなせた。そこで、両試料間の本質的な相違は、前者は当初から C が大であった点と言えるが、この原因は下記のように考えられた。リン片状粉では扁平な粒子の厚さ方向を圧粉方向に配向させており、かつスタンプ法で作られているために加工硬化していることから圧粉時に粒子が塑性変形しにくい。粒状粉では圧粉方向の粒子の厚さすなわち粒径が一般に大きく、かつアトマイズ法で作られているため軟質であることから圧粉時に粒子が塑性変形しやすい。そこで後者では、粉末成形時にAlの塑性変形に伴って、硬質で塑性変形しない酸化皮膜が局部的に破壊されAl同士の接着が生じるために、リン片状粉に比べて、当初から C が大であったと考えられる。なお、Fig.5のような電圧-電流特性の傾向は、他の粒状粉試料についても、 d が小さく、 D_g が低く、 T_s が低い試料すなわち、当初はAl同士の接着がほとんど起きていない試料で主に観察され、それらが逆の試料では電圧-電流特性は $10^{-6} \sim 10^{-3}A$ の範囲では常にオーム則に従う直線で表された。いずれにしても、 V_B が複数生じる場合には、電気抵抗または ρ の測定は最初の V_B 以下の電圧で行う必要があることはもちろんのことであるが、このような場合は上記の例に見られるように V_B が小さいことに留意する必要がある。これは、 ρ の測定においては、試料への印加電圧を一度でも V_B 以上の値とすると、その後 V_B 以下の電圧またはジュール熱の発生が無視しうる電圧・電流の下で ρ を求めても、その値からは当初の酸化皮膜の状態を正しく見積ることが出来ないためである。そこで、以下における粒状粉の ρ の算出は、使用した電流計の最低電流域 ($10^{-6}A$ 近傍)における電圧を用いて行った。

Fig.6に、 d が $9.0 \mu m$ の試料の ρ に及ぼす T_s と D_g の影響を示す。 D_g が60%の場合は、リン片状粉と同様 T_s が673Kまでは一般に $5 \times 10^6 \Omega \cdot m$ 以上の極めて高い値を示すが、それ以上の T_s では急減した。 D_g が70~90%の場合は、圧粉体の ρ はいずれもほぼ同一の約 6×10^4

Fig.6 Effects of T_s and D_g on ρ of granular Al vacuum sintered compacts. The ρ are calculated from the V at the lowest current (about $10^{-6}A$) of the ammeter used.

$\Omega \cdot m$ の値を示したが、 T_s が473Kではいずれも急減して $10^0 \sim 10^{-1} \Omega \cdot m$ となり、それ以上の T_s ではやや変動するが減少する傾向を示した。ここで、 D_g が70~90%で ρ がほぼ同一の値となったことは、 D_g が大となると共に各粒子の全体の塑性変形量が大きくなるが、その変形は主として空隙と接している自由表面近傍で起こり、粒子間の接着部では変形が拘束されるために皮膜破断がほとんど進行しなかったことを示唆すると思われる。Fig.7は D_g が90%の試料の ρ に及ぼす T_s と d の影響を示す。焼結体ではいずれの d でも T_s が473~773Kでは $10^0 \sim 10^{-2} \Omega \cdot m$ の範囲の値を示し、 $T_s = 923K$ では $10^{-3} \Omega \cdot m$ 程度の値となった。Fig.8は $T_s = 473K$ における ρ に及ぼす D_g と d の影響を示す。 D_g が大きいほど、また d が大きいほど ρ は低い値となった。

以上のFig.3および6~8などより、 ρ が $10^0 \Omega \cdot m$ 以上、

Fig.7 Effects of T_s and d on ρ of granular Al vacuum sintered compacts.

Fig.8 Effects of D_g and d on ρ of granular Al vacuum sintered compacts.

すなわちAl同士の接着率が約 10^{-8} 以下（酸化皮膜の連続率は $1-10^{-8}$ 以上）であると見積られる試料について d , D_g , T_s の3つの作製条件をまとめたものがFig. 9である。この図から、Al粒状粉の圧粉体では $25\mu\text{m}$ の試料については $D_g=60\%$ で、それより微粒の $9.0\mu\text{m}$ と $3.5\mu\text{m}$ の試料では $D_g=90\%$ でも皮膜はほとんど破断しないと示唆される。また、 $15\mu\text{m}$ の試料については図示していないが、例えば $D_g=80\%$ の粉末成形体で $C>10^{-8}$ であった。さらに、いずれの d および D_g でも T_s が 873K 以上の焼結体では $C>10^{-8}$ となった。また、粒状粉焼結体については、 T_s が 773K 以下では、 $D_g=60\%$ の全ての試料で皮膜がほとんど凝集していないとみなせ、 $D_g=70$ および 80% では $3.5\mu\text{m}$ 以外の試料で皮膜の凝集が生じ、 $D_g=90\%$ ではいずれの d でも既に 473K 焼結体で $C>10^{-8}$ となった。なお、 $3.5\mu\text{m}$ 粒状粉試料の点が、リン片状粉すなわち $0.3\times 44\mu\text{m}$ の試料とほぼ同じ、高い D_g と T_s まで位置しているが、これは ρ が $10^0\Omega\cdot\text{m}$ 以上という条件の下での結果であり、既述のように酸化皮膜の粉末成形時の破断または焼結時の凝集はリン片状粉のほうが起こりにくい。

以上のように、本研究で用いたAl粉については、連続またはほぼ連続した酸化皮膜は、 d または T_s は小、 D_g は小、また T_s が低い場合に残りやすいことを、電気抵抗率(ρ)を含む式(5)を用いることにより、ほぼ定量的に明らかにすることが出来た。

なお、本研究で用いた手法は、他の金属粉について適用可能である。例えば、その酸化物の ρ が小さいCu粉(Cu; $1.7\times 10^{-8}\Omega\cdot\text{m}$, CuO; $2.1\times 10^4\Omega\cdot\text{m}$)についても、上記のAl粉の場合と同様にして式(7)に相当

Fig. 9 Range of D_g and T_s where ρ are larger than $10^0\Omega\cdot\text{m}$, the contiguity (C) of Al in the compacts is estimated by the equation (8) to be smaller than 10^{-8} or the continuity ($1-C$) of Al_2O_3 oxide film along particle or grain boundary is larger than $1-10^{-8}$. The D_g of flaky powder compacts prepared are 80 and 85%.

する式を求めると、 $t_{\text{Co}}=10\times 10^{-9}\text{m}$, $d=10\times 10^{-6}\text{m}$ の場合には、

$$C=1.7\times 10^{-8}/\rho-D\times 4.0\times 10^{-12} \quad (9)$$

が得られる。したがって、Cu粉の場合はAl粉の場合と異なり、酸化皮膜が破断または凝集せずに ρ が高いときは、右辺の第2項は必ずしも無視できない。

いずれにしても本研究の手法は一般の金属粉に対して適用可能であり、式(3)又は(5)を用いて金属同士の接着率(C)または酸化皮膜の連続率($1-C$)をほぼ定量的に計算できると言える。

4 結 言

リン片状（平均厚さ $0.3\mu\text{m}$, 直径 $44\mu\text{m}$ ）および粒状（粒径 $3.5\sim 25\mu\text{m}$ ）のAl粉末の粒子表面に存在する Al_2O_3 酸化皮膜が、連続またはほぼ連続に残存する諸条件を、圧粉体および焼結体の電気抵抗の測定により調べ、以下の結論を得た。

- 1) 粉末成形体または焼結体中の初期の酸化皮膜の状態を電気抵抗測定により調べる際には、一般の溶製金属の場合と異なり、あらかじめ皮膜の絶縁破壊または皮膜の凝集が生じる電圧(V_B)の有無を調べ、有る場合には最初の V_B 以下の印加電圧で測定を行わなければならない。 V_B が無い場合には、ジュール熱の発生を考慮し、一般の溶製金属の場合と同様、低い電圧・電流値の下で測定する必要がある。
- 2) 粒子または粒界の酸化皮膜が破断・凝集して生じる金属同士の接着の割合(C :酸化皮膜の連続率は $1-C$)の算出式を導出した。
- 3) リン片状粉については、圧粉体相対密度(D_g)が80%と85%のいずれの場合も、圧粉体および焼結温度(T_s)が 673K までの焼結体には連続酸化皮膜が存在するとみなせた。
- 4) 粒状粉については、リン片状粉に比べ連続酸化皮膜が残りにくいことが分かった。そして、連続皮膜は、微粒、低 D_g 、低 T_s ほど残存しやすいことをほぼ定量的に明らかにした。

文 献

- 1) A.V.Zeerleder: Z. Metallkde, 41 (1950), 228.
- 2) 金子憲一, 林 宏爾: 日本金属学会誌, 59 (1995), 印刷中.
- 3) 原 雅則, 秋山秀典: 高電圧パルスパワー工学, 森北出版, (1991), 95.
- 4) サムソノフ監修: 酸化物便覧, 日ソ通信社 (1969), 411.