研 究

Cu 焼結体の膨れ防止と強化に及ぼす ZrO_2 微粉添加の効果

武川淳二郎

石巻専修大学理工学部電子材料工学科, 〒986-8580 石巻市南境新水戸 1.

The Densifying and the Strengthening of Sintered Cu Compacts Through the Addition of ZrO_2 Fine Powder

Junjiro Takekawa

Dept. Elec. Mat., Fac. Sci. and Eng., Ishinomaki Senshu University, 1 Shinmito Minamisakai, Ishinomaki 986-9580.

Received March 19, 2001

SYNOPSIS

It has been known that the Cu powder compacts often swell when sintered in H_2 gas, therefore the densification and the strength of the sintered compacts are limited to low levels. In this study 0.1~1.5 mass% ZrO_2 fine powder was mixed with Cu powder in order to prevent the swelling during sintering. These mixed powders were sintered in both H_2 and vacuum atmospheres at $850^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$.

It was shown that the addition of ZrO_2 fine powder was extremely effective on the prevention of the swelling of the Cu compacts during sintering, and the high densification was obtained. The reason why ZrO_2 fine powder prevent the swelling during sintering could be explained as follows: it may delay the formation of isolated pores by slowing down the sintering of Cu powder particles and simultaneously make the diffusion paths for reaction gaseous. It was also shown that the most effective amounts of ZrO_2 fine powder on the densification of Cu powder increased with increasing sintering temperatures. The addition of ZrO_2 fine powder improved the tensile strengths of sintered Cu compacts because of its function to make the grains fine.

KEY WORDS

swelling, ZrO_2 fine powder, Cu powder, densification, isolated pore

1 緒 言

銅 (Cu) 粉は鉄粉, ステンレス鋼粉, ニッケル粉等と共に粉末冶金による金属部品の製作に最も一般的に用いられている粉末である。Cu の融点は 1083°C と比較的低いため MIM に用いるような $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の細かい粉末では 700°C 程度の低温で容易に焼結は起こるが, このような易焼結性の粉末の成形体においてはしばしば膨れ現象によって焼結体の内部に大きい空隙が生じやすい。この膨れ現象は以下の機構で起こるとされている。すなわち Cu 粉はある温度になると急速に焼結が進行し著しい結晶粒成長が起こるため結晶粒内に孤立した空隙は空孔の拡散経路となる粒界が無いために収縮できず, 逆にその空隙内に閉じ込められたガス (おもに H_2O ガスといわれている) が膨張する¹⁾。この膨れを防ぐためには, ① H_2O ガス生成の原因となる銅粉表面の酸化皮膜を還元により完全に除去する。②焼結を高真空中などガスが抜けやすい雰囲気で行う。③酸化物の標準生成エネルギーが銅よりも小さい金属

元素を添加する。④脱酸性の強い元素 (例えば C) の粉末を添加する²⁾。などの方法が考えられるがいずれも工業的には必ずしも現実的ではない。

そこで本論では微量の酸化物微粒子を Cu 粉中に添加, 分散させることによって焼結の進行をやや鈍らせ, 孤立空隙が形成されるのを遅らせる試みを行った。この微粒子添加は粒成長を抑えるとともにこれの分散により細いガスの通路を形成することによって焼結の際の膨れ防止も可能になることが期待される。このため特に膨れが起こりやすい平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ の細かい Cu 粉を選び, これにジルコニア (ZrO_2) の微粉 (27nm) を少量添加することによる効果について検討した。この結果, ZrO_2 微粉添加による膨れ防止効果とこの添加による分散強化効果も認められたためその結果について報告する。

2 実験方法

噴霧法で作製した平均粒径 $4.5 \mu\text{m}$ の Cu 粉 (日本アトマイズ

Fig.1 Relation between relative density and the amount of additive ZrO₂ fine powder for Cu compacts sintered at the each temperature for 2hr in H₂.

加工製)に平均粒径27nmのZrO₂粉末(東洋ソーダ製)を0.1~1.5mass%遠心型ボールミルを用いて混合した。この際いわゆるメカニカルアロイングが起こらないように低い回転数で粉末同士を良く混ぜ合わせることに力点を置いてボールミルを行った。この混合粉をH₂中で320°C, 2h還元後, 金型を用いて130MPaの圧力で成形して引張り試験片形状の成形体を得た。つぎにこの成形体を水素雰囲気中及び真空中(2.5×10^{-3} Pa)で850°C~1050°Cの各温度で2h焼結を行った。焼結の際の加熱パターンは250°C/hで目的の温度まで昇温し2h保持してから300°C/hで降温するごく普通のものを用いた。得られた焼結体試料について密度測定後, 引張り強さを測定し組織観察を行った。

3 結果および考察

3.1 Cu 焼結体の緻密化に及ぼす ZrO₂ 微粉添加の効果

Fig.1に水素雰囲気中で各温度で焼結した際のCu焼結体の相対密度に及ぼすZrO₂粉の添加量の影響を示した。ZrO₂添加により添加しない場合に比べ著しく緻密化することが分かる。すなわち850°C~1050°Cの各温度で焼結した結果, ZrO₂を添加しない焼結体はいずれも激しい膨れを起こし相対密度は80%前後に止まったが, 0.2mass%以上のZrO₂の添加により

(a) without ZrO₂, R.D.: 78.79%

(b) 0.2mass%ZrO₂, R.D.: 96.93%

(c) 0.5mass%ZrO₂, R.D.: 97.41%

(d) 0.7mass%ZrO₂, R.D.: 96.76%

Fig.2 Microstructural changes in Cu compacts sintered at 950°C in H₂, where (a) without ZrO₂, (b) 0.2mass%ZrO₂, (c) 0.5mass%ZrO₂, (d) 0.7mass%ZrO₂.

相対密度は急激に増加し、950°C、1000°C、1050°Cの各温度で焼結した場合それぞれ0.5 mass%、0.75 mass%、1.0 mass%のZrO₂添加量で98%以上の高密度が得られた。このように緻密化に

Fig.3 Relation between relative density and the amount of additive ZrO₂ fine powder for Cu compacts sintered at the each temperature in vacuum.

最も効果的なZrO₂添加量は焼結温度が高くなるほど多くなる傾向を示したが、いずれの場合も添加量がある量を超えると急激に焼結性が悪くなることが分かる。

Fig.2に水素雰囲気中、950°Cで焼結した際の顕微鏡組織を示した。ZrO₂無添加の場合、著しく粗大化した空隙が見られ膨れが起こっているが、0.2 mass%のZrO₂を添加することにより粗大な空隙が消え緻密な組織になっていることわかる。添加量が0.5 mass%では空隙が少なくなるとともに結晶粒も細くなりZrO₂微粉による結晶粒界のピン留め効果が見られるが、さらにZrO₂の添加量が0.7 mass%と増加するとやや未焼結の部分が出てくることがわかる。

Fig.3に真空中で各温度で焼結した際の焼結体の相対密度に及ぼすZrO₂添加量の影響を示した。真空中焼結の場合は、900°C、950°CではZrO₂無添加でも密度はかなり上昇するが、1000°C以上で焼結した場合は著しく密度は低下し膨れが起きていることが示された。真空焼結の場合は0.1 mass%のZrO₂の添加で焼結緻密化には十分な効果が有り、97~98%の高い相対密度を示した。密度はそれ以上のZrO₂添加量の増加に対してはほぼ一定の高い値を保つがさらに添加量が増加すると逆に急激な低下を示した。

Fig.4に真空中で950°Cで焼結した組織に及ぼすZrO₂の添加量の影響を示した。無添加の場合、H₂雰囲気中焼結の場合に

(a) without ZrO₂, R.D.: 91.48%

(b) 0.1 mass% ZrO₂, R.D.: 97.56%

(c) 0.4 mass% ZrO₂, R.D.: 98.01%

(d) 0.8 mass% ZrO₂, R.D.: 94.27%

Fig.4 Microstructural changes in Cu compacts sintered at 950°C in vacuum, where (a) without ZrO₂, (b) 0.1 mass% ZrO₂, (c) 0.4 mass% ZrO₂, (d) 0.8 mass% ZrO₂.

比較してかなり膨れの程度は小さいが、やや大きい球状の孤立空隙が見られやはり膨れが起こっているのがみられる。0.1 mass% の ZrO_2 添加で空隙は極端に細くなりまたその数も少なくなり、0.4 mass% ZrO_2 添加で空隙はさらに細くなるとともに結晶粒が微細化することが示される。またさらに ZrO_2 添加量が増加すると結晶粒は微細化しているが空隙が不規則になり未焼結の部分が多くなっていく。

3.2 Cu 粉の膨れ防止に及ぼす ZrO_2 粉添加の効果に関する考察

ZrO_2 粉は高融点のセラミック粉で 1000°C 前後の温度では殆ど焼結しない材料であり、 H_2 と反応して分解することもまったく無い安定な物質である。

また添加した ZrO_2 がこの温度範囲で Cu と反応し、他の化合物を形成するか否かを確認するために、5 mass% ZrO_2 を添加した Cu 粉を 1080°C で焼結した試料について X 線解析を行った。この結果、Fig.5 (a) (b) で示すように焼結前後の回折線は同じ形状を示し、とくに化合物のピークも見られないことから ZrO_2 と Cu が反応を起こした形跡は見あたらなかった。

これらのことから ZrO_2 粉末が Cu 粉に対していわゆる焼結活性化効果²³⁾を持つことは全く無いと考えられる。このため ZrO_2 粉の Cu 粉に対する緻密化促進効果は次のような機構によるものと考えられる。①添加した ZrO_2 微粉は Cu 粉末の間に入り込むため粉末粒子表面の金属面どうしの接触面積を減少

させることになる。そのため急激な焼結が起こるのを抑えられ空隙の孤立化を遅らせる。②同時に Cu が焼結後もそのマトリックス中に分散したこの微粉が、通路を形成し発生したガスを排出を助ける。以上の理由で空隙の孤立化とその膨れが防止されると考えられる。ただし①で ZrO_2 の量が多すぎると Cu 粒子の表面を全て覆ってしまうため焼結性が急速に悪くなり極端な密度低下につながると考えられる。ここで H_2 雰囲気中での焼結の場合は膨れの原因となるガスは焼結中に残留していた微量の酸素が雰囲気の水素と反応して発生した H_2O と考えられる。一方、高真空中で焼結した場合においても ZrO_2 無添加の場合に膨れが起き、添加することによって膨れが防止されるが、この場合 H_2O の発生は考えにくく、膨れの主原因となるガスは他のものであると考えられる。

3.3 Cu 焼結体の強度に及ぼす ZrO_2 添加の影響

Fig.6 に H_2 雰囲気中で焼結した焼結体の引張り強度と ZrO_2 添加量の関係を示した。Cu 焼結体の強度は密度にほぼ対応して変化するが、 1050°C で焼結すると ZrO_2 添加量が 1.5 mass% で高強度を示した。これは 1050°C で焼結した場合、添加量が 1.5 mass% になってもなお 95% 以上の密度を保っていることと、Fig.7 に示すように添加量が 0.5 mass% から 1.5 mass% に変化するると結晶粒が極端に微細化するすることの他に、 ZrO_2 微粒子による分散強化効果が起こることが考えられる。

Fig.5 X-ray diffractions of (a) green compact and (b) sintered compact of Cu-5mass% ZrO_2 mixed powder.

Fig.6 Relation between tensile strength and the amount of additive ZrO₂ fine powder for Cu compacts sintered in H₂.

4 結 論

ZrO₂微粉を添加したCu粉を焼結して次の結論を得た。

- (1) ZrO₂微粉の添加はCu焼結体の膨れ防止、緻密化に非常に効果的である。これはこの微粉がCu粉どうしの焼結をやや鈍らせ孤立空隙の形成を遅らせるとともに閉じ込められたガスが外部に拡散していく経路を形成するためと考えられる。
- (2) 焼結密度が最も高くなるZrO₂の添加量は焼結温度が高くなるほど多くなる傾向を示した。
- (3) ZrO₂微粉の添加量を増加させることにより焼結体の密度はやや低下するが、非常に細かい結晶粒を持つ組織が得られ、焼結体の強度も上昇した。

文 献

- 1) 林台煥, 林宏爾: "射出成形用金属粉の焼結緻密化...", 粉体

(a) 0.5mass%ZrO₂, R.D.: 97.45%

(b) 1.5mass%ZrO₂, R.D.: 95.25%

Fig.7 Microstructures of Cu compacts sintered at 1050 °C in H₂, where (a) with 0.5mass%ZrO₂, (b) with 1.5mass%ZrO₂.

および粉末冶金, 40(1993)373-378.

- 2) M.German and B.H.Rabin: "Enhanced sintering through second ...", Powder Met., 28(1985)7-12.
- 3) G.Petzow: "Sintering with Additives", 粉体および粉末冶金, 34(1987)235-247.