

# サブミクロンのスケールで混合した

# 金属セラミックス複合材料の変形挙動

豊橋技術科学大学 工学部 生産システム工学系

助教授 梅本 実

(平成元年度研究開発助成 AF-89008)

## 1. 研究の背景

金属材料における変形の均質化や高強度化、高靱性化をはじめとした新しい機能を持った構造材の作製は、組織中の結晶粒を超微細化することにより可能となる。構造材にとって理想的とされる、材料の均一変形も超微細化によって可能となる。藤田<sup>1, 2)</sup>らは均一変形が起こる条件として、結晶粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が必要と報告している。機能材料として結晶粒の超微細化の効果は、 $0.01 \mu\text{m}$ あたりから始まる。Gleiter<sup>3)</sup>らは、結晶粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以下になると、粒界構成原子が、全原子数の数十%に達し、種々の特異な物性が発現すると報告している。例えば、結晶粒径 $0.01 \mu\text{m}$ のFeの場合、破断強度が通常結晶の1000%にもなる。このように、組織の超微細化は新素材開発の有望な手段の一つである。

従来、微細組織を得る方法として加工熱処理や急冷凝固法があるが、これらの方法では、結晶粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下にすることは非常に困難である。これに対して、結晶粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微細組織を得る有効な方法として、メカニカルアロイングで得られた粉末の加工熱処理<sup>4)</sup>や超微粉を焼結する方法<sup>5-8)</sup>がある。

我々の研究室においては、熱プラズマ法による超微粉の研究開発が進められており、種々の金属超微粉の作製が可能となった。更に、これら金属超微粉を固化成形することにより超微細結晶粒材料の作製<sup>9-16)</sup>が行われ、硬さなどにおいて同種金属のバルク材より高い値を得ている。しかしながら、一般に純金属多結晶材料は高温になると粒成長が行い、結晶粒径が微細なほど粒成長が著しくなる。結晶粒径が数10nmオーダの純金属超微粉焼結体は、粒成長が比較的低温でも起こるため組織は熱的に不安定であり、前記の結晶粒が超微細なために得られた優れた性質も失われる。結晶粒成長を抑制するための有効な手段として、第二相子を母相組織内に分散することにより結晶粒界をピン止することが広く行われてきた<sup>17)</sup>。また、結晶粒成長と粒ピン止めのエネルギーバランスから、ピン止めされた結晶粒径の理論的な予測も比較的早くから行われている<sup>18-20)</sup>。

そこで本研究では、超微粉焼結体の粒成長を抑制する目的で焼結前の金属超微粉に第二相粒子を混合した。そしてこの混合超微粉を焼結することにより、熱的に安定な超微細結晶粒を持つ焼結体の作製を試みた。本研究に用いた材料は、お互いに反応しないものの組み合わせとして母相にCu超微粉を、第二相粒子にAlN超微粉を選択した。焼結体の作製には種々の焼結温度、焼結時間及び加圧力の条件にて行った。作製した焼結体の組織観察、硬さ測定及び密度測定を行うことにより焼結挙動を調査した。更に、焼結体の機械的性質の評価として曲げ試験を行い、延性及び強度の測定を行った。

## 2. 試料及び実験方法

### 2.1 超微粉の製造

超微粒子の製造には熱プラズマ法を採用した。図1に、本研究で使用した超微粉製造装置の模式図を示す。生成された超微粉は表面が非常に活性であるため、超微粉の取り扱いには酸化を防ぎ、清浄な雰囲気内で行わなければならない。そのため、本研究では超微粉製造装置の反応容器、超微粉の回収器、グローブボックスの三者を直結した。グローブボックス内は、不活性ガス(Ar)雰囲気とし、イナータガスクリーニング装置により雰囲気中の $\text{H}_2\text{O}$ をモレキュラシーブ(水素吸着剤)で、また、 $\text{O}_2$ をカタリスト(酸素吸着剤)でそれぞれ吸着除去し、 $\text{H}_2\text{O}$ の濃度を、10ppm以下、 $\text{O}_2$ の濃度を1ppm以下に保持した。

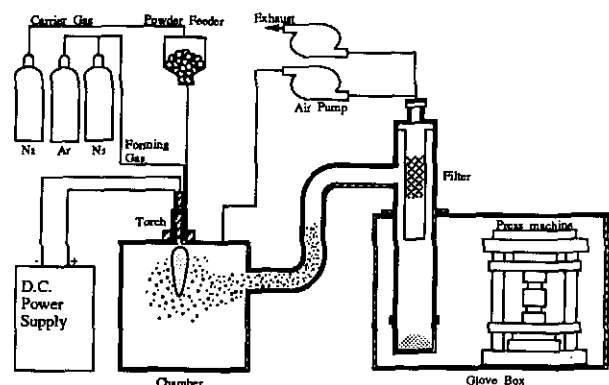


図1 Schematic illustration of UFP production system.

本研究で使用したCu原料粉末の純度は99.9%、粒径は平均20 $\mu\text{m}$ である。作動ガス及び雰囲気調整用アシストガスはAr-N<sub>2</sub>混合ガスとし、パウダーフィーダからの原料粉末送給用のキャリアガスはArガスを用いた。減圧排気装置(エアポンプ)の排気速度及びアシストガスの流量によって反応器内圧を50~60kPaに制御し、原料粉末供給速度0.15g/sの条件でCu超微粉を作製した。

## 2.2 Cu-AIN混合超微粉の作製と焼結

図2に、本研究で製造、Cu(平均粒径37nm)及び高周波プラズマ法で作製されたAIN超微粉(平均粒径54nm)のTEM写真を示す。Cu及びAIN超微粉を種々の組成比になるように秤量し、グローブボックス内で分散剤(アセトン)に入れ、超音波にてかく拌した。得られた混合粉末をグローブボックス内にあるプレス機により加圧力100MPa、保持時間300sで直径13mm、厚さ約1mmの圧粉体を作製した。圧粉体の焼結はホットプレス機を用い、 $5.0 \times 10^{-3}$  Paの真空中で、0.1K/sの昇温速度で423~1223Kの種々の温度に昇温し、7.2ks保持した。焼結圧力は0, 30及び100MPaとし、室温から焼結終了まで負荷した。得られた加圧焼結体について、組織観察、密度測定、硬さ測定を行った。

## 2.4 特性評価

焼結体について、組織観察、相対密度測定、マイクロビッカース硬さ測定及び三点曲げ試験を行った。組織観察には光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。焼結体の密度測定は、アルキメデス法を採用した。三点曲げの試料は焼結体から厚さ約1mm、幅約2mm、長さ約12mmに切り出して使用した。強度は曲げ試験で得られた最大荷重点での応力 $\sigma$ (以後、曲げ強度あるいは単に強度とする。)とし、延性は曲げ試験で得られた最大荷重点でのひずみ $\epsilon$ (以後、曲げひずみあるいは単にひずみとする。)とした。本試験では、同一条件の4試料の測定で得られたデータの平均を代表値とした。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 Cu-AIN混合超微粉の加圧焼結における焼結挙動

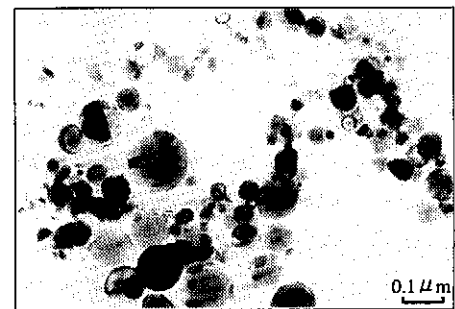
Cu-AIN混合超微粉の加圧焼結体について、密度及び硬さに対する焼結温度、加圧力の影響を調べ、また、焼結温度に伴う焼結体の結晶粒径の変化についても調べた。更に、無加圧焼結体と同様に焼結時間による結晶粒径の変化を調査した。

#### 3.1.1 焼結温度による密度及び硬さの変化

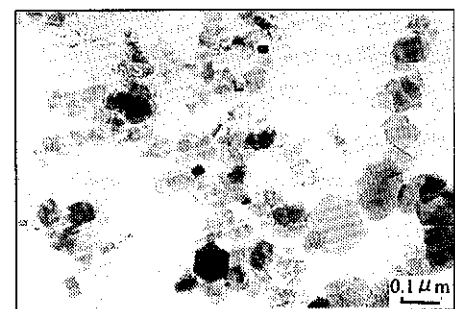
図3に、加圧力100MPaにおける、純Cu及びCu-12.6vol%AIN混合超微粉焼結体の焼結温度による相対密度の変化を示す。混合粉焼結体の場合、焼結温度が約900Kで相

対密度は90%を越し、それ以上の温度でも90%以上を保っている。データにばらつきがあるものの、焼結温度1223Kで相対密度は約95%に達している。これに対して、純Cu焼結体の相対密度は約600Kまでは、焼結温度の上昇に伴い約90%まで増加しているものの、それ以上の温度ではわずかに減少傾向がみられる。これはCu単相の焼結体の場合、焼結温度が高くなると、材料の強度が低下し、焼結体内に残留した閉口気孔が膨張するためであると考えられる。

図4に加圧力100MPaにおける、純Cu及びCu-12.6vol%AIN混合超微粉焼結体の焼結温度による硬さの変化を示



Cu U.F.P.  $D_{50} = 37\text{nm}$



AIN U.F.P.  $\bar{D} = 54\text{nm}$

図2 TEM micrographs of Cu and AIN UFP

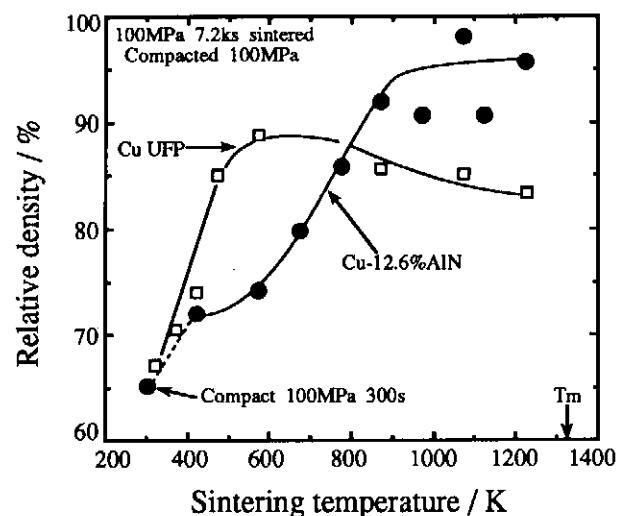


図3 Relative density of hot-press sintered Cu and Cu-12.6vol%AIN UFP vs sintering temperature

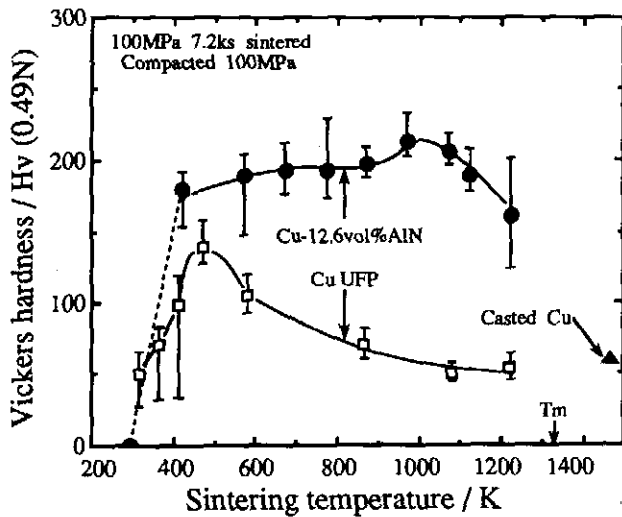


図4 Vickers hardness of hot-press sintered Cu and Cu-12.6vol% AlN UFP vs sintering temperature

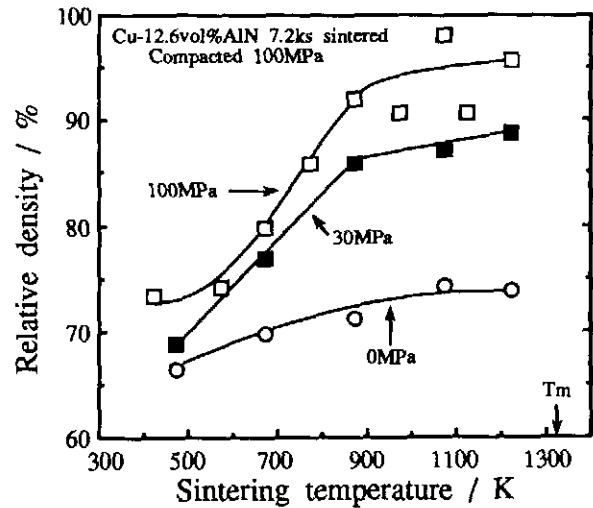


図5 Relative density of hot-press sintered Cu-12.6vol% AlN UFP vs sintering temperature for various sintering pressure

す。混合粉焼結体の場合、硬さは200HV付近の値を示し、焼結温度に対してわずかに変化しているものの、高温における焼結による急激な硬さの低下は認められない。これに対し、純Cu焼結体の場合、硬さは焼結温度473Kまでは上昇し、140HVまで達しているが、その後減少し、1073KではCuの溶製材とほぼ同等の51HVまで硬さが低下している。

これは、混合粉焼結体ではAlNの添加により粒成長が抑制され、硬さの低下が抑えられたのに対し、純Cu超微粉焼結体では焼結温度が高くなると粒成長が起こり硬さが低下したためと考えられる。

### 3. 1. 2 焼結温度、加圧力による密度及び硬さの変化

図5に、加圧力100、30及び0MPa（無加圧）のCu-12.6vol% AlN混合粉焼結体の焼結温度による相対密度の変化を示す。この三つの加圧力において、焼結温度の上昇に伴ない密度は増加傾向を示す。また、どの焼結温度においても加圧力の高い順に、相対密度が高くなっていることがわかる。この結果より、焼結時の加圧力は、相対密度に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

図6に、加圧力100、30及び0MPaのCu-12.6vol% AlN混合粉焼結体の焼結温度による硬さの変化を示す。加圧焼結体の場合、どの焼結温度においても硬さは160~200HVの高い値を示している。これに対し、無加圧焼結体の場合、どの焼結温度でも硬さ100~120HV程度であり、これは、加圧焼結体の硬さの50%~65%程度である。この結果より、超微粉圧粉体は加圧焼結を行うことにより密度が増加し、その結果硬度も上昇することが明らかになった。

### 3. 1. 3 焼結温度及び焼結時間による結晶粒の変化

図7に、純Cu及びCu-12.6vol% AlN超微粉焼結体の結晶粒観察写真を示す。(a)は、Cu超微粉焼結体の結晶粒

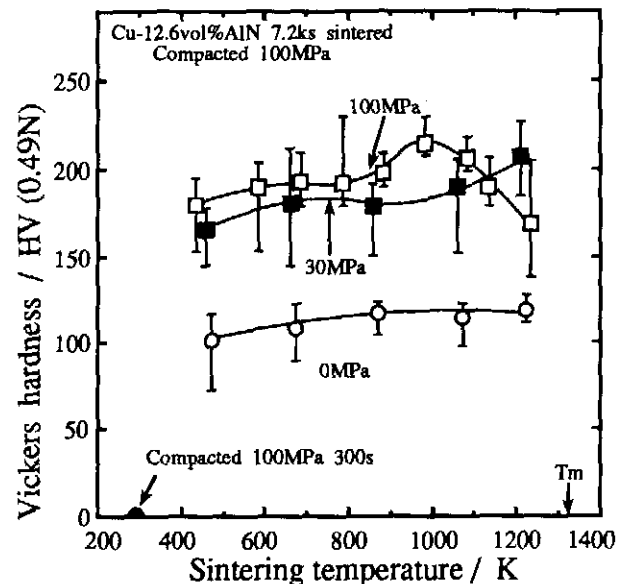


図6 Vickers hardness of hot-press sintered Cu-12.6vol% AlN UFP vs sintering temperature for various sintering pressure

観察結果であり、一番上はTEMで、その下の2枚は光学顕微鏡で観察したものである。焼結温度が473Kの場合、結晶粒の平均粒径は0.25  $\mu\text{m}$ であるのに対して、1273Kの結晶粒の平均粒径は約20  $\mu\text{m}$ であり、大きく粒成長しているのが認められる。

(b)は、Cu-12.6vol% AlN混合超微粉焼結体のTEMによる結晶粒観察結果である。これらの写真から、焼結温度の上昇に伴い白く見えるポイドの部分が減少して密度が高くなっているのがわかる。また、混合粉焼結体の焼結温度にともなう粒成長はきわめて小さいことがわかる。

図8は、Cu-12.6vol% AlN混合超微粉の加圧焼結体（焼結温度1223K、加圧力100MPa）の焼結時間による結晶粒の変化をTEMにより観察したものである。また、図9は、

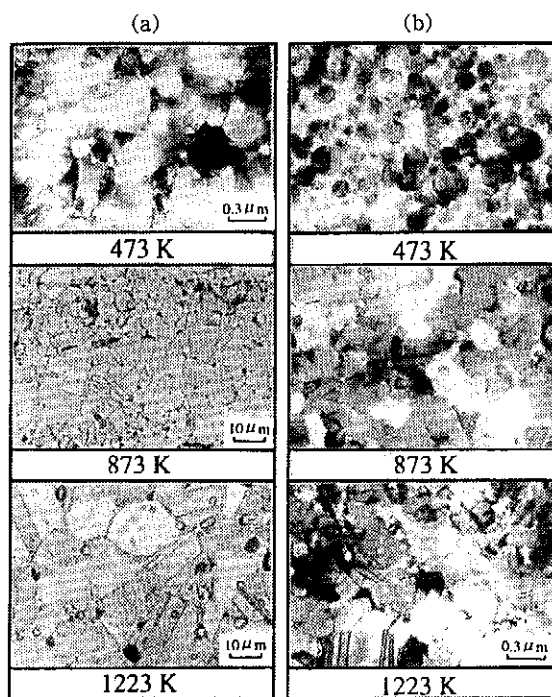


図7 Optical and TEM micrographs of hot-press sintered (a) Cu and (b) Cu-12.6vol% AlN UFP

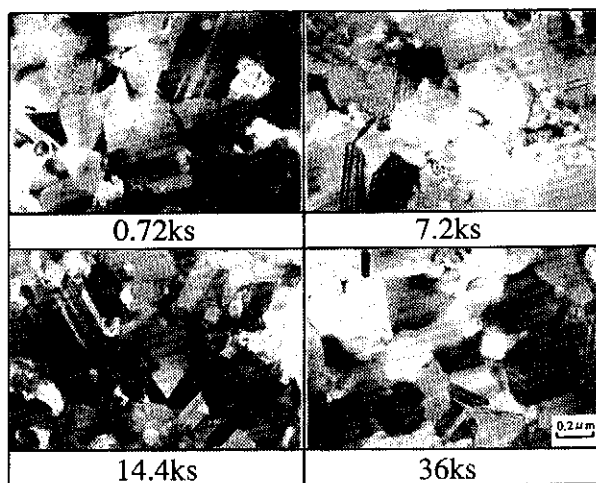


図8 TEM micrographs of hot-press sintered Cu-12.6vol% AlN UFP

図8より求めた焼結体の結晶粒径を焼結時間に対してプロットしたものである。図8及び図9より、1223K、100MPaの焼結では焼結時間7.2ksまではわずかに粒成長するが、焼結時間7.2~14.4ksで粒成長は止まりそれ以後で定常状態となっていることがわかる。また、定常結晶粒径は無加圧焼結体と同じ約 $0.4 \mu\text{m}$ である。

以上の結果より、Cu - AlN混合粉焼結体の場合、AlN粒子のピン止め効果により、加圧焼結においても無加圧焼結<sup>21)</sup>と同様に粒成長は大きく抑制されることが明らかと

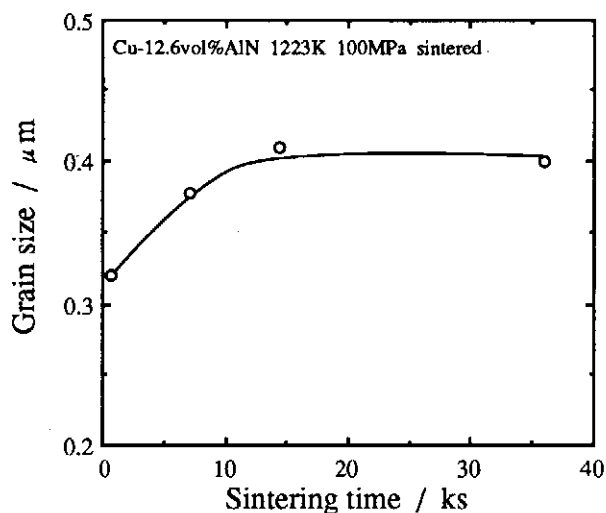


図9 Grain size of hot-press sintered Cu-12.6vol% AlN UFP vs sintering time

なった。

### 3. 2 Cu超微粉及びCu - AlN混合超微粉焼結体の延性及び強度

一般に、材料の機械的性質を評価する方法には引張試験、圧縮試験、曲げ試験、硬さ試験、衝撃試験などがある。本研究では、焼結体の機械的性質を調べるために曲げ試験を行った。曲げ試験法には種々の方法があるが、試験法の簡便さにより三点曲げ試験を採用した。三点曲げ試験では、延性の指標として最大荷重点でのひずみを、また強度の指標としては最大荷重点での曲げ応力を用いた。本節では、加圧焼結体の焼結温度、AlN粒子の体積割合に対する延性及び強度の変化を調べた。

#### 3. 2. 1 焼結温度による曲げ強度及び曲げひずみの変化

図10は、Cu超微粉及びCu - 12.6vol% AlN混合超微粉の加圧焼結体(焼結時間7.2ks、加圧力100MPa)の曲げ強度の値を焼結温度に対してプロットしたものである。Cu - 12.6vol% AlN混合超微粉焼結体の応力は、どの焼結温度でも約700MPaでCu超微粉焼結体及びCu溶製材の2倍以上の値を示した。これは、硬さ試験結果と同様に、混合粉焼結体の結晶粒がCu焼結体や溶製材よりも超微細なためであると考えられる。

図11は、図6と同じ試料の曲げひずみの値を焼結温度に対してプロットしたものである。Cu - 12.6vol% AlN混合粉焼結体のひずみは1%以下でCu超微粉焼結体やCu溶製材と比較して非常に低い値である。また、混合粉焼結体は曲げ試験の結果、破断してしまい、非常にもろい性質を示した。このことは、第二相粒子を添加したためのぜい化であると考えられる。これらの結果より、AlN粒子添加により強度は向上するが、その反面、純金属と比較して非常にもろくなるという結果が得られた。

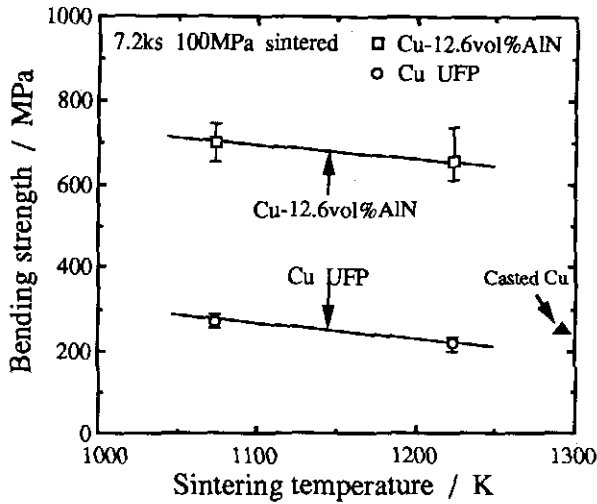


図10 Bending strength of sintered Cu and Cu-12.6vol%AlN UFP vs sintering temperature

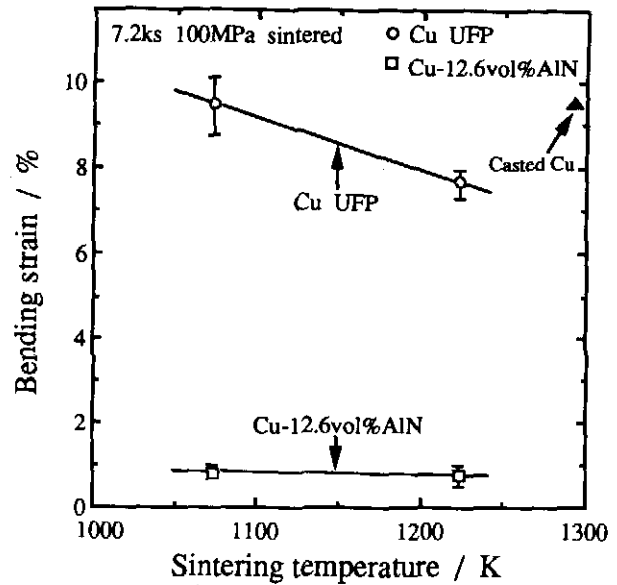


図11 Bending strain of sintered Cu and Cu-12.6vol%AlN UFP vs sintering temperature

### 3. 2. 2 AlN 粒子の体積割合による曲げ強度及び曲げひずみの変化

図12は、Cu-12.6vol%AlN混合超微粉の加圧焼結体(焼結時間7.2ks、焼結温度1223K、加圧力100MPa)の曲げ強度及びひずみをAlNの体積割合に対してプロットしたものである。曲げ強度はAlNが0vol%のとき約200MPa程度であるが、12.6vol%では約3倍の600MPaに上昇している。一方、曲げひずみはAlNが0vol%のとき約7.7%と高いが、AlNが12.6vol%では1%以下の値に急激に減少している。この図からわかるように、AlNの体積割合の増加にともない強度は増加するが、延性は低下するということがわかる。

図10、11及び12の結果を総合すると、AlNの添加による高温の焼結においても微細結晶粒が保持されたために高強度が得られたと考えられる。しかしながら、AlN粒子添加の弊害として延性がそこなわれるということが判明した。

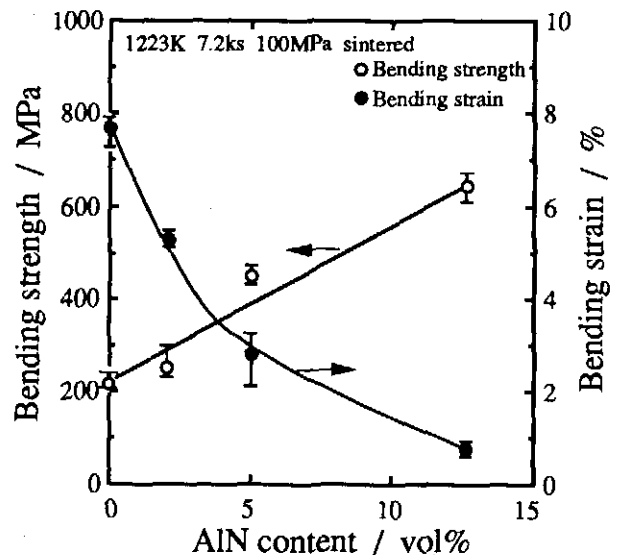


図12 Bending strength and strain of sintered compacts vs AlN content

### 結 言

本研究では、直流プラズマ法で製造したCu超微粉に、AlN超微粉を添加した混合超微粉を種々の条件で無加圧及加圧焼結を行い、結晶粒成長の抑制効果及び、諸特性を調べた。

得られた結果は以下の通りである。

純Cu超微粉の加圧焼結においては、焼結温度が473Kで硬さのピークを示し、焼結温度の上昇にともなって軟化するが、AlNを添加することにより、1200K付近の焼結でも硬さが低下しないことが判明した。

Cu-AlN混合超微粉は100MPaの加圧焼結において、900K以上で、90%以上の緻密体となり、純Cu超微粉焼結体より高い密度を示した。

- 3) Cu-AlN混合超微粉焼結体の密度及び硬さは加圧力の増加とともに増加する。
- 4) Cu-12.6vol%AlN混合超微粉を、1223Kで100MPaの条件で加圧焼結を行うと、焼結時間7.2~14.4ksの間で結晶粒は定常状態となった。また、定常結晶粒径は約0.4μmで同じ組成の無加圧焼結体とほぼ同じ大きさである。
- 5) Cu-AlN混合超微粉焼結体の曲げ強度はAlN添加量の増加とともに増加した。12.6vol%AlN混合超微粉を1223K、100MPaで焼結した試料の曲げ強度は同じ焼結条件のCu超微粉焼結体の2倍以上の約700MPaを示した。

## 謝 辞

実験に協力された豊橋技術科学大学大学院八重樫範明氏(現在 日本製鋼所)に感謝します。また、試料の提供、装置の作製及び運転につき多大の援助をいただいた高周波熱錬株式会社の川崎一博氏及び宇高政道氏に感謝いたします。本研究は天田金属加工機械技術振興財団の研究開発援助金の補助を受けて行ったものであり、ここに記して、謝意を表します。

## 参考文献

- (1) 藤田広志 : 金属, (1987), p5
- (2) 藤田広志 : 日本金属学会報, 26 (1987) p638
- (3) R . Birringer and H . Gleiter : Advances in Materials Science & Engineering. Ed. by R. W. Chan, W. S. Owen and M. B. Bever
- (4) たとえば D. G. Morris and M. A. Morris : Acta Metall. Mater. , 39 (8) (1991), p1763
- (5) K. Hayashi and H. Kihara : Seiken Int. Symp. on Interface Structure , Properties and Diffusion Bonding, Dec.(1985), p33
- (6) H. Gleiter : Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Supplement to Trans. JIM, 27 (1986), p43
- (7) 林 宏爾, 木原 宏, 板橋正雄 : 粉体及び粉末冶金, (1987), p259
- (8) 林 宏爾, 木原 宏 : 日本金属学会誌, 50 (1986), p1089
- (9) 東 孝二, 宇高政道, 川崎一博, 梅本 実, 岡根功 : 金属学会春期大会概要集, (1989.4) 講演番号 764
- (10) 東 孝二, 川上泰広, 宇高政道, 川崎一博, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会秋期大会概要集, (1989.9) 講演番号 147
- (11) 東 孝二, 川上泰広, 宇高政道, 江崎尚和, 川崎一博, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会春期大会概要集, (1990.4) 講演番号 354
- (12) 東 孝二, 宇高政道, 江崎尚和, 川崎一博, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会秋期大会概要集, (1990.9) 講演番号 807
- (13) 銭本陽一, 東 孝二, 宇高政道, 川崎一博, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会春期大会概要集, (1991.4) 講演番号 730
- (14) 山田裕司, 藤井収司, 宇高政道, 川崎一博, 江崎尚和, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会秋期大会概要集 (1989.9) 講演番号 141
- (15) 山田裕司, 藤井収司, 宇高正道, 川崎一博, 江崎尚和, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会春期大会概要集 (1990.4) 講演番号 353
- (16) 山田裕司, 宇高政道, 川崎一博, 江崎尚和, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会秋期大会概要集 (1990.9) 講演番号 804
- (17) 西沢泰二 : 鉄と鋼, 15 (1984), p194
- (18) G.Zener : G.SmithがTrans. AIME, 175 (1948), P47に引用
- (19) T.Gladman : Proc. Roy. Soc., A249 (1966), p298
- (20) P . Hellman and J . Hillert : Scandinavian J. Metall., 4 (1975), p211
- (21) 八重樫範明, 山田裕司, 宇高政道, 川崎一博, 梅本 実, 岡根 功 : 金属学会春期大会概要集 (1991.4) 講演番号 731

## 発表論文

- (1) M. Udaka, Kawasaki, T. Yamazaki, M. Umemoto and I. Okane : Congress Book 8th Int. Cong. on Heat Treatment of Materials Ed. by I. Tamura, Kyoto, Japan (1992) p.281.