

## メカニカルミリング法と放電プラズマ焼結法で作製した純銅の特性

日大生産工 (学部) ○渡辺 涼太郎

日大生産工 久保田 正広

## 1. 緒言

銅(以下 Cu)は鉄やアルミニウムに次いで3番目に多く生産されている金属である。導電性や熱伝導性が金属の中で最も優れる銀よりも安価なため、電気および熱の伝送媒体として使用される Cu の使用量は圧倒的に多い。本研究では、優れた導電性や熱伝導性を犠牲にすることなく強度向上を目指した材料創製を試みた。特に本研究では、粉末を出発原料とした粉末冶金法に着目した。

原料とする粉末に種々の特性を付与することができるメカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 法は、硬質のボールと材料粉末を不活性ガス中で容器に封入しこの容器を振動させることで、粉末を微細に粉碎し、粉末に巨大なひずみを導入することができる粉末加工プロセスである。従って、この方法を適用すれば、粉末に対して高い付加価値を付与することができる。例えば、工業用純アルミニウムに MM 処理を適用すると潤滑助剤 (Process Control Agent : PCA) として添加したステアリン酸 ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) と純アルミニウムの間で固相反応が生じ、 $\gamma-Al_2O_3$  や  $Al_4C_3$  の生成による分散強化が得られ、硬さ 140 HV を超える値を示す<sup>1)</sup>。

粉末の固化成形法として近年注目されている放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法は、原料粉末間に放電現象を起こしジュール熱によって粒子間接合を

行う方法である。従来のホットプレス法などに比べて、低い焼結温度かつ短時間で固化成形できるため結晶粒の成長が抑制でき、MM 法により得られた粉末の優れた特性を失うことなくバルク材の作製が可能なプロセスである。

本研究では、純 Cu 粉末に MM 処理を適用することで粉末の微細化と巨大ひずみの導入を図る。作製した MM 粉末を SPS 焼結条件を変化させ、バルク材の作製を試みた。MM 粉末と SPS 材の諸特性を調べ、各プロセス条件との関係を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

本研究では純度 99.9 %、粒子径が 44  $\mu m$  以下の純 Cu 粉末を用いた。純 Cu 粉末は精密天秤を用いて 10 g、MM 助剤として添加するステアリン酸は 0.25 g となるように秤量した。それらの粉末を工具鋼製ボール 70 個 (70 g) とともに工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した。ボールと原料粉末の重量比は 7:1 である。MM 処理には振動型ボールミルを用い、MM 処理時間は 0.5 h, 1 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h の 6 種類とした。

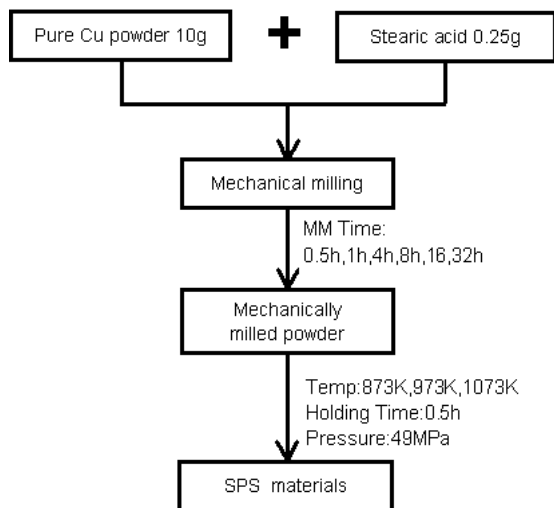
MM 粉末からバルク材作製のために SPS 装置を用いた。MM 粉末 7 g を直径 20 mm × 高さ 40 mm の黒鉛ダイスに装入し、黒鉛パンチで圧力を加えた。焼結条件は、昇温速度 1.67 K/s, 焼結温度 873 K, 973 K, 1073 K,

---

Properties of Pure Cu Produced by Mechanical Milling and

Spark Plasma Sintering Process

Ryotaro WATANABE and Masahiro KUBOTA



**Fig. 1** Process chart for fabricating test materials.

加圧力 49 MPa, 保持時間 0.5 h とし, 真空中で焼結した. また, 離型剤としてカーボンペーパーを使用した. Fig. 1 に MM 粉末からバルク材作製までの工程図を示す.

## 2.2 材料評価

MM 処理前後の粉末の大きさや形状を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope:SEM) を用いて観察した. カーボン導電テープ上に粉末を固定し, 加速電圧 10 kV で観察した. 粉末の平均粒子径は, 記録した写真から 20 個を無作為に選び, その平均値から求めた.

MM 粉末および SPS 材の構成相は, X 線回折装置 (X-Ray Diffraction:XRD) を用いて同定した. MM 粉末は Corodion と Isoamyl の混合溶液を用いて試料ホルダーに固定し, また SPS 材は表面を研磨後測定に供した. 測定は 40 kV, 60 mA の CuK $\alpha$  線 ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ), およびニッケルフィルターを用いて, 回折速度  $1.66 \times 10^{-2} \text{ /s}$ , 回折角度  $20 \sim 80^\circ$  の範囲で行った.

MM 粉末の硬さ測定は, 樹脂に MM 粉末を埋め込み, エメリー紙で研磨後, バフ研磨してマイクロビッカース硬さ試験機で, 荷重 10 g, 保持時間 15 s で 15 ポイント測定した.

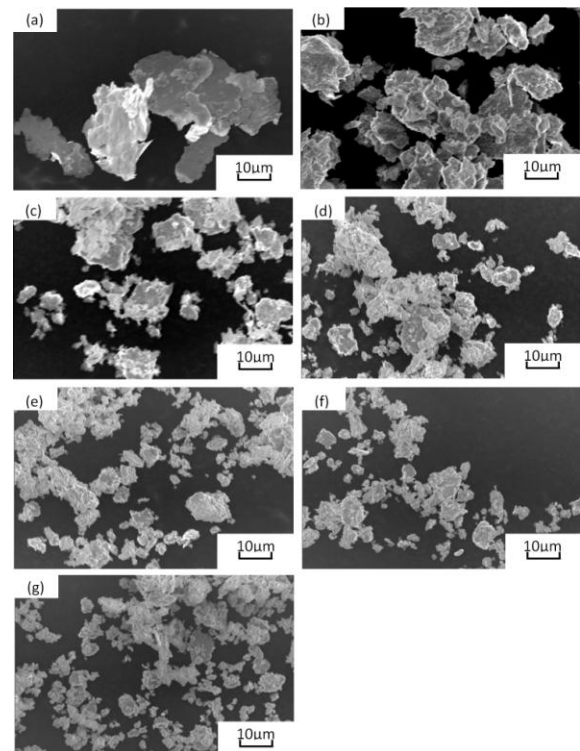
SPS 材の硬さは, 試料の表面をエメリー紙で研磨後, バフ研磨してビッカース硬さ試験機を用いて, 荷重 1 kg, 保持時間 20 s で 15 ポイント測定した. 硬さはそれぞれ最大値, 最小値を除いた平均値から求めた.

SPS 材の密度はアルキメデス法に基づいて求めた. 水中質量の測定では SPS 材の表面にパラフィン処理をした. 相対密度の測定には化合物の生成を考慮せずに計算した.

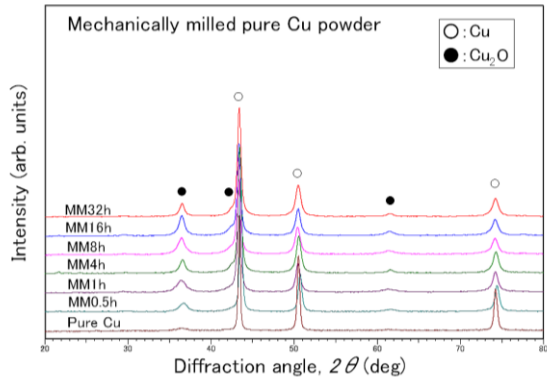
## 3. 実験結果および考察

### 3.1 MM 粉末の特性

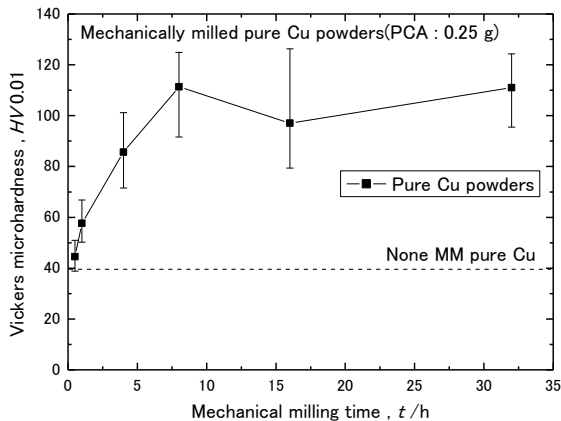
Fig. 2 に MM 処理前後の粉末の大きさや形状の変化を SEM で観察した結果を示す. (a) は MM 処理前の Cu 粉末, (b) は MM 0.5 h, (c) は MM 1 h, (d) は MM 4 h, (e) は MM 8 h, (f) は MM 16 h, (g) は MM 32 h である. Cu 粉末を MM 処理した場合, ボールによる粉砕によって角が削られ MM 処理時間の増加に伴い, 粒子径が小さくなっていることが確認できる. 特に MM 処理が 16 h や 32 h となる



**Fig. 2** SEM micrographs of mechanically milled pure Cu powder ; (a)None MM, (b)MM 0.5 h, (c)MM 1 h, (d)MM 4 h, (e)MM 8 h, (f)MM 16 h and (g)MM 32 h.



**Fig. 3** X-ray diffraction patterns of pure Cu powder on a function of MM time.



**Fig. 4** Vickers microhardness of pure Cu powder on a function of MM time.

と粒子径は出発原料  $44 \mu\text{m}$  の  $1/10$  程度の  $3\sim 7 \mu\text{m}$  まで微細となっている。これは粉末に巨大なひずみが導入され、十分に加工硬化されたことを示唆している。また、MM 容器内に粉末の焼付きもなく、ほぼ全量回収することができ、潤滑助剤として添加したステアリン酸の効果が認められた。

Fig. 3 に MM 処理時間を変化させた時の MM 粉末における構成相の変化を示す。MM 処理された粉末では  $\text{Cu}_2\text{O}$  の生成が確認できる。

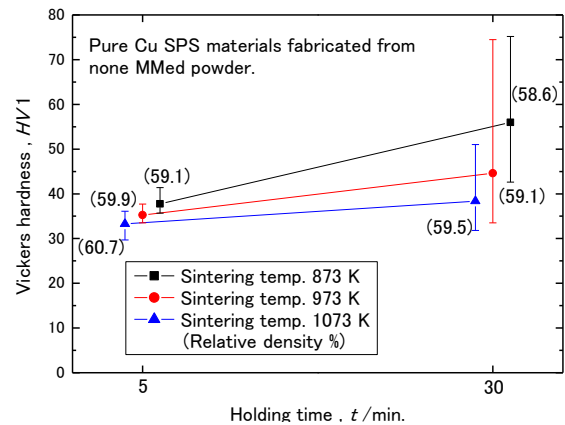
Fig. 4 に MM 処理時間に対する粉末の硬さの変化を示す。MM 処理前の粉末の硬さは 40 HV を示し、MM 処理時間が増加するに伴い硬さも増加する傾向が認められた。これは MM 処理中に粉末に導入される加工硬化の影響や、Fig. 3 に示したように、生成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  の分散強化の寄与も考えられる。MM 処理

時間 8 h では、111 HV を示し、MM 処理を行っていない場合と比べて 70 HV 程度の向上がみられる。MM 8 h から MM 32 h の硬さを比べると、100~111 HV 程度と硬さに顕著な変化は認められなかった。この結果は、硬さは MM 処理時間に依存するが、ある程度の値で飽和状態になることを示唆している。

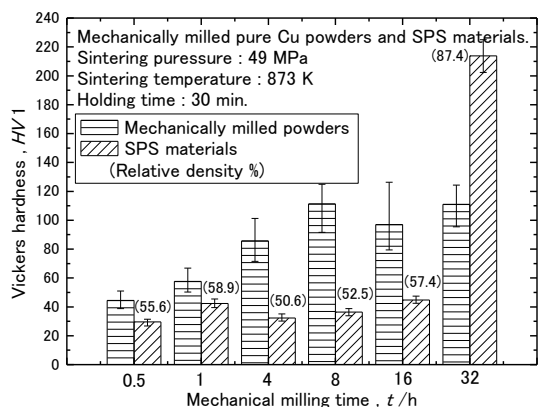
### 3.2 SPS 材の特性

Fig. 5 に MM 処理をしていない純 Cu 粉末に対して、焼結温度と焼結時間を変化させたときの硬さの変化を示す。焼結温度 873 K、保持時間 30 min. が 55 HV と最も高い値を示した。以上の結果から、焼結温度 873 K、保持時間 30 min. が最適条件だと考えられる。

Fig. 6 に MM 処理時間に対する粉末と SPS 材の硬さの変化を比較した結果を示す。また、併せて SPS 材の相対密度を示す。SPS 材は 32 h を除いて相対密度が 50~60 % 前後と低く、粉末の時よりも硬さが低下している。一方、MM 処理 32 h は相対密度 87.4 % と最も高い値を示し、硬さも 213 HV と粉末の硬さと比べて向上がみられた。これらの結果から、相対密度の向上と硬さには相関関係があると考えられる。焼結条件の中で、特に加圧力、焼結温度、昇温中の電流がバルク材の密度や引張強さに影響をおよぼすと報告<sup>2)</sup>されており、今後、焼結条件の検討が必要だと考えられる。



**Fig. 5** Vickers hardness of pure Cu SPS materials fabricated from none MMed powder.



**Fig. 6** Vickers hardness of pure Cu powders and SPS materials fabricated from different mechanical milling time.

Fig. 7 に各 MM 粉末から作製した SPS 材における構成相の変化を示す. Fig. 3 に示した MM 粉末の場合と同じように  $\text{Cu}_2\text{O}$  の生成が認められた. また, MM 32 h では  $\text{Cu}_2\text{O}$  が認められなかった.

Fig. 8 に各 MM 粉末から焼結温度を変化させて作製した SPS 材の硬さの変化を示す. MM 処理を行った場合, Fig. 5 に示した結果と同様に焼結温度 873 K, 保持時間 30 min. が高い硬さを示した. 一方, 焼結温度 973 K および 1073 K において硬さが 873 K と比較して下回ったのは, 焼結温度が高くなったため, 焼なましによる影響だと考えられる. また, Fig. 7 および Fig. 8 の結果より, MM-SPS 法で作製した純 Cu の硬さは, 内部酸化によって生成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  が強化粒子として分散したため, 高くなった<sup>3)</sup>と考えられる.

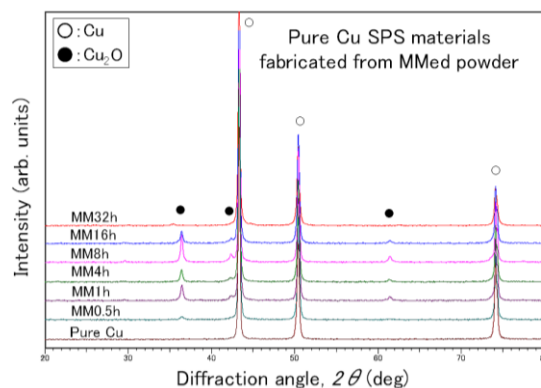
#### 4. 結言

純 Cu 粉末に MM 処理を施して得られた粉末を SPS 装置で固化成形した. 作製した MM 粉末および SPS 材の機械的特性を評価した結果, 以下の知見を得た.

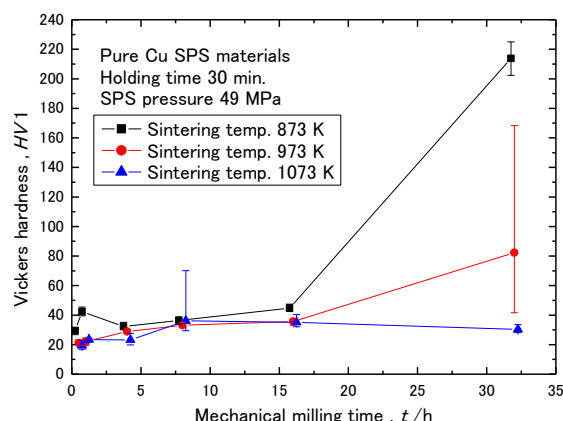
- 1) 純 Cu 粉末に対して MM 処理を行うことで硬さが最大 70 HV 向上した.
- 2) SPS 法を用いて固化成形することで, MM 処理 32 h, 焼結温度 873 K, 保持時間 30 min. では 213 HV となり, MM 粉末の硬さを維持したままのバルク材を作製すること

ができた. しかし, 今後, 相対密度をさらに高めるため, より最適な焼結条件を明らかにする必要がある.

- 3) PCA として用いたステアリン酸によって投入した純 Cu のほぼ全量を MM 粉末として回収することができた.



**Fig. 7** X-ray diffraction patterns of pure Cu SPS materials on a function of MM time.



**Fig. 8** Vickers hardness of pure Cu SPS materials fabricated from different mechanical milling time.

#### 参考文献

- 1) 久保田正広, 金子純一, 菅又信, メカニカルグラインディング法と放電プラズマ焼結法による工業用純アルミニウムの特 性, 日本大学生産工学部研究報告 A, 36, 1, (2003, 6), pp.11-20.
- 2) 大橋修, 吉岡隆幸, 新田勇, 長谷川宏, 杉井伸吾, 銅粉末のパルス通電焼結, 日本金属学会誌, 63, (1999), pp.983-988.
- 3) 日本伸銅協会編, 銅および銅合金の基礎と工業技術(改訂版), 日本伸銅協会, (1994), pp.431-432.