

## Cu 被覆 W 複合粉末の焼結特性

© 1990 ISIJ  
 技術報告  
 ////////////////

藤井孝浩\*・高津 清\*・竹島鋭機\*<sup>2</sup>・坂倉 昭\*<sup>2</sup>

## Sintering Properties of Cu Coated W Composite Powders

Takahiro FUJII, Kiyoshi TAKATSU, Eiki TAKESHIMA and Akira SAKAKURA

## Synopsis:

30 mass% Cu coated W composite powders were produced by fluidized bed electroplating process. The sintering properties and the hardness of sintered compacts were investigated in comparison with mixed powders of tungsten and copper powders.

Tungsten powders of 0.7, 8 and 25  $\mu\text{m}$  were prepared and each particle was coated with copper by the above process. The same tungsten powders and a pure copper powder of less than 43  $\mu\text{m}$  were mixed in order to compare the properties with those of composite powders. The powders were compacted at 294 MPa and sintered for 1 h at 1173 K or 1423 K in hydrogen. The relative density of compacts was investigated in relation to tungsten particle size and source powders; i. e., composite or mixed powder. The microstructure of sintered compacts was investigated by EPMA and the hardness was measured.

Composite powder compacts sintered at 1423 K showed higher relative density and much larger densification parameter than mixed powder compacts. The microstructure of composite powder compacts contained more homogeneously and finely dispersed copper than that of mixed powder compacts. Composite powder compacts showed higher hardness than mixed powder compacts.

**Key words:** composite powder; Cu-W alloy; sinter; relative density; densification parameter.

## 1. 緒 言

1.1 電気接点材料と粉末冶金法<sup>1)</sup>

一般に、電気機器において電流の開閉を行う電気接点材料には、粉末冶金法により製造される焼結合金が用いられている。

主要な接点材料のひとつに Cu-W 焼結複合接点材料があり、おもに油中用として使用されている。Cu 成分量は 20~40 mass% のものが多く、30 mass% のものは放電加工用の電極としても使用されている。Cu-W 合金の製造法としては、液相焼結法と溶浸法がある。溶浸法はあらかじめ W だけの多孔質な仮焼結体を作っておき、これを溶融 Cu 中に浸漬して Cu 液相を浸透させる方法である。また、液相焼結法は Cu と W の粉末を混合、成形した後、Cu の融点以上で焼結する方法である。いずれの場合も、水素還元雰囲気中で焼結あるいは溶浸を行う。一般的には溶浸法により製造されているが、W 仮焼結体の気孔率の調節がむずかしく、また工程数が多いためエネルギー的にも高コストである。一方、液相焼

結法ではそれぞれの成分粉末が均一に混合されていないと成形体中の成分分布に偏りが生じ、その結果、焼結体の特性のばらつきや、寸法精度の悪化をまねきやすい。

## 1.2 複合粉末法による Cu-W 焼結合金の作製

複合粉末 (Composite powder) とは、『ひとつの金属 (非金属) 粒子を化学的、電気化学的あるいは機械的方法によって他種金属 (非金属) で被覆した粒子より成る粉末』と定義される<sup>2)</sup>。粒子と被覆材料の組合せを変えれば、さまざまな複合粉末が考えられ、その種類は無限にある。そして、種々の用途に利用できる可能性を有し、特に、新しい複合材料の原料として大いに期待できる。

複合粉末の製法には置換めっき法、無電解めっき法、CVD 法、真空蒸着法、アルコキシド法、共析法、共析還元法など、種々の方法があるが<sup>2)3)</sup> 安価にしかも大量に製造できるという点では、電気めっきによる方法が適している。そこで筆者らは、複合粉末の製造方法として、懸濁式電気めっき法 (Fluidized bed electroplating process) を新しく開発した。本方法によれば、粒径が数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$ 、あるいはサブミクロン程度の比較

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 8 月 24 日受付 (Received Aug. 24, 1989)

\* 日新製鋼(株)新材料研究所 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koyashinmachi Ichikawa 272)

\*<sup>2</sup> 日新製鋼(株)新材料研究所 工博 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

的細かい粉末の個々の粒子表面に任意の膜厚でめっきすることが可能であり、種々の複合粉末が製造できる。

本方法により W 粒子の表面に Cu を被覆した Cu 被覆 W 複合粉末 (以下, Cu/W 複合粉末と表記する。また, 本報告中では「/」により複合粉末を表し, 混合粉末を表す「+」と区別して表記する。) を作製し, これを原料粉末として焼結すれば, 従来の混合粉末を原料とする方法よりも優れた特性を持つ Cu-W 焼結合金が比較的簡単な方法で得られると考えられる。すなわち, 液相焼結の場合, 粒子再配列による緻密化には Cu 液相が W 粒子の間にくまなくいき渡ることが必要であるが, 複合粉末法では焼結前から W 粒子の周囲に Cu が存在するため有利である。同時に, 混合粉末法よりも Cu が均一に分散した組織が得られると考えられる。

本技術報告では, 懸濁式電気めっき法により作製した Cu/W 複合粉末の焼結特性および得られた焼結体の硬さについて調査し, 従来法である Cu 粉末と W 粉末を混合した混合粉末との比較を行った結果について報告する。また, 得られた焼結体の組織を観察し, 複合粉末法における緻密化機構について考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 粉末の作製

#### 2.1.1 Cu/W 複合粉末の作製

原料の W 粉末は平均粒径が 0.7, 8 および 25  $\mu\text{m}$  の 3 種類を用意した。以降それぞれ W(S), W(M) および W(L) と呼ぶ。複合粉末の作製手順の概略を Fig. 1 に示す。まず, 前処理として水酸化カリウム水溶液による洗浄後, 希塩酸で中和した。次に市販のパラジウム処理液により粒子表面を触媒化処理した後, 同じく市販の無電解 Cu めっき液を用いて下地 Cu 被覆を行った。これは懸濁式電気めっきに先だてて, W 粒子の表面に導

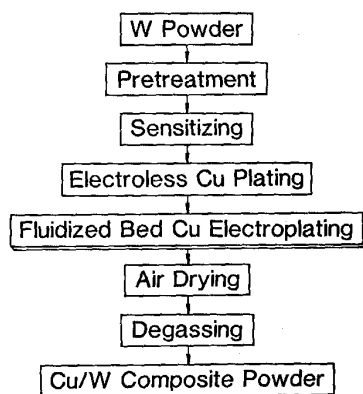


Fig. 1. Preparation of Cu/W composite powder by fluidized bed electroplating process.

電性皮膜を付与するためである。なお, 各処理ごとに十分な水洗を行った。次に下地 Cu 被覆した W 粉末に懸濁式電気めっき法によりさらに Cu 被覆を施した。本方法に用いるめっき槽はアクリル製の垂直円筒状容器であり, 底面のみステンレスとし, これを陰極とする。めっき槽中に所定量の粉末を入れてめっき液を槽上端近くまで満たし, 槽上部より Cu 陽極板を浸漬する。かくはん翼により, 底面のステンレス陰極上に適当な高さの粉末懸濁層を形成させる。この状態で電極間に通電することにより, 粉末粒子の表面で電析反応を起こさせ, めっきを行うものである。

めっきには, Table 1 に示した組成のピロりん酸銅浴<sup>4)</sup>を用いた。めっき浴温は 297~301 K, pH 8 とし, 陰極電流密度 250 A/m<sup>2</sup> で 30 mass% Cu となるようにめっきを行った。

めっき後の粉末はろ過し, 温風乾燥した後, 1 l/min の流量の水素気流中において 423 K で 2 h の還元処理を行った。

#### 2.1.2 Cu+W 混合粉末の調製

比較用として Cu+W 混合粉末を調製した。W 粉末は複合粉末の作製に用いたものと同じ 3 種類を用意した。各粉末について 30 mass% となるように純 Cu 粉末 (粒径 43  $\mu\text{m}$  以下) を配合し, 乳鉢および乳棒を用いて混合した。なお, 混合を良くするためにラウリルアルコールを粉末に対して約 0.5 mass% 添加した。

### 2.2 成形, 焼結および再圧縮

Fig. 2 に焼結実験の手順の概略を示す。各手順につ

Table 1. Composition of the copper electroplating bath.

Component salts	Concentration (g/l)
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	254
$\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	23

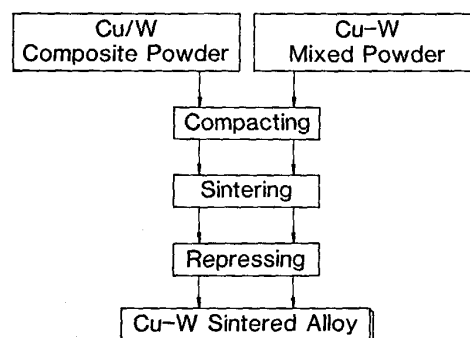


Fig. 2. Procedure of making Cu-W sintered alloys.

いて以下に詳しく述べる。

### 2・2・1 成形

粉末の成形には内径 10 mm の金型を用い、油圧プレスにより 294 MPa の圧力で円柱状に成形した。成形体はいずれも約 6.7 g で高さは 8~13 mm であった。なお、金型の潤滑は、ステアリン酸亜鉛をアセトンに溶かしたものを金型に塗布して行った。得られた成形体の質量と寸法を測定して見かけ密度を算出し、成形密度とした。

### 2・2・2 焼結および再圧縮

焼結は、Cu の融点 (1357 K) より低い温度 (1173 K) で焼結する固相焼結と、融点以上の温度 (1423 K) で焼結する液相焼結の二つの温度条件で行った。各成形体を水素気流中 (1 l/min) で、10 K/min の速度で室温から所定の焼結温度まで昇温し、この温度で 1 h 保持した後、炉冷した。

得られた焼結体を、成形に用いた金型により 490 MPa の圧力で再圧縮した。

焼結体は重量と寸法を測定して見かけ密度を算出し、焼結密度とした。

### 2・2・3 焼結体の組織観察

焼結体の高さの中央付近を切断し、その断面をエメリー紙およびダイヤモンド・ペーストで研磨して、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織を観察した。さらに X 線マイクロアナライザー (EPMA) により、W と Cu の分散状態を分析した。

### 2・2・4 硬さ試験

組織観察した同じ断面についてビッカース硬さを測定した。荷重は 20 kg とし、断面の中央付近の 17 点で測定した。

## 3. 結果および考察

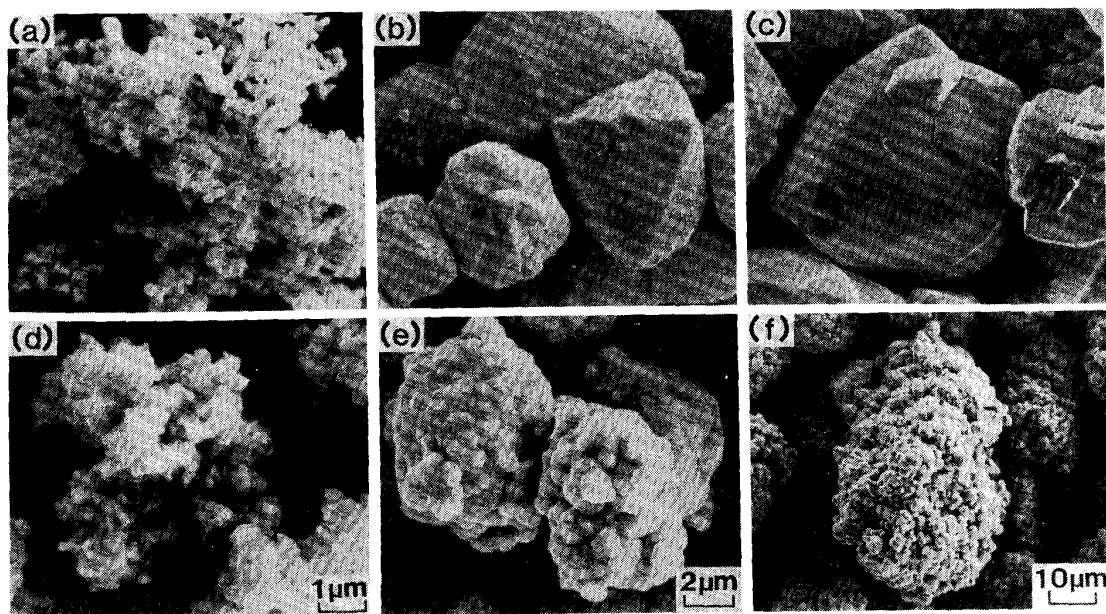
### 3・1 Cu/W 複合粉末の焼結特性

Photo. 1 に各原料 W 粉末、および Cu/W 複合粉末の外観の SEM 写真を示す。W(M) および W(L) については、均一に Cu が被覆されているのが観察されたが、W(S) については Cu の被覆状態がはっきりと確認できなかった。

#### 3・1・1 成形体の相対密度

相対密度<sup>5)</sup>とは、見かけ密度の理論密度に対する割合 (%) であり、成形体あるいは焼結体の緻密度を表す値である。理論密度は Cu および W の密度から混合則により求められる。

Fig. 3 は各原料粉末の成形体の相対密度を、W 粒径との関係において表した図である。同図より W(M) と W(L) については、複合粉末と混合粉末で成形体相対密度はほぼ同じであり、粉末の圧縮性には差が無いことがわかる。しかし W(S) には大きな差が見られる。これは、混合粉末のほうには粒径が大きい純 Cu 粉 (粒径 43  $\mu\text{m}$  以下) が混合されている分、圧縮性が良くなったためである。



(a) W(S) (b) W(M) (c) W(L) : Core W powders  
(d) Cu/W(S) (e) Cu/W(M) (f) Cu/W(L) : Composite powders

Photo. 1. SEM photographs of core W powders and Cu/W composite powders.

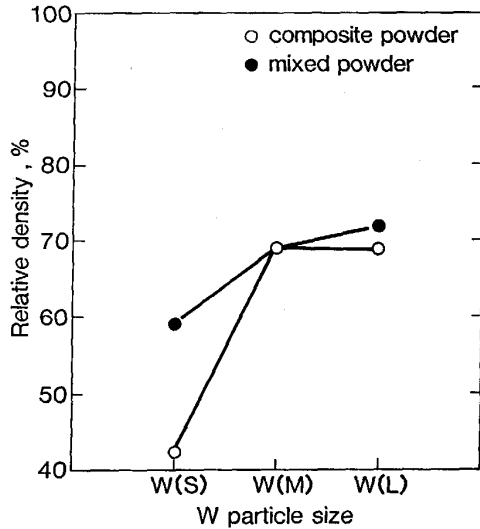


Fig. 3. Relative density of Cu-W green compacts pressed at 294 MPa.

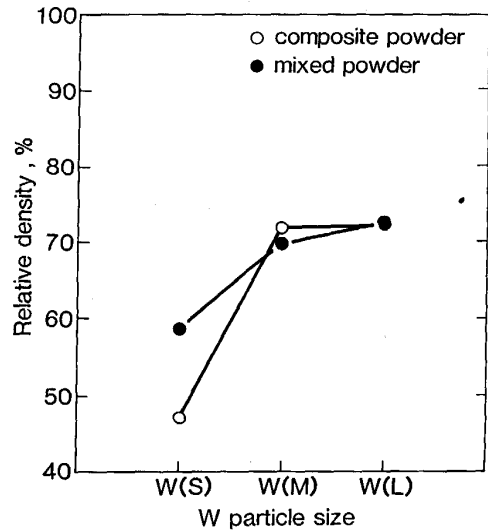


Fig. 4. Relative density of Cu-W compacts sintered for 1 h at 1173 K in hydrogen.

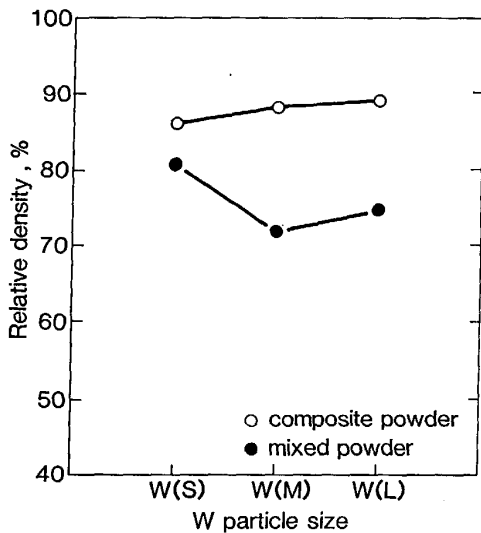


Fig. 5. Relative density of Cu-W compacts sintered for 1 h at 1423 K in hydrogen.

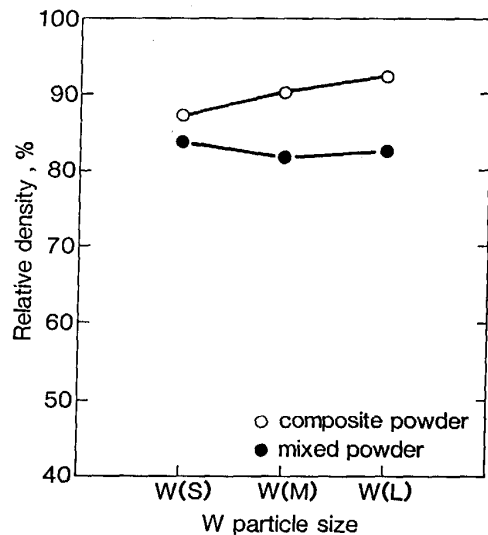


Fig. 6. Relative density of Cu-W compacts sintered for 1 h at 1423 K in hydrogen and repressed at 490 MPa.

### 3.1.2 固相焼結体の相対密度

Fig. 4 は固相焼結で得られた焼結体の相対密度と W 粉末の粒径との関係を表したものである。Fig. 3 の成形体の相対密度と比較してみると、混合粉末ではほとんど変わりがなく、緻密化していない。複合粉末では値がやや上昇したが、緻密化はあまり進行しなかった。

### 3.1.3 液相焼結体とその再圧縮体の相対密度

一方、Fig. 5 は液相焼結で得られた焼結体の相対密度と W 粉末の粒径との関係を表したものである。このように液相焼結では複合粉末と混合粉末の間に大きな差が現れた。混合粉末では W(S) はかなり緻密化し、相対密度は 80% をこえたが、他の二つは成形体と比較し

てあまり緻密化していない。これに対して複合粉末では、いずれも一様に緻密化しており、90% に近い相対密度を得ることができた。

液相焼結で得られた焼結体を、再圧縮して、相対密度の変化を調査した結果を Fig. 6 に示す。どの試料も再圧縮により相対密度が上昇しており、特に、焼結があまり進まなかった混合粉末による焼結体について、その効果が著しい。また、複合粉末の W(M) と W(L) は再圧縮により 90% を超える相対密度が得られた。

### 3.1.4 液相焼結における緻密化係数

液相焼結における緻密化の度合いを、緻密化係数<sup>6)</sup>を

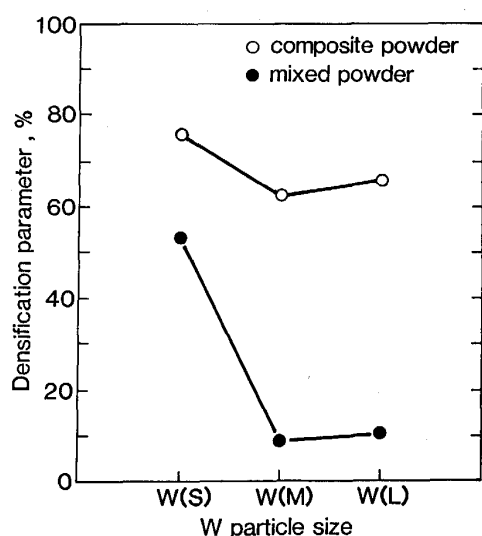


Fig. 7. Densification parameter of Cu-W compacts sintered for 1 h at 1423 K in hydrogen.

用いて表すと Fig. 7 のようになる。ここで、緻密化係数とは次式で表される係数である。

$$\text{緻密化係数} [\%] = \frac{\text{焼結密度} - \text{成形密度}}{\text{理論密度} - \text{成形密度}} \times 100$$

Fig. 7 において複合粉末と混合粉末を比較すると、全体に複合粉末の方がかなり高い値となっており、複合粉末の場合には、液相焼結による緻密化が進行しやすいことを示唆している。なお、いずれの場合も粒径の小さい W(S) が高い値を示しているが、これは Fig. 3 で見たように初めの成形密度が他の二つよりかなり低いためである。

一般に、液相焼結の理論では、緻密化は液相流動（リキッド・フロー）に基づく固相粒子の再配列とそれに引き続く粒子の溶解・再析出によって進行するとされている。しかし、Cu-W 系はお互いに固溶し合わないため、主として粒子再配列によって緻密化する。すなわち、昇温中に生じた Cu 液相は毛細管力によって W 粒子間を流動する（リキッド・フロー）。このとき、隣接する W 粒子間に生じる Cu 液相の架橋が粒子を再配列させ、全体が収縮すると考えられる<sup>7)</sup>。このような粒子再配列により、緻密化するためには次の三つが要件となる<sup>6)</sup>。

第 1 要件：液相が固相表面を良くぬらすこと。

第 2 要件：固相粒子の形成する空隙を満たす十分な液相量があること。

第 3 要件：成形圧をあまり高くしすぎないこと。

第 2 要件に関しては、35 vol% 以上の液相量で十分とされているので<sup>8)</sup>、本実験ではこの要件は満たされている。また、第 3 要件の理由は、高压で成形すると固相粒

子間に接着部を生じ、リキッド・フローを妨げるためである。この要件については一定圧力で成形したため、より低圧の方が良いかどうかは本実験では明らかではない。しかし、複合粉末では個々の W 粒子表面に Cu を被覆しているため、かなり高压で成形しても問題はないと思われる。

最も重要と考えられるのは第 1 要件である。ぬれ性が良い場合には、液相焼結時に液相が固相粒子間にくまなくいき渡り、リキッド・フローが確実となって粒子の再配列による緻密化が進行する。Cu-W 系の水素雰囲気中における接触角は  $8^\circ$  と非常に小さく<sup>9)</sup>、ぬれ性そのものは良好である。

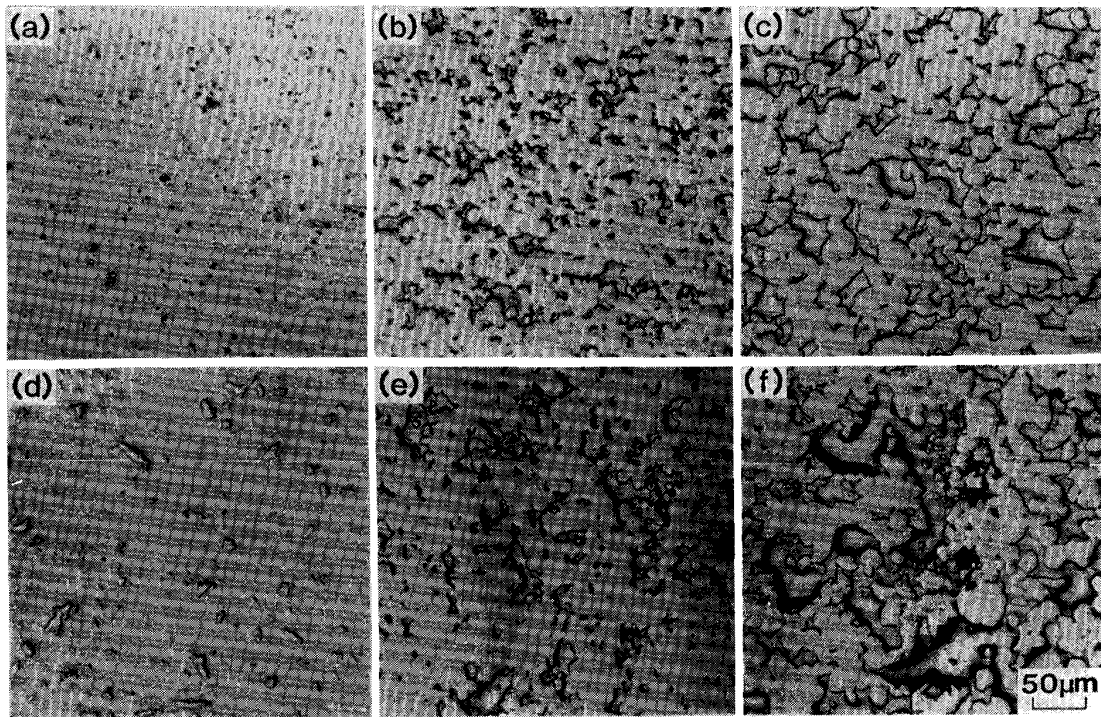
本実験における、相対密度および緻密化係数の結果から、混合粉末より複合粉末の方が緻密化しやすく、相対密度も大きくなることが分かった。この理由は複合粉末の方が第 1 要件をより十分に満たしているからと考えられる。すなわち、混合粉末の成形体中では Cu と W の粉末がそれぞれ別々に混ざり合った状態であるのに対して、複合粉末では個々の W 粒子に Cu が被覆されているため、成形体の状態ですでに W 粒子間に Cu がいき渡っている。したがって、焼結時においてリキッド・フローが起こりやすく、より緻密化が進む。また、Cu を被覆した Fe 粉末を焼結した場合、液相発生と同時に Fe 粒子の再配列が生じるが、混合粉末では生じないという報告がある<sup>10)</sup>。これらのことから、Cu を被覆することにより液相焼結を速やかに進行させる効果があると考えられる。

また、W 粒子表面の酸化皮膜は Cu によるぬれ性に悪影響を及ぼすことが報告されている<sup>11)</sup>。本実験において、混合粉末については W 粉末の前処理を特に行っておらず、W 粒子表面の酸化皮膜がリキッド・フローを妨げ、緻密化しなかった可能性もある。一方、複合粉末では、その作製手順中で W 粉末の前処理をしており、その後 Cu を被覆しているため酸化皮膜の影響はそれほど大きくないと考えられる。

### 3.2 液相焼結体の組織観察

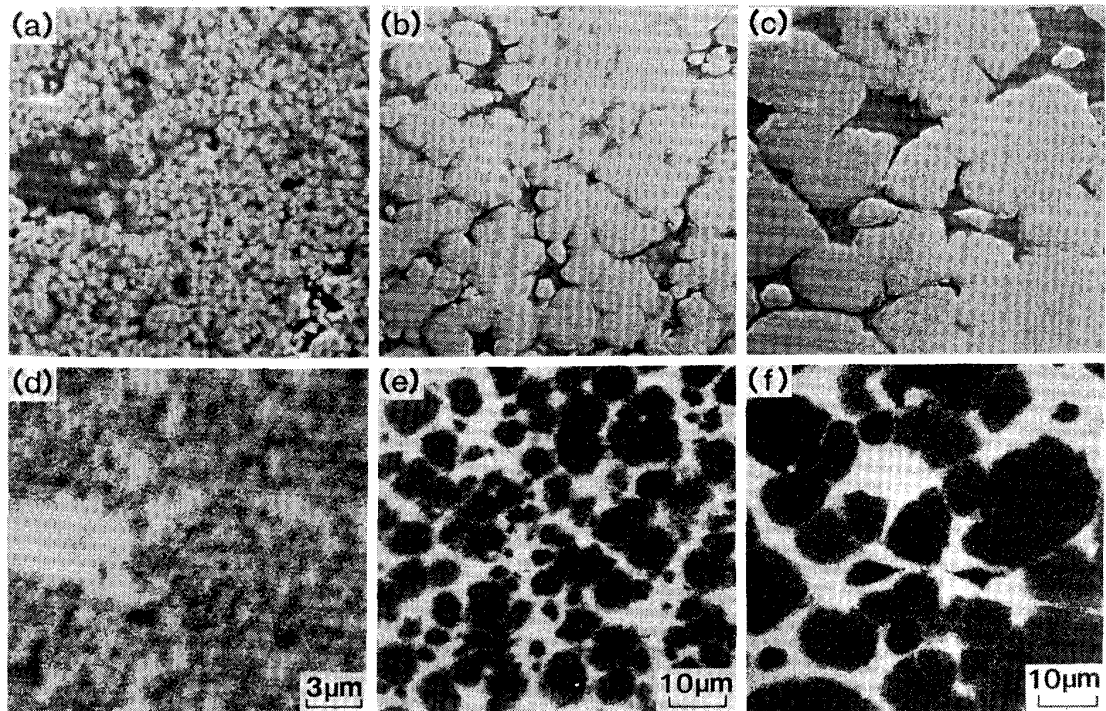
Photo. 2 に、再圧縮した液相焼結体の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。写真中、白っぽい部分が W で、灰色の島状部分が Cu である。複合粉末と混合粉末について、Cu の分布状態を比較すると、どの粒径の場合も複合粉末の方が、Cu がより均一に、細かく分散している。

Photo. 3 は複合粉末の、Photo. 4 は混合粉末の焼結体組織の EPMA による 2 次電子線像と Cu の特性 X 線像である。これらの写真から、Cu が W 粒子の間にい



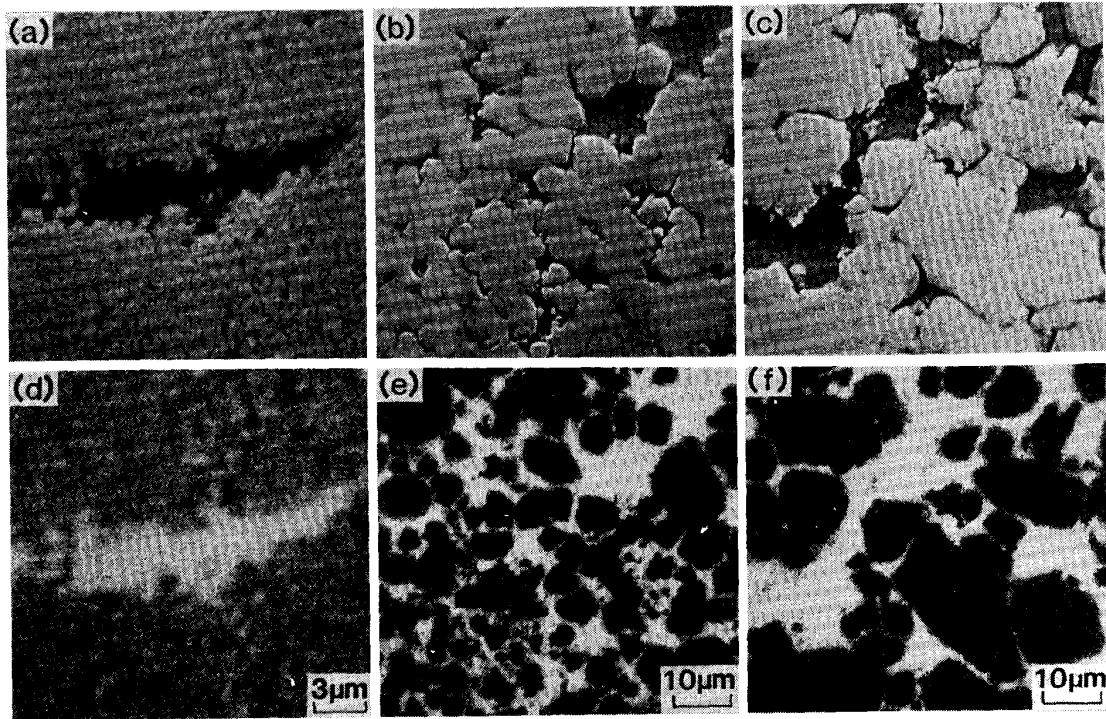
(a) Cu/W(S) (b) Cu/W(M) (c) Cu/W(L) : Composite powders  
 (d) Cu+W(S) (e) Cu+W(M) (f) Cu+W(L) : Mixed powders

Photo. 2. Microstructures of Cu-W compacts sintered for 1 h at 1423 K in hydrogen and repressed at 490 MPa.



(a)(d) Cu/W(S) (b)(e) Cu/W(M) (c)(f) Cu/W(L)

Photo. 3. SE and Cu  $K_{\alpha}$  images of Cu/W composite powder compacts sintered for 1 h at 1423 K in hydrogen and repressed at 490 MPa.



(a)(d) Cu+W(S) (b)(e) Cu+W(M) (c)(f) Cu+W(L)

Photo. 4. SE and Cu  $K_{\alpha}$  images of Cu+W mixed powder compacts sintered for 1h at 1423 K in hydrogen and repressed at 490 MPa.

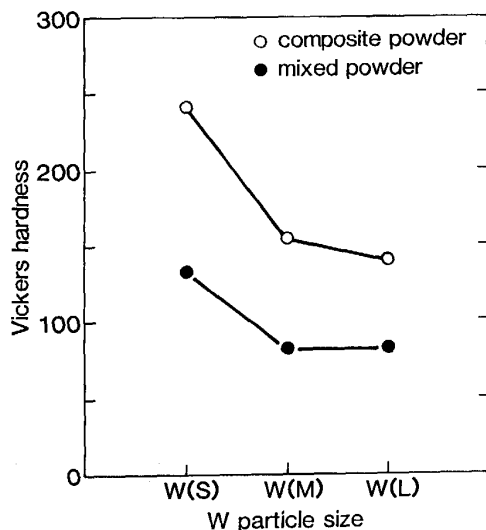


Fig. 8. Vickers hardness of Cu-W compacts sintered for 1h at 1423 K in hydrogen and repressed at 490 MPa.

き渡っているのがわかる。特に W(S) については複合粉末と混合粉末とで大きな違いが現れており、混合粉末では Cu が局所的に集まった大きな島が多いのに対して、複合粉末では Cu は均一かつ微細に分散している。

### 3.3 液相焼結体の硬さ

液相焼結後、再圧縮した各焼結体のビッカース硬さを Fig. 8 に示す。粒径が小さい W(S) の硬さは複合粉末と混合粉末のどちらも特に大きな値を示した。これは Photo. 3 で見たように、W(S) は他に比べて W 粒子が組織全体に細かく分散しているためである。しかも、複合粉末の W(S) では均一かつ緻密な複合組織となっているため、混合粉末よりも高硬度となった。また、他の二つの粒径のものについても複合粉末の方が混合粉末に比べてかなり大きな値となっているが、これは Fig. 6 に示したように、焼結体の密度の差が大きな原因の一つと考えられる。すなわち、複合粉末焼結体の方が硬いのは、より緻密で空隙が少ないためである。

## 4. 結 言

以上の実験結果を次にまとめる。

(1) Cu 被覆 W 複合粉末および Cu 粉と W 粉の混合粉末は、いずれも固相焼結では緻密化しにくかった。

(2) 液相焼結では、Cu 被覆 W 複合粉末は相対密度で 90% 近くまで緻密化したが、混合粉末は 70~80% と低密度であった。

(3) Cu 被覆 W 複合粉末の焼結体の方が混合粉末よ

りも, Cu が均一かつ微細に分散した組織となった.

(4) Cu 被覆 W 複合粉末焼結体の硬さは混合粉末よりも大きな値を示した. また, W 粉末の粒径が小さいほど硬さは大きかった.

本報告では Cu 被覆 W 複合粉末の焼結特性を調査したが, 以上の結果より, その他のさまざまな種類の複合粉末についても, 次のような特長をもつと考えられる.

すなわち,

(1) 混合による成分の偏りが無い.

(2) 液相焼結における緻密化が速やかに進行する.

(3) 焼結体の組織は成分の偏りがなく, 気孔も均一かつ微細に分散する.

(4) 粉末の状態ですでに所定の組成となっており, 混合する必要がない.

筆者らは, 複合粉末を用いることにより, 従来よりも種々の特性にすぐれた新しい焼結材料が得られる可能性があると考えられる.

## 文 献

- 1) 樺山資章: 粉末冶金応用製品 (Ⅲ) (粉末冶金技術協会編) (1964), p. 247 [日刊工業新聞社]
- 2) 松川達夫: 金属粉の生成 (粉末冶金技術協会編) (1964), p. 255 [日刊工業新聞社]
- 3) 竹島鋭機, 高津 清, 兒島洋一, 佐藤正樹, 佐々木康, 坂倉 昭: *Boundary*, **3** (1987)10, p. 58
- 4) 大高徹雄: めっき技術便覧 (めっき技術便覧編集委員会編) (1971), p. 180 [日刊工業新聞社]
- 5) 林 宏爾, 林 台煥, 板橋正雄: 日本金属学会誌, **52** (1988), p. 121
- 6) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿: 総説粉末冶金学 (1972), p. 143 [日刊工業新聞社]
- 7) G. PETZOW and W. A. KAYSSER: *Sintered Metal-Ceramic Composites*, ed. by G. S. UPADHYAYA, Holland (1984), p. 51 [Elsevier Science Publishers]
- 8) W. D. KINGERY: *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), p. 301
- 9) W. J. HUPPMANN and H. RIEGGER: *Acta Metall.*, **23** (1975), p. 965
- 10) 小原嗣朗, 立沢清彦: 粉体および粉末冶金, **30** (1983), p. 190
- 11) M. NICHOLAS and D. M. POOLE: *J. Mater. Sci.*, **2** (1967), p. 269