

平成22年 5月12日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2009

課題番号：19360338

研究課題名（和文） 偏晶合金ハイブリッド粉末の組織制御と複合機能性発現

研究課題名（英文） Microstructure control of monotectic hybrid powders for developing multi-functional properties

研究代表者

大沼 郁雄 (OHNUMA IKUO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20250714

研究成果の概要（和文）：

熱力学計算により液相の2相分離を予測し成分設計した Ag-Cu-X (X=Ni, Co, Fe) 合金を高周波溶解しインゴットを作製した後、ガスアトマイズ法により粉末試料を作製した。その結果、球状粉末粒子の外殻には導電性に優れた Ag リッチ相、内核には Cu-X 合金相を有する卵型組織が得られた。この粉末を 700～900°C で焼結してバルク材を作製し、比抵抗を測定することにより高導電性材料としての特性を評価した。純銀の焼結体と同程度の比抵抗が得られた Ag-Cu-X (X=Ni, Co, Fe) 合金の焼結合金のマイクロ組織観察を行った結果、Cu-X 合金の内核が Cu-X 粒子と Ag リッチ相に細分化され、焼結後に外殻の Ag リッチ相と連続した緻密なネットワークを形成することが、比抵抗の低減に寄与することを見出した。

研究成果の概要（英文）：

Miscibility gap in liquid phase in the Ag-Cu-X (X=Ni, Co, Fe) ternary systems was predicted and composition of the ternary alloys was optimized by thermodynamic calculation. Ingots were prepared by induction melting and powdered by gas-atomizing method. Consequently, each spherical particle of the powders exhibits egg-type microstructure, whose periphery and core consist of high-conductive Ag-rich phase and Cu-X phase, respectively. Obtained powders were sintered at 700～900°C to form massive samples and their resistivity was measured to evaluate their potential for the high-conductive material. Resistivity of some sintered Ag-Cu-X alloys stacks up with a sintered pure Ag sample. It was found that Ag-rich phase decomposed from Cu-X core of particles as well as Ag-rich periphery forms dense and continuous network of the Ag-rich matrix, which results in the decrease of resistivity of sintered materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2008年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
2009年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：状態図, 熱力学データベース, 液相2相分離, CALPHAD, 粉末, 電子材料

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者のグループは、Cu-Fe-X 3 元系合金の試料作製に際し、円柱状の鑄造インゴットにおいて Cu-rich 相と Fe-rich 相が、円柱の芯部と外周に明瞭に 2 相分離することを見出した。さらに、同合金をガスアトマイズ法により急冷粉末化した場合、球状粉末が内核（コア）と外殻（シェル）の卵型組織を形成することを見出した。このような卵型構造のマイクロ組織形成は、通常の重力下においては初めて発見された現象であり、微粉末化された Cu-Fe-X 合金の溶湯が急冷中に相分離を起こし、分散状態にある第 2 相（体積分率が少ない相の意）液相粒子がマランゴニ効果によって中央部に凝集・合体する結果、コア相とシェル相の 2 相に分離した後凝固することを明らかにし、Science 誌に報告した<sup>(1)</sup>。以上のような卵型粉末の組織形成は、Cu-Fe-X 合金に限らず、Bi-Cu-X 系や Ag-Cu-X 系などの液相が 2 相分離を示す合金系において遍く生じ、さらに研究を進めた結果、液相の 2 相分離領域内の臨界組成を境にして、①A リッチ側と B リッチ側の組成域でコア相とシェル相が逆転すること、また、② 2 相分離領域の両端近傍の組成では、第 2 相が母相中に微細かつ均一に分散した球状粉末が得られることを明らかにした。このような特異な組織を有する粉末を利用すれば、異なる機能を有するコア相とシェル相を適切に配置してハイブリッド化することにより、さまざまな用途への応用が期待できる。

## 2. 研究の目的

以上の背景を鑑み、本研究では、近年導電性材料として需要が高まっている Ag 系の液相 2 相分離合金である Ag-Cu-X (X=Ni,Fe,Co) 3 元系合金に着目して、

- (1) 相平衡の調査および熱力学的解析
- (2) 偏晶型合金粉末組織形態の調査
- (3) 偏晶型合金粉末の電気抵抗特性の評価を目的とした。

## 3. 研究の方法

鉛フリーはんだ<sup>(2, 3)</sup>および銅合金の熱力学データベースを用いて、Ag 基合金粉末の成

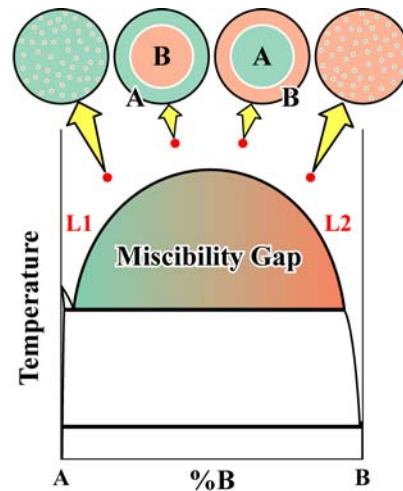


Fig. 1 Schematic illustration of microstructural evolution of powder related to phase diagram with liquid phase miscibility gap.

分設計を行った。Fig.1 の模式図に示したように、液相の 2 相分離が生じる合金の組成を変えることにより、得られる粉末のマイクロ組織が変化する。高周波溶解により Ag-25Cu-xX (X=Ni, Fe, Co: x = 10, 30, 50, 64 at.%)合金のインゴットを作製後、ガスアトマイズ法により各合金の粉末試料を作製し、篩によって 53 $\mu$ m 以下に分級して実験に供した。各合金粉末の一部を樹脂に埋め込み、光学顕微鏡と SEM を用いて粉末粒子断面のマイクロ組織を観察した。また、EPMA を用いて分離組織の組成を定量分析し、DSC により各粉末の融点を測定した。さらに、各粉末を圧粉成形後、焼結してバルク試料を作製し、600~900 $^{\circ}$ C での熱処理後、EPMA により平衡組成を決定した。また、700, 800, 900 $^{\circ}$ C の各温度で焼結して約 1 $\times$ 3 $\times$ 10mm の板状試料を作製し、4 端子法により電気抵抗を測定した。

## 4. 研究成果

Fig.2 に Ag-Cu-Ni 3 元系における液相 2 相分離の計算結果を示した。ガスアトマイズにより作製した粉末試料の相分離組成を計算状態図上に併せて示した。EPMA により測定した相分離組成は、1500 $^{\circ}$ C における計算結果にほぼ一致しており、ガスアトマイズによる粉末試料の組織では 1500 $^{\circ}$ C における相分離状態が凍結されていることを示唆している。

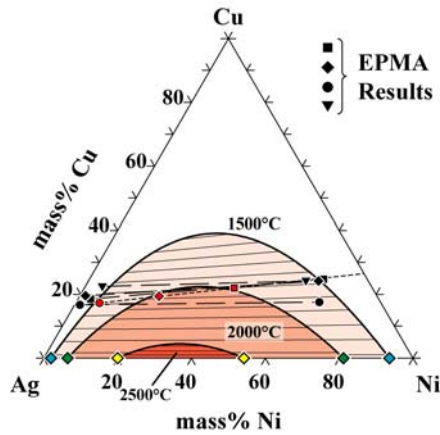


Fig. 2 Liquid miscibility gap in Ag-Cu-Ni ternary system.

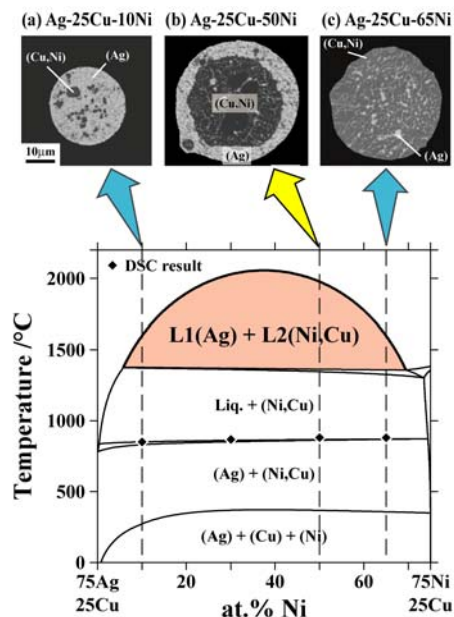


Fig. 3 Calculated vertical section phase diagram between 75Ag-25Cu and 75Ni-25Cu (at.%) alloys and typical microstructures of gas-atomized powders.

Fig.3 に Cu の組成を 25at.%一定の条件で計算した Ag-25Cu-Ni 3 元系合金の縦断面状態図と 10, 50 および 65at.%Ni 合金の粉末組織を併せて示した. 液相 2 相分離の中央近傍の組成では, 粉末のマイクロ組織が, Ag リッチの外殻と (Cu,Ni) から成る内核の卵型組織が得られ, 2 相分離の両端近傍では, マトリックス中に第 2 相が微細に分散した組織が得られている. 図中の ◆ は, DSC により測定した粉末の融点を示しており, いずれも 800°C を若干越える程度で, 計算結果とほぼ一致している. この融点を挟んで, 700°C と 800°C でそれぞれ 24 時間, および 900°C で 1 分間, 各

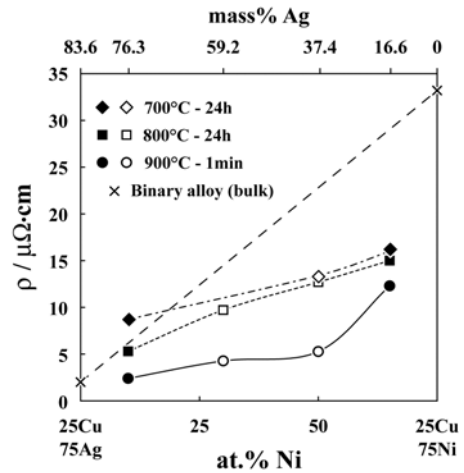


Fig. 4 Electrical resistivity of Ag- 25Cu-xNi (x: 10, 30, 50, 65) (at.%) alloys with three sintering temperatures of 700°C, 800°C and 900°C.

Ag-25Cu-50Ni (at.%)  
900°C - 1min

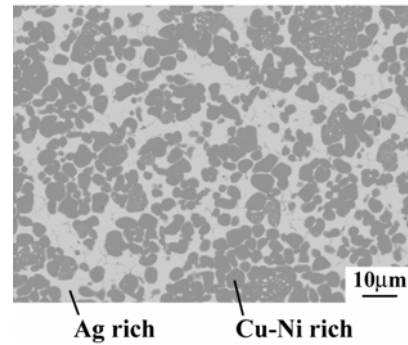


Fig. 5 Microstructure of Ag-25Cu-50Ni (at.%) after sintering at 900°C.

粉末を焼結してバルク試料を作製し, 電気抵抗を測定した結果を Fig.4 に示した. 図中の破線は比較のために作製した 75Ag-25Cu と 75Ni-25Cu (at.%) 2 元系合金の比抵抗値 (2 と 33μΩ/cm) を直線で結んだ値を表している. いずれの粉末焼結体の比抵抗値も, 破線で示した平均値以下の値を示し, 特に, 900°C で液相焼結した合金における比抵抗値が著しく低下する結果が得られた. 高導電材料として Ag の使用量を低減するためには, Ag-25Cu-50Ni (at.%) の卵型組織を有する粉末を焼結した試料が効果的であり, この場合, Ag の使用量を 37.4mass% に低減した上で, 比抵抗値が 5.28[μΩ/cm] の高導電性が達成できた. Fig.5 にこの焼結体のマイクロ組織を示した. 明るい相が Ag リッチ相で, 暗い相が (Cu,Ni) 相を示しており, 含有量が少ない Ag 相がマトリックスとなり, 含有量が多い (Cu,Ni) 相の

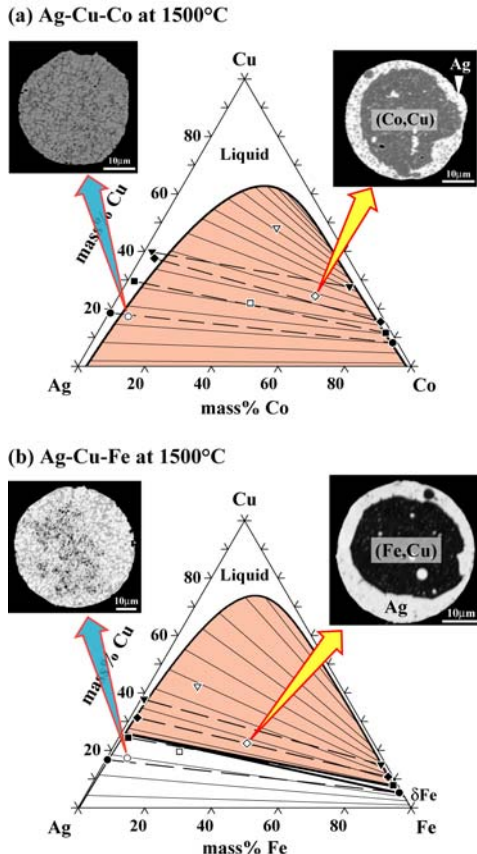


Fig. 6 Calculated liquid miscibility gaps of (a) Ag-Cu-Co and (b) Ag-Cu-Fe systems at 1500°C.

粒子がその中に分散した組織形態を有していることが分かる。また、粉末の粒径が 53 $\mu$ m 以下であることを考慮すると、アトマイズ後の粉末では、内核を形成していた(Cu,Ni)相が、液相焼結を経て細分化される結果、元々粉末の外殻を形成していた Ag リッチ相に加えて内核から分離生成した Ag リッチ相が緻密なネットワークを形成し、高導電性が得られたものと考えられる。Ni 含有量が 65at.% の合金では焼結体のマトリックスが Ag リッチ相から(Cu,Ni)相に置き替わるため、急激に比抵抗が増大する。Fig.6 に (a)Ag-Cu-Co と (b)Ag-Cu-Fe 3 元系の 1500°C における計算状態図を示した。(a)では Ag-Co 2 元系の液相の 2 相分離が 60mass%Cu まで張り出し、(b)では Ag-Fe 2 元系の準安定な 2 相分離が Cu の添加により安定な相平衡として 70mass%Cu まで現れる。先に述べた Ag-Cu-Ni 系と同様に、アトマイズ粉末の相分離組織の組成を EPMA により測定した結果を Fig.6 の状態図上にプロットした。相分離の組成が 1500°C における計算結果にほぼ一致していることが分かる。アトマイズ粉末の組織形態を予測

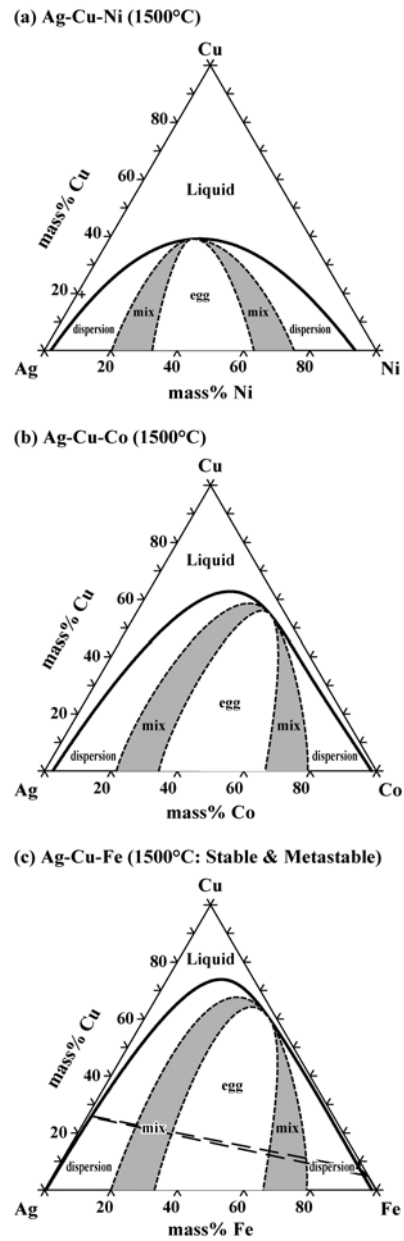


Fig. 7 Microstructural evolution related to liquid miscibility gap in (a) Ag-Cu- Ni, (b) Ag-Cu-Co and (c) Ag-Cu-Fe systems.

するための組織マップを Fig.7 に示した。1500°C の液相 2 相分離境界内の合金組成に応じて、(1)卵型組織、(2)分散組織と 2 つの混合組織に分類できることが、実験結果から推定できる。Ag-Cu-Co と Ag-Cu-Fe 3 元系粉末を 900°C で 1 分間液相焼結し作製した板状試料の電気抵抗を測定した結果を、Ag-Cu-Ni 系の結果と併せて Fig.8 に示した。白抜きと黒塗りのマークはそれぞれ卵型と分散組織の違いを表している。いずれの合金においても、50at.% まで Ni, Fe および Co を加えても比抵抗値は低く、液相の 2 相分離を利用して

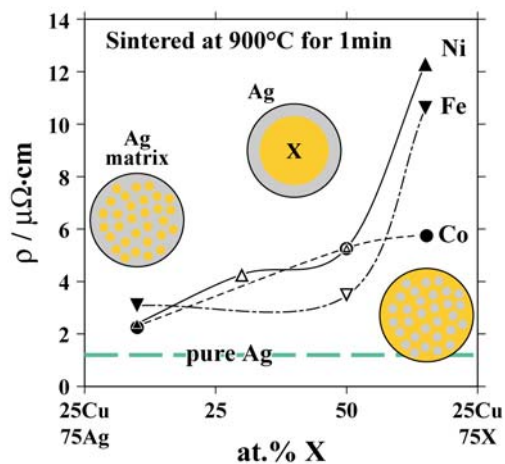


Fig. 8 Electrical resistivity of Ag-25Cu-X (X: Ni, Fe, Co) (at.%) alloys.

作製した Ag リッチ相を外殻とする卵型粉末を利用して組織制御を行うことにより、導電性の高い試料が作製しうることが明らかになった。

参考文献

- (1) C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma and K. Ishida, *Science*, 297 (2002), 990.
- (2) I.Ohnuma, X.J.Liu, H.Ohtani and K.Ishida, *J. Electron. Mater.*, 28, 1163 (1999).
- (3) X.J. Liu, K.Oikawa, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida, *J.Metals*, December, 53 (2003).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件) (全て査読有)

- ① F.Gao, C.P.Wang, X.J.Liu, Y.Takaku, I.Ohnuma, K.Ishida : “Thermodynamic assessment of phase equilibria in the Sn-Au-Bi system with key experimental verification.”, *J. Materials Research*, 25 (2010), 576-586.
- ② F.Gao, C.P.Wang, X.J.Liu, Y.Takaku, I.Ohnuma, K.Ishida : “Experimental investigation and thermodynamic calculation in the Ag-Bi-Ni and Cu-Bi-Ni systems.”, *J. Materials Research*, 24 (2009), 2644-2653.
- ③ I.Ohnuma, T.Saegusa, Y.Takaku, C.P.Wang, X.J.Liu, R.Kainuma and K.Ishida : “Microstructural Evolution of Alloy Powder for Electronic Materials with Liquid Miscibility Gap.”, *J. Electronic Materials*, 38 (2009), 2-9.
- ④ C.P.Wang, X.J.Liu, I.Ohnuma, R.Kainuma, K.Ishida : “Self-formed Pencil-like Bulk Composite Materials Consisting of Copper Alloy and Stainless Steel.”, *J. Materials Research*, 23 (2008), 933-940.

- ⑤ C.P. Wang, X.J. Liu, R.P. Shi, C. Shen, Y. Wang, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : “Design and formation mechanism of self-organized core/shell structure composite powder in immiscible liquid system.”, *Appl. Phys Lett.*, 91 (2007), 141904-1-3.

[学会発表] (計 7 件)

- ① I.Ohnuma, C.P.Wang, X.J.Liu and K.Ishida : “Development of Thermodynamic Database for Cu-base Alloy Systems and Micro-Solders.”, CALPHAD XXXVIII, 2009 May 17, Prague, Czech Republic.
- ② 大沼郁雄, 王翠萍, 劉興軍, 石田清仁, “銅合金の熱力学データベースの開発とその応用”, 日本金属学会 2009 年第 144 回春期大会, 2009 年 3 月 30 日, 東京工業大学.
- ③ I.Ohnuma, C.P.Wang, X.J.Liu and K.Ishida, “Development of Thermodynamic Database for Cu-base Alloy Systems and Micro-Solders.”, TMS 2009 annual meeting & Exhibition, 2009 Feb. 16, San Francisco, USA (Invited).
- ④ 高久佳和, 三枝拓朗, 大森俊洋, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁, “偏晶型 Ag 基合金粉末の相平衡と焼結体の電気抵抗特性”, 日本金属学会 2008 年第 143 回秋期大会, 2008 年 9 月 25 日, 熊本大学
- ⑤ I.Ohnuma, T.Saegusa, Y.Takaku, R.Kainuma and K.Ishida, “Microstructural Evolution of Alloy Powder for Electronic Materials with Liquid Miscibility Gap.”, CALPHAD XXXVII, 2008 May 19, Saariselkä, Finland.
- ⑥ I.Ohnuma, T.Saegusa, Y.Takaku, R.Kainuma and K.Ishida, “Microstructural evolution of alloy powder for electronic materials with liquid miscibility gap.”, TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition, 2008 Mar. 11, New Orleans, USA.
- ⑦ 三枝拓朗, 高久佳和, 大森俊洋, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁 : “Ag-Cu-Ni 系液相 2 相分離型合金による導電性フィラーの試作”, 日本金属学会 2007 年第 141 回秋期大会, 2007 年 9 月 19 日, 岐阜大学.

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大沼 郁雄 (OHNUMA IKUO)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 20250714

(2) 研究分担者

石田 清仁 (ISHIDA KIYOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 20151368

(3) 連携研究者 ( )  
研究者番号