

真空メカノフュージョン法による Mo-Al₂O₃ 複合粒子の作製

加賀 寿, 田谷 嘉浩, 菅原 智明

Preparation of Mo-Al₂O₃ Composite Particles by Vacuum Mechanofusion Process

Hisashi Kaga, Yoshihiro Taya, Tomoaki Sugawara

要 旨

真空メカノフュージョン装置を用い、Al₂O₃粒子へのMo粒子の複合化試験を行った。メカノフュージョン処理時間の増加にともない複合化が進行し、処理雰囲気が高真空ほど、複合化の進行度合いが大きかった。大気中にて処理した複合粒子のMo被覆層の方が、高真空にて処理した場合に比べ、Mo被覆層の酸素濃度が高く、かつその濃化深さも大きかった。複合化に対する真空雰囲気の効果は、酸化を抑制し、粒子間の強固な接合を生じさせることに関連するとの知見を得た。

1. 緒 言

高機能複合材料作製において複合粒子を原料とすることが多く、近年粒子複合化に関する技術開発が急激に進みつつある。なかでも物理的エネルギーを粒子に付与し、複合化させるメカノケミカル反応を利用した乾式複合化プロセスは、汚染が少なくかつその取り扱いの容易さ等から注目されている¹⁾⁻⁴⁾。

このプロセスの一つに、ケーシングとインナーピース間で高せん断応力を付与し、粒子を複合化させるメカノフュージョン法がある。材料に対する汎用性とプロセスが単純等の観点ならびに複合化の容易さから工業化が期待され、その研究も多い。筆者らはこれまでに核粒子Al₂O₃へのCu粒子の複合化試験を行い、真空下のメカノフュージョンにより複合化が著しく促進されることを明らかにした⁵⁾。また、その複合化の初期過程で軟らかいCu粒子の凝着摩耗が複合化に対し非常に重要な役割を果たすとの知見を得た⁶⁾。

本研究では、硬質・低延性で酸化に対する感受

性の高いMo粒子のAl₂O₃粒子への複合化を行い、複合化に対するメカノフュージョン条件や真空の影響について明らかにする。さらに、複合粒子の表面観察や分析を行い、真空の作用についても検討を加える。

2. 実験方法

試験に用いたメカノフュージョン装置の詳細は前報⁵⁾に記したとおりである。回転するケーシングと固定のインナーピース、スクレーパ等から構成されていて、チャンバ内を直接排気する構造である。チャンバ内が10⁻²Paの高真空保持下での稼働が可能である。試験に用いた粉末は写真1に示すとおりである。核粒子は平均粒子径45 μmの(株)マイクロン製球形Al₂O₃粒子、付着粒子としては平均粒子径0.6 μmの日本新金属(株)製Mo粒子を用いた。Al₂O₃粒子はα-Al₂O₃をプラズマ中で加熱により球形化したものであり、Mo粒子は水素還元法により作製された粒状の粉末である。

これら5~40mass% Mo-Al₂O₃の混合粉体

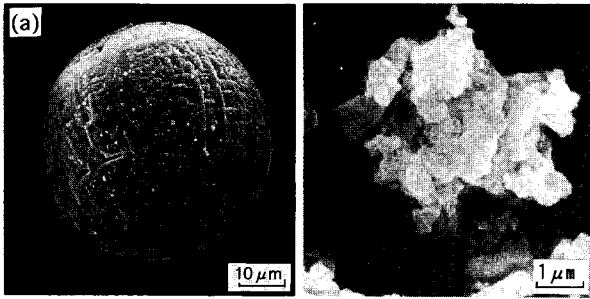


写真1 原料粉末のSEM写真
(a) Al₂O₃粒子, (b) Mo粒子

100gをケーシング内に装入し、 1.0×10^5 , 1.1×10^2 , 5.3×10^{-2} Paの所定圧力まで真空排気後、メカノフュージョン処理を施した。

メカノフュージョン条件としては①ケーシングの回転数300~1100rpm, ②ケーシングとインナーピースとの間隔3.5mm, ③メカノフュージョン処理時間0~3.6ksとした。

複合化の進行度合の評価は、メカノフュージョン後の複合粉体を取り出し、前報⁵⁾同様へキサメタリン酸ソーダ水溶液中にて0.6ks超音波分散後、Marvern製レーザ回折式Mastersizer MS20にて粒度分布測定を行い、核粒子と付着粒子の粒径による粒度分布の差違を利用し求めた。すなわち、メカノフュージョン前後の粒度分布の差から複合化されない付着粒子の体積率を求め、これを未複合化粒子とした。この他に複合化の進行にともない、粉体の比表面積が減少することが知られているので⁷⁾、メカノフュージョン前後の複合粉末について、島津(株)製マイクロソープ2300を用い、BET1点法により比表面積を測定した。なお、吸着ガスとして窒素(30%) + ヘリウム(70%)を用いた。

複合粒子のSEMによる観察を行うとともに、表層のAESによる成分分析を日本電子(株)JAMP-7000により行った。

3. 実験結果および検討

3.1 ケーシングの回転数の影響

12mass% Mo - Al₂O₃混合粉体のケーシングの回転数にともなうインナーピース温度ならびにBET比表面積と未複合化粒子の体積率の変化を図1に示す。なお、メカノフュージョンの初期雰囲気圧力は 5.3×10^{-2} Pa, 処理時間は3.6ksである。ケーシングの回転数の増加とともに、インナー

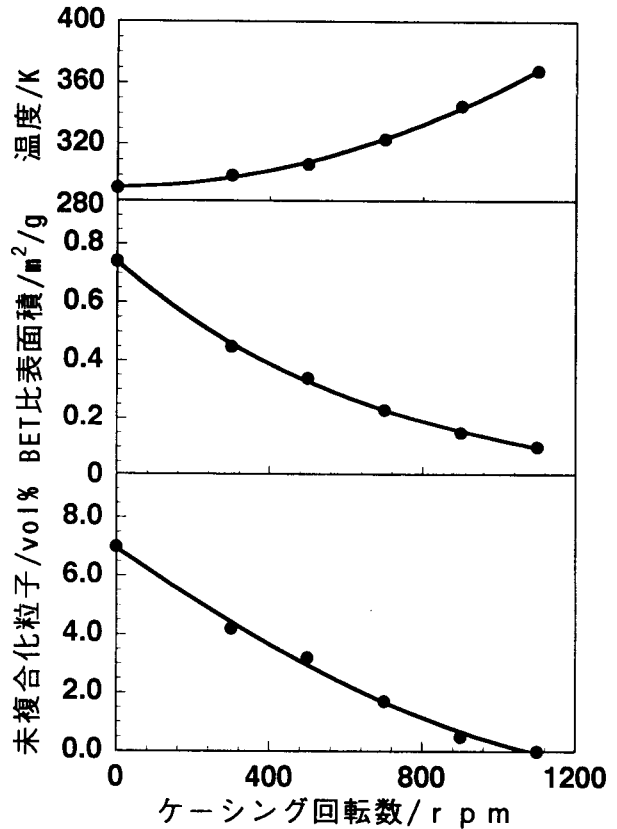


図1 複合粒子の形成に対するケーシング回転数の影響
(12mass% Mo - Al₂O₃Cu, 5.3×10^{-2} Pa)

ピース温度が上昇し、粉体に大きな力学的作用が付与されたことを示す。回転数に対しBET比表面積および未複合化粒子の体積率とも全く同様の傾向である。回転数の増加とともにこれら両特性値とも低下傾向にあり、複合化が進行することを示す。付着粒子Cuの場合は、1000rpm以上の高回転数とすると、Cuがフレーク状となり複合化処理を困難とした。これに対し、本研究のMoにおいては全くこのような傾向は認められなかった。この理由としてはメカノフュージョン中、Mo粒子間の接合がきわめて起こりづらいのに対し、Cu間の接合がきわめて容易なことによると考えられる。

以後の試験において、ケーシングの回転数を900rpmとして、複合化試験を行った。

3.2 真空雰囲気制御の影響

12mass% Mo - Al₂O₃混合粉体について、圧力の異なる雰囲気下にてメカノフュージョン処理を行った。メカノフュージョン処理時間にともなうインナーピース温度ならびにBET比表面積の変化を図2に示す。

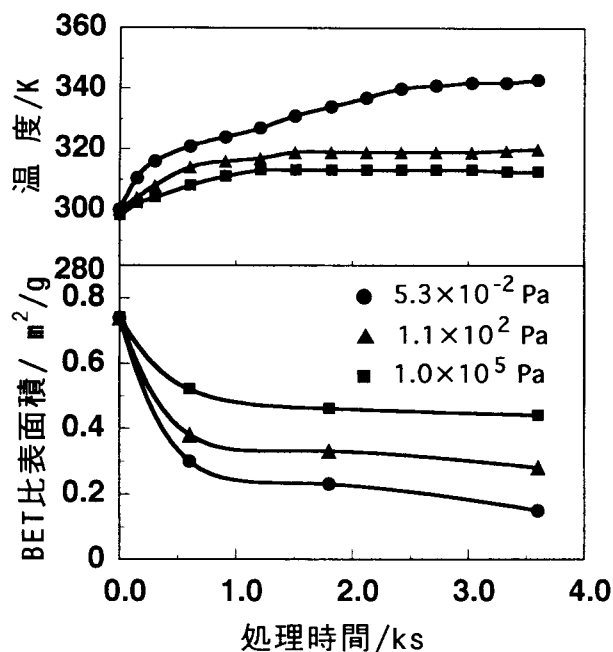


図2 メカノフュージョン処理時間にもなう比表面積および温度変化 (12mass % Mo - Al₂O₃)

図2より明らかなように、メカノフュージョン時間の増加にもなうBET比表面積が減少する。その減少の割合は 1.0×10^5 Pa (大気中) が最も小さく、雰囲気気圧力が減少するほど、比表面積の減少割合は大きくなる。このことは、前述のように高真空ほど複合化の進行割合が大きくなることを意味する。本稿では割愛するが、メカノフュージョン処理時間・雰囲気気圧力に対し、粒度分布から求められる未複合化粒子の体積率の傾向もBET比表面積と全く同じ傾向を示すことが明らかとなった。

インナーピース温度はメカノフュージョン処理時間の増加とともに上昇の傾向にある。その上昇割合は雰囲気気圧力により異なり、高真空 5.3×10^{-2} Paが最も温度上昇を来し、中真空 1.1×10^2 Pa、大気中 1.0×10^5 Paの順となる。

メカノフュージョン時間3.6ksの雰囲気気圧力とインナーピース温度ならびにBET比表面積の変化を図3にプロットした。図3より明らかなように雰囲気気圧力の低下にもなうBET比表面積は低下するが、その低下の割合は大気中 1.0×10^5 Paと中真空 1.1×10^2 Paの領域で大きく、複合化の進行に対し真空の効果が大いことを示す。

雰囲気気圧力の低下にもなうインナーピース温度の上昇傾向が認められる。その上昇割合は付着粒子Cuの場合の約2倍となっている。その理由と

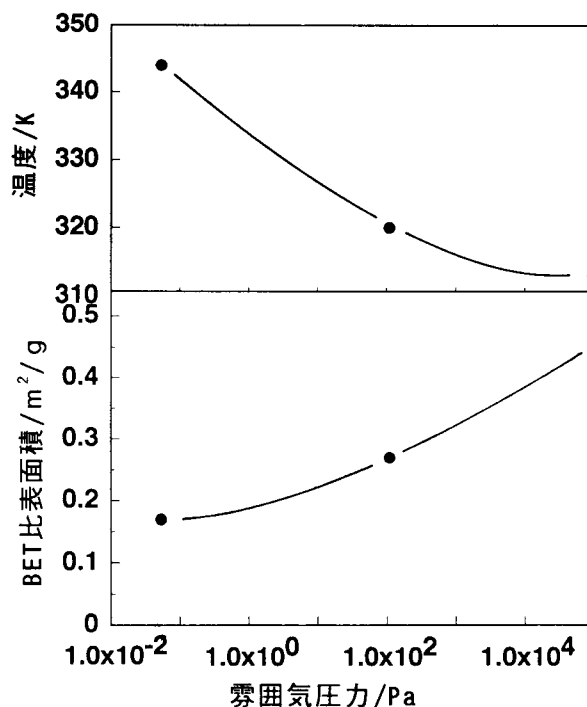


図3 雰囲気気圧力による温度および比表面積の変化 (12mass % Mo - Al₂O₃, 3.6ks)

しては、メカノフュージョン中、インナーピースとケーシング間において付着粒子と核粒子間で応力負荷状態で摩擦を生じる。その際、変形の容易なCu粒子は低応力で変形が可能であり、塑性変形により応力が緩和され、結果として摩擦作用が小さく低発熱となる。一方、難加工金属であるMoはMo粒子の変形による応力緩和は難しく、大きな摩擦力が発生し、結果として摩擦にもなう発熱が大きくなると推定できる。

3.6ksメカノフュージョン後の12mass % Mo - Al₂O₃ 複合粒子の表面状況におよぼす雰囲気気圧力の影響について調べた。写真2に示すように高真空 5.3×10^{-2} Pa (a) においてはMo粒子が扁平・粗大化し、平滑状況を呈しているのに対し、大気中 (c) ではMo粒子が粒状で小さく、凹凸が大きな表面状態である。中真空 1.1×10^2 Pa (b) では高真空と大気中の中間の表面状況を呈している。雰囲気からの酸化またはMoの固溶酸素の増加等により、Mo粒子の酸素量が多くなると展延性が損なわれるため、大気中のメカノフュージョンの場合には、Mo付着粒子の変形能が劣り、扁平になりづらく、かつ微細粒子の状況を呈していると考えられる。この点については後述する。

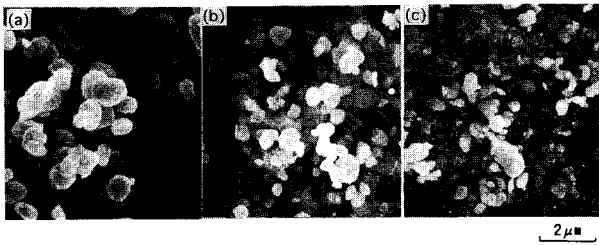


写真2 複合粒子の表面におよぼす雰囲気圧力の影響
(12mass % Mo - Al₂O₃, 3.6ks)

(a) 5.3×10^{-2} Pa, (b) 1.1×10^2 Pa,
(c) 1.1×10^5 Pa

3.3 Mo 配合率の影響

Mo 配合率 0~30mass % - Al₂O₃ 混合粉体について 5.3×10^{-2} Pa 中にて、3.6ks 間メカノフュージョンを行い、メカノフュージョン前後の比表面積を測定した。図4から明らかなように Mo 配合率に対し、比表面積は直線的に増加する。その Mo 配合率に対する比表面積の増加の度合はメカノフュージョン前の方がメカノフュージョン後に比べ大きい。この両者の差が、複合粒子形成にともなう比表面積の減少に対応したことになる。

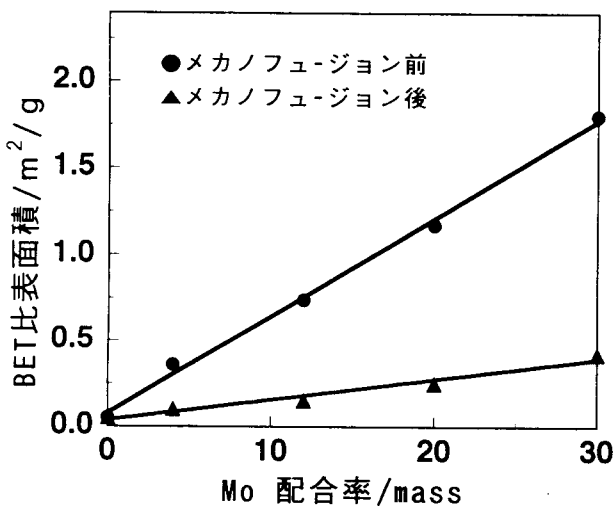


図4 Mo 配合率にともなう比表面積ならびに未複合化粒子の体積率の変化
(5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

メカノフュージョン前後の Mo 未複合化粒子の体積率から複合粒子の形成に使われた Mo 附着粒子の複合化率を (2) 式により求めた⁸⁾。

$$\text{複合化粒子(vol\%)} = \text{メカノフュージョン前の未複合化粒子(vol\%)} - \text{メカノフュージョン後の粒子(vol\%)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{複合化率(\%)} = \left(\frac{\text{複合化粒子(vol\%)}}{\text{メカノフュージョン前の未複合化粒子(vol\%)}} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

この結果を図5に示す。Mo 配合率 5mass % までには未複合化粒子がなく、附着粒子 Mo の 100% が複合化粒子の形成に使用されている。Mo 配合率の増加とともに複合化率は低下を来す。核粒子の全面が Mo で被覆されるのに必要な mass % Mo, N_v は Naito の (3) 式⁴⁾ に基づき計算すると、11.4mass % となる。

$$N_v (\text{mass\%}) = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_a} \cdot \frac{d_p}{d_a}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで ρ_p , ρ_a は核粒子, 附着粒子の真密度を, d_p , d_a は核粒子, 附着粒子の粒子径をそれぞれ示す。

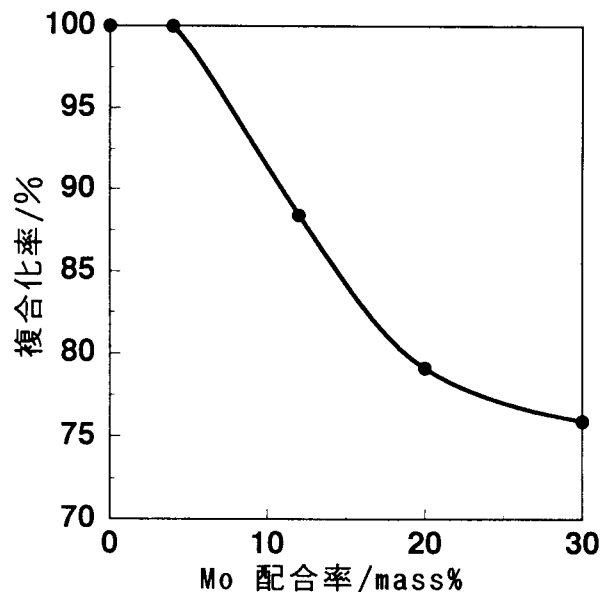


図5 複合化に使用された粒子の比率におよぼす Mo 配合率の影響
(5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

Mo 配合率 5mass % 以上から複合化率は急激な低下を来している。Mo 配合率の増加にともなう複合化率の低下の原因として、メカノフュージョン中の核粒子 Al₂O₃ と附着粒子 Mo の接触する確率が低下することによって考えられる。この理由のみに起因するとしたなら、前述の計算結果の 11.4mass % Mo まで複合化率が高いことになる。この差違の一理由として、メカノフュージョン中の Mo 被覆粒子の変形が考えられる。すなわち、扁平化し、薄くなることにより (3) 式において附着粒子径 d_a が小さくなり、核粒子の全周を被覆するに要する配合率が低下したことに対応する。ま

た、長時間メカノフュージョン処理を施すと複合化率は高くなる。このような傾向は Al_2O_3 へのCu粒子の被覆ならびにこの逆のCuへの Al_2O_3 付着の場合においても同様であった。

Mo配合率にともなう複合粒子の外観の変化を写真3に示す。5mass%においては突起の少ない輪郭を有しているのに対し、20, 30mass% MoとMo配合率の増加とともに突起が多くなっている。

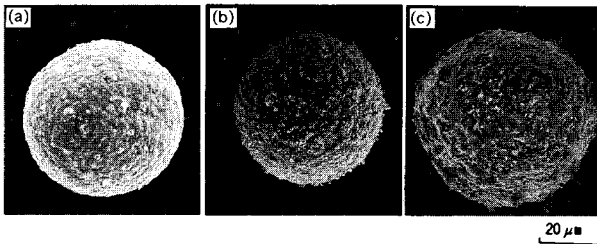


写真3 複合粒子の外観におよぼすMo配合率の影響
(a) 5mass% Mo, (b) 20mass% Mo, (c) 30mass% Mo
(5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

付着粒子Moの上にさらにMoが付着している様子が表面観察結果から確認されている。前述のように核粒子 Al_2O_3 の全周を被覆するのに必要なMoは理論的には11.4mass%であるにもかかわらず、5mass% Moでも Al_2O_3 全面をMo付着粒子で被覆されている。この計算値と実際の配合率の相違は、前述のようにメカノフュージョンでのMo付着粒子の塑性変形による見かけ上の付着粒子径の減少と考えられる。換言するなら、Mo被覆層の厚さは、(3)式ではMoの平均粒子径 d_a に対応するが、実際には変形によりこの被覆層厚さが d_a 以下となっていることを意味する。配合率の増加にともない、複合粒子周辺に未複合化のMo粒子の増加している様子が観察され、図5の複合化率の結果と対応している。

写真4に12mass% Mo, 30mass% Mo - Al_2O_3 の複合粒子の切断面のSEM像ならびにMoL α 特性X線像を示す。写真4は 5.3×10^{-2} Pa下にて3.6ksメカノフュージョン処理した複合粒子に関する結果である。写真4から明らかなように12mass%ならびに30mass% Moとも複合粒子全周がMoで被覆されている状況がわかる。また、30mass% Moの方が12mass% Moに比べ厚い被覆層の形成が認められる。

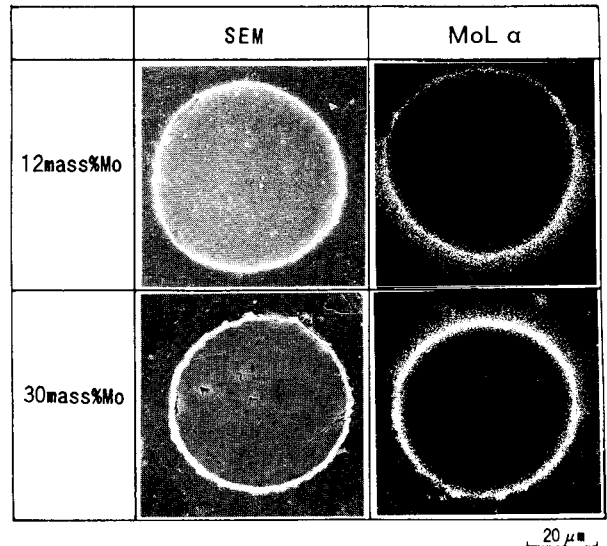


写真4 複合粒子のSEM像ならびに特性X線像
(5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

3.4 複合粒子の特性

圧力の異なった雰囲気下で3.6ks間メカノフュージョン後の複合粉体について、ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液中で0.18~1.8ks超音波分散を行った。

この分散時間に対するMoの剥離粒子の体積率の変化を図6に示す。メカノフュージョンの雰囲気圧力により超音波分散の初期段階の剥離粒子の体積率が異なり、高真空ほど剥離粒子の体積率が少なく、強固な複合化が起きていることを示す。

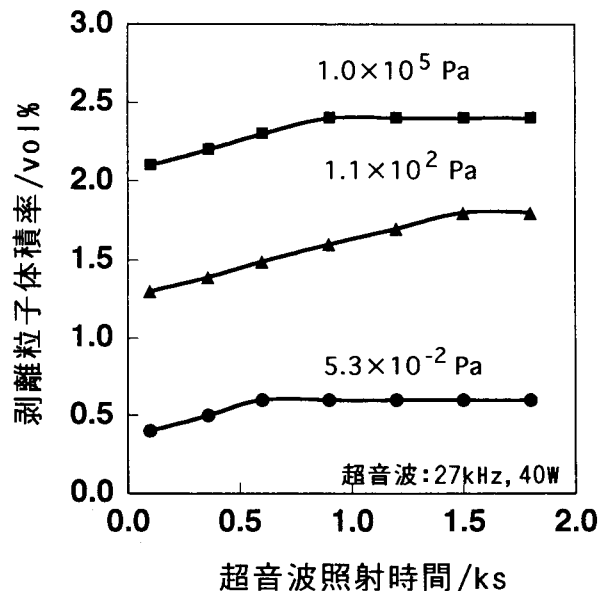


図6 超音波照射にともなう剥離粒子体積率の変化
(12mass% Mo - Al_2O_3 , 3.6ks)

さらに超音波分散時間を増加させると、いずれの圧力の複合粉体とも、図6から明らかなように徐々に剥離粒子の体積率が増加し、その後一定となり変化しないことがわかる。これまでの試験結果の未複合化粒子の体積率の測定データは試験方法でも記述したが、超音波分散時間0.6ksの結果である。雰囲気圧力 $1.1 \times 10^2 \text{Pa}$ の中真空以外は、剥離粒子の体積率がほぼ一定となる分散時間である。Cu被覆の場合、超音波分散時間とともに剥離粒子の体積率が増加傾向にあり、超音波分散時間による剥離粒子の体積率の増加度も大きく、その挙動と図6の結果は明らかに異なっていた⁹⁾。Cu被覆層に比べMoの方が Al_2O_3 との接合ならびに付着粒子間の接合が強固であるとも考えられるが、明確な理由は現状では明らかでない。

$5.3 \times 10^2 \text{Pa}$ にて3.6ksメカノフュージョン後の複合粒子のAESスペクトルを図7に示す。付着粒子のMo以外にC, O, Alのピークが検出された。

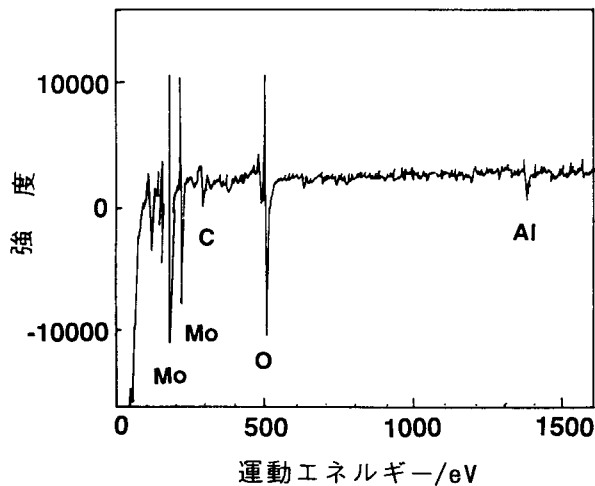


図7 12mass % Mo - Al_2O_3 複合粒子 AES スペクトル ($5.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 3.6ks)

前報⁶⁾の Al_2O_3 - Cuの場合にも全く同じ結果であり、Cは有機系不純物による汚染が考えられる。Alピークは核粒子関連する Al_2O_3 によると考えられる¹¹⁾。ArイオンをスパッタしつつAlピークに注目して分析した結果、途中Alピークがほとんど検出できなくなることから、核粒子の Al_2O_3 現出部からのAlではないことが確認された。

したがって、Mo付着粒子の被覆層の中に微細な Al_2O_3 粒子が混在している状況であると推察できる。この Al_2O_3 粒子は、メカノフュージョン初期段

階で、核粒子間の同体摩擦または、核粒子とMo粒子間の摩擦により発生した Al_2O_3 摩耗粉である。Mo付着粒子が核粒子に接合または付着粒子間の接合の被覆層形成段階で、硬い Al_2O_3 摩耗粉がMo被覆層に押し込まれたと考えられる。Cu被覆層においても全く同様の現象が確認されている。

Oピークについては Al_2O_3 , Mo酸化物またはMo中に固溶するOのいずれの状態を示す。このOのMo被覆層内の分布を明らかにするため、Arイオンにてスパッタを行いつつOの分析を行った。AES分析ならびにスパッタは前報⁶⁾と同一条件である。スパッタ速度は SiO_2 から換算して 0.175nm/s に相当する。このデプスプロファイルから前述のようにMo被覆層内に Al_2O_3 が含有されるので、この Al_2O_3 にともなうOを減じた。このようにして求めたOの分布を図8に示す。

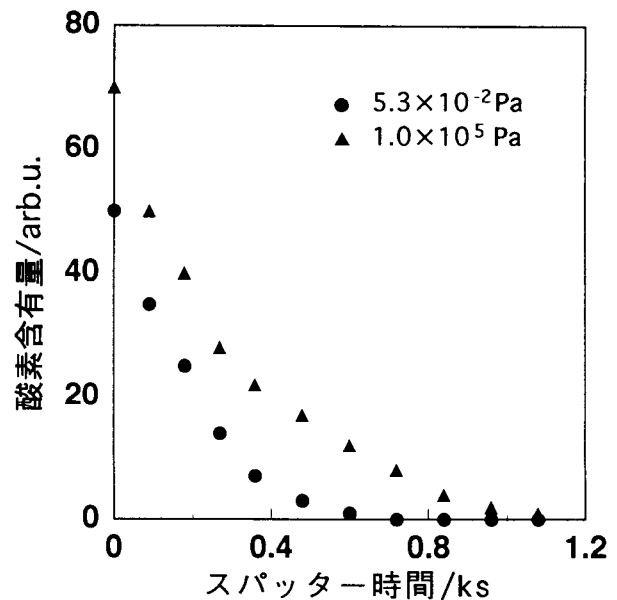


図8 複合粒子のMO被覆層の酸素分布 (12mass % Mo - Al_2O_3 , 3.6ks)

図8の●印は雰囲気圧力 $5.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ の結果を、▲印は大気中の結果をそれぞれ示す。▲印の大気中においては、●印の雰囲気圧力 $5.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ に比べ、Oのピークも高く、かつOがMo被覆層の内部まで濃化しているのがわかる。

すなわち、メカノフュージョン中に粒子間の摩擦により粒子表面が著しく高温となる。Cuの焼結挙動からの粒子表面の昇温に関する研究では、約1000K前後までの温度上昇を来すとの研究結果を得ている。野城のMoの酸化挙動からの昇温に関する研究においても593~1703Kの温度上昇とし

ている¹⁰⁾。雰囲気圧力が大気中においては、この表層の発熱とともに大気雰囲気からの酸素によりMo表面が酸化または酸素吸収したと考えられる。また、大気中処理の複合粒子が黒色を呈し、真空中の灰色に比べ明らかにその色調が異なることから、Oとの親和力がMoに比べ弱いCuにおいてさえ表層が酸化層であることを考えるなら、酸素との親和力の強いMoにおいてはMo酸化層が形成されていると考えられる。酸化物の同定等、今後詳細な解析が必要である。

3.5 複合粒子形成度合の評価

本研究にて実施したメカノフュージョン前の混合粉体ならびにメカノフュージョン後の複合粉体について、BET比表面積と未複合化粒子の体積率との関係をプロットした。この結果は図9に示すとおりであり、未複合化粒子の体積率とBET比表面積

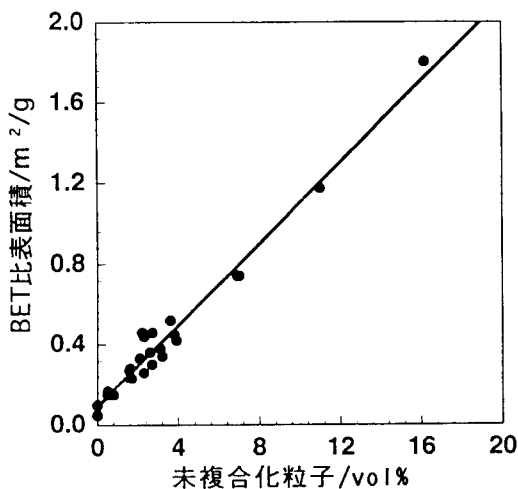


図9 未複合化粒子の体積率と比表面積との関係

積とは1次の相関関係にある。未複合化粒子の体積率の増加とともにBET比表面積は増加する。Y軸の切片はAl₂O₃粒子の比表面積に相当すると考えられる。

図9に示すように相関関係が成立することから、複合化の進行度合を定量化させる上では、未複合化粒子の体積率でも比表面積でも評価可能であり、本研究の複合化の進行度合の評価の妥当性を裏付けている。

複合化の進行度合の評価に際しては、粉体の特性と目的に応じた評価法の採択が肝要である。また、信頼性をあげる上からは、未複合化粒子の体積率と比表面積の両評価の併用が有効なことを示唆している。

4. 結 言

真空メカノフュージョンを用いた、核粒子Al₂O₃、付着粒子Moの複合粒子形成とその複合粒子の表面分析に関する試験より以下の知見を得た。

1. 複合粒子の形成に対し真空の効果はきわめて大きく、高真空により複合化が促進される。また、高真空ほどインナーピース温度も高かった。
2. Mo被覆層内に微細な核粒子Al₂O₃からのAl₂O₃摩耗粉の混入が確認された。
3. 作製された雰囲気圧力により複合粒子の酸素の状況が異なる。高真空にて作製された複合粒子のMo被覆層内の酸素濃度は低く、かつその濃化は表層に限られていた。

参考文献

- 1) K. Tsuji, H. Inada and K. Kojima, M. Satoh, K. Higashi, K. Miyanami and, S. Tanimura : J. Mater. Sci., vol. 27, (1992), P1179~1183.
- 2) 丹野浩一, 横山藤平: 粉体工学会誌, vol. 27, No. 3(1990), P153~158.
- 3) 仙名 保: 接着協会誌, vol. 23, No. 9(1987), P601~605.
- 4) Makio Naito, Akira Kondo and Toyokazu Yokoyama : JSIJ International, vol. 33, No. 9(1993), P915~P924.
- 5) 北海道立工業技術センター研究報告, No. 2(1992), P27 ~33.
- 6) 加賀寿, 田谷嘉浩, 下野功, 片山博: 粉体および粉末冶金, vol. 39, No. 12(1992), P1124~1128.
- 7) 内藤牧男, 吉川雅浩, 田中俊成, 近藤光: 粉体工学会誌, vol. 29, No. 6(1992), p434~439.
- 8) 加賀寿, 下野功, 田谷嘉浩, 高村巧, 菅原智明, 片山博: 粉体および粉末冶金, vol. 37, No. 7(1990), P995~1000.
- 9) 加賀寿, 田谷嘉浩, 片山博, 濱口由和: 粉体および粉末冶金, vol. 39, NO. 7(1992), p546~552.
- 10) 野城清: 第2回ホソカワ粉体シンポジウム, (1991), P7~12.
- 11) 加賀寿, 田谷嘉浩, 下野功, 片山博: 粉体および粉末冶金, vol. 39, No. 7(1992), P553~558.