「活性プラズマ-金属」反応法による Fe-TiN 系, Ni-TiN 系 および Co-TiN 系複合超微粒子の作製*

大野 悟** 本間 一 廣**
奥山 秀男** 尾澤 正 也**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 936-945

Synthesizes of the Composite Ultrafine Particles of Fe-TiN, Ni-TiN and Co-TiN Systems by "Reactive Plasma-Metal" Reaction*

Satoru Ohno**, Kazuhiro Honma**,
Hideo Okuyama** and Masaya Ozawa**

In order to create the composite ultrafine particles of metal and ceramics, ultrafine particles (UFP) of Fe-TiN, Ni-TiN and Co-TiN systems were prepared by arc melting, vaporization and deposition of binary Fe-Ti, Ni-Ti and Co-Ti alloys in an atmosphere of a nitrogen-hydrogen mixed gas ("reactive plasma-metal" reaction) at 0.1 MPa pressure. The crystal structure, the chemical composition, the morphology and the specific surface area of obtained UFP were determined by X-ray diffractometry, energy dispersion analysis for X-ray, transmission electron microscopy and the BET method, respectively.

Crystal structures of UFP obtained from Me (Fe, Ni or Co)-Ti parent alloys containing less than about 40-50 at% Ti were found to be a single phase of Me (α -Fe, Ni or β -Co), but in the case of titanium contents higher than about 40-50 at%, the TiN phase (NaCl type structure) was found in UFP. The TiN concentration of the obtained UFP remarkably deviated negatively compared with titanium concentration of the Me-Ti parent alloys over the entire composition range. It agreed very closely with the apparent vapor composition of Me-Ti parent alloys measured by "hydrogen plasma-metal" reaction.

The composite UFP consisting of TiN and Me particles, whose morphology were dumbbell-like or dice-like particles was found in UFP obtained from the parent alloys containing more than 50 at% Ti. The formation mechanism (LS mechanism) of the composite UFP was presumed as follows: (i) vaporization of Me and Ti into the nitrogen atmosphere, (ii) nucleation of TiN owing to the reaction of Ti vapor with nitrogen, (iii) deposition of a Me-Ti-N melt on the TiN nucleus, (iv) crystallization of TiN on the TiN nucleus from the Me-Ti-N melt, (v) solidification of residual Me-rich melt (composite UFP is formed).

(Received April 10, 1989)

Keywords: ultrafine particles, composite ultrafine particles, morphology, reactive plasma, arc melting, plasma, metal, titanium nitride, "reactive plasma-metal" reaction

I. 緒 言

金属系超微粒子は、通常のバルク状金属には見られない特異な性質やバルクの特性をさらに強調した特性、たとえば磁気特性の向上、化学反応性の増大、光の選択吸収や低温焼結性、等を発現することから、新しい機能性素材として注目されている。このような金属系超微粒子の特性は、金属系超微粒子にセラミックス系超微粒子を結合させて複合超微粒子化することにより、飛躍的に向上させることが可能であるとともに、従来の単一物質の超微粒子にはない新規な機能を有する物質系の創製をも期待することができる。

なお、このような金属-セラミックス系複合超微粒子の合成(とくにドライプロセスによる合成)に関する研究は比較的少ないが、Kaito⁽¹⁾⁽²⁾は、ガス中蒸発法により生成した2種類の煙(超微粒子)を合流・合体させることにより、Fe-Fe₂O₃系、Fe-Fe₃S₄系等の複合超微粒子の生成することを見出している。また、小田ら⁽³⁾は、Cu-Zn合金のガス中蒸発によりCu-ZnO複合超微粒子を合成するとともに、その触媒特性(メタノール合成反応)が共沈法で作製したCu-ZnO触媒と同等以上の触媒活性・選択性を有することを明らかにした。さらに最近、川俣ら⁽⁴⁾はアークプラズマを利用してNi-TiO₂系の複合超微粒子の合成を試みるとともに、その複合超微粒子の光化学反応における触媒特性について検討を行っている。

* 1988年4月日本金属学会習志野大会(Ni-TiN系)および同年10月同吹田大会(Fe-TiN系およびCo-TiN系)に発表

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

一方著者らは先に、水素、窒素、酸素等の雰囲気中で発生したアークプラズマにより金属を溶融・蒸発させ、その生成蒸気を凝縮することにより各種の金属、窒化物、酸化物等の超微粒子を作製できることを明らかにした(「活性プラズマ-金属」反応法)⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。この「活性プラズマ-金属」反応法は、比較的簡便な装置で効率よく超微粒子を作製できるばかりではなく、雰囲気組成と対象物質を種々組み合わせることにより、同一装置内で異種物質の超微粒子を同時発生させ、それらの超微粒子同士がミクロに混成した混合超微粉(例えば、窒化物-窒化物、金属-窒化物等)⁽⁸⁾⁽⁹⁾を作製することも可能である。したがって、このような異種物質の超微粒子同士を結合させることができれば超微粒子の複合化が達成されることになる。しかしながら、本法における超微粒子の作製は通常大気圧近傍の圧力下で行なわれるため、その雰囲気中に浮遊した超微粒子同士を凝集や合体成長させることなく結合させることは困難であると推定される。

そこで本研究では、超微粒子の複合化の一手段として、異種物質の蒸気を同一空間内で凝縮させる方法、すなわち 2 元合金をアークプラズマ溶解し、各合金元素を同時に蒸発・凝縮させる方法による金属-セラミックス系複合超微粒子創製の可能性を探索することを目的に、水素-窒素混合ガス雰囲気中で各種の Fe-Ti 系, Ni-Ti 系および Co-Ti 系 2 元合金をアークプラズマ溶解して蒸発・凝縮させることにより超微粒子を作製し、得られた超微粒子の形態、構造、組成などと母合金組成との関係について検討した。

II. 実験方法

本実験に使用した超微粒子製造装置は前報⁽⁵⁾と同一である。実験に使用した Fe-Ti 系, Ni-Ti 系および Co-Ti 系の各 2 元合金は、電解鉄(純度 $\geq 99.5\%$)、Ni ペレット($\geq 99.5\%$)、Co ペレット($\geq 99.5\%$)およびスポンジ Ti($\geq 99.9\%$)を用いてアーク溶解によりボタン状インゴットに溶製(5% H_2 -Ar 雰囲気)したもので、各合金中の Ti 濃度はいずれも約 10~90 at%Ti の範囲で種々変化させた。なお、溶製した試料の体積は、大略 3 cm³ に統一した。

超微粒子の作製は、これら各 2 元合金を 7% N_2 -46% H_2 -Ar 雰囲気中(全圧 0.1 MPa)で直流アーク溶解し、蒸発・凝縮させることにより行なった。超微粒子作製条件をまとめて Table 1 に示す。なお後述するように、これら各合金成分の蒸発速度が異なるので、母合金組成の変化を極力押える目的で、反応時間は各種の測定に必要な超微粒子量(約 0.5~1.0 g)の得られる範囲(60~1200 s)とした。また、超微粒子の安定化処理(徐酸化処理)は、Ar 気流中に 6~12 時間放置後、約 0.1% O_2 -Ar 気流中に 2~3 時間放置することにより行なった。

得られた超微粒子は、透過電子顕微鏡(日立: H-500)観

Table 1 Experimental conditions of syntheses for the composite Me-TiN UFP.

Sample	Fe-Ti: 10~90 at%Ti Ni-Ti: 10~90 at%Ti Co-Ti: 10~90 at%Ti
Sample volume	3 cm ³
Atmosphere	7% N_2 -46% H_2 -Ar
Pressure	0.1 MPa
Gas flow rate	0.2 m/s
Arc current	250 A
Arc voltage	25~28 V
Reaction time	60~1200 s

察により複合状態を調査するとともに、粉末 X 線回折(理学電機: RAD-B)、エネルギー分散型分析電子顕微鏡(日立: H-700; Kevex-7000Q)等により、構造解析、組成分析を行なった。また、BET 法による比表面積の測定も合わせて実施した。

III. 実験結果

1. X 線回折

(1) Fe-TiN 系

Fe-Ti 系合金から作製した超微粒子は、母合金の Ti 濃度が約 30 at% 以下では Fe(α 相)単相、約 40 at%Ti 以上では α -Fe 相と TiN 相(NaCl 型)の 2 相から構成されており、いずれの超微粒子においても Fe-Ti 系の金属間化合物や鉄窒化物の存在は認められなかった。なお、TiN の回折線強度は、母合金の Ti 濃度の増加とともに増大(Fe の回折線強度は相対的に低下)する傾向を示した。

Fig. 1 には、上記 X 線回折結果を基に、 $\cos^2 \theta$ 外挿法により算出した Fe および TiN 相の格子定数と超微粒子の TiN 組成(後述)との関係を示した。同図で見られるように、Fe および TiN の格子定数は、いずれも超微粒子組成に関係なくほぼ一定の値(Fe: $a=0.287$ nm, TiN: $a=0.424$ nm)を示している。なおここで、上記 Fe の格子定数は、JCPDS のデータ($a=0.28644$ nm)よりも若干大きい値を示しているが、その原因は Fe 中への Ti および N の固溶⁽¹⁰⁾に基づくものと考えられる。一方、TiN の格子定数は、JCPDS のデータ($a=0.4240$ nm)と良好な一致を示している。このことは、この TiN 相がほぼ完全な化学量論的組成を有しており、しかも TiN 中への Fe の固溶量が極めて少ないことを示すものと考えられる。

(2) Ni-TiN 系

Ni-Ti 系合金より得られた超微粒子は、上記 Fe-Ti 系合金の場合と同様に、母合金の Ti 濃度が約 40 at%Ti 以下ではいずれも Ni の単相であるが、約 50 at%Ti 以上になると TiN 相が出現し、その回折線強度は母合金の Ti 濃度の増加とともに増大する傾向を示した。なお、Ti 濃度が約 50 at%Ti 以上の母合金から得られた超微粒子中には、微弱ではあるが Ni_3Ti 相に相当する回折線(202)が検出された。この Ni_3Ti 相が Ni-TiN 系複合超微粒子(後述)の

Fig. 1 Lattice constants of Fe and TiN phases as a function of TiN content of the Fe-TiN UFP.

Fig. 2 Lattice constants of Ni and TiN phases as a function of TiN content of the Ni-TiN UFP.

Ni と TiN の結合界面あるいは Ni 粒子内部に形成されているものか, Ni_3Ti 組成の超微粒子として存在するのか, 本実験では明らかにすることができなかった。

Fig. 2 には, 上記 Ni および TiN の格子定数と超微粒子中の TiN 組成との関係を示した。これに見られるように, TiN の格子定数は超微粒子組成に関わらずほぼ一定の値 ($a=0.424$ nm) を示している。一方, Ni の格子定数は超微粒子中の TiN 濃度が約 15 mol% 付近までは TiN 濃度の増加とともに増大するが, それ以降はほぼ一定の値 ($a=0.355$ nm) を示している。なお, Ni の格子定数の増大が TiN の固溶に基づくものと仮定し, Vegard の法則から $a=0.355$ nm に相当する TiN の固溶量を算出すると約 4 mol% となる。この値は, 三谷ら⁽¹¹⁾ が Ni-TiN 系焼結体の作製時に測定した Ni 中への TiN の最大固溶量 (4.8 mol%) とほぼ一致している。

(3) Co-TiN 系

本系超微粒子は, 母合金の Ti 濃度が約 40 at% Ti 付近までは βCo 単相であり, TiN 相は母合金の Ti 濃度が約 50 at% 以上で出現し, その回折線強度は母合金の Ti 濃度の増加とともに増大している。また, 母合金の Ti 濃度が約 50 at% 以上の場合, わずかではあるが超微粒子中に Co_2Ti 相の存在が認められた。

Fig. 3 は, Co-TiN 系超微粒子中の βCo および TiN の格子定数と超微粒子の TiN 濃度との関係を示したものである。 βCo および TiN の格子定数は, いずれも超微粒子

Fig. 3 Lattice constants of Co and TiN phases as a function of TiN content of the Co-TiN UFP.

組成によらず大略一定の値(βCo : $a=0.355$ nm, TiN: $a=0.424$ nm)を示している. また, この βCo の格子定数は, JCPDS のデータ($a=0.3544$ nm)よりもわずかに大きく, βCo 中への Ti, N の固溶が示唆される. なお, Vegard の法則が成立するとすれば, 上記 βCo 中への TiN の固溶量は約 0.76 mol% と推定される.

2. 超微粒子の組成

Fig. 4~6 に, Fe-Ti 系, Ni-Ti 系および Co-Ti 系の各 2 元合金より作製した超微粒子の TiN 濃度と母合金の Ti 濃度との関係を示した. なお, これら超微粒子中の TiN 濃度は, エネルギ分散型分析電子顕微鏡による Ti の分析値を基に, その Ti がすべて TiN を形成しているものと仮定して算出した.

これらの図に見られるように, 各 Me-Ti 系 2 元合金 (Me は Fe, Ni, Co) より作製された超微粒子の TiN 濃度

Fig. 4 Relation between TiN content of Fe-TiN UFP and Ti content of the Fe-Ti parent alloy.

Fig. 5 Relation between TiN content of Ni-TiN UFP and Ti content of the Ni-Ti parent alloy.

Fig. 6 Relation between TiN content of Co-TiN UFP and Ti content of the Co-Ti parent alloy.

は, 母合金の Ti 濃度の増加とともに増大するが, いずれも母合金の Ti 濃度に対して著しく負に偏倚する傾向を示している. この原因は, これら各 2 元合金溶体中の Ti の活量がいずれも大きく負に偏倚する⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾ことと関連するものと考えられるが, その点については次章で考察する.

なお, X 線回折において, Me-Ti 系 2 元合金の Ti 濃度が約 30 at% (Ti-Fe 系) あるいは 40 at% (Ni-Ti 系および Co-Ti 系) 以下の母合金から作製された超微粒子中には TiN 相の存在が検出されなかったが, この母合金組成に対応する超微粒子中の TiN 濃度はそれぞれ約 4 mol% (Fe-TiN 系), 約 5 mol% (Ni-TiN 系) および約 4 mol% (Co-TiN 系) であった.

3. 超微粒子の形態

Fig. 7~9 に, 種々の Me-Ti 合金より作製した Me-TiN 系超微粒子中に見られる典型的な複合超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示した. 写真に見られるように, Me-TiN 系超微粒子中に観察される複合超微粒子には, 角柱

Fig. 7 Typical morphologies of composite Fe-TiN UFP obtained from 79.5 at% Ti-Fe parent alloy.

状粒子の両端面に半球状の粒子が結合した亜鈴状粒子や立方体粒子の各面に半球状粒子が結合したサイコロ状粒子、さらには立方体粒子の一面にのみ半球状粒子が結合した粒

Fig. 8 Typical morphologies of composite Ni-TiN UFP obtained from 80.0 at% Ni-Ti parent alloy.

Fig. 9 Typical morphologies of composite Co-TiN UFP obtained from 79.9 at% Ti-Co parent alloy.

子(亜鈴状粒子とサイコロ状粒子の中間体あるいはそれら粒子の前駆体と考えられる)など、特異な形態を有する粒子が見出された。なお、サイコロ状複合超微粒子は、Ni-TiN 系超微粒子中には少なく、Fe-TiN 系および Co-TiN 系超微粒子中に多く観察された。Me-TiN 系超微粒子中にはこのほか、球形や立方体形等の粒子が存在するが、それぞれ前者は金属 Me、後者は TiN であることが電子線回折によって確認された。また、超微粒子中に複合超微粒子が観察される母合金組成は、いずれの合金系においても Ti 濃度が約 50 at% 以上であり、その割合は母合金の Ti 濃度の増大とともに増加する傾向を示した。

Fig. 10 は、Fe-Ti 系合金(79.5 at% Ti-Fe)より作製した亜鈴状複合超微粒子の中央部(a)および半球状端部(b)をエネルギー分散型分析電子顕微鏡により点分析した結果を示す。ビームの拡がりや回り込みのため、両部から Ti および Fe のスペクトルが観察されるが、その強度比からすれば、亜鈴状粒子の中央部が TiN、両端の半球部が Fe であると推定される。なお、両部から検出される Cu のスペクトルは、試料支持用として使用した Cu メッシュに起因するものである。分析電子顕微鏡の分解能の関係上、サイコロ状複合超微粒子については組成の確認ができなかったが、単独粒子としての金属 Me が球形、TiN が立方体形を示すことよりすれば、サイコロ状粒子における立方体部が TiN、半球部が金属 Me であると推定される。

4. 超微粒子の比表面積

Fig. 11~13 に、Fe-TiN 系、Ni-TiN 系および Co-TiN 系超微粒子の比表面積と超微粒子組成の関係を示す。これらの図に見られるように、Fe-TiN 系、Ni-TiN 系および Co-TiN 系の超微粒子における各純金属(Fe, Ni および Co)の比表面積は、それぞれ 2.2, 2.4 および $2.2 \times 10^4 \text{ m}^2/$

Fig. 10 Energy dispersive X-ray analysis of composite Fe-TiN UFP.

Fig. 11 Specific surface area of Fe-TiN UFP as a function of TiN content of the Fe-TiN UFP.

Fig. 13 Specific surface area of Co-TiN UFP as a function of TiN content of the Co-TiN UFP.

Fig. 12 Specific surface area of Ni-TiN UFP as a function of TiN content of the Ni-TiN UFP.

kg であるが、いずれも超微粒子中の TiN 濃度の増加とともに急激に低下し、ある TiN 濃度において極小値を示した後、100 mol% TiN (約 $3 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$) に向かって再び増大する傾向を示している。なお、この極小値に対応する超微粒子中の TiN 濃度は、Fe-TiN 系では約 15~20 mol% TiN (約 $1.4 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$)、Ni-TiN 系では約 20 mol% TiN (約 $1.2 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$)、Co-TiN 系では約 10 mol% TiN (約 $1.6 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$) 付近であるが、この値はこれら超微粒子中に複合超微粒子が観察され始める TiN 濃度にはほぼ対応している。

このことは、Me-TiN 系超微粒子が単なる Me 超微粒子

と TiN 超微粒子の混合物ではなく、上記の写真にも見られたように、複合超微粒子を形成することと関連するものと考えられる。

IV. 考 察

1. 「活性プラズマ-金属」反応における見掛けの蒸気組成

平衡論的測定によれば、本実験に使用した Fe-Ti 系、Ni-Ti 系および Co-Ti 系 2 元合金(溶体)中の Ti の活量は、いずれも Raoult の法則から大きく負に偏倚することが知られている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。また、本実験で得られた Me-TiN 系超微粒子の TiN 濃度は、いずれも母合金の Ti 濃度から著しく負に偏倚することが見出された。これらのことは、本法における熔融金属の蒸発過程が熔融金属の活量とある種の相関関係を有することを示唆するものと考えられる。

しかしながら、本実験で得られる超微粒子が Ti の窒化物を含むことや、実際のアークプラズマ溶解時における熔融金属の温度が雰囲気組成、プラズマの発生条件、合金組成などによって著しく変化するとともに、熔融金属の温度分布が著しく不均一であること、さらには熔融金属の蒸発過程が動力学的要素が強いことなどよりすれば、超微粒子組成(蒸気組成)に対して平衡論的な活量のデータをそのまま適用できないことも予想される。

そこで、本法における Fe-Ti 系、Ni-Ti 系および Co-Ti 系 2 元合金の見掛けの蒸気組成についての知見を得るために、これら各 2 元合金を 50% H_2 -Ar 雰囲気中でアークプラズマ溶解して蒸発・凝縮させることにより Me-Ti 系の合金超微粒子を作製し、その超微粒子組成と母合金組成の関係について調査した。なお、この Me-Ti 系合金超微

粒子の作製は、Me-TiN 系超微粒子の作製条件とはほぼ同一の条件で行なった。

Fig. 14~16 には、それぞれ Fe-Ti 系、Ni-Ti 系および Co-Ti 系合金より作製した超微粒子の組成と母合金組成の関係を示す。なお、図中の破線は平衡論的な活量のデータを基に算出した蒸気相の Ti 濃度と母合金の Ti 濃度との関係を示したものである。

これらの図より、Me-Ti 系合金超微粒子の Ti 濃度は、Me-TiN 系超微粒子の場合と同様に、いずれも母合金の Ti 濃度から著しく負に偏倚しており、その挙動は Me-TiN 系超微粒子の組成変化と極めて良好な対応を示していることがわかる。このことは、Me-TiN 系超微粒子の組成は、主としてこのような見掛けの蒸気組成に支配されていることを示すと同時に N_2-H_2 プラズマおよび H_2 プラズマ溶解時における熔融金属の蒸発過程が類似していること

Fig. 14 Apparent vapor composition of Fe-Ti binary alloys at a hydrogen-arc melting ("hydrogen plasma-metal" reaction).

Fig. 15 Apparent vapor composition of Ni-Ti binary alloys at a hydrogen-arc melting ("hydrogen plasma-metal" reaction).

Fig. 16 Apparent vapor composition of Co-Ti binary alloys at a hydrogen-arc melting ("hydrogen plasma-metal" reaction).

を示唆するものと考えられる。すなわち、 N_2-H_2 プラズマ溶解時に生成する TiN 超微粒子は、熔融金属から直接 TiN 分子が蒸発するのではなく、まず熔融金属から Ti の蒸気が発生し、その蒸気が気相中で窒素と反応して TiN を形成するものと考えられる (TiN からの蒸発においても、まず Ti の蒸気が発生し、その蒸気が気相中で窒素と反応して TiN を形成することが報告されている⁽¹⁵⁾)。

なお、Fig. 14~16 に見られるように、平衡蒸気組成の計算値もまた本法における超微粒子組成と比較的良好な相関関係を有している。このことは、平衡論的な活量のデータから本法における超微粒子組成をある程度推定できることを示唆するものである。

2. 超微粒子の粒径

本法における超微粒子の粒径およびその分布幅は、製造装置の構造や雰囲気組成・圧力・流速、アークプラズマの発生条件などの外的因子とともに、融点や超微粒子発生速度等、対象とする物質の種類によって決定される内的因子により大きな影響を受ける⁽⁵⁾⁽¹⁶⁾。この原因は、主として蒸発原子の凝縮によって生成する 1 次粒子径およびその 1 次粒子同士の衝突・合体による 2 次粒子の生成過程がこれら因子によって影響を受けるためと考えられる。ここでとくに、外的因子が同一の場合には、対象とする物質の融点が低く超微粒子発生速度が大きい程 2 次粒子の生成が促進され、超微粒子径が増大することになる。

Fig. 11~13 に示したように、本実験で得られた Me-TiN 系超微粒子の比表面積は、いずれもある TiN 濃度付近で極小値を示す。言い換えれば、粒径が最大値を示すことが見出された。このような粒径増大の原因の一つとして超微粒子発生速度の増大が考えられるが、Me-Ti 系 2 元合金からの超微粒子発生速度は大略母合金の Ti 濃度の増加とともに低下する傾向を示し(超微粒子捕集量からの推

定), 上記 TiN 組成付近において超微粒子発生速度の増大は認められなかった. 一方, Fe-Ti 系, Ni-Ti 系および Co-Ti 系 2 元合金は, いずれも上記 TiN 濃度に対応する Ti 濃度付近 [それぞれ 16 at%Ti-Fe(1613 K), 24.5 at%Ti-Ni(1215 K) および 22 at%Ti-Co(1408 K)]⁽¹⁷⁾ に共晶点を有している. したがって, 気相中にこのような組成近傍の超微粒子(1 次粒子)が形成された場合, 衝突・合体による 2 次粒子の生成が促進されるものと推定される. しかしながら, これら合金系には上記以外にも融点の低い共晶点を有している [71 at%Ti-Fe(1358 K), 61.5 at%Ni-Ti(1391 K), 85 at%Ti-Ni(1577 K), 76 at%Ti-Co(1298 K)]⁽¹⁷⁾ にも関わらず, それらの共晶点に対応する TiN 組成付近で比表面積の低下が認められなかった. このことは, 上記比表面積の低下が Me-Ti-(N) 合金の融点の低下(2 次粒子の生成促進)にのみ依存しているのではなく, 他の要因によっても影響されていることを示すものと考えられる.

先に述べたように, 上記比表面積が極小となる TiN 組成は, いずれも Me-TiN 系微粒子中に複合超微粒子が観察され始める TiN 濃度とほぼ一致しており, 両者の間に何らかの関連があるものと推定される. そこで, この問題を蒸気の凝縮過程の面から検討する.

いまここで, 窒素雰囲気中に熔融金属から Me, Ti の蒸気が同時に発生したとする. この Ti 蒸気は, 窒素との親和力が強くかつその反応生成物である TiN は Me や Ti の融点(Fe: 1808 K, Ni: 1728 K, Co: 1765 K, Ti: 2073 K)⁽¹⁸⁾ よりもはるかに高い融点(分解温度: 約 3223 K)⁽¹⁸⁾ を有するため, Me の蒸気が安定な温度においても, 一部は窒素と反応して気相中に TiN(固相)を晶出するものと考えられる. 周知のように, 気相中における粒子の生成・成長は, 均一核生成によるよりも不均一核生成による方が著しく容易に進行する. したがって, 気相中に TiN の微小核が生成したとすると, 残りの Me, Ti 蒸気はその核を中心にして容易に凝縮・成長するようになる. その結果, TiN の微小核が存在しない場合に比べ, 最終的な粒子径は増大することになる.

なおこの観点よりすれば, 比表面積が極小値を示す TiN 濃度以下の組成において比表面積が増大する原因は, Ti の蒸発量の低下にともない不均一核生成の起点となる TiN 核が減少するとともに Me の蒸発量が増大した結果, Me 蒸気の過飽和度が増大し多数の微小核が同時に発生したためと考えられる. また, 比表面積が極小値となる TiN 濃度以上の組成において比表面積が増大する原因は, Ti の蒸気濃度の増大にともない TiN 核の数が増大し, 個々の粒子の成長に必要な Me, Ti 量が相対的に減少したためと考えられる.

3. 複合超微粒子の生成機構

3.(3)節に示した透過電子顕微鏡写真に見られるように, 本実験で得られた Me-TiN 系超微粒子中には, Me と

TiN が垂鈴状あるいはサイコロ状に結合した複合超微粒子の生成することが見出された. ここでとくに垂鈴状粒子は, TiN が主として四角形の断面を維持したまま細長く成長し, しかもその両端(片端の場合も認められた)に半球状の Me が結合している. 金属 Ti を N_2-H_2 混合ガスプラズマ溶解することにより作製された TiN 超微粒子は, 通常, 立方体や三角錐あるいは菱形十二面体等の形状を示しており⁽¹⁹⁾, 上記垂鈴状粒子に見られるような角柱状粒子の生成は観察されていない. このことは, 垂鈴状粒子における TiN の成長過程に対し, その端部に結合した Me の存在が重要な役割を果たしていることを示すものと考えられる.

ところで, CVD により作製された TiN ウィスカでは, 四角形あるいは八角形の断面をもった結晶の生成することが知られている. また, このようなウィスカが VLS 機構によって成長する際には, ウィスカの先端にウィスカ成分を含む低融点の溶融体(共晶等)が形成されることが重要であり, 前述の TiN ウィスカの場合, Ni はその成長に対して顕著な効果を有している⁽²⁰⁾⁽²¹⁾.

前節で述べたように, 本実験に使用した Me-Ti 系 2 元合金には, いずれもそれら純金属の融点や TiN の分解温度よりもはるかに低融点の共晶組成が存在する. また, TiN 粒子が角柱状を呈し, しかもその端部に半球状 Me 粒子が結合している等の形態の類似性から見て, Me-TiN 系垂鈴状複合超微粒子は TiN ウィスカの生成機構(VLS 機構)と類似した機構によって形成されたものと推定される. なお, 本法のような超微粒子の生成においては, 蒸気の凝縮・冷却過程が極めて急速に生じるため, 気相から凝縮粒子中への溶質(Ti)の連続的な供給はほとんど無視できるものと考えられる. したがって, ある時点で凝縮した粒子それ自身の保有する溶質の晶出によってのみ粒子が成長することになり(LS機構), その成長過程は次のように進行するものと考えられる.

[I] 溶融合金から雰囲気中に Me および Ti が強制蒸発する.

[II] この蒸発した Ti 蒸気の一部が気相中の窒素と反応して TiN の微小粒子(～晶芽)を形成する.

[III-(a)] この TiN の微小粒子を核として, 残余の Me, Ti および 窒素が Me-Ti-N 合金(液相)として付着・成長する.

[IV-(a)] この付着・成長した Me-Ti-N 合金は, 合金中の Ti および N を TiN 核上に TiN として晶出しつつ冷却し液相の Me 濃度は次第に増大する. なお, TiN の成長とともに, 液相は外側へ押しやられる.

[V-(a)] 粒子の温度が残存する液相の凝固点以下に達すると, その液相は TiN に結合したまま凝固し, 複合超微粒子を形成する.

Fig. 17 は, このような垂鈴状複合超微粒子の生成過程を模式的に表わしたものである.

Fig. 17 Schematic model of formation mechanism of composite Me-TiN UFP.

なお、サイコロ状粒子の生成過程の模式図を Fig. 17 中に合わせて記載した。同図に示したように、サイコロ状複合超微粒子の形成過程には、

- ① 上記 [III-(a)] の過程で生成した粒子の TiN 核が等方的に成長 [IV-(b)] する場合と、
- ② 気相中で比較的大きく成長した TiN 粒子に Me-Ti-N (液相) が付着 [III-(b)] し、そのまま凝固する場合 (亜鈴状粒子の前駆体と見做すこともできる)、

の両者が考えられる。サイコロ状複合超微粒子の形成に対し、このいずれの過程が支配的であるか本実験結果からは明らかではないが、比較的小さな半球状の Me 粒子が点在して結合しているようなサイコロ状複合超微粒子 (Fig. 7 右側写真参照) は、上記②の過程で形成された可能性が高いものと考えられる。

また、Me-TiN 系複合超微粒子において、Me 相が TiN 結晶上を全面被覆せず、半球状等の形状で結合しているのは、熔融 Me-TiN (固体) 間の濡れ性が比較的小さい (例えば、Ni-TiN および Co-TiN 間の接触角はそれぞれ 113 度および 84 度)⁽²²⁾ ことによるものと推定される。

以上、Me-TiN 系複合超微粒子の生成機構について、その形態的特徴から定性的に考察したが、このような Me-TiN 系複合超微粒子の形成には、気相中に形成される熔融 Me-Ti-N 合金粒子の温度や初期 Ti, N 濃度、Me-Ti(-N) 間の相互作用、熔融 Me-Ti-N 合金中の Ti, N の拡散速度、さらには熔融 Me-Ti-N 合金の粘性や粒子の冷却過程等、種々の物理化学的因子が関与しているものと考えられ、今後更に検討する必要があるものと考えられる。

V. 結 言

金属-セラミックス系複合超微粒子の創製を目的に、「活性プラズマ-金属」反応法により各種の Fe-TiN 系、Ni-TiN 系および Co-TiN 系超微粒子を作製するとともに、得られた超微粒子の諸性質を調査し、次の結果を得た。

(1) Fe-Ti 系、Ni-Ti 系および Co-Ti 系の各 2 元合金から得られる超微粒子は、いずれも母合金の Ti 濃度が約 30~40 at% 付近までは各金属の単相 (それぞれ、 α -Fe, Ni および β -Co) であるが、母合金の Ti 濃度が約 40~50 at% 以上になると TiN 相が出現し、母合金の Ti 濃度の増加とともに増大する傾向を示した。なお、Ni-Ti 系および Co-Ti 系の場合、TiN 相の出現とともに、わずかではあるが Ni_3Ti 相および Co_2Ti 相の存在がそれぞれ検出された。

(2) これら各 Me-Ti 系 2 元合金より作製した超微粒子の TiN 濃度は、いずれも母合金の Ti 濃度から著しく負に偏倚することが判明した。

(3) 「水素プラズマ-金属」反応によって得られた Me-Ti 系 2 元合金の見掛けの蒸気組成 (超微粒子組成) の母合金組成からの偏倚は、上記 Me-TiN 系超微粒子組成と良好な対応を示し、両者における合金元素の蒸発過程がほぼ同一の機構によって生じるものと推定された。

(4) Me-TiN 系超微粒子の比表面積は、いずれも超微粒子中に TiN 相が出現し始める組成付近で極小値を示したが、この原因を不均一核生成に基づく粒子成長現象の面より検討した。

(5) 各 Me-Ti 系 2 元合金において, 母合金組成が約 50 at%Ti-Me 以上から得られた超微粒子中には, TiN 超微粒子に Me 超微粒子が結合した亜鈴状あるいはサイコロ状の形態を有する複合超微粒子が生成することが見出され, その生成割合は超微粒子中の TiN 濃度の増大とともに増加する傾向が認められた。

(6) このような Me-TiN 系複合超微粒子は, 気相中で形成された TiN の微小粒子を核として Me-Ti-N 合金(液相)が付着・成長・凝固することによって生成するものと推定され, その複合超微粒子生成機構のモデル(一種の LS 機構)を提案した。

この研究の一部は, 科学技術振興調整費研究「超高温の発生・計測・利用技術に関する研究」によって行なわれたものであり, 研究遂行にご協力頂いた関係各位に謝意を表します。また, 超微粒子の組成分析, 構造解析にあたりご協力を頂いた当研究所計測解析研究部 小川一行技官ならびに土肥春夫技官に謝意を表します。

文 献

- (1) C. Kaito: Jpn. J. Appl. Phys., **22**(1983), L432.
- (2) 堀内千尋: フィジクス, **60**(1986), 287.
- (3) 小田正明, 洲田英嗣, 林 豊治: 応物, **56**(1987), 395.
- (4) 川俣進一, 浜田浩一, 井上泰宣, 田中紘一: 日本金

属学会講演概要, (1988・4月), 113.

- (5) 大野 悟, 宇田雅廣: 日本金属学会誌, **48**(1984), 640.
- (6) 宇田雅廣, 大野 悟: 日化誌, **1984**, 862.
- (7) 宇田雅廣, 大野 悟: 表面科学, **5**(1984), 426.
- (8) 大野 悟, 宇田雅廣: 日本金属学会講演概要, (1986・10月), 570.
- (9) 大野 悟, 宇田雅廣: 日本金属学会講演概要, (1987・4月), 162.
- (10) W. B. Pearson: *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, (1958).
- (11) 三谷裕康, 永井 宏, 福原幹夫: 日本金属学会誌, **42**(1978), 582.
- (12) S. Wagner and G. R. St. Pierre: Met. Trans., **5**(1974), 887.
- (13) R. M. German and G. R. St. Pierre: Met. Trans., **3**(1972), 2819.
- (14) 植田幸富, 西 隆之, 大石敏雄, 小野勝敏: 日本金属学会誌, **50**(1986), 1081.
- (15) M. Hoch, D. P. Dingley and H. L. Johnston: J. Amer. Chem. Soc., **77**(1955), 304.
- (16) 奥山秀男, 大野 悟, 本間一広, 尾澤正也, 宇田雅廣: 高温学会誌, **15**(1989), 143.
- (17) M. Hansen: *Constitution of binary alloys*, McGraw Hill, (1958).
- (18) 日本化学会編: 化学便覧基礎編 I, 丸善, (1966).
- (19) 本間一広, 奥山秀男, 大野 悟, 宇田雅廣: 高温学会誌, **13**(1987), 199.
- (20) 萩村 厚, 玉利信幸, 加藤昭夫: 日化誌, **1979**, 49.
- (21) A. Kato and N. Tamari: J. Cryst. Growth, **49**(1980), 199.
- (22) G. A. Yasinskaya: Poroshkovaya Metall. [Translated], **43**(1966), 53.