メカノフュージョンによる Cu-Al₂O₃ 複合粉の生成に対する真空雰囲気の影響

加賀 寿^{☆1}, 田谷 嘉浩^{☆1}
片山 博^{☆2}, 濱口 由和^{☆2}

^{☆1} 北海道立工業技術センター, 〒041 函館市桔梗町379番地.

^{☆2} 室蘭工業大学, 〒050 室蘭市水元町27-1.

Effects of Vacuum Atmosphere on the Formation of Cu-Al₂O₃ Composite Particles by Mechanofusion

Hisashi Kaga^{☆1}, Yoshihiro Taya^{☆1}
Hiroshi Katayama^{☆2} and Yoshikazu Hamaguchi^{☆2}

^{☆1} Hokkaido Industrial Technology Center, 379 Kikyo-cho, Hakodate 041.

^{☆2} Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran 050.

Received August 3, 1992

Using the vacuum mechanofusion apparatus which has been reported, we tried to coat Al₂O₃ core particles with Cu covering particles. Mechanofusion in air and low vacuum induced lower degree of coating promotion, while the mechanofusion in high vacuum and Ar atmosphere gave a higher yield. That is to say, the yield of composite particle was enhanced by decreasing the partial pressure of O₂ in the atmosphere. AES analysis for the Cu covering layer of the composite particles showed that the content and the enriched depth of oxygen in the Cu covering layer increased as the pressure of the atmosphere became higher.

1 緒 言

最近の新素材作製の原料として複合粉を用いることが多い¹⁾. この複合粉の作製にメカノケミカル反応を応用した複合化プロセスが注目されている. これらプロセスの中でもメカノフュージョン法は, 材料に対する汎用性と新しい特性が付与できるなどの観点から, その複合化に関する研究が積極的に進められている²⁻⁴⁾.

しかし, メカノフュージョン中に粉体の粒子表面が, 著しく高温になると報告されているにもかかわらず⁵⁾, メカノフュージョンの雰囲気の影響に関する研究がほとんど行われていないのが現状である. このような背景のもと, 筆者等は, 5.3×10^{-5} Pa

オーダの高真空保持可能な真空メカノフュージョン装置を開発した. この装置を用い核粒子 Cu と付着粒子 Al₂O₃, またはこの逆の組合せの粒子についての複合化試験を行い, 粒子の複合化に対し, 真空の効果がきわめて大きいことを明らかにした^{6, 7)}. この複合化促進に対する真空雰囲気の影響についてはその作用が明らかでないばかりか, メカノフュージョン雰囲気との関連での複合粒子の表面特性についてもほとんど明らかにされていない.

本報では表面特性分析の容易な核粒子 Al₂O₃, 付着粒子 Cu についての複合化試験を行った. 複合粒子の極表層の成分分析ならびに真空, Ar ならびに水素雰囲気下での複合化挙動の解析より真空の役割

について調べた。

2 実験方法

メカノフュージョン装置の詳細は前報^{6,7)}に報告したとおりである。固定のインナーピースと回転するケーシング等から構成され、このケーシング内部を直接真空排気する。稼働中 10^{-2} Pa オーダの高真空保持が可能である。複合化に用いた原料粉は核粒子として平均粒子径 $45\ \mu\text{m}$ 球形 Al₂O₃ 粉と、付着粒子として平均粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$ 粒状 Cu 粉である。これらの 10 wt% Cu-Al₂O₃ 混合粉 100 g をケーシング内に装入し、 1.0×10^5 Pa、 5.3×10^2 Pa、 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。この他に粉体を装入し、所定圧力に到達後、Ar または水素ガス置換雰囲気中で所定圧力とし、メカノフュージョンを行い、その複合化挙動から真空の役割について検討した。メカノフュージョン条件としてはケーシングの回転速度 800 rpm、メカノフュージョン時間 3.6 ks、Al₂O₃ に対する Cu の配合率を 10 wt% とした。

メカノフュージョン後の複合粉について島津（株）製マイクロソープ II 2300 を用い、BET 1 点法により比表面積を求め、複合化の促進度合について評価した。複合粒子の極表層の成分分析を日本電子（株）オージェ分析装置 JAMP-700 により行った。

3 実験結果および考察

3.1 雰囲気の影響

メカノフュージョンの雰囲気圧力に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 Fig.1 に示す。Fig.1 は 10 wt% Cu-Al₂O₃、3.6 ks メカノフュージョン後の結果であり、図中○印は真空雰囲気、●印は Ar 雰囲気の結果をそれぞれ示す。インナーピースの粉体と接する表面より 5 mm 深さ位置のインナーピース温度は雰囲気圧力の上昇とともに低下の傾向にある。Ar 雰囲気下の方が 5.3×10^{-2} Pa の高真空の場合を除いて若干ではあるが高温となっている。しかし、先の核粒子 Cu、付着粒子 Al₂O₃Cu の場合において 5.3×10^{-2} Pa と 1.0×10^5 Pa の間でインナーピース温度が約 100 K の差があるのに比べると^{6,8)}、その雰囲気圧力による差は非常に小さい。○印の真空雰囲気では

Fig.1 Effect of the pressure of the atmosphere on BET specific surface area and inner piece temperature.

は雰囲気圧力の上昇とともに比表面積が増加し、複合化が起りづらくなっている。一方●印の Ar 雰囲気中では圧力上昇にもなう BET 比表面積の増加度合は極端に低下している。BET 比表面積は高真空の 5.3×10^{-2} Pa では真空雰囲気と Ar 雰囲気との差はないが、圧力の上昇とともにその差が広がっている。すなわち、 5.3×10^2 Pa の低真空ならびに 1.0×10^5 Pa の大気圧下では Ar 雰囲気により、複合化が著しく促進されることがわかる。その複合化促進に対する Ar 雰囲気の効果は 5.3×10^2 Pa の低圧力（高真空）では全く認められないが、それ以上では雰囲気圧力が高いほどその効果は大きい。

このように Ar 雰囲気の効果は前報⁸⁾の付着粒子 Al₂O₃、核粒子 Cu の結果と全く同じ傾向を示す。高圧力下での Ar 雰囲気の効果は本研究の付着粒子 Cu の方が大きかった。しかし、その理由は明らかでない。 1.0×10^5 Pa（大気中）のメカノフュージョン複合粉は黒褐色を呈しているのに対し、同一雰囲気圧力の Ar 雰囲気下におけるメカノフュージョン後の複合粉は赤銅色を呈していた。したがって、Ar 雰囲気による複合化促進効果としては酸素分圧低下の効果と対応づけられる。複合化の促進に対し Cu の酸化が重要な役割を果たすと考えられる。高真空下では Ar 雰囲気の効果は認められない理由として、 5.3×10^{-2} Pa で複合化を阻害するほどの

酸化が起らないか、または Ar ガス中の不純物酸素により Ar 中の酸素分圧の低下が起らない等が考えられる。

このように Cu の酸化が重要なことから、雰囲気圧力 5.3×10^2 Pa の真空、アルゴン、水素ガス雰囲気下でのメカノフュージョン処理後の複合粉の SEM 観察結果を Fig.2 に示す。Fig.2 (a) の真空雰囲気では、複合化初期過程の粒状 Cu 部分が観察される。Ar 雰囲気 (b) では Cu の被覆面積も多くなり、平滑化が進み複合化が促進している状況を示す。

Fig.2 SEM surface micrographs of a composite particle. (3.6ks , $5.3 \times 10^2\text{Pa}$)
(a) Vacuum, (b) Argon, (c) Hydrogen

水素雰囲気 (c) では凹凸が小さくなり平滑化が一段と進むとともに被覆面積が増大し、(b) と比較しさらに複合化が促進されている様相を示す。前述のように Ar 置換を酸素分圧という観点からとらえるなら、Ar 雰囲気 Fig.2 (b) は、真空雰囲気 (a) より酸素分圧が少なく複合化が進んでいる。水素雰囲気 (c) では、酸素分圧の低下以外にも水素の還元作用が加わり、さらに強固な複合化が起ったと考えられる。複合化促進に対する真空の効果としては、酸化防止作用が重要と考えられる。

Cu の酸化により Cu 同志の接合および核粒子 Al_2O_3 との接合が Cu の酸化物を介することにより阻害されるため、強固な被覆層が形成されないと考えられる。

3.2 複合粒子の表面分析

5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks メカノフュージョン後の複合粉 AES スペクトルを Fig.3 に示す。Fig.3 (a) の矢印の Al の AES ピークに着目し、Ar イオンにてスパッタしつつ、30 sec ごとに分析した結果を (b) に示す。AES 分析の 1 次電子の加速

電圧は 5 kv, スパッタ条件はイオンエネルギー

Fig.3 AES spectra of the composite particle.

(a) Surface spectrum.

(b) Spectra change with sputtering time

3 kv・イオン電流密度 $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、スパッタ速度は SiO_2 から換算し、Cu では $3.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ に相当する。Fig.3 (a) より明らかなように、付着粒子 Cu 以外に O, C, Al が検出される。C は有機系不純物の汚染によると考えられ、この点についてはメカノフュージョン過程のガス分析結果と対応している⁹⁾。Al のピークは核粒子 Al_2O_3 によると考えられ、O のピークはこの Al_2O_3 と Cu 酸化物または Cu 中に含有される O のいずれかの状態を示す。この O については後述するが、 Al_2O_3 による Al ピークについてここで述べる。 Al_2O_3 の検出の理由としては、ビーム径内の Cu 被覆層間での核粒子 Al_2O_3 の現出部からの Al の検出と Cu 被覆層内に Al_2O_3 が混在している 2 点が考えられる。しかし、前者の理由については Fig.3 (b) のスパッターリング時間 0 ~ 30 s の間で Al ピークが現出するが、その後スパッターリング時間の増加とともに Al ピークが検出されなくなり、再びスパッタ

ーリング時間 390 s 以上で Al のピークが現れるという実験結果から判断して否定的と考えられる。Fig.3 の結果は、この Al の検出源について考察するためスパッターリング途中 Al が検出されないデータを示したものである。この他の同種データについては Ar イオンスパッターリング中 Al の消失するデータは少なかった。Fig.3 (b) の長時間スパッタ後の Al のピーク位置が高エネルギー側にシフトしているのは、ケミカルシフトではなくチャージアップによる。

長時間スパッタの場合に検出される Al₂O₃ は、核粒子の Al₂O₃ によることは明らかである。しかし、Cu 層中に Al₂O₃ が検出されたという点は複合化プロセスを検討する上から、さらに複合粒子の特性を考える上でも非常に興味深い現象である。この Al₂O₃ の Cu への混入のメカニズムについては明らかではないが、メカノフュージョン中に核粒子 Al₂O₃ 粒子間での摩擦、Al₂O₃ 粒子と Cu 粒子間の摩擦等により発生した Al₂O₃ 摩耗粉が、Cu に混入したものと考えられる。複合化の初期過程において、凝着摩耗による Cu の Al₂O₃ への接合、剥離の繰り返しと Al₂O₃ 粒子間の摩耗により発生した摩耗粉を付着粒子 Cu の中に埋込みつつ複合化が促進されたと考えられる。

圧力の異なる条件下にてメカノフュージョンを行い、その複合粉について AES 分析を行った。Fig.3 の結果同様、Ar スパッタを行いつつ深さ方向の分析を行った。Fig.4 (a) は 5.3×10^{-2} Pa, (b) は 1.0×10^5 Pa 下でのメカノフュージョン複合粉についての結果である。Fig.4 (a), (b)ともスパッターリング時間の短い領域、すなわち極表層での O と Al の濃化が認められる。この領域では Cu が低下している。大気圧の (b) に比べ高真空の (a) では O の低下が急激となっている。前述のように O は Cu の酸化物、Cu 中の O と Al₂O₃ からの O との双方が考えられる。Cu 自身に関連した酸素の挙動のみ取り出し、深さ方向の分布を求めることとした。Fig.4 の O 含有量から Al₂O₃ にもなう O 量を減じる必要がある。本報では省略するが、Al₂O₃ にて Al と O との AES ピークの強度比を求め、Al に見合った O を減じることとした。

このようにして求めた複合粉についての酸素量をスパッターリング時間に対しプロットした結果を Fig.5 に示す。スパッターリング時間とともに酸素

量の低下を来し、ある深さ以上でその値は一定となる。しかし、その一定となる深さはメカノフュージョンの雰囲気圧力により異なる。雰囲気圧力が

Fig.4 AES depth profiles of composite particles mechanofused in different pressures.

(a) 5.3×10^{-2} Pa, (b) 1.0×10^5 Pa

Fig.5 Variation of Auger oxygen peak intensity with sputtering time for the composite particles mechanofused in different pressures.

高いほどその一定となる深さは内部にあり、低圧力ほど酸素の濃化の度合は少なく、かつその濃化は極表面層に限定されている。最も高圧力の 1.0×10^5 Pa 大気中処理の複合粉では表面の酸素が高いばかりではなく、酸素が内部まで濃化している状況を示す。

したがって、前節 Fig.1 で述べた真空での複合化促進の影響を酸素分圧で置き換えても良いという考えの妥当性を裏付けている。本報では省略するが、これら複合粉の極表面層の O は CuO の形で存在していることが XPS の結果で確認されている。しかし、Ar イオンのスパッタにより CuO が Cu₂O に変化することから、複合粒子の Cu 内部の O の状態を明らかにするには至っていない。今後さらに解析を要する課題である。

4 結 言

真空メカノフュージョン装置を用いた Al₂O₃ 粒子への Cu の複合化とその複合粉の表面分析に関する実験より以下の知見を得た。

1. 大気および低真空において、複合化の促進に対し Ar 雰囲気の効果はきわめて大きかった。しかし、高真空では Ar 雰囲気の効果はほとんどなかった。
2. 複合粉の表層に酸素が濃化していた。酸素の濃化の度合はメカノフュージョンの雰囲気圧力により異なり、高圧力の大気中では酸素量が高くその濃化深さも大きかった。
3. 複合化促進に対する真空の効果として、酸素分圧の低下が考えられる。すなわち、Cu の酸化防止

が複合化促進に有効との知見を得た。

謝 辞

本研究の推進に当たり御指導、御助言賜りました室蘭工業大学 向井田健一教授、桃野正助教授、信州大学 小西哉助教授ならびに XPS 分析に御協力賜りました工業技術院北海道工業開発試験所矢部勝昌主任研究官ならびに AES 分析に御協力賜りました日本電子(株)長沢勇二主任研究員に心より感謝申し上げます。実験に協力していただいた北海道立工業技術センター材料開発科研究員各位に感謝致します。

文 献

- 1) 渡辺龍三：機能材料，[4] (1988) 51.
- 2) 仙名 保：『粉粒体工学』化学協会編 槇書店，(1987) 160.
- 3) M. Alonso, M. Satoh and K. Miyamoto: Powder Technology, 59 (1989) 45.
- 4) 内藤牧男：粉体と工業，21 (1989) 77.
- 5) 横山藤平：粉碎，[35] (1991) 94.
- 6) 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，37 (1990) 995.
- 7) 加賀 寿，田谷嘉浩，下野 功，片山 博：粉体および粉末冶金，39 (1992) 546.
- 8) 加賀 寿，田谷嘉浩，片山 博，濱口由和：粉体および粉末冶金，39 (1992) 553.