真空メカノフュージョンによる $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 複合粉の作製

加賀 寿^{☆1}, 田谷 嘉浩^{☆1}
下野 功^{☆1}, 片山 博^{☆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.

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ Composite Particles by Vacuum Mechanofusion Process

Hisashi Kaga^{☆1}, Yoshihiro Taya^{☆1}
Isao Shimono^{☆1} and Hiroshi Katayama^{☆2}

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

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

Received September 19, 1991

Using vacuum mechanofusion system developed previously, we coated spherical Al_2O_3 powders of 45 micron diameter with Cu powders of 0.2 micron diameter. The effects of the atmospheric pressure on the mechanofusion behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ particles were discussed on the base of the particle size distribution data and the SEM observation results on the appearance of the mechanofusion particles.

The mechanofusion behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ particles depends on the atmospheric pressure, i.e., the volume percent of Cu composite particles decreases as the pressure become lower. The composite particles mechanofused under the pressure of $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ became dark due to oxydation. At the pressure of $5.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, the composite particles indicated intrinsic Cu metallic color.

I 緒 言

航空・宇宙・化学・機械等のほとんどの産業分野において複合・高機能材料が求められ、これら新素材の作製に複合粉が用いられることが多い。

このような背景から、粉末複合化に関する研究も活発化している。この複合化プロセスには種々の方法があるが、メカノケミカル反応を応用したメカノフュージョン法は、前述の新素材としての用途以外にも磁気特性、誘電特性、触媒特性などメカノフュージョン複合粉の新たな特性の発芽の期待も大きい¹⁾。

しかし、メカノフュージョン中に粉体の極表層は数百度以上になるとされているが²⁾、それにもかかわらず雰囲気の影響に関する研究報告は少ない³⁾。筆者らは前報の核粒子Cu、付着粒子 Al_2O_3 の真空メカノフュージョンに関する研究で、粉末の複合化に対し、真空の効果がきわめて大きいことを明らかにした⁴⁾。

本報では、付着粒子として金属の場合の方がさらに雰囲気の影響が大きいと考えられるので、前述とは逆の核粒子 Al_2O_3 、付着粒子Cuの真空メカノフュージョン試験を行い、複合化におよぼす真空雰囲気

の効果ならびに回転速度等のメカノフュージョン条件の影響について調べた。さらに、これら複合化挙動を先の付着粒子 Al_2O_3 の結果と対比し、検討を加えた。

II 実験方法

試験に用いたメカノフュージョン装置は前報で述べたように粉末装入最大量150ccで、インナーピース、スクレーパー等からなる。ケーシング内は 10^{-2} Pa オーダの圧力で稼働可能であり、メカノフュージョン中の温度はインナーピースの粉体と接する5mm深さ位置の熱電対により連続的に計測した。(以下インナーピース温度と記す)

試験に用いた粉末は核粒子として平均粒径45 μm の(株)マイクロン社製球形 Al_2O_3 粉, 付着粒子として平均粒径0.2 μm の住友金属鉱山(株)社製Cu粉である。これら粉末の外観はPhoto. 1に示すとおりである。

Photo. 1 (a) の Al_2O_3 は微細な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ をプラズマ中で加熱, 球形化したものであり, 表面に凹凸を有し, 微細粉の付着も認められる。この Al_2O_3 粉はX線回折の結果, 主相は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であるが, 一部 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の相が混在する。Photo. 1 (b) のCuの粒子は水素還元法により作製された粒状粉である。

メカノフュージョンの条件としては, ①回転速度: 500~1000rpm, ②処理時間: 0~10.8ks, ③圧力: 5.3×10^{-2} Pa, 5.3×10^2 Pa, 1.0×10^5 Pa (大気中) とした。核粒子 Al_2O_3 に対するCuの配合率を10wt%とし, 混合粉100gをケーシング内に装入し, 前述の③の所定到達圧力まで真空排気後, メカノフュージョンを行った。

Photo.1 SEM micrographs of raw powders used.

(a) Al_2O_3 , (b) Cu

メカノフュージョン後, 粉末を取り出し, 前報同様, MALVERN社製レーザー回折式MASTERSIZER MS20にて粒度分布を測定した。測定に際し, ヘキサメタリン酸ソーダを分散剤として用い, 0.6ks間超音波にて分散させた。

Al_2O_3 粉とCu粉の粒径差による粒度分布の差異を利用し, メカノフュージョン後検出されたCu粉を未複合化粉として,

その体積率を求めた。複合化状況についてSEM観察を行うとともに, 表面の酸化について色彩色差計, XPSによる分析も行った。

III 試験結果および考察

3.1 回転速度の影響

Fig. 1にケーシングの回転速度にともなうインナーピース温度および未複合化粉の体積率の変化を示す。Fig. 1はCuの配合率10wt%, 5.3×10^{-2} Paの真空下にて3.6ksメカノフュージョン後の結果である。未複合化粉の体積率は回転速度により異なり, 回転速度の上昇とともに未複合化粉の体積率は減少している。また, 回転速度の増大にともないインナーピース温度の上昇が認められる。未複合化粉の体積率の減少割合は回転数500~800rpmの間で最も大きく, 800rpm以上ではその減少割合は少ない。

メカノフュージョン前の未複合化粉の体積率は6.0vol%であり, 最も回転数の低い500rpmでも約50%のCuが複合化されている。回転数1000rpm以上ではインナーピースとケーシングへのCuの付着が著しく多くなり, メカノフュージョン処理が困難となった。この理由としては, 1000rpmではインナーピースならびにケーシングへの付着が激しく, 複合化に消費される以外に過度な力が作用したものと判断される。

Fig.1 Variation of inner piece temperature and volume percent of uncomposite particles with rotation speed of casing.

(10wt%Cu, 5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

回転速度の上昇にともない接線方向ならびに径方向の応

力が直線的に増加するとの測定結果がYokoyama等により報告されている⁵⁾。仙名は回転スピードの上昇により剪断速度が増加するとしている⁶⁾。このように回転速度は力学的条件と直接関係する因子である。また、丹野等はメカノフュージョン中にインナーピースとケーシング間で粉体に圧縮・回転・摩擦作用が働き、複合化が起こるとしている⁷⁾。

回転速度の増大とともに、粉体間の圧縮・剪断応力は増大する。その結果、力を受けた状態で粉体が回転運動を行うため摩擦が大きくなり、温度上昇を来す。回転速度が大きすぎるとインナーピースとケーシング間で過度な圧縮・剪断応力が発生し、結果として Al_2O_3 粒子へのCu粒子の付着の他にSUS304ステンレス鋼製インナーピースおよびケーシングへのCu粒子の付着を来す。

最適な複合化の促進のためには、圧縮・摩擦・回転等の最適条件の組み合わせが存在すると考えられる。その条件の1つに回転速度がある。また、Fig. 1のインナーピース温度の上昇度合は前報⁴⁾の核粒子Cu、付着粒子 Al_2O_3 の場合に比べ大幅に低かった。力学的な条件と粉末装入量との間で密接な関連性を有することより、粉末装入量とインナーピース温度との関連について調べた。

Fig.2 Variation of inner piece temperature with total volume of powders fed.
(5.3×10^{-2} Pa, 3.6ks)

装入重量とかさ密度より体積を算定し、この算定した装入体積をインナーピース温度との関係で整理し、Fig. 2に示す。前報の2wt% Al_2O_3 -Cuについても同様に整理し、Fig. 2に同時に示した。Fig. 2中の*印は前報および本研究の粉末の装入量をそれぞれ表す。

装入体積の増加にともなうインナーピース温度の上昇度合が異なり、前報の付着粒子 Al_2O_3 の方が温度上昇の度合が大きい。同じ装入体積で比較するなら、○印の付着粒子 Al_2O_3 において回転速度700rpmと、●印の付着粒子Cuの本試験に比べ回転速度が低いにもかかわらず、インナーピース温度が高温となっている。

この原因として付着粒子Cuの場合は、Cuの変形と凝着摩擦に近い形で回転エネルギーが消費される。これに対し、付着粒子が Al_2O_3 のように固い粒子の場合は、核粒子Cuに Al_2O_3 を貫入させつつ回転運動するため、結果的に摩擦面積が大きくなり、大きな摩擦熱を発生させたと推定される。今後さらにトライボロジー的観点からの詳細な解析を要する。

Photo. 2に800rpmにて3.6ksメカノフュージョン後の複合粉断面のSEM像ならびにX線イメージ分析結果を示す。外周部全面にわたり、Cu-K α 像が検出されている。このことから、 Al_2O_3 粒子上に全面にわたりCuが複合化されていることがわかる。Photo. 2の結果ならびにFig. 1の結果から判断して、複合化が効果的に起る最小回転数を800rpmと判断し、以後の試験を行った。

Photo.2 Cross-sectional SEM micrograph and X-ray images analysis of a composite particle.
(10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks, 5.3×10^{-2} Pa)

3.2 真空雰囲気制御の影響

10wt%Cu配合の Al_2O_3 粉について圧力の異なる雰囲気下で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未複合化粉の体積率の変化をFig. 3に示す。

Fig. 3より明かなように、メカノフュージョン処理時間にともない1.8ksまでは急激な未複合化粉の体積率の

Fig.3 Inner piece temperature and volume percent of uncomposite particles as a function of processing time and as parameter of atmospheric pressure. (10wt%Cu, 800rpm)

減少を生じ、その後の変化の度合は緩慢となる。

未複合化粉の体積率は大気中の 1.0×10^5 Pa が最も高く、複合化の促進度合が少ないことを示す。これに対し、高真空 5.3×10^{-2} Pa では未複合化粉の体積率が最も少なく、複合化が促進されていることを示す。中真空の 5.3×10^2 Pa では大気中と高真空 5.3×10^{-2} Pa との中間状態となっている。

インナーピース温度は処理時間の増加とともに徐々にではあるが上昇傾向を示す。その温度変化の度合は雰囲気圧力により異なり、高真空の 5.3×10^{-2} Pa において、インナーピース温度が最も高く、以下中真空 5.3×10^2 Pa、大気中 1.0×10^5 Pa の順となっている。

メカノフュージョン時間 3.6 ks における未複合化粉の体積率ならびにインナーピース温度を圧力に対しプロットした。この結果は Fig. 4 に示すとおりである。Fig. 4 より明らかなように圧力の低下とともに、わずかながらインナーピース温度の上昇が認められる。

次に真空雰囲気による温度上昇の原因について検討する。大気中においては、吸着した気体分子の膜により境界摩擦となる。これに対し、高真空下では乾燥摩擦へと移行し、摩擦自身が大きくなるとともに、発生した摩擦熱の吸収媒体である気体分子が少ないことが一因と考えられる。しかし、粉体表面自身の直接的な温度測定法がないこともあり、

表面温度が不明のため温度上昇の複合化に対する実際的な効果は明らかでない。

Fig.4 Effect of atmospheric pressure on inner piece temperature and volume percent of uncomposite particles. (10wt%Cu, 3.6ks, 800rpm)

また、圧力の増加にともない未複合化粉の体積率が上昇するが、その増加の割合は圧力 5.3×10^2 Pa から 1.0×10^5 Pa 間で急激となっている。大気中の 1.0×10^5 Pa において未複合化粉の体積率が最も多かった。

圧力の異なった雰囲気下で 3.5 ks メカノフュージョン後の複合粉について、ヘキサメタリン酸ソーダ水溶液中で 0.18 ~ 1.8 ks 超音波分散を行い、この分散時間に対する剥離 Cu 粉の体積率の変化について調べた。いずれの圧力下でのメカノフュージョン複合粉とも、Fig. 5 から明らかなように超音波分散時間とともに、剥離 Cu 粉の体積率は増加の傾向にある。超音波分散の初期段階では雰囲気圧力による剥離 Cu 粉の体積率に大差がない。

超音波分散時間の増加にともない剥離 Cu 粉の体積率は増加し、その増加の度合は圧力により異なる。△印の最も圧力の高い大気中 1.0×10^5 Pa が最も急激である。真空中の 5.3×10^{-2} Pa および 5.3×10^2 Pa と同様の剥離 Cu 粉の体積率の増加傾向を示す。同一の超音波分散時間では、高真空の 5.3×10^{-2} Pa の○印の方が、 5.3×10^2 Pa ●印より剥離 Cu 粉の体積率は少ない。

これまでの試験結果の未複合化粉の体積率の測定データは試験方法でも述べたが、超音波分散時間は 0.6 ks で、雰囲気圧力による差異が現れ始めた段階であり、分散時間が長くなることより圧力による差が大きくなる。

大気中メカノフュージョン処理粉では、付着粒子Cuと核粒子 Al_2O_3 または付着粒子間の接合強度が弱いため、超音波分散により剥離したと推定される。剥離Cu粉の体積率の多少は、粒子間の接合の強さを示すバロメーターとしてとらえることができる。

Fig.5 Variation of the volume percent of detached particles with the dispersion time by ultrasonic wave.
(10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks)

メカノフュージョン処理後の複合粉の色彩はメカノフュージョン処理の圧力により異なる。すなわち、大気中の 1.0×10^5 Pa、3.6ksメカノフュージョン後では黒褐色を、同一処理時間真空中の 5.3×10^{-2} Paでは銅本来の赤銅色を呈していた。

これらメカノフュージョン処理中の色彩の変化を日本電色工業(株)製、Z-Σ80測色色差計を用いメカノフュージョン処理時間と対応づけて測定した。この測定結果のうち明度指数 L^* のメカノフュージョン時間に対する変化をFig.6に示す。

メカノフュージョン時間にともなう明度指数の変化はメカノフュージョンの雰囲気圧力により異なる。○印の 5.3×10^{-2} Paではメカノフュージョン時間とともに明度指数 L^* が増加し、明るくなったことを示す。一方、△印の大気中 1.0×10^5 Paにおいてメカノフュージョン前に比べ明度指数が低下し、暗くなっている。中間の●印 5.3×10^2 Paでは、これら高真空と大気中の中間の挙動を示し、メカノフュージョンを行っても明度指数がほとんど変化していない。

5.3×10^{-2} Paの高真空では摩擦および変形によりメカノフュージョンの進行とともに活性面が現出する。これに対

し、 1.0×10^5 Pa大気中では、メカノフュージョン中に摩擦等により形成された新活性面が直ちに酸化され明度指数を低下させると考えられる。中真空の 5.3×10^2 Paではメカノフュージョンによりほとんど酸化されず、保持されていると推定される。

Fig.6 Variation of the lightness index of the composite particles during mechanofusion process. (10wt%Cu, 800rpm)

このFig.6とFig.4との結果の対比より明らかなように、メカノフュージョン時間に対する明度指数の変化は、Fig.4のメカノフュージョン時間に対する複合化の状況と対応している。これらの結果よりこの明度指数の変化は複合化促進度合を示すバロメーターとしてもとらえることができる。

色調の結果については本稿で省略するが、大気中においてはメカノフュージョン処理時間とともに、クロマティクス指数 a^* 、 b^* とも低下することより灰色の色彩を帯びる。一方、真空中においては a^* 、 b^* が増加し銅色に近づくことが明らかとなった。

大気中メカノフュージョン後の複合粉についてXPSを行った。その結果、シェークアップピークの検出とオージェスペクトルのケミカルシフトより、Cuは2価の酸化物であることが確認された。

メカノフュージョン時間3.6ks後の複合粉の外観をPhoto.3に示す。Photo.3(a)大気中の 1.0×10^5 Paにおいて、付着粒子Cuが核粒子 Al_2O_3 の全面を被覆しているが、フレーク状に浮き上がり局所的に剥離している様子がわかる。一方、Photo.3(b)の 5.3×10^2 Paならびに(c)の 5.3×10^{-2} Paでは、付着粒子Cu間で凹部はあるがCuが全面的に付着し、

複合化が促進されている様子が観察される。

Photo. 3 (a)の大気中ならびに(b), (c)の真空中いずれの雰囲気の場合においても核粒子 Al_2O_3 はCuにて全面覆われている。しかし、Photo. 3 (a)大気中では付着の度合いが弱く、Cuがフレーク状となり、Fig. 5に示すように超音波分散中に付着粒子Cuの剥離を誘発し、結果的に剥離Cu粉の体積率を増加させる。

Photo. 3 Change in appearance of composite particles under the atmospheric pressure of (a) $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (b) $5.3 \times 10^2 \text{ Pa}$ and (c) $5.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ (10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks)

この結果は、Fig. 4の $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ (大気中) メカノフュージョン処理において未複合化粉の体積率が多いという現象と対応付けられる。

次に高真空 $5.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 雰囲気下でメカノフュージョン処理を行い、その処理時間にもなる複合粒子表面の変化について調べた。その結果をPhoto. 4に示す。Photo. 4 (a) 0.3ksの初期段階では、粒状にCuが凝集し、 Al_2O_3 表面に付着している。(b)の1.8ksでは全面被覆し、一部平滑化と付着粒子間の隙間に微細Cu粉が付着している。さらに長時間3.6ksの(c)では付着粒子間の接合と塑性変形が進み、(d)の10.8ksでは塑性変形が一段と進み全面がほぼ平滑化している。

このようにPhoto. 5のCuのメカノフュージョンによる複合化過程は、丹野等⁷⁾による付着粒子の分散・凝集→被覆→凝結→固結プロセスに近い型での複合化を示している。

このPhoto. 4 (c), (d)の過程ではインナーピースとケーシング間で強い圧縮力・回転力を受けつつ摩擦力が作用することによりCuが塑性変形ないしは融接等が起こる。最終的にはより強固な複合化である固結状態へ移行したものと類推される。

前報の付着粒子 Al_2O_3 の場合も同種の挙動が観察されている。しかし、本報の付着粒子Cuの方が、塑性変形の挙動が明瞭となっている。

Photo. 4 SEM surface micrographs of the composite particles formed on the precessing times of (a) 0.3ks, (b) 1.8ks, (c) 3.6ks and (d) 10.8ks. (10wt%Cu, 800rpm, $5.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$).

IV 結 言

真空メカノフュージョン装置を用い核粒子 Al_2O_3 と付着粒子Cuの複合化に関する試験結果より、以下の知見を得た。

- 1) 複合化に対し、真空雰囲気制御の影響はきわめて大きく、高真空ほど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が高かった。
- 2) 雰囲気の影響によりメカノフュージョン処理後の複合粉の酸化の度合いが異なり、大気中処理粉では黒褐色を、真空中処理粉では赤銅色を呈し、大気中で著しく酸化が進んでいる。XPSの結果、2価の銅酸化物であることが確認された。

謝 辞

本研究の推進にあたり御指導・御助言下さいました室蘭工業大学濱口由和教授、向井田健一教授、桃野正助教授、XPS分析に御協力いただきました(株)日本電子工業新村典康研究員ならびに実験に協力していただいた北海道立工業技術センター高村巧主任、菅原智明研究員に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) 仙名 保: 「粉粒体工学」化学協会編、槇書店、P160.
- 2) 横山藤平: 粉碎, No35 (1991), P94.

- 3) Koichi Tanno : Proceedings of second World congress PARTICLE TECHNOLOGY, P461. Sep. 19-22. Kyoto, Japan.
- 4) 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.
- 5) Tohei Yokoyama, Kiyoshi Urayama, Makio Naito and Masashi Kato : KONA No.5 (1987), P59.
- 6) 仙名 保 : 粉碎, No59(1991), P83.
- 7) 丹野浩一, 横山藤平, 浦山 清 : 粉体工学会誌, 27(1990), 153.