研 究

メカノフュージョン法による $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の作製とそれに及ぼす装置内真空の影響加賀 寿^{☆1}, 田谷 嘉浩^{☆1}, 矢部 勝昌^{☆2}, 桑野 寿^{☆3}, 向井田健一^{☆3}^{☆1} 北海道立工業技術センター, 〒041 函館市桔梗町379. ^{☆2} 北海道工業技術研究所, 〒062 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1. ^{☆3} 室蘭工業大学, 〒050 室蘭市水元町27-1.Preparation of $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ Particles by Mechanofusion Process and Effects of Reduced Equipment Pressure on itHisashi Kaga^{☆1}, Yoshihiro Taya^{☆1}, Katsumasa Yabe^{☆2}Hisashi Kuwano^{☆3} and Ken-ichi Mukaida^{☆3}^{☆1} Hokkaido Industrial Technology Center, 379 Kikyo-cho, Hakodate, 041. ^{☆2} Hokkaido National Industrial Research Institute, 2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062. ^{☆3} Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho, Muroran, 050.

Received December 14, 1994

SYNOPSIS

Using the vacuum mechanofusion apparatus which has been reported in this journal, the formation of Mo composite with Al_2O_3 core particles was conducted. The effects of the surrounding pressure on both of the processing behavior and the characteristics of the composite particles were discussed from the data of the specific surface area, particle size distribution and from the results of SEM observation, XPS and AES analyses.

The formation of composite particles progressed with processing time. As surrounding pressure decreased, the yield of formation was found to increase and the Mo coated surface became smoother. XPS analysis for Mo coated layer revealed that the thickness of oxide layer became thicker. While, AES elucidated that O content and its enriched depth in Mo coated layer formed under high vacuum was lower and shallower respectively than those formed in the air atmosphere.

KEY WORDS

 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ system, mechanofusion, vacuum, composite particle, surface analysis.

1 緒 言

表面反応を利用する触媒、組織制御や粒界を利用する高機能複合焼結材料の作製において、被覆型複合粒子の応用が期待されている。近年、この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、機械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扱の容易さ等から注目されている。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。同法は、材料に対する汎用性、プロセスの単純さならびに複合化の容易性等の観点から工業化が期待され、その研究も多い¹⁻³⁾。

筆者らはこれまでに核粒子 Al_2O_3 へのCu粒子の複

合化試験を行い、真空中の処理により複合化が著しく促進されることを明らかにした⁴⁾。複合化処理中粒子は力を受けつつ相互に運動している。その初期過程において、軟らかいCu粒子が硬い Al_2O_3 表面への移着を繰り返す、いわゆる凝着摩耗が複合化に対し非常に重要な役割りを果たすとの知見を得た⁵⁾。

本研究では、硬質・低延性でかつ酸化に対する感受性の高いMo粒子の Al_2O_3 粒子への複合化を行ない、複合化に対する真空中処理の影響について明らかにした。さらに、複合粒子の表面分析を行ない、真空中の処理の効果についても検討を加えた。

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

グと固定のインナーピース等から構成されていて、ケーシングを直接排気する構造である。チャンバ内は 10^{-2} Pa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、核粒子としては前報⁵⁾と同様の平均粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ の(株)マイクロン製球形 Al_2O_3 粒子、付着粒子としては平均粒子径 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ の日本新金属(株)製Mo粒子を用いた。 Al_2O_3 粒子は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ をプラズマ中で加熱し、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った。

これら Al_2O_3 粒子全表面をMo粒子1層の $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 厚さにて被覆するとして、被覆に必要な最小のMo量を算定式⁶⁾により求めると、 $12\text{mass}\%$ となった。この $12\text{mass}\%\text{Mo}-88\text{mass}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ (以下 $12\text{Mo}-88\text{Al}_2\text{O}_3$ と記す)混合粉体 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の所定圧力まで排気を続けた状態にて、メカノフュージョン処理を施した。高真空の 5.3×10^{-2} Paのみはメカノフュージョンにより排気能力以上の放出ガスがあるため、初期の真空を保持するのが困難であった。したがって、 5.3×10^{-2} Paの高真空のみは初期の雰囲気圧力を、これ以外は稼働中の雰囲気圧力を示した。

5.3×10^{-2} Paの高真空でのチャンバ内の酸素分圧は、 8.5×10^{-4} Paであり、残留分圧の大部分は H_2O , CO_2 であった。メカノフュージョン開始とともに、これら吸着ガスの急激な脱離を生じた⁷⁾。主要なメカノフュージョン条件としては①ケーシングの回転速度 900rpm 、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 $0\sim 3.6\text{ks}$ とした。

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⁸⁾、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、BET一点法により比表面積を測定した。また、ヘ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なった。この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の体積率とした。

複合粒子についてSEM観察、X線光電子分光分析(XPS)およびオージェ電子分光分析(AES)を行なった。XPS装置はKratos製 XSAM-800, AES装置は日本電子(株) JAMP-7000 を使用した。

3 実験結果および検討

3.1 真空雰囲気の影響

$12\text{Mo}-88\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合粉体について、異なった雰囲気圧力下にてメカノフュージョン処理を行なった。その処理時間にともなうインナーピース温度、BET比表面積ならびに未複合化粒子の体積率の変化を排気後のチャンバ内の雰囲気圧力(残留圧力)にて整理し、Fig. 1に示した。メカノフュージョン時間の増加にともないBET比表面積は減少した。その減少度合は、 1.0×10^5 Pa(大気中)が最も少なく、雰囲気圧力が減少するほど比表面積の減少度合は大きかった。未複合化粒子の体積率の処理時間ならびに雰囲気圧力に対する傾向もBET比表面積と全く同一の挙動を示すことが明らかとなった。このように低雰囲気圧力ほど複合化の進行度合が大きくなることがわかった。複合化進行の評価法としての比表面積と未複合化粒子の体積率との関連性について検討した結果、これら両者にきわめて良い相関関係を有することが知られた。

Fig. 1 Change of inner piece temperature, specific surface area and volume percent of uncomposite particle with processing time, as a function of residual pressure.

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し、その後一定となった。

その上昇度合は雰囲気圧力により異なり、 5.3×10^{-2} Pa (高真空) が最も温度上昇が大きく、 1.1×10^2 Pa (低真空)、 1.0×10^5 Pa の順となった。メカノフュージョン処理中のインナーピースに作用する圧縮力、曲げ等の力学的計測の結果、雰囲気圧力が低いほど大きな力が発生し、消費電力も大きいことが明らかとなった⁹⁾。これらの実験結果より、低雰囲気圧力ほど投入されているエネルギーが大きく、かつ昇温した粒子表面を冷却する気体分子が少ないことから、結果的に高温となったと推察された。

5.3×10^{-2} Pa にて 0.9~10.8 ks 間メカノフュージョン後の複合粒子の外観を Fig. 2 に示した。(a) の 0.9 ks 短時間処理においても Mo 粒子は、核粒子 Al₂O₃ の全表面を完全に被覆していた。しかし、Mo 粒子の付着にともなう突起も大きく、かつ多数の Mo 未複合化粒子が散在していた。(b) 1.8 ks においては、突起部が若干少なくなるとともに、未複合化粒子も少な

く異なった様相を呈していた。表面は丹野等が提起しているようにシェル化した被覆層を形成し²⁾、Mo 粒子と全く異なった粒子表面の状況として観察され、より強固な接合の被覆層が形成されているものと推定した。

3.6 ks メカノフュージョン後の 12Mo-88Al₂O₃ 複合粒子の表面状況におよぼす雰囲気圧力の影響について調べた。Fig. 3 に示したように高真空(a)においては Mo 粒子が偏平・粗大化し、平滑状況を示し、より複合化が進行している様相を呈していた。これに対し、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り、複合化の進行度合も低いことがわかった。低真空(b)では高真空と大気中の中間の表面状況を呈していた。大気中のメカノフュージョンの場合には、雰囲気からの酸化または固溶酸素の増加等により、Mo 展延性が損なわれるため、偏平になりずらかったと考えられた。

Fig. 2 Secondary electron micrographs of appearance composite particles formed with processing time of 0.9ks(a), 1.8ks(b), 3.6ks(b) and 10.8ks(d), respectively.

くなり複合化が進んでいる様相を呈していた。(c) 3.6 ks においては、粒子の突起部はさらに少なくなるとともに、未複合化粒子はほとんど観察できず、一段と複合化が進んだ様子がわかった。さらに長時間の(d) 10.8 ks については参考のために比較用として示した。(a) から(c) までの短時間の場合と全

Fig. 3 SEM microphotographs of the surfaces of mechanofused particles under high vacuum (a), low vacuum (b), and in the air atmosphere (c), respectively. All specimens were treated for same time of 3.6ks.

3.2 複合粒子の接合性

圧力の異なった雰囲気下で 3.6 ks 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 0.18~0.8 ks 超音波分散を行ない、この分散時間に対する Mo の剥離粒子の体積率の変化を求めた。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における剥離粒子の体積率が異なり、雰囲気圧力が低いほど剥離粒子の体積率が少なく、強固な複合化が起こっていることを示した。さらに超音波分散時間を増加させると、いずれの雰囲気圧力の複合粉体とも Fig. 4 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った。

この低真空処理と高真空, 大気中処理との分散時間に対する挙動の差異については明らかではない。しかし, 前報の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Fig. 4の結果は明らかに異なっていた⁴⁾。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たが, 明確な理由については現状では明らかでない。

Fig. 4 Detachment ratios of particles due to ultrasonic wave irradiation from the coated layers of composite particles mechanofused for 3.6ks under several pressures.

3.3 複合粒子の表面分析

3.6ksメカノフュージョン後の複合粒子についてXPS分析を行なった。複合粒子表層のXPSの実測スペクトルと, ピーク分離ならびに合成スペクトルをFig. 5に示した。(a)は雰囲気圧力 5.3×10^{-2} Pa, (b)は 1.0×10^5 Paの結果をそれぞれ示した。実測データは(——) 細線の実線で示されているが全体には3つのピークから構成されていた。この実測スペクトルについて, 次の条件でピーク分離を行なった。

スペクトル成分としては, Mo(金属), MoO_2 , MoO_x ($2 < x < 3$), MoO_3 を仮定した。金属については実測スペクトルを, それ以外についてはガウス型ピークにより近似させた。金属の $3d_{5/2}$ のピーク位置と各ピーク位置との差は, K. S. Kim等の文献値を用いた¹⁸⁾。 $3d_{5/2}/3d_{3/2}$ の強度比を1.5と仮定した。各スペクトルを加算合成したスペクトルが実測スペク

トルに合致するようなフィッティングを行なった。このようにピーク分離して求めた個々の分解スペクトルを(-----)にて, これらを加算合成したスペクトルを(——)にて各々示した。高真空中のFig. 5(a)においては低結合エネルギー側の金属ピークが主要ピークとして認められたのに対し, (b)の大気中ではこの金属Moピークがきわめて小さく, MoO_x , MoO_3 で構成される高エネルギー側の酸化物のピークが主要となっていた。

Fig. 5 XPS($Mo3d_{5/2,3/2}$) patterns for the composite particles prepared under the residual pressure of 5.3×10^{-2} (a) and 1.0×10^5 Pa(b). Spectra cues of experimental (——), decomposed (-----) and synthesized (——), respectively.

これら各スペクトル成分間の定量化を図るため, 各スペクトル成分の $3d_{5/2}$ と $3d_{3/2}$ との合算の面積から, その相対面積強度を算定した。この結果をFig. 6に示した。高真空ならびに低真空処理の複合粒子では, 金属の相対面積強度が約50%なのに対し, 大気中処理粒子においては, 金属が十数%と低下していた。酸化物の中でも, MoO_2 の相対面積強度はほとんど変化しないが, より酸化の価数の大きい MoO_x と MoO_3 が大きくなっていて, 特に MoO_x の変化が顕著であった。このように大気中処理により, Mo被覆粒子の酸化が著しく促進されることを示した。

Arイオンにてスパッタを行ないつつ, XPS分析を行なった。この結果はFig. 7に示したとおりである。スパッタ条件はArイオンエネルギー2kV, イオン電流密度は $7 \mu A/cm^2$ とした。Fig. 7(a)は雰囲気圧力 5.3×10^{-2} , (b)は 1.0×10^5 Paの結果であり, (a),

(b)ともスペクトルの最下段が金属のピークに対応していた。(a)の高真空処理の複合粒子においては、

Fig. 6 Relative area intensity of XPS vs. residual pressure under which the composite particles were prepared.

スパッタ時間180sで1200sの長時間スパッタと同様の金属スペクトルとなっていた。これに対し、(b)の大気中処理ではこの金属ピークを示すのはスパッタ時間480sからであり、それだけ酸化物層が厚くなっていることを示していた。したがって、Fig. 7において、大気処理のMo被覆層の酸化物の相対面積強度が大きいのは、酸化物層が厚いためと考えられ、その分金属の相対面積強度が低下していた。

Fig. 7 XPS(Mo3d_{5/2}, 3d_{3/2}) levels measured changing sequentially sputtering time, for the composite particles prepared under the residual pressure of 5.3×10^{-2} Pa(a) and 1.0×10^5 Pa(b).

5.3×10^{-2} 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Fig. 8に示した。付着粒子

のMo以外にC, O, Alのピークが検出された。前報のCuの場合と全く同じ結果であり⁵⁾、Cは有機系不純物による汚染が考えられた。Alピークは核粒子に関連するAl₂O₃によると考えられた。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、核粒子Al₂O₃に到達する前の中間段階において、Alがほとんど検出できなくなることから、核粒子のAl₂O₃現出部からのAlではないと判断した。

したがって、Mo付着粒子の被覆層の中に微細なAl₂O₃粒子が混在している状況を示した。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

Fig. 8 AES spectrum of surface for composite particle prepared under 5.3×10^{-2} Pa.

は核粒子とMo粒子間の摩擦によりAl₂O₃摩耗粉が発生した。Mo付着粒子の核粒子の接合、または付着粒子間の接合による被覆層形成段階で、硬いAl₂O₃がMo被覆層に押し込まれたと考えた。Cu被覆層においても全く同様の現象が確認された。

OピークについてはAl₂O₃と、Mo酸化物またはMo中に固溶するOのいずれかの状態を示した。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ないつつOの分析を行なった。AES分析ならびにスパッター条件は前報⁵⁾と同一条件とした。前述のようにMo被覆層内にAl₂O₃が含有されるので、このAl₂O₃にともなうOを減じた。このようにして求めたOの深さ方向の分布をFig. 9に示した。

Fig. 9の●印は雰囲気気圧 5.3×10^{-2} Paの結果を、▲印は大気中の結果を各々示した。●印の真空中に比べ、△印の大気中においては、Oのピーク強度も大きく、かつOがMo被覆層の内部まで濃化していることを示した。このAESによるOの分布に関する結果

は、前述のFig. 5~7のXPS分析結果を0分布の形で裏付けていた。

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った。先のCuの焼結挙動から粒子表面の昇温に関する研究では1000K前後までの温度上昇を来すとの研究結果を得た¹¹⁾。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た¹²⁾。大気中においては、この表面の発熱とともに大気雰囲気からのOによりMo表面が酸化または酸素吸収が一段と進んだと考えられた。したがって、真空中にてメカノ

Fig. 9 Variation of Oxygen peak intensity of AES with sputtering time, for the composite particles formed under different pressures.

フュージョン処理を行なうと、Mo粒子表面の酸化が抑制され、酸化が激しい大気中処理の場合に比べ、Mo粒子間ならびにMoと Al_2O_3 粒子間に強固な接合を生じ、結果的に複合化が促進されたと考えられた。

4 結 言

真空メカノフュージョンを用いた、核粒子 Al_2O_3 、附着粒子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、雰囲気圧力が低いほど、複合化が進行するとともにインナーピース温度も高かった。
2. 高真空中にて処理した複合粒子のMo被覆層が平滑であるのに対し、大気中処理では凹凸が大きく、かつMoの変形が少なく微細化していた。

3. 複合粒子のXPS分析の結果、Mo被覆層はMo(金属)、 MoO_2 、 MoO_x 、 MoO_3 の酸化物から構成されていることが明らかとなった。また、作製された雰囲気圧力によりこれら酸化物のスペクトル成分の面積強度が異なり、大気中処理では MoO_x 、 MoO_3 の面積強度が高かった。
4. 大気中処理の粒子の方が真空中処理に比べ、XPS分析の結果ではMo被覆層内の MoO_x 、 MoO_3 の酸化物層も厚く、かつAES分析の結果では酸素濃度は高く、その濃化深さも深かった。

謝 辞

本研究のAES分析に協力いただいた北海道立工業技術センター菅原智明研究員に心より謝意を表します。

文 献

- 1) K. Tsuji, H. Inada and K. Kojima, M. Satoh, K. Higashi, K. Miyamoto and S. Tanimura : J. Mater. Sci., 27(1992), 1179.
- 2) 丹野浩一, 横山藤平: 粉体工学会誌, 27(1990), 153.
- 3) 仙名 保: 接着協会誌: 23(1987), 20.
- 4) 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), 546.
- 5) 加賀寿, 田谷嘉浩, 下野功, 片山博: 粉体および粉末冶金, 39(1992), 1124.
- 6) Makio Naito, Akira Kondo and Toyokazu Yokoyama: ISIJ International, 33(1993), 915.
- 7) 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.
- 8) 内藤牧男, 吉川雅浩, 田中俊成, 近藤光: 粉体工学会誌, 29(1992), 434.
- 9) 吉野博之, 田谷嘉浩, 加賀寿: 1994年度粉体工学会誌秋期研究発表会講演論文集, P109.
- 10) K. S. Kim, W. E. Baitinger, J. W. Amy and N. Winograd: J. of electron spectroscopy and Related Phenomena, 5(1974), 351.
- 11) 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), 1129.
- 12) 野城清: 第2回ホソカワ粉体シンポジウム, (1991), P1.