研 究

メカニカルアロイングにより合成した SnO_2 粒子分散 Ag 複合粉末粒子の
熱処理における分散相と基底間の分離現象李 吉根^{☆1}, 大平 俊之^{☆1}, 星野 孝二^{☆1}, 河野 通^{☆1}, 山岸 宣行^{☆2}^{☆1} 三菱マテリアル(株)総合研究所, 〒330 大宮市北袋町1-297.^{☆2} (株)東富士製作所, 〒410-11 裾野市千福46-1.Separation Phenomenon between Dispersion Phase and Matrix of Mechanical Alloyed
 SnO_2 Particle Dispersed Ag Composite Powder Particles during Heat TreatmentGil Geun Lee^{☆1}, Toshiyuki Ohhira^{☆1}, Koji Hoshino^{☆1}, Tohru Kohno^{☆1}
and Nobuyuki Yamagishi^{☆2}^{☆1} Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corp., 1-297 Kitabukuro-cho, Omiya 330.^{☆2} Higashifuji MFG Co. Ltd., 46-1 Sempuku, Susono 410-11.

Received February 9, 1996

SYNOPSIS

Powder pre mixture of SnO_2 and silver was tumbler-ball milled to investigate the influence of milling effect on the phase separation between oxide phase and matrix phase during heat treatment of mechanical alloyed oxide dispersed metal matrix composite particles. The milled powder for period milling time was heat treated in the air atmosphere, and the microstructure and phase formation during heat treatment were monitored by X-ray diffraction analysis(XRD), optical microscopy, SEM, EPMA and DTA. The cross section area ratio of the pure silver to total particle of the heat treated composite particles was measured with heat treatment temperature as function of milling time and volume fraction of SnO_2 , using image analysis system. The separation between dispersion phase, SnO_2 , and matrix phase, silver, was occurred when heat treated over the critical temperature of the composite particle milled over the period milling time. It considered that the separation phenomenon between dispersion phase and matrix phase during heat treatment was caused by mass transfer started by the release of internal energy which stored in the composite particle during mechanical alloying.

KEY WORDS

mechanical alloying, silver, composite particle, nano structure, phase separation, heat treatment, milling effect

1 緒 言

メカニカルアロイング法¹⁾は固相状態で合金形成成分の超微細均一混合, 合金化などを行うため, 合金構成成分に依存せず, 微細均一な組織を持つ複合粒子²⁾, 金属間化合物粒子³⁾などの合成が可能である。特にメカニカルアロイングの一つの特徴である非平衡プロセスの特徴を生かして, 準安定な金属間化合物粒子⁴⁾, アモルファス粒子⁵⁾などの合成が可能となり, 従来の構造材料としての材料機能以外の

様々な機能を要する材料分野へのその応用が期待されている。

一般的にメカニカルアロイング法で合成した粒子分散複合材料は, 他の製造法で合成したものより微細均一な構造を持ち, 熱的安定性が良いことが知られている²⁾。しかし, 高橋ら⁶⁾はメカニカルアロイングにより合成した酸化物粒子分散Cu複合粉末粒子を熱処理すると酸化物とCuが分離を起こし, 熱的安定性が不十分であることを報告している。また, 著者

ら⁷⁾もメカニカルアロイングにより合成したSnO₂/Ag複合粉末粒子においても同様な分離現象が生じることを報告し, このような分離現象が生じる複合粉末の固化成形法として物質移動が生じる固化成形法の一つである押出しによる固化成形を提案し, 熱的安定性が良い微細均一な構造を持つSnO₂/Ag複合材料の合成の可能性を示唆した. また, 新見ら⁸⁾はメカニカルアロイングにより合成した酸化物分散Cu複合粉末の焼結成成時, 分散相と基地間の分離により焼結性が向上し, 複合材料の機械的特性が向上することを報告している. このように酸化物分散複合粉末粒子の熱処理における分散相と基地間の分離現象は, メカニカルアロイング法によって酸化物分散Cu, Ag基複合材料を合成する時一般的に観察されるものであり, メカニカルアロイング法によりこれらの機能性複合材料を効率良く製造するためには, 分離現象の詳細な検討が不可欠である. このような分離現象が酸化物と基地間の濡れ性およびメカニカルアロイング中に混入された不純物などに依存することを示唆する実験結果^{9,10)}が報告されているが, まだその詳細については知られていない. 特にメカニカルアロイング法で合成した粉末粒子の特性がミリング条件によって異なる^{11,12)}ことから, 分散相と基地間の分離現象にはミリング効果が重要な役割を果たしていると考えられるが, 分離現象にミリング効果の影響を取り入れた報告例は見当たらない.

本研究はメカニカルアロイングにより合成した粒子分散複合粉末粒子の熱処理における分散相と基地相間の分離現象の解明を目的としており, 本論文では分離現象に及ぼすミリング効果の影響について報告する.

2 実験方法

メカニカルアロイングには純度99.9%のSnO₂粉末(粒径: 15μm以下)と純度99.99%のAg粉末(粒径: 75μm以下)を用いた. SnO₂/Ag体積の比が1/10, 1/5, 3/10, 2/5になるように混合し, それぞれの混合粉を乾式条件と湿式条件で最大500h転動ボールミリングした. 乾式ミリングには大気雰囲気を, 湿式ミリングには溶媒としてエタノールを用いた. ミリングには内径104mm, 長さ110mmのステンレス鋼(SUS304)製ミル容器と直径6.35mmのステンレス鋼(SUS304)製ボールを用いた. 粉末/ボール重量比は1/12.5, 溶媒/粉末重量比を1/2に一定にし

た. 所定時間ミリングした後ミリング粉末を1073Kまで大気中で熱処理し, 熱処理前後の粉末のX線回折, 内部組織観察, EPMA, DTAおよびXPS分析を行った. 粉末粒子の内部組織観察は, 粉末を樹脂に埋め込んで断面研磨試料を作製し, 画像解析装置を用いて行った.

3 結果および考察

3.1 分離現象の観察

Fig.1に湿式条件で10h, 20h, 50h, 100hミリングしたミリング粉末粒子を973Kで2h大気中で熱処理した時の熱処理前後の粒子断面の光学顕微鏡写真を示す. 写真から分かるようにミリング50h以後にはラメラ構造が消失し, 微細均一な組織になることが分かる. また, 熱処理前にはSnO₂が均一に分散した内部組織を持っているが, 熱処理によってミリング50h以後の複合粒子の表面部に白い層が現われ, 不均一な組織になることが分かる. この白い部分はEPMA分析結果, 純Ag(SnO₂はほとんど検出されない)相であった. このようにメカニカルアロイングによって合成したSnO₂/Ag複合粉末粒子は熱処理によって分散相であるSnO₂と基地相であるAg間の分離が生じることが分かる. また, ミリング50hよりミリング100hの方がAg層が顕著に現われることが分かる. Fig.2に湿式条件で100hミリングした粉末を1073Kまで各温度で1min熱処理した時の各温度における粉末粒子表面のSEM観察写真を示す. 写真から分かるようにミリング直後の粒子表面はナノサイズのSnO₂粒子がAg基地中に均一に分散しているが, 熱処理温度673Kにミリング粒子の表面に局部的に約1μmサイズの純Ag粒子がミリング複合粒子の内部から染み出すように形成され, 温度の増加とともに純Ag粒子の数が増加し, 次第に純Ag粒子同士が合体してAg層がミリング粒子表面を覆って行くことが分かる. ミリング粒子表面に形成されたAg粒子サイズの温度増加にともなう大きな増加は認められなかった. このようにある時間以上のメカニカルアロイングによって合成したSnO₂/Ag複合粒子を熱処理するとある温度以上からSnO₂分散相とAg基地間の分離が徐々に起こることが分かる.

Fig.3に20h, 50h, 100hミリングした粉末の熱分析結果を示す. 図から分かるようにミリング時間の増加にともなう熱分析結果の大きな違いは認められないことが分かる. ミリング時間の増加とともにAg

Fig.1 Optical micrographs of cross sections of milled and heat treated 20vol.% SnO_2 /Ag composite particles with milling times (a)(e)10h, (b)(f)20h, (c)(g)50h and (d)(h)100h. Heat treatment was carried out at 973K for 2h in the air atmosphere after milled for period milling time.(Upper: as-milled particle, lower: heat treated particle.)

Fig.2 Scanning electron micrographs of heat treated 20vol.% SnO_2 /Ag composite particle surface with heat treatment temperatures (a)as-milled, (b)473K, (c)573K, (d)673K, (e)773K, (f)873K, (g)973K and (h)1073K. Composite particles were pre-milled for 100h before heat treatment.

Fig.3 Changes of DTA curve of 20vol.%SnO₂/Ag composite powder particle with various milling times.

の熔融を示す1233Kの吸熱ピークが低温側に移動する傾向を示すが、これはミリング効果によるものと思われる。また、ミリング時間の増加とともに473K付近に発熱ピークが現れるが、これは溶媒として用いたエタノールによる残留Cの影響によるものと考えられる。特に100hミリングした粉末の場合、673KからSnO₂とAgの分離が観察される (Fig.2 参照) が、673K以上の温度においても発熱あるいは吸熱ピークが観察されないことから、SnO₂分散相とAg基底間の分離には急激な熱の出入を随伴しないことが分かる。Fig.4に100hミリングした粉末の熱処理前後のX線回折ピークを示す。図から分かるように熱処理にともなうAgとSnO₂の回折ピーク幅の減少およびピーク強度の増加以外は観察されず、熱処理による相変化、新たな相形成などは起こらないことが分かる。このように熱処理による分散相と基底間の分離は、構成成分の物理・化学的な大きな変化を随伴しない単純な物質移動によるものと考えられる。また、物質移動が673Kと言う比較的低温で起こることからこのような物質移動は高温で観察される分散相と基底間の悪い濡れ性をきっかけとするものとは異なることが推定される。

このような物質移動を詳細に検討するため、乾式条件でミリングを行って、平均粒径1.5μmの粗大等軸形複合粒子を合成し、これらの粒子の熱処理における分散相と基底相の物質移動を検討した。粗大な等軸形複合粒子を用いたのは、ミリング中のミリング効果が粒子の内部より表面部に集中する¹³⁾ことに

Fig.4 X-ray diffraction patterns of as-milled and heat treated 20vol.%SnO₂/Ag composite powder particle.

着目し、このような物質移動に及ぼすミリング効果の影響を検討するためである。Fig.5に熱処理温度による粒子断面の光学顕微鏡写真を示す。写真から分かるように低温では粒子の表面部だけにAg層が形成されるが、熱処理温度の増加とともに粒子の内部にもAg層が形成されることが分かる。これは熱処理による物質移動が複合粒子の内部より表面部で起こり易いことを示唆し、ミリング効果が物質移動に影響していることを示す。すなわち熱処理によるSnO₂分散相とAg基底間の分離には、濡れ性以外にもミリング効果が大きな役割を果たしていることが推定される。

3.2 ミリング効果の影響

熱処理にともなう分散相と基底間の分離現象に及ぼすミリング効果の影響を検討するため、画像解析装置を用いて粒子断面の全面積に対するAg層の面積の割合 (Ag層面積比率, Ag layer area ratio) を測定した。Fig.6に所定時間ミリングした20vol.%SnO₂/Ag複合粉末を各温度で1min熱処理した場合のAg層面積比率の熱処理温度による変化を示す。図から分かるように熱処理温度の増加と、ミリング時間の増

Fig.5 Optical micrographs of cross section of dry milled 20vol.%SnO₂/Ag composite particle with heat treatment temperatures (a)as-milled, (b)573K and 973K. Composite particles were dry milled for 200h before heat treatment.

Fig.6 Changes of Ag layer area ratio of 20vol.%SnO₂/Ag composite particles with heat treatment temperature for various milling times.

加とともにAg層面積比率が増加することが分かる。また、100hミリング粉末では再分離が773Kで始まるが、500hミリング粉末では再分離開始温度が473Kまで低下し、ミリング時間の増加とともに分離開始温度が低下することが分かる。また、ミリング50h以前の粉末は1073Kまで熱処理しても分離が生じないことが分かる。同じ熱処理温度においてもミリング時間の増加とともにAg層面積比率が増加することは、ミリング時間の増加とともに物質移動の駆動力が大きくなることを意味する。メカニカルアロイング中にはミリング時間の増加とともに構成成分の微細均一混合、分解、合金化、格子欠陥の導入、不純物混入などが生じる。しかし、前述したようにミリング時間の増加にともなうSnO₂とAgの化

学的な大きな変化が認められないことから、ミリング時間の増加にともなうAg層面積比率の増加は、ミリング時間の増加にともなうSnO₂とAgの微細均一混合、格子欠陥の導入、不純物混入などによるものと推定される。Table1にミリング粉末のミリング時間による成分分析結果を示す。表から分かるようにミリング時間の増加とともに不純物であるFe、C、Oの量が増加することが分かる。高橋ら¹⁰⁾は分離現

Table1 Chemical compositions of mechanical alloyed 20vol.%SnO₂/Ag composite powder for various milling times.

Milling time	Element (wt.%)				
	Fe	O	C	Sn	Ag
20h	0.06	3.0	0.05	9.75	87.14
50h	0.13	3.1	0.06	9.68	87.03
100h	0.24	3.3	0.11	9.71	86.64
200h	0.35	3.5	0.15	9.64	86.36

象が基底金属中の不純物であるOによることを示唆しているが、新見ら⁸⁾は不純物であるOの量が増加すると酸化物と基底金属間の濡れ性が改善され分離が起こりにくいことを報告している。本実験ではOの増加とともにAg層面積比率が増加し新見らの報告とは異なる。このようなことから分散相と基底間の分離現象の駆動力としては、不純物の混入によるものより構成成分の微細均一混合、格子欠陥の導入などによる複合粒子内部の内部エネルギーの増加が大きな役割を果たしていると考えられる。すなわち熱処

理にともなう分散相と基地間の分離は、ミリング効果によって粒子内部に蓄積された内部エネルギーの解放をきっかけとする物質移動である。この物質移動には濡れ性、不純物なども影響していると考えられるが、今後詳細な検討が必要である。また、ミリング50h以後から分離が生じることから分離に要する臨界条件（分散相のサイズ、基地の結晶粒サイズ、界面エネルギー、ひずみなど）があると考えられるが、その詳細については検討中である。

Fig.7に240hミリングした粉末を1073K, 1173Kで1min熱処理した時のAg層面積比率のSnO₂体積分率による変化を示す。図から分かるようにAg層面積比率はSnO₂体積分率の増加とともに増加し、SnO₂体積分率20%で最大値を示した後減少することが分かる。これはSnO₂量の増加にともなう熱的安定性の向

Fig.7 Changes of Ag layer area ratio of SnO₂/Ag composite particles with volume fraction of SnO₂ for various heat treatment temperatures.

上にもよるが、主にSnO₂量の差にともなうミリング効果の差によるものと考えられる。すなわちSnO₂体積分率20%以下ではSnO₂の微細均一化が十分に達成され、SnO₂体積分率の増加とともに粒子内部の内部エネルギーが増加する。しかし、SnO₂体積分率20%以上では本ミリング条件ではSnO₂の微細均一化が十分に達成されず、SnO₂体積分率の増加とともに粗大なSnO₂やSnO₂凝集体が存在し、複合粒子内部の内部エネルギーはそれほど増加しなかったものと考え

られる。このようにメカニカルアロイングによって合成したSnO₂/Ag複合粒子の熱処理における分散相と基地間の分離には、ミリング効果が大きな役割を果たしていることが分かる。

4 結 論

メカニカルアロイングにより合成したSnO₂/Ag複合粉末粒子の熱処理における分散相（SnO₂）と基地（Ag）間の分離現象について検討し、次のような結論を得た。

- 1) 所定時間以上ミリングしたSnO₂/Ag複合粉末粒子を所定温度以上で熱処理すると分散相であるSnO₂と基地相であるAg間の分離が起こる。
- 2) 分離現象はミリング条件（ミリング時間、分散物体積分率）と熱処理温度に依存する。
- 3) このような分散相と基地間の分離は、ミリング中にミリング効果によって複合粒子内部に蓄積された内部エネルギーの熱処理時の解放をきっかけとする物質移動によるものと考えられる。

文 献

- 1) J.S.Benjamin: Metall. Trans., 1(1970), 2943.
- 2) 高橋輝男: 金属, 65(11)(1995), 33.
- 3) G.H.Fair and J.V.Wood: Powder Metallurgy, 36(2)(1993), 123.
- 4) 福永俊晴, 水谷宇一郎: 金属, 65(11)(1995), 25.
- 5) 那順稔雄: 金属, 65(11)(1995), 25.
- 6) 高橋輝男, 橋本雍彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36(4)(1989), 66.
- 7) 李吉根, 大平俊之, 星野孝二, 河野通, 山岸宣行: 粉体および粉末冶金, 投稿中.
- 8) 新見義郎, 是川宏, 岩津修: 粉体および粉末冶金, 34(6)(1987), 30.
- 9) 高橋輝男: 粉体および粉末冶金, 39(7)(1992), 529.
- 10) 高橋輝男, 橋詰源蔵, 橋本雍彦, 香山滉一郎, 鈴木建次: 日本金属学会秋期大会シンポジウム講演予稿, 11月(1988), 189.
- 11) E.Gaffet: Mater. Sci. Eng., A132(1991), 181.
- 12) C.H.Lee, T.Fukunaga and U.Mizutani: Mater. Sci. Eng., A134(1991), 1334.
- 13) 斎藤文良: 資源と素材, 111(8)(1995), 515.