研 究

「活性プラズマ—金属」反応法による Ni-TiC 系複合超微粒子の合成

大野 悟^{☆1}, 姜 春生^{☆2}
奥山 秀男^{☆1}, 本間 一廣^{☆1}

^{☆1} 金材技研, 〒153 目黒区中目黒2-3-12.

^{☆2} 中国金研, 110015 中国・瀋陽文化路72号.

Synthesis of the Composite Ultrafine Particles of Ni-TiC by
“Reactive Plasma-metal” Reaction.

Satoru Ohno^{☆1}, Jiang Chun-Sheng^{☆2}
Hideo Okuyama^{☆1} and Kazuhiro Honma^{☆1}

^{☆1} National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153.

^{☆2} Institute of Metal Research Academia Sinica, 72 Wenhua Road, Shenyang 110015, P. R. China.

Received December 11, 1991

The composite ultrafine particle (UFP) of Ni and TiC was synthesized by arc melting, vaporization and deposition of Ni-Ti-C alloys in an atmosphere of hydrogen-argon mixed gas (“reactive plasma-metal” reaction) at 0.1MPa pressure. The crystal structure, the chemical composition, the morphology and sintering characteristics of obtained UFP were determined by X-ray diffractometry, energy dispersion analysis for X-ray, transmission electron microscopy and dilatometry, respectively.

The UFP obtained from Ni-Ti-C parent alloys containing 60-90 mol%TiC was composed of three phases of Ni, TiC (NaCl type) and Ni₃Ti. The TiC concentration of the UFP remarkably deviated negatively from TiC concentration of the parent alloys. The composite UFP consisting of Ni and TiC, whose morphology was dumbbell-like, dice-like or ball-like particles, was found in the obtained UFP. It is considered that those composite particles are formed during the solidification process of a molten Ni-Ti-C particle condensed in the gas-phase. Dilatometric measurements under hydrogen atmosphere show that the composite UFP has different sintering characteristics from mixed powders of Ni UFP and TiC UFP.

1 緒 言

金属超微粒子は通常のバルク状金属には見られない様々な性質を示すことから、新しい機能性素材として注目されている。このような金属超微粒子に超微粒子サイズの領域で異種物質の超微粒子を結合させて複合超微粒子化することにより、超微粒子特性の飛躍的向上や単一物質の超微粒子では得られない新たな機能の発現等が期待できる。

このような観点から著者らは、先に開発した「活性プラズマ—金属」反応法（水素、窒素等の化学的活性種を含むアークプラズマにより金属を溶解して蒸発・凝縮させることにより超微粒子を作製する方法）¹⁾を用い、金属超微粒子とセラミックス超微粒子が超微粒子サイズの領域でミクロに結合した複合超微粒子の合成について検討を進めてきた。その結果、Me-Ti 二元合金 (Me = Fe, Ni, Co) を H₂-N₂

混合ガスプラズマにより溶解・蒸発・凝縮させて作製した超微粒子中に、TiN 超微粒子にMo超微粒子が結合した特異な形態を有する複合超微粒子の生成すること²⁾を見出すとともに、これら複合超微粒子が優れた触媒活性を示すことを明らかにした³⁾。

本研究では「活性プラズマ-金属」反応法による金属-セラミックス系複合超微粒子の合成とその特性評価に関する研究の一環として、各種のNi-Ti-C 合金を水素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するとともに、得られた超微粒子の形態、構造、組成等と母合金組成との関係ならびにその焼結特性について検討した。

II 実験方法

2.1 超微粒子製造装置

本実験に使用した超微粒子製造装置の概略図をFig.1 に示す。本装置は縦型円筒状の超微粒子発生室とそれに直結された冷却器、超微粒子捕集器、アーク放電用直流電源および真空排気系等の各部より構成されている。

本装置による超微粒子の作製は、系内を1~2 Paに排気した後、所定のH₂-Ar 混合ガスで置換する。ついで、このH₂-Ar 混合ガスを所定の流速で導入・排出して系内圧力を0.1MPaに保ちつつ水冷銅ハース上に載置した試料(陽極)とタングステン電極(陰極)間でアークを発生させ、試料を熔融する。この熔融により、水素プラズマ-金属間の反応による熔融金属の強制蒸発が生じるが、この蒸気は雰囲気ガスによって冷却され、凝縮して超微粒子を形成する。なお、この生成した超微粒子は、超微粒子発生室の上部から下部に向かう旋回流によって下部の冷却器に運ばれ冷却された後、超微粒子捕集器へ搬送されて捕集される。

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for preparation of ultrafine particles by the "reactive plasma-metal" reaction.

2.2 実験条件

実験に使用したNi-Ti-C 合金は、モンドNi (99.9%) およびTiC 粉 (99%) を用いてアーク溶解によりボタン状インゴット (約 3ml) に溶製したもので、合金中のTiC 濃度は約60~90mol%の範囲で種々変化させた。なお、比較のために、純Niおよび純TiC の超微粒子を作製するとともに、それらの超微粒子を用いて各種組成 (10~70mol%TiC-Ni) のNi+TiC系混合超微粉を調製した。

「活性プラズマ-金属」反応法による超微粒子の作製は雰囲気組成: 50%H₂-Ar、流量: 3×10^{-4} m³/s、圧力: 0.1 MPa、アーク電流: 250A、アーク電圧: 30~40V の条件で行った。なお、超微粒子発生にともなう母合金組成の変化を極力避けるために、超微粒子作製時間は300 秒以内とした。

得られた超微粒子は、透過電子顕微鏡観察により複合状態を調査するとともに、粉末X線回折およびエネルギー分散型分析電子顕微鏡等により、構造解析および組成分析等を行った。また、熱膨張測定装置により、これら超微粒子の圧粉体 (加圧力: 34 MPa) について、水素雰囲気中における焼結収縮挙動 (昇温速度: 5K/min、最高加熱温度: 1000 °C) を調査した。なお、比較のために、Ni+TiC系混合超微粉、Ni超微粒子およびTiC 超微粒子の各圧粉体の焼結収縮挙動についても調査した。

III 実験結果および考察

3.1 X線回折

Fig.2 に、各種組成のNi-Ti-C 合金から作製した超微粒子のX線回折図形を示す。同図に見られるように、これらの超微粒子はいずれもNi相、TiC 相 (NaCl型) および微量のNi₃Ti 相の3相から構成されており、TiC 相の回折線強度は母合金のTiC 濃度の増大とともに増大 (Ni相の回折線強

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of UFP obtained from Ni-Ti-C alloys.

度は逆に減少)する傾向を示している。なお、母合金組成が70および80mol%TiC-Niの合金から作製した超微粒子中には、同図に見られるように、Ni₃Ti 相に対応する明瞭な回折線 (202)が認められた。

ここで、 $\cos^2 \theta$ 外挿法で求めたこれら各超微粒子中のNiおよびTiC相の格子定数は、Ni相が約0.354~0.356 nmの範囲、TiC相が約0.431~0.432 nmの範囲となっており、これら各相の格子定数と母合金組成との間には明瞭な相関関係は認められなかった。なお、上記Ni相の格子定数は、JCPDSのデータ ($a_0=0.35238\text{nm}$) よりも著しく大きな値となっているが、この原因はNi相中にTiCが固溶したためと考えられ、その格子定数よりするとNi相中へのTiC固溶量は約3.5~7 mol%程度と推定される⁴⁾。一方、TiC相の格子定数はJCPDSのデータ ($a_0=0.43285\text{nm}$) に比べて若干小さく、このTiC相にCの欠損が生じていることを示している。なお、上記格子定数よりすれば、本実験で得られた超微粒子中のTiC相におけるCの欠損量は約10~13 at%程度 ($\text{TiCo}_{0.8}\sim\text{TiCo}_{0.7}$ に相当)と推定される⁴⁾。

3.2 超微粒子の組成

Fig. 3 に、Ni-Ti-C合金から得られた超微粒子のTiC濃度と母合金のTiC濃度との関係を示した。なお、これら超微粒子中のTiC濃度は、エネルギー分散型分析電子顕微鏡によるTiの分析値を基に、そのTiすべてがTiCを形成しているものと仮定して算出した。また、同図中には、本実験とほぼ同一条件でNi-Ti二元合金を水素プラズマ溶解して蒸発・凝縮することにより作製したNi-Ti系超微粒子のTi濃度と母合金のTi濃度との関係²⁾を破線で示した。

同図に見られるように、Ni-Ti-C合金から作製した超微粒子のTiC濃度は、母合金のTiC濃度の増大とともに増加

するが、その値はいずれも母合金のTiC濃度に比べて著しく負に偏倚している。なお、このように「活性プラズマ—金属」反応法により作製した超微粒子の組成が母合金組成から著しく負に偏倚する現象は、同図中に示したNi-Ti系やFe-Si系超微粒子⁵⁾の場合にも認められており、本法において発生する金属蒸気の組成が、熔融金属中における各合金元素の活量によって強く影響されることが見出されている^{2, 5)}。

熔融Ni-Ti-C系合金中における各構成元素の活量の詳細は明らかではないが、熔融Ni-Ti系合金およびNi-C系合金 ($C \leq 0.075 \text{ at\%}$) におけるTiおよびCの活量がRaoultの法則から負に偏倚する⁶⁾ことよりすれば、熔融Ni-Ti-C合金中におけるTiおよびCの活量もまたRaoultの法則から負に偏倚している可能性がある。この観点よりすれば、本実験で得られたNi-Ti-C系超微粒子の組成は、熔融母合金中における構成成分の活量を反映したものと見なすことができる。

3.3 超微粒子の形態

Photo. 1 に、80mol%TiC-Ni合金から作製した超微粒子中に見られる典型的なNi-TiC系複合超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。写真に見られるように、超微粒子中に観察される複合超微粒子には、大別して、棒状粒子の両端に半球状の粒子が結合した亜鈴状粒子 (A)、立方体粒子の側面に半球状の粒子が結合したサイコロ状粒子 (B) および立方体もしくは三角錐状粒子の一部が球形粒子によって被覆された球状粒子 (C) の3種類が見出された。これら各形態の複合超微粒子の中で、サイコロ状粒子は超微粒子のTiC濃度が高い (35~60 mol%TiC) 場合に、球状粒子は超微粒子のTiC濃度が低い (10~20 mol%TiC) 場合にそれぞれ多く見出されたが、いずれの超微粒子組成においても上記3形態の粒子が混在していることが観察された。本実験で得られた超微粒子中にはこのほか、Ni相単独の球形粒子およびTiC相単独の立方体形粒子も混在しており、それら粒子の割合は、各相の濃度の増大とともに増加する傾向が認められた。

ここで、亜鈴状粒子およびサイコロ状粒子は、著者らが先にMe-Ti系超微粒子において見出した複合超微粒子²⁾と酷似した形態であり、Me-Ti系複合超微粒子における分析結果や電子線の透過状況、結晶形態等から見て、亜鈴状粒子の棒状部はTiC、両端の半球部はNiであり、また、サイコロ状粒子の立方体部はTiC、側面に結合した半球部はNiであると推定される。なお、球状粒子についても同様に、立方体もしくは三角錐部がTiCであり、それを被覆する球形部がNiであると推定される。

Fig. 3 Relation between TiC content of UFP and TiC content of the Ni-Ti-C alloy.

(A) Dumbbell-like Particle

(B) Dice-like Particle

(C) Ball-like Particle

Photo. 1 Typical morphologies of composite Ni-TiC UFP obtained from 80mol%TiC-Ni alloy.

また、上述の亜鈴状粒子およびサイコロ状粒子は、先に報告したNi-TiN系複合超微粒子の場合と類似した機構により生成するものと推定され、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] 水素プラズマ-熔融金属間の反応により、熔融金属からNi、TiおよびCが強制蒸発する。
- [II] この蒸発したTiおよびC蒸気の一部が反応してTiCの微小粒子を形成する。
- [III] このTiCの微小粒子を核に、残余蒸気が凝縮・成長してNi-Ti-C合金（液相）粒子を形成する。
- [IV] この凝縮したNi-Ti-C合金は、合金中のTiおよびCをTiC核上にTiCとして晶出しつつ冷却し、残余の液相はNi濃度を増しつつ外側へ押しやられる。
- [V] 粒子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TiCに結合したまま凝固し、複合超微粒子を形成する。

なお、亜鈴状粒子は、上記[III]の過程において形成された熔融Ni-Ti-C合金粒子の初期形状が回転楕円体のような非球形の形状を有し、その結果としてTiC核が非等方的成長することにより形成されたものと考えられる。一方、サイコロ状粒子は、上記[III]の過程において形成された熔融Ni-Ti-C合金の形状が球形で、かつTiC核が等方的に成長した場合や、気相中で比較的大きく成長したTiC粒子にNi-Ti-C合金（液相）が付着してそのまま凝固した場合等に形成されるものと推定される。また、球状粒子の形成過程には、サイコロ状粒子の形成過程で多量に残存した液相が表面張力によりTiC核上のある部分に凝集し凝固する場合と、比較的大きく成長したTiC粒子と熔融Ni-Ti-C合金粒子同士が衝突・合体しそのまま凝固する場合、の両者が考えられる（これらの点よりすれば、球状粒子はサイコロ状粒子の変形したものと思倣することもできる）。

以上のように、本実験で見出された亜鈴状、サイコロ状および球状等の形態を有するNi-TiC系複合超微粒子の形成には、気相中で凝縮した熔融Ni-Ti-C合金粒子の凝固過程が密接に関連しているものと考えられる。

3.4 複合超微粒子の焼結挙動

Fig.4に、種々のTiC組成を有するNi-TiC系複合超微粒子圧粉体の昇温過程における収縮曲線を示した。なお、比較のために、各種組成のNi+TiC系混合超微粉ならびにそれぞれ単独のNi超微粒子およびTiC超微粒子圧粉体の収縮曲線も同図中に示した。

同図に見られるように、いずれのNi-TiC系複合超微粒子の収縮曲線にも約600°C付近までは顕著な収縮が認められず、この温度付近まではこれら複合超微粒子の焼結がほと

Fig. 4 Linear shrinkages of composite, mixed and single-phase UFP in a H_2 atmosphere at a heating rate of 5 K/min.

んど進行していないことがわかる。なお、これら複合超微粒子の収縮は約 600°C 以上において顕著となるが、その収縮開始温度は TiC 濃度の増大とともに高温側へ移行する傾向を示し、60mol%TiC-Ni 複合超微粒子では TiC 超微粒子とほぼ同程度の温度 (約 900°C) となっている。また、これら複合超微粒子を 1000°C まで昇温した際における全収縮量は、TiC 濃度の増大とともに減少する傾向を示した。

一方、Ni+TiC 系混合超微粉の 600 °C 付近までの収縮挙動は複合超微粒子と異なり、いずれの混合超微粉においても 100 °C 付近および 200 °C 付近で収縮が増大する現象が見られ、それら各温度付近における収縮量は TiC 濃度の増大とともに低下する傾向を示している。なお、Ni 超微粒子の収縮挙動よりすると、上記 100 °C 付近における収縮急増は、構成粒子の再配列によるものであり、200 °C 付近における収縮急増は Ni 超微粒子の表面酸化物の還元にともない焼結が促進されたためと考えられる。また、混合超微粉の 600 °C 付近までにおける収縮量は TiC 濃度の減少とともに増大する傾向を示しており、混合超微粉は複合超微粒子に比べて熱的に不安定であることがわかる (1000°C まで昇温した際における全収縮量も、同一組成の複合超微粒子よりも大きい)。

なお、600 °C 付近から開始する急激な収縮は、Ni-TiC 系

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of mixed UFP (50mol%TiC+50mol%Ni) sintered in the H_2 atmosphere at maximum heating temperature of 570°C and 1000 °C.

複合超微粒子では約 35mol%TiC 以下、Ni+TiC 系混合超微粉では約 50mol%TiC 以下においてそれぞれ顕著であり、しかもその収縮量は TiC 濃度の減少 (Ni 濃度の増大) とともに増加する傾向を示している。一方、Ni 超微粒子の場合にはこの温度付近での顕著な収縮は認められなかった。このことは、上記 600 °C 付近から開始する収縮は、Ni 超微粒子そのものの影響ではなく、Ni-TiC 系サーメットの焼結過程で知られているような Ni-TiC 相間の反応 (Ni 中への TiC の固溶)⁷⁾ と関連するものと推定される。

Fig. 5 には、50mol%TiC+50mol%Ni 混合超微粉を 570 °C および 1000°C に加熱して得られた焼結体の X 線回折図形を示した。同図に見られるように、1000°C まで加熱した試料中の Ni 相の各回折線は、いずれも 570 °C に加熱した試料の回折線よりも低角度側へシフトしていることがわかる。なおここで、570 °C に加熱した試料中の Ni 相および TiC 相の格子定数はそれぞれ 0.352 nm および 0.432 nm であった。これらの値は、いずれも熱処理前の各相の格子定数と同一であり、この温度付近までは Ni 相と TiC 相間の反応がほとんど進行していないことを示している。これに対し、1000°C に加熱した試料中の Ni 相の格子定数は 0.355 nm に増大し、逆に TiC 相の格子定数は 0.429 nm にまで減少しており、この熱処理によって Ni 相中へ TiC の固溶および TiC 相からの脱炭等が生じていることがわかる。

これらの結果よりすれば、複合超微粒子および混合超微粉に見られる 600 °C 付近からの急激な収縮は、Ni 相中への TiC の固溶反応にともない Ni 粒子と TiC 粒子間の焼結が促進されたためであろうと推定される。また、3.1 項で述べたように、Ni-TiC 系複合超微粒子中の Ni 相には約 3.5~7 mol% の TiC が固溶していたが、このような TiC を固溶した Ni 粒子の存在が Ni+TiC 系混合超微粉と異なった焼結挙動を示した原因の一つであると考えられる。

Fig. 6 Micro-Vickers hardness of specimens sintered in a H_2 atmosphere.

Fig. 6 には、1000℃まで昇温して得られた焼結体のマイクロビッカースによる硬さ測定結果を示した。これに見られるように、Ni超微粒子および10mol%TiC-Ni複合超微粒子から得られた焼結体を除き、いずれもその硬さが200以下と極めて小さい値を示しており、これらの焼結体においては緻密化がほとんど進行していないことがわかる。

ところで、Ni-TiC系サーメットの焼結時において、TiCの分解により生じた遊離炭素とともに、酸素や水分等が焼結体の緻密化を著しく阻害することが指摘されている⁹⁾。この点よりすると、本実験に使用した超微粒子が組成によっては比較的大きな収縮が観察されているにもかかわらず緻密化が進行しない原因の一つとしてその含有酸素量が著しく高いことが挙げられる。すなわち、本実験で作製した超微粒子は、いずれも大気中での発火・燃焼を防ぐためにあらかじめ安定化処理（超微粒子表面に安定な酸化被膜を形成させる処理）を施した後大気中に出出しているが、この処理により超微粒子の酸素含有量は約2% (Ni) ~10% (TiC) 程度（組成や粒径によって異なる）にまで達している。また通常、このような超微粒子を大気中に出出した際には、水分の吸着等によって含有酸素量はさらに増大することになり、本実験で使用した超微粒子は緻密化阻害因子としての酸素量が極めて高い状態にあることになる。

なお、上述の結果よりすると、本系超微粒子の焼結は、

超微粒子の一次凝集体粒子内のみで進行し、一次凝集体粒子間ではほとんど進行していないことを示唆するものと推定されるが、本実験ではその詳細を明らかにすることができなかった。また、緻密化の観点よりすれば、低TiC濃度領域では複合超微粒子の方が混合超微粉よりも良好な緻密化特性を有しているものと考えられる。

IV ま と め

各種のNi-Ti-C合金を水素プラズマ溶解して蒸発・凝縮させることにより（「活性プラズマ金属」反応法）、Ni-TiC系複合超微粒子の合成を試みるとともに、得られた超微粒子の焼結特性について検討し、次ぎの結果を得た。

- (1) 約60mol%以上のTiCを含むNi-Ti-C合金から作製した超微粒子は、いずれもNi、TiCおよびNi₃Tiの3相から構成されるが、超微粒子のTiC濃度は母合金のTiC濃度より著しく負に偏倚する傾向を示した。
- (2) 上記母合金から得られた超微粒子中には、TiC超微粒子にNi超微粒子が結合した垂鈴状、サイコロ状あるいは球状等の特異な形態を有する複合超微粒子が生成することが見出された。
- (3) これら複合超微粒子は、いずれも気相中で凝縮したNi-Ti-C合金粒子（融液）の凝固過程において形成されるものと推定された。
- (4) また、Ni-TiC系複合超微粒子は、Ni+TiC系混合超微粉と異なった焼結挙動を示すことが判明した。

文 献

- 1) 大野 悟、宇田雅廣：日本金属学会誌、48 (1984) 640.
- 2) 大野 悟、本間一廣、奥山秀男、尾澤正也：日本金属学会誌、53 (1989) 936.
- 3) 大野 悟：溶接学会誌、59 (1990) 115.
- 4) W.B. Pearson: A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, Pergamon Press, (1958).
- 5) 大野 悟、宇田雅廣：日本金属学会誌、53 (1989) 946.
- 6) Y. Kawai and Y. Shiraishi: Handbook of physico-chemical properties at high temperature, The Iron and Steel Institute of Japan, (1988).
- 7) 深津 保：日本金属学会誌、26 (1962) 43.
- 8) 鈴木 寿、林 宏爾、寺田修：粉体および粉末冶金、17 (1971) 342.