研 究

高周波プラズマ CVD による超微粒子修飾金属粒子の合成

奥山 秀男^{★1}, 本間 一廣^{★1}, 大野 悟^{★2}^{★1}金属材料技術研究所, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.^{★2}石川県つくば科学技術情報センター, 〒350-0047 つくば市千現 2-1-6 つくば研究支援センター A26.

Synthesis of Composite Metal Particles Modified UFP Using the RF-plasma CVD

Hideo Okuyama^{★1}, Kazuhiro Honnma^{★1} and Satoru Ohno^{★2}^{★1}National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tukuba, 305-0047.^{★2}Isikawa Sunrise Creation Organization, Tukuba Center Inc A26, 2-1-6, Sengen, Tukuba, 305-0047.

Received June 12, 2000

SYNOPSIS

Simultaneous process of the production of spherical Ni powder and its surface-modification with Fe ultra-fine particles was demonstrated using an Ar RF plasma. In a reactor chamber, Fe raw powder introduced into the plasma flame was vaporized then condensed into Fe ultra-fine particles, while Ni raw powder introduced below the flame was melted then formed into spherical powder. Reaction characteristics of the Ni and Fe powders were investigated by varying the Ni/Fe supply ratio and the position of a counter-nozzle, which provided Ni powder, from the tip of the plasma flame. SEM observation and EDX analysis showed the spherical Ni powder is surface-modified with Fe ultra-fine particles.

KEY WORDS

RF-plasma, Ni, Fe, surface modification

1 緒 言

著者らは先に超微粒子の特性¹⁻³⁾(低温焼結性や高表面活性など)の応用技術の一端として、サイファア(鉄繊維)と鉄粉末をベースとしたFe-Feコンポジット材料の焼結性改善³⁾について検討し、このコンポジット材料を湿式処理により超微粒子で修飾することで、材料特性の低下することのない低温焼結が可能となり、高強度を有する多孔質焼結体が得られることを見出した。しかし、このような超微粒子修飾処理の場合、超微粒子表面の酸化皮膜や湿式処理時における汚染などにより超微粒子特性が十分発揮されていないことも考えられる。作製時の超微粒子が持つ優れた特性⁴⁾(表面清浄や低温焼結性)を損なわずに清浄かつ活性な状態で修飾処理できれば、より低温焼結性の優れたFe-Feコンポジット材料ばかりでなく、より新奇な修飾粒子特性を有する超微粒子修飾粉の創製が期待される。

そこで本研究では、上述のような高い超微粒子特性を保持した修飾粒子を合成する手段として高周波プラズマを用い超微粒子作製から核粒子上への修飾の全過程を完全なドライプロセス化することを試みた。なお、金属あるいはセラミック

ス超微粒子と核粒子の組み合わせは種々あり、同種の組み合わせ等も考えられるが、ここでは後の分析等も考慮に入れ、金属-金属系をターゲットとしてFe超微粒子とNi核粒子の組み合わせを選択した。

2 実験方法

超微粒子作製から核粒子上への修飾は、Fig.1(a)に示したような方法、すなわち、プラズマ上部よりプラズマ中にFe粉を送給して超微粒子化を行うと同時に下部よりNi粒子を溶融温度領域まで吹き上げさせその表面に、超微粒子化したFeを修飾させることを試みた。Fig.1(b)に、本実験に使用した高周波プラズマ装置(日本高周波: YKN-20-KX2)および反応室の概略図を示した。反応室は上部に高周波プラズマトーチ(内径50mm)が設置され、下部にはこのプラズマトーチの中心軸上に対向した形で核粒子および反応ガス導入用のカウンターノズル(外径20mm)が配置されている。

本装置によるFe超微粒子の作製は、所定の出力でArプラズマを発生させた後、高周波プラズマトーチ上部に設置された粉末導入ノズルを介して金属Fe粉をプラズマ中に送給し、

Fig.1 Schematic illustrations of (a) the process of the production of surface-modified spherical powder and (b) RF- Plasma reactor.

蒸発・凝縮させることより行った。核粒子となるNi粉の球状化は、反応室下部に設けたカウンターノズルを介して、Ni粉を還元性ガス(H_2 -Ar混合ガス)でプラズマフレーム尾炎部へ送給して溶融・凝固することより行った。また、得られた修飾粉は、図中に示すように反応室内底部に斜面状に設置した銅板とステンレス板上でそれぞれ捕集した。なお、本実験に使用した超微粒子の原材料は、川崎製鉄(株)製の水アトマイズ鉄粉(-325mesh)、核粒子の原材料は、太平洋金属(株)製の水アトマイズNi粉(-200mesh)を用いた。

高周波プラズマによる合成条件は、プラズマ出力: 15~20Kw, 周波数: 4MHz, 雰囲気圧力: 760~660Torrの範囲とした。プラズマの安定性維持と還元性雰囲気との両立を考慮に入れて超微粒子作製用動作ガスは純Arとし、カウンターノズルより約12Vol% H_2 -Ar混合ガスを供給することで粒子の還元を計った。超微粒子となるFe粉の送給量と、核粒子となるNi粉の送給量をTable 1に示した範囲で変化せるとともに、プラズマトーチ出口からカウンターノズル先端までの距離(Dh)を20~280mmの範囲で変化させた。得られた修飾粒子はSEM(トプコン(株): SM-300)で形態観察を行い、EDAX(日本フィリップス(株): DX-4)で組成分析を行った。

3 実験結果および考察

3.1 反応室内の温度分布

上述したように、本実験では核粒子および反応ガス導入用のカウンターノズル(外径20mm)が配置されている。ここでプラズマ中へガスを噴出させる位置(ノズル距離: Dh)によって反応温度や反応領域が大きく変化すると考えられ、それにより反応状況が大きく影響を受けることが予想される。そこで、このノズル位置によって反応室内の温度分布がどのように変化するかを調べるため、修飾粉の合成時と同一のプラズマ発生条件でArプラズマのみを発生し(Fe粉末およびNi粉末は供給せず)、カウンターノズル位置を種々変化させた場合の反応室内の温度分布をR熱電対により測定した。

カウンターガスをAr(流量4L/min)とした場合におけるカウンターノズル先端位置と同一平面上における反応室内の温度分布をFig.2に示した。比較のために、カウンターガスを噴出させない場合の結果も合わせて示した。同図に見られるように、カウンターノズル位置(Dh)がプラズマトーチ出口直下20mmの場合、プラズマ中心軸に近いDc=15mm付近ではカウ

Table 1 The ratio of Fe and Ni powder and a flow rate of powders.

Fe: Ni(wt)	Fe(g/min)	Ni(g/min)
10: 90	0.04	0.36
50: 50	0.38	0.40
80: 20	1.83	0.46

ンターガス流の有無に関わらず1600℃以上の高温となっているが、いずれも中心軸からの距離の増大にともない急激に温度が低下しており、高温領域が狭い範囲に集中していることを示している。なお、カウンターガス流がある場合の方が若干低い温度を示しているが、この差異は高温になっているプラズマガスのカウンターノズル先端同一面への到達がカウンターガス流により妨げられたことによるものと考えられる。このカウンターガス流による遮蔽効果および冷却効果は、カウンターノズル位置がトーチから離れると顕著になり、カウンターノズル位置が Dh = 100mm および 280mm でのカウンターガスを流した中心軸近傍(Dc=15mm)の温度はカウンターガス流のない場合に比べて数百度以上も低下する傾向を示している。しかしながら、カウンターガスを流した場合の中心軸から離れたDc=50mm付近では、温度が上昇し、カウンターガス流が無い場合との差が Dc = 15mm のときよりも小さく

Fig.2 Temperature distribution in the reactor chamber at various setting positions of the counter nozzle.

なっており、カウンターガス流による遮蔽効果・冷却効果が比較的弱くなっていることがわかる。

3.2 Ni 核粒子の溶融・球状化

Fig.3(a)-(c)に、Ni原料粉および修飾粉の合成時と同一のプラズマ発生条件下(金属Fe粉は供給せず)で得られたNi核粒子を示した。同図に見られるように原料粉(a)は不定形を呈しており、この原料粉をプラズマ尾炎部へ噴出させて得られたNi核粒子(カウンターノズル距離 Dh=100mm (b) および Dh=

Fig.3 SEM micrographs of Ni particle (a) as the starting material, plasma-treated by introducing (b) at Dh = 100mm and (c) at Dh = 280mm.

Fig.4 (a) is SEM micrograph of Ni powder modified with Fe ultra fine particle. Ni to Fe powder weight ratio was 50:50. (c) and (d) are EDX analyses of Ni and Fe in scanning electron image (b), respectively.

280mm (c)) は, どちらの場合も球状を呈しており本装置における実験条件下では球状化することがわかった. ここで, Dh=100mm で得られた Ni 粒子は, 表面に細かな付着物が観察され, EDAX による組成分析の結果この付着物は Ni 超微粒子であることが確認された. また, Dh=280mm で得られた Ni 粒子も球状であったが, このことは Ni 粒子が Fig.2 で示したカウンターノズル先端同一面 (Dc=50mm でガス温度は約 900°C) ではなく, よりプラズマ尾炎部に近い溶融温度である領域にまで吹き上げられ, 溶融・凝固して球状化したものと考えられる. なお, Ni 核粒子捕集の際, 熱伝導率が高い銅板 (反応室内底部に斜面状に設置 厚さ=5mm) で捕集した粒子でも球状を呈しており扁平な形状の粒子は認められなかった. これは, 粒子がカウンターノズルより飛行し溶融・凝固の過程を経た後に捕集板に到達したものと推察される.

3.3 原料送給比率

Fig.4(a)-(d) に, 原料送給比率 Fe:Ni=50:50 で合成した修飾粉 (Dh=100mm) の SEM 写真および EDAX による組成分析結果を示す. 同図に見られるように球状化された Ni 核粒子表面には超微粒子サイズの粒子が多数付着していることがわかる. 組成分析からこの付着粒子は, Fe を主成分とする粒子の集合体であることがわかった. また Fig.5 には, この原料送給比率で得られた修飾粒子の断面写真および各ポイントにおける組成分析結果を示したが, これに見られるように Ni 中への Fe の合金化は確認できできなかった. Fig.6(a)-(b) には, 原料送給比率 Fe:Ni=10:90 で合成した修飾粒子の SEM 写真を示した. 写真に見られるようにこの粒子表面の Fe 超微粒子の修飾状況は, 先に示した原料送給比率 Fe:Ni=50:50 で得られた修飾粒

	1	2	3	
Fe	0.6	0.3	0.3	
Ni	99.4	99.7	99.7	
(wt %)				

Fig.5 EDX analysis of cross-sectional Ni powder modified with Fe ultra fine particle. Ni to Fe powder weight ratio was 50:50.

子とほぼ類似した修飾状態であった。このことより、修飾粒子量は超微粒子濃度の増減(核粒子との衝突数の増減)だけに依存するわけではなく、超微粒子が修飾する反応場(核粒子が溶融から凝固過程を経て超微粒子と反応できる温度領域)が限られた範囲にあることが考えられる。また、Fig.7(a)-(c)には原料送給比率 Fe:Ni=80:20 で合成した修飾粉の SEM 写真および EDAX による組成分析の結果を示したが、この修飾粒子の中には、Ni 核粒子だけでなく核粒子サイズの Fe 粒子も観察された。これは、本実験条件での Fe 粉の送給量が過大となった為プラズマへの送給に脈動がおり、これによってプラズマに乱れが生じたことあるいは送給過多によってプラズマ温度が低下したことによるものと推定される。

4 結 言

超微粒子の新しい修飾方法として、高周波プラズマ CVD 法を用いて高い超微粒子特性(表面清浄や低音焼結性など)を保ったまま、直接核粒子へ修飾させる方法について検討し次の結果を得た。

- (1) カウンターノズルを用い、Ni 不定形粒子をプラズマ尾炎部に導入して球状化することができた。

Fig.6 (a) SEM micrographs of Ni powder modified with Fe ultra fine particle. (b) Surface of the powder was magnified. Ni to Fe powder weight ratio was 90:10.

- (2) Fe 粒子の超微粒子化を行い、Ni 核粒子上への修飾の全過程を完全なドライプロセスで行うことができた。
- (3) 得られた修飾粒子の Ni 核粒子中への Fe 合金化は認められなかった。

謝 辞

本論文の作成において、有益なコメントを頂いた金属材料技術研究所プロセス制御研究部目義雄第三研究室長、打越哲

Fig.7 (b) and (c) are EDX analyses of Ni and Fe in scanning electron image (a), respectively. Ni to Fe powder weight ratio was 20:80.

郎主任研究官, 鈴木達主任研究官に感謝いたします。

文 献

- 1) 大野悟: "複合化の科学と技術", セラミックス, 28(1993) 1175-1182.
- 2) 宇田雅廣, 大野悟: "「水素プラズマ・金属」反応法における各種金属超微粒子発生速度について", 日本金属学会誌, 48(1984)640.
- 3) K.Halada, K.Minagawa, S.Ohno, H.Okuyama and N.Itubo: "Porus Fe-Fe Composite as an Environment Conscions Material", Proceedings of the 1996 World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Terry M.Cadle and K.S.Narasimhan ed., Tsukuba, (1996)1673-1682.
- 4) 宇田雅廣: "超微粒子", 溶接学会誌, 54(1975)16-27.