6 粉体成形技術によるハイブリッド化*

Hybridization of Materials by Powder Forming Technique*

(Preparation of Ultrafine powders by

Arc plasma and their Application)

宇 田 雅 広**

Masahiro UDA**

キーワード：超微粉 (Ultrafine powders),
アークプラズマ (Arc plasma)

1. ま え が き

アーク溶接には付きものである溶接ヒュームは出来るだけ少ないことが望ましい。このような溶接棒を開発することも、重要な課題であろうが、ここでは逆の発想で、溶接ヒュームを如何にして大量に発生させることが出来るかと言う話題を提供することになる。何故ならば、溶接ヒュームはまさに超微粒子から構成されていて、この超微粒子の集合したものが超微粉であり、本稿の課題である。

超微粉に対する明確な定義はないが、光学顕微鏡の分解能を超え、電子顕微鏡を用いなければ観察されないくらいの粒子の集合体で、粒子の大きさは $1\mu\text{m}$ 以下 1nm 以上のもので金属材料（合金をふくむ）、無機材料（セラミックスを含む）、有機材料など極めて広範囲に渡っている。

2. 超微粉の特性

物質を超微粒子化すると、物質の特性、すなわち磁気、電気、光学、化学反応性、焼結性などに関して塊状物質には見られない性質が発現することが知られている。しかし特性の変化を生じたと言う意味の超微粒子サイズは材料および特性の種類によって異なる。例えば¹⁾、 10nm の金の超微粉は、 $6.6\text{--}10\mu\text{m}$ の波長領域で光吸収の著しい増加、すなわち、バルク材の $2\text{--}5\%$ から 95% へ

と変化する。また 3nm の金超微粉の融点は 1300K から 900K に低下する。さらに鉄、ニッケルなどの強磁性体では約 100nm 以下で単磁区化し、保磁力の著しい増大を示すがさらに小さくなると保磁力を失い超常磁性に変わる。金属の場合超微粉になると、粉体としてのサラサラした感じがなくなり、付着性をおびてススの様な感触となる。また生成直後の金属超微粉（貴金属は除く）は大気にさらすと激しく燃焼するなど……、超微粉ならではの特性に遭遇する。

超微粉の特性とその用途の一例を表1に示す。物質を超微粒子化することによって種々の付加価値の高い製品が得られるものの、この超微粉を大量に安価に製造する技術は一部の材料を除いてはまだ確立されていないと言えよう。超微粉の用途開発を進めるためには超微粉の製造技術の確立が要望される。

3. 超微粉の製造法

超微粉の製造方法は1物質についても数種類の

表1 超微粉の機能性と用途

機能	対象材料	用 途 例
磁氣的機能	Fe, Ni, Co 合金 磁性材料	磁気記録媒体, 磁石 磁性流体
電氣的機能	Ag, Ag-Pd, Cu WO ₃ , MoO ₃	導電塗料, 導電ゴム エレクトロクロミック素子
化学的機能	Pt, Ni, Pd SnO ₂ , ZnO ₂	触媒, ガスセンサー ケミカルヒートポンプ
光学的機能	Ag, Cr Au	写真感光材, 赤外線検出器 太陽光選択吸収
熱 的機能	AlN, BN, SiC WC+Co, W+Ag	高熱電導性 IC 基盤 超硬合金, 電気接点材料

*原稿受付 昭和63年4月22日

**正 員 日新製鋼(株)新材料研究所 Member,
New Materials Research
Laboratories, Nissin Steel Co., Ltd.

表2 超微粉の製造法

種 類	方 法	開 発 の 程 度
物 理 的 方 法		
ガス中蒸発法	低圧(1-10 kPa)のガス雰囲気中で金属を蒸発・凝縮させる	20年以上の研究歴あり 研究開発段階
プラズマ蒸発法	プラズマ中に粉体を投入し、蒸発凝縮させる	研究開発中
化 学 的 方 法		
熱 分 解 法	金属カーボニル塩などを還元雰囲気中で熱分解する	工業的製造法は確立されている カーボニル鉄、ニッケル粉など
沈 殿 法	水溶液中の陰陽イオンの反応による沈殿物の生成	工業的製造法としては最も普及している 磁気テープ用磁性粉など
アルコキシド法	金属アルコキシドを加水分解する	フラインセラミックス分野で一部工業化
気 相 反 応 法	金属ハロゲン化物蒸気の還元、酸化、窒化による金属、セラミックス超微粉の生成	磁性金属を対象に一部工業化
物理化学的方法		
反応性アーク プラズマ法	水素、窒素雰囲気中で金属のアーク溶解による金属、セラミックス超微粉の生成	研究開発中
反応性高周波 プラズマ法	高周波プラズマ中へ反応性ガス注入による金属、セラミックス超微粉の生成	研究開発中

方法があり大別すると表2の通りである。

現在、超微粉の工業的な製造法の9割以上は、研究歴がありその製法が確立されている化学的方法(沈殿法)によるものである。しかしながら、化学的方法の場合には超微粉の純度、副生成物の処理、合金組成などに問題があり、高純度または合金超微粉を要求される場合には、生産性の低い物理的方法がこれまで試験的に採用されていたが超微粉の高価格に大きな問題があった。その他の方法は開発または研究途上にあると言えよう。

表2中の各種製造法で、アーク溶接現象から派生的に生まれた反応性アークプラズマ法による超微粒子化技術について述べる。

4. 反応性アークプラズマによる超微粒子化

不活性ガスのアルゴン、および2原子分子ガスである水素(窒素、酸素)などの雰囲気中でアーク放電すると、アルゴンプラズマ、水素プラズマ・・・が得られるが、特に2原子分子ガスが熱解離して生じた水素(窒素、酸素)プラズマは分子状ガスに比べ極めて反応性に富んでいるので、不活性ガスのプラズマと区別して反応性アークプラズマと表現する。

つい最近まで、アーク放電現象を利用した物質の超微粒子化技術は、アークの高温熱源をいかに効率的に物質の蒸発に投入するかに主眼が置か

れていた。ところが、アークプラズマを単なる高温熱源としてではなく、反応性の富化されたプラズマとして取り扱うことによって、大気圧力下でも塊状物質を燃焼させるかのようにして超微粒子化させる技術が誕生した。それについて以下に紹介する。

4.1 金属材料の超微粒子化

金属および合金の超微粒子化には水素プラズマが使用される。とくに融点が2000℃以下の金属に対しては超微粒子化が容易である。

一例として、純鉄塊を種々の水素濃度を有する雰囲気中で直流アーク溶解(電流120~170 A、電圧30~40 V)したときの鉄超微粒子(鉄の蒸気と見なせる)の発生速度を図1²⁾に示す。同図において、水素濃度が零、すなわちアルゴン(不活性ガス)中でのアーク溶解では蒸発は殆ど起こらない。しかしながら水素濃度の増大とともに鉄の蒸発速度は急激に増大している。

50% H₂-50% Ar(1気圧)での蒸発速度は1時間当たり約50グラムであり、1873 Kにおける鉄の蒸発速度と比較すると約6000倍大きい値である。すなわち、鉄の蒸発に水素が大きな役割を果たしていることを意味している。この現象は水素ガスの熔融鉄への溶解と放出に基づく一種の強制蒸発であると考えられている。水素ガスは消耗されることがないので、超微粒子化のための触媒的

図1 鉄超微粒子の発生速度と雰囲気水素濃度との関係

作用を有していると言えよう。

このような現象は何も鉄にかぎったものではなく、すべての金属材料に共通したものである。表3³⁾に本製造法による各種金属の超微粒子発生速度を示す。

4.2 セラミック材料の超微粒子

セラミックスの超微粒子の作成にはセラミックスの種類によって、水素、窒素、酸素などのプラズマが使い分けられる。表4⁴⁾に窒化物、酸化物、および炭化物の超微粒子の作成例を示す。

(a) 窒化物系超微粒子

窒素プラズマも水素プラズマと同じように、物質に対して超微粒子化する作用を持っているが、その対象物質は限られたものとなっている。

窒素との親和力の大きい金属、Zr, Ti, Al, Siが対象であり、これらの金属を窒素中でアーク溶解すると、ZrN, TiN, Al+AlN, Siなどの超微粒子が得られる。これは窒素プラズマによる金属の強制蒸発と蒸発金属と窒素との窒化反応が同時に進行し超微粒子化されたものである。金属窒化物へ変換する割合は窒素との親和力の強弱に影響されている。

(b) 酸化物および炭化物系超微粒子

酸化物超微粒子は表4に示すように水素または酸素プラズマによって作成される。

表3 「水素プラズマ-金属」反応法における金属超微粒子の発生速度と超微粒子の結晶構造

金属	超微粒子発生速度 (g/hr)	結晶構造
Mn	1186	β , δ .
Ag	337	f.c.c., δ
Cr	126	b.c.c.
Pd	29	f.c.c.
Cu	18	f.c.c.
Fe	15	b.c.c.
Si	9	Diamond
Ni	4	f.c.c.

(50% H₂-Ar, 260 A, 25 V)

表4 窒素、水素及び酸素プラズマにより作成したセラミックス超微粒子及び結晶系

プラズマガス	出発物質	生成物 (超微粒子の結晶系)
窒 素	Ti, TiN	TiN(食塩型)
	Zr	ZrN(食塩型)
	Al, AlN	Al+AlN(ウルツ鉱型)
	Si, Si ₃ N ₄	Si(ダイヤモンド型)
水 素	CaO	CaO(ライム), [Ca(OH) ₂]
	MgO	MgO(立方晶)
	Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ (コランダム)
	TiO ₂	TiO ₂ (ルチル)
	ZrO ₂	ZrO ₂ (正方) > 立方 > 単斜晶系)
	SiC	β -SiC(立方) >> α -SiC(六方)
	Ti+C	TiC(食塩型)
	W+C	WC(六方) > β -WC(立方) > α -W ₂ C
	WO ₃ +C	WC > α -W ₂ C(斜方面体)
	WC	WC > β -WC
酸 素	W	WO ₃ (単斜)
	Mo	MoO ₃ (斜方面体)
	Nb	Nb ₂ O ₅ (単斜) or NbO ₂ (単斜)

水素プラズマの使用は水素プラズマによって、還元や分解を生じ難くまた融点が高い酸化物および炭化物が対象であり、従来の蒸発法よっては、超微粒子化が困難な材料である。塊状のCaO, SiCなどに水素プラズマを当てると極めて容易に超微粒子化される。

酸素プラズマはW, Moなどの高融点金属の酸化物超微粒子の製造法として威力がある。これらの酸化物は水素雰囲気中で容易に還元されW超微粒子にすることができる。W超微粒子は水素プラズマでは作成が困難であるが酸素プラズマで一旦、酸化物超微粒子にして還元する方法が有利である。

以上のように、反応性アークプラズマを使用す

図2 ガスデポジション法による超微粒子膜の作成

ることにより、比較的簡単な装置で、高純度の金属や合金、セラミックスの超微粒子を高効率で製造することができる。

5. 超微粉の成形技術

金属および窒化チタンなどの超微粉は真っ黒で煤煙と良く似ている。手などに付着すると指紋の中にまで入ってしまっ黒いファンデーションをしたようになる。このような粉はなかなか取扱いが厄介である。

超微粉を器に入れて軽く押えるだけでも圧粉体となり、成形体の作成は容易なように思われるが、緻密な成形体を作ろうとすると大変難しい。一般的には一軸プレスによって得られる超微粉圧粉体の相対密度は小さく40—60%程度であり、圧力の伝達が悪いことが分かる。さらに超微粉の圧粉体を昇温して焼結により緻密化しようとしても無理である。すなわち、超微粉の粒径が小さくなる程表面積が大きくなり(10—200 m²/g)、粒子に対する表面の影響を無視することはできない。特に、大気中で金属超微粉を取り扱う場合には、粒子表面には薄い酸化皮膜、ガス吸着層が形成されていることを考慮に入れてハンドリングしなければならない。例えば⁵⁾、徐酸化処理した純鉄超微粉の比表面積が32.6 m²/g (0.023 μm)のものと54 m²/g (0.014 μm)では酸素濃度はそれぞれ15 mass%と27.4 mass%にも達している。

以上のことより超微粉の成形技術はそれなりの問題を抱えていると言えよう。

5.1 金属超微粉の緻密化焼結体の作成

金属の超微粉を焼結することによって、微細組織をもった機能材料が生まれる可能性がある。緻密な焼結体を作成するためには①超微粉の酸化皮膜の還元条件の把握②超微粉の1次成形体の相対密度③焼結温度、時間、加圧焼結条件などが重要な因子となる。林らの研究⁶⁾によると、平均粒径0.02 μmの鉄超微粉(酸素量15 mass%)を用い、金型成形法により、相対密度18%と小さい圧粉体を作成(焼結時の還元、脱ガスが十分に起こるようにするため)し、加圧焼結前に、水素雰囲気中で673 Kに加熱、焼結時間を3.6 Ksとすることによって酸化物を還元した(この処理により焼結体の酸素量は約0.09%となった)。この還元処理による昇温で圧粉体(相対密度18%)は焼結し、78%の相対密度となる。その後無加圧焼結の場合には約970 Kで、200 MPaの加圧焼結では670 K以下で100%緻密化焼結体が得られている。このようにして作成された緻密化焼結体の平均結晶粒径は無加圧の場合は1.2 μm、加圧すると0.15 μmと極めて微細な組織となり、粒径の微細化とともに焼結体の硬さは増大する。純鉄の緻密な焼結体の硬さ(ビッカース, Hv)は粒径10 μmではHvは100以下であるが、0.15 μmと小さくなるとHvが385にも増大する。ビッカース硬さと結晶粒径との間には、粒径の平方根の逆数に比例するというHall-Petchの関係が鉄超微粉の焼結体にも適用されることは注目に

値する。

5.2 超微粉の成膜法

金属超微粉を一端大気中取り出してしまうと酸化、ガス吸着などの問題が付きまとう。そこで生成直後のクリーンな状態でハンドリングが重要となってくる。

超微粉に関する総合的研究プロジェクトは、1981-1986年度にかけて科学技術庁創造科学技術推進制度「林超微粒子プロジェクト」で、超微粉の製造法、特性および用途開発について行われた。この中で超微粉の成形技術を取り上げると、ガスデポジション法⁷⁾と名付けられる超微粉の成膜法が開発された。この成膜法は超微粉を生成する生成室、膜形成が行われるスプレー室およびその間を結ぶ搬送管から構成されている(図2)。ここでの金属超微粉の生成は水素または窒素雰囲気中で金属をアーク溶解することによって作成され、雰囲気ガスにより搬送されてスプレー室まで達する。超微粉はガスと共にノズルから基板上に吹き付けられ、その上に超微粒子膜が形成される。この方法によって、Ag, Cu, Niなどの金属膜、Fe-Co合金膜、(Fe+Ag)および(Ni+TiN)の混合などの混合膜が作成されている。Ag超微粒子膜では、バルク材とほぼ同じオーダー(10^{-6} g・

cm)の比抵抗が得られている。このような成膜法は真空蒸着膜に比べ緻密度は低い、膜形成速度が大きいなどの特徴がある。

6. お わ り に

本稿では金属超微粉を中心にした成形法を取り上げたが、セラミックス超微粉の場合も金属と同じように表面状態を常に考慮しての成形技術でなければならない。セラミックスの場合、超微粒子化することによって焼結温度を著しく低くすることが出来るのは超微粉を使用する魅力の一つである。

超微粉の成形技術そのものが新しい技術であり、今後の研究に待つところが多い。

文 献

- 1) 科学技術庁金属材料技術研究所編：金属系新素材，p.57
- 2) 宇田雅広：日本金属学会会報 22 (1983) 412
- 3) 大野悟，宇田雅広：日本金属学会誌 48 (1984) 640
- 4) 宇田雅広，大野悟，奥山秀男：粉体工学会誌 21 (1984) 747
- 5) 目義雄，打越哲郎，小沢英一，原田幸明，村松祐治：日本金属学会講演概要 3月 (1988) 116
- 6) 林宏爾，木原宏：日本金属学会誌 52 (1988) 343
- 7) 日本粉体技術協会編：超微粒子の応用技術，p. 107

溶接に関する国際行事の御案内 (1988)

SUBJECT	DATE	PLACE & COUNTRY	LANGUAGE(S)	ADDRESS OF PROMOTOR
DYMAT '88 Dynamic Stresses of Materials	19-23/SEPT.	Ajaccio FRANCE	English French	ETCA-DYMAT 16 bis Av. Prieur de la Côte d'or 94114 ARCU- ELL-CEDEX FRANCE
1st International Conference on Micro- joining	20-21/SEPT.	Abington UK	English	The Welding Institute- Abington Hall, Abing- ton-Cambridge-CB1 6 AL-UK
"Antiwear '88"-Inter- national Conference	20-22/SEPT.	London UK	English	Institute of Metals- 1 Carlton House Terrace-London SW1Y 5 DB-UK
Seminar "Marine Cor- rosion"	21-22/SEPT.	Genova ITALY	English Italian	Ass. Italiana di Metallurgia(A.I.M.) Piazzale Morandi, 2 20121 Milano-ITALY

(59頁へつづく)