有機金属塩 前駆体とするNiAl微粉末の合成

阿部修実*, 守本和正**

The Synthesis of NiAl Fine Powder from Organometallic Salt Precursors.

by

Osami ABE[†] and Kazumasa MORIMOTO^{††}

Fine powders of intermetallic NiAl have been synthesized through organometallic salt precursors. The precursors were precipitated as mixtures of $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ and $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ in a water-methanol solvent (50 : 50). The precursors should have features such as : (1) fine particle size, (2) uniform composition, and (3) low agglomeration to prepare fine intermetallic powders. Fine precursors were obtained from a starting solution of high concentration, however, they were an aggregated mixture. From diluted starting solutions, the obtained precursors were inagglomerated and considered to be composite powders, but they had a large particle size. An intermediate mixture of Ni_3C , Al_2O_3 , and C was formed by the thermal decomposition of the precursors at 1000 °C. NiAl powder formed by the reaction among the decomposition products at 1500 °C in an Ar atmosphere. The mechanochemical activation of the precursors using a planetary ball mill promoted the thermal decomposition of the precursors followed by the formation reaction of NiAl. The effect of the activation was marked for the precursor estimated as a composite particle. The activated precursors showed an increase in ESR signal intensity, suggesting that the formation of organic radicals promoted the thermal decomposition and formation of NiAl fine powders.

Key Words : Nickel Aluminide, Organometallic Salt Precursor, Homogeneity, Synthesizing Reaction, Mechanochemical Effect

1. 緒 言

融点まで安定な結晶構造を有するBerthollide型金属間化合物の中でも、NiAlは高い融点(1638℃)と高強度を持ち高温構造材料として注目されている^{1,2)}。しか

しながら、高融点をもたらし結晶構造の安定性は一方で延性を低下させ、これがNiAlの工業的な応用を制限している^{3,4)}。最近になって、結晶粒径を小さくすることによってNiAlの延性を改善でき、強度や耐酸化性も向上することが報告され^{5~8)}、粉末冶金的な手法でNiAl系材料の製造プロセスが検討されている^{9~11)}。このようなプロセスでは、微細で組成が均一な原料粉末を作製することが必要不可欠である。

一方、媒体攪拌型粉碎機的一种である遊星ボールミルは高速微粉碎機として注目されている^{12~14)}。この種の粉碎機の特徴は、媒体層間に発生する強い剪断力を利用して高速の粉碎を行うことにあり、粉末粒子に作用する極めて強い応力が粉体に蓄積されやすいと考え

1993年 3月 1日受付

粉体工学会 1992年度春期研究発表会(1992年 5月, 東京)にて発表

* 茨城大学工学部物質工学科(〒316 日立市中成沢町 4-12-1)

TEL. 0294-35-6101 内線 287

** (株)ほくさん生産技術研究所(〒310 水戸市元吉田町 1274)

TEL. 0292-47-5619

† Dept. of Mater. Sci., Fac. of Eng., Ibaraki Univ.

(4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi 316)

†† Building Product Res. Lab., Hokusan Corp.,
(1274 Motoyoshida, Mito-shi 310)

られる。このことは遊星ボールミルを粉碎機としてばかりではなく、粉体の活性化に利用できる可能性を示唆している。特に、粉体粒子の剛性があまり高くなく、かつ塑性変形もしにくい場合には、応力が効果的に粒子に蓄えられると期待できる。このような条件が当てはまるものには粉碎限界前後の微粉体や無機塩類などが考えられるが、セラミック原料粉体の合成に用いられる有機金属塩や水酸化物などの前駆体もその範疇にある。前駆体の活性化による反応性の向上や反応活性点数の増加によって、粉末の低温での合成や合成粉末の微細化、均質化が期待できる。そこで、本研究では有機金属塩前駆体法によるNiAl微粉末の合成と、これに及ぼす遊星ボールミルによる前駆体活性化の効果について検討した。

2. 実験方法

前駆体粉末は試薬特級のNiCl₂とAlCl₃の水溶液(1.0mol・dm⁻³)から合成した。沈澱剤には安息香酸アンモニウム(C₆H₅COONH₄)と塩酸ヒドラジン(N₂H₅Cl)を用い、水/メタノール溶液(体積比1:1)として使用した。N₂H₅Clの分解によって生じるHClによりpHが過度に低下することをさけるため、沈澱剤溶液にはN₂H₅Clと同量の酢酸アンモニウム(C₂H₅COONH₄)を加えた。前駆体は沈澱剤溶液を60℃または80℃に加熱した後、モル比1:1に混合したNiCl₂-AlCl₃溶液を3cm³・min⁻¹の適下速度で加えて合成した。得られた沈澱を濾過、メタノールで洗浄後、60℃で乾燥した。前駆体の合成条件をTable 1に示す。前駆体PAとPNはアルミニウムまたはニッケルの単成分前駆体、他はニッケルとアルミニウムを1:1のモル比で含む二成分前駆体で、C6とC8は高濃度溶液から同時沈澱して合成したもの、D6とD8は低濃度溶液から合成したものである。

メカノケミカルな活性化の効果は前駆体C8とD8について検討した。活性化処理には栗本鐵工所製の遊星ボールミルを用いた。本装置の容器公転直径は0.36mで、容器の自転と公転は順方向、自転/公転数比は2.0とした。窒化ケイ素製のミル容器(480cm³)と粉碎媒体(φ3)を使用し、媒体の見かけ充填率は0.30とした。前駆体粉末は蒸留メタノールに超音波分散して、重量濃度が7.0%(前駆体:5g)のスラリーとし、媒体空隙充填率が1.0になるように充填した。活性化処理条件は回転数600rpm、時間30minで一定とした。活性化処理後、アルゴン気流中で減圧乾燥(53kPa, 70℃)して処理粉末C8MおよびD8Mとした。NiAl微粉末は前駆体(5g)をアルゴン中1000℃で1時間熱分解した後、さらに1500℃で2時間の熱処理を施して合成した。

合成した前駆体粉末、熱分解生成物の比表面積は窒素吸着多点BET法(Micromeritics社, AccuSorb 2100-01)により測定した。凝集性はタップ密度を測定することにより比較した。前駆体の構造推定と熱分解挙動は、空気中およびアルゴン中での熱重量示差熱分析(TG-DTA, 理学電機, Thermoflex)と赤外吸収スペクトルの測定(IR, 日本分光, A-102, KBrディスク透過法)により調べた。熱分析では、自金製(空気中)またはアルミナ製(アルゴン中)の試料容器を用い、試料量は10mg, 加熱速度は5K・min⁻¹とした。また、電子スピン共鳴スペクトルの測定(ESR, 日本電子, JES-3000)により、前駆体活性化の効果を検討した。熱分解生成物の酸素含有量(C_{oxygen})は熱抽出法(Leco, TC-136)により、炭素含有量(C_{carbon})は燃焼法(Leco, WR-12)により測定した。また、熱分解生成物の熱重量-質量分析法(TG-MASS, 理学電機, TAS-300, ヘリウム中, 加熱速度:10K・min⁻¹)により、生成ガス分析を行った。生成固相は粉末X線回折法(XRD, 理学電機, RAD-C)により同定した。生成粒子の形態

Table 1 Conditions for preparation of precursors

	Reactant		Precipitant		Molar ratio		Temperature (℃)	Mechano-chemical activation	
	(volume) (cm ³)	volume (cm ³)	Concn. (mol·dm ⁻³) C ₆ H ₅ COONH ₄ N ₂ H ₅ Cl	$\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4}{\text{Al}+\text{Ni}}$	$\frac{\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}}{\text{Al}+\text{Ni}}$				
PA	AlCl ₃	(1.0)	240	0.031	0.020	7.5	5.0	80	No
PN	NiCl ₂	(1.0)	240	0.031	0.020	7.5	5.0	80	No
C6	AlCl ₃ +NiCl ₂	(20.0+20.0)	300	0.50	0.33	3.75	2.5	60	No
C8	AlCl ₃ +NiCl ₂	(20.0+20.0)	300	0.50	0.33	3.75	2.5	80	No
D6	AlCl ₃ +NiCl ₂	(5.0+5.0)	1200	0.031	0.020	3.75	2.5	60	No
D8	AlCl ₃ +NiCl ₂	(5.0+5.0)	1200	0.031	0.020	3.75	2.5	80	No
C8M	AlCl ₃ +NiCl ₂	(20.0+20.0)	300	0.50	0.33	3.75	2.5	80	Yes
D8M	AlCl ₃ +NiCl ₂	(5.0+5.0)	1200	0.031	0.020	3.75	2.5	80	Yes

は走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子, JSM-330)で観察した。

3. 結果と考察

3.1 前駆体の構造と組成均質性

合成した前駆体の赤外吸収スペクトルをFig. 1に示す。PAのスペクトルには OH^- イオンと $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ イオンに起因する吸収が認められたが、 COO^- 基の分極が大きく($\delta_{\text{COO}}-[1430\text{cm}^{-1}] > \delta_{\text{C=O}}[1700\text{cm}^{-1}]$)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ と Al^{3+} がイオンの相互作用していることがわかる。安息香酸アルミニウムが酸性水溶液から沈澱できることはすでに報告したが¹⁵⁾、PAの 3400cm^{-1} 付近の ν_{OH} はKBr粉末自身の吸収よりかなり強く、PAは水酸基を含むものと考えられた。そこで、PAの熱分解生成ガスをKBr製の窓付き容器に捕集してIRスペクトルを測定したところ、 300°C では H_2O のみが検出され、OH基の存在を裏付けていた。以上のことから、PAの組成式は $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y$ ($x+y=3$)と推定された。

一方、PNのIRスペクトルには $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ イオンの吸収と N_2H_4 に由来する $\nu_{\text{NH}}[3400-3200\text{cm}^{-1}]$ が認められたが、 $\text{C}=\text{N}$ 結合 $[1690-1649\text{cm}^{-1}]$ などを示す吸収は認められなかった。また、 $\nu_{\text{OH}}[3400\text{cm}^{-1}]$ の吸収もPAに比較して弱く、KBr粉末自身の吸収とあまり違わなかった。これらのことから、PNはニッケルのヒドラジン錯塩 $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_p](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ と考えられた。

Fig. 1 Infra-red spectra of monolithic (PA and PN) and composite (C8, C8M, D8 and D8M) precursors

そこで、過剰の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4(0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ を含む $\text{NiCl}_2(0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ 溶液をニッケルイオンの緑色の消失を终点として $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 溶液($0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)で滴定したところ、 $\text{Ni}:\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}=1:2.02$ となり、 $p=2$ と求められた。

二成分前駆体C8はPAとPNのスペクトルに認められた種類の吸収のみを示したことからPAとPNの混合物に近い粉体であると推定された。しかしながら、少し詳細にみると、図中AとBに示したように、C8では非分極の $\delta_{\text{C=O}}[1700\text{cm}^{-1}]$ と $\nu_{\text{CO}}[800-1000\text{cm}^{-1}]$ の吸収がPAおよびPNよりも増加しており、二成分前駆体中の $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ イオンの分極が少ないと考えられた。一方、D8は、図中Cで示したように、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ イオンの分極が大きく、また、 $\delta_{\text{C=C}}$ がC8のようにふたつのピークに分れず単一のピークを示した。PA成分とPN成分が独立した粒子である場合には、いかに良く混合しても、それぞれの成分に帰属する吸収から成るIRスペクトルを示すと考えられる。したがって、D8でふたつのピークを示さなくなったことはD8が単なる混合物ではなく、PA成分とPN成分が互いに区別できないほどに均一化された一種の複合粒子が生成していることを示唆している。Fig. 1には示さなかったが、C6のIRスペクトルはC8とほとんど同じで、高濃度溶液から同時沈澱した場合には温度の影響は認められなかった。これに対して、D6はD8とC8の中間的なスペクトルの分離を示し、低濃度溶液中では沈澱作製温度が低くなると前駆体の複合化の程度が低下すると考えられた。以上のことから、沈澱粒子の複合化の程度はD8(複合粒子)>D6>C8, C6(混合物)の順と考えられた。

活性化処理を施した前駆体C8MとD8MのIRスペクトルは、処理前のスペクトルとほとんど変化しなかった。しかしながら、Fig. 2に示したように、遊星ボールミル処理した前駆体のESRスペクトルは高いシグナル強度を示し、ラジカル濃度が増加していることがわかった。シグナルの位置が有機ラジカルに対する位置と一致することから、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ イオンを形成する結合の一部が切れるなどしてラジカル化していると考えられた。

3.2 単成分前駆体の化学組成と熱分解挙動

単成分前駆体PAとPNの熱分解挙動をFig. 3に示す。空气中で熱分解したときのTG曲線はPAで三段階、PNで四段階の重量減少を示した。PAの 1000°C における熱分解生成物を Al_2O_3 とし、重量減少量からPAの組成式 $\text{Al}(\text{OH})_x(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_y$ 中の x と y を求める

Fig. 2 ESR spectra of as-synthesized (D8) and mechanochemically activated (D8M) precursors

Fig. 3 Thermal decomposition behavior of monolithic precursors in air and Ar atmosphere

と、 $x=2.14$, $y=0.86$ となり、PAの組成式は $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})$ と推定された。熱分解生成物が Al_2O_3 であることは1000℃での熱処理物をさらに1200℃まで加熱したとき、重量減少を示さずに α - Al_2O_3 が生成したことから確認できた。PNの熱分解生成物(1000℃, 1分加熱)は空気中ではNiOと Ni_2O_3 の混合物、アルゴン中では Ni_3C であったが、 Ni_3C は不純物として炭素を含んでいると考えられた。しかしながら、PNを空气中、1000℃で1時間加熱すると、生成物は Ni_2O_3 単相となり、その重量減少量の実測値(77.0%)はPNの化学組成を $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ とし、熱分解生成物を Ni_2O_3 としたときの重量減少量の計算値(77.3%)と一致した。

PAを熱処理温度300℃と500℃から急冷した中間生成物のIRスペクトルはOH基の吸収が弱くなって、極性の COO^- の吸収が強くなる傾向を示し、また、 1000cm^{-1} 付近に $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ のイオン性相互作用を示すブロードな吸収を示した。そこで、中間生成物は $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ と類似的IRスペクトルを示して極性の強い CO_3^{2-} や、強い $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 相互作用を示す O^{2-} などを含むアルミニウム塩と推定された。また、反応生成ガスをKBr製の窓付き容器に捕集してIRスペクトルを測定すると、300℃では H_2O のみが、500℃では H_2O と CO_2 が検出された。さらに、500℃以上で分解ガスをTG-MASSにより分析すると、 CO_2 のみが確認された。これらの結果とFig. 3中に示した各段階の重量減少量から空气中的PAの逐次熱分解過程は次のように推察された。

反応式から、分解過程IとIIIは吸熱過程、IIは発熱過程と考えられる。Fig. 4に示したDTA曲線は空気中でのPAの熱分解が過程IとIIに相当する温度領域でそれぞれ吸熱と発熱を示し、また、過程IIIに相当する500℃以上でDTA曲線に発熱ピークを示さなかった。これらの結果は上記の反応過程を支持していた。アルゴン中では、気相からの酸素の供給がないため、Fig. 3のように過程IIの酸化反応が起こりにくくなったものと考えられる。

Fig. 4 DTA curves for monolithic precursors in air and Ar atmosphere

PNについて、300℃までの熱分解で生じた発生ガスを上述の容器に捕集してIRスペクトルを測定すると、空気中およびアルゴン中ともにNH₃のみの発生が確認できた。また、中間生成固相のIRスペクトルは300℃以上でN-H結合による吸収を示さず、PAと同様のイオン種の存在を示した。このことから、PNの空気中での熱分解の初期過程Ⅰは次式の反応を含むと考えられた。

反応(4b)の不均化反応の500Kにおける自由エネルギー変化は $-587\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で¹⁶⁾、反応(4b)は発熱反応である。空気中とアルゴン中のDTA曲線はともに250℃付近に発熱ピークを示し、この反応が起こることを支持していた。中間生成物のIRスペクトルがPAの場合と類似していることから、PNの熱分解も $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ や CO_3^{2-} 、 O^{2-} などを含むニッケル塩を中間生成物として進行すると考えられた。Fig. 3の重量減少量から、PNの空気中の熱分解反応の中間生成物として $\text{Ni}_4\text{CO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_6$ (過程Ⅰ)、 $\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (過程Ⅱ)、 NiCO_3 (過程Ⅲ)、 $\text{Ni}(\text{III})_2\text{O}_3$ (過程Ⅳ)などが推定された。過程Ⅱに相当する350℃付近では発熱ピークは認められないことから、過程Ⅱは有機質の燃焼ではなく、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$ などの有機蒸気を生成する分解反応と思われる。

一方、アルゴン中のPNの熱分解過程は空気中よりも高温で始まり、二段階で進行して400℃付近で終了したのは、X線回折法により同定された生成物 Ni_3C が酸化物よりも生成しやすいためである¹⁷⁾。熱分解過程(Ⅰ+Ⅱ)'の重量減少量(42.5%)は、中間生成物として $\text{Ni}_2\text{CO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ を生成する場合の計算値(42.5%)と一致した。過程(Ⅰ+Ⅱ)'は230~320℃で進行しているが、そのDTA曲線は252℃に発熱ピークを示した。アルゴン中でも発熱ピークが認められたのはヒドラジンの不均化反応が発熱を伴うからであるが、この発熱ピークは230~320℃にかけての吸熱過程の中程に生じており、ヒドラジンの不均化は有機基の分解が引き金となって起こることを示唆している。上記の熱分解過程には不確実さが残っているが、本研究の目的は熱分解過程を詳細に解析することではないので、これ以上は検討しなかった。

3.3 二成分前駆体の諸物性と熱分解挙動

二成分前駆体の空気中およびアルゴン中のDTG曲線(微分熱重量曲線)をFigs. 5および6に示す。また、前駆体と1000℃(アルゴン中)での熱分解生成物の諸物性をTable 2に示す。Table 2の分析値とX線回折の結果から、空気中の熱分解生成物は非晶質 Al_2O_3 と酸化ニッケルの混合物、アルゴン中では非晶質 Al_2O_3 と Ni_3C および非晶質Cの混合物であった。Figs. 5および6から、いずれの二成分前駆体のDTG曲線もPAおよびPN単成分前駆体の熱分解挙動にみられた特徴(例えば、PNの空気中の熱分解過程Ⅰの急激な重量減少)を示さず、独自の形状を示した。このことは二成分前駆体のPA成分とPN成分が互いの熱分解に影響しあ

Fig. 5 Temperature dependence of decomposition rate in air

Fig. 6 Temperature dependence of decomposition rate in an Ar atmosphere

Table 2 Characteristics of precursors and decomposition products
(1000°C, 1h, in Ar)

	Precursor		Decomposition product		
	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ρ_{tap} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C_{oxygen} (wt%)	C_{carbon} (wt%)
C6	136	0.25 ₇	55.4	13.9	44.1
C8	130	0.27 ₁	73.5	14.1	42.5
D6	30.9	0.44 ₄	39.9	13.8	40.4
D8	28.8	0.60 ₆	43.2	14.5	43.2
C8M	116	0.38 ₃	54.8	13.1	44.7
D8M	129	0.44 ₆	61.7	13.1	42.4

っていることを示唆している。

高濃度溶液から合成した前駆体C6とC8, 低濃度溶液から合成した前駆体D6とD8のDTG曲線はそれぞれ互いに良く似た形状を示し, 二成分前駆体の熱分解挙動に対する合成温度の影響は少なく, 濃度の影響が大きいことがわかる。Table 2の前駆体の比表面積(S_{BET})はC6とC8がD6およびD8よりもかなり微細であることを示している。しかしながら, 後に示す遊星ボールミル処理した前駆体D8Mは, S_{BET} がC6およびC8に近いにもかかわらずこれらとは明らかに異なった熱分解挙動を示し, 粒子径のみが熱分解挙動に違いを生じる原因とは考え難い。むしろ, 粒子径などの粉体特性に違いを生じるような合成条件で作製した前駆体中のPA成分とPN成分の混合状態や複合化の程度が

熱分解挙動に影響すると推察される。

前駆体の混合状態などの影響を最も強く受けると考えられる300°C以下の熱分解挙動を比較すると, C6とC8の熱分解はPAとほとんど同じ温度で始まり, 300°C以下の熱分解が二段階で進行した。単成分のPAとPNは300°C以下ではDTG曲線にそれぞれひとつのピークを示すので, 二段階で熱分解したC6とC8では, PA成分とPN成分との相互作用の程度があまり大きくなく, このため, PA成分の分解とPN成分の分解に対するピークが独立して現れたものと推察される。これに対して, D6とD8の300°C以下の熱分解は一段階で, PA成分とPN成分が極めて微細なレベルで複合化された複合粒子的な挙動を示している。

前駆体と熱分解生成物の S_{BET} を比較すると, C6とC8では熱分解後に S_{BET} が減少したのに対して, D6とD8では逆に S_{BET} が増加した。粉体を熱処理すると, 通常, S_{BET} は減少するが, 熱分解過程で一個の粒子に複数個の分解起点が形成されると, その部分が生成物の核となって分解あるいは反応が進行し, 分解終了後には粒子が複数個に分割されて S_{BET} が増加することが報告されている¹⁸⁾。上述した前駆体の S_{BET} の増加もこのような現象に対応していると考えられる。D6とD8は空气中, アルゴン中とともに300°C以下の熱分解が一段階で進行したと考え合わせると, これらの前駆体では, 熱分解が多数の起点から同時に起こり始めたと推察できる。**Fig. 7**に示したD8のDTA曲線は, 232°C

Fig. 7 Influence of mechanochemical activation on thermal decomposition behavior of composite precursors

の小さな吸熱ピークに続いて268℃に大きく鋭い発熱ピークを示している。先に述べたように、アルゴン雰囲気中の発熱ピークはPN成分の分解を示していることから、D8のDTA曲線の大きく鋭い発熱ピークは、PN成分の熱分解が多数の分解起点を生じつつ同時に始まったことを意味していると考えられ、 S_{BET} の変化と良く対応している。PN成分とPA成分が別々の粒子として存在する混合物では、PN成分がほとんど同時に熱分解し始めるほどに均質であるとは考えにくい。むしろ、D8のような熱分解挙動および S_{BET} の変化を示す前駆体はPN成分とPA成分が極めて微細に分散した複合粒子であると考えた方が良いと思われる。これらの考察はIRスペクトルをもとにした考察に良く対応している。

3.4 前駆体の熱分解挙動に及ぼすメカノケミカルな活性化の効果

遊星ボールミルによる活性化の影響を調べるために空気中およびアルゴン中のDTG曲線を比較すると、Fig. 8が得られる。高濃度溶液から合成したC8とこれを遊星ボールミル処理したC8Mの間には、空気中およびアルゴン中のいずれにおいてもDTG曲線に違いが認められなかった。これに対して、低濃度溶液から合成したD8とD8Mでは、遊星ボールミル処理を施したD8Mで熱分解開始温度が低下した。この低下の度合いはアルゴン中で顕著で、熱分解挙動そのものもD8と大きく違ったものになった。また、Fig. 7に示したDTA曲線にも、C8とC8Mの間には大きな違いが認められなかったのに対して、D8の急激な発熱はD8Mでは認められなくなった。一方、遊星ボールミル処理し

た前駆体の S_{BET} と ρ_{tap} から、遊星ボールミル処理は(1)比表面積の小さなD8については粉碎効果として、(2) ρ_{tap} が低く、したがって凝集性の高いC8については粉碎効果として作用していることがわかる。C8Mでは、遊星ボールミル処理後も比表面積は増加しなかったことから、C8は本処理条件における遊星ボールミルの粉碎限界以下の粒径を持っていると考えられる。C8とC8Mの熱分解挙動に活性化の効果が認められなかったのは、剪断力が粉碎限界以下の粒径の前駆体に効果的に作用しなかったためと考えられる。D8に比較してD8Mの熱分解が促進された理由のひとつは遊星ボールミル処理による粒子径の減少と考えられるが、D8Mの S_{BET} はC8やC6と同程度にまで増えているにもかかわらず、そのDTG曲線とDTA曲線はC8およびC6とかなり異なった形状を示した。D8Mの熱分解はD8と比較して低温から始まっているが、ESRの測定結果から考察したように、D8Mにおいては主として $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 基の結合の一部が切断されてラジカル化していると考えられ、遊星ボールミル処理によって前駆体の粒子径の減少と同時にラジカル化が起って安息香酸イオンが不安定化し、結果として、低温から熱分解が促進されたものと推察された。

分解生成物($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}_3\text{C} + \text{C}$)間の反応で生成するNiAl粉末の粒子径は(1)前駆体粉末の比表面積が大きいほど、また、(2)前駆体粉末の凝集性が少ないほど小さくなることを既に報告しているが^{11,15)}、前駆体D8を遊星ボールミルにより活性化処理することによって微細で均質に混合し、かつ、凝集性の少ない前駆体粉末を作製できることは注目すべきである。

3.5 熱処理中間体からのNiAl粉末の合成

TG-MASSの測定結果から、熱分解生成物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Ni}_3\text{C} + x\text{C}$ の反応によるNiAlの生成は、700℃付近からCOガスを発生して徐々に始まることがわかった。熱分解物をアルゴン中、1500℃で熱処理した生成物のX線回折図形をFig. 9に示す。C8から得られた粉末では、目的とするNiAlの回折ピークは認められるものの、未反応の Al_2O_3 と Ni_3C がかなり共存していた。複合化の程度が高いと考えられた前駆体D8では、未反応物のピークは小さくなっているが、 Ni_3Al が生成していた。これに対して、遊星ボールミル処理を施した粉末では、 Al_2O_3 と Ni_3C のピークが小さくなり、NiAlの生成が促進された。特に、D8Mでは、ほぼ単成分のNiAlが生成した。得られたNiAlの S_{BET} は $3\sim 5\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ で、前駆体の種類に依存しなかった。NiAl単成分粉末が合成できたD8Mの熱分解物は微細な粒子径、均

Fig. 8 DTA curves for non-activated (C8 and D8) and activated (C8M and D8M) precursors in an Ar atmosphere

Fig. 9 X-ray diffraction profiles for synthesized intermetallic powders

Fig. 10 SEM microphotographs of powder particles synthesized at 1300°C (A), 1400°C (B), and 1500°C (C) in an Ar atmosphere; bar=1μm

質な組成, 低凝集性のどの点においても他の前駆体に勝っていた。

前駆体 D8M の熱分解生成物を 100 メッシュのナイロン篩で造粒し, アルゴン中, 1300, 1400, 1500°C で 3 時間熱処理した試料の SEM 写真を Fig. 10 に示す。1300°C 熱処理物は極めて微細な 0.1μm 以下の粒子の集合体, 1400°C では 0.2~0.5μm の粒子の集合体, 1500°C では粒径 2~3μm の単粒子に近い熱処理物が得られた。また, 1400°C では, 粒子の一部が溶融したような痕跡が認められた。粉末 X 線回折法によると, 1300°C では, 極めて少量の NiAl と Ni₃Al の生成が認められたが, 主として同定されたのは未反応の α-Al₂O₃ と Ni₃C であった。1400°C では, Ni₃Al の回折線は消失し, NiAl が主として同定されたが, 未反応の α-Al₂O₃ も検出された。さらに高温の 1500°C では, Fig. 9 にも示したように, ほぼ NiAl 単相となった。

前報^{11,15)}で報告したように, この系の NiAl の生成は中間生成物として Ni₃Al を経由して進行する。Ni₃Al は

融点が 1385°C で, NiAl (1638°C) よりも低い¹⁹⁾ため, 1385°C 以上では溶融した Ni₃Al と α-Al₂O₃ や C との反応で NiAl が生成すると考えられる。溶融液相が関係したこの反応では粒子径が大きくなると, 発生する CO ガスなどが粒子内部から除去され難くなって NiAl の生成が抑制されると考えられる。粒子径が小さい D8M がほぼ NiAl 単相になるのに対して, 粒子径が大きい D8 に中間生成物の Ni₃Al と未反応の Al₂O₃ の残留量が多いのはこのためと思われる。したがって, 本法で NiAl 微粉末を得るには, 前駆体および熱分解物の組成均質性と微細粒子径がともに必要であり, メカノケミカルな活性化の効果を含む前駆体の遊星ボールミル処理がこの目的に利用できると考えられる。

4. 結 言

有機金属塩前駆体の熱分解・高温反応により NiAl 微粉末が合成できた。前駆体は C₆H₅COONH₄ と N₂H₅Cl の水 / メタノール溶液に NiCl₂・AlCl₃ 溶液を加えることによって合成した。NiAl 合成用の前駆体には, (1) 粒径が小さいこと, (2) ニッケル成分とアルミニウム成分が均一に混合されていること, (3) 凝集が少ないことなどが必要であった。高濃度の溶液からは粒径が小さな前駆体を得られたが, 合成温度にかかわらず凝集性が高く不均質であった。低濃度溶液から合成した前駆体は凝集性が低く, 均質な複合粒子に近いと考えられたが, 粒径が大きかった。また, 低濃度では, 合成温度が低くなると複合化の程度が低下した。前駆体を 1000°C で熱分解すると, 熱分解生成物として Ni₃C, Al₂O₃ と遊離 C の混合物が得られた。これをさらに熱処理すると, 1300°C 付近で Ni₃Al を生成しつつ中間生成物間の反応が進行し, 1500°C では最終生成物として NiAl 粉末が得られた。しかしながら, 前駆体の粒径が大きいと 1500°C でも, Ni₃Al が残留した。遊星ボールミルによって前駆体を活性化すると, 粉碎効果と解砕効果に加えて有機基のラジカル化が起こると考えられ, これらの効果によって熱分解が促進された。この場合には, 上記の条件をすべて満たす熱分解生成物が得られ, ほぼ単相の NiAl 粉末が合成できた。

Nomenclature

C_{oxygen} : oxygen content	(wt%)	ρ_{tap} : tap density	(g · cm ⁻³)
C_{carbon} : carbon content	(wt%)	ν : infra-red absorption due to vibration	(—)
S_{BET} : BET specific surface area	(m ² · g ⁻¹)	δ : infra-red absorption due to stretching	(—)

References

- 1) Benn, R. C., P. K. Michandani and A. S. Watwe :
Proc. Conf. Modern Developments in Powder
Metallurgy, Vol. 20, p. 491(1988)
- 2) Costa, P., : "Research and Development of High-
Temperature Materials for Industry", Elsevier
(London), p.107(1989)
- 3) Strutt, P. R. and B. H. Kear : *Mater. Res. Soc.*
Proc. (Pittsburgh), **39**, 279(1985)
- 4) Ball, A and R. E. Smallman : *Acta Metall.* **14**, 160
(1966)
- 5) Hahn, K. H. and K. Vedula : *Scripta Metall.*, **23**, 7
(1989)
- 6) Kim, M. S., S. Hanada, S. Watanabe and O. Izumi
: *J. Jpn. Inst. Metall.*, **52**, 1020(1988)
- 7) Whittenberger, J. D. : *J. Mater. Sci.*, **23**, 235(1988)
- 8) Takeyama, M and C. T. Liu : *Acta Metall.*, **37**,
2681(1989)
- 9) Yokoyama, T., K. Urayama and M. Kato : Proc.
2nd. World Congress PARTICLE TECHNOLOGY,
Part 2, p. 591(1990)
- 10) Whittenberger, J. D. : *J. Mater. Res.*, **5**, 271(1990)
- 11) Abe, O. and A. Tsuge : *J. Mater. Res.*, **6**, 928(1991)
- 12) Yokoyama, T., Y. Taniyama, G. Jimbo and Q.
Zhao : *J. Soc. Powder Technol Japan*, **28**, 751(1991)
- 13) Yokoyama, T., T. Kubota and G. Jimbo : *ibid*, **29**,
102(1992)
- 14) Zhao, Q. : "Mechanism of Fine Grinding in A
Planetary Ball Mill", Doctral. Thesis, p.104(1989)
- 15) Abe, O. : Proc. 2nd. World Congress PARTICLE
TECHNOLOGY, Part 4, p.497(1990)
- 16) National Bureau of Standard(USA) : "JANAF
Thermochemical Tables", 2nd. Ed.,(1970)
- 17) Kondo, Y. : "Kagaku-Dai-Jiten", p.701, ed. by
Mizushima, S., Kyoritsu-Shuppan Tokyo(1980)
- 18) Kanzaki, S., O. Abe and H. Tabata : *J. Ceram. Soc.*
Jpn., **94**, 159(1986)
- 19) Yamaguchi, S. and Y. Makoshi : "Kinzoku-Kan-
Kagoubutsu", p.1, Nikkan-Kogyo-Shinbun, Tokyo
(1985)