

高速気流中衝撃法による粒子設計 (第2報)

— Ni/ZrO₂ 複合化粒子の作製と材料特性 —

内山 智幸, 宮腰 康樹, 尾谷 賢, 蓑嶋 裕典
赤沼 正信, 高橋 英徳, 鴨田 秀一, 酒井 昌宏

Particulate Design by Dry Impact Blending Preparation Method (Part 2)

Preparation of Ni/ZrO₂ Composite Particles and Material Properties

Tomoyuki UCHIYAMA, Yasuki MIYAKOSHI, Masaru OTANI,
Hironori MINOSHIMA, Masanobu AKANUMA,
Hidenori TAKAHASHI, Shuichi KAMOTA, Masahiro SAKAI

<抄録>

本研究は、金属/セラミックス系複合材料の開発を目的に、カルボニル-Niと部分安定化ジルコニアとの複合粉末の作製ならびに、これら粉末を用いた焼結体の材料特性について検討を行ったものである。

高速気流中衝撃法により、ニッケル粉末外周部にジルコニア粉末が強固に結合した複合粉末の作製が可能となった。これら粉末は、球状で平滑な表面状態を示し、同一配合の混合粉末と比較して高い流動性を示した。

複合粉末を用いた焼結体は、ニッケル中にジルコニアが均一に分散した組織となり、ジルコニア部の形状は、焼結の進行により網目状から鱗片状、粒状に変化し、その抗折力は、ジルコニアの粒子分散強化により、ニッケル焼結体以上の強度を示した。

複合粉末および各種混合粉末による焼結体の材料特性は、抗折力、硬さ、摩耗特性において複合粉末焼結体の優位性が認められた。また、複合粉末による射出成形後の焼結体も、ニッケル中にジルコニアが均一に分散した組織を示し、湿式混練を必要とする分野にも十分に適用が可能である事が確認された。

1. はじめに

近年、工業材料の分野では、異種材料の組み合わせにより新しい特性を発現したり、各々の特性をさらに向上させる複合材料の研究が盛んに行なわれている^{1)~5)}。これら複合材料には、年々極限状態の性能が求められ、焼結材料分野においてもセラミックス粉末や高融点金属粉末などの製造技術が進んだことにより、優れた特性の粉末を出発原料とした高機能複合材料の開発も進んでいる。

このような粉体/粉体系複合材料の開発には、従来混合粉末が用いられてきたが、種々の混合機で均一混合してもその後のプロセスで偏析が生じることがあり、均一組成の複合材料を得ることが困難で特性向上の一つの障害となってきた。

このような背景において、粉体を構成している粒子レベルでの精密混合処理⁶⁾さらには複合化処理⁷⁾は、多元系焼結体における組成の均一分散を可能とし、焼結材料の新機能の発現ならびに特性向上を期待できる。

筆者等は、前報⁸⁾において機械的複合法であるハイブリダイゼーション・システムにて金属/セラミックス系複合粉末作製上の各種操作条件ならびに評価法について報告した。本研究では、これら基礎的知見をもとに金属の靱性およびセラミックスの耐摩耗性を共に有するセラミックス粒子分散型複合材料の作製および評価を行った。

2. 高速気流中衝撃法による複合化処理

2.1 装置の概要

図1に、本研究に用いたハイブリダイゼーション・システム(㈱奈良機械製作所製, NHS-0型)を示す。

本装置は高速で回転するロータ、ステータおよび循環経路からなる。装置内に投入された試料は、ロータより衝撃を受け気流と共に外周部へと運ばれる。外周部には循環経路が設けられており、試料は気流と共に再びロータ中心部へ移送され繰り返し同様な衝撃作用を受け、複合化ならびに球状化処理が可能となる。

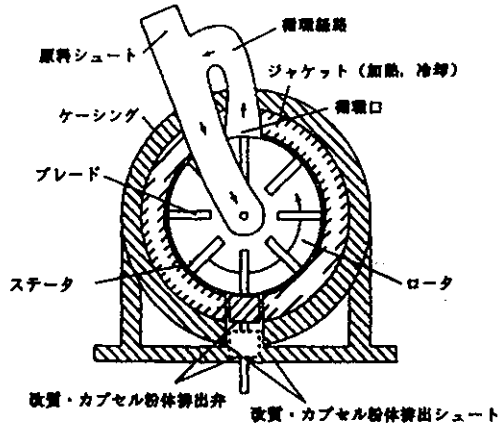
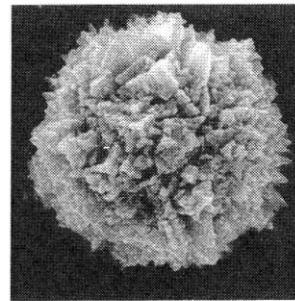
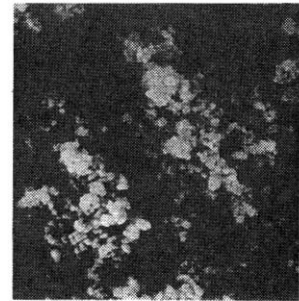


図1 ハイブリダイゼーション・システム概要



カルボニル-Ni



部分安定化ジルコニア

1 μm

図2 供試粉末外観

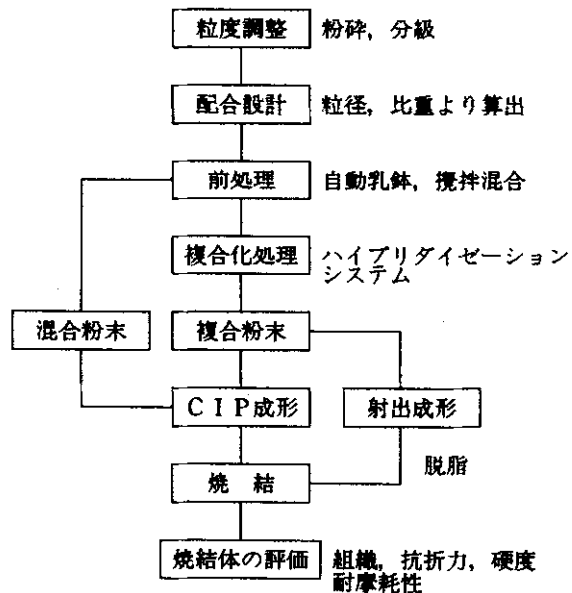
2.2 配合設計および前処理

複合化における配合設計は、核粒子（以下、母粒子）、核粒子の表面を被覆する微粒子（以下、子粒子）を単分散粒子と仮定し、子粒子が母粒子表面を六方最密充填構造に被覆した状態をモデルとし、その粒径、比重から算出される。試料は配合設計に基づき計量され、乳鉢、攪拌混合等の前処理後、本システムにより複合化される。

3. 試料および実験方法

3.1 実験フロー

本研究における実験フローを以下に示す。



3.2 供試粉末

本実験には、母粒子としてカルボニル-Ni(福田金属箔粉工業(株)製, 比重 8.9, 平均粒径 $6.3 \mu\text{m}$, 以下ニッケルと称す), 子粒子として部分安定化ジルコニア(東ソー(株)製, 比重 6.1, 平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$, partially stabilized zirconia, 以下PSZと略す)を用いた。これらの粒子形状を図2に示す。また、複合粉末の配合比率は配合設計に基づき PSZ 10wt%とした。

3.3 複合粉末の作製および評価方法

複合粉末は、前報⁸⁾にて報告した作製条件に基づき、自動乳鉢により混合処理後、ハイブリダイゼーション・システム(周速 100m/s , 処理時間 600s)を用い作製した。

複合粉末の外観および複合化状態は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-25S, 以下SEMと略す), EDX(日本電子(株)製, JSM-35CF), 粉末X線回折装置(マックサイエンス(株)製, M03X-HF)にて評価した。

3.4 焼結体の作製ならびに評価方法

焼結体の作製には、攪拌混合処理粉末(以下PM粉末), 自動乳鉢による混合処理粉末(以下OM粉末), 複合化処理粉末(以下HYB粉末), および比較のためにニッケル粉末の4種類を用いた。

焼結体は、各粉末を冷間静水圧成形後(CIP), 真空加圧焼結急速冷却炉(株島津製作所製, PVSGgr20 / 20)にて作製した。

焼結条件を以下に示す。

焼結雰囲気: 真空中, 4.0Pa

焼結温度: 1623K , 1673K , 1703K

焼結時間: 3.6ks

また、一部の試料は射出成形後(バインダー量 $42\text{vol}\%$)焼結する実験も検討した。

各焼結体は、組織観察(SEM, EDX), および抗折力(3点曲げ試験), 硬さ(ロックウェル硬度), 耐摩耗性(大越式摩耗試験)などの材料特性について評価を行った。

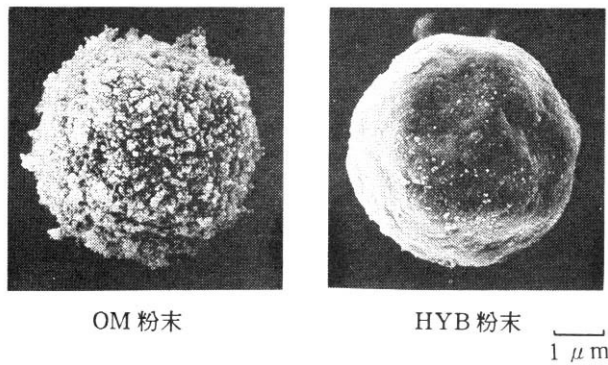


図3 OM粉末, HYB粉末外観

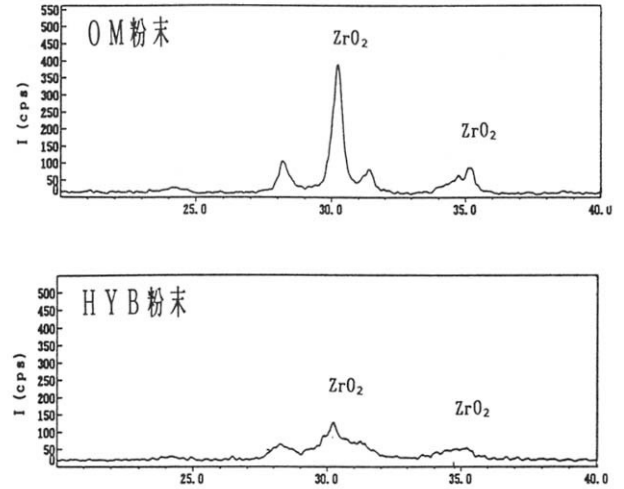


図4 OM粉末, HYB粉末のX線回折像

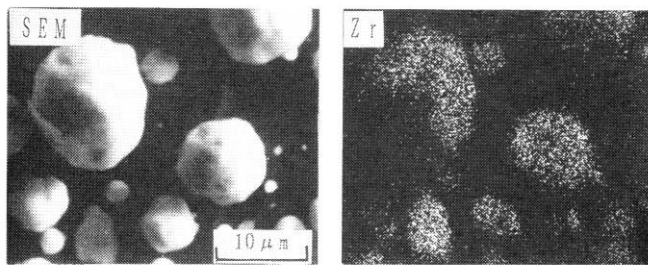


図5 HYB粉末表面の特性X線像

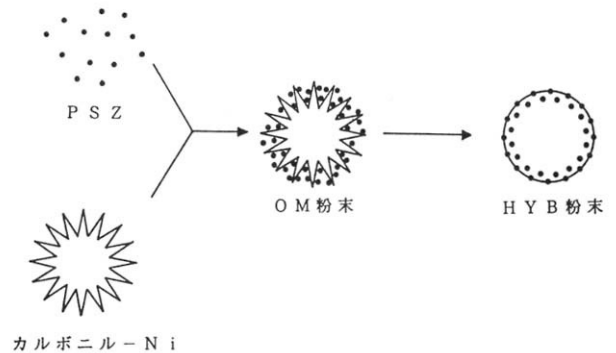


図6 複合化モデル

表1 各粉末の粉体特性

	OM粉末	HYB粉末
安息角(度)	54	37
疎充填密度(g/cm ³)	2.7	3.8
密充填密度(g/cm ³)	3.2	4.3
圧縮度(%)	15.6	11.6

4. 実験結果および考察

4.1 複合粉末の作製と評価

(1) 複合粉末の作製

図3に, OM粉末およびHYB粉末の外観を示す。OM粉末は, 混合操作によりニッケル粒子表層部の凹部にPSZ粒子が埋没ならびに付着した状態となっている。

一方, HYB粉末ではPSZ粒子は観察されず, ニッケル粒子表面の平滑化が認められ, 複合化が示唆された。

(2) 複合粉末の評価

図4にOM粉末およびHYB粉末のX線回折パターンを

示す。いずれの粉末においても, ジルコニアの回折ピークが認められ, その存在が示されるがOM粉末と比較しHYB粉末はピーク強度の低下が認められる。

図5にHYB粉末の粒子表面における主要元素の分布状態を示す。SEM像と特性X線像との整合性より, 粒子形状に沿ってZr-Lαが検出され, 複合化処理によりニッケル粒子の表層部にPSZ粒子が固定化されていることが確認された。

以上の結果より得られた, 複合化モデルを図6に示す。

(3) 複合粉末の粉体特性

表1にOM, HYB粉末の安息角, 充填密度を示す。安息角および圧縮度から, HYB粉末の流動性, 充填性の向上が確認された。この原因は, 複合化処理による粒子表面の平滑化, ならびにPSZ粒子の減少によるものと考えられる。これらHYB粉末は流動性の向上により, 実工程における粉体操作性, ならびに充填性の向上による焼結性の改善が期待される。

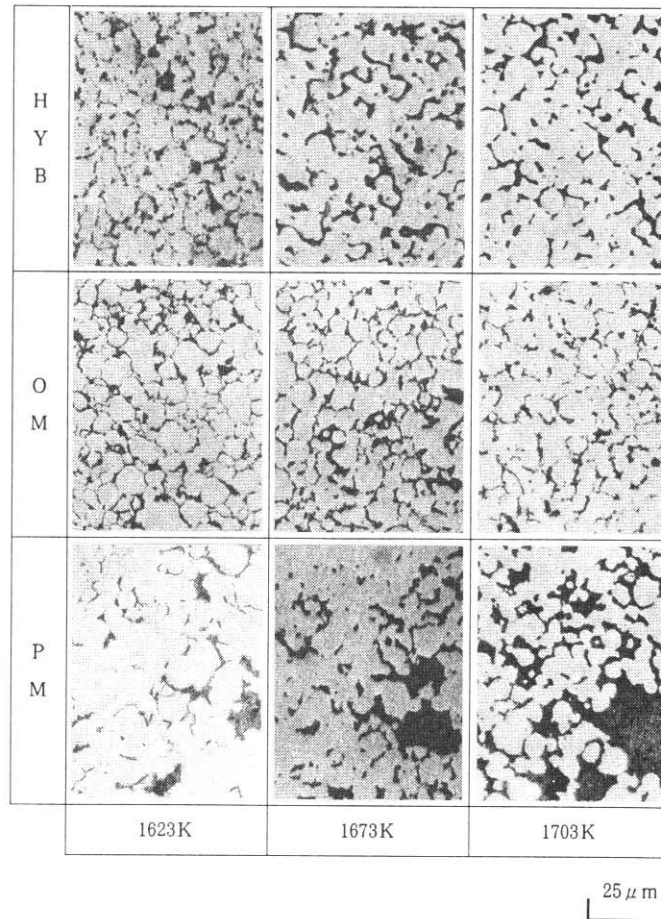


図7 各焼結体の断面組織

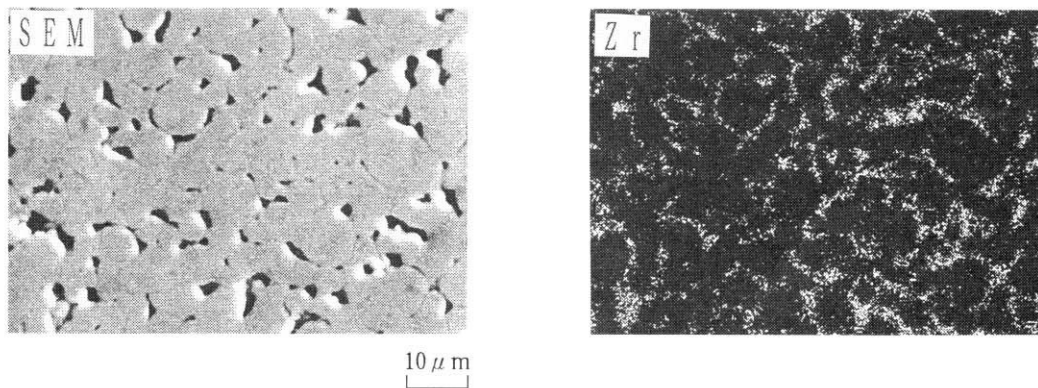


図8 HYB 焼結体断面の特性 X 線像

4.2 焼結体の材料特性

(1) 焼結体組織

図7に、各焼結体の断面組織を示す。OM、HYB 焼結体は、いずれもポアなどの欠陥がなく、PSZが均一に分散した組織を示している。また、PSZ部の形状は、低い焼結温度においては粉末形状に沿って網目状を示し、焼結温度の上昇に伴い網目状組織が分断し、鱗片状さらには粒状へと変化した。この傾向は特にHYB 焼結体において顕著である。これは温度の上昇とともにPSZの焼結が進行し、その組織が収縮して、ニ

ッケル連続相の形成が促進されたためと考えられる。

一方、PM 焼結体はPSZ部の凝集が著しく、これに伴いニッケル富化相も観察され、極めて不均一な組織を示した。

図8に、HYB 焼結体断面における主要元素の分布状態を示す。Zrの分布状態が網目状組織および鱗片状組織部分と対応しており、これらの組織がPSZであると確認される。

以上の結果から、粒子段階における複合化処理、精密混合処理(OM処理)による粉末を用いることで、セラミックスが均一に分散した焼結体を得ることが示された。

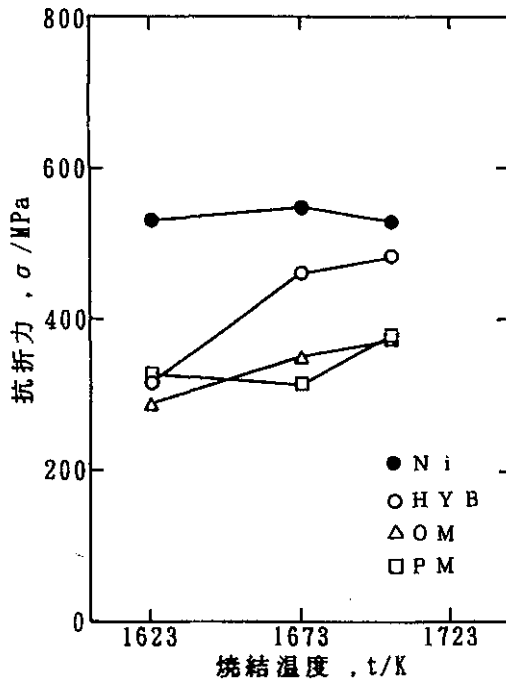


図9 焼結温度と抗折力の関係

(2) 強度試験

図9に、各焼結体の焼結温度と抗折力との関係を示す。いずれの焼結体においても抗折力は、温度の上昇に伴い高くなる傾向を示し、1703KのHYB焼結体ではニッケル単体とほぼ同等の値となっている。

図10に、PM焼結体の抗折試験後の破面ならびに主要元素の分布状態を示す。PM焼結体の破断面には、極めて粗大なPSZ凝集体が認められ、この部分に応力集中が生じたため、他の焼結体に比べ低い抗折力を示したと考えられる。

図11に、OM焼結体の抗折試験後の破面を示す。いずれの焼結温度においても、破断面は粒界にて破壊を起しており、破断面には未焼結のPSZ粒子が確認される。

図12に、HYB焼結体の抗折試験後の破断面を示す。これらの破断面は、焼結温度の低い、すなわち抗折強度の低いものでは、焼結前のHYB粉末の粒界に沿って破断が生じているのに対し、焼結温度の高い側では延性破面を呈している。また、破断面には、ニッケル表層に複合化されたPSZがシェル状に成長するとともに、ニッケルの連続相が成長していることが認められる。

図13に、HYB焼結体の焼結時間と抗折力との関係を示す。焼結時間の増加に伴い、抗折力の向上が認められ、ニッケル単体以上の強度を有する焼結体を得られた。これは、焼結の進行に伴いセラミックス部が応力集中を受けにくい粒状組織となり、粒子分散強化による効果が働いたためと考えられる。

以上の結果より、OM、HYB焼結体は組織観察において共に均一分散組織を示したが、その抗折力は焼結性の違いにより大きな差異を生じ、HYB粉末の優位性が認められた。ま

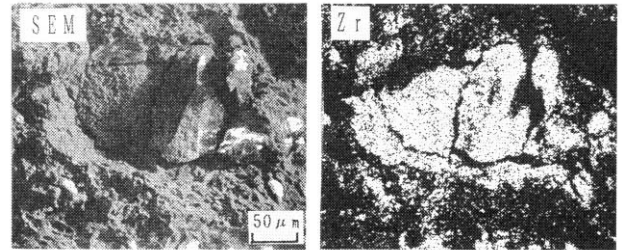


図10 抗折試験後の破断面 (PM焼結体)

た、HYB焼結体の抗折力は、セラミックス部の形状が粒状で、しかも均一分散している場合、切り欠き効果を受けないために、最も高強度となると推定される。

(3) 硬度試験

図14に、各焼結体の焼結温度と硬さ(HRB)との関係を示す。図には、比較のためにニッケル単体の測定値も示した。いずれの焼結体もニッケル単体に比べ硬さが増し、セラミックス添加による効果が認められる。また、ニッケルを除く各焼結体は、焼結温度の上昇と共に硬さは増す傾向にあるが、特にHYB焼結体は各温度において最も大きい値を有している。これは、PSZの分散状態が均一であり、ならびにPSZの焼結が最も進行しているためと考えられる。

(4) 耐摩耗性試験

図15に、各焼結体のすべり摩耗試験結果を示す。ニッケル焼結体は、すべり速度1m/s近傍から急激に比摩耗量が増加し、さらにすべり速度が高くなると急激に比摩耗量が減少する。この原因は、摩耗の増加領域において、すべり速度の増大に伴い、ニッケルの脱落、相手材である回転円盤への移着が進行し、摩耗の減少領域では、ニッケルの移着の進行により、回転円盤にニッケル層が形成され、ニッケル同士の摩擦となったためと考えられる。これらの現象から、回転円盤にニッケル層が形成されない環境では、比摩耗量が増加すると考えられる。これに対し各焼結体は、ニッケルと比較し、すべり速度が高い領域で比摩耗量の減少が認められ、またOM、HYB焼結体はPM焼結体と比較して比摩耗量の減少が認められる。

以上の結果より、耐摩耗性はセラミックス添加により向上する結果となり、特にセラミックスが均一分散し、焼結状態の進行しているHYB焼結体が最も良好であった。

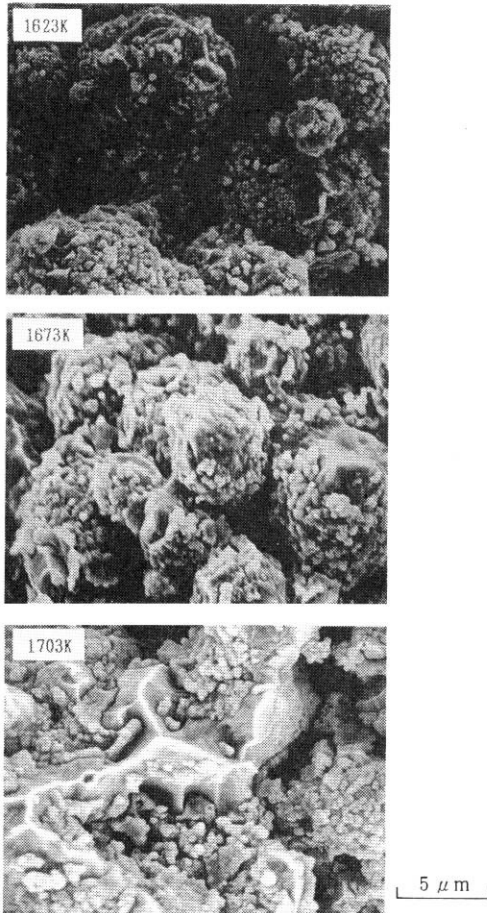


図11 抗折試験後の破断面 (OM焼結体)

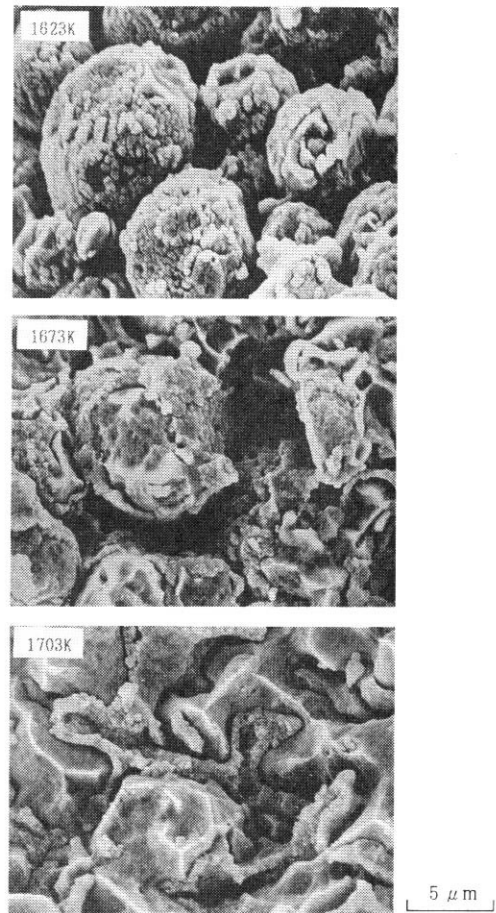


図12 抗折試験後の破断面 (HYB焼結体)

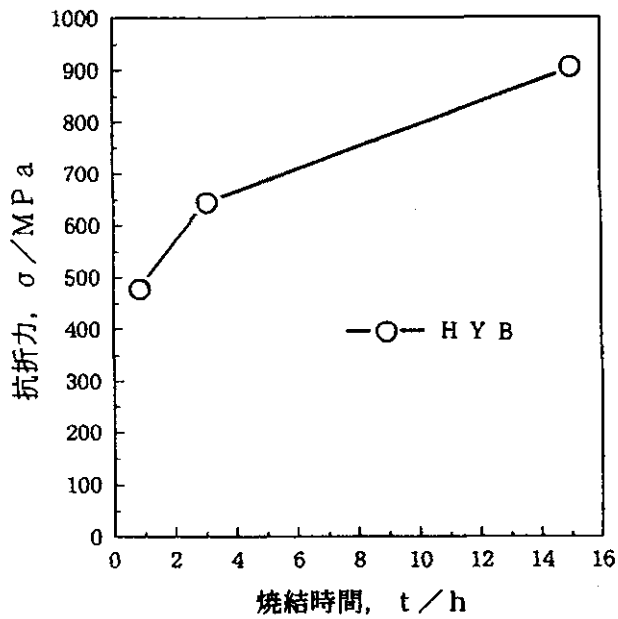


図13 焼結時間と抗折力の関係

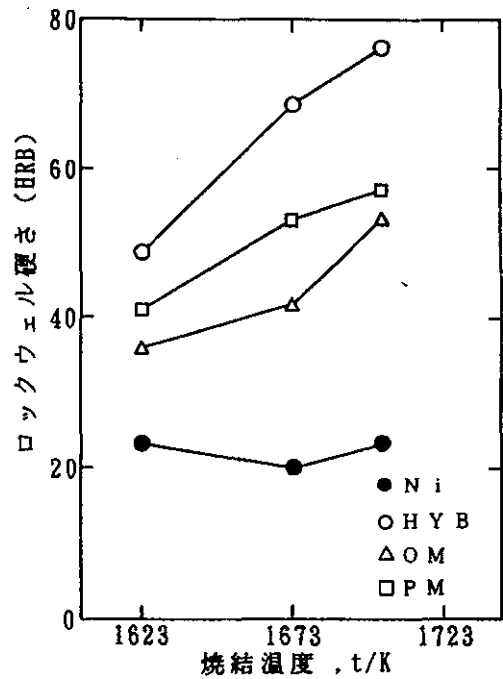


図14 焼結温度と硬さの関係

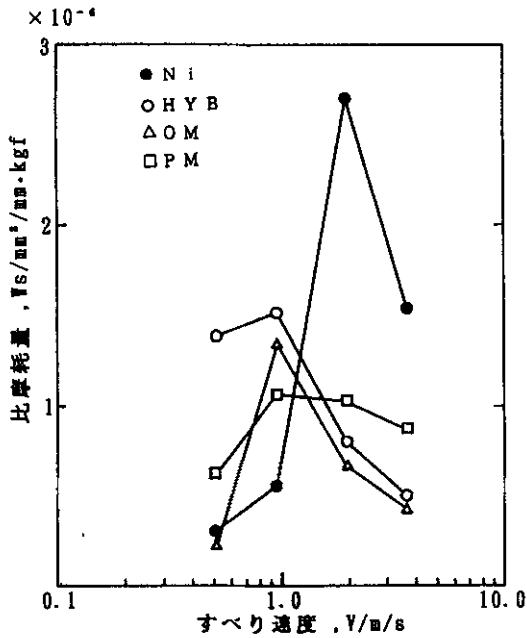


図15 すべり速度と比摩耗量の関係

4.3 射出成形への応用

HYB 粉末は、ニッケルと PSZ との結合状態（複合状態）が最も強固であり、射出成形のような湿式混練を伴う過酷な工程においても分離しないものと思われ、その焼結体も PSZ の均一分散により、良好な材料特性を示すと考えられる。そこで本研究では、HYB 粉末の射出成形品への応用を試みた。

図 16 に、HYB 粉末を射出成形後、焼結した試料の断面組織を示す。先に示した HYB 焼結体組織と同様に、PSZ が均一分散した良好な組織を示し、分離、偏析は認められず、また焼結体組織内の PSZ 部の形状は、鱗片状あるいは粒状に成長し、焼結が進行した組織を示している。また、これら焼結体の抗折力は、約 700MPa とニッケル単体よりも高い値が得られた。

以上の結果より、ハイブリダイゼーション・システムにより得られる HYB 粉末は、湿式混練を必要とする射出成形分野にも十分に適用が可能であることが確認された。

5. まとめ

ハイブリダイゼーション・システムにより、ニッケル/PSZ 系複合粉末を作製し、これら粉末を用いた焼結体の材料特性について検討を行い、以下の知見を得た。

(1) ハイブリダイゼーション・システムにより強固に結合された複合粉末の作製が可能となった。また、これら粉末は、球状で平滑な表面状態を示した。

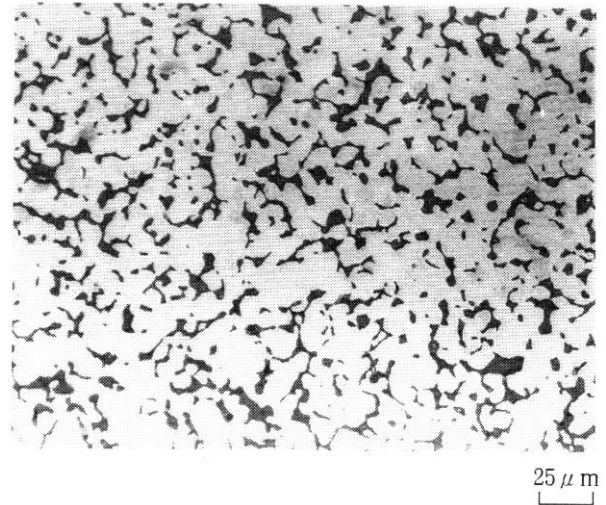


図16 射出成形後の焼結体組織

- (2) HYB 粉末を用いた焼結体は、ニッケル中に PSZ が均一分散した組織となった。また、PSZ 部の形状は、焼結の進行により網目状から鱗片状さらには粒状に変化することが認められた。
- (3) HYB 焼結体の抗折力は、焼結条件によりニッケル単体よりも高い値を示し、PSZ の粒子分散強化による効果が認められた。
- (4) 各種焼結体の材料特性評価では、抗折力、硬さ、摩耗特性において HYB 焼結体の優位性が認められた。
- (5) HYB 粉末による射出成形後の焼結体は、ニッケル中に PSZ が均一分散した組織となり、ハイブリダイゼーション・システムにより作製された複合粉末が、湿式混練を必要とする分野にも十分に通用が可能であることが確認された。

<謝辞>

本研究を進めるに当たり、種々の実験に協力して頂いた、室蘭工業大学学生高沢幸治君（平成 5 年度）、ならびに射出成形に協力して頂いた宮城県工業技術センター矢口 仁氏に深く感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) 平野徹他：日本複合材料学会誌 17, 2, P45, (1991)
- 2) 篠原嘉一：日本複合材料学会誌 17, 5, P179, (1991)
- 3) 橋田俊之：日本複合材料学会誌 17, 3, P89, (1991)
- 4) 渡辺龍三：粉碎 33, P89, (1989)
- 5) 新野正之：日本複合材料学会誌 13, P6, (1987)
- 6) 外山茂樹：機能性粉体, 信山社サイテック, P414(1991)
- 7) 小石真純編著：微粒子設計, 工業調査会出版 (1987)
- 8) 内山智幸他：北海道立工業試験場報告, No.292, P83, (1993)