

## 高速気流中衝撃法による粒子設計 (第 1 報)

— Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合化粒子の調製 —

内山 智幸, 尾谷 賢, 蓑嶋 裕典, 鴨田 秀一, 宮腰 康樹  
酒井 昌宏, 阿部 芳彦, 相山 英明, 牧野 功

Particulate Design by Dry Impact Blending Preparation Method (Part 1)  
— Preparation of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Particles —

Tomoyuki UCHIYAMA, Masaru OTANI, Hironori MINOSHIMA  
Shuichi KAMOTA, Yasuki MIYAKOSHI, Masahiro SAKAI  
Yoshihiko ABE, Hideaki AIYAMA, Isao MAKINO

## 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とし、カルボニル-Ni と  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との複合化粉末の調製について検討したものである。高速気流中衝撃法による Ni,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の複合化は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合量 11wt% 以下において可能となり、これら複合化粒子は Ni 粒子表層を  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が被覆した状態であることが確認され、付着力は超音波分散程度では剥離しない強固な結合であることが示された。また、これら粉末による焼結体組織は、比較材料として用いた混合粉末の焼結体において、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の凝集が顕著であったが、複合化粉末での焼結体は、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をネットワークとした均一分散組織が観察され、複合化処理による粒子調製の優位性が認められた。

## 1. はじめに

近年、新素材開発のための研究が盛んに行われ、その基礎となる粉体に関連する技術は、微細化、機能化、複合化等、ますますファイン化の傾向を増してきている。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設計技術が、小石ら<sup>1)</sup>による、乾式下での粒子設計装置(ハイブリダイゼーション・システム)の開発以来、活発化している。

ハイブリダイゼーション・システムは、高速気流中で粒子にメカノケミカル効果を発現させ、複合化<sup>2)</sup>、成膜化<sup>3)</sup>、形状制御<sup>4)</sup>等の粒子設計を可能とした装置である。

これら装置による改質可能な材料は、食品、高分子、無機、金属材料等多岐にわたっている。

特に、医薬品、食品、高分子、無機の材料系においては、多くの実施例<sup>5)6)</sup>が報告され、新規商品の開発も知られている。

また、金属・セラミックス系材料においても、これら材料の粒子レベルでの複合化<sup>7)8)</sup>による、耐摩耗性、耐熱性、強靱性といった、両者が有する異なった材料特性を持つ複合材料、また、金属、セラミックスの接合材料としての研究開発が盛んに行われているが、いずれの材料系においても、実用段階には至っておらず開発途上にある。

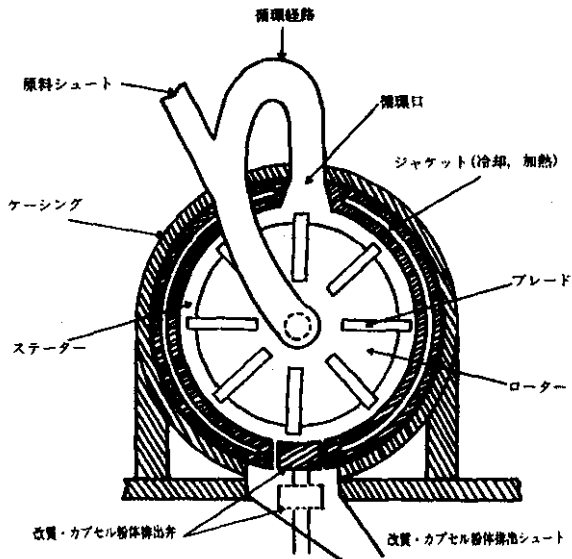


図1 ハイブリダイゼーション・システム概要

本研究は、ハイブリダイゼーション・システムにより、金属としてカルボニルNi，セラミックスとして $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて、複合化粉末の調製ならびに評価を行ったものである。また、複合化粉末より焼結体を作成し、基礎的材料性状についての評価も行った。

## 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（(株)奈良機械製作所製，NHS-O型）を示した。

本装置は高速で回転するローター，ステーターおよび循環経路からなる。装置内に投入された試料は，ローター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ー中心部へ移送され同様な衝撃作用を受ける。この繰り返し作用によりメカノケミカル効果が粉体に発現する。また，複合化における改質条件は，ローターの回転速度（周速40～100m/s），処理時間，温度，仕込量，循環ガスである。また，当システムにおける複合化可能な粒径は100 $\mu\text{m}$ 以下と言われている。

### 2.2 配合比率の決定

複合化における理想配合は，核粒子（以下，母粒子），

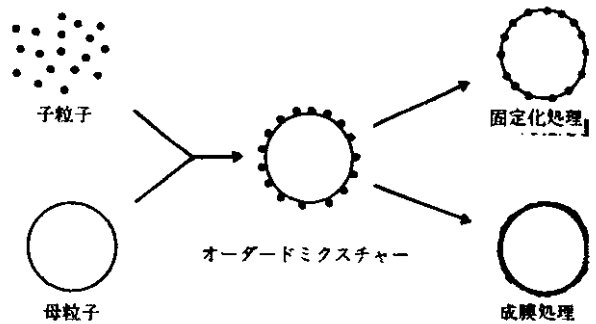


図2 複合化モデル

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，さらに母粒子を平面と仮定し，子粒子が六方最密充填に被覆した状態をモデルとし，粒径，比重から算出される。しかし，粒子は，特有の様々な形状，粒度分布を有するため理想配合周辺の変量試験が必要となる。

### 2.3 複合化プロセス

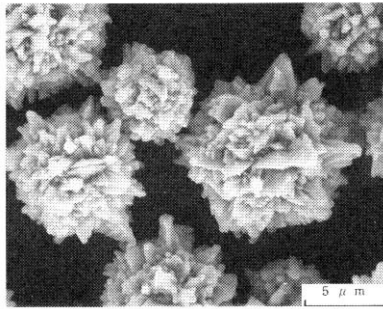
ハイブリダイゼーション・システムによる複合化のモデル<sup>1)</sup>を図2に示す。

一般に粉体／粉体系における乾式の表面改質<sup>2)</sup>においては，機械的混合操作による粒子間摩擦帯電現象により母粒子表面に子粒子が付着した状態（オーダードミクスチャー）が調製される。しかし，この付着力は，非常に微弱なために，より強固な結合状態を得るために当システムが必要となる。この手法により期待される複合化状態は大別すると，図2に示されるような，固定化（子粒子が母粒子の表面に埋没する場合），成膜化（子粒子が母粒子表面で溶解する場合，延展する場合）の2通りに分類される。

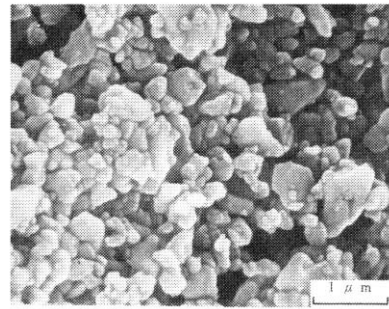
### 2.4 混合処理（プレミキシング）

前記したオーダードミクスチャーの調製法としては，乳鉢混合法，攪拌混合法が提案されている。

一般的には，比重差が小さく，かつ流動性の高い粉末においては攪拌混合が適し，金属，セラミックスの組み合わせなど比重差の大きな粉末においては，乳鉢混合法が有効である。

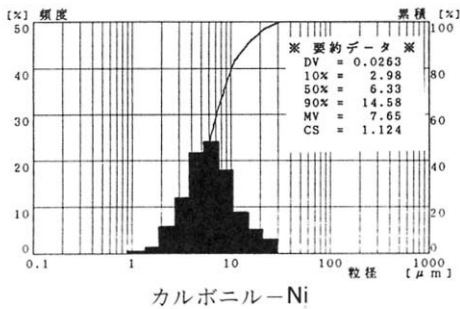


カルボニル-Ni

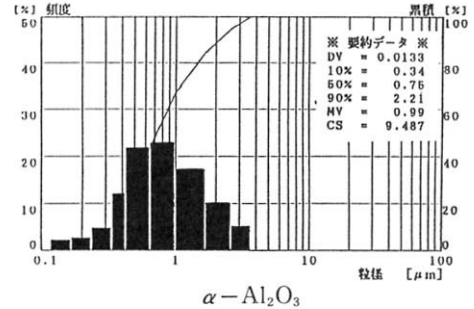


α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

写真1 カルボニル-Ni α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



カルボニル-Ni



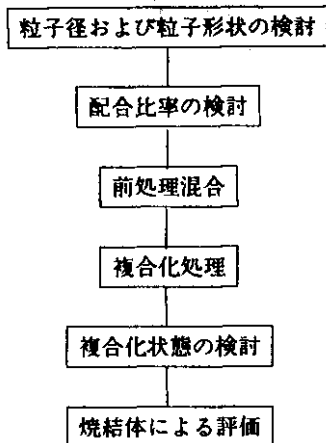
α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

図3 カルボニル-Ni α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 供試粉末の粒度分布

### 3. 試料および実験方法

#### 3.1 実験フロー

複合化粉末調製における実験フローを下記に示す。



#### 3.2 試料

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 μm, 以下, Ni), 子粒子として α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (住友化学(株)製, 比重 3.9, 平

均粒径 0.75 μm, 以下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用いた。これら粉末形状を, 写真1に, 粒度分布を図3に示す。

写真に示されるように, Niは, 表面に無数の突起を有した球状粒子であり, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は不定形粒子である。また, 本実験における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の理想配合比率は, 前記した計算より 16wt%であり, 以下この周辺配合について検討した。

#### 3.3 評価方法

複合化粉末の評価方法を以下に示す。

**複合化粉末の外観, 複合化状態:** 走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製, JSM-25S), 粒度分布測定装置(日機装(株)マイクロトラック SRA, 溶媒メタノール, 超音波処理 90W300s)

**Ni, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合化状態:** EPMA(日本電子(株)製, JSM-35CF), 粉末X線回析装置(理学電機(株)製, Geigerflex)

**複合化粉末の付着力:** 超音波分散器(デジタルエルマ社製, エルマトランソニック, 出力 300W, 発振周波数 35 kHz)

**焼結体の作製:** 真空ホットプレス装置(東京真空(株)製, HIT-2300GP, 焼結温度 1623K, 圧力 12.56MPa)



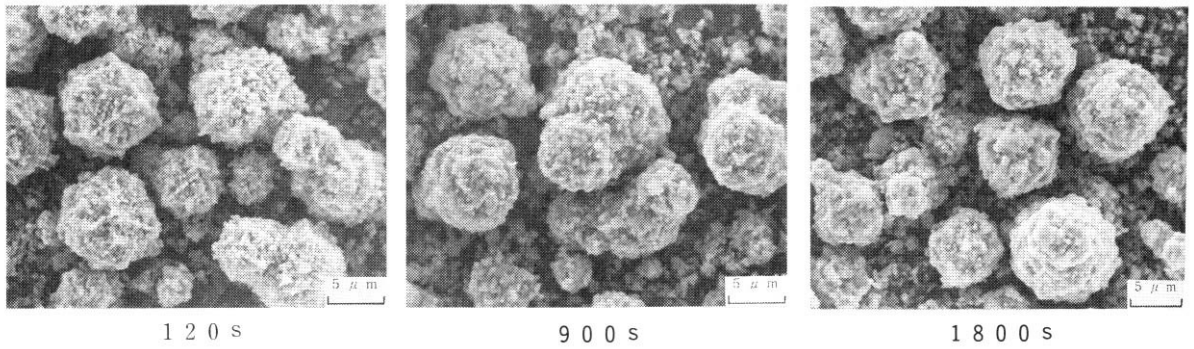


写真2 各処理時間の混合粉末

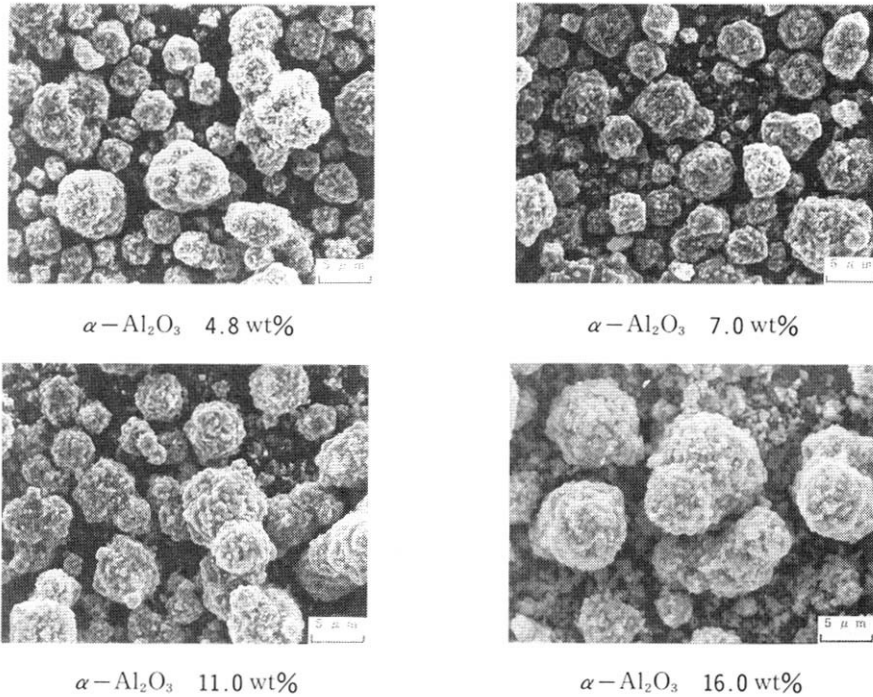


写真3 各種配合量の混合粉末

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 混合粉末の調製

##### 4.1.1 混合処理時間の影響

写真2は、自動乳鉢により120~1800s混合処理を行った粉末 ( $Al_2O_3$ 16wt%) の外観である。

処理時間の増加に伴いNi表層凹部への $Al_2O_3$ の埋没ならびに表層部の平滑化が確認された。しかし900s以上の処理においては顕著な違いは認められず、以下の混合処理では900sの条件とした。

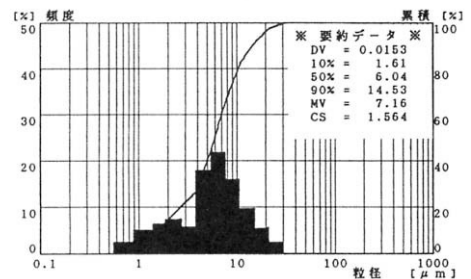


図4 混合粉末の粒度分布

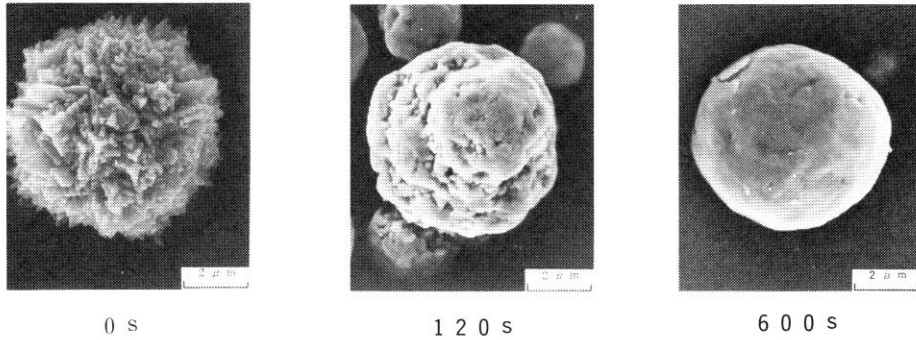


写真4 カルボニル-Niの表面改質

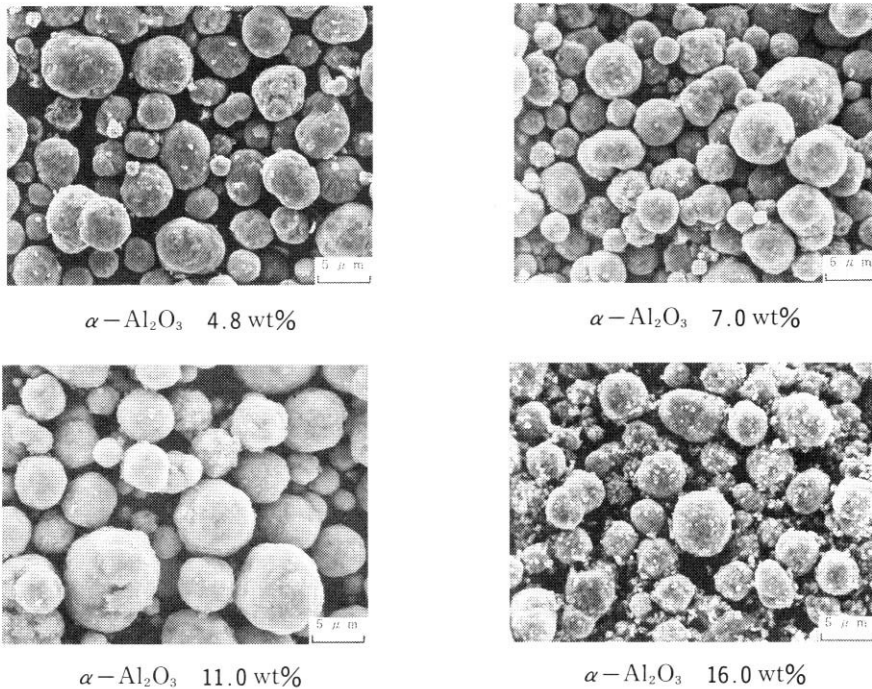


写真5 各種配合量の複合化粉末

#### 4.1.2 配合量の検討

各種配合量(4.8~16wt%)における混合粉末の外観を写真3に示す。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合量7wt%以下においては、Ni 表層の凹部に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が完全に埋没したオーダードミクスチャー状態が確認された。しかし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合量を11, 16wt%と増加するに従い、遊離 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の存在が顕著となった。

図4に、混合粉末(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配合量11wt%)の粒度分布を示す。

図に示されるように混合粉末においては、Ni および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因する2つのピークが確認された。これら粉

末は、母粒子 Ni の特異な形状から、混合処理にて一部抱き込みが生じるが、多くは湿式超音波分散にて容易に分離する程度の結合状態であることが示された。

#### 4.2 複合化粉末の調製

##### 4.2.1 Niの平滑化処理

複合化粉末の調製条件は、Ni 粉末の単独処理より検討した。

高比重粉体の表面改質は、低周速(60m/s以下)では、ローターによる発生風量が小さいため、装置内に粉体のたまりが多く、均一処理には高周速(80m/s以上)が必



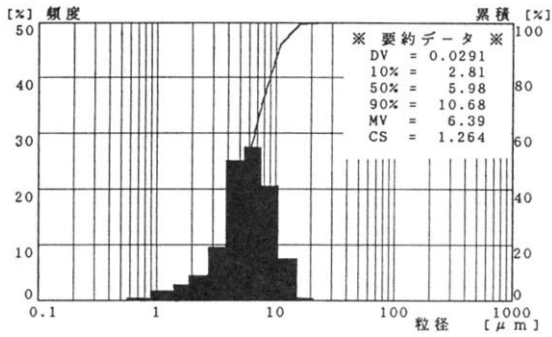


図5 複合化粉末の粒度分布

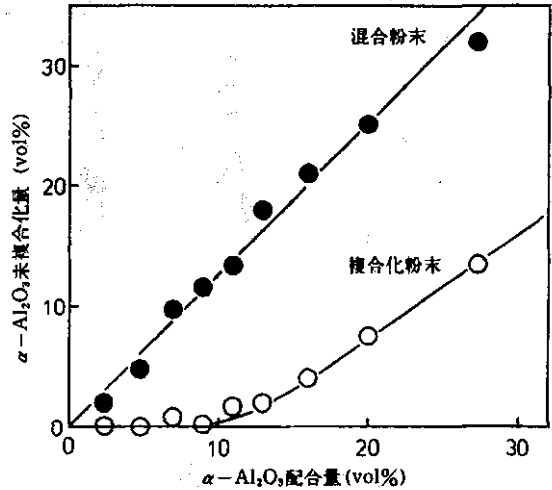


図6  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量(wt%)と $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 未複合化量(vol%)の関係

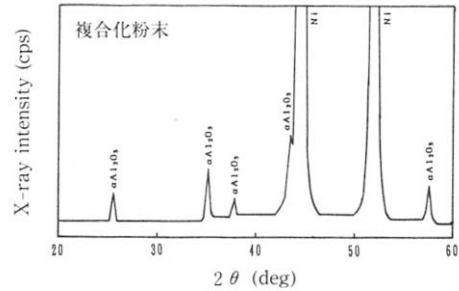
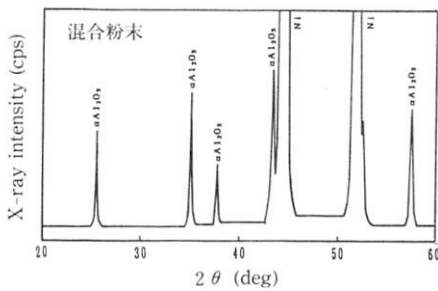


図7 混合粉末、複合化粉末のX線解析像

要であった。

写真4は、周速80m/sにおけるNi粉末の表面状態の変化を示したものである。処理時間120sにおいて幾分凹凸の減少が確認され、600sにおいて完全な平滑状態が確認された。以上の結果より、複合化粉末の調製は、機械的操作条件として、周速80m/s、処理時間600sとした。

#### 4.2.2 複合化粉末

各種配合量(4.8~16wt%)における、複合化粉末の外観を写真5に示す。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量11wt%以下においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の未複合化粉末は認められず複合化と同時に、粒子表層の平滑化も確認された。しかし、過剰な配合においては、複合化ならびに粒子表層の平滑化も確認されるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の未複合化粉末の残存が確認された。

図5に、複合化粉末( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量11wt%)の粒度分

布を示す。

図に示されるように、混合粉末において確認された $\text{Al}_2\text{O}_3$ に起因するピークは認められず、Niに起因するピークのみが確認された。

以上の結果より、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量11wt%以下において、Ni粒子に $\text{Al}_2\text{O}_3$ が強固な状態で複合化されていることが示唆された。

#### 4.3 複合化粉末の評価

##### 4.3.1 粒度分布による評価

図6は、粒度分布測定による混合粉末、複合化粉末の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量(wt%)と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 未複合化量(vol%)の関係を示したものである。

図6より混合粉末は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量の増加に伴い、未複合化量が直線的に増加する。しかし、複合化粉末においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量11wt%以下において未複合化粉末が

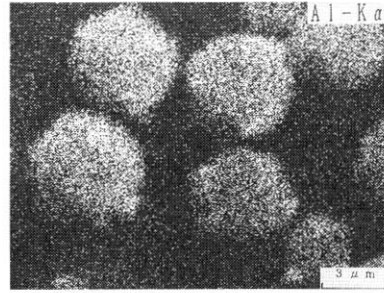
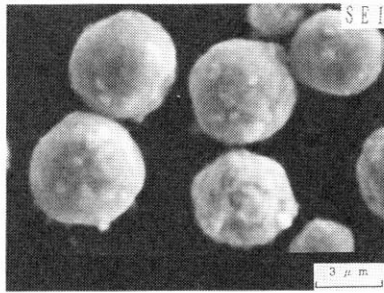


写真6 複合化粉末表面の特性X線像

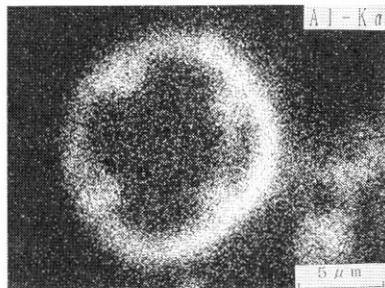
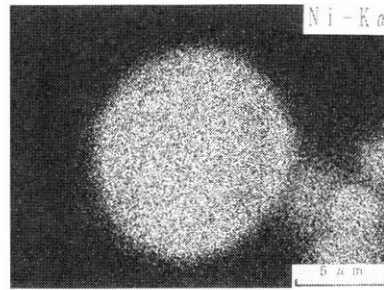
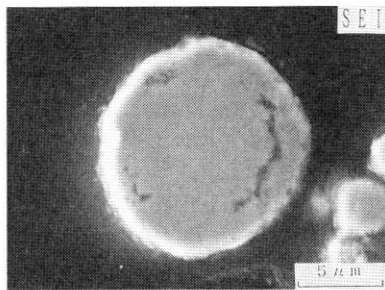


写真7 複合化粉末断面の特性X線像

認められず、この領域において完全な複合化がなされていることが示された。また、これらの結果は視覚的な評価とも一致し、当処理における、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量の上限は 11 wt% と考えられた。

以上の結果に示されるように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量の上限が理想配合量 16wt% より低い値となった原因は、粒径比ならびに粒度分布が関与したためと推察される。

図3に示される、Ni、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  両者の粒径は、本システムにおける複合化可能な粒径比の限界 (10:1) にあり、また、両者の粒度が分布を持つために、粒径の近接する範囲が存在し、この領域に属する粒子が複合化の障害となったためと考えられる。

#### 4.3.2 X線回折、EPMAによる評価

混合粉末、複合化粉末 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11wt%) のX線

回折パターンを図7に示す。

複合化粉末は、混合粉末と比較して、ピーク強度が低下したが、両者とも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の回折ピークが検出され、その存在が示された。

また、写真6、7は、EPMAによる複合化粉末 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11wt%) の表面および断面の特性X線像である。

写真に示されるように、粒子表面、ならびに断面においては外周部に Al-Kα が検出され、Ni 粒子表面部に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の存在が確認された。

#### 4.3.3 湿式超音波分散法による結合状態の評価

複合化粉末 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11wt%) を、メタノール液中に浸漬し超音波を加え、これら粉末の状態を粒度分布および視覚的観察から、その結合力の評価を行った。

写真8は、超音波出力 300W、発振周波数 35kHzにて

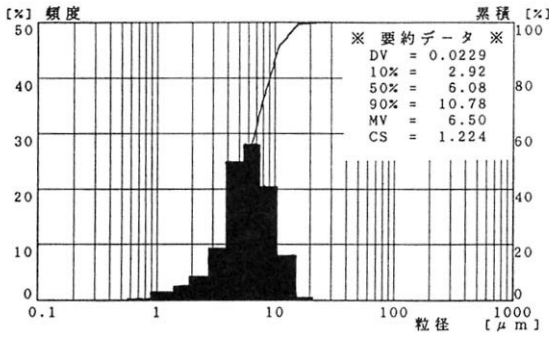


図8 超音波処理後の粒度分布

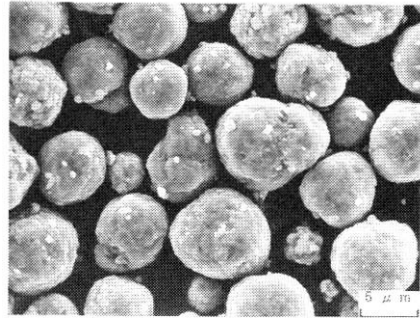
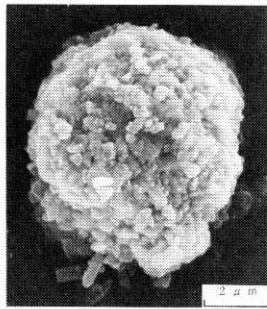
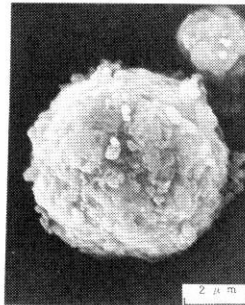


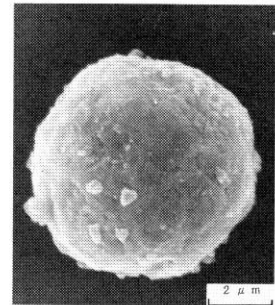
写真8 超音波処理後の粉末外観



0 s



120 s



600 s

写真9 カルボニル-Ni,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の複合化過程

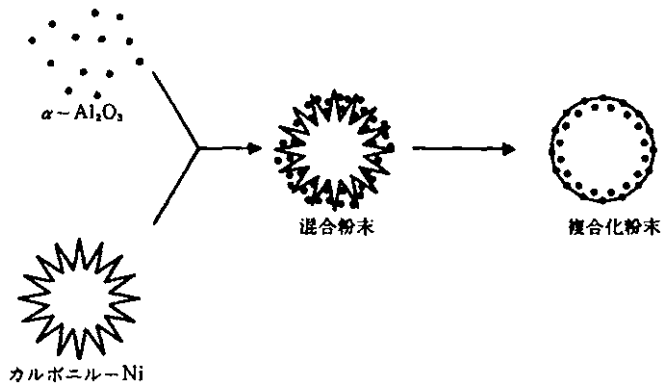


図9 カルボニル-Ni,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ の複合化モデル

1800s 処理を行った複合化粉末の外観である。これら粉末は、視覚的評価ならびに、図8に示す粒度分布からも  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の剥離は認められず、本粉末が超音波分散程度では剥離しない強固な結合で形成されていることが示唆された。

以上の結果より、本システムにおける複合化粉末の調製は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11wt% 以下において、複合化が可能であることが確認された。また、Ni 表面の平滑化、なら

びに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化により流動性の向上も確認された。

### 5. 複合化プロセスの検討

高速気流中衝撃法による Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化プロセスを以上の実験結果より検討した。

写真9は、Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化過程である。複合化粉末の調製においても、写真4に示したNiの表面改質と同様



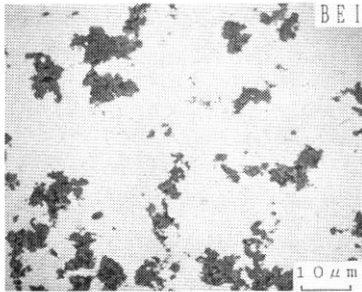


写真 10 混合粉末による焼結体組織  
( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量 11 wt%)

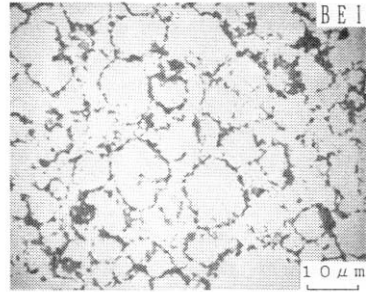


写真 11 複合化粉末による焼結体組織  
( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 配合量 11 wt%)

の過程をとると考えられるが、Ni 表層部の平滑化に伴い、その凹部に存在する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の抱き込み過程ならびに、表面への固定化過程の 2 形態が進行していると考えられる。以上の結果より想定される、Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化モデルを図 9 に示した。

## 6. 焼結体組織の視覚的観察

写真 10, 11 は、混合粉末および、複合化粉末 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11 wt%) を用いた焼結体の断面組織である。

混合粉末を用いた焼結体では、粉末段階において母粒子表層に子粒子が付着した均一分散状態であったが、焼結体では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の凝集が顕著となった。しかし、複合化粉末を用いた焼結体では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11 wt% 以下において、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  をネットとした均一分散組織が観察された。

この原因としては、混合粉末は、Ni 表面に付着する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結合力が微弱であり、また未複合の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多く存在するために凝集が行われたものと考えられる。一方、複合化粉末においては、Ni 表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が強固に結合していることから焼結段階においても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の凝集を抑制する効果として現れ、写真 11 に示したネット構造を示したものと推察される。

以上に示されるように、複合化粉末の調製により、これら粉末を用いた焼結体組織において均一分散組織を得る事ができ、粉体レベルでの複合化の優位性が確認された。

## 7. まとめ

高速気流中衝撃法による Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化粉末の調製について検討を行い、以下の知見を得た。

- (1) Ni,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の複合化処理は、機械的操作条件ローター周速 80m/s, 処理時間 600s,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  配合量 11 wt% 以下において可能となった。
- (2) 複合化粉末における  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、粒子表層部に存在する事が確認され、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の付着力は、超音波分散程度では剥離しない強固な結合状態であった。
- (3) 当処理における複合化粉末は、粒子表層の平滑化さらには、複合化に伴う  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉末の減少により、焼結体、溶射皮膜の作製において重要となる流動性の向上が確認された。
- (4) 複合化粉末による焼結体では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  をネットとした均一分散組織が観察されたが、混合粉末による焼結体においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の凝集が顕著となり複合化処理による粒子調製の優位性が認められた。

## 8. 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、当時室蘭工業大学大学院生川口哲哉君、室蘭工業大学学生高橋浩一君、北海道工業大学学生後藤秀行君に深く感謝の意を表します。

## <参考文献>

- 1) 小石真純編著；微粒子設計，工業調査会出版(1987)
- 2) 本田宏隆地；材料技術，Vol.16, No6, p1, (1988)
- 3) 今井達裕他；材料技術，Vol.7, No7, P223, (1989)
- 4) 田中貴将；粉体と工業，Vol.21, No4, p39, (1989)
- 5) 中根俊彦他；日本色材協会，色材研究発表会講演要旨集，p122, (1986)
- 6) 田中勲他；セメントコンクリート論文集，45, p162 (1991)

北海道立工業試験場報告 No.292 (1993)

7) 高山吉永他；材料技術, Vol.8, No10, p2, (1990)

8) 沖幸男他；日本溶射協会第 51 回学術講演大会講演論  
文集, p7, (1990)

9) 伊藤善康他；材料技術, Vol.8, No10, p21, (1990)