



Title	機械的手法による粒子複合化とその材料開発への応用
Author(s)	近藤, 光
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3155381
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

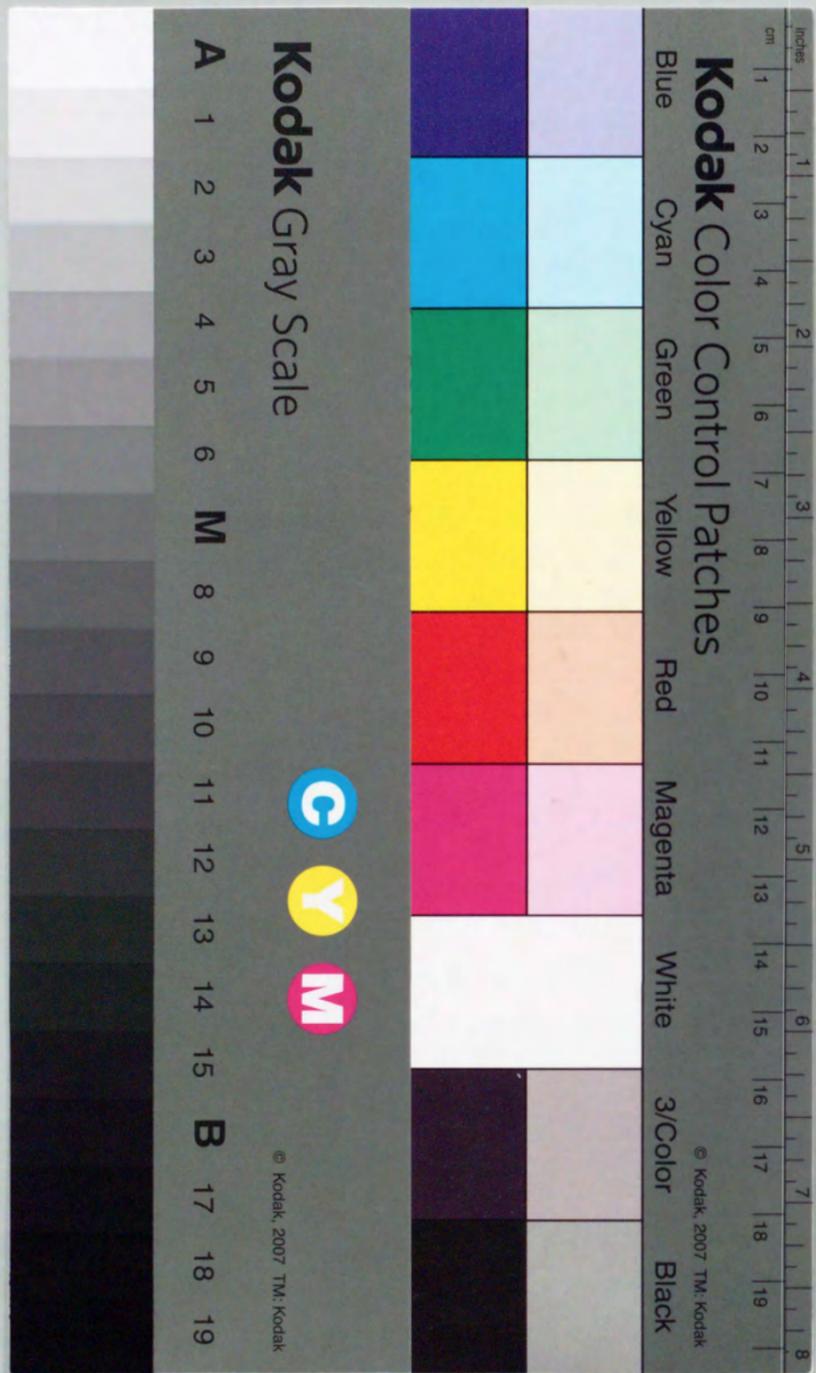
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

機械的手法による粒子複合化と
その材料開発への応用

1999年

近藤 光



①

目次

第1章 序論	1
1.1 機械的複合化の概念と目的	1
1.2 機械的複合化の歴史	2
1.3 機械的複合化の利点と欠点	3
1.4 機械的複合化の応用	4
1.5 機械的複合化の将来展望	5
第2章 機械的複合化による粒子複合化とその材料開発への応用	6
2.1 複合化の原理	6
2.2 複合化の方法	7
2.3 複合化の条件	8
2.4 複合化の応用	9
2.5 複合化の将来展望	10
第3章 機械的複合化による粒子複合化の材料開発への応用	11
3.1 複合化による材料開発の利点	11
3.2 複合化による材料開発の応用	12
3.3 複合化による材料開発の将来展望	13
第4章 結論	14
4.1 結論	14
4.2 今後の展望	15
4.3 参考文献	16
4.4 謝辞	17
4.5 索引	18
1999年	
近藤 光	

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	3
文献	7
第2章 機械的粒子複合化技術における装置と従来の研究	8
2.1 緒言	8
2.2 粉末冶金分野での従来の研究における粉体処理法	8
2.3 機械的手法による粒子複合化法における従来の研究	9
2.4 本研究用いた粒子複合化実験装置—メカノフュージョンシステム	12
2.4.1 メカノフュージョンシステムの構造と原理	12
2.4.2 メカノフュージョンシステムの処理機能	14
2.4.3 真空型メカノフュージョンシステム	16
2.4.4 メカノフュージョンによる粒子複合化についての従来の研究	18
2.5 結言	21
文献	22
第3章 機械的手法による粒子複合化過程の解析	23
3.1 メカノフュージョン法による粒子複合化過程の解析	23
3.1.1 緒言	23
3.1.2 実験	23
3.1.3 実験結果	26
3.1.4 考察	30
3.1.5 結言	33
3.2 粒子複合化過程に及ぼす処理条件と粒径の影響	36
3.2.1 緒言	36
3.2.2 実験	36
3.2.3 実験結果	38
3.2.4 考察	40
3.2.5 結言	48

3.3 粒子複合化における処理条件の検討	50
3.3.1 緒言	50
3.3.2 実験	50
3.3.3 結果と考察	50
3.3.4 結言	54
文献	56
第4章 機械的攪拌下における粒子表面での熱力学的現象の解析	57
4.1 緒言	57
4.2 実験	57
4.2.1 実験方法	57
4.2.2 温度評価の原理	58
4.2.3 試料	60
4.2.4 結果と考察	60
4.3 結言	66
文献	67
第5章 機械的粒子複合化の材料特性への効果	68
～ニッケル-アルミナ複合粒子の作製とその材料特性の評価～	
5.1 緒言	68
5.2 実験	69
5.2.1 複合粒子の作製	69
5.2.2 複合粒子の焼結	70
5.2.3 焼結体の絶縁特性評価	70
5.2.4 焼結体の焼結強度評価	72
5.3 結果と考察	72
5.3.1 複合粒子の観察	72
5.3.2 焼結体の絶縁特性	74
5.3.3 焼結体の組織	74
5.3.4 焼結体の強度評価	76
5.3.5 ニッケル-アルミナ系でのMF処理効果と実用材料への応用の可能性	81
5.4 結言	81
文献	82

第6章 粒径制御を伴う精密混合プロセスの検討	83
～YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} 超電導特性に及ぼすY ₂ BaCuO ₅ 粒子径の効果～	
6.1 緒言	83
6.2 実験方法	83
6.3 結果と考察	85
6.3.1 予備合成Y ₂ BaCuO ₅ (211)粉末の特性評価	85
6.3.2 バルク超電導体の微構造	87
6.3.3 磁気特性の測定	93
6.4 結言	96
文献	97
第7章 機械的手法と熱処理を組み合わせたプロセスの検討	98
～YBaCuO混合粉における熱処理中の機械的攪拌が超電導特性に及ぼす効果～	
7.1 緒言	98
7.2 実験	99
7.2.1 粉体の調製	99
7.2.2 混合粉末の機械的特性の測定	99
7.2.3 超電導特性の測定	101
7.3 結果と考察	101
7.3.1 温度による混合粉末の機械的特性の変化	101
7.3.2 超電導特性に及ぼす機械的攪拌の効果	104
7.4 結言	108
文献	110
第8章 結論	111
謝辞	116
本研究に関係した論文	117

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

ここ数年来、国内外の諸産業においては、常に製品の性能向上、高機能化、軽薄短小化、低コスト化および低公害化などの技術革新が求められ、構造材料、化成品、電気・電子部品、医薬品など様々な分野において、新素材開発が盛んに行われている。

様々な素材がある中で、粉体が関わっている材料は非常に多い。その中には、電子写真用トナー粒子など粉体の状態のままその機能を生かして使用されるものとセラミックス材料や焼結金属材料などバルク体に成形されて製品となるものがある。いずれにおいても、粉体およびそれを構成する粒子が持つ独特な特性を利用している。その主な特性としてはその微小さそのものや流動性、成形性、表面活性などがある。

これらの粉体からつくられる材料において、新しい付加価値を持った新材料を開発するためには、粒子の超微粒化、粒子の形状や結晶性の制御、粒子表面の改質、2種以上の粉体の複合化などの処理が必要となる。これらの処理のうち、最も基本的な粉碎や混合の処理は衝撃式粉碎機やボールミルなどを使った機械的方法によって古くから行われている。これに対し、近年では液相法や気相法などの化学的方法によって超微粒子や複合体の作製が行われるようになってきている。しかしその一方で、機械的方法においても従来の粉碎機を改良した装置を用いて粒子複合化、形状制御、表面改質などを行う手法が小石¹⁾によって十数年前に提案され、それ以来この種の粉体処理装置やそれを応用した高機能材料開発の研究が盛んに行われるようになった。この機械的方法は化学的方法による原子レベルの合成とは組織の微細さの面では一部適用範囲を異にするが、化学平衡に左右されることがなく、広い範囲で材料選びができるという利点がある。また、化学的方法では何段階もの反応過程を経る複雑な工程を必要とするが、機械的手法では単一の装置内で直接的に粒子複合化などの処理ができ、工程を単純化できることも大きな利点である。

機械的手法による高機能化処理の代表的なものは母粒子表面に子粒子を複合化させ

た被覆型複合粒子である。この応用例として、医薬品の賦形剤への埋め込みによる徐放性制御²⁾、静電トナー粒子表面への帯電制御剤の固定化³⁾、セラミックスまたは樹脂粉末への金属粉被覆による導電性の付与、難焼結性材料への超微粒子または焼結助剤の複合化による焼結性向上、セラミックス分散強化金属材料、複合溶射材料粉末の作製⁴⁾などが挙げられる。そのほかにも、複合化による材料の諸特性の向上、母粒子の親和性制御や流動性向上のための表面改質、機能性微粒子の母粒子上への固定化によるハンドリング性の向上と使用量の節約化、複合粉の緻密化による充填性向上などの目的ために、粒子の複合化が試みられている。

粉末冶金の分野では、材料開発研究での代表的な機械的処理として、ボールミルあるいは高エネルギー型ボールミルを用いたメカニカルアロイングやメカニカルグラインディングがよく行われていた。これらの手法によって、セラミックス分散強化金属材料⁵⁾や特殊な組成の合金粉末、金属間化合物あるいはアモルファス金属粉末などの作製とそれを用いた材料の研究が行われている。これらの処理では、各成分をより微細でランダムに散りばめ、組織を均一化することが目標とされ、元の原料粒子の粒径や形状は最終形態には反映されない。従来の粉末冶金ではこうした状況から、粒子の粒径や形状、その他特有の物性を積極的に利用して、組織の設計を行い、材料特性の向上を図るという観点では研究が行われていなかった。しかし近年では、上述の粒子複合化などを行う新種の粉体処理装置を用いた粒子形態の設計および制御によって、特殊な形態と新しい機能を持った複合粒子の開発と応用が検討されるようになり、いくつかの報告がなされている^{6,7)}。しかしながら、現状ではそれらの研究は実験室内での理想的な系でのモデル実験や物理的現象の解明の研究がほとんどであり、新材料の実用化にはまだ到達していない。これまで研究が進んでいなかった原因としては粒子の物性を変化させる研究と材料特性を向上させる研究がそれぞれ別々の研究者によって行われ、統一した観点での研究がなされていなかったことが挙げられる。

そこで本研究では、特に「粒子複合化」を中心として、粉体の形態を規則的に制御し、これを材料特性の向上に有効に結び付けることを目標に検討を行った。上記のような粉

体の粒子設計によって、これまでの粉体処理とは異なった新しい観点からの新素材開発へのアプローチができ、今までにない特徴のある材料の開発ができると期待される。

また、粒子そのものの改良ではないが、異種粉体の「精密混合」処理は従来の混合よりも格段に小さい、粒子レベルでの均一混合であり、広義の意味で粉体の高機能化に属すると考えられる。精密混合は酸化物超電導体材料をはじめ、様々な新物質の製造工程に含まれている。例えば近年注目されているナノコンポジット材料といわれるものでは、ナノサイズの粒径を持つセラミックスあるいは金属の粒子を用いた混合からはじまる工程により、従来のそれより格段に高い機械強度を持つ材料が得られている⁸⁾。しかしながら、ほとんどの場合、従来のバルク材料の製造工程中で粉体の混合処理に求められる役割は、十分に均一混合することであり、熱処理工程に比べると、製品の特性に対して積極的に大きな影響を与える処理工程としては注目度が低かった。しかしながら、この混合工程に粉体粒子設計などの明確な意図を持って改良を加えれば、製品特性向上に、より直接的な効果を与えることが十分可能と考えられる。

本研究ではこのような混合工程の改革のために2つの試みを実施した。一つは原料粒子径を制御することによって最終の材料の組織および物性を制御することであり、もう一つは混合と熱処理の工程を同時に行う複合プロセスを用いて、その効果を検討した。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は以下のようになっている。

第1章 序論

本研究で取り上げている研究分野の背景、研究の意義と検討すべき課題について述べている。

第2章 機械的手法による粒子複合化における装置と従来の研究

本研究での中心的な検討課題である機械的粒子複合法における従来の研究および

実験に用いた粒子複合化装置について、これまでに明らかになっている内容をまとめ、本研究で検討すべき課題を述べている。

第3章 機械的粒子複合化過程の解析

まず被覆型複合粒子のモデル的な例として、母粒子にガラスビーズ、子粒子に超微粒状二酸化チタンを用いた例を中心として、粒子複合化が進行していく過程のメカニズムについて解析を行った結果を示し、複合化のメカニズムを解析する方法の指針を示し、それに続いて、処理容器回転速度や母粒子径など処理に関わる諸因子が複合化に与える影響について検討している。

第4章 機械的攪拌下における粒子表面での熱力学的現象の解析

真空下で粉体を機械的に攪拌する処理によって金属粒子表面の酸化皮膜を還元除去する実験によって、粒子表面に及ぼされる熱力学的作用を解明するとともに、真空下での機械的処理の特徴を生かした金属粒子表面の清浄化方法として検討を行った。その結果について述べている。

第5章 機械的粒子複合化の材料特性への効果

～ニッケル-アルミナ複合粒子の作製とその材料特性の評価～

粒子複合化処理によって実際に材料特性を大きく変化させ、新しい機能を持った材料を作製できることを示すため、その一つの例として、金属ニッケル母粒子表面にアルミナ微粒子を複合化させ、成形・焼結することによって、磁性を持ちながら、電氣的に絶縁性を持つ機能材料の作製を試みた結果を述べている。

第6章 粒径制御を伴う精密混合プロセスの検討

～ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超電導特性に及ぼす Y_2BaCuO_5 粒子径の効果～

粉体処理の中で精密混合は材料製造工程では良く見られる工程である。しかし、材料

の製造プロセスでは、混合処理は熱処理の補助的な意味合いが強い。これに対して本研究では、混合前の粒子径を制御して最終の合成品の構造を制御し、材料特性に反映させることを検討した。本章では酸化物超電導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶中にピンニングセンターとしての常電導体 Y_2BaCuO_5 粉末を分散導入するに際し、混合過程で粒径制御を行うことによって、超電導相内のピンニングセンターの分散状態を制御することを検討した結果を述べている。

第7章 機械的手法と熱処理を組み合わせたプロセスの検討

～ $YBaCuO$ 混合粉における熱処理中の機械的攪拌が超電導特性に及ぼす効果～

材料製造プロセスでは一般に粉体処理と熱処理の過程は分離しているが、本研究では粉体処理と熱処理を同時に行う新しいプロセスとその効果について検討した。本章では焼成温度下で粉体の攪拌ができる高温転動ミルを試作し、酸化物超電導体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の合成過程への効果を検討した結果について述べている。

第8章 結論

本研究で得られた結果について総括を行っている。

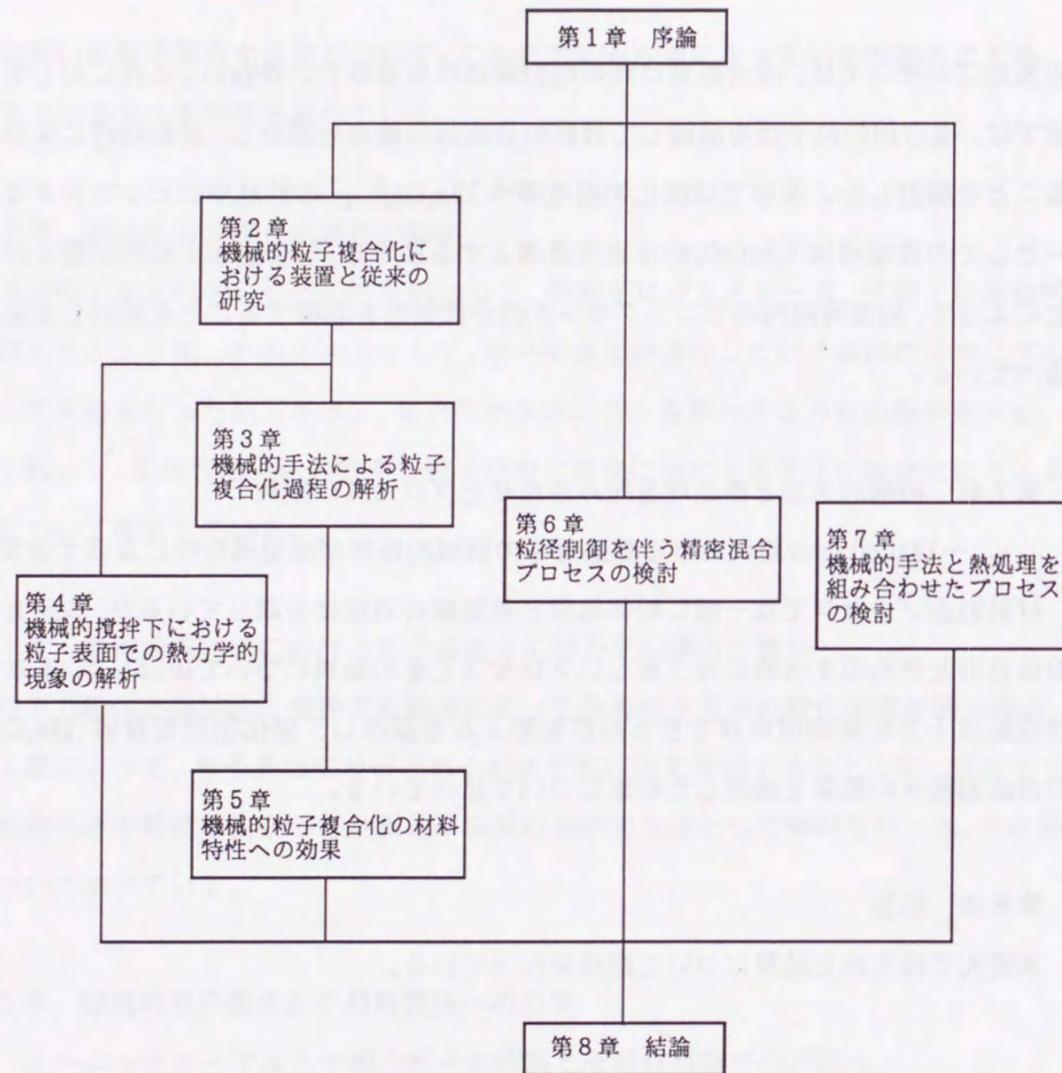


Fig. 1-1 本論文の構成フローチャート

参考文献

- 1) 小石眞純編著：微粒子設計,工業調査会,(1987)
- 2) 石坂隆史、山田真由美、矢野行一、小石眞純：薬剤学,45(1985),193
- 3) 手嶋 孝、黒木 亜由美、板倉隆行、寺下敬次郎、宮南 啓：粉体工学会誌,31(1994),483
- 4) 加藤周一郎、金気昭一、浦山 清、伊ヶ崎 文和：溶射,29(1992),1
- 5) 高橋輝男、橋本よし彦、香山晃一郎：粉体および粉末冶金,36(1989),66
- 6) 内藤牧男：粉体工学会誌,30(1993),268 および 350
- 7) 横山豊和：工業材料,41(1993)15,27
- 8) 中平 敦、新原皓一、大木島 純、平井俊男：粉体および粉末冶金,36(1989),239

第2章 機械的粒子複合化における装置と従来の研究

2.1 緒言

本研究では材料製造工程における粉体処理を改良して、材料性能の向上や新材料の開発に応用できる新たな手法を確立することを目的としている。

異種粉体の粒子同士を合体させ、複合粒子を生成させる「粒子複合化」は、様々な粒子の組み合わせによって、粉体および粒子の構造に意図的にある規則性を持たせた「粉体設計」および「粒子設計」を可能とする技術であり、材料開発への応用が多いに期待できる。この粒子複合化を機械的な粉体処理によって行う手法（機械的粒子複合法）の研究が近年盛んに行われるようになってきている。本研究では、比較的新しい手法であるこの機械的粒子複合法を材料開発に応用するための重要な手法として中心的に検討した。

本章では、従来行われていた粉体処理と機械的粒子複合法における従来の研究および本研究での実験に用いた粒子複合化装置について、これまでに明らかになっている内容をまとめ、本研究で検討すべき課題を述べる。

2.2 粉末冶金分野での従来の研究における粉体処理法

金属及びセラミックス材料の製造プロセスにおいて、最も基本的な機械的粉体処理は、転動ボールミルをはじめとする媒体ミルによるミリング処理である。この処理は原料粗粉末の「粉碎」や、2種以上の原料がある場合の「混合」の目的に用いられるのが基本的な用途であるが、新しい合金、化合物、複合材料の開発研究にあたっては、強制攪拌式、遊星ミル、振動ミルなどの高エネルギー型のボールミルを用いたメカニカルアロイング(MA)、メカニカルグラインディング(MG)が頻繁に用いられている。この2つの手法は装置や手順はほぼ同じであるが、厳密に言えばMAは2種以上の元素金属の結晶粉末をミリングすることにより、固相状態のまま合金化するものであり、これに対して合金あるいは金属間化合物の結晶粉末を直接ミリングして微細化するプロセス

がMGである¹⁾。但し両方の用語とも、複合粒子作製や添加物の精密混合など広い意味で用いられる場合もある。転動ボールミルでもこの処理は行われているが非常に長時間を要する。MA法は1970年に Benjamin²⁾により酸化物分散強化型Ni基超合金の製造のために開発された。MA法は溶融法では濡れ性の問題から複合することができない元素の組合せや化学平衡組成以外の合金ができる利点がある。小林ら³⁾は難焼結性のTiAl合金においてMAにより組成を変えた合金粉末をつくり、その成形・焼結性を改善した。MGでは結晶粒の微細化により電気・磁気特性を改善する試みがなされている。永井らはMGによりSmFe系の磁石材料⁴⁾、FeSi系の熱電変換材料⁵⁾の性能向上を検討した。磁石材料においては結晶粒径を単磁区径よりも小さくすることで保持力を高める効果が得られ、熱電材料においては、結晶粒径をサブミクロンに微細化することによって、熱伝導率を下げ、性能指数を向上させることができたと報告している。

MA、MGはナノサイズより微細な組織をつくることに主眼がおかれている。そのため数十時間以上のボールミルによる処理が必要である。高エネルギー型のボールミルでは数時間に縮められる場合もあるが、処理に要する消費エネルギーはかなり大きくなる。

これらは組織の微細さでは顕著な進歩があるがランダムな粉体粒子の組織制御である。微細なだけでは、ある一つの材料特性については著しい向上が期待できるが、その材料の実用化に必要な特性をすべて解決できるわけではない。例えば、MAによる合金粉末の作製で得られた粒子は金属が加工硬化しており、その後の成形・焼結の難度が高くなっている。そのためこの種の成形・焼結にはホットプレスや放電プラズマ焼結などの加圧焼結が必要になる。また、上述した熱電材料の結晶粒径の微細化では、試料作製時には顕著な特性の向上が認められたが、その後材料を実際に使用する時と同じ程度の温度で熱処理を施すと、せっかく微細化されていた結晶が粒成長を起こし、熱伝導率への効果も減退したと報告されている。このような場合には、粒成長を阻害するような添加物を複合しておくことが、問題の解決法として考えられる。

2.3 機械的手法による粒子複合法における従来の研究

複合粒子にはいくつかの種類形態がある。Fig. 2-1 に主な複合粒子の形態モデルをまとめた⁶⁾。粒径差のある2種の素材粒子からなる被覆型複合粒子においてはオーダードミクスチャーが基本となる。オーダードミクスチャーとは2種以上の成分の粒子が規則的な配置に分散した混合粉の意味であるが、実際には母粒子と子粒子が均一に混合され、母粒子表面上に子粒子がファンデアワールス力や静電気力などの付着力によってゆるく付着した状態を指す場合が多い。このようなオーダードミクスチャーは剪断作用を持つ高速攪拌羽根を備えた混合機によって形成される。

このオーダードミクスチャーにさらに大きな機械的エネルギーを加えることによって、固定化や埋込みおよびカプセル化など複合化が進んだ状態が得られる。さらにエネルギーを加えていくと、次第に表面層の平滑化や圧密化（粉体層の空隙率が減少し、相対密度が高まっていく変化）、固結化（粒子同士が強固につながり、焼結体のように固まった状態になること）が進んでいく。特に処理が進んだ状態では、異粒子が単に密着しているだけでなく、母粒子と子粒子の界面において化学的相互作用が生じているといわれている^{7,8)}。

上記のオーダードミクスチャー以降の複合化処理は衝撃式または摩砕式粉砕機を改良した装置によって行われる。基本的には粒子を破壊しない程度の衝撃力や圧縮せん断力を粉体表面に繰り返し与えられることが粒子複合化装置に必要な条件である。専用の粒子複合化装置では上記の作用が効率的に行われるように工夫がなされている。衝撃式粉砕機を用いた方法は「高速気流中衝撃法」とよばれる^{9,10)}。また振動、遊星、攪拌式など各種のボールミルによっても粒子複合化が試みられている。一方、摩砕式粉砕機を利用した複合化装置にはメカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン(株)製）がある^{11,12)}。この装置では強力な圧縮・剪断作用を粒子表面に集中的に与え、ゆるやかな結合から強固な結合まで所望の複合化状態の複合粒子を効率よく得ることができる。さらに装置の力学的作用だけでなく、摩擦によって発生する熱やメカノケミカル効果（固体表面の電子が励起され固体同士や気体との反応性が増す現象）によって、単なる異種粒子の組合せでは得られない新しい特性の発現も期待されている。

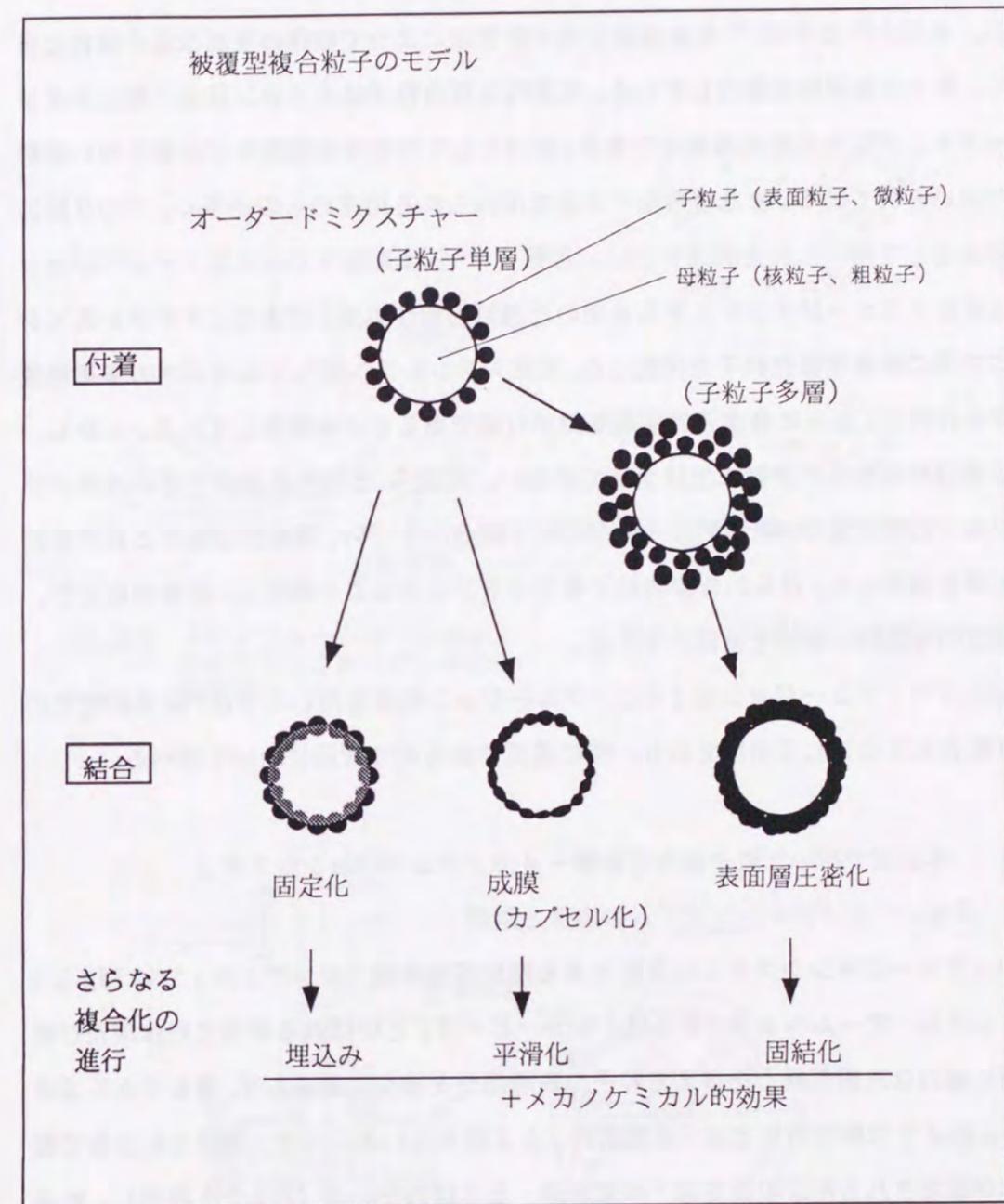


Fig.2-1 被覆型複合粒子のモデル^{6,11)}

小石、本田^{9,10)}と小野¹³⁾らは高速気流中衝撃法によって粉体の表面改質や複合化を研究し、多くの処理例を報告している。代表的な複合粒子はナイロン球に二酸化チタンをコーティングした化粧品用粉末である。傾向として母粒子は樹脂などの軟らかい材料が多く用いられている。また複合粒子単体で用いられる用途のものが多く、バルク材の原料粉末として用いられた例は少ない。丹野^{14,15)}らは真空下でのメカノフュージョン処理(メカノフュージョンシステムを用いた機械的粉体処理)により、ステンレス\ジルコニア系の被覆型複合粒子を作製した。またステンレス\銅\ジルコニアの多重被覆型粒子も作製し、さらに高次元の構造制御が可能であることを報告している。しかし、実際の構造材料特性の評価までは至っていない。加賀ら^{16,17,18)}は真空下でのメカノフュージョン処理により、銅-アルミナ系の粒子複合化を行い、機械的諸条件と真空雰囲気の影響を調査した。得られた複合粒子をホットプレスにより焼結し、硬度の向上と、ある程度の導電性の維持を確認している。

上記のメカノフュージョン法(メカノフュージョン処理を用いる手法)は本研究での主要な複合化方法として用いており、特に重要であるので次節において述べる。

2.4 本研究で用いた粒子複合化装置—メカノフュージョンシステム

2.4.1 メカノフュージョンシステムの構造と原理

メカノフュージョンシステムの原型である摩砕式粉砕機「オングミル」ではFig.2-2に示すように、アームヘッド(またはインナーピース)と呼ばれる部分で粉体層及び粒子表面に強力な圧縮剪断力を与えて粒子の表層部分を徐々に剥離させ、微粒子を生成させる。このような粉砕の仕方は「表面粉砕」とよばれている。一方、衝撃力によって粒子全体が破壊される粉砕の仕方は「体積粉砕」とよばれている(Fig.2-3参照)。粒子複合化など粉体の粒子の加工を行う場合は回転速度や圧縮比を下げ、母粒子が破壊されない程度の圧縮剪断力で処理を行う。Fig.2-4に装置の概略図を示す。装置の主要部は回転する容器とその内部に固定された円弧状のヘッドを持つアームヘッドからなっている。投入された粉体は遠心力により容器内面に押し付けられ、容器とともに回転し、

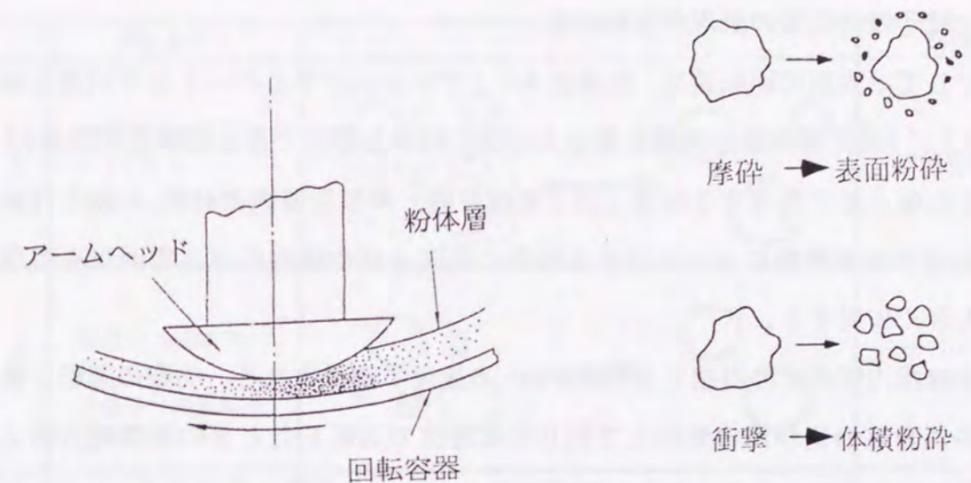


Fig.2-2 メカノフュージョンシステムの原型となるオングミルの粉砕原理

Fig.2-3 表面粉砕と体積粉砕¹¹⁾

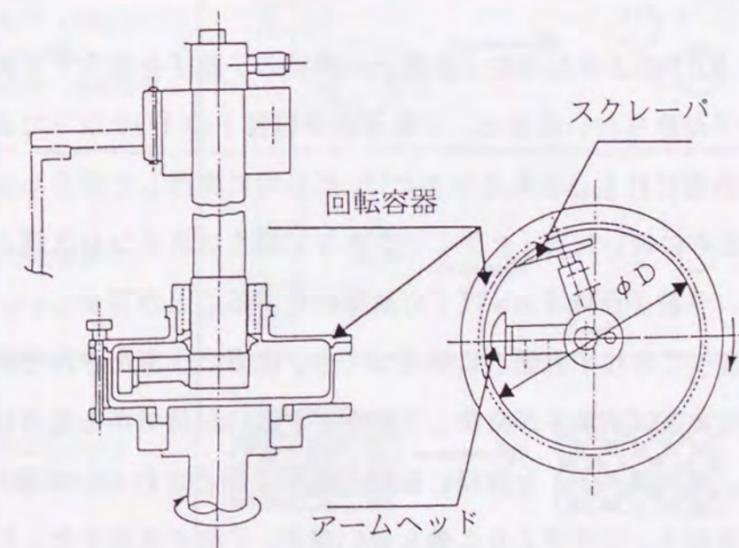


Fig.2-4 メカノフュージョンシステム主要部の概略図

アームヘッドと容器内面との間で強力な圧縮・剪断作用を受ける。この作用を受けた粉体はその後スクレーバにより掻き取られ、再び容器の内側に戻される。これらが高速で繰り返され、粒子複合化等の処理が行われる。

処理条件としては容器の回転速度、圧縮比(= (アームヘッドとケーシング内面とのクリアランス) / (粉体を容器の側面に遠心力で張り付けた際にできる粉体層の厚み))、そして容器を回転させて処理する時間(以下処理時間)が主な要因となる。また材料によっては処理中の摩擦熱によって起きる粉体の温度上昇や機内のガス雰囲気も処理品の性状に大きく作用する。

回転速度は容器内側面での周速で 5~20m/sec の速度で使用される。実際の運転では粉体処理時の消費電力値が粉体無投入で同じ回転速度で運転したときの消費電力値よりも、ある程度以上大きくなるように、回転速度および他の条件を設定する。

2.4.2 メカノフュージョンシステムの処理機能

メカノフュージョンシステムによって行うことのできる粉体処理を形態面からまとめ Fig. 2-5 に示した^{11,19)}。

最も代表的な機能は(①)のような母粒子表面上へ微粒の子粒子を複合する機能である。母粒子または子粒子が軟らかい場合は、子粒子径が母粒子の 1/10 以下であれば、子粒子の端部が母粒子表面に打ち込まれるかまたは、部分的に変形して接合し固定される。母粒子と子粒子がともに硬い材質(セラミックスなど例えばステンレス鋼よりも硬い材質)である場合は、子粒子径は 1 μm 以下の超微粉であることが望ましい。この場合、複数の微粒子が集まって母粒子表面上に層をつくり、次第に圧密化されて緻密な固体層をつくる。(②)のように子粒子が凝集していたり、脆い材質である場合は、一旦分散あるいは粉碎され、その後(①)と同様に母粒子表面に結合される。(③)のような子粒子が塑性変形性を持ち、母粒子よりも軟らかい場合、子粒子は扁平化しながら母粒子表面に結合していくかあるいは結合した後平滑化されていき、最終的に母粒子表面全面を子粒子成分で覆うことができる。これらの複合化処理では母粒子は粒径分布が

	原料粒子		効果
1	母粒子(核粒子) (球形) 子粒子(表面粒子)		表面融合
2	母粒子(核粒子) 子粒子(表面粒子) (凝集粒子)		分散/ 表面融合
3	母粒子(核粒子) (硬) 子粒子(表面粒子) (軟)		扁平化/ 表面融合
4	母粒子(核粒子) (不定形) 子粒子(表面粒子)		表面融合 と球形化
5	不定形粒子		球形化
6	粒径比が小さい 異種微粉体		精密混合 精密分散

Fig.2-2 メカノフュージョンシステムの機能¹⁹⁾

狭く、粒子形状は球形あるいは丸みを帯びていた方が効率的に複合化が行われ、かつ均質な表面状態が得られるため有利である。

樹脂や金属など十分な塑性をもつ不定形の母粒子と微粒の子粒子との複合化では(④)のように母粒子が球形化されながら複合化が行われる。塑性のある素材粒子を単独で処理した場合は(⑤)のように角の部分が丸められ、球形化が行われる。(⑥)のように粒径が近い異種粒子を処理した場合は、粒子の結合は起こらないが、混合の目的で使用した場合、それぞれの原料粉体に含まれる凝集粒子が単一の粒子毎に分散されながら混合が行われるので、非常に精密な混合処理ができる。

2.4.3 真空型メカノフュージョンシステム

金属粒子のような雰囲気の影響を受けやすい材料を処理する場合は、不活性ガス中または真空下での処理が望ましい。メカノフュージョンシステムには処理容器中の雰囲気を真空にできるタイプの機種があり、これを用いて 10^{-2} Pa までの高真空やガス置換雰囲気での処理ができる。Figs.2-6,2-7 に装置の一例を示す。この例では、処理用回転容器を真空チャンバーで覆い、回転容器下部の回転軸の部分に磁性流体シールを用いて高真空を維持しながら高速回転できるようになっている。また加賀¹⁸⁾は独自の改造により、回転容器内を直接真空排気できる装置を開発している。真空下や不活性ガス中では単に材料の酸化が抑制できるだけでなく、表面が磨かれることによって清浄化された表面が、活性の高い状態で維持され、互いに接触することによって接合が促進されるため複合化にとって有利である。また真空下と不活性ガス中とでは真空下の方が粒子表面に吸着しているガスや水の分子を脱離させるのに有利と考えられる。また気体による伝熱がないため粒子表面に発生した熱が長く保持される特徴が考えられる。しかしながらこれまでのところ、真空下と不活性ガス中では酸素分圧差がない場合には顕著な処理品特性の差は現れていない。しかし、真空度が化学平衡に影響する特殊な場合では、より真空雰囲気の効果が現れるのではないかと期待される。本研究では第4章において金属酸化物および金属の還元反応と酸化反応の化学平衡が真空度によって変わる

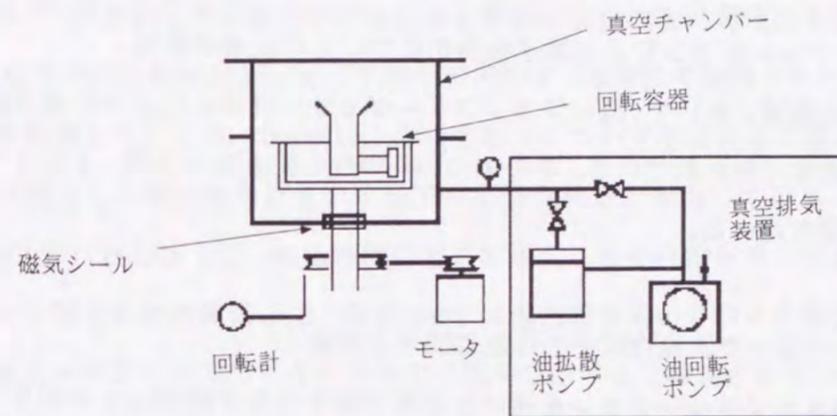


Fig.2-5 真空型メカノフュージョンシステム (AM-20FVS型概略図)

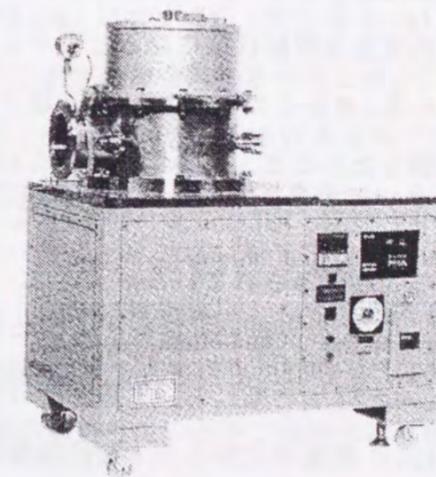


Fig.2-6 真空型メカノフュージョンシステム (AM-20FVS型外観)

ことに着目し、金属粒子表面の酸化皮膜の還元作用の効果を検討した。

2.4.4 メカノフュージョンによる粒子複合化についての従来の研究

数多くの研究機関において、既にメカノフュージョンシステムによって複合粒子を製作する試みが数多く行われている。その中のいくつかの例を取り上げ、メカノフュージョン研究の概要を述べる。

(a) 金属-セラミックス複合粒子の作製に関する研究

丹野ら¹⁵⁾のメカノフュージョンを用いた研究では平均粒子径 $35\mu\text{m}$ の球形 SUS316L 母粒子に平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の PSZ (部分安定化ジルコニア) 微粒子を複合化させた。微粒子層は $3\sim 5\mu\text{m}$ の厚みを有しており、PSZ 微粒子が幾重にも重なって構成されている。これは前述 Fig.2-5(①)の場合に相当する。処理中容器を水冷しながら 30 分処理した場合は、微粒子層はゆるい凝集状態であるが、水冷を行わず、高い温度で 2hr 処理した場合での微粒子層は緻密化され完全な固結状態になるというように、条件によって表面状態が異なることが示されている。またこの SUS316L\PSZ 複合粒子に Cu をさらに被覆した 2 重被覆型複合粒子を作製したこと、同じく SUS316L\PSZ 複合粒子にフレーク状の SUS316L 粒子を複合化させた結果、PSZ とフレーク状 SUS316L が混じり合った被覆層をもつ複合粒子が生成したことが報告されている。

加賀ら^{16,17)}はメカノフュージョンシステムを独自に真空下で粉体処理ができるように改造し、実験を行っている。Cu-Al₂O₃ の系においてそれぞれを母粒子と子粒子にした場合について、複合化処理を行い、粒度測定からの未複合粉量の測定や BET 比表面積による表面の緻密化度の測定により複合化の進行度を評価し、それと回転速度や処理時間と雰囲気条件の関係を調査した。その結果、雰囲気圧力が高真空であるほど複合化が促進されていることがわかった。アルゴン雰囲気や水素雰囲気でも処理実験を行った結果、複合化の促進効果が確認され、これらの雰囲気の効果では酸化防止作用が最も重要であると指摘している。

(b) メカノフュージョンによる粒子複合化の機能材料への応用に関する研究

和田ら²⁰⁾は 2 次電池電極用のニッケル水素吸蔵合金粉末の導電性を強化するため、 $355\mu\text{m}$ 以下の合金粉末と $45\mu\text{m}$ 以下の電解銅粉末 (電解法で製造された樹脂状の粉末) を複合化処理したところ、 $10\mu\text{m}$ 以上の合金粉末についてその表面に微細に粉碎された銅粉末が接合して複合化されている様子が観察されたと報告している。これは前述の Fig.2-5 (②) および (③) の処理例に相当する。この複合粉を用いた負極の放電容量 (電池から取り出せる電気の量、単位 mAh) は混合粉を用いてつくられたものよりも高く、金属メッキによってつくられたものと同程度であったと報告されている。ニッケル水素電池については和泉ら²³⁾が、水素吸蔵合金粒子表面にニッケルを被覆する処理を行い、充電効率 (充電のために加えた電気の量に対する充電できた電気の量の比率) が向上したことを報告している。

Usmani ら²¹⁾はサーメット溶射材料複合粉末の製造にメカノフュージョン法を用い、Ni 合金粉 (平均径 $90\sim 45\mu\text{m}$) にまず TiC (平均径 $1\mu\text{m}$) を被覆し、さらに ZrO₂ (平均径 $1\sim 3\mu\text{m}$) を被覆した 2 重型の複合粒子を作製した。これは溶射中に ZrO₂ 層が保護膜の役割をし、金属の酸化、炭化物の脱炭をさける目的でつくられた。これを溶射し、微小硬度が高く、非常に微細な構造を持つ皮膜を得ている。

手嶋ら²²⁾は静電トナー粒子上への帯電制御剤粒子の分散にメカノフュージョンシステムを用いて実験した。トナー用樹脂粒子として平均径 $13.5\mu\text{m}$ のスチレン-アクリル共重合体を用い、帯電制御剤としてアゾ化合物粒子 (平均径 $1.13\mu\text{m}$) を添加し処理した。帯電制御剤粒子は最初凝集しているが、処理中に分散されて微粒化し、樹脂粒子表面をコーティングする。このとき摩擦帯電特性は最も大きくなる。それ以上メカノフュージョン処理すると帯電制御剤粒子は樹脂内部に埋め込まれ摩擦帯電特性はかえって小さくなる。適正な複合化状態に制御するための条件は、回転速度と処理時間に依存する分散所要エネルギーから求められると報告している。

(c) メカノフュージョンシステムの精密混合作用の応用に関する研究

内藤ら²³⁾は酸化物超電導体の固相反応法による製造プロセスの粉体混合処理にメカノフュージョンシステムを応用した。Y系またはBi系の酸化物超電導体の原料粉末は平均粒径数 μm の付着凝集性の強い粉末であるが、メカノフュージョンシステムでの強い分散作用により、1個粒子単位の均一な精密混合がなされる。通常は異相のない超電導体化合物を得るために焼成と粉体処理を数回繰り返す必要があるが、メカノフュージョン処理による精密混合では、1回の混合処理-焼成の工程で異相のない超電導体粉末を得ることができると報告している。

このほかにも、種々のバルク材原料粉末に微量の添加成分を均一に分散させるためにメカノフュージョン法が応用できる。江村ら²⁴⁾はTi-Nb-Al合金を製造するためのTi粉末とNbAl粉末の精密混合にメカノフュージョン法を用いている。さらに粒子分散強化のために TiB_2 の微粒子を同時に混合している。この研究では原料粒径の制御がまだ十分に行われていないが、本研究で検討しようとしている粒子設計に近い試みがなされている。

(d) メカノフュージョンにおけるメカノケミカル的効果に関する研究

齊藤と仙名²⁵⁾はシリカビーズ上へのマグネタイト超微粉の複合化とポリスチレンビーズ上へのシリカ超微粉とマグネタイト超微粉の2重層の複合化を行い、 Fe_3O_4 - SiO_2 間の化学的相互作用を調べた。処理粉体の Fe_3O_4 、 SiO_2 それぞれの電子結合エネルギーをXPS(X-ray photoelectron spectroscopyの略)で測定し、それぞれの電子スペクトルのピークがメカノフュージョン処理の度合に応じて、シフトしていることを突き止めた。このシフト量は単なる加熱試料よりも大きいことから、熱エネルギーよりもメカノケミカル的な寄与がより大きいと述べている。同研究者らは他にも多くこのようなメカノケミカル的現象解明の基礎研究を行っている。しかしながら、材料の実用化に直接結びつくような結果までは得ていない。

2.5 結言

これまでメカノフュージョンをはじめいくつかの機械的粒子複合化装置を用いて多くの研究機関にて複合化の研究が行われているが、現時点では期待されているほどの材料への応用が進んでいない。その主な原因の一つは、材料粒子の粒径、粒度分布、形状や材質によっても複合化の難易度が異なるため、複合化するための処理条件の特定が難しいことにあると考えられる。したがって、本研究において検討すべき課題としては、まず複合化条件を見出す方法の確立が急務であると考えられる。そして、この手法によって得られる被覆型複合粒子の特長を生かした材料への応用の具体的な実例を見出すことが次なる重要な課題である。

文献

- 1) 鈴木謙爾：粉体および粉末冶金, 36(1989), 633
- 2) Benjamin, J.S. : Met. Trans., 1(1970), 2943
- 3) 小林慶三、西尾敏幸、三輪謙治：粉体および粉末冶金, 41(1994), 536
- 4) 井藤幹夫、真島一彦、勝山 茂、永井 宏：粉体および粉末冶金, 42(1995), 156
- 5) 永井 宏、中山祥吾、勝山 茂、真島一彦：粉体および粉末冶金, 42(1995), 152
- 6) 小石真純編著：微粒子設計, 工業調査会, (1987)
- 7) Keiko Mizota, Shinichiro Fujiwara and Mamoru Senna : Material Science and Engineering, B10(1991), 139
- 8) 仙名 保：粉砕, 35(1991), 83
- 9) 本田宏隆、松野昂士、小石真純：材料技術, 6(1988), 241
- 10) 本田宏隆、松野昂士、小石真純：粉体工学会誌, 26(1989), 666

- 1 1) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所編：「メカノフュージョン」，日刊工業新聞社，(1989)
- 1 2) 横山藤平、浦山 清、内藤牧男、加藤正史：粉砕,32(1988),78
- 1 3) 小野憲次：化学装置,9(1986),19
- 1 4) 丹野浩一、横山藤平：粉体工学会誌,27(1990),153
- 1 5) 丹野浩一、小名木忠志、内藤牧男、横山豊和：粉体工学会誌,30(1993),416
- 1 6) 加賀 寿、田谷嘉浩、下野 功、片山 博：粉体および粉末冶金,39(1992),546
- 1 7) 加賀 寿、田谷嘉浩、片山 博、濱口 由和：粉体および粉末冶金,39(1992),1124
- 1 8) 加賀 寿：博士論文(1993年3月室蘭工業大学)
- 1 9) 横山藤平、浦山 清：粉砕,33(1989),88
- 2 0) 和田 弘、吉永 弘、梶田 治、境 哲男、宮村 弘、栗山信宏、上原 斎：粉体および粉末冶金,40(1993),1013
- 2 1) 和泉陽一、藤原昌三、森脇良夫、松本 功、貝田 理：化学工学会第28回秋季大会要旨集 No.3,(1995),306
- 2 2) S.Usmani,Z.J.Chen,C.C.Bemdt,H.Herman: Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference 20-24 June 1994,Boston,Massachusetts
- 2 3) 内藤牧男、吉川雅浩：粉砕,34(1990),107
- 2 4) 江村 聡、萩原益夫、河部義邦：粉体および粉末冶金,43(1996),433
- 2 5) 齊藤 功、仙名 保：粉体工学会誌,31(1994),19

第3章 機械的手法による粒子複合化過程の解析と各因子が及ぼす影響

3.1 機械的手法による粒子複合化過程の解析

3.1.1 緒言

粒子の表面に微粒子を結合させたいいわゆる“複合粒子”を作製する試みが、最近粉体技術の分野で活発に進められている。その作製方法には様々なものがあるが¹⁾、小石らによって提案された乾式機械的方法²⁾が簡便かつ応用性の高いものとして知られており、これを契機として、高速気流中衝撃法³⁾をはじめ微粉碎機を応用した装置が相次ぎ開発されている²⁾。さらにこの方法により、樹脂、金属、セラミックスなど幅広い組合せによる複合粒子作製が可能であることも報告され^{3,4,5)}、得られた粒子の評価^{6,7)}、応用に関する研究^{8,9,10)}も多数行われている。

このように、この方面に関する研究は活発に進んでいるものの、実装置における複合化過程の研究は少ないのが現状である^{11,12)}。その大きな原因は、得られた複合粒子集合体を定量的に評価することが困難であるためと思われる。事実、粒子の評価、複合化過程の解析の多くは、電子顕微鏡観察が主体である。

そこで本研究では、実装置の1つであるメカノフュージョンシステム⁵⁾(ホソカワミクロン(株))を用い、複合粒子の特性を最も基本的な形態面から考察することとし、これを簡便かつ定量的な方法で解析することを試みた。そして得られた結果を基に、粒子複合化過程の解析を行った。さらに、装置の処理条件と複合化過程との関係についても考察を加えた。

3.1.2 実験

メカノフュージョンシステムには各種のスケールの装置があるが、本研究に用いた装置は特に断らないかぎりAM-20F型(容器内径200mm)である。

実験条件を設定する場合、材料側からいえば粒子の組合せ、添加率などがあげられ、処理条件からみると容器回転数(N)、雰囲気、温度などが考えられる。ここでは複合

化過程を解析するという目的から、粒子の組合せは複合化に有効といわれる核粒子（母粒子）と微粒子（子粒子）の粒径比（核粒子径/微粒子径）を大きく設定²⁾し、Table3-1に示す粉体試料を用いた。基礎実験として用いたガラスビーズは、球状で粒径の揃った試験用粉体 GBM-20 である。また PMMA（アクリル樹脂, Polymethylmethacrylate の略）は球状、ケイ砂は不定形の粒子形状である。核粒子表面に結合させる微粒子にはルチル型二酸化チタン（テイカ（株）, MT-150W）を用いた。核粒子の粒度はレーザー回折法（マイクロトラック）で測定し、平均径は体積基準の 50%径(d_{p50})で表した。なお、 TiO_2 の平均径はカタログ値である。ガラスビーズに加える二酸化チタンの添加率(n)は、重量基準で 3%とした。回転数には、ガラスビーズが粉碎しない 3 条件を設定した。なお本実験は、すべて大気中で行い、装置の外部加熱、冷却は行っていない。

実験は、核粒子と微粒子を所定の添加率で計量し、計 500g を容器に仕込み、設定した回転数にて所定時間処理を行った。運転中のモーター動力は電力計で求め、空転時の値を引いたものを粉体に作用するエネルギーとして求めた。運転中の容器温度(T)は、アームヘッド中に埋め込んだ熱電対により測定した。ガラスビーズと二酸化チタン処理の場合、容器温度は 361K 以下であった。

まず処理時間に伴い、二酸化チタンがガラスビーズに結合する割合 ($R = \text{結合した } TiO_2 \text{ の量} / \text{添加した } TiO_2 \text{ の量}$) をみるため、簡便法として Fig.3-1 に示す湿式ふるいの装置を用いた。処理粉 5g をメチルアルコール中で 1 分間攪拌後、超音波(300W)にて 1 分間分散した。その後、マイクロシープ（開口幅 $10 \pm 1 \mu m$, 筒井理化学器械（株））にてメチルアルコールを添加しながら音波振動により 90 分間ふるい分けを行った。ふるい上残量を恒温槽(393K)にて 24 時間乾燥し、秤量して得られた値より二酸化チタン残留量を求め、これより R を計算した。両粉体をメチルアルコール中で攪拌し、上記条件で処理した結果得られた R の値は -0.015 であった。本来この場合、二酸化チタンがすべてふるい下に抜け、ガラスビーズがすべてふるい上に残留して R の値はゼロになるはずであるが、測定の過程で生じるごく微量のガラスビーズの系外への漏れによって測定誤差が生じ、わずかに負の値になったものと考えられる。しかし、バラツキはある

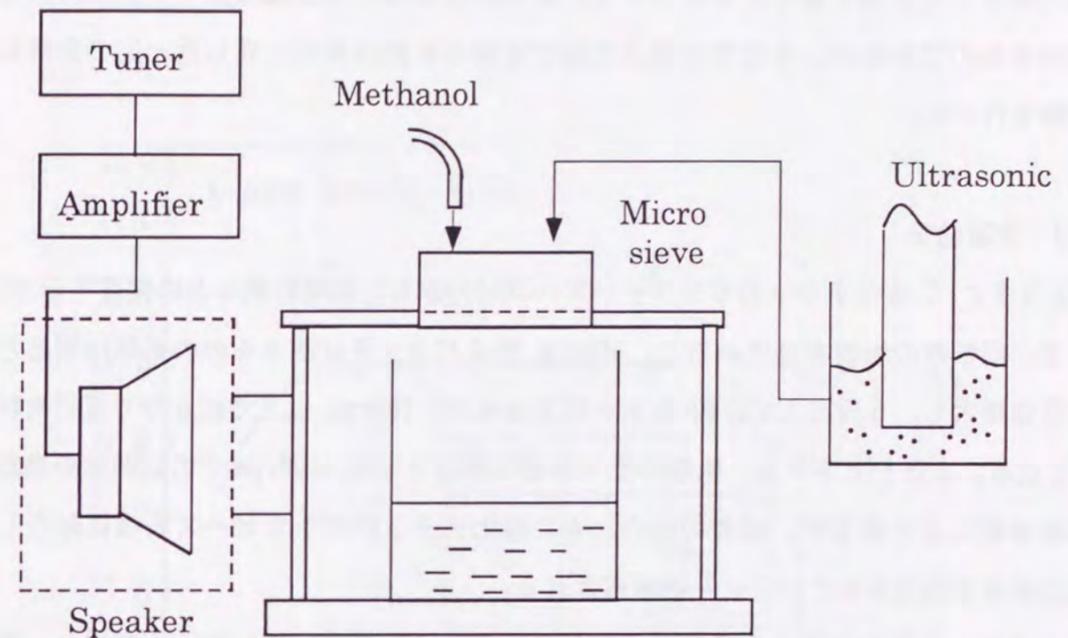


Fig.3-1 核粒子表面への微粒子の結合率 (R) の測定に用いた音波振動による湿式ふるい装置

Table 3-1 実験に用いた粉体の特性

	Glass beads	PMMA	Silica sand	TiO_2
Specific gravity (kg/m^3)	4.2×10^3	1.2×10^3	2.7×10^3	4.3×10^3
Mean particle diameter $d_{p50} (\mu m)$	23	12	26	0.015
Specific surface area (m^2/kg)	$0.062 \times 10^3^{**}$	$0.42 \times 10^3^{**}$	$0.59 \times 10^3^*$	$97.9 \times 10^3^*$

* BET法（ガス吸着法）による測定値 ** 粒度分布より計算した値

ものの、この誤差が評価対象の処理粉でのRの値に比べて十分に小さいため、本法が評価方法として妥当であると判断できる。厳密に言えば、Rは処理粉の分散条件により変わるものであるが、本法では複合化過程を論じる観点から上述した一定の条件にて実験を行った。

3.1.3 実験結果

Fig.3-2 に、二酸化チタンのガラスビーズへの結合率Rと処理時間tとの関係を示す。ここで、回転数の影響を見てみると、500rpm ではバラツキはあるものの処理時間とともにRは増大し、5分以上では約0.9一定となるが、750rpm 以上では5分で既にRは1.0となる。またFig.3-3は、処理時間120分における500,1000rpmでの処理品の走査電子顕微鏡写真であるが、両者の場合とも二酸化チタンがガラスビーズ表面に結合した複合粒子が形成されていることが観察される。

以上よりこの場合の複合化過程は、微粒子が核粒子表面に成長していく領域と、Rが一定となる領域の二つで整理されること、また回転数が大きいほど後者の領域が早く現れることが考察される。なお500rpmで見られるRの値が、回転数を下げるとどのように変化するか、また核粒子への微粒子の結合が開始する限界回転数はどの程度の値なのかなどといった点は、複合化過程をさらに解析する上で重要な問題であり、今後検討する必要がある。

次に、以上の複合化過程において粒子の構造がどのように変化していくのかを考察するため、ここでは一つの試みとして粉体のBET比表面積(ガス吸着法による比表面積測定値、BETはBrunauer-Emmett-Tellerの略)を測定してみた。測定装置には、(株)島津製作所製の比表面積自動測定装置2200-01型を用い、吸着ガスとしてN₂を用いた。また測定する粉体サンプルは、複合粒子のみの情報を得る観点から、R=1となるもの、すなわち回転数750,1000rpm処理品サンプルを用いた。

Fig.3-4 に処理粉体の比表面積S_wと処理時間tとの関係を示す。ここでt=0のS_wは、Table3-1より計算によって求めたものである。図より時間とともにS_wはS字カ

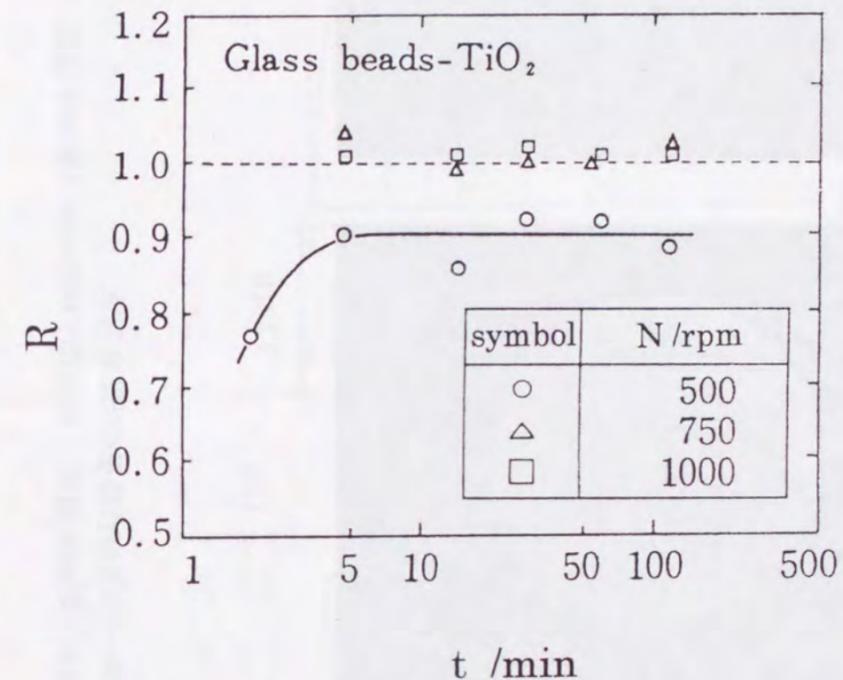
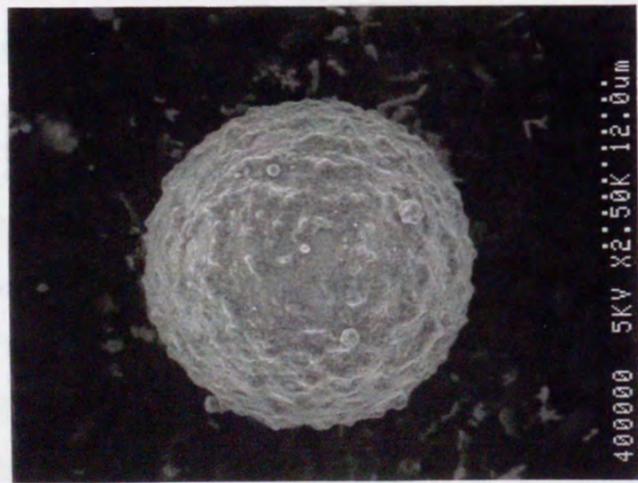
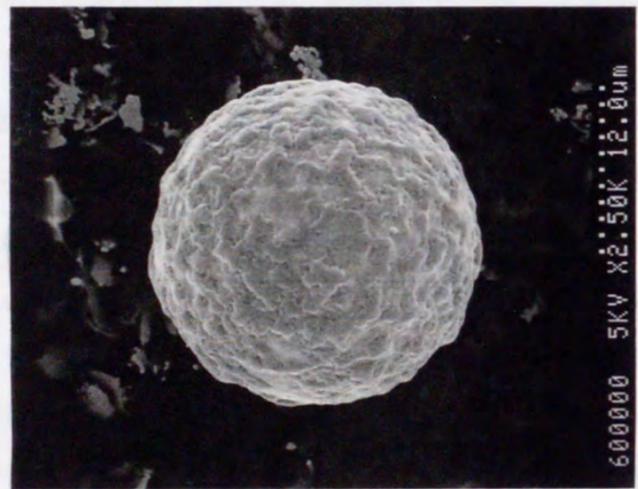


Fig.3-2 核粒子表面への微粒子の結合率の処理時間による変化 (Glass beads-TiO₂, n=3wt%)



(a)



(b)



(c)

Fig.3-3 Glass beads-TiO₂複合粒子のSEM写真
 (a) N=500rpm, 120min 処理, (b) N=1000rpm, 120min 処理

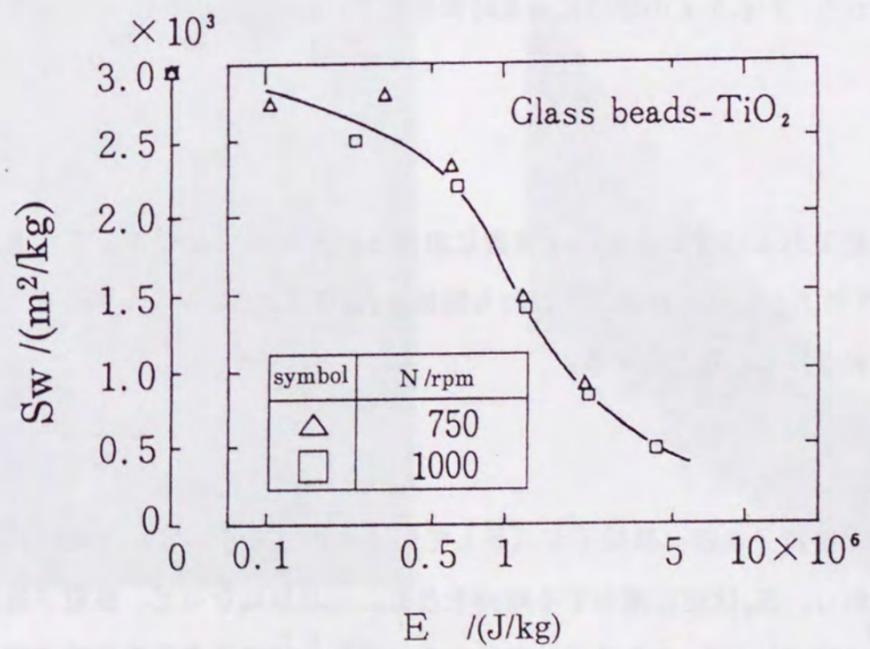


Fig.3-8 粉体単位重量あたりに加えたエネルギーと BET 比表面積との関係
 (Glass beads-TiO₂, n=3wt%)

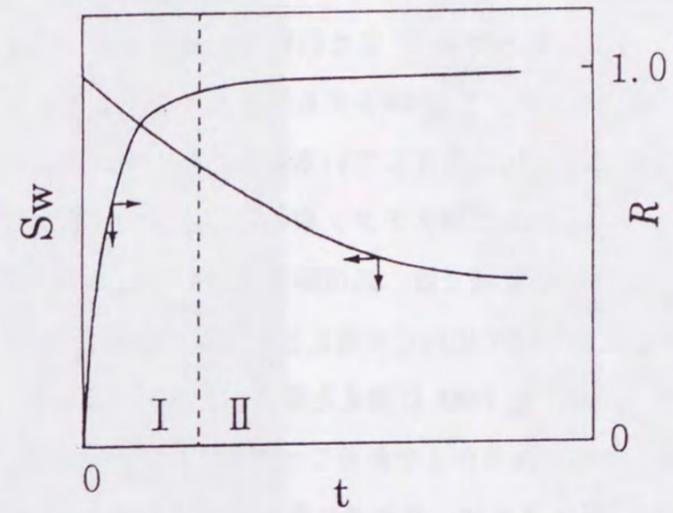


Fig.3-7 メカノフュージョン処理による核粒子と微粒子の複合化過程

ープを描いて減少することがわかる。また回転数の影響をみると、1000rpmの方が750rpmよりも S_w の値は小さい。 S_w が減少する原因を考察するため、Fig.3-3の(c)をみると、二酸化チタンが密着して存在している状態が観察される。したがって比表面積減少は、ガラスビーズ表面の二酸化チタン層の密着度増大に起因するものと思われる。以上よりRが一定となる領域では、処理時間が長いほど比表面積は減少し、核粒子表面層が圧密される度が増す傾向にあることが考察される。

さて類似の現象は、核粒子をPMMAに変えた場合にもみられる。Fig.3-5に示した系は、厳密には微粒子への結合割合が1であることを確認していないが、Fig.3-4と同様の傾向がみられている。Fig.3-6は、それぞれ処理時間が5分と480分の処理品の電顕写真を示したものであるが、比表面積が減少するほど二酸化チタン層の圧密の度が増すことが観察される。以上の例より、Fig.3-4で述べた現象は、かなり一般的なものであることが考察される。また、長時間処理を行うとFig.3-5の比表面積はほぼ一定値になることから、Fig.3-4の場合にも長時間処理すれば同様の傾向になることが推察される。

3.1.4 考察

以上の実験結果および考察より、本装置における粒子複合化過程をモデル化してみると、Fig.3-7のように示される。すなわち領域I, IIはFigs.3-2, 3-4, 3-5を考慮して以下の傾向で表されると考えられる。

$$I : R \nearrow, S_w \searrow$$

$$II : R = 1, S_w \searrow$$

ここでIは、核粒子表面へ微粒子が成長していく過程と考えられ、その結果時間とともにRは増加し、 S_w は逆に減少する傾向をとる。一方IIになると、核粒子表面への微粒子の成長は終了し、 S_w のみ減少していくことから、核粒子表面の微粒子層が圧密していく過程と考えられる。なお、このモデルは粒子集合体としての考え方に基づくものであるため、今後はその分布も検討することが必要と思われる。

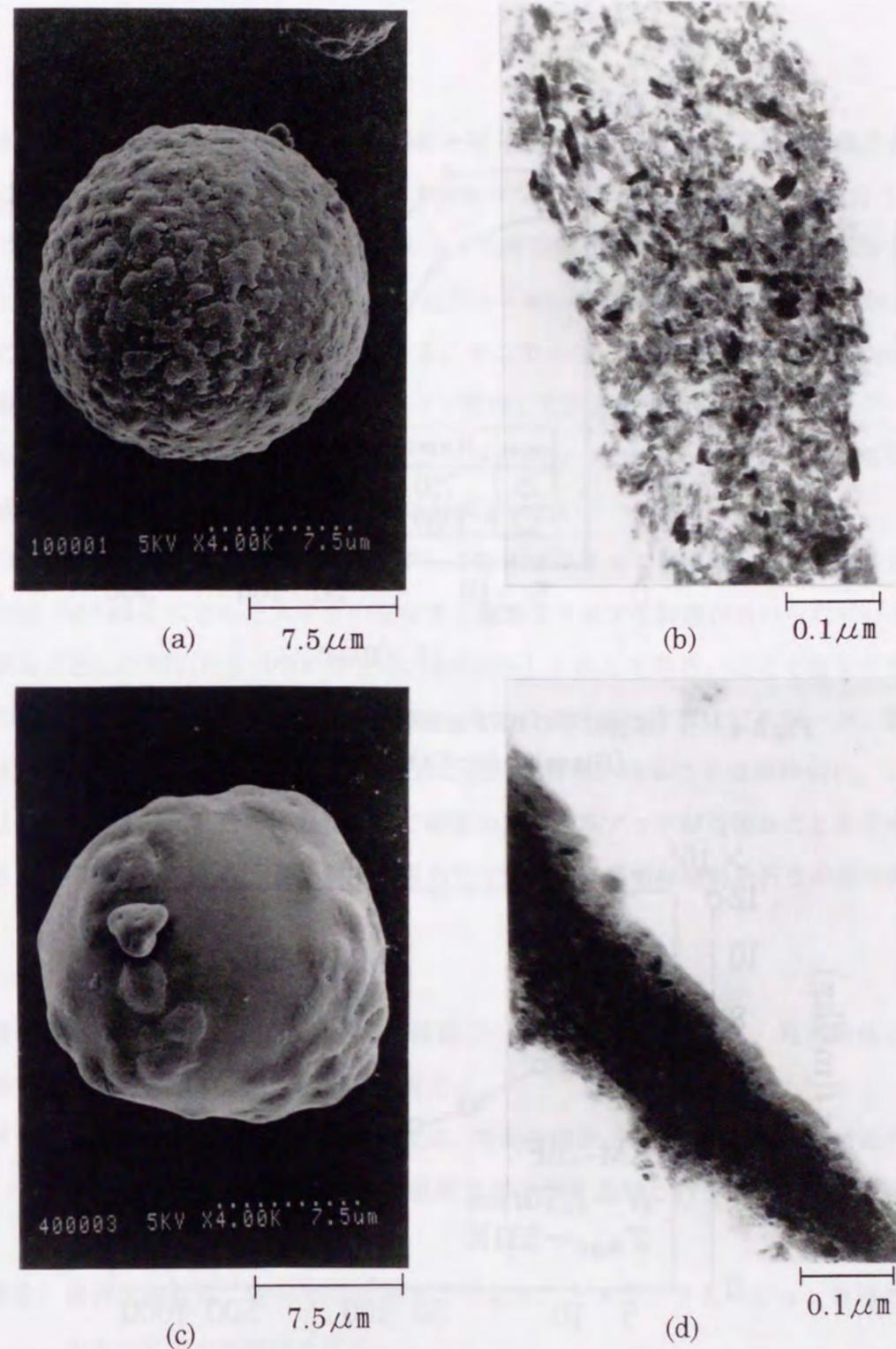


Fig.3-6 PMMA-TiO₂複合粒子の電子顕微鏡写真
(a)(b):5min処理, (c)(d):480min 処理,
(a)(c):SEM, (b)(d):TEM (微粒子層の断面)

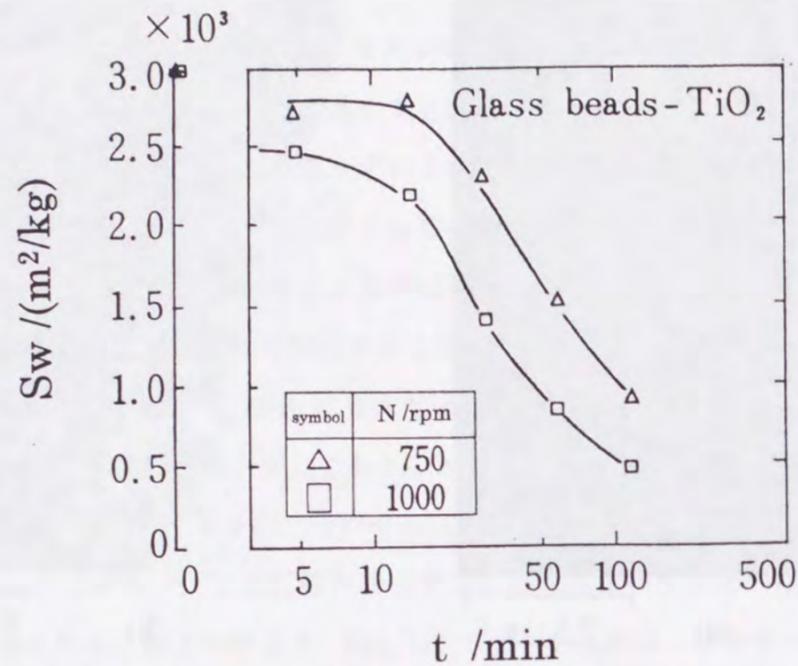


Fig.3-4 複合粒子の BET 比表面積の処理時間による変化 (Glass beads-TiO₂, n=3wt%)

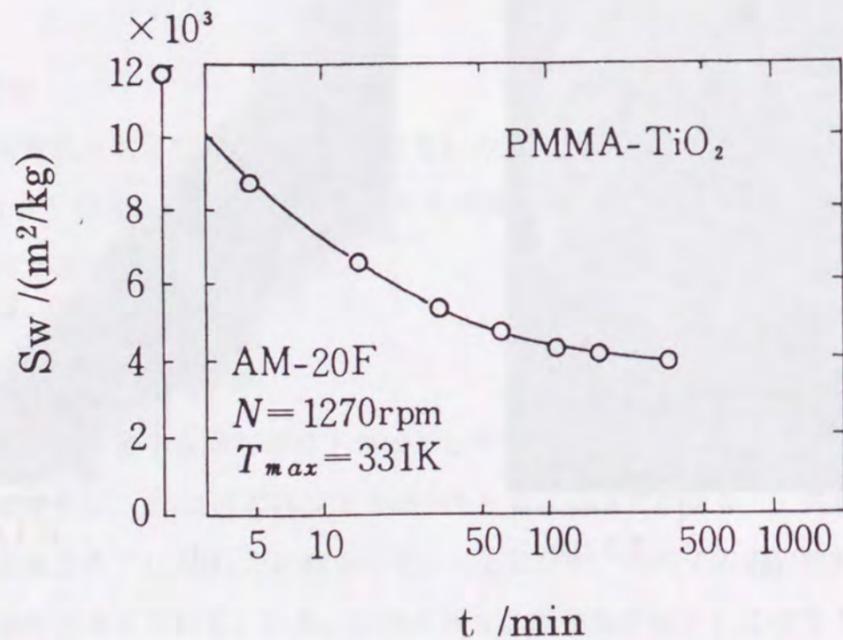


Fig.3-5 複合粒子の BET 比表面積の処理時間による変化 (PMMA-TiO₂, n=10wt%)

さて実用的には、これらの複合化過程と処理条件の関係をすることも大事である。そこでここでは実用上重要な領域である微粒子がすべて核粒子に結合する場合 (R=1) について考察してみる。Fig.3-4 をみると処理時間が長いほど、また回転数が大きいほど比表面積 S_w は小さくなっている。このことは、粉体に加えるエネルギーが大きいほど S_w が小さくなることを示している。そこで一つの試みとして、横軸を粉体単位重量当りに加えたエネルギー E によって整理してみると Fig.3-8 となり、データは回転数によらず一本の曲線で表されることがわかる。したがって $R=1$ となる回転数領域では、処理条件の設定に E を考慮すればよいということになる。

Fig.3-9 は、実際に現場で得られたデータを本法によって再整理したものである。実験には Table3-2 に示した大きさの異なる4種類のタイプの装置が用いられている。なお核粒子として用いたシリカの物性は、Table3-1 に示してある。ここではシリカ表面への二酸化チタンの結合率 R を測定していないので厳密な考察はできないが、装置の大きさ、処理条件によらずデータが一本の曲線で整理されることは興味深い。このことは、Fig.3-8 で示した考え方をういて装置のスケールアップが可能であることを示唆している。この点に関しては、 R の測定も含めて今後さらに厳密な検討を行う必要がある。

3.1.5 結言

実装置を用いて粒子複合化過程を、核粒子への微粒子の結合率と、処理粉体の比表面積で定量的に表現し、以下の知見を得た。

- (1) 本装置における粒子複合化過程は、初期の核粒子表面への微粒子堆積過程と、引き続き核粒子表面における微粒子層の圧密過程という二つのプロセスにより成る。
- (2) 複合化過程は、粉体単位質量当りに加えたメカノフュージョン処理のエネルギーによって整理できる。

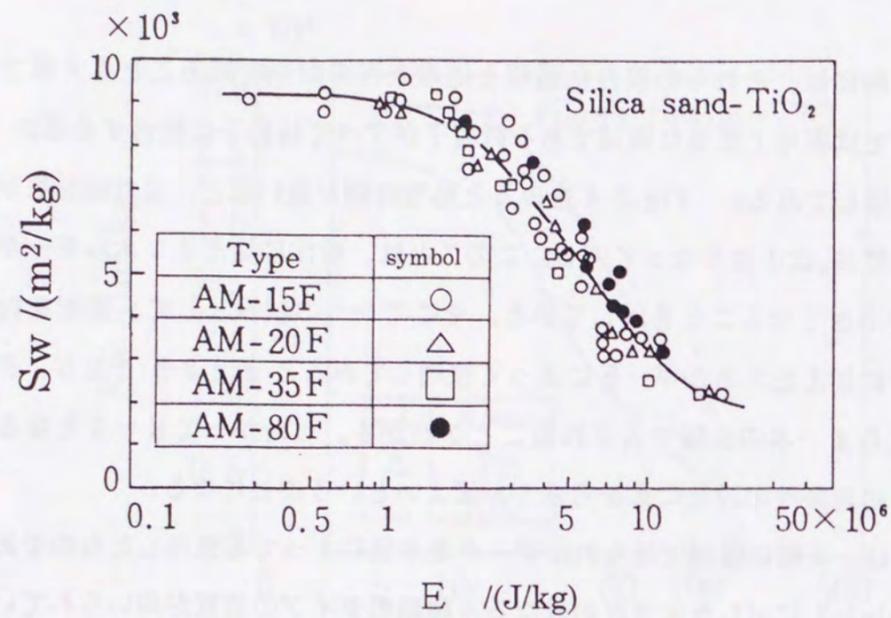


Fig.3-9 容器の大きさが異なる4種の装置における粉体単位重量あたりに加えたエネルギーとBET比表面積との関係
(Silica sand-TiO₂, n=9.1wt%)

Table 3-2 容器の大きさが異なる実験装置の仕様

Type	Chamber diameter: D(mm)	Motor power (kW)	Volume ratio of powder processed(-)
AM-15F	150	1.5	1
AM-20F	200	3.7	3
AM-35F	340	3.7~7.5	16
AM-80F	800	11~30	233

記号

- D : 実験装置の処理容器の内径 (mm)
- d_{p50} : 粉体粒子の平均径 (μm)
- E : 粉体試料の単位重量あたりに加えたエネルギー (J/kg)
- N : 処理容器の回転数 (rpm)
- n : 添加したTiO₂微粒子の粉体試料中の重量比率 (wt%)
- R : 核粒子表面に結合したTiO₂微粒子の量の添加したTiO₂微粒子に対する比率
- S_w : 処理された粉体のBET比表面積 (m²/kg)
- T_{max} : 処理中のアームヘッド先端の最高温度 (°C)
- t : 処理時間 (min)

3.2 粒子複合化過程に及ぼす処理条件と粒径の影響

3.2.1 緒言

前節では機械的手法によって粒子複合化を行う実機の一つであるメカノフュージョンシステムを用い、まず複合化過程を定量的に論じることを目的として、これを最も基本的な形態面から考察した。すなわち、その形態を核粒子表面への微粒子の結合割合と処理粉体の BET 比表面積とで表現することを試みた。その結果、この装置における複合化過程は、核粒子表面へ微粒子層が堆積する過程と、堆積した微粒子層がさらに緻密化する過程という 2 段のプロセスから成ることを見出した。しかし、前節では、複合化に及ぼす諸因子と複合化過程との関係を論じるまでには至らなかった。

そこで本節では、実用上重要な因子として、処理条件においては装置回転数を、また粉体試料の条件としては核粒子の粒径を選び、これらが複合化過程に及ぼす影響を検討した。さらに実験結果より、複合化過程に対して若干の考察を加えた。

3.2.2 実験

実験装置には前節と同様メカノフュージョン装置 AM-20F (容器内径 200mm) を用いた。Table 3-3 に粉体試料を示す。核粒子として用いたガラスビーズは、すべて同じ材質であり、球状のソーダライム系ガラス (ユニオン (株)) である。また d_{p50} が 100, 60, 30 μm のものは、粒径の揃った試験用粉体 GBL-100, 60, 30 である。核粒子表面に結合させる微粒子には、ルチル型二酸化チタン (テイカ (株)、MT-150W) を用いた。核粒子の粒度はレーザー回折法 (マイクロトラック) で測定し、平均径 (d_{p50}) は体積基準の 50% 径で表した。なお二酸化チタンの平均径はカタログ値である。材料側の実験条件としては、核粒子と微粒子との組合せ、添加率などがあげられるが、ここでは核粒子の粒度 (d_{p50}) の影響を見るため、微粒子は一種類とし、添加率 n_{in} も 2wt% で一定とした。

実験では、ガラスビーズ 0.3kg、二酸化チタン $6 \times 10^{-3}\text{kg}$ を容器に投入し、設定した回転数にて所定時間処理を行った。なおインナーピース温度の上限を 473K としたため、

Table 3-3 実験に用いた粉体の特性

	Glass beads			TiO ₂
ρ_p (kg/m ³)	2.5 × 10 ³			4.3 × 10 ³
d_{p50} (μm)	140	100	60	0.015
S_w (m ² /kg)	0.017 × 10 ³ *	0.024 × 10 ³ *	0.041 × 10 ³ *	97.9 × 10 ³ **

* 粒度分布より計算した値

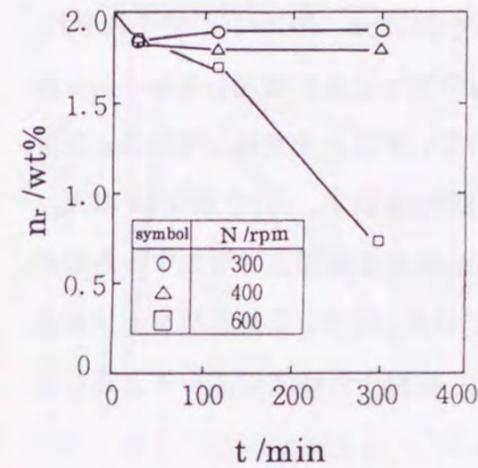
** BET法 (ガス吸着法) による測定値

後述する d_{p50} が $30\mu\text{m}$ の実験では、処理時間は他の場合に比べて短くなっている。

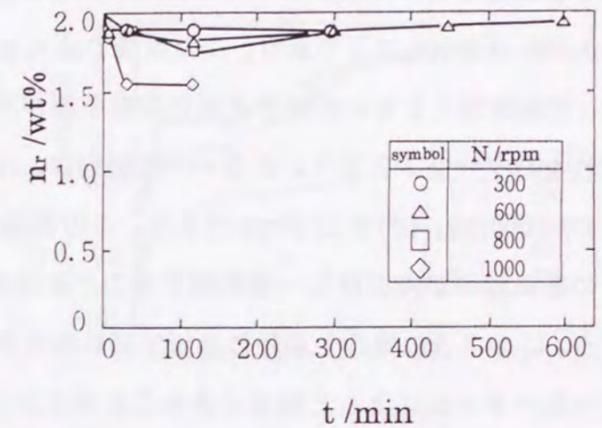
処理された粉体は容器から回収され、計量がおこなわれた。実験条件によっては、容器内壁等に粉体の薄い固着層が認められる場合があり、これを観察したところ、ガラスビーズは見つからなかった。さらに本実験で用いた回転数では、ガラスビーズは粉碎していなかったことから、ここでは固着物はすべて二酸化チタンと考えて、投入量から回収量を引いた値を二酸化チタン減量分と見なし、回収粉中に含まれる二酸化チタンの割合 n_r を求めた。さらに、 n_r の中で実際にガラスビーズ表面に結合した二酸化チタンの複合粒子全体に対する重量比率（以下結合率 n_f ）を求めるため、簡便法として前節で用いた湿式ふるい装置を用いた。処理粉 0.02kg をメチルアルコール中で1分間攪拌し、超音波(300W)にて1分間分散した後、メチルアルコールを添加しながら音波振動によりふるい分けを行った。使用したふるいの目開きは d_{p50} が $140\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$ のガラスビーズの場合には $75\mu\text{m}$ を用い、 d_{p50} が $60\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ では、それぞれ $45\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ (マイクロシーブ) を用いた。ふるい上残留品を恒温槽(393K)にて24時間乾燥し、秤量して得られた値より二酸化チタン残留量を求め、これより n_r を計算した。

3.2.3 実験結果

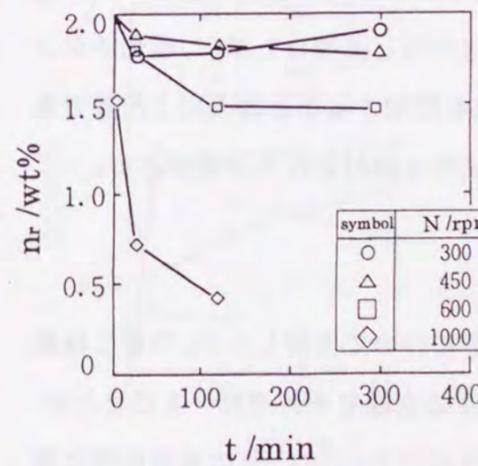
Fig.3-10に、4種類のガラスビーズを用いた場合の、回収粉中の二酸化チタンの含有率 n_r と処理時間 t との関係を示す。ここでは、容器回転数 N をパラメータとした。 n_r に及ぼす回転数 N の影響をみると、核粒子の粒度によらず回転数が小さい時には処理時間とともに n_r は減少するが、その後ほぼ一定かわずかに増加する傾向にある。(a)では400rpm以下、(b)(c)(d)ではそれぞれ450, 800, 1600rpm以下が、この傾向を示している。この時の容器内面を観察するとインナーピース下部、スクレーパ先端に薄い固着(固い付着物)が見られるものの、容器内壁には固着は認められなかった。一方、(a)で600rpm、(b)で600rpm以上、(c)で1000rpm、(d)で2100rpmでは、処理時間とともに n_r は大きく減少する。その大きな原因は前述の容器内壁の固着層の存在であり、回転数が大きいほどその量は増大した。このことは、回転数 N が複合化に大きく寄与していることを示唆



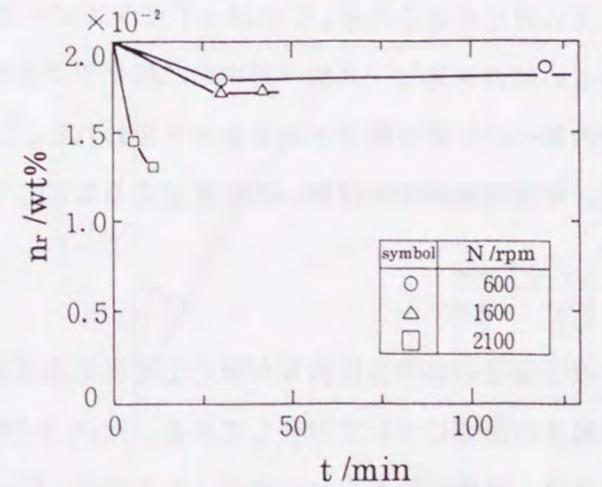
(a) $d_{p50}=140\mu\text{m}$



(c) $d_{p50}=60\mu\text{m}$



(b) $d_{p50}=100\mu\text{m}$



(d) $d_{p50}=30\mu\text{m}$

Fig.3-10 回収粉中のTiO₂微粒子の含有率の処理時間に伴う変化 ($n_{in}=2\text{wt}\%$)

している。そこで、さらに複合化過程を解析するため、二酸化チタンのガラスビーズ表面への結合率 n_r と処理時間 t との関係を、回転数 N をパラメータとして整理してみた。その結果を Fig.3-11 に示す。図より核粒子の粒度によらず、 n_r の変化過程はある回転数を境にして二つの傾向に分けられる。一つは、(a)で 300rpm、(b)(c)(d)でそれぞれ 450, 800, 1600rpm 以下であり、この領域では n_r は処理時間とともに増加していく。これは、処理時間とともに核粒子表面に微粒子層が成長していくことを意味している。以下、これをパターン I と言う。もう一つの傾向は、(a)で 400rpm 以上、(b)で 600rpm 以上、(c)で 1000rpm、(d)で 2100rpm であり、この領域では n_r はある時間まで増加するものの、その後微粒子が表面から一部剥離することを意味している。以下、これをパターン II と言う。このように複合化過程に及ぼす回転数の影響は、核粒子の粒度によらず上述した二つのパターンによって整理できることがわかった。

次に、Fig.3-10 において回転数が増加すると容器内壁へ二酸化チタンが固着する原因について考えてみる。Fig.3-11 と対応させて考察すると、この現象はガラスビーズ 140 μm の $N=400\text{rpm}$ を除いてすべてパターン II で生じており、しかも n_r の減少傾向とは良い対応がみられる。したがってガラスビーズ表面で強度の低下した二酸化チタン層あるいはガラスビーズ粒子群中の二酸化チタンが容器内壁と接触した際、二酸化チタンの内壁への付着が促進されるものと思われる。この点を解明することは実用上重要であり、今後容器内壁の材質、形状を変えるなどして系統的な検討を行う必要がある。

3.2.4 考察

以上装置の容器回転数 N が複合化過程に及ぼす影響について検討したが、つぎに核粒子粒度の影響について考察してみる。Figs.3-10, 3-11 の曲線をそれぞれ一本にまとめるには、実験点数が少ないので、ここでは、Fig.3-11 のパターン I, II の境界条件に着目して核粒子の平均径 d_{p50} との関係を調べてみた。Fig.3-12 にその結果を示す。ここで N_{cl} とは、パターン I の上限の回転数を意味し、 N_{cu} とはパターン II の下限の回転数を意味する。例えば d_{p50} が 100 μm の場合には、Fig.3-2-2(b) より $N_{cl}=450\text{rpm}$, $N_{cu}=600\text{rpm}$ と

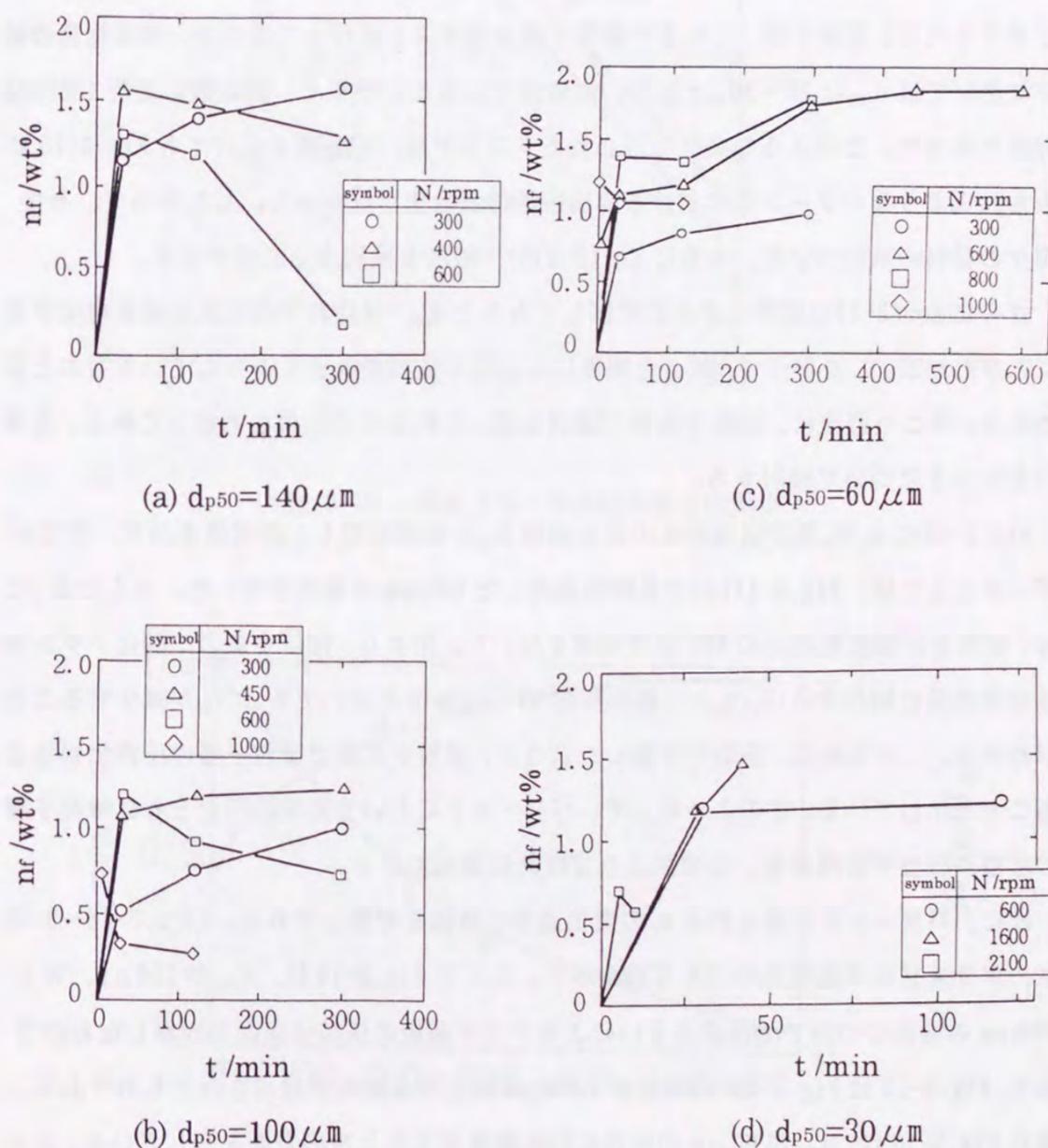


Fig.3-11 核粒子表面に結合したTiO₂微粒子の粉体重量に対する割合(n_r)の処理時間に伴う変化 ($n_{in}=2\text{wt}\%$)

なる。Fig.3-12 より以下の関係が求められる。

$$N_{CL}, N_{CU} \propto d_{p50}^{-1} \quad (3-1)$$

上記関係式より、パターン I, II の境界の回転数 N_c は核粒子平均径に反比例するものと考えられる。筆者らは、これまで数多くの現場テストを行ってきたが、無機物系の粒子においては d_{p50} は $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 以下の微粉体であることが多く、回転数も通常 1000rpm 程度であった。このような条件で行われたテストでは、回転数を上げて Fig.3-10 にみられるようなパターン II における容器内壁付着は生じなかった。したがって、今後種々の材料の系について、さらに Eq.(3-1) の一般性を検討する必要がある。

さらに Eq.(3-1) の関係をさらに考察してみると d_{p50}^{-1} は核粒子の比表面積を意味することがわかる。したがって、複合化過程には核粒子表面が大きく寄与していると思われる。そこで最後に、核粒子表面に着目して、これまでの結果を考察してみる。まずパターン I について検討する。

Fig.3-13 に n_f/n_r 及び処理粉体の比表面積 S_w と処理時間 t との関係を示す。ここでデータとしては、Fig.3-11(c) で長時間処理した 600rpm の場合を用いた。さらに S_w には、前節と同様に処理品の BET 比表面積を用いた。図より、ほぼ全量の二酸化チタンが核粒子表面に結合する ($n_f/n_r \doteq 1$) 処理時間 $450, 600\text{min}$ においても、 S_w が減少することがわかる。この現象は、前節で考察したように、核粒子表面で微粒子層の圧密化が生じることを示している。このようにして、パターン I において処理時間とともに微粒子層の堆積が成長する現象を、この図より定性的に説明できる。

次に、パターン II に見られる n_f の変化過程の原因を考察してみる。Figs.3-14~3-16 に、ガラスビーズ処理品の SEM 写真を示す。ここで Fig.3-14 は、 d_{p50} が $100 \mu\text{m}$ 、 N が 300rpm の場合について、湿式ふるいによるテスト前後の核粒子表面を観察したものであり、Fig.3-15 は Fig.3-12(b) の N が 1000rpm における核粒子表面をみたものである。また Fig.3-16 は、 d_{p50} が $60 \mu\text{m}$ の場合に回転数を変えたときの表面を示している。まず回転数 N による表面変化を観察すると、Fig.3-14(a)、Fig.3-15(a) 及び Fig.3-15(b) より、回転数の増加とともに二酸化チタン層の凹凸が大きくなることわかる。同様の

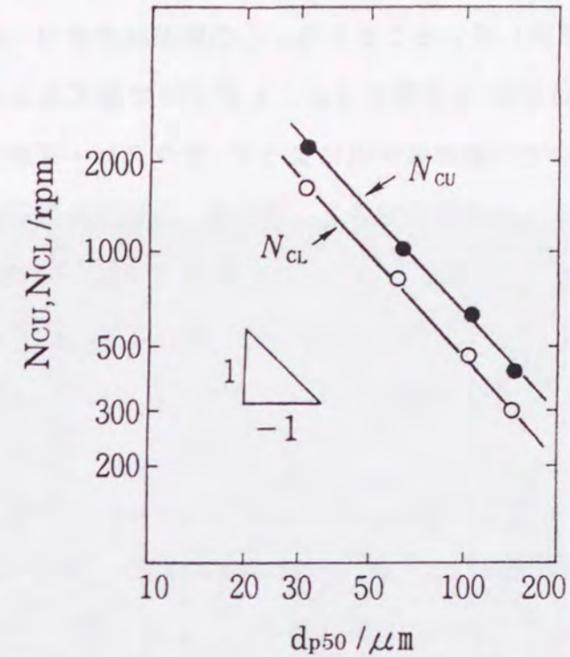


Fig.3-12 核粒子径と限界回転数との関係

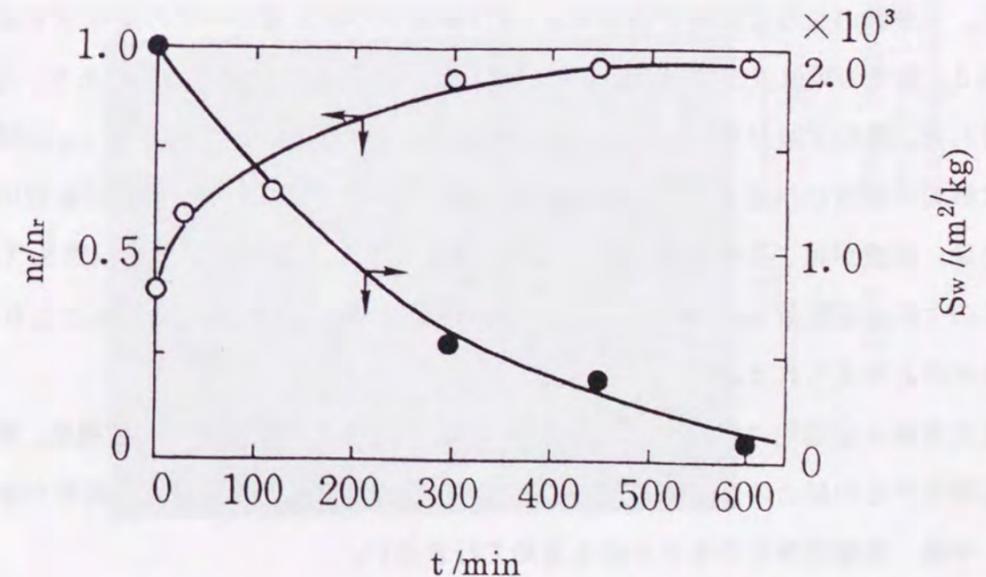


Fig.3-13 パターン I における (n_f/n_r) と BET 比表面積の処理時間に伴う変化 ($d_{p50}=60 \mu\text{m}$, $N=600\text{rpm}$, $n_{in}=2\text{wt}\%$)

考察は、既に仙名ら⁶⁾が報告していることから、この関係はかなり一般性があると思われる。次に Fig.3-14 の(a)と(b)を比較すると、 n_r 測定時の湿式ふるいの操作の過程におけるメチルアルコール中での超音波照射によって、ガラスビーズ表面で結合の弱い二酸化チタンが剥離していることが観察できる。その際、突起部分の剥離が観察されることから、この部分の二酸化チタン層とガラスビーズ表面との結合の強度は相対的に低いことがうかがえる。さらに Fig.3-15 の(a)と(b)を比較すると、パターンIIではメカノフュージョン処理中に突起部分が優先的に剥離するために、 n_r および n_f が減少していると予想できる。

以上の観察より、パターンIIの、 n_r および n_f の変化過程をミクロな立場から次のように説明できる。容器回転数Nが大きくなると粒子間に作用する力は大きくなるが、それとともに核粒子表面に形成される微粒子層の突起の大きさも増大して、ガラスビーズ表面との結合の強度としては弱くなり、そしてある限界の回転数および処理時間の条件で突起の結合の強度は粒子間に作用する力よりも低下し、この部分から多くの剥離が生じるものと考えられる。

また、本実験のように微粒子添加率 n_{in} 及び核粒子の投入量が一定の条件下では、核粒子径 d_{p50} とその単位表面積当りの微粒子量とは、計算上では比例関係にあり、 d_{p50} が大きければ、微粒子量が多いために突起の大きさは増大しやすい。しかも d_{p50} の増加とともに核粒子表面に作用する力も増加すると考えられる。その結果、同じ回転数の条件もとでは、剥離が起こりやすくなり、Fig.3-12にみられるように限界回転数 N_c （パターンIの上限の回転数 N_{cL} 、パターンIIの下限の回転数 N_{cU} ）は、 d_{p50} の増加とともに減少するものと考えられる。

以上の考察を定量的に解析するためには、核粒子表面への微粒子の堆積機構、微粒子層の形態及びその結合の強度分布、核粒子表面での応力状態等の定量的な解析が必要であり、今後、基礎面からのモデル化も進めていきたい。



Fig.3-14 Glass beads($d_{p50}=100\mu\text{m}$)—TiO₂複合粒子のSEM写真
 $N=300\text{rpm}$, $t=30\text{min}$
 (a)湿式ふるい前, (b)湿式ふるい後

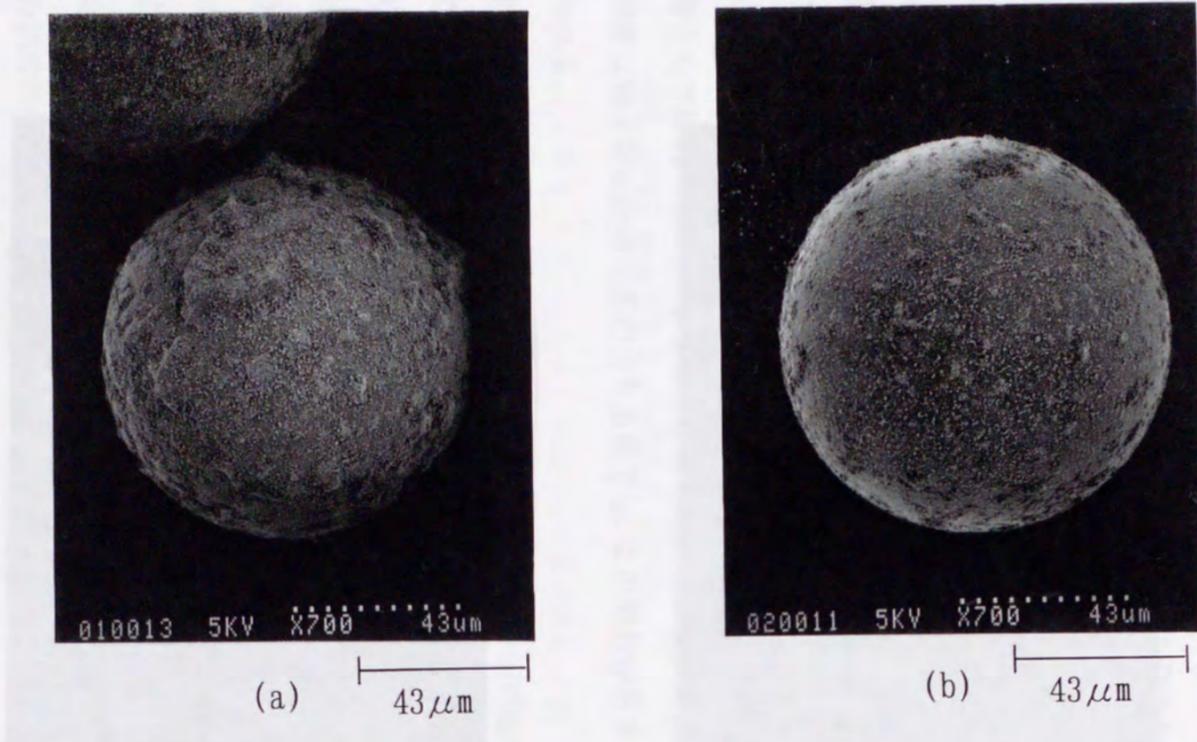


Fig.3-15 Glass beads($d_{p50}=100\mu\text{m}$)— TiO_2 複合粒子のSEM写真
 $N=1000\text{rpm}$
 (a) $t=5\text{min}$ (b) $t=30\text{min}$

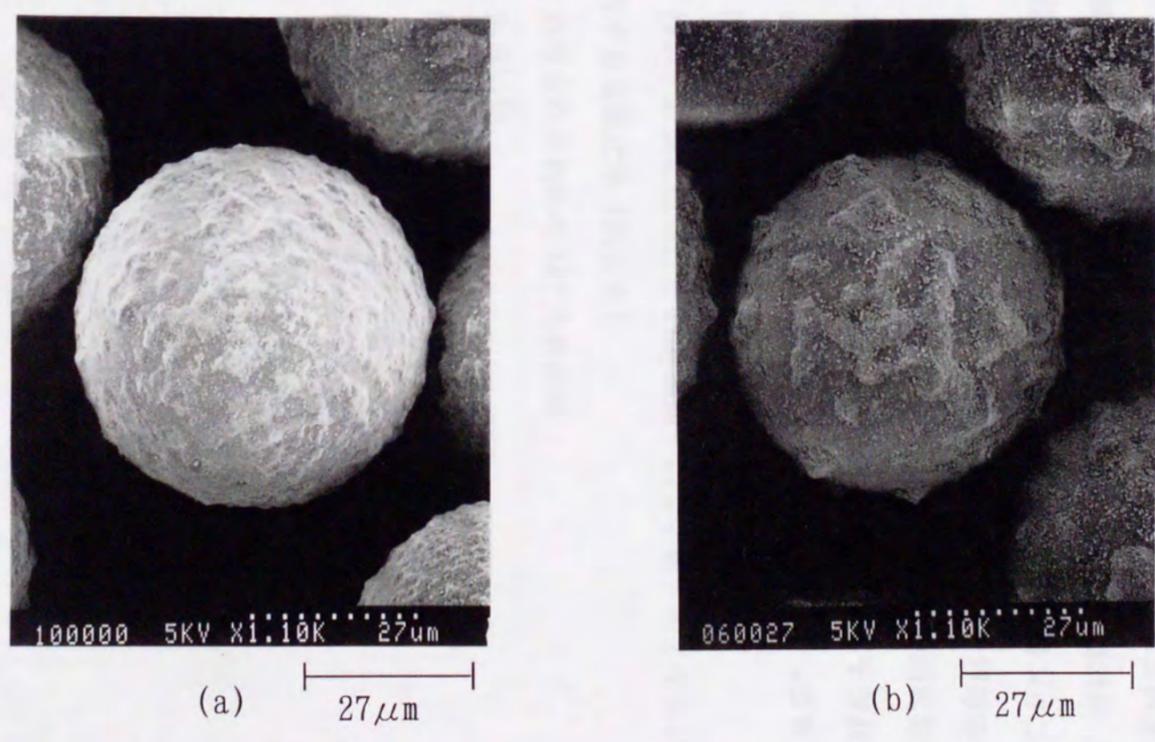


Fig.3-16 Glass beads($d_{p50}=60\mu\text{m}$)— TiO_2 複合粒子のSEM写真
 $t=30\text{min}$
 (a) $N=300\text{rpm}$ (b) $N=800\text{rpm}$

3.2.4 結言

粒子複合化過程に及ぼす因子として、実用上重要な容器回転数、核粒子粒度の影響を検討し、以下の知見を得た。

(1) 複合化過程は、回転数によって二つのパターンを示す。すなわち回転数が低い場合には、処理時間とともに微粒子が核粒子表面に成長していくが、限界回転数以上では、ある時間より微粒子の核粒子表面からの剥離が生じる。

(2) 核粒子粒径と限界回転数とは、反比例の関係にある。

(3) 以上の結果を核粒子表面に着目して解析し、処理粉体の BET 比表面積、SEM 観察より定性的に説明できた。

記号

d_{p50}	: 粉体粒子の平均径	(μm)
N	: 処理容器の回転数	(rpm)
N_c	: パターン I、II間の境界の処理容器回転数	(rpm)
N_{cl}	: パターン I での上限の処理容器回転数	(rpm)
N_{cu}	: パターン II での下限の処理容器回転数	(rpm)
n_{in}	: 添加した TiO_2 微粒子の粉体中の重量比率	(wt%)
n_r	: 回収粉中に含まれる TiO_2 微粒子の重量比率	(wt%)
n_f	: 核粒子表面に結合した TiO_2 微粒子の量の複合粒子全体に対する重量比率 (結合率)	(wt%)
S_w	: 処理された粉体の BET 比表面積	(m^2/kg)
t	: 処理時間	(min)
ρ_p	: 粉体粒子の真密度	(kg/m^3)

3.3 粒子複合化における処理条件の検討

3.3.1 緒言

前節までに、市販の粒子複合化装置を用いて粒子（核粒子）表面への微粒子の複合化過程の解析を行うとともに、複合化過程に及ぼす処理容器回転数の影響について検討を行った。その結果、核粒子にガラスビーズを、微粒子に二酸化チタンを用いた場合、回転数の増加とともに微粒子結合率は増加するが、ある限界回転数以上で処理すると、核粒子に一度結合した微粒子の剥離現象が見られ、結合率が減少することが見出された。

そこで本節では、この現象の原因について検討するため、まず核粒子の材質を軟質のポリエチレンに変えた場合について、処理容器回転数が複合化過程に及ぼす影響を調べた。

さらに、実用的に重要である、剥離現象を避けて微粒子結合率の向上させるための処理条件についても若干の検討を加えた。

3.3.2 実験

複合化装置には、前節と同様にメカノフュージョンシステムの容器内径 200mm のもの (AM-20F) を用いた。実験に使用した粉体試料の特性を Table 3-4 に示す。二酸化チタンには、前節と同じものを使用した。また、微粒子添加率 n_{in} は 5wt% で一定とした。実験は、ポリエチレン 0.12kg と二酸化チタン 6.32×10^{-3} kg を容器に投入し、設定した容器回転数 N にて所定の処理時間 t の処理を行った。処理後のポリエチレン粒子表面に結合している二酸化チタンの全複合粒子に対する重量割合（結合率） n_f は、前節と同じ湿式ふるい分け装置を用いて求めた。また後述するソーダライム系ガラスビーズと二酸化チタンの複合化実験においては、回転数設定以外の実験条件はすべて前節と同じとした。

3.3.3. 結果と考察

ポリエチレンの 190 及び 320 μm の場合の実験結果をそれぞれ Figs. 3-17, 3-18 に示す。また比較のために、前節のガラスビーズの場合の実験結果の一例を Fig. 3-19 に示した。

Table 3-4 実験に用いた粉体の特性

	Polyethylene		Glass beads		TiO ₂
d_{p50} (μm)	190	320	60	d_{p50} (μm)	0.015
ρ_p (kg/m^3)	0.92×10^3		2.5×10^3	ρ_p (kg/m^3)	4.3×10^3

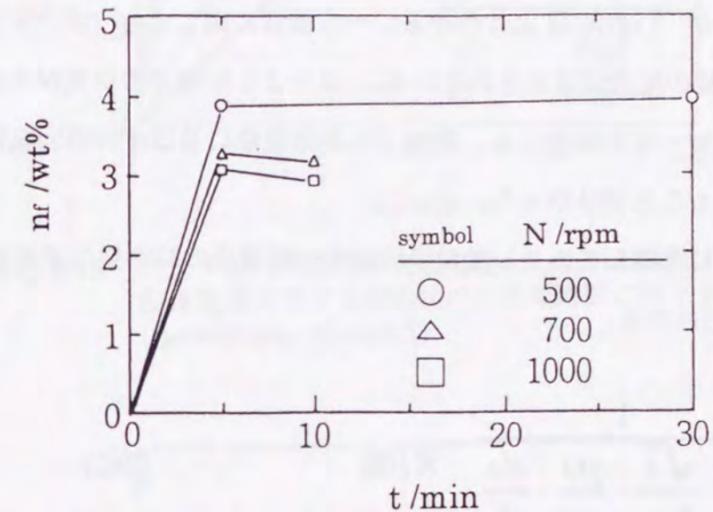


Fig.3-17 ポリエチレン核粒子表面に結合したTiO₂微粒子の粉体重量に対する割合(n_f)の処理時間に伴う変化 ($d_{p50}=190 \mu\text{m}$, $n_{in}=5\text{wt}\%$)

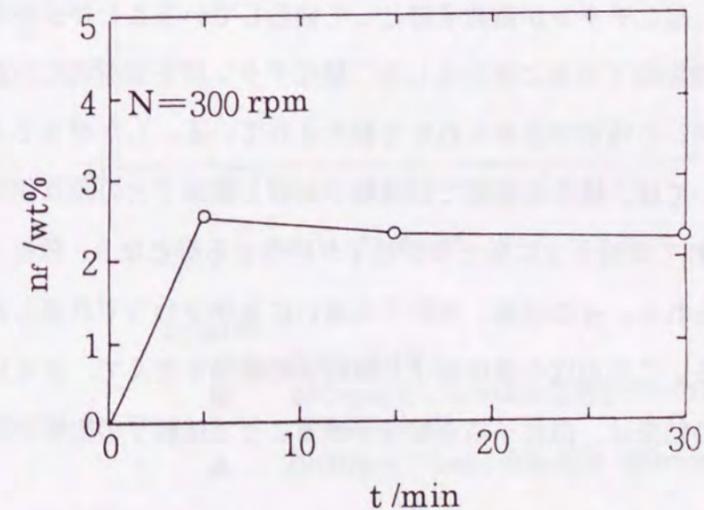


Fig.3-18 ポリエチレン核粒子表面に結合したTiO₂微粒子の粉体重量に対する割合(n_f)の処理時間に伴う変化 ($d_{p50}=320 \mu\text{m}$, $n_{in}=5\text{wt}\%$)

ポリエチレンを核粒子とした場合、Fig.3-17 では容器回転数Nが 700rpm から、また Fig.3-18 では既に 300rpm で、微粒子の結合率 n_f はある時間から減少する傾向にある。これは、或時間より微粒子の核粒子からの剥離が生じることを意味している。さらに剥離の開始する回転数は、核粒子が大きいほど低い傾向にある。前者の傾向は、ガラスビーズによる結果と同じであることが、Fig.3-19 より分かる。一方後者に関しても、ガラスビーズによる前報の結果では、同様の傾向が見出されている。以上より核粒子の材質が大きく異なるポリエチレンとガラスビーズの場合にも、微粒子の剥離現象に及ぼす容器回転数の影響は、定性的には同じであることが分かった。

この原因について、以下に考察してみる。核粒子表面を一層覆うのに必要な添加率 n_1 は、近似的には Eq.3-2 にて算出される。

$$n_1 = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_a} \cdot \frac{d_p}{d_a}} \times 100 \quad (3-2)$$

この式より n_1 を計算すると、ポリエチレン 190 μm では約 0.12wt%, 320 μm で約 0.07wt%、ガラスビーズ 60 μm で約 0.15wt%となる。したがって Figs.3-17~3-19 に見る n_f の値は n_1 に比べて十分に大きく、二酸化チタンが微粒子層として結合していることが分かる。また仙名ら⁶⁾によれば、PMMA 樹脂粒子表面に複合化した二酸化チタン層を強制的に剥離した後の樹脂表層には二酸化チタンの残留が認められたと報告されている。したがって本実験で用いた微粒子添加率においては、複合化初期では核粒子表面と微粒子との相互作用が大きいが、結合率が増すにつれて微粒子上に新たな微粒子が結合する形となり、微粒子間でも剥離が生じるものと考えられる。その結果、核粒子の違いにもかかわらず共通した現象が見られたものと推察される。この点は今後核粒子と微粒子の種類を変えて、さらに検討する必要がある。また以上の結果は、微粒子結合率を下げることで核粒子の影響が現れることを示唆している。

さて実用的には、以上述べた微粒子層の剥離現象を避けて結合率 n_f を向上させることが

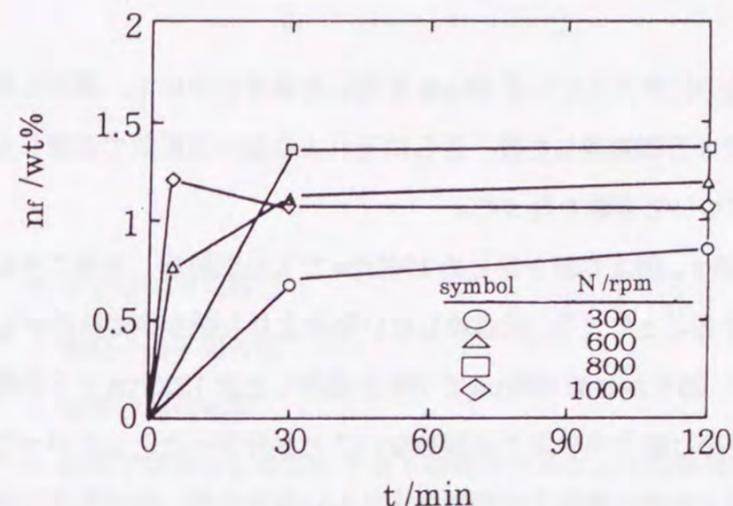


Fig.3-19 ガラスビーズ核粒子表面に結合したTiO₂微粒子の粉体重量に対する割合(n_f)の処理時間に伴う変化 ($d_{p50}=60\mu\text{m}$, $n_{in}=2\text{wt}\%$)

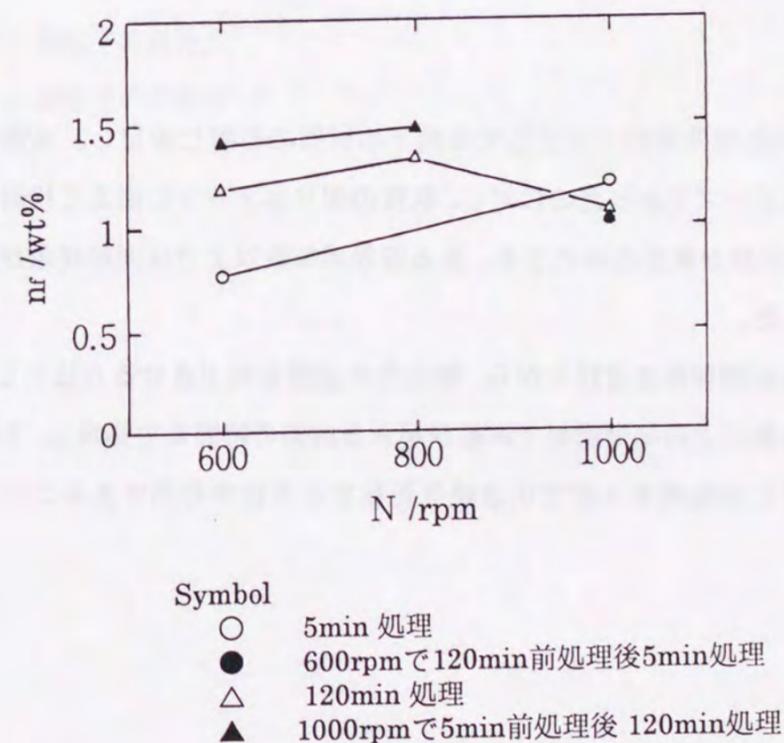


Fig.3-20 異なる容器回転数 (N) で前処理を行った場合の n_f への影響 ($n_{in}=2\text{wt}\%$)

必要となる。そこで、核粒子にガラスビーズ $60\ \mu\text{m}$ を用いた場合について、最初に剥離限界回転数である 1000rpm で5分間処理した後、さらにそれより低い回転数で処理した場合と、その逆の二つの場合について実験を行った。

実験結果を Fig.3-20 に示す。図よりあらかじめ 1000rpm で5分間処理した後にそれぞれ $600, 800\text{rpm}$ で120分処理することにより、前処理しない場合よりも明らかに結合率 n_r は向上することが分かる。一方、あらかじめ 600rpm で120分処理した後 1000rpm で5分処理しても、剥離現象が起きるために結合率の向上は望めないことが分かった。したがって本実験で用いた方法では、核粒子表面に微粒子の剥離を生じない程度の強い機械的作用をあらかじめ作用させて微粒子を結合させた後、その上に初期よりも弱い力でさらに微粒子を結合させていく方が、結合率の向上に有効であると推察される。この点は、複合化過程の解析のみならず処理条件の最適化にも重要であり、今後さらに検討する必要がある。

3.3.4 結言

- (1) 粒子複合化の処理条件の一つとして核粒子の材質の影響に着目し、前節での核粒子がガラスビーズであったのに対し、軟質のポリエチレンに変えて検討した結果、核粒子の材質が軟質の場合でも、ある限界回転数以上では剥離現象が起こることを確認した。
- (2) 上記のような剥離現象を避けながら、複合化の速度を向上させる方法として、初期に限界回転数以上の高速回転で剥離が起きる直前の時間まで処理し、その後限界回転数以下に回転数を下げて引き続き運転する方法が有効であることを示した。

記号

d_a	: 微粒子の平均粒径	(μm)
d_p	: 核粒子の平均粒径	(μm)
N	: 処理容器回転数	(rpm)
n_l	: 核粒子表面全面を微粒子が1層覆うために必要な微粒子添加量の全粉体量に対する重量比率	(wt%)
n_{in}	: 添加した微粒子の全粉体量に対する重量比率	(wt%)
n_r	: 核粒子表面に結合した微粒子の量の複合粒子全体に対する重量比率	(wt%)
t	: 処理時間	(min)
ρ_a	: 微粒子の真密度	(kg/m^3)
ρ_p	: 核粒子の真密度	(kg/m^3)

文献

- 1) 荒川正文：粉砕,33(1989),60
- 2) 小石眞純編著：微粒子設計,工業調査会(1987)
- 3) 本田宏隆、小野憲次、石坂隆史、松野昂士、片野俊雄、小石眞純：粉体工学会誌,24(1987),593
- 4) 丹野浩一、横山藤平：粉体工学会誌,27(1990),153
- 5) Yokoyama, T., K. Urayama, M. Naito, M. Kato and T. Yokoyama: KONA, 5(1987), 59
- 6) Keiko Mizota, Shinichiro Fujiwara and Mamoru Senna : Material Science and Engineering, B10(1991), 139
- 7) 藤原幸男、吉村慶英、本田宏隆、小石眞純：粉体工学会誌,27(1990),609
- 8) 高山吉永、木村鉄雄、小野憲次：材料技術,8(1990),268
- 9) 内藤牧男、吉川雅浩、四谷 任：粉体および粉末冶金,37(1990),131
- 10) 東 健司、寺下敬次郎、宮南 啓：材料,40(1991),417
- 11) 本田宏隆、松野昂士、小石眞純：粉体工学会誌,26(1989),666
- 12) Alonso, M., M. Satoh and K. Miyunami : Powder Technology, 59(1989), 45

第4章 機械的攪拌下における粒子表面での熱力学的現象の解析

4.1 緒言

第3章では機械的手段を用いて複合粒子を作製する方法の一つであるメカノフュージョン法における粒子複合化過程を解明するため、複合粒子を外から見た形態学的な指標（粒子の顕微鏡観察、微粒子結合率、BET比表面積）を基にして基礎的な検討を行い、今後の粒子複合化過程解析の研究の基礎となりうる有用な知見を得た。

本章では機械的粒子複合化における次の基礎的な検討課題として、熱力学的現象についての解析を行った。

粉末を機械的に処理して機能性を付与するために研究されているものとして、メカニカルアロイング (MA)、メカニカルグラインディング (MG) そしてメカノフュージョン (MF) があげられる。いずれの処理においても、得られた粉末は出発原料粉末とは異なる特性を示すことから、学問的にも、その応用面からも多大の関心を集めている。いずれの手法によっても、粉末に与えられる機械的なエネルギーは非常に大きく、与えられたエネルギーは粉末同士の摩擦や衝突によって生ずる発熱で消費されるものと粉末の表面や内部に蓄積されるものとに分けられる。しかしこの消費と蓄積の割合については未だに明らかにされていないため粉末の処理時における諸現象が完全には理解されていないのが現状である。これは一つには粉末粒子表面（界面）において衝撃や摩擦による温度の上昇の正確な見積もりがなされていないことに起因している。

本章においては、熱力学的現象の基礎的研究として、MF 処理時における粉末粒子表面の温度の評価を熱力学的な立場から検討した。

4.2 実験

4.2.1 実験方法

実験に使用した装置は真空型メカノフュージョンシステム (AM-20FV 型 (容器内径 200mm)) である。装置構造については第2章において説明しているように、本装置で

は真空チャンバー内でメカノフュージョン処理を行うことができる。

メカノフュージョン法による粉体処理では、アームヘッド部において粉末が間隙部を通過する際に強い圧縮力と摩擦力を受ける¹⁾。摩擦力は粉末粒子の運動を妨げる力として働き、摩擦力が作用した場合にはエネルギー保存則にしたがって熱エネルギーが発生する。この発生した熱エネルギーは原料粉末全体と容器温度の上昇に費やされる。この原料粉末全体の平均温度はアームヘッドの内部に取り付けられた熱電対によって評価できる。

粉末の処理は真空度 10^{-3}Pa 、処理時間 18ks、負荷動力 0.3~1.6kW で行った。処理時の容器温度の上昇は負荷動力が最大の 1.6kW の場合においても 140K であった。装置の運転の開始直後に真空度は一桁程度悪化するが、数分後には改善され、以後安定した値を示した。したがって、本研究における真空度は定常状態の真空度とした。

4.2.2 温度評価の原理

Fig.4-1 に示すように、酸化物の熱力学安定性は温度の関数として表すことができ、酸化物が固体である場合には高温になるほど酸化物は還元されやすくなる。一方、炭素と酸素が反応して CO ガスを生成する反応は Eq.4-1 で表され、その際の標準生成自由エネルギー変化、 ΔG^0 は Eq.4-2 で与えられる²⁾。



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -Rt \log K \\ &= 648100 + 30.84 \log T - 404.4T \end{aligned} \quad (4-2)$$

ここで R は気体定数、K は $P_{\text{CO}} / (a_c(P_{\text{O}_2})^{1/2})$ で表される平衡定数、T は絶対温度である。Eq.4-2 から明らかなように、高温、減圧下であるほど酸化物(CO)は生成しやすいため、金属表面に存在する酸化物は Fig.4-1 の a, b, c よりも高温では還元されて金属状態になる。また、図から明らかなように、表面の酸化物の還元反応は真空度に依存するのみでなく、雰囲気中のガス種に大きく影響され、同一の真空度であっても雰囲気ガスが空気の場合 (line C に相当) と CO ガスの場合 (line A に相当) とでは大きく異なる。したがって、真空度が明らかな条件においては粉末に機械的な処理を施した場合に処理前

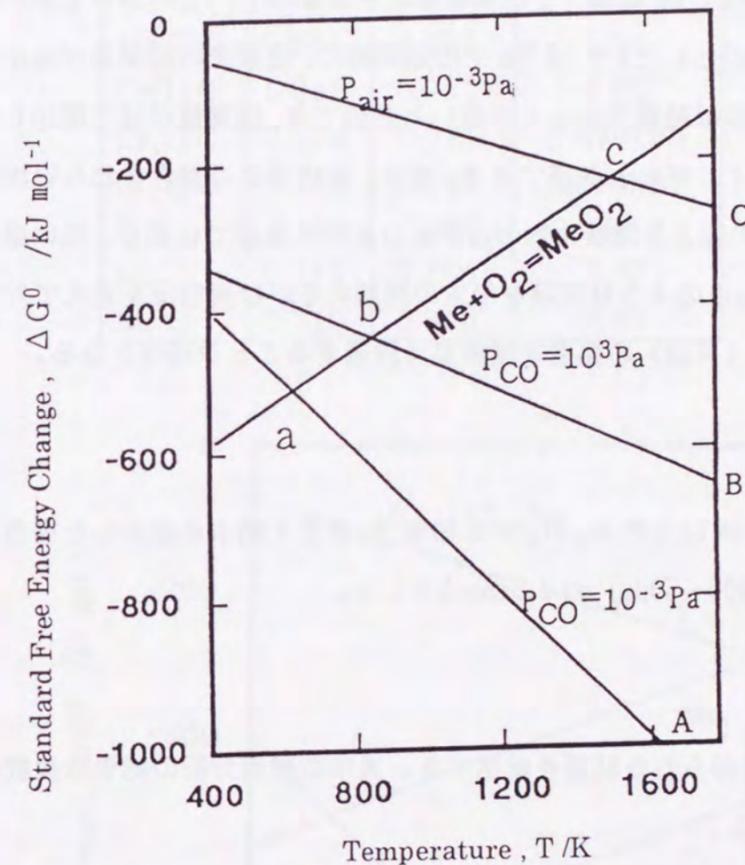


Fig.4-1 金属酸化物の標準生成自由エネルギー変化

後の酸素量の変化を求めることによって粉末粒子表面の到達温度を評価することが可能となる。例えば Fig.4-1 において真空度 P_{CO} (Cがある場合は系内の気体分子は酸素とCの反応によってすべてCOになっていると考えられるので、 P_{CO} をもって系内の全圧即ち真空度を表わすものとした)が 10^{-3} Paでの処理時に、処理後の酸素量が減少した場合には粒子の表面の温度は最低でもaより高いと評価でき、酸素量が逆に増加した場合には温度は最高でもaより低いと評価できる。また、反応系にCが含まれない場合には、Fig.4-1の $P_{air}=10^{-3}$ Paの線と各種酸化物の ΔG^0 との交点の温度では減少、低い温度では増加すると考えられる。このような実験を粉末の種類あるいは真空度を変えて行うことにより、粉末粒子表面(界面)の温度を精度良く評価することが可能となる。

4.2.3 試料

測定に供した試料は3N以上のMo, Si, Crの粉末で、またC粉末を添加した場合には添加量は粉末の総重量(300~500g)の0.6mass%とした。

4.3 結果と考察

Table4-1に本研究で得られた結果を総括する。表中の酸素分析の結果は複数個の試料の平均値を示している。

負荷動力はアームヘッドと容器内壁との隙間距離の調整、粉末の処理量あるいは装置の回転数を変化させることによって調整することができ、負荷動力が大きいことは粉末に大きな摩擦作用を与えることに対応する。

Table4-1から明らかなように同一の負荷動力の場合を比較すると、Cの効果は明らかである。Mo-Si粉末についてはCを添加しない場合には酸素量の変化はほとんど無かったのに対し、Mo-Si粉末にCを0.6%添加した試料では約20%の酸素量の減少がみられた。この結果は金属粉末を機械的に処理する際に大きな問題となる粉末表面の酸化皮膜を本実験のように微量のCを添加し、減圧下で処理することにより減少あるいは抑制することが可能であることを示唆している。さらに反応生成物であるCOはガス成分であり、

Table4-1 MF処理前と後の粉末の酸素量測定結果

powder	oxygen (mass%)		load (kW)
	before	after	
Mo-Si	0.504	0.499	1.60
Mo-Si-C	0.504	0.408	1.60
Cr(1)-C	0.046	0.012	0.60
Cr(2)-C	0.074	0.071	0.47-0.56
Cr(3)-C	0.112	0.157	0.20-0.31
Si-C	0.150	0.280	0.90-1.00
Mo	0.310	0.360	0.30
Mo-C	0.310	0.310	0.30

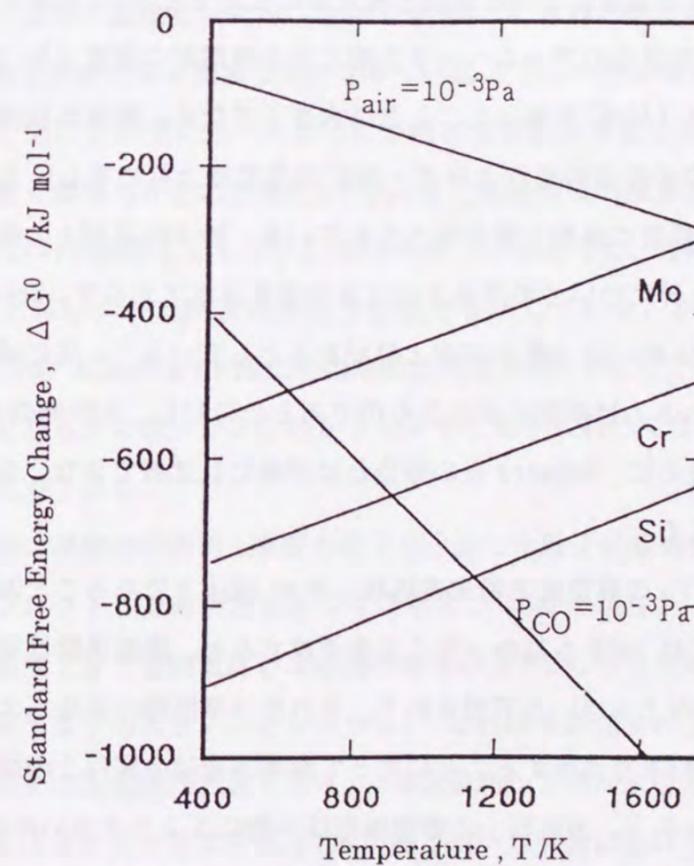


Fig.4-2 Mo, Si, Crの酸化物の標準生成自由エネルギー変化

系外に除去できるため、本処理方法は粉末の清浄化にも有効であることが明らかである。

Fig.4-2 に Mo, Si, Cr の酸化物の標準生成自由エネルギー変化と温度との関係を 10^{-3} Pa の減圧下での C の脱酸力と共に示す³⁾。図から明らかなように、Mo と Si とでは Mo の酸化物の方が還元されやすく、C が存在する場合には $P_{CO}=10^{-3}$ Pa の減圧下においては、約 600K で Mo の酸化物の還元反応が生じる。

一方、系内に C が存在しない場合には $P_{air}=10^{-3}$ Pa の直線と Mo 酸化物の ΔG^0 との交点の温度、1700K より高温で Mo 酸化物の還元反応が生じる。したがって、負荷動力が 0.3kW の場合、Mo-C 系では酸素量の変化が見られなかったことから粉末粒子表面の温度は 600K 前後と考えられる。また負荷動力が 1.6kW の場合、Mo-Si 系で酸素量の変化がみられなかったことから表面の温度は 1700K 前後と考えることができる。これらの温度は負荷動力が 0.3kW, 1.6kW の場合のアームヘッド先端にある熱電対の温度上昇(温度)がそれぞれ 10K(308K)、140K (434K)であったこととは大きく異なる。粉末に機械的エネルギーを与えて処理する際の粉末の温度上昇は一般に容器温度上昇に等しいと考えられており⁴⁾、100K~150K 程度の温度上昇が報告されている。粉末粒子同士の衝突や摩擦による粒子表面の温度上昇についての評価方法は未だ提案されておらず、Schwarz らは計算による結果として MA 時には 38K の温度上昇があるとしている⁵⁾。先に述べたように、MA は粉末に加えられる力は衝撃力が主なものであるのに対し、本研究の MF 時には摩擦力が主な力であるために、Schwarz らの報告とは単純には比較できないが、非常に大きい相違があるといえる。

本研究においては 10^{-3} Pa の真空度で粉末を処理したが、減圧下であること及び容器温度がいちじるしい場合には 140K も高かったことを考慮すると、摩擦係数は室温、大気圧下の場合よりも 10 倍以上大きいと予想され⁶⁾、それだけ摩擦熱の発生も大きいものと考えられる。一方、C 粉末を添加することによって摩擦係数は金属同士の場合より減少することが知られている⁷⁾。金属同士の摩擦係数は一般に 1 より大きいのに対し、C は 0.15 であるとされている。摩擦係数は接触面の状況によって大きく左右されるために、一概にはいえないが、本研究においても C の添加は摩擦係数を減少させ、結果的に

は摩擦による発熱を減少させるものと考えられる。しかし、減圧下であることによる摩擦係数の増大と C の添加による摩擦係数の減少については現時点での定量的な評価は不可能であり、これ以上言及しない。

Schwarz らが見積もった値、38K は本研究結果あるいは以前に報告されている⁸⁾実際の容器温度の上昇よりも明らかに低すぎる。機械的攪拌下における粉末粒子表面において、衝撃力あるいは摩擦力の作用により温度上昇がある場合にはその作用点(粒子表面あるいは粒子とボールの接触面)の温度は熱伝導による熱の拡散が必然的に生じることを考慮すると、粉末全体の平均温度あるいは容器温度より十分に高い必要がある。容器やボールの熱伝導率、容器の直径、厚みなどに関する情報がないために他の研究者の結果から粒子表面の温度を求めることはできないが、容器の外壁を通して熱の拡散があるために、粒子表面の最高温度上昇は 100~150K よりも十分に高いことは明らかである。

本研究においては先に述べたように装置の負荷動力を変化させることによって粉末粒子間に働く摩擦力を変化させた。Fig.4-3 に実験前後の酸素量および容器温度の変化を負荷動力(w)の関数として示す。図から明らかなように、負荷動力の増加に伴って容器温度は上昇し、一方酸素量は減少の傾向を示している。Fig.4-2 から CO 雰囲気 ($P_{CO}=10^{-3}$ Pa) における Cr 酸化物の解離温度は 860K であることから、Fig.4-3 において酸素量に明らかな減少がみられた 0.6kW では粒子表面の温度は 860K 以上であると評価することができる。

粒子表面の温度の評価値(摩擦力により上昇した粒子表面の温度)を容器温度の上昇に対してプロットした結果を Fig.4-4 に示す。図から明らかなように、摩擦力によって生じた温度上昇と容器温度とは直線関係を示さず、粒子表面温度の上昇率の方が容器温度の上昇率よりも大きいことが分かる。これは容器温度の上昇に伴って容器表面の温度と室温との温度差が大きくなり、容器表面から冷却水を通じての放熱が大きくなったことによるものと考えられる。本研究で用いた装置は処理容器全体が水冷されており、冷却水の温度上昇と流量を測定することによって、放熱量を算出することが可能である。約 11mol の Si 粉末を負荷動力 0.32kW(320J/s)で処理した際の冷却水の温度上昇

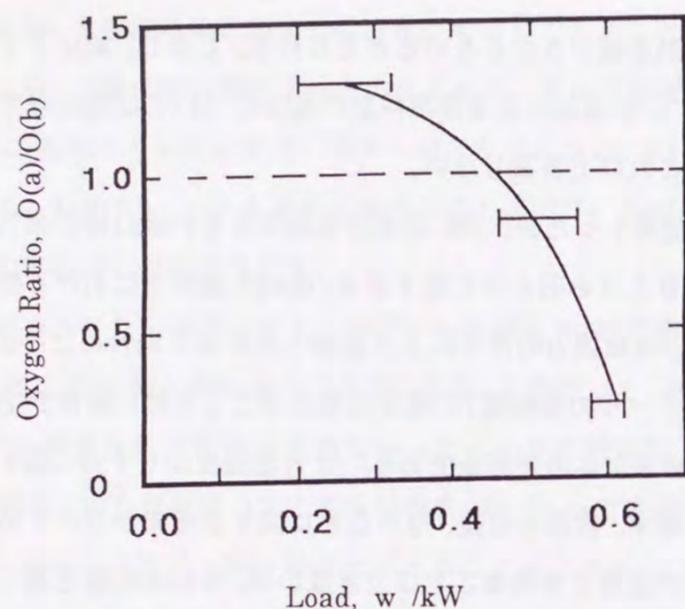


Fig.4-3 負荷動力wとMF処理前後の粉末の酸素量の比の関係
 O(a): MF処理後の酸素量
 O(b): MF処理前の酸素量

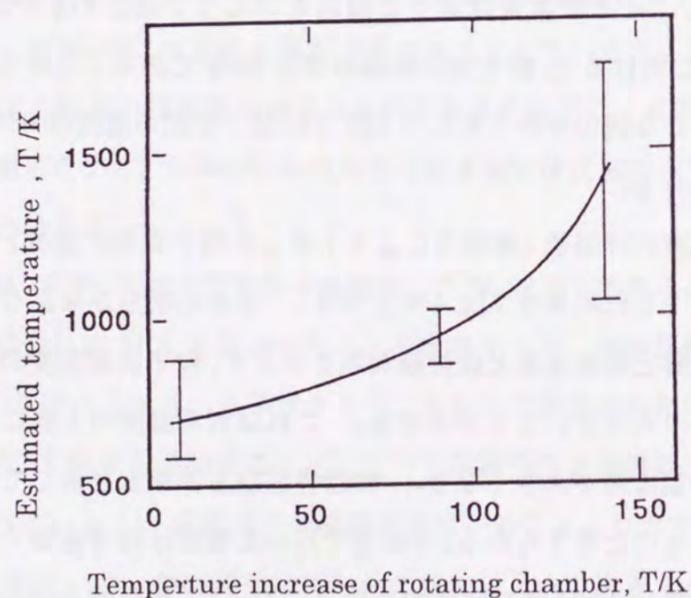


Fig.4-4 容器の温度上昇と粒子表面温度の評価値との関係

を 1/100 の精度で測定可能な水晶温度計により求めた結果、0.52K の温度上昇があることが明らかとなった。その際の冷却水の流量は 106cc/s であったことから、冷却水による放熱量は 231J/s と算出される。

したがって、粉末に加えられたエネルギーの 72% は粉末の摩擦による発熱によって消費されたと考えることができる。また冷却以外からの熱の逃散がなく、粉末の粉碎によるエネルギーの消費が以前に報告⁹⁾されているように全エネルギーの 1% 程度と考えると粉末には負荷動力と放熱量の差、約 90J/s (投入エネルギーの約 28% に相当する) が蓄積されることになる。

本研究で使用した装置とは異なるが、一般の粉碎において粉碎機に投入されたエネルギーのうち 75% は粉碎室から熱として直接放散され、残りの 25% は粉末の弾性、塑性変形、新表面の形成などで消費されるとされており、装置は異なるが、本研究結果と定性的に良い一致を示している。純金属の場合の機械加工によるエネルギーの蓄積は引張りや圧縮などの加工については数百 J/mol 程度であると予想されている。

本研究で得られたエネルギーの蓄積量 (負荷動力と単位時間当たりの放熱量との差) は粉末 11mol について得られたものであることから、1s あたり 8J/mol のエネルギーの蓄積に相当し、1hr の処理ではほぼ 27kJ/mol ものエネルギーが蓄積されることになる。

この値は以前の報告^{10,11)}よりもいちじるしく大きいことが、この原因の一つに雰囲気からの熱の逃散および粉末表面へのガス成分の吸着、脱離にともなう熱についての定量的な評価を行えなかったことが挙げられる。しかし本研究は 10^{-3} Pa 以上の真空度で測定を行ったために定性的には容器壁を通じての熱移動の方が雰囲気ガスを介しての移動よりも十分に大きいこと、またガス成分の吸着に伴う発熱や脱離に伴う吸熱は粉末の種類や粒径 (比表面積) が大きく影響すると考えられるが、本研究結果では容器温度の上昇は装置の負荷動力に依存していることからガス成分の吸着、脱離に伴う熱収支は実験結果を左右するほど大きなものではなかったと考えられる。

本研究はこれまで明らかにされていなかった粉末を機械的処理した時の粒子表面の温度評価を熱力学的な観点から初めて試みたものであり、粒子表面の温度は従来の計算

による温度評価あるいは容器温度からの推測とは大きく相違することを明らかにした。今後、雰囲気からの熱の問題を定量的に取り扱えることができれば、機械的な攪拌下における粉末粒子の挙動をさらに正確に評価することが期待できる。

温度上昇についての確かな情報が得られれば、機械的粉体処理を単なる形態的な変化を与えるのみでなく、その熱発生を利用して化学変化を伴ったより高度な粉体処理に応用するための有用な指針になると期待される。本研究で取り扱った金属表面の酸化皮膜の除去はその一例であるが、その他の応用についても今後検討していきたい。

4.4 結言

機械的攪拌下における粉末粒子表面での熱的現象解明のため、温度評価法を熱力学的な立場から検討し、以下の結果が得られた。

1. 機械的攪拌下における粉末粒子表面の温度は熱力学的に評価することが可能である。
2. 真空度、粉末の種類を変えて測定することによって、さらに精度良く評価することが可能である。
3. 摩擦力の増加に伴って容器温度および粉末試料全体の温度も上昇するが、粒子表面の温度上昇の方がいちじるしい。
4. 安定な酸化物を形成する金属粉末においても減圧下において微量のCを添加し処理することによって表面の酸化皮膜の除去が可能である。

文献

- 1) 横山藤平、浦山 清、内藤牧男、加藤正史：粉砕,32(1988),88
- 2) 向井楠宏：化学熱力学の使い方、共立出版(株),(1992),23
- 3) O. Kubachewski and C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, Internat. Ser. on Mat. Sci. and Technol., vol.24, Pergamon Press, (Oxford), (1977)
- 4) P.S. Gilman and J.S. Benjamin: Powder Metallurgy, ASM Metals Handbook, 7, ASM Committee on Milling, (1983), 722
- 5) R.B. Schwarz and C.C. Koch: Appl. Phys. Lett, 49, (1986), 3, 146
- 6) 堀越源一：真空技術、東京大学出版会、(1976), 123
- 7) 河野彰夫：摩擦の科学、裳華房、(1989), 75
- 8) 木村 博：日本金属学会会報, 27, (1988), 811
- 9) 横山藤平、内藤牧男：最新粉体の材料設計、テクノシステム、(1988), 9
- 10) A.L. Titchener and M.B. Bever: Progress in Metal Phys., 7, Pergamon Press, (London) (1958)
- 11) 新宮秀夫：日本金属学会会報, 27(1988), 805

第5章 機械的粒子複合化の材料特性への効果

～ニッケル-アルミナ複合粒子の作製とその焼結体の材料特性～

5.1 緒言

機械的粒子複合化は2種以上の異種粒子を物理化学的に合体させ、高機能性を持った新素材を創り出す手法の一つとして期待され、多くの研究が成されている。しかしながら、これまでは複合化装置の処理条件と複合化の進行度合との関係が十分に明らかにされていなかったため、研究の内容としては複合粒子の作製までに重点が置かれ、材料特性への効果が十分に検討されていない場合がほとんどであった。この問題について本研究ではまず前章までに、機械的粒子複合化装置の一つであるメカノフュージョンシステムを用いた粒子複合化において、処理条件と複合化の進行過程の関係を分析し、ある典型的な組み合わせにおいては、適正な複合化条件を明確した。この知見を踏まえて、具体的な材料への応用を目的とした粒子設計に基づく複合粒子の作製を行い、その材料特性への効果を検証することが次なる課題である。

材料への応用としては、例えばニッケル水素2次電池における水素吸蔵合金粒子に金属ニッケル微粒子を複合化させて被覆し、放電容量を高めることができたとの報告がある¹⁾。

また、リチウムイオン2次電池における正極活物質であるコバルト酸リチウム粒子においても、その電気伝導性の低さを補うために、カーボン微粒子を添加する必要があるとされており²⁾、これにも粒子複合化によって密着性の高い複合体をつくるのが特性向上に有効である。

電気接点用導電材料に用いられる銅材料の高温強度を向上させるためにメカニカルアロイングで銅とアルミニウムを複合した後内部酸化させてアルミナを析出させ、粒子分散強化を図る試みがなされている³⁾が、粒子複合化処理によって銅母粒子にアルミナ超微粒子を直接複合化させて、その複合粒子を焼結すれば、より簡便に粒子分散強化型合金が製造できると考えられる。

また、圧粉磁心材料では、高透磁率金属材料の粒子表面を絶縁皮膜で覆い、高周波磁気

損失を少なくしている⁴⁾が、この絶縁皮膜の形成を粒子複合化で行うことも考えられる。

その中で、本章では一つの典型的な複合化の組み合わせとして、金属ニッケルを母粒子とし、その周りに微粒子を複合化させて電気絶縁性を持たせる応用の例を取り上げ、最終形態である焼結体の電気伝導性等の特性への複合化処理の影響を調査した。そして今後さらに実用的な応用を目指し、前記の絶縁性および機械的強度をより向上させるための処理方法の改良について検討を加えた。

5.2 実験

5.2.1 複合粒子の作製

機械的粒子複合化を行う装置として真空メカノフュージョンシステム AM-20FVC を用いた。主要部は他のメカノフュージョンと同じであるが、本機は回転容器内を真空にすることが可能である。

本実験では回転容器の内径は150mm、アームヘッドおよびスクレーパと回転容器内の側面とのクリアランスはそれぞれ2mm、0.25mmに設定した。

粉体試料としては母粒子にニッケル (METCO 56F-NS 平均粒径 30 μ m)、子粒子にアルミナ (大明化学 TM-DA 平均粒径 0.2 μ m) を選定した。このアルミナ微粉は1573Kで通常の焼結が可能な易焼結性の超微粉である。

ニッケル 260g、アルミナ 13.7g (5mass%)を秤量し、ビーカー中で予備混合した後、回転容器に投入し、装置を閉じ容器内を真空に引いた。

真空度が約1Paに達した後運転を開始し、容器回転数16.6~14rpsにてメカノフュージョン (以下MF) 処理を3.6ks行った。この間1.8ks経過時と2.4ks経過時に一時運転を止めて容器を開放し、それぞれアルミナ粉13.7gを追加投入した。即ち最終的なアルミナ配合率は14mass%である(MF1)。また同様の実験において1.8ks経過時のみアルミナ粉13.7gを追加し全処理時間3.6ksMF処理したサンプルも作製した。この場合のアルミナ配合率は9.5mass%である(MF2)。

5.2.2 複合粒子の焼結

アルミナ配合率 14mass%および 9.5mass%の MF 処理粉 15g を内径 30φの成形ダイスを用いて 150MPa の加圧力で成形し、その後 10^{-2} Pa の真空雰囲気下で無加圧焼結を行った。焼結温度条件は 1373K または 1473K で 3.6ks 保持とした。

これに対し、上述の MF 処理粉 15g にアルミナ粉 1 または 2g 加えて乳鉢混合した複合粉体を調製し、前記と同様の条件で成形・焼結した。この操作は MF 処理粉単独で成形・焼結したものでは各複合粒子間の空隙が大きく、焼結体強度が非常に弱くなる傾向があるため、これを補って強度を増すための処置である。こうしてアルミナ粉を追加した結果、アルミナ配合率 14mass%の MF 処理粉からは配合率 19mass%および 24mass%、配合率 9.5mass%の MF 処理粉からは配合率 15mass%および 20mass%の複合粉末が調製され、前記と同様の条件で成形・焼結した。

また比較のため、単純な混合のみを行った試料も作製した。その混合は直径 80mm の円筒形樹脂ポットに粉体および直径 30mm のポリウレタン製ボール 6 個を投入し、回転速度 1.1rps で転動させて行った。この混合方法で、ニッケル粉 260g にアルミナ粉を初回および 0.9ks 運転するごとに 13.7g ずつ 5 回加え、トータル 5.4ks の混合処理でアルミナ配合率 24mass%の混合粉を調製し、成形・焼結に用いた。

5.2.3 焼結体の絶縁特性評価

MF 処理粉末においてはニッケル粒子がアルミナ被覆層に完全につつまれたまま焼結されれば、ニッケルを主成分としながら電気絶縁性をもつ材料が作製できるはずである。それぞれの作製条件によって得られた Ni-Al₂O₃ 複合焼結体の電気抵抗を Fig.5-1 に示すように円盤状の試料の上下面を銅板で挟み、まずマルチテスタにてこの間の抵抗を測定した。この測定での印加電圧は 0.5V 以下であるが、導電性を示した材料については、四端子法を用いて抵抗を求め、絶縁性が示された試料についてはさらに高電圧抵抗計を用いて 250V および 500V 印加時の抵抗を測定した。

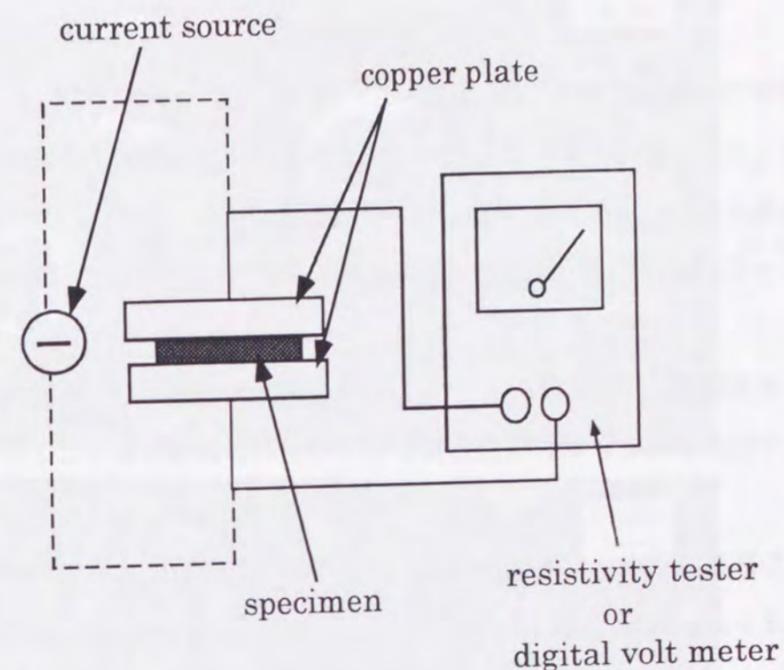


Fig.5-1 電気抵抗の測定方法の概略図

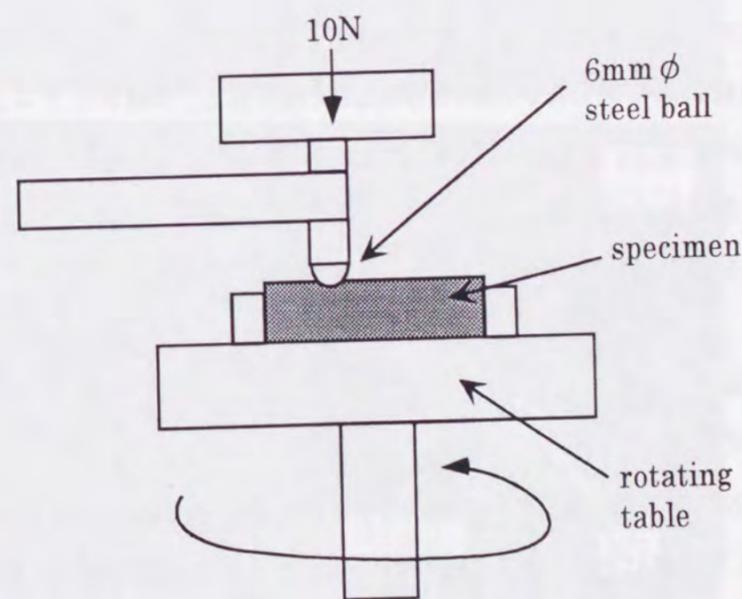


Fig.5-2 ピンオンディスク摩耗試験機の概略図

5.2.4 焼結体の焼結強度評価

金属-セラミックスの複合焼結体は電気および磁気的な機能性部品として応用されることが考えられる。但し機能材料と言えども、機械装置に組み込まれる上では他の部品との接触などによって何らかの応力を受けると考えられるので、ある程度の機械的強度は必要である。

ところで、本実験での MF 処理粉末を 1373K で焼結した焼結体は、摩擦作用に対して極めて脆いことが観察された。これは複合粒子同士の結合が微弱であることに起因すると考えられる。

上記のような観察状況から、焼結体中の粒子間の結合力を評価するため、Fig.5-2 に示すようなピンオンディスク摩耗試験機を用いて、一定の摺動作用の下での耐摩耗性を試験した。

また、この試験はある曲率を持った球状の突起を試料面に押し当てながら摺動摩耗を試験するものであるため、金属-セラミックスの複合組織としての機械的強度を表わす一つの指標にもなると考えられる。

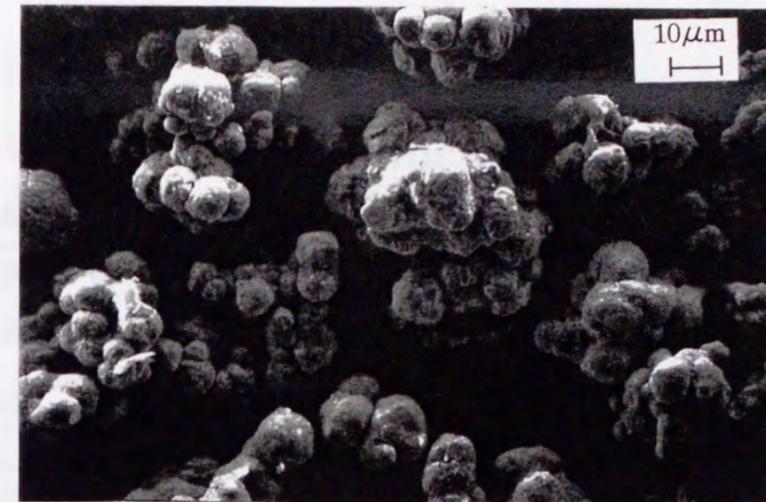
まず、焼結体試料の表面を#1200 の SiC 研磨紙およびダイヤモンド砥粒（粒径 $6\mu\text{m}$ ）を用いて研磨し、摩耗試験に供した。試料を摩耗試験機設置し、 6mm のクロム鋼球を 10N の荷重で試料面に押し当て、回転半径 5mm 、回転速度 3.3rps で試料を 100 回転させて、耐摩耗強度に応じた溝をつくった。

この溝の大きさを表面粗さ計で測定し、摩耗性の評価を行った。

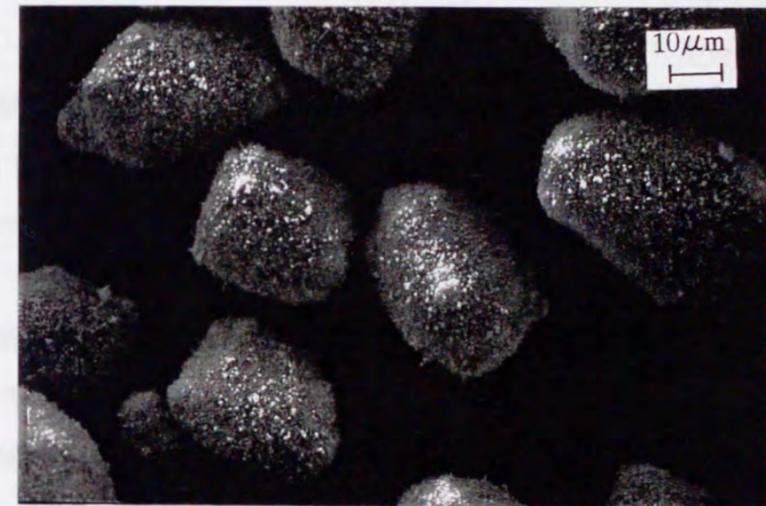
5.3 結果と考察

5.3.1 複合粒子の観察

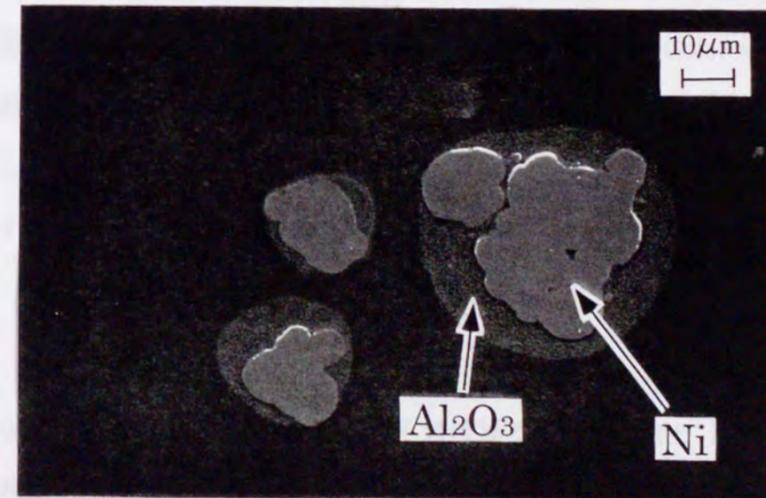
3.6ksMF 処理されたアルミナ含有率 $14\text{mass}\%$ の複合粉体の粒子表面と粒子断面を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した。Fig.5-3(a)(b) にニッケル原料粉および複合粒子の SEM 像を示す。Fig.5-3(c) は複合粒子の断面を撮影したものであるが、中央右寄りの粒子はニッケル母粒子の径との比較から、複合粒子の中央部分の断面が示されていると判断される。



(a)
Ni母粒子



(b)
Ni-Al₂O₃
(14mass%)
複合粒子



(c)
Ni-Al₂O₃
(14mass%)
複合粒子
(断面)

Fig.5-3 ニッケル原料および複合粒子のSEM写真

これによるとニッケル母粒子のまわりの大半には数 μm から10 μm 程度の厚さのアルミナ微粒子層ができていることが観察される。アルミナ微粒子の粒径は0.2 μm であるので、アルミナが十から数十層に積層されていることになる。また、ニッケル粒子は球形ではなく、かなりの凹凸を持っているが、凹部の内部までアルミナ粒子が押し込まれ高密度な被覆層が形成されていることが観察される。

5.3.2 焼結体の絶縁特性

試料作製条件および焼結体の電気抵抗測定の結果を Table5-1 に示す。アルミナ配合率14mass%の MF 処理粉(MF1)を 1373K で焼結した試料は低電圧での抵抗測定では絶縁性を示したが、250V 印加時の測定で第1回のみ M Ω 台の抵抗が検出されたものの、その後 500V 印加時に絶縁破壊が起こった。それ以降は 250V でも絶縁破壊が示されるようになった。但し低電圧においてはその後も絶縁性を示した。一方、この MF 処理粉(MF1)にアルミナを追加混合して作製した 1373K 焼結試料では、高電圧下の抵抗測定においても、ある程度高い抵抗値が維持されていた。しかし 1473K で焼結した場合はいずれも導電性を示した。比較のため作製したニッケルとアルミナをポットミル混合した試料では、アルミナ配合率を 24mass%としたにもかかわらず、焼結以前の成形体の時点で既に導電性を示していた。

アルミナ配合率 9.5mass%の MF 処理粉(MF2)の場合は、1373K での焼結でも MF 粉単独では低電圧での測定で既に導電性を示した。これにアルミナ粉を 15:1 の比率で追加混合した試料は低電圧では絶縁性を示したが、高電圧下では絶縁破壊を起こした。アルミナ粉を 15:2 の比率で追加混合した試料では 500V 印加時でも 1M Ωm の高い比抵抗が示された。

5.3.3 焼結体の組織

MF 処理粉(MF1)を 1373K で焼結を行った試料は Fig.5-4 に示すように、空隙がかなり多く、ニッケル-アルミナの複合粒子同士の接触度合いも少ない。そのためバルク体としての強度は非常に弱いものになっている。寸法より求めたこの焼結体の密度は相対密度 60%

Table5-1 焼結体試料の調製条件と電気抵抗測定結果

	content of Al ₂ O ₃ in MF powder	content of Al ₂ O ₃ in mixed powder	sintering temperature (K)	resistivity of sintered compacts		
				at <0.5V	at 250V	at 500V
Ni:Al ₂ O ₃ mixture	—	24mass%	1373	<0.2m Ωm	—	—
MF1	14mass%	14mass%	1373	>3M Ωm	~0	~0
MF1:Al ₂ O ₃ (15:1) mixture	14mass%	19mass%	1373	>3M Ωm	0.66M Ωm	0.87M Ωm
MF1:Al ₂ O ₃ (15:2) mixture	14mass%	24mass%	1373	>3M Ωm	1.1M Ωm	0.77M Ωm
MF2	9.5mass%	9.5mass%	1373	0.3m Ωm	—	—
MF2:Al ₂ O ₃ (15:1) mixture	9.5mass%	15mass%	1373	>3M Ωm	~0	~0
MF2:Al ₂ O ₃ (15:2) mixture	9.5mass%	20mass%	1373	>3M Ωm	1.7M Ωm	1.0M Ωm
MF1	14mass%	14mass%	1473	280m Ωm	—	—
MF1:Al ₂ O ₃ (15:1) mixture	14mass%	19mass%	1473	5.8m Ωm	—	—
MF1:Al ₂ O ₃ (15:2) mixture	14mass%	24mass%	1473	44m Ωm	—	—

であった。この試料の電気抵抗測定では高電圧印加時に絶縁破壊が起こっているが、これは、複合粒子単独ではまだその表面にニッケルが露出した部分がわずかに残っており、高電圧印加時には空隙間で気中放電が起こって電流が流れたものと考えられる。

一方、MF 処理粉にアルミナ微粉を少量追加混合した試料では 1373K での焼結でも焼結性が大幅に改善された。Fig.5-5 にアルミナ配合率 14mass%の MF 処理粉にアルミナ微粉を 15:2 の比率で追加混合し、1373K で焼結した試料の微細構造を示した。この試料の相対密度は 67%に向上していた。局所的にはニッケル粒子同士がわずかに接触している部分が見られるが、ほとんどのニッケル粒子間はアルミナの層がさえぎっており、目的としていたマトリクス構造が形成されている。この結果、試料は電気絶縁性となっている。

しかし、これと同じ粉末を 1473K で焼結した試料では、相対密度は 71%に向上したが、前述のように絶縁性が失われていた。この組織を観察すると(Fig.5-6)、マトリクス構造が崩れ、ニッケル同士が接触した部分が多く発生している。これはより高温になったためにニッケル粒子の膨張やアルミナ層の収縮が大きくなり、構造が変化してしまったものと考えられる。

一方、ニッケルとアルミナをアルミナ配合率(24mass%)でポットミル混合した試料(1373K 焼結) (Fig.5-7) では、ニッケル粒子間のアルミナ粉による遮断が十分でなく、ニッケル粒子同士がつながっている部分が多く見られる。この焼結体の相対密度は 67%であり、同じ組成の MF1 処理粉にアルミナ微粉を 15:2 の比率で追加混合した試料(Fig.5-8)と同等であった。

5.3.4 焼結体の強度評価

ピンオンディスク摩耗試験機で削られてできた焼結体表面の溝の大きさを表面粗さ計で測定し、比較した(Fig.5-8)。、図中ではピンで削られた溝の部分を点線の四角で囲み、指示した。他の部分は摩耗試験とは直接関係ないが、摩耗試験前の表面状態を表すものと見て良い。MF 処理粉(MF1) のみの 1373K の焼結体では測定レンジ(約 60 μm)を上回るほど深く削られていたが、アルミナ微粉を追加混合した試料では溝の深さは 20 μm あるい



Fig.5-4 焼結体の微構造
Ni-Al₂O₃(14mass%,MF1), 1373K

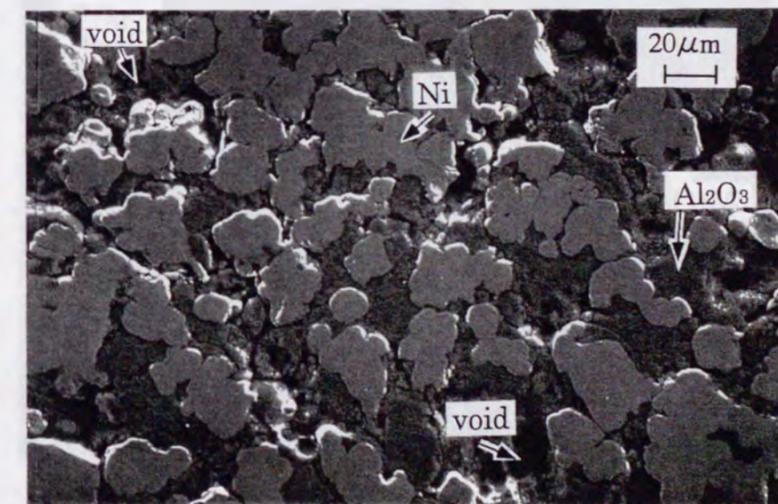


Fig.5-5 焼結体の微構造
Ni-Al₂O₃(14mass%,MF1):Al₂O₃(15:2), 1373K

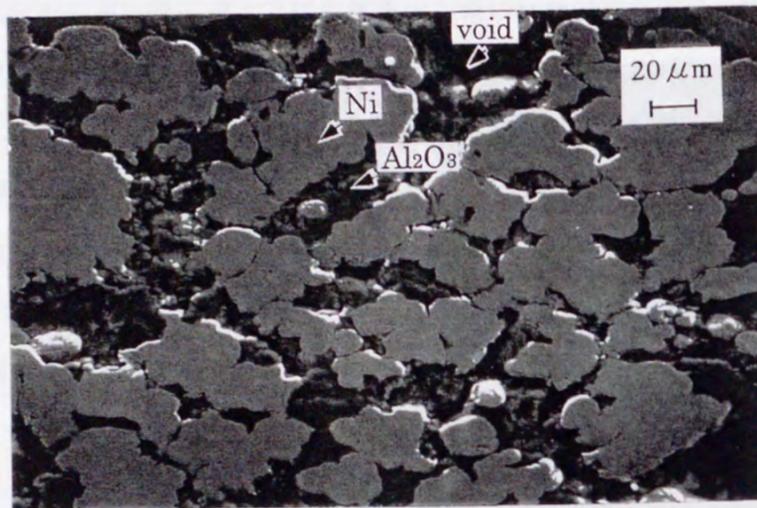


Fig.5-6 焼結体の微構造
Ni-Al₂O₃(14mass%,MF1):Al₂O₃(15:2),1473K

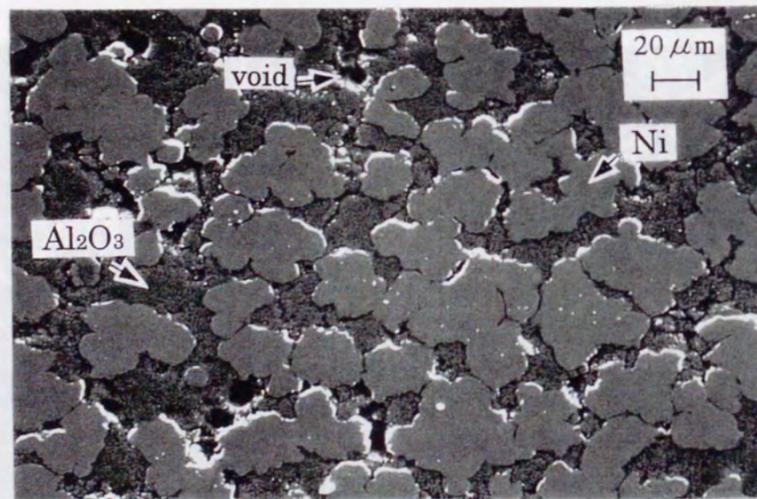


Fig.5-7 焼結体の微構造
Ni:Al₂O₃(24mass%) 混合粉,1373K

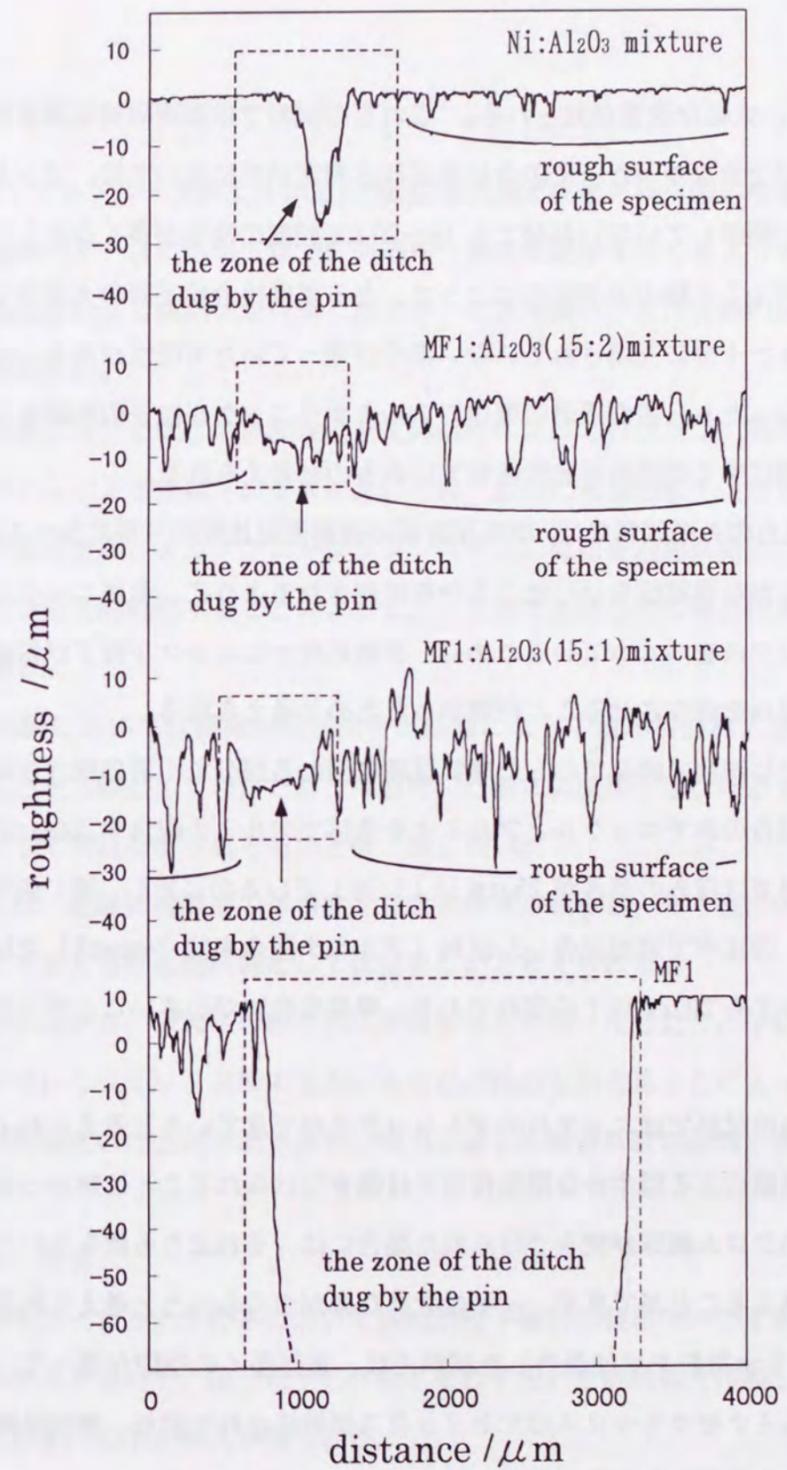


Fig.5-8 ピンオンディスク摩耗試験後の試料表面の表面粗さ測定結果 (焼結温度 1373K)

は $15\mu\text{m}$ 以下であり、大幅な改善が見られる。これらの試料では表面研磨処理を行っても平滑面を得ることができなかった。そのため表面粗さ測定結果においては、ピンとの接触部以外の摩耗試験に関係していない部分でも $10\sim 30\mu\text{m}$ 程度の窪みが多く存在している。これらの試料では、アルミナ粉の追加混合によって、ある程度複合粒子間の大きな空隙は埋められているが、まだ十分に充填されていない部分が残っていた可能性がある。それが細かい空隙の原因となったり、表面研磨処理中にアルミナやニッケル粒子の脱離を引き起こしたりして試料表面に多くの窪みを発生させているものと考えられる。

一方、ポットミル混合のみの試料では、摩耗試験前の研磨面は比較的平滑になっている。これはこの試料が明らかな導電性を示したことから推測されるように、金属ニッケル粒子がつながってマトリックスをつくっているために、研磨処理中にニッケル粒子が脱離することが無く、大きな窪みを発生させることが無かったためと考えられる。

しかし、Fig.5-8 中に四角で囲んで示した摩耗試験に関わる部分での溝の深さから判断すると、ポットミル混合のみでニッケルとアルミナを全体でアルミナ配合率 24mass%となるように調製した試料では窪みの深さが $25\mu\text{m}$ 以上に達しているのに対し、MF1 処理粉にアルミナ微粉を 15:2 の比率で追加混合した試料（アルミナ配合率は 24mass%）では、凹凸の上下幅の最大をみても $20\mu\text{m}$ 以下の窪みであり、摩耗度合いが小さいことが示されている。

ポットミル混合のみの試料ではニッケルのマトリックスができていると考えられるので、表面研磨処理時の研磨紙による穏やかな摺動作用では傷をつけられることは無かったが、摩耗試験での 6mm のクロム鋼球が突きつけられた場合には、それよりも軟らかいニッケルのマトリクスでは耐えることができず、一挙に大きな傷がつくられたと考えられる。一方、MF 処理粉にアルミナ微粉を追加混合した試料では、まだ多くの空隙が残っているものの、ある程度のアルミナセラミックスのマトリックスが形成されており、摩耗試験での摺動作用に対して抗力を発揮したものと考えられる。

このことから、この MF 処理と追加混合処理を併用した手法によって、材料の耐摩耗強度も向上させることが可能であることがわかる。

5.3.5 ニッケル-アルミナ系での MF 処理効果と実用材料への応用の可能性

本実験のケースにおいては MF 処理粉単独で焼結体をつくるよりも、少量のアルミナ微粉を追加混合して焼結体を作製した方が、電気絶縁性および機械的強度において大幅な改善が見られた。

本実験においてはこの追加混合を乳鉢処理によって行ったが、実際のメカノフュージョンシステムによる生産プロセスにおいては、最初に高速回転で処理し、一旦強固な複合粒子を作製した後、メカノフュージョンシステムに微粉を追加供給し、その後、十分低い回転速度で短時間処理することによって、1 工程で最終目的の複合粉体を調製することが可能である。

本実験においては機械的粒子複合化処理によって材料特性を大きく制御できることを示すことを主眼としていたため、今回用いた粉末の種類や配合は必ずしも実際に磁性材料などとして実用に供されるものとは一致しない。

例えば、絶縁体被覆層の体積率をできるかぎり減らし、即ち磁性体の体積率をできるだけ多くできた方が磁性材料としては望ましいと考えられる。

しかしながら、母粒子の粒子形状を球形などに均一化したり、子粒子にさらに低温で焼結しやすいセラミックス粉末を用いるなどの検討を加えることによって、さらに絶縁特性や機械的強度の向上は可能であり、実用に適した複合材料が創製できると考えられる。

5.4 結言

ニッケル-アルミナの系において機械的粒子複合化装置の一つであるメカノフュージョンシステムを用いて、複合粒子の作製とそれを用いた焼結体を作製し、その材料特性を分析した結果、以下の知見が得られた。

1) MF 処理粉と少量のアルミナ微粉を混合して焼結体をつくることにより、ニッケルを主成分としながら、ある程度高い電気絶縁性を持つバルク体を作製することができた。

一方、ポットミルによる混合処理のみの試料は焼結以前から既に導電性を示した。

2) 上記の MF 処理と混合処理を併用した複合焼結体の作製法では焼結体の耐摩耗性においても強度向上の効果が認められた。

文献

- 1) 和田 仁、吉永 弘、梶田 治、境 哲男、宮村 弘、栗山信宏、上原 斎：粉体および粉末冶金, 40(1993)433
- 2) 芳尾真幸、小沢昭弥 編：「リチウムイオン二次電池（材料と応用）」, 日刊工業新聞社 (1996)
- 3) 高橋輝男、橋本よし彦、香山晃一郎：粉体および粉末冶金, 36(1989)433
- 4) 「電気工学ハンドブック」, 電気学会, (1978)

第 6 章 粒径制御を伴う精密混合プロセスの検討

～YBa₂Cu₃O_{7-x}超電導特性に及ぼす Y₂BaCuO₅ 粒子径の効果～

6. 1 緒言

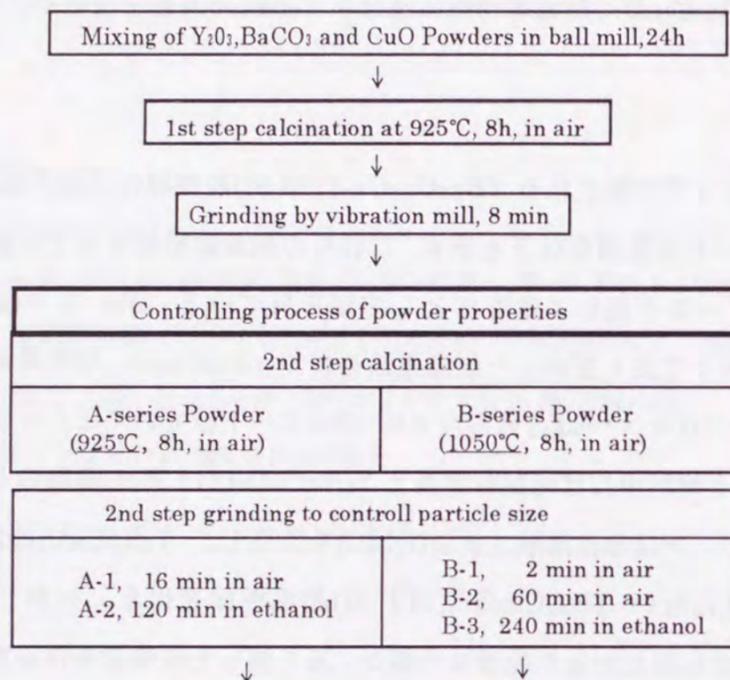
固相反応法によって作製される YBa₂Cu₃O_{7-x}(123 相)超電導体は臨界電流密度 J_c が極端に低く、磁場中では急激な低下を示す。これらの現象は結晶粒界での弱結合と強いピンニングセンターの不在によるものとして知られている。Jin ら¹⁾は溶融成長法(MTG)²⁾によって長くて良く配向した結晶構造を持つ YBa₂Cu₃O_{7-x} 超電導体を得た。このような部分溶融プロセス³⁻⁶⁾は合成温度を約 1050°C へ下げていくことで成されている。しかしながらバルク材料中には結晶粒成長と Y₂BaCuO₅(211 相)の微粒の不均一な分散がみられた。村上ら^{7,8)}は急冷溶融成長法(QMG)を開発し、Y₂BaCuO₅(211 相)の微粒子を含んだ単結晶に近い YBa₂Cu₃O_{7-x}(123 相)超電導体を得た。しかしこの方法は 1200-1450°C 以上の高温とかなり急激な冷却が、良く整った粒構造を得るためには不可欠である点に問題がある。Lee ら⁹⁾は予備的に合成された Y₂BaCuO₅, BaCuO₂ と CuO 粉末を用いて部分溶融プロセスにより 123 相バルク材料を合成した。123 相中には均質に分布した 211 相の微粒子が取り込まれていた。しかしながら溶融法によって調製されたバルク材料中の微構造と超電導特性との間の関係は MTG や QMG 法では Y₂BaCuO₅ の粒度分布の制御が困難であることから定量的に議論されていない。

本章では予備合成した Y₂BaCuO₅ と BaO₂, CuO 粉末を用いて部分溶融プロセスにより、Y₂BaCuO₅ 粒が均一に分散した YBa₂Cu₃O_{7-x} バルク超電導体を作製した。バルク超電導体中の Y₂BaCuO₅ 粒の粒度分布は予備合成した Y₂BaCuO₅ 粒の粉末特性によって制御できた。磁気ヒステリシスループとバルク体中の 211 相結晶粒径分布との関係を分析し、予備合成した 211 相粒子の最適な特性を議論した。

6. 2 実験方法

Fig.6-1 に予備合成された Y₂BaCuO₅(211 相)粉末での部分溶融プロセスによる試料

Process I. Production processing for pre-synthesized $Y_2BaCuO_5(211)$ powders



Process II. Preparation of $\{xY_2BaCuO_5 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-x}\}$ bulk superconductor

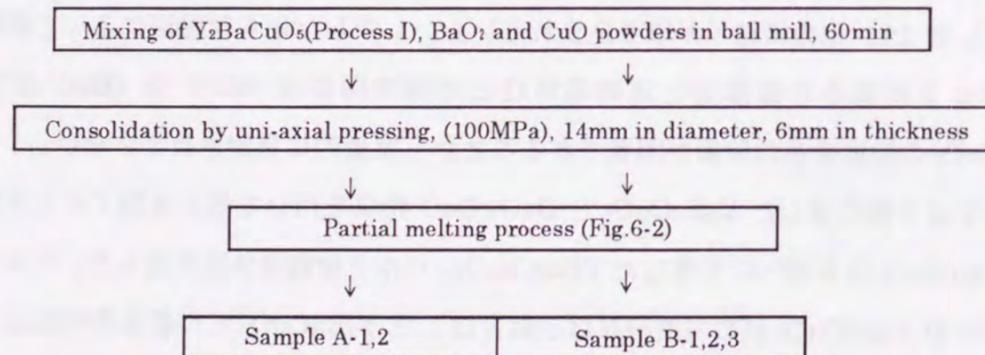


Fig.6-1 Y_2BaCuO_5 粉末を予備調製した $\{xY_2BaCuO_5 + (1-x)YBa_2Cu_3O_{7-x}\}$ バルク超電導体の部分熔融プロセスのフローシート (A, B 系列試料)

調製の実験の詳細をフローシートとして示した。第1段階として $Y_2BaCuO_5(211)$ 相粉末を合成した。粉末の特性は仮焼と粉碎条件によって制御された。211 相粒子の結晶サイズの効果を議論するために2回目の仮焼温度を $925^\circ C$ (A 系列) と $1050^\circ C$ (B 系列) に変化させた。211 相の粒度分布は粉碎によって制御し、レーザー回折法 (Model HR850, Cilas, Co., Ltd, France) によって測定した。211 相粉末の比表面積 S_w は窒素吸着法 (BET 法) (Model Flowsorb II 2300, Micromeritics, Inc., Norcross, USA) により測定した。

第2段階では $Y_2BaCuO_5(211)$ 相, BaO_2, CuO 粉末を (0.65 : 1.05 : 1.75) のモル比でボールミル混合し、一軸成形を行った。バルク超電導体 ($xY_2BaCuO_5(1-x)YBa_2Cu_3O_{7-x}$) の最終組成 x は本研究では 0.3 とした。 x が 0.3 よりも小さい場合には部分熔融プロセス後のバルク試料の形状が極端に崩れていた。部分熔融とそれに続く熱処理パターンを Fig.6-2 に示す。試料は最高温度 (T_{max}) $1050^\circ C$ で 60min 部分熔融され、固相の Y_2BaCuO_5 と $BaCuO_2$ と CuO の液相をつくる。部分熔融の後、 $1000^\circ C$ まですみやかに温度を下げ、 $950^\circ C$ まで $2.5^\circ C/h$ の速度で徐々に冷却し、123 相を生成させた。

磁場中での超電導特性において、原料と最高温度の効果を議論するため、 $Y_2O_3, BaCO_3$ と CuO の混合粉を $900^\circ C$ で仮焼して合成した $YBa_2Cu_3O_{7-x}(123)$ 相粉末を用いて、部分熔融プロセス (試料 C、Fig.6-2 と同じ熱処理パターン) と焼結プロセス (試料 D、 $T_{max}=1000^\circ C$ 、液相形成なし) の試料を作製した。

微構造観察は光学顕微鏡を用いて行った。バルク体中の 211 相結晶粒の粒径分布は画像処理法によって数百の 211 相結晶粒の粒径を測定して求めた。試料の磁気ヒステリシスループは超電導量子干渉計 (SQUID) を用いて $77K$ で測定した。

6.3 結果と考察

6.3.1 予備合成 $Y_2BaCuO_5(211)$ 相粉末の特性評価

予備合成 $Y_2BaCuO_5(211)$ 相粉末の粒度分布は2回目の仮焼温度と粉碎時間によって変化している (Fig.6-3)。粒度分布の形はどの試料もほぼ似通っている。平均粒径と

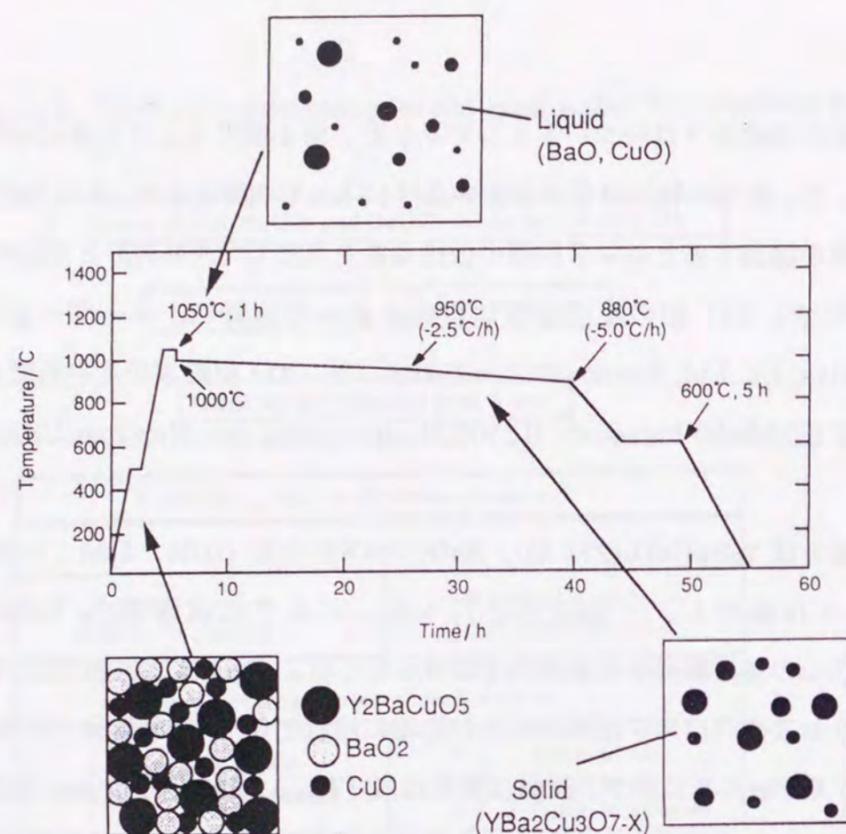


Fig.6-2 部分溶融とその後の熱処理の温度パターン

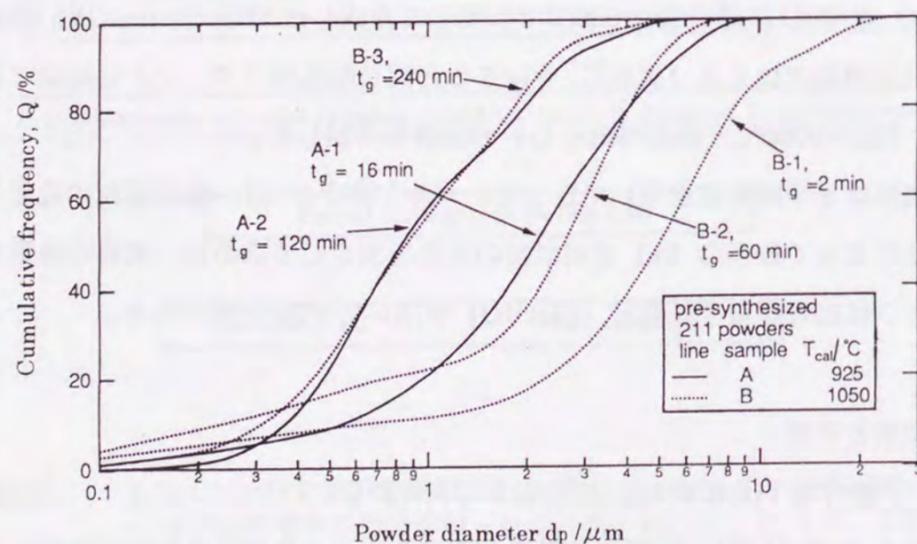


Fig.6-3 予備合成した211相粉末の粒度分布 (レーザー回折法による測定)

比表面積は Table6-1 に示した。粒度分布から見積もられた比表面積 $S_w(d_p)(m^2/g)$ は $d_{pi}(\mu m)$ と次の式によって計算した。

$$S_w(d_p) = \sum_{i=1}^N \{6/(d_{pi} \rho_T)\}(Q_i - Q_{i-1})/100 \quad (6-1)$$

ここで N は粒子径範囲を区切った数であり、 ρ_T は 211 相の真密度 ($6.197g/cm^3$) である。すべての場合において (6-1) 式で見積もられた値は窒素ガス吸着法によって得られた値とほとんど同じであったので、レーザー回折法によって測定された粒度分布では凝集粒子の影響はないと考えられる。粉碎時間が長くなるにつれて、平均粒径は小さくなった。B 系列の試料では同じ平均粒径にするために A 系列よりも多くの粉碎時間を要した。Fig.6-4 は異なった温度で仮焼した 211 相粉末の X 線回折パターンを示している。反応生成物は Y_2BaCuO_5 のみであると同定された。メインピークの半値幅は $925^\circ C$ の仮焼 (A 系列) では 0.240° 、 $1050^\circ C$ の仮焼 (B 系列) では 0.225° であった。高温の仮焼 ($1050^\circ C$) では 211 相粉末の結晶成長が起こり、粉碎による微粒化が困難になっている。

6.3.2 バルク超電導体の微構造

Fig.6-5 は $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 試料の光学顕微鏡写真である。Fig.6-5 (A,B)では、211 相粉末を用いて部分溶融プロセス (最高温度 $1050^\circ C$) で合成された A-2 と B-1 の試料において、123 相 (明色のマトリックス) 中に微小な 211 相の結晶粒 (暗色の粒) が均質に分散されて取り込まれている。他方 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (123 相) の予備合成粉末から部分溶融法によって作製した試料 C の 211 相結晶粒の粒径は A-2、B-1 と比較して大きく増加している (Fig.6-5(C))。この試料では 211 相結晶粒は 123 相中に局所的に分散していた。同じ 123 相粉末を用いて $1000^\circ C$ で 1h 焼結した試料の微構造を Fig.6-5(D)に示す。試料中には $10\mu m$ 前後のサイズで不定形の形状の 123 相結晶粒がみられる。試料 A-2、C と D の相は X 線回折によって分析された (Fig.6-6)。部分溶融法によって合成された試料 A-2 と C でのピークはすべて 123 相と 211 相に一致した。 $1000^\circ C$ で焼結した試料 D では 123 相のみが同定された。Fig.6-5(D)は $1000^\circ C$ では液相が形成されないこと

Table6-1 予備合成されたY₂BaCuO₅(211相)粉末の平均粒径 d_p , BET比表面積 S_w (BET)とEq.6-1による比表面積の計算値 $S_w(d_p)$ (仮焼温度 T_{cal} と粉碎時間 t_g の影響)

Sample	T_{cal} (°C)	t_g (min)	d_p (μm)	S_w (BET) (m^2/g)	$S_w(d_p)$ (m^2/g)
A-1	925	16	2.0	1.0	0.82
A-2		120	0.9	2.5	1.23
B-1	1050	2	5.0	0.5	0.70
B-2		60	2.6	0.8	1.16
B-3		240	0.9	3.9	3.9

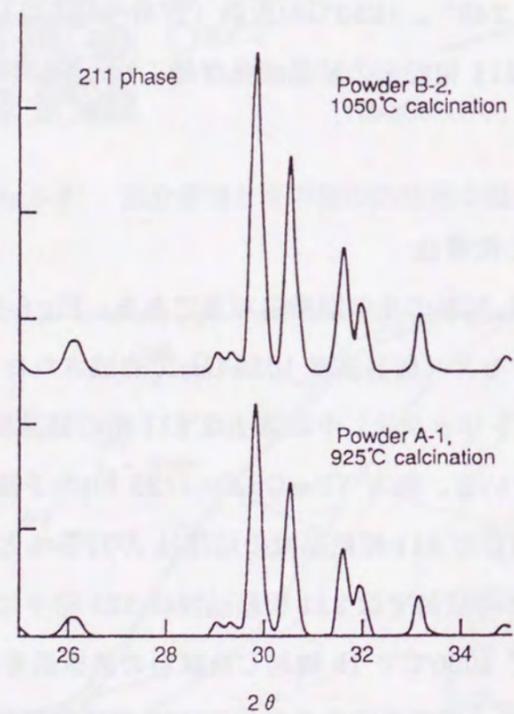
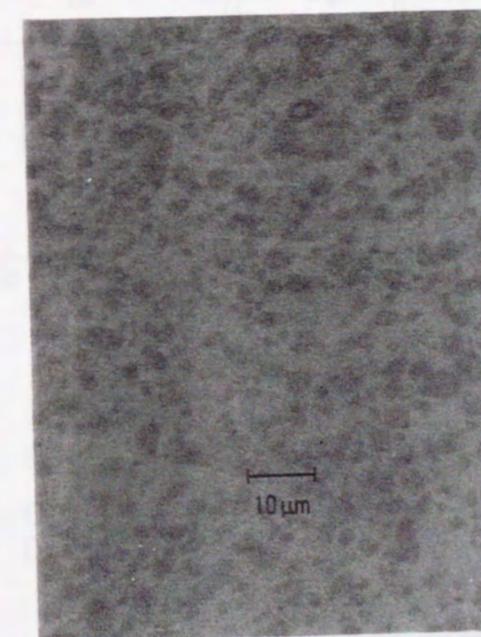


Fig.6-4 予備合成した211相粉末のX線回折パターン

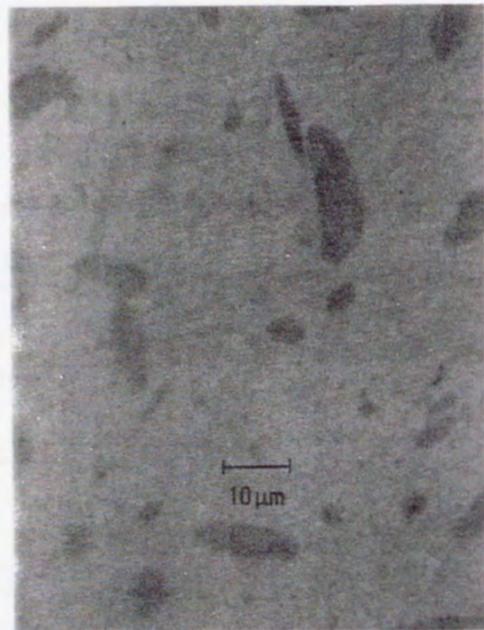


(A) 仮焼温度925°Cで予備合成した211相粉末を用いた部分熔融プロセス (試料A-2)

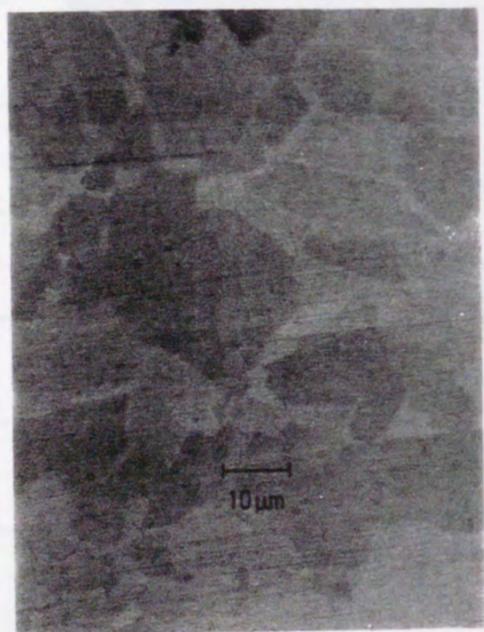


(B) 仮焼温度1050°Cで予備合成した211相粉末を用いた部分熔融プロセス (試料B-1)

Fig.6-5 (A),(B) バルク体試料の研磨面の光学顕微鏡写真



(C) 123相粉末での部分溶融プロセス (試料C)



(D) 123相粉末での焼結(1000°C)プロセス (試料D)

Fig.6-5 (C),(D) バルク体試料の研磨面の光学顕微鏡写真

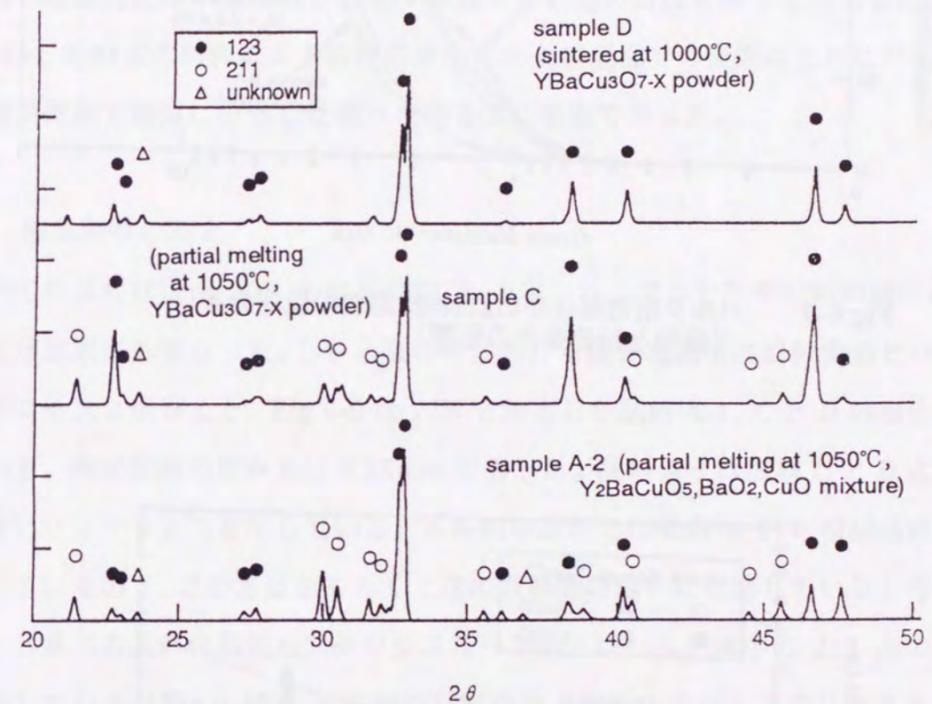


Fig.6-6 バルク超電導体のX線回折パターン

- A-2 : 予備合成した Y_2BaCuO_5 (211相)粉末を用いた部分溶融プロセス
- C : $YBaCu_3O_{7-x}$ (123相)粉末での部分溶融プロセス
- D : $YBaCu_3O_{7-x}$ (123相)粉末での焼結プロセス

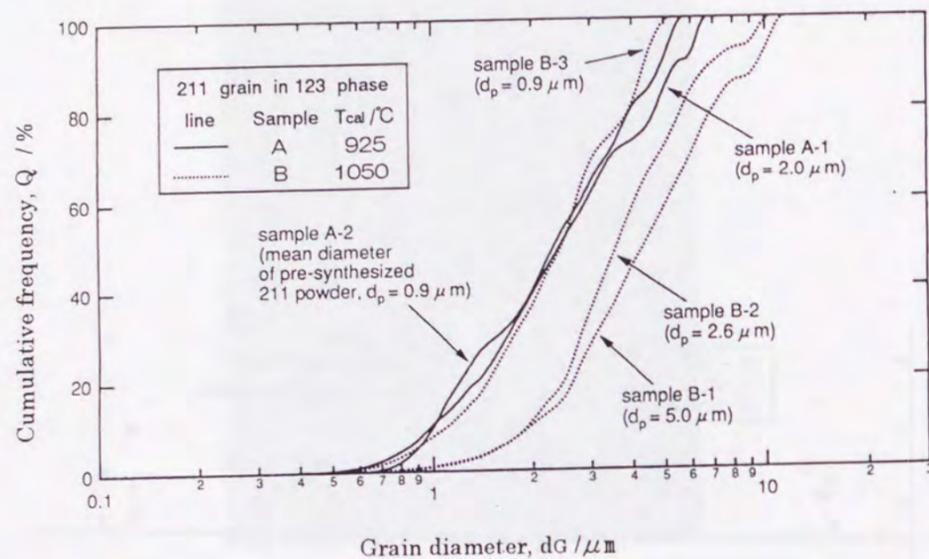


Fig. 6-7 バルク超電導体中の211相結晶粒の粒度分布 (仮焼と粉碎条件の影響)

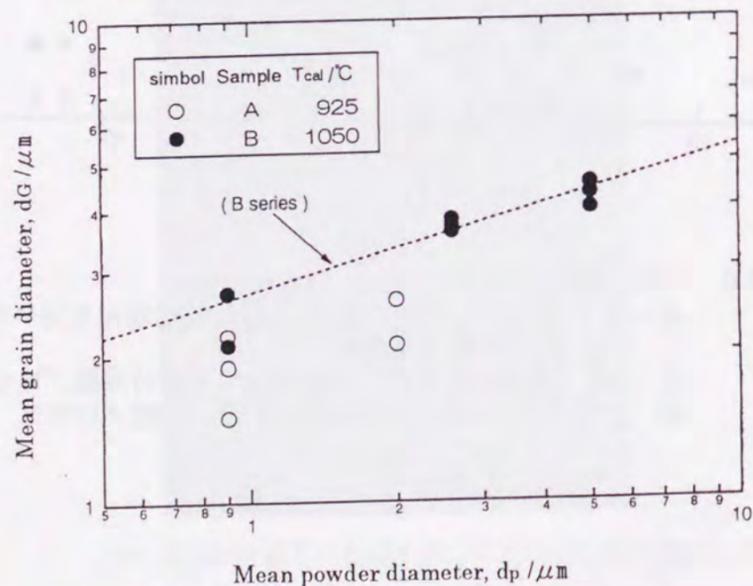


Fig. 6-8 予備合成した211相粉末の平均粒径 d_p とバルク超電導体中の211相結晶粒の平均粒径 d_G との関係

を示している。

Fig. 6-7 に予備合成した 211 相粉末を用いて部分熔融プロセスによって合成した A と B 系列の試料の粒度分布を示す。結晶粒の形はすべての試料で似通っていた。バルク体中の 211 相の平均粒径 d_G と予備合成した 211 相粉末の平均粒径 d_p との関係を Fig. 6-8 に示す。A 系列試料の結晶粒径は B 系列よりも小さく、幅広く変化した。B 系列での 211 相の結晶粒径は予備合成した 211 相粉末の粒径の増加に伴って増大した。予備合成した 211 相粉末の粉碎による粒径の微小化および低温での仮焼はともにバルク体中に 211 相が微細で均質に分散した構造を得るのに有効であった。

6.3.3 磁気特性の測定

すべての試料はほぼ 90K の臨界温度 T_c を示した。プロセスや原料の違いによる T_c の劣化は観察されなかった。しかし磁場中における臨界電流密度は微構造とバルク体作製のプロセスに依存した。Fig. 6-9 は 77K で測定した試料 A-1、C と D の磁化曲線を示している。測定試料の厚み h は 0.28mm であった。試料 A-1 は試料 C と D よりもかなり大きいヒステリシスを示している。A 系列の試料では微細な 211 相結晶粒が均質に分布しているので、この差はおそらく上述の微構造の違いに起因していると考えられる。

A と B 系列の試料の磁気ヒステリシスループの形はバルク体中の 211 相の結晶粒径に依存している (Fig. 6-10)。A 系列の試料は B よりも大きなヒステリシスを示している。B 系列ではヒステリシスの幅は結晶粒径の減少に伴って増加した。対照的に A 系列の試料の結晶粒径は同じ値であり (Fig. 6-7)、粉末の平均粒径 d_p に依存していなかった。しかしながらヒステリシスの幅はそれぞれの試料で変化した。

臨界電流密度 J_c を磁気ヒステリシスループから薄い平板における Bean の臨界状態モデルを用いて見積もった¹⁰⁾。 J_c と同じ磁場の大きさ (H) での磁化の差 ($M^+ - M^-$) の関係は次の式で表される。

$$J_c = 20(M^+ - M^-) / h \quad (6-2)$$

Fig. 6-11 はバルク体中の 211 相結晶粒の単位重量当たりの総有効表面積 S_{wG} と 77K

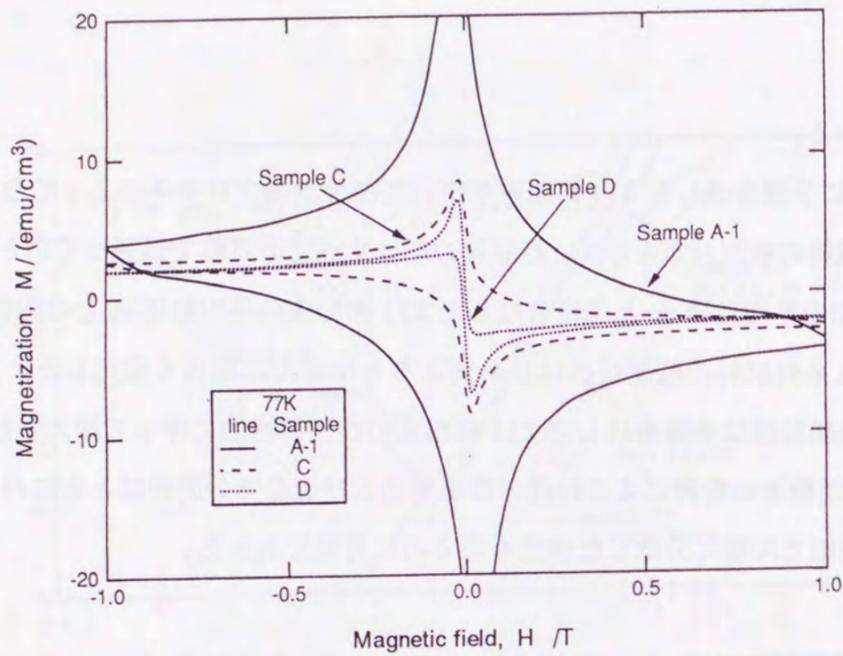


Fig.6-9 バルク超電導体試料の磁気ヒステリシス測定結果
(測定温度77K、試料厚さ $h=0.28\text{mm}$)

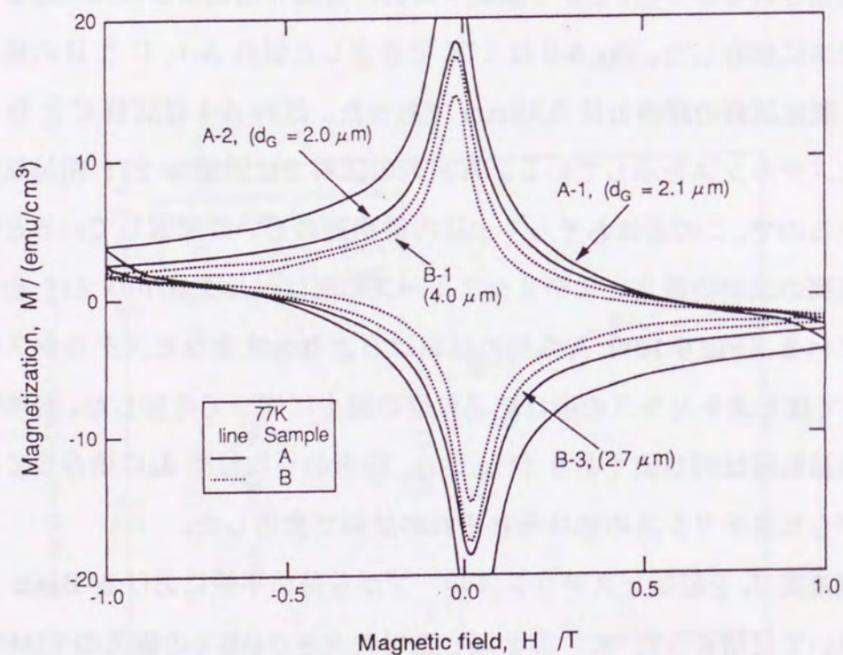


Fig.6-10 バルク超電導体試料の磁気ヒステリシス測定結果
(予備合成した211相粉末を用いた部分溶融プロセス
による試料 (A, B系列)
(測定温度77K、試料厚さ $h=0.28\text{mm}$)

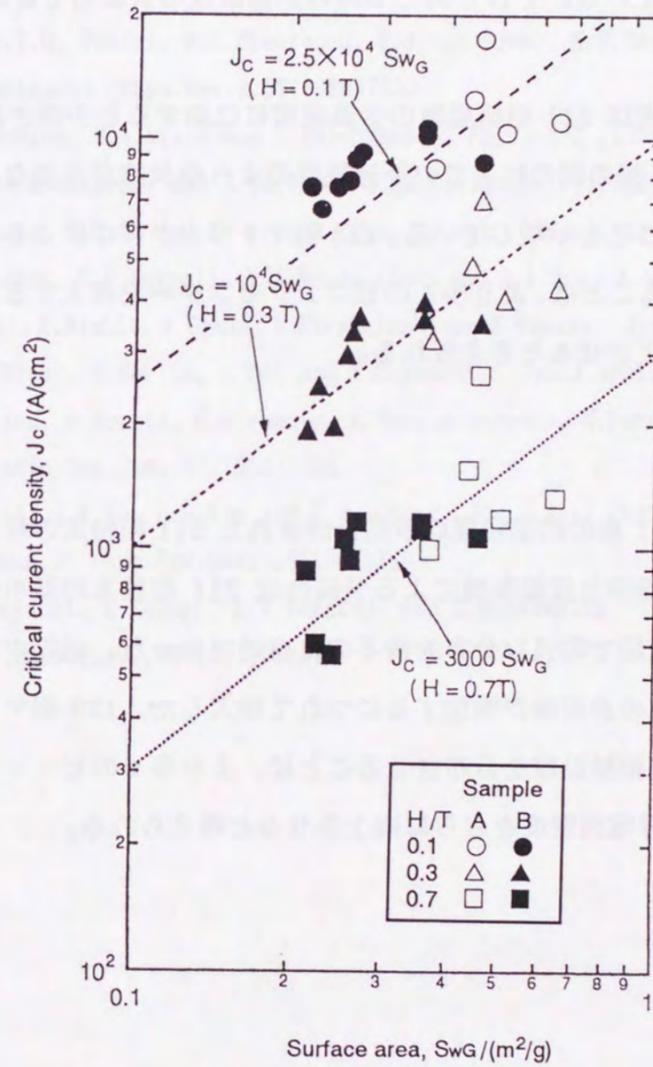


Fig.6-11 バルク超電導体中の211相結晶粒の比表面積(Sw_G)
と臨界電流密度 J_c (測定温度77K)の関係
(印加磁場 0.1, 0.3, 0.7T)

での臨界電流密度との関係を示している。 S_{wG} は Fig6-7 での粒度分布から(6-1)式を用いて計算した。磁場は 0.1、0.3、0.7 T に設定した。臨界電流密度は 211 相結晶粒の表面積増加に伴って増加している。そして J_c と S_{wG} の関係は次の式に当てはめられる。

$$J_c = k S_{wG} \quad (6-3)$$

磁場中での臨界電流密度は 211 相結晶粒の全表面積に比例すると予想されている¹¹⁾。この結果は 211 相と 123 相の間の粒界での不連続性のような欠陥が主要なピンニングセンターとして働いていることを示唆している。123 相マトリックス中により微細で密な 211 相結晶粒を分布させることは、より多くのピンニングセンターを導入することになり、臨界電流密度をさらに向上させると考えられる。

6. 4 結言

バルク超電導体中の 211 相の結晶粒径は予備合成された 211 相粉末の粒径によって制御することができた。粉碎と低温仮焼による予備合成 211 相粉末の微小化は超電導体中の 211 相結晶粒の微細で均質な分布を得るのに有効であった。磁場中での臨界電流密度 J_c は 211 相結晶粒の表面積が増加するにつれて増大した。123 相マトリックス中により微細で密な 211 相結晶粒を分布させることは、より多くのピンニングセンターを導入することになり、臨界電流密度をさらに向上させると考えられる。

文献

- 1) S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sheerwood, R.B. van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott and R.A. Frantnacht : Phys. Rev. B, 37(1988)7850
- 2) P.J. McGinn, M.A. Black and A. Valenzuela : Physica C, 156(1988), 57
- 3) S. Kuhararuarong and J. Taylor : J. Am. Ceram. Soc., 74(1991)1964
- 4) E.-H. Lee, S.O. Oh and S.-Y. Yoon : Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992)1318
- 5) J.-P. Zhou, C.C. Sorrell, A.J. Bouradillon and S.X. Dou : J. Am. Ceram. Soc., 73(1990)2147
- 6) T. Sakai, K. Nishio, N. Ogawa, I. Hirabayashi and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991)246
- 7) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)1189
- 8) K. Sawano, M. Morita, K. Miyamoto, K. Doi, A. Hayashi, M. Murakami and S. Matsuda : J. Ceramic Soc. Jpn., 97(1989)1028
- 9) S.Y. Lee, J.W. Ko, H.D. Kim and H.S. Chung : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991)43
- 10) C.P. Bean, : Phys. Rev. Lett., 8(1962)250
- 11) M. Kobayashi, K. Funaki, K.Y. Yamafuji and T. Matsushita : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991)L1861

第7章 機械的手法と熱処理を組み合わせたプロセスの検討

～YBaCuO 混合粉における熱処理中の機械的攪拌が超電導特性に及ぼす効果～

7.1 緒言

La 系の酸化物超電導体が発見されて以来、世界中で多くの研究が行われている。その結果、新材料の探索と超電導酸化物作製プロセスについての基礎的な研究においては著しい進歩がみられた。

作製技術においては粉末材料を用いた固相反応法が産業規模の大量の材料を生産するのに有用である^{1,2)}。この方法では一般的に乾式プロセスが粉碎または混合の後で乾燥工程が必要となる湿式プロセスよりも簡便である³⁾。

しかしながら、乾式プロセスでさえも十分な固相反応を行うために数回の混合、仮焼の繰り返しを必要とする⁴⁾。これは固相反応が個々の粒子の接触点のみで起こるためである。そのうえ YBaCu 系の酸化物超電導体では超電導相である斜方晶を得るために長時間のアニール（焼結後の熱処理）工程が必要となる。

一つの操作中にいくつかのプロセスを複合させることは生産コストを減らし、高い品質を得ることが可能となるので、酸化物超電導体の作製のためにより簡便なプロセスを開発するのに有用な手法の一つである。この考えはより簡便なプロセスを望まれている他の粉体プロセス技術にも当てはめることができる。

それゆえ、本章では機械的操作と熱処理を合体させた新しいプロセスを検討した。典型的な例として、YBaCu 系の超電導体原料の機械的攪拌と仮焼の工程を検討の対象として選んだ。この複合プロセスには次の様な有用な点が挙げられる。

(1) 電気炉中での原料の攪拌によって粉体層の熱伝導率を固定した粉体層に比べて改善できる。

(2) YBaCuO 超電導体での酸素の吸収による正方晶から斜方晶（超電導）への構造の転移のような固-気反応を促進するのに効果的である。

(3) 激しい攪拌・混合作用がメカノケミカル的な効果を起こし、固相反応を促進する。

従来の報告では^{5,6)}、いくつかの金属酸化物粉末の機械的特性は、温度の上昇によって大きく変化する。これは酸化物超電導体粉末材料が温度上昇によってその機械的性質を変えることを示している。これは熱処理中の混合または攪拌に支配的な効果をもたらす。

そこで第1段階として、温度に対する超電導原料粉末粉体層の機械的挙動の変化を測定し、議論した。さらに熱処理中の攪拌の超電導特性への効果を実験的に評価した。

7.2 実験

7.2.1 粉体の調製

Fig.7-1 に粉体層の攪拌・熱処理に用いた透明加熱混合装置を図示した。この装置を「高温転動ミル（ダイナミックヒートプロセッサ）」と呼ぶことにする。石英ガラスチューブが「ゴールドファーネス」と呼ばれる電気炉に囲まれている。この電気炉は温度が上昇すると透視可能になる。チューブの回転運動（転動）によって粉体層が攪拌される。チューブの回転速度は 10rpm にした。

粉体試料の物理的特性を Table7-1 に示した。超電導特性における攪拌の効果を混合の効果と区別するために、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 粉末をダイナミックヒートプロセッサに投入する前に十分に混合した。この混合は全容量 0.85 l のポットミルを用い、直径 11mm のナイロン製ボールを全容量に対して 23vol% の充填比率で投入して行った。Y:Ba:Cu の原子比は 1:2:3 とした。秤量の後、4hr 混合し、混合粉末を 50g ダイナミックヒートプロセッサに投入した。空気はシリカゲルを充填したカラムを通し、0.2l/min の流速で導入した。

仮焼の温度パターンは Fig.7-2 に示すように決定した。温度 T_s は仮焼温度を下げる過程で粉体層の回転を開始した温度を示す。この T_s を超電導特性への攪拌の効果をみるパラメータとして変化させた。400°Cでのアニール時間を 1hr と 10hr に設定した。

7.2.2 混合粉末の機械的特性の測定

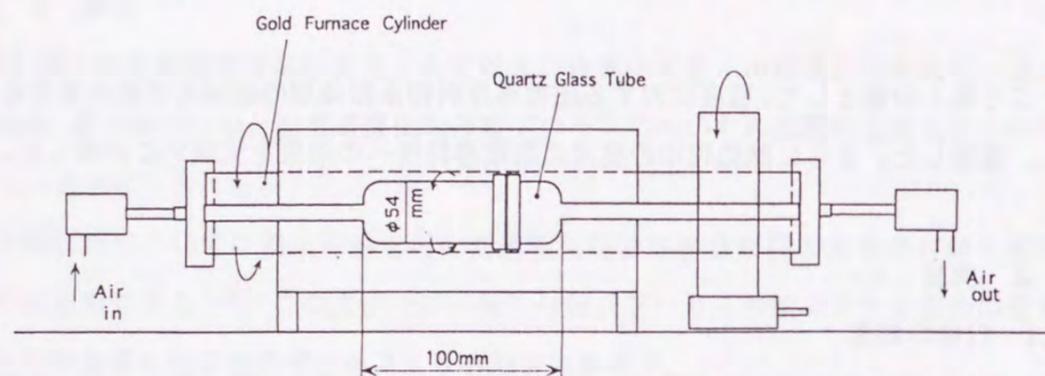


Fig.7-1 「ダイナミックヒートプロセッサ」の概略図

Table 7-1 粉体試料の物性

Powder materials	d_{p50} / μm	ρ_p / (kg/m^3)
Y_2O_3	3.6	4.8×10^3
BaCO_3	1.3	4.4×10^3
CuO	2.5	6.4×10^3

温度上昇下での粉体層の機械的特性を機械的攪拌が効果的になる温度域をみるために分析した。チューブ内での粉体層の挙動は周期的に変化したので、2種類の動的安息角が得られた。通常の安息角（粉体を水平な平板に落下させてできる山の稜線と水平線との角度）が静的な状態で測定されるのに対し、これらは運動中に表れる粉体層の付着力および流動性を表わす角度であるので、ここではこれらを動的安息角と呼ぶことにする。Fig.7-3にその定義を示す。 θ_1 は粉体層面と水平線との間の角度の最大値である。他方 θ_2 は最小値で粉体層の動的内部摩擦角を表す。

粉体の挙動をVTRによって記録した。高さ h_1 と h_2 を測定し、 θ_1 と θ_2 を算出した。高さの測定はチューブ軸に沿って4つの点で行い、平均値を使用した。

7.2.3 超電導特性の測定

Fig.7-2の温度パターンで熱処理された粉末材料の結晶構造と磁化率を調べた。結晶構造をX線回折とリートベルト解析によって同定した。磁化率はハートションプリッジ法によって測定した。粉末を0.4g採取し、乳鉢にて分散した後、CHINO製の測定器F-800に設置した。試料の冷却速度は0.5K/minに設定し、温度による磁化率の変化を測定した。

7.3 結果と考察

7.3.1 温度による混合粉末の機械的特性の変化

Fig.7-4は温度による動的安息角 θ_1 、 θ_2 の変化を示している。ともに400°C以下ではわずかな変化しかないが、400°Cでは大きな変化が始まる。この領域では温度上昇に伴い、 θ_1 は増加し、 θ_2 は減少する。

600°C以上でのビデオによる分析から、 θ_1 と θ_2 はまだ変化し続けている。 θ_1 から θ_2 への遷移域では粉体はチューブの内面に沿って滑っている。この現象はこの領域で粉体間に強い付着力が起こっていることを意味している。この付着力は温度上昇によって増加している。Fig.7-4からこのような現象はほぼ400°Cから徐々に生じていると考

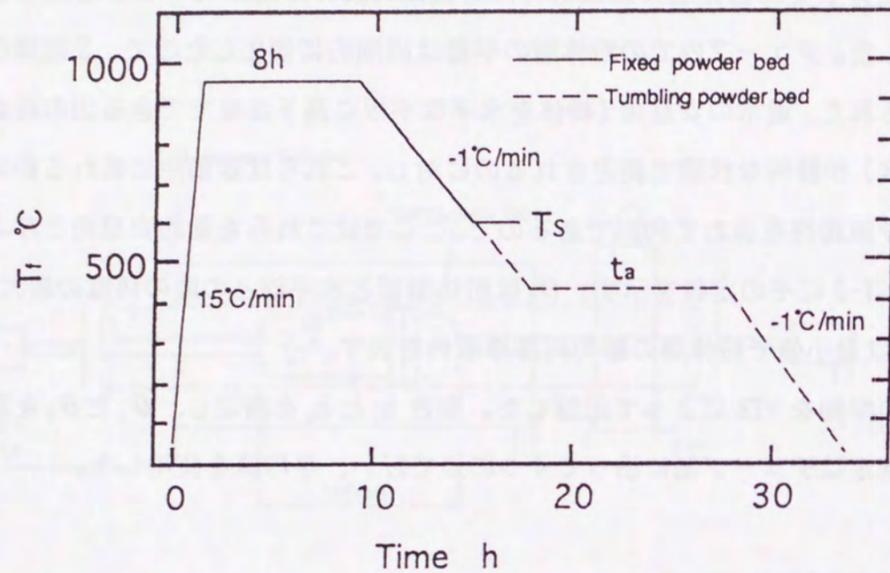


Fig.7-2 仮焼工程の温度パターン

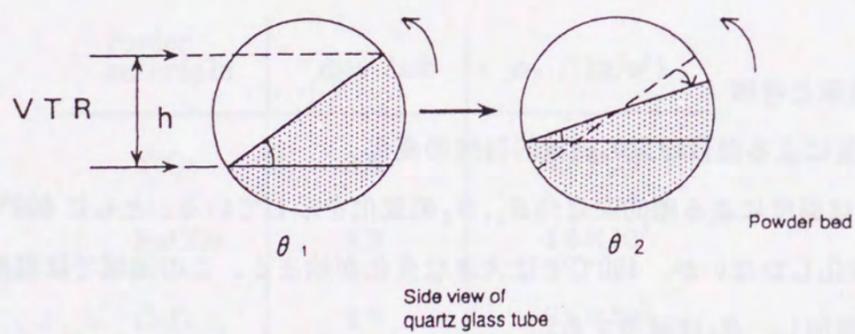


Fig.7-3 動的安息角の測定

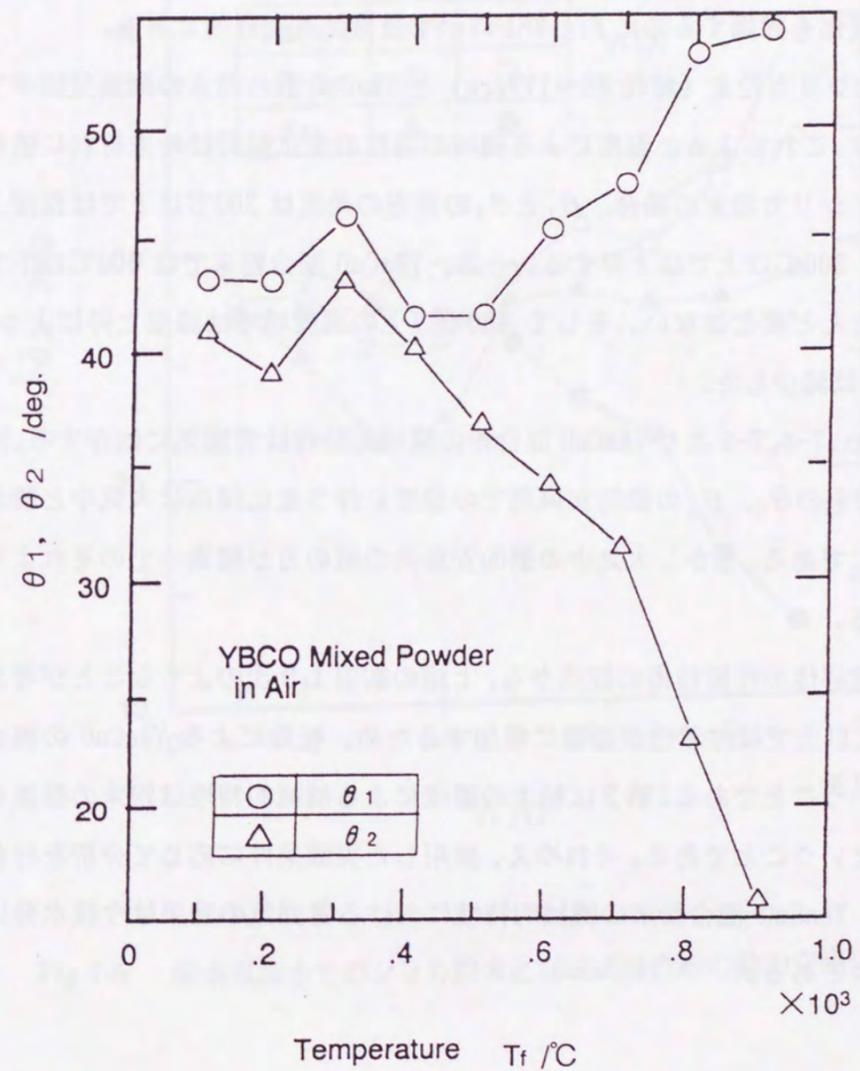


Fig.7-4 動的安息角 θ_1, θ_2 の温度による変化

えられる。

一方、混合粉末の DTA 分析では BaCO_3 での γ から β への相転移が起こる約 810°C 以下ではピークは検出されていない。このように化学的分析では検出されない温度による機械的特性の変化を評価するのに Fig.7-1 に示す装置は大変有効である。

Fig.7-5 はシリカ粉末 (粒径 $88\sim 177\mu\text{m}$) と YBaCuO 混合粉末の酸素気流中での動的安息角を示す。これによると温度による機械的特性の変化傾向は粉末材料に依存することが分かる。シリカ粉末の場合、 θ_1 と θ_2 の両方の角度は 300°C 以下では温度上昇に伴って減少し、 300°C 以上では上昇する。一方、YBaCuO 混合粉末では 400°C 以下では両方の角度にほとんど変化はない。そして 400°C 以上の温度域では温度上昇によって θ_1 は上昇し、 θ_2 は減少した。

さらに Figs.7-4、7-5 より YBaCuO 混合粉の機械的特性は雰囲気依存する。Figs.7-4、7-5 は混合粉末の θ_1 、 θ_2 の動的安息角での温度に伴う変化傾向は大気中と酸素中ではほとんど同じである。しかし大気中の動的安息角の値の方が酸素中でのそれよりも大きくなっている。

酸化物超電導体の作製技術の観点から、上述の結果より次のようなことが考えられる。第1は 400°C 以上では付着性が急激に増加するため、転動による YBaCuO の機械的攪拌は難しいということである。第2は粉末の温度による機械的特性は粉末の種類や雰囲気に依存するということである。それゆえ、使用した実験条件に応じて分析を行わなければならない。YBaCuO 混合粉末の機械的特性における雰囲気の効果は今後水分についても検討すべきである。

7.3.2 超電導特性における機械的攪拌の効果

Fig.7-6 は仮焼温度下降時に 600°C から攪拌を行った、仮焼粉末の X 線回折パターンである。この粉末は少しの未反応部分を除いて斜方晶の結晶構造を持っている。

Fig.7-7 は機械的攪拌による仮焼粉末の磁化率の変化を示す。アニールは 400°C で 10hr 行った。攪拌の開始温度は 7.3.1 で検討した機械的特性から 600°C に設定した。

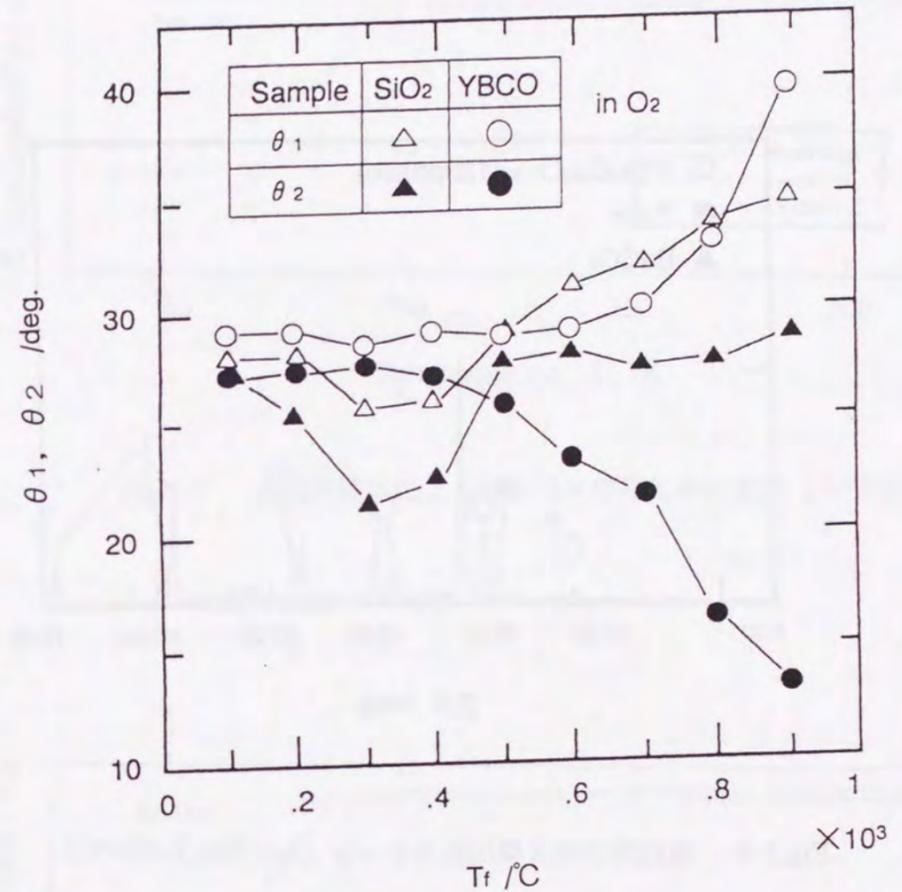


Fig.7-5 酸素気流中でのシリカ粉末とYBaCuO混合粉の動的安息角

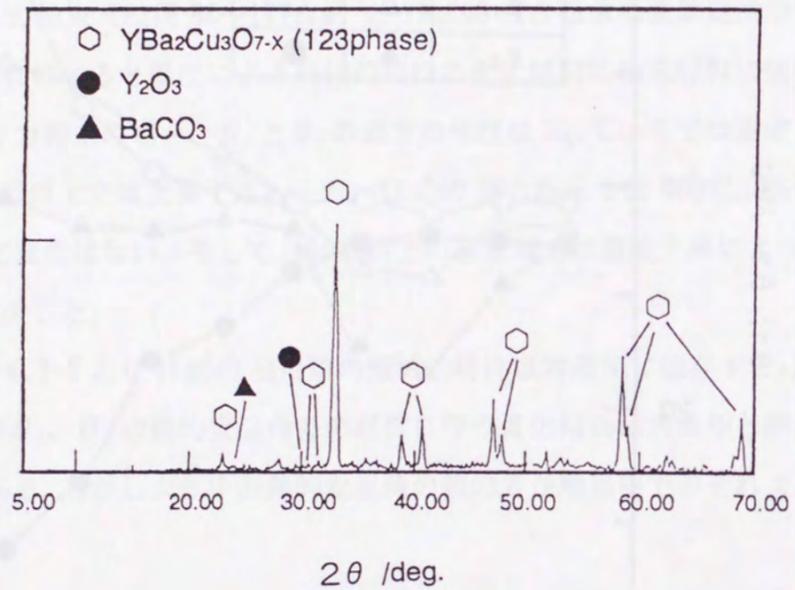


Fig.7-6 仮焼粉末のX線回折パターン ($t_a=10\text{hr}$, $T_s=600^\circ\text{C}$)

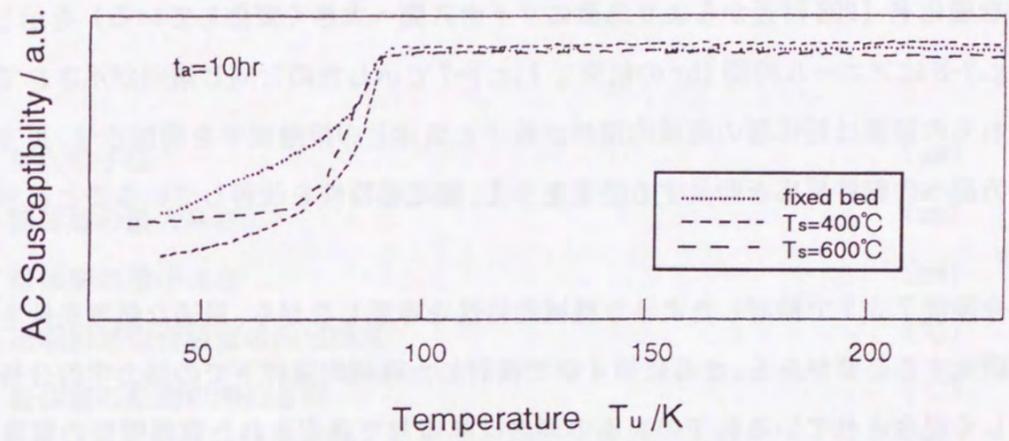


Fig.7-7 機械的攪拌による仮焼粉末の磁化率の変化 ($t_a=10\text{hr}$)

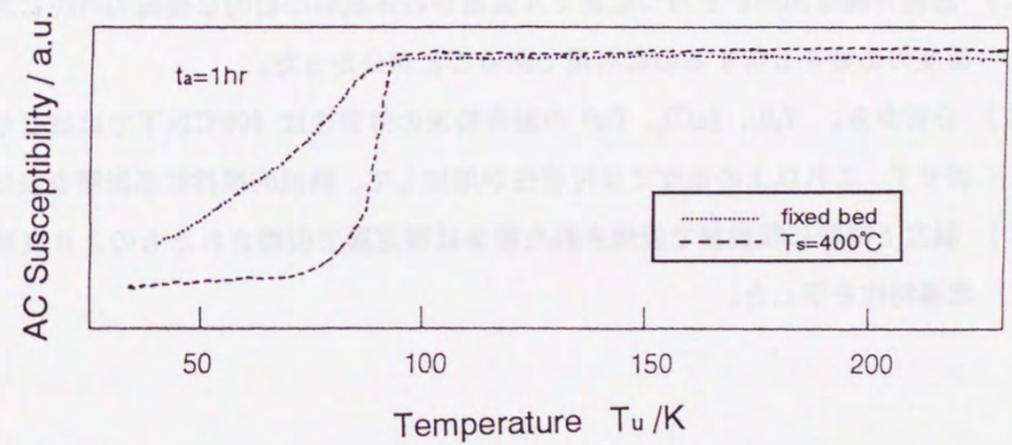


Fig.7-8 機械的攪拌による仮焼粉末の磁化率の変化 ($t_a=1\text{hr}$)

温度下降段階において転動層で仮焼された粉末は、固定層で仮焼されたものよりも良好な磁化率（90K付近からより急激にマイナス側へ大きく変化している）を示した。Fig.7-8はアニール時間1hrの結果でFig.7-7で示したのと同じ傾向が示されている。これらの結果は粉体層の機械的攪拌が粒子と気体との接触確率を増加させ、正方晶から斜方晶への転移反応を助長する効果を与え、超電導特性を改善していることを示している。

今後は7.3.1で検討したような機械的特性を考慮しながら、最適な処理条件を実験的に研究する必要がある。さらに第4章で検討した機械的攪拌下での熱力学的分析では、激しく混合されている粒子の表面の温度は熱電対で測定された容器壁面の温度よりも一桁大きいという結果が得られている。このことは容器温度が固相反応に十分な温度に至らなくても、激しい機械的攪拌が固相反応を促進する可能性があることを意味している。このことも今後検討すべきである。

7.4 結言

- (1) 透視可能な加熱炉を持つ転動ミル装置が粉体試料の動的な機械的特性における温度の影響を分析するのに有用であることが分かった。
- (2) 分析から、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO の混合粉末の付着性は400°C以下ではほとんど増加せず、これ以上の温度では付着性が増加して、機械的攪拌に悪影響を及ぼす。
- (3) 温度下降時に転動層で仮焼された粉末は固定層で仮焼されたものより良好な超電導特性を示した。

記号

d_{p50} :	平均粒子径	(μm)
h_1 :	粉体層の最大高さ	(mm)
h_2 :	粉体層の最小高さ	(mm)
T_f :	透明加熱混合装置の設定温度	($^{\circ}\text{C}$)
T_s :	粉体層の転動の開始温度	($^{\circ}\text{C}$)
T_0 :	磁化率測定時の設定温度	(K)
t_a :	400°Cでのアニール処理時間	(hr)
θ :	プラグ角	(deg)
θ_1 :	h_1 から計算した動的安息角の最大値	(deg)
θ_2 :	h_2 から計算した動的安息角の最小値	(deg)

文献

- 1) 内藤牧男、吉川雅浩、四谷 任：粉体および粉末冶金, 37(1990)131
- 2) M.Naito and M.Yoshikawa : KONA, 7(1989), 119
- 3) 横山豊和、吉田宜史、近藤 光、内藤牧男、吉川雅浩、神谷秀博、神保元二：
粉体工学会誌, 28(1991), 501
- 4) 横山豊和、近藤 光、内藤牧男、吉川雅浩、神谷秀博、神保元二：
日本セラミックス協会学術論文誌, 98(1990), 1097
- 5) 西野 操、荒川正文、水渡英二：材料, 18(1969), 535
- 6) G.Jimbo and R.Yamazaki : European Symposium Particle Technology 1980, Amsterdam,
June 3-5, (1980) preprint, 1064

第8章 結論

本研究では、粉体の粒子複合化処理および従来の粉体処理プロセスに新手法を加えたプロセスを用いて 材料性能向上および新材料開発のための 新たな手段を確立することを目的として、いくつかの手法を試み、その有効性を検討した。

特に、粉体を高機能化する新しい手法として注目されながらも、その応用方法が十分に確立されていなかった「粒子複合化」技術に重点を置き、実装置の一つである「メカノフュージョンシステム」を実験装置として用いて、その基礎的作用の解明からその結果を踏まえた材料開発への応用までを検討した。まだ一例のみであるが、一つの材料開発パターンを示すことができた。

また、粉体処理の改良を「複合化」に限定せず、粒子の粒径制御による材料組織の制御、混合粉碎と熱処理の複合プロセスの2つの新手法を検討に加えた。

前章までに、本研究において検討したそれぞれの結果を述べたが、ここではその内容を総括して述べる。

第1章 序論

本研究で取り上げた材料開発における粉体処理について、この分野での研究の背景を概説し、本研究の目的について論じた。

第2章 機械的粒子複合化法における装置と従来の研究

本研究における中心的な検討課題である「粒子複合化」について従来の研究および本研究での実験に用いた粒子複合化装置「メカノフュージョンシステム」について、これまでに明らかになっている内容をまとめ、本研究で検討すべき課題を述べた。

第3章 機械的粒子複合化過程の解析

粒子複合化の技術を材料開発に応用するためには、まず、粒子複合化のメカニズムお

よび処理条件と複合化現象との関係を解明しておく必要があった。そのため、圧縮せん断ミル式の粒子複合化装置「メカノフュージョンシステム」を用いて基礎的実験を行い、上述の現象の解明を行った。

第1節では、まず被覆型複合粒子のモデル的な組み合わせとして、主に母粒子にガラスビーズ、子粒子に超微粒状二酸化チタンを用い、実験的検討により粒子複合化が進行していく過程のメカニズムについて解析を行った。複合化の進行度の評価法として湿式ふるいによって子粒子の結合率を求める手法、BET比表面積測定、SEM観察を行い、検討した結果、粒子複合化過程は第1段階の母粒子表面への微粒子層の堆積過程と、それに続く第2段階の母粒子表面における微粒子層の圧密過程という2つのプロセスに整理できることを明らかにした。また、処理時間の経過とともにBET比表面積の測定値が低下する現象が母粒子表面での微粒子層の圧密化によるものであることを、SEM観察および湿式ふるいによる結合率測定の結果により裏付けた。このBET値を複合化度の指標として用いて、多数の条件での複合化実験の結果をまとめると、複合化の進行度は装置設定や運転条件が変わっても、粉体単位重量当たりに加えるエネルギーによって整理することができるが示めされた。

第2節では、複合化進行過程に影響を及ぼす因子の一つとして母粒子径の影響をみるため、前節と同様にガラスビーズ(母粒子)一超微粒状二酸化チタン(子粒子)の系で実験した。その結果、処理容器回転数をある限界回転数以下にした場合は、処理時間が増す毎に子粒子の母粒子表面への複合化が進行していくが、ある限界回転数を越えた容器回転数で処理を行った場合は、初期には一旦複合化がはじまるものの、ある時間より子粒子の母粒子表面からの剥離が生じた。そしてこの限界回転数と母粒子径とは反比例の関係にあることが分かった。

第3節では、母粒子の条件因子の一つとして材質の影響に着目し、前節での母粒子がガラスビーズであったのに対し、軟質のポリエチレンに変えて実験した。その結果、母粒子の材質が変わっても、前節と同様の剥離現象が起こることが分かった。またこのような剥離現象を避けながら、複合化速度を向上させる方法として、初期に限界回転数以下

上の高速回転で剥離が起きる直前の時間まで処理し、その後限界回転数以下に回転数を下げて引き続き運転する方法が有効であることを示した。

第4章 機械的攪拌下における粒子表面での熱力学的現象の解析

本章ではメカノフュージョンシステムによる機械的攪拌下における粉末粒子表面での熱的現象解明のため、熱力学的な立場からこれまでにない温度評価法を検討した。

その評価法は、金属表面の酸化皮膜が真空中で還元される反応を利用したものであり、特に金属粒子にカーボンを微量添加して処理を行い、酸化皮膜がカーボンと反応してCOガスとして脱離する現象が有効に利用された。

金属粒子の種類およびカーボンの添加、無添加など、いくつかの条件でメカノフュージョン処理を行い、酸化皮膜の減少が起こったか否かで、その温度範囲を特定することができた。

結果を総合評価することにより、粒子表面の温度は、この実験に用いたAM-20FV(容器内径200mm)では処理時の負荷動力が1.6kWの時は1700K付近と予測され、0.6kWの時は900K以上1700K以下、0.3kWの時は600K前後以下と温度範囲が特定することができた。

このように、機械的攪拌下における粉末粒子界面の温度を熱力学的に評価可能であることが示された。現時点で特定できている温度範囲はまだ広く、十分でないが、今後真空度や粉末の種類を変えて測定することにより、さらに精度良く温度を評価することが可能である。

また、金属粉末表面の酸化皮膜を減圧下において微量のCを添加し、メカノフュージョン処理することによって除去可能であることが確認できた。将来的には、メカノフュージョン処理技術を単なる形態的な複合化のみならず、このような熱力学的作用を利用した高度な粉体処理へ応用することも検討していきたいと考える。

第5章 機械的粒子複合化の材料特性への効果

～ニッケル-アルミナ複合粒子の作製とその材料特性の評価～

前章までのメカノフュージョンシステムによる粒子複合化の基礎的研究による知見をもとに、粒子複合化処理によって実際に材料特性を大きく変化させ、新しい機能を持った材料を作製できることを示すため、その一つの例として、金属ニッケル母粒子表面にアルミナ微粒子を複合化させ、成形・焼結することによって、磁性を持ちながら、電氣的に絶縁性を持つ機能材料の作製を試みた。

ニッケル-アルミナ複合粒子を真空下でのメカノフュージョン処理によって作製し、冷間プレス成形、無加圧焼結によって焼結体を作製した。アルミナ配合率 14mass%の複合粒子を単独で成形・焼結した場合は焼結体の絶縁性が不十分であり、機械的強度も弱い状態であったが、複合粒子に少量のアルミナ微粒子を追加混合して、その混合粉体を成形・焼結することにより、絶縁性、機械的強度ともに大きく改善することができた。一方、単にニッケルとアルミナの混合しただけの混合粉では同じアルミナ配合率であっても、焼結前の成形の時点で既に導電性を示しており、粒子複合化を行った試料との違いは明らかであった。

この結果により、粒子複合化の処理により、材料に新たな機能を与えることがきる一例を示すことができた。

第6章 粒径制御を伴う精密混合プロセスの検討

～ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導特性に及ぼす Y_2BaCuO_5 粒子径の効果～

従来からある基本的な粉体プロセスである精密混合において、混合前の粒子径を制御して最終の合成品の構造を制御し、材料特性に反映させることを検討した。

具体的な材料への応用としてイットリウム系酸化物超電導体のピンニングセンタ導入による臨界電流密度 J_c の向上を取り上げた。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123 相) バルク超電導体中の Y_2BaCuO_5 (211 相) の結晶粒径は予備合成された 211 相粉末の粒径によって制御することができた。粉碎と低温仮焼による予備

合成 211 相粉末の微小化は超電導体中の 211 相結晶粒の微細で均質な分布を得るのに有効であった。磁場中での臨界電流密度 J_c は 211 相結晶粒の表面積が増加するにつれて増大した。123 相マトリクス中により微細で密な 211 相結晶粒を分布させることは、より多くのピンニングセンタを導入することになり、臨界電流密度をさらに向上させると考えられた。

第7章 機械的手法と熱処理を組み合わせたプロセスの検討

～ YBaCuO 混合粉における熱処理中の機械的攪拌が超電導特性に及ぼす効果～

材料製造プロセスでは一般に粉体処理と熱処理の過程は分離しているが、本章では粉体処理と熱処理を同時に行う新しいプロセスとその効果について検討した。焼成温度下で粉体の攪拌ができる高温転動ミル(ダイナミックヒートプロセッサ)を試作し、酸化物超電導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の合成過程への効果を検討した。

結果として、 400°C 以上では YBaCuO の混合粉末の付着が急激に増加するため、転動による機械的攪拌は困難であることが分かった。しかし、仮焼温度下降時に 600°C 以降 400°C で 10hr アニール処理する間攪拌を行うことによって、正方晶から超電導相である斜方晶への転移が良好に行われ、固定層で仮焼された粉末よりも良好な超電導特性を示した。これは正方晶から斜方晶への転移に必要な酸素との接触が攪拌によって促進されたためと考えられる。

このように固体を気体に接触させる必要がある場合には、熱処理中の攪拌が有効に利用できることが示された。

以上、粉体の粒子複合化処理を中心として材料の性能向上や新材料開発のための新しい粉体処理プロセスを検討した結果を記した。今後これらの手法は、実際の新材料開発の有力な手段となると期待される。

これをもって本論文の終わりとする。

謝 辞

本研究を遂行し、博士論文としてまとめ上げるにあたりまして、大阪大学接合科学研究所・野城 清教授に懇切な御指導と御鞭撻を賜りました。衷心より感謝を申し述べます。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学大学院工学研究科マテリアル工学専攻斎藤好弘教授、永井 宏教授には数々の有益な御教示をいただきました。厚く御礼申し上げます。

本論文の各章にあたるそれぞれの研究においては非常にたくさんの方々の御助力をいただきました。特に内藤牧男博士（現ファインセラミックセンター）、横山豊和博士（ホソカワミクロン（株）粉体工学研究所長）には多年にわたり、手厚い御指導と御激励をいただき深く感謝申し上げます。また、神保元二名古屋大学名誉教授（現中部パウテックプラザ研究所所長）、神谷秀博博士（現東京農工大学助教授）、山崎量平博士（現名古屋大学助教授）にも名古屋大学在学時から今日に至るまで種々の御助言と御激励をいただきました。また当時の名古屋大学工学部化学工学科神保研究室、超電導工学研究所名古屋研究室の皆様にも大変お世話になりました。

大阪大学産業科学研究所・新原皓一教授、宮城工業高等専門学校・丹野浩一教授、北海道立工業技術センター・加賀 寿博士には本研究を進める過程で大変貴重な御助言をいただきました。

大阪大学に在学しましたこの3年間におきましては、接合科学研究所野城研究室の皆様にな数々の御協力をいただきました。

これらの方々に心より御礼申し上げます。

最後に、私に研究の場を与えていただき、なおかつ社会人ドクターとして大学への留学の機会を与えていただきましたホソカワミクロン株式会社と同社の皆様にな心から謝意を表します。

本研究に関係した発表論文

- (1) 題目 : “機械的手法による粒子複合化過程の解析”
掲載誌 : 粉体工学会誌, 29(1992),434-439
共著者 : 内藤牧男、吉川雅浩、田中俊成
- (2) 題目 : “機械的粒子複合化過程に及ぼす操作条件ならびに粒径の影響”
掲載誌 : 粉体工学会誌, 30(1993),32-37
共著者 : 内藤牧男、吉川雅浩、横山豊和
- (3) 題目 : “機械的粒子複合化に及ぼす操作条件の検討”
掲載誌 : 粉体工学会誌, 31(1994),490-492
共著者 : 内藤牧男、横山豊和
- (4) 題目 : “Effect of Y_2BaCuO_5 particle size on the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor”
掲載誌 : Advanced Powder Technology, 5(1994),349-351
共著者 : 神谷秀博、横山豊和、内藤牧男、神保元二、長屋重夫、宮島正道、平林 泉
- (5) 題目 : “Effect of mechanical stirring of YBaCuO mixed powder during heat treatment on superconductive properties”
掲載誌 : Advanced Powder Technology, 6(1995),103-110
共著者 : 内藤牧男、横山豊和、神谷秀博、岩原利男、小林昌幸
- (6) 題目 : “機械的攪拌下における粉末粒子界面の温度評価法”
掲載誌 : 粉体および粉末冶金, 43(1996),396-401
共著者 : 野城 清、内藤牧男、中平 敦、新原皓一、横山豊和
- (7) 題目 : “メカノフュージョン法による $Ni-Al_2O_3$ 複合粒子の作製とその焼結体の特性”
掲載誌 : 高温学会誌 (投稿中)
共著者 : 横山豊和、野城 清

