

真空メカノフュージョンによる複合粉の生成に対する 力学的因子の影響

加賀 寿, 田谷嘉浩

Influence of Dynamic Factors on Formation of Composite Particles by Vacuum Mechanofusion Process

Hisashi Kaga, Yoshihiro Taya

要 旨

10⁻²Paオーダで稼働可能なメカノフュージョン装置を開発した。この開発装置を用いて核粒子Al₂O₃、付着粒子Cuの複合化におよぼすメカノフュージョンの力学的因子について調べた。その結果、ケーシングの回転速度が大きいほど、インナーピースとケーシングとの間隔が小さいほど複合化が促進される。粉末装入量については、最も複合化が促進される最適装入量が存在する。Cu粒子径が小さいほど複合化が促進されることなどが明らかとなった。

1. 緒 言

航空・宇宙・化学・機械等のほとんどの産業分野において複合・高機能材料が求められ、これら新素材の作製に複合粉が用いられることが多い。このような背景から、粉末複合化に関する研究も活発化している。この複合化プロセスには種々の方法があるが、メカノケミカル反応を応用したメカノフュージョン法は、前述の新素材としての用途以外にも、磁気特性、誘電特性、触媒特性等表面のメカノケミカル反応による新たな特性の創製の期待も大きい¹⁻³⁾。

筆者等は稼働中に高真空保持が可能な真空メカノフュージョン装置を開発した⁴⁾。この装置を用い核粒子Cu、付着粒子Al₂O₃の真空メカノフュージョンに関する研究を行い、粉末の複合化に対し、真空の効果がいかに大きいことを明らかにした⁵⁾。

メカノフュージョンにおいて回転するケーシングとインナーピース間での粉体への力学的作用により

複合化が起こるとされている。しかし、これら力学的因子と複合化との関係について、系統的な実験はほとんど行われていない。本報では、前報⁵⁾とは逆の核粒子Al₂O₃、付着粒子Cuについて真空メカノフュージョン試験を行い、メカノフュージョン中の力学的因子と複合化挙動との関連について検討した。力学的因子として回転速度・粉末装入量・インナーピースとケーシング間の間隔ならびにCu粒子径を取り上げた。さらに、これら複合化挙動を先の付着粒子Al₂O₃の結果と対比し、検討を加えた。

2. 実験方法

試験に用いたメカノフュージョン装置は前報で述べたように粉末装入最大量150ccで、回転するケーシングと、インナーピース、スクレーパ等からなる。ケーシング内は10⁻²Paオーダの圧力で稼働可能であり、メカノフュージョン中の温度はインナーピース

の粉体と接する表面より5mm深さ位置の熱電対により連続的に計測した。(以下インナーピース温度と記す)

試験に用いた粉末は核粒子として平均粒径45 μ mの(株)マイクロン社製球形Al₂O₃粉, 付着粒子として平均粒径0.2 μ mの住友金属鉱山(株)製Cu粉である。これら粉末の外観は写真1に示すとおりである。

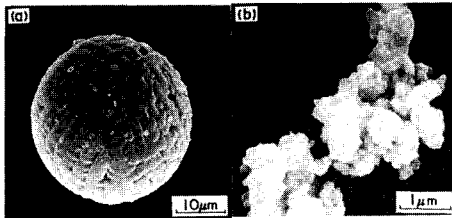


写真1. 原料粉のSEM写真 (a)Al₂O₃, (b)Cu

写真1(a)のAl₂O₃は微細な α -Al₂O₃をプラズマ中での加熱により,球形化したものであり,表面に凹凸を有し,微細粉の付着も認められる。このAl₂O₃粉はX線回折の結果,主相は α -Al₂O₃であるが,一部 δ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃が混在する。写真1(b)のCu粒子は,水素還元法により作製された粒状粉である。このCu粉末以外に粒子径の影響について調べるため,0.8, 2.4, 38 μ mのCu粉末も試験に供した。

メカノフュージョンの条件としては,①回転速度:500~1000rpm, ②粉末装入量:25~150g, ③インナーピースとケーシングとの間隔:2.5~6.5mm, ④処理時間:3.6ks, ⑤圧力:5.3 $\times 10^{-2}$ Paとした。核粒子Al₂O₃に対するCuの配合率を10wt%とし,混合粉をケーシング内に装入し,5.3 $\times 10^{-2}$ Paまで真空排気後,メカノフュージョンを行った。

メカノフュージョン後粉末を取り出し,MALVERN社製レーザー回折式MASTERSIZER MS20にて粒度分布を測定した。測定に際し,ヘキサメタリン酸ソーダを分散剤として用い,0.6ks間超音波にて分散させた。Al₂O₃粉とCu粉の粒径差による粒度分布の差異を利用し,メカノフュージョン後検出されたCu粉を未複合化粉として,その体積率を求めた(以下未複合化粉体積率と記す)。島津製作所(株)製フローソーブII2300を用いBET一点法により比表面積を求め,複合化の促進度合を評価するとともに,前述の粒度分布測定から求めた未複合化体積率との関係につい

て調べた。また,複合化状況を調べるため,複合粒子についてSEM観察を行った。

3. 試験結果および考察

3.1 回転速度の影響

図1にケーシングの回転速度にともなうインナーピース温度および未複合化粉の体積率の変化を示す。

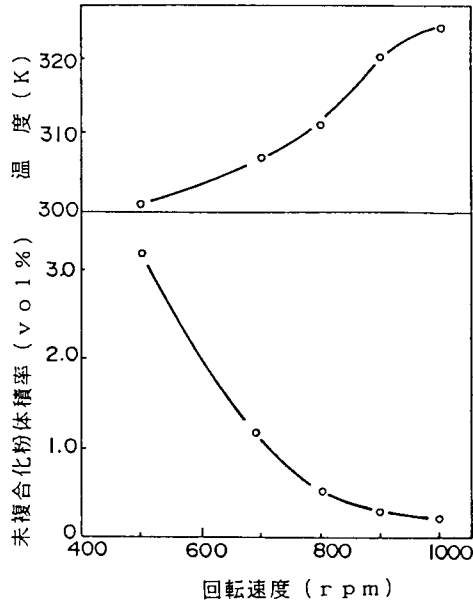


図1. ケーシング回転速度にともなうインナーピース温度および未複合化粉体積率の変化 (10wt%Cu, 5.3 $\times 10^{-2}$ Pa, 3.6ks)

図1はCuの配合率10wt%, 3.6ksメカノフュージョン後の結果である。未複合化粉の体積率は回転速度により異なり,回転速度の上昇とともに未複合化粉の体積率は減少している。また,回転速度の増大にともないインナーピース温度の上昇が認められる。未複合化粉の体積率の減少度合は回転数500~800rpmの間で最も大きく,800rpm以上ではその減少度合は少ない。メカノフュージョン前の未複合化粉の体積率は6.0vol%であり,最も回転数の低い500rpmでも約50%のCuが複合化されている。また,回転数1000rpm以上ではインナーピースとケーシングへのCuの付着が著しく多くなり,メカノフュージョン処理が困難となった。

写真2にケーシングの回転速度にともなう複合粒

子の外観の変化を示す。回転速度500rpm(a)では粒

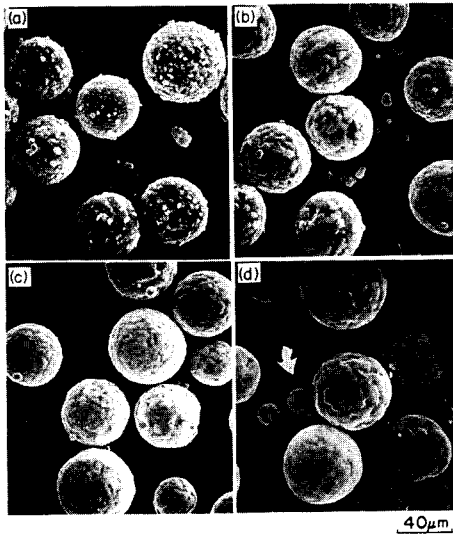


写真2. 複合粒子の外観におよぼすケーシング回転速度の影響
(10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks, 5.3×10^{-2} Pa)

子表面に凸状のCuが付着しているとともに、粒子間に多くの未複合化状態のCuの散在が認められる。回転速度700rpm(b)においても未複合化粉Cuが観察されるが、Cuの被覆面積は多くなっている。これに対し、800rpm(c)および1000rpm(d)では Al_2O_3 の全体がCuにて被覆され、良好な複合化状況を示す。しかし、1000rpm(d)においては写真中の矢印にて示すようにCuの球形化が進み、複合化を阻害しているのがわかる。1000rpmではインナーピースならびにケーシングへの付着が激しく、複合化に消費される以外に過度な力が作用したものと判断される。

回転速度の上昇とともに接線方向ならびに径方向の応力が直線的に増加するとの測定結果がYokoyama等により報告されている⁶⁾。仙名は回転速度の上昇により剪断速度が増加するとしている⁷⁾。このように回転速度は力学的条件と直接関係する因子である。また、丹野等はメカノフュージョン中にインナーピースとケーシング間で粉体に圧縮・回転・摩擦作用が働き、複合化が起こるとしている⁸⁾。回転速度の増大とともに、粉体間の圧縮・剪断応力は増大する。その結果、力を受けた状態で粉体が回転運動を行うため摩擦が大きくなり、温度上昇を来す。回転速

度が大きすぎるとインナーピースとケーシング間で過度な圧縮・剪断応力が発生する。結果として、 Al_2O_3 粒子へのCu粒子の付着の他に、SUS304ステンレス鋼製インナーピースおよびケーシングへのCu粒子の付着を来す。複合化の促進のためには、圧縮・摩擦・回転等の最適条件の組み合わせが存在すると考えられる。その条件の一つに回転速度がある。

写真3に800rpmにて3.6ksメカノフュージョン後の複合粉断面のSEM像ならびにX線イメージ分析結果を示す。外周部全面にわたり、Cu-K α 像が検出

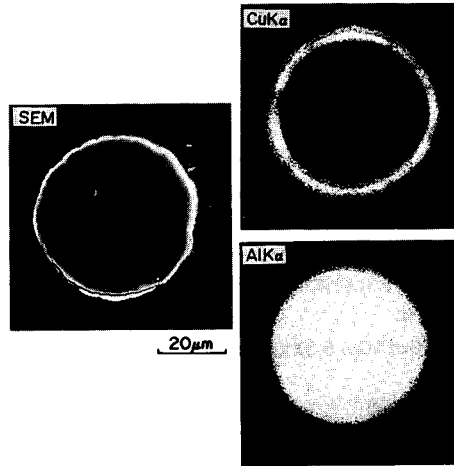


写真3. 複合粒子断面のSEM像およびX線イメージ像
(10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks, 5.3×10^{-2} Pa)

されている。このことから、 Al_2O_3 の粒子上に全面にわたりCuが複合化されていることがわかる。写真3の結果ならびに図1の結果から判断して、複合化が効果的に起る最小回転速度を800rpmと判断し、以後の試験を行った。

3. 2 ケーシングとインナーピースとの間隔

ケーシングとインナーピース間での粉末粒子に作用する力学的条件が重要なことから、ケーシングとインナーピースとの間隔の影響について調べた。この結果を図2に示す。図2はケーシングの回転速度800rpm、粉末装入量100g、メカノフュージョン時間3.6ksの結果である。インナーピースとの間隔が大きくなるにつれて、インナーピース温度の低下と未複合化粉の体積率の増加を来す。インナーピース間隔が3.5~7.5mmの領域で

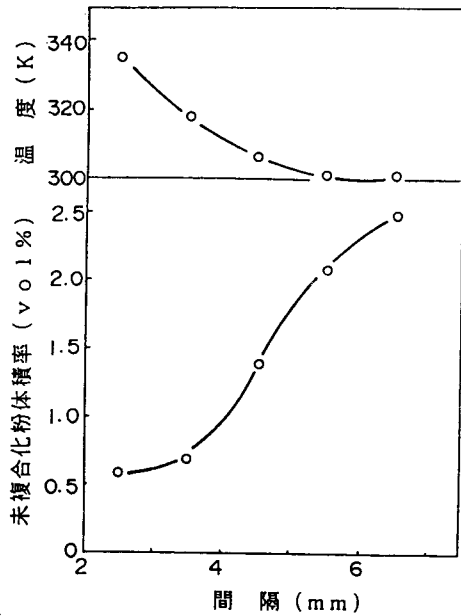


図2. ケーシングとインナーピースとの間隔にともなう未複合化粉体積率ならびにインナーピース温度の変化
(10wt%Cu, 5.3X10⁻²Pa, 3.6ks)

は、この間隔にともなう未複合化粉の体積率の減少割合は大きい。しかし、3.5mm以下の場合においてはインナーピース間隔にともなう未複合化粉の体積率の減少の割合はわずかである。インナーピースとケーシング間の最も間隔の小さい領域にて最大の力学的作用を受けることになる。すなわち、この領域にて粉体のメカノフュージョン中の圧縮・剪断・摩擦などの応力が最大になる。インナーピース間隔が小さいと、この領域に引き込まれる時に粉体に付与される加工量が大きくなる。それゆえ、その加工の割合は粉末装入力により大きく左右される。この粉体の加工量とインナーピース間隔との関係は、ロールのギャップが小さいほど圧下率が大きい粉末圧延におけるロールギャップと圧下率との関係に酷似している。

ケーシングとインナーピースとの間隔にともなう複合化状況について調べた。写真4(a)の間隔2.5mmではCuが均一かつ平滑にAl₂O₃核粒子表面を被覆している。(b)の間隔4.5mmではCuの被覆面積が少なく、この間隔の最も大きい(c)の6.5mmではこの割合が一層

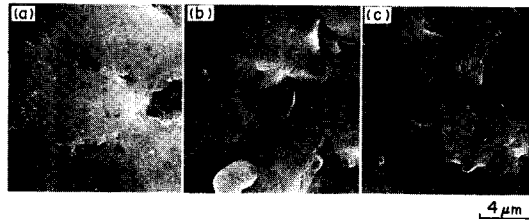


写真4. 複合粒子の表面変化に対するインナーピースとケーシングの間隔の影響
(10wt%Cu, 800rpm, 3.6ks, 5.3X10⁻²Pa)
(a)2.5mm, (b)4.5mm, (c)6.5mm

大きくなり、複合化が起これづらいうまく相を呈している。

図2と写真4の結果より複合化に対するインナーピースとケーシングの間隔の影響としては、次のように考えられる。ケーシングとインナーピースとの間隔が大きいと、複合化に必要な圧縮・回転・摩擦等の力学的作用が不足し、複合化が起これづらいうまく相を呈している。過度にインナーピース間隔を小さくする必要はないが、複合化を促進するには、インナーピース間隔を所定値以下にし、これら力学的条件を充たす必要がある。前述のように複合化促進割合は粉末装入力により異なるが、図2の粉末装入力100gの条件では、インナーピース間隔3.5mm程度が最適と考えられる。

3.3 粉末装入量の影響

粉末装入力とメカノフュージョン時間にともなうインナーピース温度および圧力の変化について調べた。この結果を図3に示す。

メカノフュージョン時間とともに、インナーピース温度は上昇しほぼ一定となる。この温度は粉末装入力が多いほど高温となる。一方、圧力はメカノフュージョン開始とともに急激に上昇するが、その後緩やかに低下し、メカノフュージョン開始時の圧力と同程度またはそれ以下となっている。圧力変化は粉末装入力により異なり、装入力が多いほど粉体からのガス発生量が多く、メカノフュージョンの雰囲気圧力は高くなる。この理由としては、装入力が多くなるとガス放出源が増えることと、力学的作用が大きくなり高温となることなどがあげられる。この放出ガスについて四重極型質量分析計により連続的に

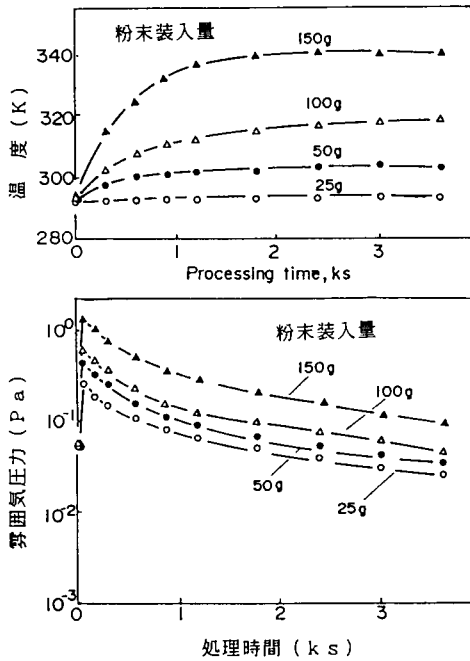


図3. 粉体装入量ならびにメカノフュージョン時間によるインナーピース温度と圧力変化 (10wt%Cu, 5.3×10^{-2} Pa)

分析し、放出ガスが H_2O , CO_2 , H_2 , N_2 , O_2 などであるとの結果を得ている⁹⁾。

図4は粉末装入量にともなう未複合化粉の体積率ならびにBET比表面積の変化を示す。未複合化粉の体積率およびBET比表面積とも粉末装入量に対し、全く同一の傾向を示す。すなわち、粉末装入量が少ない領域では、未複合化粉の体積率およびBET比表面積とも大きく、複合化の促進度合は小さい。粉末装入量が50~100gの間では未複合化粉の体積率およびBET比表面積が最低となり、最も複合化が促進されている。さらに粉末装入量が増加すると、未複合化粉の体積率およびBET比表面積が増加し、複合化が阻害される。

粉末装入量にともなう複合粒子の外観の変化を写真5に示す。粉末装入量25g(a)ではCuの付着度合が少なく核粒子の Al_2O_3 粒子表面が認められる。図4で最も複合化が促進されている領域の粉末装入量50g(b)では、粒子全面にCuの均一な被覆が認められる。粉末装入量150g(c)ではフレーク状のCuが認められ、過度な力が作用し一度接合したCuを剥離させ、結果

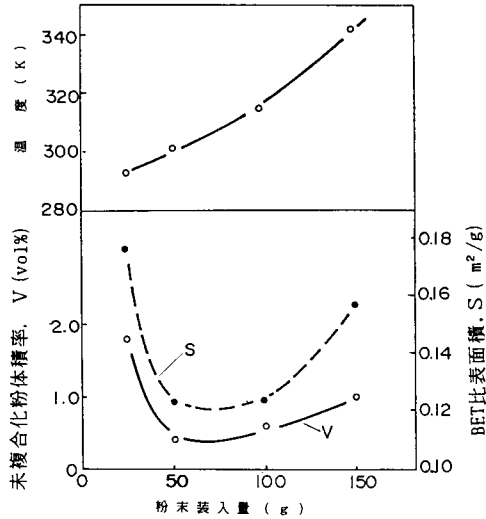


図4. 粉末装入量にともなうインナーピース温度ならびに未複合化粉体積率とBET比表面積の変化 (10wt%Cu, 800rpm)

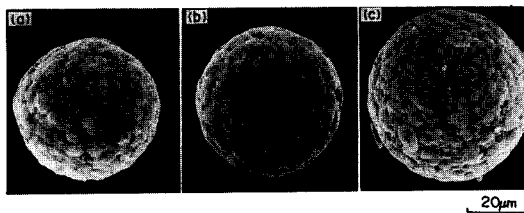


写真5. 粉末装入量による複合粒子観の変化 (10wt%Cu, 800rpm, 5.3×10^{-2} Pa) (a)25g, (b)50g, (c)150g

的に図4での未複合化粉の体積率およびBET比表面積の増加を来したものと考えられる。

また、図4のインナーピース温度の上昇度合は前報⁵⁾の核粒子Cu、付着粒子 Al_2O_3 の場合に比べ大幅に低かった。この原因について次に検討する。力学的な条件と粉末装入量との間で密接な関連性を有することは前述のとおりである。装入重量とかさ密度より体積を算定し、この算定した装入体積をインナーピース温度との関係で整理した。前報⁵⁾の2wt% Al_2O_3 -Cuについても同様に整理し、図5に同時に示した。装入粉末の材質により装入体積の増加にともなうインナーピースの温度の上昇度合が異なり、前報の付着粒子 Al_2O_3 の方が温度上昇の度合が大きい。同じ装

入体積で比較するなら、○印の付着粒子 Al_2O_3 において回転速度700rpmと、●印の付着粒子Cuの本試験に比べ回転速度が低いにもかかわらず、インナーピース温度が高温となっている。

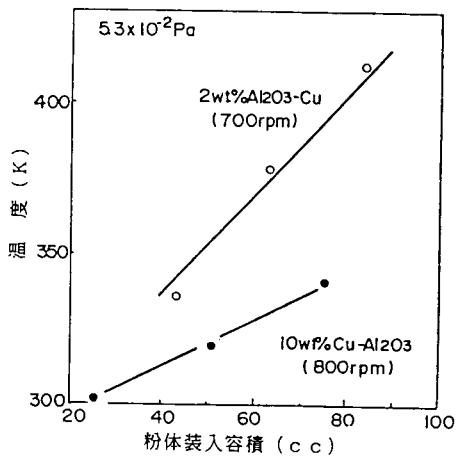


図5. インナーピース温度におよぼす粉末装入量の影響 ($5.3 \times 10^{-2} Pa$, 3.6ks)

この原因について、メカノフュージョン中の付着粒子Cuと Al_2O_3 の変形挙動の相違から検討する。図6 ケースAに示すように、付着粒子が Al_2O_3 のように固い粒子の場合は、核粒子Cuに Al_2O_3 を貫入させつつ回転運動するため、結果的に摩擦面積が大きくなり、大きな摩擦熱を発生させたと推定される。これに対し、付着粒子Cuの場合は、図6 ケースBに示すようにCuの変形と凝着摩耗に近い形で回転エネルギーが消費され、摩擦熱発生が少なく結果的にインナーピース温度の上昇割合が少ない。今後さらにインナーピースの力学的計測とトライボロジー的観点からの詳細な解析を要する。

3.4 粒子径の影響

平均粒子径の異なるCu粉について、メカノフュージョンを行い、その複合化の度合についてBET比表面積により調べた。図7は付着粒子Cuの平均粒子径に対するBET比表面積の変化を示す。図7において○印は10wt%Cu- Al_2O_3 配合後、乳鉢にて混合し、その混合粉について比面積を求めたものである。これに対し、●印は3.6ksメカノフュージョン後の複合粉に

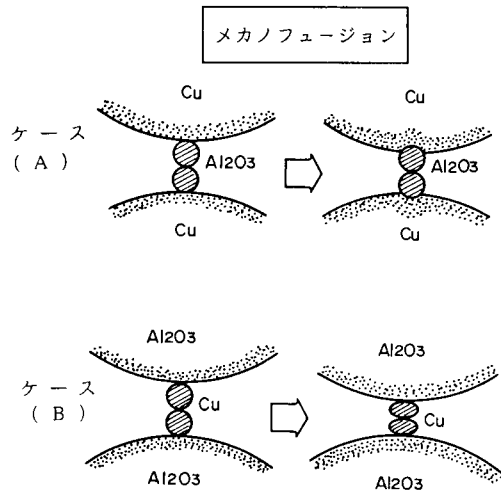


図6. メカノフュージョン中の粒子の挙動模式図
ケース(A) : Al_2O_3 (付着粒子)-Cu(核粒子)
ケース(B) : Cu(付着粒子)- Al_2O_3 (核粒子)

ついでに比表面積の測定結果である。○印と●印との差が実際に複合化により比表面積が減少したことになる。平均粒子径が小さいほどこの差が大きい傾向にあり、複合化が促進されていることを示す。

この平均粒子径の異なるCu付着粒子による複合粉表層のSEM観察結果を写真6に示す。粒子径 $0.8 \mu m$, $2.4 \mu m$ の写真6(a), (b)においては、Cu粒子が核粒子 Al_2O_3 の全面を被覆している。これに対して、粒子径 $38 \mu m$ (c)においては、核粒子 Al_2O_3 表層に局部的にCuが付着しているのみである。(c)の粒子径 $38 \mu m$ は Al_2O_3 核粒子径とほぼ同粒径である。

一般には、メカノフュージョンによる複合化のためには、核粒子と付着粒子の粒径比が10以上必要とされている。写真6(c)において局所的とはいえ、複合化が生じている点で非常に興味深い現象である。この原因としては、メカノフュージョン中に軟らかいCuと硬い核粒子 Al_2O_3 との間で凝着摩耗を起す¹⁰⁾、この過程でCuの一部が付着したと考えられる。

メカノフュージョン中にインナーピースとケーシング間で粉体同志が圧縮・剪断応力を受けつつ、回転・摩擦運動により複合化が促進されると言われている。したがって、付着粒子径が大きいとこの核粒

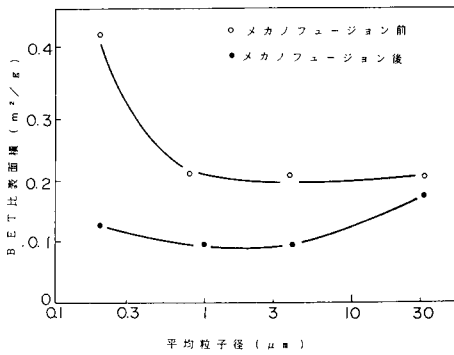


図7. Cu粒子径にともなうBET比表面積の変化
(10wt%Cu, 5.3X10⁻²Pa, 3.6ks)

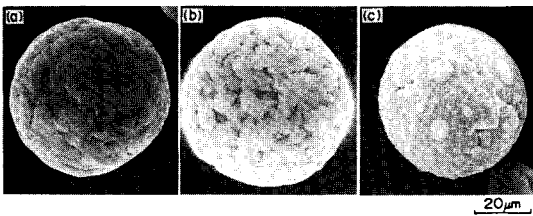


写真6. 複合粉外観におよぼすCu粒子径の影響
(10wt%Cu, 800rpm, 5.3X10⁻²Pa)
(a)0.8μm, (b)2.4μm, (c)38μm

子の周りでの回転運動は難しくなる。それゆえ、粒子径の大きい場合には複合化が起こりづらいと考えられる。また、複合化の難易は単に粒子径のみによらず、付着粒子の機械的特性との対応でも検討する必要がある。本試験に供したCuは製法がそれぞれ異なることから、粒子径に対する本来の傾向をマスキングしている可能性も大きい。今後さらに、粉体自身の相対的な動力学的観点からの考察を要する。

4. 結 言

真空メカノフュージョン装置を用い、核粒子Al₂O₃と付着粒子Cuの複合化に関する試験結果より、以下の知見を得た。

1) ケーシング回転速度が大きいほど、インナーピースとケーシングとの間隔が小さいほど複合化が促

進される。粉末装入量については最も複合化が促進される最適装入量の条件があることが知られた。

装入量の条件があることが知られた。

2) 付着粒子Cuの平均粒子径により複合化の促進度が異なり、粒子径が大きいほど複合化は起こりづらい。

3) 同一容積の粉末装入量でも付着粒子CuとAl₂O₃とではインナーピースの温度上昇の度合いが異なる。付着粒子Al₂O₃の方が、Cuの場合に比べ高温になることが知られた。

謝 辞

本研究の推進にあたり御指導・御助言下さいました室蘭工業大学片山 博教授、濱口由和教授、向井田健一教授、桃野正助教授、ならびに装置開発に御協力いただいた(株)福田技研福田紀二郎社長に心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 化学協会編：粉体工学，第2版，東京，横書店，1987，160.
- 2) 横山藤平：粉碎，No.35，94，(1991)
- 3) Koichi Tanno：Proceedings of Second World Congress PARTICLE TECHNOLOGY, Kyoto, Japan. 461. Sep. 19-22, 1990.
- 4) 加賀 寿他：平成元年度「函館」地域加速的技術開発支援事業「傾斜機能性複合材料作製プロセスの開発研究」
- 5) 加賀 寿他：粉体粉末冶金，37(7)，995(1990).
- 6) Tohei Yokoyama, Kiyoshi Urayama, Makio Naito and Masashi Kato：KONA, No.5，59 (1987).
- 7) 仙名 保：粉碎，No.59，83(1991).
- 8) 丹野浩一，横山藤平，浦山 清：粉体工学会誌，27(3)，153(1990).
- 9) 田谷嘉浩，加賀 寿：1990年度粉体工学会秋季研究発表会講演要旨集，101.
- 10) 岡本純三，中山景次，佐藤昌夫：トライボロジ一入門，第1版，東京，幸書房，1990，85.