

小特集

熱プラズマの産業応用における現状

4. 熱プラズマによる複合微粒子の合成

藤井 隆 司

(日清製粉株式会社生産技術研究所)

Preparation of Ultrafine Composite Particles by Thermal Plasmas

FUJII Takashi

Technical Research Laboratories, Nisshin Flour Milling Co., Ltd., Saitama 356-8511, Japan

(Received 26 April 2000)

Abstract

A direct-current (dc) arc jet and a Radio-Frequency (RF) plasma were used for the preparation of various ultrafine composite particles (metal-metal nitride, intermetallic compound, etc). An application was derived, through the use of RF plasma technology, for the processing of metal-oxide ultrafine composite particles. Analyses of these UltraFine Particles (UFPs) by means of transmission electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy showed that the UFPs formed core particles of Ni covered perfectly with BaTiO₃ shells.

Keywords:

thermal plasma, dc arc jet, RF plasma, composite particles, core-shell structure

4.1 はじめに

近年、エレクトロニクスを始めとする先端産業技術における高密度化・高集積化および高機能化などの進展とともに、それら先端産業に使用される素材には、より高機能化、ファイン化が要請されつつあり、その中の一つとして超微粒子と呼ばれる粒径 1 μm 以下の微細な粉末は大きな比表面積と高い表面活性を持つことから、バルク状物質や粒子径の大きな粉末とは異なる物理化学的特性や光学的特性を示す機能性材料として注目をされている。超微粒子の製造方法には大きく分けて気相法と液相法の 2 種類があるが、不純物の少ない粒子を得るには前者の方法が適しておりガス中蒸発法[1]、アークプラズマを用いた「活性プラズマ-液相」反応法[2]、直流プラズマや高周波誘導プラズマ(以下、RF プラズマ法と表記する)などの熱プラズマを用いるプラズマ蒸発法[3]などが開発されており、以上の方法を利用して様々な種類

author's e-mail: fujit@mail.ni-net.co.jp

の特徴のある超微粒子の製造が試みられているが、いまだ工業上の成功事例が少ないのが実状であろう。粉体を利用する立場から考えれば、高付着性・凝集性に起因するハンドリングのしにくさ、高製造コスト等を打開する手段として混合化、複合化に伴う新たな機能の発現を期待して混合超微粒子、複合超微粒子の開発も一つの方法と考えられる。以上のような観点から、本稿では熱プラズマを用いての混合超微粒子、複合超微粒子のこれまでの研究を概観するとともに、著者らが先に開発した RF プラズマを用いた金属-酸化物複合超微粒子の作製とその評価について紹介する。

4.2 熱プラズマによる複合微粒子の作製

4.2.1 「活性プラズマ-液相」反応法

「活性プラズマ-液相」反応法による Me-TiN 系 (Me = Fe, Ni, Co) 複合超微粒子の創製については、大野に

より詳細にまとめられている[4]。例えば、Fe-Ti系、Ni-TiN系、Co-TiN系(60 at%以上のTi)の二元合金を水素-窒素混合ガス雰囲気中でアークプラズマ溶解することにより、TiN超微粒子とMe超微粒子が結合した亜鈴状粒子およびサイコロ状粒子などの特異な形態を有するMe-TiN系複合超微粒子が生成していることを見出している。亜鈴状の粒子では亜鈴のグリップに相当する部分がTiN、両端の球状部分がMeであり、サイコロ状粒子では立方体のTiNの上に金属が半球状に析出した形態を持っている。亜鈴状複合超微粒子の形成をウイスカーの成長で見られるVLS機構に類似したエピタキシャル成長が関与していると考え、その生成過程を順序づけて以下のように説明している。①アーク溶解による溶融金属からのMeおよびTiの強制蒸発、②Ti蒸気の一部が窒素との反応によるTiNの微小核の形成、③このTiNを核としてMe-Ti-N液相合金の成長、④液相合金中におけるTiN核へのTiNの晶出と成長、同時に液相中のMe濃度の増加と液相の固体TiN端への移動、⑤亜鈴状粒子の凝固。また、サイコロ状複合超微粒子の形成には、TiN核の等方的成長と、気相中で比較的大きく成長したTiN粒子に液相粒子が付着しそのまま凝固する場合の両者によるとしている。また、このような異種物質の超微粒子同士の複合化による状態変化が最も鋭敏に作用する機能として触媒作用をあげており、一酸化炭素と水素から炭化水素を合成する反応(Fischer-Tropsch合成)での高い触媒活性を得ている。

4.2.2 プラズマジェット法

前述したように「アークプラズマ」法で一般に行われているように合金bulk材を原料としその一部を気化させる方法においては、元素間の蒸発速度の違いから蒸気組成は、原料組成と異なる。そこで、複合超微粒子の作製に原料を粉末で使用し、その全量を気化でき、広い範囲の金属元素に適用可能等の利点を持ったプラズマジェット法での金属-金属窒化物複合超微粒子の作製も試みられている[5]。この方法では、直流電源を用いて電極間にアークを生じさせ作動ガスを解離あるいは電離させることで得られたプラズマ中に数十 μm の原料粉末を供給して瞬時に気化させプラズマ外で急冷・凝集させて超微粒子を得る方法である。金属-金属酸化物複合超微粒子の作製では、予備実験で窒化することが可能なAlTiを含むTi-Ni系等5つの2元素系で行われており、観察された複合超微粒子は前述の「活性プラズマ-液相」反応法により作製されたものと同様の3形態をとることが報告されている。「活性プラズマ-液相」反応法とプラズマ

ジェット法という異なる作成方法にもかかわらず、同じ形態の複合超微粒子が得られたことは、これらの形態がTi-Ni複合超微粒子の基本形態であることを示唆している。また、梅本ら[6]は、作動ガス N_2 からAr, H_2 変更することによりAl-Cu系において粒径が10-100nmの Al_2Cu , AlCu相等の金属間化合物が生成し、生成相については生成エンタルピーが大きな支配因子ではないとしている。

4.2.3 RFプラズマ法

常圧または減圧下で発生するRFプラズマは、①1万度以上の超高温を持ち、化学的に活性な化学種を有している。②ガス流がプラズマ発生領域から離れていくとき 10^{6-7} K/sで急冷される。③気相はもちろん、液相や固相の原料を気体に変換できる[7]。このように、RFプラズマ法ではこの3つの大きな特徴を利用することにより、形態、結晶構造、化学組成において従来の方法では得られない材料を合成できる可能性が考えられる。RFプラズマによる微粒子の製造については、装置の種類、原料供給、生成した粒子等について香川により詳細に述べられている[8]。金属間化合物の合成例は、蒸気圧が4桁離れているSm-Co系においても数十nmの球状粒子について詳細検討が不十分ながら金属間化合物相の可能性が極めて高いとしている[9]。また、超微粒子の応用展開の一つとして、筆者らは、熱プラズマによりSi超微粒子を作成し母材であるダイヤモンドを高分散させて尾炎部に供給することにより、ダイヤモンド粒子の表面に均一にSi超微粒子をコーティングすることで超高压焼結の工具用として焼結性の向上等が計れることを報告している[10]。また、同様の手法によりNi粉球状化とFeによる表面修飾の例も報告されている[11]。

4.3 RFプラズマによる金属-酸化物複合粒子の作製

以上様々な側面から熱プラズマによる複合粉末の作成が試みられていて、単なる超微粒子ではなく、一つの粒子にいくつかの機能を持たせた高機能性超微粒子の開発に興味注がれており、著者らが先に開発した、金属-酸化物複合微粒子の作製およびその評価について紹介する。この金属-酸化物複合微粒子は芯粒子が金属で、その周囲を酸化物で覆われたものであるが、酸化物は芯粒子を構成する金属の酸化物ではなく、異なる元素を主成分とする酸化物である。

4.3.1 原料粉末の調製および作製方法

金属-酸化物系複合超微粒子を生成するための原料と

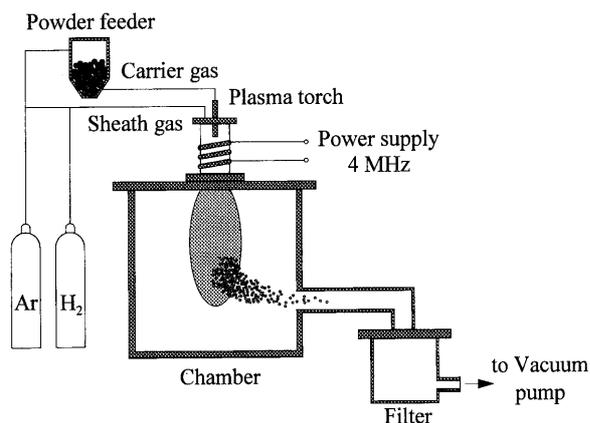


Fig. 1 Schematic view of ultrafine particles production apparatus.

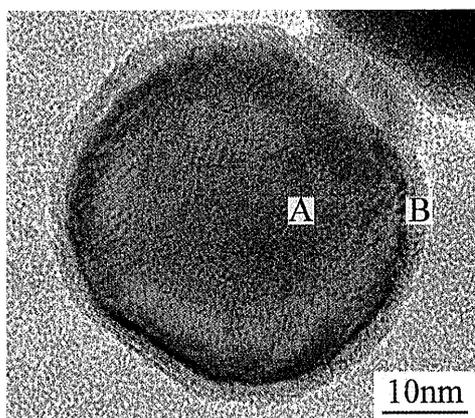


Fig. 2 TEM image of Ni-BaTiO₃ UFPs.

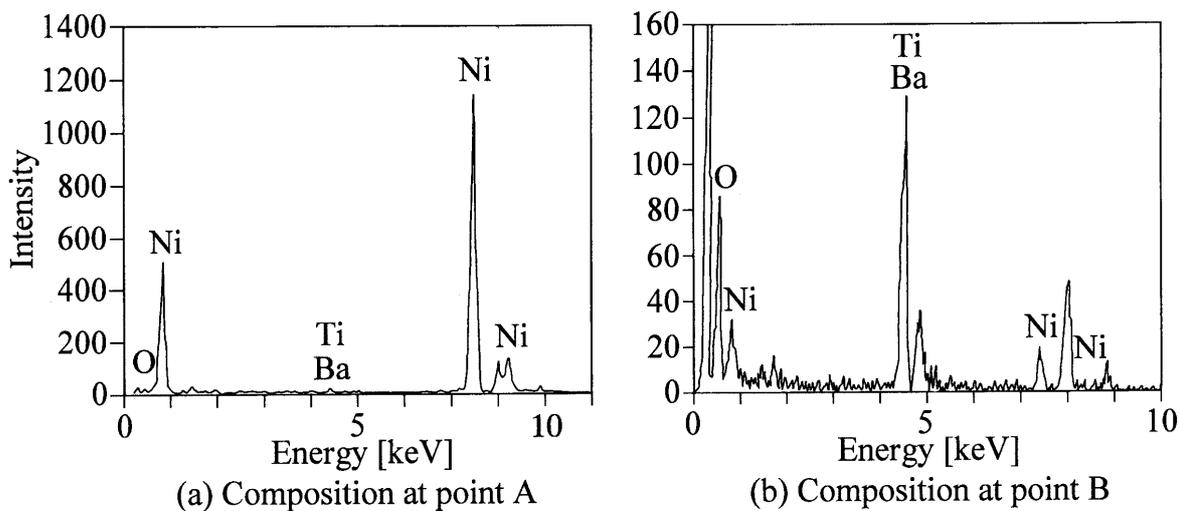


Fig. 3 EDX analysis of (a) A point and (b) B point of Ni-BaTiO₃ UFPs.

して8.0 μm の Ni 粉末と 0.6 μm の BaTiO₃ 粉末を使用した。単に混合粉末をプラズマ炎中に供給するのではなく、機械的剪断力を加え母材粒子 (Ni) 表面にコーティング粒子 (BaTiO₃) を均一かつ強固な固定化処理を行うことにより BaTiO₃ 粒子は Ni 粒子の表面から離れることなくプラズマトーチへ供給することができる。本実験に用いた超微粒子製造装置は Fig. 1 に示すように、原料供給フィーダ、ガス供給部、プラズマトーチ、高周波電源、チャンバ、フィルタ、真空ポンプ等により構成されている。発振周波数 4 MHz の高周波発振機を用いてシースプラズマガスとして Ar と H₂ ガスを使用し、Ar のキャリアガスにより、原料をプラズマトーチに導入した。

4.3.2 複合微粒子の評価

作製された超微粒子粉末の中位径は 0.34 μm であり、BET 比表面積測定の結果、超微粒子粉末の比表面積は 7.8 m²/g であり、原料粉末の混合比率から計算した真比重 (8.7 g/cm³) を用いて BET 粒径を求めると 0.089 μm となる。レーザー回折散乱式粒度分布測定の前下限界が 0.1 μm であるため、比表面積より計算した BET 粒径の方が実際の超微粒子粉末の平均粒径を忠実に表していると考えられる。次に、作製した超微粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像 (Fig. 2) から観察されるように、作製した超微粒子は 5 nm 程度の膜で覆われているコアシェル構造を形成していることがわかる。この粒子のコアの部分 A 点と膜の部分 B 点の組成、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析結果 (Fig. 3) から超微粒子のコアの主成分が Ni であり、膜の主成分が Ba と Ti であることを示

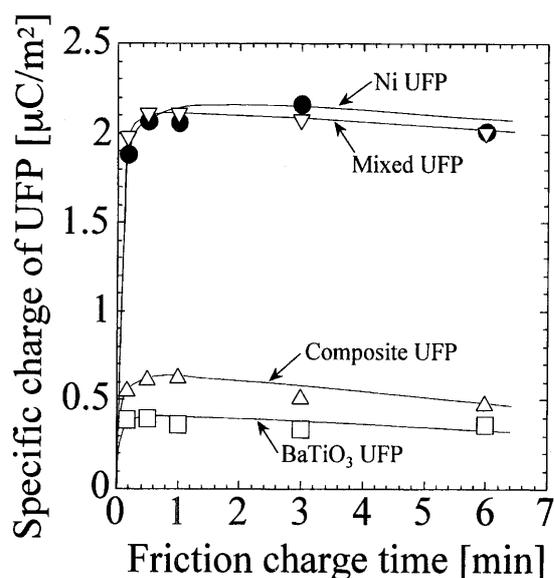


Fig. 4 Specific charge of Ni-BaTiO₃ UFPs as a function of friction charge time.

している。

しかし、TEM, EDX 分析では限られた粒子に注目して分析せざるを得ず、粉末全体の特性を表していると言いはし難い。そこで、複合超微粒子表面のバルクとしての評価を行うために摩擦帯電実験を試みた。一般に、帯電現象は物質間の極表面に起因するものであり、表面の組成が異なれば帯電傾向も異なるため、物質表面の評価に非常に有効である。摩擦帯電実験の結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の横軸は摩擦帯電時間を、縦軸はキャリア粒子に対する各超微粒子の単位表面積あたりの帯電量を表しており、これより Ni 超微粒子と BaTiO₃ 超微粒子の帯電傾向はまったく異なっていることがわかる。一方、複合超微粒子は BaTiO₃ 超微粒子の帯電傾向に類似しており、その表面層は BaTiO₃ 膜でかなり覆われていると考えられる。また、単に超微粒子同士を混合した混合超微粒子が

Ni 超微粒子の帯電傾向に類似していることから、作製した超微粒子は Ni と BaTiO₃ の混合超微粒子ではなく、Ni 粒子が BaTiO₃ 膜で覆われた複合超微粒子が支配的であると言える。このように微視的、巨視的な面から生成した複合微粒子の評価を試みているが酸化相の被覆量の定量的な評価については不十分であり今後の検討課題として残っている。また、さらにこのような形態の複合微粒子の成製を支配する要因について原料の前処理、プラズマ処理条件等生成過程からの検討を今後進めていく予定である。

4.4 今後の課題

熱プラズマによる同時複合化という技術は、異種超微粒子の均一混合面でも興味ある手法と思われるが、未知の分野であり、その生成過程、膜厚制御等これからの重要な検討課題と考えられる。また、工業的レベルでの連続製造 (数 kg/day) を念頭に入れると、原料形態は粉体が有利であろうが、その場合でも狭い粒度分布を維持するためには完全に分散した状態でプラズマ中に原料を供給できる装置等の開発も必要になってくる。

参考文献

- [1] 賀集誠一郎：表面 26, 27 (1988).
- [2] 宇田雅弘：日本金属学会会報 22, 412 (1983).
- [3] 吉田豊信, 明石和夫：鉄と鋼 68, 20 (1982).
- [4] 大野 悟：質量分析 40, 147 (1992).
- [5] 梅本 実：粉体及び粉末冶金 41, 1006 (1994).
- [6] 梅本 実：粉体及び粉末冶金 41, 496 (1994).
- [7] 石垣隆正：プラズマ・核融合学会誌 72, 329 (1996).
- [8] 香川昌宏：エアロゾル研究 10, 20 (1995).
- [9] 菊川伸行, 菅澤正巳, 小林幹男, 中村雅一, 坂本 宏：資源と環境 2, 229 (1993).
- [10] 藤井隆司, 冬木 正：セラミックス 31, 195 (1996).
- [11] 奥山秀男, 本間一廣, 大野 悟：粉体粉末冶金協会講演要旨集 H11年度秋季大会 2-45A, 154 (1999).