

反応性プラズマガスによる金属およびセラミックス超微粉の製造

宇田 雅 廣・大 野 悟

金属材料技術研究所 機能材料研究部 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12

(1984年9月12日 受理)

Preparation of Ultrafine Powders of Metals and Ceramics by Chemically Reactive Gaseous Plasmas

Masahiro UDA and Satoru OHNO

National Research Institute for Metals
2-3-12 Nakameguro, Meguro-Ku, Tokyo, 153

(Received September 12, 1984)

A new process for the preparation of ultrafine powders of metals and ceramics was developed by the authors from a technique of arc melting of metals in an atmosphere of hydrogen, nitrogen, or oxygen at 0.1 M Pa pressure.

An arc, in gases such as hydrogen, nitrogen, oxygen, is a kind of reactive thermal plasma, which plays an important role for the formation of ultrafine particles from massive molten materials. That is, an enhanced evaporation phenomenon is induced by the dissolution-evolution reaction of plasma gas on materials, and ultrafine powders are formed.

This paper describes the formation mechanism, formation rate, size, crystal structure and some properties of ultrafine powders obtained by this new process, such as the metals Ag, Al, Sc, Cr, Si, Pd, Fe, Cu, Ti, Ni, V, Mo, Ta, W and the ceramics CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, WO₃, MoO₃, Nb₂O₅, TiN, ZrN, Al+AlN, SiC, TiC, WC,

1. はじめに

一般に、塊状物質を機械的粉碎手段によって微粉化する場合、粉碎が進行して砕成物の表面積が増大するに伴い表面エネルギーは増大し、その値が凝集エネルギーと比較しうようになると、それ以上粉碎は進行しなくなり、粉碎限界に達することとされている。粉碎や、ふるい分には 3 μm の壁があり、分級にしても 1 μm 辺りを問題にしはじめたのも比較的最近のことである。粉碎限界粒径は 1~0.1 μm 付近であり、これよりも細かい粒子を生成させることは困難であるとされている。例えば、珪砂のボールミル粉碎で 1 μm 以下の粉が 20%、0.4 μm 以下の粉子は生成されなかったとの報告がある¹⁾。また液体金属を噴霧化する方法(ガスアトマイゼーション、液体アトマイゼーション)においても限界粒径は数 μm 程度のものである。

このように、現状においては massive な物質を機械

的破壊手段によって 0.5 μm 以下に粉碎することは極めて困難である。

超微粉の製造法としては、(1)気相反応を利用した、ガス中蒸発法¹⁻⁷⁾、プラズマ蒸発法⁸⁻¹²⁾、気相化学反応法¹³⁻¹⁵⁾、(2)液相反応では、コロイド化学的な沈澱法¹⁶⁻¹⁸⁾、溶液噴霧熱分解法¹⁹⁻²⁰⁾...など種々の物理的あるいは化学的方法が開発されており、その一部は工業的製造法として適用されている。しかしながら、これらの超微粉の製造法においては、製造能率、製造可能な物質や超微粉の純度などに関し、各製造法ともそれぞれ固有の問題を有している。

そこで、本稿では各種超微粉の製造法のうち、気相反応に分類されるアークプラズマによる蒸発現象を利用した超微粒子化技術、すなわちアークプラズマによって、massive 液体金属またはセラミックスから直接に、粒径 0.5 μm 以下の超微粒子の集合した超微粉を製造する技術に焦点を絞り、この方面の研究を概観するとともに、

筆者らによって最近開発された超微粒子の製造法について、その生成機構、特徴および製造装置について紹介したい。

2. アークプラズマによる超微粒子化技術

アークプラズマを利用して物質を超微粒子化しようとする研究の歴史は古く、エアゾルの研究で、1920年初頭 Kohlschutter ら²¹⁾によって、Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn, Sn を電極として空气中で直流アークを発生させ、これら金属のエアゾルを作成した。このように、気相中に分散している粒子が研究の対象となる場合には、粒子の量的なものは問題でない。しかし粒子の集めた粉としての特性を評価するためには、超微粒子の量産が必要条件となる。

Holmgren ら²²⁾は減圧下のアークプラズマ(主として Ar)中で金属、炭化物を蒸発・凝縮させて超微粉を製造した。また Kuhn²³⁾は SiC 超微粉製造のために、アーク反応装置を試作(陰極に炭素棒、陽極に(SiO₂+C)組成からなる消耗電極)し、減圧のアルゴンの雰囲気(50 torr)中で、直流アーク放電して、SiC 超微粉を作成した。和田²⁴⁾はアーク放電の一種であるプラズマジェットによるガス中蒸発法で Fe-Ni-Co 合金超微粉を作成した。Sayce ら²⁵⁾、Selton ら²⁶⁾はプラズマジェットのトーチ先端に遠心液体壁炉(Centrifugal liquid-wall furnace)を取り付けた。これはプラズマジェットのフレームと蒸発物質(こゝでは炉壁材で、熔融状態にあり、遠心力により上下左右が均一状態に保たれている)を接触させ、プラズマフレームの高温を物質の蒸発のみに集中させ蒸発効率を上げようとしたものである。超微粒子化の対象は Al₂O₃, SiO₂, MgO, TiO₂ と言った耐熱材料であり、例えば 1 kg の Al₂O₃ 超微粉生成に必要な電力は 13.2 kWh と蒸発効率が良いことを示している。

以上の研究動向はアークプラズマを物質を蒸発させるための高温熱源であるとの考えにもとづくもので、装置を工夫することによって、蒸発効率を上げ、超微粉の生成率を上げてきたと言えよう。

筆者らはアークプラズマを単なる高温熱源としてではなく、化学反応性の富化された熱源として取扱うことによって、金属、合金、セラミックス……などに対して極めて大きい超微粒子化作用を有していることを見出した。それについて以下に紹介する。

3. プラズマ性ガスによる超微粒子化作用

3.1 プラズマ性ガス

水素、窒素……などの二原子分子ガスが解離して、原子状、イオン状のプラズマ性ガスになると、物質に対する

反応は活性となる。プラズマ性ガスの発生方法には二種類あり、その一つは低圧(100 torr 以下)、高電圧(50~10,000 V·cm⁻¹)における放電現象(グロー放電など)によるもので、低温プラズマと呼ばれ、電子温度(~10⁴ K)がガス温度(1~7×10³ K)よりも著しく大きい。

このようにガス温度が低いと、有機化合物の反応に適している²⁷⁾。メタン、アンモニア、水などの有機、無機混合ガスから、低温プラズマにより各種のアミノ酸、ピリン、ピリミジンなどの核酸塩基、ピロロールやフタロシアンイオン誘導体の合成など生命の起源に関する反応例も知られている。無機化学反応ではオゾン²⁸⁾の合成、Si₃N₄, SiO₂, Al₂O₃, TiN などの合成および金属表面の窒化物生成による表面改質などは古くから知られている。これらはいずれもプラズマ性ガスの有する反応性を上手に利用したものといえよう。しかしながら、低温プラズマガスを直接物質に当てても、その物質を超微粒子化する作用までは有していない。

これに対して、高圧力(100 torr 以上)、低電圧(100 V·cm⁻¹ 以下)における放電現象(アーク放電など)は高温プラズマ、あるいは熱平衡プラズマとも呼ばれ、電子温度とガス温度(~10⁴ K 以上)が等しい。低温プラズマよりも、プラズマ粒子密度の大きいプラズマである。

とくに水素、窒素などによる高温プラズマガスは物質を超微粒子化する作用があることが、最近筆者らによって見出された^{28,29,30)}。これまで高温プラズマは鉄鋼製錬におけるエルー炉、プラズマジェットによる金属材料の切断、溶射、金属精錬、アーク溶接……など高温熱源としての利用が主体であった。しかしながら、高温プラズマを反応性の富化されたガスとして見直すことによって、超微粒子化作用のみならず新しい金属精錬法、材料合成法が開発されるものと考えられる。

3.2 水素プラズマによる金属超微粉の製造

水素を含む不活性雰囲気中で、金属をアーク熔融すると、同時にアークの当たっている熔融金属の周囲より真黒い金属の煙が立昇り、あたかも金属は燃えているような現象を呈する。この金属の煙が金属超微粒子であり、この煙を集めた真黒いフワフワした粉が金属超微粉である。

ところが水素を含まない不活性ガス中で、金属をアーク熔融しても、金属の煙は発生しない。この事実より水素が金属の超微粒子化に大きく関与していることがわかる。また超微粒子の発生量は、金属の種類、雰囲気水素濃度および全圧などによって異なる。高融点金属ほど超微粒子の発生量は小さく、また同一金属であれば雰囲気水素濃度の大きいもの程、超微粒子の発生量は大きくなる。雰囲気水素濃度が同じであっても全圧を小さくする

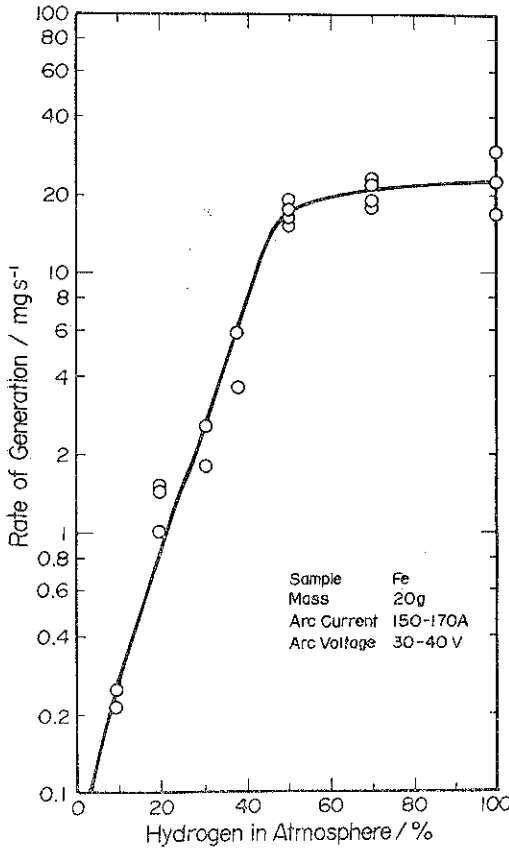


Fig.1 Effect of hydrogen concentration in atmosphere on the formation rate of ultrafine iron particles under an arc melting of iron, 150 A, 35 V, straight polarity at 0.1 M Pa.

と、水素分圧が小さくなり、超微粒子の発生量は小さくなる。

純鉄を各種水素濃度雰囲気中 (H₂-Ar 混合ガス、全圧は 0.1 MPa) でアーク溶解 (直流正極性、電流 150~170 A、電圧 30~40 V) したときの鉄超微粒子の発生速度と水素濃度の関係を Fig. 1³¹⁾ に示す。Fig.1 より雰囲気中の水素濃度の増大とともに急激に超微粒子の発生量が增大することがわかる*。また Table 1³²⁾ には、同一水素濃度 (50% H₂-50% Ar 混合ガス、全圧の 0.1 MPa)、アーク溶解条件、直流正極性、電流 260 A、電圧 22-25 V、のもとでの 16 種類の金属の超微粒子の発生速度 (mol/s) を示す。

なぜ水素が、金属の超微粒子化作用を有しているの

* Fig.1 において、50% H₂-50% Ar 中での超微粒子発生速度は 20 mg/s であり、蒸発現象を利用した純鉄の蒸発速度と比較する (同一表面積、1,600°C) と約 6,000 倍大きい値となる。

Table 1 Formation rate of ultrafine metal particles by "hydrogen plasma-metal reaction" with an arc under 260 A, 22-25 V, straight polarity and 50% H₂-50% Ar atmosphere at 0.1 M Pa pressure.

Element	$J_M/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
Mn	$2.81-6.00 \times 10^{-3}$
Ag	$5.11-8.69 \times 10^{-4}$
Al	$4.64-7.33 \times 10^{-4}$
Cr	$1.39-6.75 \times 10^{-4}$
Sc	$4.28-4.36 \times 10^{-4}$
Si	$8.28-9.58 \times 10^{-5}$
Pd	$7.56-7.83 \times 10^{-5}$
Fe	$5.86-7.86 \times 10^{-5}$
Cu	$2.55-8.19 \times 10^{-5}$
Co	$4.17-5.36 \times 10^{-5}$
Ni	$1.53-2.27 \times 10^{-5}$
Ti	$1.01-5.25 \times 10^{-5}$
V	$0.56-1.04 \times 10^{-5}$
Mo	$3.78-8.81 \times 10^{-7}$
Ta	3.78×10^{-7}
W	$2.88-3.24 \times 10^{-7}$

か、その理由を簡単に説明してみよう。

金属をアーク溶解するアークの温度は、一般的に約 1 万度 K 程度の高温にあり、前述の高温プラズマに相当する状態となっている。このような高温では、分子状の水素ガスは解離して原子あるいはイオンの状態として存在する。この解離した水素原子は、分子状水素よりも反応性に富んでいて活性状態となっている。したがって、この原子状水素は分子状水素よりも遥かに多量に熔融金属中に溶解することができる。ここでアークによって溶解している金属は Fig. 2 に示すように、同時に 2 つの気相、すなわちアーク気相と非アーク気相に接触している。それゆえに、アーク柱で解離し、原子状となった水素はアーク柱から多量に熔融金属中に溶解する。この溶解水素は湯の対流などによって移動し、非アーク気相 (分子状水素) に接すると一種の過飽和状態の水素溶解度となる。この過飽和状態の水素は熔融金属から非アーク気相に向って放出される。この水素ガス放出の際に、熔融金属に対して一種の強制蒸発現象が誘起され、多量の金属蒸気を発生、これらが会合・凝縮して金属超微粒子を生成すると考えられる。なお、ここで水素ガスの放出に伴う、熔融金属の強制蒸発の要因としてつぎのことが挙げられる。

1) 非アーク気相中に分子状水素ガスを放出するさいに、熔融金属表面、とくに、アークスポット周辺に極微細な凹凸を生じ、表面積増加による蒸発面積の増加。

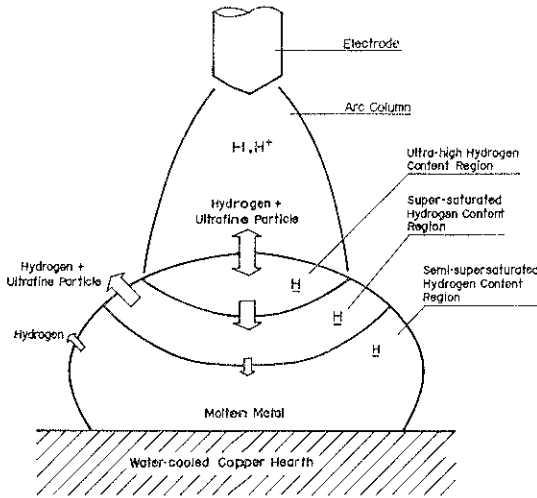


Fig. 2 Schematic model of ultrafine metal particles formation under arc melting in a hydrogen atmosphere.

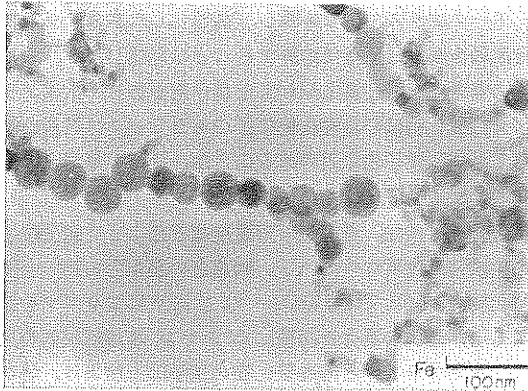


Fig. 3 Iron ultrafine particles produced by “hydrogen plasma-metal reaction” with an arc under 150 A, 35 V, straight polarity and 50% H₂-50% Ar atmosphere at 0.1 MPa pressure.

2) 上述の水素ガス放出のさい、溶解原子水素の溶融金属表面での分子状水素への再結合反応による再結合熱放出に伴う溶融金属の局所的加熱による昇温効果。

3) アーク気相の原子状水素とアーク直下溶融金属との局所的原子状水素の溶解・放出平衡にもとづく、アーク気相中への金属蒸気の導入とアーク系外への金属蒸気の放出。なおこの場合、原子状水素は分子状水素よりも溶解・放出速度がいちじるしく大きいものとする。

4) アーク溶融金属表面の非アーク気相中における原子状水素濃度割合、すなわち、この原子状水素濃度が小さい程(低融点金属)、溶融金属からの水素放出が容易となる。

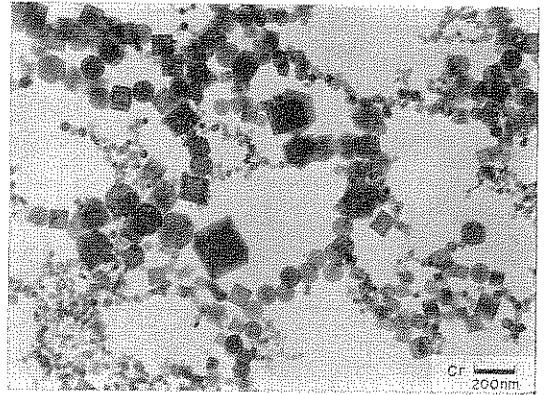


Fig. 4 Chromium ultrafine particles produced by “hydrogen plasma-metal reaction” with an arc under 150 A, 35 V, straight polarity and 50% H₂-50% Ar atmosphere at 0.1 MPa pressure.

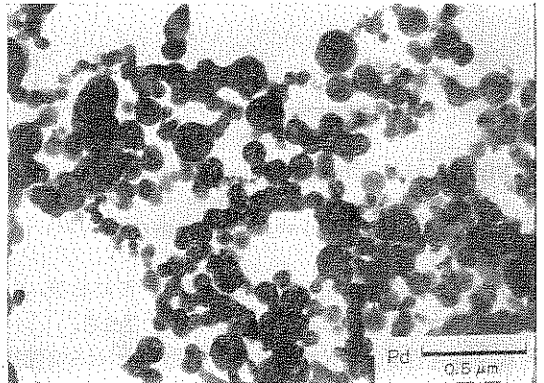


Fig. 5 Padium ultrafine particles produced by “hydrogen plasma-metal reaction” with an arc under 150 A, 35 V, straight polarity and 50% H₂-50% Ar atmosphere at 0.1 MPa pressure.

5) 水素の溶解・放出速度が大きい金属ほど蒸発速度が大きい。

ここに挙げた強制蒸発要因は択一的なものではなく、1)~5)の要因の相乗的效果によるものと考えられる。

金属の超微粒子化に当って、水素ガスは溶融金属への単なる出入れに使われたに過ぎず、消耗されることのない触媒のような働きをしたと言えよう。ただし、水素との親和力の大きい金属、Ti, Sc, Ta, Vなどは水素と反応し、金属水素化合物超微粒子となり、その分だけ水素は消耗される。

本製造法で得られた金属超微粒子の透過電子顕微鏡写真の例を Fig. 3~Fig. 5 に示す。超微粒子の形状は大部分の金属では Fe 超微粒子 (Fig. 3) のように球形であるが、Cr 超微粒子の場合には Fig. 4 に見られるように

Table 2 Crystal structures of ultrafine metal particles by "hydrogen plasma-metal reaction"

Element	Ag	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo
Lattice	f. c. c.	f. c. c.	f. c. c.	b. c. c. δ-Cr	f. c. c.	b. c. c.	β-Mn δ-Mn	b. c. c.
Element	Ni	Pd	Sc	Si	Ta	Ti	V	W
Lattice	f. c. c.	f. c. c.	Hydride (ScH ₂)	Diamond	Hydride	Hydride (TiH ₂)	Hydride	b. c. c.

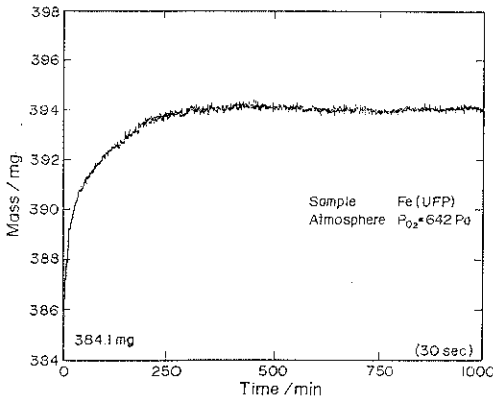


Fig. 6 Mass Change of iron ultrafine powder with time in the atmosphere of air/argon=23/735(p_{O_2} =642 Pa) at room temperature (295–300 K).

顕著な晶癖の発達を観察された。X線回折の結果、Cr超微粒子の大部分は体心立方晶の α -Crである。

電子線回折およびX線回折により同定された金属超微粒子の結晶構造を Table 2³²⁾に示す。

水素プラズマによる物質の超微粒子化はとくに金属に対して効果的であり、金属の中でも磁性材料(Fe, Co, Ni…など)および貴金属(Ag, Pt, Pd…など)の超微粒子化は容易である。

貴金属以外の金属(Fe, Ti, Cr…など)の生成直後の超微粉は極めて活性で空気に触れると燃焼し、酸化物超微粉になってしまう。したがって金属超微粉の捕集部はグローブボックス中に収納されており、グローブボックス内で安定化処理(超微粒子表面への安定酸化膜の形成)をして空気中に取り出している。この金属超微粉の安定化処理条件を明らかにするため、電子天秤を用いた安定化処理過程解析装置を開発し、各種酸素分圧下における金属超微粉の酸化挙動を測定した。一例として、本製造法によって得られた鉄超微粉(平均粒径 100 nm)を酸素分圧 642 Pa の Ar 雰囲気(全圧 0.1 MPa, 温度 295~300 K)中に放置した際の酸化挙動を Fig. 6³³⁾に示す。同図に見られるように、鉄超微粉はこのような低酸素濃度においても急速に酸化が進行しており、製造直

後の超微粉はきわめて活性であることがわかる。また鉄超微粉の酸化速度(質量増加速度)は時間の経過とともに低下し、約 300 min ではほぼ一定の値となる。この時点で試料の安定化処理が完了したものとすると、その酸化率は 2.5~3% であり、鉄超微粒子の表面に形成された酸化被膜(γ -Fe₂O₃と仮定)の厚さは約 2 nm と推定される。

3.3 水素および酸素プラズマによる酸化物超微粉の製造

アークプラズマ中で溶解し、活性化した水素プラズマは溶融金属中に多量に溶解することは前述したが、酸化物の場合にも、金属と似たような作用があり、水素プラズマは酸化物はじめ炭化物などのセラミックス材料に対しても超微粒子化作用のあることが、最近の筆者らの研究^{34,35)}によって見出された。

酸化物の種類、雰囲気水素濃度などによって超微粒子の生成速度は異なっている。酸素との親和力の強い金属酸化物、Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂…などに水素プラズマをあてると、金属の場合と同様にボタン状の溶融状態を呈し、水素プラズマと溶融酸化物の接触部近傍より、煙が発生し、母材料と同じ組成の超微粉となる。一方、CaO, MgO の場合、水素プラズマとの接触部分のみが局部的に溶融して超微粒子を発生するため、あたかも CaO, MgO が昇華しているような状況を呈する。一例として水素プラズマによって作成した TiO₂ 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。

また、出発原料を金属として酸化物系超微粒子を製造する場合、酸素プラズマによる溶融が有効である。酸素雰囲気中でのアーク溶解法による場合には電極材料(-)と溶解材料(+を同一のものを使用する必要がある。金属タングステンを 100% 酸素雰囲気中で直流アーク溶解すると、簡単に WO₃(Monoclinic) 超微粉(淡黄緑色)を得ることができ、粒径は 10~200 nm の範囲である。WO₃ の透過電子顕微鏡写真を Fig. 8 に示す。タングステンと同じ方法により、Mo および Nb の酸化物超微粉も製造することができる。

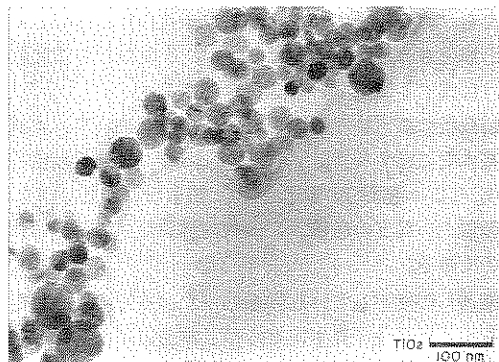


Fig. 7 TiO₂ ultrafine particles produced by “hydrogen plasma-oxide(TiO₂) reaction” with an arc under 150 A, alternating current and 50% H₂-50% Ar atmosphere at 0.1 MPa pressure.

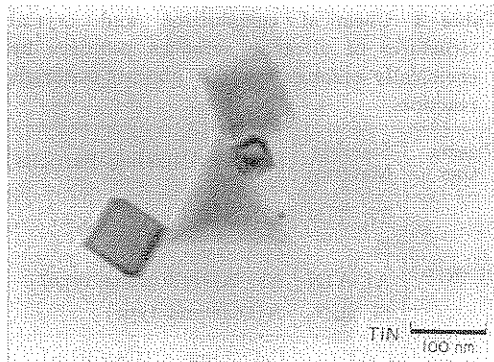


Fig. 9 TiN ultrafine particles produced by “nitrogen plasma-metal (Ti) reaction” with an arc under 150 A, straight polarity and 100% N₂ atmosphere at 0.1 MPa pressure.

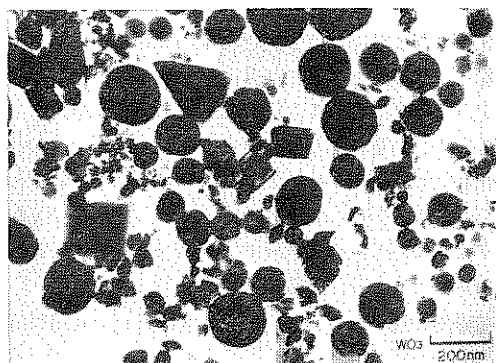


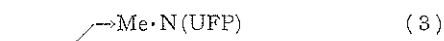
Fig. 8 WO₃ ultrafine particles produced by “oxygen plasma-metal (W) reaction” with an arc under 150 A, and 100% oxygen atmosphere at 0.1 MPa pressure.

3.4 窒素プラズマによる窒化物超微粉の製造

アークプラズマ中で解離し、活性化した窒素プラズマが熔融金属中へ多量に溶解する作用は水素プラズマと同じであるが、金属を超微粒子化する作用はきわめて限られている。例えば、鉄、ニッケルを窒素雰囲気中でアーク溶解すると、これら熔融金属表面から、ミリ単位の金属粒子（スパッタ粒子）が放出される³⁶⁾。この原因は熔融金属の清浄度（酸化物被膜層などによる汚染による）が多い。

窒素との親和力の大きい金属(Zr, Ti, Al, Si)を窒素雰囲気(100%N₂)中でアーク溶解すると、次に示す超微粉が得られる。(i)窒化物のみ, TiN, ZrN, (ii)金属と窒化物の混合物, Al+AlN, (iii)金属のみ, Si。このように、金属元素の種類によって得られる超微粉の組成が変化する原因は、筆者らが先に指摘³⁴⁾したように、主としてこれら元素の窒素との親和力の大小に起因するもの

と考えられる。また、出発物質が金属あるいは窒化物いずれの場合においても、ほぼ類似した超微粉組成となることよりすれば、窒化物の生成過程は次のように進行するものと考えられる (Me は金属)。



ここで、(1)式の反応は出発物質が塊状の窒化物 (Me·N)で、この窒化物がアークによって液体金属 (Me (l))と原子状窒素(N)に分解する反応であり、(2)および(3)式はそれぞれ金属蒸気 (Me (g))の生成および窒化物超微粒子 (Me·N(UFP))の生成反応である。

(2)式における金属蒸気の生成は、単なるアーク加熱による蒸発ではなく、水素プラズマによる金属超微粒子の生成と同様に、プラズマ気相中で活性化した窒素の熔融金属中への溶解・放出の反応過程で生じた一種の強制蒸発現象によるものと考えられる。したがって、(3)式に示したように、気相中に蒸発した原子は雰囲気窒素と反応し、金属窒化物となるが、この金属窒化物へと変換する割合は窒素との親和力の強弱に影響され、Zr, Tiの場合には、出発物質を金属または窒化物のいずれを用いても、ZrN および TiN 超微粉 (黒色)が(3)-a反応によって得られた。Alの場合には、出発物質をAlまたはAlNのいずれを用いても、(3)-b反応に示されるようにAlとAlNの均一混合超微粉 (灰色 (Al 70%, AlN, 30% Wt))が得られた。Siの場合には、出発物質を金属SiまたはSi₃N₄のいずれを用いても、(3)-c反応に示される金属Si超微粉 (淡褐色)のみが得られた。

窒化物超微粒子の一例として、Fig. 9にTiN超微粒

Table 3 Chemical composition and crystal structures of ultrafine ceramics powders by chemically reactive gaseous plasmas-materials reaction.

Plasma Gas	Starting Material	Product(Ultrafine Particles)
Nitrogen	Ti, TiN	TiN(NaCl type)
	Zr	ZrN(NaCl type)
	Al, AlN	Al+AlN(Wurzite type)
	Si, Si ₃ N ₄	Si(Diamond type)
Hydrogen	CaO	CaO(Lime), [Ca(OH) ₂]
	MgO	MgO(periclase)
	Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃ (Corundum)
	TiO ₂	TiO ₂ (Rutile)
	ZrO ₂	ZrO ₂ (Tetragonal>Cubic >Baddeleyite)
	SiC	β-SiC(Cubic) >>α-SiC(Hexagonal)
	Ti+C	TiC(NaCl type)
	W+C	WC(Hexagonal) >β-WC(Cubic) >α-W ₂ C
	WO ₃ +C	WC>α-W ₂ C(Orthorhombic)
	WC	WC>β-WC
Oxygen	W	WO ₃ (Monoclinic)
	Mo	MoO ₃ (Orthorhombic)
	Nb	Nb ₂ O ₅ (Monocline) or NbO ₂ (Monoclinic)

子の透過電子顕微鏡写真を示す。Fig. 9 に示すように、粒径が小さくても立方体晶癖を有し(金属の場合、粒径が小さくると球形を呈する)、NaCl型構造で、粒径範囲は10~150nm(平均45nm)である。X線回折では格子定数 $a=0.4243\text{ nm}$ と化学量論的 TiN 組成であった。

以上、水素、酸素、窒素プラズマによる金属、酸化物および窒化物の超微粒子の生成について述べてきたが、水素プラズマによって炭化物超微粒子をも生成することができる。Table 3⁷⁾に、筆者らが上記プラズマによって作成した各種セラミックス超微粉の組成、結晶構造を一括して示す。

4. アークプラズマによる超微粉製造装置

超微粒子の発生手段としては前述のように、活性化した水素、酸素、窒素の高温プラズマで金属またはセラミックスを溶解することにある。この高温プラズマの発生装置には、(1)アーク放電によるプラズマジェット装置やアーク溶解、溶接装置などがある。(2)無電極のものとしては高周波プラズマ発生装置がある。

(1),(2)のいずれのプラズマ発生装置によるプラズ

マでも、塊状物質に対する超微粒子化作用は近似していると想像させるが、ここに紹介する超微粉製造装置は(1)に属する改造アーク溶解炉である。

超微粉の製造装置の概略図を Fig. 10 に示す。本装置は基本的にはアーク溶解炉であるが、(1)超微粒子の発生、(2)超微粉の搬送、(3)超微粉の捕集、(4)ガス循環……などの機構がアーク溶解炉の中に組み込まれたものである。

筆者らの使用している装置の一つは6本の放電用電極を有する超微粒子発生室である。本装置による超微粉の製造には、超微粒子化したい試料を水冷銅ハース上に載置し、系内をロータリーポンプにより約 $1.3\text{ Pa}(10^{-2}\text{ Torr})$ 程度に排気した後、所定のガス(H₂, N₂, O₂など)を導入し、全圧を約 $0.1\text{ MPa}(1\text{ atm})$ とする。次いで、同雰囲気内で発生したアークプラズマにより、試料を加熱・溶解し、超微粒子を発生させる(超微粒子は、アークプラズマ加熱の開始と同時に溶解試料のアークスポット周辺より煙状となって発生する)。なお、試料が金属のように導電性を有する場合には、試料を陽極、タングステン電極を陰極として直流アークを発生させ、超微粒子化を行う。試料がセラミックスのように導電性が極めて小さい場合には、2本のタングステン電極間で交流アークを発生させ、そのアークプラズマフレームを試料に当てることにより、超微粒子化を行う。

超微粉の捕集部は Fig.10 に示すように、超微粒子の発生室から離れたところに設置されており、両者はパイプで接続されている。超微粒子の発生室で発生した超微粒子は、理想的には100%捕集部に移送されることである。

しかしながら、超微粒子発生室の構造、ガス流速、搬送ガスの種類、雰囲気全圧……などの影響があり、現装置では70%程度の捕集率である。超微粉の捕集にはサイクロンなどの遠心力捕集器およびフィルター(孔径が数μmオーダーの濾紙、濾布、金属フィルターなど)の濾過式捕集器を組合せて行っている。最終的捕集手段としてはフィルター型捕集器がもっとも有効であることが判明した。捕集部はグローブボックス中に収納されており、金属超微粉の安定化処理に有効に働いている。

ガス循環、この機構も本装置の特色の一つである。超微粉が捕集され、フィルターされたガスは循環ポンプによって、再び超微粒子発生室にもどされ、反応ガスとして繰返し使用される。

本法による超微粒子の粒径は、その製造条件、すなわち、装置構造、ガス流速、対流、雰囲気圧力、使用ガス分圧、アーク電流、電圧、金属およびセラミックスの種類などによって影響される。これらの因子については現

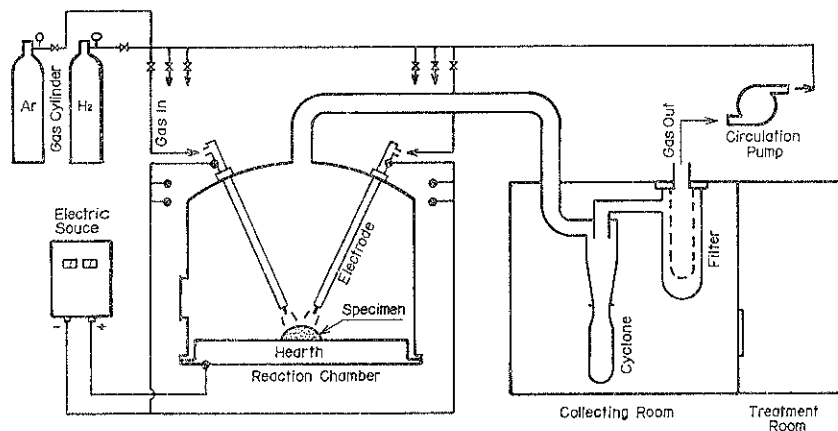


Fig. 10 Schematic model of apparatus for production of ultrafine metals and ceramics powders by chemically reactive plasmas gaseous-materials reaction.

在十分な実験データは得られていないが、発生した超微粒子をアーク熱源からできるだけ速かに遠ざけることが、粒径を小さくする重要因子である。鉄などの一部の金属について、粒径の小さい、粒径分布の狭い範囲に制御できるようになった。すなわち、本法の開発当初は $0.05\sim 5\ \mu\text{m}$ の範囲のものが、現在では $0.02\sim 0.1\ \mu\text{m}$ の粒径に制御できるようになっている。また金属の場合には、雰囲気水素濃度を小さくして金属超微粒子の発生速度を小さくするか、搬送ガスの流速を大きくしてアーク熱源中での停滞時間を短くするなどの処置をすることによって粒径を小さくすることができる。一般に高融点金属(W, Mo, Ta, Nb…等)は金属超微粒子の発生速度が小さいため、鉄、銀…などに比して小さい粒径となる。本法を工業化しようとする研究³³⁾も着実に進められている。

5. おわりに

コロイドや触媒あるいは磁性流体などで知られているように、従来の超微粒子は液体や気体あるいは固体中に分散した状態が得られており、本文で記述したような超微粒子の集合体、すなわち超微粉が注目されるようになったのはごく最近のことである。固体物質の超微粒子化によって出現する特性は、電磁氣的、光学的、化学反応性、焼結性など極めて多岐にわたっており、それらの特性を活かした超微粉の応用が各方面で進められ、その一部は実用化の段階に達している。このような超微粉の応用をより進展させるためには、上記のような物性の解明とともに、超微粉としての特性(たとえば化学反応性、焼結性など)や分散・表面改質等の諸問題を表面科学の観点からの approach が切に望まれるものである。

文 献

- 1) 神保元二: 粉体工学会, 第20回夏期シンポジウム講演概要集(昭和59年7月18~20日), 1, 52.
- 2) O. Beek: Rev. Mod. Phys. **17** (1945) 61.
- 3) 上田良二: 日本金属学会会報 **17** (1978) 403.
- 4) 八谷繁樹, 上田良二: 応用物理 **42** (1973) 1067.
- 5) N. Wada: Jpn. J. Appl. Phys. **5** (1969) 551.
- 6) Y. Ando and R. Uyede: J. crystal growth **52** (1981) 178.
- 7) S. Iwama, K. Hayakawa and T. Arizumi: J. crystal growth. **56** (1982) 265.
- 8) P. C. Kong, M. Suzuki, R. Young E. Pfender: Plasma Chemistry Processing. **3** (1983) 115.
- 9) B. Mitrofanov, A. Mazza and E. Pfender: Materials Science and Engineering, **48** (1981) 21.
- 10) P. Shipp and E. Pfender: AIChE Symposium Series No. 186, Vol. 75 (1979) 1.
- 11) T. Yoshida and K. Akashi: Trans. JIM, **22** (1981) 371.
- 12) 吉田豊信, 明石和夫: 鉄と鋼 **68** (1982) 1498.
- 13) 加藤昭夫: 粉体工学会誌 **18** (1981) 36.
- 14) 大塚研一, 山本裕正, 吉沢昭宣: 日本化学会誌 No. 6 (1984) 869.
- 15) 渡 孝則, 中吉和己, 加藤昭夫: 日本化学会誌 No. 6 (1984) 1075.
- 16) 加藤昭夫, 森満由紀子: 同上誌 No. 6 (1984) 800.
- 17) 尾崎義治: 工業材料 **29** (1983) 5, 85.
- 18) 尾崎義治: 日本化学会編: 機能性セラミックスの設想, 学会出版センター, (1982) p. 123.
- 19) D. M. Roy, R. R. Neurgankar, T. P. O'hollern and R. Roy: American Ceramics Society Bulletin **56** (1977) 1023.
- 20) 今井久雄, 折戸文夫: 日本化学会誌 No. 6 (1984) 851.
- 21) V. Kohlschutter and J. L. Tuscher: Z. Electrochem. **27** (1921) 225.

- 22) J. D. Holmgren, J. O. Gibson and C. Sheer :
Ultrafine Particles (John Wiley & Son Inc.),
(1963), 129.
- 23) W. E. Kuhn : Ultrafine Particles, (1963) 156.
- 24) N. Wada : Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 551.
- 25) I. G. Sayce and B. Salton : Proceeding of 5th
Symposium on special ceramics (British ceramic
Res. Assoc. 1972), 157.
- 26) B. Selton and J. A. Sheward : J. Mat. Sci. 4
(1969) 302.
- 27) 長田義仁 : 化学と工業 36 (1983) 759.
- 28) 宇田雅広, 大野 悟, 星 勉 : 日本国特許庁, 公
開特許公報, 昭 56-9301, 特許第 1146170 号,
- 29) 宇田雅広, 大野 悟, 小沢英一, 奥山秀男 : 日本
国特許庁, 公開特許公報, 昭 59-57904.
- 30) 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男 : 日本国特許庁,
出願番号 58-098786.
- 31) 宇田雅広 : 日本金属学会報 22 (1983) 412.
- 32) 大野 悟, 宇田雅広 : 日本金属学会誌 48 (1984)
640.
- 33) 大野 悟, 宇田雅広 : 日本化学会誌 No. 6 (1984)
924.
- 34) 宇田雅広, 大野 悟 : 同上誌 No. 6 (1984) 862.
- 35) 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男 : 粉体工学会, 第
20 回夏期シンポジウム講演概要集 (昭和 59 年 7
月 18~20 日) 13.
- 36) 宇田雅広, 大野 悟 : 溶接学会誌 44 (1975) 799.
- 37) 宇田雅広, 大野 悟, 奥山秀男 : 粉体工学会
誌, 投稿中.
- 38) 藤井謙治, 猪木雅裕, 横山藤平 : 粉体工学会, 第
20 回夏期シンポジウム講演要旨集 (昭和 59 年 7
月 18~20 日) 8.