

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：83205

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560903

研究課題名(和文) 複合化高圧ジェットミル法による微粒子を応用した膜創成技術

研究課題名(英文) Application of film preparation using fine particles processed by hybrid high pressure jet milling

研究代表者

岩坪 聡 (IWATSUBO, Satoshi)

富山県工業技術センター・その他部局等・課長

研究者番号：30416127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：アルミナなどのセラミックスのスラリーに湿式のビーズミル処理と高圧ジェットミル処理を行い、これらを複合化することでそれぞれ単独では困難であった細かな微細化処理を行うことができた。高圧ジェットミルには、微細化に加えて粒子形態を制御する効果があった。この処理粒子を焼結膜などに応用した場合、充填率が向上し低い温度で緻密な焼結ができ、作製した材料の機械的特性と摩耗特性が向上した。その微細化現象の解明につながる計測手法を開発し、装置の改良方法を示した。この処理で作製されたアルミナ微粒子を反応性ガスフロースパッタで作製されたアルミナ膜のシード層に応用した場合の効果調べ、この処理方法の有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：Ceramics slurries, such as α -alumina were processed by wet hybrid system of beads milling and high pressure jet milling. By complexing their treatments, it was possible to perform the fine pulverizing treatment, which was difficult singly. For particles in slurries of titanium carbide, vanadium carbide and alumina, the shape of the particles processed by the jet milling was similar to a sphere. The density, the hardness and the wear resistance properties of the sintered powders with the process were better than that without the process. The measurement system to analyze the phenomena of the jet milling was developed. The pulverization property of the apparatus was improved. For film preparation, the crystallization temperature of the alumina films deposited by reactive gas flow sputtering decreased due to the seed layer of the α -alumina particles, when the films were annealed. We found that the process was useful to prepare the high density sintering and the film preparation.

研究分野：材料工学

キーワード：微粒子 ジェットミル ビーズミル アルミナ 微細化 形態

1. 研究開始当初の背景

低炭素化社会の実現に向けて、環境負荷が低減できる材料開発が望まれている。車のエンジン部品などでは、メンテナンスフリーの観点から、摺動部材に対する耐摩耗性の向上は重要な課題である。従来、そのための硬質膜として、TiN や CrN などの窒化膜や TiC、WC などの炭化膜が多く用いられてきた。一方、耐酸化性・耐熱性の硬質膜としてアルミナ膜も有効である。アルミナの硬質膜への応用を図るには、緻密なアルミナ膜を高速に作製できる技術や、低温で緻密な材料作製の技術が必要になる。これら材料の特性向上には、均質で微細な粒子の作製技術が重要であり、ナノサイズの粒子は膜の結晶化を促進するためのシード層の作製などにも応用できる。

従来の粉碎・微細化の方法としてビーズミル法がよく知られている。しかし、この方法は、ミクロンサイズまでの微細化は可能であるが、ナノサイズの微細化が難しいことと、ビーズからの衝撃もあり、結晶性の高い細かな微粒子を作製することは困難であった。もう一つの方法として、高圧での高速な流れを利用した湿式ジェットミルによる微細化技術がある。本研究では、この2種類の処理を複合することで、ナノサイズの微細化を可能とし、その特徴を活かした硬質材料の開発を行うことを目指し、研究を開始した。

2. 研究の目的

湿式のビーズミル法と高圧ジェットミル法による処理を複合化することで、従来困難であったセラミックス粒子の微細化技術を向上させるとともに、その微粒子を応用した膜などの材料を作製し、それが摺動部品などに応用できるかを調べ、新しいプロセスと材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

(1) ビーズミル処理

ビーズミルには、アシザワファインテック社製のラボスターミニ LMZ015 を使用し、ビーズとその容器には PSZ (ZrO_2) を使用した。

粉体には、メジアン径 D50 が $8 \mu m$ 球状粉体 (昭和電工製 CB-A10) と 1 次粒子径が 100 nm の凝集体である大明工業製 TM-DAR などの α 相のアルミナを使用した。以下、それぞれを C-10 と AC-01 と表記する。C-10 には破壊力を得るために、ビーズ径 D_b は 0.3 mm のものを、AC-01 には D_b は 0.1 mm のものを使用した。水溶液のスラリー濃度は $1 \sim 4 mol/l$ 、容器容積は 100 ml、ビーズ周速は 14 m/s、充填率はそれぞれ 85 と 50% の条件で処理を行った。

(2) 高圧ジェットミル処理

湿式の高圧ジェットミル JM 処理は、スギノマシン社製ハイブリッドスターバーストミニラボ機にて行った。噴射ノズル径が 0.1 mm の衝突チャンバーを使用し、噴射圧は水溶

媒の場合には最大の 245 MPa、エタノール溶媒の場合には 150 MPa とした。一部の実験では、 D_b が 0.5 mm のビーズを用いたハイブリッドモードを使用した。そのときのビーズの周速は 5 m/s である。また、C-10 の径違いの球状アルミナ粒子 (C-5、C-2) と板状と針状の形態の異なるアルミナ粒子 (PL、PI) を用い、粒子形態による変化も調べた。その他の処理粉体として、日本新金属製の粉碎炭化物である TiC と VC 粒子、さらに、銀複合粒子、酸化銅などの微粒子を含むスラリーを処理した。

(3) 評価・分析方法

粒子の大きさは、動的光散乱法 DLS とレーザー回折法のレーザー粒度分布計にて、微細構造は、走査型・透過型電子顕微鏡と X 線回折など、粒子形態の統計的評価は、画像処理による円径度の分布で調べた。粉体の流動特性はパウダーレオメーター、材料の機械的特性は、ナノインデントと摩擦摩耗試験機にて評価した。

(4) 膜作製と焼結

膜の作製は、反応性ガスフロースパッタ装置、粉体の焼結は、焼成炉と放電プラズマ焼結装置を用いた。シード層は、放電プラズマによる酸素ラジカルにて親水化処理後、作製した粒子水溶液を、石英や YSZ 基板に塗布し作製した。

4. 研究成果

(1) 高圧ジェットミル (JM) 処理

① 各種粒子と複合粒子の処理

最初に表面に約 2 nm の銀が担持された銀複合粒子、酸化銅微粒子などの処理を行った。JM 処理によって、粒子はそれぞれ 100 nm、126 nm まで微細化できた。また、銀複合粒子は、TEM 観察でその担持構造には変化がないことが確認でき、この処理は数 nm の粒子に微細化の影響を与えないことが分かった。

② 粒子形態の異なるアルミナ粒子の処理

D_b が 0.5 mm のハイブリッド処理と JM 単独処理にて、形態の異なるアルミナ粒子の処理回数 N_p による粒径 (メジアン径 D50) の変化を調べた。その結果を図 1 に示す。板状アルミナ PL に対しては、微細化効果があったが、針状 PI、球状 C-5、C-2 と AC-01 の粒子に対しては、微細化の効果はほとんど無かった。しかし、SEM 観察では、凝集物がほぐれ、球状粒子が多く観察された。これらのことから、高圧ジェットミル処理による微細化の効果は、粒子形状に大きく依存することが分かった。一方、 D_b が 0.5 mm のビーズを用いたハイブリッドモードでは、径が 2000 nm 以上の粒子に対しては効果があったが、1000 nm で D50 の変化がなくなった。これ以上の微細化には、小さなビーズと周速の向上による力の増加が必要であると考えられた。そこで、0.5 mm 以下の小さなビーズが扱え、周速を大きくできる装置と高圧ジェットミル装置により、複

合化処理を行った。

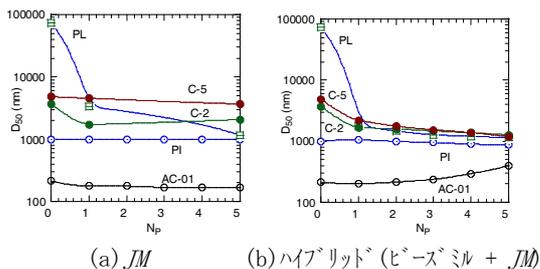


図1 形態の異なるアルミナ粒子の粒径変化

(2) 微粒子生成のためのビーズミル処理

D_b が0.3 mmで、周速を15 m/sの条件で処理を行った。処理とともに、スラリーに細かな気泡が生じた。処理された粒子のレーザー回折法によるD50(DLSにより計測したものは D_{DLS})と粘度 η の時間変化を図2に示す。C-10はビーズにより微細化され、初期の8000 nm径が300 nm程度まで減少した。一方、凝集体のAC-01は、210から180 nmと少ししか、減少しなかった。粘度 η は、両者とも上昇する傾向があった。その後C-10は、さらに微細化するために、 D_b を0.1 mmのビーズ処理も行った。処理後の粒子のSEM観察から、粒子は小さくなるものの歪な形になっていた。一方、凝集体であるAC-01は、その凝集が分離されていないものが多く残っていた。

(3) 複合化処理

(2)の D_b が0.3 mmで90分間のビーズミル処理されたC-10のスラリーにJM処理を行った。上記ビーズ処理とは異なり、1回の処理で、 η は46.9から12 mPa \cdot sに急激に減少した。この時スラリーには細かな気泡がなくなった。

図3にJMの処理回数 N_p を変えた場合の粒度分布の変化を示す。(a)は標準ノズル、(b)は後述する改良ノズルである。改良によって、微細化特性が大幅に向上し、100 nm以下のアルミナ粒子が作製できた。

図4に標準ノズルを用いた処理前と後の粒子の代表的なTEM像を示す。(a)は処理前のもので、粒子内部にビーズ処理により発生した細かな亀裂が表面から内部に入っていた。また、粒子表面には粉砕粉やビーズによる結晶格子が損傷している部分が観察された。その後、 N_p が5の処理を行うと(b)のように100 nm以下の破片が多く観察されるようになった。この複合化処理では、ビーズとの衝突により発生した亀裂を起点とした、微細化を行うことができた。しかし、作製した粒子の元素分析を詳細に行うと、一部の粒子表面10 nm程度の範囲にビーズの元素であるZrが多く検出され、ビーズとの凝着物が残ることが分かった。このことは、前述の銀複合粒子の場合と同様、JMは数十nm以下の小さい部分に対して、微細化の効果が小さくなることを意味している。

次に、処理された粒子をX線回折により微細構造の分析を行った。ビーズミル処理では、粒子の結晶が損傷を受けピークが小さく、またその幅もブロードに変化した。一方JM処理ではそのような変化はなかった。JM処理は、結晶構造の変化を起こせるほど、強い処理でないことが確認できた。

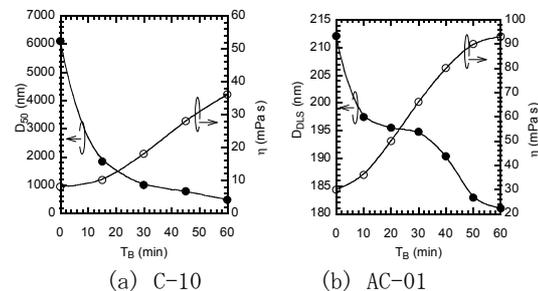


図2 ビーズミル処理によるアルミナ粒子の径と粘度 η の時間変化

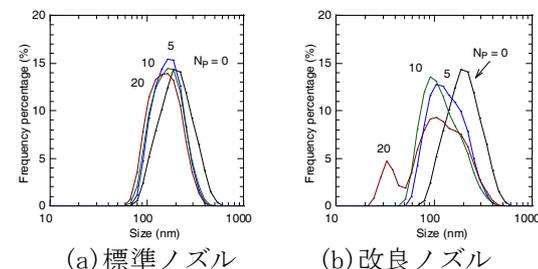


図3 複合化JM処理における各種ノズルによるアルミナの粒度分布変化の違い

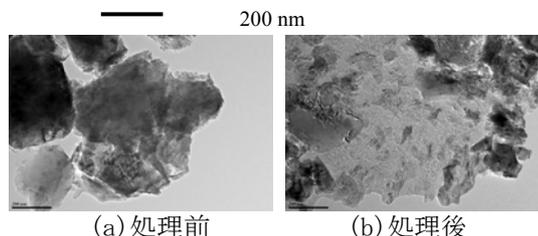


図4 複合化JM処理前後の粒子のTEM像

(4) 高圧ジェットミル処理の計測と改良

① AE信号による粒径依存性評価

JM処理を行う上で、装置の内できら起こっている現象を把握できないかを検討した。処理中のセラミックスの破壊やキャビテーションなどの現象によるAE信号を計測した。エネルギーの高い高圧でのキャビテーションと、スラリー内の超音波の減衰特性などに着目した結果、ある周波数より高い範囲の計測が、その評価に有効であることをつきとめた。これまでの微細化の実験の結果をまとめると、図5に示すAE信号の実効電圧値 V_{RMS} と粒子径 D の関係が得られた。このことから、AE信号の計測により、処理粒子径のモニタリングができることが分かった。また、この計測により、ノズル内の流速やノズル詰まりなど、JM処理中の詳細な現象が把握できるようになった。

②ノズル改良

この計測技術から、AE 信号にはノズル内の高速な流体の流れによるものと、その溶液中の粒子から発生するものの2種類があることが推測された。その情報をもとにノズル改良を行った。ビーズミル処理された C-10 粒子の複合化処理を例に、ノズル改良による JM 処理結果の比較を行った。図 6 に、それぞれのノズルを使用した場合の D_{bls} とゼータ電位 V_z の N_p 依存性を示す。図 3 にも示すように、ノズル改良によって微細化特性が大幅に改善され、 N_p を 1/4 以下にできることが確認できた。今後、更なる改良も可能である。

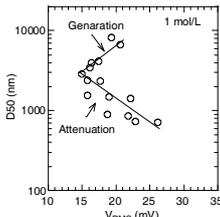


図 5 AE 信号と粒子径 D

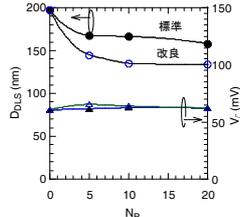


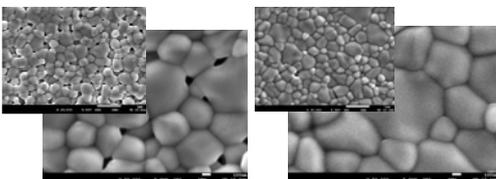
図 6 ノズル改良による微細化特性の変化

(5) 処理粒子を応用した膜などの材料開発

複合化などの処理をした粉体を焼結し、これらの処理が、材料特性にどのように影響するかを調べた。

①アルミナ膜

AC-01 を 20 回 JM 処理したものと未処理のものに、助剤として PVA を加えて焼結した。以後、JM 無しものは NJM、処理済みものは JM と表記する。図 7 に 1200°C で 2 時間焼成した SEM 像を示す。JM は 1200°C で完全に焼結したが、NJM は境界に多くの隙間があった。ナノインデンテーション法により、ピッカース硬さ HV を測定した結果、NJM と JM で、HV はそれぞれ 1546 と 1593 であったが、ヤング率 E_T は 85 と 139 GPa と大きな違いがあった。これは粉体の充填率の差と考えられる。また、一般的なアルミナの焼結温度は、1500°C 以上であるから、この焼結温度の低下は、サイズの効果もあるが、主に形状制御による充填率向上によるものと考えられる。



(a) NJM (b) JM

図 7 JM によるアルミナ膜の SEM 像

②TiC-VC 材料

摺動部材としては、硬さとともに靱性値の大きいことが求められる。アルミナは硬く耐食性などの優れ安定であるが、靱性値が小さい。そこで、硬い材料として TiC、靱性の高い材料として VC の混合材料を検討した。その焼結材料の作製にこの処理を応用し、機械

的特性を調べた。ナノサイズの微粒子では、小さすぎて粒子形状の統計的評価ができないことから、数 μm の粉碎粒子を原料に用いた。TiC と VC 粉体を 15 wt.% の割合でエタノールに浸し、スラリーにした。200 W の超音波処理を 30 分したものと、その後 150 MPa で JM 処理を 2 回行った 2 種類のスラリーを作製し、それらを乾燥させた。

図 8 に、粒子の OM 像の一部とその画像から求めた円形度の分布を示す。ここでは、立体を平面に置き換え、統計的に処理している。NJM は、粒子表面に付着物が多く観察されたが、JM はそれら付着物が少なくなっていた。粒子の円形度解析の結果、JM によって円形度が 0.98 以上の粒子が多くなる傾向があった。さらに詳細な解析を行った結果、粒子径 0.5 ~ 5 μm の範囲に限定して、円形度が 0.95 以上の粒子数の割合を比べると NJM で 63%、JM で 73% になり、JM の微細化効果の高い粒径範囲で、粒子形態が球状に変化する傾向が明らかになった。その後、粉体としての特性変化を調べるために、パウダーレオメーターにて、せん断付着力を評価した。その結果 JM によって、せん断付着力は 2.2 kPa から 1.9 kPa に減少していた。以上のことから、JM 処理による粒子の球状化効果として、粉体としての流動性が向上することが分かった。

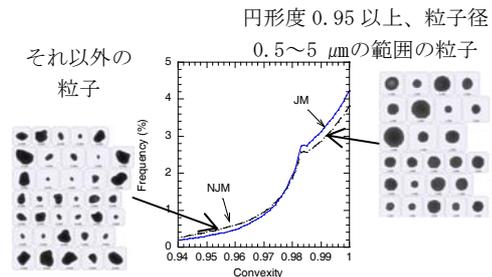


図 8 円形度を用いた JM による形態評価

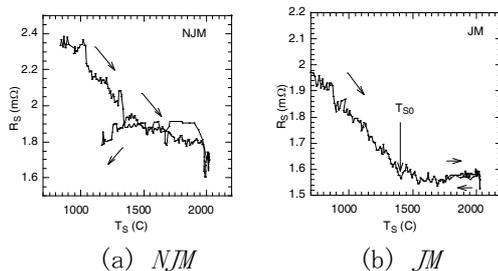


図 9 焼結過程の抵抗値 R_s 変化

これらの粉体で、焼成前に 200 MPa の予備プレス成形した。その後の密度は NJM と JM で、それぞれ 2.82 と 2.96 g/cm^3 、焼結後は 5.06 と 5.16 g/cm^3 となり、JM の方がより大きな値を示した。その後、保持時間 20 分・2000°C の放電プラズマ焼結 SPS 処理を行った。

SPS は試料への通電によって、加熱を行っている。その電流と電圧の値から、試料の抵抗値を求めた。図 9 に、抵抗値 R_s と試料温度 T_s の関係を示す。JM は、 R_s も小さく T_s が 1400°C

以上で変化がなくなったが、*NJM*は2000°Cまで変化が続き、なかなか焼結が完了しなかった。また、 R_5 も大きな値を示していた。これは、*JM*処理により粒界同士の接触面積が大きくなり、焼結完了温度が低下したことを意味している。

作製した焼結体の硬さと靱性を評価するために、破壊靱性 K_{IC} の試験を行った。9.8 Nの荷重では、*NJM* はフレック状の亀裂が生じ、 K_{IC} は $1.72 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ の値を示した。一方、*JM*の方は2800以上のビッカース硬さHVを示し、 K_{IC} も $2.64 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と大きな値になった。

この亀裂が粒界を起点とするものか、あるいは気孔によるものなのかを調べるために、ビッカース圧痕周辺の後方散乱電子回折EBSDによる結晶方位分析を行った。*NJM*では亀裂の一部は、結晶方位が変化している粒界から発生していたが、*JM*はそのような大きな亀裂は無く、粒界が強く結合した状態であった。

図10に、*JM*と*NJM*の(a)結晶粒子内I1、(b)近くに気孔がある場所I2、(c)気泡を含む粒界I3の各場所を0.5 Nの荷重で押込んだ場合の圧痕のSEM像と、その場所のマルテンス硬さHMの深さ依存性を示す。*NJM*では、粒界にかかる部分では、*JM*の材料本来のHMの値と考えられる約18000 MPaの値に比べてかなり小さな値を示し、材料内部が不均一になっていた。一方、*JM*はどの場所でも均一な硬さを示し、内部は均一であった。

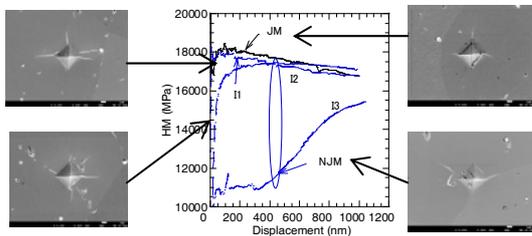


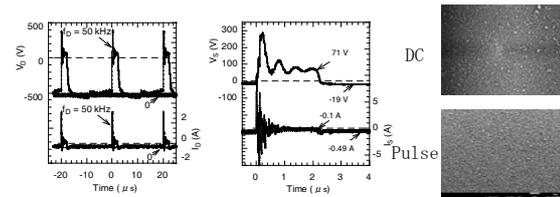
図10 各種場所のマルテンス硬さHMの変化

次に、次世代の省エネルギーエンジンに要求されるスス油中での摩耗試験を行った。シリンダー・オン・ディスク型試験で、シリンダー材料を鉄鋼S50C、ディスク材は上記*NJM*と*JM*の焼結体とし、ダイヤモンド研磨した面で試験を行った。試験は実機に近い条件にするために、初期面圧を約455 MPaにし、エンジンオイルに疑似ススを1%に混合させた状態で行った。その結果、*NJM*のみ損傷を示す白い条痕が見られ、*JM*には大きな損傷はなかった。この破壊は、摺動による焼結部分の脱離を原因とするアブレッシブ摩耗によるものであった。これらのことより、*JM*は摩耗特性に優れた緻密な材料作製と焼結温度の低下に、有効な処理であることが示された。

(6) 微粒子のシード層としての応用

アルミ金属ターゲットを用いた反応性ガスグローブスパッタGFSにてアルミナ膜を作製し

た。このとき、直流でなく50 kHzのパルス電源を用いることで、放電の安定性がばかりで無く、パルスが反転する時に電流が流れ、膜にはイオン衝撃の効果が得られた。その影響で、膜表面が滑らかになることと、膜自体が硬くなる方向に変化することを示した。(図11) また、この方法の単位電力当たりの膜堆積速度を求めると、従来のマグネトロンスパッタなどの膜堆積速度0.017 nm/min/Wの値に比較して、0.13 nm/min/Wと7.6倍以上の大きな値で、効率的に膜を堆積させることができた。

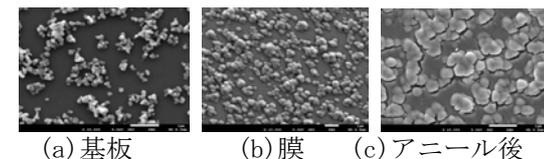


(a) 駆動電源 (b) 基板電圧・電流 (c) SEM像
図11 パルス電源を用いた基板の電圧・電流変化と、直流とパルスによる膜表面の変化

この膜を使用して、作製した微粒子を下地としたときの結晶性への変化を調べた。当初は、アルミナの結晶化を目的に、600 W以上の投入電力を行い、電子線や熱を多く基板に照射する予定であったが、ターゲットのアルミが低融点であるため、400 W以上の電力を入れるとターゲットが溶融する問題が発生した。そのため、微粒子の結晶性への影響は基板温度とアニール温度をパラメータとして調べた。作製した膜は、基板温度が500°Cまでアモルファスであった。

複合化処理で作製した径が約200 nmのC-10とAC-01の微細化αアルミナ粒子を石英ガラスやYSZ基板に約1層塗布した後、1100°Cで焼成し、それをシード層としてGFS膜を作製した。膜厚は2 μmで、その膜を1100°Cまでアニール処理した。

図12に作製した基板と膜、さらにアニールした膜のSEM像を示す。アニールによって、膜はα相に結晶化した。基板との熱歪により、小さな亀裂が発生した。そこで、熱膨張係数の差を小さくするため、基板を石英からYSZに代えると、この小さな亀裂はなくなった。その場合、α相への結晶化によりHVが2200の膜を作製することができた。



(a) 基板 (b) 膜 (c) アニール後
図12 微細化粒子をシード層とした膜表面のSEM像

図13に各種基板上のGFS膜のアニール温度 T_A を変えたときのX回折パターンを示す。シード層によって、α相への結晶化温度を

1000°Cに下げることができ、膜の結晶配向性も向上した。

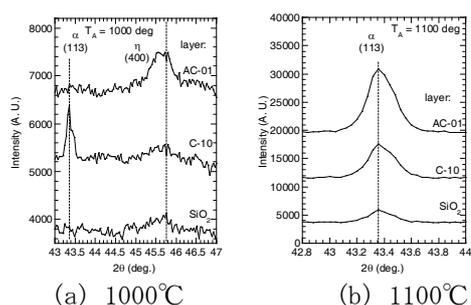


図13 各種シード層上のGFS膜のアニール温度 T_A をパラメータとしたX線回折パターン

ビーズミル法と高圧ジェットミル法の特長を明らかにしつつ、それらを複合化することで、従来困難であったセラミックスの微粒化を可能とした。高圧ジェットミル法は、ビーズにより発生した微細な亀裂を基点とした微細化と、高速な流れを利用したユニークな粒子形態制御効果を有することを示した。後者の特性を使うことで、処理粉体の高密度充填が可能になり、焼結材料の硬さと靱性値の向上に加えて、焼結温度を低下させることができた。今後このプロセスは、粒子材料を応用した革新的な材料開発に応用できる。また、この手法の改良点も明らかになりつつあり、高圧ジェットミル法の発展に大きく貢献できると思われる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 5 件)

- ① Satoshi IWATSUBO、Shape Effect of TiC-VC Particles on High Density Sintering Using Wet Jet Milling Process、第 25 回日本 MRS 年次大会、2015. 12. 9、産業貿易センタービル(神奈川県横浜市)
- ② 岩坪聡、複合化高圧ジェットミル処理微粒子を用いた硬質焼結材料のナノインデンテーションによる機械特性評価、第 1 回材料 WEEK、2015. 10. 13、京都テルサ(京都府京都市)
- ③ Satoshi IWATSUBO and Kiyoshi ISHII、Deposition of Alumina Films by Pulsed Gas Flow Sputtering、The 13 th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP2015)、2015. 7. 8、京都リサーチパーク(京都府京都市)
- ④ 岩坪聡、高圧ジェットミル処理された粉体を用いた Ti-V 炭化物 SPS 焼結体の機械的特性とス油潤滑摩耗、トライボロジー会議 2015 春 姫路、2015. 5. 29、姫路商工会議所(兵庫県姫路市)
- ⑤ Satoshi IWATSUBO、Particle Surface of Nano-sized Al_2O_3 Slurry Using Wet Jet

Milling、第 24 回日本 MRS 年次大会、2014. 12. 11、横浜市開港記念会館講堂(神奈川県横浜市)

- ⑥ 岩坪聡、高圧ジェットミルによる微粒子形態制御と焼結材応用、第 58 回日本学会材料工学連合講演会、日本材料学会、2014. 10. 27、京都テルサ(京都府京都市)
- ⑦ 岩坪聡、ガスフロースパッタ法で作製された ZrO_2 をバッファ層として用いた NiCr 薄膜抵抗の抵抗温度係数、スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会 第 137 回定例研究会(招待講演)、2014. 3. 13、機械振興会館(東京都)
- ⑧ 岩坪聡、ナノインデンテーション試験による硬質膜の評価方法—物性値に基づく摩耗試験条件の最適化—、スパッタリング及びプラズマプロセス技術部会 第 133 回定例研究会(招待講演)、2013. 5. 23、石川県政記念しいのき迎賓館(石川県)

〔図書〕(計 1 件)

- ① 村田貴士、執筆者：岩坪聡ほか、技術情報協会、抗菌・抗ウイルス材料の開発・評価と加工技術～可視光応答型光触媒、抗菌剤の最新技術と応用製品の開発事例～ 第 25 節 微粒化複合粒子とその抗菌剤への応用、2013、161-168

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

名称：高圧噴射処理装置のモニタリング方法、及び高圧噴射処理装置のモニタリング機器

発明者：岩坪 聡

権利者：富山県

種類：特許

番号：2014-201744

出願年月日：平成 26 年 9 月 30 日

国内外の別：国内

名称：高圧噴射処理装置のノズル、高圧噴射処理装置の評価方法、高圧噴射処理装置および高圧噴射処理方法

発明者：岩坪 聡

権利者：富山県

種類：特許

番号：2016-070573

出願年月日：平成 28 年 3 月 31 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩坪 聡 (IWATSUBO, Satoshi)

富山県工業技術センター・その他部局等・課長

研究者番号：30416127

(2) 研究分担者

石井 清 (ISHII, Kiyoshi)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30134258