

濡れ性の自発的転換を利用した鉄微粒子の作製

Fabrication of iron particles by using spontaneous wettability conversion

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 特任助教 中本将嗣

Masashi NAKAMOTO (Graduate School of Engineering, Osaka University)

Summary

A new method for fabricating metal particles with porous CaO body and metal sulfide by converting wettability spontaneously was proposed. The mechanism of fabrication is the following. The molten metal sulfide, which wets CaO well, infiltrates into the porous CaO body composed of CaO particles. The infiltrated metal sulfide reacts with CaO to convert the molten metal sulfide to molten metal, and CaO to CaS. After the reaction, the molten metal tends to exist in the gap of particles of porous body rather than in those particle boundaries because of the bad wettability between CaS and molten metal. Then, the molten metal forms into particle at the gaps. The particles kept in the gaps of porous body do not agglomerate, which enable the fabrication of metal particle with specific phase by a thermal treatment. This can lead to the particles with novel properties. In the present work, we demonstrated the fabrication of iron particle *via* our proposed method. In the experiment, iron sulfide and the porous CaO body composed of CaO particles were reacted under CO gas flow at 1823 K for 1 h. The iron particles with several micron meters were confirmed by observation. This concludes that our proposed method can produce iron particles in the porous CaO body.

1. 緒言

粉末冶金技術は複雑形状、高精度部品をニアネットシェープで量産が可能であり、その高い経済性によって自動車工業を中核とする産業分野に広く浸透し発展してきた[1]。金属粉末の製造方法は主に機械的手法、化学的手法およびアトマイズ（噴霧）法に分類される。機械的手法は物理的な応力により粉砕することで粗大粒子から微細粉末までを得ることができる。また、ボールミルなどにより純金属の混合物から合金粉末を得るメカニカルアロイング法も開発されている。還元、電気分解などの化学反応による化学的手法では非常に微細な粒子を得ることができるのが特徴である。気体や液体などの高圧噴霧媒体の運動エネルギーやディスクの高速回転による遠心力によって熔融金属を飛散させ、液滴を凝固させて粉末化するアトマイズ法は、安定した品質の粉末を量産することから、粉末冶金用の粉末製造技術として主流をなしている。近年においても金属粉末の製造技術において製品の小型高性能化が進む中で微細化、高純度化技術だけでなく、新機能創出のために形状制御、組織制御技術なども求められている。そのため、新たな金属粉末の製造技術の開発が日々進められている。

著者は濡れ性を上手く利用し、CaO 多孔体中に金属微粒子を作製する手法を新規に考案した。本研究では、同手法による鉄微粒子の作製を試みたのでその結果について報告する。

2. 原理

微粒子形成メカニズムの概念を **Fig.1** に示す。CaO 多孔体と熔融 FeS を初期材料とする。CaO に濡れる熔融 FeS は CaO 多孔体と接触すると、多孔体 CaO 中に自発的に浸透する。浸透した硫化物 (FeS) は CaO と反応し、硫化物 (FeS) は熔融 Fe、CaO は CaS に変化する。反応後、熔融 Fe と CaS との濡れは悪いので、熔融 Fe は自発的に小さい隙間から排出される傾向にあり、多孔体の比較的大きな隙間に集まり鉄微粒子を形成する。

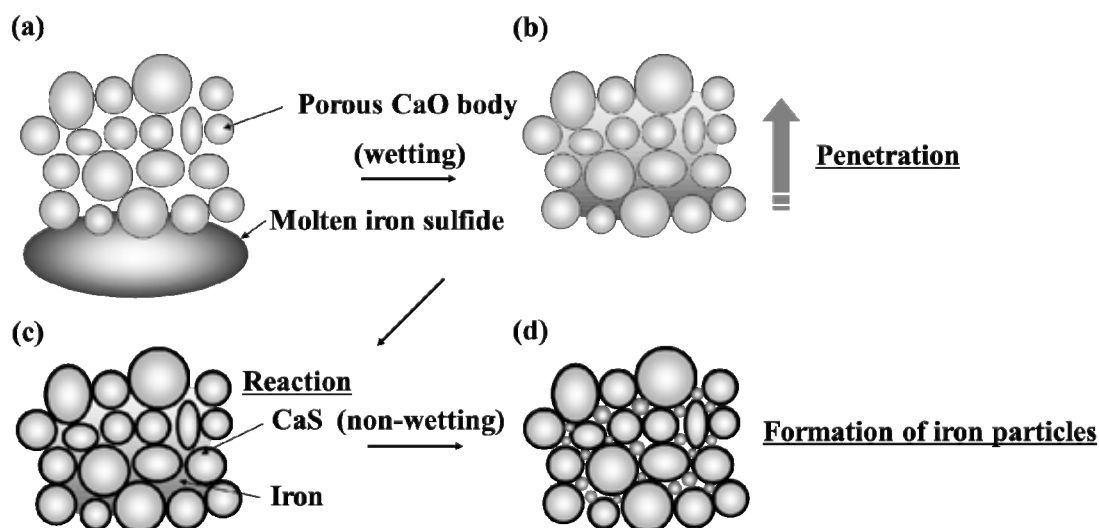
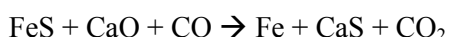


Fig. 1 Mechanism of fabrication of metal particles with iron sulfide and porous CaO body.

3. 実験方法

粉末 CaCO_3 3g を 20 mm ϕ の円柱形の圧粉体にし、1273 K で 10 h 煨焼・焼成することで多孔体 CaO を作製した。硫化鉄 0.2g と焼成 CaO 多孔体の欠片 0.3 g を実験に使用した。**Fig.2** に示すように硫化鉄を CaO 多孔体にあけた穴に挿入し、CO ガス(100 ml/min (標準状態))流通下、1823 K で保持した。ここでは硫化鉄と CaO が次に示す式で反応が進行するとしている。



実験温度の 1823 K は硫化鉄、鉄ともに熔融する温度として、硫化鉄、鉄の融点 1467, 1811 K 以上としている。1 h 保持後、試料を Ar ガス吹き付けで冷却した。

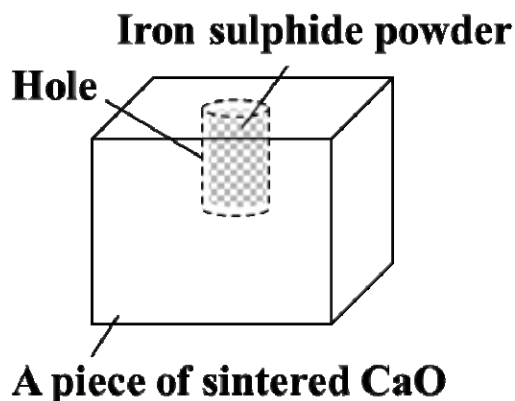


Fig. 2 Schematic of sample setup.

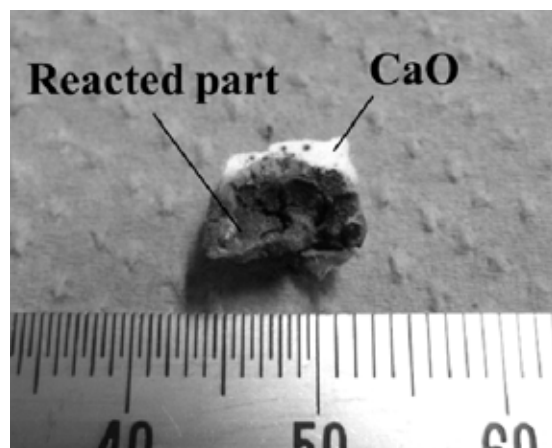


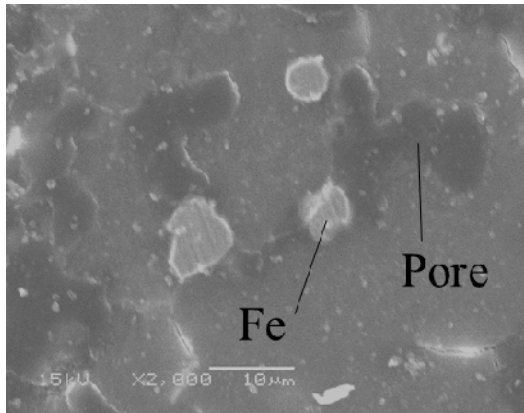
Fig. 3 Appearance of sample after experiment.

4. 結果

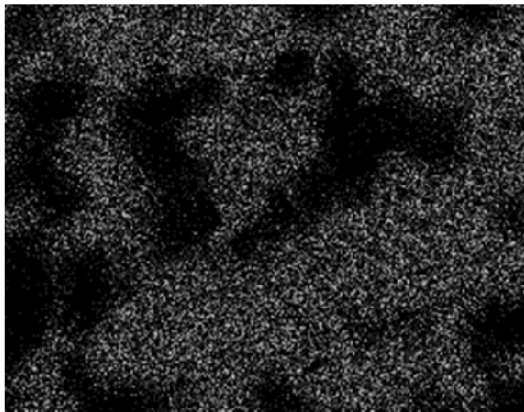
Fig.3 に実験後の試料の外観を示す。元の CaO が未反応のまま残っている白色の箇所と反応している灰色の箇所が存在しているのが確認できる。試料を樹脂に埋め、試料の断面を SEM 観察した結果を Fig.4 に示す。また、Fig.4 には EDX により Ca, Fe, S, O の面分析をした結果もあわせて示している。多孔体中において Fe は気孔に沿って連続した状態で存在しているのではなく、個々に独立して粒子として存在している。また、そのサイズは数 μm 程度であった。一方で、S,O はほぼ均一に存在しており CaS と CaO は混在していた。

試料中の白い未反応の CaO 部分を試料から取り除き、反応部を乳鉢を用いて粉碎した。その後、Fe 粒子のみの回収を目的として磁選処理を行った。Fig.5 には磁選処理に使用した装置を示す。ビーカーに粉碎した試料とアセトンを入れ、ビーカー側面に磁石を配置する。アセトンをかき混ぜ、磁石に引き寄せられた物質および磁石に引き寄せられなかった残渣を分離回収した。磁石に引き寄せられた物質は黒っぽく、残渣は薄い灰色をしていた。両物質の XRD 結果を Fig.6 に示す。XRD の結果から両物質とも Fe, CaS, CaCO_3 , Ca(OH)_2 の存在が確認された。また、生成した Fe は $\alpha\text{-Fe}$ であることが確認できた。磁石に引き寄せられた物質の方が CaS, CaCO_3 , Ca(OH)_2 のピークを基準とすると、相対的に Fe のピークが強くなっていることがわかる。本磁選手法により Fe の存在割合を高くすることができたが、Fe のみの回収は無理であった。

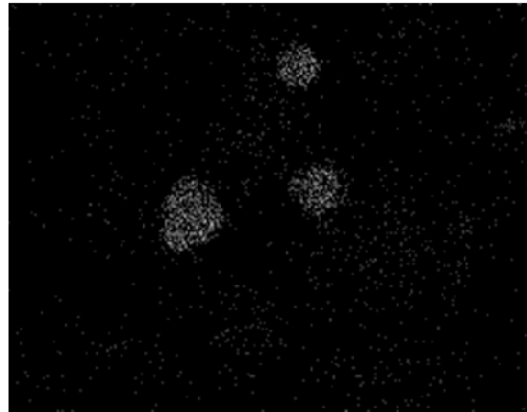
SEM image



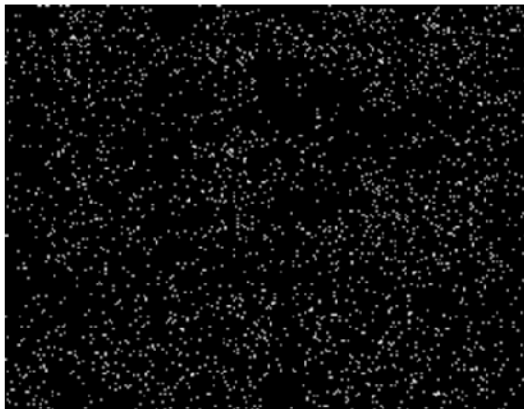
Ca K α



Fe K α



O K α



S K α

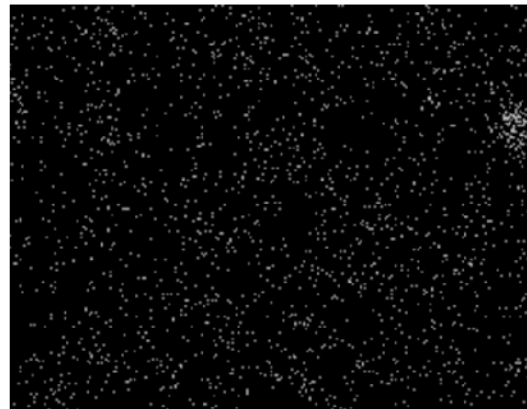


Fig. 4 Cross-sectional observation and elemental analysis.

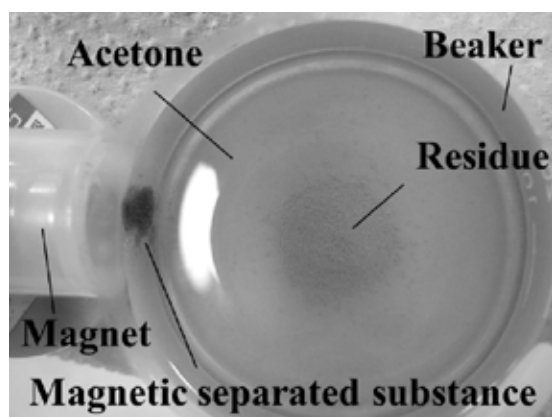


Fig. 5 Magnetic separation system, separated substance and residue.

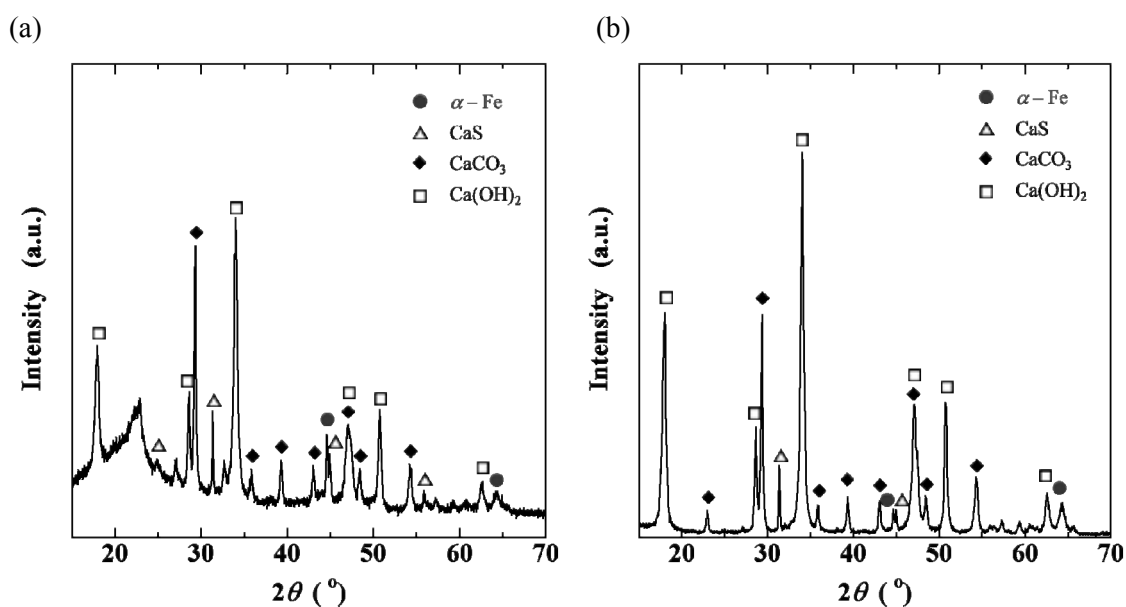


Fig. 6 Results of XRD for (a) magnetically collected substance and (b) residue.

磁石に引き寄せられた物質を SEM で観察した結果を Fig.7 に示す。断面観察時と同様に数 μm の鉄微粒子を確認することができた。以上より、提案する原理によって本実験条件では数 μm 程度の Fe 微粒子が作製可能であることがわかった。一方で、多孔体中からの鉄微粒子の回収については今後更なる検討が必要である。

通常、ガスアトマイジング法などにより作製された金属微粒子は粒子群が得られるため、焼結・粒成長などにより凝集するため熱処理による相転移、相変化を施すプロセスができない。一方、Fig.1 (d)の概念図および Fig.4 の断面観察結果からわかるように、本手法で作製された金属微粒子は多孔体中に個々に保持されるため、高温状態でも凝集し粒径が大きくなることはない。それゆえ、従来の方法で作製された金属微粒子では困難であった熱処理により特定の相を有する金属微粒子を作製することが容易となる。ま

た、本手法は原理的に様々な金属に展開することができ、ここで作製された特定の結晶相を有する金属粒子が従来の微粒子ではもっていなかった全く新しい機能を発現する可能性も秘めている。

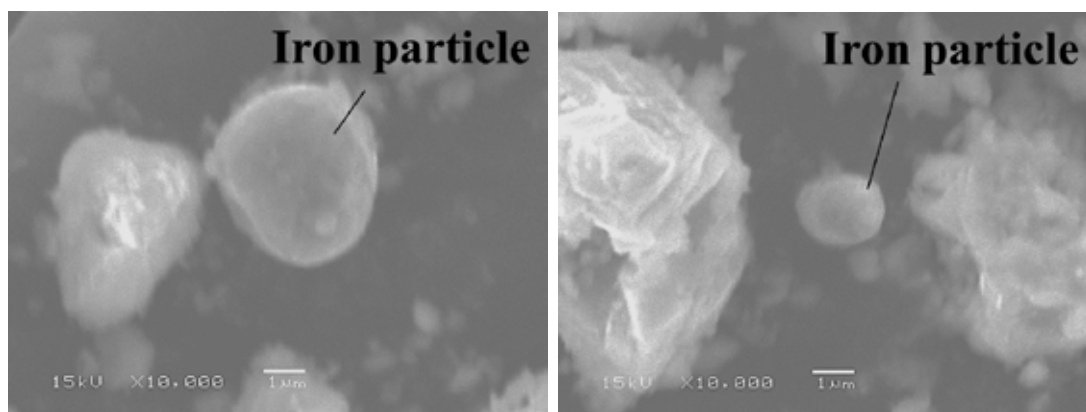


Fig. 7 Iron particles by SEM observation.

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成によるものであり、感謝の意を表す。

参考文献

[1] 川村誠, 大河内敬雄: *電気製鋼*, **80** (2009), 139.