

# ノズルキャビテーション法による延性金属粒子の変形と 扁平金属粒子の連続生産技術の開発

東京大学 生産技術研究所第四部  
助手 徳満和人  
(平成 13 年度研究開発助成 AF-2001006)

キーワード：キャビテーション、粉碎、微粒子化、扁平化

## 1. 研究の目的と背景

流体力学の分野では、流体の急激な減圧によって衝撃波が発生し部材に損傷を与えることが知られている。しかし、構造体を扱う場合は負の効果であるこのキャビテーション損傷(エロージョン)という現象は、材料開発や化学反応に対しては正の効果を与えてくれる。マイクロからピコ秒における数千気圧の衝撃波と数千度に至る原子レベル温度の上昇の利用である。前者は粒子の粉碎に転用可能であり、後者は局所反応場の実現や有機物の分解に同様である。

筆者はこの手法の優位さを信じ、セラミックス粒子の超微細化を試みた。しかし、通常知られているスクリュウキャビテーションやポンプキャビテーションでは不可能であったが、ノズルキャビテーションの採用によってこの問題を解決し、チタニアやジルコニア粉において、数秒の処理によって数十ナノメートルの無変形/無歪/無格子欠陥の粒子を得ることに成功した。ノズル法では、流体は微細な噴出孔から開放されて急減圧され、キャビティ(気泡)を発生させている。発生したキャビティは成長過程を経たのち縮小過程に反転し、崩壊・リバウンドを起こして、衝撃波を生ずる。海洋での低速スクリュウのような浮上するキャビティでは、衝撃波効果も衝撃温度効果も期待できない。縮小し崩壊するキャビティでなければならない。ノズル法では、噴出孔を2箇所、例えば5φ(導入管径)→0.2φ(噴出孔径)→5φ(管径)→0.2φ(噴出孔径)→5φ(排出管径)としてこの問題を解決している。このノズル法はスラリーや溶液の連続多量処理に威力を発揮し、キャビテーションを観察すべき現象としてではなく、材料開発/処理の新しい手法としての立場を確立するに至り、隠れた新技術として非公表ではあるが、燃料電池などの開発に対して国内外の多くの企業で使用されている。ノズルの形状には、単一開放オリフィス型、衝突オリフィス型、多孔オリフィス開放型などを挙げることができる。粒子の微細化のみに絞った場合は、衝突効果も併用できる衝突型オリフィスが最も効果を発揮するが、微細化効果がキャビテーションだけではないという問題が生ずる。単一開放型は機能は少し落ちるが、オリフィスの製作費が安価であり補修が容易という利点を持っている。機能については、繰り返し処理や多段処理によって、その向上を図ることができる。

多孔オリフィスは、気泡密度を大きくし分布を均一にするため優れているが、噴出圧が低下するのでオリフィス径を小さくしなければならず、微細加工が困難または高価になるという難点を有している。

さて、こうした一連の研究によって、脆性材料では粒子間ネックや切り欠きなどの応力集中部において痼開破断して粉碎・微細化することが結論され、セラミックスの超微細化には特に有力であることが分かった。しかし、応力集中部のない球状粒子では微細化が起らず、また、アルミニウムや錫などの延性材料では粒度分布が反って大きくなり、衝撃波によって粒子の塑性変形が起ることが示唆された。衝撃波効果については、距離に対して減衰し難いのでこれを粒子の粉碎や塑性変形に利用することが可能である。しかし温度効果については、筆者もめっき液の処理や水の浄化を試みているが、解決すべき問題点が多い。これは、温度上昇は確かなものとしてもその熱量が小さく、減衰が早いと思われる、気泡密度の向上と気泡分布の均一化を目指した装置の開発が必須であろう。2002年にバサデナ(アメリカ)で開催されたキャビテーション会議では16,000度の温度上昇が報告されており、今後の研究の目標となるが、この装置の詳細についてはブラックボックスになっている。

本研究では、ノズルキャビテーション法によって、Alを始めとする延性金属粒子の扁平化処理の可能性を検討した。自動車用のメタリック塗装や電池材料では、光の反射面積、濡れ性の向上、反応表面積の増大を目的として、アルミニウムを始めとする扁平金属粒子が使用されている。これらの既存の扁平粒子は、塊の粉碎やアトマイズ法によって一次粒子を作製し、次いで湿式のバッチ型ボールミルによって扁平化処理が行われており、連続生産を可能とする技術が求められている。併せて、脆性材料の微細化をモデル化するために、記録用磁性粉(γ-ヘマタイト)と白色顔料(テトラポッド状酸化亜鉛)の粉碎を行なった。また、装置は単一開放オリフィス型を基本としたが、研究後期には多孔開放型オリフィスの試作を行なった。

## 2. 実験方法

### 2-1. 単一開放型オリフィス装置：

図1に単一開放型のオリフィスを示した。流体はプラ

ンジャーポンプまたは油圧ポンプによって高圧注入され、オリフィスから開放され、断面積が増加することによって急減圧される(例えば、 $0.2\phi \rightarrow 5\phi$ では $1/625$ )。オリフィス径には、 $0.1\phi$ 、 $0.12\phi$ 、 $0.15\phi$ 、 $0.18\phi$ 、 $0.2\phi$ の5種を準備している。

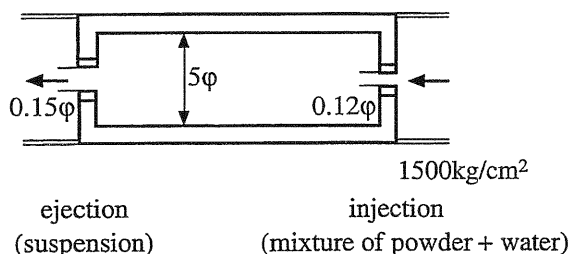


図1. 単一開放型オリフィスの模式図。

### 2-2. 多孔開放型オリフィス装置：

図2に多孔開放型のオリフィスを示した。オリフィスの数が増加すると流量が増加するため、既存の装置を使用する場合、オリフィス径を小さくしなければ噴出圧(加圧力)が減少する。研究では、オリフィス径が $0.1\phi$ と $0.05\phi$ の2種であり、孔数が3(周囲)+1(中央)=4と6+1=7である計4種のオリフィスを試作した。

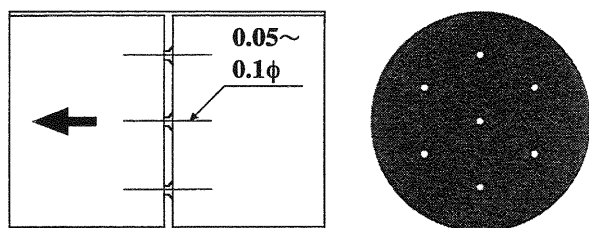


図2. 多孔開放型オリフィス(孔数=7)の模式図。

### 2-2. 装置の使用法：

通常はオリフィス径が同一のものを一組にして使用するが、大きな粒子を微細化する場合は、第一段目のオリフィス径を大きくして粒子の孔への導入を容易にし、第二段目のオリフィス径を小さくして使用する。逆に、金属粒子の扁平化のように、排出される粒子が導入される粒子よりも大きくなる場合は、第二段目のオリフィス径を排出粒子よりも大きくとって使用する。

### 2-3. 試料の評価：

粉体試料の評価には、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定と、X線回折による結晶構造の変化、フィールドエミッション走査型および透過型電子顕微鏡観察を行なった。またγ-ヘマタイトについては、 $^{57}\text{Fe}$ メスbauer分光の測定を行なった。

## 3. 実験結果

### 3-1. γ-ヘマタイト粉の微細化

図3と図4にキャピテーション処理前後におけるγ-ヘマタイト粉の粒度分布の変化を示した。原料粉の分布は $0.34\mu\text{m}$ から $8.82\mu\text{m}$ に広がっており、 $0.67\mu\text{m}$ と $1.62\mu\text{m}$ にピークをもつ二つの対数正規分布の重畳となっている。キャピテーション後には大きな分布は消失し、 $0.25\mu\text{m}$ から $0.67\mu\text{m}$ に広がる単一の分布が得られた。図5にキャピテーション処理後の走査電子顕微鏡観察の結果を示した。一次粒子は、長軸が約 $0.8\mu\text{m}$ 、短軸が約 $60\text{nm}$ の針状粉であることが分かる。

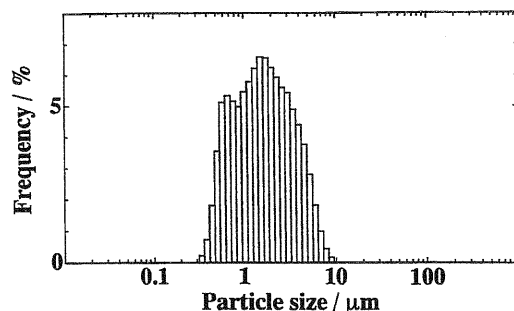


図3. キャピテーション処理前のγ-ヘマタイト粉の粒度分布

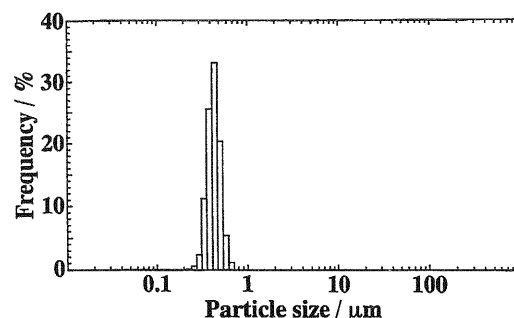


図4. キャピテーション処理後のγ-ヘマタイト粉の粒度分布

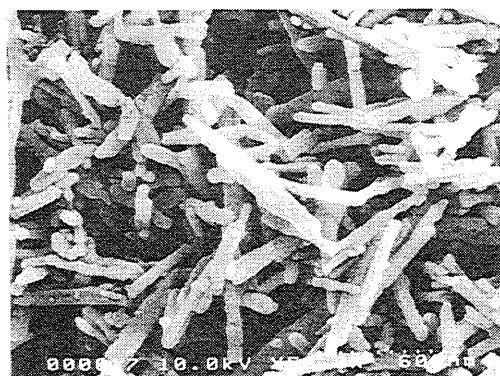


図5. キャピテーション処理後のγ-ヘマタイト粉の走査電顕像

### 3-2. テトラポッド状酸化亜鉛粉の微細化

図6と図7にキャピテーション処理前後におけるテトラポッド状酸化亜鉛粉の粒度分布の変化を示した。原料粉は $0.6\mu\text{m}$ から $80\mu\text{m}$ に分布しており、平均粒径は $10.4\mu\text{m}$ である。キャピテーション後には重畳した二つの分布は

一つの分布に変化し、平均粒径は4.1 $\mu\text{m}$ に減少した。図8と図9にキャビテーション処理前後の走査電顕像を示した。粒子はテトラポッド状の針状粉であり、針径は約1 $\mu\text{m}$ で先端ほど細く、長手方向の針サイズは最大80 $\mu\text{m}$ に達する。キャビテーション処理後には、テトラポッドはその結節部で破碎し、針状粉が観測された。そのため、沈殿

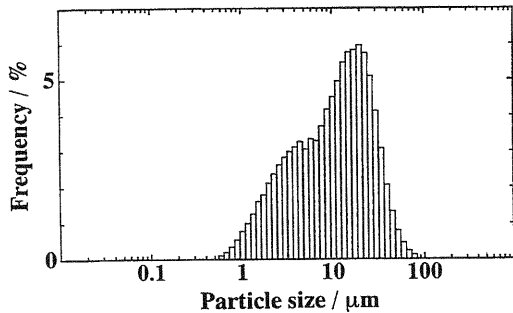


図6. キャビテーション処理前の酸化亜鉛粉の粒度分布

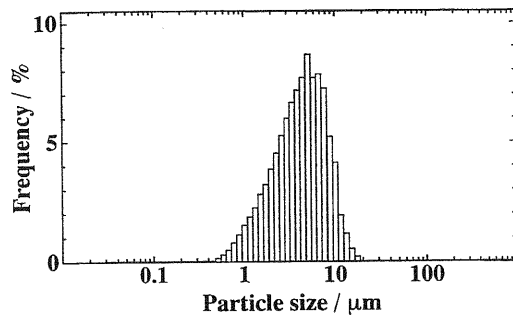


図7. キャビテーション処理後の酸化亜鉛粉の粒度分布

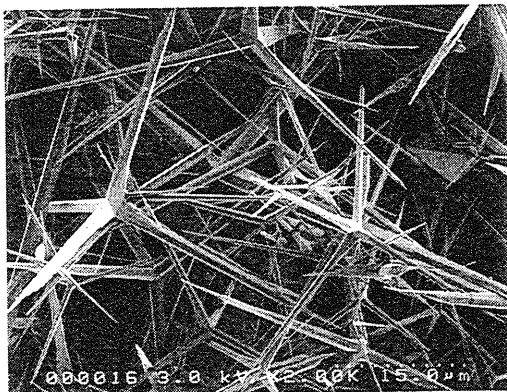


図8. キャビテーション処理前の酸化亜鉛粉の電顕像

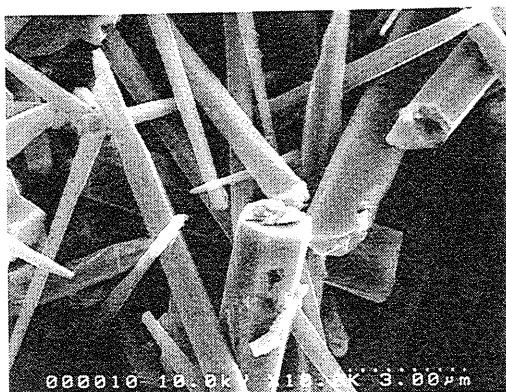


図9. キャビテーション処理後の酸化亜鉛粉の電顕像

速度は、チタニアなどの微細化処理粉とは異なり、キャビテーション後の方が早い。

### 3-3. アルミニウム粉の扁平化

図10と図11に、キャビテーション処理前後における純アルミニウム粉の走査電顕像を示した。原料粉は粒径が10 $\mu\text{m}$ から30 $\mu\text{m}$ の涙型であるが、キャビテーション処理によって塑性変形し、扁平化していることが分かる。

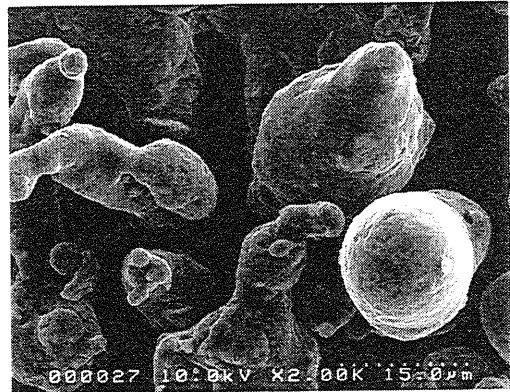


図10. キャビテーション処理前のアルミニウム粉の電顕像



図11. キャビテーション処理後のアルミニウム粉の電顕像

### 3-4. 錫粉の扁平化

図12と図13に、キャビテーション処理前後における純錫粉の電顕像を示した。原料粉は粒径が5 $\mu\text{m}$ から20 $\mu\text{m}$ の涙型であるが、キャビテーション処理によって塑性変形し、扁平化していることが分かる。

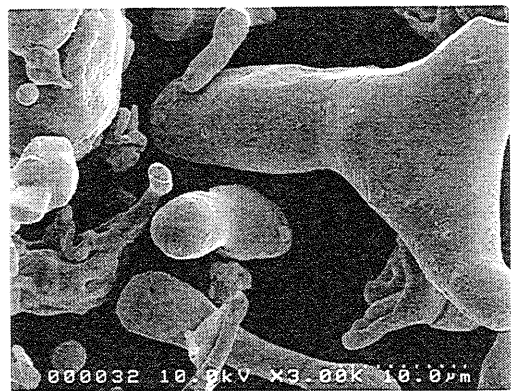


図12. キャビテーション処理前の錫粉の電顕像

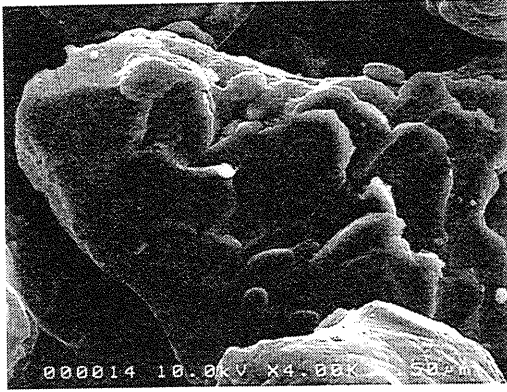


図13. キャビテーション処理後の錫粉の電顕像

### 3-5. 鉛の偏平化

図14と図15にキャビテーション処理前後における鉛粉の走査電顕像を示した。粒子はキャビテーション処理によって偏平化しており、アルミニウムや錫よりも顕著であることがわかる。

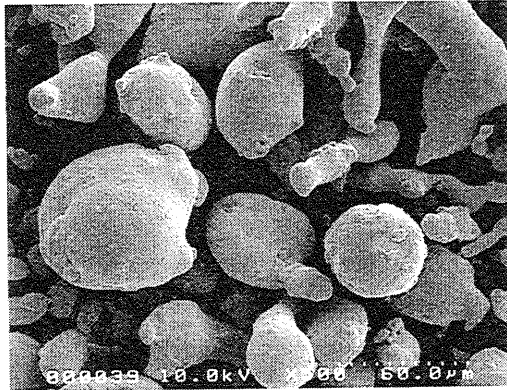


図14. キャビテーション処理前の鉛粉の走査電顕像

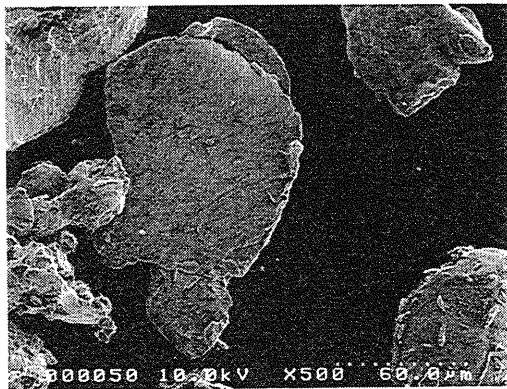


図15. キャビテーション処理後の鉛粉の走査電顕像

## 7. 結言

ノズル型のウォータージェットキャビテーション法による、延性金属粒子の偏平化の実験を試みた。アルミニウムと錫、鉛の結果からは、何れも塑性変形による偏平化が認められ、ボールミル等のようにメディアを使用することなく、非接触で偏平粒子の作製が可能なが示された。流体を使用するというキャビテーション法に特

有の留意点はあるが、オリフィスからスラリーを投入すれば連続的な生産も可能である。今後、最適な装置と操作条件が求められれば、日本発の技術として社会への貢献もできよう。

## 7. 謝辞

東洋大学工学部加藤洋治先生からは研究全般、東京大学大学院工学系研究科山口一先生からはキャビティの高速撮影、京都工芸繊維大学西城浩志先生からは染料及び色素の微細化について協力をいただいた。装置については深谷克巳氏(アドバンステクノロジーズ株)と古谷野晃一氏(株ジーナス)、オリフィスの微細加工については町田長久氏(株町田ツウレックス)に協力いただいた。

## 参考文献

筆者および共同研究者である加藤洋治(東洋大学工学部)と山口一(東大大学院工学系研究科)の関連研究を下記した。

- 1) K.Tokumitsu, H.Saijyo, M.Kitano, H.Kato, M.Shiojiri, K.Majima and R.Yamamoto : J. Dispersion Science & Technology, (in press)
- 2) K.Tokumitsu, K.Majima and R.Yamamoto : Seminar on Nanotechnology for Fabrication of Hybrid Materials, (2002)75.
- 3) K.Tokumitsu : J.Metastable & Nanocryst. Materials, 10 (2001)397.
- 4) K.Tokumitsu : J.Metastable & Nanocryst. Materials, 8(2001)568.
- 5) K.Tokumitsu : Trans. MRS-Japan, 25(2000)127.
- 6) 徳満和人, 宮沢薫一 : 第10回キャビテーションに関するシンポジウム, 日本学術会議, (1999)41.
- 7) 徳満和人 : 粉体粉末冶金協会平成13年度講演概要集, (2001)41.
- 8) 加藤洋治 : 第11回キャビテーションに関するシンポジウム, 日本学術会議, (2001)65.
- 9) 加藤洋治, 古屋浩志, 石井輝 : 日本造船学会論文集, 192(2002)129.
- 10) 加藤洋治, 松岡拓海, 石川健一郎 : 日本造船学会論文集, 192(2001)137.
- 11) 加藤洋治(編著) : “新版, キャビテーション—基礎と最近の進歩—”, 槇書店, (1999).
- 12) H.Kato : 4<sup>th</sup> Int. Symp. on Cavitation, Pasadena, (2002)
- 13) Konno, H.Kato, H.Yamaguchi and M.Maeda : ISME International Journal, 45(2002)631.
- 14) Y.Kawanami, H.Kato, H.Yamaguchi and Maeda : JSME International Journal, 45(2002)655.
- 15) 掛川晃彦, 横山裕, 渡辺貴之, 川村隆文, 前田正二, 山口一 : 日本機械学会2002年度年次大会論文集, (2002)2610.