

日時: 2019年11月28日(木) 10:00~11:30

会場: 京都工芸繊維大学60周年記念館

1. 粉末合成から混合まで

筑波大学 数理物質系 物質工学域

鈴木 義和

粉末を成形固化してバルク体を作製する「粉末冶金」の成功の鍵は、「どこまで対象とする粉末を知り尽くすことができるか」にかかっている。

成形法や焼結法の格段の進歩に伴い、これまでは焼結できなかった粉末も力技で焼結できるようになって来たが、より効率良く、より再現性良く、より低コストにという要望を満たすためには、やはり原料粉末の段階に立ち返ってプロセス全体を十分に検討する必要がある。

本講では、金属および無機粉末を中心に、粉末合成から混合を中心に、その方法やコツ等を詳しく解説する。

「粉末を取り扱う上での注意点」、「市販の粉末を利用する際のコツ」、「自前で粉末を調製・合成する方法」、「粉末の混合法」の順にできるだけ具体的に紹介したい。

「A社の粉末なら焼けるのに、B社の粉末では焼けない」、「粉末のロットが変わると焼けなくなった」、「季節変動が大きい」などの日々の悩みの解決に役立てば幸い。

粉末とは・・・ 多くの分野で一般に使用される用語

広辞苑：「砕けてこまかくなったもの．こな」

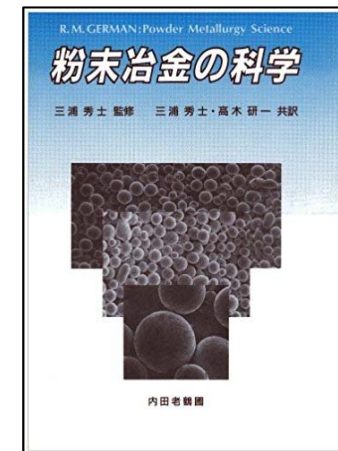
R. M. German著（三浦秀士・高木研一訳）

粉末冶金の科学

「大きさが**1 mm以下**の小さな寸法により
特徴づけられる物質の粒子」

JIS規格 JIS-Z2500（粉末冶金用語）

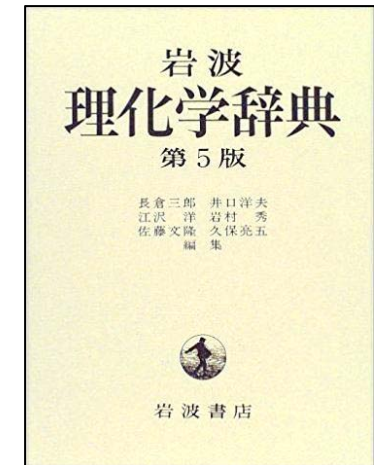
「最大寸法**1 mm以下**の粒子の集合体」



粉体とは

理化学辞典

「粉末の流動を考察するときは、粉末の集合を粉体とよび、その流れである粉体流を普通の流体と同じように取扱う。」

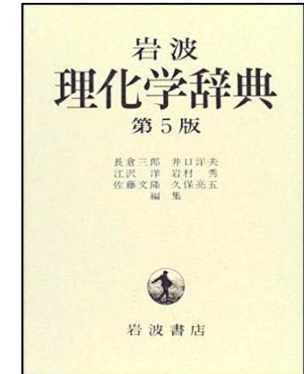


バルク状の固体のままでは流動性がないが、細かい粉末にすることで流動性という機能を付与した固体が「粉体」であると考えればよい。

粉体冶金 (powder metallurgy, PM) とは

理化学辞典

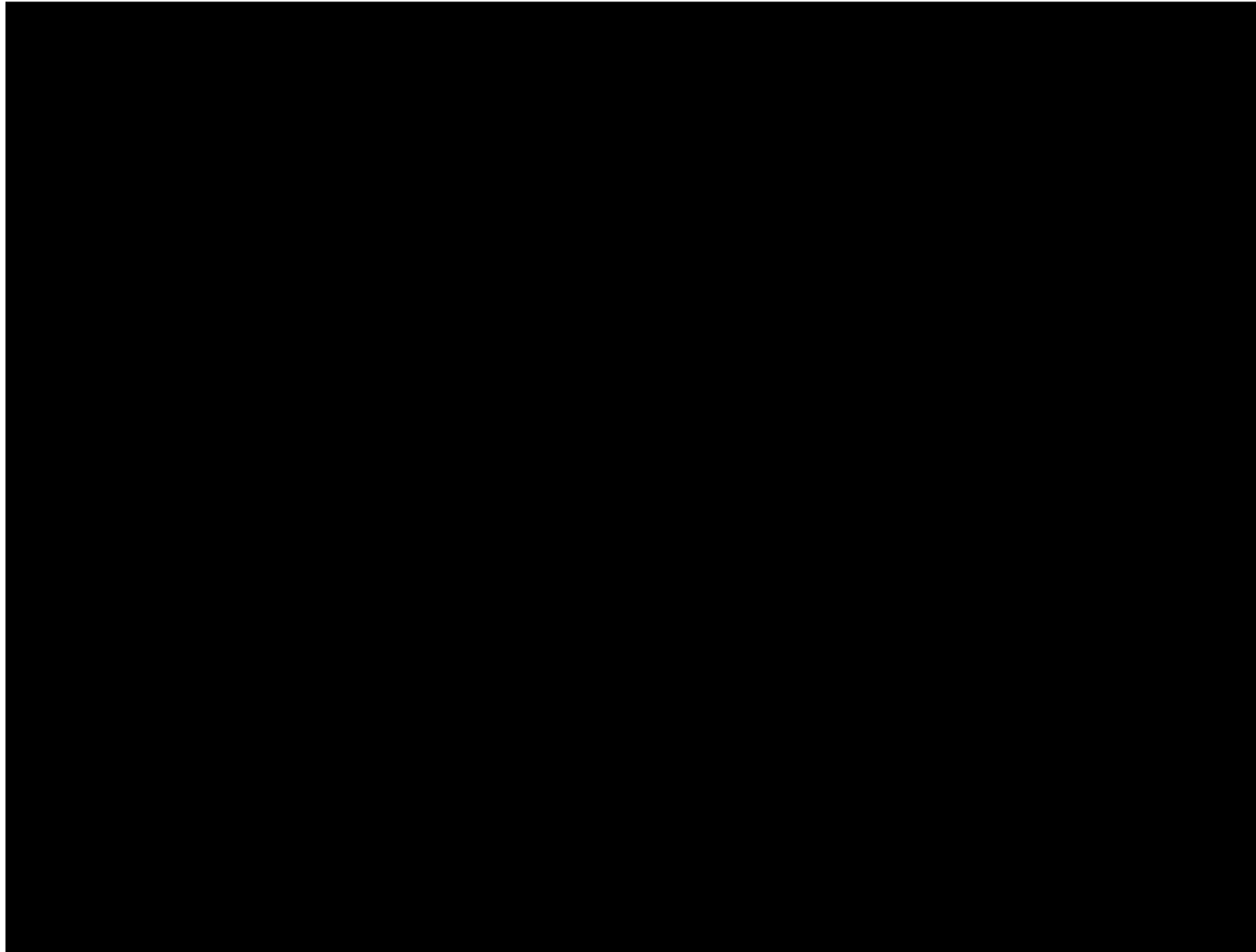
「1種または数種の金属粉末を所要の形状に圧縮成形し、焼結させて十分な強度をもつ金属製品をつくる方法. 融点が高くて融解鑄造の困難なタングステン, モリブデン, タンタル, 白金などの金属は, この方法で固めてから加工する. この方法でつくった合金を焼結合金という. 」



JIS-Z2500

「金属粉の製造, 又は金属粉からフォーミングと焼結工程によって製品を製造する冶金技術の部門であり, 非金属粉の添加の有無は問わない. 製品には, 金属と非金属粉の組合せで製造されるものを含む. 」

Metal powder and powder metallurgy technology (約7分)



まず皆さんに考えてほしいのは、取扱い対象とする粉末の「**安全性**」である。一般に、微粉であればあるほど焼結の駆動力が増し緻密化しやすくなるが、秤量時や成形時の飛散も起こりやすくなり、意図せぬ吸引や、皮膚への付着などが生じる可能性が増す。

また、金属粉末であれば、微粉であるほど発火の危険性が増すだけでなく、表面酸化による純度の低下が起こりうる。どの原料を使うかという判断に困ったときには、「**安全第一**」をこころがけてほしい。

具体例： タングステン粉末

これまで各種の粉末を扱っている経験豊かな方々も、改めてここからスタートしていただきたい。最初に調べるのは、**「安全データシート」(Safety Data Sheet, SDS)**である。以前は、化学物質等安全データシート(Material Safety Data Sheet, MSDS)と呼ばれていたが、現在では、SDSという呼称に統一されている。インターネットの発展により、WEB検索で1分もあれば見つけられる

メーカー・製品によりSDSの内容はある程度異なるため、
できればタングステン粉末を対象としたSDSを探してみ
ていただきたい。

一例ではあるが、高純度化学研究所のSDSはバルク向
けと粉末向けが用意されている。サイズ・形状が異なれ
ば、「同じ物質でも異なる材料である」という意識を持つよ
うに心がけたい。

検索結果を絞り込む

物質分類

検索

W タングステン【Tungsten】

タングステン金属【Pure Element】

粉末【Powder】

WWE01PB W タングステン【tungsten】

純度 3N 形状 粉末【powder】 目開 150 μ m以下【150 μ m pass】 CAS 7440-33-7

備考 危2-ME-III

価格 100 g ￥9,000 (納期: Ask お問い合わせ下さい。) 1 kg ￥42,700 (納期: Ask お問い合わせ下さい。)

(M)SDS 日本語

【English】

WWE17PB W タングステン【tungsten】

純度 2N8 形状 粉末【powder】 目開 53 μ m以下【53 μ m pass】 CAS 7440-33-7

備考 危2-ME-III

価格 100 g ￥9,000 (納期: 1週間) 500 g ￥30,500 (納期: Ask お問い合わせ下さい。) 1 kg ￥42,500 (納期: Ask お問い合わせ下さい。)

(M)SDS 日本語 【English】

WWE04PB W タングステン【tungsten】

純度 3N 形状 微粉末【fine powder】 サイズ 約8 μ m【ca. 8 μ m】 CAS 7440-33-7

備考 危2-ME-II

価格 100 g ￥7,400 (納期: 1週間) 1 kg ￥27,500 (納期: 1週間) (M)SDS 日本語 【English】

表1 SDSの違い（抜粋）。粉末向けのSDSが利用可能であれば、そちらを入手することが望ましい。

	タングステン (ワイヤー、ロッド、タブレット…)	タングステン (パウダー)
物理化学的危険性	危険性分類の対象外	可燃性固体
注意書き	—	取り扱いの際には保護眼鏡、手袋、保護マスク、保護衣他必要な保護具を着用すること。引火源、着火源を避け、スパーク防止のための防爆型の装置、機器を使用すること。消火の際には防火服を着用し、消火方法を事前に確認すること。
火災時の措置	一般的注意： 表題製品は不燃物であり、消防法の非危険物である。 消火方法： 製品が火災に巻き込まれた場合、消防活動について特に考慮すべきことはない。	一般的注意： 危険でなければ火災区域から容器を移動させる／消火後再着火することがある。 消火方法： 乾燥砂などにより窒息消火する。周囲の可燃物を去り、延焼防止を図る。 消火剤： 乾燥砂、膨張真珠岩、金属火災用粉末消火器
可燃性	不燃性／製品由来の粉塵等は可燃性。	細かく砕いたタングステン金属は、空气中で加熱すると発火する可能性がある。

* 高純度化学研究所のSDSに基づき、著者が作成

国際化学物質安全性カード(International Chemical Safety Card, ICSC)

テキストp.2

タングステン(粉末)		ICSC: 1404 10月 2001
CAS登録番号 : 7440-33-7 RTECS番号 : YO7175000 国連番号 : 3089 EINECS番号 : 231-143-9	化学式 : W 原子量 : 183.8	

災害 / 曝露のタイプ	一次災害 / 急性症状	予防	応急処置 / 消火法
火災	微粉化すると、引火性が高い。	裸火禁止、火花禁止、禁煙。	周辺の火災時には、適切な消火剤を使用する。
爆発			火災時：水を噴霧して容器類を冷却する。
身体への曝露			
吸入	咳。咽頭痛。	粉塵の拡散を防ぐ！ 局所排気を使用する。	新鮮な空気、安静。
皮膚	発赤。	保護手袋。	洗い流してから水と石鹸で皮膚を洗浄する。
眼	充血。痛み。	安全眼鏡を着用する。	数分間多量の水で洗い流し(できればコンタクトレンズをはずして)、医療機関に連絡する。
経口摂取			

漏洩物処理	包装・表示
- 個人用保護具：空气中濃度に応じた粒子用フィルター付マスク - こぼれた物質を、ふた付きの容器内に掃き入れる - 湿らせてもよい場合は、粉塵を避けるために湿らせてから掃き入れる	
緊急時対応	
・ Transport Emergency Card(輸送時応急処理カード) : TEC(R)-42GS4-II+III	・ 強酸化剤および強酸から離しておく ・ 密封

労働者が実際にその物質を取り扱う場合を想定して作られたデータベース

粉末を購入,あるいは調製する**前に**,保存場所や保存方法をまず検討しておく必要がある.活性の高い低融点金属はもちろんのこと,比較的安定な高融点金属でも粉末になれば,火災の可能性がある.可燃性固体を貯蔵できる保存場所を確保するとともに,万一の場合の消火設備,避難ルートの確保などをあらかじめ決めておくようにする.メーカーの在庫が十分ある場合には,必要量以上の発注を行わないようにする,といった工夫も必要である.安全性の項目でも述べたが,**LD50(致死量),引火点,爆発限界**などを十分調べたうえで,関係者に周知しておくことが重要である.消防法対応以外にも,労働安全衛生法によって定められている,**局所排気装置**なども準備を忘れないように心がけたい.

「ゆっくり、手早く」が合言葉である。あわてすぎて粉末を飛ばしては元も子もないが、遅すぎても、粉末が吸湿したり潮解したりする。必要以上に桁数の多い天秤を使って最後の一桁まで合わせたつもりでいても、計量容器に残った粉末による誤差の方が大きいこともある。必要十分な精度を考えつつ秤量を進めるようにしたい。

多少、値段は上がるものの、帯電防止処理を施したディスプレイやスプーンなどがあるので、予算に合わせてうまく使うようにしたい。最近では、電子天秤までもが進化しており、従来は安定するまでに10秒ほどかかっていた測定結果が数秒で確定する、といった製品も入手できるようになっている。

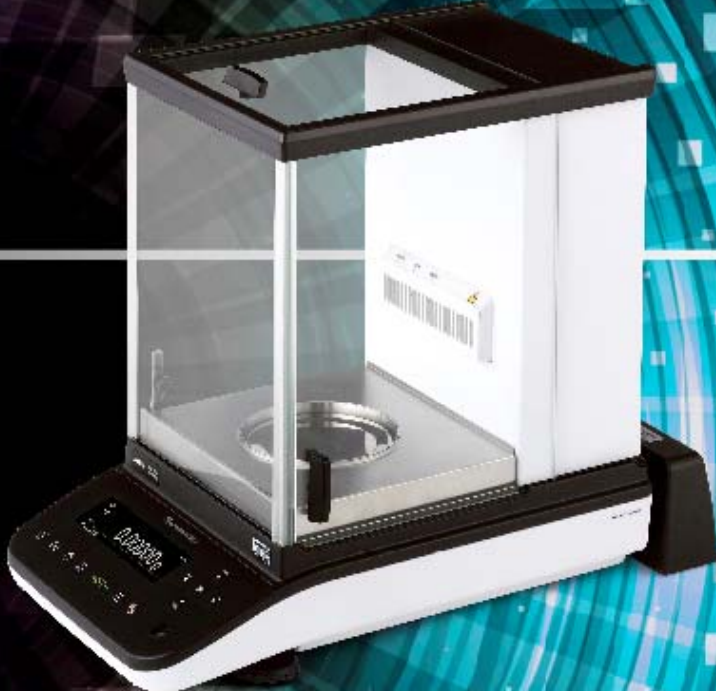
新型分析天びん
AP シリーズ

モニター特価で
ご提供

好評につき期間延長

モニターキャンペーン

新型分析天びんAPシリーズを無償でお貸出いたします。
新製品の応答性、新機能を是非体感してください。



- ・お試しキャンペーンを利用するのもお勧め
- ・作業時間の短縮、ストレスの軽減（働き方改革！）

Googleを用いた実際の検索例(2019年9月23日現在)

検索窓に,「タングステン 粉末」とキーワード入力をする, **該当件数が990,000件**あり, 実際に販売されているタングステン粉末(製品)を検索結果上位から順にみると次表のとおり

「タングステン 粉末」Googleでの検索結果上位10位まで

テキストp.3

表2 「タングステン 粉末」 Google での検索結果上位 10 位. 2019 年 9 月 23 日現在)

粉末メーカー	主要取り扱い製品
→日本新金属 (株)	タングステン粉末
↑ (株) アライドマテリアル	タングステン粉末
↓日本タングステン (株)	三酸化タングステン粉末 (タングステン線等)
→H. C. Starck	タングステン粉末
→富士フイルム和光純薬 (株)	タングステン粉末 (試薬, 価格記載あり)
↑東邦金属株式会社	タングステン合金
→純正化学 (株)	タングステン粉末 (試薬, 価格記載あり)
↑東芝マテリアル	タングステン部材
↓KBM (株) (韓国企業)	タングステン粉末
↑大洋 (株)	タングステン粉末 (試薬, 価格記載あり)

参考: 2018 年 8 月 7 日の順位

粉末メーカー
日本新金属 (株)
日本タングステン (株)
(株) アライドマテリアル
H. C. Starck
富士フイルム和光純薬 (株)
ワールド・ワン・インターナショナル (株)
純正化学 (株)
KBM (株) (韓国企業)
双龍産業 (株)
Amazon

* タングステン粉末を販売する企業についての検索結果のみ記載. 社名の前の矢印は昨年順位との比較.

- ・粉末メーカーからすれば, この検索結果を, いかにも上位にもってくるようにするかが営業努力の見せ所
- ・わずか1年程度の比較でも、業界の動向が見えてくる！

検索結果上位**3社**は、タングステン・モリブデン工業会の正会員企業5社のうちの**3社**であり、妥当な検索結果と言える。

(2019年の順位を2018年と比較すると、部門再編により2018年に一度ランク外になっていた東芝マテリアル(2017年はランク4位)が10位以内に復活するとともに、輸入代理店の勢力分布にやや変化が生じている。)



- ★ まず、検索
- ★ 業界団体などに加盟しているメンバーだと、多少は安心感がアップ
(信頼性、安定供給性 etc.)
- ★ 東芝マテリアルは、タングステン「粉末」から「部品」へとシフト？

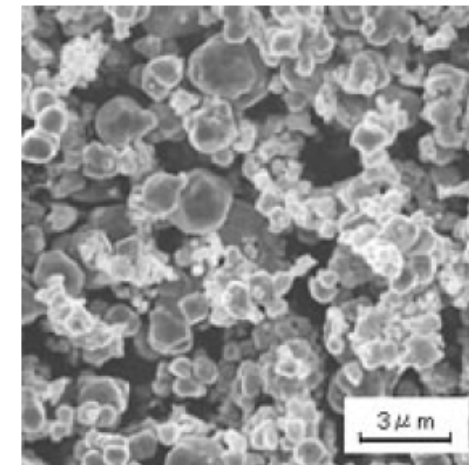
「業界動向」と「製品の安定供給」の関連性

将来的な量産化までを見据えると、できれば試薬メーカーからではなく、専門の粉末メーカーから粉末を入手するのがベターである。ただ、研究開発用での1 kg等の小ロットには対応してくれず（最小ロット25kgなど）、**B to Cには全く興味のないメーカーもある**ので、その場合は試薬メーカーに頼ることになる。営利企業である粉末メーカーからすれば、小ロット対応に営業リソースを割きたくないという感覚は十分理解できるが、**断られた側は何年たってもそのことを覚えており、折につけて悪口を言われている**（「あのメーカーは対応が悪い」、など）ことも心の片隅に留めておいていただきたい。

ここでは，検索結果最上位であった，**日本新金属**の粉末カタログ（Web記載）を見てみよう．専門メーカーだけあって，通常のタングステン粉，均粒タングステン粉，単粒子タングステン粉，粗粒タングステン粉と，さまざまなグレードが市販されている．

表 3. タングステン粉末の製品例 （出典：日本新金属カタログ）

記号	粒度 (μm)	化学成分 %				
		W	N.V.R.	Fe	Mo	O
W-H	0.45～0.59	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.80
W-1	0.60～0.99	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.60
W-2	1.00～1.49	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.30
W-3	1.50～1.99	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.15
W-4	2.00～3.99	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.10
W-5	4.00～7.99	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.10
W-6	8.0～16.0	≥99.9	≤0.010	≤0.015	≤0.010	≤0.10



N. V. R. 不揮発分の略で 780℃において塩化水素ガスで処理した残分(JIS H-1402)

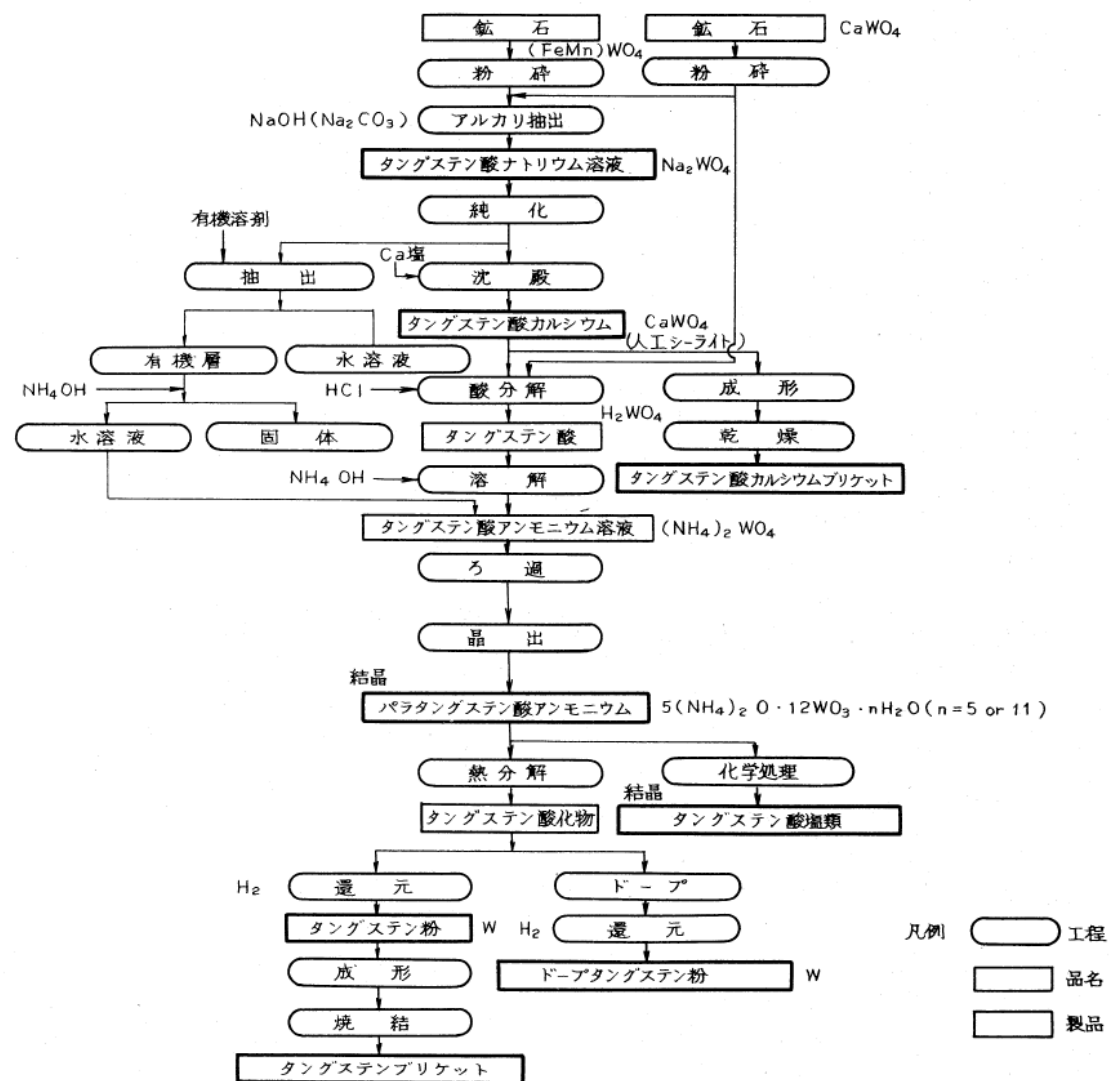
O : 赤外線吸収法による分析値(JIS H-1402)

ここで、不純物の分析にはJIS規格が存在しており、このメーカーはその規格に沿って分析を行っていることが分かる。

この表で、**成分を足し算すると、100%を超えてしまう**。99.9%というのは、金属元素のうちの99.9%と考えるべきで、**Oや吸着水**などは外掛けで測定されている場合が多いので注意が必要である。実際に、上記の製品でも、タングステン純分は、100から鉄、モリブデン、および不揮発分を差し引いた数値であると明記されている。タングステン粉末の粒度分布や形状、不純物量は、製法に依存したものとなる。皆さんが購入する製品がどのような製法で作られるかを知っておいて損はない。

メーカーの製品説明サイトで、簡単に製法が紹介されている場合があるが、より具体的には、そのメーカーが出している特許情報などを参考にすると良いだろう。タングステンについては、やや古い文献であるが、非常に詳しい製法フローが紹介されている。また、石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)の「鉱物資源マテリアルフロー」には、中間生成物や、輸出入価格の動向なども詳しく記載されているため、このような情報を有効に活用することもお勧めする。

□山崎 修・清宮元男・小倉伸一



第1図 タングステン精製工程図

金属粉末の場合は、粒度、不純物量、酸素含有量が主要スペックであった。酸化物粉末の場合は、製法による不純物量の差異、結晶相の違い、粒子の形態、比表面積などにも注意を払う必要がある。ここでは、金属粉末同様に、カタログスペックを検討してみたい。酸化物粉末の代表例として、ここではアルミナ（酸化アルミニウム）を取り上げる。

キーワードが変わると製品群も変わる

テキストp.5

表 4(a) 「アルミナ 粉末」 Google での検索結果上位 5 位まで. 2019 年 9 月 24 日現在)

粉末メーカー	主要取り扱い製品
→太平洋ランダム (株)	アルミナ粉末 (電融アルミナ, 研削研磨用)
↑日本軽金属 (株)	アルミナ粉末, 水酸化アルミニウム
↓住友化学 (株)	アルミナ, 高純度アルミナ, 活性アルミナ
↓大明化学工業 (株)	高純度アルミナ
↑(一社)日本粉体工業技術協会	白色溶融アルミナ (JIS 試験用粉体)

参考: 2018 年 8 月 7 日の順位

粉末メーカー
太平洋ランダム (株)
住友化学 (株)
大明化学工業 (株)
日本軽金属 (株)
多木化学 (株)

表 4(b) 「酸化アルミニウム 粉末」 検索結果上位 3 位まで. 2019 年 9 月 24 日現在)

粉末メーカー	主要取り扱い製品
→富士フイルム和光純薬 (株)	酸化アルミニウム粉末 (試薬)
↑太平洋ランダム (株)	アルミナ粉末 (電融アルミナ, 研削研磨用)
↓日本軽金属 (株)	アルミナ粉末, 水酸化アルミニウム*

参考: 2018 年 8 月 7 日の順位

粉末メーカー
富士フイルム和光純薬 (株)
日本軽金属 (株)
(株) 丸東

*実際に「酸化アルミニウム」を取り扱っているが、「水酸化アルミニウム」のキーワードが効いていることに注意

検索ワードをアルミナにした場合には、セラミックス原料粉末メーカーが、酸化アルミニウムとした場合は、試薬メーカーが検索上位に表示される。

専門メーカーである住友化学は、多数のグレードのアルミナ粉末を市販しており、選択には、注意深くカタログスペックを読み込む必要がある。

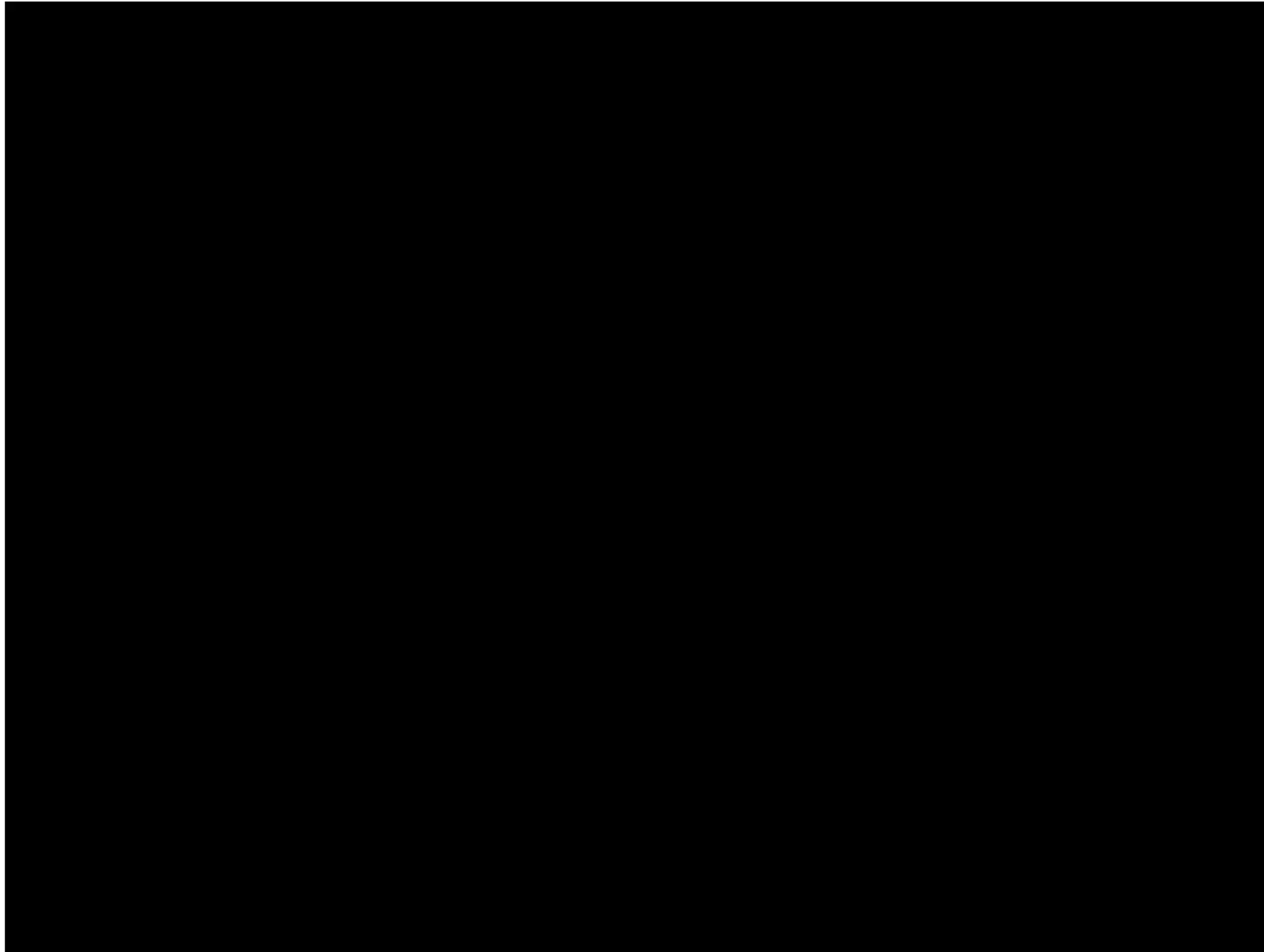
アルミナ粉末を選択する上で、粒度や表面積と同様に重要なのが、ソーダ分(Na_2O 含有量)である。原料粉末を検討する際に、その製法を考えることが重要

アルミナの場合は、ボーキサイトをバイヤー法で精製する際に、水酸化ナトリウムでの処理を行う。ナトリウム成分は回収されるものの、製品に微量に残存するため、より高純度のアルミナを得る方法も開発されている。

普通ソーダグレードでは、0.2%程度の Na_2O が残存するが、次に挙げた高純度グレード（アルコキシド加水分解法）ではNa含有量が1桁ppmオーダーにまで抑えられている。ただ、高純度化によるコストアップは避けられず、ユーザーはコストに見合った製品を選ぶ必要があると言えるだろう。

アルミニウムの誕生 日映科学映画製作所製作(アルミナまで約7分)

テキストp.5



アルミナ粉末の製品例（出典：住友化学カタログ）

テキストp.5

普通ソーダ / 粗粒品

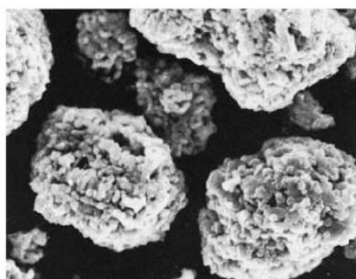
品質項目(代表値)		品 名	A-21	A-26	A-210	A-260N
化学組成	H ₂ O	[%]	0.04	0.1	0.04	0.1
	L.O.I	[%]	0.05	0.1	0.05	0.1
	Fe ₂ O ₃	[%]	0.01	0.01	0.01	0.01
	SiO ₂	[%]	0.01	0.01	0.02	0.02
	Na ₂ O	[%]	0.26	0.26	0.22	0.22
	Al ₂ O ₃	[%]	99.7	99.7	99.7	99.7
真比重		[g/cm ³]	3.95	3.90	3.95	3.90
中心粒径 (MT-3300, レーザー解析法)		[μm]	50	50	95	110
α結晶の大きさ		[μm]	2~4	<1	2~4	<1
嵩比重	軽装	[g/cm ³]	0.7	0.9	0.9	1.1
	重装	[g/cm ³]	1.2	1.2	1.2	1.2
荷 姿	フレコン		1,000kg			
	紙 袋		25kg			

A-21：当社で最も一般的なαアルミナであり、粉碎性及び焼結性が良く焼成線収縮率も小さいのが特長です。

A-26：α結晶が小さく、1μm以下に粉碎可能です。粉碎すると易焼結性を発揮します。

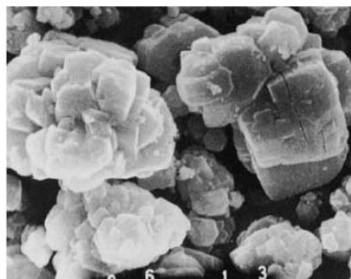
A-210：粒子が大きく十分に焼成しておりますので、取扱い作業時、特に高温の炉中投入時の粉じん発生が少なく、流動性が良いのが特長です。

A-260N：粒子が大きく流動性が良好です。α粒子が1μmと小さく、易焼結性であるためセラミックや耐火物原料に適します。



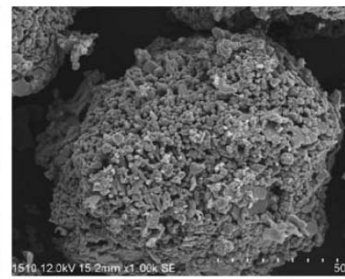
A-21

20μm



A-26

20μm



A-210

20μm

アルミナ粉末の製品例（出典：住友化学カタログ）

テキストp.5

高純度アルミナ (HPA)

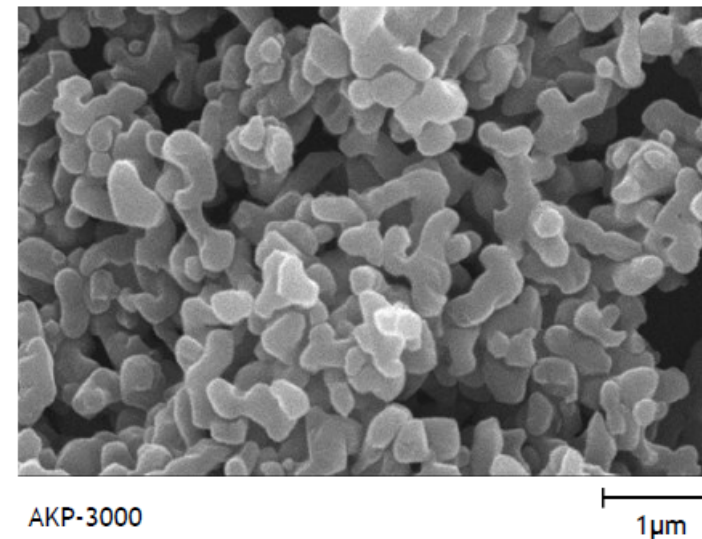
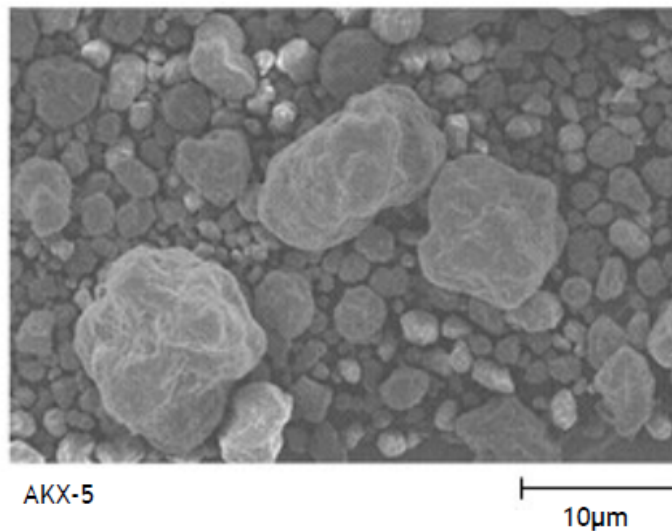
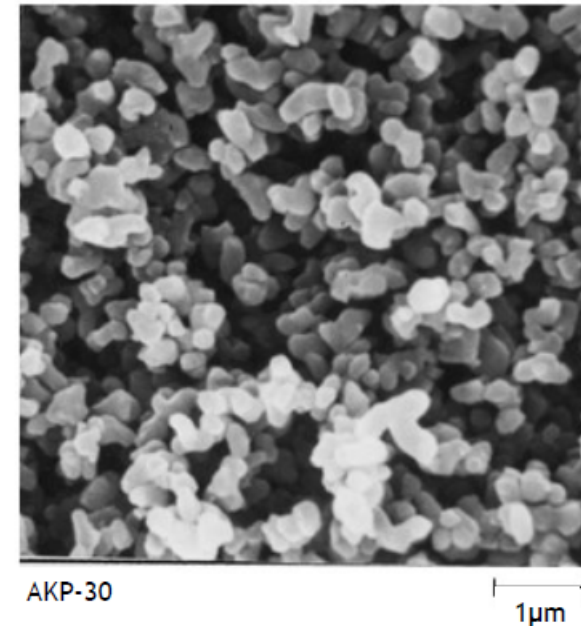
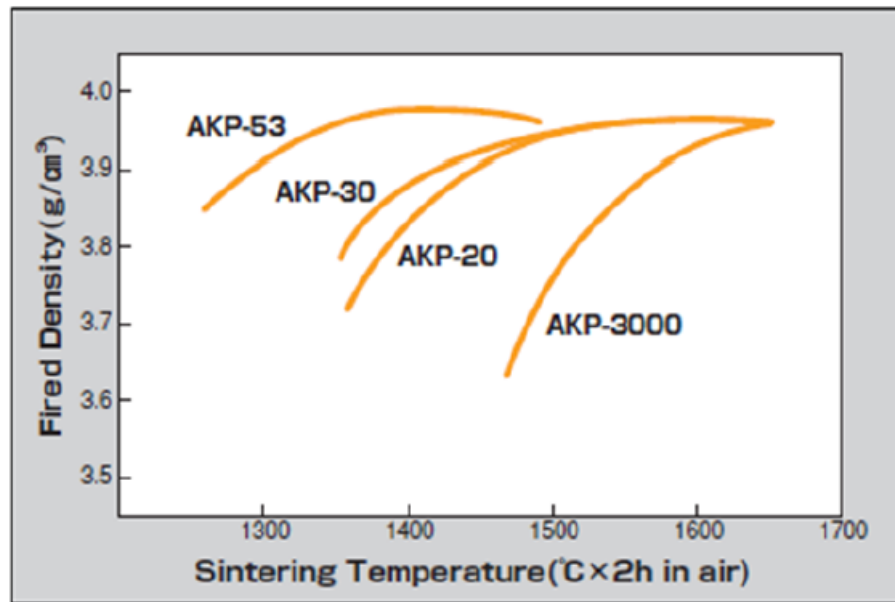
品 名			AKX-5	AKP-20	AKP-30	AKP-50	AKP-53	AKP-3000
品質項目(代表値)								
結晶型			α	α	α	α	α	α
純度(Al_2O_3)	[%]		≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99	≥ 99.99
中心粒径(MT3300)	[μm]		-	0.46	0.27	0.20	0.18	0.70
かさ密度（軽装）	[g/cm^3]		2.2	0.9	0.9	0.9	1	0.41
かさ密度（重装）	[g/cm^3]		-	1.4	1.3	1.3	1.4	0.80
BET比表面積	[m^2/g]		0.3	4.3	6.7	10.3	11.7	4.5
不純物	Si	[ppm]	6	16	14	11	33	4
	Fe	[ppm]	3	3	3	4	4	3
	Na	[ppm]	2	4	2	2	2	2
	Mg	[ppm]	1	3	3	2	5	1
	Cu	[ppm]	1	1	1	1	1	1
荷姿	樹脂袋(PE)			20kg	20kg	20kg	20kg	10kg
	ファイバードラム		100kg					
主な用途		各種 単結晶原料 (サファイヤ ガラス等)	高強度・高密度セラミックス、複合酸化物原料、非酸化物系セラミックスの焼結助剤、 金属・ガラス・セラミックス等の研磨材、プラズマ溶射、セラミックスフィルター等					
			リチウムイオンニ 次電池の絶縁膜					

AKX-5：サイズの異なる粒子が集まっているので充填密度が高く、サファイアガラス等の単結晶原料に向いています。

AKPシリーズ：均一な α アルミナ結晶粒子からなる高純度粉末です。

アルミナ粉末の製品例（出典：住友化学カタログ）

テキストp.5



カタログ内の注釈にもあるとおり、充填密度を上げたいとき（収縮量を小さくしたいとき）には、**あえて粒度分布が広い製品を用いる**など、用途に応じて粒度分布の異なる製品を用いることが必要となる。

「カタログデータを鵜呑みにしない」

複酸化物の場合などで特に注意が必要な点を挙げておく。講演者は以前、自分で合成したサンプルとの比較用に、市販のチタン酸アルミニウム粉末を某試薬メーカーから購入したことがある。購入した粉末をX線回折で分析しても、目的のチタン酸アルミニウムはほとんど含まれておらず、ほぼチタニアとアルミナの混合物であったことがあり愕然とした。

別途、専門の粉末メーカー(丸ス朶薬)製の粉末を少量譲っていただいたときには、完全なチタン酸アルミニウムであり、やはり「餅は餅屋、粉は粉屋」の思いを新たにした。

自分でも分析してみることに！

実物で見る粉末選び

粉末の安全性やカタログの見方についての予備知識をある程度身に着けたうえで、実際の粉末選びに取り掛かりたい。講演者がおすすめるのは、「まずは、実物を見ること」である。

国内では、事前登録で無料に参加できる粉末関係のイベントとして、「**粉体工業展**」(東京, 大阪), 「**高機能セラミックス展**」(幕張, 大阪), 「**JASIS(分析展)**」(幕張, 大阪)などが例年開催されており、試供サンプルの依頼などもこの場でできることが多い。海外からのメーカーも多く参加しており商談も可能である。ただし、

展示会に参加して実物を見てみる

国際粉体工業展 東京2020

POWTEX TOKYO 2020
The 23rd International Powder Technology Exhibition Tokyo

[ツイート](#) [シェア](#) [LINEで送る](#)

2020年11月18日(水)～20日(金)
9:30～17:00 東京ビッグサイト 南ホール

粉づくり・ものづくり・夢づくり 粉の技術—
主催: APPIE 一般社団法人日本粉体工業技術協会

[プレスの方へ](#) [会場・アクセス](#) [粉体工業展大阪](#)

出展資料
請求

[▶ 開催にあたって・概要](#) [▶ 出展のご案内](#) [▶ 来場のご案内](#) [▶ これまでの開催結果](#)

一般社団法人日本粉体工業技術協会

粉体技術総覧

出展資料請求 >

What's New

2019.10.07
国際粉体工業展東京2020ホームページを公開しました。

開催にあたって

一般社団法人日本粉体工業技術協会主催の「国際粉体工業展東京2020」が、2020年11月18日(水)から11月20日(金)までの3日間、東京ビッグサイトにおいて開催されます。

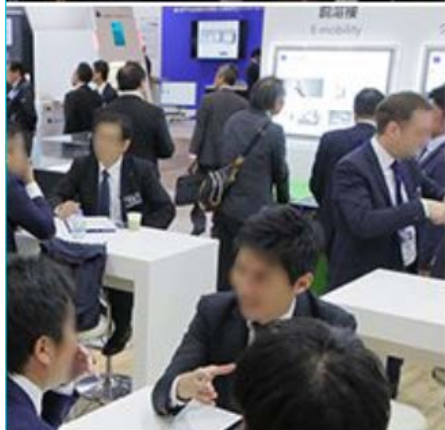
当協会は、粉体に関する鉱工業技術の開発および普及を通じて粉体関連工業の発展を図り、わが国経済の健全な発展と国民生活の向上に寄与することを目的とした一般社団法人です。

この目的達成のため、粉体機器・装置などを製作販売する企業、材料・化学・食品・薬品・鉱業などの粉体を取り扱う企業および建設・エンジニアリング事業などの粉体技術に関係する企業が、学官界の学識経験者

展示会に参加して実物を見てみる

高機能
セラミックス展

展示会概要 出展案内 来場案内 セミナー プレス Japanese ▾ > 招待券お申込み



高機能素材 Week

5月大阪、12月東京で開催

高機能 セラミックス展

(セラミックス材料から製造装置までが出展)

> 招待券お申込み (無料)

主催: リード エグジビション ジャパン (株)
共催: (一社) 日本ファインセラミックス協会

東京展 (12月開催)

会期: 2019年12月4日 (水) ~ 6日 (金)
会場: 幕張メッセ

関西展 (5月開催)

会期: 2020年5月13日 (水) ~ 15日 (金)
会場: インテックス大阪

「粉末を小ロットで試作する場合」, 「メーカーカタログ品に無い粉末を用いたい場合」, 「粉末の特性をある程度制御したい場合など」, 自前で粉末を調製・合成する必要がある. 試薬メーカーから粉末状の化合物を購入可能な場合であっても, 流動性や形状・サイズなどの粉体特性までは十分でない場合が多い. 粉末の調製・合成法は多岐にわたるため, ここではまず**ケーススタディとして具体例をいくつか紹介**する. 利用者の参考になるよう, アズワン等のカタログ品を利用できる場合は, 製品番号や目安としての参考価格も分かる範囲で記載しておいた. ある程度の設備投資は必要になるので, 市販粉末を購入できる場合はそちらを使う方がコストパフォーマンスは高い.

吸湿性の少ない炭酸塩(カルサイト, ドロマイト)等であれば, 粉砕によって粉末調製が可能である. 粉砕粉であるため, 粒子は角ばった形状をしており流動性には乏しい. 流動性を改善したい場合は, ボールミル等の追加操作も検討.

① 原料調達	簡単なようで案外難しい. 勝手に採集して使うと問題になることもあるので要注意.
② 粗粉砕	粉砕臼(できれば WC 製) + 超硬合金乳鉢で数ミリ程度まで粗粉砕. 以前はアズワンカタログでも見かけたが… → (株) ニチカ製 http://www.nichika-kyoto.com/product/hasai/index.html など ほか, 防護メガネ, 防塵マスク, フュームフード(ドラフト) など
③ 粉砕	万能粉砕機(例: アズワン M20 (本体) 630,000 円 + M22 (WC カッター) 39,400 円) で粉砕. 数分程度で完了 (中規模では, ②, ③がジョークラッシャー+スタンプミルなどに置き換わる)
④ 分級	メンテナンスを考えるとステンレス製メッシュが使いやすい. 金属製の不純物を嫌う場合は, ポリエチレン製のメッシュを使う. 蓋, 本体, 受け皿のセットで 20,000 円程度. メッシュサイズの覚え方は, 「掛けて 15,000」(200 メッシュなら, 75 μm アンダー). 粒度分布を狭めたい場合は, 複数のメッシュを重ねて使用. (例: 100 と 200 メッシュなど)

複酸化物粉末の固相合成(熱処理中の組成変動が比較的小さい場合)

テキストp.6

代表的な複酸化物であれば、高純度化学研究所やシグマアルドリッチ等でも購入可能な場合があるが、成分を微調整したい場合などは自分で合成することになる。ここでは、青色顔料や電極材料として利用可能な $\text{Li}_2\text{CoTi}_3\text{O}_8$ という少し複雑な組成をもつ粉末の固相合成を説明する。

① 原料調達

合成に使用する原料粉末を調達する。用途や予算に応じて純度を（自分で）決める。

Li_2CO_3 : Li_2O は水や二酸化炭素を吸収しやすく秤量が難しい。このような場合に炭酸塩は便利。

CoO : 純度が高いものは非常に高価。価数変動を伴い易い金属酸化物では、特定価数の場合に非常に高価に設定されていることが多い。

TiO_2 : ルチルよりも反応性が高いアナターゼ型を使用

【簡単コース】 メノウ乳鉢で 10～20 分程度混合する。メノウ乳鉢は使用後洗浄するが、高温の乾燥機には入れないこと（メノウ乳鉢に含まれる水分が蒸発し、割れが生じる）

★乳鉢の違いと使い分け★

メノウ乳鉢： やや高価だが広く用いられる。水を含んだ非晶質に近い微細な SiO_2 粒子からできており、削れたとしても X 線回折にピークが出ないため、分析用途で使うことも多い。非常に硬い物質を磨砕して、粒子がめりこんだようになった場合には、市販の「ケイ砂」をスパチュラ 1 杯程度入れ、磨砕することで、乳鉢の表面自体を削りとして再生させる。

石英乳鉢： 化学的安定性が高いため、酸・アルカリ等にも利用できるが、かなり高価なため、利用に気がひけてしまい、思ったほど稼働しない（飾りになる可能性大）。

磁製乳鉢： 磁器（セラミックス）製の乳鉢であり、安価であるため高校の化学実験等で広く用いられる。有機物の結晶であれば、磁製乳鉢でも問題ないが、無機粉末や金属間化合物粉末では傷がつきやすい。

アルミナ乳鉢： 硬度は高いが、使用後のメンテナンスが難しい。白色粉末では目視では傷が入っていないように見えても、実際には多くの粉末がめり込んでしまい、不純物混入（コンタミネーション）の原因となりうる。実際には、アルミナセラミックス用の乳鉢というイメージ。

複酸化物粉末の固相合成(熱処理中の組成変動が比較的小さい場合)

テキストp.7

② 混合

ジルコニア乳鉢： アルミナ乳鉢よりも高硬度であるため、利用範囲が高いが、やはり高価であるため石英乳鉢と同様に実際の利用は限定的。

超硬乳鉢： WC が内張りされたステンレス (SUS304) 製の乳鉢であり、非常に硬く、不純物混入も少ないので重宝するが、重くて高価。磨砕効果が高すぎて粉碎粉にひずみが入る可能性があるため、X線回折用には最適とは言えない。

【中級コース】 湿式混合→乾燥→(乾式ボールミル)→分級

③ 熱処理	【簡単コース】 アルミナるつぼ(蓋つき)に入れる。 炉内の均熱性を上げたい場合には、さらに、アルミナ製の匣鉢に入れる。 1100℃程度で良いため、比較的安価な電気炉(大気炉)を利用可(200,000円～) 【中級コース】 炉内温度分布の計測、雰囲気制御
④ 粉碎	凝集体をメノウ乳鉢でつぶし均質化。粒径は約3 μm程度
⑤ 分析	【定性分析】 目的物ができているかどうか。X線回折 【粉体評価】 SEM (BET法で比表面積の目安は分かるが、ほぼ適用範囲外) 【組成分析】 Co/Ti比 蛍光X線分析, EPMAなど (Liの定量は上級コース) 【価数分析】 XPS

金属間化合物粉末であっても、ケイ化物のようにセラミックスに近い脆性材料であれば、比較的シンプルな設備で粉末化が可能である。具体的には、反応焼結orアーク溶解 → 粉碎 → 分級 という手順となり、工業的にも採用されている手法である。

高温特性の改善を目指す上級者コースでは、後工程にフッ酸洗浄が入り、酸化物量を減らすといった操作も行われる。

これまで、ケーススタディとして実験室レベルで比較的簡単にできる粉末調製・粉末合成を見てきた。酸化物は比較的容易であるものの、たとえば窒化物ではアンモニアガスによる窒化处理などが必要となり、ハードルが非常に高くなる。塑性変形が容易な金属粉では、粉碎以外の方法も必要となり、酸化を抑えつつ流動性の良い粉末を得るための数多くの手法が開発されている。そこで本節では、工業的に利用されている粉末合成プロセスを体系的に俯瞰してみたい。なお、以下での分類は、R. M. Germanの教科書である「粉末冶金の科学」(内田老鶴圃)の第3章「粉末の製造方法」に準拠しているので、より詳しく勉強したい方は是非一読をお勧めする。

- **機械加工**： 不規則形状の粗粉末の製造．切削など．コンタミネーションが多く，製造効率は一般的に良くない．
- **粉碎**： バルク体に衝撃，摩擦，せん断，圧縮などを加えて粉碎する手法である．ハンマーミルやボールミル，衝撃ミルなどが用いられる．不規則形状であり，化学的汚染（コンタミネーション）も生じるが，切削スクラップの再利用などには有効に用いられている．また，無機物では，天然原料からの粉末製造などに広く用いられており，標準的な手法の一つである．ボールミルの場合は，「粉碎ボールの直径は挿入材料の直径の約30倍」，「ボールの体積は容器の容積の約半分」，「挿入材料は容器の容積の約25%」が目安とされている．
- **メカニカルアロイング**： 攪拌ボールの摩擦運動を利用して，合金粉末を合成する方法．高エネルギーミルが必要であり，アトライター（ビーズミル）や遊星ボールミルが用いられる．不純物混入や収率の低さが問題点であったが，それらを改善した装置も開発されている．

パラジウム，銅などの高純度金属粉末を得るために用いられる方法である．合成した粉末はデンドライト（樹枝）状や多孔質になることが多いが，電気分解のパラメータを制御することで粒度を制御することも可能である．

- **固体のガス分解(酸化物還元)**: モリブデン, タングステン, 銅粉末の製造
- **熱分解**: カルボニル錯体の熱分解. ニッケル, 鉄に利用されている. COガス生成を伴うことから適用は限定的.
- **液相からの析出**: 硝酸銀からの銀の析出など. また, 無機系では各種コーティング粉末の製造に広く用いられる.
- **気相からの析出**: ナノスケールの金属粉の合成など. (モリブデンの三酸化物と純水素の反応など)
- **固相-固相反応による合成**: NiAlなどの金属間化合物粉末の合成

金属粉の合成では現在主流となっている方法であり, いくつかの種類が存在する.

- ・**ガスアトマイズ法**: 粉末冶金用粉末の主な製造方法の一つである. 熔融金属流を高速ガス気流に乗せてノズルから噴霧, 凝固させることで粉末を得る手法である. 大量生産に向けた方法であり, 球状粒子が得られるために焼結用合金粉の作製に広く用いられる. Al, Ni, Mg, Co, Pd, Cu, Fe, Au, Sn, Zn, Beなど適用範囲が広い.
- ・**水アトマイズ法**: 約1600℃以下で熔融する金属から, 素粉末および合金粉末を作る最も一般的な方法. ステンレス鋼, 銅, 黄銅, 青銅, 工具鋼, コバルト, ニッケル合金, 貴金属, 低融点金属(鉛, スズ, 亜鉛合金など)
- ・**遠心アトマイズ法**: 溶解に遠心力を組み合わせるもので, 活性金属に用いられる. ジルコニウム, チタン, ニッケルなど. 不活性ガス雰囲気下で行うことで表面酸化を抑制できる.

金属粉末

乳鉢混合については、ケーススタディとして4.2節で少し詳しく解説したが、数100 gから数キロのオーダーになればすでに手作業での混合は難しくなってくる。粉碎で用いられているボールミルを混合にも適用することが一般的ではあるが、もう少し詳しく粉末の混合を見てみよう。

- **乾燥粉末の混合**： 混合容器中に20～40%の体積となるように充填し、拡散，対流，せん断を与える。
- **バインダおよび潤滑剤の混合**： 比重や形状の大きくことなる粉末同士を混合する場合には，バインダや潤滑剤を添加して混合状態を改善する。粉末の流動性が低下することがある。
- **複合粒子の作製**： 被覆粒子の合成など，両者が分離できない状況をつくる。

無機粉末

無機粉末の場合、特に酸化物の場合は湿式ボールミル混合を行う場合が多い。この場合、混合そのものも重要ではあるが、**いかに上手く分散媒の乾燥を行うかがポイント**となる。乾燥中の偏析・凝集を防ぐために、通常のオーブン中での乾燥以外に、真空（減圧）乾燥、凍結乾燥、超臨界乾燥、マイクロ波乾燥、噴霧乾燥（スプレードライ）などが広く用いられている。

磁性体であるバリウムヘキサフェライト($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)微粒子(粒径はサブミクロン程度. すなわち小さな永久磁石)が3 mol% Y_2O_3 -97 mol% ZrO_2 マトリックス中に均一に分散した緻密な焼結体を得たい. しかし, 単に両者の粉末を混合しただけでは, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ が磁力により凝集してしまう. この問題を解決するにはどのような方法が考えられるか.

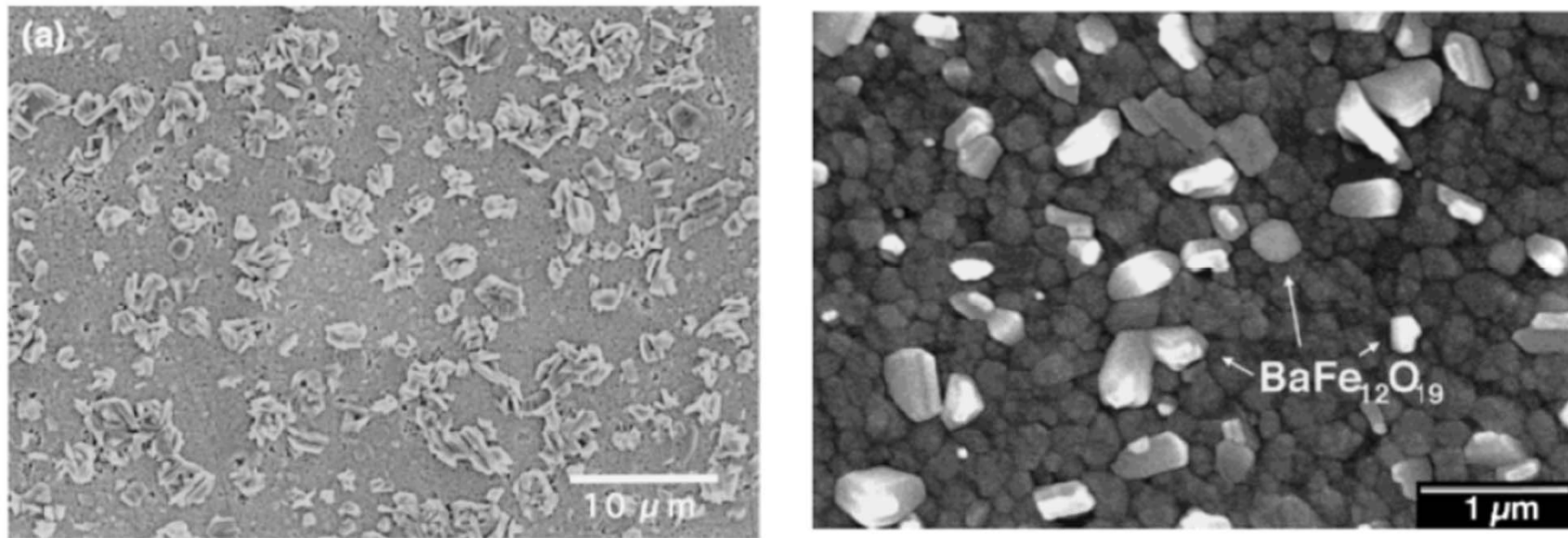


図2 改良前のプロセス(左)と改良後のプロセス(右)

ある程度の量の粉末合成を行う際の注意点として、原料中の **NORM(自然起源放射性物質)** には、注意を払うようにしておきたい。実験室レベルでの合成では問題にならなくても、トン単位での製造には副生物の廃棄や貯蔵をどうするかをあらかじめ考慮しておく必要がある。

中間原料の輸入や製品の輸入で国内問題は解消できるものの、世界のどこかでは産廃問題が生じていることも気に留めておきたい。

まず、第一に行ってほしい分析は、粉末X線回折である。比較的短時間かつ非破壊で構成相の同定ができるだけでなく、結晶子径の見積りや、歪みの有無などについての情報が得られる。試料は1gもあれば十分であり、新しく購入した粉末を用いるときや、長期間保存後の粉末を再度用いるときなどに、是非、**面倒がらずに測定**していただきたい。粉末X線回折法の詳細については、成書あるいはWebの情報を参考にさせていただくとして、以下では、粉末測定をする際のTipsを記載しておく。

金属，無機いずれの場合でも $2\theta=20\sim 60^\circ$ （Cuターゲットの場合）程度の範囲しか測定しない人が多いが，**できるだけ $5\sim 80^\circ$** 程度のやや広めの範囲を測定する習慣を身につけること。

「ピークがでないので，測定しても仕方ない」と思うのではなく，
「ピークがないのは，（X線回折レベルで検出可能な）不純物が存在していない」，という**有益な情報**である，と考えるようにしたい。
炭酸塩や層状化合物などは， $2\theta=10^\circ$ 付近の低角側にピークをもつことが多いため，いつも 5° から測定するようにしておけば，これらの不純物の存在を見つけることが容易になる。

最近は、**検出器の性能が飛躍的に向上**しており、従来型のシンチレーションカウンターの100倍程度の感度をもつ高速検出器が実用化されており、テーブルトップ型の100V電源の機種でも十分に高い性能を持つようになってきている。多少広めの角度範囲でスキャンしても、作業効率が落ちることはないようである。

また、**一度は必ず、指数付け**をする。既知の金属粉末あるいは無機粉末を測定するのであれば、たとえカタログに組成や結晶相が明記されていたとしても、一度は指数付けをやるべきである。板状粒子などの異方性粒子では、特定の結晶面からの反射が強く観察されることがあり、指数付けをすることで、粉末への知見が一気に増すことが多い。

購入した粉末を、そのまま焼結に使う方も多いと思われるが、色々と条件出しをする前に、まずはSEM観察や光学顕微鏡観察をおすすめしたい。最新のFE-SEMでなくても、従来型のタングステンフィラメントのSEMや、500万円代のミニSEMで十分である。

SEM観察で注意すべき点とすれば、装置内での飛散を気にするあまり、**エアダスター等で強く吹き飛ばしすぎて実際の粒度分布からずれてしまう**というケースである。10ミクロン程度以上の大きな粒子を含むときには、粉末を樹脂埋め研磨してから断面をSEM観察する、といった工夫も可能である。

また、最近は利用者が少なくなっているが、光学顕微鏡から得られる情報もまだまだ多い。デジタル撮影可能な小型液晶画面付きの光学顕微鏡がアマゾン経由などで3万円程度でも購入できる。

光学顕微鏡を1台も保有していない場合は検討をおすすめしたい。講演者の研究室では、Celestronというメーカーの3万円程度の顕微鏡がそこそこ活躍している。

Natural rutile sand: Australian

ところで、SEMだけでOKですか？

SEI 1.5kV X100 100 μ m WD 10.3mm

時には光学顕微鏡が勝ることも！



(デジタルマイクログラフ使用)

3万円程度でもデジタル顕微鏡が購入できる

補足



画像にマウスを合わせると拡大されます

CELESTRON LCDデジタル顕微鏡 44340 [並行輸入品]

Celestron

[カスタマーレビューを書きませんか？](#)

価格: ¥ 30,000 通常配送無料 [詳細](#)

残り5点 [ご注文はお早めに](#) [在庫状況について](#)

12/1 金曜日 にお届けするには、今から**20 時間 37 分**以内にお急ぎ便を選択して注文を確定してください（有料オプション。[Amazonプライム会員](#)は無料）

この商品は、[順天貿易](#)が販売し、[Amazon.co.jp](#) が発送します。ギフトラッピングを利用できます。

新品の出品: 1 ¥ 30,000より

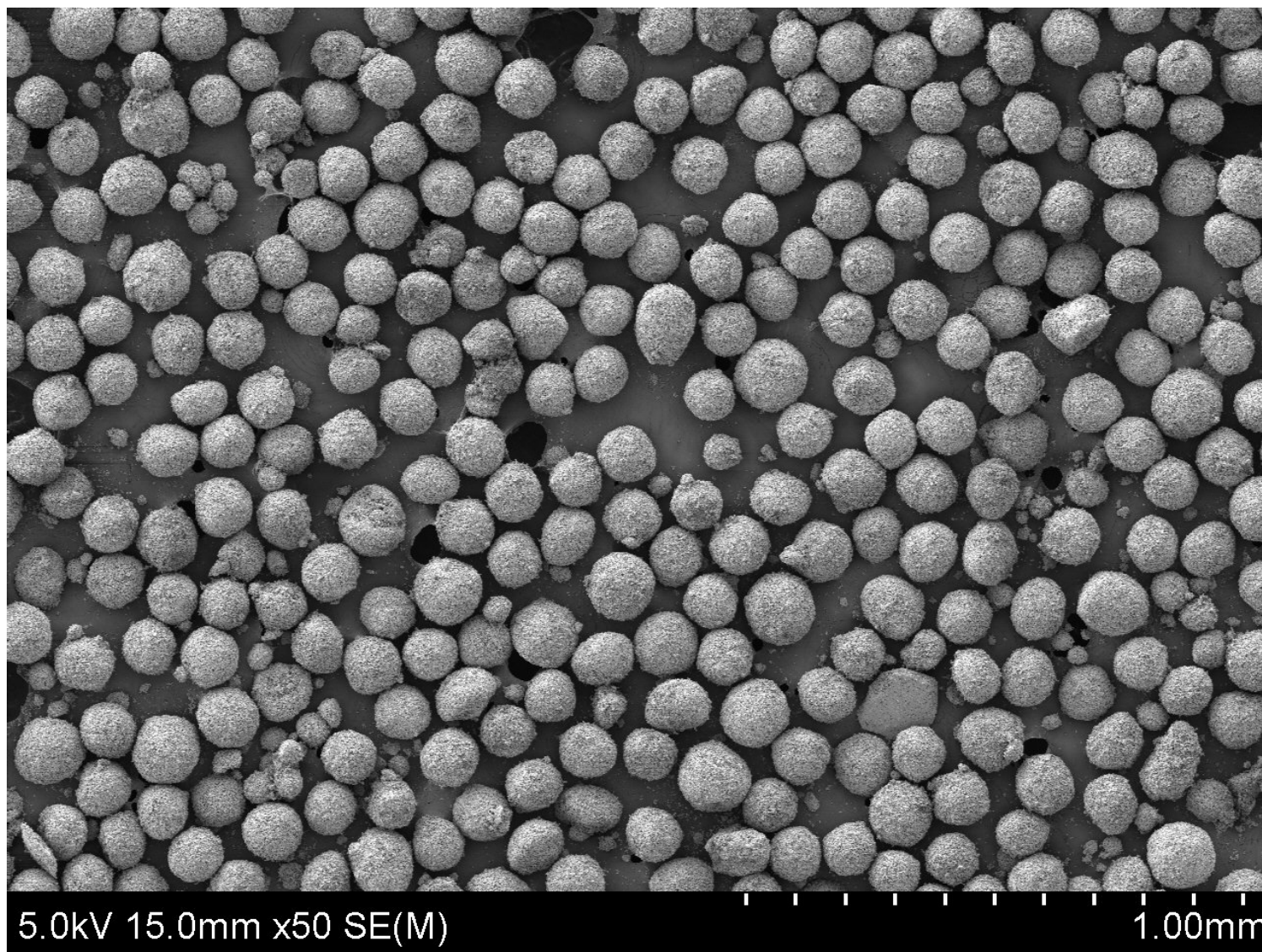
- メーカー型番: 44340
- カメラ部: デジタルカメラ（内蔵）2MegaPixels
- インターフェイス: USB-PC接続
- メモリ: 内蔵512MB 外部SD/SDHCメモリーカードスロット付（16GBまで）
- 液晶: カラーLCDモニター3.5インチ

SEM観察では試料交換の手間を省くために、一つの試料台の上に、数サンプルをマウントする方も多いが、**粉末試料の場合は、できるだけ試料台の上に1つだけのサンプルをマウントするのが望ましい**。複数の形態・サイズの粒子が観察された場合に、もともとそのような状態であったのか、別のサンプルからのコンタミネーションなのかを判断するのが難しいためである。結局、試料を作り直すことにもなりかねない。急がば回れである。

導電性の乏しい無機粉末のSEM観察では、チャージアップを低減するために、PtやAuあるいはカーボンコーティングを行ってから観察を行う。観察対象の粒径が大きめの時は、導電性を確保するためにやや厚めのコーティングを行う必要がある。また、0.1～5 kV程度の低めの加速電圧を用いるのも有効である。SEMでは加速電圧を上げるほど分解能が上がると言われているが、20 kV以上の加速電圧を粉末観察に用いる場合では、電子線の侵入・透過が起こりうるため、表面形状をはっきり観察することができなくなる場合がある。また、ワーキングディスタンスは、短めにする方が像質が改善される場合が多いが、装置管理者と十分打ち合わせしたうえで変更を行うようにしたい

無機の粉末の場合には、ガス吸着法を用いて比表面積の測定を行う。通常は窒素ガスの77Kでの吸着挙動をBET法を用いて解析する。ガス吸着測定自体をBET法と呼ぶ人も多く、実用上はそれで通じるが、**あくまでBET法は解析の手法につけられた名前**であることに注意したい。粉末（あるいは顆粒）中に細孔が含まれる場合には、細孔径分布を求めることも可能である。一般には、脱着側の等温線を、BJH法などを用いて解析する。予備排気を何°Cで何時間を行うかは、経験に基づいた**恣意的なパラメーター**であることが多いので、標準的な手順を決めておくなど、ここでも工夫が必要である。

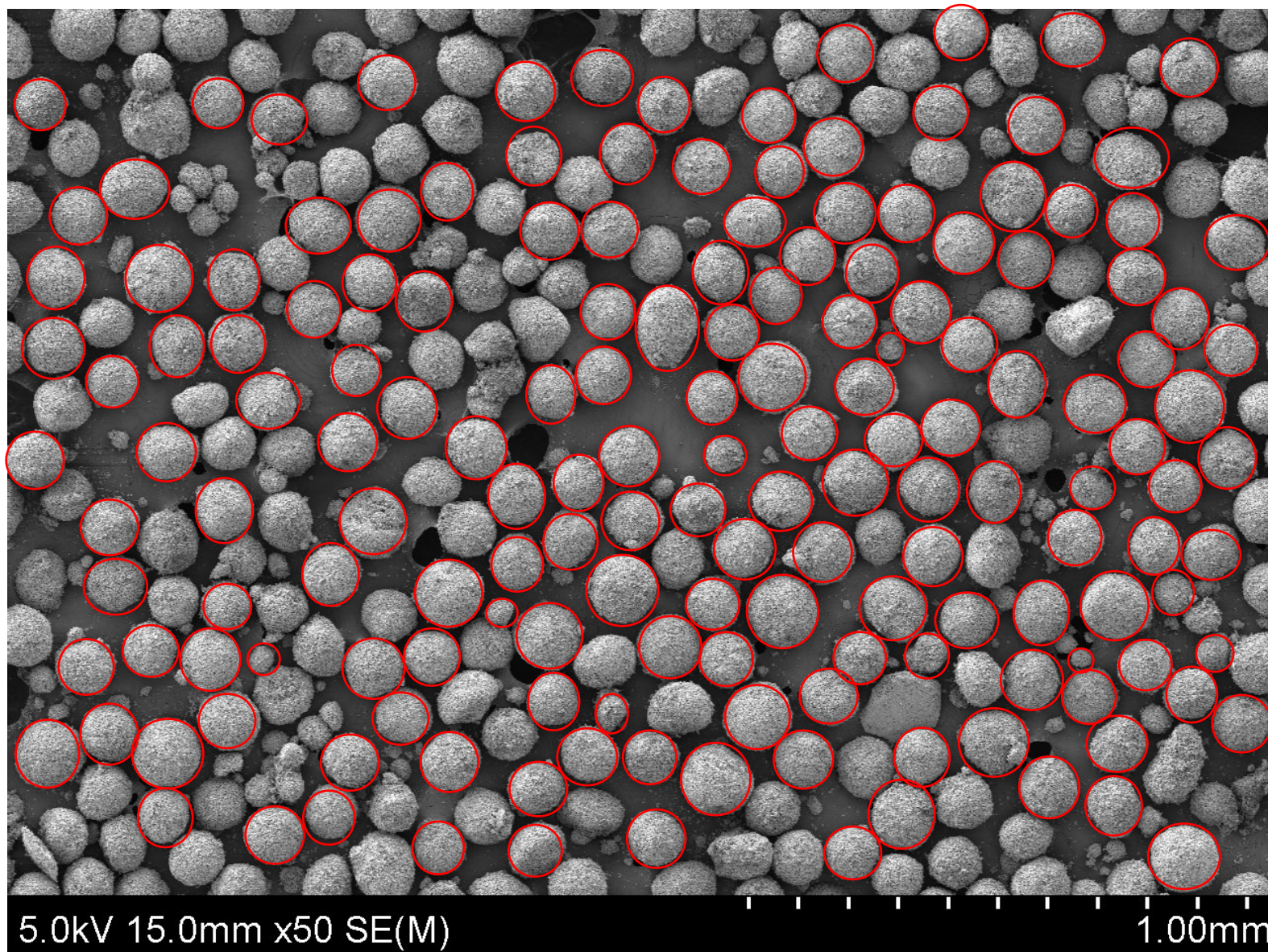
粒径・粒度分布測定には、顕微鏡を用いた画像解析法、ふるい分け法、重力沈降法、動的光散乱法、レーザー回折法、X線回折法などが用いられる。いずれの方法も一長一短あるため、**複数の測定法を組み合わせる**ようにしたい。

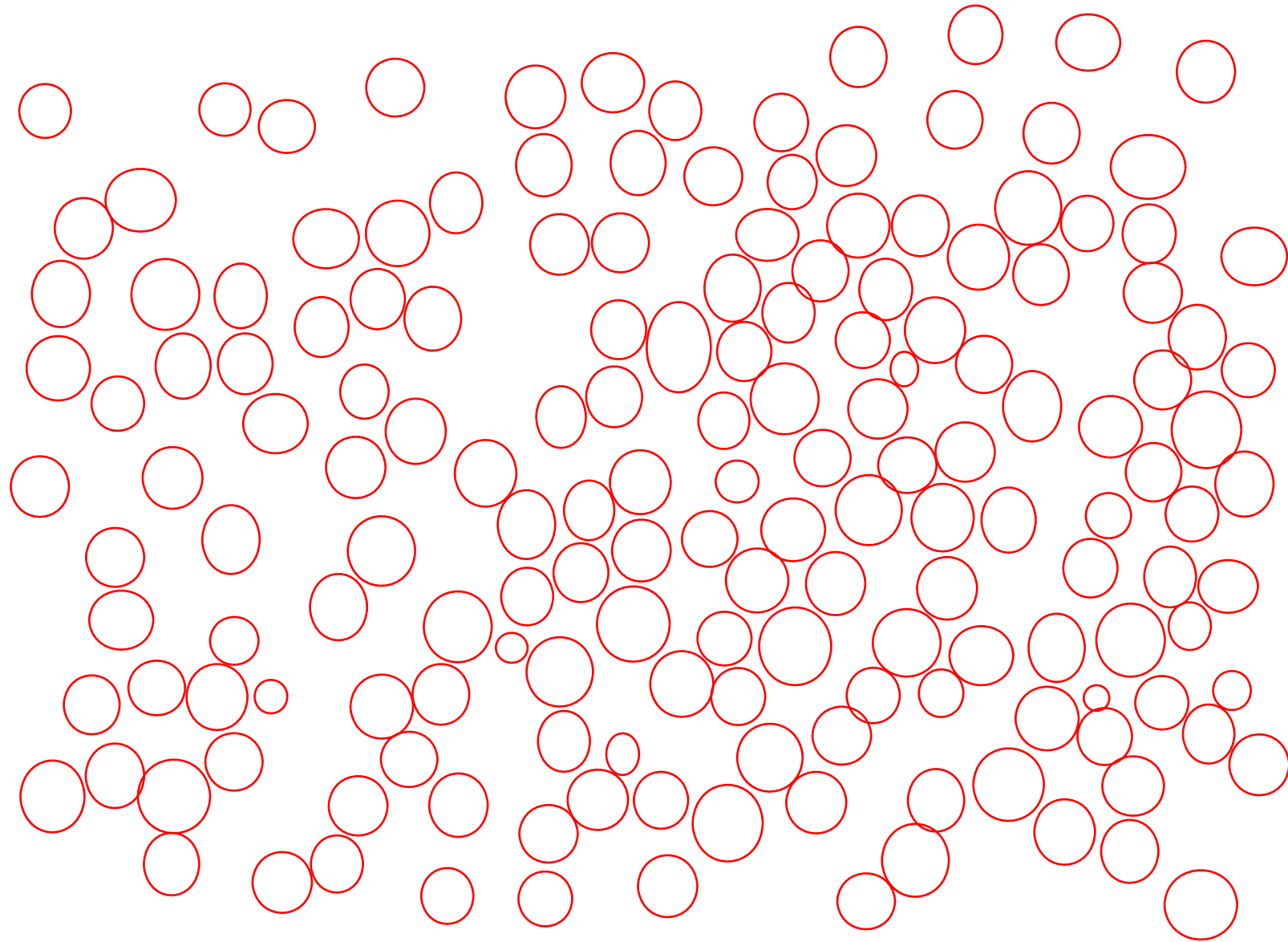


- ・顕微鏡のスケールがずれてないか、標準試料などで確かめるとベター
- ・ワーキングディスタンスが変わったのにスケールバーが変化しないSEMは要注意

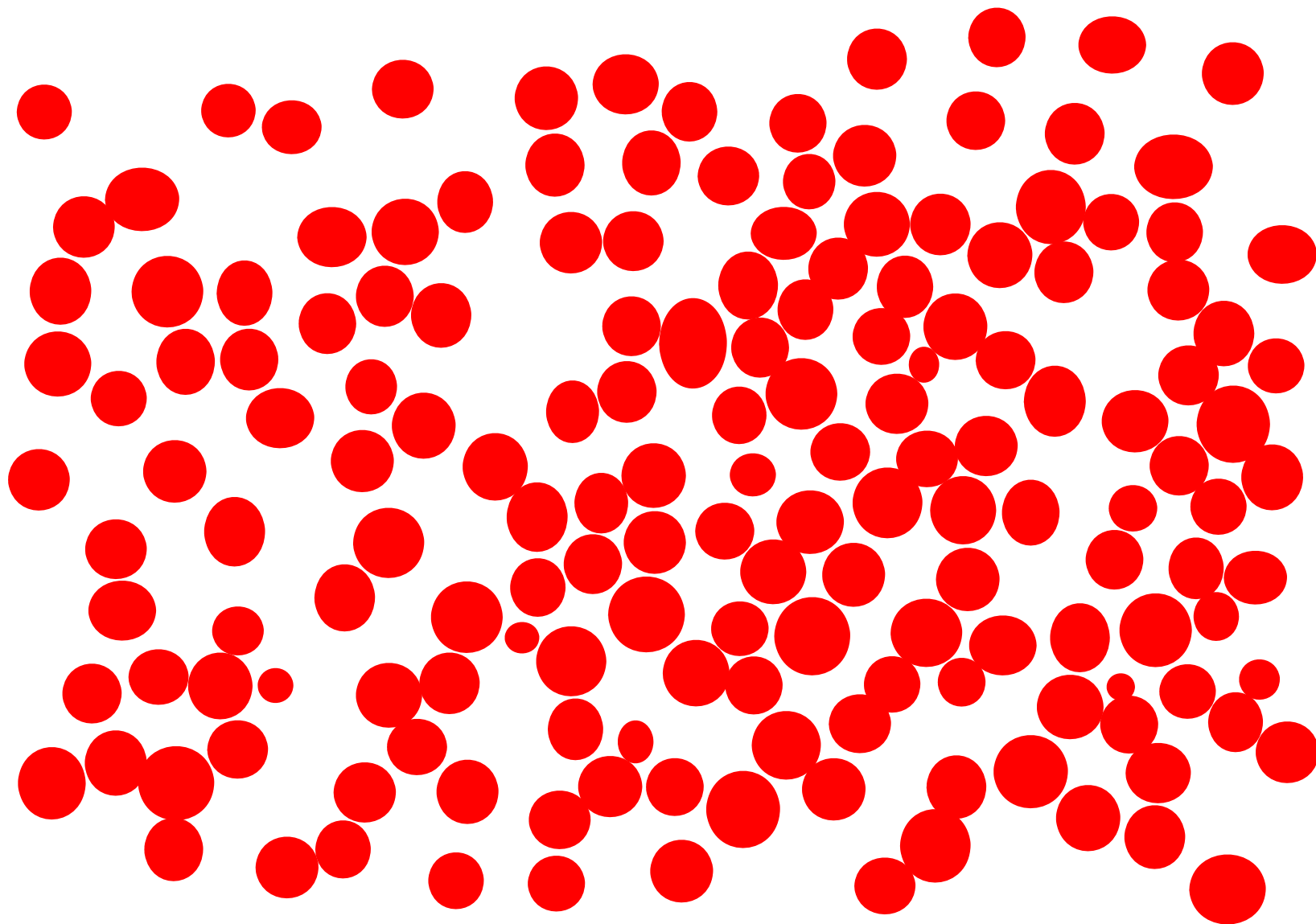
外形を楕円で囲む

補足





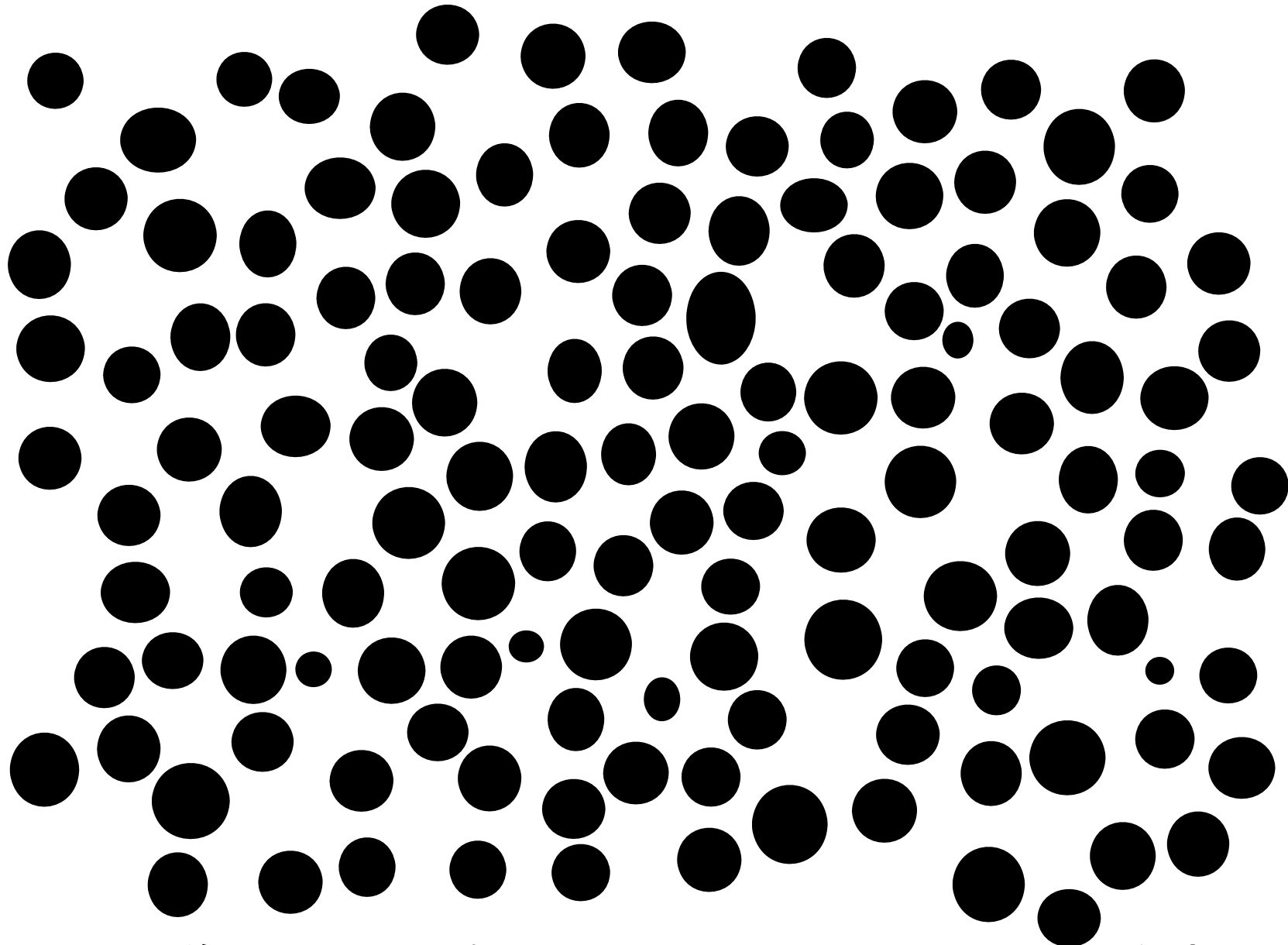
重なっている楕円はずらしてよい



重なっている楕円はずらす

色を黒に変える。重なっている楕円はずらす

補足



→ JPG画像に出力したものをフリーソフトのImage J で解析

金属粉の場合では特に、表面がどの程度酸化しているのかを知る必要がある。また、無機粉末の場合でも、カタログに表示されている組成とは同じとは限らない。高価な装置ではあるが、蛍光X線分析(XRF)は、比較的簡便に試験を行えるのでお勧めである。

炭酸塩中の CO_2 量, 水酸化物あるいは水和物中の H_2O (換算)量, バインダーを含む顆粒中の有機物量などを, 比較的簡単に見積もることができるのが, TG-DTAに代表される熱分析法である. 非破壊ではないものの, 20 mg程度の粉末があれば測定できるため, 無機粉末では特に有用な分析法の一つである.

本稿では、X線回折やSEM観察に特に時間を割いてキャラクターゼーションについて説明したが、これには理由がある。粉末冶金メーカー・部材メーカーの責任の重大性を改めて強調したいためである。粉末冶金製品ではないが、金属素材関連の大きなニュースとして、神戸製鋼所の**検査データの書き換え事件**が大きなニュースとなっている。2017年10月8日のプレスリリースによると、同社では、アルミ製品約19,300トン、銅製品2,200トン、アルミ鋳造部品19,400個について、「不適切製品」を出荷したとしている。本件の波及効果は非常に大きく、自動車メーカーなどがリコールに踏み切らざるを得ない可能性も示唆されている。

ユーザーである皆さん自身が被害者とならないようにする(自分で分析してみる)ことはもちろんのこと、自分自身が意図せず加害者側となってしまうように、**素材のことをより良く知っていただきたい。**

講演者紹介 鈴木 義和 / Yoshikazu SUZUKI



【学歴】

1989.3 大阪府立高津高等学校卒業（わがー、高津♪）
1993.3 大阪大学工学部 応用精密化学科卒業
1995.3 大阪大学大学院 工学研究科 プロセス工学専攻 博士前期課程修了
1998.3 大阪大学大学院 工学研究科 物質化学専攻 博士後期課程修了 博士(工学)

【職歴】

1995.4 日本学術振興会 特別研究員DC1 (博士後期課程在学中)
1998.4 通商産業省 工業技術院 名古屋工業技術研究所 研究員
2001.4 独立行政法人 産業技術総合研究所 シナジーマテリアル研究センター 研究員
2002.4 経済産業省 製造産業局 材料技術戦略室 室付
2003.2 経済産業省 製造産業局 ナノテクノロジー・材料戦略室 室付
2003.5 京都大学 エネルギー理工学研究所 助手
2007.4 京都大学 エネルギー理工学研究所 助教
2011.3 筑波大学 大学院数理物質科学研究科 准教授
2011.10 筑波大学 数理物質系物質工学域 准教授 (現在に至る)

【受賞】

2001.5 第55回 日本セラミックス協会進歩賞
2006.10 Robert L. Coble Award for Young Scholars (The American Ceramic Society)
2013.10 ACerS Ceramographic Exhibit and Competition, 1st place in Optical Microscopy
2016.6 日本セラミックス協会 2015年度優秀論文賞
2019.6 日本セラミックス協会 フェロー
2019.6 粉体粉末冶金協会 研究進歩賞

【所属学会】

粉体粉末冶金協会、日本セラミックス協会(2017年度協会誌編集委員長・理事)
日本化学会、応用物理学会、The American Ceramic Society