論 説

UDC 669. 14. 018. 821. 56:621. 762. 2:621. 775

溶湯噴霧法による球状粉の試作研究

杉浦三朗*, 草加勝司*, 出向井登*, 能藤彰*

Studies on Manufacturing of Spherical Alloy Powders by Atomization of Melt

Saburo Sugiura, Kastushi Kusaka,
Noboru Demukai and Akira Notoh

Synopsis

The recent powder metallurgy has a strong demand for spherical less-oxidized alloy powders in the market of sintered filters, electromagnetic clutch, plasma spray etc.

Accordingly, some technologies to produce the said alloy powders in the use of the water-atomization equipment have been developed.

First, there was made spheroidization of the particle shape of stainless steel powders by controlling Si and B content, superheat temperature of melt and jetting pressure for water-atomization to some extent.

Secondly, further spheroidization of particle shape of powders could successfully be obtained by special physical treatment after atomization, with lowering the oxygen amount of powders. As the result, the sintering-rate of powder was appreciably promoted under the probable influence of induced strain on the surface of particle.

There was finally established the industrial technique for providing the spherical alloy powders by means of gas-atomization with rapid quench in water, allowing the coverage of more powder applications.

1. 緒 言

最近、溶湯噴霧法による金属粉末の製造¹⁾²⁾がさかんになっており、粉末の種類や用途は拡大しつつある。これら粉末の用途としては、粉末冶金工業会(JPMA)規格にある機械構造部品や焼結電磁材料などの一般粉末冶金用のほか焼結フィルター³⁾、電磁クラッチ用パウダーなど特殊な用途も広がっている。これら特殊用途に対しては粉末

の形状や粒度が重要な要素⁴⁾となり、その機能や作業の安定性の上で球状粉が要求されることが多い。そこで溶湯噴霧法を利用した粉末の球状化試験を行い、溶湯成分、噴霧条件および後処理条件などについて詳しく検討したので報告する。

2. 水噴霧による球状粉の製造技術

水噴霧法は溶湯の冷却速度が速いため一般には粉末が不規則形状化⁵⁾し易く、球状粉を得るにはあまり適当な方法とは考えられていない。しかし、水噴霧法自体は噴霧媒として Ar, N₂ などの高価なガスを用いるガス噴霧法よりも経済的には有利

昭和55年 8月11日 受付

*大同特殊鋼(株)研究開発本部中央研究所

であると見られる。

まず水噴霧法について著者らの開発した水噴霧装置⁶⁾を使用し、一連の予備実験を行った結果、噴霧条件や溶湯成分を適切にコントロールすることにより、球状粉が製造できる可能性を得た。そこでステンレス鋼などを対象とする水噴霧実験を行い、粉末の球状化に及ぼす溶鋼中の Si, Mn 成分や注湯温度、噴霧圧力などの制御要因の影響につ

いて検討することとした。なお供試粉の化学成分と粒度分布をまとめて Table 1 に示す。

2.1 溶解噴霧条件と Si, Mn 成分の影響について

Fig. 1 に各噴霧圧で水噴霧して得た304 L粉末の粒度の累積分布例を示す。ただし、溶鋼中の Si, Mn 成分は別の試験結果⁷⁾を参考にして、Si0.5%, Mn0.2%と設定した。これより噴霧圧Pを高める

Table 1. Chemical composition and particle size distribution of 304 type powders.

No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	[O]	Particle size distribution (%)			
							10	20	30	40
1	.016	.42	.16	10.65	18.31	.43				
2	.015	.47	.17	10.72	19.17	.27				
3	.015	.46	.17	10.64	18.84	.36				
4	.016	.82	.21	10.72	19.10	.19				
5	.016	1.20	.22	10.68	19.05	.20				
6	.016	.47	.17	10.66	19.01	.34				
7	.016	.83	.19	10.60	19.01	.18				
8	.021	.39	.17	10.70	18.58	.27				
9	.016	.79	.21	10.80	19.08	.16				62.4
10	.012	1.19	.20	10.60	19.14	.12				
11	.016	.75	.18	10.76	18.95	.25				
12	.064	.77	.40	10.68	19.05	.20				
13	.058	1.10	.40	10.62	18.73	.18				
14	.022	1.11	.20	10.49	18.79	.18				
15	.056	.40	.35	10.67	18.60	.33				
16	.023	.54	.22	10.52	18.72	.47				
17	.024	.50	.20	10.65	18.77	.44				
18	.023	.51	.16	10.51	18.74	.39				
19	.021	.76	.22	10.61	19.12	.22				

*Atomizing pressure of water: 9~37kg/cm²

ほど粉末は細粉化し、粉末の所要粒度範囲に対しどの噴霧圧に設定するのが最も有利であるかが判断できる。

Fig. 2 に噴霧圧を $9 \sim 37 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で变化させた場合の、304 L 粉末 (20/60 メッシュ) の Si 量と見掛け密度 (AD) の関係を示す。ここで粉

Fig. 1. Changes in particle size distribution of powders, with jetting pressure of water (304L).

Fig. 2. Changes of apparent density with Si-content in 304 powders.

末の球状化の度合を表す尺度⁹⁾として見掛け密度を採用することとした。噴霧圧とはほぼ無関係に、粉末の Si 量が少ないほど AD が増加する。これに対応して形状因子 $Ef^{10)}$ (粒子の長短比: 球のとき 1) の平均値は $1.7 \rightarrow 1.2$ と Si 量を減ずるほど小さくなり、粉末が球状化する様子がわかる。したがって噴霧時の溶湯の Si 量を調整することによりある程度粉末の粒形コントロールが可能となる。

Fig. 2 で特に粉末の Si 量が少ない場合、噴霧圧によっても AD が変化する傾向が見られる。この現象をより明らかにするため、改めて Fig. 3 に Si 0.5% 添加時の AD と噴射圧力との関係をプロットした。両粒度範囲とも噴霧圧が低いほど粉末の AD が増加しやはり球状化する傾向が見られる。

Photo. 1 はこの中の噴霧圧 12 kg/cm^2 に相当する No. 6 の 304L 球状粉 ($Ef < 1.17$) を No. 5 の Si 1.2% の不規則形状の強い粉末と対比して示す。後者の場合粗粒ほどやや粉末が丸味を帯びる傾向が見受けられる。一般に水噴霧の場合得られる粉末の形状は、主に分解粒の表面張力とジェット流による剪断力 ($\propto$ 動圧 P) との関係で決まる¹⁰⁾といわれる。従って、噴霧圧が低いほどジェット流の剪断力が弱くなるため、一旦生成した分解粒においては表面張力が相対的に強く発現されるので、粉末の球状化が進むと考えられる。

Table 2 に一定の噴霧圧における溶鋼温度と得られる粉末の AD の関係を示す。噴霧量によっても異なるが噴霧直前の過熱度を高くして得た粉末は、低い場合に比べて AD が 0.5 g/cm^3 程度増加

Fig. 3. Changes of apparent density of 304L powders with jetting pressure of water.

Photo. 1. Example of microphotographs of 304L powders.

Table 2. Effect of temperature on apparent density (AD) of 304L powders.

Sieve-size (mesh)	AD (g/cm ³)	
	1620°C *	1740°C *
20/60	2.54	3.04
60/150	2.94	3.63
150/350	3.44	3.81

* Melt temperature before atomizing

** Si : =0.9%

するのが認められる。一般に凝固時間 τ は分解粒の放熱が一定の場合 $\tau \propto DQ_{tot}$ (D : 粒径, Q_{tot} 過冷度と過熱度の和) で表¹¹⁾わされる。従って溶鋼温度が高いと溶湯が剪断されてできた分解粒が凝固するまでの表面張力 (γ) による力の作用時間が長くなり、粉末は球状化するものと考えられる。

これら焼結フィルター用や電磁クラッチ用のパウダーとしては強磁性体の410 L粉末が使用でき、特に後者の場合流動性のよいことが要求され、ソ連でも空気噴霧による球状粉の試作例が報告¹²⁾されている。M. Osama ら¹³⁾によれば同系の溶鋼中に少量のBを添加すると γ が急増することが報

Photo. 2. Examples of microphotographs of 410L and 410L-B powders.

410L : 0.013C-0.48Si-0.14Mn-12.9Cr

410L-B : 0.013C-0.52Si-0.14Mn-12.62Cr-0.26B

告されており、この溶湯を噴霧した場合、粉末の球状化が期待できる。

Photo. 2に低Si 410Lの水噴霧に際し、Bを0.3%程度添加して得た粉末を、無添加の場合と対比して示す。標準的な噴霧条件⁶⁾(水圧: 60kg/cm²)を採用したにもかかわらず、B添加した粉末では粒子の鋭角部がとれ、ADは10%以上増加する。またマイクロビッカース硬さ(HmV)もB無添加の場合に比べ20程度硬化している。この種の電磁流体として用いる粉末は流動性のほか、耐摩耗性も良いことが要求されるため、粉末の硬化傾向は極めて好都合であると考えられる。

Photo. 3はさらにB含有量の多いNi基の自溶性合金粉末(B: 3.5%)の試作例である。この場合通常の水噴霧によってもほぼ真球に近い粉末が得られる。特に溶射粉の場合、溶射ガンへの粉末供給量を極力安定にすることが不可欠であり、流動性のよい球状粉が必要とされる。

2.2 304L球状粉の焼結性と焼結体強度

これら球状粉は、一般に焼結しにくいといわれる⁴⁾ため、焼結フィルターなどに用いる場合、焼結性および焼結体の機械的性質についても検討しておく必要がある。

先の低Si 304L粉末は比較的球形に近いが、反

Photo. 3. Example of microphotographs of Ni-base alloy powders.

面Si量が少ないため噴霧時に高温酸化しやすく、粉末酸素量はやや高くなる。そこでこの304L粉末に特殊な表面加工を施し、粒表面を物理的に清浄化した結果、酸素量を約²⁾に低減することに成功した。同時にADはもとの粉末に比べて15%程度増加した。

Photo. 4に噴霧のままと特殊な表面加工を施した304L粉末の走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。両方で粒表面の様相が異なり、加工に

As atomized Physically-treated
Photo. 4. Scanning electron micrographs of 304L-powders as water-atomized and physically-treated.

より脱スケールされ、変形もかなり進んでいることがわかる。

Fig. 4 はこの加工前後の304L粉末充填体（60/80メッシュ）について、デイルトメーターにより昇温時の熱膨張を測定したものである。これら熱膨張曲線の収縮に移るピーク点を便宜上焼結開始温度 T_s とすると、噴霧のままに比べ加工後の粉末の T_s は 150°C 以上も低下している。粒表面の清浄化のほか加工により導入された残留歪も関与¹⁴⁾し、焼結が促進されたものと考えられる。

Fig. 5 は Fig. 4 において $T_s=870^{\circ}\text{C}$ に相当する粉末の粒度による T_s の変化を示す。 T_s は粒度に対しほぼ直線的に変化し、細粒ほど焼結しやすくなることがわかる。

Table 3 は対応する304L粉末を石英管（6mm径）中に入れ、タップ充填したまま真空焼結した試片の圧壊強さを示したものである。+60メッシュ（ $\geq 250\mu$ ）の粗い粉末は 1400°C で高温焼結して

Fig. 4. Some dilatometric heating curves of 304L powders as charged (heating speed : $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

も、まだ十分な焼結体強度は得られていない。

Photo. 5 に強度 16kg/mm^2 に相当する焼結体

Fig. 5. Effect of particle size on sinterability of 304L powders.

Table 3. Fracture stress of 304L sintered materials in uniaxial compression test.
(kg/mm^2)

Particle size(μ)	Sintering temp. ($^{\circ}\text{C}$)	
	1350	1400
660	0.7	3.4
420	0.9	5.4
320	0.9	4.7
210	4.6	15.8
110	39.0	53.3

Photo. 5. Scanning electron micrograph of neck growth between particles sintered at 1400°C for 1hr in vac.

の粒子接触部を走査型電子顕微鏡により観察した結果を例示する。粉末表面に粗大化した結晶粒が現われ、また粒子間にはネックが成長¹⁵⁾しているが、焼結体全体はまだポーラスで、強度は小さいことが予測される。

3. ガス噴霧による球状粉の試作

3.1 ガス噴霧の原理および装置の概略

ガス噴霧法は水噴霧に比べて粉化後の分解粒の冷却速度が遅く、表面張力 γ の作用時間が長いいため球状化⁵⁾しやすい。したがってガス噴霧法は球状粉末を製造するのに適した方法⁵⁾であるといえる。この際、噴霧された分解粒相互の溶着を防ぐためには飛行距離を十分とる必要があり、多くのガス噴霧設備は10m以上にも達する高さの噴霧チャンバーを必要とする。本実験では水噴霧装置の応用としてガス噴霧—水冷却方式¹⁶⁾を採用した。本方式は噴霧チャンバーの高さを低くでき、また分解粒を急冷することにより粉末酸素量を比較的強く抑えることができた。

Fig. 6 にガス噴霧設備の概略を示す。また Photo. 6 にガス噴霧状況を示す。

3.2 ガス噴霧粉の性状と噴霧条件について

Photo. 7 はガス噴霧して得た316L粉末を走査電子顕微鏡で観察した結果である。水噴霧した粉末に比べ、球状化傾向が顕著であり、粒表面にデンドライトが発達しているものもある。

Fig. 6. Schematic diagram of gas-atomizing equipment.

Photo. 8 はガス噴霧した316L, 410L両粉末のミクロ組織を水噴霧粉と対比して示したものである。

Photo. 6. Gas-atomization of melt (seen through observation window).

Photo. 7. SEM-image of 316L-spherical powders prepared by gas-atomization.

る。ガス噴霧粉では冷却速度が遅く、結晶粒が粗大化しやすいことがわかる。

Fig. 7 は粉化後の分解粒の採取位置を変え、落下距離と粉末酸素量の関係を示したものである。水噴霧の場合⁶⁾とは異なり、粉末の表面酸化は粉化チャンパー内の水蒸気を含む雰囲気の影響を大きく受けることがわかる。

Fig. 8 に種々の化学成分をもつ溶湯噴霧において、噴霧圧と-60メッシュ粉末の収率との関係を示す。噴霧圧以外の噴霧条件として、溶湯成分、注湯口径および過熱度などが考えられる。しかしガス噴霧の場合も噴霧圧の影響が最も大きく溶湯のもつ溶鋼特性には関係なく、ガス圧力の上昇とともに収率が増加しているのがわかる。ただし本実験では噴霧ノズルのガス噴出面積が一定であるために、ガスの増圧につれガス流量そのものも増加する。したがってガス噴霧に対する投入エネル

Fig. 7. Effect of dropping distance to sampling level on oxidation of powders.

Fig. 8. Relation between gas pressure and yield of -60 mesh powder.

Photo. 8. Comparative microstructures of typical stainless steel powders produced by water-and gas-atomization.

ギーは圧力とともに急激に増大する傾向をもっている。

4. 結 言

ステンレス鋼などの合金粉末の球状化を目的に、水噴霧法における溶湯成分、噴霧条件などについて検討した。その結果、粉末の Si を 0.5% 以下とし、また噴霧条件を選定したり、粉末に特殊な表面加工を施すことにより、低酸素の球状に近いステンレス鋼粉を製造することに成功した。

さらにガス噴霧—水冷却法を開発し、噴霧条件を選定することにより、水噴霧より低酸素ではば

真球に近い合金粉末の製造も可能にした。これらステンレス鋼などの球状粉は焼結フィルターや電磁クラッチパウダー、溶射粉末などの広い応用分野をもち、今後の用途拡大が期待されるものである。

終りに本研究にあたり、種々のご指導を賜った大同特殊鋼㈱中央研究所副所長 加藤哲男博士並びに研究第1部第7研究室 久田建男氏に感謝の意を表する。

(文 献)

- 1) M. Michalke, W. Sholz: Chemie. Ing., 41

- (1969), 16
- 2) A. Adler : Iron Eng., 48 (1971), 69
- 3) V. A. Tracey : Int. J. Powder Met., 12 (1976), 25
- 4) G. Hoffman, D. Kapoor : Int. J. Powder Met., 12 (1976), 281
- 5) J. J. Burke, V. Weiss : Powder Met. for High Performance Application, Syracuse Uni Press USA, (1972), 27, 57, 69
- 6) 加藤, 手塚, 草加, 鈴木 : 電気製鋼, 46 (1975), 4
- 7) 加藤, 草加 : 粉体および粉末冶金, 22 (1975), 1
- 8) J. S. Hirschhorn : Introduction to Powder Met., APMI. N. Y. (1969)
- 9) A. R. Poster : Handbook of Metal Powder, Reirshold. N. Y. (1966)
- 10) 田村, 鰐川 : 粉体および粉末冶金, 15 (1968), 302
- 11) J. J. Dunkley : Powder Met. Intern., 10 (1978), 78
- 13) M. Osama et al : Neue Hütte., 20 (1975), 390
- 12) コ.ア.グラフィアノフ, ベ.エタ.ブチムツェフ, ア.エフ.シラエフ : 噴霧金属粉, 日ソ通信社, (1970)
- 14) C. C. Fation, J. S. Hirschhorn : Trans. AIME, 239 (1967), 1499
- 15) F. Thummmler, W. Thomma : Metals & Materials, 1 (1967), 69
- 16) R. Diederichs, R. Thielmann : DEW-Berichte., 12 (1972), 35