水中放電を利用した金属粉末の製造[†]

薩田 寿隆^{††} 原田 展道^{††}
長谷川 正^{†††} 浅井 滋生

名古屋大学工学部材料プロセス工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 6 (1993), pp. 692-698

Preparation of Metal Powders Utilizing Electric Discharge in Water

Toshitaka Satsuta, Nobumichi Harada,
Masashi Hasegawa and Shigeo Asai

Department of Materials Processing Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya

Eleven kinds of metals, i.e. Al, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ta and W, were adopted as electrodes and atomized by utilizing discharge taking place between electrodes of the same metal set in deionized water. By examining the composition of produced particles, the metals could be classified into two groups; from the group consisting of the metals/Zr, Al, V, Nb, Fe, Ta, Ti/oxides were produced, and from the group consisting of the metals/Mo, W, Ni, Cu/oxides were not obtained. The produced particles showed various shapes which were peculiar to each metal. From the observation of discharge behaviour, it was found that an electrolysis and a transient arc discharge take place alternatively in all of the metals. In the case Zr, ZrO₂ which provides an additional short period of stable arc discharge and finally an insulating state was observed at the edge surface of the cathode.

(Received November 30, 1992)

Keywords: electromagnetic processing of material, powder metallurgy, atomization, discharge in deionized water, oxide, particle shape, electrolysis, arc discharge

I. 結 言

近年、金属粉末の用途の拡大に伴い、従来、製造が困難とされていた化学的活性金属や高融点金属の粉末、あるいは新たな特性を有する金属粉末の製造法の開発が求められるようになってきた。一方、液中放電を利用した粉末製造プロセスは、化合物粉末や急冷粉末の製造が可能と思われるため、新しい機能を持つ粉末製造法として期待されている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。粉末製造法の開発という観点からすると、用いる放電媒体や金属種の違いが生じる粉末の特性に及ぼす相違を明らかにすることが重要である。特に、この際生ずる放電現象はプロセスの安定操作に大きな影響を及ぼすため、これを把握することが必要となる。しかし、従来、液中放電を利用した粉末製造のプロセス特性に関する研究はほとんどなされていない。先に、著者らは液体窒素を放電媒体として11種類の金属を粉霧し、金属種の違いが、粉末の特性と放電現象に及ぼす影響を明らかにした⁽³⁾。

本研究では、放電媒体として脱イオン水を採用して実験を行う。そこでは、放電に伴って発生する熱により水が気化・分解し、生じた酸素と溶融金属の反応による氧化物粉末の合成が期待できる。また、水はわずかに解離するため、絶縁性媒体である液体窒素とは異なる放電現象を呈する可能性がある。以上の

理由から、脱イオン水を放電媒体として、金属種の違いが粉末の特性と放電現象に及ぼす影響を調べる。

II. 実 験

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置は、直流電源、電流・電圧測定系、電極および電極駆動部として放電媒体である脱イオン水から構成されている。直流電源は、最大印加可能電圧：2 kV、最大設定電流：3 A の定電流電源を用いた。放電時の電極間電流・電圧の経時変化を測定するために、記録計を

Fig. 1 Diagram of the experimental apparatus.

[†] 1992年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

^{††} 名古屋大学大学院生

^{†††} 現在：東京大学物性研究所

回路に組み込んだ。また、電極間電流は抵抗の両端の電圧降下を測定して求めた。電極には、Al, Ti, V, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ta, W の11種類の金属棒(φ5 mm)を用いた。さらに、電極の駆動を行うために手動ハンドルを設けた。

実験は以下の手順で行った。互いに端面が平行となるように対向させた同種金属棒を脱イオン水中に浸漬した。電流、電圧の電源設定値を2.5 A, 700 Vとして、電極間に電圧を印加した状態で電極間隙を手動ハンドルにて徐々に狭め、放電の発生・持続を図った。実験終了後、容器の底にたまった粉末を回収し、粒子の相と形状をそれぞれX線回折と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて調べた。また、放電時の電極間電流・電圧の経時変化から、放電現象を調べた。

III. 実験結果と考察

1. 粉末の特性

生成粒子の相をX線回折を用いて調べた結果、酸化物が生成される金属種とされない金属種があることが分かった。両者の金属種における回折パターンの一例として、Zr電極の場合をFig. 2(a)に、Cu電極の場合をFig. 2(b)に示す。Zr電極の場合には酸化物であるZrO₂が生成しているのに対し、電極がCuの場合には酸化物は生成せずCu単相の粉末となっている。各金属において生成した粒子の相の同定結果をまとめてTable 1に示す。

次に、金属種による酸化物生成の可否を酸化物と水の標準生成自由エネルギーに基づいて検討する。放電時に発生する熱により、式(1)および式(2)に示すような水の気化および分解

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the powders obtained by Zr((a)) and Cu((b)).

Table 1 Phases of produced particles.

Metal	Product	Metal	Product
Zr	ZrO ₂	Mo	Mo
Al	γ-Al ₂ O ₃ , Al	W	W
V	VO _{0.53}	Ni	Ni
Nb	NbO, Nb	Cu	Cu
Fe	FeO, α-Fe		
Ta	δ-TaO, Ta		
Ti	TiO, TiO ₂ , Ti ₂ O, Ti ₂ O ₃ , Ti		

が起こると仮定する。

ここで、発生した酸素と水素および放電によって加熱・溶融された金属の反応を考える。金属の水素化物の標準生成自由エネルギーは酸化物のそれより大きいため、水素化物の生成はないものとした。このため、ここでは酸素と水素、または酸素と金属の反応を考える。式(3)で示す反応にしたがって酸素が金属Mと金属酸化物を作るか、

それとも、式(4)で示す反応にしたがって水(水蒸気)を生成するかは、

生成が予測される金属酸化物と水(水蒸気)の標準生成自由エネルギーの大小関係から予測できる。式(3)および式(4)におけるO₂ 1 molあたりの標準生成自由エネルギーをそれぞれΔG_{M_xO₂}, ΔG_{H₂O}として、式(3)と式(4)のΔGの差をとり整理すると、式(5)で示される反応におけるH₂O 1 molあたりの酸化物標準生成自由エネルギーΔGは式(6)となる。

$$\Delta G = \frac{1}{2} (\Delta G_{\text{M}_x\text{O}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (6)$$

ΔG < 0の場合、すなわち、金属酸化物の標準生成自由エネルギーが水(水蒸気)の標準生成自由エネルギーより小さい場合、金属酸化物は生成し、逆に、ΔG > 0の場合、金属酸化物は生成しないと予測できる。酸化物標準生成自由エネルギーの値⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾から式(6)にしたがってΔGを求めFig. 3に示す。実験において、酸化物が生成した金属においてはその生成物のΔGを、酸化物が生成しなかった金属においてはΔGが最も小さい酸化物のΔGを採用した。なおV電極の場合に生成したVO_{0.53}およびTiの場合に生成したTi₂Oの標準生成自由エネルギーの値は入手できなかったため、同図には描かれていない。またTaOとWO₂については、融点近傍のデータが見あたらないため、融点まで破線で延長した。本プロセスにて、酸化物が生成された金属(Zr, Al, Ti, Nb, Fe, Ta)の融点におけるΔGの値は、Fig. 3では黒ぬりの丸印(●)で示したとおり負であり、酸化物が生成されなかった金属(Mo, W, Ni, Cu)の融点におけるΔGの値は、白抜き丸印(○)で示すとおり、Moを除き正值となっている。Moの場合、生成が予測されるMoO₃は1068 Kで昇華するため、Moの融点(2903 K)におい

Fig. 3 Standard free energy of formation of oxides per mole of H_2O .
 ●: at melting point of electrode metal in which oxide is produced.
 ○: at melting point of electrode metal in which oxide is not produced.
 ■: at boiling point of electrode metal in which oxide is produced.

Fig. 4 SEM images of particles. (a) spherical (Nb), (b) massive (Al), (c) cohered (Ta), (d) hollow (V), (e) irregular (Cu).

ては MoO_3 は気相となり、それが水に微粒子として混入する可能性が考えられる。本研究では、II. 実験のところ述べているため、 MoO_3 が水中に微粒子として存在してもそれを検出することはできなかったこととなる。 MoO_3 が水中に存在するとすれば、それは Mo を例外的なものとした理由の一つとなり得るが詳細は不明である。

先報⁽³⁾の液体窒素を用いた場合には、窒化物が生成される金属種とされない金属種があり、この窒化物生成の可否は標準生成自由エネルギーで説明できた。したがって、化合物生成の可否は、両媒体とも、標準生成自由エネルギーの観点から予測可能であるといえよう。

次に、生成粉末の SEM 観察の結果について述べる。粒子の大きさは、いずれの金属種の場合も数 μm ~ 数百 μm であり、形状は、金属種により異なり、球状、塊状、凝集状、中空状、

不規則形状の5つが観測された。また、各金属とも複数の形状をとっていた。形状の代表的な写真を Fig. 4 に示す。(a)は Nb 電極の場合にみられた粒子形状で、球状となっている。(b)は Al 電極の場合で塊状、(c)は Ta で凝集状、(d)は V で中空状、そして(e)は Cu で不規則形状を呈している。各金属で得られた粒子形状を、Table 2 に生成量の多い順にまとめて示す。Table 1 を参照すると、粒子形状と酸化反応には関連がみられないことが分かる。

一方、先に報告したように液体窒素を用いた場合⁽³⁾、脱イオン水を用いた場合と同様、金属種により粒子形状は異なったが、形状と窒化反応には関連があった。以上のことから、粒子形状と化合物反応の関連は放電媒体により異なることが分かる。

2. 放電現象

放電現象は、すべての金属種においてほぼ同一であった。ただし Zr 電極の場合には若干、放電現象は異なった。はじめに、

Table 2 Shapes of obtained particles. The names of the shapes are arranged in the order of production amounts.

Metal	Shape	Metal	Shape
Zr	spherical, massive, hollow	Mo	massive, cohered, spherical
Al	massive, spherical, hollow	W	massive, spherical, cohered
V	spherical, cohered, hollow	Ni	spherical, irregular
Nb	spherical, irregular	Cu	spherical, irregular
Fe	spherical, massive		
Ta	spherical, irregular, cohered		
Ti	spherical, massive, hollow		

W 電極を例にとり Zr 以外の金属でみられた放電現象を説明する。放電が発生しているときの電極付近の外観写真を Fig. 5(a), (b)に、また電流・電圧波形を Fig. 5(c)に示す。(c)において電流値がゆるやかに変化しているところが(a)に、

Fig. 5 Photographs showing the phenomena of electrolysis (a) and transient arc discharge (b), and wave-form of current and gap voltage (c) in the case of W electrodes.

電流値が急激に変化しているところが(b)にそれぞれ対応している。(a)では陰極および電極間から気泡が発生していることが分かる。このときの電流・電圧値は、(c)より、約1 A, 200~600 Vであった。気泡発生機構は次のように考えられる。まず、式(7)に示すように水の解離が生じて H^+ と OH^- が発生する。

陰極では H^+ が電子を受け取り、式(8)で示すように水素ガスとなる。

また、陽極では式(9)で示すように酸素が発生する。

このように、水の電解が起こり水素および酸素がそれぞれ電極から気泡として生ずる。(b)では激しい気泡の発生を伴った閃光がみられた。このときの電流の最大値は約10 Aで電圧値は約100 Vであることから、過渡的アーク放電が生じていたものと判断される。次に、電解からアーク放電へ移行する過程を

考える。電解時には、陰極からは水素、陽極からは酸素が発生するとともに、通電によるジュール発熱によって水の一部が気化する。このため電極間の一部は気体で結ばれた形となる。電極間には高電圧が印加されているため、気体の絶縁は破れ電極間の電気抵抗は低下し、急激に電流が流れアーク放電へ移行する。次に、アーク放電が安定に継続しない理由を考える。先に報告したように液体窒素を放電媒体とした場合⁽³⁾には、陰極点からの熱電子放出の電流密度の値から安定なアーク放電の維持の可否が判断できた。そこでは、熱電子放出により陰極点から放出される電子の密度を表す式(10)のRichardson-Dushmanの式⁽⁸⁾より各金属の沸点での電流密度を見積もり、それがアーク放電維持に必要なとされる電流密度の下限値($10^6 \text{ Am}^{-2(9)}$)を越える金属種(Ti, V, Zr, Nb, Ta, W)では安定なアーク放電を呈し、越えない金属種(Al, Cu, Ni, Fe)では安定なアーク放電はみられなかった(Moは必要とされる電流密度の下限値を越えるものの、安定なアーク放電はみられなかった)。

$$J = AT^2 \exp(-V_w/(k_B T)) \quad (10)$$

ここで、 J : 陰極点での電流密度(Am^{-2}), A : 熱電子放出係数

Fig. 6 Photographs showing the phenomena of electrolysis (a) and transient arc discharge (b), and wave-form of current and gap voltage (c) in the case of Zr electrodes.

($6 \times 10^5 \text{ Am}^{-2} \text{ K}^{-2(8)}$), T : 陰極点の絶対温度(K), V_w : 仕事関数(eV), k_B : ボルツマン定数(JK^{-1})である. 式(10)より, 仕事関数の値が小さいほど, また陰極点の絶対温度が高いほど, 陰極点での電流密度は大きくなることから分かる. 沸点での電流密度 $J_b(\text{Am}^{-2})$ をもとにその評価を行うと, $\text{Al}(J_b=9.3 \times 10^4 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Cu}(J_b=3.8 \times 10^4 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Ni}(J_b=2.1 \times 10^5 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Fe}(J_b=4.0 \times 10^5 \text{ Am}^{-2})$ は, いずれも必要な電流密度の下限値に達しておらず, 安定なアーク放電は維持できないものと考えられる. 一方, $\text{Ti}(J_b=2.1 \times 10^7 \text{ Am}^{-2})$, $\text{V}(J_b=1.0 \times 10^7 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Mo}(J_b=1.1 \times 10^9 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Nb}(J_b=1.4 \times 10^9 \text{ Am}^{-2})$, $\text{Ta}(J_b=5.3 \times 10^9 \text{ Am}^{-2})$, $\text{W}(J_b=2.5 \times 10^9 \text{ Am}^{-2})$ は, いずれも必要とされる電流密度の下限値を越えているため, 安定なアーク放電を呈することが予想される. しかしながら, 本プロセスにおいては, これらの金属を用いた場合も, 安定なアーク放電は見られなかった. その理由は, 電極が水中に浸漬されているため, 熱電子放出によりアーク放電を維持するのに十分な高温に陰極点を保持できなかったためと考えられる. このように, 液体窒素を用いた場合に安定なアーク放電がみられた金属種も, 放電媒体を脱イオン水とした場合には安定なアーク放電を呈しなかった. その理由は, 水を放電媒体としたほうが液体窒素の場合より電極の冷却能が大きいためと考えられる. その結果, 水を放電媒体とした本系では, Zr を除くすべての金属において, 電解と過渡的アーク放電を交互に繰り返す放電現象となったのであろう.

次にやや放電形態を異にした Zr を電極とした場合の放電現象について説明する. 放電が発生している時の電極付近の外観写真を Fig. 6(a), (b) に, 電流・電圧波形を Fig. 6(c) に示す. W 同様, 電解と過渡的アーク放電が交互に生ずるが, その間に Fig. 7(a) に示すような気泡の発生をほとんど伴わない輝光が間欠的に観察された. Fig. 7(b) からその時の電流・電圧値を読み取ると, 電流: 2.5 A (電源設定値), 電圧: 16 V 程度とほぼ一定で, 安定なアーク放電が生じていることが分かる. し

かし, この安定なアーク放電の持続時間はさほど長くなく, すぐに, Fig. 6(a), (b) に見られる電解と過渡的アーク放電が交互に生じる放電現象に戻る. そして, 時間の経過に伴い電極は漸次消耗し電極間隙が広がると, 過渡的アーク放電発生の間隙は長くなり, やがて放電は停止した. その後は電極を接触させても通電は起こらず絶縁状態が維持された.

上述のような放電現象が Zr にみられる理由を次に述べる. 実験終了後の両極の端面を EPMA による定量分析と X 線回折により同定したところ, 両極とも端面全体に酸化物, ZrO_2 , がみられた. アーク放電が生じている時に発生する熱により水が気化・分解して生じる酸素と, その熱により電極端面に生じる熔融金属が反応して, 電極端面に ZrO_2 が生成し電極端面全体が ZrO_2 で覆われる. 一般に酸化物は金属に比べ電気抵抗は著しく大きいため, 電極端面が ZrO_2 で覆われると通電は生じ難くなる. しかし, 高温では ZrO_2 の電気伝導度 ($\sigma=50 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ at $2200 \text{ K}^{(10)}$) は大きいため, 電解とアーク放電の発生は維持されたと思われる. また安定なアーク放電を呈する理由は次のように考えられる. 式(10)に ZrO_2 の仕事関数(3.1 eV)を代入し融点(2950 K)における電流密度 $J_m(\text{Am}^{-2})$ を求めると $J_m=2.7 \times 10^7 \text{ Am}^{-2}$ となる. この値は, 陰極点からの熱電子放出によってアーク放電を維持するのに必要といわれている電流密度の下限値(10^6 Am^{-2})を越えている. さらに, ZrO_2 は熱伝導度が小さいため, 電極が冷却されても, 陰極点近傍では局所的に高温が維持でき, ZrO_2 は安定なアークを維持したと考える. その後, 放電時間の経過に伴い電極間隙が広がり過渡的アーク放電発生の間隔が長くなると, 放電休止時に ZrO_2 は周囲の水により冷却されて温度が低下し, 電気伝導度が小さくなり放電は消滅する.

以上のように, 脱イオン水を用いた場合には, 電解と過渡的アーク放電が交互に生じる放電現象と, それらに安定なアーク放電と絶縁状態が加わったものがみられた. 一方, 先に報告した液体窒素を用いた場合⁽³⁾には, 金属種により, 絶縁状態と過渡的アーク放電が交互に生じる場合と安定なアーク放電が生じる場合がみられた. このように, 用いる媒体により放電現象は異なることが明らかになった.

Fig. 7 Photograph showing the phenomena of stable arc discharge (a), wave-form of current and gap voltage (b) in the case of Zr electrodes.

IV. 結 言

放電媒体を脱イオン水とし、11種類の金属を電極として放電を発生させ粉末を作製した。各金属の粉末特性および放電現象を調べた結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 酸化物粉末が得られる金属種と得られない金属種がある。金属酸化物と水(水蒸気)の標準生成自由エネルギーの差が金属の融点において、負値をとる場合には酸化物が生じ、正值をとる場合には金属単体の粉末が生成される。

(2) 生成粉末の粒子の大きさは数 μm ～数百 μm であった。その形状は、金属種により異なり、球状、塊状、凝集状、中空状、不規則形状と多様であった。また、形状と酸化反応には関連はなかった。

(3) すべての金属において、電解と過渡的アーク放電が交互に生じる放電現象がみられた。ただし、Zr においては電極端面に ZrO_2 が生じ、電解と過渡的アーク放電の交互発生に加え、安定なアーク放電が間欠的にみられ、最終的には絶縁状態となった。

文 献

- (1) 田淵光春, 金子泰成, 岩崎弘通: 材料, **40**(1991), 367.
- (2) A. Kumar and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 354.
- (3) 薩田寿隆, 長谷川 正, 原田展道, 浅井滋生: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (4) J. F. Elliott and M. Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking*, Addison-Wesley, (1960), 214.
- (5) I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof and W. S. Sheng: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, (1989), 927.
- (6) *ibid.*, 1027.
- (7) *ibid.*, 1458.
- (8) *The Physics of Welding*, ed. by J. F. Lancaster, Pergamon Press, (1985), 124.
- (9) 松田福久, 牛尾誠夫, 熊谷達也: 溶接学会論文集, **6**(1988), 199.
- (10) 佐多敏之, 田中良平, 西田篤夫: 新しい工業材料, 森北出版, (1991), 139.