研 究

金属液体の多段階粉碎技術の開発と急速凝固球状微細粉末の作製

王 新敏, 井上 明久

東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Development of Multistage Pulverization Technique for Metallic Liquids and Production of Rapidly Solidified Spherical Metallic Powders with Fine Sizes

XinMin Wang and Akihisa Inoue

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received June 29, 2006

SYNOPSIS

In this technique, gas-atomization was used at the first stage to produce alloy powders with molten metal. subsequently the atomized alloy powders are flown down, and then crushed into a rapidly rotating disk with a high speed of about 250 m/s. Non-solidified and half solidified alloy powders were broken to the smaller ones. According to this mechanism, the further subsequent crash is likely to occur for the remaining non-solidified and half solidified alloy powders.

This non-solidified and half solidified alloy powders can be broken to fine powders one by one through the multistage crush mechanism.

In this method, the size of fine powders could be controlled by changing the temperature and flux of molten metal, flux of gas, tangential velocity of rotating disk, distance between disk and nozzle for molten metal, flux of cooling media, and so on. Furthermore, the powders are flown and rotated simultaneously by the rapidly circumrotating disk. The unique mechanism results in the production of spherical powders. In the case of producing Cu powders. The first stage gas atomization, 40 μm diameter powders are obtained by the first stage second crush on the rapidly circumrotating disk can produce 10 μm powders. Similarly, We also confirmed the production of fine 7 μm Al powders. These fine spherical powders, can have various nonequilibrium phases such as nanocrystalline and amorphous phases owing to high cooling rates.

KEY WORDS

atomization, multistage pulverization, rapidly solidified, metallic powders

1 諸 言

複雑形状の金属部品の成形技術として注目されている粉末射出成形用や自動車塗料用などの金属粉末には平均粒径 10 μm の微細粉末が要求されている^{1,2)}。また、粉末冶金製品の組織の緻密性や流動性を向上させるために、原料粉末の球状化が要望されてきた^{3,4)}。さらに、新素材を開発するための素材として重要であるナノ結晶や金属ガラスなどの非平衡組織を有する微細粉末の大量生産技術の開発が強く求められている^{5,6)}。しかし、現時点で低コスト、高流動性、平均粒径 10 μm の非平衡球状微細粉末の生産技術は無く、微細粉末は分級や粉碎により得られており、量的、質的および効率的にも問題を抱えている。

我々のグループは合金液体の多段階粉碎方法を利用して、非平衡相をもち、球状で、しかも、平均粒径 10 μm の微粉末を大量に作製できる技術の確立を目指した研究を行ってきた。本方法では、第一段階のガスアトマイズ噴霧法で溶湯を粉碎した後、飛翔中未凝固粉末或いは溶湯液滴粒子は、ガスアトマイズノズルの直下に設置した回転体の衝撃力により第二段階目として粉碎される。その後においても未凝固状態の液滴があれば、回転体の外側に設置した傘型ロールにより第三段階目として粉碎する方法であり、これを金属液体の多段階粉碎法と名づけ、非平衡な金属微細球状粉末の作製技術の開発を目指している。

凝固中の粒子は回転体に衝突後、回転体の接線方向へ自転

しながらその表面に沿って飛散するため、球状となりやすい。また、粉碎された微細粉末は従来の粗大粉末より熱が散発しやすく、急冷効果があるため、ナノ結晶やガラス相などの非平衡組織となりやすい。

今日まで報告されている粉末製造法はガスアトマイズ、水アトマイズ、遠心アトマイズなどの単一段の粉碎方法である⁷⁻¹⁰⁾。多段階粉碎方法で球状粉末を作製する技術は未だ報告されていない。そこで、本研究では、新しい多段階粉碎技術を開発することにより、平均粒径 $10\mu\text{m}$ の急速凝固球状微細粉末の作製とその粉末の特徴を検討することを目的としている。

2 実験方法

本研究で開発した装置の概略図をFig.1に示す。本装置の特徴として、ガスアトマイズの溶湯ノズル直下に、多段階粉碎用の衝突体として回転ディスクと回転傘ロールを設けている。

実験用試料はCu, Al, Co, Zn, Feなどの純金属、Fe-Si-C-B系アモルファス合金、ステンレス鋼、センダストなどである。純金属とステンレス鋼は市販の試薬品を購入し、Fe-Si-C-Bアモルファス合金はアーク溶解炉を用いてArガス中で作製した。噴霧ガスには窒素を使い、ガス圧力は10MPa以下であった。坩堝の溶解量は最大1.0kgであるが、本実験では1チャージの溶解量を0.5kgとした。溶解合金の出湯温度は融点より100~300K高く設定した。回転ディスク直径は600mmであり、回転速度は18000rpmまでの範囲内で調節し、逆方向へ回す回転ロールの回転速度は200rpmまでの範囲で調節することができる。回転ディスクはアルミニウム合金製であり、溶湯ノズルから直下の50~250mm幅の範囲で昇降し、設置位置は溶湯ノズルの中心から250mmの箇所に偏心させた。回転ディスクの温度上昇を防止するため、冷却水を用いた。冷却水の流量は55L/minまでの範囲で調節した。回転ディスクの設置距離は粉末の凝固時間と飛翔速度の計算結果および冷却速度に基づいて決定した。

本方法で作製した粉末では、脱水と乾燥の工程が必要である。脱水は自然濾過式で、乾燥は真空吸収法で行った。粉末

Fig.1 Schematic illustration of a multistage crush apparatus for metallic liquids.

の粒径、粒状、密度、比表面積、酸化度、組織の評価は、それぞれレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置、ガス吸着式比表面積測定器、酸素分析装置、X線回折装置、および走査電子顕微鏡を用いて行った。

3 実験結果および考察

本研究で開発した多段階急冷粉碎装置における粉碎原理をFig.2に示す。溶湯を一次ガスアトマイズ粉碎法で粉碎して得た粉末には、一定の距離内で凝固した小粒子、半溶融の中等サイズの粒子および溶融状態の大粒子が混在している。溶融及び半溶融状態の未凝固粒子を標的にして、回転ディスクおよび傘型ロールにより再粉碎することが本研究の鍵である。本研究の粉碎法では、噴霧ガスの粉碎力と回転体の衝撃力との粉碎バランス調整は非常に重要である。第一段目で大きい噴霧圧力で十分に粉碎すれば、一定の距離内で溶融粒子が凝固を完了してしまい、回転体の衝撃力をいくら大きくしても無駄となる。逆に、溶融粒子のサイズが大きく、量も多い場合には、衝撃力が不足することになる。また、大粒径の溶融粒子は多くの熱を持っているので、回転体表面で堆積する可能性がある。そこで、再粉碎を十分に達成するためには、溶湯の粉碎により生成される粒子の運動学を理論的に解明する必要がある。実験上で回転ディスク表面までの未凝固粒子の量、回転ディスクの衝撃力および回転体表面への影響を明らかにしなければならない。本研究では純Cuを用いて、溶湯の粒子化の運動学による解析を試みた。

ガスアトマイズ粉末の凝固時間 t は次のように見積られている¹¹⁾。

$$t = \frac{D\rho_d}{6\beta} \left[C_p \ln \left(\frac{T_m - T_0}{T_s - T_0} \right) + \frac{\Delta H_s}{T_s - T_0} \right] \quad (1)$$

ここで、融点 T_s : 1356 K, 密度 ρ_d : 8.94 g/m³, 熱容量 C_p : 24 J/

Fig.2 Schematic illustration of crush mechanism for metallic liquids in the multistage crush method.

mol, ガスの温度 T_0 : 298 K, 溶湯温度 T_m : 1356 K, 融解熱 ΔH_f : 13 J/mol, 熱伝達係数 β : (x) J/m² sK, D: 粒子直径であり, 式中の熱伝達係数 β は次式¹²⁾により求められる.

$$\beta = \frac{\lambda}{D} N_u \quad (2)$$

ガスの熱伝導率 λ (窒素の場合 $N_2 = 0.024$ kcal/mh°C), ヌセルト数 N_u は粉末を球状と仮定し, 自然対流伝達の場合, 次式¹²⁾より求められる.

$$N_u = 2 + 0.6 Pr^{1/3} + Re^{1/2} \quad (3)$$

プラントル数 Pr : 0.71, レイノルズ数 Re は次式¹³⁾より求められる.

$$Re = \frac{v_g D}{\phi} \quad (4)$$

D: 粒子直径mm, v_g ガス流速: m/s, ガスの動粘性係数 ψ : 0.185 m²/s, ヌセルト数 N_u とレイノルズ数 Re および粒子 D の関係を Fig.3a に示す. 粒径 D が增大すると共に, ヌセルト数 N_u とレイノルズ数 Re が増加する. 熱伝達係数 β , 凝固時間 t と粒径 D の関係を Fig.3b に示す.

ガス流速 v_g は次式¹⁴⁾より求められる.

$$\bar{v}_g = M_1 (xRT_0)^{0.5} [1 + \frac{x-1}{2} \cdot M_1^2]^{-0.5} \quad (5)$$

M マッハ数は 1 ~ 4 の範囲で変化する. R は気体定数, T_0 は絶対温度, χ は比熱比であり, 粒子の飛翔速度は次式¹³⁾より求められる.

Fig3 Changes in the Nusselt number, Reynolds number, solidification time and heat conduction coefficient with particle diameter for Cu metallic liquid.

$$\rho_d V_d \frac{d\vec{v}_d}{dt} = V_d (\rho_d - \rho_g) g + \left(\frac{A_d}{8} \right) C_{drag} \rho_g (\bar{v}_g - \bar{v}_d) \left(\left| \bar{v}_g - \bar{v}_d \right| \right) \quad (6)$$

ここで, 粒子凝固時間 t : s, 粒子の飛翔速度 v_d : m/s, 融体密度 ρ_d : g/cm³, 加速度 g , 粒子体積 V_d , 抵抗係数 C_{drag} , ガス密度 ρ_g , 粒子の表面積 A_d であり, 抵抗係数 C_{drag} は次式¹³⁾より求める.

$$C_{drag} = 0.28 + 6 Re^{0.5} + 21 Re \quad (7)$$

以上の式によって計算したガスの流速と粒子の飛翔速度との関係を Fig.4 に示す. これにより, 2MPa のガス圧力では, 直径 30 μm の粉末の凝固時間は 1.09 ms である. この時間で, 196 mm の所に到達すると見積もった. 即ち, 196 mm 以内の距離で直径 30 μm 以上の粒子はほとんど未凝固な熔融状態あるいは半熔融状態で飛翔していると推測できる. 30 μm 以上の粉末を再粉碎することができれば, 非常にシャープな粒度分布と細かい粒径の粒子が得られると考えられる. 実際には回転円板体表面までの未凝固粒子の量は粒子の飛翔距離, 飛翔速度以外に, 溶湯温度, 溶湯流量, 噴霧圧力, 周囲環境による粒子の冷却速度などの複雑な因子により影響されていると考えられる. 純 Cu 粉末の作製時の各因子と粒径, 粒状などの物性の関係を Fig.5 に示す.

3.1 溶湯温度と流量

一般にガスアトマイズ法では溶湯温度が高いほど, 溶湯の粘性が減少するので, 粉末は細くなることが知られている¹⁷⁾. 多段階粉碎方法は回転体の衝撃により再粉碎するため, 溶湯温度と粒径の関係は直線的ではなく, Fig.5a に示すように融点 + 200 K (Cu の場合には 1500 K) 以上の過熱温度では, 10 μm 前後でほぼ一定となってしまう, これ以上細くならないことが分かっている. この実験結果により, 溶湯温度が高ければ未凝固の粒子が多くなるが, 回転ディスクの粉碎負担が大きくなることおよび回転体表面に堆積する影響があるため, 溶湯温度を単純に高くすることは微細化をもたらさな

Fig.4 Gas speed v_g and particle flight speed v_d with gas pressure P for Cu liquid.

Fig.5 Influences of various controlling parameters on average particle size for Cu liquid.

いことが分かった。また、噴霧ガス圧力を一定とした場合、溶湯ノズルからの溶湯流の断面積或いは溶湯流量が大きくなるほど、作製粉末の粒度分布は粗い粒径側に移行することが知られている。Fig.5bに示す結果はノズル直径が小さすぎると、閉塞が激しいので、1.2 mm の場合に粒径は最も小さくなり、その平均値は10 μmであった。

3.2 噴霧ガス圧力

噴霧ガス圧力と粒子サイズの関係を図5cに示す。噴霧ガス圧力が2 MPa 近傍で粒径は最も小さくなっている。圧力がさらに高くなると、粒径は逆に大きくなる。この原因は、一定のガス噴霧圧力で溶湯流量が多くなると、衝突粉碎の効率が悪くなるためである。平均粒径も大きな粒径側に移行し、堆積しやすくなるためと考えられる。一方、噴霧ガス圧力を高くすれば、粉末は凝固しやすく、回転ディスクに衝突するまでの未凝固粒子数が少なくなるため、回転ディスクの役割も小さくなる。逆に、低ガス噴霧力による粒子の飛翔速度の減衰は速くなるため、粉碎時の衝撃力は低下し、粒径は大きくなることが分かった。

3.3 回転ディスクの設置距離

回転ディスクの設置距離は、Fig.5d に示すように溶湯ノズル直下の100 mm が最適であり、平均粒径は10 μm となった。設置距離を長くすると、凝固粒子の割合が増大し、粒子も粗くなる。

3.4 冷却媒体

回転ディスクの表面温度の上昇を抑えるため、冷却水を使った。水の流量と平均粒径の変化を図5eに示す。平均粒径は15 L/min の流量で最小の10 μm となった。水の流量が多くなると、粒径は大きくなる。冷却水の流量により回転ディスクの温度上昇を抑えているが、冷却水を流しすぎると、周

Fig.6 Pulverization effect caused by rotational disk and rotational umbrella roll. Relation between average particle size and rotational velocity of disk for Cu liquid.

囲の環境に水分が多くなり、粒子が冷却されやすくなる。そのような状態では、熔融、半熔融の粒子が少なくなり、平均粒径は大きくなる。上記の状況に基づいて最適な条件を選ぶことが重要である。

3.5 ディスク回転速度

Fig.6に示すように、ディスクの回転速度が速いほど、粉末の平均粒径は小さくなる。回転速度を250 m/sにした場合、平均粒径は10 μm となった。また、未凝固粒子は逆方向に回転している傘ロールに衝突する時、さらに粉碎され、2段階の回転ディスクに比べて平均粒径がさらに1~3 μm 小さくなることが分かった。本研究では回転傘ロールの回転速度は7.0 m/s と一定にした。粉碎エネルギーとしての衝撃力は回転ディスクの回転速度に支配されている。回転速度が速いほど衝撃力が強くなり、得られる粉末の平均粒径は小さくなる。

さらに、粉碎粒子は遠心力により飛ばされ、堆積せずに平滑な衝突面を保持することができる。さらに、高速回転ディスクでは一回転中に当たる溶湯量は少なくなり、粉末の連結や凝集^{16,17)}の可能性は低くなることが分かった。Fig.7aは高速回転ディスクにより溶湯粉末が衝突した時、回転ディスクの表面に堆積する方法の変化による変形挙動を示している。衝突の瞬間に粒子が引張られて長い帯尾状になっている。粉碎粒子像はFig.7cに示すようにロケット状や魚骨状などの形状を呈している。帯尾状、ロケット状及び魚骨状などの部分は飛散してから微粉末になったと推察される。Fig.7bに示した拡大写真は未凝固粒子が完全に粉碎されたものである。明瞭に観察された衝突瞬間像はガスアトマイズ後の未凝固粒子が回転ディスクにより再粉碎できることを証明しており、多段階粉碎方法の有用性を示している。

一方、ガスアトマイズで粉碎された粒子が回転ディスクの表面に高速で衝突する瞬間では大部分が半溶融や溶融状態を保持している。回転ディスクの表面は極めて厳しい機械的、熱的な環境にあり、溶湯が衝突した回転ディスクの表面は損傷を受けやすい。損傷が起こると粒子は衝突体の表面から離脱しにくくなる。その結果、衝突体の表面に粒子が付着して堆積する。堆積防止法として、高速回転による遠心力の利用、冷却媒体の使用および連続的な表面クリーニング法などが有効である。冷却媒体には水、油、有機溶剤、低沸点の液化ガスなどを使用した。

3.6 粉末の性質

3.6.1 粒径と形状

Fig.8aに作製した粉末の粒度分布を示す。平均粒径は約10 μm であり、シャープな分布をもっている。また、Fig.8bのSEM像に示すように、粉末粒形はほぼ球状であった。一般に凝固時間が長くなれば、表面張力により球状になりやすくなるが、

多段階急冷粉碎法では急速凝固しても球状粒子を生成できる特長を持っているが、これは回転体の特異な効果に基づいている。この機構として、衝突の瞬間に回転ディスクと回転傘ロールは粒子にせん断力を加えながら遠心力を負荷できる。

Fig.8 (a) Particle size distribution of Cu powder. (b) SEM showing the as-prepared Cu powders.

Fig.7 (a) Micrograph revealing crushed trace of Cu powder with a rotational disk. (b) Enlarged micrograph of (a). (c) Illustration image of (b).

Table 1 Size of various metallic powders produced by gas atomization and multistage pulverization method.

Alloy	Gas atomization method	Multi-stage rapid cooling pulverization method
Cu	42	10
Al	38	7
Co	44	10
Ni	45	10
Sn	37	8
Ag	44	10
SUS304	45	11
(Fe-9.5Si-5.5Al)	46	11
Fe-3.5C-2.7Si-0.4B	43	10

Table 2 Powder size and oxygen content of Fe-9.5Si-5.5Al (mass%) alloy powder produced by various production methods.

Production method	Average particle size (μm)	Oxygen content (ppm)
Water atomization	9.87	2250
Gas atomization	10.4	183
Multistage pulverization	10.2	220

粒子はまず衝撃力により粉碎され、回転ディスクから遠心力を受けて、回転ディスクの接線方向へ自転しながら飛散する。自転している粒子は気流の抵抗で最小の表面積を保持使用とするために、球状になると考えられる。さらに、粒子が傘ロールに衝突して粉碎され、未凝固粒子を捕捉して再粉碎することにより、微細粒子が高効率に得られた各試料の単一アトマイズ法と多段階粉碎法により作製した粉末の平均粒径をTable 1にまとめている。多段階粉碎法が単一ガスアトマイズ法よりも粉末径を顕著に小さくできることが分かった。

3.6.2 粉末の表面酸化

多段階急冷粉碎法、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法によりそれぞれ作製された Fe-9.5Si-5.5Al 合金粉末は篩で平均粒径 $10\mu\text{m}$ くらいの粉末を選択し、酸化度を測定した。その結果はTable 2に示した。多段階急冷粉碎法により作製した粉末は 20 L/min の冷却水を流しても、酸化度がガスアトマイズ粉末に比べて少し高いが、水アトマイズ粉末より遥かに低いことが分かった。酸化度が低いのは急速凝固されているため、粒子表面での酸化膜の生成が十分に進行しなくなるためであ

Fig.9 X-ray diffraction patterns of the Fe-3.5C-2.7Si-0.4B (mass%) alloy by Multistage crushing method and Gas-atomization method.

り、いわゆる急冷効果の結果と考えている。

3.6.3 急冷効果

アモルファス相が生成できる Fe-3.5C-2.7Si-0.4B (mass%) 合金¹⁵⁾を用いて粉末を作製した。一般のガスアトマイズ方法で作製した粉末と多段階粉碎法で作製した粉末のX線回折図形をFig.9に示した。一般のガスアトマイズ粉末には結晶相の回折ピークがはっきり見られるが、多段階粉碎粉末はアモルファス相となっており、粉末が十分に高い急冷速度で生成したことを証明している。すなわち、粉碎された微細粉末では粗大粉末より熱が散発しやすく、急冷効果が高まり、アモルファス相やナノ結晶などの急冷組織の生成が容易になったと考えられる。

4 ま と め

多段階粉碎技術を開発し、急速凝固組織を有する球状微細粉末の高効率生産を目指した。形成機構と各影響因子の関係を詳細に調べた結果、次のことが明らかになった。

- (1) 未凝固粒子を捕捉して高速回転ディスクの衝撃力で再粉碎する機構が球状微粉末の作製に有効であることを見出した。
- (2) 回転ディスクを溶湯ノズル直下 $100\sim 250\text{ mm}$ に設置することにより、大部分の粒子は熔融状態を保持していることが計算及び実験方法により明らかになり、その利用により分かった。平均粒径 $10\mu\text{m}$ の Cu の微粉末が作製できることを確認した。
- (3) 球状粉末が多く得られた理由として、粉碎された液滴は回転ディスクの接線方向へ自転しながら飛散するが、その際、気流の抵抗を最小にしようとするために、表面積を最小にするためであると考えた。
- (4) 粉碎された微細粉末は粗大粉末より熱を散発しやすく、アモルファスやナノ結晶相などの急速凝固組織が得られることが分かった。

- (5) ガス圧力, 溶湯流量, 過熱温度, 回転衝突体までの距離, 冷却媒体などの因子は粉末の粒径と形状に影響を及ぼしており, 条件を最適化することにより, 制御できることが分かった.

多段階粉碎技術は, 単一アトマイズ法に比べ, 高速で飛翔凝固中の粒子のエネルギーを利用して, 急速凝固組織を有する平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の微細球状粉末を作製する新しい製造方法と位置づけられる.

本技術はすでに大手企業において年産約600トン以上の非鉄合金球状微細粉末の生産技術として実用されている. 今後, 種々な金属合金粉末の製造に実用化されるものと確信している.

文 献

- 1) R.H.Tanaka: Shinsozai/shikinzoku and saishinseizou・Kakougijutu, (1988)322-323.
- 2) JIM: Metal Data Book, Kaiteidai3ban, (1993)261-264.
- 3) K.Minagawa and K.Halada: Production of metal fine Powder, Patent No.3511082.
- 4) Takada and Kawai: "Effect of Delubricating Conditions on Dimensional Change in Sintering of Fe-Based Powder Compacts", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **41**(1998) 1150-1156.
- 5) H.Shingu and K.Kobayashi: "Rapid Solidification of Light Metals", Journal of Japan Institute of Light Metals, **31**(1981) 194-496.
- 6) H.Shingu: "Production and property of fine powders", J. Jpn. Soc Powder Powder Metallurgy, **46**(1999)1234.
- 7) J.M.Wentzell: method for powdering metals, U.S.patent 3 510 546.
- 8) W. M.Gardiner: electrolyte for storage batteries, U.S.patent 1 389 750.
- 9) A.R.Kaufmann: Method and apparatus for making powder, U.S.patent 3 099 041.
- 10) R.Paul: Apparatus for producing metal powder, U.S.patent 4 078 873.
- 11) H.Miura, K.Takagi, Translation and R.M.German: Powder Metallurgy Science, (1996)125-156.
- 12) JSME: Heat Transfer Kaiteidai3ban, (1980)43.
- 13) E.Gutierrez-Miravete, E.J.Lavernia, G.M.Trapaga, J.Szekely and N.J.Grant: "A Mathematical Model of the Spray Deposition, Process", Metall Trans, **20A**(1989)71-73.
- 14) T.Fukuda: "Gas Velocity Distribution for a Confined-type Gas Atomization Nozzle", Iron and steel, **82**(1996)635-640.
- 15) A.Inoue and X.M.Wang: "Bulk Amorphous FC20(Fe-C-Si) Alloys with Small Amounts of B and Their Crystallized and Mechanical Properties", Acta mater, **48**(2000)1383-1395.