研 究

沈殿銅から作った銅粉の粉末冶金的性質*

山道 吉和**, 工藤 智教**, 中山 実**, 折居 真***

Yoshikazu Yamamichi, Tomomichi Kudo, Minoru Nakayama and Makoto Orii: New Trial for Making Copper Powder from Cement Copper.

A cement copper was obtained by scrap cementation from the scrubbing solution of chloridizing volatilization process for pyrite cinder.

This cement copper was purified by rejecting the coarse portion of +325 mesh and the finer portion of -6μ by hydrocyclone and then reduced with cracked ammonia gas reducing furnace at the temperature of $700\sim 800^{\circ}\text{C}$, finally being converted into copper powder for the powder metallurgical use. This copper powder was compared with the usual electrolytic copper powder by making an iron base sintered product, and the same quality was verified.

(Received July 29, 1974)

I 緒 言

同和精鉱(株)尼崎工場は、同和鉱業(株)の硫酸焼鉱処理部門である。硫化鉄鉱は各硫酸工場で焙焼され、亜硫酸ガスは硫酸とされ、同時に焙焼炉で硫酸焼鉱を発生する。この焼鉱のうち岡山硫酸工場発生品 16,000 t および他社から集荷した 12,000 t を原料に塩化揮発ペレット工場を稼動し、月間 28,000 t の高炉用ペレットと沈殿銅 150 t およびその他の非鉄金属を生産している^{1,2)}。沈殿銅は銅製錬所へ送られて粗銅原料とされているが、筆者等はこの沈殿銅の高度利用として粉末冶金用銅粉を製造することを意図して研究を行い、市販品同等のものを得ることができ、鉄系焼結機械部品の添加用として良性能を示すことが判明したので報告する。

II 沈殿銅の製造

銅粉製造の原料とした沈殿銅は硫酸焼鉱の塩化揮発製錬工程の一部から発生するものである。塩化揮発製錬の概要は次のとおりである。

硫酸焼鉱は Fe_2O_3 が主体であるがこれに Cu 0.4% と少量の Zn, Pb 等が含まれるので CaCl_2 4% を添加して十分に混合した後、ボールミルで混練する。さらに皿型造粒機で生ボールに成形、バンド乾燥機で乾燥して回転炉に送り $1,250^{\circ}\text{C}$ で焼成することにより、 CuCl_2 や ZnCl_2 等の非鉄金属塩化物が揮発除去され、 Fe_2O_3 は良質の鉄

ペレットに焼成されるので空冷後製鉄高炉原料とされる。キルン外に誘引された塩化揮発ガスは洗浄冷却後、コットレルで収塵、亜硫酸洗浄塔で残った SO_2 を除去し大気中へ放出する。洗浄冷却液の中に非鉄金属塩化物は溶解されるので、この回収液処理により沈殿銅や水酸化亜鉛等を得る。

上記工程中の洗浄液は中和後に石膏分離したもので Cu 30 g/l, Cl 120 g/l を含み、その組成は $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_3$ であり、これを収銅タンブラーに入れ、鉄屑を装入して 60 分間回転することによって得る沈殿銅が本研究の対象原料であり、Table 1 のような成分と粒度分布を有する。

この沈殿銅を原料として銅粉を作る際に目標としたのは電解銅粉に近似させることであった。電解銅粉は電気銅を原料として硫酸酸性の硫酸銅溶液を電解して得るものであるが、Table 2 の規格に合致するように見掛け密

* 昭和49年春季大会講演発表，昭和49年7月29日受理

** 同和鉱業(株)岡山研究室 〒702 岡山市築港栄町7

*** 同和精鉱(株)尼崎工場 〒660 尼崎市扇町5番地

Table 1. Properties of cement copper.

Chemical analysis	Cu (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	Au (g/T)	Ag (g/T)
Sample A	82.0	1.5	1.2	0.5	200
Sample B	90.0	3.0	0.8	3.0	200
Particle size	+100	-100 ^{mesh} ~+350		-53~+6 μ	-6 μ
%	15.5	21.1	49.2	14.2	

Table 2. Quality standard of electrolytic copper powder.

Samples	Cu (%)	HNO ₃ insoluble (%)	Hydrogen loss (%)	Flow rate (sec/50 g)	Size distribution	Apparent density (g/cm ³)
No. 1	>99.6	<0.03	<0.3	<60	-177 μ =100% -44 μ <30%	1.5~1.7
						1.7~1.9
						1.9~2.1
						2.1~2.3
						2.3~2.5
No. 2	>99.5	<0.03	<0.4	-	-105 μ =100% -44 μ >60%	1.1~1.4
						1.4~1.7
						1.7~2.0
						2.0~2.3

度, 流動度, 還元減量, 化学成分, 粒度分布を測定して品質管理がなされているが, もし沈殿銅からこれに近似した銅粉ができるならば大幅な工程簡略になる。

沈殿銅→銅転炉→粗銅→電解→電気銅→電解→銅粉
すなわち沈殿銅は通常の方法では上の工程で電気銅になり, それを電解して銅粉とするものであるが, 直接銅粉化ではこれらの工程は簡略化されることになる。

Ⅲ. 沈殿銅の精製

沈殿銅は化学的置換反応で生成したものであるから, 粒度は微細であり, 不純物として未反応の金属鉄や水酸化鉄や, あるいは鉄屑中のダストや収銅タンブラーの内

裡煉瓦の摩耗による SiO₂ の混入が予想される。これらを除くとして銅品位を向上させるためには, 化学的手段としては酸による水酸化鉄の溶解除去が考えられるが, 同時に銅粉の溶解も若干あり, 処理設備も大きくなるので, 今回は物理的手法による精製を主として検討してみた。すなわち金属鉄の除去にはフェロガム磁選機を用い, 比重分離にはスーパーパンナーを用い, さらに水力分級にはサイクロサイザーを用いて試験を行った。

Ⅲ-1 フェロガム磁選機による試験

使用した試験機 NTK-150 型フェロガム磁選機はゴム磁石ベルト表面の磁束密度 500 ガウスの湿式精選用磁選機で, ゴムベルトの傾斜およびベルトの速度, さらにシ

Table 3. Test result of magnetic separation by ferroglum magnetic separator.

Samples	Weight (%)	Chemical analysis (%)			Distribution (%)			Reference
		Cu	Fe	SiO ₂	Cu	Fe	SiO ₂	
Crude	100.0	72.56	8.35	0.86	100.0	100.0	100.0	<pre> graph TD Crude --> Mag Crude --> NonMag[Non Mag.] Mag --> MiddleMag[Middle Mag.] Mag --> NonMag </pre>
Mag.	1.0	64.74	7.93	0.76	0.9	0.9	0.9	
Middle Mag.	28.7	76.67	7.48	0.82	30.3	25.7	27.3	
Non-Mag.	70.3	71.00	8.71	0.88	68.8	73.4	71.8	

Table 4. Gravitic separation of cement copper by superpanner.

Samples	Weight (%)	Chemical analysis (%)			Distribution (%)		
		Cu	Fe	SiO ₂	Cu	Fe	SiO ₂
Crude	100.0	77.61	5.37	0.79	100.0	100.0	100.0
Upper	43.4	82.88	4.36	0.40	46.1	35.2	22.0
Lower	32.4	75.09	6.87	0.62	31.3	41.5	25.4
Overflow	24.2	72.20	5.17	1.72	22.6	23.3	52.6

ャワー水量が可変になっている。試験条件としてベルトの傾斜 20°, ベルト速度 20 m/sec である。試験結果は Table 3 のとおりであり、磁選による品位向上はほとんど認められない。

Ⅲ-2 スーパーパンナーによる試験

比重分離の可能性はスーパーパンナーによる小試験でほぼ推定できる。スーパーパンナーとは底部に若干の傾斜を有する揺動樋で長さ 500 mm, 幅 200 mm, 深さ 40 mm の金属製パンに 5~20 g の試料を載せ、少量の水を流しながらパンを揺動させるものである。揺動させることにより比重の大きい粒子は上部に、比重の小さい粒子は下部方向に溜る。Table 4 にその試験結果を示す。パンナーの中間から上部方向と下部方向に分け、機外に溢れ出たものをオーバーフローとした。比重分離による品位向上は顕著には認められないが、下部とオーバーフローに SiO₂ 分が若干多くなっていることから見て比重の軽い方に SiO₂ 分が多いといえよう。

Ⅲ-3 サイクロサイザーによる試験

サイクロサイザーは液体サイクロンを応用した分級機である。+350 mesh 部をタイラー篩で湿式で篩分し、

-350 mesh 部をサイクロサイザーにかけた。試料とした沈殿銅はサンプリング時期の異なる 2 種類であり、各々の分級結果は Table 5 (1) および 5 (2) に示すように、+350 mesh 部の粗粒部と -6 μ の微粒部分に Fe, SiO₂ が濃縮されている。-53 μ ~ +6 μ 部分には Fe と SiO₂ が少ない。この部分は全体の 50~70% を占めているので、これを銅粉原料とすることにした。この部分は SiO₂ 0.16 ~ 0.35 %, Fe 1.01 ~ 1.42 % でありかなりの品位向上となる。

Ⅲ-4 酸による脱酸浸出

サイクロサイザーで回収した -64 μ ~ +7 μ の粒径範囲にある低鉄含有沈殿銅を脱水し、3 % H₂SO₄ 液中で 3 時間かくはん浸出を行った結果が Table 6 のとおりであり、Fe 分は約 8 割浸出されるが、一方 Cu 分も約 10 % 溶解する。したがって Fe 品位を是非低下させる必要のある場合はこの酸浸出法の適用が可能であるが、全体の工程の簡略化からは避けたい。

Ⅲ-5 精製沈殿銅の乾燥

水に濡れた金属粉は乾燥する時に発熱を伴い急激な酸化をする。粒子表面に 1 μ の水被膜があるとき最も酸化

Table 5. (1) Particle size classification of cement copper by cyclosizer (1).

Particle size	Weight (%)	Chemical analysis (%)			Distribution (%)		
		Cu	Fe	SiO ₂	Cu	Fe	SiO ₂
+100 mesh	15.5	69.03	10.91	1.54	13.0	35.0	22.8
-100 ~ +200	9.9	84.24	3.85	0.96	10.2	7.9	9.1
-200 ~ +350	11.2	87.31	3.63	0.82	11.9	8.4	8.8
Sum	36.6	78.66	6.77	1.16	35.1	51.3	40.7
-53 ~ +23 μ	6.0	95.58	1.12	0.16	7.0	1.4	1.0
-23 ~ +16	11.6	94.28	1.17	0.36	13.3	2.8	4.0
-16 ~ +11	13.5	93.30	1.51	0.32	15.4	4.2	4.1
-11 ~ + 8	11.1	92.38	1.62	0.34	12.5	3.7	3.6
- 8 ~ + 6	7.0	91.63	1.56	0.54	7.8	2.3	3.6
Sum	49.2	93.36	1.42	0.35	56.0	14.4	16.3
-6 μ	14.2	50.80	11.67	3.16	8.9	34.3	43.0
Sum	14.2	50.80	11.67	3.16	8.9	34.3	43.0
Total sum	100.0	81.94	4.83	1.05	100.0	100.0	100.0

Table 5. (2) Particle size classification of cement copper by cyclosizer (2).

Particle size	Weight (%)	Chemical analysis (%)			Distribution (%)		
		Cu	Fe	SiO ₂	Cu	Fe	SiO ₂
+250 mesh	11.9	90.78	1.87	0.64	1.22	5.7	14.1
Sum	11.9	90.78	1.87	0.64	1.22	5.7	14.1
-64~+26 μ	11.4	97.47	0.75	0.09	12.5	2.2	1.9
-26~+18	20.1	98.00	0.56	0.09	22.2	2.9	3.3
-18~+13	21.1	97.47	0.73	0.10	23.2	3.9	3.9
-13~+9	14.0	95.98	1.54	0.24	15.2	5.5	6.3
-9~+7	6.3	93.47	2.62	0.47	6.7	4.2	5.6
Sum	72.9	96.98	1.01	0.16	79.8	18.7	21.0
-7 μ	15.2	46.82	19.54	2.30	8.0	75.6	64.9
Sum	15.2	46.82	19.54	2.30	8.0	75.6	64.9
Total sum	100.0	88.62	3.93	0.54	100.0	100.0	100.0

Table 6. Result of acid leaching of purified cement copper.

Samples	Chemical analysis (%)		Distribution (%)	
	Cu	Fe	Cu	Fe
Crude copper	97.35	0.81	100.0	100.0
After leaching	98.63	0.20	86.6	21.1
Leached solution	9.16 g/l	0.45 g/l	13.4	78.9

Table 7. Difference of hydrogen loss caused by drying methods

Samples	Hydrogen loss (%)	Cu (%)	Fe (%)
a	1.92	96.90	0.89
b	1.03	97.72	0.73
c	1.51	97.27	0.84
d	0.98	97.82	0.76

されやすいといわれていることから、沈殿銅の BET 法による比表面積が 10,000 cm²/g と測定されるので、1 μ の水被膜を生じた時の含水率は約50%であり、この時が酸化しやすいように思えるが、実際は8%前後から酸化発熱を始める。

サイクロサイザーで回収した -64 μ ~+7 μ の沈殿銅をブフナー漏斗で吸引脱水したものを次のように乾燥試験を行った。

- 40°C 熱風乾燥 (16 hr)
- メタノール浸漬→吸引脱メタノール→40°C 熱風乾燥
- 2% 膠溶液浸漬→脱液→40°C 熱風乾燥
- 真空乾燥 (70°C, 1 day)

Table 7 はその結果で、各乾燥法による酸化度合がわかる。

IV. 精製沈殿銅の水素還元

乾燥した精製沈殿銅は前記のように若干の酸化銅を含むので、規格の還元減量 0.3% 以下にするために水素精製をする必要がある。またこの際水素精製の温度を選ぶ

Fig. 1. Screen analysis of refined cement copper powder.

(A) With cement copper powder

(B) With electrolytic copper powder

Photo. 2 Microphotograph of 8Cu-92Fe sintered specimens ($\times 60$)

ことにより粒度分布の調整が可能となる。小型の水素焼

鈍炉を使い、AX ガス流で 600°C 、 700°C 、 800°C 、 850°C の各温度で 1.5 hr 処理をした。解粒はデスク型ブラウンクラッシャーで行い Table 8 の結果を得た。粒度分布は Fig. 1 の様に温度が高くなると粗くなっている。 600°C と 700°C の水素処理の場合は粹砕機にかけると簡単に解粒される。 800°C 、 850°C 処理になると軽い焼結が始まり解粒がやや困難になる。したがって高温の方が粗目になり比表面積も小となってくる。Photo. 1 の観察によってもそれが認められる。このように水素精製温度を適当に選ぶことによって粒度分布の調整が可能である。

Table 8. Effects of refining temperature of purified copper powder by AX gas.

Samples	Apparent density (g/cm^3)	Tap density (g/cm^3)	Reduction loss (%)	Specific surface area (cm^2/g)	Cu (%)	Fe (%)	SiO_2 (%)	HNO_3 insoluble (%)
$600^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$	1.83	2.55	0.47	9,952	98.16	0.84	0.16	0.21
$700^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$	1.85	2.55	0.34	9,446	98.24	0.81	0.17	0.22
$800^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$	1.86	2.33	0.29	5,973	98.34	0.81	0.16	0.20
$850^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$	1.98	2.44	0.28	2,581	98.09	0.78	0.21	0.22
Electrolytic copper powder (NIKKO 52C)				4,687				

(1) Electrolytic copper powder

(2) $700^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$ Cement copper powder(3) $800^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$ Cement copper powder(4) $850^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ hr}$ Cement copper powder (A) By microscope ($\times 200$)(B) By scanning electron microscope ($\times 200$)

Photo. 1 Particle shapes of copper powder.

Table 9. Properties of 2Cu-1C-97Fe sintered steel with different copper powders.

	Compacting pressure 4 t/cm ²		Compacting pressure 5 t/cm ²	
	Copper powder from cement copper	Electrolytic copper powder	Copper powder from cement copper	Electrolytic copper powder
Green density (g/cm ³)	6.39	6.38	6.58	6.59
Sintered density (g/cm ³)	6.29	6.30	6.51	6.52
Shrinkage (%)	+0.24	+0.04	+0.16	+0.13
Tensile strength (kg/mm ²)	44	47	50	49
Impact strength (kg·m/cm ²)	0.7	0.8	0.9	1.0
Hardness H _{RB}	63	66	75	76

V. 粉末冶金の性質

上述のような方法で沈殿銅より得られた銅粉を鉄系焼結体に添加した場合の機械的性質を調べるために、焼結機械部品の製造に一般に用いられる組成である 97Fe-2Cu-1C の組成のものについて電解銅粉との比較試験を行った。

実験方法は次のようである。

ヘガネス NC 鉄粉を用い、97% Fe + 2% Cu + 1% C の配合にさらに 0.8% ステアリン酸亜鉛を加え、V 型混合機で 40 分間混合し、所定の金型に充填して 4 t/cm², 5 t/cm² で加圧成形した。20 mmφ × 10 mmH の円筒型試験片と引張試験片およびシャルピー衝撃試験片を得た。

黒鉛は日本黒鉛製鱗状黒鉛、ステアリン酸亜鉛は堺化学製 SZ-1、電解銅粉は日本鉱業製 52-C、沈殿銅粉は 700°C, 1.5 hr 処理したものをを用いた。

加圧成形によって得られた試験片を内径 52 mmφ × 1,500 mmL のステンレス炉芯管を有する SiC 発熱体管状炉を用いて、水素気流中 600°C で 30 min 加熱脱ろうを行い、一旦冷却後これを 1125°C に加熱した炉中に装入し、水素気流中で 30 min 焼結した。

実験結果は次のようである。

焼結によって得られた試験片を用いて、焼結密度、寸法変化、硬さ、引張強さ、衝撃値の測定を行った。Table

9 の結果に見るように沈殿銅よりの銅粉と電解銅粉との差はほとんど認められない。鉄系焼結部品製造用の銅粉としては沈殿銅からの銅粉でも十分に適用可能と思われる。

Table 9 の焼結鉄の組織を顕微鏡観察してみたが、その差は認められない。参考のためにさらに銅分の多い 8Cu-92Fe の焼結体を同様の条件で作り、表面の組織を顕微鏡で観察したものが Photo 2 であるが、両者の差異はほとんど認められない。

VI. 結 言

塩化揮発製錬工程に副産される沈殿銅を原料とし、湿式分級処理をすることによって、含まれる Fe, SiO₂ などの不純物含有量を低下させることができる。これを AX ガス流中で 700~850°C の精製処理をすることにより、市販電解銅粉にそん色のない粉末冶金用銅粉を得ることができた。これを使用して鉄系焼結部品を作り、その機械的特性を電解銅粉のそれと比較したが、同等のものであることが判明した。この銅粉は製造工程が簡単なので経済的に有利な銅粉となり得るであろう。

文 献

- 1) 大久保安威: MMIJ-AIME Joint Meeting, May (1972) Print No. T IV 63.
- 2) 荒川三郎: 日鉱誌, **89** (1973), 1025.