研 究

銅粉性状に及ぼす水噴霧雰囲気の影響*

武 田 徹**, 皆 川 和 己**

Tohru Takeda and Kazumi Minagawa: Effects of Atmosphere during Water Atomization on Properties of Copper Powders.

Molten copper was atomized by using a conical water jet in air and nitrogen to examine effects of atmosphere on properties of powders. With increasing water pressure of more than 100 kg/cm², geometrical standard deviation σ_g for particle size distribution increases in nitrogen, but does not change in air. Oxygen contents of powders atomized in nitrogen and air are 0.04 and 0.12 wt%, respectively. Particles are composed of lots of fine spheres which may come to a critical size in the breakup of droplets. The relationship between critical size d and surface tension γ is given by $d_{air}/d_{N_2} = \gamma_{air}/\gamma_{N_2} = 0.89$. Atomizing at the temperature range of 1200~1270°C under a water pressure of 135 kg/cm² with a flow-rate of 320 l/min in nitrogen atmosphere, the apparent density attains a minimum, as low as 2.0 g/cm³ for 145/200 mesh powder, and σ_g a maximum. Compactibility of this kind of powder is improved by annealing at 500~600°C for 1 hr. in hydrogen. Compacts pressed at 1 t/cm² show a density ratio of 65% and a rattler's value of 1.5%.

(Received May 6, 1978)

I 緒 言

噴霧銅粉の性質で実用上問題視されるのは、1)電解銅粉に比べ高見かけ密度で成形性に劣る。2)焼結時にしばしば異常膨張現象を伴う、という2点である。これら性質は粉末の製造履歴に関連し、1)は溶滴の球状化に、2)は溶滴表面に生成した Cu₂O の内部への巻き込み¹⁾に起因するとみられる。現在工業的には噴霧後粉末を焼結ケーキの粉碎可能な温度 600~750°C で還元し、成形性の向上と低酸素化を図っているが、効果は必ずしも十分でない。ところで水噴霧の場合、溶滴酸化は水ジェットに吸引、混合される空気とジェット内に発生した水蒸気による。水速を上昇して流量を増せば、水蒸気酸化は抑えられるが、吸引空気量が増してそれによる酸化が激しくなろう。これを防ぐために吸引空気を不活性ガスに置き換える。銅粉性状にこれがどう効くか、まだ報告をみない。

そこで本研究では空気および窒素中で銅を噴霧して粉末性状と水圧、溶湯温度およびノズル径との関係を調べ、雰囲気の影響を検討するとともに、問題の粒子形状と酸化物巻き込み現象を二次粒子生成機構から説明することを試みた。

II 試料および実験方法

銅中の微量成分や溶湯の調製条件が粉末性状に影響することがある。実験ではそれを避けるため電気銅を原料

として溶解条件を一定にした。すなわち黒鉛ルツボに銅を 2.5 kg 装入し、上部よりアルゴンを送りながら約 30 min で溶解した。これを P-Cu 脱酸後、1110~1340°C で 2.5~7 mmφ 溶湯ノズルから流下させ、空気および窒素中で水噴霧した。噴霧ノズルは頂角約 45° の円錐状スプレーホームを構成する環帶式²⁾であり、水圧 60~135 kg/cm²、流量 120~320 l/min で用いた。冷却水位はノズル下 1.2 m で、噴霧終了時の水温は 26°C を越えなかった。

生成粉をふるい分けて粒度分布を調べ、さらに平均粒度を Fisher's Sub-Sieve Sizer (F.S.S) で求めた。還元減量試験においては粉子内に巻き込まれた酸化物の還元をも考慮して温度を JSPM 標準 3-63 に規定されるより 100°C 高い 975°C とした。粉末の還元—焼結処理は 500~650°C、60min 水素中で行った。空气中噴霧粉の焼結ケーキは強固であり、ハンマーミル粉碎処理 (3480 r.p.m.) を施した。流動率と見かけ密度の測定は JISZ 2502 と 2504 に、圧縮性とラトラ試験は粒度分布を Table 1 のように調整して JSPM 標準 1-64 と 4-69 によった。また寸法 11.30 mmφ × 11~12 mm の圧粉体の室温 ~950°C、水素中における寸法変化をディラトメータで測定し、寸法変化と噴霧雰囲気との関係を調べた。この時昇降温度速度は

* 昭和51年11月本協会秋季(京都)大会にて発表、昭和53年5月6日受理

** 金属材料技術研究所、〒153東京都目黒区中目黒2-3-12

Table 1 Particle size distribution of copper powder

Particle size distribution	
mesh	wt%
100/145	15
145/200	23
200/250	22
250/350	15
-350	25

Fig. 1 Particle size distribution of copper powder atomized in air and nitrogen as a function of water pressure.

10°C/min に一定した。

III 実験結果

III-1 粒度分布および酸素量

空気および窒素中で水噴霧した銅粉の粒度分布を噴霧水圧の関数として Fig. 1 に示す。いずれの場合にも粒度分布は対数正規分布関数⁴⁾に従う。各分布の頻度50%に対応するメジアン径 d_m と幾何標準偏差 σ_g (=頻度84.13%に対応する粒度/ d_m) を図に (d_m, σ_g) と併記した。いまそれらの変化に注目すると、 d_m は水圧上昇に伴って小さくなり、また等水圧で対比して空气中噴霧の方が窒素中より必ず小さい。一方 σ_g は空气中では水圧依存性がなく、約1.8をとるが、窒素中の場合には水圧上昇

Fig. 2 Effect of atomized temperature on σ_g and d_m for particle size distribution. Fig. 3 Effect of diameter of metal nozzle on σ_g and d_m for particle size distribution.

につれて増大する。すなわち -500 mesh 微粉とともに +100 mesh 粗粉の生成する確率が高くなり、粒度分布が広がる。

σ_g 変化には溶湯温度やノズル径も関係する。たとえば窒素中噴霧で水圧 135 kg/cm²、流量 320 l/min、ノズル径 4 mm の場合、溶湯温度が d_m, σ_g に及ぼす影響は Fig. 2 のようである。図中 σ_g は銅融点近傍から溶湯温度の上昇に伴って増大し、1200~1250°C で最大値をとり、さらに高温になると減少してゆく。つまり昇温に伴って粒度分布がひとまず広がり、次いでせばまってゆく。この間 d_m は単調に減少する。従って窒素中において空気中の $d_m=30\mu$ 、 $\sigma_g=1.83$ を得るには約 90°C 高温で噴霧すべきことになる。次に溶湯温度を 1200°C に一定したときのノズル径と d_m, σ_g との関係を Fig. 3 に示す。()内の数値はそのノズルから流出する溶湯の平均流量 (g/sec) を表わす。このように溶湯流量を増すにつれて d_m が大きくなり、粒度分布の広がる傾向は空気中においては周知であるが、空気中の値は窒素中より d_m で30%、 σ_g で10%程度低い。

ところで水ジェットの実体は水と雰囲気ガスとの混合

Fig. 4 Relation between water pressure and hydrogen loss of powder. The melt atomized at 1250°C with water flow of 300~320 l/min.

Fig. 5 Relation between particle size and apparent density of powder.

流体であるから、空气中噴霧では当然溶湯酸化が進む。Fig. 4 に空気および窒素中噴霧粉の還元減量を比較した。図のように空气中噴霧粉の還元減量は窒素中のものより約 3 倍高く、しかも水圧上昇に伴って比較的大きく増加する傾向にある。また粒度別にみると、その値は 200/350 mesh で最小値をとり、それより微粒および粗粒側に移行するにつれて増す。この水圧および粒度依存性は窒素中噴霧粉においても、小さいが、確かにある。

Ⅲ-2 見かけ密度

噴霧雰囲気が生粉形状にいかに関与するか、溶湯温度 1250°C、ノズル径 4.0 mm の場合の見かけ密度と粒度との関係を水圧の関数として Fig. 5 に示す。噴霧粉見かけ密度は一般に微粒ほど高い。窒素中はその典型といえるが、空气中のものは粗粉の見かけ密度が粒度依存性

Fig. 6 Relation between atomized temperature and apparent density of powder.

Fig. 7 Compressibility and rattler's value of as atomized and annealed powder as a function of density ratio.

を失って水圧に応じてほぼ一定し、かつ水圧 100 kg/cm² 以上では 2.4~2.5 g/cm³ に収束する。等水圧で対比すると前者の見かけ密度は後者のものより微粒側で高く粗粉側で低い。

窒素中噴霧粉の見かけ密度はまた溶湯温度に影響される。水圧 135 kg/cm²、溶湯ノズル径 4.0 mm のときの見かけ密度変化を Fig. 6 に示す。いずれの粒度においても見かけ密度は溶湯温度を銅融点近くから上昇するにつれてまず低下して最小値に達し、さらに昇温すると高くなる。最小値をとる温度範囲は -350 mesh 微粒が最も狭く、粗粉ほど広がるが、混合粒度の最小値は微粒に対する範囲(ほぼ 1200~1270°C)で生じる。この変化を σ_g 変化(Fig. 2 参照)に対照すると、ちょうど見かけ密度の最小値範囲が σ_g の最大値範囲に合致する。すなわち粒度分布の広がり最大とき、最も見かけ密度の低い粉末が得られる。

Ⅲ-3 成形および焼結特性

粒度調整 (Table 1 参照) した粉末, WN (噴霧のまま), WN-500, 600, 650 並びに WA-650 (N は窒素中, A は空气中, 数値は焼鈍温度) の圧縮性と成形性を Fig. 7 に示す。図上部の 4 本の横軸には各粉末の成形圧力を、また下の横軸には密度比をとって圧縮性を評価する。WN 系の圧縮性は焼鈍温度によらずほぼ等しく、WA-650 より成形圧力で約 0.5 t/cm² 相当分上回る。一方 WN の成形性は焼鈍温度の上昇につれて改善され、600°C で WA-650 と等しくなり、その値で飽和する。

これら圧粉体の寸法は昇温に伴って Fig. 8 のようになる。まず多孔率 (ϵ) 14% の WA-650 圧粉体に注目する。約 600°C までは溶製銅 (破線) と同じ熱膨張特性を示すが、さらに昇温すると激しい異常膨張が起り、約

Fig. 8 Dimensional change of compacts made from WA 650 and WN at elevated temperature in hydrogen.

930°Cで最大値5.8%に達する。950°C, 30 min 保持中に2.4%まで大きく収縮し、次いで室温まで降温すると寸法変化は0になる。WN圧粉体では多孔率27%および8%のどちらにも異常膨張現象はみられず、室温に至ってそれぞれ1.4および0.6%の寸法収縮を示す。

IV 考 察

N-1 溶湯酸化和微粒化

前記のように水圧(水速)上昇につれてジェットの吸引

空気量が増すと溶湯酸化と微粒化が進む。雰囲気以外のすべての条件を一定にした噴霧において溶湯比表面積が増すには雰囲気によって溶湯表面張力が低下せねばならぬ。

窒素および空气中噴霧粉の形状は Photo. 1, 2 のように一粒子があたかも小球の鈴なりを思わせる。特に窒素中のものはこの小球粒度がよくそろっており、大きい球が見当らない。このことは表面張力が他の作用力に打ち勝って小球ができた、すなわち噴霧環境において小球はもはや分裂せず、安定であったことを裏付ける。小球は次式で与えられる臨界径 d_c に達しているとみてよい。

$$d_c = K\gamma/\rho V^2 \quad (1)$$

ここに γ : 溶湯表面張力, ρ : 噴霧媒密度, V : 噴霧媒と溶湯との相対速度, また K は定数で, G. D. Gordon⁵⁾, Yu. I. Naida⁶⁾ によれば16である。窒素および空气中噴霧粉の臨界径を d_{cN} および d_{cA} , 表面張力を γ_N および γ_A とおけば, (1) 式から

$$d_{cA}/d_{cN} = \gamma_A/\gamma_N \quad (2)$$

を得る。

いま窒素中噴霧粉の走査電顕写真から小球の直径と個数を測定し、粒度分布を求めると、Fig. 9 の通りで、微粒側では対数正規分布関数に従う。図の (d_m, σ_g) を用いて小球の算術平均径 d_1^* と体積平均径 d_3^{**} を計算すると水圧の高い順に $d_1 = 5.9$ および 11.8μ , また $d_3 = 10.0$ および 18.2μ である。空气中噴霧粉は一粒子に小球の鈴なり部と平滑部とが混在して測定がむずかしいが、

Photo. 1 A copper particle atomized at a water pressure of 135 kg/cm² in nitrogen atmosphere.

Photo 2 A copper particle atomized at a water pressure of 135 kg/cm² in air.

* $\log d_1 = \log d_m + 1.151 \log^2 \sigma_g$,

** $\log d_3 = \log d_m + 5.757 \log^2 \sigma_g$

Fig. 9 Size distribution of clustered spheres of which copper particles are composed.

水圧 135 kg/cm² の場合、4 μ 程度とみられる。算術平均径をとると $d_{CA}/d_{CN} \approx 0.7$ になる。

これら小球は Fig. 9 のように 25 μ をこえない。そこで -500 mesh 粉の F.S.S. 粒度 d_s を測定し、 d_{CA}/d_{CN} を求めた。結果を Table 2 に掲げた。一方「門間ら」によると酸素は銅溶湯表面に吸着して表面張力を著しく低下する。たとえば 1230°C において銅表面張力 (1270 dyn·cm⁻¹) は酸素が 0.04 から 0.14 wt% に上昇すると 1050 から 900 dyn·cm⁻¹ まで低下する。両酸素量はそれぞれ窒素および空气中噴霧粉のものに等しいから (Fig. 4 参照), $\gamma_A/\gamma_N \approx 0.86$ となる。この値は算術平均径よりも比表面積径比とほぼ一致する。

N-2 二次粒子の生成

窒素中噴霧においては水圧 (水速) 上昇に伴って σ_g が増す。これは (1) 式に反する。この矛盾は一次粒子小球が相互に衝突して二次粒子をつくると仮定すれば消える。高水速にして小球数を増せば衝突の確率が大きくなるが、二次粒子を形成するにはさらに一次粒子が相互に溶着せねばならぬ。その確率は溶湯温度が高いほど大きい。これにはもちろんジェットの水冷却効果も関係する。たとえ

Table 2 Mean particle size ratio of -500 mesh powder atomized in air and N₂.

Water pressure (kg/cm ²)	Particle size (μ)		d_{CA}/d_{CN}
	N ₂	Air	
70	15.0	13.4	0.89
105	14.0	11.6	0.83
135	10.8	9.6	0.89

ば銅融点直上で噴霧した粉末の d_m が大きいのは (Fig. 2 参照) 凝固によって溶滴分裂が十分に進まなかったためとみられる。その結果衝突と溶着の確率が共に低く、 σ_g が小さい。温度上昇すると両者が高くなって σ_g が増す。さらに高温になると溶着が十分に進行して二次粒子が緻密化し、粒子径が縮小する。すなわち二次粒子形状が温度上昇とともに多孔質から密なものになって σ_g が減少する。見かけ密度変化が σ_g 変化と対応するのはこのように説明される。

σ_g はまたノズル径を大きくすれば増す。溶湯に対する水流量が十分に大きい条件では溶湯流量が増せば生成粒子数がふえて衝突の確率が高くなるためとみられるが、この変化は見かけ密度に影響を及ぼさない。雰囲気と水速、溶湯温度を一定すれば一次粒子 d_c が決り、それが二次粒子の粒度に応じた平均的形状を規定してしまうためであろう。このことは Fig. 10 のふるい分け粒度と F.S.S. 粒度との関係からもうかがえる。すなわちノズル径 4 および 7 mm で窒素中噴霧した場合、250 mesh (63 μ) より粗な粉末の d_s が 18~19 μ に一定している。つまり粗粉の比表面積はふるい分け粒度によらずほぼ等しい。空气中噴霧の -200 mesh (74 μ) 粉にはこの傾向がない、等ふるい分け粒度で両者を比べると後者の比表面積は前者より微粉側で大きく、粗粉側で小さい。これは粒度と見かけ密度の関係 (Fig. 5 参照) とよく対応している。ちなみに状態図上固液共存域が比較的広い 10% ずつ青銅粉 (窒素中 1120°C 噴霧) の変化をみると、破線のように空气中噴霧銅粉に似ており、しかも比表面積が一層小さい。小球相互の溶着にあずかる液相量もまた二次粒子の形状に影響を及ぼすといえる。

Fig. 10 Relation between particle size by F.S.S. and that by screening. Molten copper atomized at 1250°C under 135 kg/cm² water pressure.

Photo. 3 Microstructure of copper powder.

a) As atomized in air.

b) Reduced at 975°C for 30 min in hydrogen.

空气中噴霧で小球表面が酸化すれば、 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 共晶が生成して融点降下する。それが衝突、溶着して二次粒子を形成すると結果的には Cu_2O が粒子内部に巻き込まれたことになる。もちろん噴霧時不規則形状化して表面積を増した溶滴が球状化するときにも巻き込みは起る。Photo. 3 の a) に Cu_2O を含む粒子、b) にそれを 975°C, 30 min 水素中で加熱した粒子の組織を示す。 Cu_2O は高温で水素還元されて水蒸気を発生し、それが b) のような Closed Pore を成長させる。このため圧粉体の個々の粒子が膨張し、異常膨張現象として観察されたと考える。

V 結 言

窒素および空气中で銅溶湯を水噴霧してその条件と粉末性状との関係を調べ、1)生成粗粉の多くは臨粒径に達した微細な一次粒子からなる二次粒子であり、その生成条件、言わば造粒の程度によって粉末性状が決る、2)噴霧雰囲気は溶湯表面張力との造粒の程度に影響を及ぼす、という結論を得た。二次粒子生成機構はまた当面の

課題である低見かけ密度化に対する一方策を示唆する。すなわち低酸素分圧下で一次粒子を十分に小さくし、かつ多孔質化の条件で造粒を促進させる。その可能性は本実験結果から十分に裏付けられる。

終りに本研究の遂行にあたり、種々ご討議を賜った早稲田大学葉山房夫教授、渡辺尙尚教授をはじめ日本銅センター銅粉専門委員会の方々と実験にご協力いただいた金属材料技術研究所金属加工研究部村松祐治主任研究官、鰐川周治研究員に心から感謝の意を表わします。

文 献

- 1) 田村, 武田: 粉体および粉末冶金, **9** (1962), 102.
- 2) J. F. Watkinson: Powder Met., **1/2** (1958), 13.
- 3) 田村, 武田: 粉体および粉末冶金, **11** (1964), 192.
- 4) S. Small and J. T. Bruce: Int. J. Powder Met., **4** (1968), 7.
- 5) G. D. Gordon: J. Appl. Phys., **30** (1959), 1759.
- 6) Yu. I. Naida: Soviet Powder Met. and Metal Cer. **3** (1971), 187.
- 7) 門間, 須藤: 日本金属学会誌, **24** (1960), 377.

会 告

第17回窯業基礎討論会

共 催: 窯業協会・日本化学会・日本材料学会・粉体粉末冶金協会・応用物理学会・電気化学協会関西支部・近畿化学工業会

日 時: 昭和54年1月25日(木), 26日(金)

会 場: 京大会馆(京都市左京区吉田河原町15-9)
京大医学部北門西約300m

参加登録費: 予約 3,000円, 当日 4,000円(含要旨集)
要旨集のみ 2,500円(含送料)

懇 親 会: 1月25日(木) 18時から会場内にて
会費 4,000円

参加申込方法: 1) 氏名 2) 所属 3) 連絡先(〒, 電話)

4) 懇親会の出欠を明記し, 下記あて現金書留でお申し込み下さい。

申 込 先: 606 京都市左京区吉田泉殿町1の101 日本材料学会内 窯業基礎討論会 功刀雅長
(電話 (075) 761-5321)

予約申込締切: 12月26日(火)

特別講演: 1月25日(木) 13:00~13:50

最近の微粒子材料 京大化研 高田 利夫

一般講演: セラミックスの微構造と物性 43件

反応および相変化 42件

プログラムその他の詳細問い合わせは 〒 606 京都市左京区吉田本町 京都大学工学部工業化学教室 功刀雅長世話人 電話 (075) 751-2111 内線 5521 へ御連絡下さい。