

高周波プラズマトーチを利用した 球状化粒子及び超微粉体の作成

Preparation of Spherical Powder and Ultra Fine Powder
by Induction-Coupled Plasma Torch

六戸部 豊 信*・明 石 和 夫**

Toyonobu MUTOBE and Kazuo AKASHI

1. 序

高融点金属や金属化合物の粉体を高周波プラズマ中に通過させることによって、粉体を球状化させることが可能である。球状化粒子は核燃料、有孔性材料、触媒、研磨材などに有用であるとともに、粉末冶金においては、緻密性の向上が期待される。現在までに色々な物質の球状化が試みられている^{1,2)}。

一方、金属蒸気の凝縮を利用した超微粉体の作成も行なわれてきており、 Al_2O_3 や SiO_2 の超微粉体について報告されている^{3,4)}。

又、特殊な利用法としては、高温からの急冷を利用した相変態化も可能であり、Boron の相変態についての報告がある⁵⁾。

2. 装置及び試料

Fig. 1 は球状化粒子及び超微粉体の作成に関する基礎的研究を行う為に試作した粉体捕集容器である。本体の形状は、5 in ϕ ×23 in の鉄製円筒でその内部に各種装置が取り付けられている。(1)及び(2)は第2部の高周波プラズマ発生装置のところで述べたので説明は省く。(3)は図のように上部が水冷しており、プラズマによってガス状になった金属を急冷捕集する装置である。これにはネジが切っており、高さを自由に変更することが可能である。(5)は銅製の2重管から成立っており、内部は水冷してある。この装置の上部は冷却作用が均一になるように、半径Rのくぼみが付いており、球状化粒子を捕集する為のものである。排出ガスは左下のバルブを通して排気系に送られる。その際(3)や(5)による冷却作用にもかかわらず、約100°Cの高温ガスが排出するので、バルブのそばに容器をとりつけ、その中に氷を入れることによって、約40°Cのガスにしてから排気系に送るようにした。なお、各冷却部の連結にはシリコンチューブを使った。

Fig. 2 は各種粉体捕集部の詳細図である。前述したト

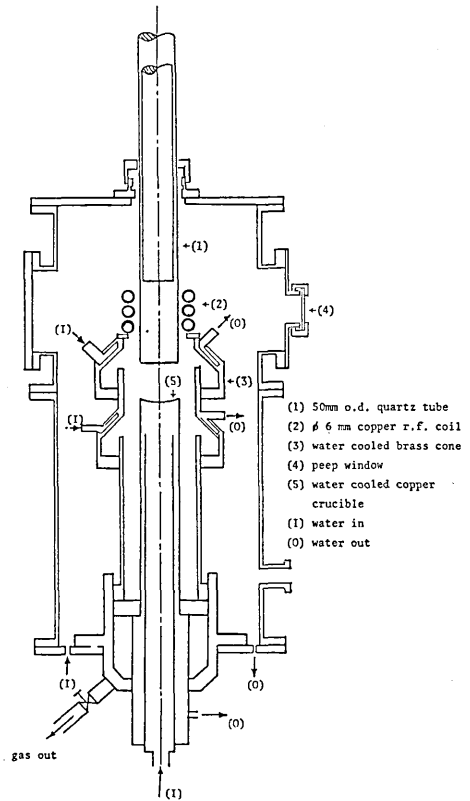


Fig. 1 Apparatus

ーチ中に粉体投下用の7 mm ϕ の透明石英管がプラズマの直上に配置されている。粉体はバイブレーター式の粉体投下装置によって上部からアルゴンガスとともに送下されるようになっている。なおLは球状化粒子を採取する位置を示す変数である。またA~Hは超微粉体の採取位置であり、SPA, SPBは球状化粒子の採取位置である。

試料はJohnson Matthey社の99.99%のスポンジ鉄粉を使った。保証票によると、Cu...5 p.p.m, Mg...3 p.p.m, Mn...5 p.p.m, Si...10 p.p.m, Ag<1 p.p.mを含んでいる。X線回折によっても調べたが α -Feのピークしか出現しなかった。各試料は次の5段階にふるい分け分類した。すなわちSP 1(46 μ 以下), SP 2(46~62

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 東京大学工学部

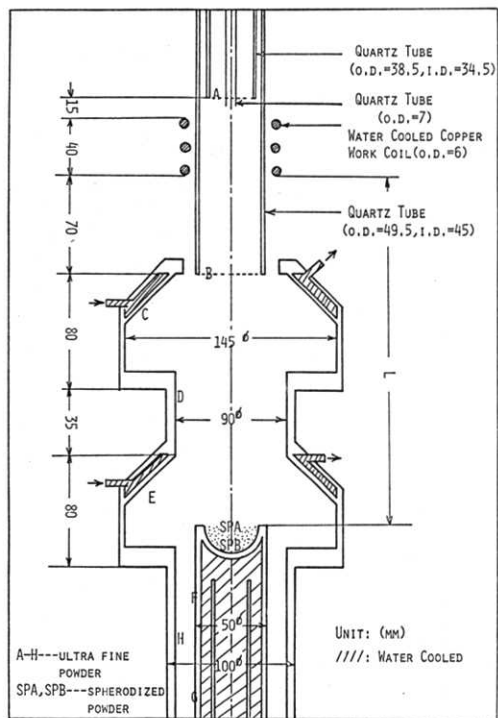


Fig. 2 Apparatus

μ), SP 3(62~74 μ), SP 4(74~104 μ), SP 5(104~149 μ) である。各々約 2g を 1 回の実験で使用した。

3. 結果及び考察

3.1 球状化粒子

Table 1 はプラズマの作動条件と粉体の単位時間当りの投入量, L (Fig. 2 参照) 及び試料, 生成物を一括して挙げたものである。以後試料名及び生成物名はこの表記法を使う。なおプレート電流値に変化があるのは, 粉体を投入することにより, プラズマの電気伝導度, その他が変化するからである。また粉体投入量が一定でないのは, バイブレーター式の粉体送入装置によっても, 送入量に多少のばらつきが見られるので, 実験時間で平均した結果を挙げたからである。

SP 1~SP 5 及び SP 11~SP 51 は走査電顕によって観

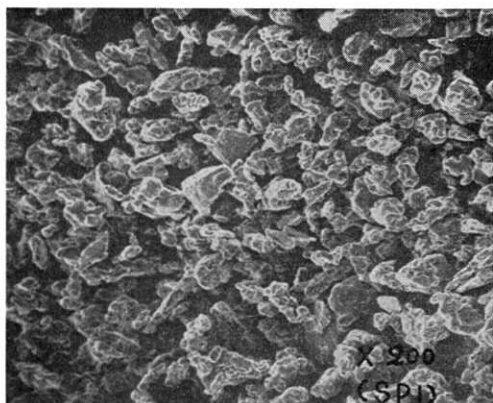


Photo. 1

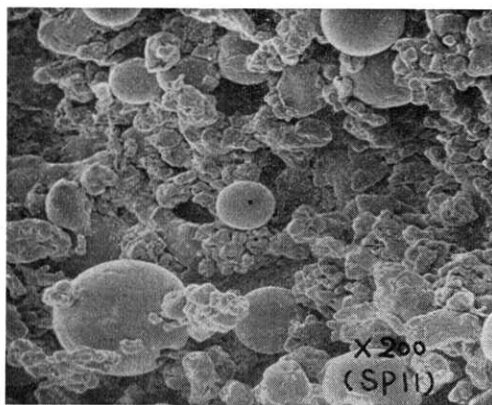


Photo. 2

察した。その典型的な写真が photo. 1~photo. 2 である。これらの写真を観察すると球状化粒子はほぼ回転楕円体をしており, その短軸及び長軸の比に変化があることがわかる。Table 2 はこれらの変化をまとめたものである。なお原料粉体の体積は photo. 1 を見てもわかるように, 測定することは困難なので, メッシュの穴の径を一辺とする立方体として計算したものである。また SP 51 はほとんどが捕集装置への落下の際に変形してしまっているので電顕写真より類推して導出したものである。

Table 1

プレート電圧	プレート電流	冷却ガス流量	プラズマガス+粉体送入用ガス	粉体投入量	L	試料名	生成物名
5 kV	1.75~1.80 A	20 l/min	4 l/min	≒9.0 g/hr	26 cm ³	SP 1	SP 11
5	1.55~1.72	20	4	≒7.2	21	SP 1	SP 12
5	≒1.75	20	4	≒3.0	17	SP 1	SP 13
5	1.68~1.73	20	4	≒2.4	26	SP 2	SP 21
5	1.64~1.73	20	4	≒3.6	26	SP 3	SP 31
5	1.64~1.73	20	4	≒4.8	26	SP 4	SP 41
5	1.60~1.73	20	4	≒3.6	26	SP 5	SP 51

(注) SP 13 は焼結作用の進行中であることが認められた。

Table 2

生成物	短軸の平均	長軸の平均	長軸/短軸の平均	回転楕円体の体積	raw material volume
SP 11	65 μm	88 μm	1.35	1.95E05 (μm^3)	9.73E04 (μm^3) 以下
SP 12	68	78	1.15	1.89E05	"
SP 13	61	74	1.21	1.44E05	"
SP 21	72	91	1.26	2.47E05	9.73E04~2.38E05
SP 31	125	140	1.12	1.15E06	2.38E05~4.05E05
SP 41	137	156	1.14	1.53E06	4.05E05~1.12E06
SP 51	141	184	1.30	3.83E06	1.12~06~3.31E06

SP 11~SP 13 の観察結果よりわかる事は粉体の捕集位置 (各々, L=26, 21, 17 cm) により, 球状化粒子の形態及び体積に差異のある事に気付く. L=17 cm における, 中心部の温度は約 2,000~2,500°K であると類推され, 捕集装置に落下する直前までは, 粉体の表面が熔融状態にある事は各写真によっても明らかである. よって粉体の飛程距離が長くなるに従って球から楕円形への変形度が大きくなるとともに, 球状化された粒子の体積がふえている. この事は L=26 cm においてさえ, 球状化作用が依然続いている事を示すものである. 一方, 原料の各粒子の体積は $9.73 \times 10^4 (\mu\text{m}^3)$ 以下であるにもかかわらず, 球状化される粒子の体積は SP 11 ($1.95 \times 10^5 \mu\text{m}^3$), SP 12 ($1.89 \times 10^5 \mu\text{m}^3$), SP 13 ($1.44 \times 10^5 \mu\text{m}^3$) と約 1.5~2 倍程度になっている事は球状化作用が粉体の合体によって進行している事を示すものである.

一方, SP 21~SP 51 までの電顕観察によると SP 31~SP 41 はほとんど球形に近く, 特に SP 31 は完全な球に近い形状を呈しているとともに, 体積の変化率は原料の約 3~4 倍と最も大である.

さらに球状化の変換率は SP 1 で最も小さく, 径が大きくなるに従って大きくなっている. 特に SP 5 では 90% 以上が球状化粒子となっている.

Fig. 3 は, 横軸に原料の径を, また縦軸に生成物 (回転楕円体と考えられるから) の長軸と短軸の平均を示したものである. SP 11, SP 21, と SP 31, SP 41, SP 51 との球状化作用には顕著な違いがある事がわかる. これは径が $62 \mu\text{m}$ 以上の粉体は, プラズマの最高温部を通過し, それ以下の粒子は接線方向に流された冷却用アルゴンガスの影響を受けやすくなり, 最高温部を通過する量が少なくなるからであろう.

以上の事により, 粉体の落下距離に伴う変化を後に述べる超微粉体の採取量も考慮して類推すると,

① プラズマの最高温部では径の小さな物体の表面は熔融状態となり, かつ蒸気温度にまで達するような表面近くからは, 金属が蒸気となって飛散するとともに (径が小さい程, C に付着する超微粉体の量が多い) 粉体相互の合体が進みかつ大きい径の粉体は表面が熔融状態になる程度でそれ程蒸発量は多くない.

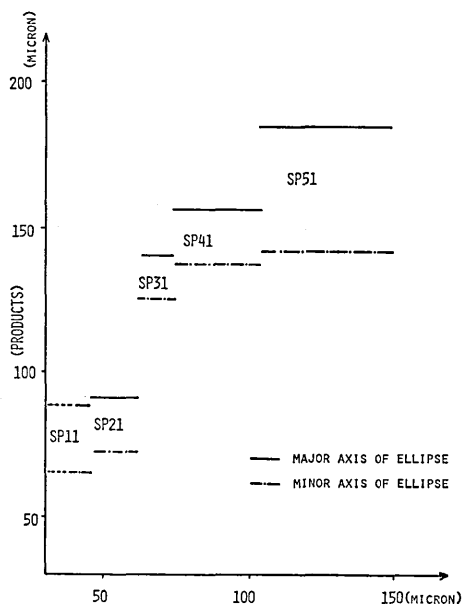


Fig. 3 The effect of the raw material powder size on the products

② 最高温部を通過した粉体は, L=17 cm 程度までは熔融球状化粒子の合体が進むとともに, 大きな径の粉体の熔融面からの蒸発量も多くなる.

③ L=17~21 cm においては低温部を通過した大きな径の粉体の球状化がさらに進む.

④ L=21~26 cm の範囲では更に大きな径の球状化が進むとともに, 熔融部が内部まで進行する.

3.2 超微粉体 (Ultra fine Powder)

A~H で捕集した各超微粉体 (U. F. P) を透過型電子顕微鏡によって調べた. 各生成物の典型的な写真が Photo. 3~Photo. 5 である. Fig. 4 は各試料の X 線回折の結果である. なお Fig. 4 において “#” 印は Fe_3O_4 か $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ かの判定が困難なものである. このことは Fig. 5 を見ればわかるように Fe_3O_4 と $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折強度のパターンが非常に似通っており, X 線回折法のみにより同定することは困難だからである. Table 3 は X 線回折の結果をまとめたものである.

Table 3 において $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ としたのは同定の不完全さからくるものであるが, Fig. 4 の強度比と

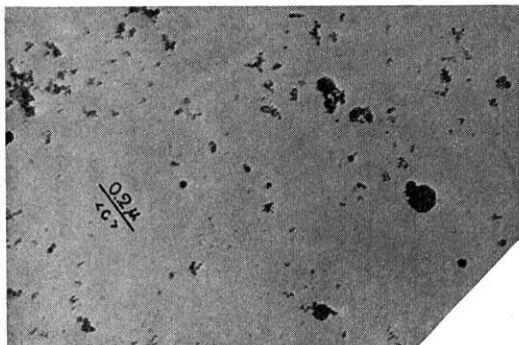


Photo. 3

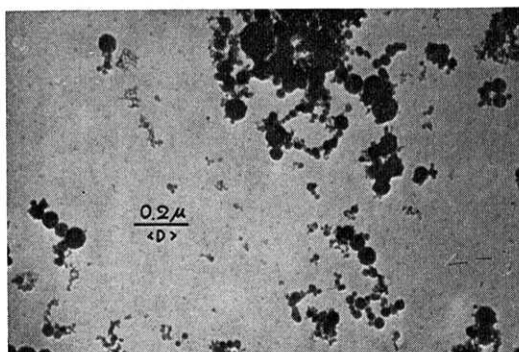


Photo. 4

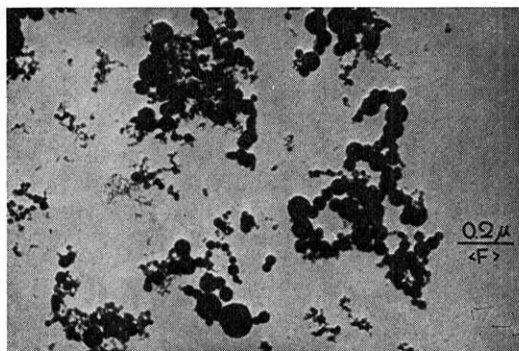


Photo. 5

Fig. 5 の Fe_3O_4 及び $\gamma-Fe_2O_3$ の強度比の比較からすれば $\gamma-Fe_2O_3$ は存在してもごくわずかであろう。

A及びBは石英管の内部に付着した U. F. P. を採取したものである。プラズマ発生中の石英管 (49.5 mmφ) は赤熱する程度に熱せられるので、当然、焼結作用を呈し、これらは当研究の主眼である U. F. P. の粒径調整採取にはむいていないことがわかる。

C, D, E は水冷した黄銅製円錐台の内壁に付着した U. F. P. でかなり分散した U. F. P. が得られた。C及びDの粒径分布は Fig. 6 のようである。ただし、100 Å以下の U. F. P. は一括して示した。(なおEは粒径分布がかなりの拡がりをもせており、本研究の目的には適さ

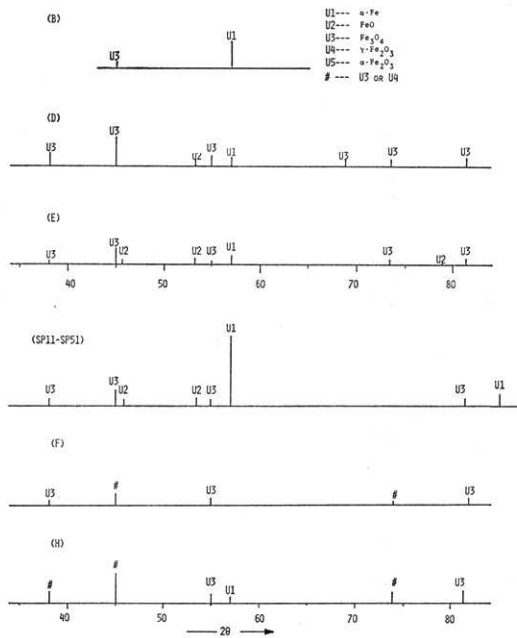


Fig. 4 X-RAY Diffraction pattern from each products.

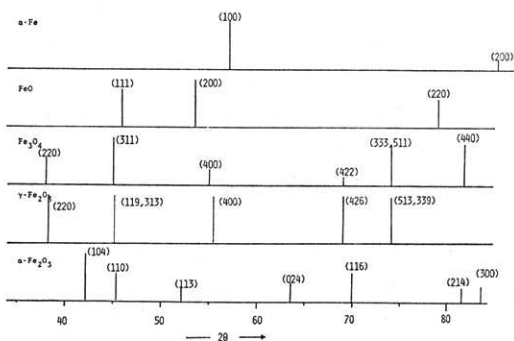


Fig. 5 X-RAY Diffraction pattern based on ASTM Cards

Table 3

生成物	同定された物質	同 定 法
A	$\alpha-Fe > Fe_3O_4$	ディフラクトメーター
B	"	"
C	Fe_3O_4	デバイ・シェラー法
D	$Fe_3O_4 > \alpha-Fe > FeO$	ディフラクトメーター
E	"	"
F	$Fe_3O_4 > \gamma-Fe_2O_3$	"
G	"	"
H	"	"

ないので分布状況の測定はしなかった。)

Fig. 7 は, S. Yatsuya et al⁶⁾ による He-50 Torr 中でのガス蒸発法によって作ったアルミニウムの U. F. P. の粒度分布に関する実験結果である。3つの曲線は蒸発時の金属の温度を示すもので、これらを比較すると、本

研究速報

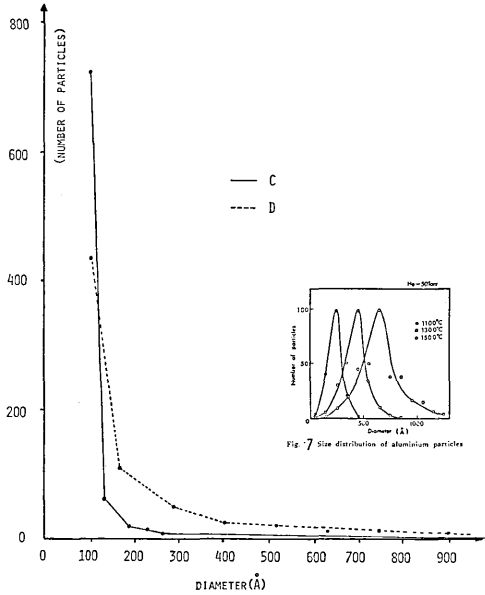


Fig. 6 Size distribution of magnetite particles

実験に用いた方法の方がかなり粒度分布がせばまっており、高周波プラズマによる U.F.P. の作成法の特異性を示していると思われる。

F 及び G は水冷銅管の周辺に付着した U.F.P. で、下部で採取する程、大きな U.F.P. の存在が目につく。また F では三次元の鎖状に連なる (chain like) U.F.P. が多く、G ではそれが余り見られなかった。

H は飛程距離的には F 及び G と同程度であるが、冷却していない円筒の内部に付着した U.F.P. である。焼結作用が進んでいるとともに、粒度分布の拡がりが大きくなっている。捕集位置から考えると、金属蒸気の濃度は F と同程度であることが類推されることにより、金属蒸気の濃度が高く、蒸気温度がそれ程高くないところでは、冷却の効果は粒度分布をせばめるとともに、焼結作用を

防ぐ効果のある事がわかる。

その他の電顕観察事実をまとめると、金属蒸気の濃度が低くかつ蒸気の温度が高い所では、粒子の粒度は飛程距離によって決定され、冷却効果はおもに焼結作用の防止に役立つことがわかる。すなわち上述のような状態のガス状金属は捕集壁で生長するのではなく、U.F.P. として生長を続け、捕集壁に達するものと考えられる。一方金属蒸気の濃度が高くかつ蒸気の温度が低い所では、粒子の粒度は飛程距離及び冷却効果が作用していることがわかる。すなわち、後者のような状態のガス状金属は前者と異なり、捕集壁でも生長を続けていることがわかる。

よってより均一で、より小さな U.F.P. を得る為には、捕集位置をよりプラズマに近づけるとともに、それを冷却しておく必要がある。さらに金属蒸気の濃度はある程度高い状態の方が、より小さい均一な U.F.P. が得られる。このことは径の小さな鉄粉をプラズマ中に投下した時の方が C, D, E, における U.F.P. の採取量が多いことから明白である。しかし余り大量にプラズマ中に投下すると、各粒子に対する熱伝導量が少なくなるとともに、各粒子間の相互作用がおこるから、粉体の投下量には最適値のあることが類推される。本実験では 46 μm 以下の粉体を 0.15 g/min 投下した時に U.F.P. (C, D, E, における) の収率が最大であった。

(1974年6月19日受理)

参考文献

- 1) H. J. Hedger and A. R. Hall, Powder Meta, 8, 65 (1961)
- 2) B. Waldie, J. Materials Sci. 4, 648 (1969)
- 3) D. A. Euerest et al J. Materials Sci. 6, 218 (1971)
- 4) B. Waldie, Trans. Instn. Chem. Engrs. 48, T90 (1970)
- 5) D. B. Sullerger et al. Science. 28, 935 (1969)
- 6) S. Yatsuya et. al. Japan J. A. P. 11, 408 (1972)

正誤表 (9月号)

頁	段	行	種別	正	誤
337	右	10	式(3)	$\pi r^2 N(r) = -\frac{d\alpha(r)}{dr}$	$N(r) = -\frac{d\alpha(r)}{dr}$
338	右	21	本文	"What We Don't....."	"What Don't We....."