粉末冶金と真空

深 津 保*・府 川 明*

(昭和38年3月2日受理)

Role of Vacuum in Powder Metallurgy

Tamotsu FUKATSU and Akira FUKAWA

(Toshiba Tungaloy Co. Ltd. 1-7 Tukagoshi, Kawasaki)

1. 緒 言

粉末冶金の代表的な例は、Coolidge がタン グステンファイメントの製造にあたって開発したタン グステン粉末の焼結である。しかし、現在粉末冶金法は、高融点金属材料はかりでなく、その応用分野は非常に多い。たとえば、超硬合金などサーメット材料、フェライトなど電磁器材料、ウラニヤ燃料体など原子力材料、歯車、軸受摩擦板など各種の機械部品等々。その目的は、原料粉末の純度や粗成を変えずに、しかも高密度の焼結体を安価に作ることであり、原料粉末の製造、冷間加圧成形および焼結工程が粉末冶金法の重要な技術である。真空技術は粉末の製造、たとえば炭化物粉末の製造あるいは水素化物の分解による金属粉末の製造 などにも使われているが、一番多く用いられているのは焼結工程であり、しかも粉末冶金においては、これが非常に重要な工程である。そこで焼結機構の立場から真空の問題をとりあげてみることにした。

2. 焼結過程における反応と雰囲気

単一金属粉の焼結でも、また数種の混合物の焼結でも適した焼結を行えば、ほとんど理論値に近い高密度の材料が得られるものである。しかし焼結過程における緻密化の機構は、原料粉末の種類や組合せによって、それぞれ違った形をとり、大別すると第1表にまとめたごとく固相焼結、液相介在焼結および気相を伴う焼結となる。そうして、焼結時の雰囲気もまたこれらの機構に合わせて選ぶことが望ましい。

2.1 固相焼結

この種の焼結では、粉末の結晶構造とか格子欠陥の程度などにより幾分異るが、表面拡散あるいは格子内拡散

第1表 焼結過程における緻密化の機構と雰囲気

焼結形式	緻密化機構	これに属する例	雰 囲 気
固相焼結	表面拡散、格子内拡散、粘性流動 蒸発—凝着	(A) Cu, Fe, フロ ンス (B) W, Ta, Ti, Zr (C) フェライト、 MoSi ₂ , Al ₂ O ₃	H ₂ , 真空, コールガス H ₂ , 真空, A 空気, 酸素, A, 真空
		(D) WC-Co, WC-TiC-TaC-Co, TiC-Ni-Mo, Al ₂ O ₃ -金属 (E) W-Ag, W-Ni-Cu (F) Fe-C-Cu (溶浸法)	H ₂ , 真空 コールガス
液相介在焼結	濡れ、濡れを通しての 溶解—析出		
気相を伴う焼結	蒸発—凝着	(G) Be	真空

によって粉末間の結合、いいかえれば緻密化が行なわれる¹⁾。実際には粉末表面に酸化物があったり、O₂, N₂あるいはH₂Oなどの吸着カスがあるから、粉末間の拡散を促進させるには、これらの不純物を除去するように、たとえば(A)グループでは還元性雰囲気や真空が望ましい。しかし、(B)グループのTi, ZrなどはH₂と結合し易いから、保護雰囲気としては不活性カスか真空が必要となる。また、(C)セラミックなど化合物では、その組成を変えないような雰囲気を選ばねばならない^{2), 3)}。

2.2 液相介在焼結

この種の焼結は、WCあるいはWの融点より低く、Co, Agあるいは(Ni-Cu)などの融点もしくは共晶点よりも高い温度で行なわれるから、液相が一部生ずる。そうして、粉末間の結合は、この液相を介して行なわれる。したがって、固相と液相の間の「濡れ」が重要な因子となるから雰囲気は濡れを助長するものを選ぶのが得策である^{2), 4), 5)}。

* 東芝タンガロイ株式会社(神奈川県川崎市 塚越1の7)

第2表 銅の焼結体の空孔率および空孔の大きさによらず焼結雰囲気の影響⁽⁸⁾ (焼結温度 1000°C)

焼 結 条 件		空孔率 %	空 孔 の 数 (0.0293 cm ² 中)								
雰囲気	時間(hr)		mm 0.034	mm 0.025	mm 0.017	mm 0.012	mm 0.009	mm 0.006	mm 0.004	mm 0.003	mm <0.003
水 素	1	23	0	15	65	413	1397	2987	2340	1415	1189
	100	9	7	44	93	293	769	824	514	392	314
アルゴン	1	21	0	0	6	104	503	620	1361	1605	1908
	100	15	0	3	172	210	553	676	672	718	687
真 空	1	15	0	6	32	74	145	281	351	805	1509
	100	6	3	12	44	123	181	425	923	1044	833

2.3 気相を伴う焼結

Be の蒸気圧はかなり高いから、粉末間の結合は、粒子表面における蒸発 $\leftrightarrow$ 凝着がくり返えされて進行する。Be ほど顕著でないが、固相焼結の場合でも蒸気圧の影響はかなり問題になる。また、やや違った形式であるが、Ti あるいは Zr の焼結体を作る場合、真空中でハイトライト (TiH₂, ZrH₂) を分解させながら焼結すると緻密化が促進されるという結果もある²⁾。

3. 真空の役割

焼結過程における雰囲気の影響は、第1に焼結の促進第2は保護雰囲気としての役割であるといえる。真空焼結は後述するいくつかの例からも判るように、主に第1の役割を狙ったものではあるが、保護雰囲気としても優れた性質がある。普通、工場で簡単に得られる真空度は10⁻³~10⁻⁴ mmHg であるが、10⁻³mmHg の真空度は99.99987% のアルゴンの純度に相当する。市販のアルゴンの純度は、大体99.8%位であるから、約2,000 倍も多く不純物を含むことになる。さらにアルゴンの純度をあげても、実際には、炉壁や、粉末表面に吸着しているガスにより、汚されて、アルゴンの純度をあげた意味が薄らぐ。しかし真空焼結では、吸着ガスや固着しているガスの脱ガスもできるから一層有利といえる⁶⁾。Ta, Ti, Zr などの焼結は、このような真空の特長を利用した良い例である。また逆に真空度を悪くして、保護雰囲気の特長を出すこともある。たとえば酸化チタンと炭素から TiO₂+3C $\rightarrow$ TiC+2CO の反応によって TiC を作る場合、TiC は TiC_{0.5}~TiC_{1.0} まで広い固溶範囲をもつから、結合炭素の多い炭化物を作るには、ただ高真空を用いたのではまずく、発生する CO ガスを調節しながら炭化雰囲気によって、反応を右に進めることが望ましい。

4. 銅の真空焼結 一固相焼結の例一

焼結による緻密化の程度を表すには、普通次式で定義された緻密化変数 σ が用いられる。

$$\sigma = \frac{d - d_0}{d_m - d_0}$$

d = 焼結体の密度
 d_0 = 圧粉体の密度
 d_m = 最大 (理論) 密度

一般に単一金属の固相焼結では、 $\log \sigma$ と焼結時間の対数 ($\log t$) とは直線関係が成り立ち、Arrhenius の式から緻密化のための活性化エネルギーを求めることが出来る。その値は大体格子内拡散のためのエネルギーに等しくなることから、粉末の結合は格子内拡散が支配的であって、表面拡散や蒸発-凝着は、それ程寄与しないといわれている¹⁾。しかし実際問題として、Hausner²⁾の指摘している雰囲気の影響は注意する必要がある。すなわち Duwez³⁾の実験で、入手したままの銅粉を水素中および真空中で焼結するときは、 $\log \sigma$ と $\log t$ は直線関係が成り立ち、活性化エネルギーは、それぞれ80Kcal/mol および 128 Kcal/mol となる。(この値は銅の格子内拡散のための活性化エネルギー約 50Kcal/mol よりかなり大きい。) この結果は、水素中の方が緻密化が容易なことを示している。しかし、この銅粉を水素中で還元処理した場合には、水素中焼結でも、 $\log \sigma$ と $\log t$ との関係は曲線となり、焼結初期 (0.5~1hr) では、緻密化のための活性化エネルギーは、それぞれ 46Kcal/mol および 31 Kcal/mol と、かえって真空中の方が小さくなり、緻密化が促進されることになる。また Rhines⁴⁾の結果 (第2表) によれば、銅の真空焼結では空孔の占める割合は、ほかの雰囲気に較べてもっとも少なく、しかも空孔の大きさは小さくなっている。この結果を Hausner は焼結過程における脱ガスおよび蒸発-凝着による緻密化促進の効果によるものであると説明して

第3表 金属の蒸気圧が $P(\mu\text{Hg})$ になる温度 ($T^\circ\text{C}$) とその時の蒸発量 ($Wg \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)⁽¹⁴⁾

金属	P_μ	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	10 ²	10 ³	融点	融点における P_μ
C	T	2129	2288	2471	2681	29 6	3214		
	W	4.13×10^{-8}	4.00×10^{-7}	3.86×10^{-6}	3.72×10^{-5}	3.58×10^{-4}	3.42×10^{-3}		
Ti*	T	1134	1249	1384	1546	1742	1965	1727	84.3
	W	1.08×10^{-7}	1.04×10^{-6}	9.92×10^{-6}	9.47×10^{-5}	9.00×10^{-4}	8.53×10^{-3}		
Zr	T	1527	1660	1816	2001	2212	2459	2127	40.7
	W	1.31×10^{-7}	1.27×10^{-6}	1.22×10^{-5}	1.17×10^{-4}	1.12×10^{-3}	1.07×10^{-2}		
Ta*	T	2407	2597	2820				2996	5.0
	W	1.55×10^{-7}	1.48×10^{-6}	1.41×10^{-5}					
Mo*	T	1923	2095	2295	2533			2622	22.0
	W	1.29×10^{-7}	1.18×10^{-6}	1.12×10^{-5}	1.05×10^{-4}				
W	T	2554	2767	3016	3309			3382	17.5
	W	1.47×10^{-7}	1.46×10^{-6}	1.45×10^{-5}	1.43×10^{-4}				
Fe*	T	1094	1195	1310	1447	1602	1783	1535	37.2
	W	1.29×10^{-7}	1.20×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.02×10^{-4}	1.01×10^{-3}	9.6×10^{-2}		
Co*	T	1249	1364	1494	1649	1833	2086	1478	0.76
	W	1.15×10^{-7}	1.11×10^{-6}	1.06×10^{-5}	1.02×10^{-4}	9.28×10^{-3}			
Ni	T	1157	1257	1371	1510	1679	1884	1455	4.37
	W	1.18×10^{-7}	1.14×10^{-6}	1.10×10^{-5}	1.06×10^{-4}	1.01×10^{-3}	9.62×10^{-3}		
Cu*	T	946	1035	1141	1273	1432	1628	1083	0.31
	W	1.33×10^{-7}	1.29×10^{-6}	1.24×10^{-5}	1.18×10^{-4}	1.13×10^{-3}	1.07×10^{-2}		
Be*	T	942	1029	1130	1246	1395	1582	1284	19.5
	W	5.03×10^{-8}	4.86×10^{-7}	4.68×10^{-6}	4.49×10^{-5}				

* 参考文献¹³⁾ 林主税に最近の文献に出た値がでている。

第4表 炭化物、窒化物、酸化物の解離圧 (atm) の計算のための熱力学的数値⁽¹⁴⁾

化合物	ΔF_{298}	ΔH_{298}	ΔS_{298}	化合物	ΔF_{298}	ΔH_{298}	ΔS_{298}
TiC	-56.5	-57.3	-2.2	TaN	-52.2	-58.1	-19.9
$\frac{1}{2}\text{ThC}_2$	-25.1	-22.8	7.6	Mo ₃ N	-10.3	-16.6	-21
VC	-38	-36	-12	W ₂ N	-11	-17	(-21)
Mo ₂ C	2.8	4.2	4.8	Fe ₂ N	> -3		
WC	-3.4	-3.9	-1.7				
UC	-41	-40	2	TiO ₂	-205.1	-218.0	-43.23
Fe ₃ C	4.73	5.8	3.5	ZrO ₂	-246.0	-258.8	-41.8
Co ₃ C	6.9	9.3	8.0	WO ₃	-59.8	-66.0	
Ni ₃ C	8.9	9.2	1.1	Fe ₂ O ₃	-179.1	-198.5	-65.0
				CoO	-176.8	-196.0	
TiN	-73.5	-80.3	-22.9	NiO	-51.7	-58.4	
ZrN	-75.3	-82.2	-23.2				

$\Delta F, \Delta H$: Kcal/mol, ΔS : Cal $^\circ$ K/mol

$\log \text{Patm} = -\frac{\Delta F_T}{RT}$ T : 温度 $^\circ\text{K}$ R : 気体常数 $=1.186 \times 10^{-3} \text{Cal/mol}^\circ\text{K}$

$F_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$ F_T : $T^\circ\text{K}$ の生成自由エネルギー

第5表 酸化ウラン(UO₂)と銅の濡れ⁽¹⁵⁾
(Sessile Drop 法による測定)

温度 °C	雰囲気	γ_L (erg/cm ²)	θ (°)	γ_{SL} (erg/cm ²)
1145	アルゴン	1034	134	1222±150
1480	〃	1063	130	1155±150
1175	真 空	1220	113	978±200
1255	〃	1214	104	788±200
1305	〃	1208	92	531±200

第6表 酸化物、炭化物の表面エネルギー(真空中)⁽¹⁵⁾

酸化物	0°Kにおける γ_s (erg/cm ²)	炭化物	1100°C における γ_s (erg/cm ²)
ZnO	610±120	ZrC	800±250
CdO	530±110	UC	1000±300
MgO	1090±220	TiC	1190±350
ThO ₂	470±100	TaC	1290±390
ZrO ₂	479±160	VC	1675±500
UO ₂	647±130		
Al ₂ O ₃	1112±230

第1図 接触角 θ で表面張力 σ_s なる固体表面上にある液体の表面張力 γ_L と液体-固体間の界面張力 γ_{SL} の関係。

いる。このような真空焼結の効果は、実用的には、Ta⁽⁹⁾、Zr^{(10), (11)}、Ti⁽¹²⁾などの場合に最も高く評価されている。一般的には、金属の蒸気圧および、H₂、N₂、O₂あるいはCOなどのガスとの化合物の解離圧が、真空炉内の圧力(分圧)よりも高くなるような条件で焼結しなければならない⁽¹³⁾。これらのデータは Dushman⁽¹⁴⁾ の著書に詳しく説明されているので、ここでは参考までに金属の蒸気圧および炭化物、酸化物、窒化物の解離圧だけを示すことにする(第3表、第4表)。

第7表 金属の液体状態の表面張力⁽¹⁶⁾

金属	温度 (°C)	γ_L (dyne/cm)	金属	温度 (°C)	γ_L (dyne/cm)
Fe	1550	1835	Ag	975	940
	〃	1700	Si	1450	860
	〃	1940	In	156	559
Co	1550	1936	Sn	700	538
	1500	1870		800	500
Ni	1550	1924	Pb	350	453
	1470	1735		327	480
Cu	1200	1300	Ti	融点 (~1820)	1390
	1120	1270	Hf	融点	1460
	1100	1270	W	3380	2300

第8表 TiC-Ni-添加元素系の濡れ真空中、2650°K⁽¹⁷⁾

合 金	接触角 θ
Ni	30°
Ni - 10 Ti	25
Ni - 10 Cr	23
Ni - 10 Mn	23
Ni - 10 Zr	22
Ni - 10 Nb	22
Ni - 10 V	21
Ni - 10 Ta	15
Ni - 10 W	14
Ni - 10 Mo	0

5. サーマットの真空焼結-液相介在焼結の例一

5.1 濡れにおよぼす効果

第1表の(D)グループは真空焼結が多く用いられる。この種の焼結体に共通していることは、セラミック粒とこれを囲む結合金属相からできていることであり、焼結体の特性は両者の結合の仕方に大きく依存する。したがって、両者の組合せや焼結過程における反応のさせ方が重要となる。その

一つの目安が濡れ易さである^{(4), (5)}。固体と液体の濡れは

$$\gamma_{SL} = \gamma_s - \gamma_L \cos \theta$$

γ_{SL} = 固相-液相界面張力

γ_s = 固相の表面張力

γ_L = 液相の表面張力

θ = 接触角

$\theta = 0^\circ$ のときは完全に濡れる

$\theta = 180^\circ$ のときは完全に濡れない。

なる関係式で表わされる。(第1図参照)

Liveyら⁽¹⁵⁾によれば酸化ウラン(UO₂)と銅との濡れ

第2図 WC-TiC-TaC-Co系超硬合金のガス放出特性⁽¹⁹⁾

第9表 Be の物理的性質

密度	g/cm ³	1.8477			
融点	°C	1283			
沸点	°C	2970			
蒸気圧	°C	900	1235	1950	2970
	atm	10 ⁻⁸	10 ⁻⁵	10 ⁻²	1

は第5表のごとくなる。この結果にも出ているが、 γ_L は雰囲気の種類や温度によって幾分異り、結果的には θ あるいは γ_{SL} が違ふことが Kingery や Humenik⁽¹⁶⁾あるいは Livey ら⁽¹⁵⁾の研究によって明らかにされている。参考までに数種の酸化物、炭化物の表面張力および液体金属の表面張力を第6表と第7表に示す。一般にサーメット

第10表 真空焼結炉の加熱方式

加熱方式	発熱体	最高温度	雰囲気	応用分野	備考
直接抵抗加熱	圧粉体	(圧粉体の焼結温度)	中性	Ta, Mo, Wなどの高融点金属材料の焼結	比較的に簡単に高温度が得られる。圧粉体が電気の導体であること。電気の流れ方向に対する圧粉体の断面形状が同じであること。焼結体の両端が水冷電極に連なり焼結温度に達しない。焼結後圧延、鍛造等により、板または棒に仕上られるものに適する
間接抵抗加熱	ニクロム線 炭化珪素焼結体 MoSi ₂ 焼結体 ZrO ₂ 焼結体 Ta, Mo, W 線板 黒鉛	発熱帯の種類 雰囲気で異なるが 外熱式で約1300 °C 内熱式では 2000~2500°C	内熱式で発熱体が黒鉛以外の場合は中性。 黒鉛の場合は微還元炭化性。	各種金属の焼結 Ta, Mo, W などの 高融点金属の焼結 各種サーメットの焼結 各種セラミックの焼結	比較的低温度で且つチャージの少ない場合は外熱式炉が使われる。高温度の場合や工業的規模で焼結を行なう場合は内熱式の炉が使われる。誘導加熱炉に比較して設備費は安く、運転費は高い。
直接誘導加熱	圧粉体	(圧粉体の焼結温度)	中性	極く特殊の用途に限られる。	次の理由により誘導加熱が難しい。 (a) 圧粉体の電気抵抗が大きいこと。 (b) 焼結中に表面積が変化すること。 (c) 誘導コイルと圧粉体の電磁接合がうまく行かないこと。 (d) 加熱速度の制御が難しいこと。 (e) 短時間に大量のガス放出が行なわれる。
間接誘導加熱	Ta, W などの板 黒鉛	2200~2500°C	発熱体が黒鉛以外の場合は中性。 黒鉛の場合は微還元炭化性。	各種金属の焼結 Ta, Mo, W などの 高融点金属の焼結 各種サーメットの焼結 各種セラミックの焼結	少量チャージの実験的な炉には誘導コイルを真空槽外に置くものが構造が簡単で良く使われるが、工業的規模の場合は誘導コイルも真空槽内に入る。 電圧は真空中の絶縁という点で制限を受けるが、誘導コイルは低温に保たれるので抵抗発熱体の場合より高くとれるが最高程度 250 V にしないとグロー放電の危険がある。 周波数は1~10Kcのものが使われ、電動発電機型の高周波電源が使われる。

(参考) F. G. Cox⁽⁹⁾ 山口⁽²¹⁾ ZrO₂ 焼結体⁽²²⁾

第11表 真空焼結炉の排気系

F : 焼 結 炉 M. B. : メカニカルブースター
D : 拡散ポンプ R : ロータリーポンプ

第12表 真空焼結炉の仕様

性 能	抵抗加熱炉 (第3図)	誘導加熱炉 (第4図)
最高温度	2,300°C	1,800°C
加熱速度	常温→1800°C 1.5Hr 以内	常温→1800°C 2.5Hr 以内
冷却速度	1800°C→1000°C 1.0Hr 以内	1800°C→1000°C 2.0Hr 以内
有効加熱容積	約 1ℓ	約25ℓ
最高使用電力	15KW	35KW
周 波 数	50 %	3000%
真空ポンプ	オイルブースター ロータリーポンプ	メカニカル ブースター ロータリーポンプ
炉メーカー	国 産 A 社	国 産 B 社

では $\theta=0^\circ$ が望ましく、実際には結合金属の種類や組成および焼結時の雰囲気や温度を調節して $\theta=0^\circ$ になるようにする。たとえば TiC に対して Ni は真空中で $\theta=30^\circ$ であるが、添加物の種類により第8表のごとく改良される¹⁷⁾。この結果にもとづいて非常に硬く、かつ強靱な TiC-Ni-Mo 焼結合金が Ford motor 社の研究所で開発された¹⁸⁾。

5.2 保護雰囲気としての役割

第1表の(D)グループの焼結に真空が多く用いられる理由は、濡れの外に保護雰囲気としての役割もある。この場合、真空度は、結合金属などの蒸発を防ぐために、ある程度悪くするのが普通である。たとえば、WC-TiC-TaC-Co 系の焼結温度は 1400~1550°Cの範囲であるが、Co の蒸気圧は、この温度で大体 1μHg(第3表参照)になるから、焼結時の真空度はこれより悪くしなければならない。実際には 0.5~1.0mmHg ぐらいに抑えられる⁶⁾。真空度を下げることは、一見残留ガスとの反応物ができて、焼結をおくらせるように思われるが、炭化

第3図 半連続式黒鉛抵抗加熱炉

第4図 高周波誘導加熱炉

- 焼結チャージの種類 WC-TiC-TaC-Co系
- チャージ重量 約40kg
- 排気ポンプ：メカニカルブースター、ロータリーポンプ系とロータリーポンプ系
- 使用真空計：アルファトロン（ガスの組成による補成はしない。）

第5図 超硬合金焼結時における時間—真空度の関係

物の組成を保護するためにはむしろ好都合となる。炭化物の焼結では、高温になるにつれて、急にガスの発生が多くなるが、このガスの組成の一例は、村松¹⁹⁾の測定によれば第2図に示すごとく、900°C以上ではCOが約90%を占め（大体同じ値か F. G. Cox の報告⁶⁾にもある。）

その他 H_2 , N_2 , CO_2 などがそれぞれ数%となっている。したがって、雰囲気は炭化性の条件を備えていることになる。

6. ヘリリウムの真空焼結—気相を伴う焼結の例—

Be は中性子吸収断面積が小さく、かつ高い散乱断面積をもつから、中性子の減速材あるいは反射材として、とくに原子力工業で注目されるようになった。このBeは金属としてはかなり高い蒸気圧（第9表参照）であるから、真空焼結は、蒸発—凝着により緻密化が促進されるため、非常に優れた製造法であることが Hausner^{22), 23)}の研究によってあきらかにされた。Be粉末を 10^{-5} mmHgの真空中で焼結すると約 $1,000^{\circ}C$ までは密度の増加はほとんど起らないが、 $1,000^{\circ}C$ を越えると急に増加して、 $1,200^{\circ}C-3hrs$ 焼結では約 $1.7g/cc$ となる。しかも成型圧にはそれ程影響を受けないこともわかった。このようにして作られた焼結体は延性にも富み、約10%の冷間圧延も可能であるといわれている。しかしアルゴン中の焼結では、真空焼結に較べて密度は小さく、また成型圧を60 tsi ぐらいまでかけないと密度はあがらない。これらの結果から Be の焼結機構は、蒸発—凝着による緻密化が支配的であると解釈している。

7. 真空焼結炉

7.1 加熱方式

真空焼結炉の加熱方式としては、(1)直接抵抗加熱、(2)間接抵抗加熱、(3)直接誘導加熱、(4)間接誘導加熱などがある。第10表に加熱方式の種類、得失、応用分野などを一括した。

測温は一般に光高温計、輻射高温計、熱電対温度計などで行なわれる。炉が誘導加熱の場合は、負荷電力の調整により温度の自動制御が比較的容易で、しばしば行なわれている。温度の自動制御を行なう場合には、熱電対または輻射高温計などの検出端から検出された直流電圧をあらかじめ設定した基準電圧と比較して、その偏差の大小により発電機電圧を制御することが多い²³⁾。温度自動制御では検出端の精度が一番問題点となる。

7.2 真空排気系

第11表に真空焼結炉の排気系の種類を示した。真空度の測定は、一般には、気体の熱伝導を利用した真空計、たとえばピラニ真空計や、高真空用としては電離真空計が使われる。焼結中のガスは単一のガスではなく複雑な組成をしているから、これらの真空計を使用しても、測定時におけるガス組成が不明ならば真の真空度はわからない。とくに成分ガスの圧力を制御したい場合に

は、全圧よりも、これらのガスの分圧が問題になる¹⁸⁾。

8. 真空焼結炉の実用例

真空焼結の実用例として超硬合金の真空焼結について示す。第3図は少量チャージ実験用の半連続式黒鉛抵抗加熱炉、第4図は高周波誘導加熱炉である。これらの炉の仕様を参考までに第12表に示す。つぎに焼結工程における時間—温度—真空度の関係の一例を第5図に示す。 $900^{\circ}C \sim 1100^{\circ}C$ におけるガス放出は、粉末表面の酸化皮膜とカーボンとの反応によるものである。従来焼結温度までの昇温中はロータリーポンプのみで排気している例もあるが、この発生ガスを液相の出る温度以前に、効率よく、速やかに排気するのが好ましく、近頃の大型焼結炉ではメカニカルブースターが使われることが多い。 $1200^{\circ}C$ 以上の高温では、Co の蒸発を防ぐことと、超硬合金の性質に重要な関係をもつ含有炭素量の調整を行なうために、ロータリーポンプの作動範囲内で真空度の調整を行なうが、これらの成分を焼結前に調整しておくことも出来るから、一概にどの程度の真空度が良いとはいえない。

9. 結 言

粉末冶金技術のうち、焼結と真空との関係について主として述べ、金属粉末や炭化物粉末などの製造については割愛したが、これらの分野にも真空技術の導入が盛んに行なわれていることは勿論である。

終りに、炭化物合金製造上の使用者の立場から、真空焼結炉の問題点あるいは今後さらに開発が望まれている2、3の点をあげれば、有効部の均熱性、強制冷却、収塵、凝着水分の除去法、温度の自動制御、ガス分圧の制御方法、あるいは高温における炭素または炭化物系炉構成材料と酸化物系の炉構成材料との反応の問題などがある。また作業方式からは $1500 \sim 2000^{\circ}C$ 位で使用できる連続式の真空炉の開発が強く望まれる。二次的には各部件の小型化、体積面積の小型化が必要である。設備費の低下も必要である。

〔文 献〕

- (1) 増田良道：粉末冶金（松山芳治編）応用金属学大系12、誠文堂新光社（1962）p 119.
- (2) H. H. Hausner : Vacuum Metallurgy (ed. R. F. Banishah) Reinhold Pub. Corp. New York (1958) 107.
- (3) 浅尾莊一郎：金属 27, No. 6, 493 (1957).
- (4) 深津保：粉末及粉末冶金 5, No. 2, 107 (1958).
- (5) M. Humenik, T. J. Whalen : Cermets (ed. J. R.

- Tinklepaugh et) Reinhold Pub. Corp. New York (1960) p 6.
- (6) F. G. Cox : *Metal Industry* 2 Sept (1960), 9 Sept (1960).
- (7) C. B. Jordon and P. Duwez : *Trans. AIME* 1, 96 (1949), 2, 943 (1950).
- (8) F. N. Rhines : *Trans. AIME* 188, 378 (1950).
- (9) R. Titterington and A. G. Simpson : Symposium on Powder Metallurgy (1954) p11.
- (10) H. H. Hausner, H. S. Kalish, and P. P. Angier : *Trans AIME* 191, 625 (1951).
- (11) F. G. Cox and G. L. Miller : Symposium on powder Metallurgy (1954) p19.
- (12) D. A. Robins, W. R. Pitkin and I. Jenkins : Symposium on powder Metallurgy (1954) p264.
- (13) 林主税 : 真空装置 : 工業物理学講座 B 真空工学 篇 1, 日刊工業新聞社 p2 及附表.
- (14) S. Dushman : Scientific Foundations of Vacuum Techniques, Johan Wiley and Sons, New York (1949) 387~854.
- (15) D. T. Livey and P. Murray : *Plansee Proceedings* 381 (1955, 1956).
- (16) M. Humenik and W. D. Kingery : *J. Amer. Ceram. Soc.* 36, 403 (1953), 37, 18 (1954).
- (17) M. Humenik and N. Parikh : *J. Amer. Ceram. Soc.* 39, 60 (1956).
- (18) "Titanium Carbide Wear Better" *The Iron Age* March 19, 101 (1959) ; U. S. Pat. 2, 967, 349
- (19) 村松 東芝中研 (未発表)
- (20) H. H. Hausner and N. P. Pinto : *Trans. ASM* 43, 1052 (1951).
- (21) 山口 : 東芝レビュー 7, No7, 248 (1952).
- (22) 日本碍石 K. K. ZAT 炉カタログを参照のこと。
- (23) 山口、中山、森田 : 東芝レビュー 14, No4, 435 (1959).

日本専売公社、業平工場を見学

昨年1年間に日本全体で1400億本のたばこが煙になって消えたそう。そのうちの約5%を、この業平工場で生産している。都電業平橋で下車して南へ約10分、下町特有の零細町工場のあいだをめぐら減法歩いていたら、めざす業平工場はすぐ見付かった。高いバリケードに囲まれてしんと静まりかえった大鉄筋コンクリート建て、ちょっと裁判所を思わせる古風な表玄関。もののしい服装の守衛さんに恐る恐る来意を告げたら、思いのほか親切に待合場所を教えてくれた。

外まわりのもののしにもかわからず、工場内は採光も人の表情も意外に明るい。ところで、たばこ真空とどんな関係があるか御存知ですか。産地から搬入されて1~2年間倉庫内で Aging された乾燥たばこ原葉は、まず包装のまま大きな調湿槽に送りこまれる。大きな油回転ポンプ(多分 6500 lit/min) 4台が槽内を排気し、水蒸気が注入されて約30分、内部までしっとり湿って軟かくなったたばこ原葉は、包装を解かれてベルトコンベアにのってゆく。丸くて広い葉、細長い葉、黄色い葉、茶色い葉、1種類のたばこで15~25種類の葉を、工程の一番最初の段階で混合する。これを葉はぎ工程と呼んでいるが、いやその臭気のものすごいこと、見学者一同、頭痛とのぼせでふらふらしながらも、担当者に質問を連発したり、機械の中をのぞきこんだり。一度この臭気を嗅いだら二度とたばこを吸う気はおきまいと思うほどである。ところが混合葉に砂糖とグリセリンを吹付け、細断、乾燥、加香の工程をベルトコンベアに沿って見学してゆくうちに、あのものすごい臭気が、軟かでちょっと扇情的なたばこ特有の香気にかわってゆくから不思議である。

そして巻上げ工程、ずらりと並んだ巻上げ機械は、まず無限に長いたばこを巻き、これが毎分900本、機関銃のような勢いで一定の長さに切りそろえられて飛出してくる。それから包装。小箱につめるのも、セロハン紙を巻くのも、口切りの赤いリボンまで全部自動機械がやってしまう。キャラメルやチョコレートの自動包装など最近はいじまったばかりだが、たばこの巻上機はすでに大正年代から使っていたらしい。工場の人に質問しても何時頃からこの方式を使っているのか覚えていないという。実にたばこそ近代食品工業の先駆者。たのもし限りである。

最後にグロリアという葉巻きたばこを巻く機械を見せてもらった。ここでもたばこ葉のマニピュレーションに真空吸引を応用していた。

今度の見学会では官営工場という気やすさも手伝ってか、見学者は全く熱心に機械をのぞきこみ、そして根掘り葉掘り質問を連発した。一方、機械を運転している女子工員さんたちまでが機械のくわしい機構をよく知っていて、親切に質問に答えてくださった。付記して感謝のしるしをしたい。(俣野経一)