粉末冶金と粉体工学

竹 内 久 祐*

Hisasuke Takeuchi

1. 緒 言

すでに医薬品や農薬の粉体工学とのつながりについては、本誌上に詳細な解説があった¹⁻³⁾。

粉末冶金の場合でも、焼結後の金属体の性能を左右する重要因子が粉末の履歴中にならずある。粉体を扱う基本操作、たとえば粒度測定や混合の手順は、金属粉も非金属粉も共通しているが、金属粉は概して高価であり、生産量をカサで考えるとき、そう大量でないから運搬は単純である。また、消耗品というより耐久性の器材に“化身”することが多い。

粉末冶金の工程は、製粉、ブレンディング、圧縮、焼結、さらに空孔を減らす処理から成り、どちらかというと学術的な力点が後半の方に置かれ、焼結（ち密化）現象の研究はきわめて多い。これは、圧力、温度など計測しやすい因子をコントロールするだけで最善の特性を得ようとする計画が先行するからではあるまいか。そして、ある形状、ある粒度の粉末が生産単位でできそうだと、そのまま使用して焼結品を試作するが、粉末を制御するポイントをつかむ迄に長年月を費してしまう技術者が多い。そして生産現場の側では、再現性に疑問をもち、そこに、いうにいわれぬ“魔性”を感じるものだ。したがって、粉末処理技術は体系化されにくく、とかく経験的事実しか語られない。使いやすい原料がいったん選ばれると、供給ルートは動かさない、という習慣ができる。こうして、鉱物資源は変動要素と製品特性との因果関係が究明しつくされぬうちに枯渇する傾向がある。しかしここでは、定石的な作業、すなわち分析や制御のできた実績の解説をしておきたい。

2. 粉末冶金材料の生産経過

2.1 用 語

粉末冶金 (Powder Metallurgy, P/M と略記されている) の定義には幅がある。造られた材料を「焼結合金」と呼ぶ表現もあるが、この技術の生れた時代はタングステンやモリブデンのような“金属”を対象としていたものだから、それ以前からあった「窯業」は別系統の学問のように扱われて今日にいたっている。したがって、酸化物の粉を扱うときに粉末冶金と呼ぶのを好まぬ人が多く、ただ、フェライトだけは電機材料の1種としてP/M文献に登場する。これは、磁性金属が漸次非金属磁性焼結材料に置換えられ、両者の性能を対比するユーザーの都合や用途中心に考える業界統計の都合があり、その時点で魅力的だった用語「粉末冶金」*を採用した結果であろう。

酸化鉄系やアルミナ系の焼結品および一般耐火物に比べ焼結金属は類似技術を土台にして造られているが、物質別に学会や企業が発展したせい、術語は多少異なる。焼結金属の方は、延性が大きい点とか酸化しやすいため焼結炉雰囲気還元ガスあるいは真空をよく採用する点などが、違いといえば違いであろう。

一時期目にふれたMetallkeramik (術) とか、戦後普及したCermets (物) という言葉からも金属と無機化合物にまたがる体系化がありそうで、材料科学の中で焼結 (または焼成) の工学という分野も考えられよう。

2.2 現 状

ここ10年間の粉末冶金の普及はめざましい。表1および図1に粉末冶金工業会の統計を示すが、日本の焼結材料とくに磁性材料と機械部品の伸びは著しい。フェライトも鉄系機械部品も1955年前後から生産が始まった。スピーカー、テレビ、モータなどの家庭電器品の普及が磁

昭和53年4月15日受理

* 日立金属(株)技術本部 (〒100 東京都千代田区丸ノ内2-1)
TEL 03-211-5311

* ヤ金という語は今日の社会になじみが薄い。学科の名称としても他に切替わる傾向がある。

表1 粉末冶金製品の生産金額

種 類	昭和41年度 (百万円)	昭和51年度 (百万円)	倍 率
機械部品			
軸 受 合 金	2,678	8,322	3.1
機 械 部 品	2,984	22,279	7.5
摩 擦 材 料	552	2,523	4.6
電 気 接 点	1,553	7,376	4.7
電球・真空管材料	1,876	6,883	3.7
集 電 材 料	246	737	3.0
磁性材料(硬質)	1,651	13,736	8.3
磁性材料(軟質)	10,127	40,789	4.0
超 硬 合 金	(11,607)	(58,500)	(5.0)
そ の 他	248	1,891	7.6
合 計 (除超硬)	21,915	104,536	4.8

性材料の量産を促し、一方、二輪車、自動車の増産につれて量産に向く焼結鋼部品が注目され、それぞれ展開をした。機械部品は事務機械や農業機械の部品製造まで波及していった。

それまでの、ギヤ、カム、スプロケットなどの機械要素は、鍛造材を削り上げるものであったから、プレス作

図1 粉末冶金製品の生産高の推移

図2 焼結機械部品の例 (日立粉末冶金(株)提供)

図3 焼結機械部品の製造工程

業だけで成形できる方法に切替わればずっと低価格になったのである。もちろん、材料強度の面では、空隙の残るP/M品は劣るが、それを承知の上でP/Mむきの形状を設計すればよかった。かくして用途面の拡大と増産は直ちに原料製造業者を刺激し、とくに鉄鋼粉の供給体制が大規模となって、互いに呼応する業種となった。

こういう意味で、粉末冶金は新生産技術であり、規格化により部品の種類を少なくし、金型費がペイするよう製造個数は非常に大きくするという主旨に徹するほど、

妙味がでる。一品一品に手作業の入った、昔からの製陶法ともかけはなれてきたし、また「粉末冶金でなければ造れぬ材料」という限定からも飛び出してきたわけである。

粉末冶金の代表例であるギヤ類の形状を図2に、また機械部品の製造要領を図3に絵で示しておこう。この種の製品では、自動化を極力おしすすめ、連続焼結炉の設置、プレス作業とくに圧粉工程での無人化に努力が向けられた。成形時の省力のためには、後述のように、粉末の流動性を良くする必要があり、また成形圧力を高めて

丈夫な圧粉体を造り、運搬時の取扱いに耐えるようにしなければならない。

図1の中には、電気接点、集電材料、さらに電球用フィラメントあるいは真空管材料のように、歴史的な意義が大きいものがある。含油軸受も同様だが、これらは粉末ならではの味を出した材料である。摩耗・消耗に耐えるこの種の材料が進歩するのも科学の進歩と競争意識の結果であろうが、それはまた生産トン数の頭打ちにも通じる。一方では半導体装置やICが発展し、こういった時代の流れの中でP/M製品の消長があった。

高融点材料のなかでは、炭化物(WC, TiC, TaCなど)を主体とする超硬合金を省くわけにはいかない。過去50年間、この種の切削工具、耐摩耗部品は確実な伸びを続けてきた。工具はすべての産業の基本資材であるから、長寿命化の要求を満たすとともに、各種工業製品の増産につれて平均的な発展をとげてきた。そうするうち伝統的な製鋼技術と比べ良質な特殊鋼を粉末から作るという発想も生まれて、焼結高速度鋼が実用化されるにいった。

なお、日本の超硬工具の生産は図1とは別業界で統計が出されており、概略10年間に5倍の程度(金額)の増産となっており、現在は年に1,100トン、約600億円といわれている。

超硬合金は、WC-Co系が代表的な成分であるが、その技術が改善されるにつれ、炭化物系耐熱材料を粉末冶金にて作る試みがくりかえされた。これは、外国で航空機のエンジンを対象として高温材料のニーズが増大したためだが、それに答えてTiC系サーメットの出現があり、今日では炭化物からSi₃N₄など珪化物にねらいが移っている。

切削工具は、実用時に局部的高温部が生じ、その部分の強度じん性がつねに問題になる。その辺に耐熱材料との共通点があるわけで、サーメットの特色は工具材料にとり入れられている。

現在、切削工具はさらにセラミックスの利用にまで進み、Al₂O₃およびAl₂O₃-TiC(金属粉を加えないもの)が独壇場となる切削条件範囲がある。

P/Mは1965年ごろから、溶製合金の領分を奪って増産に移り、原価低減に実効を上げているので、その間の基本技術の解説は多数ある⁴⁻⁶⁾。

本稿では粉末工学との関連性を念頭におき各論に入ることとする。ここで、大きく分けて、

- (1) 圧力にものをいわせて空孔をへらす手法。この場合は、加熱時の収縮がないことが望まれる。
- (2) 圧力よりも温度によって収縮を起こさせ、材料を

ちみつにする手法。

の2つがある。

3. 焼結機械部品と原料粉

3.1 粉末の特徴

最終の形状の圧粉体を作り、焼結後の寸法の変動が小さいようにするのが本方法の眼目である。そして、矯正の型に入れ、若干残っている空孔をつぶす作用を兼ねて最後の加工工程を設ける場合が多い。ここで密度を高めるとともに輪かくを出す作業をコイニング(Coining)という。寸法を正確に出すことが主眼であればサイジング(Sizing)といっている。再圧縮・再焼結をすると、残留空隙の中へ別の溶融金属を浸みこませる方法も行なわれる。

残留空隙のある焼結品なので、その密度合を表示する必要がある。普通は密度比(%で表示)という用語を用いる。すなわち、その材料の理論密度に対する製品密度の比率で、P/M機械部品では75~90%ぐらいが多い。(セラミックで、密度(%TD)と書くのと同じ意味である。)鉄系部品では、密度比91~92%辺が経済的に引合う限界のようである。

使用される鉄粉は100メッシュ(約150 μ m)が標準で、300メッシュ(約50 μ m)も供給されている。粉末冶金用原料は、次章の焼結収縮型の金属には平均1~5 μ mの粒子が、非収縮焼結の方式には50~150 μ mの粉末が常用されている。

鉄粉が工業的に供給されたのは、最初、スエーデンが鉄鉱石から海綿鉄を造る原理技術を発展させ、純度のよい鉄石を炭素粉と混合し還元する方法で始まった。ヘガネス鉄粉⁷⁾がそれで、解砕粉をブレンドして市販され、長年の実績がある。見掛け密度(2.4~2.8 g/cm³)に数段階あり一定値に管理されている。

このような粗い鉄粉は圧縮体を加熱したとき、1,200°C辺までは収縮率が小さい。微粉を含むと焼結時に収縮し、空孔は少なくなるが、品物の寸法変化が大きくなり、材質としては強くなっても始末がわるいのである。

鉄粉中には、酸素が0.3~1.0%含まれているのが普通であるが、還元気流中で焼結させる過程で酸素はほぼ除去される。

鉄粉中の不純物の作用については省略するが、有効な添加物としては炭素と銅があり、ときにリンが用いられる。銅粉は焼結のさい膨張を起こす作用があり⁸⁾、寸法調節に利用されたり鉄に固溶して強度を高める効果がある。

鉄鉱石のほかに、ミルスケールのような廃材の利用⁹⁾

ヘガネス
MH100-28

川崎製鉄
KIP 255 M

マンネスマン
RZ 150 HD

神戸製鋼
アトメル300M

東邦亜鉛
マイロンPM280

×42

×67

図4 鉄粉の外観（左）および断面（右）

表2 各種鉄粉の性質

		ヘガネス MH100-28	川崎製鉄 KIP 255 M	マンネスマン RZ 150 HD	神戸製鋼 アトメル 300 M	東邦亜鉛 マイロン PM280
化学成分 (%)	C	0.03	0.008	0.02	0.008	0.003
	Mn	0.03	0.27	0.25	0.024	0.001
	Si	0.13	0.04	0.10	0.31	—
	Al	0.07	0.04	—	—	—
	P	0.01	0.005	0.035	0.007	0.002
	S	0.01	—	0.025	0.010	0.004
	O ₂	—	—	0.25	—	0.02
	Fe	97.0	97.9	—	—	99.70
H ₂ 減量 (%)		0.44	0.23	0.2	0.15	0.18
粒度分布 (%)	メッシュ 150	13.7	21.5	+160 μ 1	+80メッシュ 0.3	11.3
	200	29.4	34.8	—	—	34.0
	250	15.0	12.1	—	—	16.7
	325	15.1	13.0	—	—	17.0
	—325	26.7	18.6	—63 μ 50	28.8	21.0
見掛け密度 (g/cm ³)		2.84	2.66	2.6	2.90	2.82
流動度 (sec/50g)		25.3	25.2	30	22.3	25.8
圧粉密度 (g/cm ³)	4 t/cm ²	6.55	6.57	6.50	—	6.94
	5 t/cm ²	6.76	6.83	6.7	6.94	7.10

とか、溶解した鉄粉や鋼の噴霧による粒状化¹⁰⁾、それと還元との組合せで安価な製粉手段が発展した。現在、4～5種類の代表的な鉄粉が作られているので、図4にこれらの写真を、また、表2に特性例を示しておく。

このほかに、合金鋼粉が噴霧法で量産されるようになっており、Cr, Mn, Niなどを元素粉として添加するよりも種々の利点がある。

金型成形を前提とする粉末は、成分上の要求のほか、

- (1) 圧縮のさい粒子がからみ合えるような形状（球状でないこと）および柔軟性が望まれる。
- (2) 圧縮体となった時、ある程度の強度をもち、取扱いが容易なこと。
- (3) 見掛け密度が高い方が一般にはよい。（生産性の向上）
- (4) 成形プレスのフィーダーから自動給粉でき、1個ずつの粉量変動しないこと。つまり流動性がよいこと。
- (5) 2種以上の粉末を混合する場合や、粒径差の大きな粉末をブレンドするとき、偏析の起こらぬ原料を選ぶこと。または偏析を防止する手段を講ずること。

がたいせつである。

粉末購入者の側では、一般に金型の設計、型表面の摩擦の低減、粉末に添加する潤滑剤などを工夫する。前掲の表2は、常識的な成形上の処置をとった上で物性値を求めた結果である。

3.2 粉末の圧縮成形

P/M 部品メーカーでは、主成分に添加物（元素粉や潤滑剤）を加えるが、一般には、V型混合機やダブルローンミキサー、その他の回転容器で数十分かくはんして混合する。

潤滑剤としては、これまで超硬合金やセラミック粉末をも含めて表3のような多くの化合物が提案されている⁸⁾。この中で機械部品用鉄粉にはステアリン酸亜鉛がもっとも多く使われ、その添加量は鉄粉に対し0.5～1.0%くらいである。潤滑剤の効果は図5から明かである⁸⁾。

圧粉体の密度はもちろん成型圧力によって変化する。鉄粉系では4～6 t/cm²を採ることが多い。加圧している時間も少し影響するし、空気を逃がすことも大切である。加圧時間の影響と寸法効果を図6⁸⁾に示しておく。

成形品の形状と密度および密度分布との関係は重要である。単純な円筒体あるいは横に長い角柱体を作る場合でも、加圧ポンチ面から遠い部分の粒子ほど圧縮される

表3 金属粉末圧縮成形用の各種潤滑剤

名 称	分 子 式	融点 (°C)
ステアリン酸亜鉛	$\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	130
ステアリン酸カルシウム	$\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	180
ステアリン酸アルミニウム	$\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$	103
ステアリン酸マグネシウム	$\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	88
ステアリン酸鉛	$\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	116
ステアリン酸リチウム	$\text{Li}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$	221
ステアリン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	69.4
オレイン酸	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$	
安息香酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122
パラフィン	$\text{C}_{22}\text{H}_{46} \sim \text{C}_{27}\text{H}_{56}$	40~60
Acrawax*		140~143
二硫化モリブデン	MoS_2	1,185
二硫化タングステン	WS_2	分解 1,250
カブロン酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	101
黒 鉛		
Aquadag		
メラミン	$\text{N} : \text{C}(\text{NH}_2) : \text{N} : (\text{NH}_2) : \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2)$	<250
アメライド	$\text{N} : \text{C}(\text{OH}) : \text{N} : \text{C}(\text{OH}) : \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2)$	分 解
アメリン	$\text{N} : \text{C}(\text{OH}) : \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2) : \text{N} : \text{C}(\text{NH}_2)$	分 解
無水モリブデン酸	MoO_3	795

* Glyco-Products Inc. の商品

図5 鉄粉圧縮体（潤滑あり、なし）とW/A比との関係
W：型の壁面積，A：加圧面積
(A. Squire による)

図6 面積指数(W/A)および加圧時間による圧粉体密度の変化

成形圧力10tonのばあい

(a)

成形圧力20tonのばあい

(b)

図7 鉄粉の円筒成形体の密度分布（実験的測定）
単位：g/cm³（明田）

度合が小さくなる。これは、金型と粉粒間の摩擦および粉粒間の摩擦によるもので、加圧方向についての圧力伝達率という値が考えられ、その実測もできる。

潤滑剤で圧力伝達率は高められ、平均の密度は増加するが決して均一にはならない。両押し方式で加圧される場合も、中央部が密度最小となることはやむをえない。

ここで、型の壁の面積（摩擦にかかわる部分）：粉体の受圧面積—— W/A 比と書いたり、Area Quotient（面積指数）という——を考える必要がある。前掲の図5、図6は、これを考慮したデータであり、潤滑剤の最適添加量も W/A 比によって変わる。

密度の平均値を求めることは、現場でも日常行なわれるが、密度分布を実測することは地味な長時間の労力を要するため、あまり行なわれていない。形状やプレス要領が大きく変わるためでもある。

明田らは、代表的な形状について鉄粉圧縮体の密度分布を求めている。図7に、鉄粉の円筒体¹¹⁾、図8に円筒段付体¹²⁾の密度分布を実験的に測定した結果の一二例だけを紹介しておく。測定の原理は、鉄粉を型につめるさい鉛粒子を一定間隔で埋めておき、加圧後X線写真をとって調べる手法を基本にしている。

段付き円筒体の片押しの場合に、図のほか、広い端面から圧縮する場合と、その反対面から圧縮する場合の比較、さらに段の部分の曲率を変えた場合を明田は報告しており、曲率の差異（ $r=0, 3, 6\text{mm}$ ）で粉粒の流動状況が大きく変わることを示した。

このような結果から、成形体の密度が、一隅で 7.0g/cm^3 、他端で $4\sim 5\text{g/cm}^3$ というような大差が生じてしまうことが分かる。

さて、圧粉体中に疎密があると、局所的な強度差を表わすから、実用上致命的な問題になることがある。たとえば、圧縮直後にきれつを生じていなくても、焼結時に熱応力が生じる場合（温度上昇の不均一、熱膨張差、もし収縮性の粉体であれば収縮の進行のむら、などによる）、加熱中の割れが考えられ、とくにセラミックに近い性質の粒子ではこの危険がある。

成型体にクラックが生ずることもあり得る。鉄粉ほど柔軟でない金属粉や酸化物粉ではしばしば遭遇する問題で、密度勾配の急な圧粉体中に見られる。カップリング(Cupping)あるいはラミネーション(Lamination)という欠陥がその代表例であり、医薬品の錠剤作業で問題となる場合があった¹³⁾。

加熱時の割れの防止を含め、また性能上の均質化を図るための研究は近年やっと着手さ

(1) 平面部から圧縮

(2) 段付部から圧縮

図8 円筒段付部成形体の密度分布 単位 g/cm^3 (明田)

れた¹⁴⁻¹⁶⁾。それまでは、経験にもとづく伝承事項に頼っていた。たとえば、割れの理由として、粉末の加圧力が大きいほどダイの弾性変形量が大きいこと、除圧と抜き出しの手順を誤ると圧粉体がダイの復帰力によりせん断破壊すること、などである。

そこで、粉体内外の応力を定量的かつ連続的に把握する二次元および三次元的な力学的解析が行なわれた¹⁷⁻²¹⁾。マイクロメリティクステストという試験装置が市販されており、圧粉体を上下方向に押すポンチにロードセルがつけられ、もちろん移動距離も求められる。ダイは上下の2個より成り、横からせん断破壊をさせる。それらの組合せ実験で圧粉体の受けた外力を記録することができる。こういう力学的解析のさい、粉末の履歴や潤滑剤、金型の物性および表面状態の交互作用が考えられる。

理論的な研究よりも大体実際作業が先行するものであり、それがノウハウとなる。たとえば粉末の加圧速度とか型のクリアランスも現場では大切である。経験によれば、ダイとポンチの間隙は、10~25mm直径のものでは0.012~0.020mm、25~40mm直径の場合では0.015~0.025mmを採るという²²⁾。

生産には抜き型を用いるのが普通であるが、実験室用あるいは高価な粉末の少量産には割り型を用いることがある。潤滑剤の加熱残留物の害をおそれる場合とか、型の弾性復帰を少なくして低圧力で無欠陥の成型体を得たいときなどに使用される。

3.3 粉末の酸化

鉄粉は酸化鉄の還元によるものが多く、多少の酸素分は残っているがそのまま使用される。それがあまり問題にならないのは、焼結中に雰囲気ガスで還元されるからである。この点はFe, Cu, Ni粉はよいとして、還元気流中でも1,200°C前後の温度では還元されないCr, Si

図9 C 0.2%, Cr 1%, Mo 0.3%鋼粉 (O₂ 0.35%) のHIPのままの組織。ナイタル腐食 (×340)

などの元素の酸化物が粒子表面に残った場合は焼結体の組織は不良となり機械的性質が悪化する。合金鋼粉を上手に作ればCr, Mn, Vなどを含む特殊鋼を焼結することができるが、一部は酸化物になっている。それらは、粉末鍛造もしくは熱間押出法で空孔をなくすことができたとしても欠陥として残留する。その場合、大きな鍛造比を与え、粒の酸化皮膜を特別な処理で除いてやって、結合を改善する必要がある。

図9の写真は、熱間で圧密化した焼結Cr-Mo鋼の組織の中で原粒子の酸化膜が残ったことを示している。この酸素を熱処理で除去する場合は共存する炭素を食うのが普通である。P/Mにおいては品質管理のため酸素分析は欠かせない。

3.4 焼結品中の空孔

粉末から造られたものだから空孔が残るのはやむを得ないとの考えでP/M品は商業化されてきた。しかし、コストとの兼ね合いで90%台にあった密度比は、近年熱間圧縮技術の開発でさらに高められた。今日では密度比99.9%以上のちみつな製品が、ホットアイソスタチックプレス法や焼結鍛造法により、特殊鋼を対象に実現されている。焼結体の機械的性質、特にじん性に関する特性値は、密度比が100%に近づくと急に増大する。それは破壊原因となるノッチ作用を呈する空孔がほとんど消滅するからである。

焼結鍛造材の性質については省くが、製粉機械から焼結鍛造機²³⁾まで日本のメーカーはこなして成長した。

4. 超硬合金と原料粉処理

4.1 製造原理

超硬合金は焼結鋼の場合よりはるかに微粒の粉末を用い、焼結の原理が違うものである^{23,24)}。代表的な組成は、炭化タングステン(WC)を主成分とし、コバルトを6~25%程度加えたものである。1~3μmあるいはその前後の粉末をよく混合した状態で成形し、1,300~1,450°Cの高温で焼結させると、気孔の少ないWC-Co合金が目的の形状に近い形で得られる。研磨代を見込み、収縮率を予測して本焼結前の寸法をきめておく。つまり、圧粉体またはそれを半焼結して砥石で加工するさいのプロファイルを設計しておくのである。

超硬合金は、切削加工や塑性加工用の工具として抜群の能力をもっており、過去50年間の実績があり、改良につぐ改良が行なわれた。

英語でcemented carbide、日本語では超硬合金と呼ばれ、意味が対応しないが、顕微鏡組織の上では1~5μm程度の角ばったWC粒子が石垣のように主体成分

を成し、そのすきまをセメントで埋めたかのように軟いコバルトが満たされ結合の役をしている。

このような良好な組織になるためには、原料の WC、Co (ほかに TiC や TaC を加えることもある) を充分に混合し、プレス成形、加熱の工程後に WC-Co の共晶 (約1,300°C) が生成し、融液として WC 粒子の表面にぬれ広がって全体を凝集さす働きをする。このとき15~20%程度の線収縮²⁵⁾が伴う。この現象を焼相焼結という²⁶⁾。液相温度を上げると液相に溶け込む WC 量が増すが、空隙が消滅していったあと、冷却すると WC 固相表面に再度析出し、凝固が終れば Co が主成分の結合相がネットワークとして残る。加熱保持中に WC 粒が原径より成長する場合もあり、制御が大切である。

上記の焼結現象は常圧の水素中でも、あるいは低真空中でも進行させることができるが、出発材料が微粉であるので、酸素がふえやすく、CO を雰囲気中に放出しつつ脱炭したり²⁷⁾、また炉材にカーボンを使用することか

ら炭化水素を介して浸炭したりする。炭素量が化学量論値より過剰または不足ということは著しく合金の性能を悪くする原因となる。したがって、残留空隙の大きさ、数、炭素の過不足、WC の粒度などが機械的性質に影響^{28, 29)}、その管理が最重要である。近年破壊起源の観察から、欠陥の形態を調べ³⁰⁾、材料の見掛けの強度に解釈を加えた研究³¹⁾が多い。

WC-Co 合金の機械的性質を変化させる要因として Co 配合量および結晶粒の影響は、報文も多く、一例(平均値)を図10に示したようである。また顕微鏡組織が粒度の点で異なる材種の例を図11(a), (b) に示す。

4.2 粉末の調合と圧縮

市販の炭化物は数段階の平均粒度が標準化されており、ユーザーはこれをアトライターやボールミルを用いて湿式粉碎する。そしてワックス類を添加しておく。3~4日間にわたる粉砕混合後、配合物(スラリー)を加熱し、溶媒を分離回収し金属粉の塊を得る。通常それをフルイ通しして造粒する。もしも、多量の配合物を扱うときは、乾燥と造粒とを一挙に行なうスプレッドライヤー方式³²⁾が得策である。

超硬合金製品は1個0.01g (ボールペンのボール) から20kg (圧延用ロール) に及び大小さまざまなので、圧粉用プレスの容量も広範囲にわたる。前章で述べたとおり、プレス成型上の不均一性に注意しなければならない。フェライトの成形に似た点もあり、圧粉圧力は約1 ton/cm² が用いられる。造粒粉は球形のことが多く、粗粒と細粒が分離しやすくなるから、粒度むらに対する警戒が必要である。製品の重量ばらつきを防ぐため造粒粒度を狭い範囲に収めることが望ましい。未造粒粉は手作業用には使えるが、充てん状態に疎密が生じやすく、

図10 WC-Co 合金の硬さ (Gurland 他)

(a)

(b)

図11 実用 WC-Co 合金の組織例 (Co 16%, 比重 14.0, 抗折力約300kg/mm²)

(a) 細粒材種 WH50Z (×1,500×¾) 硬さ H_{RA} 87.3

(b) 粗粒材種 WB55B (×1,500×¾) 硬さ H_{RA} 85.8

前章で示す W/A 指数による変動も避けがたい。

単純な円柱体においても圧力伝達率は50~80%と変化し、低密度部分は収縮率が大きくなる。ただし、焼結体内の空隙率の分布は圧粉体の空隙分布と一般に対応はしない。

5. その他の粉末成形法

代表的な P/M 製品である焼結鋼および超硬合金（フェライトも同様）の粉末の性質を紹介したが、これと異なった用途の材料で、特異な成形焼結手順をとるものがある。以下、その例をあげておく。

5.1 振動充てん法

一例として、原子燃料用酸化ウランを考えてみる。 UO_2 ペレットは通常円筒体を圧粉し、セラミックと同様に扱って密度比95%前後に焼結されてから、ジルカロイ管に収めて燃料要素となるが、開発途上では長い管内に高密度充てんすることも期待された。そこで、熔融 UO_2 を粉碎後、粗粒と細粒の混合比を選び、管中に充てんし適当な振動を与えることにより88%以上の充てん率を得た³⁸⁾。

また、かような高充てん密度をねらわなくても、一般に

図12 アイソスタチックプレス装置の概略
(液圧Pは補助ポンプにより与えられる)

(a) 粉末の充てん率が低く、座屈したカン

(b) カンの折れを防ぐベネトレーター

図13 粉末押出における異状と対策

均等な円柱圧粉体を作るため、アイソスタチックプレスを行なうまえに振動を与える作業がよく行なわれる³⁴⁾。

5.2 アイソスタチックプレス法

別名ラバープレスともいい、粉体をゴム容器または弾性ある材料の袋に入れ、外部から液圧により等方的にプレスする方法^{35), 36)}である（図12）。液圧は、工業的には $1,000 \text{ kg/cm}^2$ 前後が普通だが、耐圧容器を用い設計によっては、生産機として $4,000 \text{ kg/cm}^2$ も可能。筆者の研究室では液圧 $8,000 \text{ kg/cm}^2$ のラバープレス実験装置を作ったことがある。

この方法は、セラミックや超硬合金、フェライトなどの円柱、管状品の成形に応用されている³⁷⁾。湿式法と乾式法があり、後者は加圧油が直接大気に接触しないようになっている。

5.3 押出成形

5.3.1 粉末押出

比較的展延性の乏しい合金の粉末を軟鋼などのカプセルに入れ、熱間で押出す方法がある³⁸⁾。普通の金型では成形が困難な粉末に対し応用され、熱間押出の加工度を大きく取ることによりまず充てん粉の空隙が消滅し、前後して粒子が互いに圧着結合し、そしてさらに加工度（鍛造比）が高められるにつれ、一種の“短時間焼結”でインゴットの強度じん性が向上するのである。

図13(a)に示したのは、以上の操作のときカプセルがざ屈（folding）し、しわが生じる場合である。同図(b)のように工夫するとよい。このようなカプセルごと圧縮する方法では、粉末の充てん率を高くしておかないと、器壁の1個所の変形が起こったあといつた焼結体ができてしまう。

本技術は、特殊鋼などの大型铸件に起こる欠陥組織を解消するのに有効である。

5.3.2 ペースト法

押出ともいわれるが、前項とは異なり、原料粉を、可塑性を有する粘結剤たとえば澱粉、アラビアゴムのような有機物（比較的少量）と混練しておいて、これをノズルから押出す手法である。プラスチックの押出または

混練機の原理と似ており、有機物の特性に応じて押出温度が選ばれる。線、帯、管など、既述の圧粉手段ではできない長物が得られるので、次に徐熱して有機物の分解揮散を終らせてから本焼結をさせるのである。

本法は特殊な形状の超硬合金の作製に利用され、さらにセラミックの帯、管などに広く応用されてIC基板の発展とともに常用の手段となった。製品の巣が問題になるので、押出直前に混練物は真空脱気される。

5.4 スリップキャスティング法

粉末を液体中に分散させたスリップ (slip) を作り、図14に示すように石コウ型などに流しこみ、大部分の液を除いた状態で無加圧成形品をまず作る³⁹⁾。これを乾燥し焼結するもので、金属粉に应用した例がある⁴⁰⁾。

特長は、プレス設備不要、成形体は低密度ながら均一で複雑な形状が作れる点である。陶磁器工業で古くからある手法がP/Mに应用されたわけであるが、結合剤の選定上むずかしいところがある。

5.5 湿式プレス成形

スラリー原料を、脱水孔をもつ金型内に満たし、最高密度になるまで加圧して液 (バインダーを含む水溶液が普通) を絞り出す方法で、湿式成形という。フェライトに应用され、とくに磁場中で懸濁粒子を配向させ、もっとも強い異方性をもたせるのに有効である⁴¹⁾。

5.6 熱間粉末圧縮法

5.6.1 ホットプレス法

粉末を黒鉛、アルミナなどの高温用材料の型に充てんし、焼結温度で一方向に加圧する方法である。超硬合金やセラミック材料の高密度焼結体を得るのに使用される。焼結は短時間に終了するが多量生産向きではない。WC-Coのような液相焼結型の合金では加圧は数十kg/cm²でよい。一般に冷間成型の場合に比べ1/10程度の圧力で行ない、圧力によっては液相が絞り出される。製品に方向性が生ずることもある。

5.6.2 焼結鍛造

焼結機械部品用に Ni-, Ni-Mo-, Cr-, Cr-Mo-鋼とい

図14 スリップキャスティングの要領

った合金鋼粉末が量産されるようになって、これを使って最高密度の焼結品を作り、じん性の高い部品の供給を図る動きが強まった。(NiやCrの元素粉の添加では、拡散が不十分に終りやすい。) このため最終形状に熱間鍛造する技術がここ5年間に大きく進展し発表もさかんである⁴²⁾。鍛造直前の焼結素材はプレフォームといい、第3章で記した冷間成形と変わらない。焼結鍛造後の密度比は99%以上となり、空孔率の低減が著しく衝撃値増加につながる。材料が無孔に近づくと、酸素の多少が非常にきいてくるので、その除去を途中で行なうことがポイントである。

5.6.3 ホットアイソスタチックプレス (HIP) 法

前述のアイソスタチック成形の原理を発展させ、高温下の圧力媒体 (ArやN) により、ゴムにかわる金属製カプセルの中の粉末を焼結する方法^{43,44)}である (図15)。粉体にとっては等方的に圧縮されるので、鍛造や押出におけるような大きな加工度は実現できない。カプセル製

図15 ホット・アイソスタチック・プレス用高压容器

- ① 断熱材 ② 断熱材 ③ ヒーター
- ④ シリンダー ⑤ 試料 ⑥ フタ

図16 ガスアトマイズ鋼粉 (球状) の外観 (SEM)

作技術は 5.3.1 と共通している。ガスアトマイズ鋼粉のような球状粒子 (図16) は、充てん率は高いが、金型成形が困難なので、カプセル内に収めてから全体を加圧する方法が有効である。

HIP 法は高速度鋼粉、耐熱合金粉などに応用された。開発された HIP 装置は $2,000 \sim 3,000 \text{ kg/cm}^2$ のガス圧に耐える特殊構造容器を有し、モリブデン発熱体を用い $1,750^\circ\text{C}$ 付近まで加熱可能なものもある。容量は均熱部の直径 570mm 、高さ $2,000\text{mm}$ という生産機が製作されている。

上述の高合金鋼系統の粉末を圧密化する HIP 技術により、セラミック材料、高融点金属も高密度化できる。実用上もっとも効果を上げているのは超硬合金である。この場合は、約 $1,400^\circ\text{C}$ で $1,000 \text{ kg/cm}^2$ 前後の静水圧焼結を行なうが、普通焼結を経た合金をカプセルなしに加圧して好結果が得られる⁴⁵⁾。それには存在する空孔が外界に通じていないことが前提である (経験的な例で密度比97%以上)。

本技術は粉末冶金の中でもっとも新しく、実用化の進

んだ分野である。

5.7 その他

多孔質焼結品 (含油軸受、フィルターなど) や溶浸による機械部品、電気接点が製造されている。溶浸とは、空隙のある焼結体たとえば、鋼に熔融 Cu を浸入させたり、W のスケルトン間に熔融 Ag をしみこませるような手段をいう。その他、粉末圧延や放電焼結などここ数十年來研究されている方法があるが説明は略す。

6. 粉末冶金用粉末の製造

量産性のある粉末、およびその製法について総括してみると表 4⁶⁾ のようになる。各内容は本稿では省略する。

少量の実験から、大量生産まで、これまで数多く製粉装置が登場したが、金属片の機械粉碎の効率は一般に低く、異材混入の恐れも多く、生産用には化学的な還元か熔融金属の粒化⁴⁶⁾の方向に進んだ。しかし、新しい P/M 材料を開発するためには 1 kg オーダーの試料を処理するところから始まるので、小型粉碎機、小型混合機が不要になることはあり得ない。したがって、原始的なミル

表 4 金属およびその化合物粉の各種製法一覧表

製 法		適用できる金属ないし化合物の種類	粉末の形状	粉末冶金に対する適応性
機械的 粉碎	スタンプ・ミル	電解金属、溶解インゴット、金属化合物	もろいもの……角状 軟らかいもの…片状	概して不適
	ボール・ミル	電解金属、金属酸化物、炭化物、水素化合物	同 上	適
	渦流ミル	強じんな金属、加工材	皿状、粒状	適
	カージング・ミル	軟質粘性金属	片 状	概して不適
溶湯 粉化	粉 化 法	Al, その他低融点金属・合金	粒 状	不 適
	衝 撃 法	Fe, Cu, Al およびその合金、低融点金属・合金	球、液滴、ないしは そのはじけたもの	概して不適
	噴 霧 法	同 上	同 上	適
物理・ 化学的 粉化	ガス還元法	W, Mo, Fe, Ni, Co, Cu	海綿状	適
	固体還元法	Ta, Nb, Cr, V, Ti, Zr, Be, U, Th	球、ないし粒状	適
	塩、酸化物熱分解法	Au, Ag, Pt 族金属	海綿ないし粒状	粉
	カーボニル法	Fe, Ni	球 状	適
	水素化合物分解法	U, Th, Ta, Ti, Zr	不規則	適
	湿式電解法	Cu, Ag, Fe, Ni, Cr, Mn, Pb, Zn, Sn	樹枝状	適
	乾式電解法	Ta, Nb, V, Ti, Zr, U, Th	樹枝ないし粒状	適
	蒸発・凝着法	Zn, Cd, Mg	球 状	適
	アマルガム法	Fe, Ni, Mn, Cr, Co	微結晶 (?)	一般に不適
	結晶粒界腐食法	ステンレス鋼	粒 状	適

が研究段階で愛用され、造粒も小規模に行なわなければならない。大きな単位で処理した方がそろった品質がえられる、という面もあるが、研究から生産技術に変わるときに問題意識をもつ必要がある。

粉末の純度管理は野外的つまり学術研究の外的問題である。環境汚染の定量化が行なえる時代になり、粉じんの混入、異材原料の侵入に関し、ある程度の確認は可能となった。そして炭化物粉に少量の酸化物が混入しただけでも、また特殊鋼粉に微量の鉄粉が混入しても、致命的な欠陥が生じる経過はSEMを用い²⁰⁾て実証される。焼結材料の強度と内在欠陥との関係を究明する定量的実験²⁰⁾が行なわれるようになり、これを基礎にして、欠陥の原因が焼結以前の粉体の取扱中にあることも納得しやすくなった。

7. 結 言

粉末冶金材料の多くは、工業機械とその生産の基本資材であって、食品や医薬はど日々の生活面に現われないが、グラム当り価格は概して高く、金属材料中でも近年

伸びの著しいものである。

粉末冶金の重要因子である金属粉の特性について、粉体工学の代表的な文献中に実用上の資料を求めてもむりなところがある。たとえば、「粉粒体プロセス技術の集成」を見ても、50に近い項目のうち粉末冶金に近いものとして陶磁器とフェライトの解説はあるが金属粉は登場していない。これは、金属系の学問領域と、化学工学あるいは窯業の領域との交流が十分でなかったことを表わすと思われる。

たまたま筆者は、金属粉の混合過程に問題をかかえて、二三の研究^{47,48)}を行なったが、そのさい、本工学会の活動内容にふれることができた。そこで両分野のつなぎ役を買って出て本稿をまとめたしだいである。用語や単位からして奇異を感じる読者もあろうが諒とされたい。

本稿のとりまとめに当り、実務的な資料を日立粉末冶金工業株式会社および東和冶金株式会社より提供していただいたことを付記し謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 塩路雄作：粉体工学研究会誌，14，282 (1977)
- 2) 塩路雄作：同 上，14，405 (1977)
- 3) 岡田隆夫：同 上，14，688 (1977)
- 4) 梶山正孝，鈴木 寿：粉末冶金とその応用 (1959) オーム社
- 5) 松山芳治，三谷裕康，鈴木 寿：総説 粉末冶金 (1972) 日刊工業新聞社
- 6) 若林章治 (校閲)，渡辺悠尚：新版 粉末冶金 (1976) 技術書院
- 7) Höganäs Iron Powder Handbook (1957)
- 8) H. Hausner：Handbook of Powder Metallurgy (1972)
- 9) 川崎製鉄(株)：粉末冶金用鉄粉 KIP，技術資料(3) (1970)
- 10) 神戸製鋼技報：No. 2，粉末冶金特集，24，12 (1974)
- 11) 津和，明田：精密機械，29，945 (1963)
- 12) 明田，津和：精密機械，32，624 (1966)
- 13) 最新粉粒体プロセス技術集成<プロセス編> (1974) 産業技術センター
- 14) 梅屋 薫，北森信之，荒木征雄，美間博之：材料，15，No. 150，166 (1966)
- 15) Kostelnik, M.C., F.H. Kludt and J.K. Beddow：International Journal of Power Metallurgy，4，19 (1968)
- 16) 梅屋 薫，原 隆一，吉田達郎，加藤義徳：材料，21，No. 225，582 (1972)
- 17) 梅屋 薫，原 隆一，吉田達郎，成広信次：材料，19，No. 201，521 (1970)
- 18) 梅屋，北条，原，吉田：材料，18，No. 189，489 (1969)
- 19) James, P.J.：Power Metallurgy International，4，145 (1972)
- 20) 永井文雄，佐藤和郎，神田忠泰：材料科学，12，56 (1975)
- 21) 沖本邦郎，佐藤富雄，山川俊夫：九州工業技術試験所報告，No. 13，740 (1975)
- 22) 武谷良明，早坂忠郎，鈴木直弘：機械の研究，29，209 (1977)
- 23) 吉田邦彦：超硬工具 (1976) 日刊工業新聞社
- 24) 超硬工具協会：超硬工具ハンドブック (1976)
- 25) Lardner, E., G.E. Spriggs and G.A. Wood：Powder Metallurgy，15，267 (1975)
- 26) Froschauer, L. and R.M. Fulrath：Journal of Material Science，11，142 (1976)
- 27) 竹内久祐，森本晋介：粉体及び粉末冶金，24，228

- (1977)
- 28) Amberg, S. and H. Doxner : *Powder Metallurgy*, **20**, 1 (1977)
- 29) Silvana, Bartolucci and Luyckx : *Acta Metallurgica*, **23**, 109 (1975)
- 30) 鈴木 寿, 林 宏爾 : 金属学会誌, **38**, 1013(1974)
- 31) 林 宏爾 : 粉体および粉末冶金, **23**, 1 (1976) 受賞記念講演)
- 32) 三宅一男 : 粉体および粉末冶金, **23**, 157 (1976) (受賞記念講演)
- 33) Hiroshi, Y. and S. Takeda : *J. Nucl. Sci. Technol.*, **6**, 351 (1969)
- 34) 尾崎義治, 斎藤進六 : 粉体及び粉末冶金, **19**, 137 (1972)
- 35) 斎藤進六, 梅田夏雄 : 圧力技術, **10**, 2619 (1972)
- 36) Charles, E., Van Buren and H.H. Hirsch : *Powder Metallurgy (MPIF)*, 403 (1960)
- 37) 斎藤進六 : 粉体及び粉末冶金, **16**, 1 (1969)
- 38) Loewenstein, R., L.R. Aronin and A.L. Greary : *Powder Metallurgy (MPIF)*, 563 (1960)
- 39) Hausner, H.H. and A.R. Poster : *ibid.*, 461 (1960)
- 40) Wieland, G.E. and E.M. Rudzki : *Inter. Journ. Powder Metallurgy & Powder Technology*, **12**, 103 (1976)
- 41) 粉末冶金技術協会編 : 粉末ヤ金応用製品(Ⅱ), 磁性材料, 96 (1964) 日刊工業新聞社
- 42) たとえば, 鉄系統結材の強度向上に関するシンポジウム講演概要集, 粉末冶金協会主催 (1972-11-14, 大阪)
- 43) 沢岡 昭, 斎藤進六 : 材料, **20**, No. 215, 912 (1971)
- 44) R. Johansson : *High Temperature-High Pressure*, **3**, 719 (1971)
- 45) 特公昭46—9528, 特公昭46—19407
- 46) Gummesson, P.U. : *Powder Metallurgy*, **15**, 67 (1972)
- 47) 竹内久祐 : 粉体工学研究会誌, **14**, 383 (1977)
- 48) 竹内久祐, 山本盈郎 : 粉体工学研究会誌, **14**, 572 (1977)

著 者 紹 介

大 8 年 東京にて出生

昭16年 東京大学工学部冶金学科卒業後, 日立製作所日立研究所に入社

32~41年 同研究所にて電気機器用焼結材料の研究に従事。工学博士

42~47年 同所主管研究員, 第5部長として研究管理

47年 日立金属粉末磁性材料研究所 技師長

52年 定年後引き続き粉末冶金生産技術に従事。