

粉末冶金概論

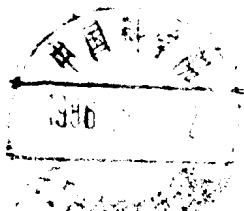
庄司啓一郎・永井 宏・秋山敏彦 共著

76.13
181

粉末冶金概論

庄司啓一郎・永井 宏・秋山敏彦 共著

76.13 / 14



共立出版株式会社

一著者紹介一

しょうじ けいいち ろう
庄 司 啓 一 郎

1945 年 大阪大学工学部冶金学科卒業
専 攻 金属材料学
現 在 大阪大学教授(工学部)・工学博士

なが い ひろし
永 井 宏

1969 年 大阪大学工学部冶金学科大学院卒業
専 攻 金属材料学
現 在 大阪大学助教授(工学部)・工学博士

あき やま とし ひこ
秋 山 敏 彦

1959 年 姫路工業大学応用化学科卒業
専 攻 金属材料学
現 在 姫路工業大学講師・理学博士

粉末冶金概論

定価 1800 円

検印省略

NDC 566.8

© 1984

昭和59年3月20日 初版1刷発行

著 者 庄 司 啓 一 郎
永 井 宏
秋 山 敏 彦

発 行 者 南 條 正 男
東京都文京区小日向4丁目6番19号

印 刷 者 大 久 保 絢 史
東京都新宿区市ヶ谷本村町27

東京都文京区小日向4丁目6番19号
発行所 電話 東京947局2511番(代表)
郵便番号112 振替 東京1-57035 番

共立出版株式会社

印刷・新日本印刷 製本・金峰製本 Printed in Japan

ISBN 4-320-09105-1

社団法人
自然科学書協会



まえがき

今世紀前半に W フィラメント，超硬合金，含油軸受などの有用な粉末冶金製品が出現し，注目されたが，今世紀の後半にはいって，多くの基礎研究と技術開発による粉末冶金の発展はめざましく，一段と注目されるようになった。最近では新材料開発の最も有力な方法の一つとして，粉末冶金への関心が高まっている。

本書の第1章は緒論で，第2章から第5章までは基礎事項と理論の解説である。第6章以下は各論であるが，基礎との関連，発展の動向も示すことを試みた。また，全般にわかりやすく，簡潔な記述を心掛けた。本書が教科書，粉末冶金に関心をもたれる方々の手引き書として役立てば幸いである。

執筆にあたり，内外の文献を参考にしたが，粉体粉末冶金協会誌，粉体および粉末冶金，同協会編集の刊行物に負うところが多かったことを付記して，感謝のしるしとしたい。

終わりに，引用文献の著者の方々，また，共立出版(株)の植山光陽氏，野村みさおさんはじめ，お世話になった方々にお礼申し上げます。

昭和 59 年 2 月

著 者

目 次

第1章 緒 論

1.1 粉末冶金の歴史	1
1.2 粉末冶金の特徴	3

第2章 粉末の製造

2.1 酸化物の還元	6
2.2 水溶液からの還元	9
2.3 気相の熱分解	10
2.4 電 解	10
2.5 粉 碎	12
2.6 噴 霧	14
参考文献	17

第3章 粒度分布, 平均粒子径の測定

3.1 粉末の粒度	18
3.2 粒度分布式	19
3.3 粒度分布の測定	21
3.4 比表面積, 平均粒子径の測定	26
参考文献	29

第4章 圧縮成形

4.1 金型への充てん	30
4.2 金型成形法	32
4.3 圧粉体に関する事項	35

iv 目 次

4.4 特殊成形法	38
参考文献	40

第5章 焼 結

5.1 表面の曲率による蒸気圧と空孔濃度の変化	41
5.2 焼結現象の駆動力	43
5.3 粉末粒子の接合機構	44
5.4 固相焼結の緻密化過程	46
5.5 液相焼結	48
5.6 焼結ふん囲気と焼結炉	51
参考文献	54

第6章 高融点金属, 管球材料, 焼結接点材料

6.1 高融点金属の性質と用途	56
6.2 管球材料	59
6.3 焼結電気接点材料	63
参考文献	64

第7章 焼結超硬材料

7.1 超硬合金の製造法	67
7.2 WC-Co 合金の組織, 性質, 用途	68
7.3 WC-TiC-TaC-Co 合金の組織, 性質, 用途	72
7.4 サーメット工具	75
7.5 Al_2O_3 系, 窒化物系, ダイヤモンド工具	78
参考文献	80

第8章 鉄系焼結機械部品

8.1 製造法	82
---------------	----

8.2 C, Cu, Ni を添加した材種	84
8.3 焼結低合金鋼	87
8.4 焼結高合金鋼	88
参考文献	90

第9章 含油軸受, 焼結フィルター, Cu, Al 系焼結機械 部品, 焼結集電材料

9.1 含油軸受	91
9.2 焼結フィルター	94
9.3 Cu, Al 系焼結機械部品	96
9.4 焼結集電材料	100
参考文献	102

第10章 焼結耐熱材料

10.1 SAP, TD-Ni	104
10.2 焼結 Ti 合金	106
10.3 焼結超合金	109
10.4 セラミックス耐熱材料	113
参考文献	115

第11章 焼結磁性材料

11.1 焼結軟磁性材料	117
11.2 焼結硬磁性材料	127
参考文献	133

付 表	135
索 引	149

第1章

緒 論

1.1 粉末冶金の歴史

1909年 Coolidge がじん性 W 線の製造に成功し、これが近代粉末冶金の端緒とされている。すなわち、W 焼結体を再結晶温度以下で加工することによって繊維状組織とし、じん性を与え、これを線引きして W フィラメントを得た。この方法は現在でもフィラメント製造法の基本であり、粉末冶金法の有用性を示す好例である。

W 線の線引き用ダイスとして WC の使用が着目され、最初はアーク溶解で、次いで WC 粉の焼結によってつくられたが、いずれも使用に耐えなかった。1923年 Schröter らによって Co を結合金属とする方法が見いだされ、工業化の研究ののち、20年代後半に WC-Co 超硬合金が実用された。また30年代の初めには、TiC, TaC を添加した鋼切削用超硬合金も実用されるようになった。

多孔部に潤滑油を含浸させた自己潤滑性の含油軸受は1930年ごろの自動車工業の発展時期から工業的に生産されるようになり、その後約30年間は焼結機械部品の主流であった。

1935年には加藤、武井の研究によるフェライト磁石がわが国で実用化された。フェライトは粉末冶金的手法でつくられる Fe_3O_4 を1成分とする複合酸化物焼結体で、現在では広く使用されている磁性材料であるが、このような早い時期に世界に先駆けてつくられたことは注目される。Cu-W, Ag-W のような焼結複合接点材料、焼結青銅フィルターも30年代に開発されている。

2 第1章 緒 論

1940年代前半の第二次世界大戦中主としてドイツでCu節約のためにつくられた焼結 Fe 弾帯をはじめ、Fe 系焼結機械部品の研究と製造が活発に行われたことは、のちの Fe 系焼結機械部品発展の推進力となった。1946年 Irmann が発表した微細な Al_2O_3 粒子が Al 中に分散した SAP と名づけられた合金は溶製法による Al 合金より耐熱性はるかにすぐれ、分散型合金の端緒となった。40年代の終りに理論関係で注目されるものとして、Kuczynski と Neel の理論がある。前者は焼結現象の定量的取扱いに関するもので、焼結機構を推定する方法を与えた。後者はフェライトの自発磁気に関するもので、フェライトの発展に寄与した。

1950年代から現在までの粉末冶金の発展はいちじるしいので、重要な分野について発展の歴史を述べることにする。1950年代に焼結耐熱材料、とくに TiC 基のものについて多くの研究が行われたが、じん性不足のため実用されなかった。50年代の終りに、Humenik によって Mo の添加によりじん性が向上することが見いだされ、以後 TiC-Ni-Mo 系のものがサーメット工具として発展した。WC 基の超硬合金に関しては、50年代、60年代に Rautala らによる状態図の研究をはじめとして組織と強度についての多くの研究により、安定した品質のものがつくられるようになった。70年代では熱間等方圧縮 (HIP)、TiC、TiN などのコーティングが製造工程にとり入れられ、特性が大幅に向上した。また Al_2O_3 系焼結工具も実用され、超硬合金をはじめとする焼結工具材料の使用量の増加率は他の工具材料の場合より大きくなった。最近では、窒化物系焼結工具のような新材種が開発されている。

焼結機械部品の分野では、1960年ごろから Fe 系のものの使用量が増加して主流となった。Fe 系では、密度 $6.2 \sim 6.6 \text{ g/cm}^3$ 程度のものは製造が容易で、普通鉄程度強度の強さを有するので、機械部品の焼結化は普通鑄鉄部品、とくに形状が複雑で切削加工が困難なものからはじめられ、製造コストの低下に貢献した。60年代終りから70年代のはじめにかけて噴霧 Fe 粉の普及、Fe 粉全般の品質の向上により、密度 $6.6 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ のものも一段圧縮、焼結で得られるようになったので、球状黒鉛鑄鉄、可鍛鑄鉄、炭素鋼などの部品の焼結化が

拡大した。低合金鋼部品の焼結化には、噴霧低合金鋼粉を使用し、焼結鍛造の適用が最も有望とされたが、まだ普及するに至っていない状態で、検討がつづけられている。高合金鋼の焼結化についても特殊な成形法、溶浸法の適用その他によって開発が試みられているが、実用化の例として注目されるのは、自動車エンジンのバルブシートで、わが国ではほとんどが焼結化された。

フェライトの起源についてはさきに述べたが、1950年代にはエレクトロニックスの発展にともない、フェライトが脚光を浴び、生産量の増加がいちじるしくなった。ソフトフェライト（焼結酸化物磁心材料）としては、MnZn系、NiZn系をはじめ、マイクロ波用のMnMg系、ガーネット型のものなどが開発され、特性の向上に寄与する多くの基礎的研究が行われた。ハードフェライト（焼結酸化物磁石材料）としては、1952年 Philips 社で開発されたマグネトブランバイト型フェライトであるBaフェライト、Srフェライトが現在でも磁石材料の主流の一つとなっている。1966年希土類金属とCoとの金属間化合物がすぐれた磁石となることが見いだされた。希土類Co磁石の製造工程には粉末冶金的手法が活用され、非常に強力な磁石材料が得られ、今後の発展が期待されている。

以上、生産額の多い三つの分野における発展の概略について述べたが、その他の分野でも多くのすぐれた開発がみられる。最近、材料に高度の特性が要求されることがますます多くなってきたが、粉末冶金はこれにこたえる有力な方法である。

1.2 粉末冶金の特徴

粉末冶金がどのような材料を得るのに適用されるかを述べ、粉末冶金の特徴を明らかにする。

1.2.1 高融点金属

近年アーク溶解法、エレクトロン・ビーム溶解法などが進歩して溶解は可能となったが、溶解法によるものは結晶粒が粗大で、加工性が粉末冶金法によるものより劣っている。W線の製造は代表的な例である。

4 第1章 緒 論

1.2.2 熔融状態で溶け合わないもの、金属と非金属との複合材料

前者の例としては、W-Cu、W-Ag 接点材料がある。これらは溶解法でつくることができないので、混合粉末圧粉体を焼結すると、Cu、Ag の液相と W とのぬれがよいので、緻密な焼結体が得られる。金属と非金属との複合材料の例としては、Cu 粉と黒鉛粉による金属黒鉛刷子、分散強化型合金といわれる微細な酸化物粒子が分散して存在する耐クリープ性合金、クラッチやブレーキに使用する焼結摩擦材料などがある。サーメットも金属とセラミックスとの複合材料で、超硬合金も本質的には同様である。

1.2.3 多孔質材

含油軸受、焼結金属フィルターが代表的なものである。焼結多孔質材の用途にはほかに冷却、熱交換器用、粉体輸送など幅広い用途があり、また多孔質部に電子放射性物質を含有させた電極、水銀を含浸させたスイッチ、触媒担体のような利用法もある。

1.2.4 最終形状のもの、あるいはこれに近い形状のもの

ギア、カムのような機械部品は普通鑄鍛造法でつくり、切削加工で最終形状にする。粉末冶金法によれば最終形状のものが直接得られる。このことは、自動車部品のように大量生産の場合は有利である。また Ti 合金、超合金では通常の鑄鍛造法によると歩留りが悪いので、粉末冶金法によって最終形状に近いものを得るのが有利である。

1.2.5 均一微細な組織のもの

合金元素が多く、溶製法では偏析を生じやすい材料の場合、偏析の少ない噴霧粉を使用し、特殊な成形法を適用すると、均一微細な組織となり、特性が向上する。また急冷法により、粉末中の元素の固溶度を平衡状態より多くし、すぐれた材料が得られている。たとえば、Co を添加した Al-Zn-Mg 系急冷粉を使用し、高温押出し材をつくると、組織が均一微細で、強さがすぐれるとともに、耐応力腐食割れ性が大きくなる。

以上、いくつかの場合をとりあげたが、最後に粉末冶金的手法について補足する。

フェライトは酸化物焼結体であるが、一般の窯業製品と異なるのは、粉末冶金的手法、すなわち、高度に成分、粒度が調整された原料粉を使用し、精密に調節された条件で成形、焼結される点である。最近注目されているサイアロン、 Si_3N_4 、 SiC などの構造用セラミックスの製造にも粉末冶金的手法が必要である。粉末冶金法では製品の寸法、形状に制約があるとされていたが、等方圧縮その他の成形法の進歩により、制約も少なくなり、粉末冶金法が適用される範囲の拡大が期待される。

第2章

粉末の製造

粉末冶金用原料粉の製造法の分類と、各方法による主要粉末を表 2.1 に示す。これらのうち、生産量の多い代表的なものに重点をおいて製造法を述べる。得られる粉末の特性は第 4 章でとりあげるが、本章でも各粉末の特徴について簡単にふれる。

表 2.1 製造法の分類と適用例

(1) 化学的方法		
(a)	酸化物の還元	W, Mo, Fe, Ni, Co 粉
(b)	水溶液からの還元	複合粉, Cu, Ni 粉
(c)	気相の熱分解	Fe, Ni 粉
(d)	電 解	Cu, Ag, Fe, Ta, U 粉
(2) 機械的・物理的方法		
(a)	粉 碎	炭化物のような硬質粉
(b)	噴 霧	金属・合金粉一般

2.1 酸化物の還元

金属の酸化物を H_2 、その他の還元性ガス、あるいは C によって、酸化物および得られる金属粉の融点以下の温度で還元する。

2.1.1 W 粉

鉨石には鉄マンガン重石、 $(Fe \cdot Mn)WO_4$ と灰重石、 $CaWO_4$ がある。製造工程を図 2.1 に示す。パラタングステン酸アンモンから W 粉までの工程が、W 粉の用途によって異なる。管球用の場合は、 W_4O_{11} (blue oxide) の段階でドープ処理をする。この処理では、 K_2SiO_4 、 KCl 、 $AlCl_3$ などを水溶液として合

計量で0.5~1%程度添加して、よく混合し、乾燥させたのち還元する。ドーパ剤は還元中に SiO_2 , K_2O , Al_2O_3 となり、還元後のフッ酸洗浄処理をしたもの

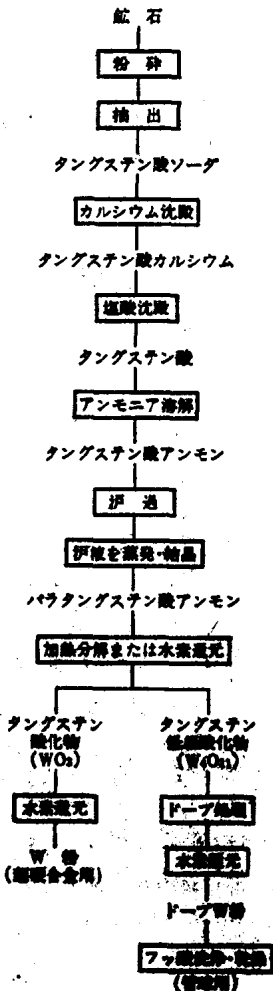


図 2.1 W粉の製造工程

還元用の水素中に存在する酸素は、Pd 触媒によって水蒸気に変えて脱水するのが普通である。

には0.01~0.03%程度残存している。 W_2O_{11} から W までの還元工程に関しては、一段還元法と二段還元法とがある。前者では730~850°CでW粉とし、後者では550~600°Cでいったん WO_2 (brown oxide) とし、つぎに650~800°CでW粉とする。後者の方法のほうが平均粒子径が小で、粒度の均一なものが得られる。一般に還元温度が高いほど、還元時間が長いほど、水素中の水分が多いほど、また、水素流量が小であるほど、得られるW粉は粗くなる。水素中の水分の影響についてはつぎのように説明されている¹⁾。

水素中の H_2O は還元されたW粒子の表面に衝突して WO_2 を生じ、この酸化物は蒸発し、これがふたたび水素で還元されてW蒸気になる。大きいW粒子は小さいW粒子より平衡蒸気圧が低いので*、生じたW蒸気は大きいW粒子上に凝縮して粒子が成長する。Wが小さい粒子から大きい粒子へ移る速さは、水素中の H_2O が多いほど速い。このように小粒子の消滅、大粒子の成長が起こるので平均粒子径は大きくなり、温度とふん囲気に応じた大きさに達する。

* 第5章、式(5.3)参照。

8 第2章 粉末の製造

超硬合金用 W 粉の場合ではドーブ処理を行わないので簡単になる。また W 粉の純度も管球用の場合より低くてよいので、鉍石からパラタングステン酸アンモンまでの製造工程もやや簡略化されることがある。

2.1.2 Mo, Ni, Co 粉

Mo 粉の製造に使用される鉍石は輝水鉛鉍, MoS_2 がほとんどである。これを焙焼して MoO_3 とし, W の場合とほぼ同様な方法でパラモリブデン酸アンモンとする。これを空気を断って焼成するか, $500\sim 550^\circ\text{C}$ で水素還元して MoO_2 とする。つぎに $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ で水素還元により Mo 粉を得る。

Ni 粉は, たとえば硫酸ニッケル水溶液に炭酸ソーダを反応させて炭酸ニッケルの沈殿をつくり, 洗浄, 乾燥したのち, 焙焼して酸化ニッケルとし, これを $500\sim 900^\circ\text{C}$ で水素還元して得ることができる。

Co 粉も Ni 粉と同様にして酸化物を還元して得ることができる。出発原料としてシュウ酸コバルト, 硝酸コバルトも使用される。

2.1.3 Fe 粉

高品位の磁鉄鉍を還元してつくられるヘガネス社の還元 Fe 粉は古くから著名で, 現在も世界の Fe 粉生産量の 50% 以上を占めている。

製造法の要点^{*)}は, 磁選した鉄鉍石粉とコークスおよび石灰石の混合粉を SiC 製の容器に入れ, 台車に置き, トンネル炉内を移動させる。還元温度は $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ である。炉から出た容器を室温まで冷却したのち, 内容物を取り出し, 粗粉碎して残留コークスを分離し, つぎに微粉碎して磁選で純度を上げ, 仕上げ還元したのち, 軽く粉碎して分級し, 用途に応じ各粒度のものを混合する。図 2.2 にこの還元 Fe 粉の断面を示す。形状は不規則で, 多孔質である。

わが国で製造されている還元 Fe 粉としては, 鋼材圧延時に生ずるミルスケールを還元したもの, 高純度の硫化鉄鉍を脱硫, 酸化焙焼した酸化 Fe 原料を還元したものなどがある。

一般に還元 Fe 粉は形状が不規則で成形性^{*}はすぐれているが, 後述する噴霧 Fe 粉に比べて不純物が多く, また多孔質であるため種々の改良が行われている。

* §4.3.2 参照。

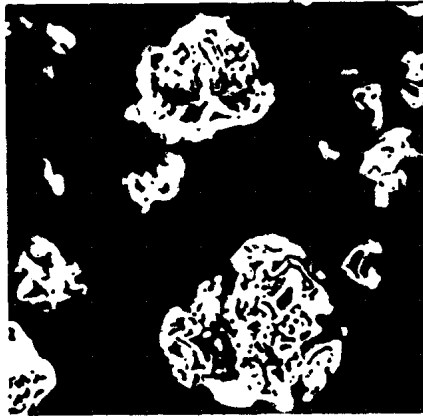


図 2.2 鉱石還元 Fe 粉 (×200)

るが、圧縮性は劣っている。

2.2 水溶液からの還元

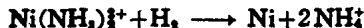
[2.2.1 金属による電気化学的置換

たとえば、硫酸銅水溶液に Zn を入れると、Zn が溶けて、Cu が析出する。すなわち、イオン化傾向の差を利用して粉末状の金属析出物を得ることができる。一例として、黒鉛粉と Zn 粉の混合物に硫酸銅水溶液を添加すると、Cu が黒鉛粉末上に析出して、Cu めっきされた黒鉛粉が得られる。同様な方法で Cu あるいは Ag めっきされた W 粉など各種の複合粉末が得られる³⁾。

2.2.2 高压水素による還元

Ni, Co, Cu などの硫酸塩水溶液にアンモニアを加え、金属アミンとし、オートクレープで水素還元すると金属が析出する。

たとえば、Ni の場合の還元反応はつぎのとおりである。



反応温度は約 200°C、水素ガスの圧力は約 30 気圧である。この反応を進行させるためには触媒が必要で、少量のキノン類が添加される。還元された金属が粉末状に析出するためには、析出のシードとして、金属粉を添加しておく必

要がある。シードとして黒鉛、ダイヤモンド、炭化物などの粉末を使用すれば各種の複合粉末を得ることができる⁴⁾。還元条件を調節して得られる高純度で成形性のよいCu粉、Ni粉を直接圧延して板とすることも可能である。

2.3 気相の熱分解

金属カーボニールを熱分解する方法が主となっている。カーボニールをつくるすべての金属に適用しうるが、実際に製造されているのはFe粉とNi粉である。この方法による粉末は球形で、断面は同心円状の層状組織を示す。

2.3.1 Fe 粉

オートクレーブ中で硫化鉄と150~200気圧のCOを200~220°Cで反応させてFeカーボニールとする。



この反応は可逆的で、進行方向は圧力によって変わる。冷却したものは無色の液体である。つぎにこれを分解塔に入れ、気化させ、200~250°Cで熱分解させる。この場合分解塔の壁を比較的低温にして、熱い不活性ガスを送り、空間で熱分解させるようにする。得られる粉末中にはCがあるので、水素中で加熱して脱炭する。カーボニールFe粉は高純度の球形微粉で、電磁気材料用の用途が主である。

2.3.2 Ni 粉

Ni 40%, Cu 40%, S 15~17%の粗Niマットを粉碎、焙焼後、Cuを抽出分離して酸化Niとし、水性ガスで還元したNiが原料である。カーボニールFe粉の場合と同様にしてカーボニールNi, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ とし、180~250°Cで熱分解する。高純度の球形微粉で、電磁気材料用のほか、超硬材料、焼結機械部品への添加用として使用されている。

2.4 電 解

大別すると、水溶液と熔融塩の電解がある。水溶液の電解にはつぎの2方法がある⁵⁾。