



粉 末 冶 金 と 40 年

40 years' study on powder metallurgy

原 善四郎*

Zenshiro HARA

私は1942年4月に東京帝国大学第二工学部冶金学科に入学し、翌年12月から放射線工学講座志村繁隆教授のもとで粉末冶金の勉強をはじめた。第二工学部から生産技術研究所にかけてまさに40年間にわたって勉強させていただいたことになる。ここに、この間の公私にわたる諸氏のご鞭達に感謝しつつ、粉末冶金に関する私の研究のあらましを報告する。

1. 粉末冶金法の概略とその特長

従来の冶金技術では、鉱石を製錬して得られる金属は一般に熔融金属である。その加工法は、熔融金属を所求製品の形状に casting して多少の研削・切削加工を加えて製品に仕上げる casting 法、および casting 法で製作した鋳塊を鍛造ないし圧延し、さらに切削加工で所求製品の形状・寸法に仕上げる鍛造法のふたつが主流をなしていた。これに対し、粉末冶金法では鉱石を製錬して金属粉をつくり、それを出発原料として所求製品を製造する。その方法として、普通には、金属粉を金型に充填して圧力を加え成形した圧粉体をつくり、その圧粉体を加熱して金属粒子を結合させることによって所求の形状・寸法および機械的・物理的性質をもつ製品を得る。加熱工程を焼結と呼び、製品を焼結体、焼結製品などと呼ぶ。

粉末冶金法が在来の金属加工法よりも優れている特長は、1. 加工屑が発生せず材料歩留りが高い、2. 加熱温度が当該金属の融点以下であるため省エネルギーである、3. 所要設備が簡単、小規模で、生産性も高い、4. 製品の純度が高く、材質が均一である、などを挙げることができる。

粉末冶金の歴史は、紀元前4000年の銅冶金のはじまりや、紀元前1500年の鉄製錬のはじまりの時期にさかのぼる。融点1083°Cの銅は自然銅として採集されても溶融はできなかった。融点1526°Cの鉄は、当時の製錬法では半熔融スラグの中に鉄粒が分散した状態で得られるに過ぎなかった。古代人はそれらの銅粒や鉄粒をるつぽの中で加熱、焼結させ、焼結体を鍛造して器物を製作したものと考えられる。つまり人類最初の冶金法は粉末冶金法だったのである。人類がふいごを使って銅や鉄を塊状からさらに熔融状で得るようになって粉末冶金法は忘れ去ら

れたが、1820年代に白金(融点1763°C)の製錬法が研究されたとき、イギリスのウオランストン、ロシアのソボレフスキが白金粉を原料とし、今日の粉末冶金法に相当する方法でメダルや貨幣を製造した。白金も酸素利用送風で溶融できるようになり、再び粉末冶金法はとどめるが、エジソンの白熱電球の発明で高温に耐えるフィラメントが必要になったとき、タングステン(融点3380°C)の粉末をフィラメントに加工する方法をアメリカのクーリッジが発明した(1909年)。これによって近代的粉末冶金法が誕生し、今日でもモリブデン、タンタルなどの高融点金属材料は粉末冶金法で製造されている。続いて、金属粒子と黒鉛粒子、あるいは金属粒子と気孔を組み合わせた新材料(今日の言葉でいえば複合材料)の開発が競って行われ、銅・黒鉛集電刷子や多孔軸受などの新製品が現れた。中でもダイヤモンドに次ぐ硬質物質である炭化タングステンを金属コバルトで結合した炭化物工具(ドイツ、クルップ社の発明、1927年)は、自然界に存在しない物質を人工合成する道を開いたといえることができる。モリブデン、ニッケルなどの高純度真空管材料も粉末冶金法で生産されるようになり、第2次大戦の時代に入ったが、太平洋戦争直前の時期に、アメリカでは自動車用給油ポンプを、ドイツでは砲弾用導帯をそれぞれ焼結鉄でつくるようになった。これは粉末冶金法が一般機械部品の生産にも利用されるようになったことを意味するもので、粉末冶金の歴史における画期的なできごとであった。私が粉末冶金の勉強をはじめたのはこの時代であった。

戦前の日本は、タングステン・フィラメントや炭化物工具の製造技術を直ちに導入し、その技術水準はアメリカ、ドイツに追いついた。

粉末冶金法の発展にくらべて粉末冶金の科学の歩みは遅く、1920年代から金属粉の焼結に関する研究が現れるが、戦前の研究はすべて焼結現象についての定性的な研

* 元東大教授

究で焼結の本質を解明する定量的な研究は皆無であった。日本では欧米の粉末冶金法に関する書物の翻訳がたちまち出版され、1940年には日本工業会の演説で本多光太郎が粉末冶金という新分野の登場を紹介し、1941年度金属学会講演会には粉末冶金の研究報告も発表されている。わが国の戦前の研究では加藤・武井の酸化物磁石の研究は世界にさきがけたものであり、また武田の WC-Co 系状態図の研究は、炭化物工具製造技術に対する基礎的研究としての重要な意義をもっていた。

2. 金属粉の製造法に関する研究

こうした粉末冶金技術と理論の展開の時期に、私は金属粉の製造に関する研究の面から粉末冶金の勉強に入っていた。1943年12月に私が所属した志村研究室が当時、東北大学岡村俊彦研究室と共同で、磁性材料として重要なカーボニル純鉄粉の製造法の研究を開始していたからである。

カーボニル鉄の製造法は、まず還元鉄と一酸化炭素を反応させて鉄カーボニル $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (常温では液体の化合物) を合成し、ついでその蒸気を不活性気体の高温噴流と衝突させて純鉄微粒子と一酸化炭素に分解する。

戦時中の東北大金属材料研究所の車庫に急設された鉄カーボニル合成装置は、熱濃硫酸に蟻酸を滴下して一酸化炭素を発生させ、それを圧縮機で200気圧に昇圧し、反応塔内の還元鉄に反応させる方式であった。高压管の接続部や弁からのガス洩れ、猛毒の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の取扱いなど危険な作業もあった。しかし本多光太郎の直弟子である岡村教授の陣頭指揮のもとで先端技術の開発に従事できたことは幸せであった。この研究で鉄カーボニルの合成と分解についてかなりの知見を集積し、東京にも新装置の増設を計画中に敗戦となった。

戦後、第二工学部講師となった私は研究題目として金属粉の製造を選んだ。これが粉末冶金の発展のひとつの要点だと考えたからである。

まず、金属塩の水溶液から電解ないし還元剤による還元で金属粉が生成する現象に着目し、金属塩濃度を大幅に変えることにより、どんな形状の金属粉が生成するかを調べることにした。これは当時有名だった中谷宇吉郎の雪の研究で、大気中の水蒸気濃度と温度が雪の結晶の形態に大きな影響を与えるという結果を得ていたことにヒントを受けた。

その結果、硫酸鉄水溶液の電解においても硫酸鉄の濃度を薄くすると電極に鉄粉が析出するから、従来の電解鉄粉製造法のように電着鉄を機械的方法で粉碎する必要はなくなることを知った。

硫酸銅水溶液ぶどう糖で還元する場合も、液中の銅濃度を極端に薄くすると針状微結晶の銅粒が生成することを発見した。後にこの問題については阿部照衛助手(現

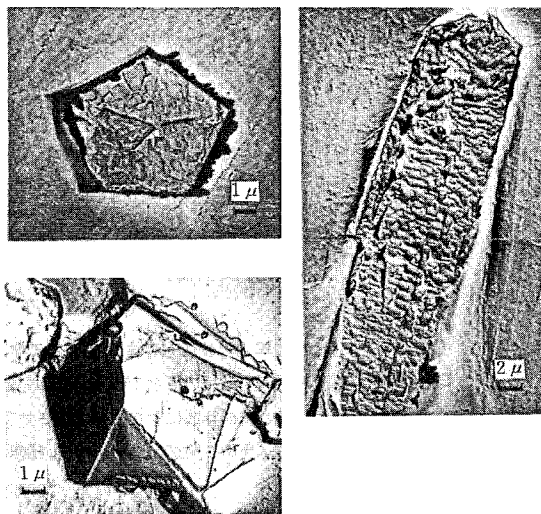


図1 針状銅結晶とその断面

在宮城工業高等専門学校教授)が、この針状結晶の断面が5角形であり、それは結晶主長の機構に双晶が関与するためであることを解明した(図1)。

つづいて鉄粉製造法として、当時石油化学工業で実用されていた流動床法を鉄鉱石の気体還元に応用することを着想した。その実験に着手したのは1957年であった。このころ外国で鉄鉱石の流動還元の研究が始まったという情報を得て着想に自信を得たのである。研究としては磁鉄鉱や赤鉄鉱の粉末を水素中で流動還元するさいの還元特性を調べることにした。その結果、磁鉄鉱では、還元が鉱石粒子の外周から殻状に進行することを仮定したマッキーンワンの反応速度式が成立するのに対し、赤鉄鉱では還元鉄の生成は時間とともに直線的に増大し、還元速度は磁鉄鉱よりも速いことを知った。また鉄鉱石の水素による流動還元では、600°C以上の温度で生成鉄粉の焼結が生じて流動状態が維持できなくなるが、鉄粉に対してコークス粉を添加すると高温でも流動状態を維持できることを見出した。流動還元法による鉄粉製造法はその後、各方面で研究され、アメリカでもわが国でも技術が完成したが、原料水素の価格の関係で現在はこの方法による鉄粉製造は中止されている。

3. 金属粉の抵抗焼結法に関する研究

金属粉製造法の研究を行いつつ、一般機械部品を粉末冶金法で製造するさいの問題点である鉄鋼粉の焼結について文献調査をしていて、鉄鋼粉を気孔の無い高密度比の状態に焼結することが極めて困難であることに気づいた。しかも焼結体の機械的強度は気孔の存在で低下する。金属粉の圧粉体を焼結する普通の粉末冶金法の代わりに、金属粉を高温のまま圧縮・成形する方法(ホット・

プレス法)を用いれば、高密度比の焼結体が得られることは戦前から判っていたが、高温における金属粉の酸化を防止する装置の設計がむづかしく、工業的装置は実現していない。こうした問題点を感じていたところ、私はコンクリート道路の溝切用ダイヤモンド工具の製造法について相談を受けた。これはダイヤモンド粒を金属素地の中に分散させ、金属素地でダイヤモンド粒の脱落を防ぎつつ、突出したダイヤモンド粒でコンクリートを切断するという工具である。その製造は粉末冶金法によるほかないが、素地金属を高密度比にするため高温で長時間焼結するとダイヤモンドが黒鉛に変態し、岩石切削能力をまったく失ってしまう。この問題を解決するにはレーネルの直接通電抵抗焼結法が良いのではないかと私は着想した。これは加圧下の金属粉に大電流を通電し、そのさいの金属粉自体の抵抗発熱を利用して焼結するという方法である。ただしレーネルの方法では金属粉を金型から電気的に絶縁するのに耐火物製円筒を使用しており、焼結のたびに円筒を破壊しなければ焼結体を取り出すことができなかった。これでは工業的な実施はできない。この点について野口雄雄技官の提案で、雲母箔を絶縁材として使用し、Ni-Cr 混合粉の抵抗焼結を試みたところ、焼結は進行し、かつ焼結体を金型から容易に取り出すことができた。そこで以後、基本的にはこの方法により、金属粉の抵抗焼結法について基礎的、応用的研究を展開した。これらは島崎俊治、坂井徹郎、明智清明各助手との共同研究である。

抵抗焼結法の研究において主として使用した実験装置は、プロセクション溶接用の抵抗溶接機を改造し、その空気圧加圧装置を大容量のものとし、かつ通電電流とその間欠的断続時間を設定・自動制御できるシーケンス制御装置を備えたものである。この装置の試作には第3部沢井教授のご指導を得た。Ni-Cr 混合粉や鉄粉を用いた実験において、金属粉の抵抗焼結は圧力 1 ton/cm² でないと試料内で均一に進行せず局部的熔融を生ずることがわかったので、加圧装置の出力を高めたのである。シーケンス制御装置は、連続通電による過熱・熔融を防止し、かつ試料内の温度分布の均一化を期して設置した。

さて、この直接通電による抵抗焼結法の問題点のひとつは、通電過程における試料の温度測定であった。1~2秒という短時間内に 1000°C 以上に昇温する試料の温度変化は、通常の熱電対では追従、測定できない。当時新開発の放射式温度計の応答時間が 0.1 秒程度であることを知り、抵抗焼結用金型壁に設けた窓から焼結中の試料表面の温度を放射式温度計で検出し、その出力をオシロスコープに記録するという方法で抵抗焼結中の試料温度を実測することができた。この実測値は、通電中の試料への電気入力に基づいて試料の昇温にあずかるものと仮定して算出した抵抗焼結中の試料温度の値とほぼ一致し

た。

上記の実験装置を用い、鉄粉の抵抗焼結を行った結果、抵抗焼結体の密度、引張り強さは通電入力とともに増大し、入力を十分に加えた抵抗焼結体の引張り強さは鑄造材と同等ないしそれ以上であることがわかった。焼結中の雰囲気水を酸素とアルゴンに代えてみたが、その影響はほとんど無く、鉄粉の通電抵抗焼結には特別の保護雰囲気を用意しないことが明らかになった。

この結果に力を得て、Al, Ti など酸化しやすい金属粉の大気中における抵抗焼結実験を行った。

Al 粉は粒子表面に電気絶縁性の酸化膜が生成しているため、入手のままの粉末は電圧をかけても電流が流れず抵抗焼結することができなかった。機械的攪拌を加えて表面酸化物を除去するか、あるいは加熱によって酸化膜中の水分を除去すると Al 粉が導電性になり、抵抗焼結が可能となることがわかった。

Ti 粉は酸化が激しくて大気中の焼結はまったく不可能と考えられていたが、実験の結果、Ti 粉の大気中の通電抵抗は可能であり、そのさいの試料中の酸素含有量の増加は焼結体の引張り強さをやや上昇させ、伸びをわずかに低下させる効果がある程度にとどまることが判明した。

このように各種金属粉について行った抵抗焼結実験の結果を総括的に第2図に示す。この図は、各種の金属粉から抵抗焼結によってどんな性質の抵抗焼結体が得られるかを示したもので、比較のために横軸は各種の金属

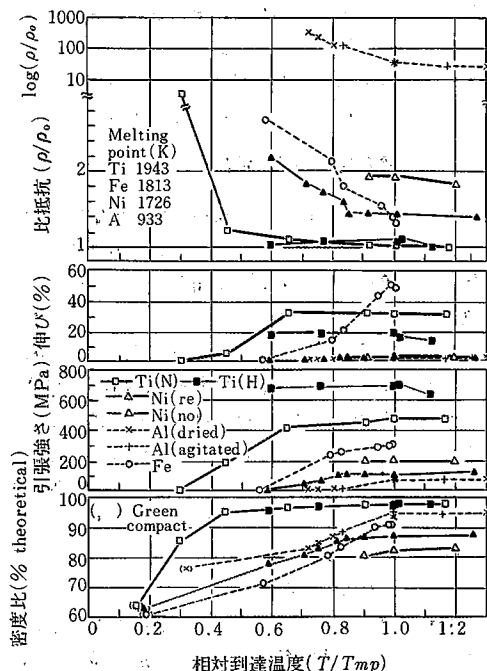


図2 各種金属粉 (Ti, Fe, Ni, Al) の抵抗焼結特性

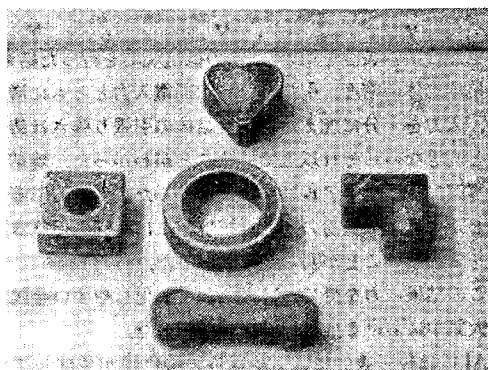


図3 複雑形状の鉄粉抵抗焼結製品

粉を抵抗焼結したときの到達温度を当該金属の融点で除した相対到達温度にとってある。この図から Ti や Al で高密度比の抵抗焼結体を得られることが判る。Ni の抵抗焼結体の密度比は低い。概して固有抵抗の高い金属が抵抗焼結に適している。Al の固有電気抵抗は低いが、Al 粉は粒子表面に酸化膜があるため、粉末としての電気抵抗は高く、抵抗焼結で高密度比の焼結体を得られる。

抵抗焼結法を各種形状の製品の製造に応用する面については坂井徹郎助手（現在東海大学工学部助教授）が担当して研応した。その一例として、抵抗焼結を順送りによりくりかえして長い棒状の抵抗焼結体をつくる研究では、くりかえしのさいの重ね合せ量を適切に選択することにより、圧延素材として使用可能の強度をもった鉄棒を作成することができた。また抵抗焼結法を複雑形状部品の製造に応用することを目指して、そのさいの問題点である絶縁材について研究を重ね、雲母箔の代わりにアート紙でも十分有効であることを見出した。第2図はその方法で作成した鉄粉からの抵抗焼結体である。

4. 複合材料の抵抗焼結法による製造

上記のように鉄粉その他の金属粉の抵抗焼結実験で得たデータを手掛りとしてコンクリート切断用ダイヤモンド工具の抵抗焼結による製造法を開発した。今日、わが国で数社がこの方法を工業的に実施している。

複合材料の中で、引張り強さおよび弾性率の高い繊維材料を軽金属で結合した繊維強化金属 (FRM) が航空・宇宙材料、高速度機械材料、車輛材料などに好適なものとして注目されている。われわれはこの材料を抵抗焼結法で作成することを着想した。繊維強化金属を製造するさい、繊維—素地金属間に脆弱な反応層が生成することが問題点のひとつであるが、抵抗焼結法でこれを防止できないかと考えたのである。

まず Al 粉中に細い鋼線を分散させた混合物を抵抗焼結したところ、繊維体積率 20%、引張り強さ 35 kg/mm² の鋼線強化アルミニウムを作成することができた。この

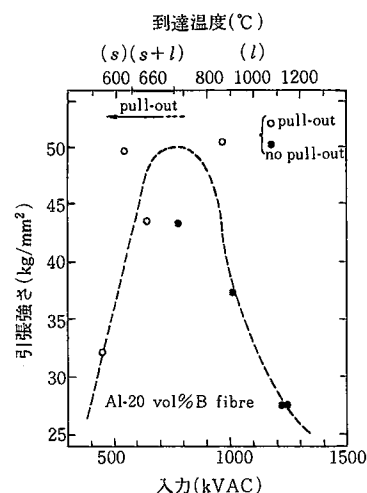


図4 B-Al 系 FRM の引張り強さと抵抗焼結入力の関係

経験にもとづいて、引張り強さ 400 kg/mm² にも及ぶボロン繊維を Al で結合した B-Al 系 FRM の抵抗焼結を試みた。得られた抵抗焼結体の引張り強さと入力との関係を第4図に示す。Al 素地が溶融しはじめるような入力するとき、最高強度（繊維体積率 20%、引張り強さ 50 kg/mm²）が得られた。そのときの引張り破面を見ると B 繊維の素地からの引抜けが若干生じている。X 線マイクロアナライザによる分析結果から、最高強度の試料では Al-B 界面に反応が生じている形跡はないが入力過大で引張り強さが低い試料では、Al-B 界面で反応が生じていることが判った。適切な入力の抵抗焼結により、機械的強度の優れた B-Al 系 FRM 製造できることが確認されたのである。

5. 金属粉焼結現象の理論的研究

さきに述べたように金属粉の焼結に関する戦前の研究は定性的な現象論的研究であったが、戦時中にソ連のフレンケル、アメリカのクチンスキによって、球形粒子対の焼結ネックの成長についてその本質を説明する定量的研究が開始された。1949 年にアメリカで開かれた「粉末冶金の物理」というシンポジウムで、焼結現象の駆動力が粒子の表面張力であるという概念が確定し、以後 1970 年ころまで球形粒子対の焼結理論とその実験による検証の研究が相次いで現れた。理論は大別すると空孔拡散説、塑性流動説に分かれる。前者では、ネック部ではその表面張力と平衡して結晶格子中の空孔濃度が高いから、拡散によりここから空孔が流出（逆に原子が流入）し、ネックが成長していくと考える。後者ではネック部の表面張力で結晶格子の塑性流動を生じてネックが生長すると考える。空孔拡散説にしても空孔の拡散経路、消滅点をどのように考えるかにより多くの説に分かれる。1970 年

ころまでには議論が定まってきて、金属粉の焼結ではネックから結晶粒界への空洞の体積拡散が主な機構であり、ガラス粉では粘性流動、NaCl のようなイオン結晶では蒸発・凝縮がそれぞれネック成長を支配することが確かになってきた。塑性流動や表面拡散は焼結初期の短時間だけネック生長を支配する。

こうして球形粒子対の焼結機構が明らかになるにつれ、粒子集合体や圧粉体の焼結機構の研究も盛んになった。戦後に金属粉圧粉体の焼結の速度論的研究に先鞭をつけたのは東北大岡村・増田の研究であった。この研究では、銅粉圧粉体の等温焼結における収縮速度の見かけの活性化エネルギーが銅の自己拡散の活性化エネルギーに一致することを見出した。アレキサンダ等は銅線をコイル状に巻き重ねて粒子の稠密集合体のモデルを作り、その焼結実験によって粒子間の粒界が気孔消滅に大きな役割を果たすことを明らかにして粒界空隙シンク説を実証した(1957 年)。コーブルは球形粒子の稠密充填モデルを用い、粒界の存在と結晶粒生長を考慮に入れ焼結速度式を導き実験値と対比した(1961 年)。イベンセンは圧粉体の焼結速度実験式を結晶欠陥の消滅速度にもとづいて解釈することを試みた(1970 年)。

このころ我国で、圧粉体の焼結速度を球形粒子対の焼結理論を直接に適用して論ずる傾向があることに疑問を感じた私は明智清明助手とともに、粒子集合体や圧粉体の焼結機構に関する研究を 1973 年ころから開始した。

最初に、電解銀粉圧粉体の等温焼結における収縮を調べたところ、中程度の圧力で成形した圧粉体では収縮量がイベンセンの焼結速度式とよく合うが、低圧力の圧粉体ではイベンセン式よりも高速で、また高圧力の圧粉体ではそれよりも低速で、それぞれ焼結が進行することを見出した。

このころドイツではエクスナ等が、球形粒子集合体の焼結で、粒子間のネック成長とともに、粒子の再配列が生ずることを見出し、その原因と収縮に及ぼす影響を論じていた。

われわれも球形金属粒子の集合体の等温焼結における収縮速度を調べ、とくに低温 ($\text{Ag}: 500 \sim 600^\circ\text{C}$) では焼結初期でネック成長が認められないうちに、粒子集合体としては収縮が生ずることを見出した。これはまさにエクスナの提唱する粒子再配列によるものと考えられ、さきの低圧力粉体の焼結速度が中程度圧力圧粉体のそれより速いこともこの粒子再配列によって合理的に説明される。

さらに、われわれは球形銀粒子の圧粉体の焼結現象について研究し、焼結初期には圧粉粒子間の接触面で、両粒子を結合する架橋部分と両粒子の結合には与らない気孔部分とから成る網目構造が生成し、その間は圧粉体の収縮はおこらず、強度も上昇しないことを見出した。

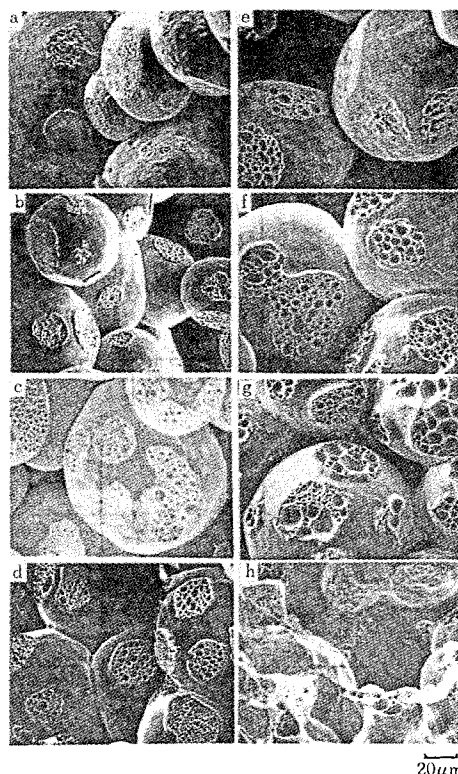


図5 銀球形粒子圧粉体の焼結過程に見られる粒子接触部の網目構造

(a: 0.1 分, b: 1 分, c: 5 分, d: 10 分, e: 30 分, f: 60 分, g: 10 時間, h: 100 時間)

圧粉体の収縮および強度の上昇は、網目構造が消滅したのちに進行するのである(図5)。

圧粉体の焼結速度式を理論的に導出する試みはクチンスキなどによって継続されているが、一方では、各種の焼結速度式がそのパラメータを適当に選ぶならすべて実験値に一致するのだから、速度式の数学モデルをいじくりまわす研究は実りが少ないという指摘もある。私もこの指摘には同感する面があり、いたずらにモデルを空想するよりも、実際の金属粉末の焼結のさいに生ずる粒子結合部の構造とその気孔消滅との関係を新しい研究手段によって解明することが今後なお必要と考える。しかしまたそれらの研究によって得られる知見にもとづいて、より本質に近いモデルを構想することも決して怠ってはならないであろう。

6. 粉末冶金技術の現況と将来(図6, 7, 8)

戦後我国の粉末冶金技術の発展を見ると、原料金属粉の製造技術の面では、電解銅粉は戦後直ちに生産が再開され、鉄粉は 1960 年代後半から還元鉄粉が国産化され、ついで噴霧鉄粉の技術導入があって 1970 年代からは輸

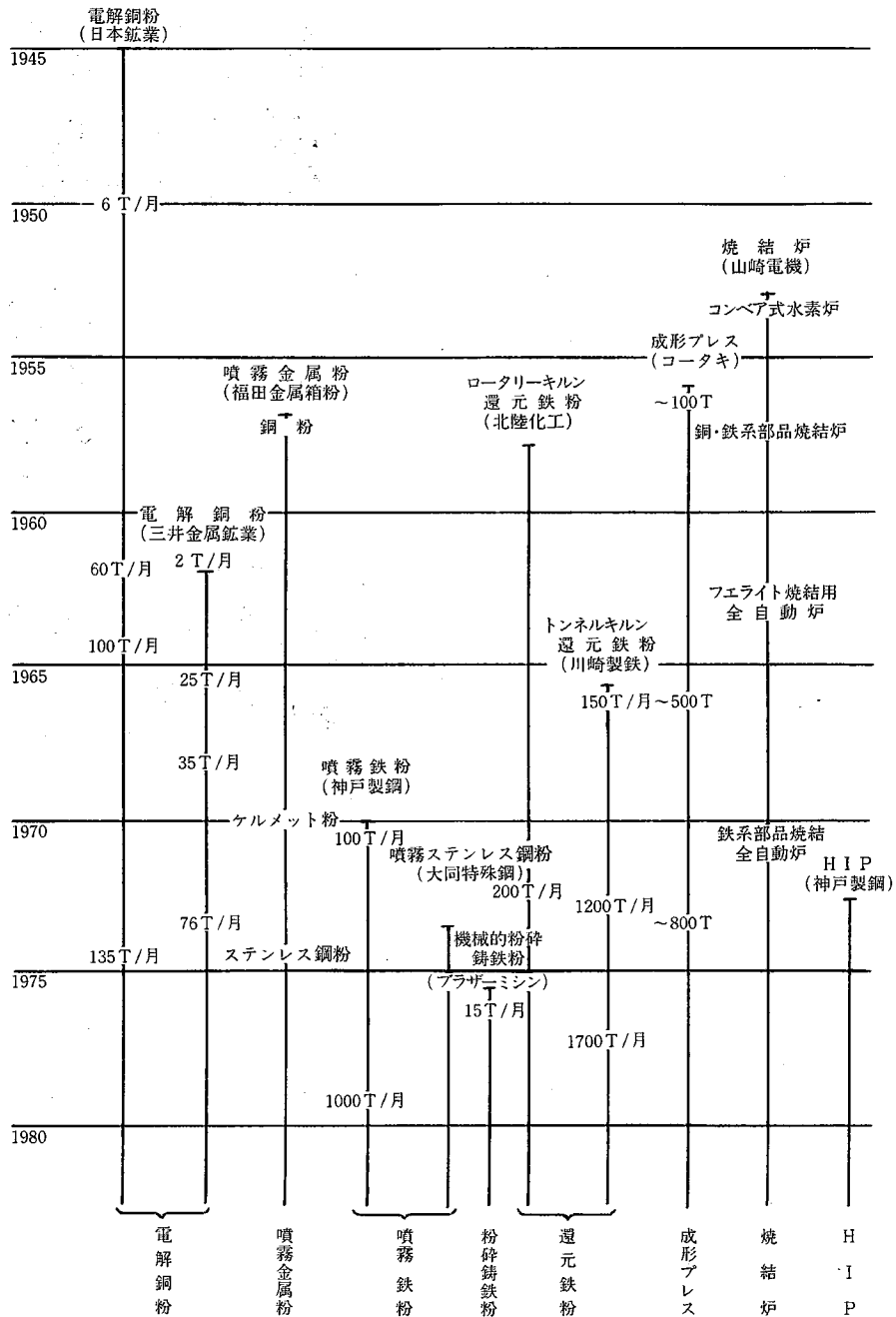


図 6 戦後日本の粉末冶金技術 (1) 金属粉・プレス・焼結炉

入鉄粉にたよる必要はなくなった。最近、第2部中川教授の提唱により鑄鉄削粉の粉末冶金への利用が開始された。われわれも同教授に協力し、鑄鉄粉の焼結のさいに見られる球状化黒鉛の生成とそれによる強度上昇の原因を解明した。鑄鉄鑄物は年間500万トンも生産されており、その削粉発生量は50万トンに及ぶと推定されるか

ら、これが粉末冶金原料に使用できれば省資源の意義はきわめて大きい。

粉末冶金による機械部品の製造の面では、戦後の早い時期から無給油軸受の生産が始まり、1950年代から電車パンタグラフのすり板や紡績機トラベラス・リングに焼結製品が効果を示し、50年代後半からは自動車部品

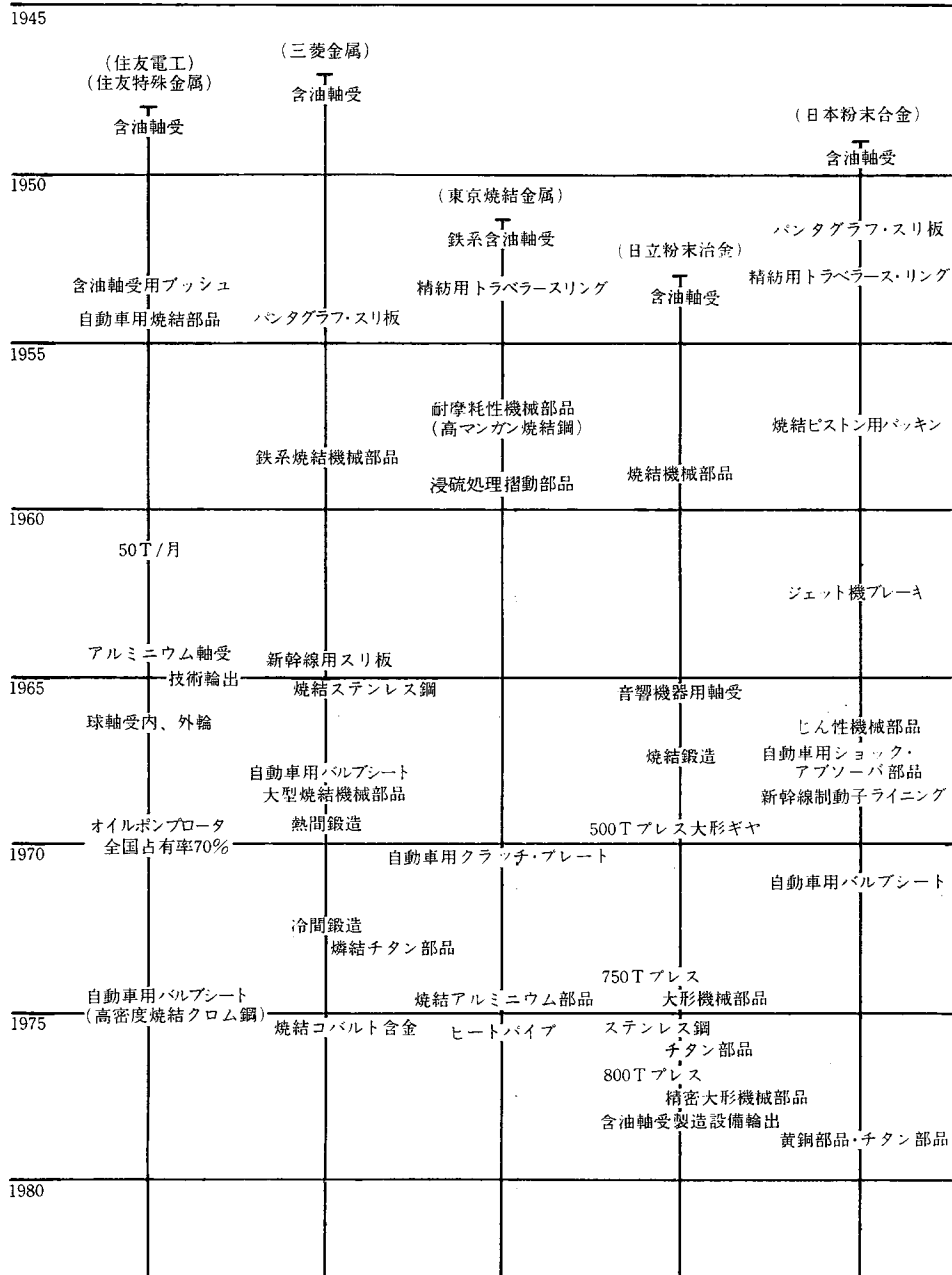


図 7 戦後日本の粉末冶金技術 (2) 焼結機械部品

への進出がはじまった。高度経済成長期に、自動車用軸受、ブッシュ、歯車、フィルタなどの粉末冶金製品の生産が飛躍的に拡大した。ガソリンの無鉛化に伴いエンジン・バルブの摩耗防止のため焼結クロム鋼が 1970 年代から実用され、新幹線用ブレーキ・ディスクなど摩擦部品では粉末冶金独自の性能が発揮されている。焼結チタン部品製造法の研究も最近各社で競って行われている。

超硬合金製造技術の面では戦後たちまち国際的水準に達し、炭化チタン系工具も実用化され、スローアウェイ・バイトやスパイク類など炭化物合金の用途が拡大したが、最近では炭化チタン、窒化チタンを超硬工具表面に被覆することにより、その切削寿命を大幅に延長する技術が著しく発展している。我国では戦前からの酸化物焼結磁石の理論および技術を背景として、戦後、硬、軟の

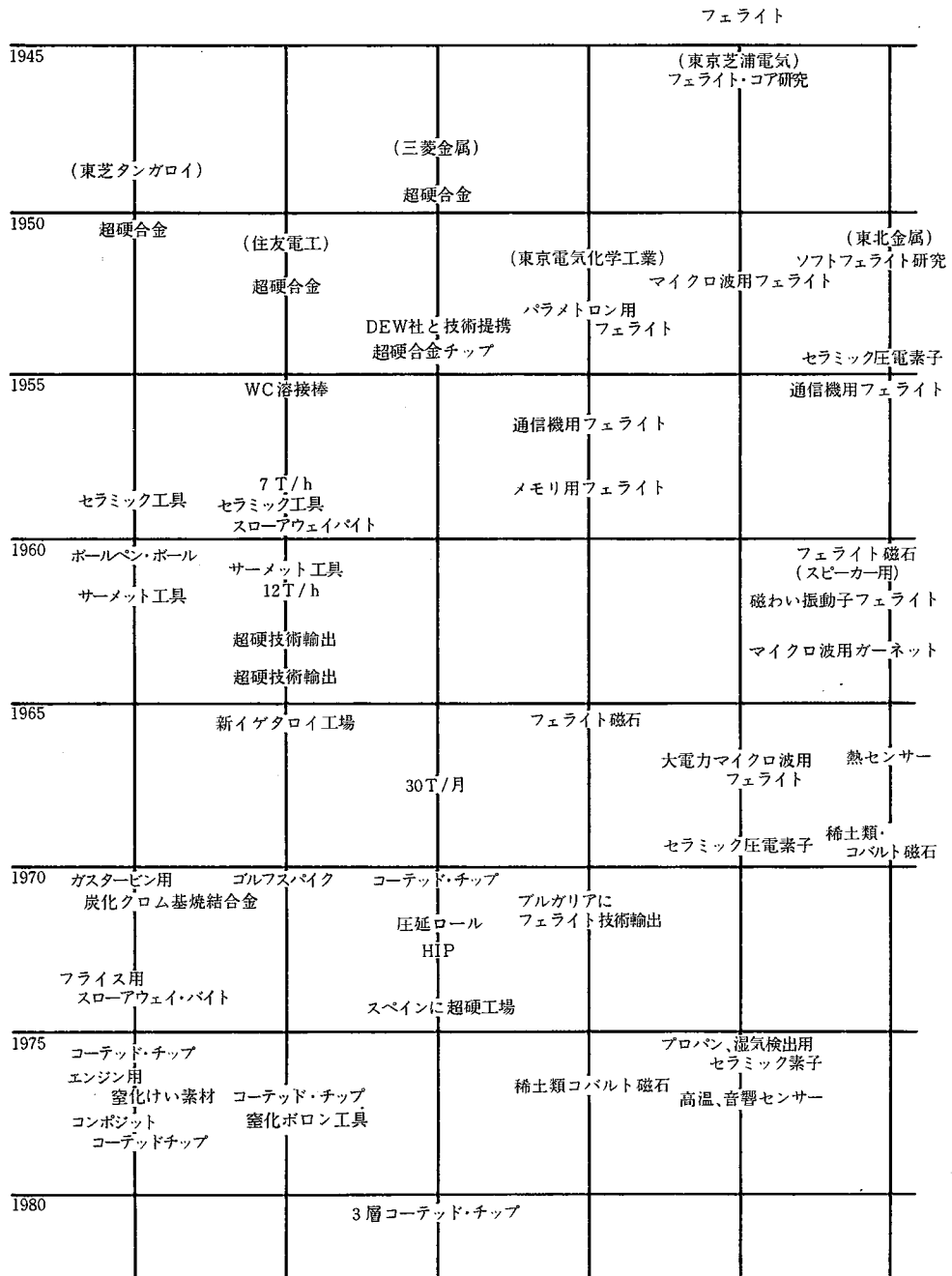


図8 戦後日本の粉末冶金技術 (3) 超硬合金・フェライト

各種磁性のフェライトが開発され、電気通信、計算機技術の発展に寄与した。最近では、各種のエネルギー変換特性をもった機能性焼結無機材料がファイン・セラミックとしてつぎつぎに登場している。中でも窒化ケイ素-ア

ルミナ系統結材料は金属と似た靱性を示し、エンジン材料として期待されている。粉末冶金技術は無機材料もふくめ、新しい物理的、化学的性質を備えた材料の製造技術として発展しつつある。(1982年8月26日受理)