

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう
プロセス技術編 第5回 粉末冶金（第44回技術セミナー）

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

粉薬、小麦粉、粉石けん、インスタントコーヒーなど、粉末は身の回りで数多く見ることができます。粉という漢字を分解すると、「米」と「分」（分ける）となり、その意味は「米を粉にする」という動作にたどりつくそうです。紀元前 3000 年頃のエジプトの遺跡からは、サドルカーン（石臼）で麦を挽いて小麦粉を作る像が発掘され（図 1）、粉は古くから馴染みのある物質でした。一方、一口に粉と言っても、そのサイズはまちまちで、おおよそ粒径 1 mm 以上のものを「粒子」と言い、それ以下のものを「粉末」と称します。そして粒径が 45 μm 以下の細かい粉末を「微粉」と称し、1 μm 以下のものを「超微粉」、ナノ (nm) の領域になると「超微粒子」と称します。従って、環境汚染を引き起こす大気中に浮遊する PM 2.5 は、粒径が 2.5 μm 以下ですから「微粉」あるいは「超微粉」ということになります。

粉を焼き固めてかたまりにすることを「焼結 (sintering)」と称し、粉が金属の場合の焼結プロセスを「粉末冶金」と称します。焼結は、溶解・鑄造にはない幾つかのメリットがあります。一点目は、ニアネットシェイプにより複雑形状に成形が可能な点です。二点目は、粉末の配合を任意に選択できることで、様々な特性の部品を作ることが可能な点です。三点目は、焼結体には微小な孔（気孔）を含むために、密度が小さく部品重量を軽くできる点です。四点目は、気孔に油を浸み込ませることで、効率の良い潤滑が可能な点です。そして五点目は、金型に充填した粉末は押し固められて製品形状になりますので、原料歩留まりが高く省原料・省エネルギーが可能な点です。以下では粉末冶金の基礎について紹介します。



図1 生活に多用される各種粉末製品とBC3,000年頃 サドルカーンで麦を挽く人の像

2. 金属粉末

焼結に用いる粉末は、様々な方法で製造されます。図2はその製法の一部を纏めたものですが、「溶解プロセス」「機械的プロセス」「化学的プロセス」の三種に大別できます。まず「溶解プロセス」は、金属・合金を一度溶解してインゴットとし、インゴットから粉末を製造するプロセスでアトマイズ法が代表的な方法です。アトマイズとは、空気やアルゴンなどの気体や水をジェット状に金属溶湯に噴射し、飛散した溶湯をチャンバー内部に急冷凝固させて粉末を製造するプロセスを称します（図3）。気体噴射の場合をガスアトマイズ、水噴射の場合を水アトマイズと言ひ、水の場合はガスに比較して冷却効果が大きく、液体状態から凝固に至る溶滴の形状変化が激しいため、製造した粉末は不規則形状になります。それに対して、



図2 金属粉末の製造方法

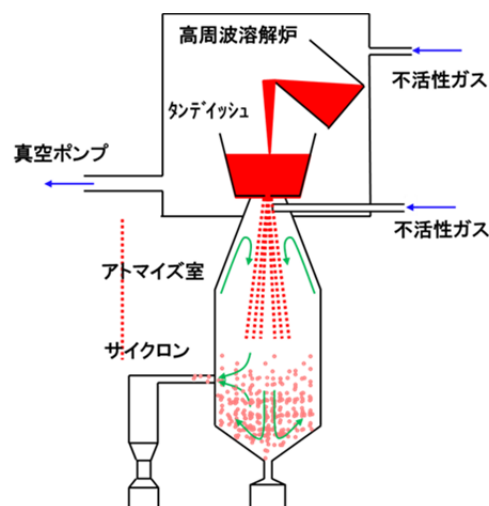


図3 ガスアトマイザー

ガスアトマイズの場合は、音速に近い噴流を吹き付け、衝撃波の効果も加わって、比較的眞球に近い形状の粉末が得られます。「機械的プロセス」は、機械的エネルギーを付与することで物質を細かく砕くプロセスで、ボールミル法が代表的です。粉末と硬質ボールを密閉容器に装入して、容器を高速で回転することで容器内の粉末と硬質ボールとの衝突を通して製造する方法で、異なる物質を混合する場合はメカニカルアロイングと称します。この方法の特徴は、粉体製造と同時に複数の種類の粉末を均一混合し、合金化や非晶質化が可能なことです。そして「化学的プロセス」は、化学反応を通して粉末を製造する手法で電解法が代表です。電解で陰極に析出させた物質を集積する方法ですが、金属イオン濃度、電流密度、液温、液組成などを制御することで形状を制御できます。また、カルボニール法ではFeやNi等の酸化物を水素還元後に、COと反応させてFeあるいはNiカルボニールを生成し、分解塔で加熱してCO濃度の低いFeやNi粉末を製造します。

焼結に適する粉末としては、金型成形時のダイとパンチで構成される凹部への粉末充填が自重により自然落下するほど有利で、「流動性」が要求されます。また、ダイとパンチのクリアランスへの粉末の漏れは、ダイへの粉末の焼付きを引き起こしますから、粉末は概ね45~100 μm サイズのものが多用されます。粉末の流動性は、通常「安息角」で評価します。安息角とは、図4の写真(a)のように粉体を積み上げたときに自発的に崩れることなく安定を保つ斜面の最大角度を呼び、粒子の大きさと粒子の角の丸みや形状により決まります。写真(b)はポリメタクリル酸メチル樹脂PMMA、俗にいうアクリル樹脂の直径5 μm の粒子ですが、安息角が大きいことが判ります。このアクリル樹脂に粒径15 nmの TiO_2 をコーティングして積み重ねたのが写真(c)ですが、安息角が低下することが判ります。この原因を簡単に考えてみます。粒径15 nmの TiO_2 は1 cm^2 あたり、だいたい 4.4×10^{11} 個存在し、粒子間に働く力はおおよそ $4 \times 10^{-10}\text{N}$ です。同様に粒径5 μm のPMMAの1 cm^2 あたりの個数は TiO_2 の十万分の一で、粒子間に働く力は千倍です。そして TiO_2 をコーティングしたPMMAは、1 cm^2 あたりの粒子数は単独のPMMAと変わらず、粒子間の付着力は TiO_2 と同じです。このデータを基に単位断面積あたりの付着力を計算すると、表1の右端の列となります。この結果から、PMMA単独より TiO_2 をコーティングしたPMMAが、付着力が1/300に低下していることが判ります。付着力の低下は粉体間の拘束を弱めますので、粉が流れやすくなります。この安息角は流動性の評価に用いられ、低いほど粉体の流動性が高いこととなります（内藤牧男著「究極の粉をつくる」日刊工業新聞社）。

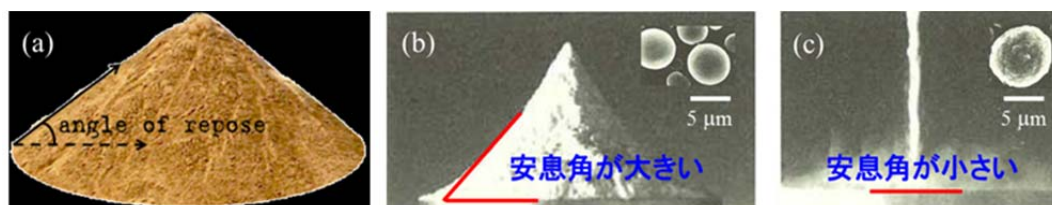


図4 安息角の定義(a)、PMMAの安息角(b)、 TiO_2 をコーティングしたPMMAの安息角(c)
（内藤牧男「究極の粉をつくる」日刊工業新聞社 より）

表1 PMMA、 TiO_2 、 TiO_2 コーティングPMMAの付着力の概算

試料	粉体層単位断面積あたりの粒子数	2粒子間付着力	単位断面積あたりの付着力
TiO_2	4.4×10^{11} 個/ cm^2	4×10^{-10} N	1.8×10^2 N/ cm^2
PMMA	4.0×10^6 個/ cm^2	1.2×10^{-7} N	4.8×10^{-1} N/ cm^2
PMMA/ TiO_2	4.0×10^6 個/ cm^2	4×10^{-10} N	1.6×10^{-3} N/ cm^2

3. 焼結時の組織形成

焼結による組織形成を説明します。図5はマクロに描いた焼結の模式図ですが、粒子接触を起点(a)とし、粒子は変形して合体します。この時粒子の接する箇所でネック(neck)と称する箇所で成長し、開口空隙(open-pore)は独立した閉じた空隙(closed-pore)へと変わっていきます(b)。その後、空隙は縮小し、緻密化が進みます(c)。そして粒界付近にある閉じた空隙は孤立しますが、同時に粒子が合体し、結晶粒を形成して焼結組織がえられます(d)。

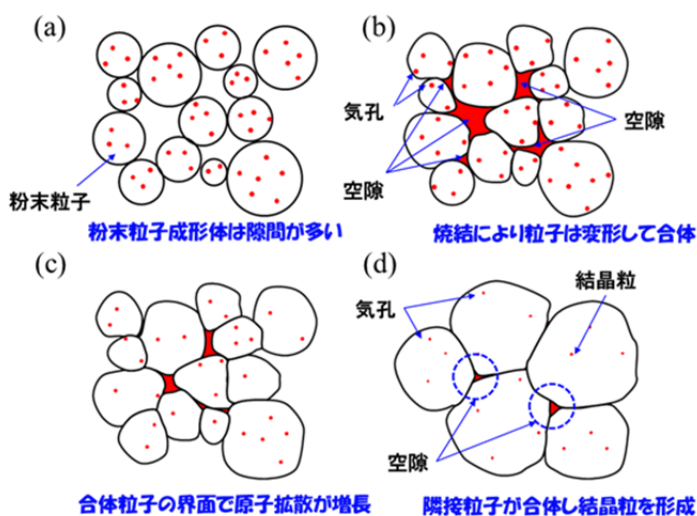


図5 焼結による組織形成のマクロ図
粒子接触(a)、ネック形成(b)、空隙縮小(c)、粒子合体による結晶粒形成

次に組織形成をミクロな視点から説明します。まず、粉末粒子同士が接触した箇所は、図6のように粒子からの物質移動がおこり、ネックを形成します。物質移動は、(a)のように内部から自由表面に拡散する「体拡散」(青波線)と、表面に沿って接合部に拡散する「表面拡散」(赤線)で進行します。その際、粉末内部の気孔も体拡散により収縮します。その後、(b)のようにネックは左右方向(緑色の矢印方向)に成長し、気孔はさらに収縮します。ネックは粒子合体により形成されますが、その機構として以下の三つが考えられます。一つ目は「蒸発・凝縮機構」で焼結初期に相当します。二つの粒子の中心間距離は不変で、この時、蒸気圧の低い負の曲率のネック部に、平衡蒸気圧の高い粒子表面から気相拡散して物質移動が起こります。二つ目は「拡散機構」で二つの粒子間の中心間距離は減少し焼結体の収縮がおこります。この時、空隙濃度の高いネック部と空隙濃度の低い粒子間で物質がネック部に移動します。三つ目は「粘性流動・可塑流動機構」で、表面張力や偏圧のような外力を駆動力とした物質移動で、外力に比例して流動がおこります。

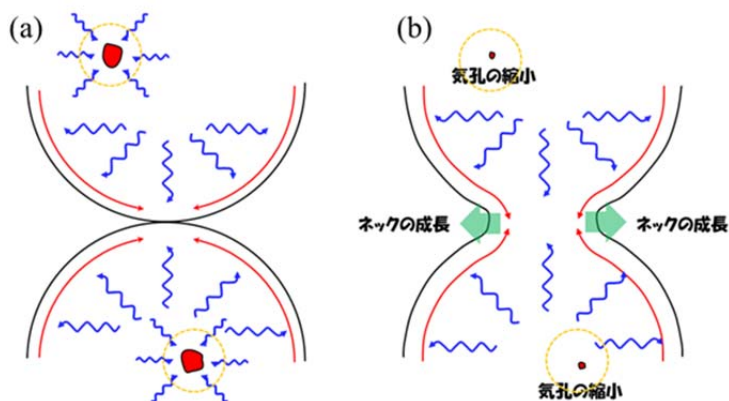


図6 焼結の組織形成過程：粒子の接触(a)、ネックの形成・成長(b)

もう一つ、焼結過程で特徴的な点は、気孔の分布形態です。図7は気孔が粒界に存在している状態から、焼結過程の進展と共に粒界から離脱する様子を模式的に示した図です。結晶粒AとBの粒界エネルギーを下げるために、気孔は粒界上に存在

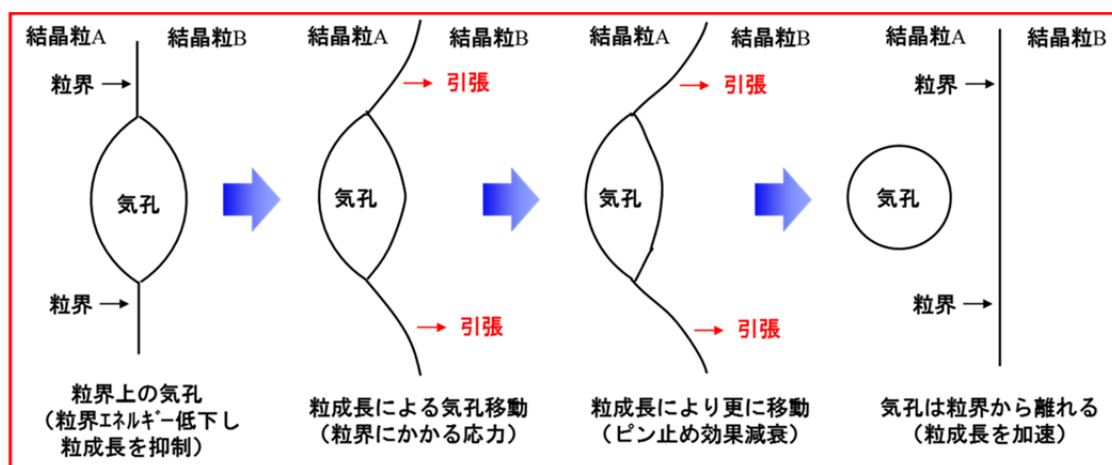


図7 焼結時の気孔組織

します。しかし、結晶粒成長（かりに結晶粒Bの成長がAより先んじるとします）が起こると、粒界から結晶粒Bの内部方向に向かって引張力が働きます。粒成長とともに引張力の大きさは増加し、粒界による気孔のピン止め力は低下します。そして最後には気孔は粒界から離脱し、ピン止めの無くなった粒界は結晶粒Bの粗大化を促進します。気孔が粒界上にある時は物質の粒界拡散（体拡散より数桁速い）により、気孔サイズは収縮しますが、上記のように粒界から離脱した気孔が収縮するには体拡散しかありませんから、マトリックス内部に気孔が残り易くなります。すなわち、緻密な焼結体を得るには、粒成長をできるだけ抑えるべく、粒界ピンニング効果のある気孔を粒界に留めることが有効です。しかし、気孔が粒界に残り続けると、焼結体は粒界破壊をおこし易くなりますから、いつまでも留まってもらっては困ります。そこで望ましい組織形成過程として、気孔は粒界ピンニング効果がギリギリのサイズまで作用するようにして粒成長を抑え、最後に粒界から離脱しても体拡散だけで気孔サイズが縮小、あるいは消滅させることです(5節で詳述します)。

4. 焼結法

焼結法には大別して、「常圧焼結法」、「加圧焼結法」、「反応焼結法」があります。「常圧焼結法」は、特定の雰囲気下で無加圧にて行う焼結ですが、一般には焼結性を上げるために焼結助剤を使用します。焼結助剤は粉末と固溶体を形成する場合と、液相や反応相などの第二相を形成する場合があります。前者の場合、置換型に固溶することで格子を歪ませ、格子欠陥が導入されることで原子拡散が助長され、焼結

性が向上します。後者の場合、粉末と助剤が反応して第二相として液相を生成し、この液相が反応経路となり物質移動を促進して緻密化します。第二相として液相ではなく固相を生成する場合は、第二相への粉末構成元素の固溶により原子拡散を助長します。二つ目の「加圧焼結法」の代表例はホットプレス法です。黒鉛製のダイとパンチを使用し、原料粉末に数十 MPa の圧力を印加して、高周波加熱下で行う焼結で、汎用的な焼結法です。特徴は、耐熱性は確保できる一方で、強度に限界のある黒鉛製治具を使用するために加圧力に制限があることです。また一軸加圧が基本ですから、複雑な形状の成型には適しません。そこで、均一に全方位から当方的に加圧する熱間等方圧加圧法（HIP: Hot Isostatic Pressing）という方法が開発されました（図 8）。数 100~2000℃の加熱下で、数 10~200 MPa の Ar 等のガスを圧力媒体に試料を等方的に加圧する方法です。ホットプレスに比べて複雑形状の製品製造に効果的ですが、製造コストが高いという難点があります。そして、「反応焼結法」とは、加熱雰囲気中で原料粉末間の反応をひきおこして成型体を得る方法で、非酸化物系の成型体に多用される焼結法です。例えば、窒化ケイ素の場合は、Si 成型体を窒素中で加熱することで、 $\text{Si} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ の反応により Si_3N_4 を生成し、同時に焼結を進行させます。特徴は、焼結促進剤を使用しないこと、気相反応を利用するために開気孔が残存し密度が低いことです。

また、最近注目されている焼結技術として、プラズマを利用する「放電プラズマ焼結法」があります。図 9 はその模式図ですが、型の中に試料を充填した容器に上下方向から加圧すると共に、ON-OFF の直流パルスを通電します。原料粉末間でおこる通電により発生する局所的に高エネルギーのジュール熱を駆動力として物質移動を促進し、短時間で焼結を可能とする技術です。「プラズマ」の命名はこう

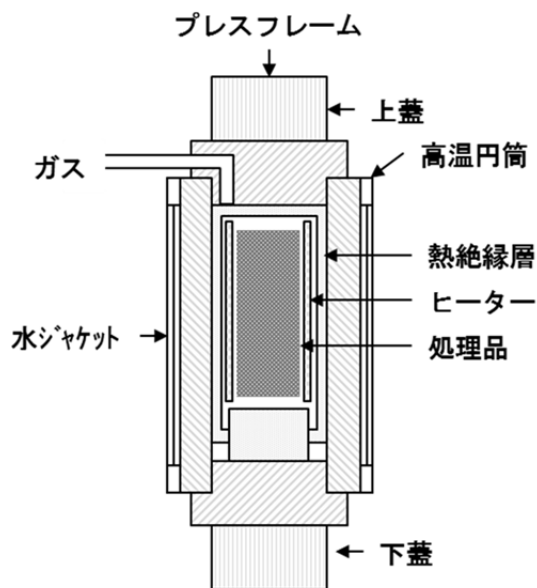


図8 HIPの構成図

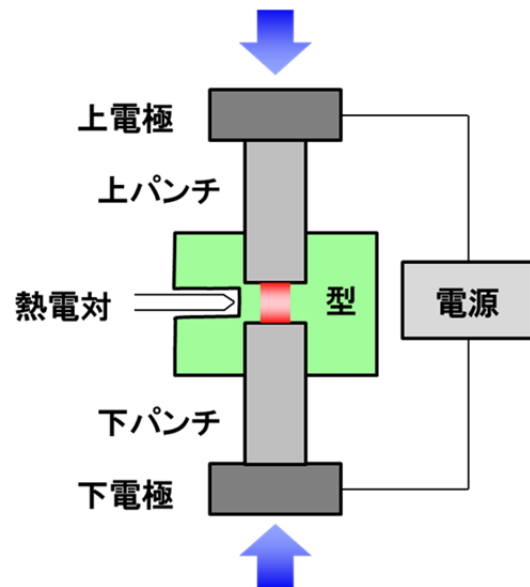


図9 放電プラズマ焼結法の概略図

した局所的な高エネルギー場を称しますが、実際にプラズマが発生しているかどうかは確認されていません。しかし、他の方法では成型できない酸化物などの非金属粒子を短時間で焼結できることから、注目を集めている技術です。

5. 粉末冶金の課題

冒頭に紹介したように粉末焼結には多くのメリットがありますが、本節では課題を紹介します。課題の一つ目は、見掛け密度が真密度よりも低いため、機械的性質が劣る点です。密度が真密度より低いのは、気孔を内包しているからです。焼結温度を高めたり、前述の HIP 処理を行うことで、気孔のサイズを縮小したり、消滅することが可能です。また焼結プロセスではこの気孔のサイズと

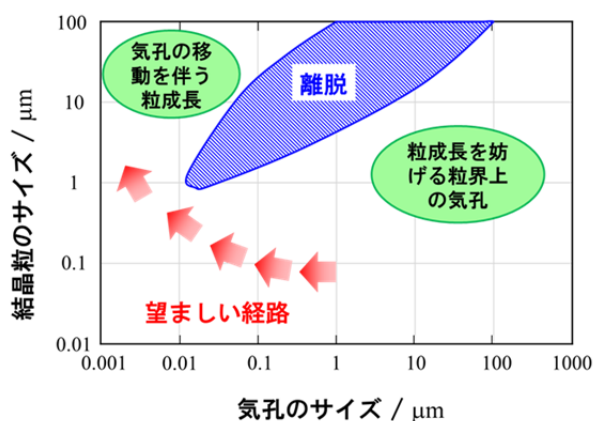


図10 結晶粒サイズと気孔サイズの関係

分布を制御することで、組織の緻密化を得ることができます。これは図7で説明したとおり、気孔による粒成長の抑制効果です。焼結に伴う粒成長を、粒界上に分布する気孔が抑制し、最後に気孔を粒界から離脱させ、体拡散により収縮させることで、機械的性質の劣化を抑えます。図10は気孔サイズと成型体の結晶粒サイズの関係を示した図です。気孔は粒成長を抑制するために粒界上に分布していますが、焼結と共に自らのサイズを小さくしながら、早期の粒成長を防いでくれます。そして体拡散による消滅が可能なサイズまで粒界に分布した後に、粒界から離脱する、図中の赤矢印の様な変化が「望ましい経路」となります。従って、このような気孔分布が起こるような焼結プログラムを作ることがポイントとなります。課題の二つ目は、粉末表面の酸化の問題です。金属表面では、金属の自由電子が内部に引き込まれるため電子の存在確率は低下し、金属中の電子が非局在化しないで不安定な準位となります。そのため金属の表面状態はエネルギー的に不安定で、酸化などの反応が起こり易くなります。一方、熱力学的には、金属の酸化は温度増加と共に反応が進行します。図11は金属酸化物生成に対する標準生成自由エネルギーの温度依存性、いわゆるエリンガムダイアグラムですが、どの金属の酸化反応も温度増加に伴い生成自由エネルギーが右肩上がりに変化しています。これは、金属は昇温と共に、より低いエネルギーで酸化物を形成することを意味します。図中の緑線の Mg や赤線の Ti は酸素との親和力が高いために酸化が起こりやすく、金属の焼結を目指していても、成型体は酸素濃度が高くなるか、酸化物を含有する可能性があります。図12はステンレス 316L の粉末焼結材の引張特性におよぼす酸素濃度依存性ですが、

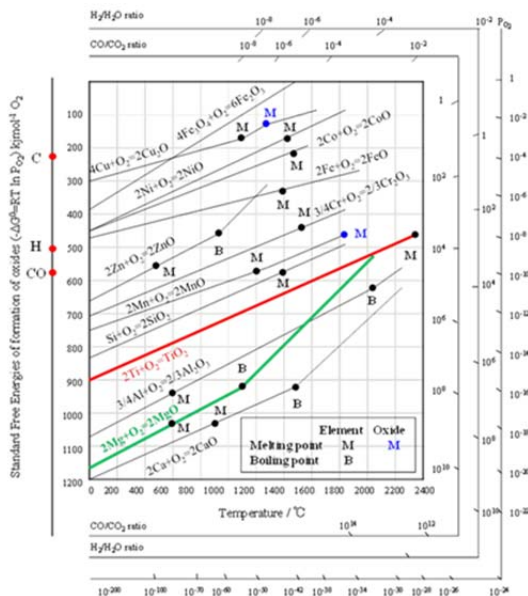


図11 酸化物生成に対する標準生成自由エネルギー

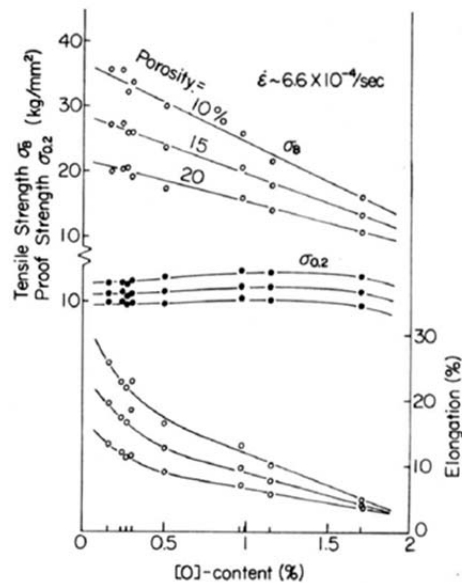


図12 316L焼結体の機械的性質の温度依存性
J. Japan Soc. Powder Powder Metall.23(1976)11-19

酸素量の増加と共に引張強度や延性の低下が確認できます。この図では空隙率 (porosity) 依存性も記載しており、空隙率の増加が引張強度や延性を低下させていることがわかります。以上のことから、焼結体への酸素の混入を抑制する必要があり、粉末原料の管理に加え、必要以上に高温での焼結は避けなければなりません。課題の三つ目は、大型形状の製造が困難でサイズに制限がある点です。焼結は粉末を容器に充填して固化しますが、その基本は粉末同士の合体であり、そのためには3節で説明したように、「蒸発・凝縮」「拡散」「粘性流動・可塑流動」の反応が起こらなければなりません。このような反応は原子・分子レベルで起こりますから、試料形状が大型化するほど、反応に要する時間は急増し、現実的には製品を製造しにくくなります。また一つ目の課題にあるように、残存気孔による機械的性質の劣化の問題は、大型化するほど顕著となりますから、安全性が要求される大型構造部材への適用は難しくなります。

一方、焼結原料である粉末に眼を転じると、その形状が真球に近いほど、図6のようなネック形成による粒子の合体が起こり易くなり焼結性は向上します。このような粉末の製造法としては、溶湯から直接製造するガスアトマイズ法が有効です。ガスアトマイズ法で製造した粉末は、真球性が高いことに加え、酸素含有量が少ないという利点がありますが、小さなサイズの粒子を製造することが得意ではありません。流動性を確保するためには、できるだけ小さなサイズで真球性に秀でた粉末が望ましく、どのような金属に対してもオールマイティな粉末の製造技術が期待されています。

6. 粉末焼結による 3D プリント技術

3D プリンター技術とは、平面上に二次元で印刷するプリンターに対し、3D-CAD や 3D CG のデータを用いて、三次元に造形する技術を称します。金属素材の成型加工にこの技術を用いると、従来の金型による成型加工で問題になっていた金型の損傷に伴う修理・メンテナンス問題を払拭できることから、ラピッドプロトタイピングによる積層造形技術として注目されています。そして、この金属 3D プリンターは原料に金属粉末を使用することから、新しい粉末造形技術としても期待されています。

図 13 はその概念図ですが、まず初めに、特定の厚み（体積）の原料粉末をスキージでテーブル上の所定の場所に配置後、データを用いて所望の箇所をレーザーや電子ビームで熔融して固化します。固化後、テーブルが下に移動し、固化した素材の上に再び特定の厚み（体積）の原料粉末が、先ほどと同様にスキージで所定の場所に積層されます。先ほどと同様に熱源で熔融して固化成形され、この動作を繰り返します。すなわち積層方向にあらかじめ

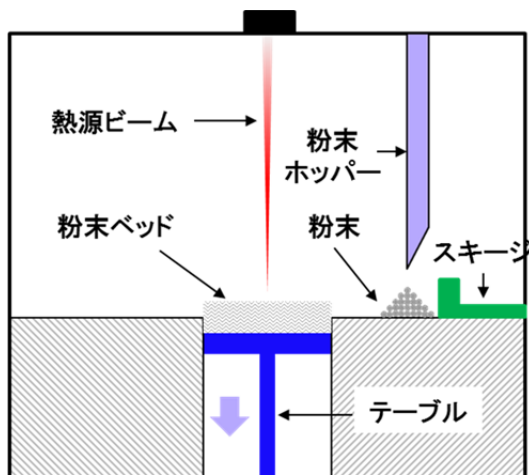


図13 3D造形プリンター装置の概念図

Sanyo Technical Report Vol.22 (2015) 62を参考

めデザインした層を順次、所望の形状に積み重ねて熔融固化を繰り返すことで、最終形状に造形することができます。積層厚みが小さいほど、緻密な造形が可能となりますが、当然、成型には時間を要することとなります。3D 造形用の原料粉末に要求される特性として、以下の四点が挙げられます。まず一番目には、「流動性」で、粉末の積層や搬送に必要な性質です。そして二番目は「純度」で、造形時のガス発生抑制と造形材の高機能化に影響します。三番目は、粉末の「真球形」で、高いほど充填化や流動性の促進に有利となります。そして四番目は「成分均一性」で、造形材の特性の健全化に関係します。一般に、粉末が微粒で積層厚みが小さいほど流動性の影響が大きくなり、原料粉末供給の制御が難しくなります。一方、固化に使用する熱源は、レーザーか電子ビームが利用されます。両熱源の比較は千葉により報告されています（スマート学会誌 3 (2014) 152-157）が、それによると、電子ビームの出力はレーザーのそれよりも高く、高融点合金への適用には有利とのことです。これはレーザーの場合、出力が高くなると金属粉末の突沸が生じ、正常な熔融池の形成が困難となるためです。また電子ビームの方がレーザーよりスキャン速度を速くできるため、粉末ベッドの温度の均一化が可能となり、短時間での造形が可能となるだけでなく、造形物の残留ひずみが熱緩和により小さくなるという利点があります。3D 造形技術は広く注目されており、その将来性が期待されます。

7. おわりに

粉末冶金の歴史は古く、紀元前 1000 年頃には粉末冶金による鋼の武器が製造されました。その後、溶解・ casting 技術の進歩と共に、長い間低迷していましたが、19 世紀に入りロシアで Pt 粉末の焼結材が貨幣に使用され、20 世紀には、図 14 にあるように W フィラメント、超硬合金(WC-Co)、含油軸受鋼等の製造に利用されるに

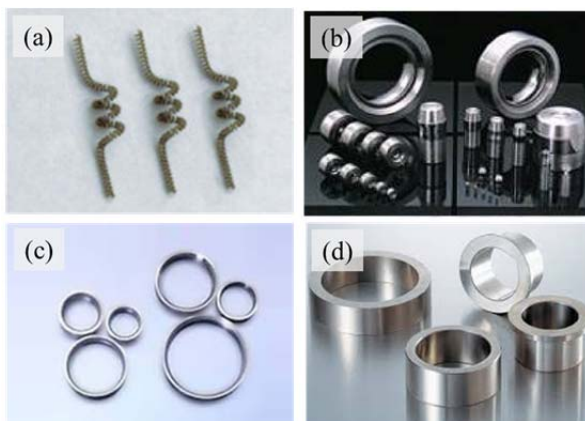


図14 粉末冶金で製造される製品：(a) Wフィラメント、(b) WC-Coダイスプラグ、(c) パルプシート、(d) 含油軸受鋼

および、工業的に有意な技術として確立しました。W や Mo 等の高融点金属は坩堝溶解が困難なため、粉末冶金が恰好な技術となりましたが、1950 年代以降、電子ビーム溶解や真空アーク溶解の技術進歩と共に、粉末冶金の優位性に陰りが見えました。そのような時、炭化物、窒化物、ほう化物、硅化物などを Ni 粉末と結合させ、耐摩耗性と耐熱性を備えたサーメットが開発されました。溶解法では製造できない、非金属と金属の複合化が注目され、様々な複合材料や傾斜機能材料の製造技術として利用されました。そして、近年では超微粒子を利用して、量子ドット、配線、触媒等で新たな機能創出が報告されています。このような機能を実現すべく、その化学組成、組織、形状などを精密に制御して製造された無機物質をファインセラミックスと称します。ファインセラミックスは究極の粉末ですが、焼結プロセス過程で組成変動や汚染等の危険があり、粉末冶金で製造する造形物の性能はプロセスと表裏一体と言えます。そのプロセス技術では、前節で紹介した 3D プリント技術が革新的な技術として注目されています。また、金属粉末とバインダーを混ぜ合わせ、金型に射出することで所望の形状に製造する「メタルインジェクション法（金属粉末射出成形法）」は、高精度で複雑な形状の製品製造を可能としました。同様に、金属粉末を溶剤に分散してスラリー状にし、そのスリッパを型に casting 込んだ後に焼結する「スリッパキャスティング」も、大型で複雑形状の製品の製造技術として開発されました。

粉体はナノサイズまで微細化すると、人体への影響に注意する必要があります。特にナノ粒子は、生体内での肺胞領域への沈着率が高まり、肺胞を通して臓器へ移行する可能性が高まり、生体との反応性が増加するため健康への影響が心配されます。こうしたことから微細な粉体を扱う現場ほど、新たな安全基準の設定が必要でしょう。粉末冶金は、溶解 casting にない特徴があり、今後も工業製品の製造に不可欠な技術です。5 節で記した課題を克服や、新しい造形技術の開発により、粉末冶金が汎用技術として今後も広く利用されると考えます。