

# 粉末・粉末成形品の最近の開発状況

柳谷 彰彦\*

## 1. 緒言

当社粉末事業部は、平成元年に粉末製品ならびに粉末成形品の製造・販売を開始して以来、様々な新商品開発に取り組んできました。そして近年、製品の高機能化・高性能化に伴い、材料に対する高性能化もますます要求が高くなり、金属粉末の分野についても、従来なかった新しい用途に適用できる高性能な金属粉末、および金属粉末成形品の開発が強く要求され、当社では今後粉末事業の新たな柱となる商品の新規開発に注力しています。本報では、当社粉末事業部の製造技術ならびに最近の開発状況について、以下に紹介します。

## 2. 技術紹介

当社の粉末製造技術はガスアトマイズ法<sup>1),2)</sup>です。30kg/バッチの小型炉および2トンのバッチの大型量産炉により、不活性ガス雰囲気中または真空中で原料を溶解し、アルゴンガスまたは窒素ガスの不活性ガスでアトマイズを行い、粉末を作製します。大型量産設備のガスアトマイザーの概略を図1に示します。作製した粉末は目的の粒度に分級され、製品となります。また作製した粉末は種々の方法

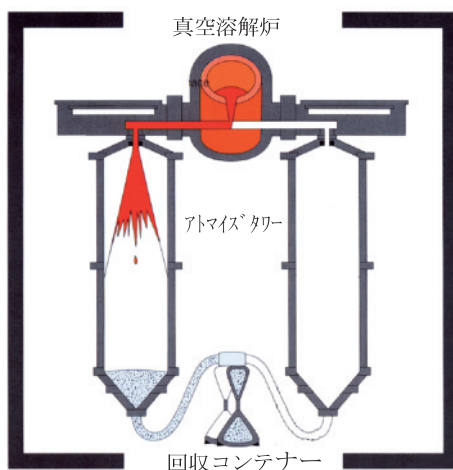


図1 ガスアトマイザー概略図

で固化成形され、粉末成形品となります。粉末製品としては、溶射用粉末、肉盛溶接用粉末、ろう付け用粉末、MIM（射出成形）用粉末および焼結用粉末があります。また粉末成形品<sup>2)~5)</sup>としては、粉末ハイス、クラッド材、スパッタリングターゲット材などがあり、一般産業用材料ならびに電子材料を事業の主な柱としてきました。

### 2. 1 一般産業用材料

#### 2. 1. 1 高緻密化組織が得られる溶射用粉末

金属粉末の主な用途のひとつに溶射<sup>6)</sup>があります。溶射は表面被覆技術のひとつであり、各種材料を熔融し、素材（基材）表面に付着させて皮膜を形成させる技術です。この溶射に使用される自溶性合金は、ニッケル基およびコバルト基合金にB、Siなどのフラックス成分を含有させたもので、溶射後ガスバーナー等で固液共存領域まで再加熱（再熔融処理）させて緻密化（フュージング処理）を行うことにより、気孔が少なく、かつ基材との密着性が高い緻密な溶射皮膜を得るもので、耐食、耐摩耗用途として多くの分野で使用されています。

当社粉末事業部では、フュージング性を改善することにより高緻密化組織を得ることを狙って、固液共存領域温度範囲が最適になるように、また熱衝撃特性、耐食性、高温硬さに優れた特性を示すように成分設計を行ない、C、Cr、Mo、Cuを適量添加することにより耐食性、耐摩耗性、再熔融処理性をバランスさせた溶射用自溶性合金を開発しました。組成を表1に示します。

一般的なNi基自溶性合金粉末の溶射皮膜には再熔融処理後も数%程度の酸化物が残留しており、その頻度が皮膜の特性に大きく影響します。この残留酸化物は再熔融処理時にSi、Bで脱酸しきれなかったCr系酸化物であることが多く、合金組成中のCrが溶射時に酸化したものや原料粉末中の酸素と結びついたものと考えられます。そこで皮膜欠陥と粉末粒度との相関も明らかにし、成分および粒度を最適化することで、欠陥が抑制されることを見出しました。この粉末の用途のひとつに耐摩耗ロールへの溶射があります。

#### 2. 1. 2 高温強度・延性に優れた肉盛用粉末

熱間金型や耐熱ロールなどの耐熱亀裂性の改善には、高温耐力、高温延性、低熱膨張性といった特性を有する合金

\* 粉末事業部 企画・開発グループ長

表1 自溶性合金の組成 (mass%)

	Ni	Cr	B	Si	C	Mo	Cu	Fe
組成	Bal.	15~16	3.0~3.5	3.8~4.0	0.6~0.8	2.0~4.0	1.5~3.0	1~3.0

表2 高温強度・延性に優れた肉盛用粉末の組成 (mass%)

	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	C	Si	Mn
組成	Bal.	≤15.0	10~15	8~15	≤5.0	1~5	1~5	≤0.1	≤0.5	≤0.5

の表面肉盛が有効であり、各種肉盛金型や肉盛ロールに適用されています。しかしながら、550℃を超えるような高温使用環境においてはFe基合金では耐力の低下が著しく、良好な耐熱亀裂性を得ることは困難であり、熱亀裂による損傷のため早期に補修や交換が必要となってきます。そのため、このような使用温度域においても高温耐力に優れた合金であるγ'相と呼ばれるNi<sub>3</sub>Alを基本組成とした金属間化合物を強化相としてNi基γ相中に分散したNi基耐熱超合金が耐熱亀裂性に優れた肉盛材として検討、適用されています。またNi基耐熱超合金は一般的にFe基合金と比較し熱膨張係数が大きいことが知られています。そこで当社では、さらに耐熱亀裂性の優れた肉盛用粉末として、Fe基合金と同等の熱膨張特性を有するNi基超合金を開発しました。粉末の組成を表2に示します。

2. 1. 3 クラッド材

粉末工法で特徴が発揮できる材料の一つに、表層部と内部とが異種合金の複合材であるクラッド材があります。粉

末工法<sup>5)</sup>では、棒状や管状の長尺クラッド材を直接製造することが可能で、溶接・ろう付け工程を省略でき、異種合金の界面は良好な接合状態を得ることができます。図2にその概略を示します。円筒形あるいは円柱形の容器の内部に異種合金の粉末を充填した後、ピレットを真空封入します。このピレットを加熱した後、押しプレス機を用いて、熱間押しを行います。押し出されたクラッド材の異種合金の界面は図3に示すような良好な接合状態が得られ、接合部の硬さも連続しています。このクラッド材の用途例としては、プラスチックペレットを搬送する空送管があります。この場合、管内面には耐摩耗性材料であるステライト相当合金を、管外面には耐食材料であるステンレス鋼を使用しています。その他合金鋼と超合金、炭素鋼と粉末ハイスなどがあり、射出成形機および押し出し機用シリンダー・スクリー・カッター、各種ボイラー用管、化学プラント熱交換機用管、化学反応管、各種切削工具、その他機械構造用部品などに適用されています。

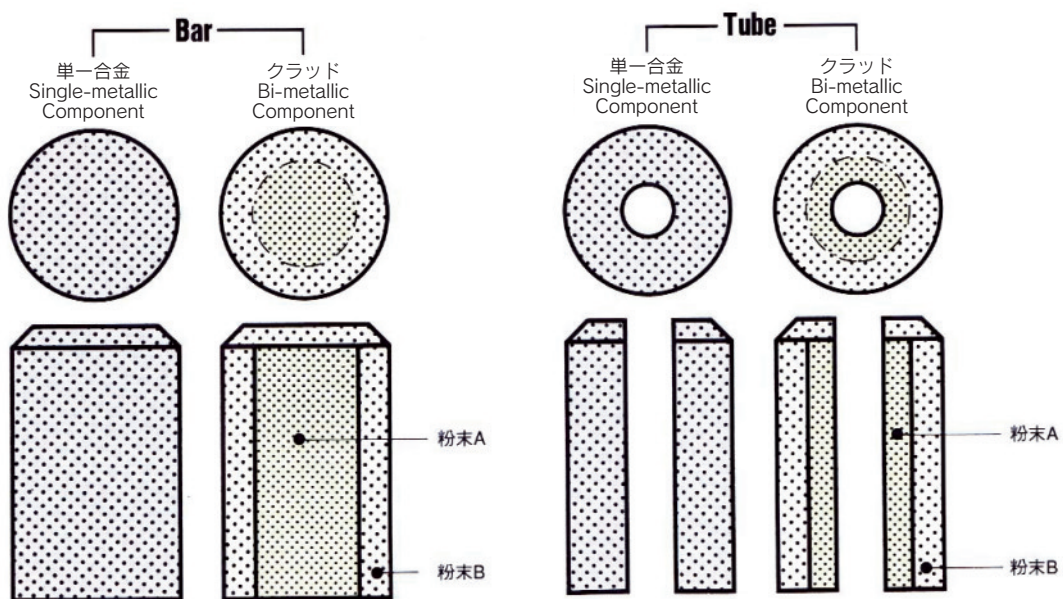


図2 クラッド材の概略図

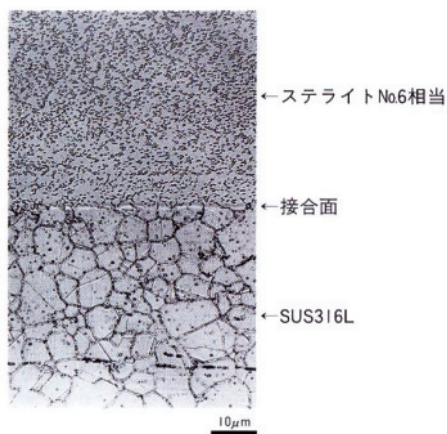


図3 クラッド材の接合状況

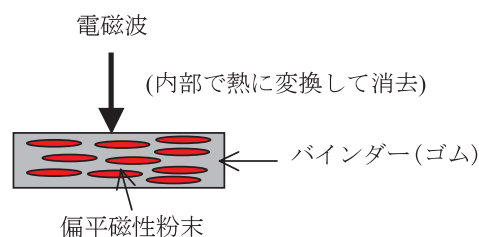


図4 電磁波吸収シートの構造

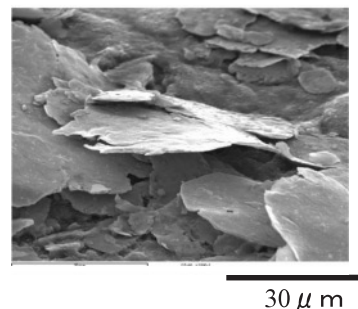


図5 電磁波吸収体用扁平粉末

## 2. 2 電子材料

### 2. 2. 1 電磁波吸収体用粉末

近年、パソコンや携帯電話、PDA (Personal Digital Assistant) 等の各種電子機器の普及とともに、それらから発生する電磁波による電磁波障害が問題となっています。このような電磁波の対策品として電磁波吸収体<sup>7)</sup>があります。電磁波吸収体には、種々のタイプがあり、その一つに金属磁性粉末を利用したのがあります。電磁波吸収体は磁性粉末をポリマー中に分散させてシート状にしたもので、磁性粉末の磁気損失を利用して電磁波のエネルギーを熱エネルギーに変換し、電磁波を吸収する製品です。図4に吸収体の構造の一例を示します。従来、磁性粉末には主としてNi-Zn系のフェライト粉末が用いられてきましたが、近年対象となる周波数帯域が100MHz~10GHzといった準マイクロ波帯域に移行していることから、最近ではFe-Si-Al系や電磁ステンレス鋼といった飽和磁束密度の大きい金属磁性粉末が使用されるようになってきました。電磁波吸収体の性能は複素透磁率の虚数部 ( $\mu''$ ) で表され、この値が大きいほど吸収性能がいいということを示しています。 $\mu''$ には磁性粉末の形状(アスペクト比:粉末の長軸長さ/粉末の厚み)の他に、シートの成形条件(樹脂材質、樹脂と磁性粉末の混合比、成形温度)が大きく影響することが知られており、各種軟磁性粉末を用いてそのアスペクト比と吸収特性との関係、および適切な成形条件についての検討を行ってきました。

その結果、数GHz帯域で高い吸収性能を有する粉末材料として、新たな電磁波吸収体用粉末<sup>8)</sup>を開発しました。その外観形状を図5に示します。この粉末は、ガスアトマイズ法で作製した球状粉末をアスペクト比20以上に扁平化したものです。この粉末を樹脂と混合し、ロール成形によりシート状の電磁波吸収体とします。従来製品と比較して本製品は、7~10GHzという高周波域において、その吸収性能 $\mu''$ の値が約6と高く、種々のIT関連製品への使用が検討されています。その特性を図6に、製品例を図7に示します。

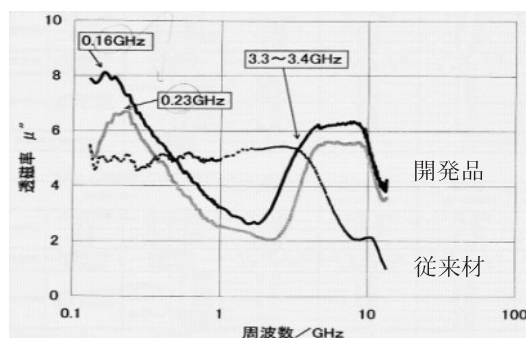


図6 電磁波吸収特性

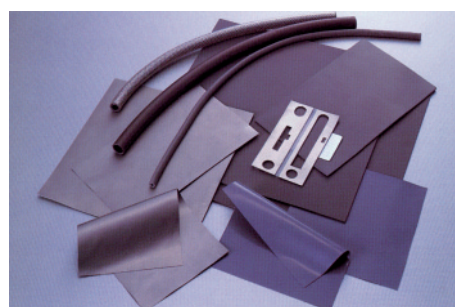


図7 電磁波吸収体製品

### 2. 2. 2 活性ろう粉末

自動車の電子化はハイブリッド車というまでもなく、ガソリン車においても着々と進んでおり、それに伴い関連の電子材料の開発に対する要求は年々高くなってきています。当社も高性能な自動車電子部品用材料の開発を進めており、その一つにIGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) と呼ばれるパワー半導体<sup>9)</sup>に使用される活性

ろうの粉末があります。この粉末は、真空溶解技術と不活性ガスアトマイズ法を活用して作製した、鉛フリーはんだ用低酸素粉末であり、図8に示すようにチップと放熱板との接合に使用され、融点、基板との濡れ性、熱伝導性およびろう付け部の強度など様々な特性が要求されるもので、当社の真空溶解、不活性ガスアトマイズ技術が活用できるものです。今後車載用をはじめとしてパワー半導体の普及を支える技術の一つとなると考えています。

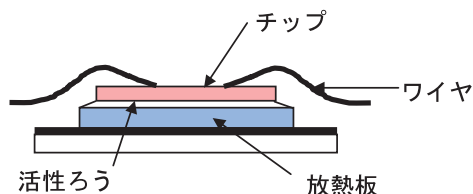


図8 活性化ろう使用例

### 2. 2. 3 リチウムイオン電池負極用粉末

携帯電話やノートパソコンなどのいわゆるモバイル機器は、その需要が急速に増えてきており、使用される電池にも、小型・軽量化や長時間駆動など、高性能化への要求は一段と厳しくなっています。これらモバイル機器に多く使用されるリチウムイオン二次電池は、従来のニッケル水素電池と比較して高性能・高容量であり、市場の伸びには目を見張るものがあります。また最近では「アイドリングストップシステム」としての車載用のリチウムイオン電池も開発され、搭載されています<sup>10)</sup>。2003年の二次電池市場は、生産実績で数量15億個、金額5,242億円<sup>11)</sup>であり、そのうちリチウムイオン二次電池は、数量7.8億個(52%)、金額2,757億円(53%)という市場規模です。

リチウムイオン二次電池の一例を図9に示します<sup>12)</sup>。このリチウムイオン電池においては、容量アップなどの性能向上を目的に、正極材、負極材での新たな技術開発が行われています。現状の負極材である黒鉛系は理論容量が372mAh/gであるため、さらなる容量アップには、黒鉛系ではない合金系での新しい負極材の開発が望まれ、種々の合金系材料が研究開発されています。

当社は、真空溶解技術と不活性ガスアトマイズ法によるクリーンな合金粉末を作製でき、また2<sup>ト</sup>/バッチという世界最大級の大型量産炉をフルに活用することもできます。さらに必要に応じて真空熱処理により構成相をコントロールし、Sn系、Si系をはじめとする各種合金系について、新たなリチウムイオン二次電池の負極用粉末の開発を行っています。

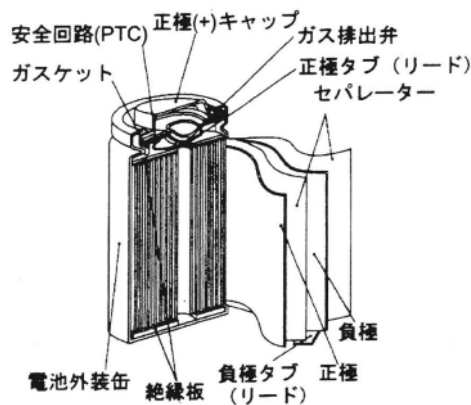


図9 リチウム電池の構造<sup>12)</sup>

### 2. 2. 4 スパッタリングターゲット材

情報化時代のストレージ技術を支える製品にハードディスクドライブ(以下HDDと表記)があります。特に最近では、HDD&DVDレコーダーや音楽用携帯端末をはじめとして、監視カメラなどのセキュリティ用の記録装置として、HDDの普及は目覚しく、市場の伸びは2003年度は2億5,630万台から2004年度は2億8,880万台と見込まれています<sup>13)</sup>。今後携帯電話や小型PDA、各種家電製品にHDDの搭載が進み、さらに垂直磁気記録技術の実用化に伴いHDDの小型化・高記録密度化も加速すると言われており、このような高性能HDD製造に使用されるスパッタリングターゲット材には、さらなる高性能化が求められてきています。

金属粉末の固化成形法には、古くから行われている焼結法のほかに、高密度化を狙った熱間等方プレス(HIP)法、熱間押出法などがあります。当社の製法は熱間押出プレス機を使用したアップセット法<sup>3),14)</sup>という独自の方法です。これは金属粉末を金属製の容器に充填し、真空封入した後、所定の温度に加熱後、押しプレス機の出口を閉じた状態でピレットを高圧で加圧し、短時間で粉末を固化成形する方法です。本方法の概略を図10に示します。本方法は汎用の熱間等方プレス法の2倍以上の高圧を数秒という短時間で負荷でき、粉末を塑性変形ならびに再結晶させ、結晶粒を粗大化させることなく、微細・均一な組織のままで高密度化させる方法です。

作製されたターゲット材は粉末同士の結合力が強く、安定したスパッタに有利で、また微細組織を特徴としており、低い透磁率を必要とする磁性ターゲットに適しています。作製条件を選ぶことにより所望の組織に制御することもできます。一例として本方法で作製したCrTi系ターゲット材のミクロ組織を図11に示します。純Crターゲット材はHDDのほかに摺動部表面処理用としても使用されます。本方法とHIP法で作製した純Crターゲット材のミクロ組織を図12に示します。HIP法に比較して非常に微細な組織を

示しており、その結果本方法で作製したターゲット材の抗折強度は630MPaであり、HIP法で作製したターゲット材の抗折強度510MPaより、20%以上高い値を示しています。

本方法は、脆性材料や難加工性材料が多いHDDの下地膜用ターゲット材、磁気記録用CoCrPt系ターゲット材、次世代の垂直磁気記録用のCoCrPt+酸化物系ターゲット材をはじめとして、高融点、酸化物含有等の難成形材の高密度化、高純度化、微細均一化および裏打ち層など強磁性ターゲット材における低透磁率化への対応などが可能であり、HDD用以外にも前述の摺動部表面処理用のCr系など種々のターゲット材への応用を広げつつあります。

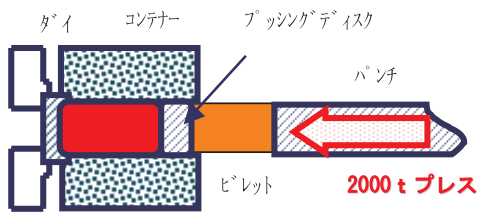


図10 ターゲット材の製造方法（アップセット法）

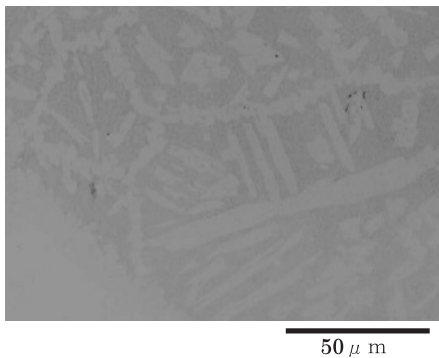
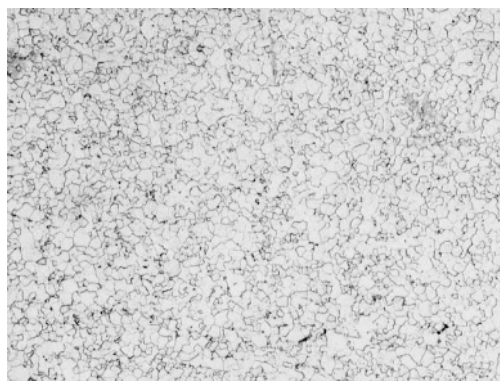


図11 HDD下地膜用CrTiターゲット材のマイクロ組織



Up-setting process

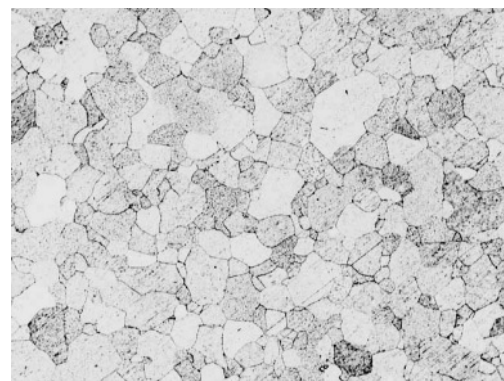
## 2. 2. 5 磁気式スケール用Cu-Ni-Fe（キュニフェ）半硬質磁性材料

Cu-Ni-Fe（キュニフェ）合金はCu-60mass%、Ni-20mass%、Fe-20mass%の組成で代表される実用の半硬質磁性材料<sup>15)</sup>で、古くから工作機械をはじめとして磁気式スケール材<sup>16),17)</sup>として使用されてきました。Cu-Ni二元系合金の平衡状態図は全率固溶型を示し、Ni-65mass%、350℃近傍でスピノーダル分解する系であり、キュニフェ合金はこれにFeを添加したものです。つまりこのキュニフェ合金は、高温でfcc単相（ $\gamma$ ）領域があり、600℃近傍で時効処理すると $\gamma$ 相はCu-richの非磁性 $\gamma$ 1相とNiFe-richの強磁性 $\gamma$ 2相の2相に分離し、その際にスピノーダル分解によって反応が進行することを利用したものです。そしてスピノーダル分解後の冷間加工により強磁性の $\gamma$ 1相を細長く伸ばし、保磁力および角形性を向上させるものであり、実用的には磁気式スケール材、磁気式表示板などに使用されています。実用のキュニフェ合金の組成を表3に示します。

この材料は、従来は鋳造法や水アトマイズ粉末を用いた粉末法により製造されていました。

しかしながら従来のいずれの方法も、量産工程としてはいくつかの問題点があり、長く改善が求められてきました。その問題点というのは、鋳造法の場合、作製されたインゴットは結晶粒および成分偏析が大きく、これに起因して鋳造後の熱間加工および冷間加工時に割れが生じたり、磁気特性の劣化を招くことです。水アトマイズ粉を使用した粉末工法の場合には、合金粉末の酸化は避けられず、還元熱処理をしなければならないなど問題がありました。

当社では、ガスアトマイズ粉末および熱間押し法を使用した粉末工法を用いることにより、従来工法でのような問題点を引き起こすことなく、良好な特性のCu-Ni-Fe（キュニフェ）合金線材<sup>18)</sup>を作製でき、安定供給することができるようになりました。その特性を表4に示します。



Hipping process

図12 純Crターゲット材のマイクロ組織

表3 Cu-Ni-Fe合金粉末の組成 (mass%)

	Cu	Ni	Fe
組成	Bal.	20.0	8.0

表4 Cu-Ni-Fe合金線材の磁気特性

磁気特性	特性値
$B_r$ (T)	0.27
$4\pi I_s$ (T)	0.28
$i H_c$ (kA/m)	63

### 3. おわりに

以上、本報では新規開発および開発中の案件を主に紹介しました。ほかにもガスアトマイズー熱間押出法により、優れた特性を有するパーメンジュール (Fe-Co-V) 合金を新たに開発しました。これについては本巻別頁で、技術論文として報告します。このように金属粉末および粉末成形品は、今後も高機能・高性能を実現し、新商品として活用されるものと期待しています。

### 参考文献

- 1) 粉末冶金の科学, 三浦秀士監修, 内田老鶴圃, (1996), 102.
- 2) 山名幹也: 山陽特殊製鋼技報, 1 (1994), 57.
- 3) 柳谷彰彦, 村上雅英, 柳本 勝, 田中義和: 日本金属学会会報, 30 (1991), 551.
- 4) 山陽特殊製鋼技報, 2 (1995), 121.
- 5) 山陽特殊製鋼技報, 2 (1995), 126.
- 6) 溶射技術ハンドブック, 日本溶射協会編, 新技術開発センター (1998), 19.
- 7) 電磁波の吸収と遮蔽, 清水康敬編集, 日経技術図書 (1989), 100.
- 8) 山陽特殊製鋼技報, 11 (2004), 83.
- 9) 日経エレクトロニクス特別編集版 初夏号, 日経BP社, (2004) 70.
- 10) 神戸良隆, 稲垣淳仁, 野崎 耕, 榎島尚登, 松浦智浩, 山田 学: TOYOTA Technical Review, 53. (2004), 18.
- 11) 電池工業会統計資料: ホームページ, (2005).
- 12) 21世紀のリチウムイオン二次電池技術, 金村聖志編集, シーエムシー出版, (2002), 4.
- 13) '04HDDに関する市場調査, (株)日本エコノミックセンター編, (2004), 1.
- 14) 柳谷彰彦, 黒田直人: 山陽特殊製鋼技報, 6 (1999), 68.
- 15) 金子秀夫, 本間基文, 磁性材料, 金属工学シリーズ8, (1972), 185.
- 16) 日本国特許, 特公昭55-9814.
- 17) 日本国特許, 特公昭55-4248.
- 18) 柳谷彰彦: 山陽特殊製鋼技報, 10 (2003), 48.