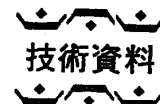


© 1984 ISIJ

## 高 合 金 粉 末 (I)



加 藤 哲 男\*・草 加 勝 司\*

## High Alloy Powders (I)

Tetsuo KATO and Katsusi KUSAKA

## 1. 緒 言

近年、粉末冶金工業は従来の鉄基中心からチタンや超合金粉末の焼結分野へも発展してきており、その方面の研究や工業化が盛んに行われている。その原動力となつたのが 1940 年代に始まつた溶湯噴霧法であるが、最近では原料粉に対する需要構造の変化と各種の高密度化技術の進歩によつて実用化に拍車がかかり、その適用分野は今後ますます拡大するものと予想される。

本来、粉末冶金は溶製材では製造困難なものや切削加工の省略を図る方向で発展してきた。一方、溶解鑄造分野における金属材料の高性能化は溶質成分の増加傾向を伴うことから、その偏析による性能低下が避けられない状況となつた。この解消手段として特殊鑄造や加工・熱処理技術が発達したが、他方では“マイクロインゴット”の思想のもとに、その省力、省エネルギー指向と併せて粉末冶金的な手法が注目されるようになった。これに呼応して粉末製造法についても諸外国で活発な研究が行われ、1970 年頃から各種の非汚染噴霧法や粉末処理技術が相次いで開発され、高品質のプレアロイ（合金）粉が製造可能となつた。その結果、粉末冶金の対象が前記偏析問題の解決に限らず、溶製材では熱間加工が困難なものや極端な微細析出、非平衡相の現出など通常的手段では製造不能なものにまで及び、高合金における合金設計の自由度も拡大されつつある。特に最近、粉末冶金を中核とした急冷凝固技術への関心が高まり、Near Net Shape（以後 NNS と略称）技術と共に高合金の粉末冶金技術が大いなる飛躍を迎える時期にまで至っている。

この時期に当たり、ステンレス鋼を含め、高合金粉末の製造技術や焼結加工技術について総覧し理解を深めることは、その使い方を知り、今後の用途開拓を行う上でも有意義なことと考えるので、この分野における粉末冶金技術の進歩の状況をとりとまとめ紹介したい。

## 2. ステンレス鋼粉末

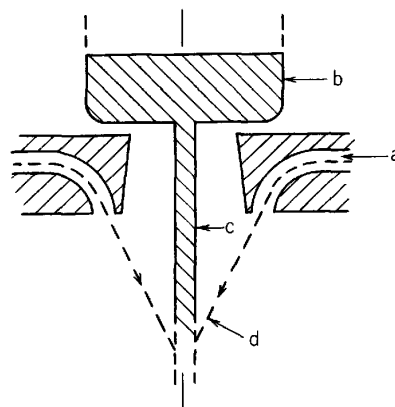
ステンレス鋼は特殊鋼の代表として長い歴史をもち、

それぞれの使用環境に応じて広範な成分設定や処理法が講ぜられているが、これを粉末冶金化した場合、溶製材としての特性以外に粉末冶金特有の各種特性が性能を律するようになり、粉末特性などがその特性判断の重要な要素となってくる。一般にステンレス鋼のごとき数成分からなる合金でかつ Cr など活性元素を含む粉末では、原料の状態から合金化することが必須であり、その手段として溶湯噴霧法、特に廉価で使いやすい水噴霧法が有利となつている。この他 2, 3 の化学的な製造法も開発<sup>1)2)</sup> されているが、粉末の性状コントロールや量産化には不向きと判断される。この水噴霧法によるステンレス鋼粉末の製造は 1940 年代、米国の VASCO 社に始まつて（ただし Rotating-jet Process<sup>3)</sup> と称されるもの）以来欧米各社で行われている。

通常の鉄粉とは異なり、ステンレス鋼粉末は還元処理が困難<sup>4)</sup> で噴霧のまま使用されることが多いため、「噴霧条件」並びに「合金組成」の適正化が製造技術上のネックとなる。焼結ステンレス鋼粉末の全般に関しては前稿<sup>5)</sup> があるので、本報ではこの 2 つの観点から研究動向についてまとめてみた。

## 2.1 噴霧条件と粉末性状

図 1 に溶湯噴霧法の原理を、また写真 1 に水および

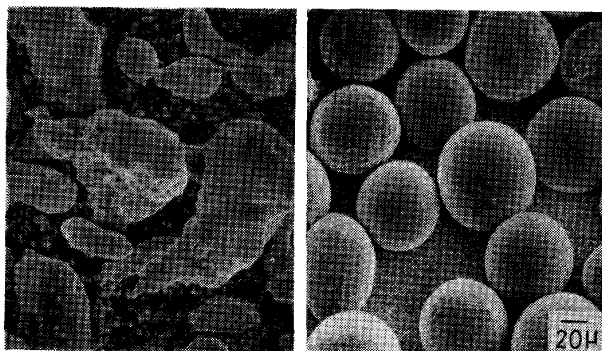


a: 噴霧ノズル, b: タンデッシュ  
c: 溶湯流, d: 噴霧媒(水, ガス, 水蒸気)

図 1 溶湯噴霧法の原理図

昭和 58 年 9 月 12 日受付 (Received Sep. 12, 1983) (依頼技術資料)

\* 大同特殊鋼(株)中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku Nagoya 457)



水噴霧粉末                      ガス噴霧粉末  
写真 1 ステンレス鋼粉末の外観形状 (316L)

Ar ガス噴霧した 316L 粉末の外観形状を示す。通常、水噴霧粉末は不規則な形状をなし、粉末成形時の粒子間の絡み合いが強くなるため圧粉体は取り扱いやすい。この粉末形状は実用上、見掛け密度を測定して判断する。粉末の見掛け密度が小さすぎると金型への充填率が低下し、同時に圧縮・成形しにくくなるため、プレス焼結用としては通常  $2.5\sim 3.0\text{ g/cm}^3$  になるよう調整される。水噴霧でも噴霧条件や合金組成によつては粉末の球状化がある程度可能<sup>7)</sup>となる。一方、ガス噴霧法としては空気噴霧による粉末試作例<sup>8)</sup>もあるが、通常は不活性ガスが噴霧媒として使用され、写真 1、右のように粉末は球状化<sup>5)</sup>しやすい。この粒形変化は水とガスの粘性、冷却能などの差に起因<sup>9)10)</sup>し、粉末の凝固組織も影響を受ける。最近、経済的な水平ガス噴霧法<sup>11)</sup>(HAP)も適用され、また後述の遠心噴霧法では球状から扁平状まで広範囲に粒形変化ができるといわれる。

この粉末形状以外、プレス焼結用としては粒度分布や表面性状が重要となる。水およびガス噴霧した 316L 粉末に関し、前者の方が見掛け密度の粒度依存性が強いので粗粒と細粒の組み合わせにより充填構造が変化し、適当な粒度差と混合比で見掛け密度が最大になることが確認<sup>12)13)</sup>されている。これに扁平状の粉末を混入するとブリッジング現象を起こしやすく、単調に密度が低下<sup>13)</sup>する。これら 316L 粉末を分級、再混合したものは細粒側ほど見掛け密度は高く<sup>14)</sup>なる。これは噴霧時に細粒滴ほど球状化しやすい<sup>15)</sup>ため、この粉末を圧縮成形すると密度最大となる混合比は移動<sup>14)</sup>する。この種の実験はソ連でも見られる<sup>16)17)</sup>が、水素化カルシウムにより金属と酸化物を同時還元した異形粉末<sup>2)</sup>を試用しているためか、前記実験結果とは必ずしも一致していない。また焼結速さ  $K$  (rate const.) は細粒側で増大<sup>14)18)</sup>することも考慮し、適正な噴霧条件を設定する必要がある。その外、粉末焼結時の収縮比 ( $R/A$ ,  $A$ : プレス軸方向,  $R$ : 径方向) は表面積や粒間接触点の数に左右<sup>19)</sup>され、その制御も実用上重要となる。これらの観点でステンレス鋼粉末を細粒化するには高圧水噴霧<sup>20)</sup>、噴霧粉末を低温脆化して粉碎する Cold-stream 法<sup>21)</sup>やパルス状の高速ガ

ス流を利用する超音波噴霧法<sup>22)</sup>などが開発されている。

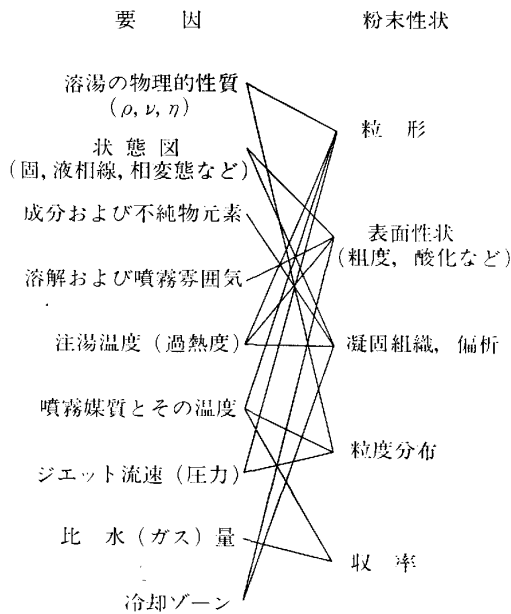
ステンレス鋼焼結体の機械的性質、すなわち粒子間のネック強さは、これら粉末焼結に伴う気孔組織に依存し、粉末粒度の影響を受けやすい。316L 焼結体で引張強さや延び性が同じ気孔率でも細粒が多いほど増大する実験例<sup>14)23)</sup>があるが、これは気孔が均一・微細に分散するため、反面、気孔群がミクロ的な塑性変形源となつて耐力が低下することもある。この外、多孔質材料では延び性の歪み速度依存性が大きい<sup>24)</sup>ことも留意すべきであろう。

粉末の表面性状中、表面酸化は噴霧時の分解粒の高温酸化に起因するのが大半で、Si 添加による被膜作用<sup>25)</sup>などで酸化防止が図られているが、鋼種や溶解・噴霧雰囲気、過熱度、さらには冷却効率などの諸因子によつても左右<sup>7)10)26)~29)</sup>される。特に水噴霧ではジェット水流により剪断された分解粒は水蒸気に包まれ、熱交換される過程で酸化が進む<sup>20)</sup>が、この際粒表面に生成した  $\text{SiO}_2$  やスピネル型酸化物は粉末成形時の塑性変形を妨げ、同時に焼結初期のネック形成やその後の物質移動を遅らせる<sup>7)14)</sup>。また前記粒度分布と並び、粉末中の  $[\text{O}]$ , N 量のばらつきはプレス特性 (圧縮性, 成形性) の変動要因となることが指摘<sup>30)</sup>されている。ステンレス鋼粉末は真空焼結されることが多いので、この酸化物は鋼中 C や潤滑剤からの分解 C との反応により多少還元<sup>31)</sup>されるが、大半は焼結体中に擬似粒界や介在物の形で残り、引張強さや延び性を劣化させる<sup>14)28)32)</sup>。高酸素含有材では再結晶後の粒成長が遅く<sup>33)34)</sup>、高温での延び性も低下するが、熱間押し出しなどの強加工を施せば酸化物は微細分散し、影響が小さくなるという報告<sup>33)</sup>もある。さらにこれら酸化物を真空還元し、積極的に内部酸化の酸素源として使用することにより、分散強化型の 13Cr ステンレス鋼焼結体を試作した例<sup>35)</sup>も見られる。

その外、表面性状としては粒表面のポアー、粒界、起伏度、残留歪みなどが挙げられる。当初、粉末成形時の変形歪みは焼結挙動に影響を及ぼさないと見られた<sup>36)</sup>が、その後、304L 粉末の焼結実験<sup>37)</sup>で、初期焼結は上記内部歪みを駆動力とした体積拡散により支配されることが明らかにされている。これは最近の常温・高圧下での粒子接合<sup>38)</sup>とも共通する現象と判断される。またボールミルで 316L 粉末中に導入された加工歪みも焼結を促進し、同時に活性化エネルギーを  $1/3$  程度低下させることが報告<sup>39)</sup>されている。この内部歪みによる焼結促進効果はさらに強加工した粉末の焼結実験でも確認<sup>7)</sup>されており、いずれも転位密度が関係すると見られるが、詳細なメカニズムは解明されていない。

以上の外にも粉末特性に影響する要因は多いが、これらステンレス鋼の水およびガス噴霧を構成する要因群と粉末性状との関係について、噴霧ノズルなどの装置要因を除き表 1 に一括して示した。

表1 噴霧条件と粉末性状の関係



## 2.2 合金組成

水噴霧ステンレス鋼粉末の表面酸化は Si, Mn 成分の影響を強く受け<sup>11)28)29)40)</sup>, Mn/Si 比が大きいくほど酸素量は多く<sup>41)</sup>なる。これは溶製材から, Si が融点近くで粒表面に緻密な SiO<sub>2</sub> 膜を形成して酸素イオンの内方拡散を遅らせ, ガスを透過しやすい FeMn 系酸化物とは逆に作用<sup>42)</sup>するためと考えられる。Si を 0.9% 含む 316L 粉末の AES 分析では表層部数 10Å の厚さに Si と酸素が濃化しており, ESCA 分析でも Si 酸化物と炭化水素が確認<sup>43)</sup>されている。また Si は溶鋼の表面張力や粘性を低下させ, さらに高融点の硬い SiO<sub>2</sub> 被膜が表面張力の発現を抑える<sup>20)</sup>ため, 粉末を不規則形状化させる。この Si 共存下で Mn は逆に低融点の Mn けい酸塩を生成しやすく, 結局, Mn/Si 比により粉末形状も変化する傾向<sup>7)40)41)</sup>が見られる。しかし水噴霧における分解粒は 10<sup>3</sup>°C/s 以上<sup>22)</sup>で急速凝固し, 必然的に過冷現象を伴うために, この熱化学反応に関する定量的な取り扱いには困難で不明の点も多い。

316 型粉末のプレス実験<sup>41)</sup>において, Si : 1% 付近で圧粉体の密度や抗折力が最大となり, 金型からの抜き出し力も比較的小さくなるが, Si 量が多すぎると圧縮性は低下する傾向<sup>28)41)</sup>が見られる。また焼結の活性化エネルギーも Si : 1% 付近で最小<sup>41)</sup>となる。この 316L 粉末に数%の Si を添加すると焼結時に δ 相を生成して高密度化し, 焼結体の引張強さや延靱性も向上する<sup>41)44)</sup>。これは他のオーステナイト系ステンレス鋼粉末でも同様で, Si 増量により焼結が促進され, 焼結体の機械的性質や耐酸化性からも有利<sup>45)</sup>となるため, 焼結フィルターや特殊シールなどへの適用<sup>46)</sup>が考えられる。他方, 粉末中の C は粒表面の起伏を大きくし, 見掛け密度をやや増大

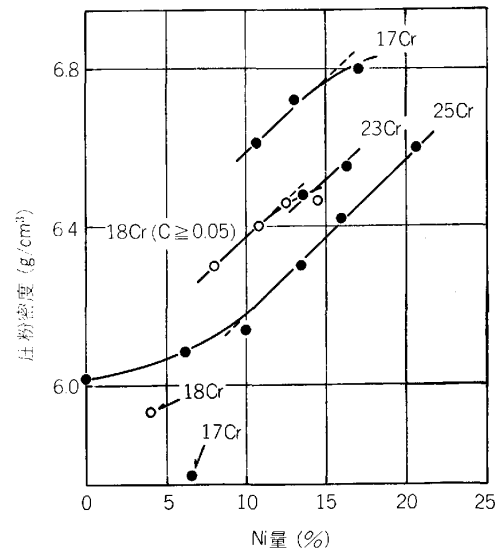


図2 ステンレス鋼粉末の圧縮性に及ぼす Ni および Cr 成分の影響 (6 t/cm<sup>2</sup>)

するものの粉末成形時の塑性変形を妨げる<sup>28)41)</sup>ので好ましくない。

ステンレス鋼の主成分は Ni-Cr 系と Cr 系に大別されるが, この間の粉末特性や焼結体の特性変化はかなり複雑である。まず, Ni と Cr 成分は Ni/Cr の形<sup>47)</sup>で圧縮性に影響を及ぼし, Ni 量が多いほど粉末は圧縮成形しやすくなる<sup>4)28)48)49)</sup>。これは粉末の耐力に関係し, Ni が粉末成形時の塑性変形による歪み硬化速度を減ずる<sup>4)</sup>ためとされる。また Ni 量を減らすと相状態が不安定となり, γ 基中に δ ないしは α' マルテンサイト組織が現れて<sup>28)47)48)</sup>, 図 2 に示すように圧縮性の低下が目立つてくる。圧粉体の強さについても同様の傾向<sup>47)~49)</sup>が見られるが, 粉末形状からの影響もかなり大きい。粉末の焼結速さ K も相状態に左右され, α 相の多い α/γ 共存域で最大値<sup>47)</sup>をとる。これは焼結時, α/γ 相界面が化学拡散を伴う物質移動を促進し, さらに α 相の拡散しやすいことが関与するため, 相互に固溶限をもつ合金系に共通した焼結現象<sup>50)</sup>と見られる。316 と 316B (Si : 3%) 両粉末の混合圧粉体についても類似の現象が確認<sup>44)</sup>されている。この α/γ 混合組織をもつ焼結体の強度は, Ni 量が 6% 近傍 (γ ~ 30%) で最大<sup>51)</sup>となり, 延靱性や耐酸性も比較的良好となる。また疲労強度も高く, 溶製材におけると同様, いずれの破断面も γ 相にそうクラックの伝播様式に特徴づけられている。

一方, 図 2 左端はフェライト系ステンレス鋼を意味するが, その場合 Cr を増量すると粉末は硬く, 圧縮・成形しにくく<sup>52)</sup>なる。そして圧粉体の強さは Cr : 15% 付近で高くなり, 同時に焼結も促進 (拡散係数が大) されるため, 焼結体の強度や延靱性も良好<sup>52)</sup>となる。特にシャルピー衝撃値は焼結条件に敏感<sup>52)53)</sup>であり, 高 Cr 領域では噴霧時の表面酸化も激しく, 延性・脆性の遷移温

度も上昇するため焼結体は脆化しやすくなる。また Ni-Cr, Cr 両系のステンレス鋼粉末ともに Mo 添加は必ずしも粉末特性上有利とはいえないが, Si と並び焼結体を強化し<sup>52)</sup>, 耐酸性(硫酸, 塩酸)を大幅に改善<sup>54)</sup>させる。この内 316L 型粉末の場合は圧縮性への影響から, 溶製材におけると同様, Mo: 2.5% 付近が適切<sup>28)</sup>とされている。これら焼結体の特性は焼結雰囲気や冷却速度, 熱処理条件の影響を受けやすく<sup>48)55)56)</sup>, 腐食機構は溶製材とかなり相異<sup>57)</sup>するようである。これら構成元素については, 316L 粉末を例に成分変動と粉末特性との関係を統計的に処理し, 数値化しようとする動き<sup>58)</sup>もある。

ステンレス鋼中の Cu は  $\gamma$  相形成元素として働く<sup>59)</sup>ことが多く, 304L 型粉末の実験報告<sup>60)</sup>によると 0.12Ni 当量に相当し, 数%の Cu 添加によりプレス特性や焼結体のサイジング, コイニングなどの冷間加工性も向上する。

近年, 粉末冶金に切削加工を組み合わせて製造上の特徴を出そうとする傾向があり, 特にステンレス鋼焼結品は粘く焼付きやすいので被削性の改善が要望される。304L 焼結体の切削試験<sup>61)</sup>では, 切削抵抗は密度の影響を強く受け, 7 g/cm<sup>3</sup> 付近の中密度領域で最小となる場合も見られる。さらに約 0.2% の S を添加すれば切削抵抗は減り, 工具寿命も延長<sup>61)~63)</sup>できるが, 反面, 粉末のプレス特性が劣化するので, 噴霧条件や不純物コントロールに特別の考慮が必要となる。これら S 添加材はやや発錆しやすいが, Cu, Sn 複合添加により粉末の圧縮性を損なわず, 耐食性や被削性も改善<sup>64)</sup>されるので都合がよい。この種のステンレス鋼焼結体に Sn 単独添加しても表面耐食性は改善<sup>65)</sup>されるが, 被削性への効果は小さい<sup>64)</sup>ようである。また焼結体の被削性を損なわず, 特殊な耐食コーティングを施す方法も報告<sup>66)</sup>されている。

これら 304L 型粉末を主体とする特性改善の事例を図 3 に示す。溶製材に比べ粉末冶金における合金開発の自由度が大きいことがわかる。

溶製材における<sup>59)</sup>と同様, 低 Ni ステンレス鋼焼結体はマルテンサイト組織 ( $\alpha'$ ) の導入により強化<sup>51)67)</sup>され

るが, 図 2 中の 2 つの密度異常点<sup>5)</sup>に見るごとく, 粉末状態では圧縮・成形しにくい<sup>28)</sup>。しかし水噴霧時に N を強制固溶させると  $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態が抑制され, 数%圧粉密度を向上<sup>68)</sup>できる。また焼結初期の段階で脱窒が進んでもとの  $\alpha'$  平衡相に戻る<sup>69)</sup>ので, 焼結体の他の特性には N の影響を残さず, 強度向上できるので都合がよい。これとは別に, 異種粉末の焼結(拡散)反応によりマルテンサイト組織を現出させる方法<sup>70)</sup>もある。他方, 水噴霧した低 Cr ステンレス鋼粉末は残留 C や N のため焼入れ硬化<sup>49)</sup>しているが, 原料や溶解条件などに留意し, 低 C 当量すなわち高温  $\gamma$  領域を外れた組成で溶湯噴霧を行うと, 粉末の圧縮・成形は容易<sup>71)</sup>となる。これら 410L などフェライト系ステンレス鋼粉末はオーステナイト系に比べ焼結しやすい<sup>6)</sup>, これに C, Ni 粉末などを混合・焼結すればマルテンサイト組織が得られる<sup>72)73)</sup>ので, バルブ・シートなど耐摩耗焼結材の製造時における Cr 添加源<sup>74)</sup>としても使用されている。

その他の添加元素中, Ni-Cr ステンレス鋼粉末での W は Si や Mo と似た挙動<sup>75)</sup>を示すが, これより  $\alpha$  相形成傾向の強い Nb, Ti は前記分解粒の高温酸化を助長し, 粉末の圧縮性を低下<sup>4)48)</sup>させるため焼結体の強化には寄与しない。この強度低下は化学的な製造法による 304-Ti 粉末・焼結体でも確認<sup>67)</sup>されている。ただしガス噴霧粉末では表面酸化が少ないため, 溶製材におけると同様, Ti は焼結体の靱性や耐食性に対する安定化元素として使用しうる<sup>76)</sup>ようである。B や P は鉄と低融点共晶を生成するため, Fe-B, Fe-P 粉末の形で混合して液相焼結に利用<sup>7)</sup>され, 焼結体の強度や耐酸性, 耐酸化性を増大させる。しかし溶湯噴霧の時点での B 添加は粉末を球状化<sup>7)20)</sup>させるので, 電磁クラッチ・パウダーや溶射粉末など特殊用途<sup>42)</sup>にしか使用されていない。

以上, 水噴霧ステンレス鋼粉末の製造技術を中心に粉末性状と主な構成元素の役割について述べた。近年, ステンレス鋼粉末の焼結技術が進歩し<sup>77)78)</sup>, 粉末圧延はもとより焼結鍛造や熱間押し出し, HIP など高密度化技術との組み合わせにより, パイプや NNS, さらには複合製品まで製造され<sup>11)76)79)~83)</sup>つつある。ステンレス鋼焼結品の用途は多様<sup>84)</sup>であるが, 本文中にも例示したように, 合金設計の自由度の広さを十分駆使した新規な粉末材料の開発が望まれている。

### 3. 超合金粉末

超合金はジェット・エンジン材料を中心に進歩し,  $\gamma'$ 析出強化型の Ni 基超合金などが使用されているが, この材料は Ti, Alなどを多量に含むため, 高性能化に伴い熱間加工が困難となり粉末冶金的な手法が取り入れられている。超合金の粉末冶金は既に 1950 年代に始まり, 1960 年代以後 Ar ガス噴霧などの非汚染噴霧法が開発されるに及んで, 欧米で本格的な検討<sup>85)</sup>が行われるよう

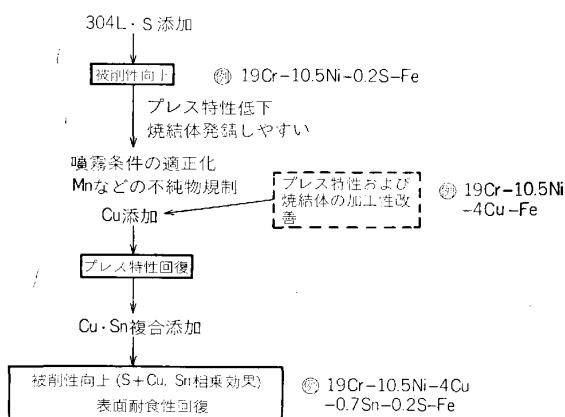


図 3 304L 粉末の特性改善 (例)

になった。まず Pratt & Whitney 社は 1960 年代後半よりタービンディスクを粉末冶金で製造する研究に入り、後述の Gatorizing 法による IN 100 ディスクを実用化した外、GE, Henry-Wiggins など各社でディスクを始めとする粉末冶金部材の開発が進められている。

これら原料となる超合金粉末は非汚染であることが大前提であり、従つて「粉末製造法」と「高密度化技術」のうまい噛み合わせが製造技術上の最重要項目となる。超合金の粉末冶金は耐熱材料の立場から本誌でも解説<sup>86)</sup>されているので、本報ではこの 2 つの観点から現状の技術課題とその研究動向についてとりまとめてみる。

### 3.1 粉末製造法

まず超合金に適用される非汚染のプレアロイ粉末の製造方法<sup>89)</sup>とその技術要素に注目し、併せて急速凝固技術<sup>89)</sup>としての意義について触れる。

#### ガス噴霧法

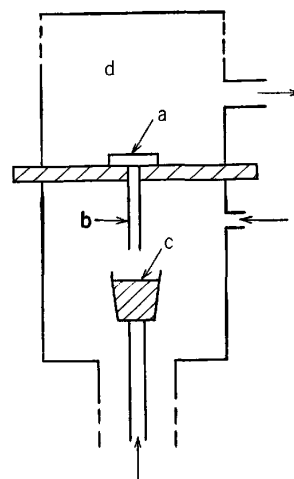
超合金の場合、初期には水噴霧法による粉末も試用<sup>90)</sup>されたが、現在は不活性ガスで噴霧する(図 1)のが一般であり、水噴霧より 1 桁以上低酸素でかつ不純物も少なく<sup>91)</sup>できる。これに関連し、溶解原料の履歴による特性的な差異も検討<sup>92)</sup>されている。他方、高密度焼結後に現れる Ar-disease の危険<sup>93)</sup>を避けるには噴霧媒に N<sub>2</sub> ガスが適するともいわれる<sup>93)</sup>が、Ar ガス噴霧の方が超合金粉末そのものの品質面からは有利<sup>94)</sup>と見られる。ガス噴霧時の分解粒の凝固速度は 10<sup>2</sup>°C/s<sup>22)</sup> オーダと遅いため粉末は球状化するが、微粒子が付着したり、融滴で被覆されるなど粒表面は荒れ<sup>93)</sup>やすい。この粒表面のこぶは Satellite build-up と称し、充填密度を低下させ、炭化物の優先析出などによる組織不均一の原因<sup>95)</sup>となるので好ましくない。また超合金の種類によらず粉末粒度はガス圧力に依存<sup>91)</sup>するため、噴霧媒の剪断力には限界が生ずるが、超音速ガス噴霧 (Swedish Kohlsua Process<sup>89)</sup>) も開発されている。これは特殊な噴霧ノズルを使用し、100 kHz、2 マッハ程度のパルス状高速ガスを溶湯に投射・霧化するもので、球状の微粒粉末が得られる。凝固速度は 10<sup>5</sup>°C/s と速く、ガス捕捉が少ないので、超合金の粉末製造実験<sup>22)</sup>が進められている。

Ar ガス噴霧法による超合金粉末の製造は INCO 社で開始され、1975 年頃 Henry-Wiggins 社によつて総合プラントとして完成<sup>97)</sup>された。これは Ar ガス循環システムをもち、噴霧塔の高さ 7 m 余、500 kg の真空誘導炉を組み入れた噴霧設備であり 1000 t/y 近くの製造能力をもつといわれ、これら超合金粉末は熱間押し出しや HIP-鍛造工程を経て製品化<sup>97)</sup>されている。

#### 真空噴霧法

Henry-Sievert の法則<sup>†</sup>に従い、図 4 に示す配置で高

† 7 atm で H を溶解した溶湯は、2[H]→H<sub>2</sub> の反応で 25 μm 粒子に分解するエネルギーの約 200 倍の余剰エネルギーを生じ、水素/金属界面を過熱して表面張力を低下させ、粉化効率を増大させるのに役立つ<sup>98)</sup>とされる。



a : トラップ・ゲート(その下に噴出口がある)  
b : 輸送管 c : 溶湯 d : 真空チャンバー

図 4 真空噴霧法の原理図

圧ガスを過飽和に含ませた溶湯を一気に真空中に放出し、ガスの膨圧で噴霧飛散させるもの<sup>98)</sup>で、超合金の場合は噴霧媒として H ガスが使用される。前記ガス噴霧法に比べると Satellite build-up が少なく、かつ高純度であるが、真空中での冷却のため凝固速度は 10<sup>2</sup>°C/s 以下<sup>89)</sup>と遅い。

Homogeneous Metals 社の 200 kg 誘導炉を組み入れた高さ 15 m の真空チャンバーをもつ生産設備でも、噴霧時間は 2 min 程度と短く、IN 100 など活性元素の多い Ni 基超合金の粉末製造に使用<sup>99)</sup>されている。実操業上では、単位時間当たりの圧力低下 ( $ΔP/Δt$ ) を大きくとれば粉化効率は増大するため、補助手段として Ar ガス噴射を併用し、微細化しているとも聞く。

#### 遠心噴霧法

これは回転体から受ける遠心力により溶湯を飛散・凝固させるもので、前 2 者とは原理的に異なり、噴霧条件と冷却速度を独立に制御<sup>99)</sup>できるため、粉末組織を微細化し偏析を少なくするのに都合がよい。一口に遠心噴霧といつても熱源と噴霧機構によつて

#### アーク加熱方式

REP (Rotating Electrode Process)

PREP (Plasma Rotating Electrode Process)

CLET (Creusot Loire Electrode Tournante)

CSC (Centrifugal Shot Casting)

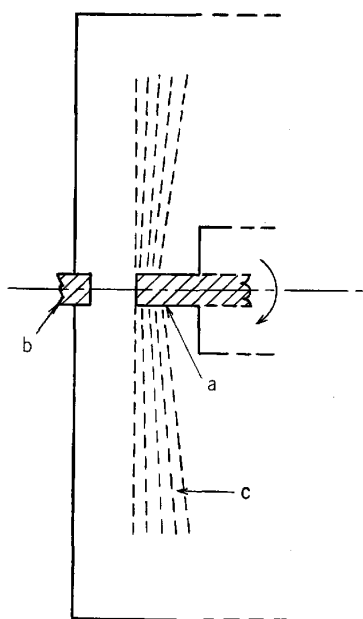
VEP (Vibrating Electrode Process)

#### 電子ビーム加熱方式

EBRD (Electron Beam Rotating Disk)

EBRE (Electron Beam Rotating Electrode)

と後述の誘導炉溶解による RSR (Rapid Solidification Rate) などに分類<sup>100)</sup><sup>101)</sup>される。通常ガス噴霧とは機構的に異なり<sup>22)</sup>、遠心噴霧法は単一噴霧機構 (Single-mechanism) によるため、ガス捕捉の危険や Satellite build-up の生成確率も少なく<sup>89)</sup>なる。反面、粉



a : 回転消耗電極 (材料)  
b : 非消耗電極 c : 噴霧粒子

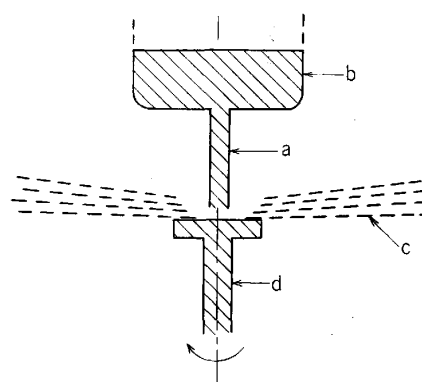
図 5 回転電極法 (REP) の原理図

末粒度は回転体の周速度に強く依存し<sup>96)</sup>、高速回転機構とガスノールが製造技術上の限界となりやすい。

この内、まず回転電極法 (REP) は 1970 年頃、Nuclear Metals 社で開発<sup>102)</sup>され、図 5 に示す配置で Ar や He 雰囲気中、非消耗電極と母合金電極 (横型) との間にアークを発生させ、母合金を溶解・飛散させるものである。この際、母合金は回転電極となるので高速回転に耐える加工精度が必要であり、また非消耗電極からの W などの混入・汚染を避けるため、陰極も同組成にするような改良が払われている。工業的規模としては約 6 cm 径の電極で 2 t/w 近い製造能力<sup>103)</sup>をもち、超合金の外、Ti, Zr など活性金属や合金の粉末製造に広く使用されている。

遠心造粒法 (CSC) も同じ頃 AERE-Hawell 社で開発<sup>104)</sup>され、Ar 雰囲気中、回転するつぼと母合金電極 (縦型) との間にアークを発生させ母合金を溶解、カーボンまたは水冷銅るつぼ中に滴下・飛散させるものである。熱伝導率の高い He ガスを雰囲気中に混入し、分解粒が飛翔中に急冷凝固するようになれば、粉末は球状化しかつアークを安定化<sup>105)</sup>できるという。

これに対し Leybald-Heraeus 社で実施中の電子ビーム回転ディスク法<sup>106)</sup> (EBRD) はアーク放電の代わりに電子ビームで母合金を溶解し、回転ディスク上に滴下・飛散させるものである。従って粉末の高純度化には偉力を発揮するが、 $10^{-3}$  Torr の真空中では冷却効率が低下し、材料の蒸発損失も大きい<sup>105)</sup>。CSC におけると同様、噴霧条件によつて粉末は広範囲に形状変化が可能とされる。Ni 基超合金では、6~15 cm 径の合金を使用すると 150 kg/h の処理速度が得られ、また噴霧ままの粉



a : 溶湯流 b : タンデッシュ  
c : 噴霧粒子 d : 回転ディスク

図 6 急速凝固法 (RSR) の原理図

末を容器に真空封入し、HIP 処理できることを特徴<sup>107)</sup>としている。

前記のガス噴霧や真空噴霧と同じ生産規模で、粉末組織の微細・均一化を狙う急速凝固法は Pratt & Whitney 社の RSR<sup>108)</sup> に代表され、図 6 に示す配置で高周波溶解した溶湯を回転ディスクにより飛散、H, He ガスなど熱伝導率の高い冷却媒質を使用して  $10^5$ °C/s 以上で急速凝固させるものである。同社の RSR 噴霧設備は現在 100 kg 級の誘導炉と組み合わせ、Ni 基超合金では 500 kg/h 以上の処理速度をもつ<sup>109)</sup>と推定される。また粉末粒度はディスクの周速度に依存し、粉末組織の微細化条件の 1 つ<sup>110)</sup>ともなっているため、ターボ機構によりディスク回転数を 15000 rpm (周速度 ~ 40 m/s) 以上に増速している。Ni 基超合金粉末の製造実験では<sup>109)111)112)</sup>、He ガスの強制対流により過飽和固溶体を得られ、鑄造材より初期熔融温度が高く、かつ共晶  $\gamma'$  や炭化物の粒度、量とも減少できることが確認されている。

この種の遠心噴霧の原型は第 2 次世界大戦にまで遡る<sup>113)</sup>ことができ、以後 RSR のような噴霧機構の改良

表 2 噴霧条件と粉末性状の関係

要 因	粉末性状
注湯温度 (過熱度)	粒 形
注湯速度	表面性状 (粗度, 酸化など)
ディスク材質	凝固組織, 偏析 ( $S_{II}$ )
ディスク形状	粒度分布
ディスク周速度 (直径, 回転数)	収 率
雰囲気温度および圧力	
冷却媒質とその注入速度	

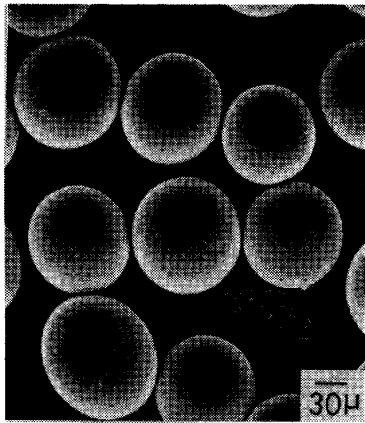


写真2 超合金粉末の外観形状 (MERL76)

表3 各種噴霧法の原理と汚染源

プロセス	量産規模				研究・開発規模			
	アルゴンガス噴霧 AA	真空噴霧 VA	回転電極法 REP	遠心過粒法 CSC	電子ビーム回転電極法 EBRE	電子ビーム回転ディスク法 EBRD	急冷凝固法 RSR	
加熱源	誘導加熱	誘導加熱	非消費電極	消費電極	電子ビーム	電子ビーム	誘導加熱	
噴霧系	ノズル+Arガス流	熱膨脹	回転消費電極	回転電極	回転インゴット	回転ディスク	回転ディスク	
雰囲気	Ar	真空+Ar+H <sub>2</sub>	真空+Ar+He	真空+Ar+He	真空	真空	He	
合金	Ni	Ni	Ni, Ti	Ni, Ti	Ni, Ti	Ni, Ti	Ni	
汚染源	セラミック噴霧系 セラミックノズル 噴霧ガス 塵よりの塵 脱O <sub>2</sub>	セラミック噴霧系 セラミックノズル 噴霧ガス 塵よりの塵 脱O <sub>2</sub>	タンクステン電極 なし	なし	なし	反射板コーティングのC	セラミック噴霧系 セラミックノズル 噴霧ガス 塵よりの塵 脱O <sub>2</sub>	

\* Ar ガス捕捉・確率大<sup>89)</sup>

が行われているが、機構上、粉末性状は表2<sup>99)</sup>のような装置要因の影響も受けやすい。これは類似の遠心噴霧実験<sup>114)</sup>(写真2, MERL 76) から要因分析したもので、まだ溶湯の成分や物理的性質との関係は未確定であるが、REPにおける<sup>115)</sup>と同様、後者は粉末粒度と密接に関係することが予想される。また偏析度合の尺度であるデンドライトの2次アーム間隔 ( $S_{II}$ ) は、粉末粒度や冷却媒質、量などに依存し<sup>116)</sup>、適正条件下では1 $\mu$ m以下<sup>112)</sup>の微細組織となつている。

これら各種噴霧法については規模や操業条件、粉末特性などの比較検討<sup>22)105)117)</sup>もなされているが、むしろ超合金粉末は非汚染が大前提で、粉末製造の時点で予想される汚染源をできるだけ断つことが最重要となる。表3に代表的な溶湯噴霧法の原理<sup>105)</sup>と汚染源などについて原報<sup>107)</sup>に一部追補し対比してみた。

本来、超合金の粉末冶金では(i)溶解・噴霧時での非金属粒子やガス、特にArガス捕捉(ii)粒表面の酸化やTiC、有機物付着によるPPB (Prior Particle Boundary) 生成が焼結体の欠陥原因<sup>99)</sup>となりうる。特にタービンディスク製造に係わる場合、非金属粒子の混入やPPBは低サイクル疲労(LCF)の低下に繋がる<sup>118)</sup>ため、粉末後処理における汚染防止と併せ、これら有害物質の除去装置が考案・使用されているが、詳細な報告例<sup>119)</sup>は数少ない。Kelsey-Hayes社のEDPP

(Electro-dynamic Powder Preparation)での処理能力は45kg/h、-80#粉末中の不純物除去率は1回当たり70~90%と報告<sup>120)</sup>されている。またAr-disease, すなわちTIP<sup>119)</sup>(Thermal Induced Porosity)の原因となる粒内外のガスは脱ガス装置で処理されるが、加熱脱ガスは表面酸化や炭化の危険を伴うため、専ら静電的に脱ガスされることが多い。どの粉末製造法を採用するにしても、超合金粉末のキャニング/封入に至る取り扱い all-inertでの連続作業として行われ、前記有害物質の除去装置が組み込まれた一連の粉末処理工程の形<sup>107)</sup>をとつていると推定される。

### 3.2 高密度化技術

現在広く使用されているガスタービン用超合金において、粉末冶金は偏析除去や特性均一化、結晶粒度の制御、合金設計の自由度拡大などを利点とし<sup>97)121)</sup>、さらにNNS技術<sup>122)</sup>と組み合わせれば歩留り改善も期待できる。そもそも $\gamma'$ 析出強化型のNi基超合金に対し、1960年代半ばから $\gamma'$ 相の増量や腐食抵抗の強化など高合金化が進むと共に、偏析や組織不均一といった問題が生じ、それらを回避できる粉末冶金法が注目<sup>123)</sup>されるようになったもので、各社各様、粉末製造法との絡みで粉末加工技術の開発が行われている。

Pratt & Whitney社も当初は、REP粉末の真空ホットプレスでタービンディスク用のAstroloy鍛造材を試作<sup>124)</sup>したが、この際 all-inertの概念を導入し、鍛造材の酸素量を100ppmに抑えている。その後数年間で超合金の粉末冶金は大きな進展<sup>123)</sup>を見せ、まずPratt & Whitney社が当時溶製材で行われていたGatorizing<sup>†2</sup>法によりAstroloy系の高 $\gamma'$ 含有材、IN 100ディスクの製造に成功した。これは強度/密度比のよさが買われてF100エンジンに採用されたが、同時に普通鍛造材の2倍近くも歩留りを向上<sup>125)</sup>させたといわれる。このGatorizing法はプリフォームと金型(TZM etc)を再結晶温度直下に加熱保持し、超塑性変形<sup>127)</sup>を利用して熱間鍛造したのち熱処理を施して所期の機械的性質を得るもので、1000%以上の超塑性を発現するには熱間押し出しなど強加工による結晶粒微細化が必要<sup>128)</sup>とされる。

続いてこの恒温鍛造を省略し、HIP処理だけで直接IN 100ディスクのNNSを製造する実験<sup>129)</sup>も行われたが、Gatorizing法による材料の方が破断寿命や延性が大きく、これを鍛造中のPPBの破碎・分散効果によるとした。実際、as-HIP材にはTiCを主体としたPPBが残存し<sup>123)130)</sup>やすい。従つてas-HIP材の強度増加は成分調整と熱処理によるPPB解消しかない。同社では1970年半ばに広範な材料選択試験<sup>129)</sup>を進め、その1つとしてIN 100にNb, Hfを添加したMERL

<sup>†2</sup> 同社の特許<sup>125)</sup>、実際の恒温鍛造はWyman-Gordon社の1800tプレスで実施<sup>126)</sup>された。

76がタービンディスク用として開発された。この材料の $\gamma'$  固溶限温度は  $1190^{\circ}\text{C}$  と高く、その温度以下で HIP 処理されるが、前記 IN100 Gatorizing 材に比べるとやや切り欠き感受性が大きく、さらに改良合金が検討<sup>131)</sup> されている。なお HIP 処理条件は材料によつて異なり<sup>132)</sup>、低炭素の Astroloy は  $\gamma'$  固溶限温度 ( $\sim 1120^{\circ}\text{C}$ ) 以上で実施するのが適切とされる。

また GE も René 80 粉末を用いたタービン部材製造に係わる基礎技術の調査<sup>133)</sup>を行い、続いて Ar ガス噴霧粉末を用いた HIP+鍛造工程で René 95 ディスクを製造した。途中、低廉化を狙つて as-HIP 材の開発に切り換え<sup>134)</sup>られ、そのディスクが T700 および F404 エンジンに採用<sup>135)</sup>された。この as-HIP 技術はシャフト材製造などにも応用<sup>134)</sup>されたが、1980年、F404 エンジンの事故を契機に再検討<sup>87)</sup>されることになつた。

一方、Henry-Wiggins 社は Ar ガス噴霧法による前記総合プラント<sup>97)</sup>で、Astroloy 系の合金である AP(K) 1を対象としたディスク製造工程を比較・検討し<sup>136)</sup>、as-HIP 材でも使用可能<sup>121)</sup>としながら、さらに恒温鍛造を追加することにより特性改善を図つて<sup>137)</sup>いる。その際、HIP の素形容器 (Shaped can) はステンレス鋼製が多いが、複雑形状用には INCO 社で開発された超塑性バッグ技術<sup>136)</sup>も適用された。これら NNS を狙う HIP 処理には、粉末容器の材質や形状設計<sup>138)</sup>が重要な役割を果たすため、その粉末成形法と併せ、各社とも独自に技術開発が進められている。この間 INCO 社では、ガス噴霧粉末にアトライターやロールで冷間加工を施して予歪みを与える T/P (Thermoplastic) 法<sup>136)</sup>が開発された。これは高温加熱時に加工歪みの作用で  $1\mu\text{m}$  オーダーに結晶粒を微細化し、素形材の変形応力を大幅に減少させるものである。Henry-Wiggins 社は、この微細粒超塑性を前記 API ディスクの製造に応用し<sup>137)</sup>、as-HIP 材でも恒温 (超塑性) 鍛造が可能であることを明らかにした。

以上の経緯で粉末冶金による Ni 基超合金の開発技術はほぼ完成期に入る<sup>139)</sup><sup>140)</sup>が、この他にも超合金の粉末冶金を手掛けている企業は少なくない。例えば、Creusot-Loire 社<sup>117)</sup><sup>141)</sup><sup>142)</sup>や Thyssen Edelstahl Werke社<sup>143)</sup>は IN 100 粉末などの HIP-鍛造工程や熱間押し出しを、Universal-Cyclops 社<sup>144)</sup><sup>145)</sup>も Unitemp C-300 や II B-11 系粉末の as-HIP や熱間押し出しを、また Federal-Mogul 社<sup>146)</sup><sup>147)</sup>は IN 100, René 95 粉末などの HIP や熱間押し出しと恒温鍛造を組み合わせ、AVCO 社<sup>148)</sup>も PA 101 粉末の as-HIP 技術や特性評価を試みるなど欧米での動きは活発化している。また Ni 基以外、Fe 基<sup>149)</sup><sup>150)</sup>、Co 基<sup>151)</sup>、Mo 基超合金<sup>152)</sup>についても粉末冶金化の研究が行われているが、漸次、HIP 主体の NNS 技術<sup>139)</sup>が採用され、これに呼応して合金設計や加工熱処理 (TMP<sup>†3</sup>: Thermomechanical Process)、非

破壊検査などの技術も開発されつつある。

これら粉末冶金による超合金製造に特有の問題として粉末酸化があり、これは前記非汚染噴霧<sup>153)</sup>や粉末後処理技術の進歩により  $100\text{ ppm}$  以下<sup>85)</sup>に抑えられ、焼結体の特性も安定化してきている。もちろん、焼結体の破断寿命や延性は酸素量が少ないほど有利<sup>123)</sup><sup>154)</sup>となる。この意味ではセラミックスなどの異物混入も改善され<sup>155)</sup><sup>157)</sup>つつあるが、LCF 特性に対しては  $100\mu\text{m}$  オーダー以下の非金属粒子の影響は比較的小さいという報告<sup>156)</sup>もある。ちなみに as-HIP 材において、粗粒を欠陥の最大径と見れば、 $-100\#$  粉末・焼結体の欠陥は  $150\mu\text{m}$  以下となり、十分許容できる範囲<sup>137)</sup>ということになる。また粒表面の TiC を主体とした PPB [MC または M (C, N, O)]<sup>158)</sup><sup>159)</sup> 欠陥は破断の起点となるだけでなく、粒成長も阻害するが、熱間鍛造や押し出しなどの強加工<sup>160)</sup>や材料の低炭素化、Nb, Hf, Ta etc の炭化物形成元素の使用等々が有効であることは既に指摘した。粉末処理中の空気や有機物付着も PPB の原因<sup>135)</sup><sup>159)</sup>となりうるので、機器設計や管理には細心の注意が払われねばならない。他方、Ar ガス噴霧に多いガス捕捉は、焼結以後の工程や部材使用時に数  $\mu\text{m}$  の TIP による気孔を生成し<sup>85)</sup>、熱間加工性や LCF など機械的性質を劣化<sup>121)</sup><sup>161)</sup><sup>162)</sup>することがある。この Ar-disease は粒表面の吸着 Ar によつても起こるが、適当な粒度選別を施すと Ar 量は数 ppm オーダーになり、TIP は実質上防止できる<sup>85)</sup><sup>165)</sup>といわれる。粉末収率も考慮して、前記脱ガス処理との併用が望ましいといえる。

ところでここ数年間、Pratt & Whitney 社を筆頭に急速凝固技術の開発とそれに伴う合金設計の容易さから、ディスク以外にブレード、ペーン、燃焼器等への粉末冶金の適用試験<sup>163)</sup><sup>164)</sup>が精力的に進められている。他方、この超合金粉末の  $\gamma'$  相と酸化物粒子を組み合わせ、耐用温度の限界を伸ばそうとする分散強化型合金 (ODS: Oxide dispersion strengthening) の研究も再び活発化している。

本来、粒子分散強化型合金<sup>165)</sup>の考えは古く Du Pont の TD-Ni に代表<sup>164)</sup>され、またガスタービン部材用として膨大な材料調査<sup>166)</sup>が行われたこともあるが、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以上での高温強度に比べ低温側での強度低下が大きかった。その後 INCO 社で MAP 法<sup>167)</sup> (Mechanical Alloying Process)が開発され、 $\gamma'$  析出強化型の Ni 基超合金などに適用<sup>168)</sup>され、また TMP と組み合わせる<sup>169)</sup>ことにより広い温度域での材質強化が可能となつた。この場合、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  などの硬質粒子と母合金粉末との拡散接合は高エネルギー・ボールミル (Attritor) によるが、最近の生産規模では低速回転の大型ボールミルが

†3 形状、結晶方位および粒度の3つの組織制御の仕方<sup>123)</sup><sup>137)</sup>がある。



使用<sup>170)</sup> されていると聞く。この熱間押し出し後熱処理した材料、特に zone annealing 材<sup>169)</sup> はクリーブ破断強さに優れている。この内、Ni 基の MA 754, Fe 基の MA 956 などは市販されている。また最近開発された MA 6000 では超塑性が確認<sup>170)</sup> され、かつ現用材での最高耐用温度を達成<sup>85)</sup> しているため、ノズルガイドやペーン、燃焼器などに実用化<sup>164)171)</sup> されつつあるが、形状設計や接合に関する問題も残されている。

これら粉末冶金技術の外、タービン部材の高温部への物理蒸着 (PVD) やプラズマ溶射による (Co-Ni) Cr AlY などの被膜形成、セラミックスの遮熱コーティング技術なども開発<sup>164)</sup> され、方向性凝固や単結晶技術、Laserglazing や拡散接合といった相補もしくは競合技術<sup>172)</sup> の巻で超合金の製品開発が進められている。超合金の粉末冶金は米国を中心とする数社が先進的技術を有しており、当面の応用は軍用の航空機エンジン部材であるが、資源問題に対処<sup>173)</sup>、コスト低減が製造量の増大と共に実現すれば、近い将来民需へも拡がることが期待できよう。

## 文 献

- 1) F. EISENKOLB: Stahl Eisen, 78 (1958), p. 141
- 2) I. D. RADOMYSEL' SKII, S. G. NAPARA-VOLGINA, and S. M. KAZIMIRENKO: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 11 (1973), p. 867
- 3) A. H. GROBE and G. A. ROBERTS: VASCO Repts. No. 1-6
- 4) R. L. SANDS and F. J. WATKINSON: Powder Met., 8 (1965), p. 85, p. 105
- 5) 加藤哲男, 草加勝司: 日本金属学会会報, 18 (1979), p. 624
- 6) 加藤哲男, 草加勝司: 日本電子材料技術協会会報, 8 (1975), p. 13
- 7) 杉浦三朗, 草加勝司, 出向井登, 能藤 彰: 電気製鋼, 51 (1980), p. 242
- 8) M. MICHALKE and W. SCHOLZ: Chemie. Ing. Techn., 41 (1969), p. 16
- 9) 田村皖司, 武田 徹: 粉体および粉末冶金, 11 (1964), p. 192
- 10) V. A. SILAEV and B. N. PUTIMTSEV: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 12 (1974), p. 691
- 11) T. G. JOHANISSON, H. G. LARSSON, and E. WESTMAN: Mod. Develop. Powder Met., 12 (1981), p. 131
- 12) H. H. HAUSNER: Planseeber. Pulvermet., 9 (1961), p. 26
- 13) G. J. PEARSON and J. S. HIRSCHHORN: Powder Met. Intern., 2 (1970), p. 1
- 14) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 23 (1976), p. 11
- 15) 田村皖司, 鰐川周治: 粉体および粉末冶金, 15 (1968), p. 302
- 16) V. K. SOLOKIN: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 6 (1968), p. 770
- 17) G. F. TIKHONOV and V. K. SOLOKIN: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 9 (1971), p. 1
- 18) 武田 徹, 田村皖司: 粉体および粉末冶金, 17 (1971), p. 220
- 19) J. S. HIRSCHHORN, G. M. MAXWELL, and A. V. NADKARNI: Powder Technol., 5 (1971/72), p. 147
- 20) J. J. DUNKLEY: Chem. Ind. N. Z., 13(1979), p. 5
- 21) S. B. BRANDSTEDT: Powder Met. Intern., 2 (1970), p. 77
- 22) A. LAWLEY: Int. J. Powder Met., 13 (1977), p. 169; Adv. Met. Process (1981), p. 91
- 23) W. R. MOSSNER: J. Met., 31 (1979), p. 17
- 24) P. M. FRENCH and P. G. MARDON: Int. J. Powder Met., 3 (1967), p. 65
- 25) A. H. GROBE and G. A. ROBERTS: J. Met., 19 (1951), p. 125
- 26) A. K. PETROV, I. S. MIROSHNICHENKO, V. V. PARABIN, G. I. PARABINA, G. N. SERGEEV, Yu. G. ORLOV, V. A. GOLOVKO, and G. P. BREKH ARYA: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 12 (1973), p. 13
- 27) 加藤哲男, 手塚廣吉, 草加勝司, 鈴木喜代司: 電気製鋼, 46 (1975), p. 4
- 28) N. DAUTZENBERG and H. GESELL: Powder Met. Intern., 8 (1976), p. 14
- 29) J. J. DUNKLEY: Prog. Powder Met., 37 (1981), p. 3
- 30) E. KLAR and W. N. SHAFER: Mod. Develop. Powder Met., 9 (1977), p. 91
- 31) A. K. PETROV, I. Ya. KONDRATOV, I. M. PECHERSKII, and G. N. SERGEEV: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 12 (1974), p. 605
- 32) N. DAUTZENBERG: Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), p. 351
- 33) O. GRINDER and Z. ZHIQIANG: Scand. J. Met., 11 (1982), p. 39; 12 (1983), p. 67
- 34) M. L. BERNSTEIN, S. B. FELGINA, and K. D. LIETZMANN: Neue Hütte, 20 (1975), p. 674
- 35) G. I. PARABINA, V. V. LEVITIN, A. G. TSIPUNOV, O. M. KUIMOVA, and L. K. ORZHITSKAYA: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 12 (1974), p. 631
- 36) H. H. HAUSNER: 粉体および粉末冶金, 7 (1960), p. 58
- 37) R. M. GERMAN: Metall. Trans., 7A (1976), p. 1879
- 38) E. Y. GUTMANAS: Powder Met. Intern., 12 (1980), p. 178
- 39) C. C. FATINO and J. S. HIRSCHHORN: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1499
- 40) 田村皖司, 武田 徹: 粉体および粉末冶金, 12 (1965), p. 25
- 41) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 22 (1975), p. 1
- 42) ユ. ア. グラツィアノフ, ベ. エヌ. プチムツエフ, ア. エフ. シラエフ: 噴霧金属粉 (1970), p. 142 [日ソ通信社]
- 43) D. F. FERRISS: Int. J. Powder Met., 19 (1983), p. 11
- 44) N. B. SHAW and P. W. HONEYCOMBE: Powder Met., 20 (1977), p. 191
- 45) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 27 (1980), p. 148
- 46) V. A. TRACEY: Int. J. Powder Met., 12 (1976), p. 25

- 47) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 23 (1976), p. 217
- 48) I. A. WHITE: Proc. Conf. Met. Soc., 23 (1966), p. 90
- 49) 武田 徹, 田村皖司: 粉体および粉末冶金, 17 (1970), p. 70
- 50) S. M. SOLONIN: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 12 (1973), p. 127
- 51) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 24 (1977), p. 128
- 52) 加藤哲男, 草加勝司: 電気製鋼, 48 (1977), p. 137
- 53) S. M. SOLONIN and L. V. GLOBA: Soviet Powder Met. Metal Ceram., 3 (1965), p. 9
- 54) 加藤哲男, 草加勝司, 久田建男: 電気製鋼, 48 (1977), p. 132
- 55) N. Y. NAZMY, W. KARNER, and A. A. AL-GWAIZ: J. Met., 30 (1978), p. 14
- 56) R. L. SANDS, G. F. BIDMEAD, and D. A. OLIVER: Mod. Develop. Powder Met., 2 (1965), p. 73
- 57) M. H. TIKKANEN: Scand. J. Met., 11 (1982), p. 211
- 58) D. J. McMAHON and O. W. REEN: Mod. Develop. Powder Met., 8 (1974), p. 41
- 59) K. J. IRVINE, D. T. LLEWELLYN, and F. B. PICKERING: JISI, 192 (1959), p. 218; 199 (1961), p. 153
- 60) 加藤哲男, 草加勝司, 久田建男: 電気製鋼, 55 (1980), p. 252
- 61) 加藤哲男, 草加勝司, 久田建男: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1142
- 62) O. W. REEN: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), p. 431
- 63) 草加勝司, 久田建男, 中村貞行: 電気製鋼, 51 (1980), p. 264
- 64) 加藤哲男, 草加勝司, 久田建男: 電気製鋼, 54 (1982), p. 166
- 65) D. H. RO and E. KLAR: Mod. Develop. Powder Met., 13 (1981), p. 247
- 66) O. W. REEN and G. O. HUGHES: Precip. Metal, 35 (1977), p. 53
- 67) R. A. ANDRIEVSKII and S. M. SOLONIN: SOVIET Powder Met. Metal Ceram., 2 (1964), p. 198
- 68) 加藤哲男, 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 25 (1978), p. 159
- 69) 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 28 (1981), p. 8
- 70) K. SCHWERDTFEGER and G. NAEGER: Int. J. Powder Met., 9 (1973), p. 13
- 71) 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 29 (1982), p. 71
- 72) G. OTTO: Mod. Develop. Powder Met., 6 (1973), p. 293
- 73) 上野明彦, 小豆島明, 宮川松男, 草加勝司: 鉄と鋼, 65 (1980), S 305
- 74) M. S. LANE and P. SMITH: SAE. Techn. Paper, No. 820233 (1982)
- 75) B. SUGARMAN: Symp. Powder Met., Spec. Rep. No. 58 (1956), p. 175
- 76) C. ÅSLUND, G. GEMMEL, and T. ANDERSSON: Mod. Develop. Powder Met., 13 (1981), p. 51
- 77) M. J. BLASKO and S. W. KENNEDY: Mod. Develop. Powder Met., 9 (1977), p. 253
- 78) N. C. KOTHARI: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), p. 89
- 79) H. ALTMANN: Proc. Int. Mach. Tool Des. Res. Conf., 15 (1975), p. 669
- 80) 加藤哲男, 関口 晃, 川崎成人, 草加勝司: 電気製鋼, 47 (1976), p. 223
- 81) G. M. STURGEON and D. HALL: Mod. Develop. Powder Met., 12 (1981), p. 339
- 82) M. GÖRANSSON, H. G. LARSSON, and A. HEDE: Mod. Develop. Powder Met., 13 (1981), p. 307
- 83) 守田只司, 山下淳治, 草加勝司, 久田建男: 電気製鋼, 56 (1981), p. 247
- 84) H. I. SANDEROW: Mod. Develop. Powder Met., 11 (1977), p. 229
- 85) V. A. TRACEY and C. P. CUTLER: Powder Met., 24 (1981), p. 32
- 86) 西 義澈: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1079
- 87) 西山幸夫: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1257
- 88) 草加勝司: 日本金属学会関東支部, 第 32 回研究会資料, 最近の粉末冶金技術 (1983), p. 1
- 89) N. J. GRANT: J. Met., 35 (1983), p. 20
- 90) R. L. SANDS: Mod. Develop. Powder Met., 2 (1966), p. 219
- 91) S. SMALL and T. J. BRUCE: Int. J. Powder Met., 4 (1968), p. 7
- 92) D. J. EVANS and G. M. JUDD: Mod. Develop. Powder Met., 10 (1977), p. 199
- 93) H. Y. XIU and T. Y. HOU: Mod. Develop. Powder Met., 12 (1981), p. 141
- 94) S. B. BRANDSTEDT: Mod. Develop. Powder Met., 4 (1973), p. 487
- 95) M. DAHLÉN, N. G. INGESTEN, and H. FISCHMEISTER: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 3
- 96) H. SCHMITT: Powder Met. Intern., 11 (1979), p. 17, p. 68
- 97) H. GAYTER: Wire Ind., 46 (1979), p. 334
- 98) J. M. WENTZELL: Mat. Form. Techn. Paper, MF 72-503 (1972); J. Vac. Sci. Tech., 11 (1974), p. 1035
- 99) 草加勝司: 第 1 回次世代産業基盤技術シンポジウム, 金属複合材料技術予稿集 (1983), p. 33
- 100) R. RUTHARDT: Powder Met. Intern., 13 (1981), p. 175
- 101) G. MATEI, E. BICSAK, W. J. HUPPMANN, and N. CLAUSSEN: Mod. Develop. Powder Met., 5 (1977), p. 153
- 102) G. FRIEDMAN and E. KOSINSKI: Metals Eng. Quart., 11 (1971), p. 48
- 103) G. FRIEDMAN: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), SC 1-1
- 104) D. J. HODKIN, P. W. SUTCLIFFE, P. G. MARDON, and L. E. RUSSELL: Powder Met., 16 (1973), p. 277; 19 (1976), p. 12
- 105) P. W. SUTCLIFFE: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), SC 3-1, FS 1-1
- 106) H. STEPHAN and J. K. FISCHHOF: Mod. Develop. Powder Met., 9 (1977), p. 183
- 107) H. STEPHAN, H. SCHMITT, and R. RUTHARDT: AGARD Conf. Proc., 256 (1978), p. 17-1
- 108) M. R. GLICKSTEIN, R. J. PATTERSON II, and

- N. E. SHOCKEY: Rapid Solidification Process (1978), p. 46
- 109) A. R. COX and L. S. BILLMAN: ASME 82-GT-77 (1982)
- 110) A. R. COX, J. B. MOORE, and E. C. VANREUTH: Int. Symp. Super-alloys, 3 (1976), p. 45
- 111) A. R. COX and E. C. Van REUTH: Met. Technol., 7 (1980), p. 235
- 112) R. J. PATTERSON II, A. R. COX, and E. C. van REUTH: J. Met., 32 (1980), p. 34
- 113) J. O. HINZE and H. MILBORN: J. Appl. Mech., 17 (1950), p. 145
- 114) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田亮, 市川二郎: 電気製鋼, 54 (1983), p. 174
- 115) B. CHAMPAGNE and R. ANGERS: Mod. Develop. Powder Met., 12 (1981), p. 83
- 116) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田亮, 市川二郎: 鉄と鋼, 62 (1983), S 618
- 117) J. MORLET: Mater. Tech., 68 (1980), p. 5
- 118) I. E. COYNE and W. H. EVERETT: Metal Powder Rep., 36 (1981), p. 419
- 119) T. E. MILES and J. F. RHODES: Rapid Solidification Process (1978), p. 347
- 120) J. R. LIZENBY, W. J. ROZMUS, and L. J. BARNARD: Metal Powder Rep., 36 (1981), p. 433
- 121) D. L. WILLIAMS: Powder Met., 20 (1977), p. 84
- 122) W. P. SCHIMMEL and G. J. QUILL: Metallurgia, 49 (1982), p. 289
- 123) G. H. GESSINGER and M. J. BOMFORD: Int. Met. Rev., 19 (1974), p. 51
- 124) M. M. ALLEN, R. L. ATHEY, and J. B. MOORE: Metals Eng. Quart., 10 (1970), p. 20
- 125) M. M. ALLEN: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), p. 5
- 126) J. E. COYNE: Metal Prog., 118 (1980), p. 35
- 127) A. A. AFONJA: J. Mech. Work Technol., 3 (1980), p. 331
- 128) R. G. MENZIES, J. W. EDINGTON, and G. J. DAVIES: Metal Sci., 15 (1981), p. 210, p. 217; 16 (1982), p. 356
- 129) M. J. BLACKBURN and R. A. SPRAGUE: Int. Conf. Forg. Prop. Aerosp. Mater., 1977 (1978), p. 350
- 130) K. H. MOYER: Mod. Develop. Powder Met., 5 (1971), p. 85
- 131) D. J. EVANS and R. D. ENG: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 51
- 132) 木村 尚: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 339
- 133) H. M. FOX: Mod. Develop. Powder Met., 8 (1974), p. 491
- 134) J. L. BARTOS: ASTM Spec. Tech. Publ. (1979) 672, p. 564
- 135) J. E. COYNE, W. H. EVERETT, and S. C. JAIN: Metal Powder Rep., 36 (1981), p. 419
- 136) C. H. SYMONDS and F. A. THOMPSON: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), p. 3
- 137) G. J. LEWIS, D. M. PARKIN, and F. A. THOMPSON: Int. Conf. Forg. Prop. Aerosp. Mater., 1977 (1978), p. 399
- 138) G. MOSER, E. BAYER, and H. SEILSTORFER: Powder Met. Intern., 13 (1981), p. 184
- 139) J. E. COYNE, W. H. COUTS, C. C. CHEN, and R. P. ROEHM: Aerospace Materials for the 1980's Vol. 1 (1980), p. 11-1
- 140) C. H. SYMONDS, J. W. EGGAR, G. J. LEWIS, and R. J. SIDDALL: Aerospace Materials for the 1980's Vol. 2 (1980), p. 17-1
- 141) G. RAISSON and Y. HONNORAT: Int. Symp. Superalloys, 3 (1976), p. 473
- 142) J. H. DAVIDSON, Y. HONNORAT, and J. MORLET: Int. Conf. Forg. Aerosp. Mater., 1977 (1978), p. 417
- 143) H. BRANDIS, F. SCHUBERT, and W. SPYRA: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p. 57
- 144) J. H. SCHWERTZ and L. W. LHERBIER: Mod. Develop. Powder Met., 8 (1974), p. 567
- 145) R. V. MINER and W. B. KENT: Int. J. Powder Met., 13 (1977), p. 293
- 146) S. H. REICHMAN and J. W. SMYTHE: Mod. Develop. Powder Met., 5 (1971), p. 73
- 147) S. H. REICHMAN: Int. J. Powder Met., 11 (1975), p. 277
- 148) L. J. FIEDLER: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), p. 4B-2
- 149) J. F. MCLIWAIN and L. A. NEUMEIER: Rep. Invest. US Bur. Mines, No. 8556 (1981)
- 150) J. E. SMUGERESKY: Metall. Trans., 13A (1982), p. 1535
- 151) A. WALDER and M. MARTY: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 115
- 152) S. M. TUOMINEN and V. BISS: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 215
- 153) J. M. LARSON: Mod. Develop. Powder Met., 8 (1974), p. 537
- 154) L. M. BIANCHI: Interam. Conf. Mater. Technol., 4 (1976), p. 508
- 155) C. C. LAW and M. J. BLACKBURN: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 93
- 156) W. TRACK and W. BETZ: Mod. Develop. Powder Met., 14 (1981), p. 15
- 157) J. M. HYZAK and I. M. BERNSTIEN: Metall. Trans., 13A (1982), p. 33, p. 45
- 158) P. N. ROSS and B. H. KEAR: Rapid Solidification Process (1978), p. 278
- 159) A. M. RITTER and M. F. HENRY: J. Mater. Sci., 17 (1982), p. 73
- 160) W. WALLACE, J. P. A. IMMARIGEON, J. M. TRENOUTH, and B. D. POWELL: AGARD Conf. Proc., 200 (1976), p. 9-1
- 161) P. E. PRICE, R. WIDMER, and J. C. RUNKLE: Mod. Develop. Powder Met., 11 (1977), p. 45
- 162) R. V. MINER and R. L. DRESHFIELD: Metall. Trans., 12A (1981), p. 261
- 163) D. B. GEORGE, B. T. BROWN, and A. R. COX: Pap. Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. No. 79-1226 (1979)
- 164) P. WILDGOOSE, N. G. TURNER, H. F. DAVIES, B. J. HELLIWELL, R. UBANK, and H. HARRISON: Powder Met., 24 (1981), p. 75
- 165) 増田良道: 粒子分散強化合金 (1963) [日本金属学会]
- 166) F. H. SIMPSON, L. J. FIEDLER, and J. ACURIO: USAAVLABS Tech. Rep. No. 66-88 (1966)
- 167) J. S. BENJAMIN: Metall. Trans., 1 (1970),

- p. 2943
- 168) *J. S. BENJAMIN and R. L. CAIRNS: Mod. Develop. Powder Met.*, 5 (1971), p. 47; *ASME 72-Mat-G* (1972)
- 169) *R. L. CAIRNS, L. R. CURWICK, and J. S. BENJAMIN: Metall. Trans.*, 6A (1975), p. 179
- 170) *J. S. BENJAMIN: Frontiers of High Temperature Materials, Special issue, Vol. 1* (1981), p. 1; *Vol. 2* (1983), p. 1 (1981)
- 171) *J. H. WEBER: SAMPE. Q.*, 11 (1980), p. 752
- 172) *F. L. VERSNYDER and E. R. THOMPSON: Alloys Eighties* (1982), p. 69
- 173) *R. F. DECKER: J. Met.*, 35 (1981), p. 24

「高合金粉末(II)」は、「鉄と鋼」第70年第6号(1984年4月号)に掲載予定、目次は以下のとおりです。

4. その他の高合金粉末
  - 4.1 高速度鋼粉末
  - 4.2 マルエージング鋼粉末
  - 4.3 磁性合金粉末
5. 結 言