

氏 名	Choi 崔	Duk 徳	Soon 淳
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	金属粉の焼結過程におけるガス放出挙動		
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三	東北大学教授 島田 平八	
	東北大学教授 末高 洽	東北大学教授 桑名 武	

論 文 内 容 要 旨

近年，高温高压技術等の，材料開発のための周辺技術の進歩により，焼結金属材料の性能が一段と向上し，その各種工業技術分野への応用が活発に行われている。しかし，焼結材料の高性能化が進めば進むほど，焼結組織および組成の制御に対する要求は厳しくなり，焼結基礎現象に対するより深い理解が必要となってきた。焼結とガスの問題は，焼結組織形成および成分調整の両方にかかわるため，焼結組織の制御の上で，焼結機構の解明と並んで最も重要な課題の一つである。本研究は，工業材料の原料粉として使用されている各種金属粉について，その焼結過程におけるガスの挙動の一般的傾向を明らかにし，また，現在ガスに関連して問題となっているいくつかのケースについて検討を加えることを目的としている。本論文は，全編 7 章より成る。以下その要旨を記す。

第 1 章 緒 論

本章では研究遂行の契機となった技術的背景，これまでの焼結とガスに関連した研究報告の簡単な紹介，現状における問題点および本研究の目的などを述べている。

第 2 章 焼結過程で放出されるガスの in-situ 分析

本章では焼結過程で放出されるガス種の in-situ 分析のためのガスクロマトグラフィー分析システムおよび操作の詳細を記述している。本分析システムは，焼結炉から排気されるガスを一定時間

毎に一定量を自動的にサンプリングし、熱伝導度検出器により検出したガスの種類を同定し、また、付属のデータプロセッサを用いてガス量を定量化するものである。

第3章 单相金属粉の水素および不活性ガス中焼結におけるガス放出の一般的傾向

本章では单相金属粉の焼結過程におけるガス放出挙動の一般的傾向について述べている。金属粉末の焼結中に発生するガスの源は、粉末粒子表面に吸着したガス、粒子内部に吸蔵されたガスおよび表面酸化物などであり、こ

これらのガス源が焼結過程で脱離や還元反応を含む化学反応により種々のガスを発生させる。これらのガス放出挙動の基本的特徴を明らかにするため、粉末冶金工業で使用される標準的な单相金属粉末について、還元性ガスの水素、不活性ガスのヘリウムおよびアルゴン中で焼結したときに放出されるガスを分析測定した。またそれらのガス放出挙動におよぼす圧縮成形、昇温速度および予備還元処理の影響に

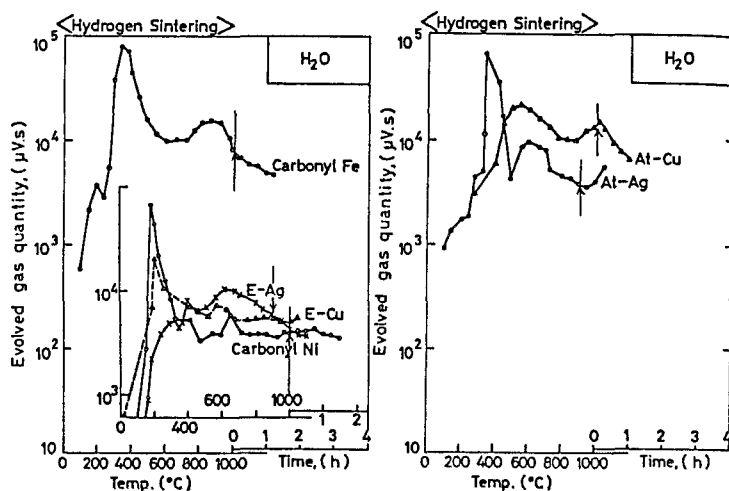


図-1 水素雰囲気中での各種粉末のH₂Oの放出挙動
矢印は等温焼結開始点（銀粉：900℃，他の粉末：1000℃）

ついて検討を加えた。結果は以下のとおりである。H₂Oは放出ガスのうちで最も特徴的な放出挙動を示した（図-1）。

すなわち還元性が強い水素ガス中で焼結をしたときには低温域、中温域および高温域に3つの放出ピークが確認された。そして、上記3つのピークはそれぞれ吸着水分の脱離、表面酸化物の水素還元によるH₂Oの放出および雰囲気水素と粒子内部に固溶している酸素との反応によるH₂Oの生成、あるいは吸蔵水分の放出に対応するピークであることがわかった。不活性ガス雰囲気中でのH₂O放出は主として脱離によるものであるが、高温域における吸蔵水分の放出もわずかに確認された（図-2）。また、水素焼結中におけるCO₂、COおよびCH₄の放出は、200℃付近でみられるCO₂の脱離を除けば、主として粉末粒子内部に吸蔵されているCの脱炭反応に由来すると考えられる（図-3）。

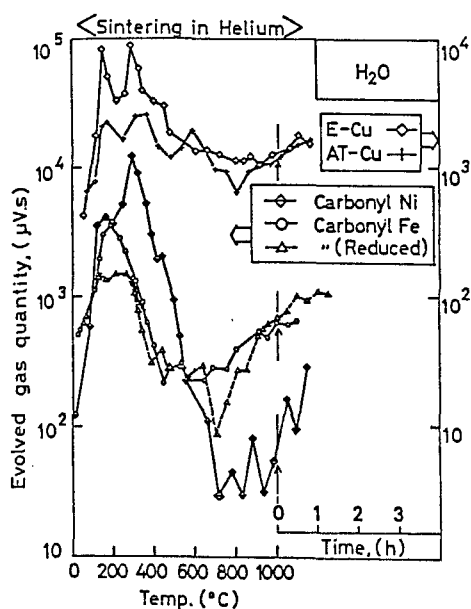


図-2 ヘリウム中での各種粉末の H_2O の放出挙動

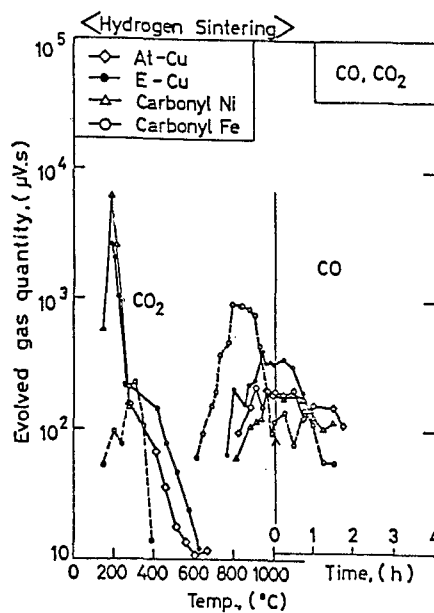


図-3 水素雰囲気中における CO および CO_2 ガスの放出挙動

第4章 W-Ni系活性化焼結におけるガス放出と緻密化との関係

本章ではW-Ni系活性化焼結におけるガス放出と緻密化との関係について述べている。活性化焼結の機構に対してはこれまで電子論的理論や拡散速度促進理論などが提案されているが、粉末粒子表面を活性化する還元の効果、あるいは粒子内部に存在する酸化物の還元効果に対する検討はほとんどなされていない状況である。そこで、本研究ではW-Ni系について表面酸化物の還元反応に対するニッケルの役割を明らかにするため、緻密化とガス放出挙動との関係を検討している。得られた結果は次の通りである。 H_2O の放出挙動が緻密化過程と関連性があることがわかった。すなわち、 H_2O 放出曲線の立ち上がり温度と緻密化の開始温度が一致していることがわかった（図-4）。また、還元反応による表面酸化物の除去が活性化焼結の開始に重要な意味をもつこともわかった。タングステン表面を清浄にし、表面活性度を向上させることが活性化焼

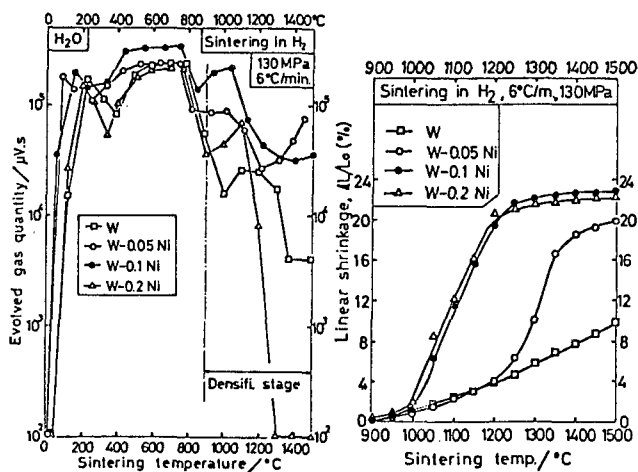


図-4 WおよびW-Ni系圧粉体の水素焼結中における H_2O の放出挙動

結を促進する条件の1つになっていると推定された。

第5章 W-Ni-Fe系液相焼結における残留気孔の消滅メカニズムに関する考察

本章ではW-Ni-Fe系液相焼結における残留気孔の消滅メカニズムについて述べている。水素雰囲気中で液相焼結を行なった場合には液相中に気孔が形成され、材料の強度および密度の低下の原因になる。しかも残留気孔は粒子成長とともに成長し、ますます大きな製品欠陥になる。そこで、本研究では水素焼結において形成された気孔を除去する手段として、雰囲気ガスの切り替え法を用いて実験を行ない、その結果にもとづいて残留気孔の消滅メカニズムについて検討した。それによると、ヘリウム中焼結では結合相中に比較的粗大な孤立気孔が形成され、密度上昇が抑えられる。H₂Oの放出挙動から、この粗大な気孔は浮力によって結合チャンネルを通して試料外に排出されることが推定された。本合金系は、水素焼結により緻密化しやすいが、数%の

気孔が残る。この気孔は、焼結雰囲気水を水素から不活性ガスへ切り替えることにより消滅させることができる。また、ガス分析により焼結体からの水素ガス放出を検出し(図-5)、気孔消滅が焼結体内外における水素分圧差による水素の焼結体外部への拡散放出によるとする仮説を立証した。

第6章 アルミニウムおよびアルミニウム合金の脱ガス過程

本章ではアルミニウムおよびアルミニウム合金の脱ガス過程について検討した。水素はアルミニウムによく溶解するが、凝固中にその固-液溶解度に大差(20:1)があるため、固溶限を上回る水素は凝固中に析出し、内部空隙や表面ふくれの原因になる。本章では、アルミニウム材料に著しい悪影響をおよぼす水素の除去について調べるため、アルミニウムおよびアルミニ

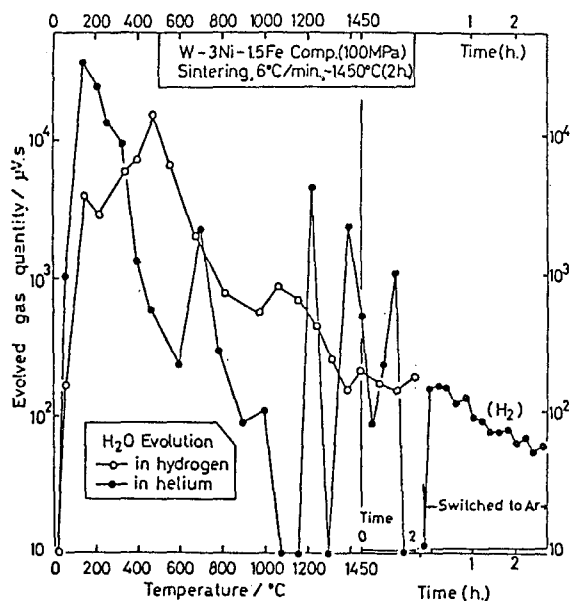


図-5 雰囲気ガスの切り替え後(水素→ヘリウム→アルゴン)に検出されたH₂放出。(ヘリウム気流中で2時間炉を置換した後、アルゴンに切り替えた。)

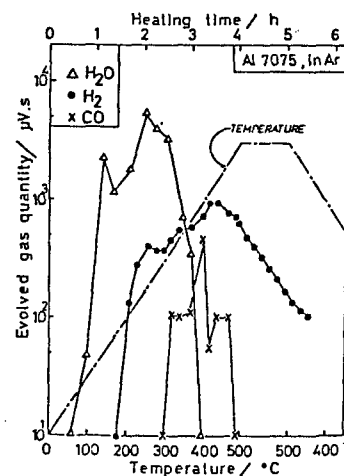


図-6 アトマイズアルミニウム7075合金粉のガス放出挙動

ウム 7075 合金粉の焼結過程におけるガス放出挙動を調べ、脱ガス処理条件に関して検討している。その結果、 H_2O は $100\sim 350^\circ\text{C}$ にわたって検出されており、 250°C 付近でその放出ピークを持つことがわかった。この H_2O の放出は 150°C 以下の低温においては脱離によるが、 $150\sim 320^\circ\text{C}$ までは水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の分解によるものと考えられる。水素は、アルミニウム粉の場合 250°C 付近から放出されるが、アルミニウム合金粉の場合、より低温の 200°C 付近から放出を開始することがわかった。この水素はアルミニウムと H_2O の反応により生成するものと、アルミニウム中に固溶されていたものが粒子外へ拡散放出するものの 2 種類が考えられ、アルミニウム 7075 合金粉の場合、それぞれ低温側に 2 つのピークを成すと推定された。

第 7 章 結 論

第 7 章は総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

焼結とガスの問題は、焼結緻密化や組織形成および成分変動などに関わるため、焼結材料の特性制御の上で最も重要な課題の一つである。従来、焼結過程におけるガスの挙動は経験的に取り扱われることが多く、焼結材料の高性能化を図るために、より定量的な研究が望まれていた。本論文は、各種金属粉の焼結過程で発生し放出されるガスを in-situ 分析することにより、焼結条件とガス放出挙動との一般的関係を明らかにし、さらに、従来、ガスが関係しているとされてきたいくつかの問題に対して、ガス分析結果にもとづいて検討を加えたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の意義と目的を述べている。

第 2 章では、金属粉の焼結過程で放出されるガスの種類および量を in-situ 分析するためのガスクロマトグラフィー分析システムについて述べている。

第 3 章では、Fe, Ni, Cu, Ag などの各種金属粉を水素、ヘリウムおよびアルゴン中で等速昇温焼結および等温焼結したときに放出される各種ガスおよびそれらの焼結条件に対する放出挙動の一般的特徴を明らかにしている。

第 4 章では、W-Ni 系活性化焼結におけるガス放出と緻密化との関係およびガス放出に対する活性剤の役割について述べている。主として H_2O の放出挙動と活性化焼結における緻密化との関係を検討し、表面酸化物の還元反応の役割を明らかにしている。

第 5 章では、高密度高強度焼結合金である W-Ni-Fe 系液相焼結合金の残留気孔の消滅のメカニズムについて検討している。ガス放出および緻密化挙動に及ぼす焼結雰囲気の影響を明らかにし、残留気孔の除去のための条件を与えている。

第 6 章では、Al および Al 合金粉の脱ガスについて述べており、これらの粉末の焼結で最も問題とされる H_2O および H_2 の放出挙動を明らかにし、それらガス放出のメカニズムを考察して有効な脱ガス処理条件を与えている。

第 7 章は総括である。

以上要するに本論文は、金属粉の焼結過程で放出されるガスの種類および量を in-situ 分析することにより、この場合のガス放出挙動を明らかにして、焼結とガスの問題を解決するための指針を与えたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。