

氏名	Chin Zhong Chun 陳 中 春
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成9年10月8日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和63年5月 中南工業大学大学院金属塑性加工専攻修士課程 修了
学位論文題目	多素材押出し法による金属・セラミックス複層パイプの成形に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 池田 圭介 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 川崎 亮 東北大学助教授 村上 糺

## 論文内容要旨

近年、材料使用条件の過酷化に伴い、単一材料での対応から異種材料を組み合わせた複合材料の使用頻度増加の機運が高まってきている。多用途で多種多様に使われている円管、異形管などの中空材も、内・外面が異なる環境にさらされることが多く、単一材料で内・外環境に対応して十分な耐久性を持たせることは困難な例も少なくない。例えば、中空材の内面が高温あるいは強い腐蝕環境にさらされると同時に、外面は低温あるいは構造部品としての耐機械的衝撃性や延性も要求される場合、耐熱性、耐蝕性に優れたセラミックスと延性に優れた金属による複合化は有効な手段の一つである。また、単にセラミックスと金属を内・外層に配した複合中空材に留まらず、セラミックスと金属の諸物性値の大きな相違による接合界面での熱応力を緩和させるために、内面から外面まで組成を傾斜化した中空材も要求される。しかしながら、従来の複合パイプ製造法は金属・セラミックスの複層パイプの成形への適用が難しく、また、傾斜機能材料の合成法として、PVD、CVD、SHS、溶射法、粒子配列法などが発展しているが、多工程を要することから複合中空材の成形については制限もある。

このような背景を踏まえ、本研究では、多素材押出し法により金属・セラミックス多層パイプを成形する方法を提案した。多素材押出し法とは、複数異種の素材を同時に押出し接合して、1工程で多層中空材を成形する方法である。本研究は、この合成技術の確立を目指し、基本となる二層パイプ成形を研究対象として取り上げ、本方法の問題点を抽出するとともに、問題点の解決と押出し成形・乾燥・脱脂・焼結挙動および最適条件を明らかにすることを目的として行なったものである。

以下に各章ごとに内容をまとめて得られた結果を要約して記述する。

第1章では、金属・セラミックス複合中空材の成形および接合の現状、傾斜機能材料の概念および合成方法、粉末の押出し流動成形およびその研究現状などを述べた上で、傾斜機能中空材の新しい成形方法として、粉末-バインダー混合体の多素材押出し法を提案し、また、本研究の目的などについて述べた。

第2章では、多素材押出し法による金属・セラミックス二層パイプの成形の可能性について検討した。セラミックスと金属のモデル材料として、それぞれジルコニアとステンレスを選んだ。バインダーとしては、脱脂が容易で、脱脂時間が短縮できるように水溶性高分子 HPMC の水溶液を用いた。このように、内・外層にそれぞれバインダーを含むジルコニアおよびステンレス粉末混合体を用い、多素材押出し法によって健全

な二層パイプが成形できることを確認した。しかし、成形に必要なバインダー量が多く、また、外層ステンレスについては、成形範囲が非常に狭いなどの問題がある。なお、二層パイプの押し出し荷重-ストローク曲線には、押し出し開始時に高いピーク荷重と、その後の押し出し過程で荷重の鋸歯状の振動が存在する。

第3章では、二層パイプの押し出し成形性を向上させるための基礎データとして、軸対称丸棒押し出し法を用い、原料粉末の粒径、バインダーの組成、有機添加剤、ダイ寸法の影響など基本的押し出し挙動について調べた。

ジルコニア粉末の場合、押し出し荷重(圧力)-ストローク曲線にピークが存在する。また、粉末の粒径が小さいほど、またはバインダーの含有量が少ないほど、荷重のピーク値が高く、ピークに達するまでのストロークが長くなる。これに対し、ステンレス粉末の場合、荷重-ストローク曲線に大きなピークは存在しないが、押し出し中に脱水し易く、そのために成形範囲が狭くなることを示した。したがって、正常な押し出し成形を行なうには、バインダーにおける HPMC の割合を高くして粘性を上げる必要がある。なお、多素材押し出しの場合と同様に、押し出し過程で荷重がストロークに伴って鋸歯状に振動する現象も観察された。また、粉末の粒径が小さいほど或いはバインダー含有量が少ないほど、振動の振幅が大きくなる。

可塑剤としてのグリセリンの添加は、押し出し荷重の低下、脱水現象の防止および荷重-ストローク曲線の振動の減少に効果があり、健全な製品の成形に有効である。しかし、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸の3種類の脂肪酸を添加すると、顕著な押し出し荷重の低下が見られるが、必ずしも押し出し製品の健全性にはつながらない。赤外分光法で調べた結果から、このような違いは添加剤によりバインダーへの作用が相違することに起因することが分かった。

ダイ形状寸法の影響については、一定組成の粉末混合体では、押し出し製品の健全性はダイランドの長さおよびダイ穴の直径に依存する。押し出し比が一定の場合、ある臨界ランド長さが存在する。

第4章では、押し出し透視器を利用して、粉末-バインダー混合体の押し出しにおける内部流れ挙動を可視化し、粉末混合体の内部流れ過程、流れと荷重の変化および押し出し製品の表面性状との関連等について重点的に調べた。

ジルコニア粉末では、最初圧密に伴って荷重が急激に上昇する。ある臨界値に達した時点で急速にせん断面が発達し、それに沿って巨視的なすべりが発生する。ステンレス粉末では、圧密段階が短く、最初の流れはダイ出口付近の小さい領域に局在し、押し出しの進行につれて流れ領域およびせん断界面が徐々に大きく成長する。これらの流れ挙動の違いは粉末の性質の違いによるもので、それぞれの押し出し特性が異なる原因であると思われる。

粉末混合体の押し出しの場合、ダイ出口付近で巨視的せん断変形によって流れに乱れが生じるため、一般金属バルク材押し出しの場合よりダイランドの長さを長く設ける必要がある。また、押し出しストロークに伴う荷重の振動は粉末混合体内部の巨視的な不連続すべりおよび粉末混合体と接触した工具との摩擦によるものを確認した。

第5章では、異なる粒径の粉末の混合、すなわち粒度分布の範囲の拡大が、押し出し圧力、成形に必要なバインダー量および押し出し製品のグリーン密度などに与える影響について検討した。ステンレス粉末の場合、粗い粉末と細かい粉末からなる混合粉末の方が、単一粉末より押し出し圧力が低下し、しかも押し出し製品の密度が高くなる。成形に必要なバインダー量の上限、下限が広がり、成形範囲が拡大できる。また、大・小粒径粉末の混合比がほぼ同じ場合、粉末混合の効果が最も大きい。粉末混合による粒度分布の影響は大・小粒

径粉末の粒径比に依存し、粒径比が大きいほど混合の効果が大きくなる。しかし、ジルコニア粉末では、粉末の粒度に関係なく、粒子表面の起伏が大きいことのために、粉末混合の効果は小さい。一方、ステンレス・ジルコニア複合粉末では、ジルコニア粉末の混合比が 0.4 付近で、健全なパイプを成形するのに必要なバインダー量が最も少なく、押出し圧力も低く、押出し製品の密度も高くなる。

第 6 章では、第 3 章から第 5 章までの結果に基づき、多素材押出し法により二層パイプを成形する調質条件の最適化、および成分傾斜を有する二層複合パイプの成形について調べた。

多素材押出しでは、本質的な材料流動挙動は軸対称丸棒押出しと同じであるが、多素材押出しの特殊なダイ構造によって、押出し圧力が高く、成形に必要なバインダー含有量を多くする必要がある。さらに、多素材押出し法による内層と外層の成形では、外層材の方が内層材より一層良い流動性が要求される。そのため、粉末混合体の流動性、保形性および脱水状況を制御することは重要である。グリセリンの添加は、押出し荷重の低下、脱水現象の軽減および押出し後の乾燥段階でパイプにクラックの発生を抑えさせるのに効果がある。ダイ寸法に関しては、外ダイランド長さの長い方がパイプの成形性が改善され、外ダイチャンバー深さは少なくとも 8mm 程度が必要である。多素材押出し成形においてパイプの肉厚には制限があることが示された。

ジルコニア・ステンレス二層複合パイプの成形には、内・外層のバインダー含有量および可塑剤としてのグリセリンを適当に選択すれば、健全な二層パイプが成形でき、また PSZ 粉末を用いると、バインダー含有量の減少および押出し製品にクラックが発生するのを抑制するのに効果がある。

第 7 章では、押出し成形した製品の乾燥・脱脂・焼結緻密化挙動を調べた上で、二層パイプの接合状態、破損原因などを検討した。

本研究では、水が主成分である水溶性バインダーを用いているため、押出し後の乾燥過程で水分の蒸発により脱脂時間は射出成形の場合よりかなり短縮できた。成形した製品は室温で約 24 時間の自然乾燥を経て約 90%の水分が蒸発した。結合剤としての HPMC の除去については、ある程度酸素の存在が必要であり、大気雰囲気中で行なうのが適当である。また、グリセリンを可塑剤としてバインダーと同時に原料粉末に添加した場合、低温で HPMC、高温でグリセリン、いわゆる 2 段階の除去処理を施すことが有効であることが確認された。

二層パイプの焼結破損は、主に焼結(特に昇温の後期段階)における内・外層の緻密化速度の不一致、および内・外層の収縮率の差によるものである。健全且つ緻密な二層パイプを得るために、各層における複合粉末の混合比、粉末の粒度分布およびバインダーの含有量などを適切に調整することで焼結収縮率を整合する必要がある。多層複合パイプの組成設計については、本実験の常圧焼結条件で、外層のステンレスから内層のジルコニアまで少なくとも  $V_z=0/V_z=0.5/V_z=0.8/V_z=1.0$  のように 4 層を配置する必要があると思われる。

第 8 章では、総括として、第 2~7 章の結果をまとめ、多素材押出し法による多層傾斜機能複合パイプ成形の指針を与えている。

## 審査要旨の結果

材料使用環境の過酷化に伴い、単一材料では対応仕切れない状況も多々あり、異種材料を組み合わせた複合材料の使用頻度が増加しつつある。多用途に利用される円管、異形管もその例外ではなく、管の内・外面で異なる環境にさらされることが多く、金属・セラミックス複層管はそれに応えるものである。金属・セラミックス複合材の製法には幾多の方法があるが、そのいずれもが多工程を要し、中空管の製造に適用するには困難を伴う。本論文は、金属及びセラミックス粉末と結合剤との混練材を素材として多素材押出しにより複層管に成形する新たな方法を試行し、制御すべき因子を抽出するとともに最適制御条件を検討した経緯を纏めたもので、全編8章よりなる。

第1章は序論であり、金属・セラミックス複合材の製法に関する研究状況を概観し、本研究の目的を述べている。

第2章では、モデル材料としてステンレス、ジルコニア粉末を選び、結合剤であるヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC) 水溶液との混練材を用いて多素材押出し法により健全な複層中空管が形成できることを確認している。しかし、押出しを可能にする結合剤の混合範囲が極めて狭く、その拡大が課題であることを述べている。

第3章では、前章の結果を踏まえ、押出し荷重および押出し材の健全性に対する影響因子として、粉末の粒度、表面性状、HPMC 水溶液の組成と混合割合、添加剤、押出し工具形状を取り上げ、それぞれの効果について明らかにしている。粉末粒子表面性状に応じて、押出し圧力の上昇や脱水現象が生じ、いずれも押出し不能の原因となるため表面状態に応じた結合剤の粘度の調整が重要であること、押出し材の健全性にはダイラント長さが大きな影響を与えることなどを示している。

第4章では、粉末/結合剤の混練材の押出しにおける流れ挙動を可視化し、押出し時に見られる特有な挙動、すなわち、押出し開始時における高い荷重ピークの存在とその後の荷重振動の原因ならびに押出し材の健全性確保するにあたって臨界のダイラント長さが存在する理由を明らかにしている。

第5章では、粉末の粒度分布が押出し圧力、成形に必要な結合剤の混合比及び押出し材の密度に与える影響を検討し、粒度分布の拡大は押出し圧力の低下に効果があるのみならず、結合剤混合割合の上・下限の拡大に大きな効果をもつことを示している。また、組成の傾斜化を考慮して、ステンレスとジルコニアの混合粉末についても同様な検討を行い、単体粉末と同等な効果が得られることも併せて示している。

第6章では、3、4、5章の結果をもとに、複層管の押出しにおける影響因子の最適化に対する指針を述べており課題となっていた成形条件範囲の拡大が可能になったことおよび本法での成形限界を明示している。

第7章では、押出し材の乾燥、脱脂、焼結条件について述べており、焼結後の割れなどの欠陥発生の主因は層間の焼結収縮の不整合であり、押出し可能範囲内で使用粉末の粒度分布、結合剤の混合比を適正化して焼結収縮の整合を図ることが十分可能であることを示し、多素材押出し法が金属・セラミックス複層中空管成形の有力な方法になり得ることを実証している。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、金属・セラミックス複層管の成形法に関する新規な手法を提案し、その可能性を実証するとともに、制御すべき因子を明らかにしており、材料加工プロセス学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。