

氏名	ほし の こう じ 星 野 孝 二
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年2月9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60年3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科 材料科学専攻修士課程 終了
学位論文題目	ドクターブレード法による金属粉末成形技術の開発と その応用に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 渡辺 龍三 東北大学教授 池田 圭介 東北大学教授 川崎 亮

論文内容要旨

金属粉をドクターブレード成形する場合の要点を整理するとともにドクターブレードを応用した新しい粉末冶金製造プロセスを確立することを目的として研究を行った。その結果、金属粉の場合にはグリーンシートの密度を原料粉の粉体特性で予測することができることを見だし、かつ、ドクターブレード法を金属粉の成形に応用すると従来技術では製造が困難であった種々の新規な材料を製造できることをいくつかの応用例を例示して実証した。

第1章では、研究の背景ならびに研究の目的について述べた。

従来の粉末冶金製品は金型圧密成形法によるものがほとんどである。スラリーを用いて成形する製品は少なく、二次電池や燃料電池の電極の他に実用例がほとんど見当たらない。有機バインダーを用いるという点で類似した技術にMIM(金属粉射出成形法)があるが、現状では小型時計部品等の一部の用途で実用化されているに過ぎない。一方、セラミックス製品の製造には、金型圧密成形法その他、スラリーを用いる方法としてスリップキャスト、ドクターブレード、カレンダーロール、粘土状可塑生物を用いる方法として押し出し成形等、多岐にわたる成型法が用いられ、実用化されている。同じく粉末を出発原料とする技術であるのに、粉末冶金とセラミックスとでは大きな差異がある。勿論、金属粉においてもそれらの多様な成形法を適用することが可能である。しかし、粉末冶金技術は工業技術であって、それらの多様な成形法を適用する場合にはコストと性能が見合う製品が対象とならなければならない。とくに金属は、溶解鑄造、圧延といった安価な成形法が可能であるため、ドクターブレード法のようなスラリーを用いる成形法はコスト的に見合わないケースが多い。スラリーを用いる場合、金属を粉末にする工程、スラリーにする工程、成形する工程、焼結する工程が必要であり、溶解鑄造法や粉末圧密成形を用いる従来の粉末冶金法に比べると工程数が多く、コスト高になるためである。そのため、スラリーを用いる粉末冶金技術の研究はあまり行われていなかった。

しかし、スラリーを用いなければ成形できないような製品であればそれを用いる粉末冶金技術にも十分に工業的価値が生じる。さらに、粉末冶金製品には、原料に金属粉を用いるからこそ製造可能となる製品が数多くあり、技術的付加価値がある。

そこで本論文では、スラリーを用いる代表的な成型法であるドクターブレード法に着目し、そ

れを用いた粉末冶金技術の基礎および応用について検討した。

第2章では、主として金属粉をドクターブレード法で成形して得られる成形体の密度について調べ、以下の結果を得た。

- (1) 成形体の密度は、成形体を自然乾燥すると金属粉のタップ密度とほぼ同じ値になる。
- (2) 成形体の密度は、成形体を高温乾燥すると金属品のタップ密度よりも小さくなり、金属粉の水中かさ密度に近づく。
- (3) 成形体の厚さはブレード高さに比例する。従って、上記実験結果を考え合わせると、スラリー中の金属粉の密度を D_s 、金属粉のタップ密度を D_T 、ブレード高さを H_B 、比例定数を K とすると、グリーンシートの厚さ TG は次式で整理できる。

$$TG = KH_B D_s / D_T$$

第3章では、新規な焼結法として酸化還元2段階焼結法を考案し、その焼結法とドクターブレード成形とを組み合わせ、多孔質の分散強化合金を製造するプロセスを開発した。その方法で得られる多孔質合金の薄板は、熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)のアノードに適用できる可能性がある。MCFCのアノードには従来、Ni系合金が用いられているが、Cuも使用可能な金属である。そこで、新規なアノードの候補材料であるCu-Al系合金およびNi-Al-Cu系合金について、酸化還元2段階焼結法で焼結したときの状態変化を観察し、以下の結果を得た。

- (1) いずれの合金粉のドクターブレード成形体を酸化・還元処理してもAl酸化物を含む多孔質焼結体を焼成することができる。
- (2) いずれの系の合金粉も、空気中で加熱すると酸化しつつ焼結する。
- (3) 還元後の焼結体の気孔率は、焼結の温度条件によらずにほぼ一定の値となる。それは、酸化過程で粉末表面に生成する層状のAl酸化物相の効果によると考えられる。
- (4) 焼結体内部のAl酸化物の形態は、Cu-2%Al合金粉およびCu-5%Al合金粉では帯状、すなわち立体的には殻状であるのに対し、Ni-45%Ni-5%Al合金粉では微細粒状となる。

第4章では、3章で得られたCu-Al系およびCu-Ni-Al系多孔質焼結体を熔融炭酸塩型燃料電池のアノードに適用した研究についてまとめ、以下の結果を得た。

- (1) Ni-45%Cu-5%Al系多孔質焼結体は、従来のNi-8%Cr系アノードと比較して遜色のない発電性能を有する。
- (2) Ni-45%Cu-5%Al系多孔質焼結体は、そのAl酸化物粒子の効果によって耐クリープ性に優れている。
- (3) アノードのクリープにおける初期収縮は、気孔率の対数差 $-\ln(P/P_0)$ およびアノード変形量 ϵ' が荷重 L に比例する。
- (4) アノードのクリープにおける定常収縮は、時間の対数に比例して進行する。

第5章では、ドクターブレードのスラリーに起泡剤を添加して発泡金属を製造するプロセスを考案し、そのプロセスで製造した耐熱合金の多孔質体の耐熱性並びに純Cu多孔質体の吸音特性を評価し、以下の結果を得た。

- (1) 高粘性のスラリーにアニオン系界面活性剤およびヘキサンを添加すると、均質なオープンセル型の発泡体を得ることができる。
- (2) 界面活性剤にはスラリー中の金属粉の分散を良くし、スラリーの粘性を発泡成形に適した擬可塑性流に改善する効果がある。
- (3) Ni-20Cr合金系およびINCONEL600相当合金系において耐高温酸化性に優れた発泡金属が得

られる。

(4) 純Cu製発泡金属の共鳴周波数は既知の共鳴周波数予測式で予測できる。

第6章では、ドクターブレード法と圧延を組み合わせた新規な金属箔製造法について検討した。ドクターブレード成形体を焼結後、圧延、再焼結するというプロセスによって、溶解鑄造、圧延法では製造が困難な組成の高濃度にAlを含有するFe系合金箔を製造することができた。

Fe-Cr-Al系合金箔は自動車の加熱触媒担体材料として利用されている。Al含有量を高めれば耐高温酸化性が向上するが、従来の溶解、圧延法ではAl量は5%以上にすることが困難であった。しかし、この新規なプロセスによってAl量を大幅に向上することができ、担体形状に加工するのに必要な十分な可撓性を有するFe-25Cr-9.4Al合金を製造することができた。

第7章では、貴金属粉造形材にドクターブレード法を応用し、シート素材、粘土素材、および中子用粘土素材の3種類の貴金属造形材を開発した。

シート素材はスラリーのシンナー／フィラー比および成形体の厚さを最適化して折り紙細工ができるようにしたものであり、粘土素材はドクターブレード用スラリー技術をベースに粘土細工ができるように発展させたものであり、中子用粘土素材は焼結時に燃焼するフィラーを用いた粘土素材である。さらに、要素粉からK18合金を焼結する方法として酸化還元2段階焼結法が適していることを見いだした。

第8章では、研究を総括した。

以上のように、金属粉のドクターブレード成形に関する基礎および応用について検討し、応用製品として、MCFCの電極、高温用フィルター、吸音材、自動車用加熱触媒の担体用材料、および貴金属造形材を開発した。それらの製品は、単にドクターブレード法を用いて成形するというだけでなく、それぞれ、焼結法、スラリー組成、用途等に粉末冶金ならではの独自性を付加している。そうすることにより、製品に特徴を与えることができた。

ドクターブレード法を用いる粉末冶金技術は、応用範囲の広い、将来性のある工業技術である。それは、粉末冶金の分野では現在、ドクターブレード法の実用例が少なく、かつ粉末冶金技術そのものに溶解鑄造法とは異なった技術的な付加価値があるからである。本論文は、そのさきがけとして、いくつかの実用例を例示し、実証した。この技術は、今後さらなる発展が期待される。

審査結果の要旨

本論文はセラミックス粉体の薄板成形法であるドクターブレード法を金属粉体に適用し、その成形条件を明らかにするとともに、熔融炭酸塩型燃料電池アノード材や耐熱性フィルター材、吸音材、加熱触媒担体、貴金属粘土造形材などへの応用を図った経緯をまとめたものであり、全編8章よりなる。

第1章は序論であり、研究背景、技術概要および研究目的について述べている。

第2章ではドクターブレード法によって得られるグリーンシートの密度に及ぼす原料粉体の性状およびスラリー調製条件の影響について述べている。

第3章では、新規な焼結法として酸化還元2段階焼結法を考案し、その焼結法とドクターブレード成形とを組み合わせ、熔融炭酸塩型燃料電池(MCFC)のアノード材としての多孔質分散強化合金を製造するプロセスを開発した経緯について述べている。

第4章では、Cu-Al系およびCu-Ni-Al系多孔質焼結体をMCFCのアノードに適用した研究の結果をまとめており、Ni-45%Cu-5%Al系多孔質焼結体は、従来のNi-8%Cr系アノードと比較して遜色のない発電性能を有し、Al酸化物粒子の効果によって耐クリープ性に優れていることを明らかにしている。

第5章ではスラリーに起泡剤を添加して発泡金属を製造するプロセスの考案、そのプロセスで製造した耐熱合金発泡体の特性並びに純Cu多孔質体の吸音特性の評価について述べ、Ni-20Cr合金系およびINCONEL600相当合金系においては優れた耐高温酸化性、Cu多孔質体においては十分な吸音性が得られることを明らかにしている。

第6章ではドクターブレード成形体を焼結後、圧延、再焼結するというプロセスによる、高濃度Al組成のFe-Cr-Al系合金箔の製造について述べている。Al含有量を高めれば耐高温酸化性が向上するが、従来の溶解、圧延法ではAl量は5%以上にすることが困難であった。しかし、この新規なプロセスによってAl量を大幅に増加することができ、平坦形状に加工するのに必要な十分な可撓性を有する自動車加熱触媒担体を実現することができた。

第7章では貴金属粉造形材製造にドクターブレード法を応用し、貴金属シート素材を開発した経緯について述べている。とくにシート素材はスラリーの粘度、可塑性および成形体の厚さを最適化して折り紙細工ができるようにしたものであり、造形性に優れている。

第8章は総括である。

以上要するに本論文は、ドクターブレード法による金属多孔質薄板製造のプロセス条件を明らかにしその有用性を示したものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。