(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3893148号

(P3893148)

(45)発行日　平成19年3月14日(2007.3.14)　(24)登録日　平成18年12月15日(2006.12.15)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 38/06	(2006.01)	C04B	38/06	G
C22C 1/08	(2006.01)	C22C	1/08	D
C08J 9/24	(2006.01)	C08J	9/24	
C08J 9/26	(2006.01)	C08J	9/26	102

請求項の数 4　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平7-510605
(86)(22)出願日　平成6年9月30日(1994.9.30)
(65)公表番号　特表平9-505266
(43)公表日　平成9年5月27日(1997.5.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP1994/003265
(87)国際公開番号　WO1995/009822
(87)国際公開日　平成7年4月13日(1995.4.13)
審査請求日　平成13年10月1日(2001.10.1)
(31)優先権主張番号　P4333639.6
(32)優先日　平成5年10月2日(1993.10.2)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　594202637
セラシヴ　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフツング　イノヴェイティヴズ　ケラミク－エンジニアリング
ドイツ連邦共和国　プロヒンゲン　ファブリークシュトラーセ　２３－２９
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】成形部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

金属又は非金属固体（固体相）及び少なくとも１種の結合剤（結合剤相）よりなり、５０～９０容量％の気孔率を有し、この際、固体粒子は、少なくとも１種の結合剤で相互に結合されており、細孔寸法は使用固体の平均粒径よりも２～５倍大きく、その際、固体として、有機粉末、金属粉末又はこれら固体の混合物および結合剤として、無機結合剤を含有し、かつ、有機粉末として、炭素、天然または合成のポリマーを含有し、金属粉末として、銅、真鍮、青銅、マグネシウム、亜鉛、鉛、アルミニウム、珪素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、クロム、モリブデン、ニッケル又はこれら元素の金属間化合物又はこれら元素の炭化物、窒化物、珪化物、硼素化物、酸化物又はこれらの組合せ物、又はこれら粉末の混合物を含有し、かつ、結合剤として、燐酸塩、硼酸塩、硫酸塩、酸化物又は珪酸塩をベースとする結合剤を含有する、高多孔性で自己保持性の成形部材の成形部材を製造するために、

ａ）固体粉末、少なくとも１種の無機結合剤及び少なくとも１種の有機結合剤を水中で混合し、分散させ、

ｂ）鋳込み泥漿を、ゲル鋳込み成形法又は凍結鋳込み成形法によって、成形部材に相応する鋳型中に注ぎ、

ｃ）泥漿の固化の後に、成形部材を型から離型させ、引き続き凍結させ、

ｄ）得られる凍結された成形部材を、最大６００Ｐａ（６ミリバール）の真空中、０～６０℃で乾燥させ、

ｅ）引き続き、この生素地体を、６００～１５００℃で加熱し、かつ、最大５時間までこの温度で保持し、かつ無機結合剤を硬化させ、かつ有機結合剤を除去することを特徴とする、成形部材の製法。
【請求項２】
有機結合剤が、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、アルギン酸塩、デンプン又は寒天又はこれらの組合せ物から選択された、水溶性及び／又は分散可能な結合剤よりなる、請求項１に記載の成形部材の製法。
【請求項３】
鋳込み泥漿の製造時に増量剤及び／又は消泡剤を添加する、請求項１または２に記載の成形部材の製法。
【請求項４】
鋳込み泥漿の製造時に、鋳込み泥漿を混合および分散させながら９０℃以上に加熱する、請求項１から３までのいずれか１項に記載の成形部材の製法。
【発明の詳細な説明】
本発明の目的は、金属又は非金属固体から粉体工学的に製造された、自己保持性で多孔性の成形部材、その製法並びに本発明による成形部材の使用に関する。
多孔性セラミック成形体は公知である。これらは、例えば、セラミック泥漿（Ｓｃｈｌｉｃｋｅｒ）で含浸される有機発泡体を経て製造される。有機成分の乾燥及び焼結の後に、発泡体のネガチブとして多孔性セラミック成形体が残る（いわゆるロスト－フォーム－法；ｌｏｓｔ　ｆｏｒｍ－ｖｅｒｆａｈｒｅｎ：ＤＥ－ＯＳ２３０１６６２）。もう一つの可能性は、型中に存在するセラミック泥漿の発泡剤による直接発泡及び引き続く乾燥である。同様に、多孔性成形体の製造時にセラミック物質中の細孔形成剤としての有機填料の使用が可能である。これら技術水準での公知の多孔性成形体の欠点は、細孔配分の限界、閉鎖気孔の形成、顕微鏡規模で不均一な細孔分布、有機填料の多量必要性、時間のかかる製造又は微細粉末への制限である。
ドイツ特許（ＤＥ－ＯＳ）第４１０２４３０号明細書中には、高い細孔容積を有する微細気孔の固相体の製法が記載されており、ここでは、液相及び固体粒子からの粗大分散性で沈殿可能な混合物を沈殿させ、この沈殿物を液相の存在で、沈殿粒子間の化学的反応で固化させて、熱処理のための充分な形状安定性を有する多孔性体にしている。この固相体を、引き続き、有利に１０００℃より高い温度で焼結させる。この方法の欠点は、液相及び沈殿粒子を相互に適合させて沈殿粒子間の化学反応を可能にしなければならないことである。沈殿粒子は、化学反応で直接、結合剤なしで相互に結合されている。これによって、単相の微細孔固相が生じる。
多孔性セラミック成形体は、多様に使用されている。これは、例えば、軽量建材として、他の液相又は固体の担持材として、絶縁材料、構築材料、充填材料又は濾過材料としての使用に好適である。特別な使用分野は、近年の多孔性セラミック成形体の開発である。乗り物総量の減少のために、乗用車構造における軽量加工材料の使用が増加している。必要な安全性を確保するために、多孔性セラミック成形体は軽量合金で浸透される。
本発明の課題は、技術水準から公知の多孔性成形体の欠点を有しない、粉体工業的に製造可能な多孔性のセラミック成形体を提供することであった。
この課題は、金属又は非金属固体（固体相）、少なくとも１種の結合剤（結合剤相）及び細孔よりなる粉体工学的な高多孔性の、自己保持性の成形部材を製造することにより解決される。固体としては、単独で又は混合物として、有機粉末、例えば炭素、天然又は合成ポリマー、金属性成分、例えば銅、真鍮、青銅、マグネシウム、亜鉛、鉛、アルミニウム、珪素、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、コバルト、クロム、モリブデン、ニッケル又は元素の金属間相又は元素の炭化物、窒化物、珪化物、硼素化物、酸化物又は組合せ物、例えばＴｉＣＮ又はＦｅＢｘ又はこれら成分の混合物を使用することができる。固体は、１０～４０容量％、有利に１５～３０容量％の量で使用される。この際、粒径は、０．５～５００μｍ、有利に１～２００μｍで変動可能であり、各々の場合に、その都度の用途に適合させることができる。更に、場合によっては、添加物を含有していてもよい。こ

れには、使用固体に比べて比較的軟らかい物質、例えば硫化モリブデン又はグラファイトが挙げられる。
無機結合剤として、結合のために固体粒子間の化学反応を必要とせずに固体粒子を相互に結合するものを使用することができる。例えば、燐酸塩、硼酸塩、硫酸塩、酸化物又は珪酸塩をベースとする結合剤が好適であり、特にソーダ水ガラスを１～１５容量％、有利に３～７．０容量％の量で使用するのが好適である。同様に、ベントナイトも使用できる。使用結合剤の粉末粉径は、０．１～３０μｍで変動できる。用途に応じて、無機結合剤は、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、硼素又は類似物の添加により、その融点及び／又はその湿潤性を変えることができる。
本発明の成形体の気孔率は５０～９０％であってよく、この際、この気孔率分布は、使用固体、無機結合剤の粒度分布により、かつ熱処理により調節することができる。
本発明によれば、成形部材は次の方法で製造される：成分である固体粉末、無機結合剤、有機結合剤及び場合によっては添加剤を、水中で、例えば慣用の撹拌機又は急速デイソルバー装置を用いて混合し、分散させる。有機結合剤は、水溶性の及び／又は分散可能な物質、例えばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、アルギン酸塩、デンプン又は寒天から又はこれら物質の組合せ物からなる。泥漿の製造時に、粘度を高めるために、場合によっては、増量剤（Stellmittel）、例えばベントナイトを添加することができ、これにより沈殿又は凝離を避けることができる。気泡形成は消泡剤の添加により阻止することができる。助剤の溶解を容易にするために、注型泥漿を撹拌の間に場合によっては９０℃以上まで加温することができる。この泥漿を、引き続き使用有機結合剤に応じて、ゲル鋳込み成形法で又は凍結鋳込み成形法で、成形部材に相応するネガチブな鋳型中に注ぐ。この鋳型は、任意の細孔のない、平滑な材料、例えばアルミニウム、プラスチック又は鋼からなっており、その寸法で、乾燥又は温度変動時の収縮により生じる引き続く均一の尺度変動に適合させるべきである。所望の形状に応じ、この鋳型は分断可能である。凍結鋳込み成形法の場合には、この鋳型はプラスチック加工のための慣用の射出成形型と同様に構成されていてよい。この場合、射出成形速度は、充填率及び形状に依存し、調節可能である。射出圧は、調節された粘度に応じて、１０ｋＰａから１００ＭＰａの高圧まで変動することができる。鋳型を鋳込みの前に離型剤、例えば石鹸、脂肪又は油で塗被するのが有利である。
温度限定されたゾル－ゲル－転移性を有する有機結合剤、例えばデンプン又は寒天の使用の際に、この泥漿をゲル鋳込み成形法で温時に、ネガチブな鋳型中に注ぎ入れ、この中で冷却時に固化させる。成形部材のゲル化の後に、これを鋳型から取りだし、引き続き凍結させるか、又は特に薄い壁厚の場合にこのことが必要である場合には、安定性の理由から離型を凍結状態で行なうことができる。ゲル化不可能な有機結合剤、例えばメチルセルロース又はポリビニルアルコールの使用の際には、この泥漿を０～３０℃の温度での凍結鋳込み成形法の後に－６０～－５℃に予め冷却された鋳型中に注ぐ。この際、水分は、溶解された結合剤及び塩に依存して、－３０～０℃の温度で、凍結する。この場合に、均一な泥漿状態が固定され、固化される。成形部材を冷却可能な鋳型から取り出し、冷却状態で中間保存することができる。
得られた凍結された成形部材を、引き続き、最大６００Ｐａ（６ミリバール）の真空中で、かつ成形部材がどこに接しても融解しないことが確実な温度、例えば０～６０℃の温度で乾燥させる。
この乾燥法では、更に、条件を早過ぎて不均一な乾燥をできるだけ避けるように選択すべきである。これにより、乾燥により生じる１～８％の線収縮の際に亀裂を生じないことが確保される。乾燥時間は、成形部材の形状及び壁厚に依存し、１００時間まででありうる。乾燥された生素地体（Gruenkoerper）は、この有機結合剤で架橋された固体粒子及び一様に分配された無機結合剤成分よりなる。
引き続く熱処理の際に、有機結合剤は駆出され、良好に浸透可能な細孔構造が得られる。無機結合剤は硬化するか又はこの熱処理工程で融解し、固体粒子を相互に結合（接着）する。この場合に生素地体を、少なくとも、有機分並びに場合により存在する結晶水が駆出

されるまで加温する。更に、固体粒子が相互に接着するためには、無機結合剤が硬化又は融解できることが確保されるべきである。この経過に必要な温度は、使用無機結合剤に左右される。焼結温度は必要でない。一般に、生素地体を５０～２０００Ｋ／ｈの加熱速度で６００～１５００℃に、空気中、保護ガス雰囲気中、又は真空中で加熱し、最大温度で０～５時間保持する場合に充分である。酸化に敏感な固体又は結合剤系を使用する場合には、不活性の条件が必要である。有機成分及び場合により存在する結晶水は、５００℃より低い温度で既に駆出される。

必要な場合には、得られた成形部材を機械的操作で、例えば回転、ミーリング、ボーリング、研削又は類似方法に提供することができる。

こうして、一方の側上の細孔上に固体－／結合剤相に関して、他方の側上に細孔に関して優れた分配均一性を有する、二相の、自己保持性の高多孔性の成形部材が得られる。本発明における二相とは、本発明の成形部材が固体相と結合剤相とから成っていることを意味する。しかしながら、この固体相も連結剤相も１種以上の成分から成っていてよい。本発明の成形部材の分布均一性の質的及び量的記載のために、いわゆる平方格子法（Quadratrastermethode）を利用することができる（H.Wendrock,G.Ehrlich:”Homogenitaetsbeurteilung von mehrphasigen Festkoerpern und Festkoerpergemischen”,ZFW Dresden,1990）。この場合に、同定すべき組織試験片体を正方形測定窓中で評価する。種々異なる大きさの測定窓を有する多くの測定系中で統計的に充分な数のテスト平方体でその都度の対象数又は面配分を測定し、標準偏差を計算する。この測定窓の評価は、半－又は安全自動的に点－、線－又は面分析を介して行うことができる。相応する測定窓の大きさ（－辺長さ）に対する標準偏差に関連させると、均一性特徴値として、標準偏差が明らかに高まる位置が提案される（第１図）。本発明の高多孔性成形体では、この値は、約１５０～２５０μｍである（第２図）。発泡法で細孔寸法１～４ｍｍを有して製造されている多孔性成形体では、均一性限界は３０００～１００００μｍである（第３図）。数百μｍの細孔寸法でも、なお５００～１０００μｍに限界値が存在する。より小さい細孔を用いては、高い気孔率配分はもはや達成できない。

本発明の成形体のもう一つの利点は、細孔寸法と粒径との特に好適な比である。

例えば発泡法で製造された成形体そのものは、小さい細孔でも使用固体の平均粒径の１０の数乗倍を超えている細孔寸法を有する（第４図及び第５図）が、本発明の成形体の細孔寸法は、使用固体の平均粒径よりも２～５倍大きいだけである。

本発明の成形部材は、例えば固体強化建材の製造のためにも、軽量建材としても、他の液体又は固体相の担持材として、絶縁材、構成材料、充填材料又は濾過材料としても使用できる。本発明による高多孔性成形部材は、慣用の融解法自体の使用により、成形部材の亜共晶の慣用の再融合金での浸透を可能とする。

本発明による成形部材の高多孔性に基づき、いわゆる絞り-鋳込み成形法（Sqeeze-Casting-Verfahren）でも慣用の加圧鋳込み成形法でも鋳込むことができる。成形部材の高い安定性及びテクスチェア不含の構成は、非常に高い鋳込み速度の使用を可能にし、従って、慣用の、経済的に非常に魅力的な加圧鋳込み成形法のために特に好適である。

比較実験が示しているように、他の粉体工学的成形法では、加圧鋳込み成形時に慣用の浸透速度に必要である気孔率を得ることができない。更に、固体分を本発明の方法で可能である低い値まで減少することはできない。

次の実施例は、本発明を詳述するものであるが、本発明を限定するものではない。

例１；ゲル鋳込み成形：

微粉砕寒天１．５容量％を水７３．５容量％中に、約９５℃に加熱下に溶かす。生じたゾルに、撹拌下に、粒度１～１００μｍ及び純度＞９８％の珪素１８容量％を加える。６０℃まで冷却の後に、ソーダ水ガラス（３５％の）７．０容量％を加える。生じる希液性の泥漿を、約４０℃に予め加温された所望の形状の金属ネガチブ鋳型中に注ぐ。０～１０度に冷却の後に、この部材を離型させ、引き続き－３０℃で低温凍結させる。この凍結された状態で、１０～２０℃及び＜６ミリバールで凍結乾燥させる。乾燥時に、約６％の線収縮が現われる。乾燥の後に、この部材を電気的に加熱される炉内で１０００℃に３時間に

わたり加熱し、固化させる。この熱処理の際に、約１％の線収縮が現われる。固化された状態で、この部材は、０．６～０．６５ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有し、これは珪素の理論的密度２．３３ｇ／ｃｍ^{3}で７２～７４％の気孔率に相当する。この強度は、取扱い及び機械的加工のために充分である。

例２；凍結鋳込み成形：

メチルセルロース１．５容量％を水７３．５容量％中に溶かす。撹拌下に、粒度１～１００μｍ及び純度＞９８％を有する珪素１８容量％を加える。引き続き、ソーダ水ガラス（３５％の）７．０容量％を加える。生じる希液性の泥漿を所望の形状の金属ネガチブ鋳型中に注ぐ。－３０℃に冷却の後に、凍結状態でこの部材を離型させ、引き続き直ちに凍結乾燥させるか又は－３０℃で中間貯蔵する。例１におけると同様に凍結乾燥及び熱処理を行う（ゲル鋳込み成形）。得られた特性は同様である。

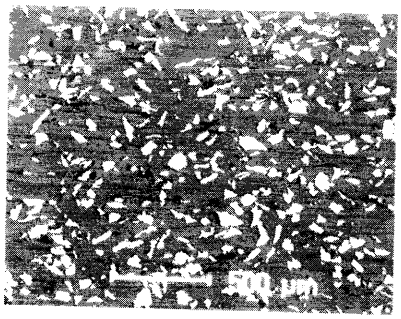
比較例１；等圧加圧：

粒度１～１００μｍ及び純度＞９８％を有する珪素を、寸法３０×２００ｍｍの水密なゴム型中に充填する。１０００バールでの等圧加圧の後に密度１．５７ｇ／ｃｍ^{3}の成形部材が生じる。これは、３３％の気孔率に相当する。著しく低い前圧縮、即ち高い気孔率は不可能である。それというのも、さもないと取扱のための強度が達成されないからである。有機結合剤の添加により、生素地強度を高めることができる。４００バールまでの圧縮圧の低下は、密度１．４３ｇ／ｃｍ^3（気孔率３９％に相当）を有する成形部材を生じる。この低くかつ部分的には狭い気孔率は、低い圧力構成と結び付いた成形部材の金属溶融物での迅速、均一な浸透のためには不充分である。

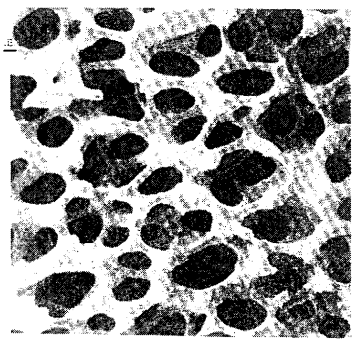
比較例２；中子シュート：

粒度１～１００μｍ及び純度＞９８％を有する珪素に反応性の有機結合剤を加える。この中子シュート法により、等圧加圧におけると同様な密度（１．２～１．５ｇ／ｃｍ^3）を有する成形部材が生じる。僅かに低い気孔率は、浸透時に等圧加圧による成形の場合と同様な困難をもたらす。

【図１】 FIGUR 1



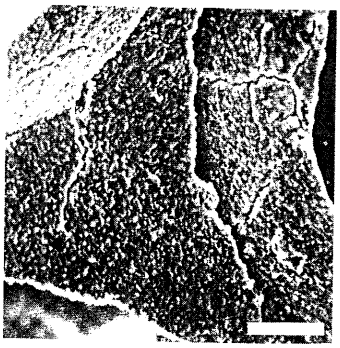
【図２】 FIGUR 2



【図３】
FIGUR 3



【図４】
FIGUR 4



フロントページの続き

(72)発明者　アルヴィン　ナーゲル
ドイツ連邦共和国　D－７３２５７　ケーンゲン　マックス―リーバーマン―シュトラーセ　１５
(72)発明者　ディルク　ロゴフスキー
ドイツ連邦共和国　D－７３０６１　ビュンツヴァンゲン　レーマーシュトラーセ　１３

審査官　三崎　仁

(56)参考文献　特開昭６２－０３６０８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－０９３４７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２７８４８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１６０６７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０８８７８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１５３７５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２３１８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１０５５４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B 38/00 - 38/10
C22C 1/08
C08J 9/00 - 9/42