

融体加工に関する研究

Studies on Melt Processing

主任研究員：松本弘司

分担研究員：松本弘司 山田 修 丸谷洋二 吉川浩美

入澤 毅 長坂悦敬

金属や合金の製造には、液相での鑄造、固液相での半凝固加工、固相粉末を用いる焼結といった幅広い加工方法から最適なプロセスを選択することができた。これらの中でも「融体加工」の代表として挙げられる鑄造は長年にわたる実績を持ち、広範な研究とともに現在も広く産業界で実施されている。

一方、近年セラミックスや金属間化合物に代表される新素材の開発が精力的に行われるようになってきた。これらの大半は共有結合性の大きい高融点物質であり、新素材の開発に伴って成形加工技術も新たな展開が必要となった。例えば、燃焼合成法では大量に放出される化学反応熱を有効に利用することにより、高融点物質の合成と同時に溶融化が達成される。この融体加工法は短時間反応で外部加熱が不要であると共に、単一プロセスでさまざまな化合物が合成できる等の優れた特性を有している。この領域の研究ではTiC、NiAl、TiAl等の金属間化合物系及びAlN、ZnN、Si₃N₄、FeS₂等のセラミックス系の創製を目標として、基礎的研究の燃焼合成時の融体の高温熱測定法の確立及び合成したNiAl金属間化合物の機械的特性を評価する。

この分担研究プロジェクトは山田修教授、吉川浩美講師が担当している。

熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂を用いたレーザー3次元造形は、これまで主にラピッドプロトタイプングとして用いられてきたが、今後は金属や無機材料の3次元造形に進むことが予想され融体加工法の1つとして発展すれば、画期的な造形法になる可能性を秘めている。この研究では従来の成形技術とは異なる新しい燃焼合成法を利用した素材の化学反応に、更にレーザー加熱することによって化学反応を付加させた無機化合物の生成を行い、立体模型を造形することを目的として検討を行っている。この分担研究プロジェクトには丸谷洋二教授が担当している。

プラズマ溶射は高温の液相物質を金属表面等に吹き付ける表面コーティング技術であり、複合材料を作成する観点からも融体加工法の1つとして重要な要素を担っている。耐環境性被覆材の創製を目的として、異種材料の基材上に耐環境性材料の粉末を瞬時に溶融させ被覆する技術を開発する。その際の溶射条件を明らかにし、皮膜の熱処理条件、形成した皮膜を評価する。現在、高炭素高クロム鉄合金系皮膜について研究を進めている。この分担研究プロジェクトには松本弘司教授、入澤毅助教授が担当している。

次に、融体加工プロセス生産設計への応用を目的として、ニューロアルゴリズムによる

形状特徴抽出・分類システムの研究開発を行っている。特に、融体加工プロセスの生産準備業務を課題として3次元CADデータを直接分析して形状検索が行えるソフトウェアを開発する。この分担研究プロジェクトには長坂悦敬助教授が担当している。

本研究会は、これら融体加工に関連する基礎及び応用研究を行うとともに、実用化に向けて順調に進んでおり、成果を上げつつある。

平成12年度は融体加工に関する研究会を3回開催した。

第1回4月19日 平成12年度の研究会運営について

第2回11月11日 研究報告；長坂悦敬助教授 「ITによる生産企画に関する研究」

第3回12月9日 研究講演会；寺内俊太郎 大阪冶金興業（株）代表取締役

「金属の射出成形技術（MIM）とその展望」

高速フレイム溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の組織と機械的性質に及ぼすHIP処理の影響

松本弘司 入澤 毅（工学部）

耐環境性被覆材の開発を目的として、高炭素高クロム鉄合金の粉末をガスアトマイズ法によって作製した。得られた粉末は高速フレイム溶射を用いてSS400基材上に被覆し、組織並びに機械的性質について調べ、これまで以下のことを明らかにした。

高速フレイム溶射はプラズマ溶射と比べてフレイム温度が約3000Kと低いが、粒子の飛行速度が大きいという長所がある。このため、フレイム中で完全に溶融しない粒子が皮膜中に取り込まれ、未溶融粒子を含む皮膜が形成される。

Fe-5.3%C-1.1%Si-10.0%Cr-5.0%Mo合金の溶射したままの皮膜のX線回折図形からは低角度側にブロードなピークが観察され、一部の扁平な溶射粒子は強腐食しても組織を額出できないことから、ブロードなピークは非晶質と考えられる。この非晶質は873Kでフェライトと M_3C に結晶化する。溶射したままおよび各温度で焼戻した皮膜の硬さは溶射したまま約630Hvの硬さを示したが、873KのHIP処理あるいは真空熱処理で約800Hvと硬くなる。1073Kの熱処理において、皮膜は両処理に大きな差が現れる。HIP処理の場合、硬さが1073Kで980Hvと著しく上昇し、1173Kで1044Hvの最大値を示した。他方、真空処理では873K以上の処理で、温度が高くなるにつれて硬さは低下し、1273Kで670Hvとなる。このようなHIP処理と真空熱処理の違いは、溶射粒子内の組織と粒子間の結合力の違いによると考えられる。

溶射したままよりも873Kで焼戻すと、皮膜が硬くなるのは、溶融した溶射粒子内の非晶質およびオーステナイトが分解して M_3C 炭化物を析出するためと考えられる。真空熱処理の場合、HIP処理よりも非晶質およびオーステナイトの分解が低温度側で起こるため、1073K以上の焼戻しでは析出した炭化物が粗大化し、溶射粒子間の境界に存在する気孔や隙間が

消滅しないために粒子間の結合力が低く、そのために皮膜の硬さが低下したと思われる。

一方、HIP処理の場合には、焼戻し温度が高いほど気孔などの欠陥が消滅し、粒子間の結合力が向上するとともに、皮膜全体が緻密化し、炭化物自身の粗大化が制御されるためである。

以上のことを確かめるために、硬さ測定後の圧痕を観察してみると、真空熱処理した皮膜の圧痕の周囲に溶射粒子間の境界が明瞭に現れる。これは粒子間の結合がまだ十分とは言えず、従って測定した硬さは粒子そのものの硬さではなく、粒子の境界および気孔の影響も受けることになる。これに対して、HIP処理皮膜では、873K以下の焼戻し温度で圧痕の周囲に粒子の境界が現れるが、これ以上の温度になると境界は観察されない。1073K以上の焼戻し温度でHIP処理した皮膜では粒子間の結合力が高いことを示唆しており、炭化物粗大化制御作用と相俟って粒子間の密着性の向上が皮膜の硬さに寄与したと考えられる。

燃焼合成を利用した融体の高温熱測定

山田 修（教養部）

燃焼合成を利用したTiCの高温熱測定に関する実験を行った結果、以下の結論を得た。表1は、報告されているTiCの標準生成熱および比熱データを用いて、標準生成熱を変化させた場合の反応温度の計算結果である。エンタルピー変化は、 $X[\text{Ti}+\text{C}]+(1-X)[\text{TiC}]=[\text{TiC}]$ の反応式で表せるように、出発原料中に化合物を混合させる希釈によりXを変化させて行った。

温度測定は二色放射温度計を用いて、 $0.70 \leq X \leq 1.0$ の範囲で反応温度を測定した。表2は放射率比 $\epsilon = 1.0$ とした場合の、熱力学データを用いて計算より得られる断熱燃焼温度 T_{ad} と、測定された反応温度 T_{ob} を示す。 $0.70 \leq X \leq 1.0$ のいずれの範囲でも、系統的な温度偏差 $\Delta T \approx 500$ 度が観察された。他の反応系の結果と併せて検討した結果、試料表面からの放射率比が $\epsilon = 1.0$ とならずに、表3に示すように反応温度と共に変化すると考えると、断熱燃焼温度 T_{ad} と計測された反応温度 T_{ob} がほぼ一致することが判明した。

次に熱量判定に用いた水の量と、温度上昇から算出したTiCの測定生成熱 ΔH_{ob} の関係を表4に示す。本来、希釈量Xが一定で標準生成熱が変わらない場合は、水量に関係なく一定の判定生成熱 ΔH_{ob} が求まるはずである。実験の結果、同様の結論となり、発泡スチロールと発泡ウレタンを組み合わせで作成した熱量測定容器は測定時間内で、ほぼ断熱性を保持することがわかった。そこで、以降の実験は水量を400(cc)に固定して行った。

熱量測定に関しては、反応容器（初期型）でレーザー着火による燃焼合成を行い、水温の上昇値から生成熱量を求めた。X=1.0の場合、実験から求めた生成熱量は $\Delta H_{ob} = 165 \text{ kJ/mol}$ となり、この平均値は熱力学データとして報告されている $\Delta H_f = 184.5 \text{ kJ/mol}$ より、おおよそ10%以上低い値となった。このためBN容器の形状変更をした反応容器（改良型）を用いて再実験した結果、表5に示されるように偏差を小さくすることができた。以上の条件で温度 T_{ob} と生成熱 ΔH_{ob} の測定を実施した所、表5に示されるような結果となった。

表1 TiCの希釈量Xと断熱燃焼温度Tad, 標準生成熱ΔHfの計算結果

X	Tad(K)	ΔHf (kJ/mol)
1.00	3290	184.500
0.95	3290	175.275
0.90	3200	166.050
0.85	3071	156.825
0.80	2939	147.600
0.75	2804	138.375
0.70	2666	129.150
0.65	2524	119.925
0.60	2378	110.700
0.55	2230	101.475
0.50	2077	92.250
0.45	1921	83.025
0.40	1761	73.800
0.35	1598	64.575
0.30	1430	55.350
0.25	1259	46.125
0.20	1083	36.900
0.15	903	27.675
0.10	718	18.450
0.05	523	9.225
0	299	0

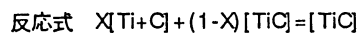


表2 放射率比ε=1.0で測定した場合の測定温度Tob, 断熱燃焼温度Tadおよび温度偏差ΔT

X	Tad (°C)	Tob (°C)	ΔT (deg)
1.00	3017	2595	422
0.90	2927	2342	585
0.85	2798	2310	488
0.80	2666	2112	554
0.75	2531	2078	453
0.70	2393	1896	497

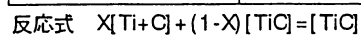


表3 放射率比 ϵ を替えた場合の測定温度 T_{ob} , 断熱燃焼温度 T_{ad} および温度偏差 ΔT

X	ϵ	T_{ad} (°C)	T_{ob} (°C)	ΔT (deg)
1.00	0.830	3017	3024	7
0.90	0.805	2927	2907	20
0.85	0.793	2798	2806	8
0.80	0.780	2666	2664	2
0.75	0.770	2531	2504	27
0.70	0.760	2393	2396	3

反応式 $X[Ti+C] + (1-X)[TiC] = [TiC]$

表4 TiCにおける熱量測定溶媒(水)量と生成熱 ΔH_{ob} の関係

溶媒(水)量(cc)	上昇温度 (degree)	上昇温度平均値	生成熱 ΔH_{ob} (kJ/mol)
400	8.21	8.16	163.71
	8.17		
	8.11		
500	6.65	6.62	166.02
	6.62		
	6.60		
600	5.53	5.51	165.82
	5.41		
	5.60		

測定条件 : 原料粉末 X=1.0 (Ti+C=TiC), 原料充填量 5.0g

燃焼合成用反応容器(初期型)を使用

Ti+C=TiCの標準生成熱 $\Delta H_f = 184.50$ (kJ/mol)

表5 TiCの測定結果一覧

希釈量X	測定温度 T_{ob} (K)	偏差 (%)	生成熱 ΔH_{ob} (kJ/mol)	偏差 (%)
1.00	3297	+0.2	168.29	-8.8
0.95			165.66	-5.5
0.90	3180	-0.6	158.47	-4.6
0.85	3079	+0.3	146.64	-6.5
0.80	2937	-0.1	141.82	-3.9
0.75	2777	-1.0	129.78	-6.2
0.70	2669	+0.1	128.59	-0.4

反応式 $X[Ti+C] + (1-X)[TiC] = [TiC]$

二色放射温度計の放射率比は $0.83 \geq \epsilon \geq 0.76$ まで変化

燃焼合成反応容器(改良型)を使用

レーザー熱反応合成による超耐熱性立体形状物の創成に関する研究 丸谷洋二（工学部）

金属やセラミックスの部品は強度や耐熱性が必要な部分に多用されており、またセラミックスは鋳造の型としても使用されている。現在、金属の模型は切削加工、放電加工、鋳造等により作製されており、セラミックスの模型は型にセラミックススラリーを注入して固化し、高温で焼結して作製するのが一般的である。

一方、光造形法のようにCADデータから直接にセラミックスや金属の模型を作製する手法が種々検討されるようになった。バインダとの混合粉末を薄く敷きその上をレーザーで走査することを繰り返して積層する粉末焼結法、シート状に伸ばした材料とバインダをそれぞれレーザー切断し、これらを交互に積層するシート積層法などがある。いずれの場合も材料粉末あるいはシートがバインダで仮に固定されているだけなので、模型にするためには千数百℃という融点近くの高温で焼結を行う必要がある。そのため、製作に時間がかかるだけでなく焼成工程に関する高度の熟練を要することが問題となっている。レーザーの照射位置に金属粉末をふりかけて、粉末を加熱、熔融して直接造形していく方法も試みられているが、融点1200℃の合金の場合でも500W以上の大出力のレーザーが必要となり、高温を長時間保持して焼結する必要のあるセラミックスに適用するのは困難である。

本研究では、燃焼合成と呼ばれる素材の化学反応を利用し、レーザー加熱に化学反応熱を付加させることにより、反応性素材粉末から無機化合物の生成を行いながら立体模型を造形していく方法を検討した。素材粉末としてTiとAlの粉末を混合したものをを用い、これらから耐熱性の構造材料であるTiAlを合成する系について検討した。まず、TiとAlの混合粉末上を赤外線レーザーで走査して化学反応熱の効果について調べた。その結果、これらの混合粉末からTiAlを合成し固化させるのに必要なエネルギーは、融点と同程度の鉄粉を熔融し固化させる場合の1/3程度であることがわかった。また、少量のバインダ粉末を混合することにより、固形物を積層できることを確認した。CADソフトで設計した立体模型の断面形状データにもとづいて赤外線レーザーを走査させ、形成された固化物の上にさらに粉末を敷き詰めるという工程を繰り返すことにより、寸法精度の良い模型を作製することができた。

参考文献

T. KAMITANI, O. YAMADA, and Y. MARUTANI, "Selective Laser Sintering with Heat of Formation by Using Reactive Materials", Proceedings of SPIE: First International Symposium on Laser Precision Microfabrication(LPM2000), vol.4088, pp.299-302 (2000-06).

セラミックスおよび金属間化合物の燃焼合成

吉川浩美（短期大学部）

NiAl 金属間化合物の燃焼合成に関する実験を行った結果、以下の結論を得た。

最も基本的な燃焼合成であるノーマル型燃焼合成（SHS）を用いてNiAlを合成した。2種類の元素粉末NiとAlの混合粉末を出発原料として、カーボンなどの耐熱容器中へ充填あるいは自立の成型体を作り、その一端をリボン状ヒーターや放電、レーザーを用いて数秒間強熱すると、局所的な発熱反応により着火が起こる。この後は化合物生成時に放出される化学反応熱により、連鎖的な燃焼反応となり、NiAl金属間化合物が得られる。図1には、出発原料に用いた元素粉末特性と、Ar中でノーマル型燃焼合成により得られたNiAl粉末特性を示す。燃焼合成で得られるNiAl粉末は数十ミクロンと焼結用粉末としては荒いため、アトライターを用いた湿式粉碎処理により、粒径が数ミクロンの微粉末が得られている。

図2はノーマル型燃焼合成で得たNiAl粉末（諸特性は図1を参照）を、放電焼結（Spark Plasma Sintering）した焼結体の組成や相対密度、機械的特性についてまとめたものである。焼結温度が1300℃～1400℃において、相対密度が98%と緻密化している。また3点曲げ強度はおおよそ1200MPaに達しており、従来の報告値の2倍以上の高強度材料となった。焼結用度料の粉末粒子径は $D_{50} = 1.63 \mu m$ と小さく、図3のSPS焼結体の破断面組織からも分かるように、焼結時の粒成長も抑えられた結果である。ビッカース硬度は $H_v = 497$ とほぼ報告値と同じ特性を示すものの、図4のビッカース圧痕において、通常は観察されるクラックの無いことが判明した。すなわち破壊靱性値が大きいことを意味している。詳細は現在解析中であるが、微細粒子からなる焼結体では上述のように強度も大きい上に、脆性破壊が抑制され、塑性変形能を有するのではないかと期待させる結果が得られている。

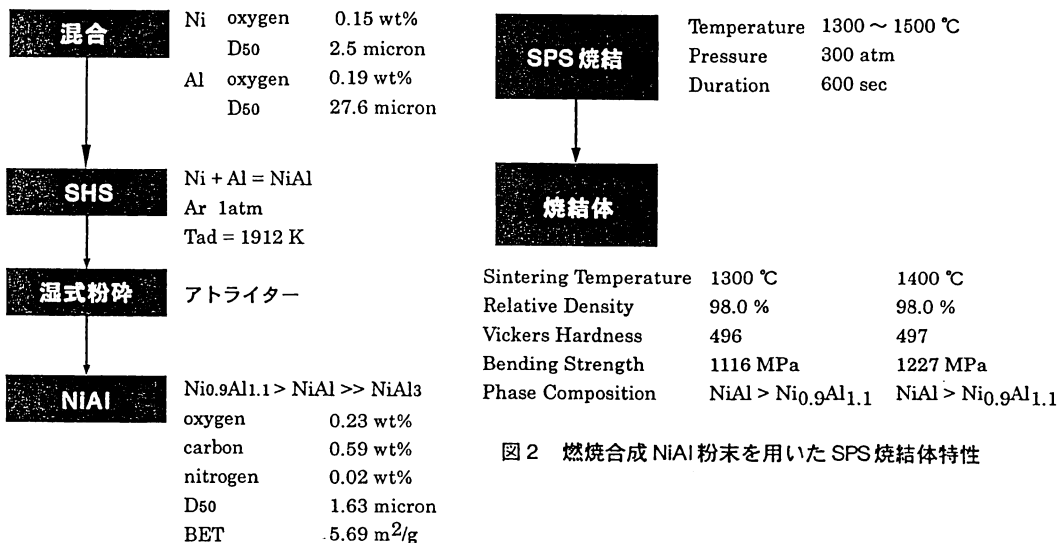


図2 燃焼合成 NiAl 粉末を用いた SPS 焼結体特性

図1 NiAlの燃焼合成手順と粉末特性

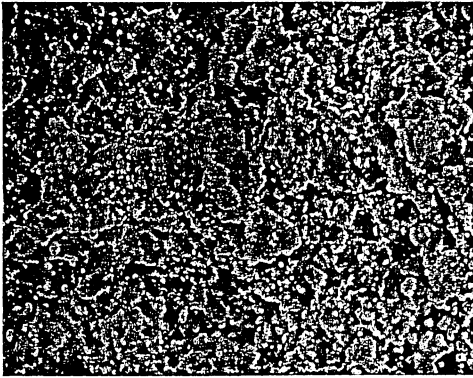


図3 SPS焼結体の破断面組織
相対密度：98.0%
SPS条件：1300℃, 300Mpa, 600sec.

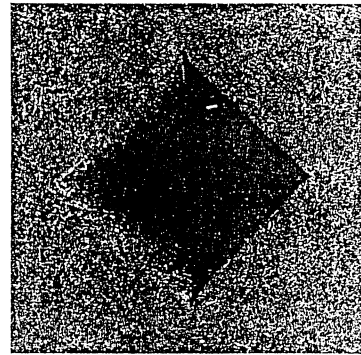


図4 NiAl焼結体のHv(荷重10kg)圧痕
ピッカース硬度：497
SPS焼結条件：1400℃, 300MPa, 600sec

仮 想 生 産 環 境

長坂悦敬（経営学部）

類似部品検索と融体加工プロセス生産設計への応用を目指して、ニューロアルゴリズムによる形状特徴抽出・分類システムの研究開発を行った。

設計段階では、同じような形状の部品でどこが異なるのか、図面と現物を見比べながら検討する、あるいは、異なる製品でも局部は共通した形状を含んでいる場合があり、その部位を探し出すというようなことがよくある。また、融体加工プロセスの生産準備業務では、各製品の仕様に合わせて型図面、治工具図面、工程設計書や作業指示票、生産計画表などが作成され、その善し悪しが製品の品質、コスト、納期に大きな影響を与える。競争力のある製品を生産するためには製品の材質、形状、大きさ、重さに合わせて最適な生産プロセスを選択することが必要であることは言うまでもない。とくに製品形状は生産性を決める重要な因子であるが、一般には「つくりやすい形」や「つくりにくい形」といった経験で培われた抽象的な概念を頼りに実際の業務が行われてきた。たとえば、射出成型用金型の製作では、製品形状を元にして材質および成型機の特性を考慮しつつパーティングライン、キャビ、コア、ランナー、ゲート、冷却系、ガイドピンなどが決定される。結果として歩留り、内部および外観品質、仕上げ工数も決まり、原価が決まる。したがって、設計や生産準備業務で新たな部品を対象とするとき、過去の類似部品を参照することが多い。従来、形状分類については人間が判断し、いわゆるGT（グループテクノロジー）によって体系化、コードを付与して管理するという方法が用いられてきた。つまり、形状を分類したり、類似形状を見つけるためには人が図面を見て判断するという作業を繰り返さなければならない。

本研究では、その3次元CADデータを直接分析して形状の特徴量を抽出し、形状分類したり形状検索が行えるソフトウェアの開発を目指した。ここではCADからSTLフォーマットのデータを取り込み、分析することにした。STLフォーマットでは表面形状を多くの小さな三角パッチで表現しているが、それらに内包されるさらに微小な体積画素 (Volume Pixel) を定義し、その画素のうち形状特徴を表すスケルトン (骨格) を抽出する。スケルトンはベクトルとして再定義され、ニューロアルゴリズムで学習される。考古学では、発掘された骨の化石から元の生き物を想像し類似性を判断している。本研究は、それと同じように3次元形状のスケルトンを抽出して比較しようというものである。ただし、この場合は元の形状は明確にわかっているのでスケルトンに様々な属性を付与することができる。本研究でのポイントは、微小体積画素への変換技術、スケルトンの抽出技術、スケルトンのベクトル化技術、そして、ニューロアルゴリズムの利用方法などである。