

## 融体加工に関する研究会

### Studies on the Melt Processing

主任研究員：松本弘司

分担研究員：山田 修 丸谷洋二 長坂悦敬 紙谷卓之 吉川浩美  
入澤 毅

これまで金属や合金の作製には、液相での鋳造、固液相での半擬固加工、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鋳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、それら高融点物質の合成と同時に溶融化が達成される。この融体加工方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。また、プラズマ溶射は高温で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。さらに、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、今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方法の1つとして発展すれば、画期的な造形方法になる可能性を秘めている。

本研究会は、これら融体加工に関連する基礎研究を行うとともに、実用化に向けて種々の機械部品への応用についても検討する予定である。

平成11年度融体加工研究会は下記の5回の研究会を行った。

- 第1回 4月24日 「研究会の活動方針について」
- 第2回 6月26日 研究報告；松本弘司 「金属の凝固組織と特性に関する研究」
- 第3回 9月18日 研究報告；入澤 毅 「高炭素鉄合金を使用した耐摩耗用溶射皮膜に関する研究」
- 第4回 12月4日 研究講演会；香川明男 長崎大学助教授 「溶融堆積法により作製したアルミニウム合金の凝固解析」
- 第5回 2月19日 研究報告；丸谷洋二 「積層造形法について」

減圧プラズマ溶射による高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の  
組織と耐摩耗性に及ぼすHIP処理の影響  
松本弘司、入澤 毅（工学部）

一般に、溶射によって形成される皮膜は扁平粒子の積層によって構成されるために、基材と皮膜間あるいは粒子同志間の結合が弱いといわれており、このため皮膜自体の機械的性質に問題が生じるだけでなく、皮膜に熱サイクルや高荷重を与えると皮膜が剥離することがある。近年、溶射皮膜のこのような欠点を除くことを目的として、溶射中に皮膜温度を上昇させて粒子間の拡散を図ることや、皮膜に熱処理を施すことが行われている。なかでもHIP処理を溶射皮膜に適用すると、高温、高圧下で溶射粒子が塑性変形して気孔が減少し、通常の後熱処理に比べてよりち密な皮膜が得られることが知られている。

本研究では、減圧プラズマ溶射によって形成された高炭素高クロム鉄合金溶射皮膜の組織と機械的性質を調べ、さらに、これらに及ぼすHIP処理の影響について明らかにすることを目的としている。

これまで得られた結果を要約すると、

- 1) 減圧溶射して得られた皮膜は、基板を全く水冷しない皮膜（皮膜到達最高温度1235～1357K）、石綿板を介して水冷した皮膜（1235～1357K）および黒鉛シート11枚を介して水冷した皮膜（1053～1148K）ともに気孔が極めて少なく、ち密な皮膜となる。
- 2) 溶射したままの皮膜の構成相は基板を黒鉛シート11枚および石綿板を介して水冷した皮膜で、 $M_7C_3$ 炭化物、フェライト相および $M_3C$ 型炭化物であり、基板を全く水冷しない皮膜では $M_7C_3$ 、 $M_3C$ 、フェライト相および黒鉛であることがわかった。
- 3) 溶射したままの皮膜をHIP処理あるいは真空中熱処理した場合、炭化物は粗大化し、 $M_3C$ は $M_7C_3$ を取り囲むように成長する。また、基板を黒鉛シート11枚および石綿板を介して水冷した皮膜ともに黒鉛が析出する。
- 4) 溶射したままの基板を全く水冷しない皮膜、石綿板を介して水冷した皮膜および黒鉛シート11枚を介して水冷した皮膜の硬さはそれぞれ820、892および964HVと溶射中の皮膜温度の低い方が高くなる傾向を示した。これらの皮膜をHIPあるいは真空中熱処理した場合、硬さは何れの冷却条件の皮膜ともにほぼ同じ870～927HVとなる。
- 5) スガ摩耗およびブラスト磨耗の場合、HIPあるいは真空中熱処理皮膜では、溶射したままの皮膜よりも耐摩耗性が低下する傾向を示した。

燃焼合成を利用した融体の高温熱測定  
山田 修（教養部）

1. 本技術の必要性

地球にやさしい技術の開発は、具体的な事例を積み重ねることによって初めて可能となる。例えば、エンジンや火力発電の効率を上げて化石燃料を有効に使用することは、二酸

化炭素削減やオゾンホール拡大を防ぐことに直結する。あるいは環境問題となっているダイオキシンに対して、高温焼却の必要性が訴えられている。当然、高温に耐える新素材が必要となり、その基本的なデータとなる熱的・機械的特性を知っておく必要が生じる。しかし、高温の熱測定技術さえ開発されていないのが現状である。また超伝導材料による送電ロスの低減や電気エネルギーを貯蔵することによって需要変動に対応できる技術開発、適切な材料開発による太陽電池の発電効率の向上、および燃料電池の早急な開発等が環境問題の改善に大きく寄与する。ここで重要なのは、これらの問題に対していずれもが「材料開発」抜きでは達成できない点にある。

新しい材料開発を進めるに当たっては、その特性を十分に把握することが肝要である。特に高温材料として用いる時には、高温の熱的特性が必須のパラメーターにも係わらず、2000℃以上ではその測定方法さえ確立していないのが現状である。今回の提案は、今までの技術では成し得なかった高温測定を可能にするばかりでなく、同時に新材料も燃焼反応によって合成する点が特徴的である。

## 2. 背景

燃焼合成を用いる場合は、すでに判明している化合物の熱力学データを用いて、計算から断熱燃焼温度（化学反応する際の生成熱が全て化合物の温度上昇に使われたと仮定した時の、生成物が到達する最高温度）を求めてきた。この温度から、おおよそ燃焼合成反応が連鎖的に進行するか否かや、得られた化合物の融点と断熱燃焼温度の比較から、どのような状態変化（液相から凝縮相への移行あるいは固相状態のまま冷却した等）を経過したかの熱履歴が判明するため、組織の微細構造と関連づけられる。また断熱燃焼温度を変化させることによって、燃焼速度のコントロールや、化合物粉末の粒径制御もできる。この重要なパラメーターである断熱燃焼温度を求めるには、標準生成熱や化合物の融点・融解熱・比熱などの熱力学データが求められていなければならない。しかし、高温（特に2000℃以上）の熱分析は、加熱方法や高温での化合物と容器との反応防止対策、测温精度、測定の長時間化等さまざまな問題を抱えており、一般に用いられる示差走査熱量計（DSC）やレーザーフラッシュ法では2000℃以上の高温測定を行えないのが現状である。

そこで、断熱燃焼温度を求めて燃焼合成を行うという通常プロセスを逆転して、容易に高温発生する燃焼合成を行い、その際の発生熱量と反応温度を測定することにより、エンタルピーの温度変化曲線を得て、新素材の高温比熱や融点・融解潜熱を求めるという新しい発想に至った。

## 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・紙谷卓之（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てセラミックスや金属間化合物といった無機材料を生成しながら立体模型を作製する方法を提案した。構造材料として金属 (Cu) とセラミックス ( $Al_2O_3$ ) のサーメット、金属間化合物 ( $T_1Al$ )、セラミックス ( $MoSi_2$ ) を用いて実験を行った。まず、素材の粉末上をレーザー走査し、化学反応熱の効果について調べた。その結果、反応性素材の粉末から化合物を合成し固化させるのに必要なエネルギーは、融点と同程度の金属粉末を固化させる場合の1/3程度であることがわかった。次に、これらの反応性素材粉末を用いて積層実験を行った。しかしながら、熱暴走を起こさせない範囲のレーザーエネルギーでは、粉末層直下の既固化層が充分加熱できず、層間が結合しないことがわかった。そこで、今回はバインダ粉末を混合して積層模型を作製した。今後は少し反応性の低い素材についても検討を加える予定である。その場合、今回よりは若干大きなエネルギーを必要とするもののバインダ無しで積層模型を作製できる可能性がある。

#### 参考文献

- (1) T. KAMITANI, O. YAMADA, and Y. MARUTANI, "Fabrication of Inorganic Material Models with Local Chemical Reaction Heat by Laser Scanning", 10th Solid Freeform Fabrication Proceedings, pp.503-510(1999-08).
- (2) 紙谷、山田、丸谷、"局所的な化学反応熱を付加したレーザー走査による無機材料模型の作製", レーザー研究, vol.27, no,10 pp.708-711(1999-10-15).

### 融体加工における仮想生産環境

長坂悦敬 (経営学部)

一般に、歯車設計者は材料、熱処理の専門家ではないにも拘わらず、図面において材料や熱処理工法を指定しなければならない。従って、構造が決まって部品図面が製造部門に渡った後に、要求された硬度分布および残留応力分布を得るための製造条件を生産技術者

が現物の経験をもとにして探し出すというプロセスを踏むことになる。そこで試行錯誤の結果、要求硬度分布や残留応力分布をすべて満足するための製造条件が見いだせなかったり、あるいは、コスト高になるということが判り、設計の源流に戻り図面を修正しなければならないということがある。そのため、開発リードタイムが長くなり開発コストが膨らむことが多々ある。

このような問題を解決するために、本研究では、歯車の噛み合い時の応力分布と熱処理後の硬度分布および残留応力を同時に評価する方法を検討した。そのために、まず、設計段階で歯車の熱処理品質を予測するためシミュレーションモジュールを開発した。さらに、そのモジュールをデータベースや構造解析モジュールとリンクした統合CAEシステムを構築、歯車設計／製造のためのコンカレントエンジニアリングツールとして実務に適用し、結論として以下のものが得られた。

- (1) 本CAEシステムを10種類以上の歯車に適用した結果、表面および内部の硬さ分布を±5%以内の精度で予測できることが確認された。
- (2) 新機種の歯車を開発するにあたり、設計段階で鋼材の種類と熱処理プロセスを考慮した最適強度設計を実施した結果、約20%のリードタイム短縮が達成された。
- (3) 高負荷歯車が内部を起点に破損するという不具合に対して、熱処理後の引張残留応力が関与している可能性が高いことがわかった。また、強度評価指標として、熱処理硬度分布、残留応力分布および曲げ疲労強度に関する比率を用いた結果、よい相関が認められた。
- (4) CAEシステムの導入によって、従来の業務フローを変更し、製造要因を設計段階で考慮した歯車設計を実現できる業務の仕組みをつくることができた。

## 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）

AINの燃焼合成に関する3テーマの実験を行った結果、それぞれ以下の結論を得た。

### 「基本的な反応機構の解明と熱力学的検討、および反応制御の方法探索」

希釈剤としてAINを、原料Al粉末中に混合して反応熱を下げた結果、AINが分解しない燃焼温度範囲でAl残留が数十ppmという高品位なAIN粉末を燃焼合成できた。また、燃焼速度を制御するために、N<sub>2</sub>ガスに4vol%までのArガスを混合したところ、Arガス混合比が増加するに従って燃焼速度は急激に低下した。しかし、燃焼温度はAr添加とは無関係にほぼ一定値を示した。

### 「吸熱反応付加によるAINの燃焼合成」

N<sub>2</sub>ガスにAr添加して、燃焼温度の低減を計ったが、その効果は小さかった。そこで、高Al出発原料（高収率）を用いて、低い燃焼温度（非分解領域合成）となる別の方法を模

索した。

その結果、希釈剤としてAINを使用せず、吸熱反応の典型である $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} + \text{N}_2 = \text{AlN} + \text{CO}$ 反応を、強い発熱反応である $\text{Al} + \text{N}_2 = \text{AlN}$ と組み合わせることにより、上記の目的を達成するという概念に基づき燃焼合成を行った。実験より、吸熱反応をわずかに組み合わせただけの場合でも燃焼温度は大きく低下したが、生成物中にAIN以外の $\text{Al}_2\text{O}_3$ が含まれ単一相は得られなかった。

燃焼合成時の温度保持時間が通常の外部加熱に比べて極端に短く、中間生成物としての $\text{Al}_2\text{O}_3$ が残留するためと結論づけた。

「高Al比の出発原料を用いて、残留Alを減少させるAIN燃焼合成法の開発」

以下の3点について実験・検討を行った。1) Al粒子中のN原子の拡散を速くして、残留Alを減らすという目的で、出発原料にAl-Mg合金粉末を用いた場合の燃焼合成。2) 高温でのAl粒子同士の融着を防ぎ、N原子の拡散を容易にする目的で、あらかじめAl粉末の表面を予備窒化した原料を用いた場合の燃焼合成。3) 収率の改善を目指す目的で、AINの希釈無しで、Al粉末単体の燃焼合成。

1) および2) については残留Alを減らすという観点からは顕著な効果は見られなかった。しかし、3) についてはAIN希釈無しのAl単体粉末を出発原料としてもAINを合成できることが分かった。通常の外部加熱を用いてAl粉末を直接窒化する場合は、部分的なAl粒子同士の融着が発生し、窒化率に悪い影響を残す。一方、燃焼合成法では急速昇温という特徴を有効に発揮して、Al粒子が融着する前にAl粒子表面上にAIN被膜が形成され、Al融着が防止される結果、ほぼ完全なAINが得られるようになった。しかし、今回のAINに含まれる残留Al量は数千ppmであり、前回のAIN希釈による燃焼合成結果と比較して10倍以上である。今後、さらに高品位なAIN粉末を得るために、改善の余地があることが判明した。