

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：松本弘司、山田 修、丸谷洋二、田中武雄、入澤 毅、吉川浩美

金属及び合金の製造には、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る。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、材料が関与する分野は多岐に渡るが、これらの金属、合金等を補完する次世代無機材料としてアルミナイドなどの金属間化合物、ナイトライドやシリサイドに代表されるセラミックスを有効に取り入れることも重要である。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ている。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。燃焼合成で生成した溶湯をキャストリングすることによって不純物の少ない超高純度化合物の鑄造が可能となってきた。

分担研究課題：セラミックスおよび金属間化合物の燃焼合成と放電焼結(山田修教授)では、新素材の中でも軽量・耐熱・耐摩耗材料として TiAl や NiAl のアルミナイド金属間化合物を乗用車用エンジンバルブやフライホイール、小規模発電のためのマイクロガスタービン用ブレード材として利用されることが望まれており、これらの製造技術としてロストワックス法を用いた鑄造では高い溶解温度、雰囲気制御が必要となる。今年度の目的は優れた軽量・耐熱・耐酸化・高強度を有する 2 元素 Ni-Al、3 元素 Ni-Al-Ti、Ni-Ti-B 金属間化合物を燃焼合成によって創成し、複雑形状品を射出成形技術を用いて新材料開発の可能性を明らかにした。

分担研究課題：燃焼合成による多層セラミック多孔質体の作製と自動車用排ガスフィルターへの応用(吉川浩美講師)では、最近、我が国においては、ディーゼル・エンジンの排出ガスの中で、パーティキュレート・マター (PM：粒子状物質) および窒素酸化物 (NOx) の規制の強化が進んでいる。このうち PM を除去するためのディーゼル・パーティキュレート・フィルター (DPF) および DPF で捕捉した PM を燃焼再生するための酸化触媒を開発するために、燃焼合成法によりセラミック多孔質体を作製し、それらへの応用の可能性を検討した。その結果、TiC 多孔質体の気孔率は 65%であったが、これはフィルターとして適切な値であることが分かった。さらに、PT 担持触媒は、PT が TiC 粒子の粒界を取り巻く形で分布していることが確認でき、触媒反応は効率よく起こることが明らかとなった。

分担研究課題：プラズマ溶射による高炭素鉄合金およびセラミック表皮膜に関する研究(松

本弘司教授、入澤毅助教授)では、プラズマ溶射法を用いて鑄造した鑄鉄基材上にアルミナを被覆し、鑄鉄基材とアルミナとの界面状況および熱衝撃試験により鑄鉄基材へのアルミナの被覆の可能性について検討した。中間材を用いてアルミナを被覆した場合、剥離までの熱衝撃回数は大きく向上し、なかでも NiSFA 中間材とした場合には、片状黒鉛鑄鉄基材では 100 回の熱衝撃試験においても剥離せず、著しく耐熱衝撃性が向上することが分かった。

分担研究課題：インジェクト方式による鑄造用消失模型の研究(丸谷洋二教授)では、食塩粉末を市販の液状バインダーで固化することによって、鑄造用消失模型を作成することに原理的に成功した。さらに今年度は精度がよく、また強固な模型の実現を目指して食塩に添加する粉末とバインダー剤の最適な組み合わせを検討している。

分担研究課題：集束イオンビームによるナノ加工(田中武雄教授)では、FIB 加工が数 10nm から数 100 μ m までの幅広い加工サイズに対応できることに着目した。FIB 加工を旋盤、フライス、ボール盤といったような機械加工の延長上にとらえ、FIB の真空チャンバー内にミクロの機械加工工場を作ることを試みた。そこで、マイクロサンプラーを利用して、削りだした部品のハンドリングと部品の組み立てを行っている。

以上のように本研究会は、これら融待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構造物への適用についても開発を進めている。

Hosokawa Powder Technology Foundation

軽量・耐熱・高強度 3 元系 Ni-Ti-Al 金属間化合物の燃焼合成

Combustion synthesis of refractory and highly strengthened intermetallic compound of 3-Component Ni-Ti-Al System

山田 修 (教養部)

Osamu Yamada

Present research purpose is to develop the material with excellent thermal characteristics using the combustions synthesis method and to construct new process which combined the synthesis of SHS reaction with the such manufacturing technology as metal injection molding. Intermetallic compounds of Ni-Al, Ni-Ti-Al and Ti-Al-B system were combustion synthesized and sintered by using spark plasma sintering (SPS) apparatus. Three point bending strength of the sintered compact at the composition ratio of Ni:Al=75:25 indicated high value of 1500MPa. The lamellar structure was observed with the sintered compact at the composition ratio of Ni:Al=70:30. In the system of Ni-Ti-Al, ternary compound of Ni_{0.35}Ti_{0.35}Al_{0.30} could be combustion synthesized in addition with binary compound of NiAl and NiTi.

研究目的

現代社会において、材料科学の寄与する分野は多岐に渡っている。これら多種材料の中でも金属・プラスチック・ガラス等を補完する次世代無機材料として、TiAl や NiAl に代表される金属間化合物や Si₃N₄、AlN、TiC などの非酸化物セラミックスを有効に取り入れることは重要である。一方、製造プロセスも省資源・省エネルギー・環境負荷低減を目的として、従来技術からの抜本的改革が求められている。さらに今後、これらの材料開発と製造技術が分離することなく、適切な材料を創製すると同時に複雑形状品の製造まで完了できる新しい融合システム開発が期待される。

これまでの燃焼工学は、主として熱エネルギー利用の観点から発展してきたが、近年、上記の新素材化合物を自らの反応熱によって瞬時に合成する「燃焼合成」を利用した材料合成の研究が粉末冶金・材料・化学の広い領域で進展している。燃焼は人類の歴史と文明に大きく関わってきたが、その利用が熱エネルギーの面に限られていたのを、物質や材料合成プロセスとしてより高度な応用を図ることにより、研究のみならず、生産活動に大きな波及効果をもたらし得る。燃焼の特徴である自己発熱・自己伝搬機能を活かした材料合成の省エネルギープロセスとして、高速・低コスト合成プロセスとして、また二酸化炭素を出さない環境保全プロセスとしての発展と、21 世紀に向けた材料開発の新たな分野を開くことが可能である。しかも合成された化合物や材料は、急務である地球環境とエネルギー問題に寄与する新素材となるものが多い。これら新素材の中でも特に、軽量・耐熱・耐摩耗材料として TiAl や NiAl に代表されるアルミナイド金属間化合物を乗用車用エンジンバルブやフライホイール、小規模発電のためのマイクロガスタービン用ブレード材として利用することが望まれている。

一方、それらの製造技術としてロストワックス法に代表される鑄造を用いた場合は、高い溶解温度や厳密な雰囲気制御が必要なことに加えて、部品コストや生産歩留まりに幾多の問題を含んでいるため、生産の実用化が困難となっていた。有機樹脂部品の作成から始まった射出成型法は、現在は金属粉末を用いた MIM まで発展しており、今後はセラミックスや金属間化合物の複雑形状部品を製造する方法として適していると思われる。

そこで今回の具体的な研究目的は、優れた軽量・耐熱・耐酸化・高強度を有する 2 元系 Ni-Al、3 元系 Ni-Ti-Al、3 元系 Ti-Al-B 金属間化合物粉末を燃焼合成によって創生すると共に、複雑形状品の射出成形技術の開発を行い、新材料創生～製造技術の融合システムを確立することである。

Annual Report No.10 2002

Hosokawa Powder Technology Foundation

インクジェット方式による鑄造用消失模型の研究

丸谷 洋二 (工学部)

昨年度は食塩粉末を市販の液状バインダーで固化することによって鑄造用消失模型を作成することに原理的に成功した。今年度は、さらに精度がよく、また強固な模型の実現をめざして、食塩に添加する粉末とバインダー剤の最適な組合せを探索している。

まず、これらの素材の性能を調べるための簡易な装置を設計し、業者に発注した。つぎに素材の調査をおこない、粉末素材はメーカー企業から提供を受け、バインダー剤は購入した。

今後は発注している評価装置の納入を待って、これらの素材を用いて材料評価を行う予定である。

集束イオンビームによるナノ加工

田中 武雄

集束イオンビーム (Focused Ion Beam : FIB) は、元々はマスクレス・リソグラフィの手段として開発されたものであるが、近年は透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscopy) 観察に際して薄膜サンプルを高速加工するために不可欠なものになっている。

筆者らは、FIB 加工が数 10nm から数 100 μm までの幅広い加工サイズに対応できることに注目し、FIB の真空チャンパー内にミクロの機械加工工場を作ろうと考えている。つまり、FIB 加工を旋盤、フライス、ボール盤といったような機械加工の延長上にとらえ、その加工性について検討している。

FIB 加工では、基本的にスパッタリングを利用した切削加工と、CVD 堆積を利用する。10nm 程度に細く絞られたイオンビームを用いると、ナノメートルサイズの超微細切削と堆積加工が可能になる。これに加えて重要な機能としてマイクロマンipュレータがある。品物の大きさがミクロンオーダーになると、ハンドリングが極めて難しくなる。それは、単に小さいためにピンセットで摘めにくいという問題ではなく、静電力やファンデルワールス力の影響によりピンセットから離せなくなるという問題が生じるためである。筆者らは、マイクロサンプラーを利用して、削りだした部品のハンドリングと部品の組み立てを行っている。

写真は、FIB 加工した要素部品を組み立てて作成したマイクロユニバーサルジョイントである。材質はアルミニウムで、軸径は 25 μm 、ピン径は約 5 μm である。このようなマイクロ部品を加工して組み立てることの出来るプロセスは、MEMS 等とは異なるマイクロマシンシステムへと発展出来る可能性を有していると考えている。

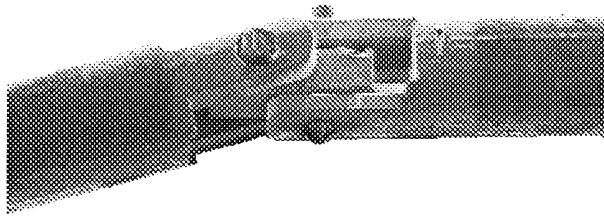


写真 集束イオンビームにより加工・組み立てられた軸径
25 μm のマイクロユニバーサルジョイント

THERMAL CYCLING LIFE OF PLASMA- SPRAYED ALUMINA COATING ON CAST IRONS

Tsuyoshi IRISAWA¹, Hiroshi MATSUMOTO²,
Katsuhiko KISHITAKE³, Takeo TANAKA⁴, Osamu YAMADA⁵

松本弘司、入澤 毅

- 1 Department of Mechanical Engineering for Transportation, Faculty of Engineering, Osaka Sangyo University, Nakagaito, Daito, 5748530 Japan
- 2 Department of Mechanical Engineering For Transportation, Faculty of Engineering, Osaka Sangyo University, Nakagaito, Daito, 5748530 Japan
- 3 Department of Materials Science, Faculty Of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Tobata, Kitakyushu, 8048550 Japan
- 4 Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Osaka Sangyo University, Nakagaito, Daito, 5748530 Japan
- 5 College of General Education, Osaka Sangyo University, Daito, 5748530 Japan

keywords: Plasma Spraying, Cast Iron, Alumina Coating, Undercoat Material, Thermal Cycling Life.

Abstract. Thermal cycling life of plasma-sprayed alumina coating on cast irons has been performed in comparison with the alumina coating on steel. The samples were prepared by plasma-spraying alumina on flaky graphite cast iron and spheroidal graphite cast iron without an undercoat and with an undercoat of nickel based self-fluxing alloy or nickel-chromium alloy. Thermal cycling test revealed that the coating on flaky graphite cast iron shows a good thermal shock resistance and undercoating improves the property appreciably by preventing oxide formation on the substrate.

Introduction

Thermal spraying of ceramic coatings onto mild steels and stainless steels are widely applied to provide heat resistance, wear resistance and corrosion resistance in steel making works or chemical industries. However, ceramic coatings onto cast irons are not so much brought into practice. For ceramic coatings on metallic materials used at high temperatures, thermal shock resistance is most important because debonding of the coating during service leads to a severe trouble. In the present work thermal cycling test has been performed for the specimens of plasma-sprayed alumina coating onto cast irons with and without undercoat layer to investigate the thermal shock resistance.

Experimental procedure

The substrates used are flaky graphite cast iron and spheroidal graphite cast iron of ferritic and pearlitic structures. Mild steel substrate is also used in addition to the cast irons for comparison. The size of specimens is 20×20 mm and 5 mm in thickness. The top-coat material is alumina and undercoat materials are nickel-chromium alloy and nickel based self-fluxing alloy. The chemical composition and powder size of the thermal sprayed material are shown in Table 1. Thermal spraying was carried out using an 80 kW plasma arc spraying apparatus. The thickness of the coatings is 50~70 μ m for the undercoat and about 200 μ m for the alumina top-coat. Thermal cycling test was performed by quenching the specimens from the heating temperature of 1073 K into cold water up to 100 cycles as shown in Fig.1.

Table 1 Chemical compositions and powder size of starting materials.

	Chemical composition of the spray powder/mass%	Power size/ μ m
Al ₂ O ₃	99.8% Al ₂ O ₃	44-10
NiSFA	Ni-15.7% Cr-4.0% Si-2.6% Fe-3.5% B-1.0%C	88-10
Ni-Cr	Ni-50%Cr	44-10

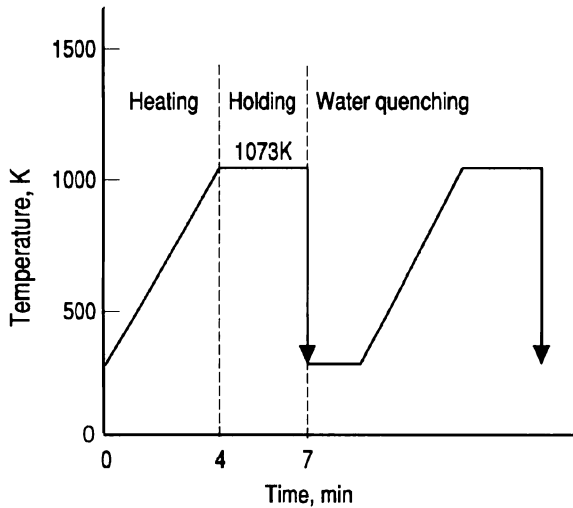


Fig.1 Schematic illustration showing thermal cycle in themal shock test.

Results and discussion

Fig.2 shows the SEM microstructures of the specimens with and without an undercoat layer of ferritic flaky graphite cast iron and ferritic spheroidal graphite cast iron. It is seen that the undercoat layer is rather dense and the alumina top coat is slightly porous. Fig.3 shows the result of the thermal cycling experiments. The alumina coatings without an undercoat layer on flaky graphite cast irons of both ferrite and pearlite structures are about 5 times of the coating on the spheroidal graphite cast irons and the mild steel. This is attributable to that the flaky graphite cast iron absorbs the thermal expansion difference between the coating and the substrate because graphite flakes may behave like cracks and furthermore Young's modulus of the flaky graphite cast iron is considerably small in comparison with those of the spheroidal graphite cast irons and the mild steel¹⁾.

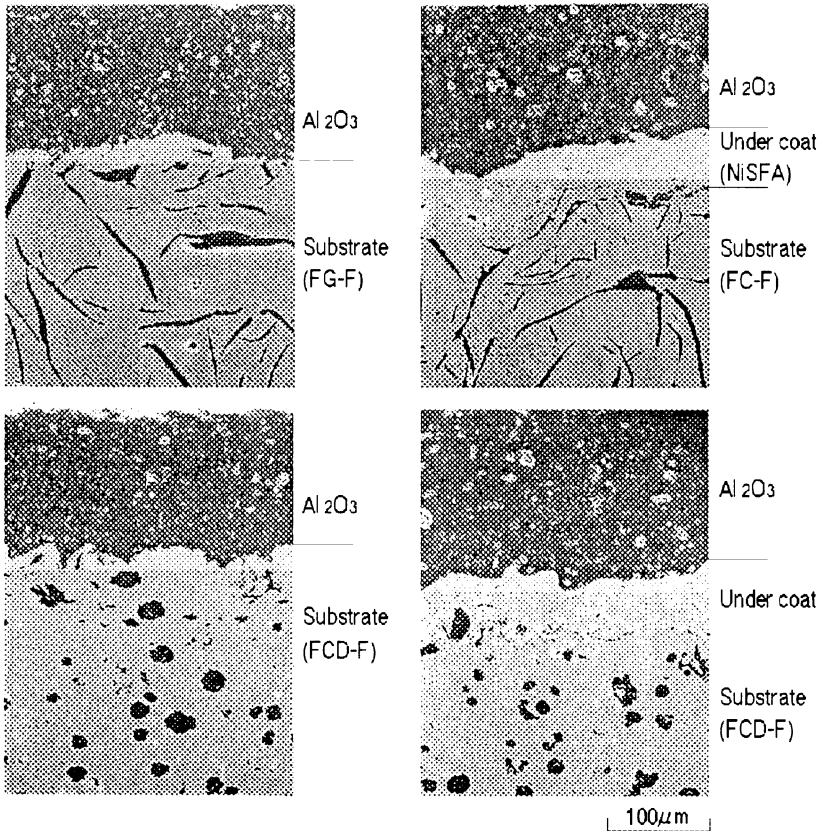


Fig.2 SEM microstructures of the specimens with and without an undercoat layer of ferritic flaky graphite cast iron and ferritic spheroidal graphite cast iron.

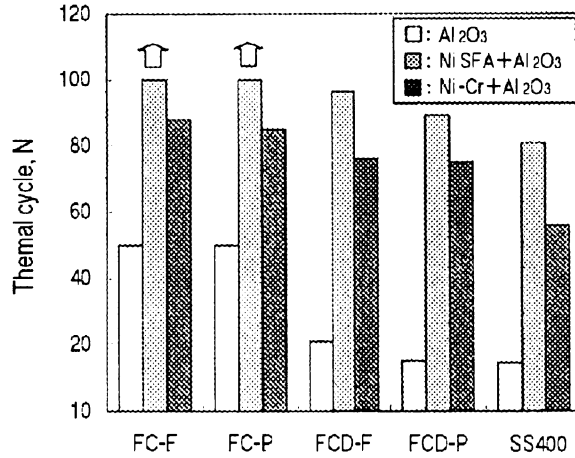


Fig.3 Results of thermal cycling tests.

FC : Flaky graphite cast iron

FCD : Spheroidal graphite cast iron

F : Ferrite

P : Pearlite

Thermal cycling life of the specimens with an undercoat layer is significantly improved. The specimen of alumina coating onto flaky graphite cast iron with the undercoat of nickel based self-fluxing alloy did not debond after the thermal cycling test of 100 cycles. Fig.4 shows the structure at the interface of the coating and substrate in the specimens of the flaky graphite cast iron after thermal cycling experiments of 40 cycles. It is clear that the surface of the substrate of the specimen having no undercoat is substantially oxidized after the thermal cycling, but the surface of the specimen with the undercoat is not oxidized even after 40 cycles. Expansion of the substrate by the thermally grown oxide may accelerate the debonding of the coating. This is one of main reasons why undercoats improved the thermal cycling life^{2,3}.

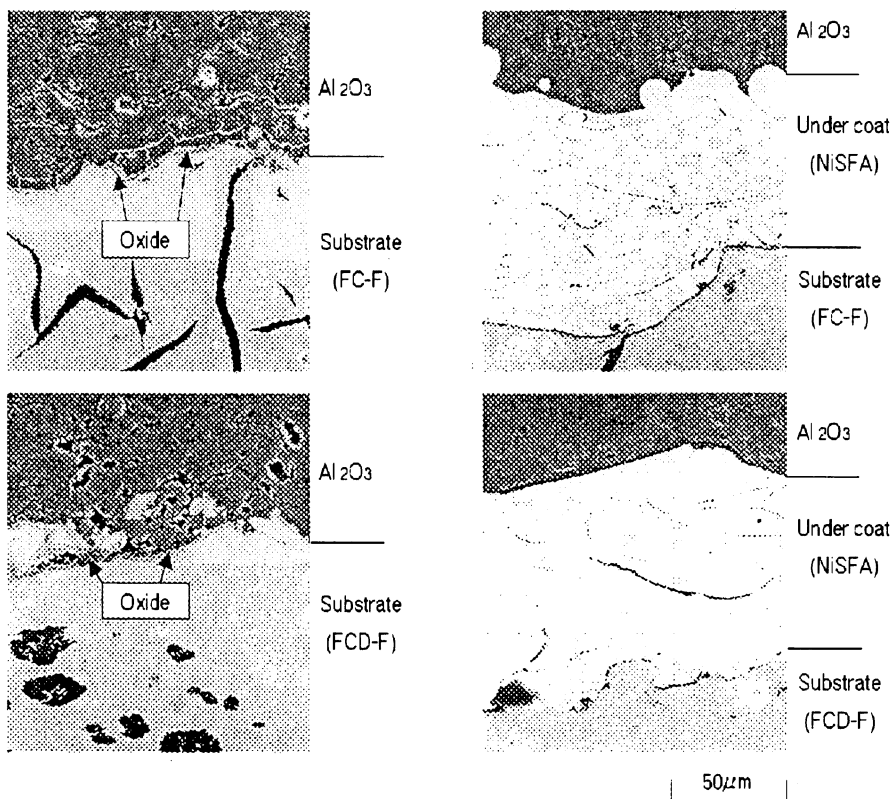


Fig.4 SEM microstructures of interface of coating and substrate for ferritic flaky graphite cast iron and ferritic spheroidal graphite cast iron after thermal cycling of 40 cycles.

Conclusions

The main results obtained are summarized as follows,

- 「1」 Alumina coating onto flaky graphite cast iron by plasma spraying shows good resistance to thermal cycling in comparison with the coating onto a spheroidal graphite cast iron and a mild steel.
- 「2」 Undercoat of nickel-chromium alloy or nickel based self-fluxing alloy improves remarkably the thermal cycling life by preventing the thermally grown oxide on the surface of the substrates.

References

- 「1」 C.F.Walton ed.: Gray and Ductile Iron Castings Handbook, Gray and ductile iron founders' society inc., Cleveland(1971),p.207.
- 「2」 H.Matsumoto, K.Kishitake and N. Murakami: J.Japan.Thermal Spraying Soc., Vol.27(1990),p117.
- 「3」 K.Kishitake H.Era, F.Otsubo and T.Sonoda : J.Japan.Thermal Spraying Soc., Vol.33(1996),p167.

燃焼合成による多層セラミック多孔質体の作製と 自動車用排ガスフィルタへの応用

吉川 浩美 (短期大学部)

最近、我が国においては、ディーゼル・エンジンの排出ガスの中で、パーティキュレート・マター (PM : 粒子状物質) および窒素酸化物 (NO_x) の規制の強化が進んでいる。このうち PM を除去するためのディーゼル・パーティキュレート・フィルタ (DPF) および DPF で捕捉した PM を燃焼再生するための酸化触媒を開発するために、燃焼合成法によりセラミック多孔質体を作製し、それらへの応用の可能性を検討した。

1. 実 験

- (1) 燃焼合成法により Ti と C 粉末より TiC 多孔質体を作製し、DPF への応用を検討するために、相対密度、弾性率、熱伝導率、耐熱衝撃性を調べ、特性評価を行った。
- (2) 燃焼合成法により Ti と C 粉末に Pt 粉末を添加し、TiC 多孔質体をベースにした Pt 酸化触媒を作製し、SEM 組織、元素ライン分析、元素面分布、X線解析を行い、酸化触媒としての有効性を評価した。

2. 結 果

- (1) TiC 多孔質体の気孔率は 65%であったが、これはフィルタとして適切な値である。これ以上の気孔率の増加は、強度や熱伝導率の面から好ましくないと思われる。しかし、作製した多孔質体の壁厚は 10mm であり、このままの壁厚ではエンジンに装着した場合に、背圧の増加によりエンジン本来の性能を得ることは困難である。十分なる過面積を確保するためにも格段の薄肉化が必要である。
- (2) Pt 担持触媒は、Pt が TiC 粒子の粒界を取り巻く形で分布していることが確認でき、触媒反応は効率よく起こるものと思われる。