

超軽量高剛性ポーラス複合構造体の
低環境負荷創製プロセス

(課題番号 17360336)

平成17年度～平成19年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)) 研究成果報告書

平成20年4月

研究代表者 金武直幸
(名古屋大学 大学院工学研究科 教授)

は し が き

本報告書は、平成 17～19 年度の 3 年間に日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（B））を受けて行われた研究「超軽量高剛性ポーラス複合構造体の低環境負荷創製プロセス」の経過と成果をまとめたものである。

研究代表者らは、従来の研究の中で、燃焼合成反応を利用して無機化合物ポーラス材料や金属と化合物の複合ポーラス材料を創製するプロセスを開発した。このプロセスは、無機化合物の合成反応における反応熱を有効に利用することによって、外部からの加熱エネルギーを極めて少なくすることが可能であり、また合成反応は短時間に完了するために、ポーラス材料の製造時間も極めて短時間で、工業的にも生産性の高いプロセスである。さらには、この合成反応は反応前の前駆体（プリカーサ）の一部分のみを加熱して反応を誘起することによって、反応が自己伝播して非加熱部分もポーラス化することが可能である。

本研究では、自動車等の構造部材の軽量化要求に適応できる新しい構造部材の開発を目指して、この燃焼合成反応による金属／無機化合物ポーラス材料を基本とするポーラス複合構造部材の開発と工業利用のための基礎研究を目的とした。そのために、燃焼合成発泡ポーラス材料の気孔性状の制御のためのプロセス条件の最適化、部分加熱による自己伝播反応のためのプロセス条件の最適化、さらにその基礎研究を発展させるプロセスとして、フレーム構造部材として工業利用される中空形材に燃焼合成ポーラス材料を充填したポーラス複合構造部材を製造する技術について検討した。本報告書は、それらの研究成果をまとめている。

研 究 組 織

研究代表者：金武 直幸（名古屋大学大学院工学研究科・教授）

研究分担者：小橋 眞（名古屋大学大学院工学研究科・准教授）

（研究協力者：王 瑞雪，大路桃子，工藤耕平）

交付決定額(配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成 17 年度	4,200,000	0	4,200,000
平成 18 年度	8,100,000	0	8,100,000
平成 19 年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総 計	15,100,000	840,000	15,940,000

研究発表

(1) 学会誌等

- 1) R. Wang, M. Kobashi, N. Kanetake : Effect of Powder Blending Ratio on Pore Morphology of Combustion Processed Al-Ni Foams, Cellular Metals and Polymers, edited by R. F. Singer, et al., 2005, Trans Tech Publications, 53-56.
(査読無)
- 2) N. Kanetake, M. Kobashi : Innovative processing of porous and cellular materials by chemical reaction, Scripta Materialia, 54 (2006), 521-525.
(査読有)
- 3) M. Kobashi, N. Kanetake : Self-Blowing Process of Al Foam Assisted by Exothermic Reaction, Mater. Sci. Forum, 519-521 (2006), 1335-1340.
(査読有)
- 4) M. Kobashi, R. X. Wang, Y. Inagaki, N. Kanetake : Effects of Processing Parameters on Pore Morphology of Combustion Synthesized Al-Ni Foams, Materials Trans., 47 (2006), 2172-2177. (査読有)
- 5) 小橋 眞, 金武直幸 : 燃焼合成法による中空パイプ/Al₃Niフォーム複合構造体の作製と気孔性状の解析, 高温学会誌, 34 (2008), 79-84. (査読有)

(2) 口頭発表

- 1) 小橋 眞、大路桃子、金武直幸 : ポーラスアルミニウムの自己発泡とその自己伝播、軽金属学会第 109 回秋期大会、2005 年 11 月。
- 2) 小橋 眞、大路桃子、金武直幸 : 燃焼反応を利用したポーラスアルミニウムの自己伝播発泡、日本金属学会第 137 回秋期大会、2005 年 9 月。
- 3) 小橋 眞、金武直幸 : 中空パイプ内へ充填した Al-Ni 系フォームの気孔性状、第 56 回塑性加工連合講演会、2005 年 11 月。
- 4) 工藤耕平、小橋 眞、金武直幸 : 燃焼合成ポーラス材料の中空パイプ内発泡に関する検討、日本金属学会第 138 回春期大会、2006 年 3 月。
- 5) 工藤耕平、小橋 眞、金武直幸 : 中空パイプ内での Al-Ni 系燃焼合成ポーラス材料の発泡挙動、軽金属学会第 110 回春期大会、2006 年 5 月。
- 6) 小橋 眞、工藤耕平、金武直幸 : 燃焼合成 Al-Ni 系フォームの自己伝播発泡に及ぼす予熱と粉末組成の影響、日本金属学会第 141 回秋期大会、2007 年 9 月。
- 7) M. Kobashi, N. Kanetake, K. Kudo : Self-sustainable Blowing Process of Al-Ni Intermetallic Foam by Combustion Reaction, 5th Int. Conf. on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam 2007), September 2007

目 次

第1章 緒 論	1
第2章 全体加熱による燃焼合成発泡	3
2.1 はじめに	3
2.2 実験方法	3
2.2.1 原料粉末とプリカーサ成形	3
2.2.2 全体加熱による試料の作製と評価	3
2.3 実験結果	4
2.3.1 原料粉末混合比・発熱助剤添加量の影響	4
2.3.2 プリカーサ成形条件の影響	6
2.3.3 加熱雰囲気・加熱速度の影響	8
2.4 まとめ	10
第3章 部分加熱による自己伝播発泡	27
3.1 はじめに	27
3.2 実験方法	27
3.3 実験結果及び考察	27
3.3.1 長尺プリカーサ端部加熱	27
3.3.2 長尺プリカーサ中央加熱	30
3.3.3 長尺プリカーサ移動式加熱	31
3.4 まとめ	32
第4章 中空部材内発泡によるポーラス複合構造体の作製	59
4.1 はじめに	59
4.2 実験方法	59
4.2.1 混合圧粉体(プリカーサ)の作製	59
4.2.2 ポーラス材料と中空型材との複合体作製	59
4.3 実験結果および考察	59
4.3.1 プリカーサのみでの発泡	59
4.3.2 パイプの有無による影響	60
4.3.3 パイプ内におけるプリカーサ設置方向の影響	60
4.3.4 パイプの径の違いによる影響	60
4.3.5 パイプでの温度制御による発泡	61
4.4 まとめ	61

第5章 全体加熱法によるアルミニウムのポーラス化	79
5.1 緒言	79
5.2 実験方法	79
5.2.1 Al 混合比の影響	79
5.2.2 TiH ₂ 添加量による影響	80
5.3 実験結果	80
5.3.1 Al 混合比の影響	80
5.3.2 TiH ₂ 添加量による影響	80
5.3.3 考察	81
5.4 まとめ	83
第6章 結 論	97

第1章 緒 論

自動車等輸送機器においては地球環境に有害な排出ガス削減のために、車体等機器の軽量が急務の仮題とされている。一方、搭乗者や歩行者の安全性をより高度に確保するために、軽量化とは相反する材料選定も必要となっている。また、工業用ロボット等産業用機器においては、機器の動作をより俊敏にかつ高精度にすると同時に動作エネルギーを減少することが求められ、軽量で高剛性や制振性を併せ持つ構造部材の使用が望まれる。さらには、高齢化社会における福祉機器などでは、機器を使用する高齢者や介護者の負担を軽減するために、より軽量でコンパクト設計が可能となる構造部材の利用が望まれる。このように、工業分野の広い範囲で構造部材の軽量化の要求が一層高まり、従来の緻密なバルク材料とは異なり、比重が1より小さいポーラス材料の有効利用が期待されている。

構造部材として利用可能なポーラス材料として、最近、ポーラスアルミニウムが注目されており、上記のような構造部材への適用の可能性が検討されている。しかしながら、ポーラスアルミニウムの作製技術や気孔性状の制御技術はまだ確立されておらず、構造部材としての機械的特性も十分ではなく、工業用量産部材として利用するため製造コストにも大きな課題を残している。また、ポーラス材料は従来の金属材料のように単独使用で構造部材としての強度や剛性を負担することは不可能であり、従来の緻密材料との複合構造によって高付加価値の特性を発揮できる。すなわち、各種機器のフレーム構造部材として利用されている中空部材の内部にポーラス材料を充填した、超軽量高剛性ポーラス複合構造体が、今後の新たな構造部材として期待される。

また、研究代表者および分担者は共同して、燃焼合成反応を利用して無機化合物ポーラス材料や金属と化合物の複合ポーラス材料を創製するプロセスを開発した。このプロセスは、無機化合物の合成反応における反応熱を有効に利用することによって、外部からの加熱エネルギーを極めて少なくすることが可能であり、また合成反応は短時間に完了するために、ポーラス材料の製造時間も極めて短時間で、工業的にも生産性の高いプロセスである。さらには、この合成反応は反応前の前駆体（プリカーサ）の一部分のみを加熱して反応を誘起することによって、反応が自己伝播して非加熱部分もポーラス化することが可能である。

本研究では、この燃焼合成反応による金属／無機化合物複合ポーラス材料の工業的実用化を目指して、燃焼合成発泡ポーラス材料の気孔性状の制御のためのプロセス条件の最適化、部分加熱による自己伝播反応のためのプロセス条件の最適化を一つの目的とした。さらにその基礎研究を発展させるプロセスとして、フレーム構造部材として工業利用される中空形材に燃焼合成ポーラス材料を充填したポーラス複合構造部材を製造する技術の検討を目的とした。以上の研究目的に対して、具体的な次の4項目について検討を実施した。まず、AlとAl-Ni系化合物からなるポーラス複合材料を対象に、原料素粉末からなる混合粉末圧粉

体（プリカーサ）を全体加熱して燃焼合成発泡する方法において、発泡挙動や気孔性状（気孔率、気孔サイズ、気孔形状、気孔分布など）に及ぼす原料粉末や発熱助剤粉末の混合比の影響、プリカーサ成形条件の影響、加熱条件の影響を検討した。次に、同じポーラス複合材料を対象に、プリカーサの一部分のみ加熱して燃焼合成反応を誘起する方法において、発泡挙動や気孔性状（気孔率、気孔サイズ、気孔形状、気孔分布など）を検討した。そして、この燃焼合成発泡を中空部材内で実施して、ポーラス材料を充填したポーラス複合構造体の作製の可能性や、その際の発泡挙動と気孔性状について検討した。最後に、 TiH_2 の加熱分解を発泡助剤とするポーラスアルミニウム作製法に燃焼合成反応の自己発熱を利用する新規の発泡プロセスの可能性について検討した。

第2章 全体加熱による燃焼合成発泡

2.1 はじめに

本章では、全体加熱による Al 粉末と Ni 粉末の燃焼合成反応を利用したフォーム材料の製造において、気孔率、気孔性状に及ぼす Al と Ni 粉末の混合比、発熱助剤の添加量、プリカーサ成形条件、加熱雰囲気、加熱速度の影響を調査した結果を報告する。

2.2 実験方法

2.2.1 原料粉末とプリカーサ成形

Al と Ni 粉末の混合比、発熱助剤の添加量の影響調査では、Al 粉末と Ni 粉末との混合比(組成モル比)を 1/3~5 として混合した粉末に、発熱助剤を体積配合率(Vf)で 0~20%と変化して添加した。なお、助剤の体積配合率は燃焼合成後に試料中に生成物とする TiC と TiB₂ の体積率とした。それらの混合粉末を、工具鋼でできた内径 15mm の型の中に充填し、プレス(圧力:200MPa)を用いて直径 15mm、高さ約 15mm の圧粉体を作製した。

プリカーサ成形条件の影響調査では、Al 粉末と Ni 粉末との混合比を 4.5 (組成モル比)として混合した粉末に、発熱助剤を 5vol%添加した。それらの混合粉末を、工具鋼でできた内径 25mm の型の中に充填し、プレスを用いて、それぞれ圧粉圧力を 100MPa、200MPa、300MPa に変化し、圧粉温度を室温、623K に変化し、直径 25mm、高さ約 25mm の圧粉体を作製した。押し出し試験は Fig.2-1 に示す装置を用い押し出し温度 623K、押し出し比 4 の条件で行った。さらに、直径 20mm の押し出し試料から長さ 40mm を切断し、直径 20mm、長さ 40mm のプリカーサを作製した。

加熱雰囲気、加熱速度の影響調査では、Al 粉末と Ni 粉末をモル比で所定の混合比に秤量し、発熱助剤である Ti 粉末と B₄C 粉末を燃焼合成後の試料に、TiB₂ と TiC が 5vol%となるように秤量した。所定の混合比によって十分に混合した粉末 120g を円筒状の治具の中に充填し、400MPa で室温圧縮し、φ40mm、高さ約 32mm の円筒圧粉体を作製した。この圧粉体をその後、押し出し治具を用いて、500℃で押し出し加工を行った。押し出し方法は後方押し出しで、コンテナ径(ピレット径)はφ40mm、ダイス穴径はφ10mm の平面ダイスを用い、押し出し比は 16 とした。押し出し材をそれぞれφ10mm×50mm の大きさに切断し、プリカーサとした。

2.2.2 全体加熱による試料の作製と評価

(1) 試料の加熱発泡

作製したプリカーサを用いて燃焼合成による試料の生成を試みた。燃焼合成は赤外線イメージ炉または高周波誘導炉内にプリカーサを設置し、全体加熱による昇温によって反応を誘起した。燃焼合成の開始は目視で確認し、反応後、直ちに加熱を停止しそのまま炉内

で冷却した。

(2) 密度測定

圧粉体のグリーン密度は、圧粉体の直径、高さから体積を求め、原料粉末の密度から理論体積を求め、その比から求めた。作製した燃焼合成体は、冷却後に重量測定と、Fig.2-2に示すようにアルキメデス法によって実際の体積を計測した。さらに、反応が完全に進行したと仮定した際の試料の体積を計算により求め、実測値と比較することにより燃焼合成体の気孔率(%)を算出した。また、見かけ密度(g/cm^3)も合わせて算出した。

(3) 気孔性状の定量評価

作製した試料の断面を観察するために、リファインカッターにより切断した。切断した断面をスキャナー(解像度 600dpi)で取り込み、画像解析ソフト((株)フクロン製 Image Ruler 2000AP)を用いて、白黒の二値画像化しその画像から各セルの周囲長と面積を測定した。それらの数値から、セルの円形らしさを表す指標として円形度($4\pi \times \text{面積} \div \text{周囲長}^2$)と、各セルの面積と同じ面積を持つ円の直径を円相当径($(\text{面積} \div \pi)^{0.5} \times 2$)として算出し、試料毎に円形度と円相当径で整理して定量的に評価した(Fig.2-3)。

2.3 実験結果

2.3.1 原料粉末混合比・発熱助剤添加量の影響

(1) フォーム断面

Fig.2-4, Fig.2-5 は、試料の混合モル比(Al/Ni)及び発熱助剤の添加量の違いによる断面マクロ写真である。試料の混合モル比は 1/3 から 1 までの範囲では、いずれの発熱助剤の添加量にしても試料の全体は膨らまず、内部気孔の形状も不均一であることが分かる。試料の混合モル比は 3 から 4 の範囲では、発熱助剤添加量の増加に伴い、気孔性状は大きく変化した。発熱助剤無添加の場合は試料大きく全体膨らまず、試料内部の気孔は球状となり、気孔サイズは比較的均一である。発熱助剤は 5%添加する場合には試料全体が膨らんで、試料内の気孔数は増加し、球状を保ちつつ気孔サイズも大きくなった。さらに発熱助剤の量を増加すると気孔がつぶれた状態が観察される。試料の混合モル比が 5 の場合には試料は、膨らまなくなることが観察した。

(2) 気孔率

Fig.2-6 は、作製後の試料の気孔率(%)に及ぼす発熱助剤の添加量(vol%)、原料粉末混合比の関係である。発熱助剤添加量の増加とともに、いずれの粉末混合モル比において気孔率はまず上昇し、そして低下する傾向が見られる。発熱助剤無添加の試料では、最大気孔率は 50%前後に対し、発熱助剤添加量 5%、10%の場合では、最大気孔率は 80%前後を達成することができた。発熱助剤 20%まで添加すると気孔率は低下し、60%以下になることが分かった。特に Al/Ni の粉末混合比は 3 から 4、発熱助剤の添加量は 5%から 10%の比較的に広い範囲では気孔率 80%前後となり、これはセル構造体の一般的な定義である、相対密度 0.30 以下という値とも一致する。また見かけ密度においては、水の上に浮くようになる

1 以下になり、粉末の混合比(Al/Ni のモル比)及び発熱助剤の影響が顕著に見られる。また、発熱助剤の増加とともに、最大気孔率を得られる原料粉末混合比は Al リッチ側に移動する傾向が分かった。

(3) 気孔性状

Fig.2-7 と Fig.2-8 は、各試料の画像解析による定量評価の結果であり、セル断面の円相当径(横軸)と円形度(縦軸)の関係である。円形度は 1 に近づくほど円に近い形状であり、正六角形では 0.91、正三角形では 0.61 の値をとる。Fig.2-7 は、発熱助剤の添加量を 5% に固定し、Al/Ni 粉末組成比を変えた試料の画像解析結果である。横軸で示すセルの大きさについて、粉末組成比 Al/Ni は 3 の場合では、円相当径全体が広い範囲に分布し、最大値は約 8mm になった。それに対し、粉末組成比を 3.5、4 と増加と共に、最大値は小さくなるのが分かり、さらに相当円直径が 1mm から 3mm の細かい気孔が増えた。一方、縦軸の形状については、いずれの組成モル比に対し、円形度は 0.6 から 0.8 に集中することが分かった。図の中には赤い点は平均値を示している。平均値の比較から分かるように発熱助剤の添加量を 5% に固定している場合には粉末組成モル比を 3 から 4 に変化させ、平均相当円直径は 3mm 前後一定となり、平均円形度はやや高くなる傾向がある。Fig.2-8 は、粉末組成モル比を 4 に固定し、発熱助剤の添加量変えた試料の画像解析結果である。横軸で示すセルの大きさについて、発熱助剤は 10% まで添加すると、気孔サイズは大きくなり、またその分布も広がっているのがわかり、20% まで添加すると、気孔サイズはまた小さくなった。平均値も 1mm 前後から 2mm、3mm 前後と増加し、最後に 2mm となることが分かった。一方、縦軸の形状については、助剤無添加の 0.2 から 0.8 に対し、5% 添加試料では主に 0.6 から 0.8 の範囲に分布して、円形状となる。そして、10% 添加試料では主に 0.6 から 0.8 の範囲に分布しているのに対し、20% 添加試料はセルが小さくなり、0.2~0.8 に広く分布し、不規則形状な気孔が多くなることが分かった。平均円形度の比較から、発熱助剤の添加量が気孔性状に大きい影響を及ぼすことが明らかである。発熱助剤無添加や添加し過ぎる場合にはその分布も広がっているのがわかり、また、不規則形状な気孔が多くなる。発熱助剤の添加量は 5% から 10% の範囲に気孔性状はもっとも球形に近いことが確認できた。

(4) 組織観察及び組成分析

Fig.2-9 に発熱助剤添加量を 5% に固定し、粉末組成比(Al/Ni)が、それぞれ 3、3.5、4 である試料の SEM 写真を示す。すべての試料において燃焼合成反応が起こっており、マトリックスである Al_3Ni 相と、いくつかの他の相が観察された。EDX 回折により“ A” の暗灰色部分はマトリックスの Al_3Ni 相と同定できた。また“ B” の灰色部分は“ A” の箇所と比べて Al が少なく Ni が多く検出され、Ni rich な金属間化合物の Ni_2Al_3 相と考えられる。同様に、“ C” の黒色部は $\alpha-Al$ もしくは気孔と同定された。Fig.2-10 に、各試料の生成物の同定を X 線回折 (XRD) によって行った結果を示す。XRD の結果は、SEM で観察された Al_3Ni 、 Ni_2Al_3 、 $\alpha-Al$ の各相のピークが得られた。また粉末組成モル比 Al/Ni が大きいほど、残留 Al のピークが大きくなることが観察した。

(5) 考察

Al/Ni 粉末組成モル比は気孔率や気孔性状に大きいな影響を及ぼすことが分かった。それは Al-Ni 系フォーム発泡メカニズムに関係あると思われる。Al-Ni 系フォーム材料発泡のメカニズムは、燃焼合成により、粉末中に固溶した水素・酸素・炭素などがガスとなり、そのガスにより内部気孔が形成されるというものである[1,2]。Ni, Al, Ti 粉末はいずれも、発泡に十分な水素ガスや炭素ガス成分量を含有していることが確認され、しかしながら、Al-Ni 系燃焼合成は Al の融点付近(933K)に、つまり Al を溶融している状態に反応がはじめ、その時点では Ni 粉末、Ti 粉末の融点は高いため、また未溶融状態であることが考えられる。溶融している Al は固相状態の Ni との固相反応により、燃焼合成は進行し、完了する。そのため、内部気孔は主に燃焼合成反応際に溶融 Al 粉末から放出されるガスによると思われる。以上の分析により、粉末組成比 Al/Ni は 1/3 から 1 の範囲では、試料の気孔率が低く、気孔性状も不均一であることが分かった。Al 含有量が少ないため、内部発生するガスの量が少なくなった結果と考えられる。粉末組成比 Al/Ni は 3 から 4 の範囲では、気孔率は高くなり、気孔性状も均一であることが分かった。これは Al 含有量が増え、内部発生するガス量が多くなったためと考えられる。しかしながら、Al/Ni 組成モル比が 5 超えると試料は膨らまなくなった。これは Al の量が増え、相対的に Ni の量が減り、燃焼合成反応を起こした Al の量は少なくなったため、発生したガスの量も減少した。また、実際に Al-Ni 間の燃焼合成反応の量は減少し、Al と Ni の燃焼合成反応による系全体の反応熱が低くなり、燃焼合成の溶融時における試料内の流動性は良好ではないため、気孔の生成や成長しにくくなると考えられる。

次に、粉末組成モル比が 3 から 4 の範囲に注目すると、気孔性状に及ぼす発熱助剤添加量の影響は明らかである。発熱助剤として Ti と B₄C の反応熱は Al と Ni の反応熱の約 5 倍であるため、発熱助剤添加量を増加すると、燃焼合成反応時の試料内部の温度が高くなり、Al と Ni 間の燃焼合成反応を促進し、発生ガスの量も多くなると、さらに、高い反応熱により試料内部溶融状態の液相量が増えるため、気孔の生成や成長もしやすい環境となる。一方、発熱助剤は反応時に TiC, TiB₂ といったセラミックス微粒子を生成させる。発熱助剤の添加効果は、Al のフォーム製造に用いる粘性向上のための粒子のような役割を果たしていると考えられる。液相率の上昇とともに添加量に応じて生成した微細なセラミックス粒子が、液相中の粘性を上昇させ内部から発生したガスを試料内部に留めておくことができたため、少量の添加量でも気孔率、気孔性状へ効果を示したと考えられる。

2.3.2 プリカーサ成形条件の影響

(1) フォームの断面観察

Fig.2-11 は、プリカーサ成形温度を室温、成形圧力を 100MPa, 200MPa, 300MPa と変化した試料の断面マクロ写真である。圧粉圧力 100MPa の場合は試料内部未発泡部分が存在し、発泡した部分においても気孔サイズが不均一になることが観察された。それに対し成

形圧力 200MPa, 300MPa の試料は試料全体的に均一発泡することが分かった。さらに、圧粉圧力 300MPa の試料は成形圧力 200MPa の試料より、気孔サイズが大きくなることが観察された。

Fig.2-12 は、プリカーサ成形温度を 623K, 成形圧力を 100MPa, 200MPa, 300MPa に変化した試料の断面マクロ写真である。いずれの試料も全体的に発泡し、圧粉圧力の増加とともに気孔サイズの増加が顕著であることが分かった。

また、Fig.2-11 と Fig.2-12 から、同じプリカーサ成形圧力でも、成形温度が室温と 623K の場合で、成形温度が高いと全体的に大きい気孔が分布していることが分かった。

Fig.2-13 は、押し出しプリカーサ発泡後試料の断面マクロ写真である。成形温度が同じである圧粉プリカーサ発泡後試料の断面写真と比べ、押し出しプリカーサ試料内部に気孔サイズ 10mm 前後の気孔が増加することが分かった。

(2) 気孔率

各試料の気孔率を Fig.2-14 に示す。プリカーサ成形温度室温、成形圧力を 100MPa の試料は試料内部未発泡部分が存在したため、気孔率は 66%となるが、それ以外の成形条件において発泡後試料の気孔率は 90%前後となることが分かった。

(3) 気孔性状

Fig.2-15 はプリカーサ成形温度室温、成形圧力を 100MPa, 200MPa, 300MPa と変化した試料の画像解析による定量評価の結果であり、セル断面の面積相当径(横軸)と円形度(縦軸)の関係である。成形圧力が大きくなるにつれて気孔の数は増加しており、気孔が大きくなる傾向が見られる。成形圧力 200MPa から 300MPa に増加すると、平均相当円直径は 2.8mm から 3.0mm に増加したが、平均円径度は 0.64 から 0.58 に低下した。Fig.2-16 はプリカーサ成形温度 623K, 成形圧力を 100MPa, 200MPa, 300MPa と変化した試料の画像解析による定量評価の結果である。成形圧力が大きくなるにつれて大きい気孔数が増える傾向が見られる。平均相当円直径は成形圧力の増加とともに 3.5mm, 3.6mm, 4.9mm と増加した。一方、平均円径度はそれぞれ 0.59, 0.59, 0.55 となり、成形圧力 200MPa の場合にはもっとも高い値を示した。また、Fig.2-15 と Fig.2-16 には、未発泡部分を有する 100MPa 成形条件の試料を除き、同じプリカーサ成形圧力で、成形温度室温、623K となる二つの試料の画像解析結果を比較すると、いずれも成形温度が高くなるにつれて気孔の分布が広がり、気孔サイズが大きくなり、平均相当円直径は増加し、平均円径度は低下する傾向が見られた。Fig.2-17 は、押し出しプリカーサ発泡後試の画像解析による定量評価の結果である。気孔の分布は広がり、平均相当円直径は 5.25 となり、Fig.2-15 及び Fig.2-16 に示した試料と比べ、最も高い値であることが分かった。

(4) 組織観察

Fig.2-18 は成形圧力 200MPa で、成形温度室温、623K となる二つのプリカーサ及び押し出しプリカーサ断面の SEM 写真を示す。成形圧力 200MPa で成形温度室温のプリカーサは粉末同士の結合が不十分であるのに対して、成形温度 623K のプリカーサはある程度結合固

化している。また、成形温度 623K のプリカーサ内部には残存する気孔も観察された。これらに対し、押し出しプリカーサはより強く固化し、内部に残存する気孔はほとんど見られなかった。

(5) 考察

何れの成形温度においてもプリカーサ成形圧力の増加とともに、気孔率が高くなり、平均相当円直径が大きくなる傾向が見られた。この理由として、成形圧力が大きくなると、プリカーサの固化効果が大きくなり、発泡時には試料内部で発生するガスが試料外部に逃げる道が少なくなり、より多い発生ガスが試料内部に閉じこまれると考えられる。Fig.2-19 には各プリカーサの相対密度を示す。図に示すように成形圧力につれて相対密度が増加することが分かった。そのため、プリカーサはある程度に固化しないと、成形圧力 100MPa、成形温度室温の試料のように、全体的に発泡できないことも考えられる。一方、成形圧力の増加とともに、気孔の形状を反映する平均円径度の値は一旦高くなり、また低くなる傾向が見られた。また、同じ成形圧力において、成形温度が高くなると、気孔率の向上、気孔サイズの増加する傾向が見られた。この理由としては、成形温度が室温から 623K に上昇すると、粉末同士の変形により結合だけではなく、拡散による粉末同士の結合も含め、粉末同士の結合性が一層強くなり、固化効果が更に大きくなったと考えられる。Fig.2-18 の観察から、成形温度室温のプリカーサは粉末同士の結合が不十分に対して、成形温度 623K のプリカーサはある程度結合固化しているのが分かる。押し出しプリカーサは圧粉プリカーサに対し、Fig.2-18 に示すように最も結合固化し、内部に残存する気孔はほとんどなかったため、内部の発生ガスは最も試料内部に閉じ込められた結果最も高い平均相当円直径となることが考えられる。

2.3.3 加熱雰囲気・加熱速度の影響

(1) 加熱雰囲気による影響

圧粉体プリカーサでは、燃焼合成反応は雰囲気の影響を受けやすく、大気雰囲気ではほとんど発泡しない [2,3]。これは大気中の酸素のために、反応前に原料粉末表面に反応を阻害する酸化物を作るためであると考えられている。そこで押し出しプリカーサを大気中、アルゴン雰囲気中で燃焼合成反応を誘起することにより、どのような影響があるのか検討した。Al 粉末と Ni 粉末の粉末混合モル比 (Al/Ni) を 3 とし、発熱助剤を発泡後の試料に 5vol% となるように添加した押し出しプリカーサ作製し、雰囲気を変えて加熱実験を行った。アルゴン雰囲気中と大気中で燃焼合成反応を誘起した試料の長さ方向の断面を Fig.2-19 に、半径方向の断面を Fig.2-20 に示す。気孔率はそれぞれ大気中で行ったもので 92%、アルゴン雰囲気中で行ったものが 95%であった。また、画像解析によりそれぞれの気孔の大きさを 1mm 間隔で頻度分布にした結果を Fig.2-19 (長さ方向断面)、Fig.2-20 (半径方向断面) に同時に示した。この図は x 軸の一番左の棒グラフが 1~2mm の相当円直径を持つ気孔の頻度、その次の棒グラフが 2~3mm の相当円直径を持つ気孔の頻度、その次が 3~4mm となってい

る。第二軸はその累積頻度を示している。この図から、大気中で加熱を行った試料の方が、アルゴン雰囲気中で行った試料よりも小さい面積を持つ気孔数が多いことがわかる。尚、それぞれ相当円直径の長さ方向断面の平均は大気中が 3.49mm, アルゴン中が 4.56mm であった。半径方向断面の平均は大気中が 3.32mm, アルゴン中が 3.83mm であった。また、アルゴン雰囲気中で燃焼合成反応を誘起した試料セル壁の反射電子像を Fig.2-21 に示す。大気中で行った試料とアルゴン雰囲気中で行った試料のそれぞれのセル壁には未反応の Al が観察された。この未反応 Al の量は同程度それぞれ観察された。また、燃焼到達温度はそれぞれ、大気中で 1065°C, アルゴン中で 1035°C であり、燃焼反応は十分に起きていると考えられる。気孔率、相当円直径、セル壁の Al の残存などから考えて、大気中で燃焼合成反応を誘起することにより、カプセル押出しによるアルミニウム被覆の酸化が激しく、燃焼合成反応による試料内部の発泡を拘束し、気孔径が小さくなる傾向があると考えられる。このようにアルミニウム被覆により発泡を拘束し、気孔径は小さくなるが、化学反応自体は大気中で行った場合においてもアルゴン雰囲気中で行われた反応と同じように起こり、阻害されることはなく、気孔率への影響はないのだろうと推測される。

(2) 加熱速度による影響

圧粉体プリカーサでは、燃焼合成反応を誘起する過程で、圧粉体を 200°C~500°C で 1 時間予熱することにより気孔率を制御できる。予熱無しでは試料間のばらつきが大きい。予熱によりばらつきが減少し、発熱助剤なしの試料で気孔率約 40% の値をとることが報告されている[2,3]。圧粉体プリカーサは加熱速度にとっても敏感で、早い加熱速度ではほとんど発泡しないことがわかっている。そこで本項では押出しプリカーサにおいて、加熱速度が与える影響を検討した。原料粉末混合比 (Al/Ni) を 3 とし、発熱助剤を発泡後の試料に 5vol% となるようにし、混合、圧粉、カプセル押出しを行い、アルミニウム被覆は切削せず、φ10mm×50mm に切断したものをプリカーサとした。このプリカーサを加熱速度 180°C/min で加熱した試料と、20°C/min で加熱し、発泡させた試料断面と画像解析による気孔径の頻度分布を Fig.2-22 に示す。気孔率はそれぞれ加熱速度の早い試料が 92%、加熱速度の遅い試料が 90% であった。気孔率にほとんど変化はないが、加熱速度の遅い試料の方は気孔径が大きい方に分布している事がわかる。また、温度履歴の比較を Fig.2-23 に示す。反応が開始する Al の融点 (660°C) から反応熱により温度が約 1000°C 以上まで上がり、冷却が始まる。冷却され、固液共存領域から Al₃Ni の固相領域温度である 860°C になり、未反応 Al の凝固する 660°C まで冷却される。固相領域温度以上にある時間が約 5 秒、Al の融点以上になっている時間が約 20 秒、加熱速度の早い試料より遅い試料は長い。このように加熱速度の遅い試料では固液共存領域の温度である時間、未反応 Al が凝固するまでの時間が長く、気孔が成長しやすい状態になっているのである。以上のような理由から、加熱速度を遅くすることによって気孔径の大きいフォームができたと考えられる。

2.4 まとめ

Al と Ni の混合粉末に Ti と B₄C 粉末を発熱助剤として添加し、固化成形したプリフォームの全体加熱により、Al-Ni 系フォームを燃焼合成するプロセスにおいて、Al 粉末と Ni 粉末の粉末混合比 (Al/Ni)、発熱助剤粉末の添加量、プリカーサ成形法、加熱雰囲気、加熱速度が気孔性状に及ぼす影響について調査し、以下の結果を得た。

- 粉末混合比(Al/Ni モル比)が 3 から 4.5 の範囲では気孔率が高くなり、気孔性状も比較的均一になる。それより Al 粉末を多く、または、少なく添加すると十分な発泡試料は得られない。
- 発熱助剤として (Ti+B₄C) を 10 vol%まで添加することによって気孔数が増え、気孔サイズが大きくなり、気孔形状も円形に近づくことが分かった。しかしながら、発熱助剤の添加量は 20%まで増えると、燃焼合成反応による反応熱が高すぎて、試料内部の液相量が増え、結果として形が保てなく、内部気孔が潰れた状態となり、気孔率が低下し、気孔性状も不均一になる。また、発熱助剤の役割を十分に果たさせるために少なくとも 2 vol%以上の添加量は必要であることがわかった。
- プリカーサの成形圧力が大きくなると気孔率・気孔サイズが大きくなる。成形温度が高くなると、気孔率が向上し、気孔サイズが増加する傾向が見られた。押し出しプリカーサ成形法は圧粉プリカーサ成形法と比べ、プリカーサは最も結合固化し、内部に残存する気孔はほとんどなかった。
- アルゴン中、大気中で加熱実験を行った結果、気孔率にはほとんど影響がないことがわかった。気孔径の分布を調べた結果、アルゴン中で加熱発泡させた試料の方が、大気中で加熱発泡した試料よりも気孔径が大きくなった。それぞれの発泡試料セル壁を SEM で見たところ、未反応 Al、合成された相などに違いは見られず、酸化しやすいアルミニウム被覆が燃焼合成時に酸化し、発泡を拘束することにより大気中で燃焼合成反応を誘起した試料の気孔径は小さくなる。圧粉体プリカーサでは不活性ガスであるアルゴン雰囲気にしなければ、発泡がうまく行われませんが、押し出しプリカーサでは相対密度の違いから、大気中でも良好な発泡が得られた。
- 加熱速度を 180°C/min、20°C/min で加熱発泡させた結果、加熱速度を遅くすることによって、固液共存領域の温度、Al が凝固するまでの温度が長くなり、気孔が成長しやすくなり、気孔径の大きいフォームが作製された。

参考文献

- 1) 小橋 眞, cellular metals and metal foaming Technology, p221-225
- 2) 稲垣 禎和, 名古屋大学大学院, 修士論文(2003)
- 3) 彦田 次郎; 名古屋大学大学院修士論文 (2001)

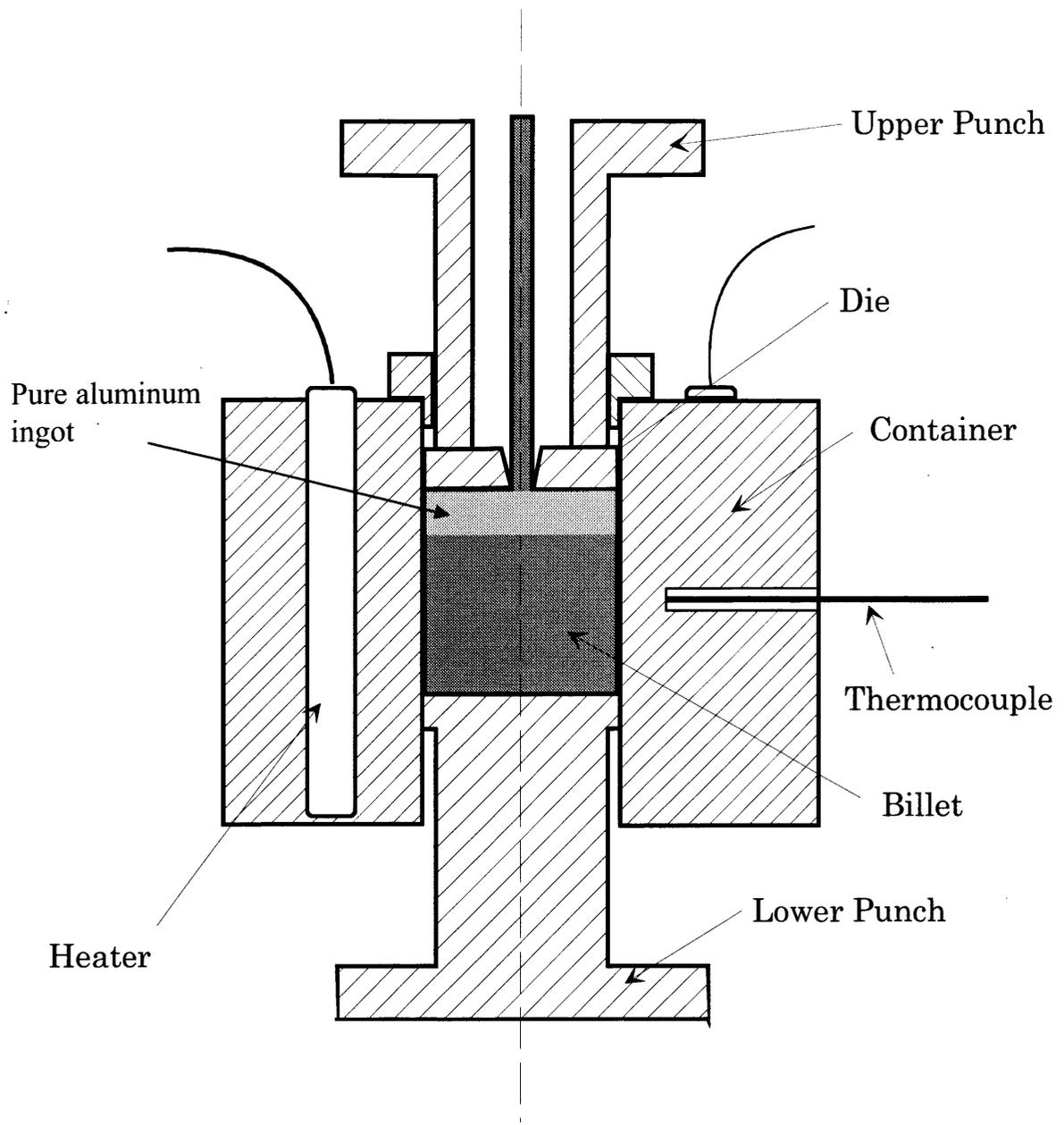


Fig.2-1 Schematic diagram of apparatus for extrusion.

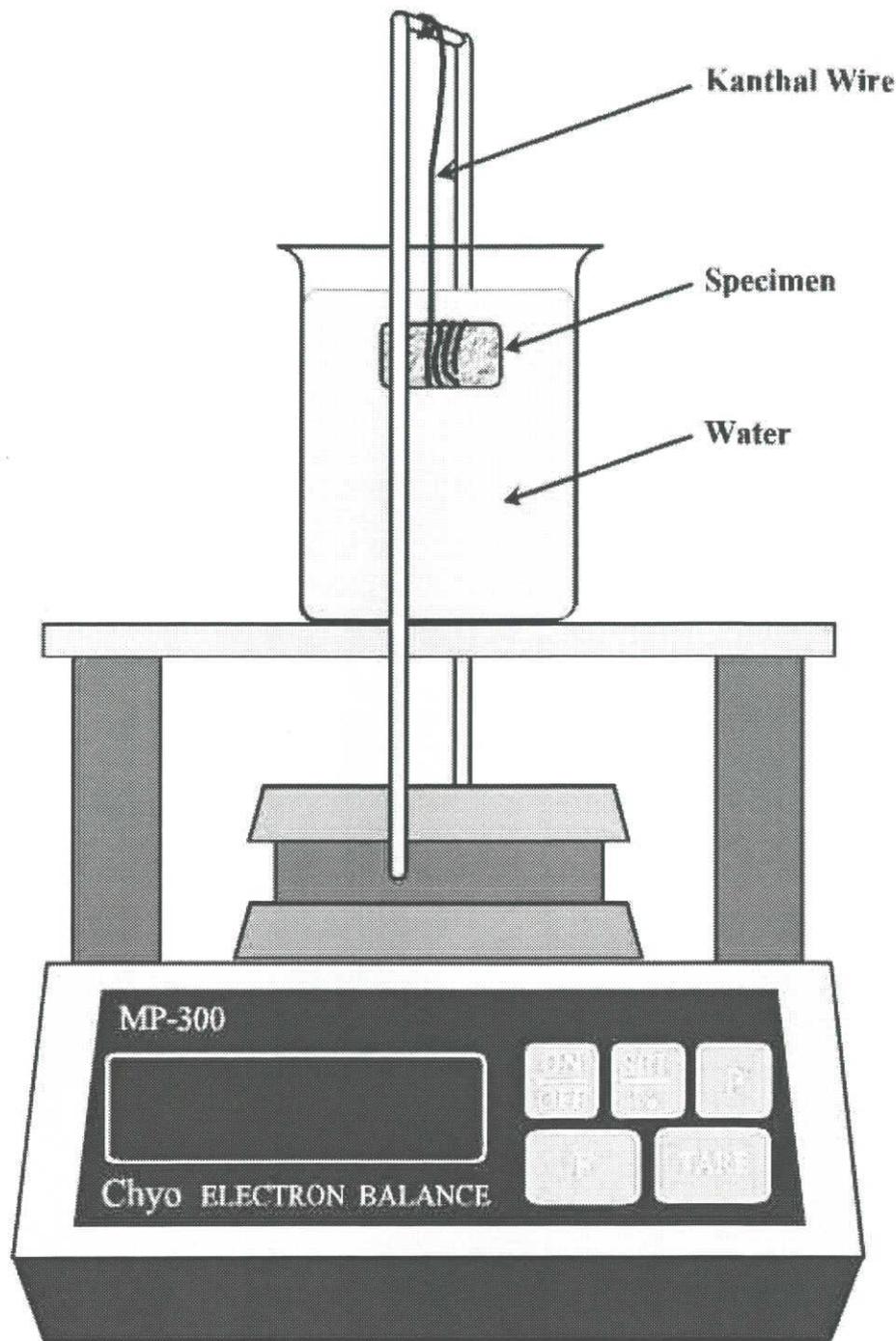


Fig.2-2 Schematic illustration of the experimental apparatus for the measurement of the porosity. (Archimedes method)

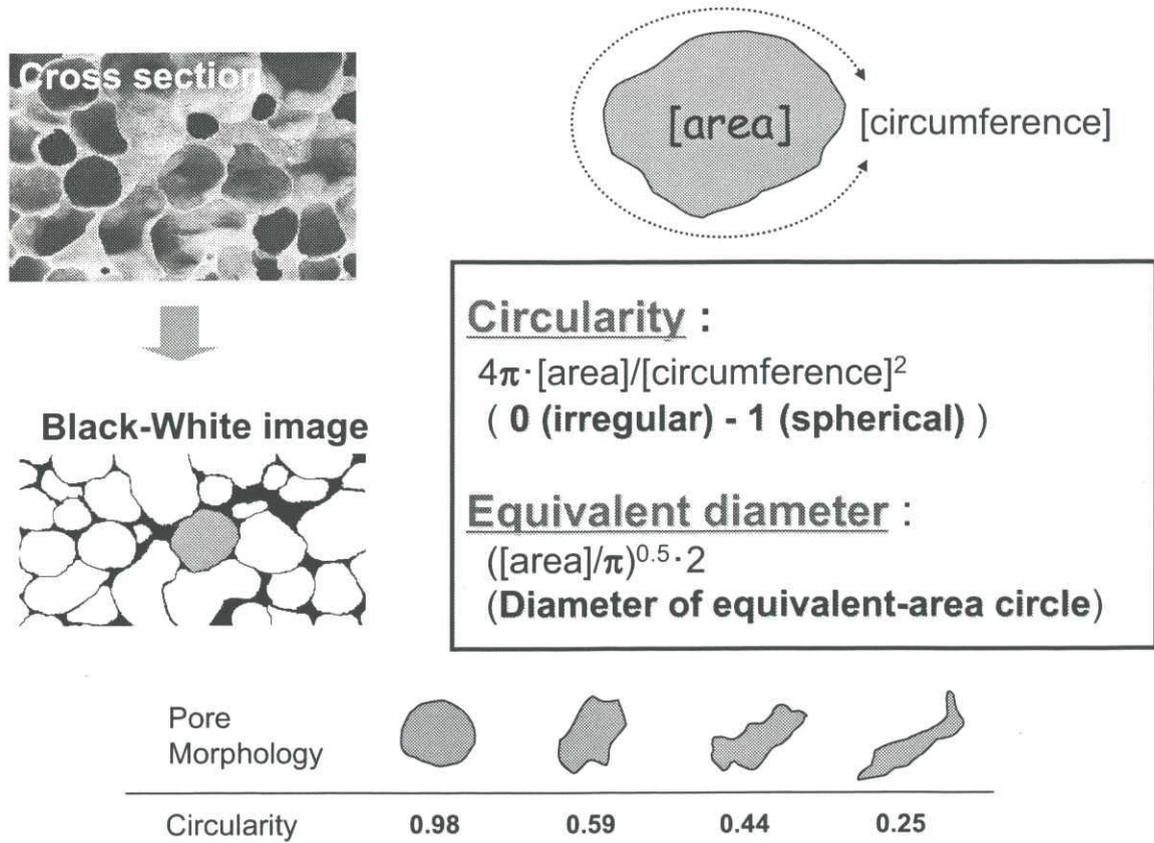


Fig.2-3 Schematic illustration of image analysis.

		Powder blending ratio Al/Ni		
		0.3	1	3
Amount of foaming agent vol%	0			
	5			
	10			
	20			

10mm

Fig.2-4 Cross-sections of porous Al-Ni materials with addition of foaming agent Ti and B₄C

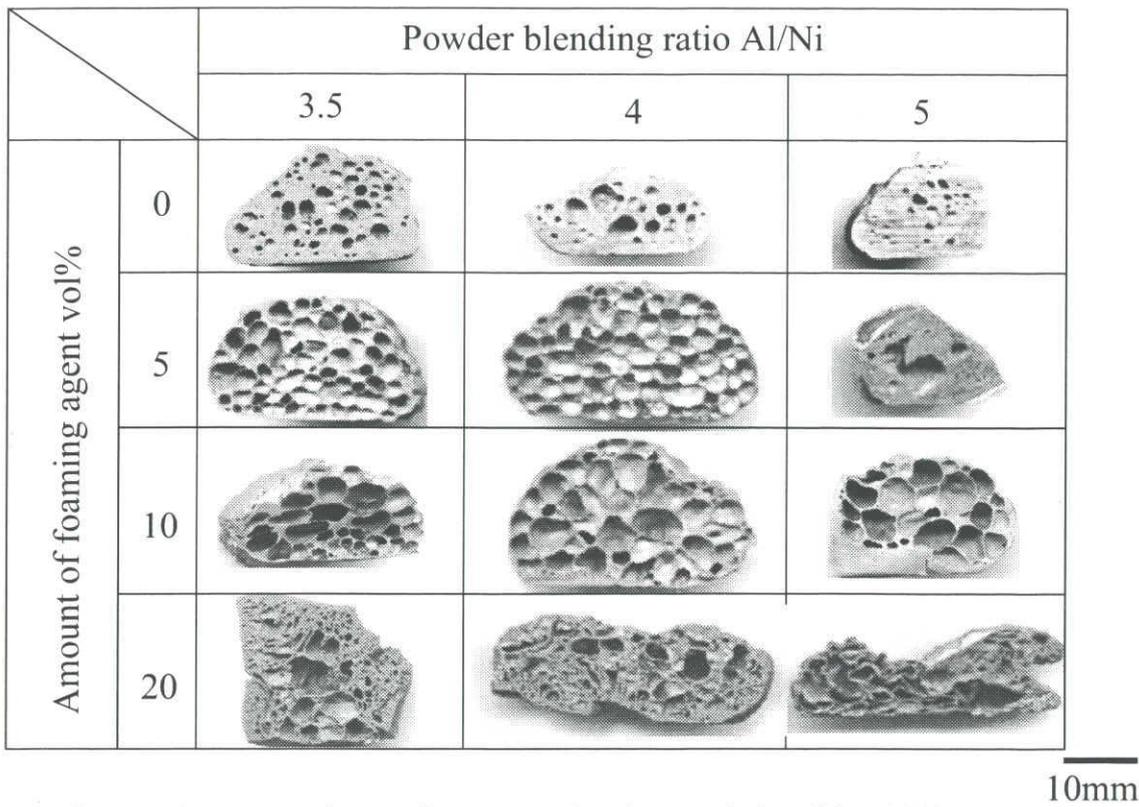


Fig.2-5 Cross-sections of porous Al-Ni materials with addition of foaming agent Ti and B₄C

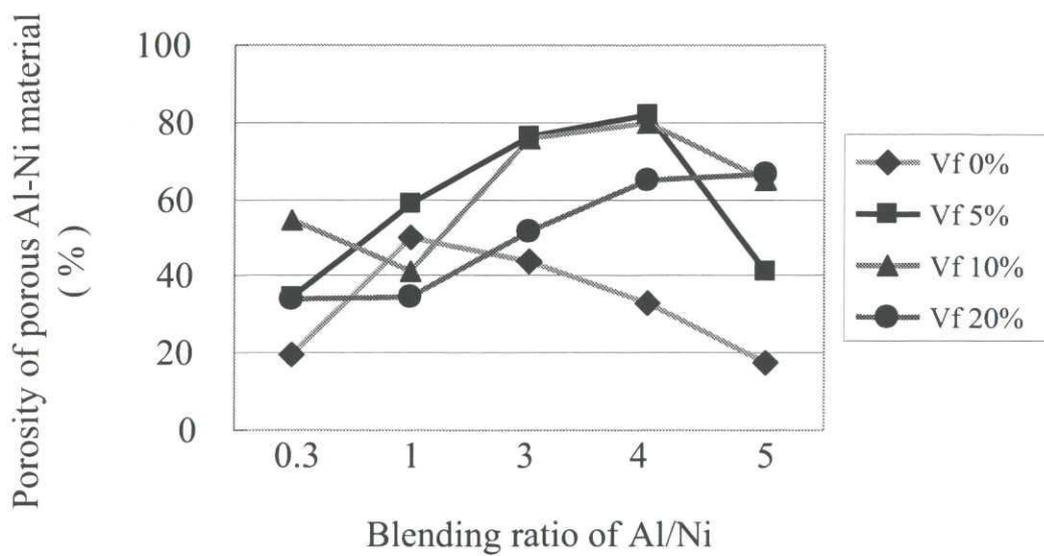


Fig.2-6 Porosity of the combustion synthesized specimens as a function of blending ratio of Al/Ni

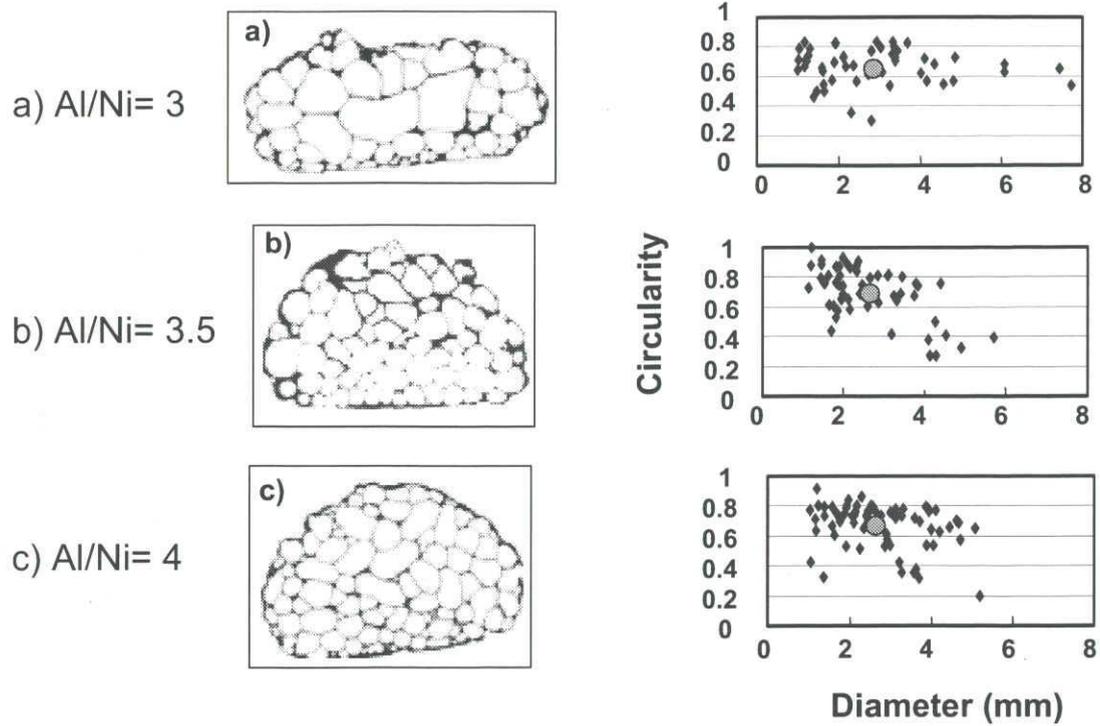


Fig.2-7 Cell morphology of the combustion synthesized specimens as a function of blending ratio of Al/Ni with 5vol%Ti-B₄C

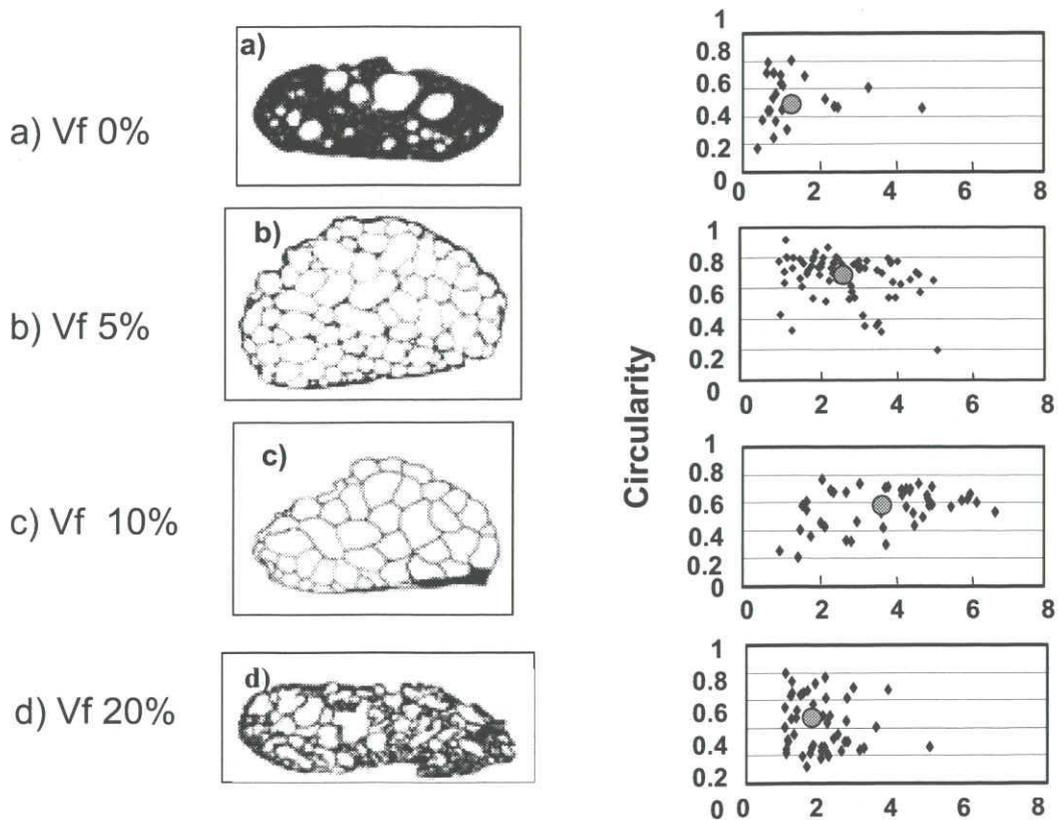


Fig.2-8 Cell morphology of the combustion synthesized specimens as a function of amount of foaming agent with Al/Ni=4

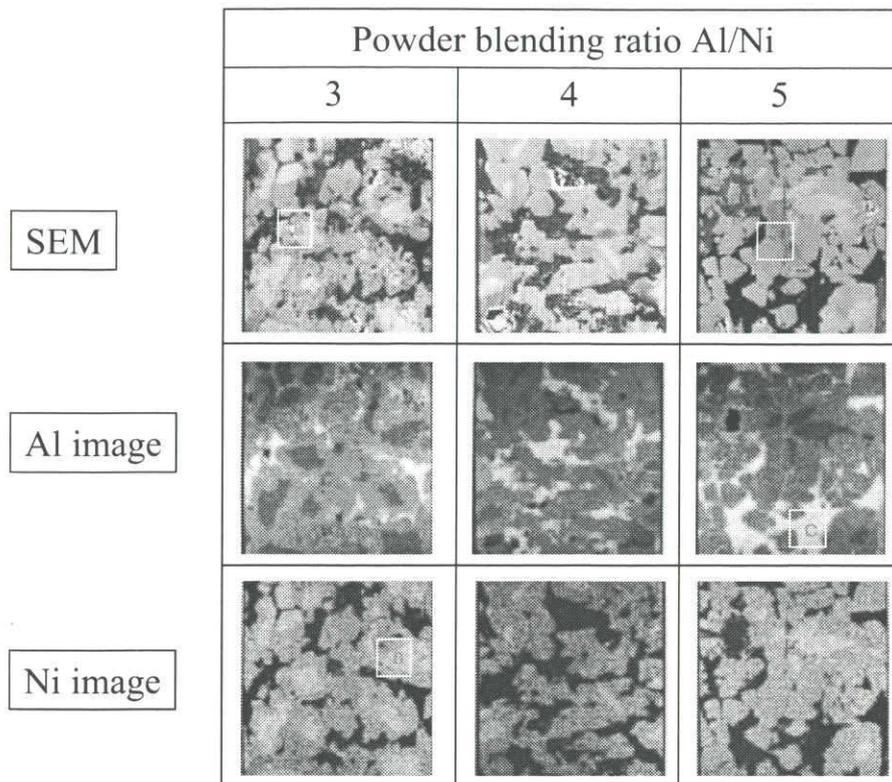


Fig.2-9 EPMA analysis of the combustion synthesized specimens with different powder blending ratio of Al/Ni, 5vol%(3Ti-B₄C)

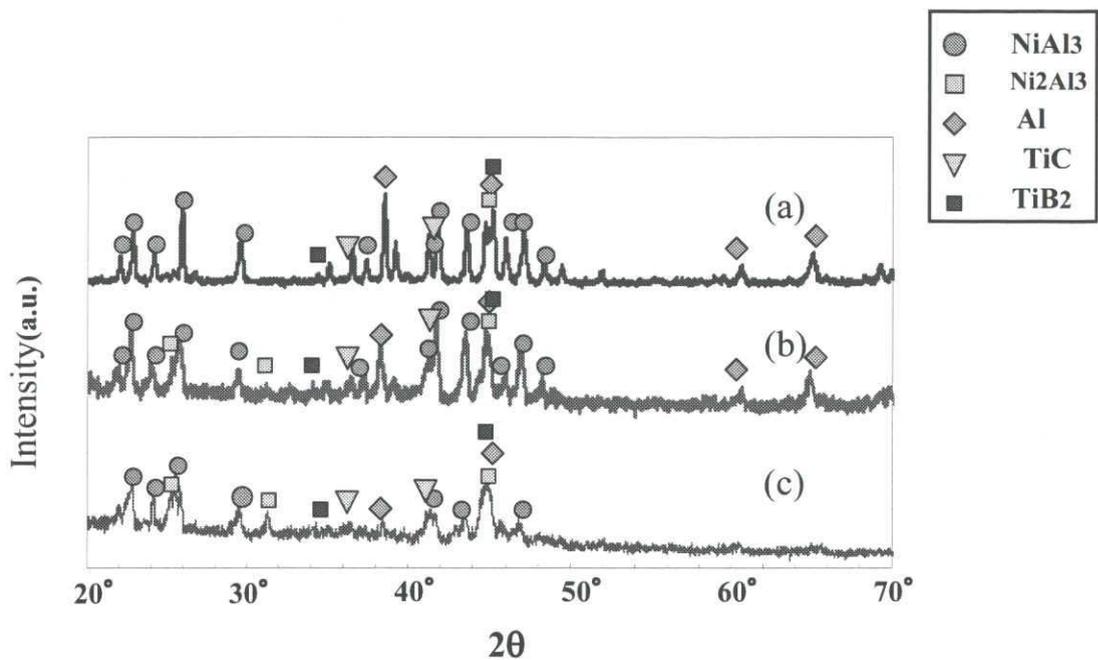


Fig.2-10 XRD analysis of the combustion synthesized specimens (Powder blending ratio of Al/Ni (a) 5, (b) 4, (c) 3), 5vol%(3Ti-B₄C)

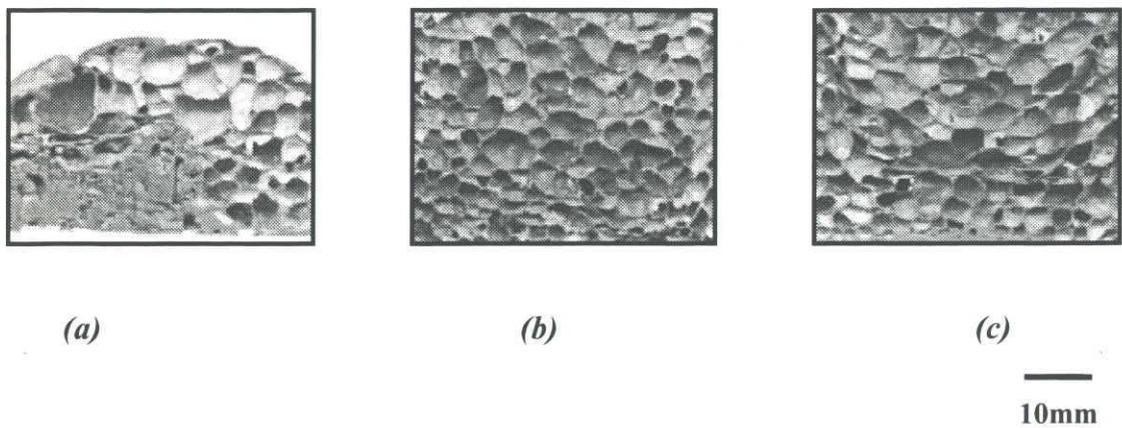


Fig2-11 Cross-section of combustion synthesized Al-Ni specimens
With different forming pressures of precursor at room temperature
(a) 100MPa, (b) 200MPa, (c) 300MPa

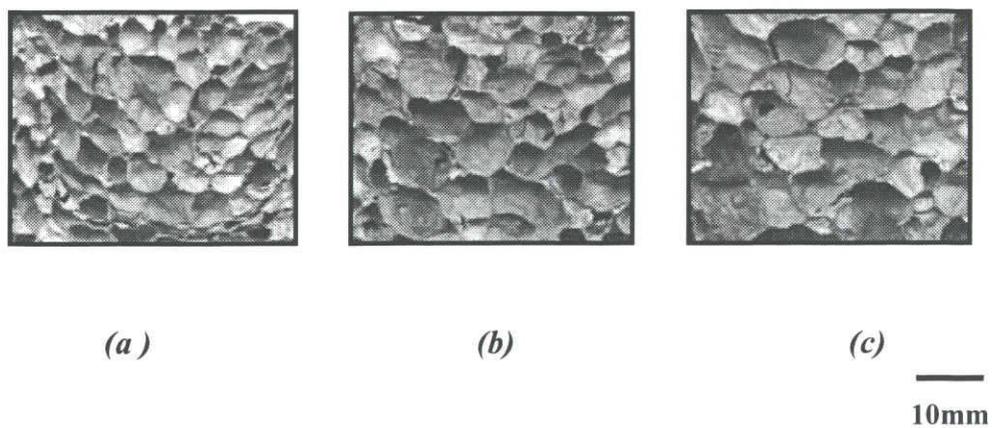
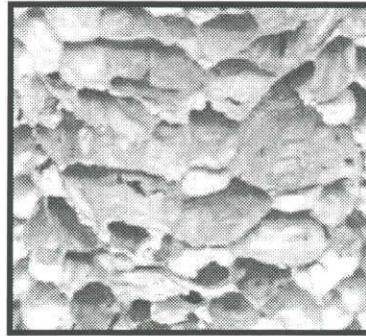


Fig.2-12 Cross-section of combustion synthesized Al-Ni specimens
With different forming pressures of precursor at 623K
(a) 100MPa, (b) 200MPa, (c) 300MPa



10mm

Fig.2-13 Cross-section of combustion synthesized Al-Ni specimens With extruded precursor (extrusion ratio: 4, extrusion temperature: 623K)

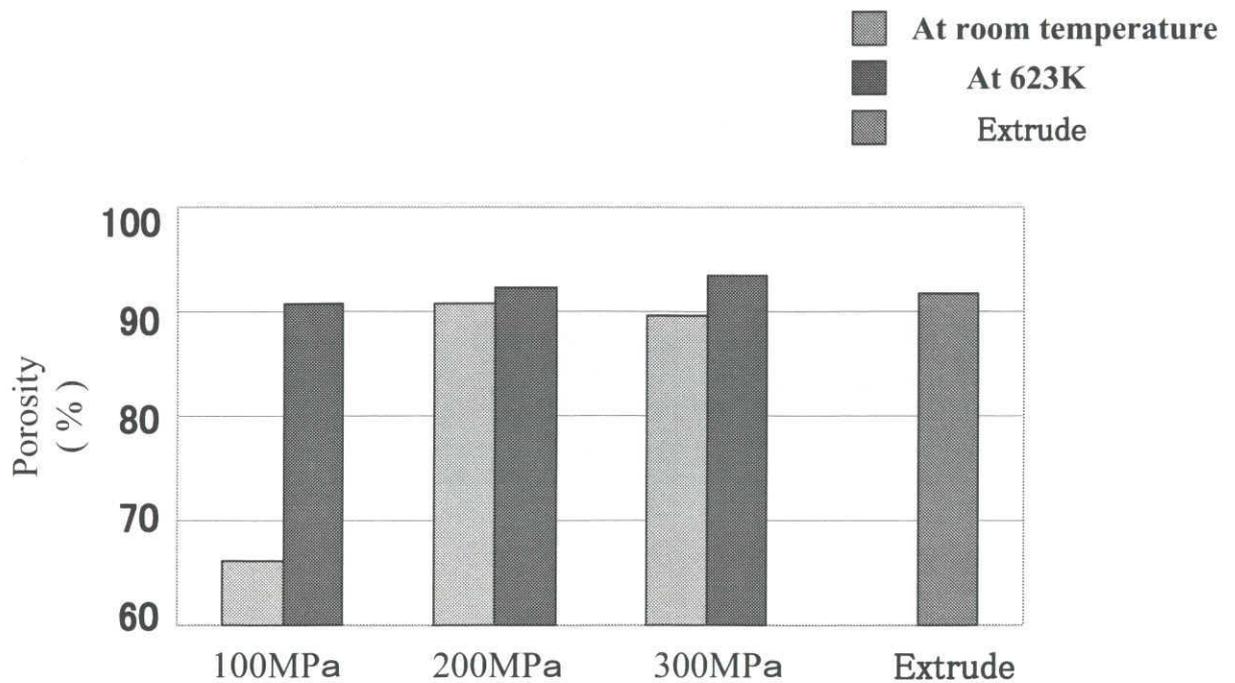


Fig.2-14 Porosity of the combustion synthesized specimens with different forming conditions of precursors

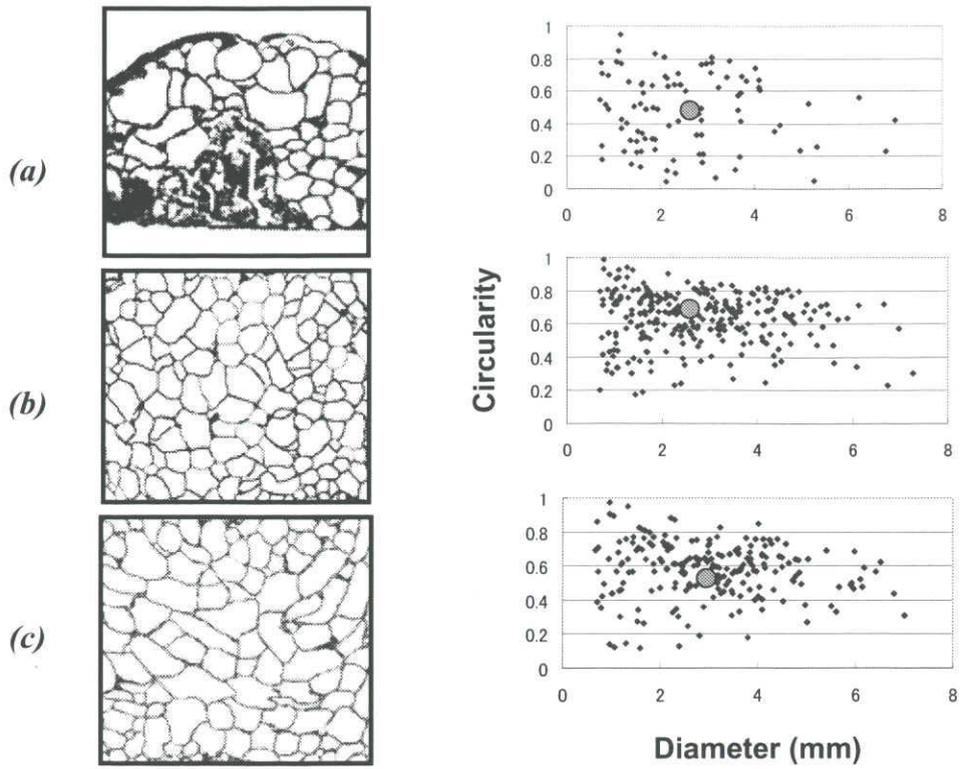


Fig.2-15 Cell morphology of the combustion synthesized specimens with different forming pressure at room temperature
(a) 100MPa, (b) 200MPa, (c) 300MPa

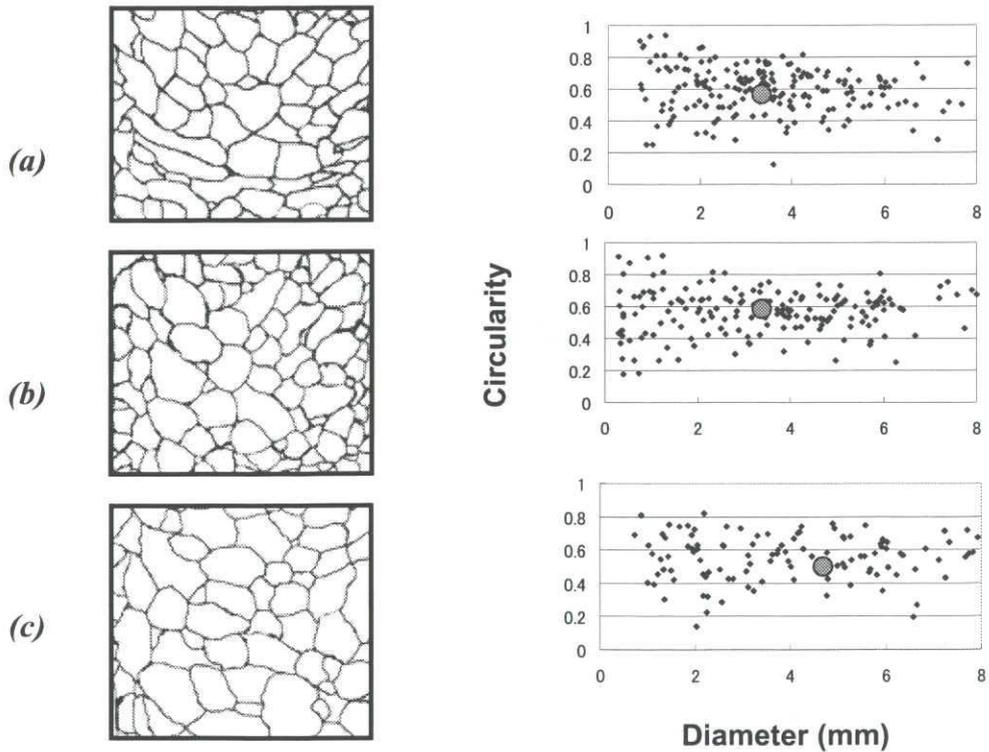


Fig.2-16 Cell morphology of the combustion synthesized specimens with different forming pressure at 623K
(a) 100MPa, (b) 200MPa, (c) 300MPa

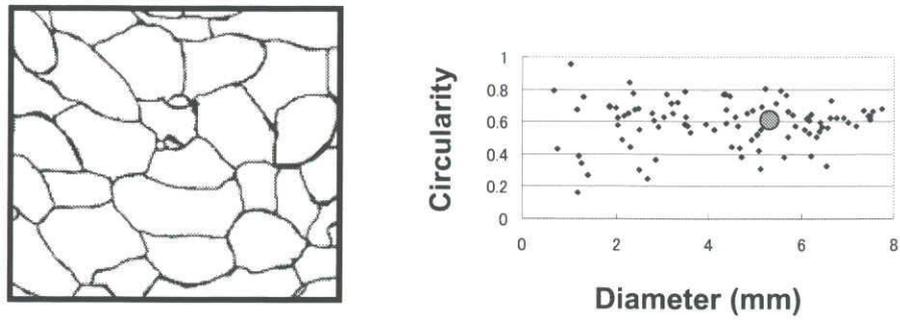


Fig.2-17 Cell morphology of the combustion synthesized specimen
 With extruded precursor
 (extrusion ratio: 4, extrusion temperature: 623K)

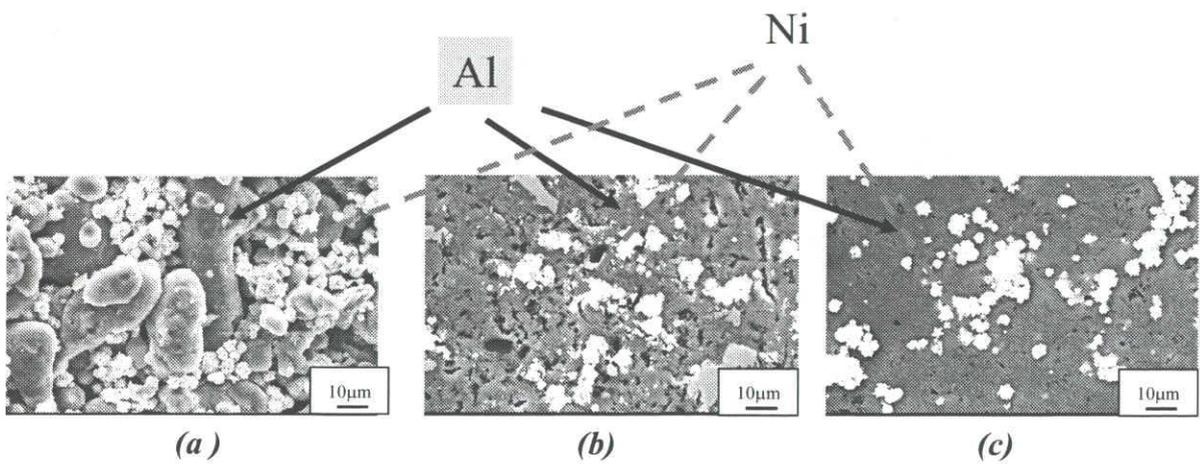


Fig.2-18 SEM image of precursor with different forming conditions
 (a) forming pressure 200MPa, at room temperature,
 (b) forming pressure 200MPa, at 623K
 (c) Extruded forming

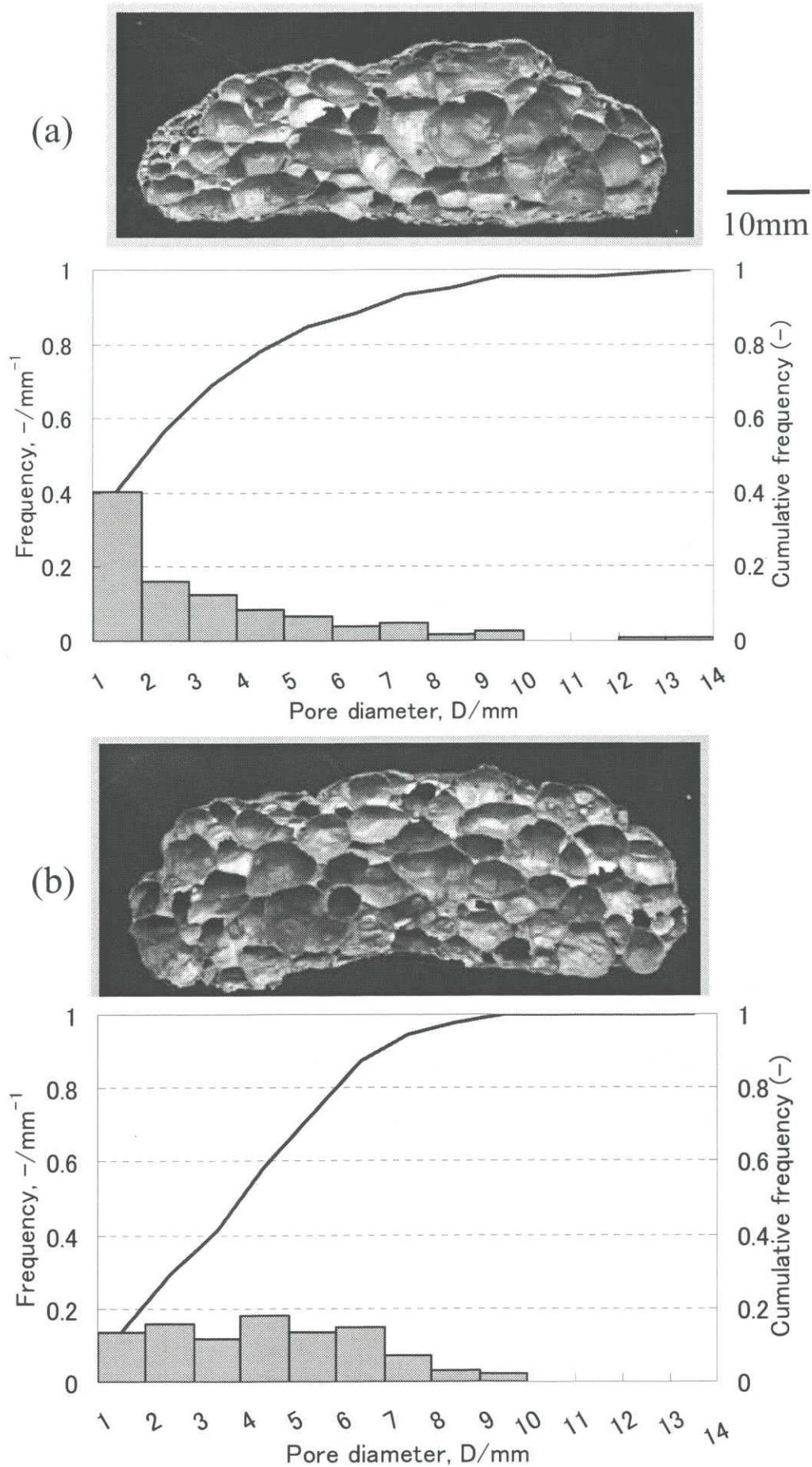


Fig.2-19 Cross section (longitudinal direction) and frequency distribution (number criterion) of Al-Ni foams synthesized in (a) air atmosphere (b) Ar atmosphere

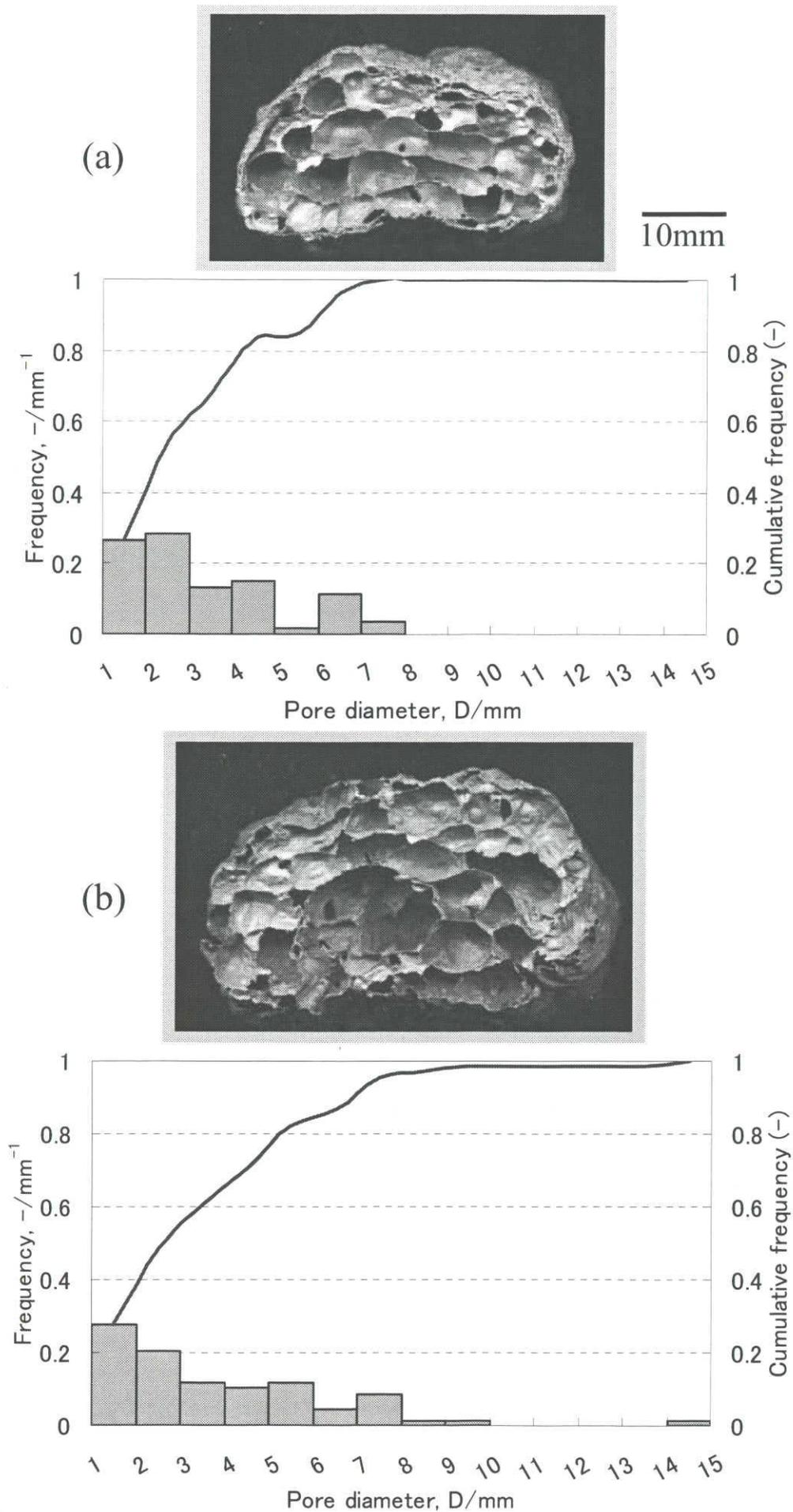
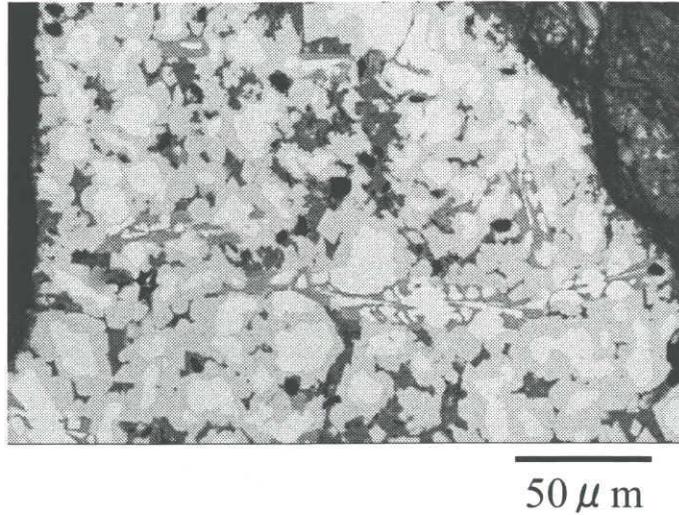


Fig.2-20 Cross section (radial direction) and frequency distribution (number criterion) of Al-Ni foams synthesized in (a) air atmosphere, (b) Ar atmosphere

Low magnification



High magnification

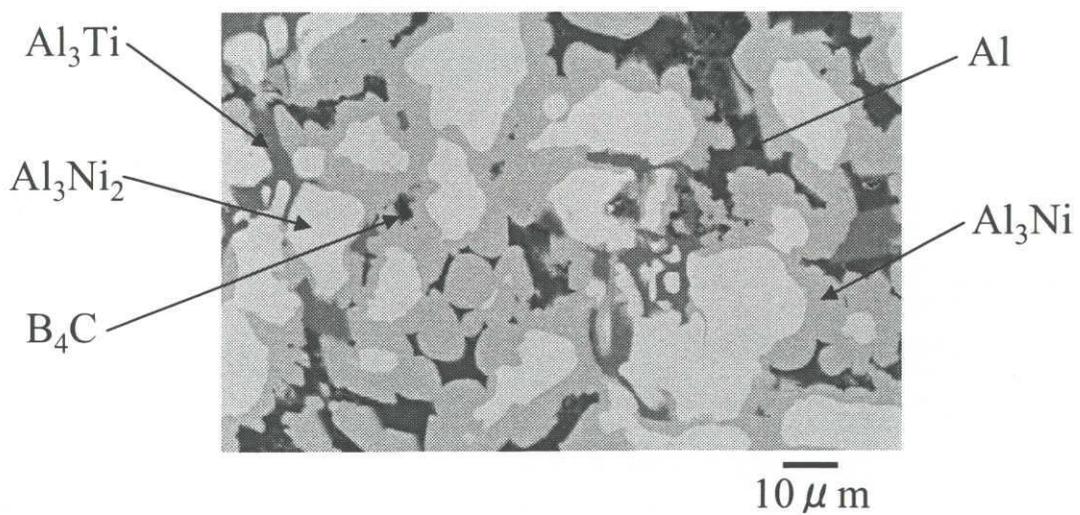


Fig.2-21 Scanning electron micrographs of the specimens synthesized by combustion reaction.(in Ar atmosphere)

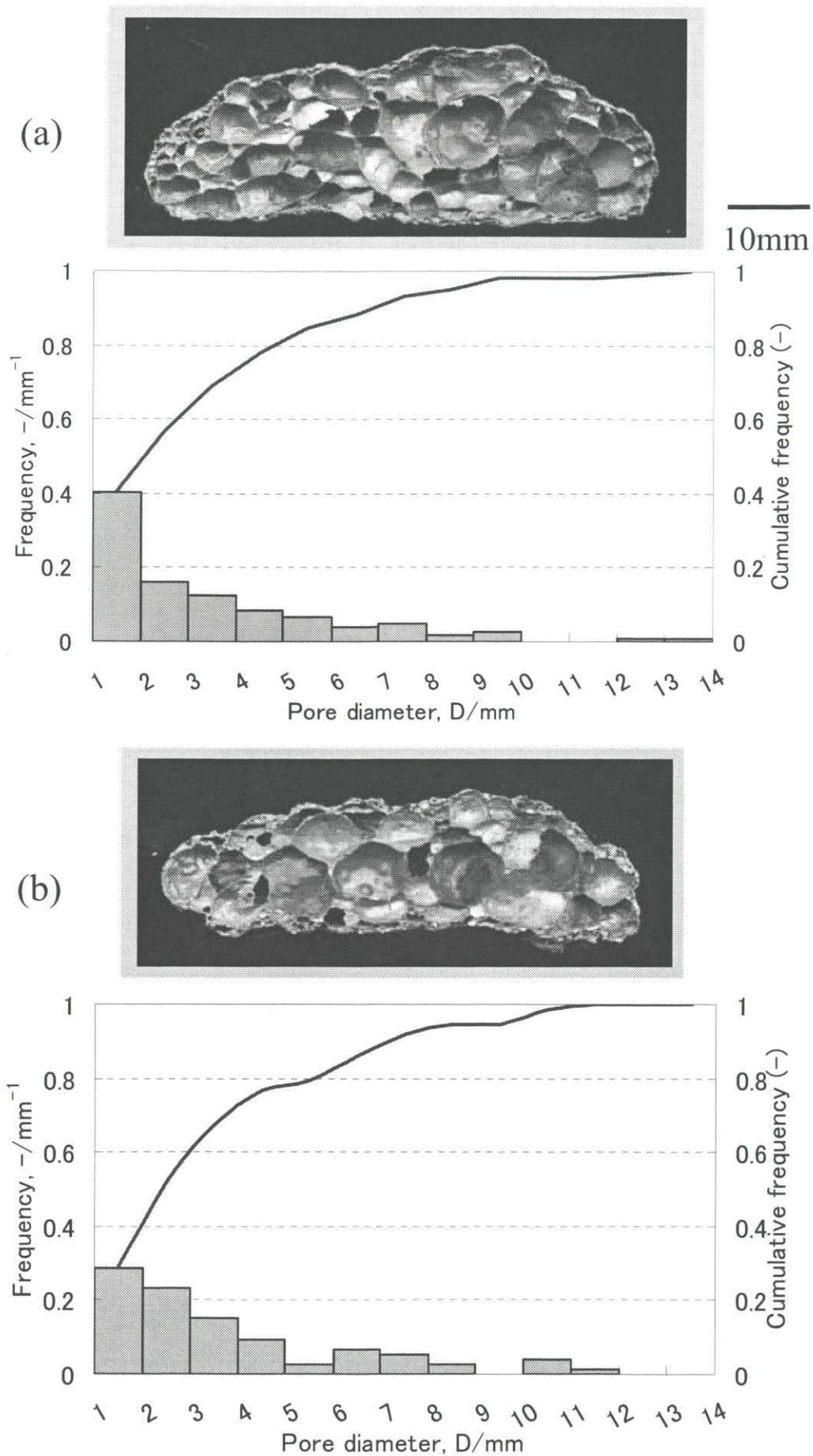


Fig.2-22 Cross section and frequency distribution (number criterion) of Al-Ni foams made from extruded precursor heated at rates of (a) 180°C/min (b) 20°C/min

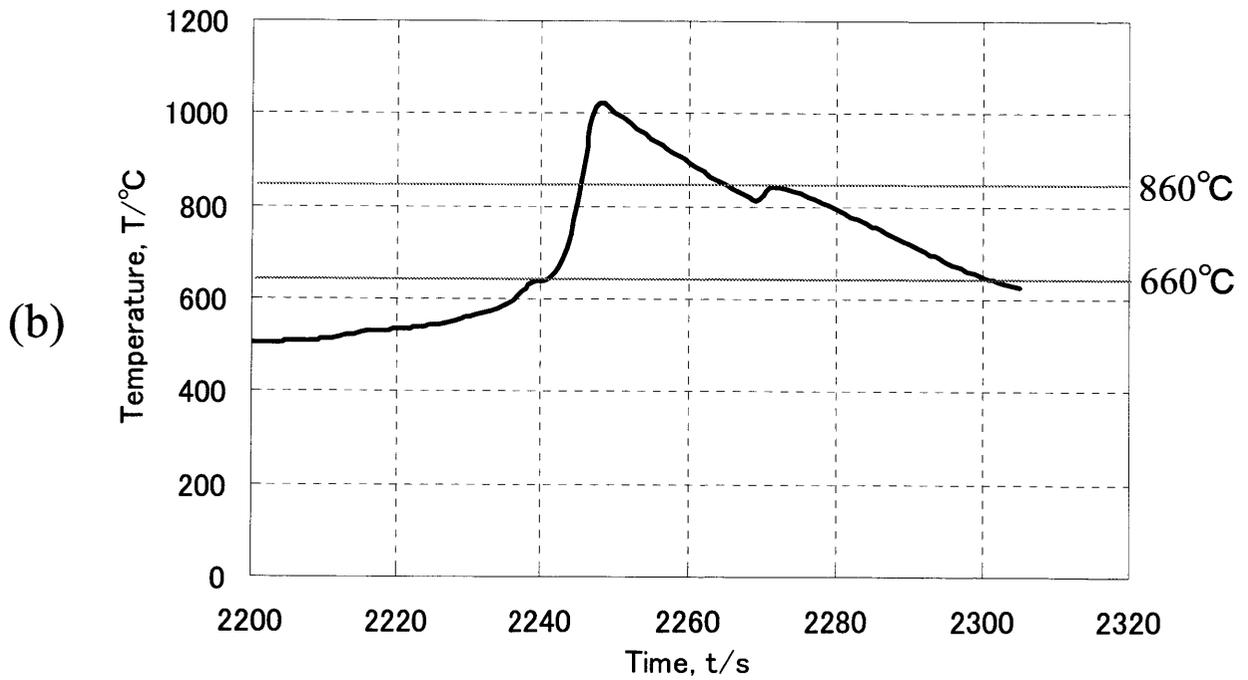
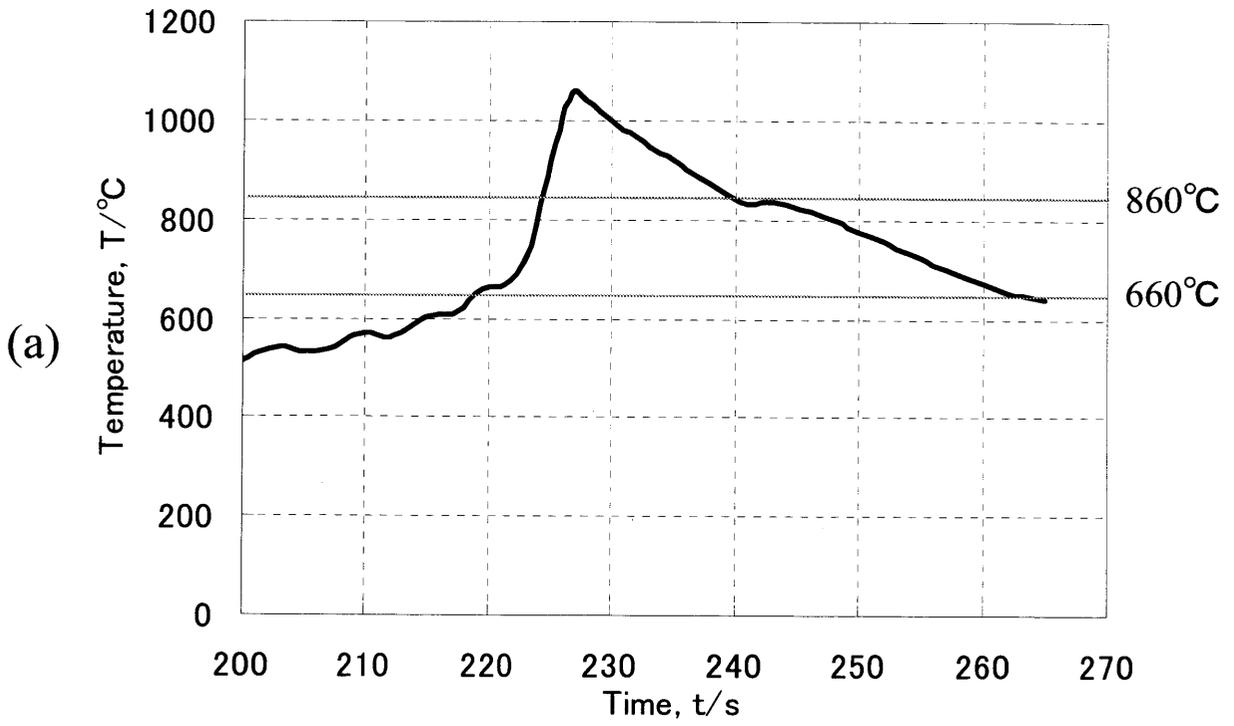


Fig.2-23 Temperature profiles of heating rate
 (a) 180°C/min (b) 20°C/min during combustion reaction

第3章 部分加熱による自己伝播発泡

3.1 はじめに

第2章では全体加熱により、燃焼合成反応を誘起し、発泡特性を検討した結果を示した。近年の研究において燃焼合成法を利用した金属間化合物の作製の研究が多く見られるが、その多くは、全体加熱ではなく、部分加熱による自己伝播モードを利用し、緻密な金属間化合物を作製する研究である。そこで本章では自己伝播モードを利用した Al-Ni 系金属間化合物フォームを作製するために、一部加熱による発泡特性を調査した結果を報告する。

3.2 実験方法

Al 粉末 ($<45\mu\text{m}$) と Ni 粉末 ($3\sim 5\mu\text{m}$)、発熱助剤として Ti 粉末 ($<45\mu\text{m}$)、 B_4C 粉末 ($10\mu\text{m}$) を乳鉢にて約 30 分混合した。混合粉末を圧粉 (400MPa) した後、押出し比 16、押出し温度 500°C で $\phi 10\text{mm}$ のカプセル押出しにより、プリカーサを作製した。この押出し材を 150mm に切断したものをプリカーサとした。このプリカーサを一部加熱し、燃焼合成反応を誘起してその発泡試料を分析した。Fig.3-1 に示すように高周波誘導炉 (セキスイメディカル電子, MU-1700D) のコイル (内径 45mm, 長さ 70mm, 巻数 7) の中にプリカーサを挿入して設置し、200V 10A の出力によりアルゴン雰囲気中において端部加熱を行った。一部加熱により加熱部が赤く発泡し、その赤く光る反応が非加熱部全体に伝播するまで誘導炉による加熱は続け、全体に反応が伝播した時点で加熱を止めた。

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 長尺プリカーサ端部加熱

(1) 発熱助剤量による影響

粉末混合比 (Al/Ni) を 4.5 とし、発熱助剤を燃焼合成後の試料中の ($2\text{TiB}_2+\text{TiC}$) が 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15vol% となるように添加した押出しプリカーサをアルミニウム被覆の影響をなくすために切削し、アルゴン雰囲気中において端部加熱により燃焼合成反応を誘起した試料の断面写真を Fig.3-2, Fig.3-3 に示す。ここで、粉末混合比を 4.5 としているのはカプセル押出し時に、Al の量が低い Al/Ni=3 である場合、発熱助剤の添加量を 10vol% ほどの量に増やすと押出しをする時の荷重が非常に大きくなってしまい、装置上の理由により押出しが不可能であったためである。そこで、発熱助剤の影響を検討するために、発熱助剤の量を増やしても押出しが可能である Al/Ni=4.5 とした。気孔率を比較したものを Fig.3-4 に示す。断面写真と気孔率から発熱助剤を添加することにより、非加熱端に気孔ができ、気孔率が上昇することが分かる。しかし、発熱助剤の添加量を増やすことによる効果はあまり得られていないと考えられる。発熱助剤を 10vol% 添加した時の試料が気孔率 53% となり上昇しているが、非加熱端の気孔率の影響で上昇しているだけであった。発熱助剤をさ

らに増やした 15vol%の場合は同じように、気孔率 27%と下がっていることから発熱助剤を増やすことによる気孔率上昇への効果は小さいと考えられる。

Fig.3-5 に発熱助剤を 15vol%添加した試料の中央部の断面の反射電子像を示した。未反応の Ti, B₄C が多く観察された。また、Fig.3-6 に発熱助剤を添加していない試料と、15vol%添加した試料の温度履歴を示した。断面写真を見ると、加熱部は全ての試料において潰れている。これは反応が非加熱端まで伝播し終わるまで加熱を続けているために、冷却されず、固液共存領域の温度を長く保持してしまうためである。温度履歴を見ても発熱助剤を添加していない試料では、温度が下がるのに時間が長くかかっている。発熱助剤を 15vol%添加したものでは、高温になりすぎ、本実験で用いている K 熱電対が切れてしまっている。発泡が不十分である中央部では温度が 800°C 近くまでしかあがっていないことがわかる。これは加熱部から伝播してきた反応により温度が上昇するが、その熱が非加熱端側に伝熱していく。これにより、発熱助剤である Ti と B₄C の反応が不十分、または未反応となってしまうと考えられる。

発熱助剤の反応のメカニズムとして報告されている[2]のは、Ti と B₄C の反応はまず Al が溶解、Al と Ti が反応し、Al₃Ti となる。この Al₃Ti の融点 (1350°C) まで上がると、Ti と B₄C の反応が起きると考えている。しかし第 2 章でしめしたような十分な発泡をした試料においても温度は 1350°C までは達していない。これは局所的には上述のようなメカニズムの反応が起きていることや、Al と Ti 粒子の固相拡散により熱を発生し、Al-Ti 金属間化合物が溶解し、液相の Al と Ti が生成すると考えられる。Fig.3-5 において、Al₃Ti は未反応 Ti の周りにしか存在せず、固相拡散により生成したものであると考えられ、B₄C との反応までには至っていない。このような理由から発熱助剤量を増やしても、その効果は得られないことがわかる。非加熱端は発熱助剤を添加した試料では発泡している。加熱端から中央部に反応が伝播し、中央部から伝わってきた反応による熱の固体中熱伝導による損失がなくなり、熱が蓄積され、温度が上昇することで十分ではないが、発泡を引き起こすほどの反応が起きていると考えられる。

(2) 予熱温度による影響

前項の試料は中央部に未発泡部分が観察された。熱エネルギーの不足からであると考えられる。さらに、過去の研究[1] において、全体加熱で予熱することで気孔率が上がり、気孔性状も安定していることが報告されている。以上のことから、前項で反応が十分でなかった非加熱部や中央部を、反応開始温度に到達する前に予熱することにより、反応の進行が改善されることが期待できる。そこで本項では予熱温度を 200°C, 300°C, 400°C, 450°C, 500°C と変化させ、予熱温度による影響を検討した。原料粉末混合比 (Al/Ni) を 3 とし、発熱助剤を燃焼合成後の試料に (2TiB₂+TiC) が 5vol% となるように添加し、押し出し、アルミニウム被覆を切削した φ9mm, 長さ 150mm のプリカーサをアルゴン雰囲気中において赤外線イメージ炉 (SINKU-RIKO, INC.) により予熱温度で約 10 分予熱し、高周波誘導炉により端部加熱した。それぞれの温度で予熱し、端部加熱により自己伝播発泡させた試料と

予熱をせずに端部加熱した試料の断面写真を Fig.3-7, Fig.3-8 に示す。また、気孔率の比較をまとめたものを Fig.3-9 に示す。予熱を行うことによる緩やかな気孔率の上昇が見られた。ただし、500°Cで予熱温度を上げることにより、反応の伝播が途中で止まるのが観察された。全体的な傾向として、前項の試料と同じような傾向を示した。

Fig.3-10 に予熱なし、Fig.3-11 に 200°C予熱を行った後に、端部加熱した試料の温度履歴を示した。発熱助剤量を変化させた試料の考察と同様に、加熱端では加熱を続けることにより潰れてしまうことが観察された。また、中央部では熱が非加熱端の方へ伝熱することにより温度が上がらず、反応が不十分であり未発泡となる。非加熱端では固体中熱伝導による損失がなくなり、熱が蓄積され、温度が十分に上昇し発泡する。さらに、Fig.3-7, Fig.3-8 の断面写真を見てみると、非加熱端は予熱温度 500°Cの試料以外は良好に発泡している。中央部の発泡状態が不十分なのが目でわかるが、予熱によって気孔が増えている。そこで加熱端の緻密な部分と非加熱端の発泡した部分を除いた中央部の気孔率を測定し、Fig.3-12 に示した。試料全体の気孔率は予熱温度を 200°Cから 400°Cまで上げることにより、気孔率の明らかな上昇は見られなかったが、中央部の気孔率は予熱温度とともに上昇し、450°Cの予熱で最大となり 500°Cで低下することがわかる。予熱温度の変化による非加熱端と中央部の燃焼到達温度を Fig.3-13 に示した。この図からわかるように、予熱温度を高くすることにより、中央部の燃焼到達温度が高くなり、非加熱端は常に 1000°C程度である。予熱により中央部での発泡が円滑に行われるようになった事が表れていると考えられる。ここで 200°C予熱を行ってから端部加熱発泡させた試料の中央部の不完全発泡部分と、発泡部分のセル壁の反射電子像を Fig.3-14 に示した。非加熱端の発泡したセル壁には合成された相と未反応の Al があるのに対して、中央部の不完全発泡部分には合成された相と未反応の Al に未反応の Ni が多く観察された。このように未反応の Ni があることによって十分な発熱反応が起こらず、発泡に至るための十分な液相を得る温度に到達しないのだと考えられる。また、前述の発熱助剤量を増やした試料の断面のように、Al₃Ti 化合物がどちらも確認されている。しかし、その形状が発泡セル壁では Al₃Ni や Al₃Ni₂ の間を流れる川のように存在しており、一度溶融したような形で Al-Ni 化合物の隙間に位置し、燃焼中に温度が上がったことを物語っている。一方未発泡部分には Al₃Ti は残存した未反応の Ti の周りに存在している。これは固相拡散によって生成したものと考えられ、反応温度が低く、燃焼が不十分であったことを示している。

次に、500°C予熱を行ってから端部加熱を行い、反応の伝播が途中で止まった試料の反応が伝播した部分の反射電子像を Fig.3-15 に示した。伝播した部分としなかった部分の境の二次電子像を同時に示した。これからわかるように、反応が伝播した部分には凹凸が確認された。また、200°C予熱した試料の不完全発泡部分と同じように、未反応の Ni が多く観察された。さらに、この反応が伝播しなかった部分の二次電子像を Fig.3-16 に示した。反応が伝播していないにもかかわらず、Al₃Ni 相が観察された。高い予熱温度のために、固相拡散で Al₃Ni 相ができたと考えられる。ここで、この考察を確証づけるために、同じプリカー

サを赤外線イメージ炉において 500°Cで 1 時間保持し、燃焼反応を誘起せずに取り出した試料の反射電子像と 500°C予熱の試料の反応が伝播しなかった部分を比較のために Fig.3-17 に示す。また、プリカーサ作製において 500°Cで押出しを行っているので、その時に Al-Ni 相が生成されている可能性があるため、押出し後のプリカーサの断面の二次電子像を Fig.3-18 に示した。押出しプリカーサの断面には原料粉末である Al と Ni, Ti, B4C が確認されたが、Al-Ni 相はなく、押出し処理による固相拡散は起きていないと考えられる。500°Cで 1 時間保持した試料の断面には明らかに固相拡散により成長した Al-Ni 相が多く観察された。以上のことから考え、500°Cという高い予熱により、固相拡散により Al-Ni 相が生成され、反応が伝播するのを阻害し、中央部の発泡を抑制していると考えられる。そこで、以上の結果をふまえ、赤外線イメージ炉内で押出しプリカーサを Fig.3-19 に示す温度履歴により昇温し、そのままイメージ炉内でわずかな温度差を利用して、自己伝播反応を誘起した。Fig.3-20 に示すように均一に全体が自己伝播反応により発泡し、自己伝播した様子も確認された。気孔率は 92%であった。このように、高い予熱温度が必要であるが、保持時間は短くなければならないと考えられる。自己伝播反応により、均一に高い気孔率の Al-Ni 系金属間化合物フォームを作製するには高い予熱が有効であることが確認された。自己伝播反応による長尺フォームの作製には高い予熱温度が必要だが、第二章で示したような全体加熱による発泡とは違い、予熱は必要となるが、大型の加熱炉は必要がなく、さらに長いフォームの作製を考えた時、この自己伝播発泡によるフォーム作製方法には期待ができる。

3.3.2 長尺プリカーサ中央加熱

前項において、長尺プリカーサ (150mm) を端部加熱により加熱実験を行い、発熱助剤量、予熱温度が気孔率、発泡挙動に及ぼす影響を考察した。前項ではプリカーサの中央部が熱エネルギーの不足から反応に必要なだけの温度に上がりきらず、気孔率が低くなった。また、高い予熱温度での短い予熱により自己伝播発泡が確認された。そこで本項では、誘導コイルにより与える熱エネルギー量を増やす意味で、長尺プリカーサの中心部分に誘導コイルを設置し、加熱実験を行った。実験条件はより実用化に近い状態にするよう ϕ 10mm のアルミニウム被覆を切削していない押出しプリカーサを 150mm, 200mm に切断したものを、大気中において加熱実験を行った。また、この実験ではプリカーサの中心加熱部分の発泡が目視によって確認された時点で加熱を止めた。150mm, 200mm の加熱発泡させた試料の断面写真を Fig.3-21 に示した。気孔率はそれぞれ 150mm の試料が 86%, 200mm の試料が 73%であった。断面写真からわかるように、150mm の試料では前項での試料よりも加熱端と非加熱端の間の中心部分の発泡が良好である。また、加熱部分の発泡が確認された時点で加熱を止めているために、気孔が潰れることなく良好な発泡状態となっている。また、200mm の試料では加熱部分の発泡を確認次第すぐに加熱を止めているために、加熱部分の気孔の崩壊はないものの、加熱コイルから離れた部分は前項と同じような断面形状となった。長さ 70mm のコイルを使用しているため、150mm の試料がコイルから出ている

部分は、約 40mm、200mm の試料では約 65mm である。前項の試料ではコイルから非加熱端まで約 145mm ある。以上のことから、加熱端と非加熱端の間の部分は、前項での原理と同じで、反応の伝播により高温になるが、非加熱端への伝熱のために中心部分に熱エネルギーが足りず、反応が不十分で、気孔率の低い部分となると考えられる。

3.3.3 長尺プリカーサ移動式加熱

本章のこれまでの項では、加熱部分を固定し、自己伝播反応を利用して試料全体を金属間化合物に合成する方法であった。高い予熱と短い保持時間により 150mm の試料のフォーム化に成功した。また、これまで端部加熱による自己伝播発泡での問題点として挙げられた重要な因子は熱を試料中心部にどれだけ加えられるかであった。そこで本項では、加熱部分を移動させることで、十分な熱を試料全体に与え、その発泡挙動を検討することを目的として加熱発泡実験を行った。

前項までと同じように、粉末混合比 (Al/Ni) を 3 とし、発熱助剤を燃焼合成後の試料に 5vol% となるように添加し、混合、圧粉、押出し、アルミニウム被覆はそのままの状態での 10mm、長さ 150mm に切断し、プリカーサとした。加熱コイルはこれまでと同じもの（内径 45mm、長さ 70mm、巻数 7）を使用し、Fig.3-22 に示すようにプリカーサの中心から半分にコイルを設置し、燃焼合成反応が開始したのを確認すると同時にコイルを残り半分に移動させた。

この加熱方法により得られた試料断面を Fig.3-22 に示す。気孔率は 87% であった。加熱コイルが移動前の加熱で誘起した燃焼合成反応が自己伝播し、加熱コイルが移動後に加熱した部分において温度が十分に上がっていない時に燃焼波が到達したことで試料中の温度勾配が大きくなり、緻密な部分をわずかに合成した。しかし、加熱位置を動かすことにより全体を発泡させることに成功した。Fig.3-22 にこの試料中にとった三点の温度履歴を示す。最初の加熱部の温度である①の温度が若干低い三点とも十分に温度が上がっていると考えられる。これまでの試料では気孔率の低い、不完全発泡となる部分に熱を与えることで熱の固体中伝導にかかわらず発泡できる温度まで上昇し、発泡するようになった。

次に、Fig.3-23 のように、加熱コイルを移動させることで得られる影響を考察するために、より狭い範囲を加熱しながら一定速度で加熱位置を移動させた。コイルを内径 45mm、長さ 25mm、二重 3 巻きとし、200V 9A で加熱し、燃焼合成反応開始を目視で確認したと同時に移動を開始させた。移動速度を 6.0mm/s、3.0mm/s、1.8mm/s と変化させて、発泡特性を調査した。

それぞれの加熱実験で得られた試料断面の写真を Fig.3-23、Fig.3-24 に示した。気孔率はそれぞれ、6.0mm/s の試料が 74%、3.0mm/s の試料が 77%、1.8mm/s の試料が 93% であった。またそれぞれの温度履歴を同時に示した。6.0mm/s で移動させた試料はスタート地点の加熱部の燃焼到達温度はもちろん十分に上がっているが、残りの三点は 800°C 強あたりまでしか上がっていない。これは明らかに移動速度が速すぎたために試料中心部である②、

③位置では固体中熱伝導による熱損失により、十分な反応が得られなかったと考えられる。3.0mm/s の試料では、温度履歴を三点でとっている。燃焼合成反応が始まってから動かし始めるのが、少し遅れたのかもしれないが、その影響と移動速度が遅い影響により、高温となりすぎたことで緻密な部分が観察された。1.8mm/s の試料では、移動速度が遅すぎるために、②③点は温度が 1200°C以上の高温まで上昇している。本研究で使用しているのは K 熱伝対であるため、1200°C以上になることで切れてしまい、測定不可能であった。かなりの高温まで上がったが、加熱コイルを移動させているため、3-3-1 の試料の加熱部のよう試料が潰れるようにはならなかった。しかし、気孔の成長できる時間が長くなったことにより、粗大な気孔ばかりの気孔性状になったと考えられる。

以上のように、加熱部分を移動させることにより、未発泡部分を作らず、全体を発泡させることが可能であった。しかし、気孔が粗大になるなど問題点は多い。一定速度で移動させるだけでは、均一な気孔性状を持つフォームを作製するのは困難であると予想される。今後、一定速度ではない移動式加熱や、燃焼波を誘起してから、加熱部を移動させ、試料温度がある一定の高さ（例えば 600°C）に達した時点で移動させていくなど、さらに詳細な検討を行うことによって改善する必要がある。

3.4 まとめ

一部加熱による Al-Ni 系長尺金属間化合物フォームの作製を試み、発熱助剤量、予熱温度、加熱位置、移動加熱による影響を調査し、以下の結果を得た。

- 発熱助剤量を 0~15vol まで変化させて端部加熱による発泡挙動を検討した結果、発熱助剤を増やすことによる効果は得られなかった。
- 予熱温度を 200~500°Cで行い、端部加熱を行った結果、予熱をすることにより、予熱温度を上げることにより試料中央部の燃焼到達温度が上昇し、中央部の気孔率が上がる。その気孔率は約 40~60%の小さい気孔で構成されたフォームとなった。
- 予熱温度を 500°Cまで高くすることにより、反応開始前に固相拡散による Al-Ni 相が生成してしまい、反応を妨げ、気孔率は極端に低下した。
- 長尺（150mm）プリカーサを中央部で加熱することにより、熱が全体に伝熱しやすく、全体的に良好な発泡が得られた。さらに長尺（200mm）プリカーサを中央部で加熱したところ、コイルと非加熱端の中心部分が不完全な反応により、気孔率が下がった。
- 加熱部を移動させることにより、全体を高い温度まで上昇させることができ、気孔率が上昇した。しかしながら、移動速度を変化させて加熱した結果、速過ぎる場合はプリカーサ端部のみが発泡し、遅すぎる場合は、粗大な気孔ばかりのフォームとなった。今後、移動方法や移動速度を調査すれば、長尺化の期待が大きいと考えられる。

参考文献

- 1) N.Kanetake, M.Kobashi,R.X.Wang: "Effects of Processing Parameters on Pore Morphology of Combustion Synthesized Al-Ni Foams", 4th International Conference on Cellular Metals and Metal Foaming Tech. (MetFoam 2005), Kyoto (Japan), September 2005, pp177-181.
- 2) M.Kobashi, N.Kanetake: Self-Blowing Process of Al Foam Assisted by Exothermic Reaction. 10th international Conference on aluminum alloys (ICAA-10), Vancouver Canada, July 2006.

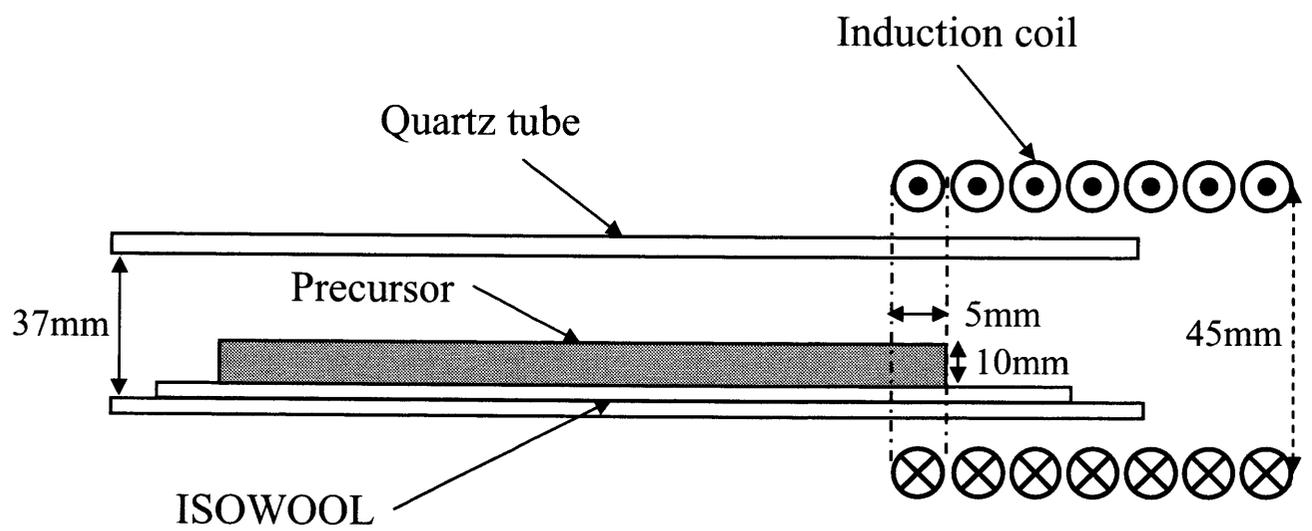


Fig.3-1 Schematic illustration of the experimental setup of induction partial heating.

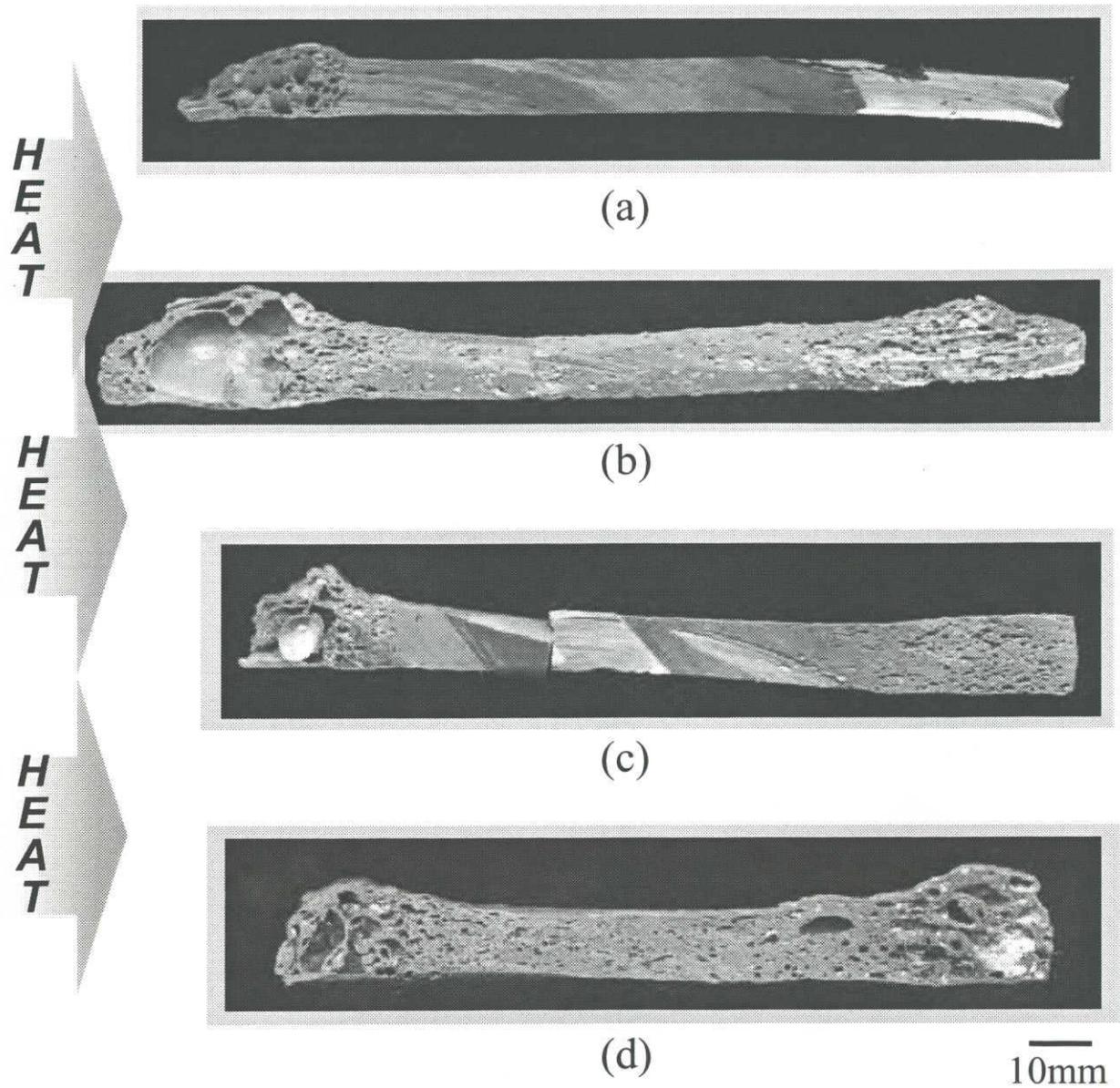


Fig.3-2 Cross section of specimens foamed by partial heating with different amount of foaming agent.
(a) 0vol% (b) 1vol% (c) 3vol% (d) 5vol%

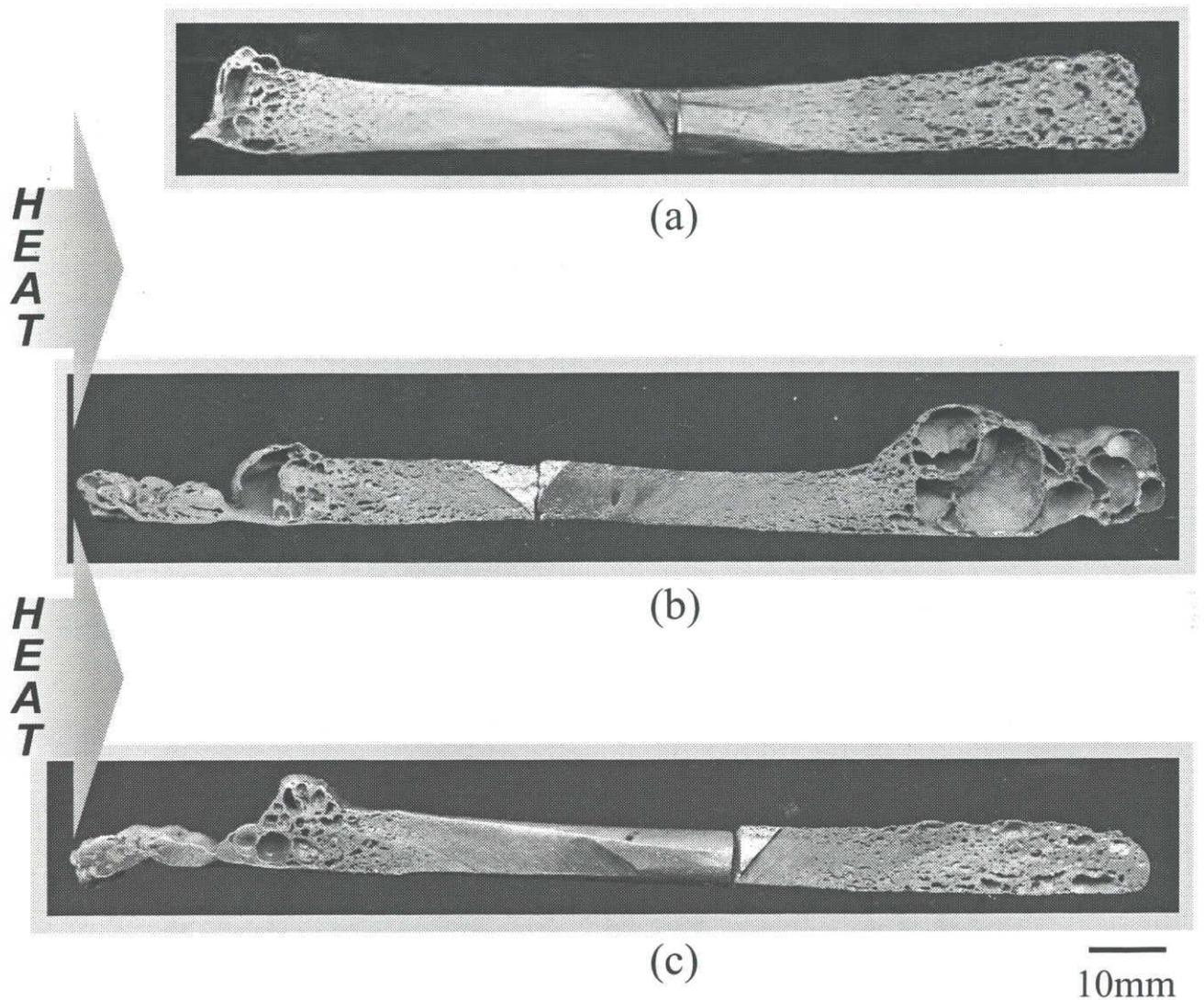


Fig.3-3 Cross section of specimens foamed by partial heating with different amount of foaming agent.

(a) 7vol% (b) 10vol% (c) 15vol%

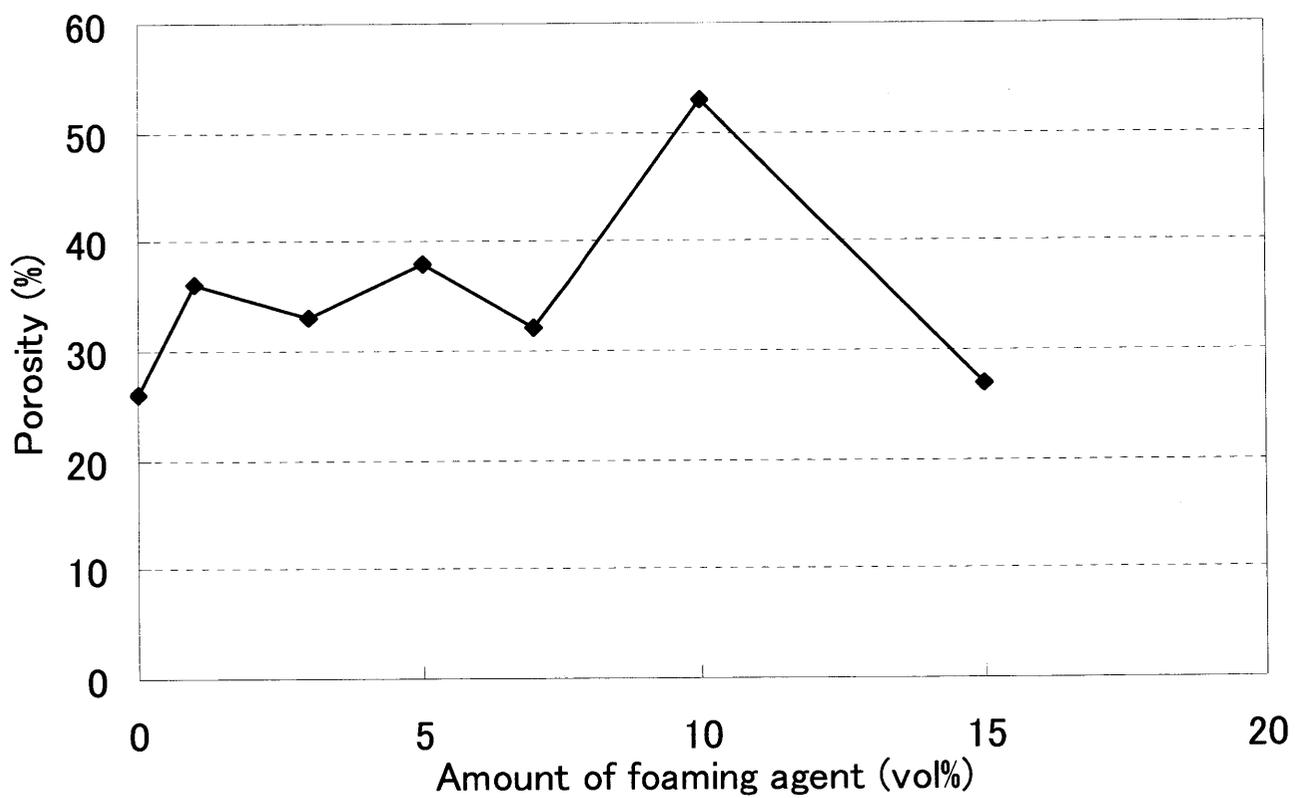
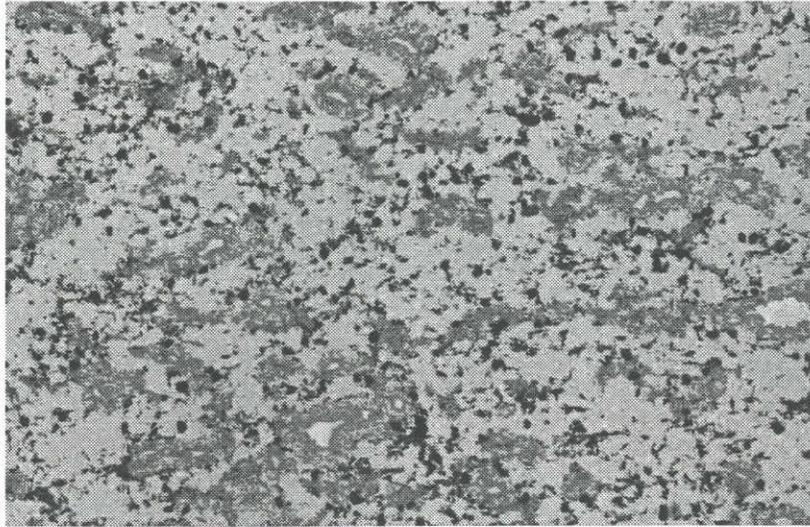


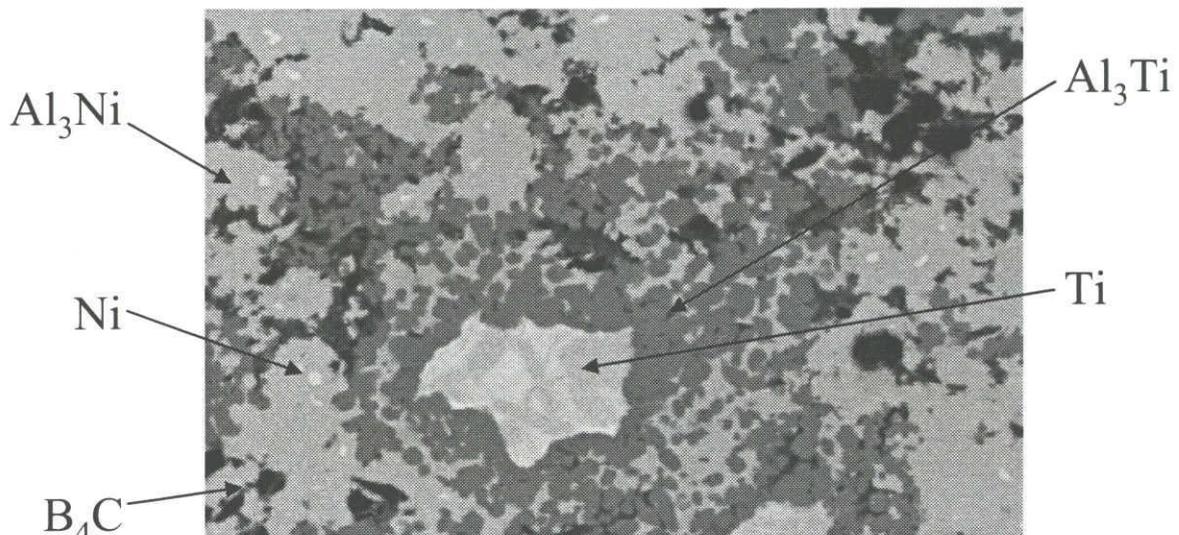
Fig.3-4 Effect of amount of foaming agent on porosity of partial heated foam.

Low magnification



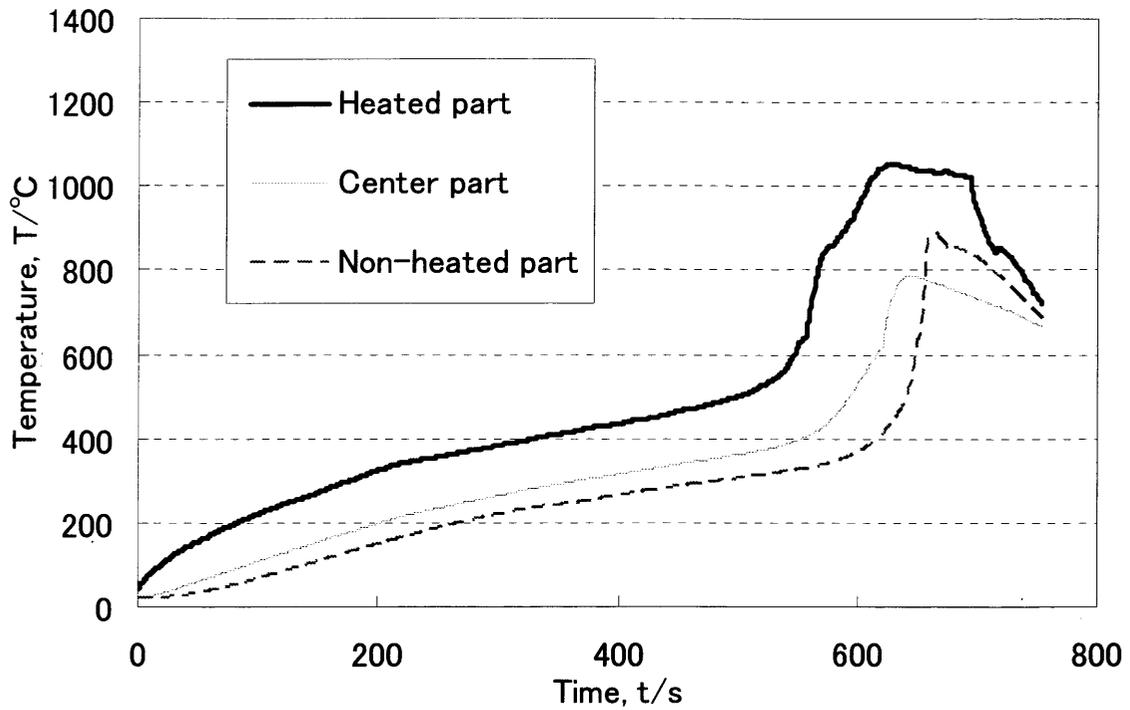
100 μ m

High magnification

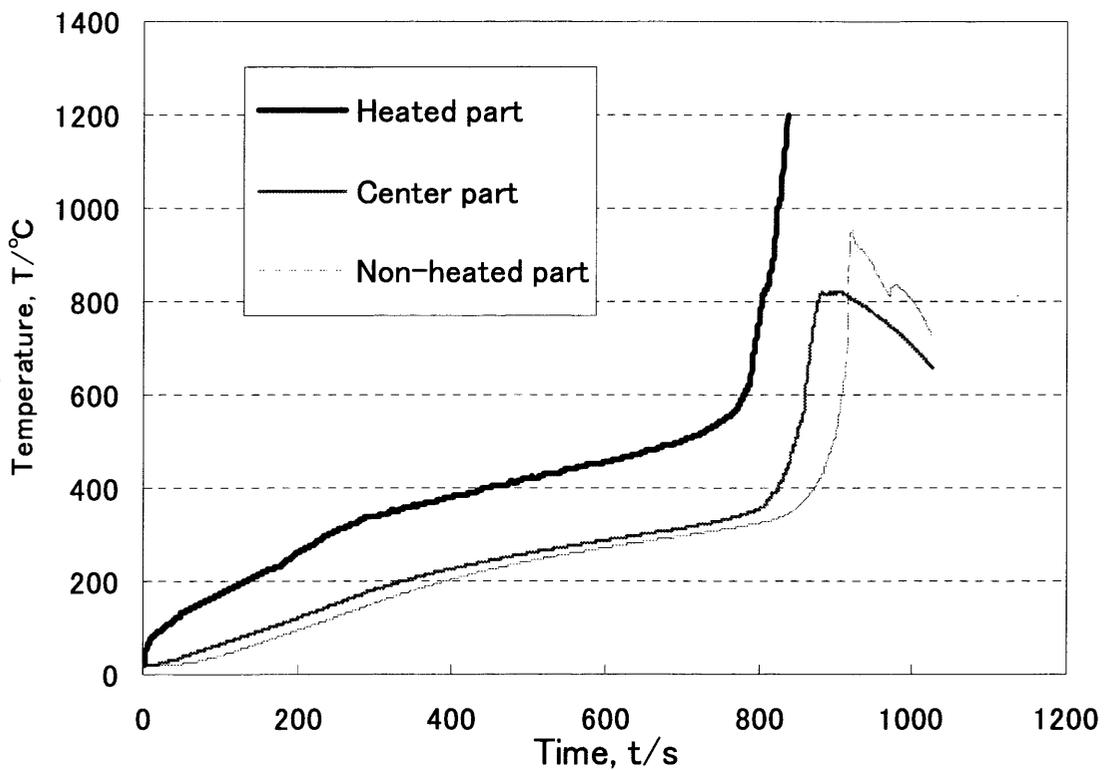


10 μ m

Fig.3-5 Scanning electron micrographs of the specimens foamed by partial heating.



(a)



(b)

Fig.3-6 Temperature profiles in long precursor with different amount of foaming agent during partial heating.
(a) 0 vol% (b) 15 vol%

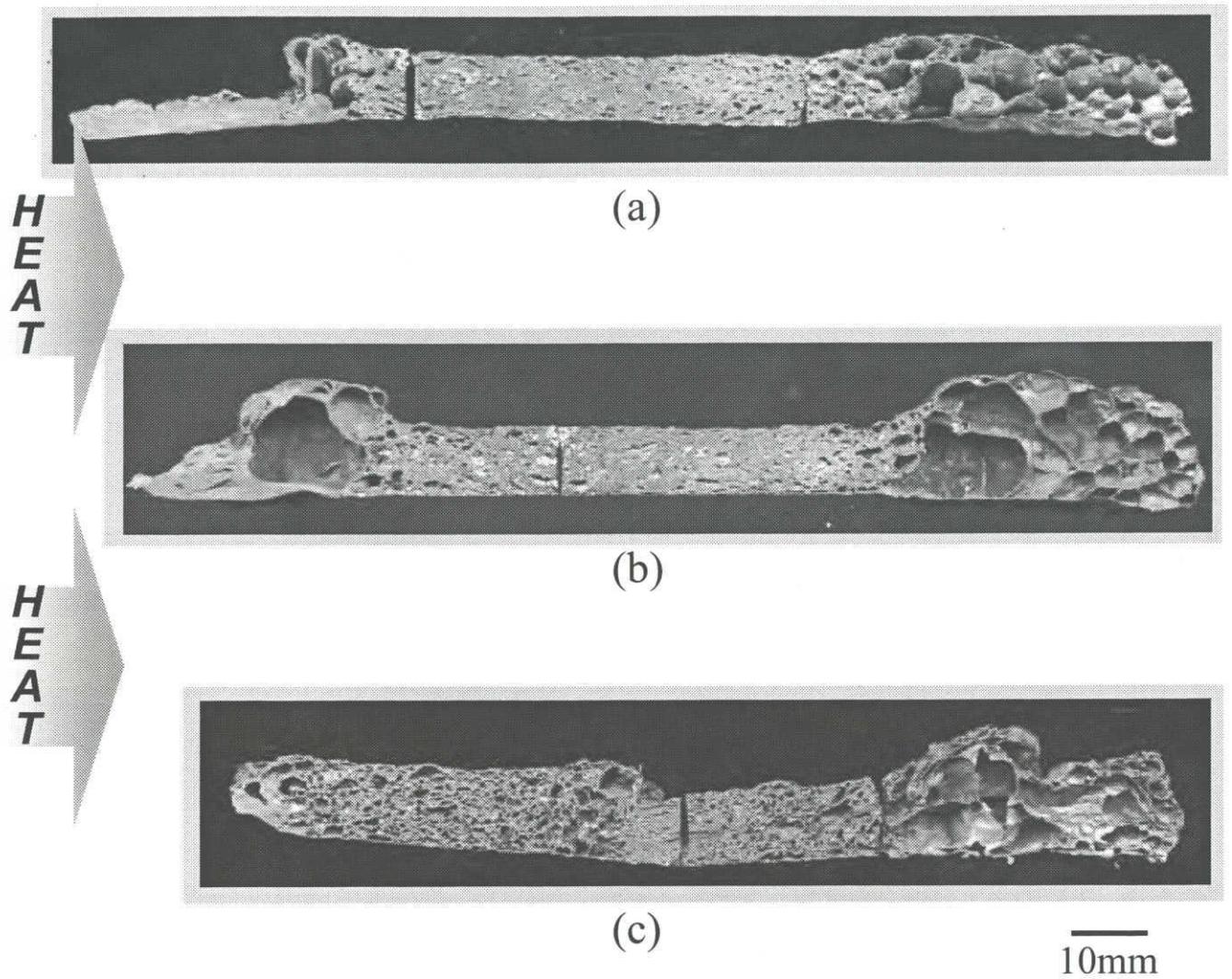


Fig.3-7 Cross section of specimens foamed by partial heating after preheating at different temperature.

(a) Non (b) 200°C (c) 300°C

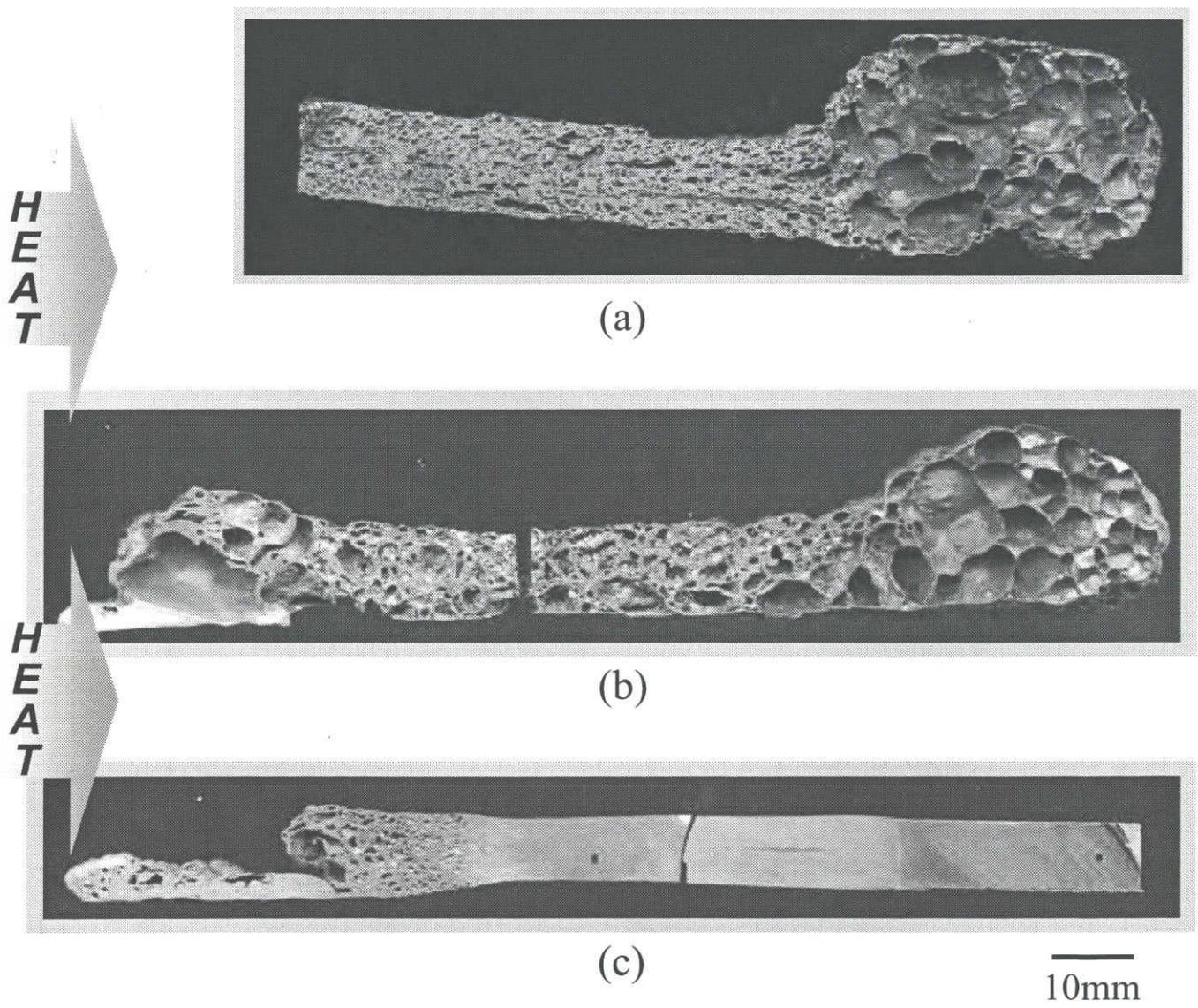


Fig.3-8 Cross section of specimens foamed by partial heating after preheating at different temperature.

(a) 400°C (b) 450°C (c) 500°C

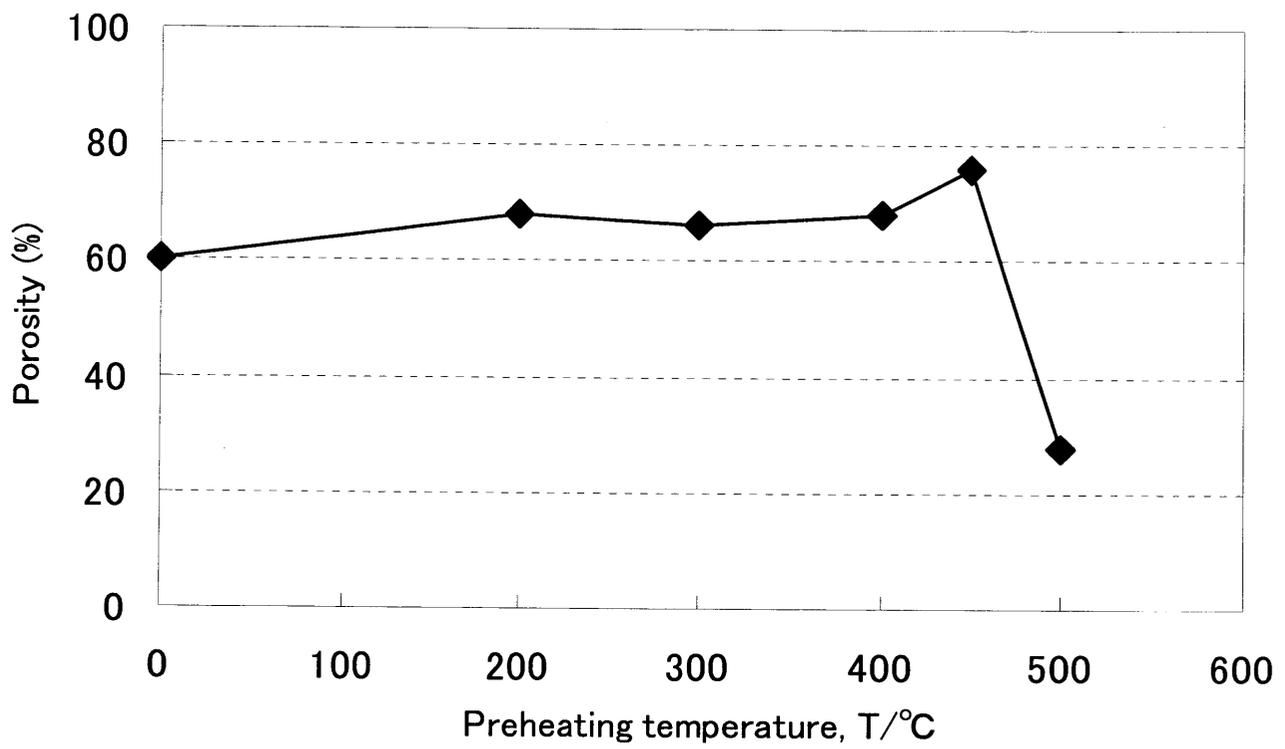


Fig.3-9 Effect of preheating temperature on porosity of specimens foamed by partial heating.

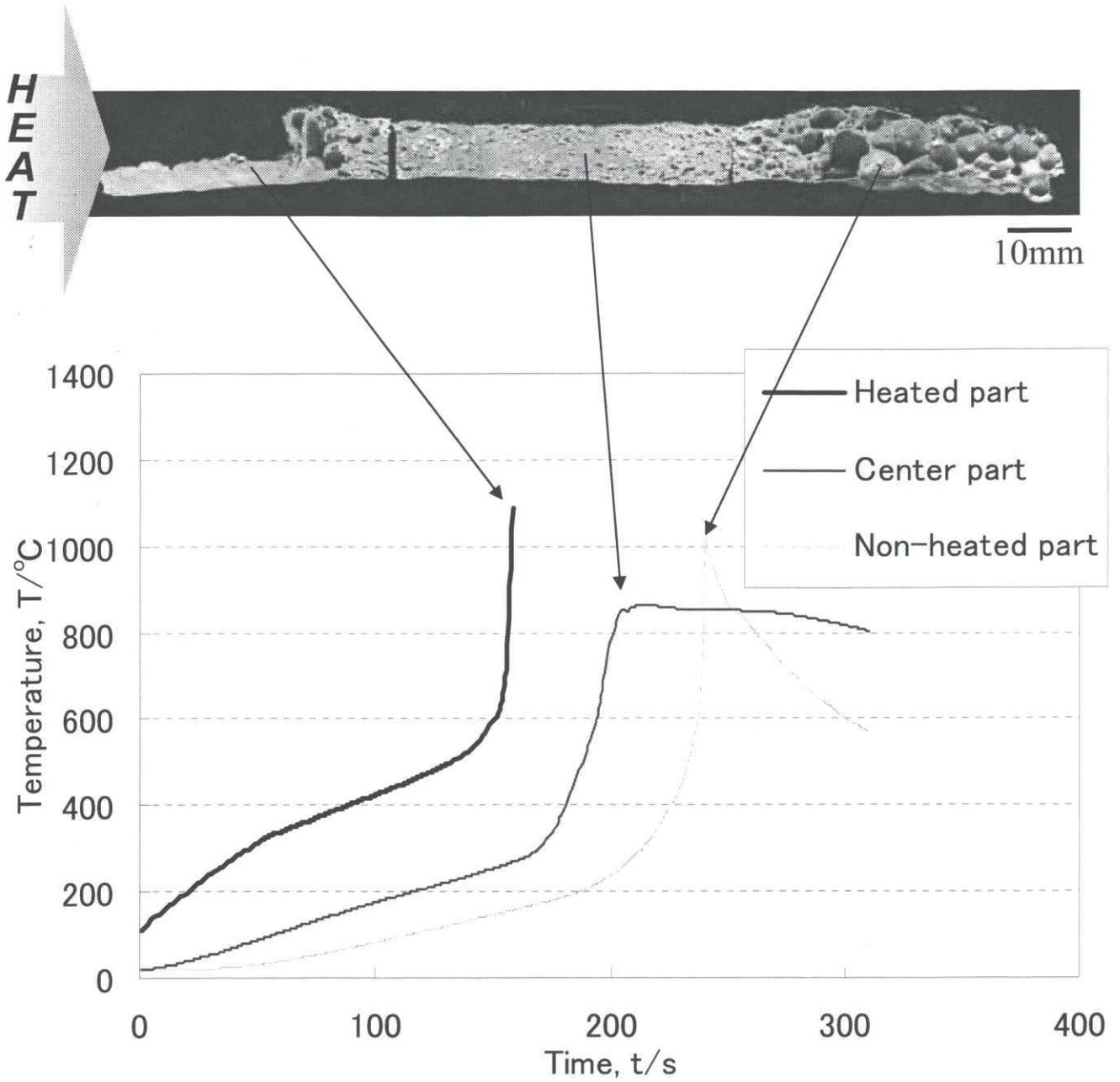


Fig.3-10 Temperature profiles in specimens foamed by partial heating. (Non preheated)

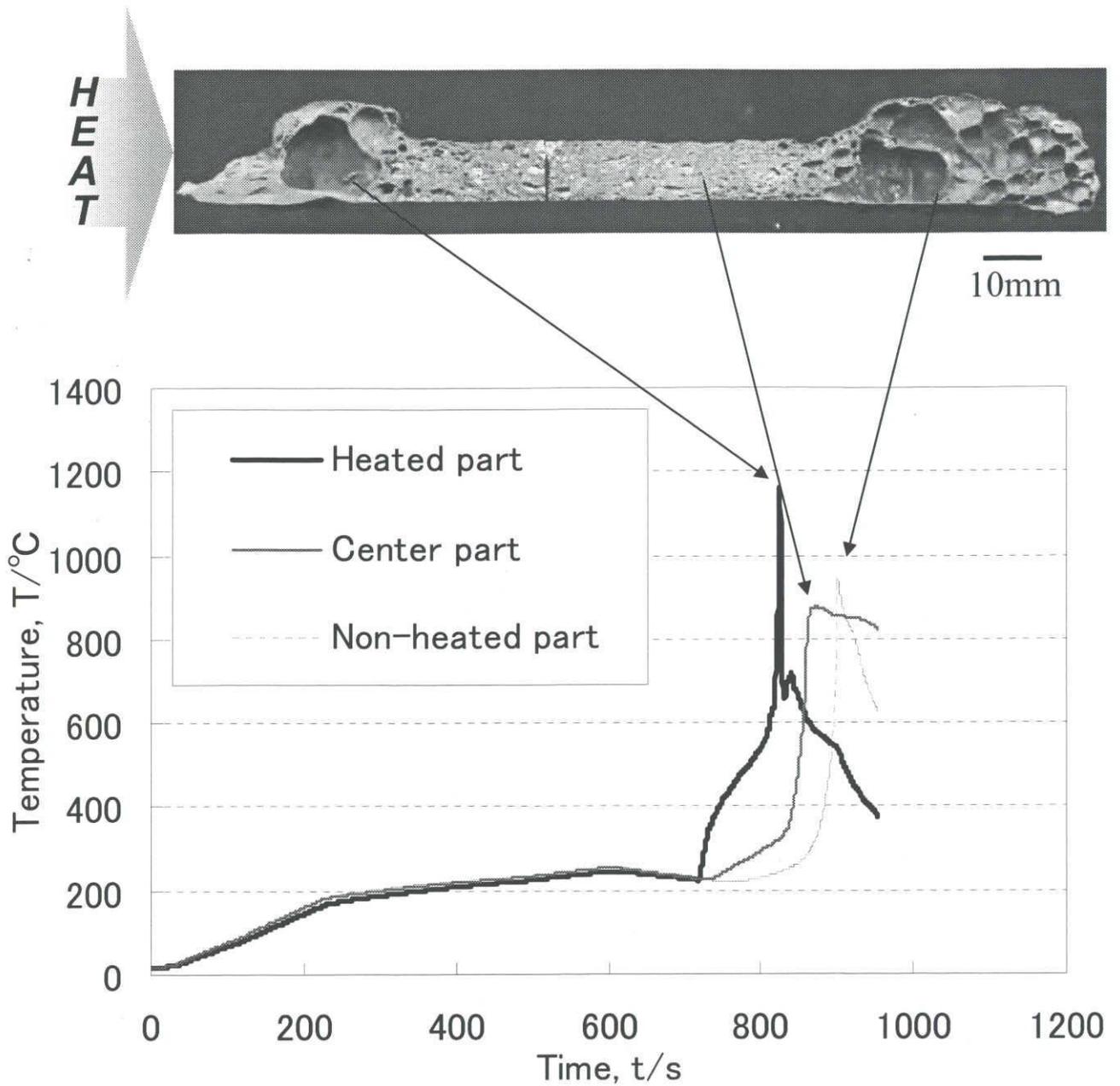


Fig.3-11 Temperature profiles in specimens foamed by partial heating after preheated at 200°C

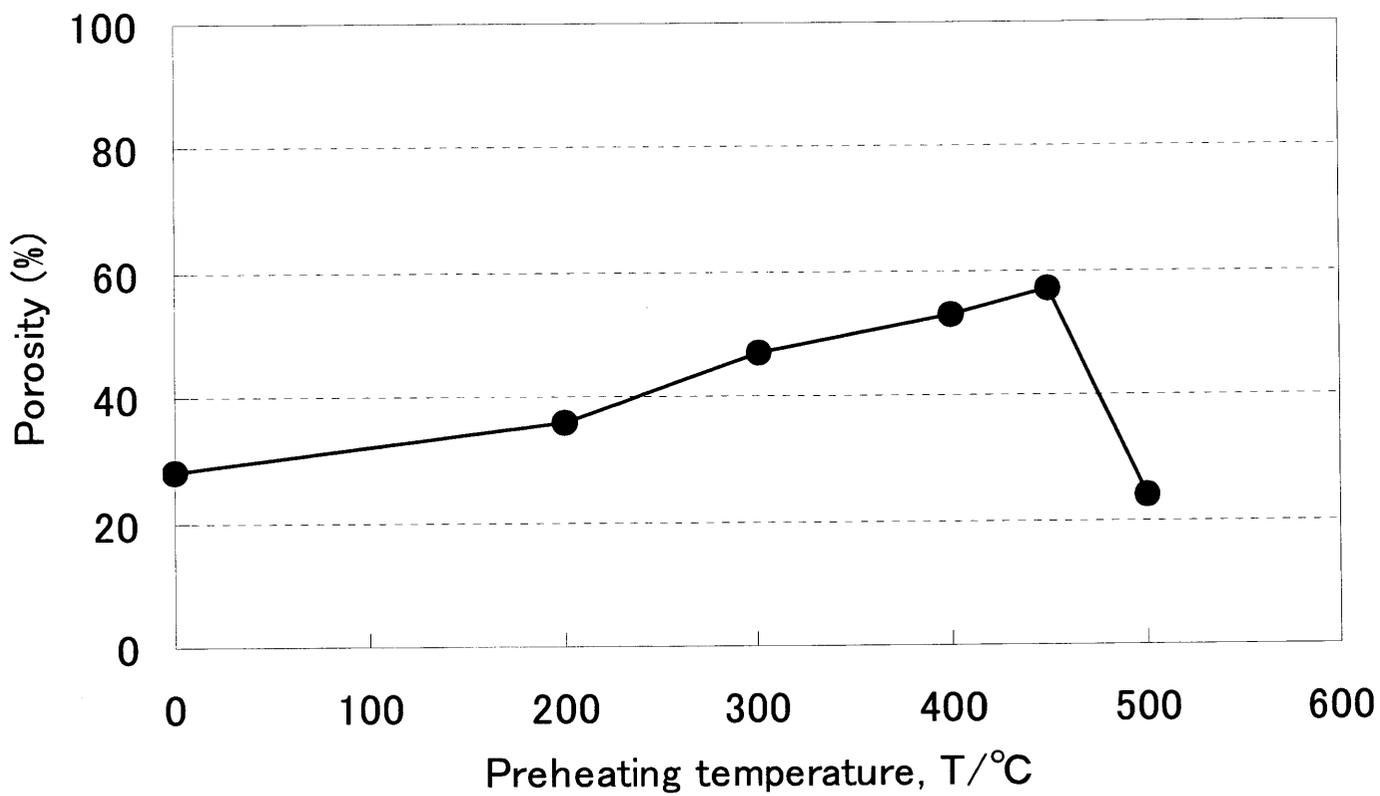


Fig.3-12 Effect of preheating temperature on porosity of center part in specimens foamed by partial heating.

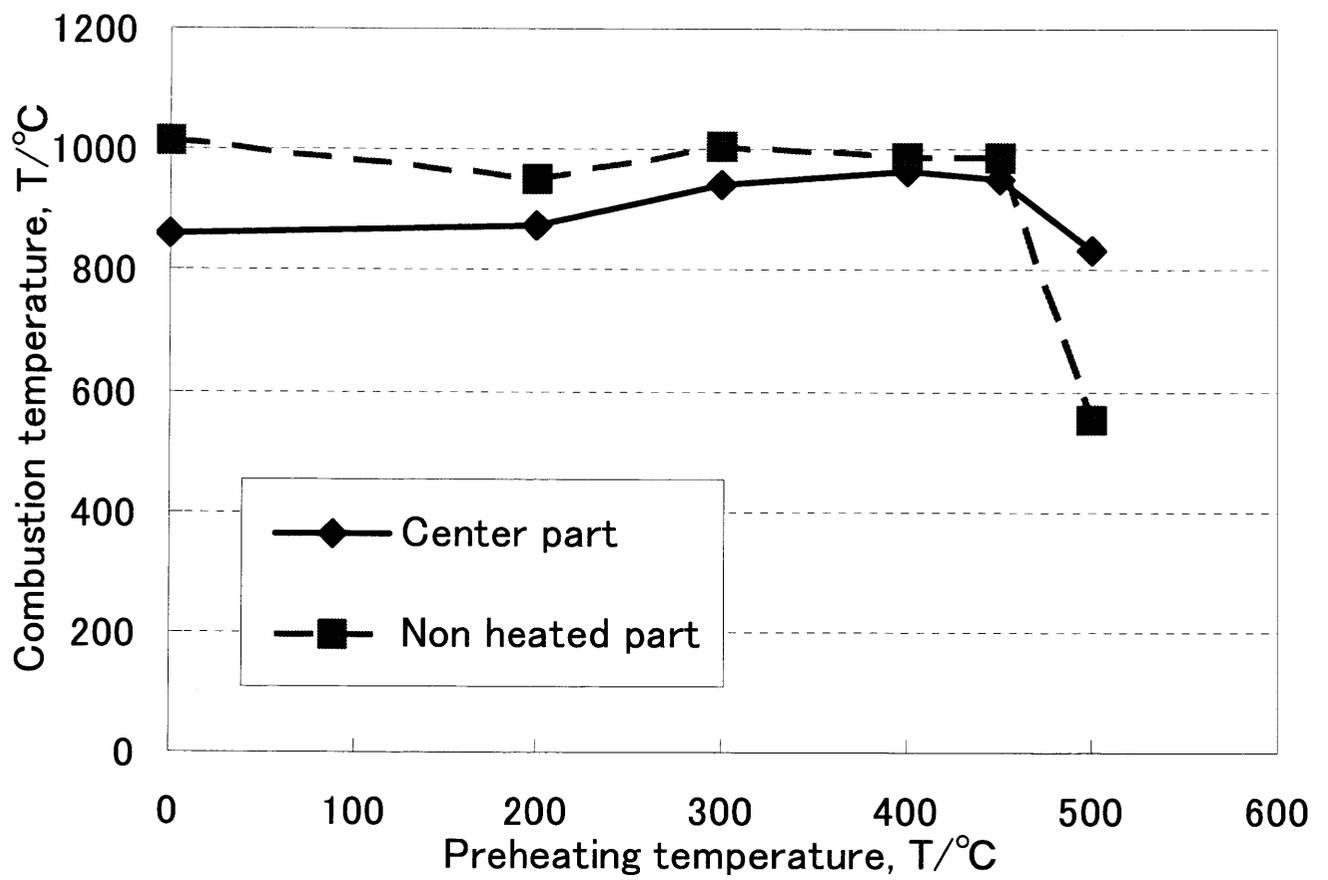


Fig.3-13 Effect of preheating temperature on combustion temperature at center part and Non heated part.

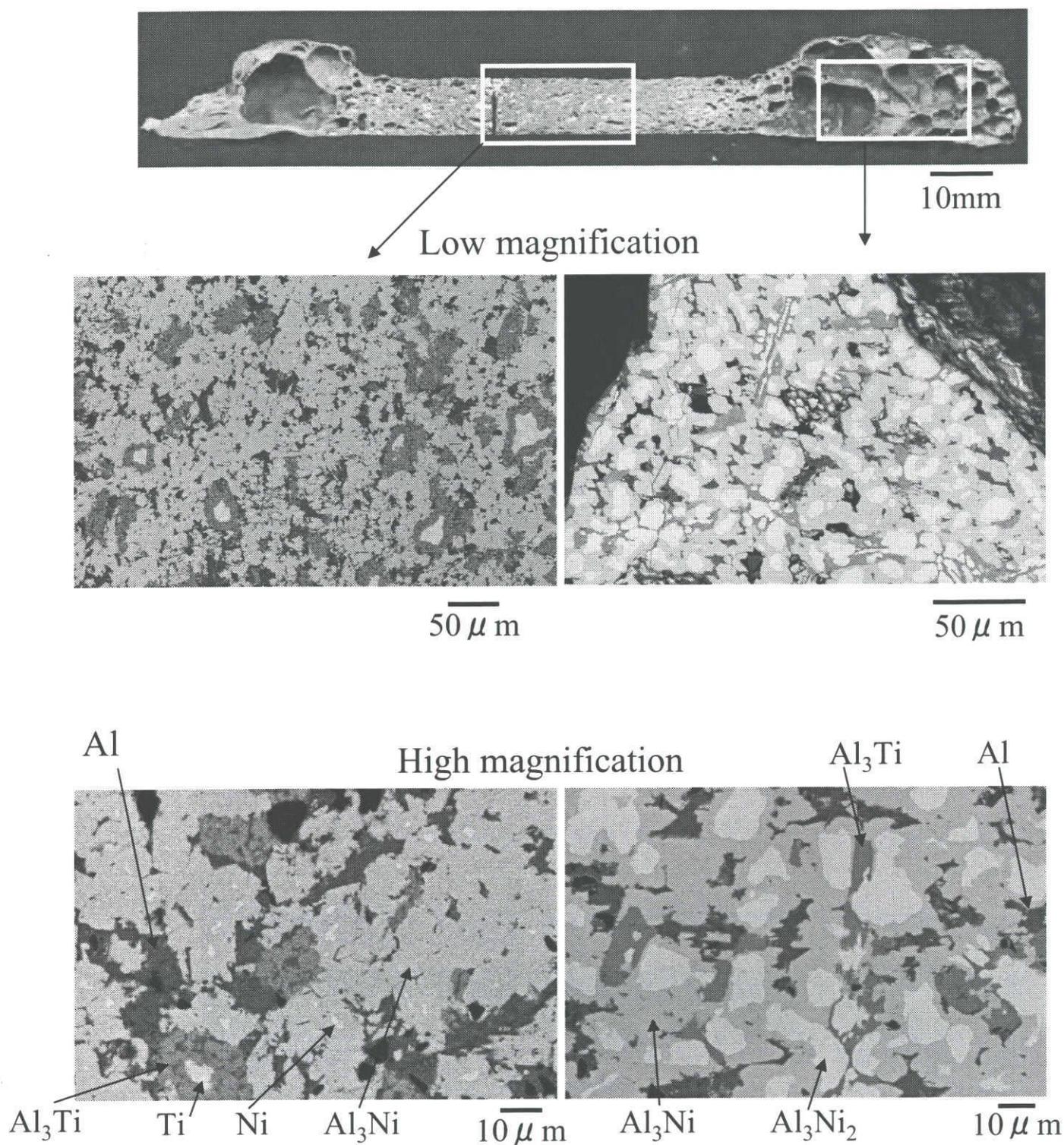


Fig.3-14 Scanning electron micrographs of the specimens foamed by partial heating after preheating at 200°C.

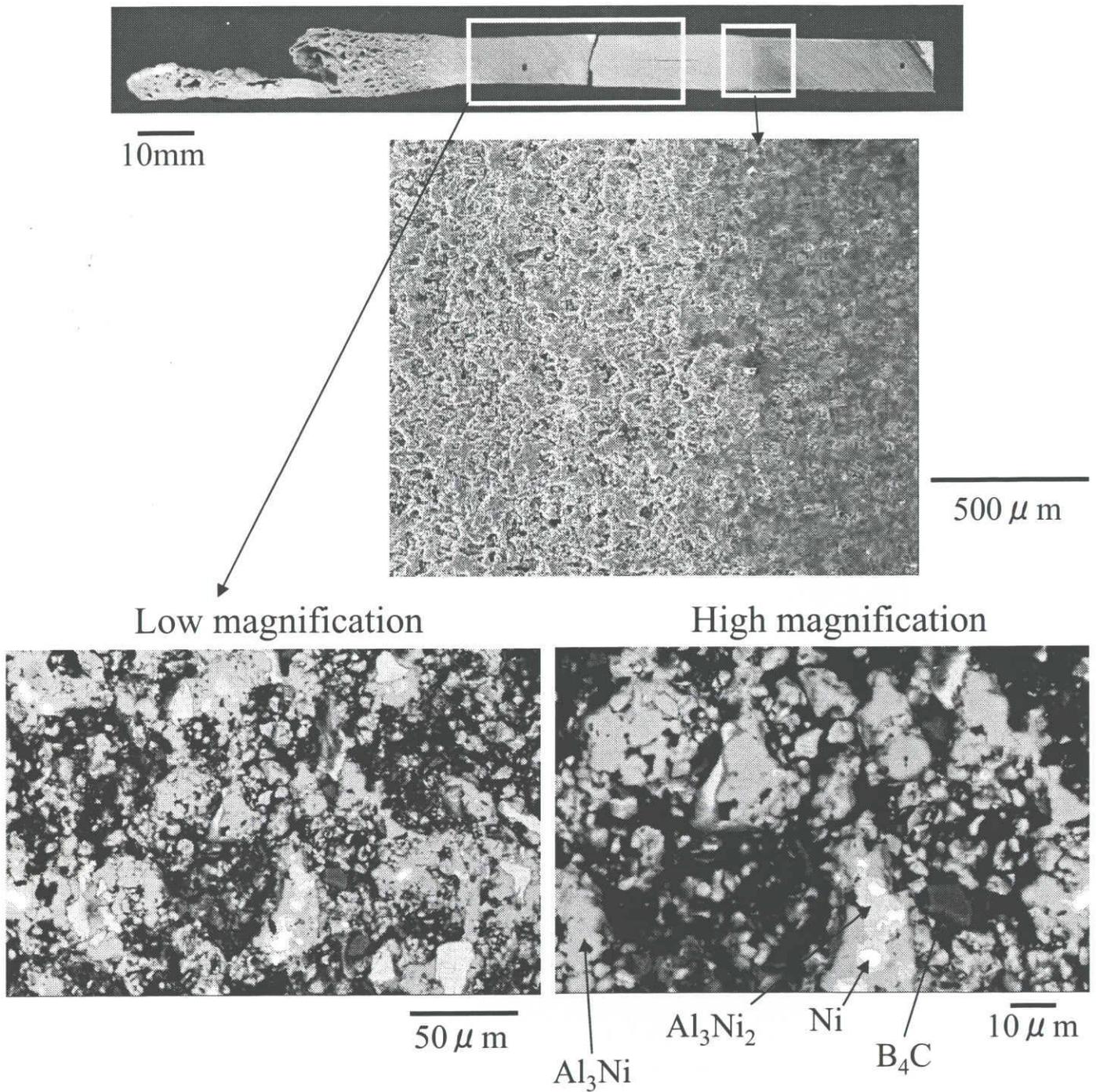
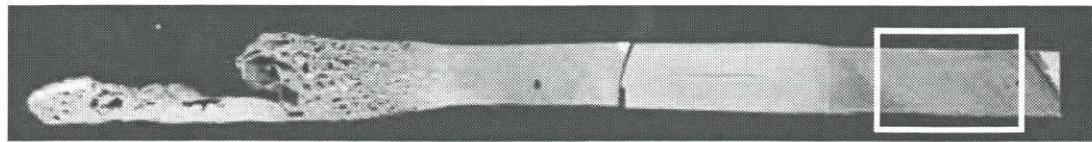
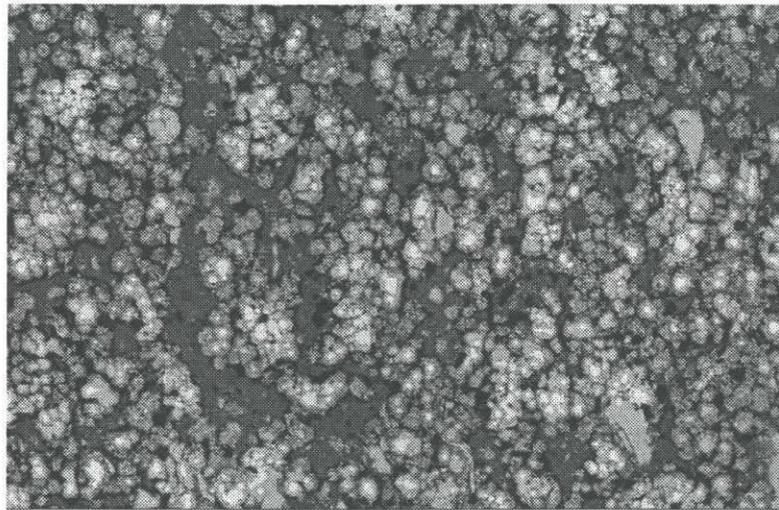


Fig.3-15 Scanning electron micrographs of reacted part in the specimens foamed by partial heating after preheating at 500°C.



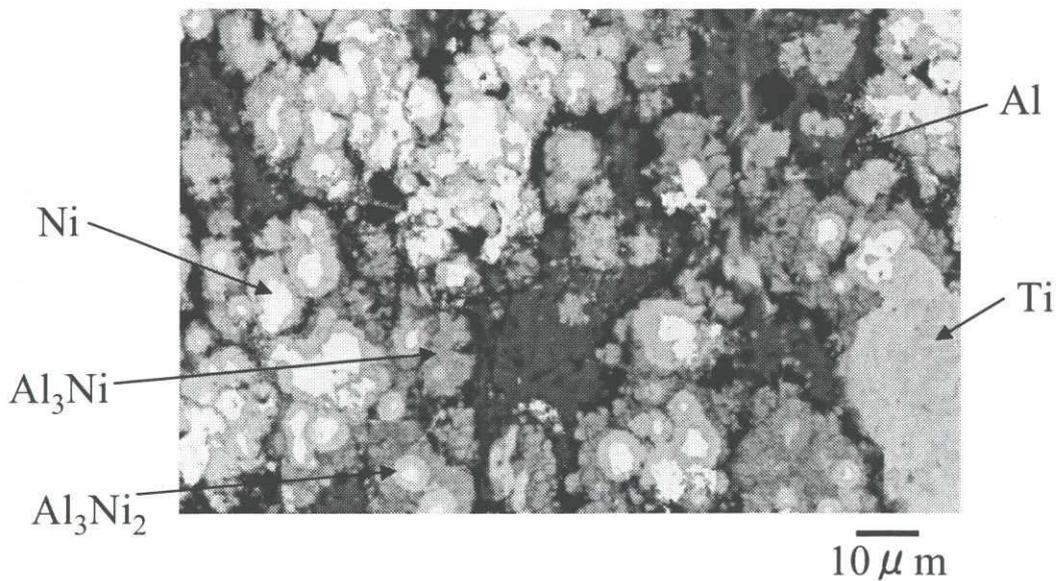
10mm

Low magnification



50 μm

High magnification



Ni

Al₃Ni

Al₃Ni₂

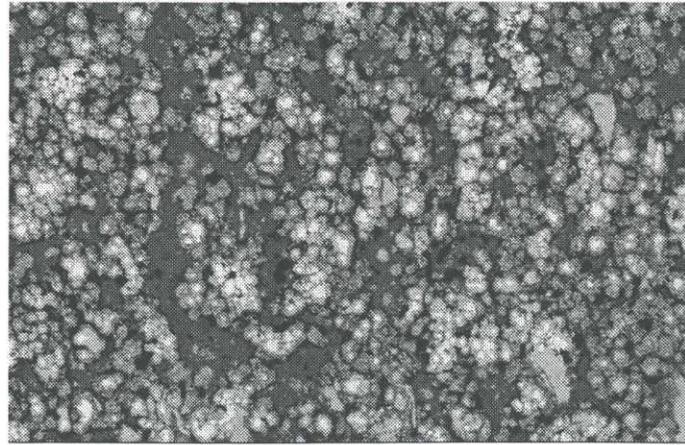
Al

Ti

10 μm

Fig.3-16 Scanning electron micrographs of non reacted part in the specimens foamed by partial heating after preheating at 500°C.

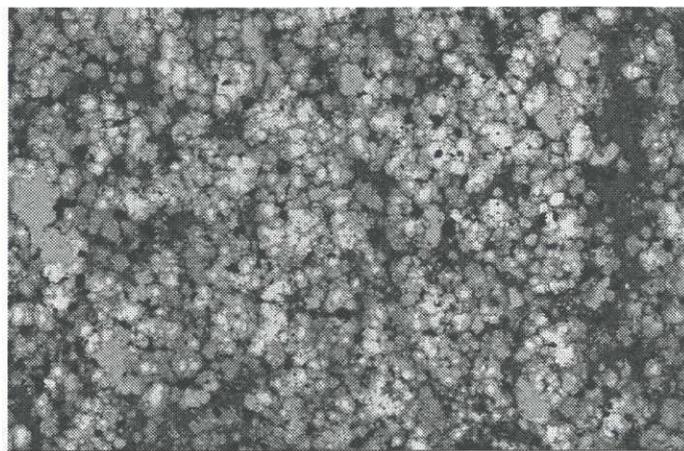
10 min
(Fig.3-16)



50 μm

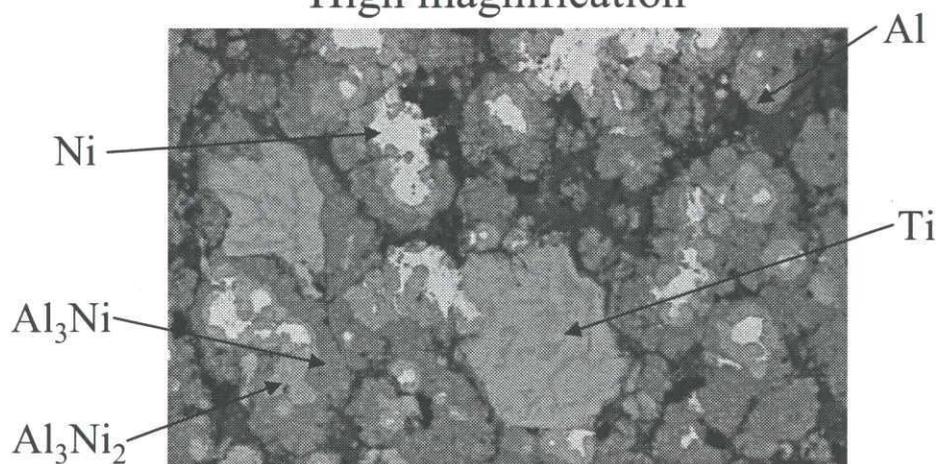
Low magnification

1 hour



50 μm

High magnification



10 μm

Fig.3-17 Scanning electron micrographs of the precursor after preheating at 500°C for 1 hour.

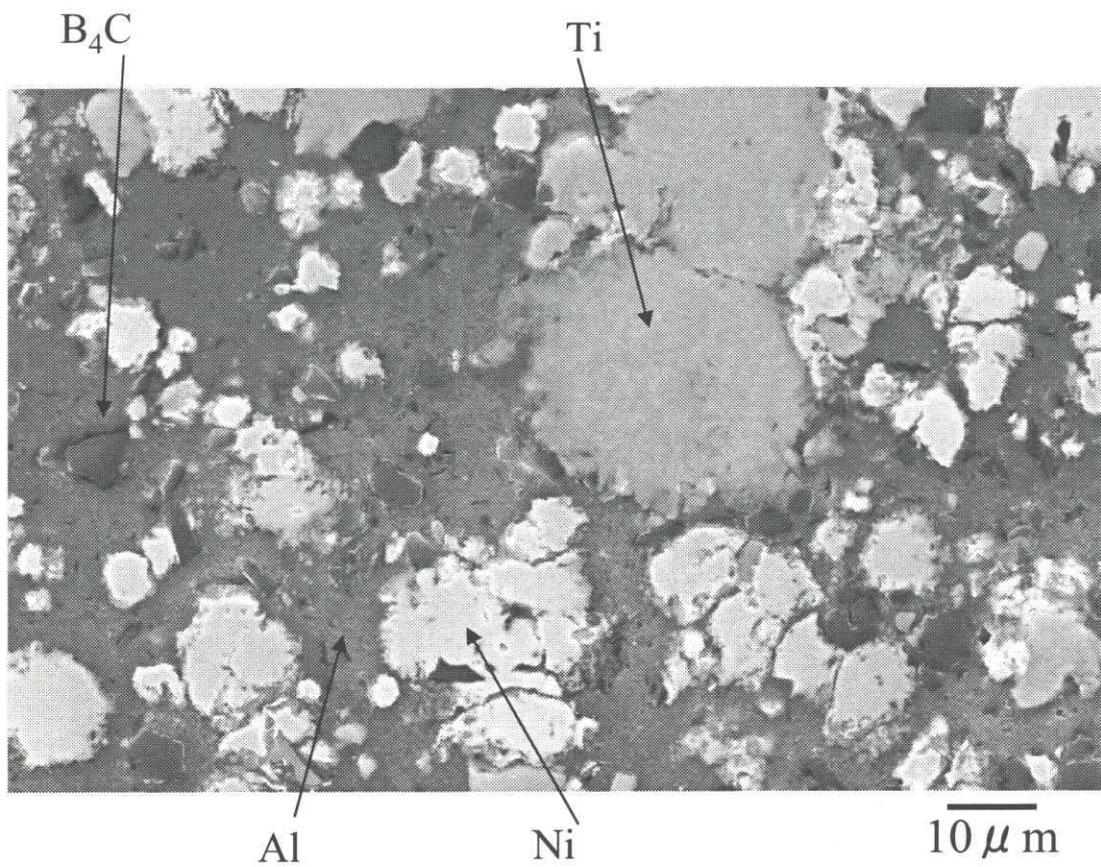


Fig.3-18 Scanning electron micrographs of the precursor made by hot extrusion at $500^{\circ}C$.

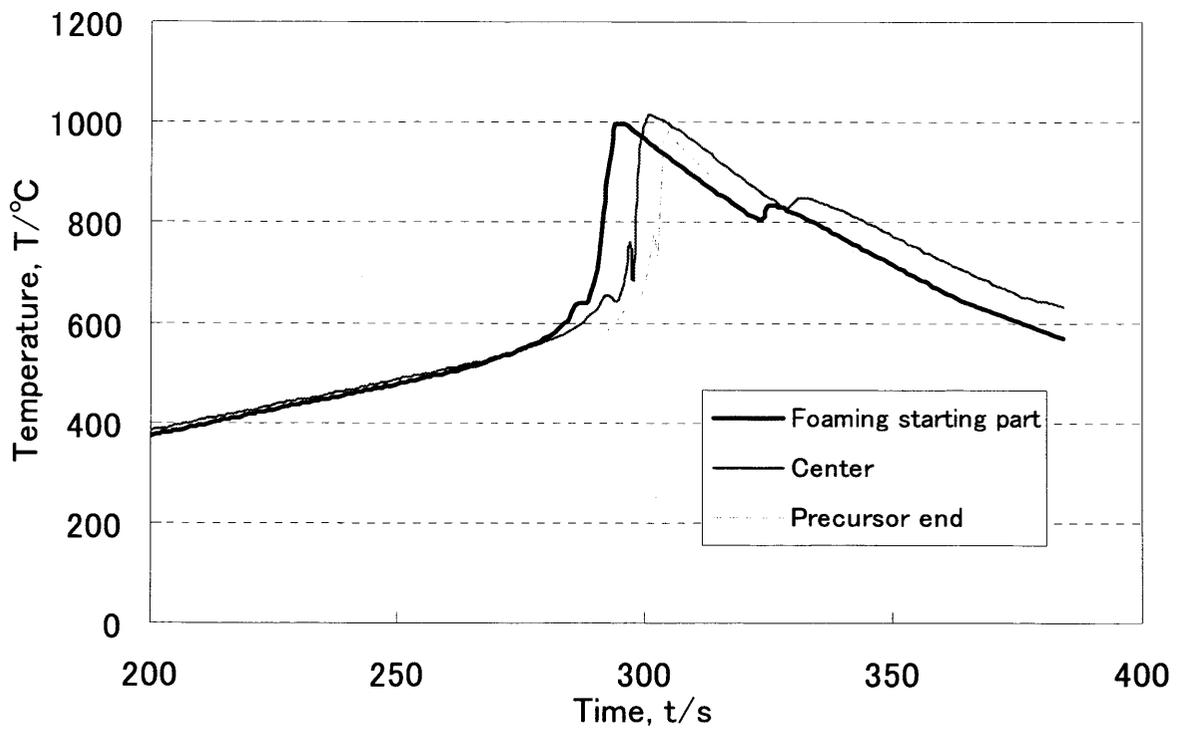
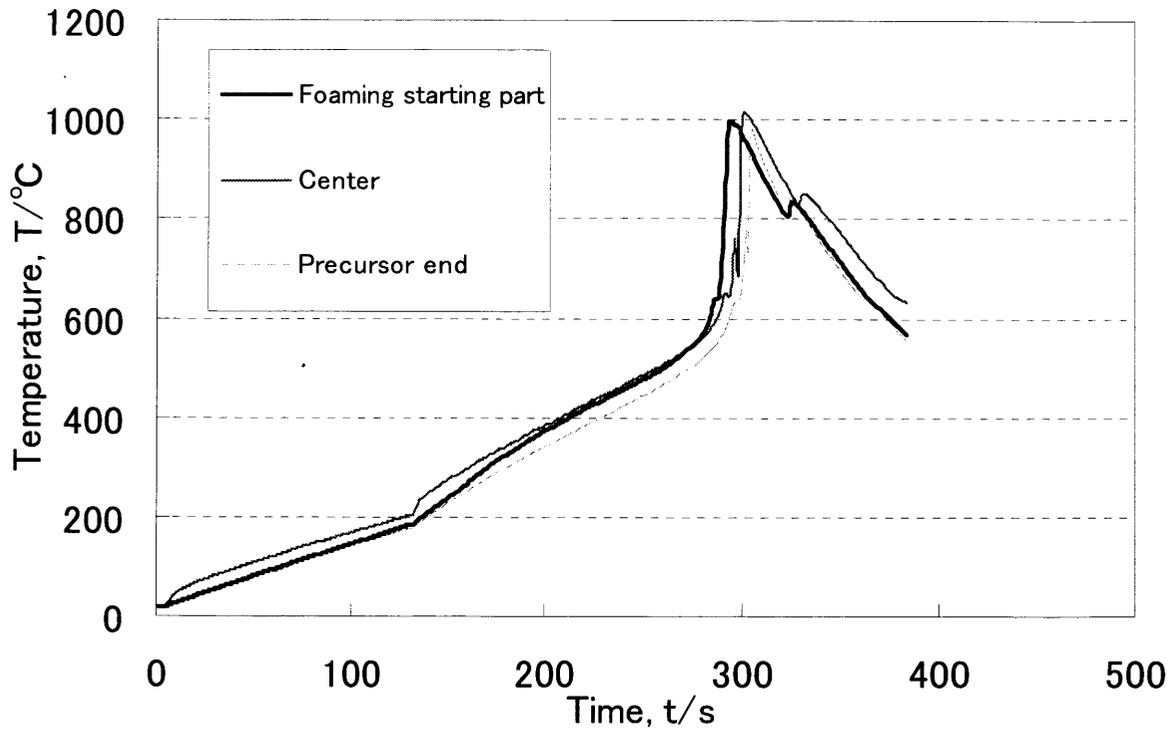


Fig.3-19 Temperature profiles in specimens foamed after preheating at about 65°C.

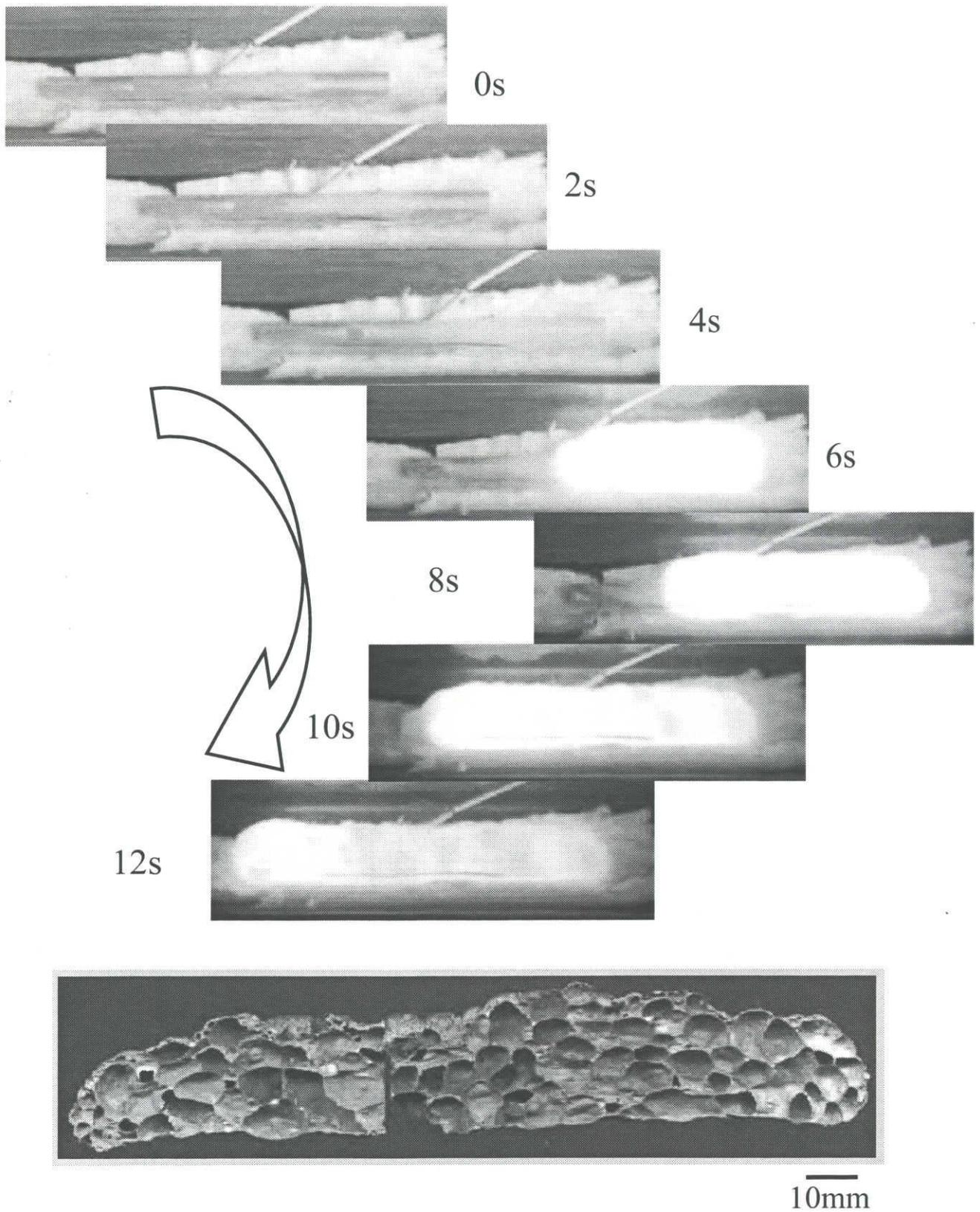


Fig.3-20 Foaming behavior of self-propagating high temperature synthesis.

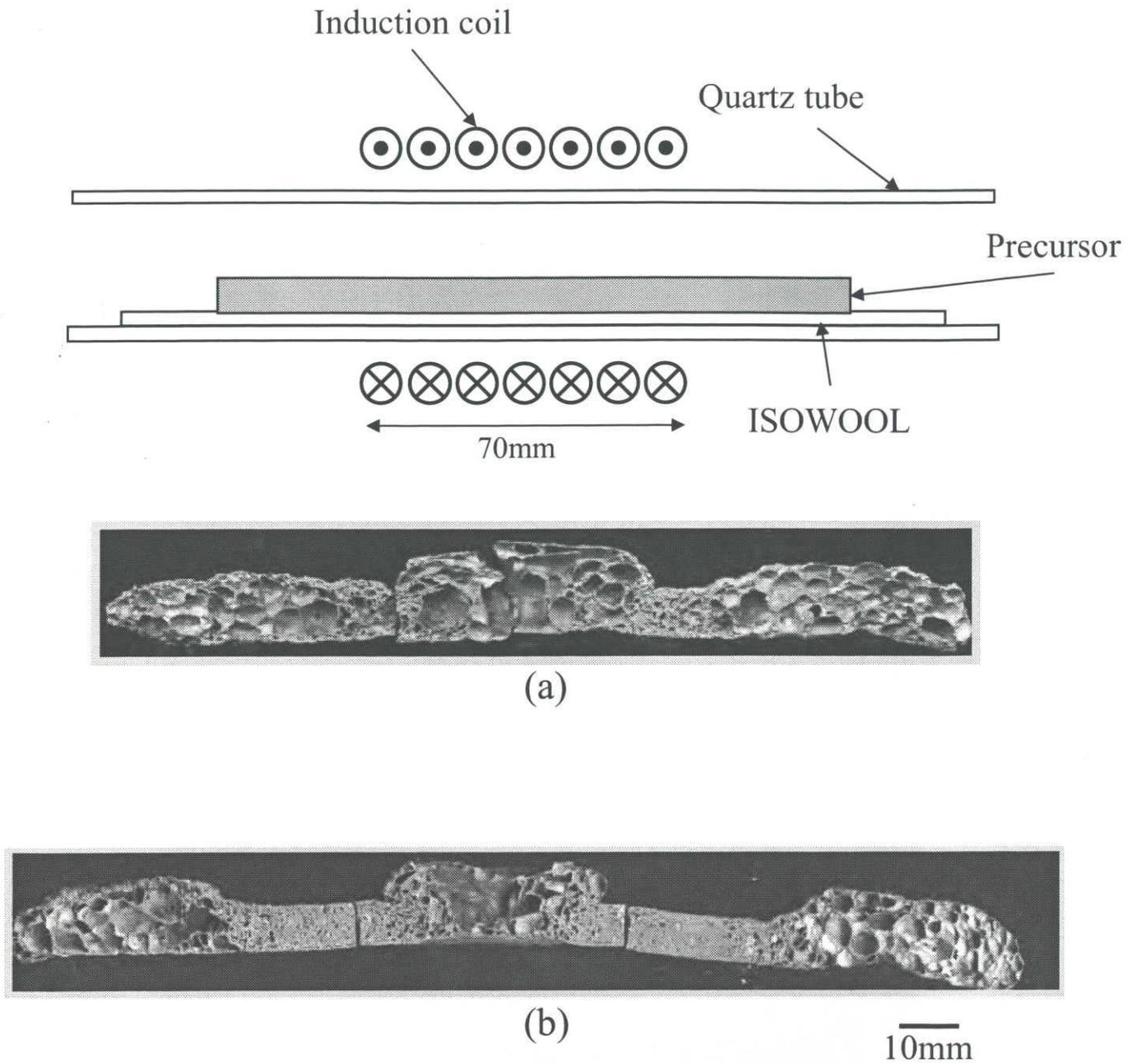


Fig.3-21 Cross section of specimens foamed by center heating.
 (precursor length (a) 150mm (b) 200mm)

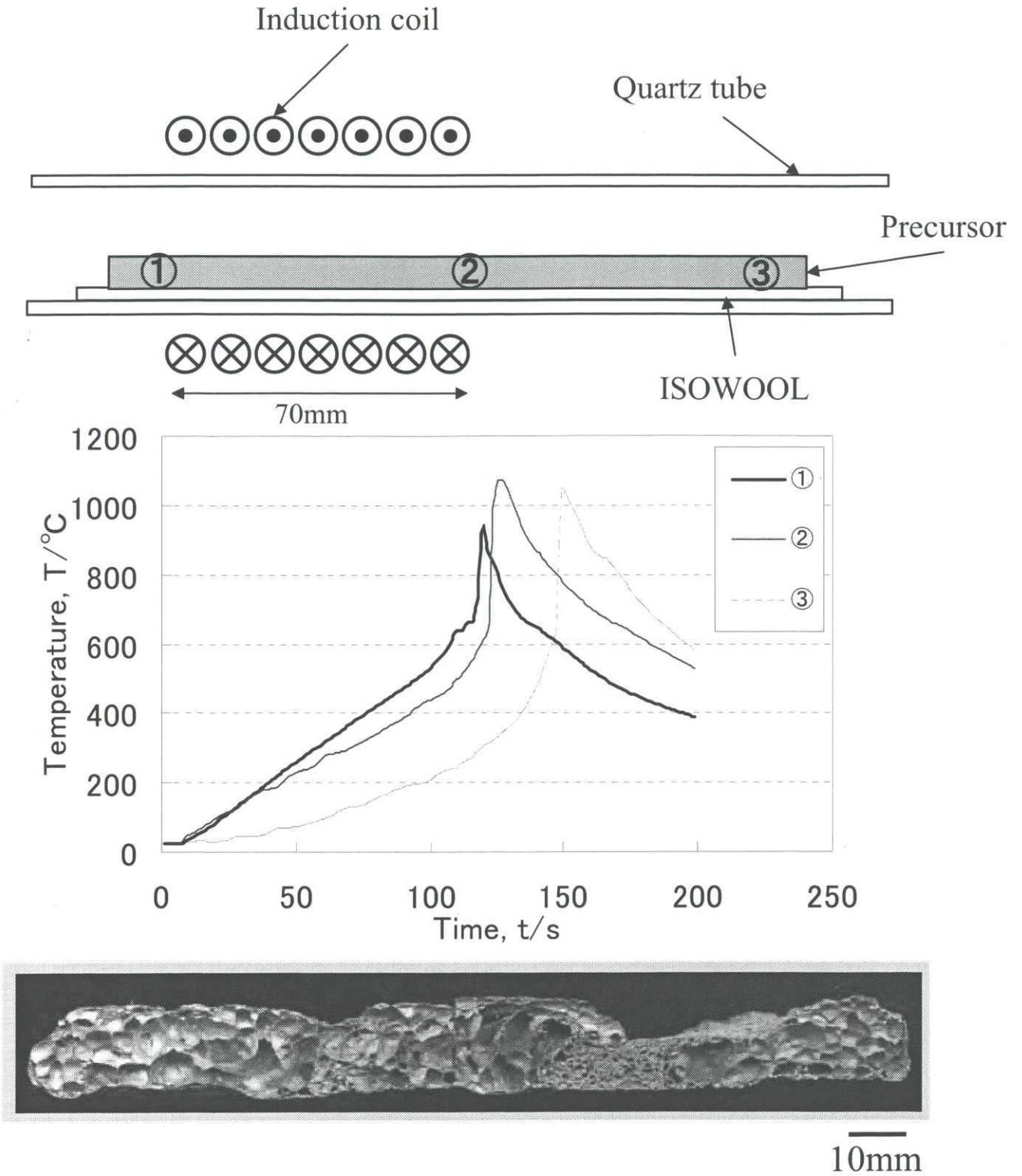


Fig.3-22 Cross section and temperature profiles of specimens foamed by half heating and moving for long precursors.

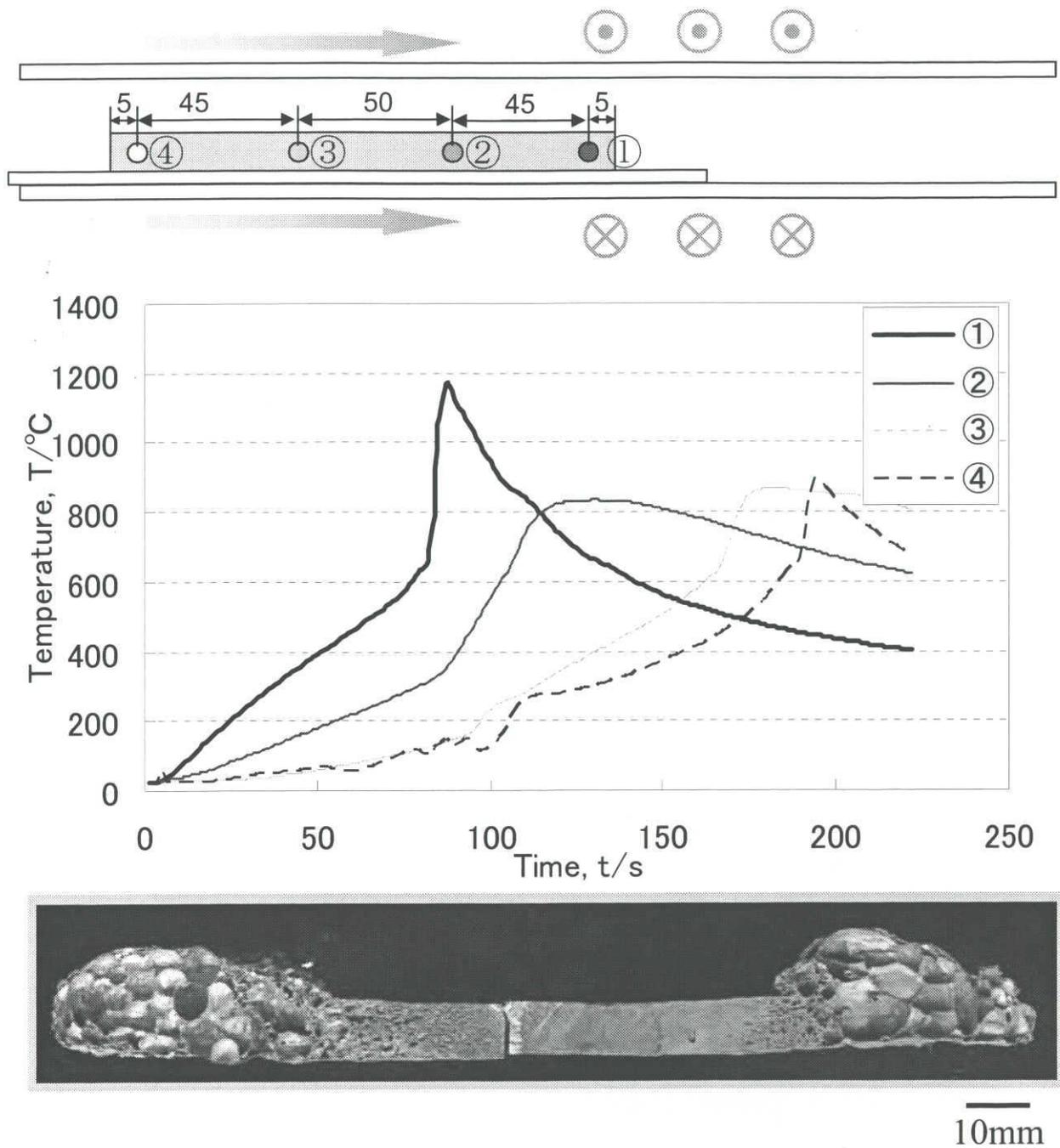
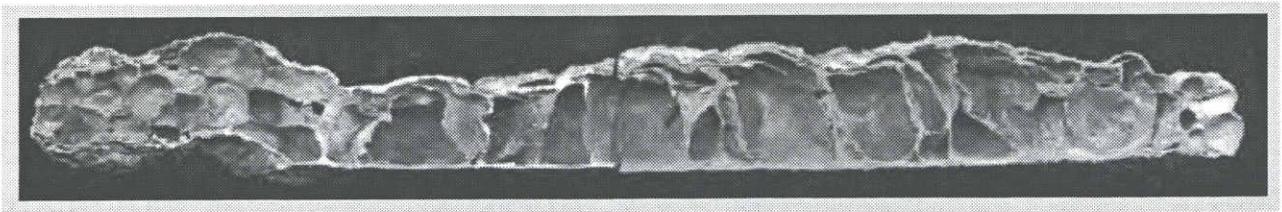
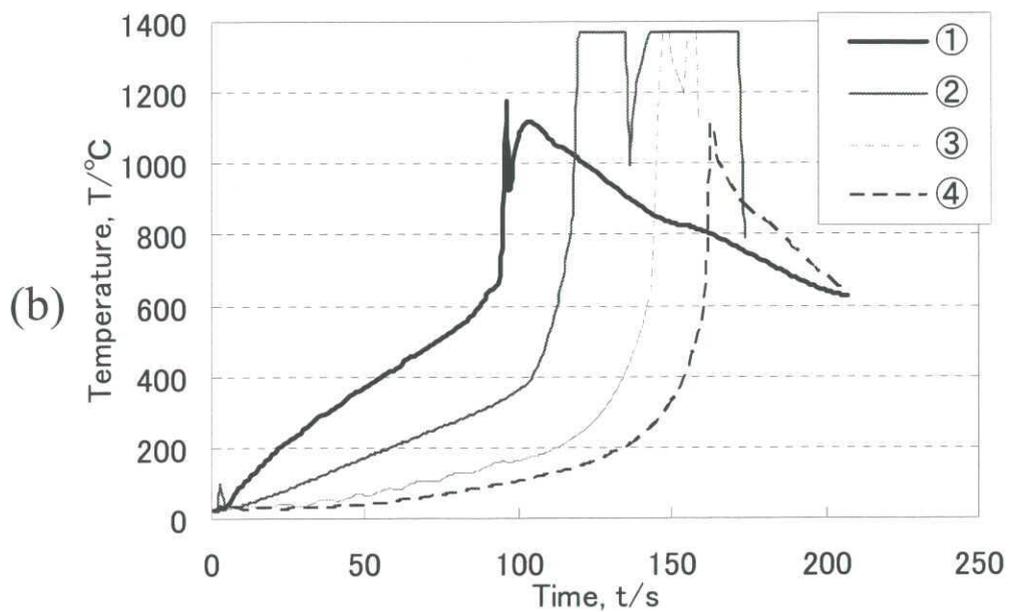
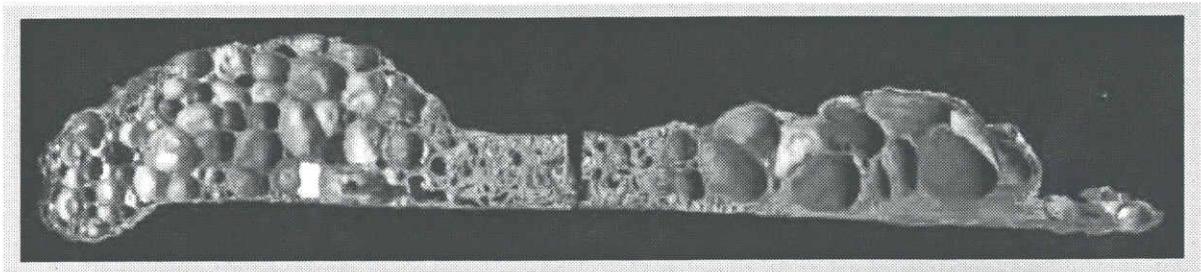
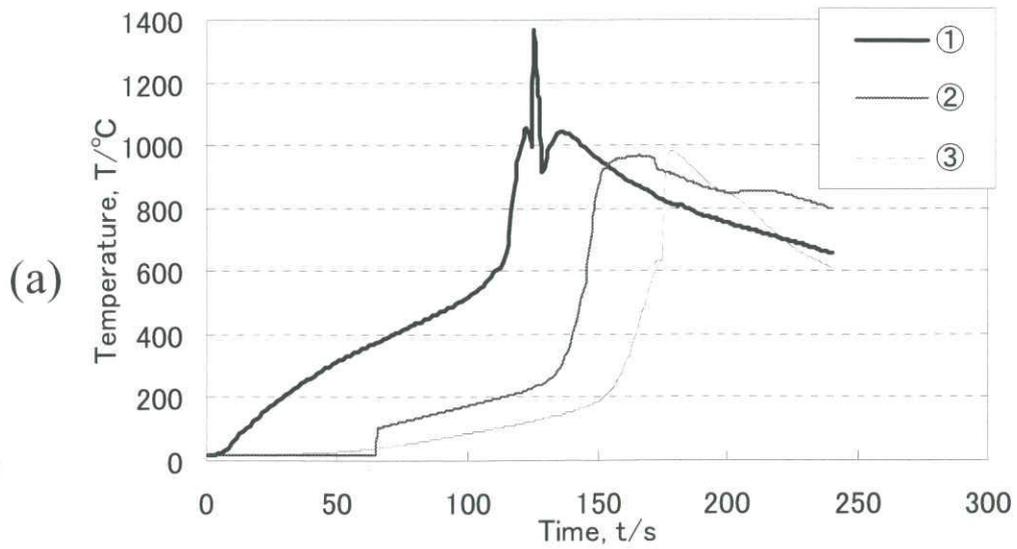


Fig.3-23 Cross section and temperature profiles of specimens foamed by continuous moving heat. (precursor transfer speed = 6.0mm/s)



10mm

Fig.3-24 Cross section and temperature profiles of specimens foamed by continuous moving heat. (precursor transfer speed (a) 3.0mm/s (b) 1.8mm/s)

第4章 中空部材内発泡によるポーラス複合構造体の作製

4.1 はじめに

フォーム材料の自動車などの構造部材への適用を考えると中空パイプ内での発泡、長尺プリカーサの発泡が必要である。そこで、本章では金型内において Al-Ni フォームと中空型材の複合体を作製し、その気孔性状を調査した結果を報告する。

4.2 実験方法

4.2.1 混合圧粉体(プリカーサ)の作製

原料粉末として Al 粉末(粒径; $<45\mu\text{m}$), Ni 粉末(粒径; $3\sim 5\mu\text{m}$)を用い、さらに反応系の反応熱を増加させる目的で、発泡助剤として Ti 粉末(粒径; $<45\mu\text{m}$)と B_4C 粉末(粒径; $10\mu\text{m}$)との混合粉末を用いた。Al 粉末と Ni 粉末の混合比を 4.5:1 (モル比)として混合した。燃焼合成によって合成される金属間化合物に対して生成する TiB_2 と TiC の総体積配合率が 5% になるようにそれぞれの粉末を混合した。これらの原料粉末を、乳鉢を用いて十分に混合した。この粉末を円筒状の治具(直径 25mm)の中に充填し、200MPa で圧粉しプリカーサとした。また、長尺プリカーサの製造のために、混合粉末を圧粉(400MPa)した後、押出し比 16、押出し温度 500°C で $\phi 10\text{mm}$ のカプセル押出ししたプリカーサも作製した。この押出し材を 150mm に切断したものをプリカーサとした。

4.2.2 ポーラス材料と中空型材との複合体作製

作製したプリカーサを用いて燃焼合成によるポーラス材料の生成を試みた。燃焼合成を赤外線イメージ炉内にプリカーサの設置方法(プリカーサ圧粉軸を鉛直方向に設置、水平方向に設置)、金型種類(スチールパイプ、銅パイプ)、金型直径($\phi 42.5\text{mm}$, $\phi 31.5\text{mm}$)を変化させて設置し、昇温によって反応を誘起した。昇温の過程は、室温から 473K まで 30K/min で昇温し、473K で 1 時間保持したのち再び 823K まで 30K/min で昇温し、823K で 5 分間保持したのち、5K/min で昇温させた。雰囲気は Ar ガス中で行った。燃焼合成の開始とともに加熱を中止し、そのまま炉内で冷却した。押出しにより作製した長尺プリカーサは、このプリカーサを一部加熱し、燃焼合成反応を誘起してその発泡試料を分析した。加熱方法をそれぞれの項で変化させている。また、一部加熱により加熱部が赤く発泡し、その赤く光る反応が非加熱部全体に伝播するまで誘導炉による加熱は続け、全体に反応が伝播した時点で加熱を止めた。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 プリカーサのみでの発泡

まず、金型なし、黒鉛坩堝内でプリカーサの圧粉軸縦置きと横置き(Fig.4-1, Fig.4-2)で燃

焼合成を行った。試料について断面写真を Fig.4-3 に示す。縦置きでの気孔率が 88%、横置きでの気孔率が 89%という結果から、プリカーサの設置方向を変えることによる気孔率への影響はないと考えられる。フィレ径比はそれぞれ 1.03(縦置き)、1.08(横置き)であり違いは見られなかった。Fig.4-4 は気孔それぞれに対して相当円直径(横軸)、円形度(縦軸)をプロットした点とその分布を示している。この場合の比較では円形度についてあまり違いはないが、相当円直径の分布のグラフを見ると縦置きの場合小さい気孔の分布が横置きの場合より多いことがわかる。相当円直径の平均を比較してみても、縦置きの場合 3.40mm、横置きの場合 3.95mm という結果であった。これは燃焼合成の発泡時にプリカーサが圧粉軸方向に伸びる性質をもっており、縦置きでは重力の影響を受け気孔サイズの小さいものが多くなる傾向にあると考えられる。このことにより、断面写真からわかるように縦置きの場合、下部に緻密な部分が見られる。横置きの場合でも緻密な部分が見られるが、試料下部に見られた緻密な部分の厚さは薄い。このことから圧粉軸方向に伸びるプリカーサの性質が伺える。また、横置きでの銅板のあった部分に見られる緻密な部分は、先に述べたプリカーサの性質から気孔が銅板に押しつぶされたと考えられる。

4.3.2 パイプの有無による影響

パイプの有無による影響を調べるために、外径 42.5mm、肉厚 1.5mm のスチールパイプ内において横置きの状態(Fig.4-5)で燃焼合成を行った。作製した試料の断面を Fig.4-6 に示す。気孔率は 88%であった。パイプ無しの場合の横置きでの試料とだいたい同じくらいであり、パイプによる気孔率への影響はないと考えられる。Fig.4-7 にスチールパイプ内横置きでの試料とパイプ無しの場合の試料の画像解析結果の比較の図を示す。相当円直径と円形度にあまり違いはない。しかし、フィレ径比がパイプ内では 0.96、自由発泡では 1.08 であった。これは二値化画像からもわかるように、パイプ周辺部の気孔がパイプの拘束により押しつぶされた気孔となっているためにフィレ径にも影響がでたものと考えられる。

4.3.3 パイプ内におけるプリカーサ設置方向の影響

パイプ内におけるプリカーサ設置方向の影響を調べるために、外径 42.5mm 肉厚 1.5mm のパイプ内縦置き(Fig.4-8)での試料の断面を Fig.4-9 に示す。また、パイプ内横置きと縦置きの比較の画像解析結果を Fig.4-10 に示す。フィレ径比はパイプの拘束による影響により、横置きで 0.96、縦置きで 1.11 となった。また、パイプなしでのプリカーサのみでの試料の比較と同じように、相当円直径が縦置きの場合の方が横置きの場合よりも小さい気孔を多く有する事が分布図からわかる。相当円直径の平均は縦置きで 3.38mm、横置きで 4.03mm と大きな違いが表れた。

4.3.4 パイプの径の違いによる影響

プリカーサ直径を 25mm に一定とし、パイプ、プリカーサ横置きの状態でパイプ外径を

42.5, 31.5mm と変えた場合の気孔性状に及ぼす影響を気孔率, フィレ径, 円形度, 相当円直径の観点から調べた. Fig.4-11 にパイプ外径 31.5mm の試料の断面写真を示す. この試料の気孔率は 83% であり, パイプの外径が 42.5mm の時の 88% より若干気孔率は減少した. これは断面写真をみてもわかるように, プリカーサの大きさ(直径 25mm)に対しパイプの直径(31.5mm)が小さいため, パイプ直径が 42.5mm の時には観察されなかった緻密部分ができたためであると考えられる. また, 画像解析結果を Fig.4-12 に示す. パイプの径が小さくなり, 拘束が大きくなったことによってフィレ径比が 0.96(パイプ直径 : 42.5mm)と 0.89(パイプ直径 : 31.5mm)という違いとなって表れた. 拘束が大きくなることにより, さらに長細い気孔となったことを示している. 相当円直径の平均も同じように, 拘束が大きくなったために 4.03mm(パイプ直径 : 42.5mm), 3.87mm(パイプ直径 : 31.5mm)のように小さくなるのがわかる.

4.3.5 パイプでの温度制御による発泡

これまでの試料は縦置き, 横置きに関わらず, 全て炉の温度制御は黒鉛坩堝内に設置した銅板に熱電対を挿入し, 温度を制御していた. しかし, 前に示したスチールパイプ内発泡はプリカーサと銅板との接触部分に緻密な部分ができるという問題点があった. さらに, 実用化を考えると銅板での温度制御は現実的ではなく, ここでは横置きにした外径 42.5mm スチールパイプ内の中心にプリカーサを設置し(Fig.4-13), 温度制御はパイプの温度で行った. この条件で行った試料の断面を Fig.4-14 に示す. また, パイプによる温度制御で燃焼合成を行った試料と銅板による温度制御での試料を比較した図を Fig.4-15 に示す. パイプによる温度制御で作製した試料の気孔率は 88% であり, 銅板での温度制御の試料と全く同じ値を示す. また, 円形度, フィレ径比はそれぞれパイプ温度制御の試料は 0.76, 0.94, 銅板温度制御の試料は 0.76, 0.96 と違いはほとんどない結果となった. しかし, 相当円直径の平均はパイプ温度制御の試料で 3.53, 銅板温度制御の試料で 4.03 と違いが表れた. これはスチールパイプでの温度制御の試料の断面写真でわかるように, パイプの端部で気孔が潰れてしまったために平均値に影響がでたと考えている.

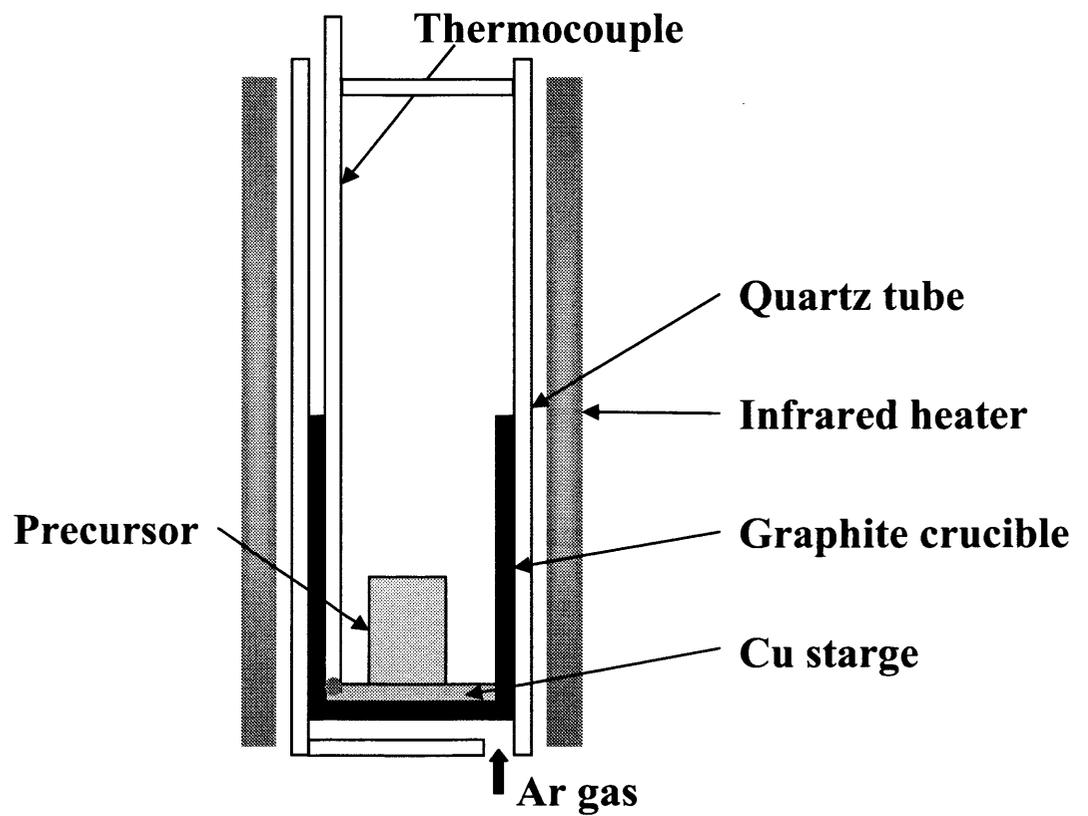
4.4 まとめ

Al-Ni 系フォームの金型内発泡に及ぼすプリカーサ設置方法の影響を調査し, 以下に示す結果を得た.

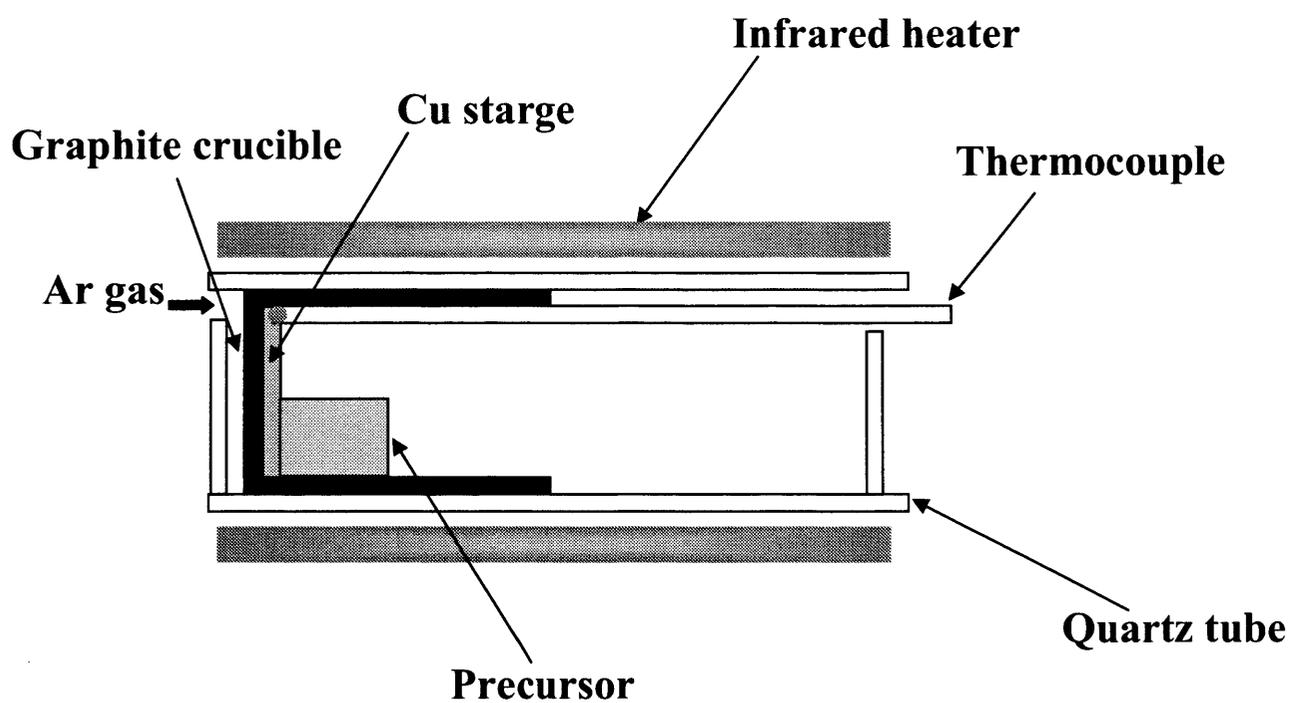
- 円柱プリカーサの圧粉軸縦置き, 横置きの設置方法の違いは気孔率に影響を及ぼさない. また, パイプの有無, パイプ種類も気孔率には影響を及ぼさず, 気孔率 80% 以上の Al_3Ni インターメタリックフォームを作製することができる.
- 相当円直径は縦置きよりも, 横置きのほうが大きい気孔サイズのものを多く有する傾向がある.
- 縦置きの場合プリカーサ設置場所に気孔が潰されたような緻密な部分ができやすい. 更

なる長尺化を考えると横置きのほうが緻密な部分はできにくいと考えられる。また、横置きの場合でも、プリカーサとパイプの大きさの比率も緻密部分のできやすさに関わってくる。

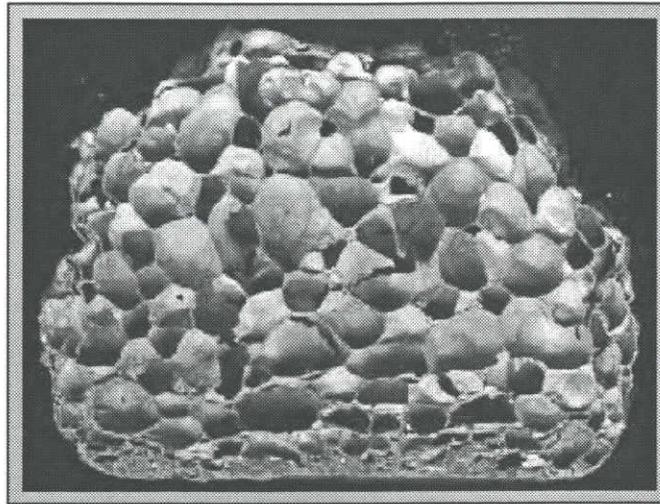
- パイプの拘束がある場合、気孔が潰されてしまいパイプ周辺の気孔は長細い気孔になる。パイプ中央部分の気孔は自由発泡の時のような気孔となる。また、パイプの径が小さくなり、拘束が大きくなることによって相当円直径が小さくなり、より細長い気孔が多くなる。



**Fig.4-1 Schematic illustration of the experimental setup
(vertical condition of pressure axis)**

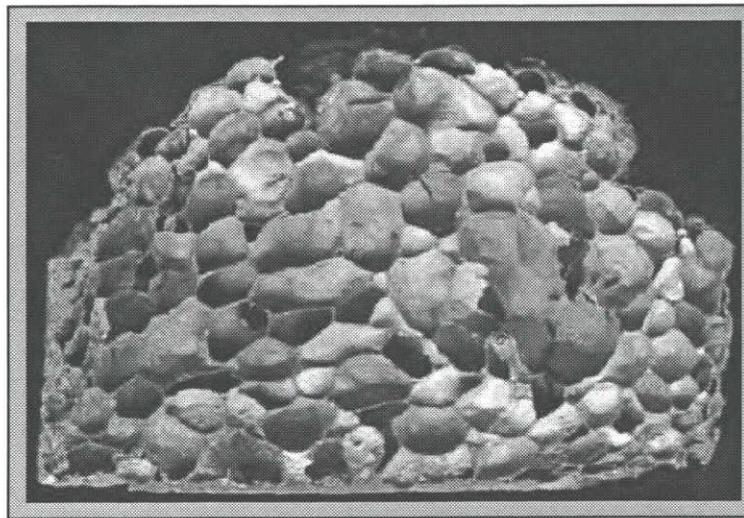


**Fig.4-2 Schematic illustration of the experimental setup
(horizontal condition of pressure axis)**



(a)

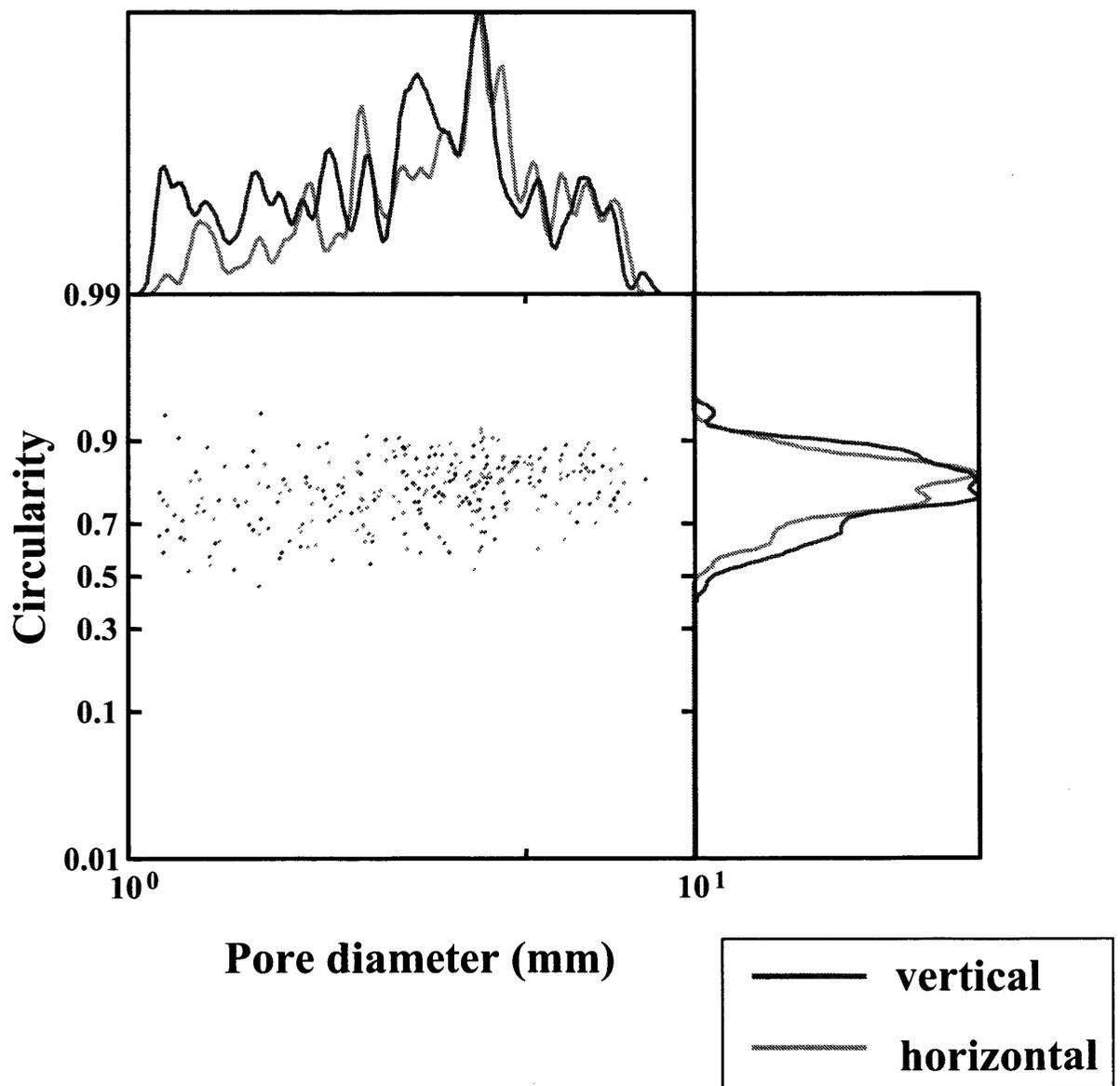
10mm



(b)

10mm

Fig.4-3 Cross section of Al_3Ni intermetallic foam at precursor condition:(a)vertical, (b)horizontal



**Fig.4-4 Pore morphology distribution of A₃Ni intermetallic foam at precursor condition:
 (a)vertical (b)horizontal**

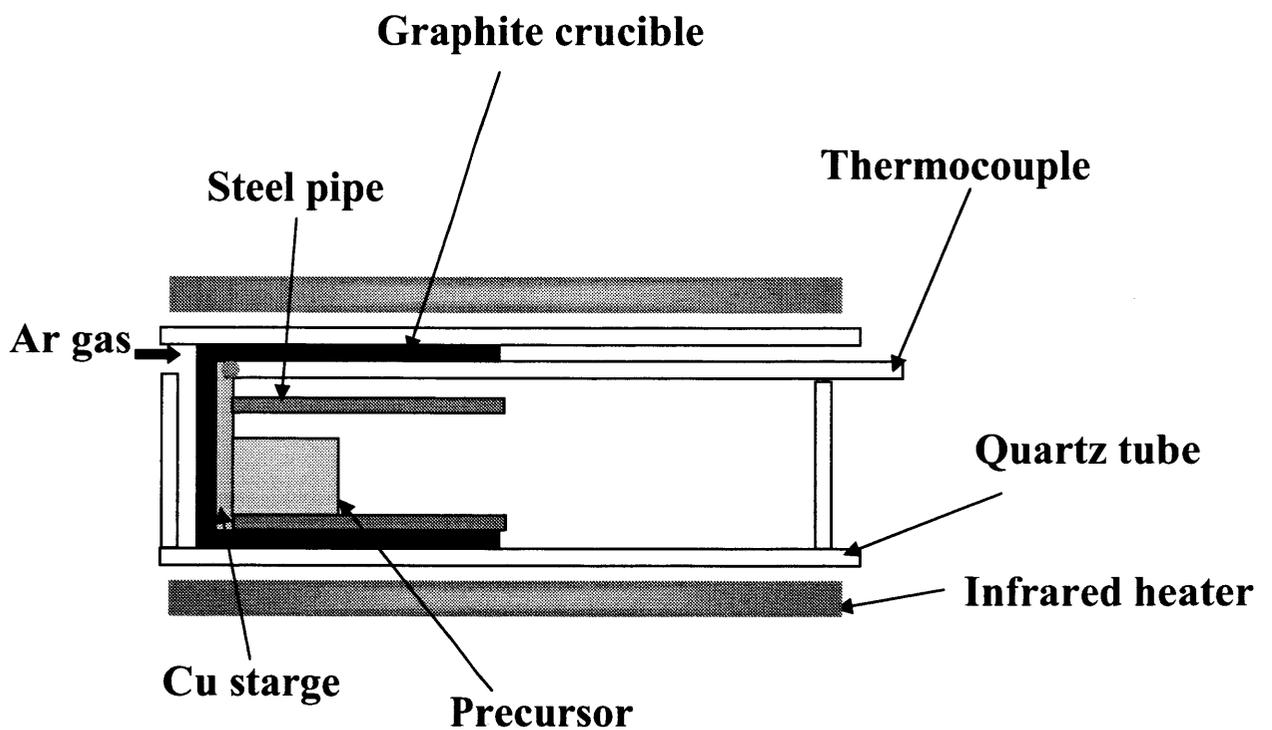
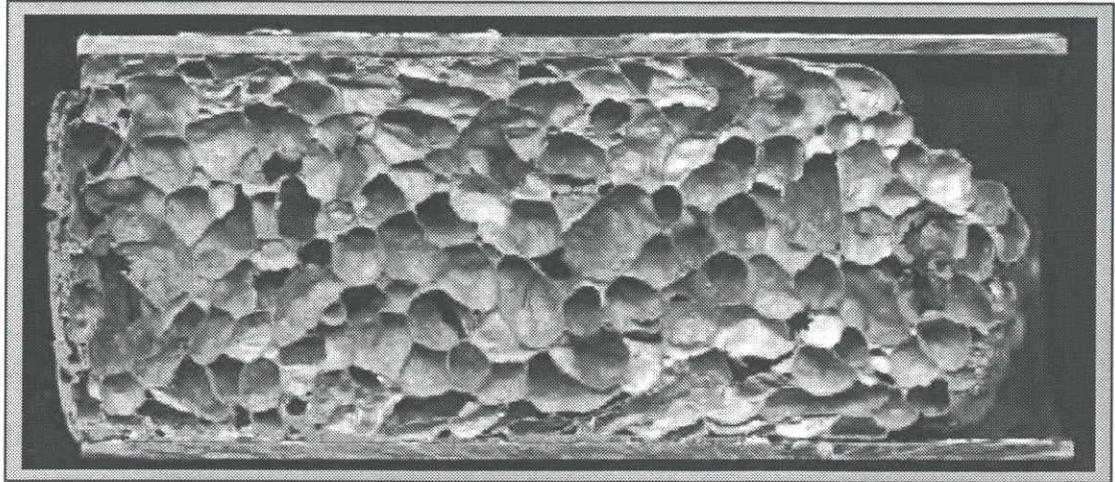
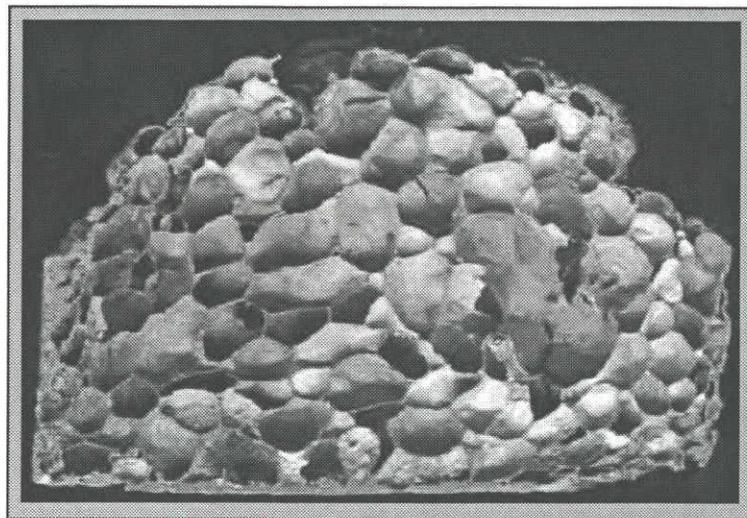


Fig.4-5 Schematic illustration of the experimental set-up for synthesizing intermetallic foam in steel pipe. (horizontal condition of pressure axis)



(a)

10mm



(b)

10mm

Fig.4-6 Cross section Al₃Ni intermetallic foam at precursor condition:(a)horizontal in steel pipe, (b)horizontal without pipe

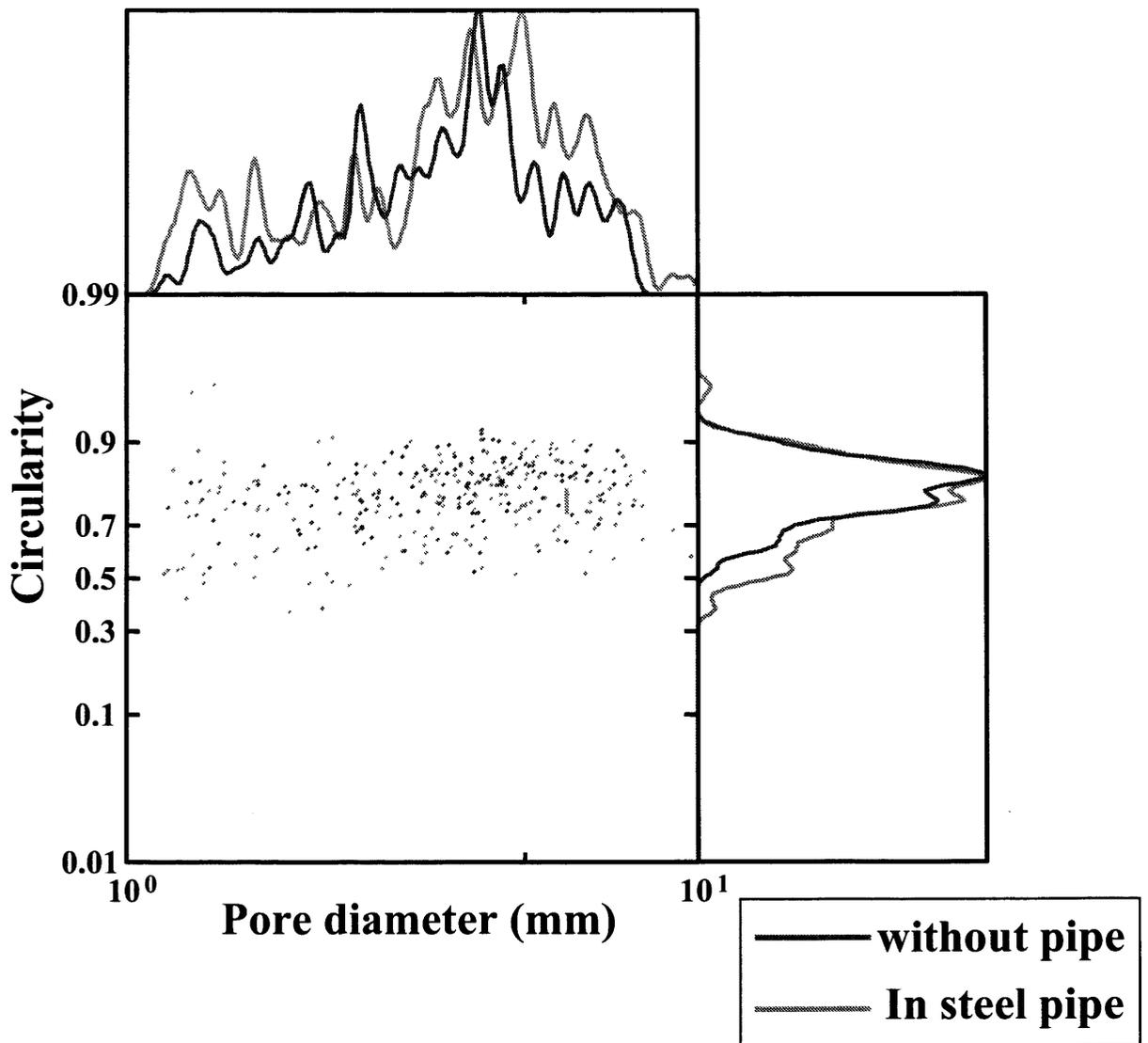


Fig.4-7 Pore morphology distribution of Al₃Ni intermetallic foam at precursor condition: (a)in steel pipe (b)without pipe

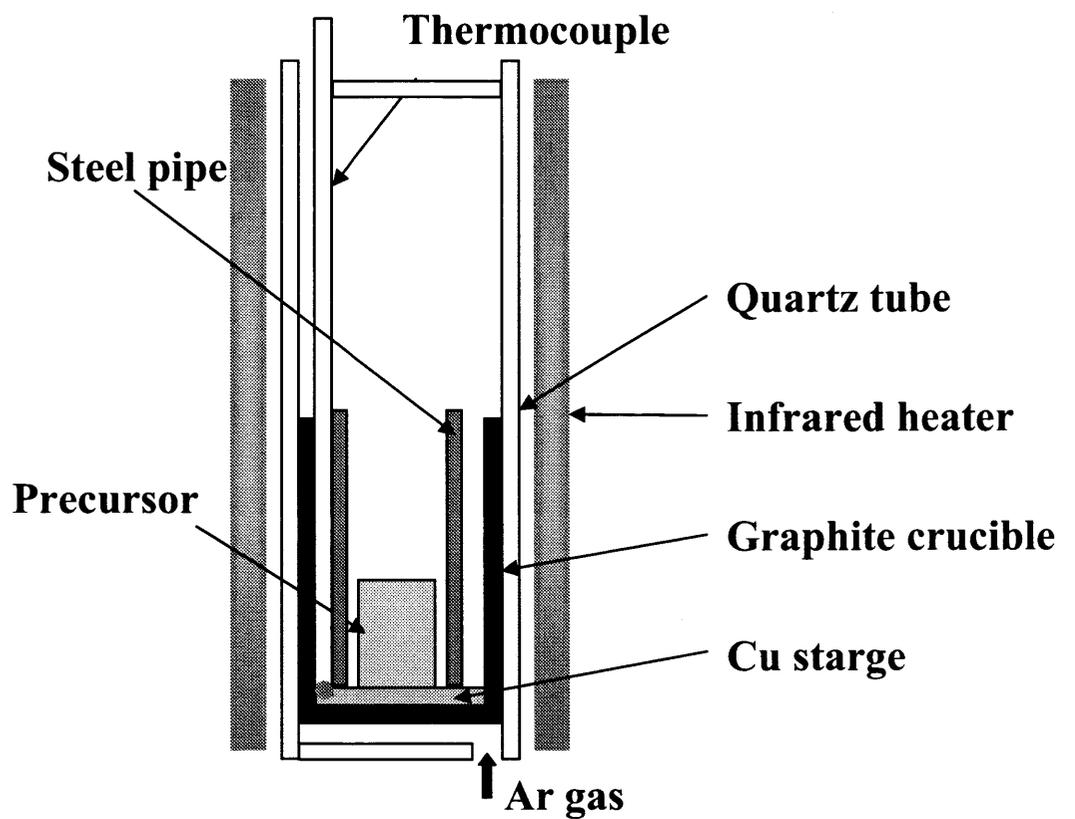
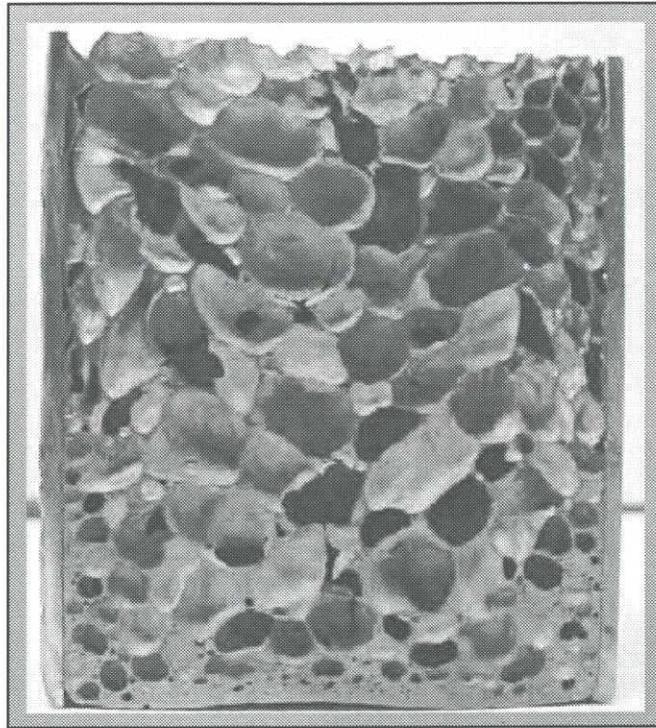
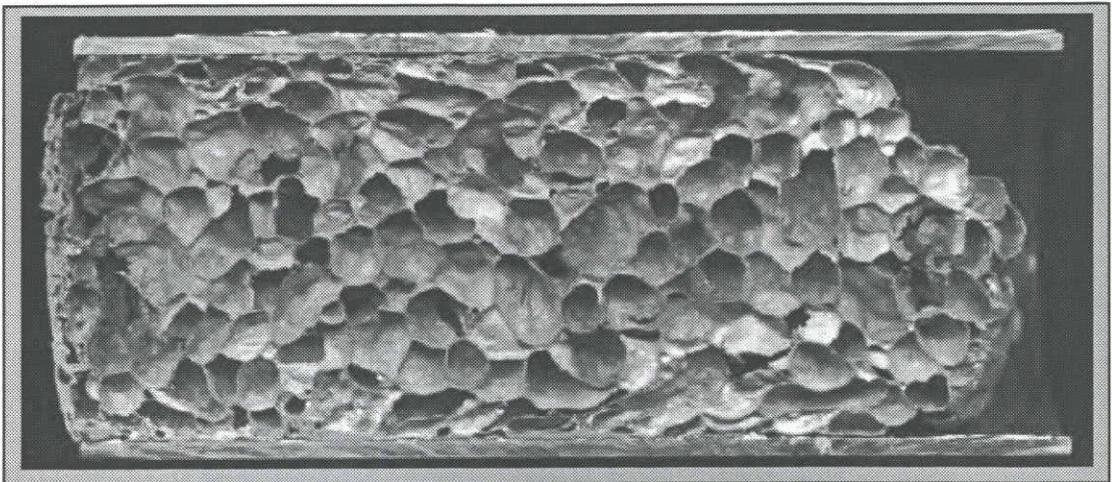


Fig.4-8 Schematic illustration of the experimental set-up for synthesizing intermetallic foam in steel pipe. (vertical condition of pressure axis)



(a)

10mm



(b)

10mm

**Fig.4-9 Cross section of Al_3Ni intermetallic foam
at precursor condition:(a)vertical in steel pipe
(b)horizontal in steel pipe**

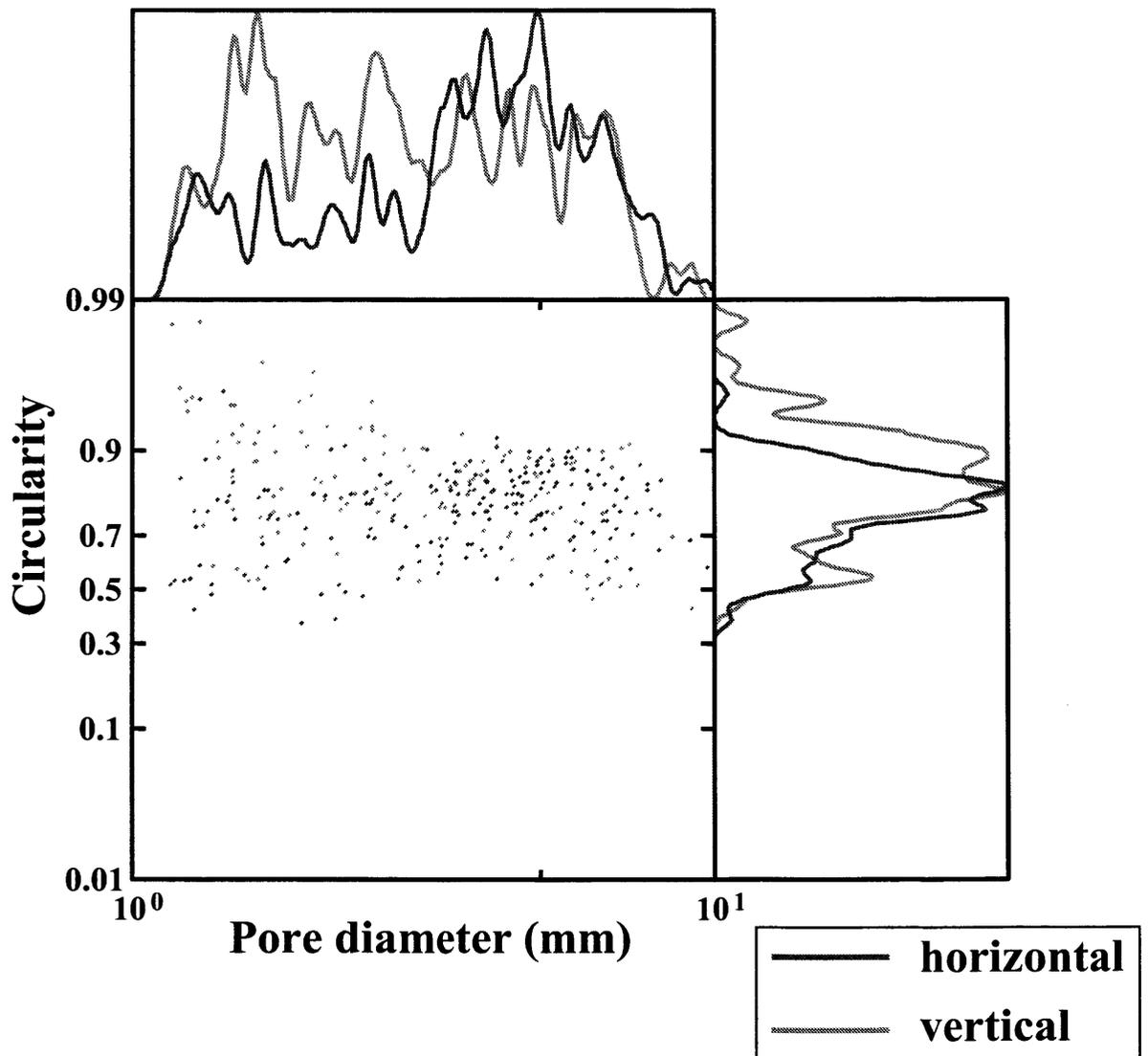
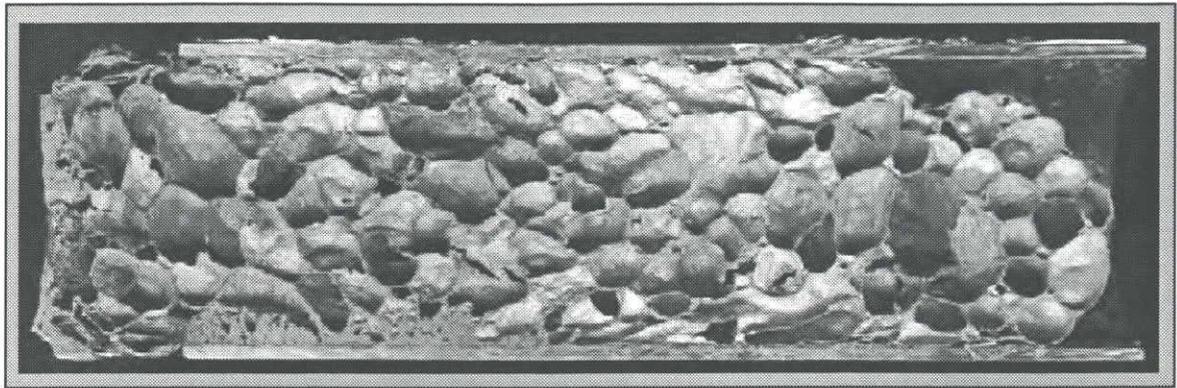
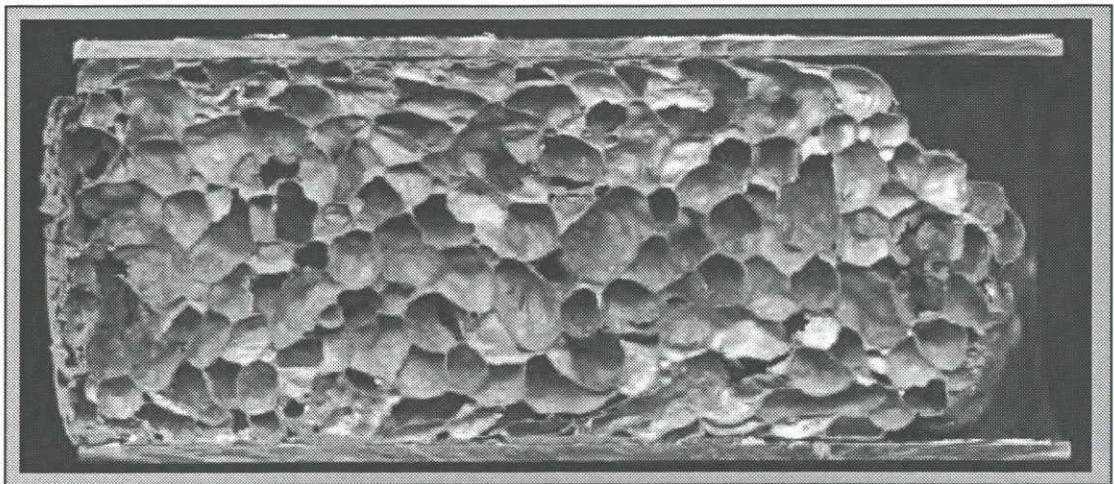


Fig.4-10 Pore morphology distribution of Al₃Ni intermetallic foam at precursor condition: (a)vertical (b)horizontal in steel pipe



10mm



10mm

**Fig.4-11 Cross section of Al₃Ni intermetallic foam
at precursor condition:(a)horizontal in steel pipe ϕ 30
(b)horizontal in steel pipe ϕ 40**

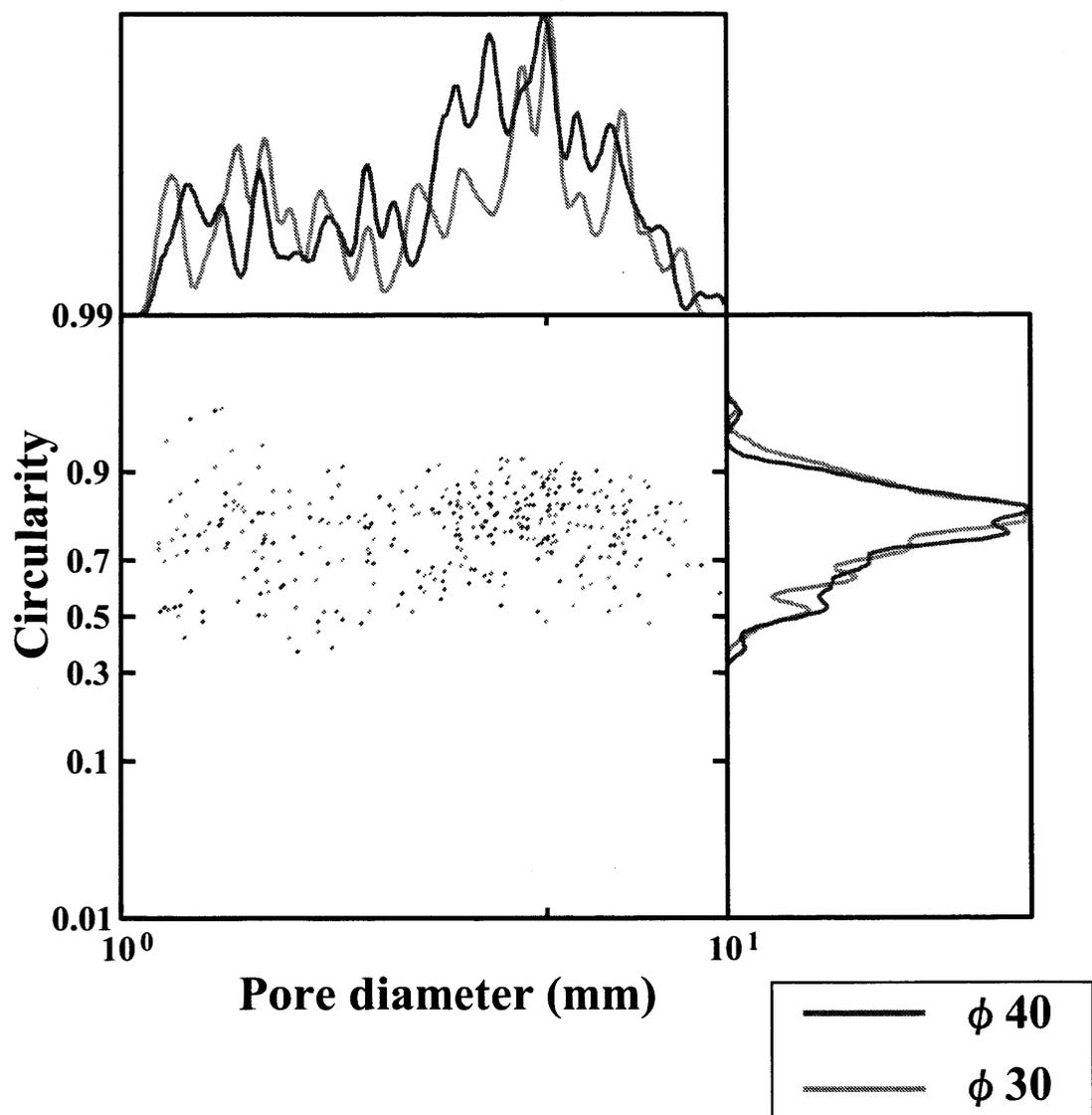


Fig.4-12 Pore morphology distribution of Al₃Ni intermetallic foam at precursor condition: horizontal in steel pipe (a) $\phi 30$ (b) $\phi 40$

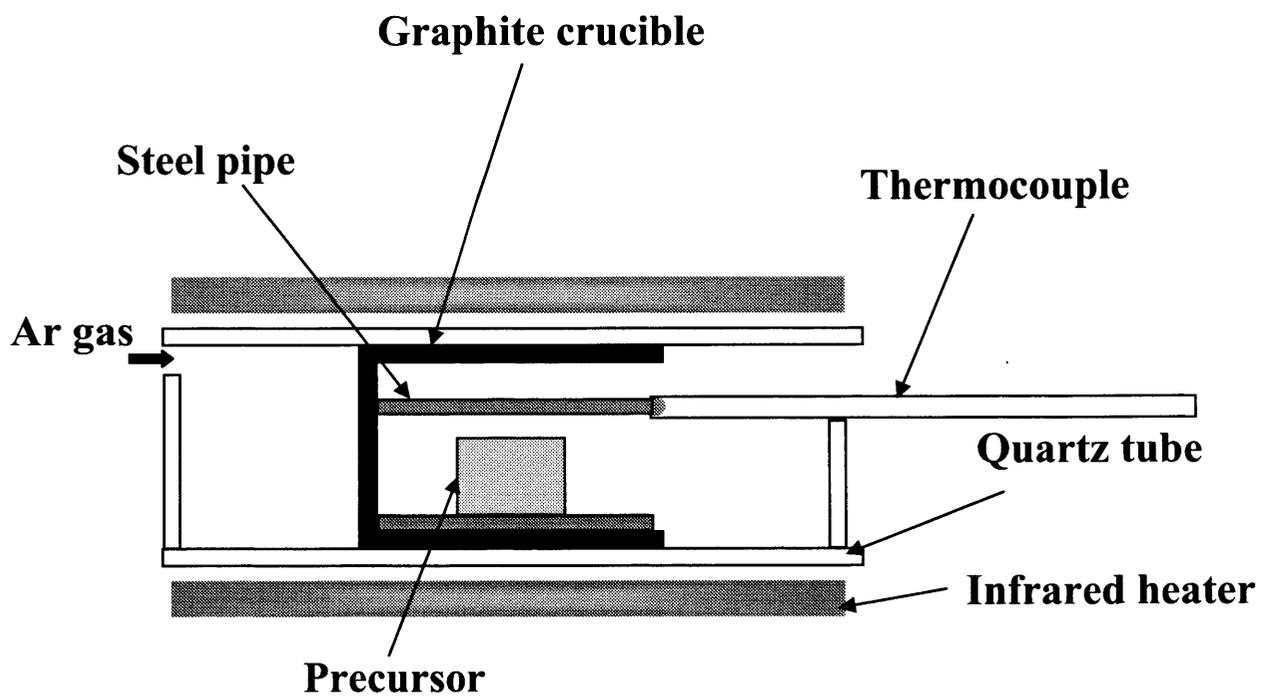
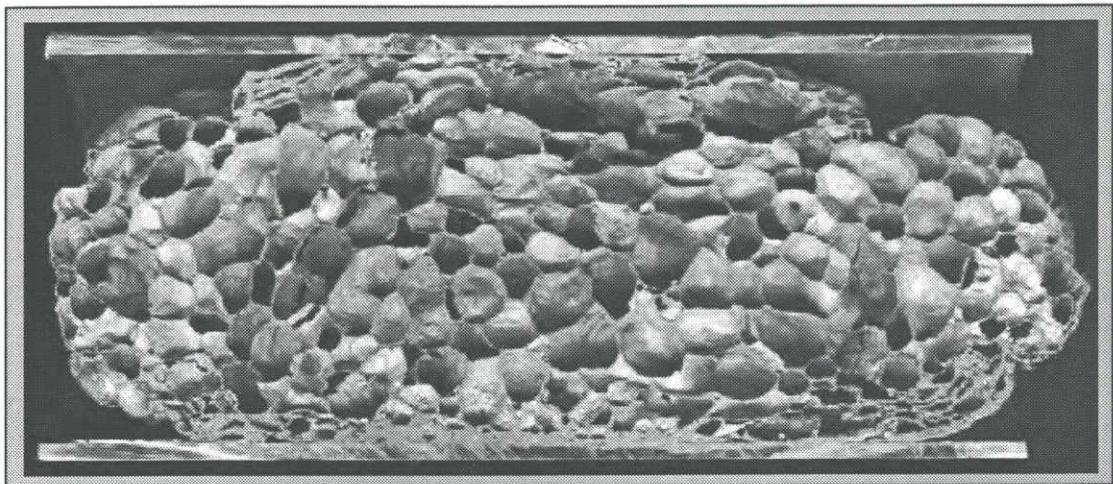
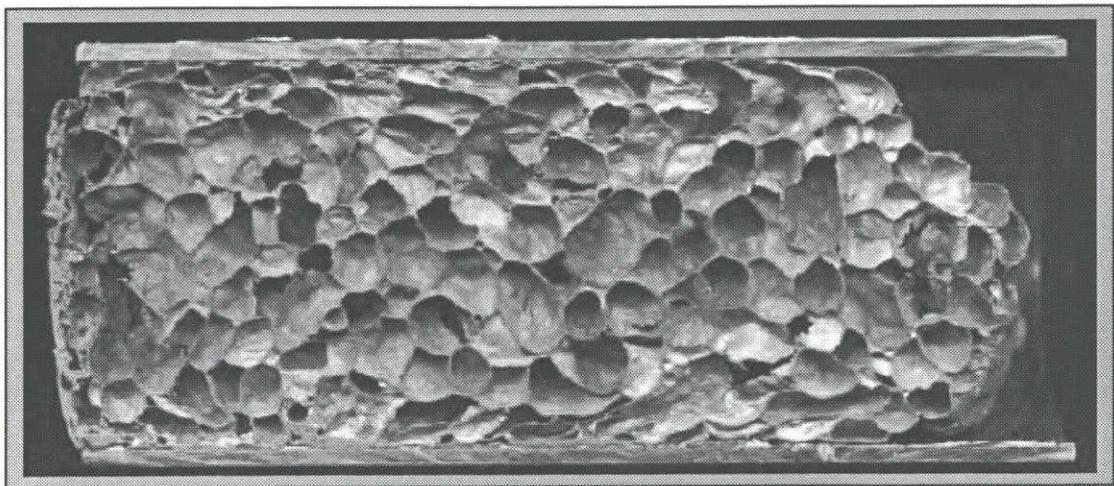


Fig.4-13 Schematic illustration of the experimental set-up for synthesizing intermetallic foam in steel pipe (horizontal condition of pressure axis)



10mm



10mm

Fig.4-14 Cross section of Al_3Ni intermetallic foam at precursor condition :temperature controlled by (a)steel pipe (b)Cu plate

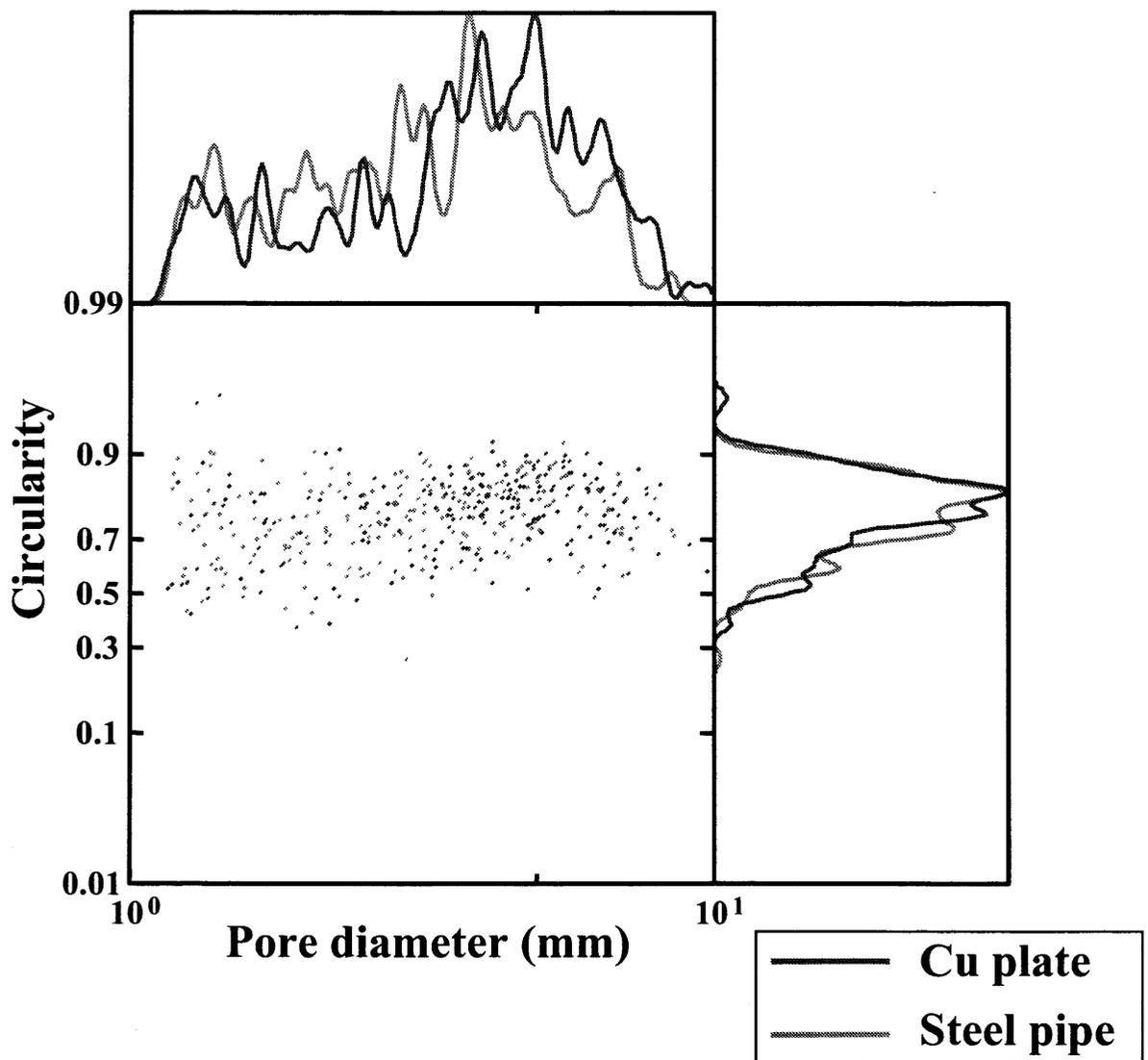


Fig.4-15 Pore morphology distribution of Al₃Ni intermetallic foam at precursor condition: temperature controlled by (a)steel pipe (b)Cu plate

第5章 全体加熱法によるアルミニウムのポーラス化

5.1 緒言

Al-Ti-B₄C 系混合粉末の燃焼合成反応により、アルミニウム中に TiB₂, TiC が分散する複合材料が製造できる。本章では、その結果をうけて、Al、Ti、B₄C 粉末に TiH₂ 粉末を添加して燃焼合成による Al のポーラス化を検討した。混合体の加熱には高周波誘導炉を用いて試料全体を同時に加熱することができる、全体加熱法を用いた。この方法では、燃焼合成反応を誘起するのに十分なエネルギーを試料に与えることができる。

このような作製方法で、はじめに Al 混合比、TiH₂ 添加量、Ti 混合比などの粉末混合比を変化させてそれらが試料の気孔率・孔性状、微細組織に及ぼす影響について調査した。ここで、粉末混合比の変化がどのような影響が生じるかについて説明する。まず Ti と B₄C のモル比を一定にして Al の混合比を変化させた。Al 混合比が増加すると、試料の最高到達温度が低下して、試料の粘性が増加する。また、単位体積中に生成する TiB₂ と TiC 量が減少する。これらは反応中に常に固相状態であるために、その生成量が少なければ試料の粘性が小さくなる。このように Al 量を変化させることによって、気孔率や気孔性状変化すると考えられる。次に TiH₂ 粉末の添加量を変化させた。TiH₂ 添加量が増加させるとガスの発生量が増加するために気孔率が上昇し、また気孔性状も変化させることができると予想できる。

以上のように本章においては全体加熱法を用いて、粉末混合比を変化させてそれらが気孔率、気孔性状や微細組織に及ぼす影響を調査した。

5.2 実験方法

5.2.1 Al 混合比の影響

Al のポーラス化を検討するため、Al、TiH₂、Ti、B₄C の四種類の粉末を用いて、全体加熱法を用いて実験を行った。粉末混合比は、Ti と B₄C のモル比 (Ti の物質質量 : B₄C の物質質量) を 3 : 1 と固定しておいて、Al と B₄C のモル比を 10 : 1 から 17 : 1 まで **Table 5-1** に示す比で変化させた。TiH₂ の添加量は常に全体の 1 wt% と固定した。これらの粉末を乳鉢で十分に混合した後、このプレスを用い直径 10mm の円柱状圧粉体を作製した。その時の圧粉圧力は 200Mpa とした。その後、高周波誘導路中に **Fig.5-1** のように黒鉛のつぼを設置、その中に試料をおいて実験を行った。いくつかの組成において、燃焼合成中に B 型熱電対を用いて温度測定を行った。作製した試料の断面を観察するために、リファインカッターにより切断した。切断した断面をスキャナー(解像度 600dpi)で取り込み、画像解析ソフト((株)フォトン製 Image Ruler 2000AP)を用いて、白黒の二値画像化しその画像から各セルの周囲長と面積を測定した。

5.2.2 TiH₂ 添加量による影響

Al、TiH₂、Ti、B₄C の四種類の粉末を混合し、全体加熱法を用いて実験を行った。ここでは、Al、Ti、B₄C のモル比を 10:3:1 と固定しておいて、TiC の量を全体の 1 wt% から 10 wt% まで **Table 5-2** に示す比で変化させた。

5.3 実験結果

5.3.1 Al 混合比の影響

測定した最高到達温度と計算によって求めた断熱燃焼温度を **Table 5-3** に示す。すべての系において、断熱燃焼温度よりも低い値を示しているが、Al の混合比が増加するにつれて、最高到達温度が低下する傾向にある。すべての系において Al₃Ti の融点である 1350°C 以上まで温度が上昇しており、Ti と B₄C の燃焼合成反応が起こったことがわかる。ここで、B₄C を 1 としたときの Al のモル比を X と書くことにする。**Fig.5-2** に反応した試料の断面写真を示す。X が増加するにつれて、一つ一つの気孔が大きくなっていることが見て取れる。この断面写真から円形度や相当円直径、気孔率を画像解析した結果を **Fig.5-3,4,5** に示す。ここから、X が増加すると相当円直径が増加する傾向があることが分かる。また、円形度はあまり変化が見られず、気孔率は X=13 までは上昇するが、それ以上 Al 混合比を増加させると逆に低下することが分かった。また、断面の相当円直径(縦軸)と円形度(横軸)の関係を示したものを **Fig.5-6** に示す。グラフ中において青い点が各気孔の相当円直径と円形度を示しており、ピンクの点は全体の平均値をあらわしている。X が変化しても、円形度のばらつきにはあまり変化は見られない。しかし、相当円直径に関しては、X=3 においては大部分が直径 1mm 以下の小さな気孔であるが、X が大きくなるにつれて、そのような小さな気孔が生成すると同時に大きな気孔が生成して、同一試料内に大きさの不均一な気孔が生成するようになった。また、作製した試料を SEM で観察したところ、微細組織は **Fig.5-7,5-8** のようになっていた。SEM 写真より、X の値が大きくなるにつれて、TiC と TiB₂ の生成量が減少して、Al₃Ti が多く観察されることが分かる。

5.3.2 TiH₂ 添加量による影響

測定した最高到達温度を **Table 5-4** に示す。TiH₂ の添加量が増加するにつれて、最高到達温度の低下が見られる。これは、反応熱の一部が TiH₂ の分解に使われたため、TiH₂ を多く添加したもののほど温度が上がりにくかったと考えられる。しかし、すべての系において Al₃Ti の融点である 1350°C 以上まで温度が上昇しており、Ti と B₄C の燃焼合成反応が起こったことがわかる。ここで、TiH₂ の添加量を Y wt% と書くことにする。**Fig.5-9** に作製した試料の断面写真を示す。これより、Y が増加するにつれて、大きな気孔が存在するようになったが、ある程度まで成長するとあまり変化が見られなくなった。また、この断面写真から円形度や相当円直径、気孔率を画像解析した結果を **Fig.5-10,11,12** に示す。画像解析の結果からも、TiH₂ 量が増加すると、円形度がわずかに低下していることが分かる。そのほかにも相

当円直径が増加し、気孔率が上昇することが分かった。また、断面の相当円直径(縦軸)と円形度(横軸)の関係を示したものを Fig.5-13 に示す。グラフ中において青い点が各気孔の相当円直径と円形度を示しており、ピンクの点は全体の平均値をあらわしている。Y が変化しても、円形度のばらつきにはあまり変化は見られない。しかし、相当円直径に関しては、Y=1 においては大部分が直径 1mm 以下の小さな気孔であるが、X が大きくなるにつれて、そのような小さな気孔が生成すると同時に大きな気孔が生成して、同一試料内に大きさの不均一な気孔が生成するようになった。次に、Fig.5-14 に反応した試料の SEM 写真を示す。これより、Y の値が大きくなるにつれて、多くの Al₃Ti が観察され、TiC、TiB₂ の生成量が減少していることが分かる。

5.3.3 考察

(1) 組織と組成

作製した試料の微細組織は、既に表示した SEM 写真のようになる。まず、Al 混合比の変化に伴う微細組織の変化に関してであるが、全体加熱で作製した試料に関しては、写真より、X (Al/B₄C) の値が大きくなるにつれて、TiC と TiB₂ の生成量が減少して、Al₃Ti が多く観察されることが分かる。これは Al のモル比が増加するにしたがって、単位体積あたりに存在する Ti と B₄C の量が減少するため当然の結果であると言える。また、X が増加するに従って、単位体積あたりに存在する Ti と B₄C 量が減少するため、最高到達温度が低下していくと考えられる。

次に TiH₂ の添加量の影響についてである。元来、TiH₂ は燃焼合成反応に関与しないためにその添加量によって試料の微細組織は変化しないと考えていた。しかし、TiH₂ の添加量が増加するにしたがって、生成する TiB₂、TiC の量が減少し、残存する Al₃Ti の量が増加した。これは TiH₂ の分解熱が、原因であると考えられる。TiH₂ の分解反応は次の式に示すように二段階で起こり、それぞれの反応に必要なエネルギーは以下の通りである。



その分解熱 (Latent heat of Decomposition) をそれぞれの粉末混合比において、燃焼合成反応によって発生する熱量 (Heat of Combustion) と比較したものを Table 5-5 に示す。これより、TiH₂ の添加量が増加するにしたがって試料温度が低下するために Ti と B₄C の反応が進みにくくなり、生成する TiC と TiB₂ の量が減少すると考えられる。またその結果、Y が大きくなるに従って最高到達温度が低下すると考えられる。

(2) 気孔性状

Al、Ti、B₄C、TiH₂ の混合体より作製した試料の気孔性状について述べる。この系における気孔の生成の機構として考えられるのは

1. TiH₂ の分解によって発生した H₂ ガスが試料中にトラップされた。
2. 反応前の粉末に付着していた水和物が燃焼合成中にガス化して、そのまま試料中にト

ラップされた。

3. 圧粉体に存在している空隙が残る。

といったことが要因として考えられる。ここで、①、②の場合において、発生したガスの一部分は試料中にトラップされるが、その他は試料外に逃げてしまう。そのため試料のポーラス化のためには適度な粘性が必要とされる。粘性が高すぎると材料の流動性が悪いためにガスが発生しても圧粉体中の空隙を通して試料外に抜けていってしまう。また逆に粘性が低すぎると、気孔同士が連結して粗大な気孔が生じたり、試料が発生したガスをトラップしきれずに試料外に逃がしてしまったりする。試料の見かけの粘性は生成物中のセラミックス(TiC、TiB₂)の量に影響されると考えられる。燃焼合成後の試料中には Al、Al₃Ti、TiC、TiB₂が存在する。そのうち、TiC と TiB₂の融点はそれぞれ 3065°Cと 2790°Cなので、最高到達温度においても常に固相状態である。そのため、これらの生成量が多いほど試料の見かけの粘性は高くなると言える。ここで液体中に固体と液体が共存する状態において、それぞれの存在量の変化に伴う粘性の変化について考えてみる。これに関しては様々な式が提案されているが、今回は次のような式を適用することとする。 [1][2]

$$\eta = \eta_0 / (1 - V_f / V_{f_{max}})^{2.5}$$

ここで、 η はある温度における見かけの粘性(液相+固相の粘性)、 η_0 はある温度における液体の粘性で単位は Pa で表される。 V_f は固体の体積配合率、 $V_{f_{max}}$ は固体分子の最大充填率 (maximum packing condition) である。固体の体積配合率による η / η_0 の変化は Fig.5-15 のようになる。固相が増加するにしたがって、試料の粘性が急激に上昇していることが見て取れる。ここで本研究における、Ti と B₄C の反応がすべて完了して、固体は TiC と TiB₂、液体は Al のみとなったと仮定した。Al 混合比の変化に伴う試料の粘性の変化について考えたとき、Fig.5-16 のようなグラフが得られた。これより、Al 混合比が増加するにつれて、試料の見かけの粘性が大きく低下することがわかる。まず Al 混合比の変化が気孔形状に及ぼす影響について考える。X(Al/B₄C)が増加するに従って気孔の相当円直径は増加する傾向にある。これは X が増加するに従ってセラミックスの生成量は減少して、生成物中の試料の見かけの粘性は低下するために気孔同士が合体して大きな気孔が生成したためであると考えられる。また、X の増加にともなって、気孔率はいったん増加した後はほぼ一定になった。これは X=10 ではみかけの粘性が高すぎたために気孔ができにくかったが、X=13 で粘性が低下するにしたがって、徐々に気孔ができやすくなったことが原因であると考えられる。しかし、粘性が低下しすぎると、今度は発生したガスをトラップしきれなくなり、気孔が試料中に存在できなくなるのではないかと考えられる。次に TiH₂ の添加量 (Ywt%) の変化による影響についてであるが、Y が増えるにつれて、気孔の相当円直径は増加している。これは、単純にガスの発生源である TiH₂ 量が増加したと同時に、Y が増加するに従って Ti と B₄C の反応が進みにくくなって、セラミックスの生成量が減少したために見かけの粘性が減少したことにより、気孔同士の合体が起こったことが原因の一つであると考えられる。また、Y が増加するにつれて、気孔率の上昇も見られる。これはガスの発

生源である TiH_2 量が増加したためであると考えられる。

5.4 まとめ

本章では Al、Ti、 B_4C 粉末に TiH_2 粉末を添加して全体加熱法によって Al のポーラス化を検討した。これらの粉末混合比を様々に変化させ、それらが試料の気孔性状、微細組織に及ぼす影響について調査した結果を報告する。

- Al 混合比が増加すると、 $X=13$ までは気孔率が上昇するが、 X がそれ以上になると気孔率は低下する。また、 X が増加するに従って気孔の相当円直径は増加する傾向にあった。これは、Al 混合比の増加に伴う試料の見かけの粘性の低下によるものだと考えられる。また X が増加するにつれて、生成する気孔の大きさが不均一になった。
- TiH_2 の添加量が増加すると、気孔率が上昇し、相当円直径も増加した。これは TiH_2 の添加量増加に伴うガスの発生量の増加と試料の見かけの粘性が低下するためであると考えられる。また Y が増加するにつれて、生成する気孔の大きさが不均一になった。

参考文献

1. Yoshimi.Watanabe, Noboru.YAMANAKA, Yasuyoshi,FUKUI Composites Part A29A (1998) 595-601
2. Hiroshi.Okada, Yasuyoshi.Fukui, Ryoishi.Sako, Noriyoshi.Kumazawa Composites Part A 34 (2003) 371-382

Table 5-1 Mixing ratio of Al,Ti, B₄C system

Al / B ₄ C	Ti / B ₄ C
10	3
11	3
12	3
13	3
15	3
17	3

Table 5-2 Mixing ratio of Al,Ti, B₄C system

Al / B ₄ C	Ti / B ₄ C	TiH ₂ weight percent
10	3	1
10	3	2
10	3	5
10	3	10

Table 5-3 Combustion Temperature (experimentally measured) and Adiabatic temperature (theoretical calculation) of specimens with different Al molar ratio

Al / B ₄ C	Combustion Temperature (°C)	Adiabatic Temperature (°C)
10	Above 1700	1864
13	1530	1630
15	1460	1505
17	1375	1420

Table 5-4 Combustion Temperature of specimens made by Over-all Heating with different TiH₂ weight percent

TiH ₂ weight percent	Combustion Temperature (°C)
1	Above 1700
5	Above 1700
10	1558

Table 5-5 Latent heat of reaction and Decomposition with different TiH₂ weight percent

TiH ₂ weight percent	Heat of Combustion (kJ/m ³)	Latent heat of Decomposition (kJ/m ³)
1	5749 × 10 ³	-136 × 10 ³
2	5749 × 10 ³	-277 × 10 ³
5	5749 × 10 ³	-715 × 10 ³
10	5749 × 10 ³	-1510 × 10 ³

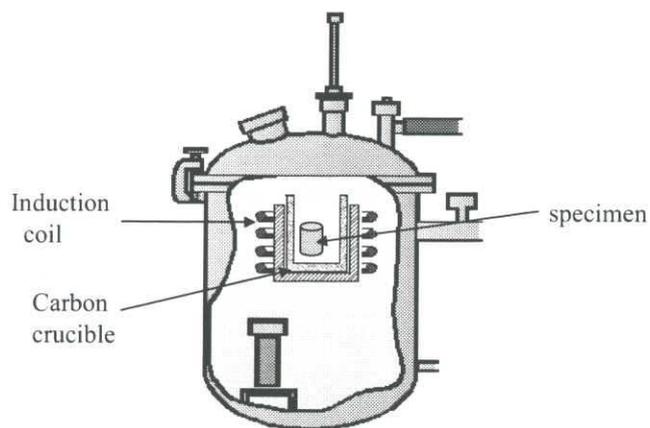


Fig.5-1 Illustration of the induction furnace

Al / B ₄ C	10	11	12	13	15	17
Cross Section						
10mm						

Fig.5-2 Cross section of specimens made by Over-all Heating with different Al molar ratio

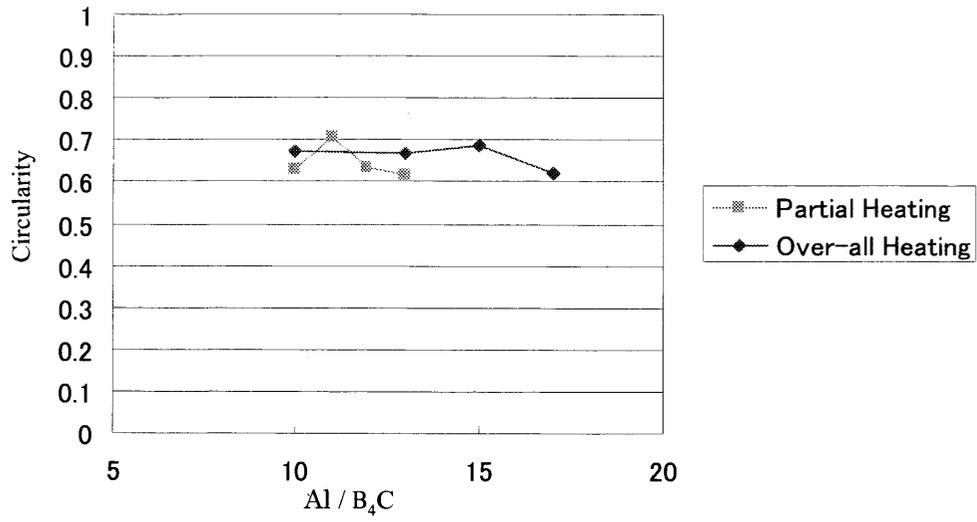


Fig.5-3 Circularity of specimens with different Al molar ratio

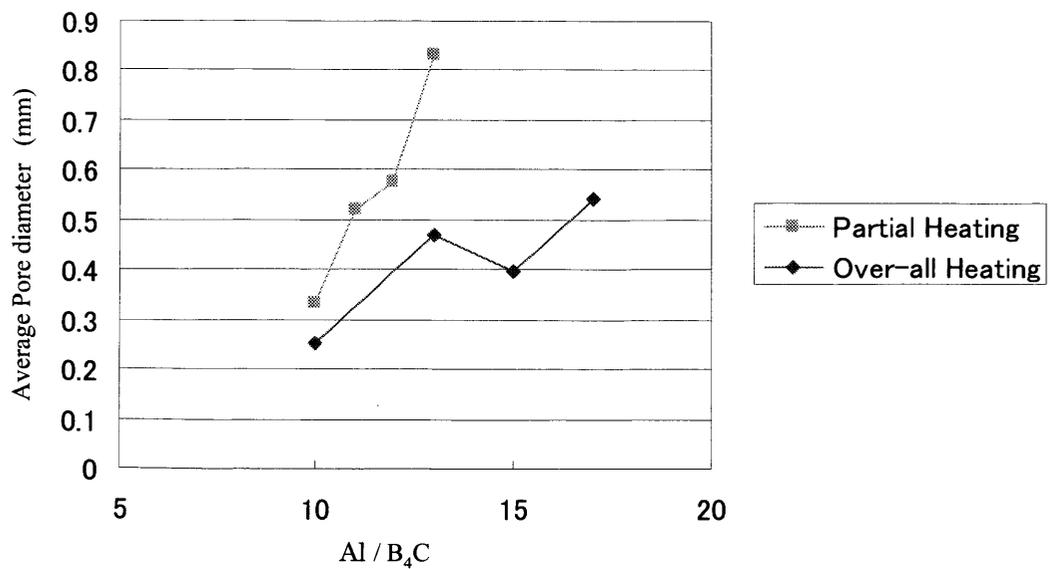


Fig.5-4 Average Pore Diameter of porous specimens with different Al molar ratio

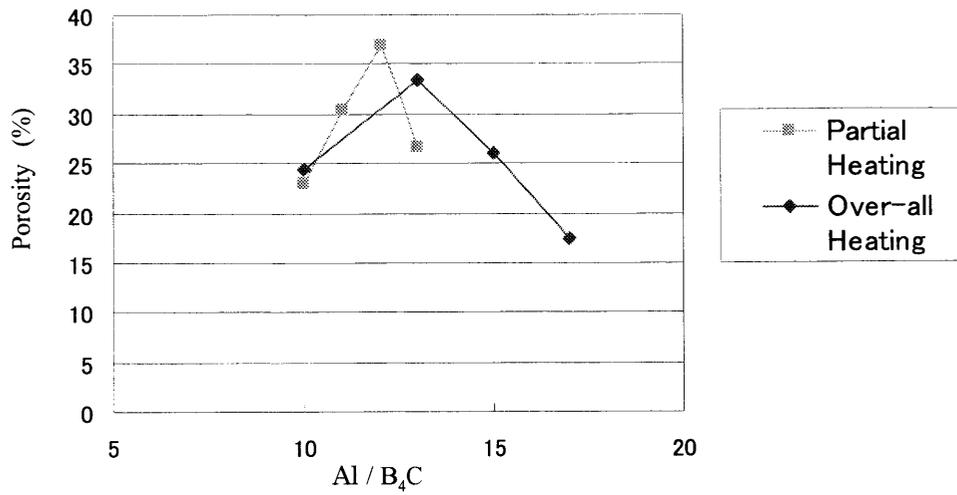


Fig.5-5 Porosity of specimens with different Al molar ratio

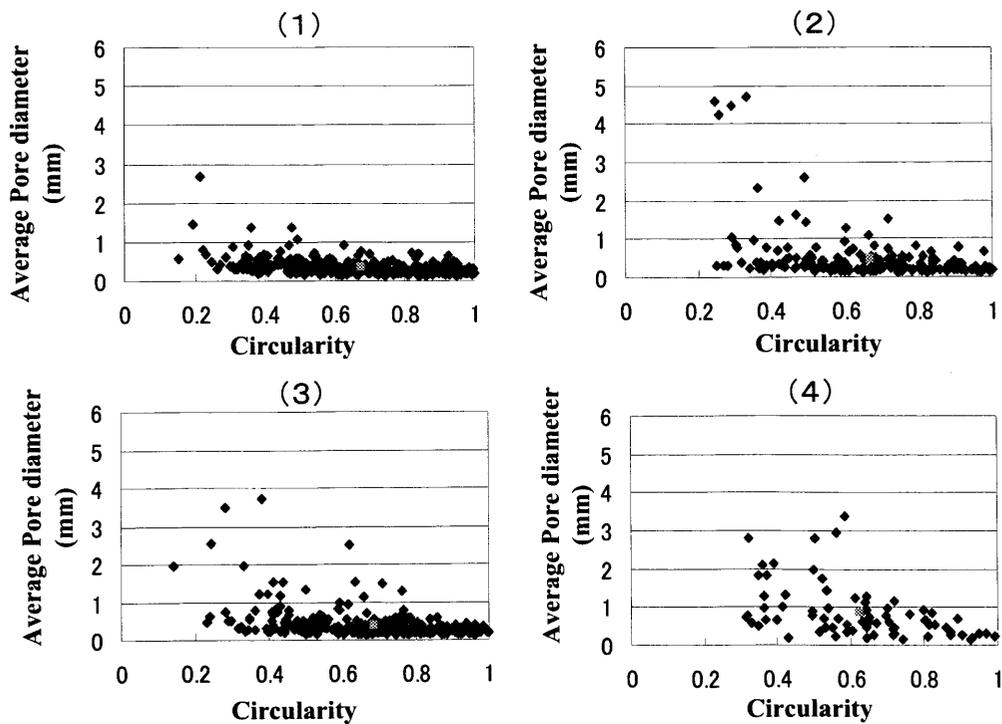


Fig.5-6 Pore morphology of specimens made by Over-all Heating with different Al molar ratio (1) X=10 (2) X=13 (3) X=15 (4) X=17

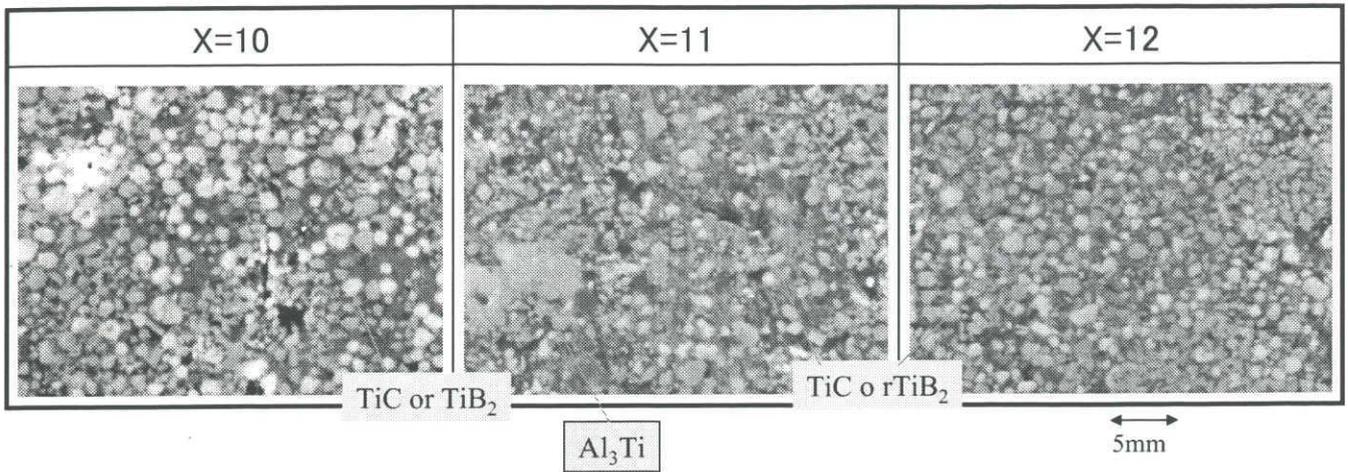


Fig.5-7 Microscopic view of specimens made by Over-all Heating with different Al molar ratio (X=Al / B₄C)

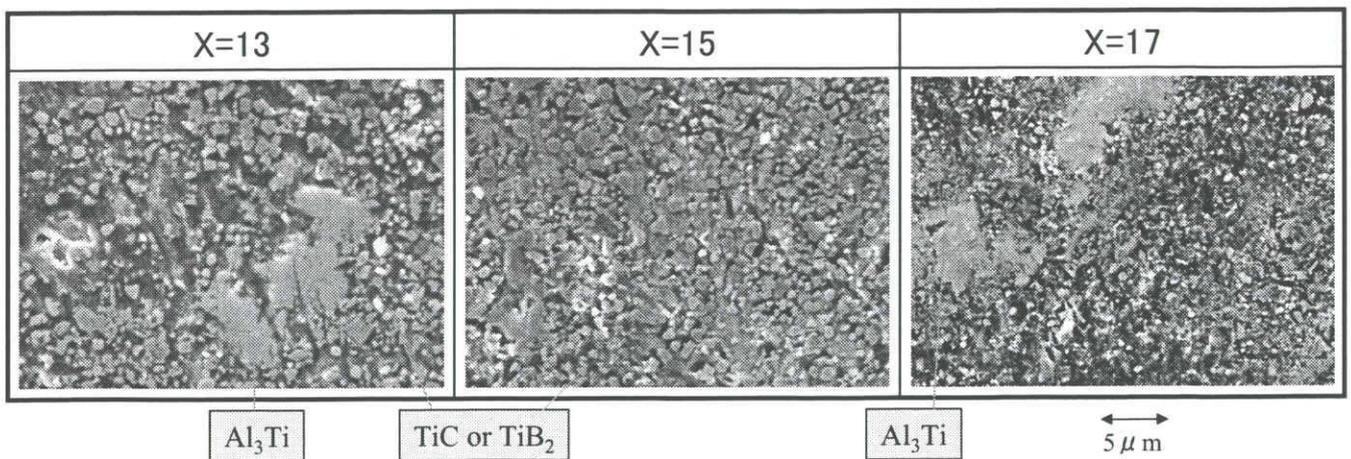


Fig.5-8 Microscopic view of specimens made by Over-all Heating with different Al molar ratio (X=Al / B₄C)

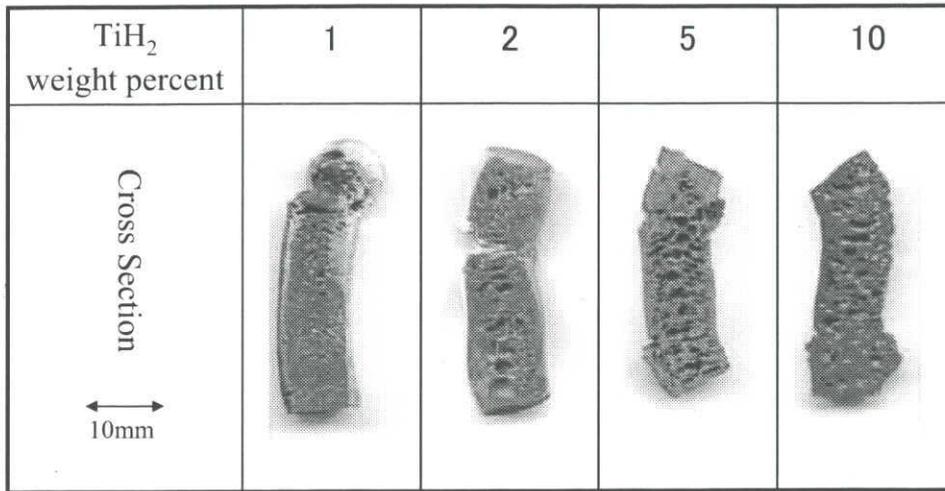


Fig.5-9 Cross section of specimens made by Over-All Heating with different TiH₂ weight percent

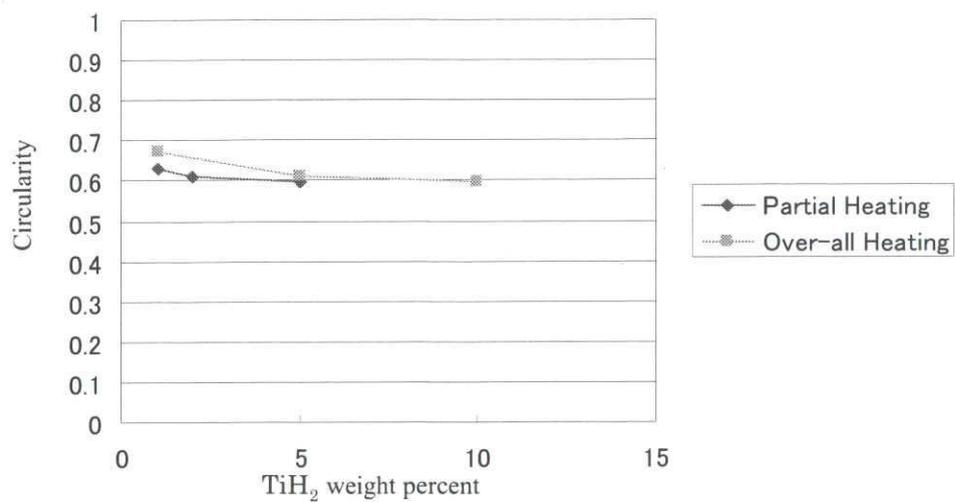


Fig.5-10 Circularity of porous specimens with different TiH₂ weight percent

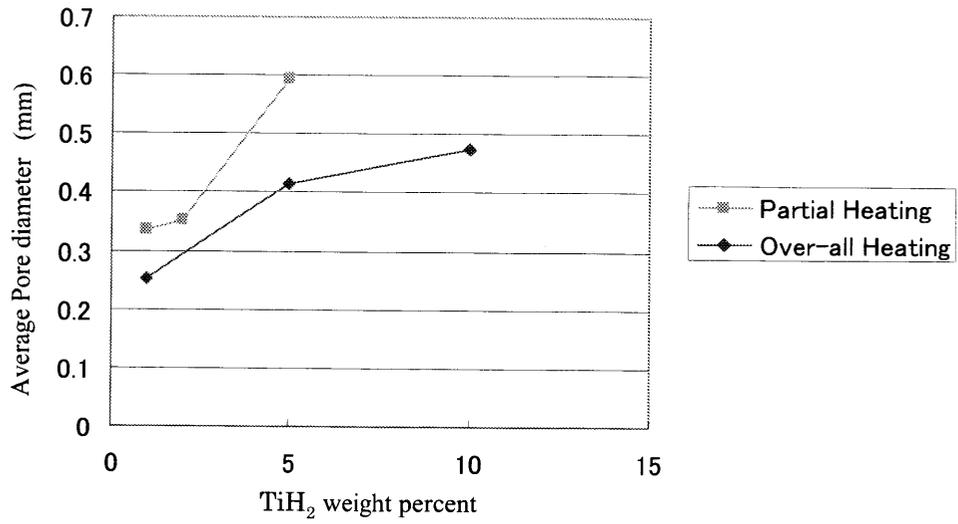


Fig.5-11 Average pore diameter of specimens with different TiH₂ weight percent

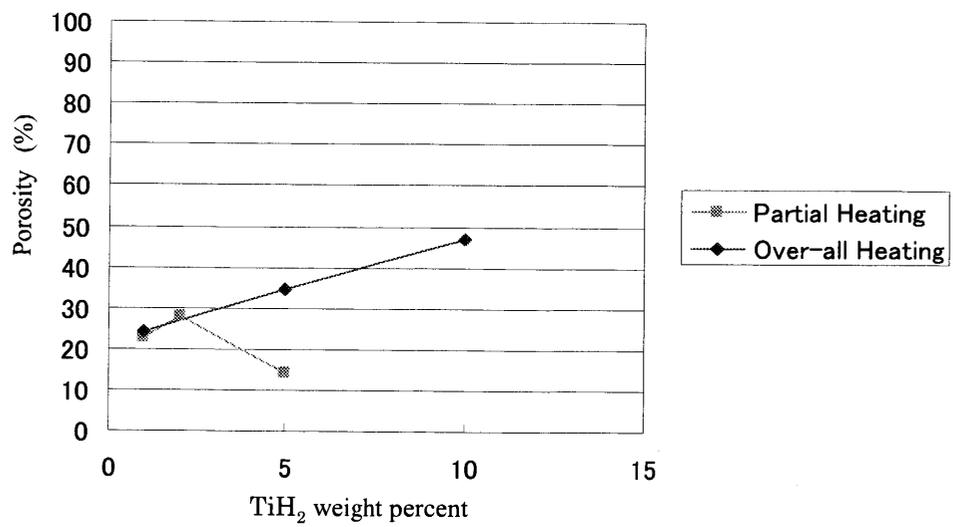


Fig.5-12 Porosity of specimens with different TiH₂ weight percent

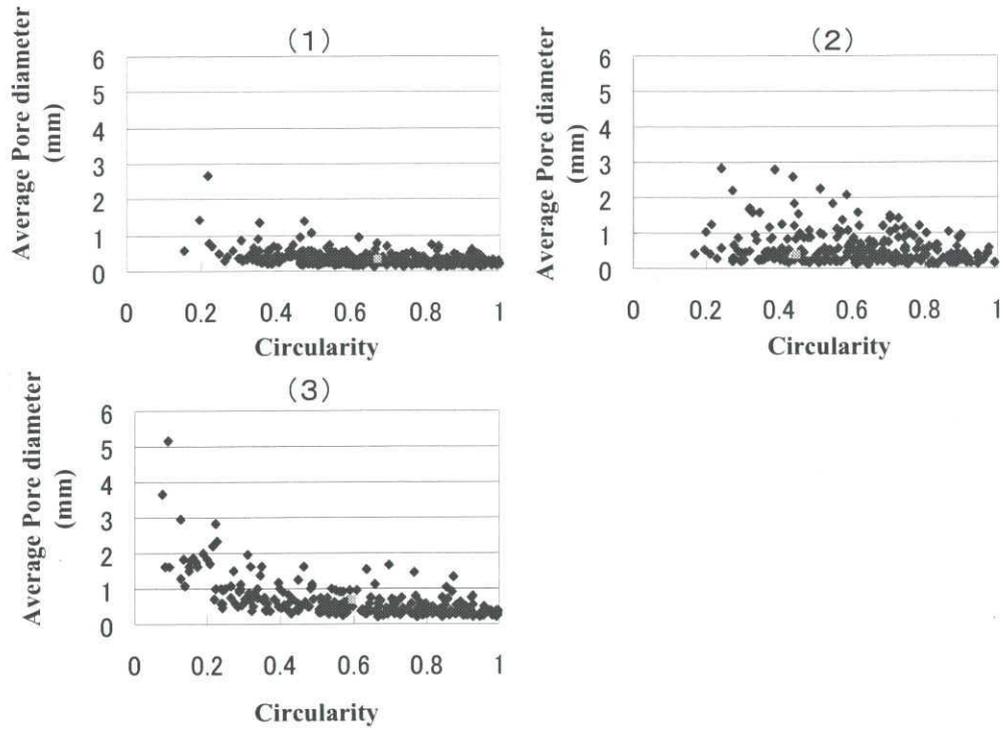


Fig.5-13 Pore morphology of specimens made by Over-All Heating with different TiH_2 weight percent (1) $Y=1$ (2) $Y=2$ (3) $Y=5$

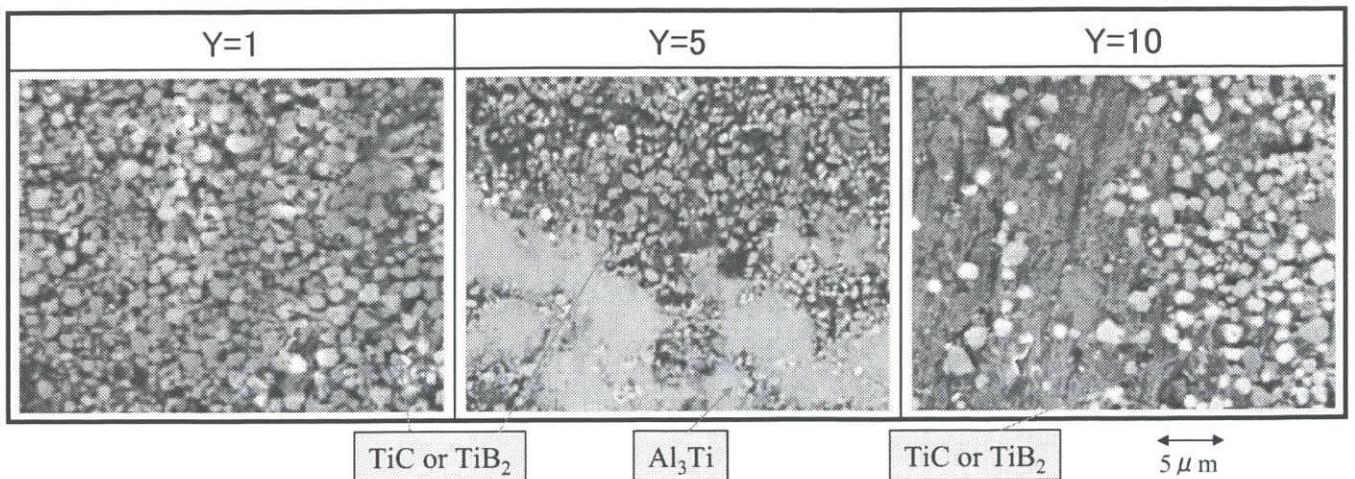


Fig.5-14 Microscopic view of specimens made by Over-All Heating $Y= TiH_2$ weight percent

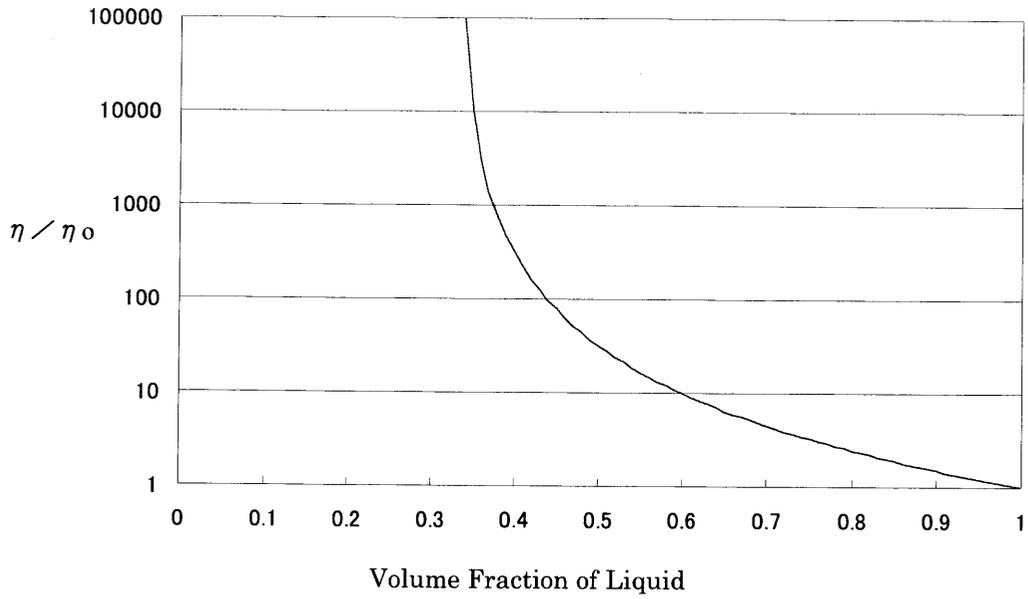


Fig 5-15 η / η_0 with different Volume Fraction of liquid

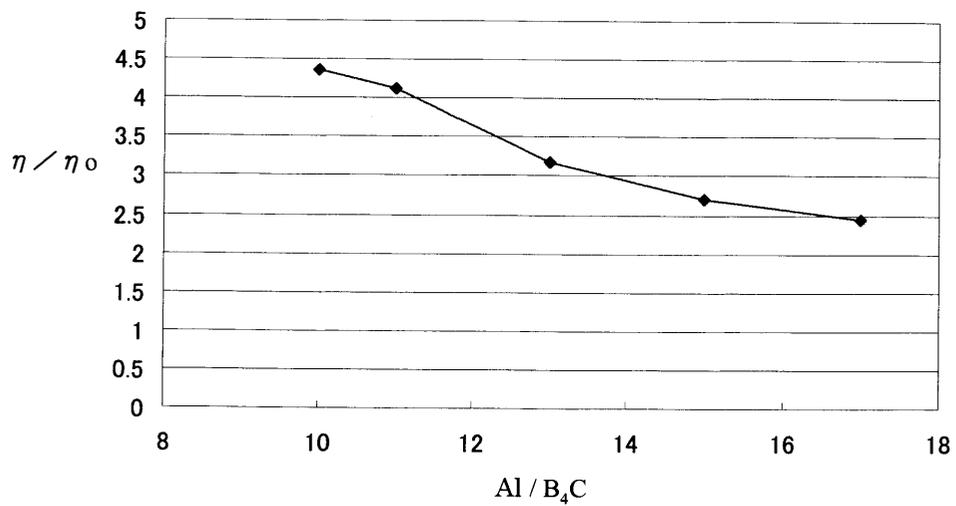


Fig 5-16 η / η_0 with different Al / B₄C

第6章 結 論

燃焼合成反応による金属／無機化合物複合ポーラス材料の工業的実用化を目指して、燃焼合成発泡ポーラス材料の気孔性状の制御のためのプロセス条件の最適化、部分加熱による自己伝播反応のためのプロセス条件の最適化、さらに中空フレーム構造部材に燃焼合成ポーラス材料を充填したポーラス複合構造部材を製造する技術について検討した。具体的には大きく4項目について検討を実施し、以下のような成果が得られた。

Al と Ni の混合粉末に Ti と B₄C 粉末を発熱助剤として添加し、固化成形したプリフォームの全体加熱により、Al-Ni 系フォームを燃焼合成するプロセスにおいて、Al 粉末と Ni 粉末の粉末混合比 (Al/Ni)、発熱助剤粉末の添加量、プリカーサ成形法、加熱雰囲気、加熱速度が気孔性状に及ぼす影響について調査し、以下の結果を得た。

- 粉末混合比(Al/Ni モル比)が 3 から 4.5 の範囲では気孔率が高くなり、気孔性状も比較的に均一になる。
- 発熱助剤として (Ti+B₄C) を 10 vol%まで添加することによって気孔数が増え、気孔サイズが大きくなり、気孔形状も円形に近づくことが分かった。また、発熱助剤の役割を十分に果たせるために少なくとも 2 vol%以上の添加量は必要であることがわかった。
- プリカーサの成形圧力が大きくなると気孔率・気孔サイズが大きくなる。成形温度が高くなると、気孔率が向上し、気孔サイズが増加する傾向が見られた。
- アルゴン中、大気中で加熱実験を行った結果、気孔率にはほとんど影響がないことがわかった。アルゴン中で加熱発泡させた試料の方が、大気中で加熱発泡した試料よりも気孔径が大きくなった。押し出しプリカーサでは大気中でも良好な発泡が得られた。
- 加熱速度を 180°C/min, 20°C/min で加熱発泡させた結果、加熱速度を遅くすることによって、固液共存領域の温度、Al が凝固するまでの温度が長くなり、気孔が成長しやすくなり、気孔径の大きいフォームが作製された。

部分加熱による Al-Ni 系長尺金属間化合物フォームの作製を試み、発熱助剤量、予熱温度、加熱位置、移動加熱による影響を調査し、以下の結果を得た。

- 発熱助剤量を 0~15vol まで変化させて端部加熱による発泡挙動を検討した結果、発熱助剤を増やすことによる効果は得られなかった。
- 予熱温度を 200~500°Cで行い、端部加熱を行った結果、予熱温度を上げることにより試料中央部の燃焼到達温度が上昇し、中央部の気孔率が上がる。その気孔率は約 40~60%の小さい気孔で構成されたフォームとなった。
- 予熱温度を 500°Cまで高くすることにより、反応開始前に固相拡散による Al-Ni 相が生成してしまい、反応を妨げ、気孔率は極端に低下した。

- 長尺(150mm)プリカーサを中央部で加熱することにより、熱が全体に伝熱しやすく、全体的に良好な発泡が得られた。
- 加熱部を移動させることにより、全体を高い温度まで上昇させることができ、気孔率が上昇した。

Al-Ni 系フォームの中空型内発泡に及ぼすプリカーサ設置方法の影響を調査し、以下に示す結果を得た。

- 円柱プリカーサの圧粉軸縦置き、横置きの設置方法の違いは気孔率に影響を及ぼさない。また、パイプの有無、パイプ種類も気孔率には影響を及ぼさず、気孔率 80%以上の Al_3Ni インターメタリックフォームを作製することができる。
- 縦置きよりも、横置きのほうが大きい気孔サイズのを多く有する傾向がある。
- 縦置きの場合プリカーサ設置場所に気孔が潰されたような緻密な部分ができやすい。更なる長尺化を考えると横置きのほうが緻密な部分はできにくいと考えられる。
- パイプの拘束がある場合、パイプ周辺の気孔は長細い気孔になり、パイプ中央部分の気孔は自由発泡の時のような気孔となる。また、パイプの径が小さくなり、拘束が大きくなることによって相当円直径が小さくなり、より細長い気孔が多くなる。

Al、Ti、 B_4C 粉末に TiH_2 粉末を添加して全体加熱法によってアルミニウムのポーラス化を検討し、以下に示す結果を得た。

- B_4C に対する Al のモル比 (X) が増加すると、X=13 までは気孔率が上昇するが、X がそれ以上になると気孔率は低下する。
- X が増加するに従って気孔の相当円直径は増加する傾向にあった。これは、Al 混合比の増加に伴う試料の見かけの粘性の低下によるものと考えられる。また X が増加するにつれて、生成する気孔の大きさが不均一になった。
- TiH_2 の添加量が増加すると、気孔率が上昇し、相当円直径も増加した。また添加量が増加するにつれて、生成する気孔の大きさが不均一になった。

以上の検討結果から、燃焼合成反応を利用するポーラス材料の製造における気孔性状の制御について、基礎的な知見を得ることができた。また、部分加熱発泡による長尺ポーラス材料の製造法の可能性を確認することができ、特に合成反応前のプリカーサの予熱条件の最適化が自己伝播発泡に極めて有効であることが見出された。また、中空部材内での燃焼合成発泡の可能性と気孔性状への影響も確認することができ、今後、自己伝播発泡との組合せによって、ポーラス複合構造体をより簡便に製造する可能性が確認できた。今回の研究では、燃焼合成発泡したポーラス材料の諸特性を検討することはできなかったが、部分加熱による自己伝播発泡を利用したポーラス複合構造部材の作製の可能性が見出されたことによって、本プロセスの工業利用の可能性が大きく前進した。