

平成 22 年 5 月 21 日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560740

研究課題名 (和文) 微視的反応浸透による金属間化合物厚膜の整列多孔質組織の形成機構

研究課題名 (英文) Formation mechanism of aligned microporous structures in the intermetallic thick films produced by microscopic reactive infiltration

研究代表者

大参 達也 (OHMI TATSUYA)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90169061

研究成果の概要 (和文) : Ni と Al を用いた粉末冶金的なマイクロチャンネル形成プロセスによって作製されたマイクロチャンネルの内壁には、しばしば特異な整列多孔質組織を持った金属間化合物厚膜が形成する。本研究は、粉末成形体の初期気孔率が特定の範囲にある場合にこの組織が形成する事を見出した。また、この組織が二つの異なる機構、すなわちアルミニウム融液への金属間化合物の擬等温的な凝固とニッケル粉末領域へのアルミニウムの反応拡散によって形成することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文) : An intermetallic thick film with a peculiar aligned microporous structure often forms on the inner wall of the microchannel produced by a powder-metallurgical microchanneling process using nickel and aluminum. In this study, it was found that such a porous structure formed when the initial porosity of the powder compact was within a specific range. It was also revealed that this structure was produced by two different mechanisms: pseudo-isothermal solidification of intermetallic compounds into the aluminum pool and solid state reactive diffusion of aluminum into the nickel powder region.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：融体・凝固

1. 研究開始当初の背景

様々な環境問題への対応、あるいは新たな資源・エネルギー体系の構築において、触媒

技術は重要な基盤技術となっている。また、触媒技術の開発において、希少金属を代替する新たな触媒材料の探索とともに、触媒を高

効率で機能させる触媒担体の開発が不可欠となっている。

一方、金属系のマイクロリアクターは耐熱性と機械的強度を兼ね備え、とりわけ高い熱伝導率ゆえに、急速な加熱冷却や厳密な温度制御を可能にすることから、触媒反応に適している。したがって、簡便なプロセスによって金属デバイス内にマイクロチャンネルを形成し、さらにその内壁を高い比表面積を有する触媒担体で内張ることができれば、環境技術の進展にもたらす寄与は大きい。

本研究者は、既に、粉末冶金的なマイクロチャンネル形成プロセスにおいて、製品本体を構成する基体金属と空隙形状を与える犠牲コア金属の組み合わせとして Ni と Al を用いた場合に、マイクロチャンネル内壁に形成する NiAl 金属間化合物厚膜が特異な整列多孔質組織を持つ例があることを見出していた。この厚膜は、犠牲コアの形状によって任意の形状に制御することが可能であり、また、金属間化合物 NiAl は耐熱性、耐食性、耐酸化性に優れており、触媒担体材料として適している。しかし、このような特異な整列多孔質組織の形成については、これまで研究例が無く、具体的機構は不明であり、組織制御の指針も存在しなかった。

2. 研究の目的

以下の項目の調査に基づいて、Ni-Al 系金属間化合物厚膜の整列多孔質組織の形成機構を解明し、組織制御指針を確立することを目的とした。

- (1) 整列多孔質組織の形成するプロセス条件の探索。
- (2) Ni 粉末に替えて、間隙の幾何学的形状を制御しやすい Ni 線および内部に空隙を持たない Ni バルクを用いたモデル実験。
- (3) 犠牲コアへの第 3 元素添加の影響の調査。
- (4) 焼結熱処理過程での組織凍結による組織形成過程の追跡。

3. 研究の方法

- (1) Ni 粉末に Al 線 (直径 50~500 μm) を埋め込み、円柱状の粉末成形体を作製した。粉末成形体の気孔率 E を変化させ、整列多孔質組織の形成条件を調査した。
- (2) 基体金属として、Ni 粉末に代えて、Ni 線および Ni バルクを用いたモデル実験を実施した。
- (3) 別途開発した金属粉末製犠牲コアを用いる自由形状マイクロチャンネル形成プロ

セスを用い、金属間化合物厚膜の組織形成に及ぼす第 3 元素の影響を調査した。本プロセスでは、合金粉末や混合粉末を有機バインダと混合して可塑性または流動性を有するコンパウンドとし、これを成形して犠牲コアとする。犠牲コア金属として Al 粉末、Al-Cu 合金粉末、Al-Cu 混合粉末および Al-Si 合金粉末を検討した。

(4) 粉末成形体の焼結熱処理過程において、所定の温度で試料をウッドメタル浴に浸漬することにより急冷し、組織を凍結した。得られた試料に対して、光学顕微鏡観察、SEM 観察、および EPMA 組成分析による金属組織学的調査を実施した。

4. 研究成果

(1) 整列多孔質組織の形成に影響を及ぼすプロセス因子として粉末成形体の気孔率に注目し、種々の気孔率を有する粉末成形体試料を用いて実験を行った結果、気孔率 24%~32% の粉末成形体を使用した場合、膜厚方向に長く成長した細孔が整列分布する多孔質組織が形成した (図 1(b)(c) 参照)。一方、粉末成形体の気孔率が低過ぎる場合には、不定形に拡がった反応生成物領域が形成し、多孔

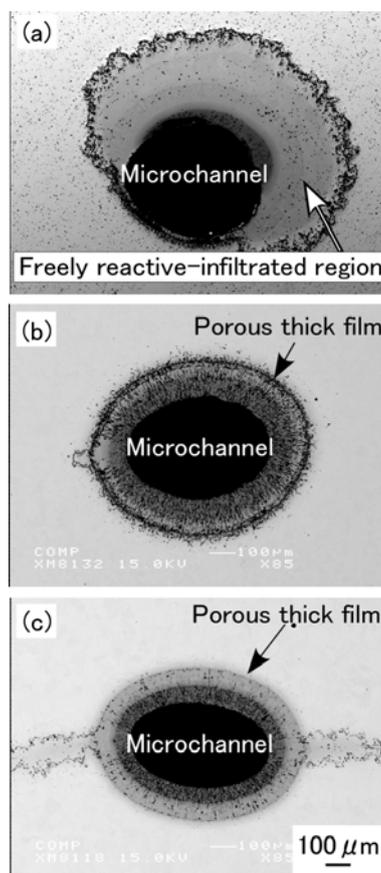


図 1 マイクロチャンネル近傍の組織
気孔率 E : (a)36.0%, (b)29.8%, (c)23.6%

質組織にはならないことが明らかになった(図1(a)参照)。

図2に、厚膜内の細孔の平均体積率に及ぼす粉末成形体の気孔率の影響を示す。細孔体積率は粉末成形体気孔率が30%の時に最大となった(犠牲コア線径200 μm のとき60%、500 μm のとき46%)。

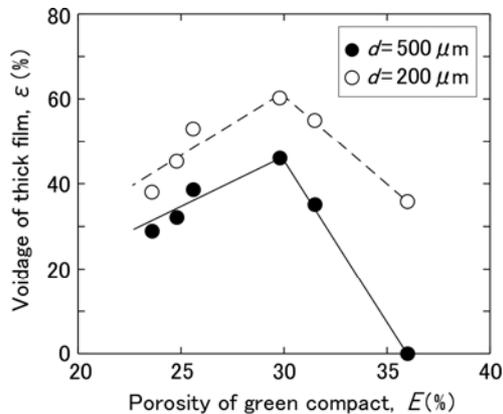


図2 細孔体積率 ϵ に及ぼす粉末成形体気孔率 E の影響

本結果は、触媒担体に適した多孔質金属間化合物厚膜を製造する上で重要な指針を与えるものである。

次に、焼結熱処理工程の途中の各段階で粉末成形体試料をウッドメタル浴に浸漬・急冷して、組織を凍結する実験を行い、マイクロチャンネルと金属間化合物厚膜の形成過程を調査した。

まず、図1(a)の試料と同じ気孔率(36%)を有する粉末成形体を用いた組織凍結実験では、Al融点近傍においてNi粉末粒子を起源とする有核組織が観察された。この組織は典型的な浸透現象の痕跡である。

一方、整列多孔質厚膜が形成する条件では、厚膜は、Alの溶解後、AlとNi粉末領域の界面において比較的速やかに形成したが、Al融液自体は長時間に渡ってその場に留まっており、反応浸透によるマイクロチャンネルの形成には時間を要した。この結果は、Ni-Al系においては厚膜を介して行われる物質輸送が支配的であり、毛管現象によってAl融液がNi粉末間を浸透する典型的な浸透機構がマイクロチャンネル形成をもたらしているわけではないことを示している。

(2) 金属間化合物厚膜の多孔質化に及ぼすNi粉末中の空隙の影響を明らかにする目的で、Ni粉末に替えて空隙の幾何学的形状を制御しやすいNi細線で犠牲コアAl線を包囲したモデル試料を用いて焼結実験を実施した結果、細孔を含まない均一な厚さの厚膜が形成した。加工硬化したNi線は圧縮成形に際

しても変形しにくく、線の間隙形状が保持されたため、反応浸透が容易に行われた結果、緻密な厚膜が形成したものと推察された。この結果は、反応浸透が妨げられることにより整列多孔質組織が形成することを示唆している。一方、Niバルクに穴を開けてAl線を挿入して熱処理をしたモデル実験では、マイクロチャンネルも多孔質厚膜も形成しなかった。

(3) 厚膜の組織に及ぼす第3元素添加の影響を調査するために実施した自由形状マイクロチャンネル形成実験では、犠牲コア金属としてAl粉末を使用した場合、Al細線を犠牲コアとして用いた場合と同様の整列多孔質組織を有する厚膜が形成した。さらに、Al-33mass%CuおよびAl-55mass%Cu合金粉末を用いた場合も組織的には大きな相違はみられなかった。厚膜内の濃度測定の結果、AlおよびCuの傾斜的な濃度分布が確認された。一方、AlおよびCuの混合粉末を用いた場合は、細孔の膜厚方向への伸張が抑制される傾向があり、また、Cu拡散の遅れに起因して多種類のNi-Cu-Al系金属間化合物が観察された。また、Al-12mass%SiおよびAl-16mass%Si合金粉末を用いた場合は、厚膜は粗大な粒子の集合体のような組織を呈し、膜厚方向に長く伸張した細孔は観察されなかった。以上の結果は、犠牲コア金属の拡散過程が厚膜の多孔質組織の形成に大きな影響を及ぼしていることを示唆している。

(4) 整列多孔質組織が形成する標準的なNi粉末成形体の焼結の途中で、①所定温度で急冷する、②所定温度で所定時間温度保持を行い急冷する等の組織凍結実験を実施し、厚膜の形成過程を詳細に追跡した。その結果、以下の結果を得た。

① 比較的低温で形成する Al_3Ni_2 金属間化合物厚膜において既に整列多孔質組織が見られた。

② Ni粉末を基点としたAl融液プール側への金属間化合物の擬等温凝固的な結晶成長と、Ni粉末側への反応拡散によって厚膜が形成する。

③ 擬等温凝固的な結晶成長によりセル状の金属間化合物が形成し、その間隙が細長い細孔となる。

④ Ni粉末側への反応拡散では、Ni粉末間の気孔の連続的な配列が優先的に引き継がれることによって細長い細孔が形成する。

⑤ 焼結時の昇温速度を上げることにより直径50ミクロン程度の細いマイクロチャンネルの形成が可能となる。これは、Al融液中のNi飽和濃度を急速に上昇させることによって、チャンネル閉塞をもたらす擬等温凝固的な結晶成長を抑制する効果による。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Naoya Hayashi, Tatsuya Ohmi, Manabu Iguchi: Structure of Ni-Al intermetallic porous thick films produced by microscopic reactive infiltration, Material Science Forum, Vols.631-632 (2010), pp.345-350. 査読有

② Tatsuya Ohmi, Naoya Hayashi and Manabu Iguchi: Formation of Porous Intermetallic Thick Film by Ni-Al Microscopic reactive Infiltration, Mater. Trans., 49 (2008), pp. 2723-2727. 査読有

[学会発表] (計11件)

① T. Ohmi, N. Hayashi, M. Iguchi: CONTROL OF POROUS STRUCTURE OF NICKEL-ALUMINIDE MICROCHANNEL LINING, 6th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams (MetFoam2009), Bratislava (2009. 9. 2)

② Naoya Hayashi, Tatsuya Ohmi and Manabu Iguchi: Structure Control of Ni-Al Intermetallic Porous Thick Film Produced by Microscopic Reactive Infiltration, The 3rd International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM2008), Tainan, (2008. 12. 10)

③ Naoya Hayashi, Tatsuya Ohmi, Manabu Iguchi: Structure of Ni-Al intermetallic porous thick films produced by microscopic reactive infiltration, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional & Functionally Graded Materials, Sendai, (2008. 9. 22. 24)

④ 林直哉, 大参達也, 井口学: 微視的反応浸透によるNi-Al系多孔質金属間化合物厚膜の形成条件, 日本実験力学学会 2008年度年次講演会, 札幌 (2008. 7. 2)

⑤ 林直哉, 大参達也, 井口学: 微視的反応浸透によるNi-Al系多孔質金属間化合物厚膜の形成, 日本鉄鋼協会第155回春季講演大会, 東京, (2008. 3. 27)

⑥ 大参達也, 松浦清隆, 井口学: 微視的反応浸透によるマイクロチャンネル形成と機能性ライニング, 日本実験力学学会 2007年度年次講演会, 東京 (2007. 8. 8)

⑦ 林直哉, 大参達也, 井口学: Ni-Al系反応浸透による多孔質金属間化合物厚膜の形成条件., 日本金属学会 2007年秋期(第141回)講演大会, 岐阜 (2007. 9. 20)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大参 達也 (OHMI TATSUYA)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 90169061

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: