

金属間化合物の反応熱でバターを溶かす！？

神戸市立工業高等専門学校 機械工学科

永井明里

1 はじめに

アルミニウム(Al)原子とニッケル(Ni)原子が隣接混合された状態に電気スパークなどの微小なエネルギーを与えると、Al-Ni 系金属間化合物を形成すると同時に大きな発熱を生じる(図1)。この発熱反応熱は瞬間的・連続的に連鎖することから自己伝播発熱反応と呼ばれている。我々の研究室では圧延粉碎法を用いた Al/Ni 多層粉末材の研究を行っており、発熱メカニズムの解明と発熱特性(発熱温度・発熱持続時間など)の制御技術や、熱源材料としての利用技術も検討している[1]–[3]。

本稿では、この発熱材料の実用化のひとつの提案として、冷蔵庫から取り出したバターをすぐにトーストに塗ることができる加熱式バターナイフ「Melty Dipper」の開発を目的として、Al/Ni 自己伝播発熱反応の反応熱で食用バターを溶かす実験を行い、熱力学・材料工学を身近な生活で体感する実験を試みた内容について報告する。

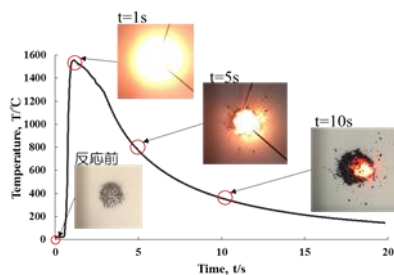


図1 Al/Ni 多層粉末材の自己伝播発熱反応例

2 発熱反応の原理

本章では Al/Ni 自己伝播発熱反応について説明する。上述の通り Al 原子と Ni 原子が隣接した状態にエネルギーを与えることで自己伝播発熱反応が生じる。発熱材料はスパッタリング法で成膜する Al/Ni ナノ多層膜[4, 5]や、圧延粉碎法による Al/Ni 多層粉末材[2, 3]などが提案されている。例えばナノ多層膜の場合、図2に示すように Al 層と Ni 層から成る bilayer (厚さ 20~100nm 程度) を積層した多層膜に対して、数 W 程度の電気スパークによる刺激を外部から与えると AlNi の合金化反応が始まる。この時、Al 層と Ni 層に結晶構造変化が局所的に生じるが、同時に図3のように Al-Al、Ni-Ni 結合から Al-Ni 結合に変化するとともに、この結合エネルギーの差が熱として放出される。この発熱エネルギーは隣接する bilayer の反応を次々と誘起していき、発熱と伝播におけるエネルギー収支が持続する限り、自己伝播反応が起こる。

当研究室では図2で示すナノ多層構造を、スパッタリング法ではなく圧延と粉碎技術を利用して作製する技術を考案した[2]。スパッタリング法は理想的な組成や原子構造を設計する点で優れているが、真空チャンバー内での成膜となるため、試料作製の制約が多い。一方、圧延粉碎法で作製したナノ多層粉末は汎用性に富むことから、多様な熱原材料として利用できる可能性がある。これまでの研究で、Al/Ni 多層粉末膜の反応熱量は作製条件によって 1200~1600J/g 程度であることが確認されている[6, 7]。

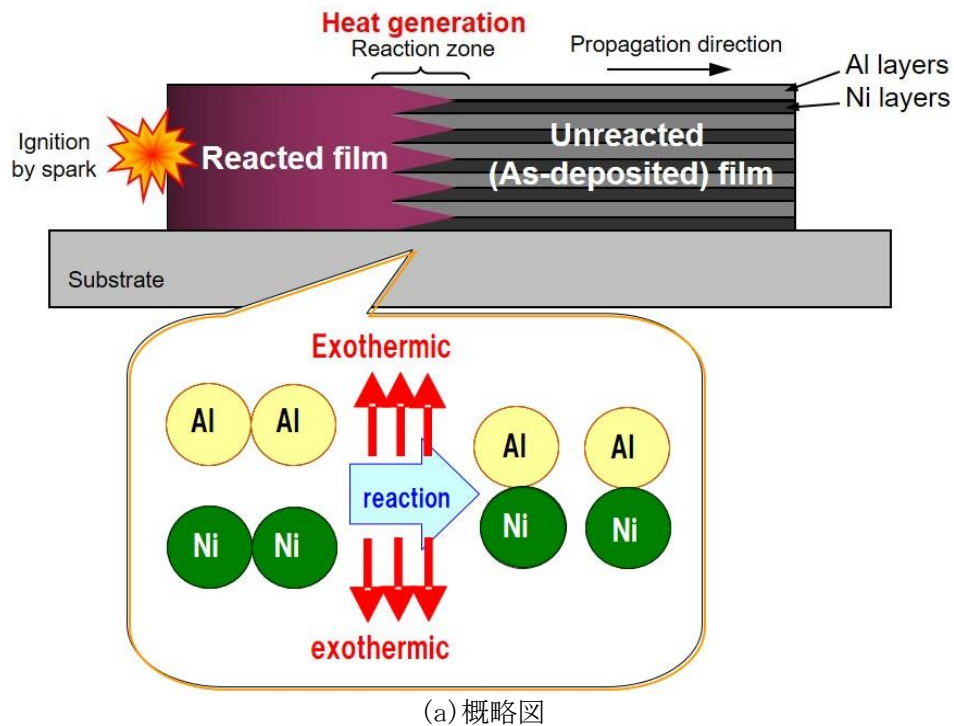


図2 Al/Ni ナノ多層膜の自己伝播発熱反応

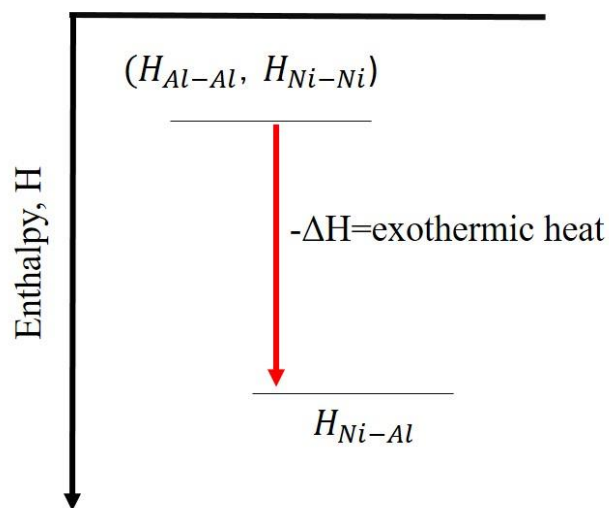


図3 AlNi による生成エンタルピー

3 実験内容

実験は以下の手順で進めた。まず圧延粉碎法により Al/Ni ナノ多層粉末材を作製した。今回は食品に近い環境で使用することから、金属粉末を直接扱うことは良くないと考え、炭素粉末を使って成形体

(ペレット) にすることを検討した。次にペレットを用いて加熱が可能なバターナイフの設計を 3D-CAD(Solid Works)を用いて行った。また、バターの加熱温度について確認するために、ホットプレートを用いたバター加熱実験も行った。以降にこれらの実験検討内容について説明する。

3-1 粉末作製方法

厚み $20\mu\text{m}$ の Ni 箔と厚み $30\mu\text{m}$ の Al 箔を $60\times 60\text{mm}^2$ に切断し、アセトンで洗浄を行った。Ni 箔と Al 箔を 2 枚ずつ交互に挟み込むように折り重ね、小型圧延機で冷間圧延を繰り返し、摺動式粉末機を用いて粒径を $75\sim 250\mu\text{m}$ に粉碎した。本実験では、反応性が高いとされる 40 回圧延の粉末をペレット作成に用いた。

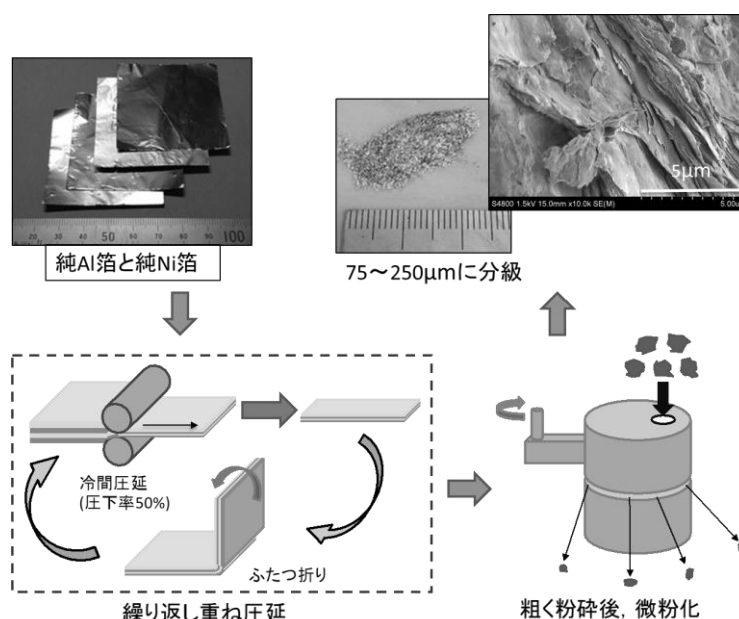


図 4 AlNi 多層粉末作製方法

3-2 ペレット検討方法

Al/Ni 多層粉末材料では反応時の飛散や加熱部への形状保持が難しく、取り扱いが困難である。特に MeltyDipper は食品を扱い、反応時の粉末の飛散は衛生的に問題がある。そのため、以前に行われた実験を参考にペレットの作製条件を検討した。

黒鉛粉末 : 0.05g PCRM(粒子径 $500\mu\text{m}$) : 0.225g

図 5 に圧力変化に伴う黒鉛ペレットの厚みの変化を示す。圧力 $14\sim 20\text{MPa}$ では黒鉛ペレットの厚みが変わらず、加圧が大きいほど割れにくい傾向が認められた。作製する際の圧力と強度を検討した結果、これらの結果より、高圧力ほどペレットの強度が高く、作成しやすくなったことから MeltyDipper に使用するペレットはプレス機の限界荷重である 20MPa の圧力で作製した。

図 6 に積層構造と発熱時の温度特性を示す。全てのペレットは電気スパークによる発熱反応開始から瞬間的に温度上昇し、最高温度は $0.2\text{g}-0.05\text{g}-7\text{Layer}$ が $1081\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.2\text{g}-0.05\text{g}-5\text{Layer}$ が $1118\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0.2\text{g}-0.1\text{g}-5\text{Layer}$ が $1152\text{ }^{\circ}\text{C}$ に達した。 800°C 以上の反応時間は $0.2\text{g}-0.05\text{g}-7\text{Layer}$ が 2.2s , $0.2\text{g}-0.05\text{g}-5\text{Layer}$ が 4.2s , $0.2\text{g}-0.1\text{g}-5\text{Layer}$ が 1.6s であった。これらの結果より、 $0.2\text{g}-0.05\text{g}-7\text{Layer}$ と $0.2\text{g}-0.05\text{g}-5\text{Layer}$ での層数の違いによりペレット内の Al/Ni 多層粉末材と黒鉛粉末の分布が異なるため、ペレットの反応に違いが生じたと考えられる。また、 $0.2\text{g}-0.05\text{g}-5\text{Layer}$

と 0.2g-0.1g-5Layer では炭素の割合が異なることでペレットの反応時間に大きな違いが見られ、炭素量に伴いペレットの反応時間を調整できることが考えられる。 [8]

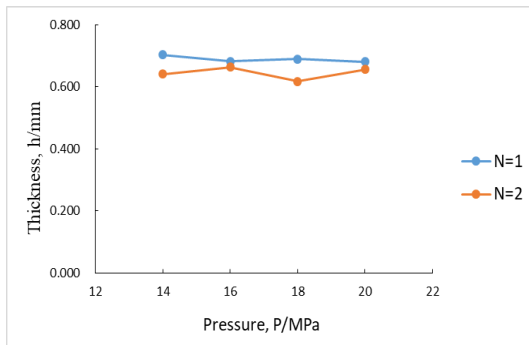


図 5 変化に伴う黒鉛ペレットの厚みの変化

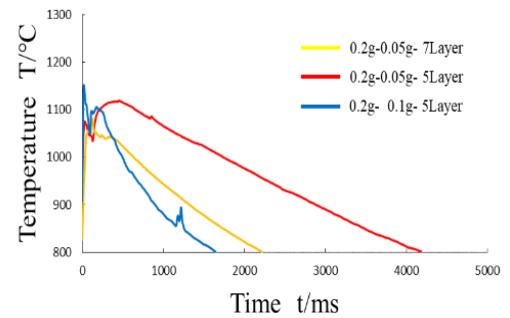


図 6 ペレットの温度曲線

以上の結果を参考にペレット作製し、反応実験を行った。表 1 に黒鉛粉末と Al/Ni 粉末の質量を示す。図 7 中に示す様に、形状保持のため層状になるよう金型に静かに充填する。反応誘起用の AlNi 粉末を 0.025g 乗せ、加圧装置で加圧する。最後に成型したペレットを取り出す。

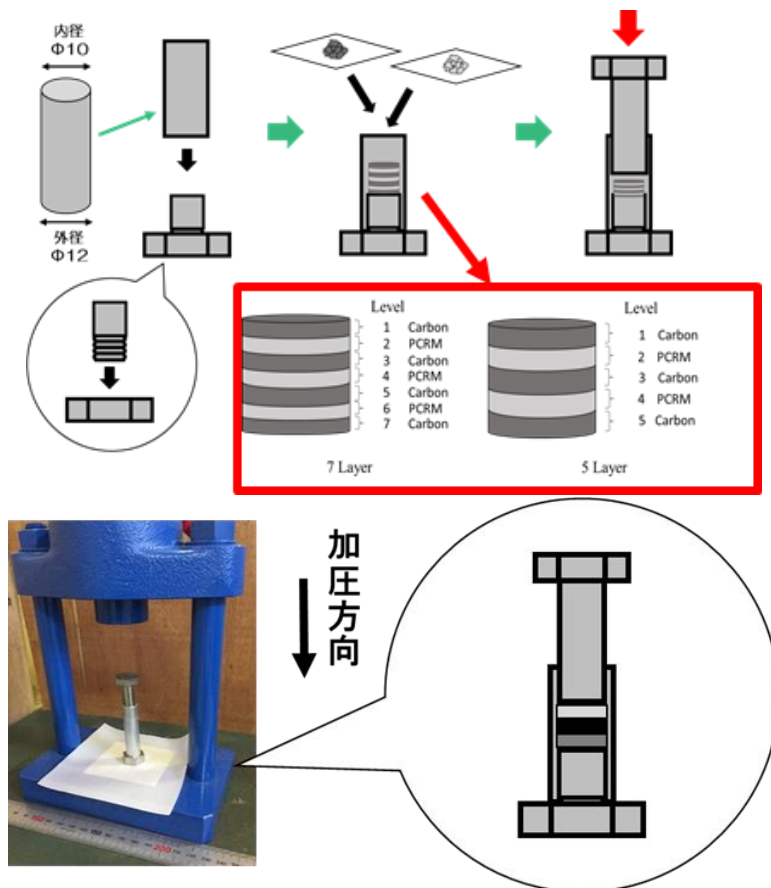


図 7 ペレット作製方法

表 1 ペレットの黒鉛粉末の割合と層数の条件

	PCRM m/g	Carbon m/g	Layer
A	0.2	0.05	7
B	0.2	0.05	5
C	0.2	0.1	5

3-3 装置設計コンセプト

当装置はバターナイフ型に設計しており、当装置のナイフ部分でバターをすくい、タッチセンサーに触れることによって導線に電気が流れ、AlNi 多層材料がナイフ部分の内側から発熱し、すくったバターが溶けるという仕組みを原案としていた。AlNi 多層材料の交換を容易にするため、当時は AlNi 多層材料をセットする部分は上になるよう設計していた。外側の素材は 3D プリンタにて造形することを計画しており、熱に強い ABS 樹脂を使用する予定であった。断熱材の種類は検討中であった。

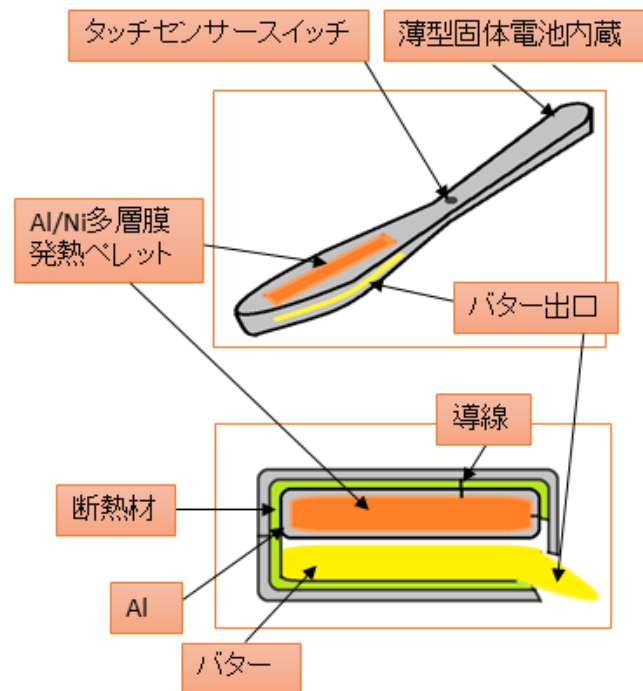


図 8 原案

3-4 バター実験方法

3-4-1 バターの溶融状態確認

本実験は MeltyDipper の作製にあたり、バターの最適溶融状態を理解するために行った実験である。ホットプレート (AS ONE セラミックホットプレート CHP-170DF) を使用して、バターの最適な溶融状態を確認し、その温度を Melty Dipper の設定温度とする。また、バターの初期状態として、雪印北海道バターを使用し、初期温度を 8.5[℃]、質量を 10[g] に設定した。図 9 に使用するバターの寸法を示す。また、図 10 に今回の実験の様子を示す。60℃ に設定した

ホットプレートにてビーカーに入れた水を加熱した。ビーカーの中にバターを入れる容器を入れ、初期温度 8.5℃のバターを投入し、最適溶融状態を確認した。水温と容器内の温度、バターの温度は K 型熱電対で測定した。



図 9 使用するバター

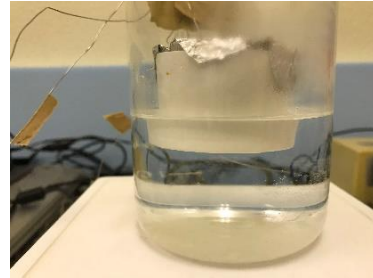


図 10 実験の様子

3-4-2 MeltyDipper ナイフ部分を用いたバターの溶融状態確認

MeltyDipper のナイフ部分のみを使用し、実際の反応でバターが理想の溶融状態に達するのか実験を行った。MeltyDipper のナイフ部分に石膏を詰め、ペレットを固定する。ナイフ部分の上は実際に固定する厚さ 1 mm のアルミ板を乗せ、バター 5g を置いた。安定化電源にて電気スパークを起こし、バターの溶融状態を確認した。



図 11 MeltyDipper ナイフ部分を用いた実験の様子

4 装置概要

図 12 と図 12.5 に完成した装置の概要を示す。

スイッチを押すことによりペレットに電圧が流れ電気スパークを起こし、ペレットが発熱反応を起こす仕組みとなっている。この発熱反応により、あらかじめナイフ部分に乗せているバターが溶ける。電源は単四電池を直列につないでいる。材料は原案では ABS 樹脂を使用するとしていたが、収縮率が高く、3Dプリンタでの造形失敗が多かったため、PLT 樹脂を使用した。本装置は、電源内蔵部分の蓋、電源内蔵部分、ナイフ部分に分かれている。電源内蔵部分には単四電池が直列に 2 つ入る。ナイフ部分のペレットを反応させる部分には断熱材として石膏を詰め、外部に熱を放出させず、熱によって PLT 樹脂が溶融することを防いだ。また、すくったバター部分へ反応熱が行き渡りやすいように、ナイフ部分の上にアルミ板をかぶせ、その上でバターを溶かす設計を行った。

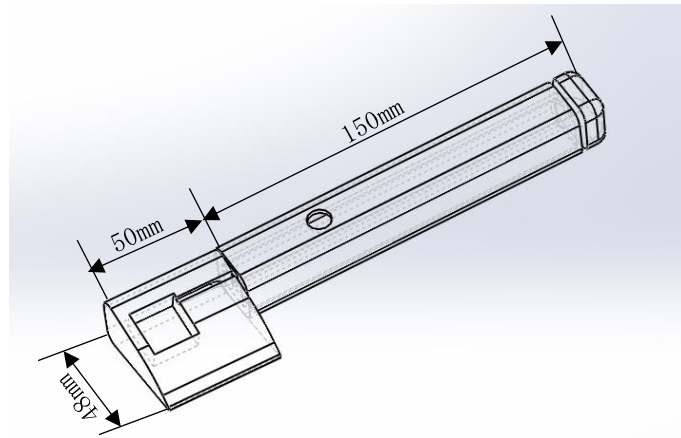


図 12 装置のモデル図

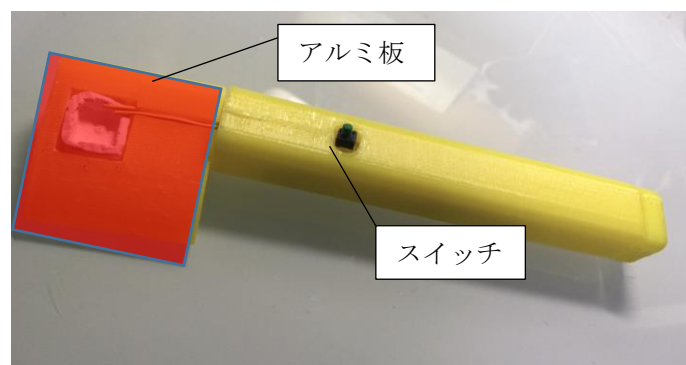


図 12.5 装置の概要

5 実験結果

5-1 ペレット検討

20V-1A の電力を流し、ペレットに電気スパークを与えた。電気スパークの回数は 1～数回で発熱反応が起こることが認められた。また、反応後のペレットに未反応部分を確認した。電気スパークを与え発熱反応が始まってから反応終了までに約 5 秒を要した。また、発熱反応を起こす電気スパークの回数が定まっていないことから、ペレットは個体差があり、再現性が悪いことが確認できた。今回はペレットの上に AlNi=1:1, 40 回圧延, 粒径 $75\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ の粉末材料を 0.045g 乗せ、そこに電気スパークを与えることによって反応性を改善した。

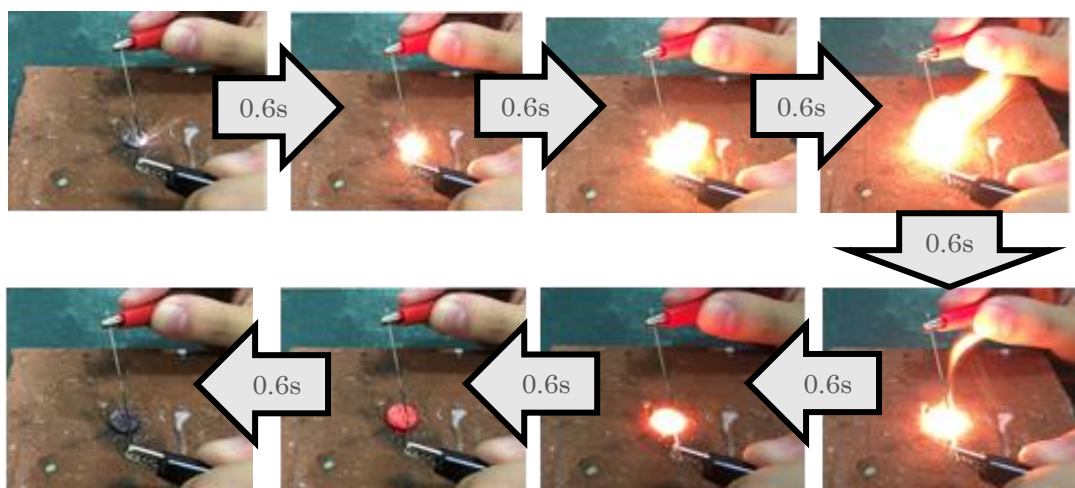


図 13 反応の様子

5-2 バターの溶融実験

5-2-1 バターの溶融状態確認

容器の中が 40°C 、バターが $28\sim 30^{\circ}\text{C}$ の溶融状態は、バターの液体と固体が混ざっており、固体のバターはほどよく柔らかい状態であった。トーストの焼き上がり温度を 40°C と仮定すると、バターの固体が残っている状態がバターを塗る上で 1 番適していると考え、目標とする溶融状態を図 14 にすることを決定した。しかし、バター 10g の溶融状態はトースト 1 枚を塗るのには容積が大きいと判断し、今後の実験では、今回使用した質量の半分である 5g を使用すると設定した。



図 14 バターの最適溶融状態

5-2-2 MeltyDipper ナイフ部分を用いたバターの溶融状態確認

図 15 に実験の様子とバターの溶融状態を示す。ペレットが反応し、ある程度の温度上昇は認められ、バターを溶かすことが出来た。しかし、発熱反応が一瞬のため、ペレットの上の界面のみが加熱され、バター全体に熱が行き渡らずにバターが界面のみ溶けてしまい、固体のまま滑り落ちてしまった。熱がバターにいき渡らなかったことや、アルミ板の厚さ、ペレットの熱量が不足していたことが原因に挙げられる。

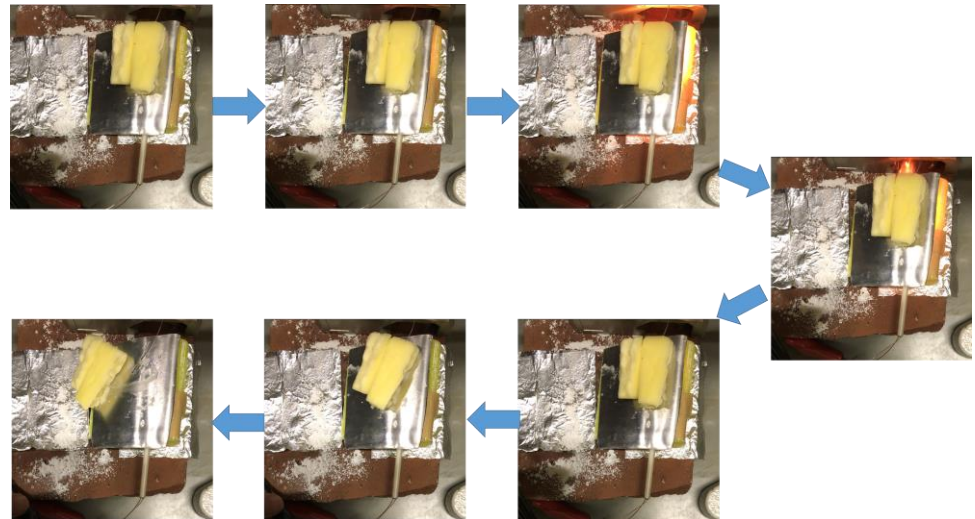


図 15 バターの溶融状態

6 まとめ

今回、AlNi 多層材料の実用化のひとつの提案として、「Melty Dipper」の開発のために、ペレットの作製、反応実験、バター溶融実験、装置の設計、試作を行った。

装置の作製については、なるべく 3D プリンタが造形しやすく、ボタンを押すだけの簡単な操作になるような設計を行い、配線などの干渉をなくし、軽量化に成功した。また、試作品のナイフ部分でのバター溶融実験ではペレットの発熱反応に成功し、バターの溶融が確認できた。しかし、目標としていた溶融状態には至らなかった。ナイフ部分にバターが薄く切れる仕組みを追加し、アルミ板を薄く、ペレットの熱量を上げると、反応熱がバターに伝わりやすくなると考えられる。また、電気スパークを与える銅線は発熱反応により、石膏の焦げが付着するため、研磨及び交換の必要があるが、今の試作品では銅線の交換は難しく、検討が必要である。今後もペレットの発熱量制御と作製方法、MeltyDipper の仕組みをさらに検討する。

参考文献

- 1) 和泉大晟, 亀谷長諒, 山田海斗, 永田將, 三宅修吾, 金築俊介, 生津資大,” Al/Ni 多層粉末材の発熱反応を用いたバルク金属接合技術の開発”, 第 23 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム MATE2017 講演論文集, C-6-85
- 2) Nagamasa Kametani, Taisei Izumi, Shugo Miyake, Shunsuke Kanetsuki, and Takahiro Namazu, Temperature behavior of exothermic reaction of Al/Ni multilayer powder materials based on cold-rolling and pulverizing method, Jpn. J. Appl. Phys., **56**(2017), 06GN07.
- 3) 三宅修吾, 和泉大晟, 亀谷長諒, 永田蔭, 山田海斗, Al/Ni 多層材の反応性と発熱特性に関する研究, 日本実験力学会 2016 年度年次講演会論文集(2016), pp. 159-160.
- 4) 生津資大, 0.1 秒で 1000°C 昇温できる瞬間発熱素材の創製と応用, まてりあ, **12**(2014), pp616-620.
- 5) 藤田寛, 武本英樹, 生津資大, 井上尚三, スパッタリング法による Al/Ni 多層薄膜の作製とその自己伝播発熱反応, 精密工学会春季大会学術講演会論文集(2007), pp. 995-996.
- 6) Kaito Yamada, Sho Nagata, Shugo Miyake and Takahiro Namazu, Development of direct reaction calorimeter for exothermic materials, Abstract of the 11th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM2016), 10.
- 7) Akari NAGAI, Rino YAMAMOTO, Shugo MIYAKE, Characterization of exothermic reaction of cold-rolled Al/Ni multilayer materials by isothermal calorimetry, Abstract of the 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (ISEM2018), 8.
- 8) 若槻 涼太, 和泉 大晟, 三宅 修吾, 発熱ペレットの発熱特性に関する研究, 日本機械学会第 8 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集 (2017), No17-3,