特 集 号

研究論文

Ni-Al 系金属間化合物の反応焼結挙動

井上 雅博*・菅沼 克昭*

Reactive sintering behavior of intermetallic compounds in Ni-Al system

Masahiro INOUE* and Katsuaki SUGANUMA*

The reactive sintering mechanism of Ni-Al powder mixture near NiAl stoichiometric composition was investigated. The reaction process of the powder mixture with Ni-rich composition has been found to consist of three stages; i.e., initial reaction leading to NiAl_3 and Ni_2Al_3 formation (873~973 K), liquid phase reaction induced by heat-releasing from the initial reaction (~973 K) and homogenization (above 973 K). The fully dense NiAl with the Ni-rich composition can be fabricated successfully by hot-pressing at 1573~1673 K. In the case of stoichiometric and Al-rich composition, sintered bodies of full density can be hardly obtained by hot pressing even at 1773 K, as the result of no rapid liquid phase reaction and of marked Kirkendall effect. The formation of eutectic liquid phase by self-heating in the initial stage and subsequent liquid phase reaction are essential for full densification of the Ni-Al compound system.

Keywords: nickel aluminides, reactive sintering, hot pressing, reaction mechanism, densification

(Received June 2, 1994)

1. 緒 言

Ni-Al 二元系に存在する金属間化合物の中で、 Ni_3Al は、Ni 基超合金の強化相として実際に利用されていること、1000 K までの温度域で降伏強さが逆温度依存性を示すこと、B の微量添加により延性が改善されることなどの理由で、はやくから高温構造材料への応用が期待され、今日実用化に近い段階にある¹⁾。また、NiAl は 1900 K 以上の高融点を有し、従来の耐熱材料に比べ比重 ($5.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) でかつ耐酸化性に優れており、特に複合材料のマトリックスとして期待されている²⁾。ところがこれらの金属間化合物は難加工性であり、幅広い応用を実現するためにはニア・ネット・シェイプ製造が可能な、新しいプロセッシングの開発が必要である。最近、このような新規製造プロセスとして反応焼結法^{3)~4)}、燃焼合成法 (SHS)⁵⁾、高圧鑄造法⁶⁾など反応合成を利用する方法が注目されている。これらの方法により良好な製品を再現性よく製造するためには、反応合成機構を十分把握し、適切な反応制御を行う必要があると考えられる。Ni-Al 二元系の反応焼結機構については Nishimura ら³⁾や Bose ら⁴⁾の報告があり、 Ni_3Al の合成では Ni と Al の間で起こる発熱反応の際に一時的液相 (Transient Liquid Phase) が生成し、緻密な焼結体が得られることが知られている。しかし、Al 含有量の多い

NiAl の量論組成付近での反応機構については不明な点が多く、全組成範囲を通じて反応制御について議論することは困難である。そこで本研究では、NiAl の量論組成付近での反応合成機構を解明し、 Ni_3Al から NiAl までの Ni-Al 系金属間化合物の反応合成プロセスにおける問題点を検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 Ni-Al 混合粉末の調整と示差熱分析

出発原料として Ni 粉末 (福田金属箔粉製; 粒径 $44 \mu\text{m}$ 以下, 純度 99.7%) および Al 粉末 (東洋アルミニウム製; 粒径 $63 \mu\text{m}$ 以下, 純度 99.3%) を用いた。これらの粉末をエタノール中で 24 h, 湿式ボールミル混合することにより Al が 43.5~52.5 at% の組成の Ni-Al 混合粉末を調整した。この混合粉末の基本的な反応挙動を調べるために、Ar 気流中、昇温速度 10 K/min の条件で室温から 1100 K の範囲で示差熱分析 (DTA) を行った。

2.2 ホットプレス焼結と評価

調整した混合粉末をグラファイト製のダイスに充填後、昇温速度 50 K/min 、圧力 20 MPa、焼結温度 1373~1773 K、保持時間 30 min の条件で真空ホットプレスし、直径 50 mm × 高さ 5 mm の寸法の焼結体を作製した。また反応焼結挙動を調べるため、一部の試料において昇温途中 (873~1273 K) で焼結を中止し、直ちに炉冷し

* 防衛大学校材料物性工学教室 (横須賀市)。Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy (Yokosuka-shi, Kanagawa).

Fig. 1 DTA curve of Ni-Al powder mixture with stoichiometric composition of NiAl. The arrow indicates initiation of reaction between Ni and Al.

Fig. 2 Phase diagram of Ni-Al binary system⁷⁾.

た。得られた焼結体の密度はトルエンを用いてアルキメデス法により測定し、構成相の同定はX線回折(XRD)により行った。微細組織評価は、光学顕微鏡(OM)、エネルギー分散型X線分析(SEM-EDX)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Ni-Al 混合粉末の反応過程

Ni/Al 間の初期反応過程に関する情報を得るために各組成の混合粉末の DTA 測定を行ったところ、組成によらず同様の挙動を示した。Fig. 1 に、例として 50 at% Al の混合粉末の DTA 曲線を示す。この結果から 850 K 付近で Ni/Al 間の反応と考えられる発熱反応が開始され、Al の融解と同時に初期反応が進行することがわかった。Fig. 2 に示す Ni-Al 二元系の状態図⁷⁾からわかるように、Al 中への Ni の溶解度に比べ、Ni 中への Al の溶解度の方が圧倒的に大きい。したがって、Ni/Al 間の反応は Ni 中への Al の優先的な拡散によって開始されると考えられる。また熱力学的安定性 (Table 1) か

Table 1 Standard formation free energies of intermetallic compounds in Ni-Al binary system

Compounds	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ (873 K)
NiAl	-111.20
Ni ₃ Al	-145.22
Al ₃ Ni	-143.84
Al ₃ Ni ₂	-269.15

Fig. 3 XRD patterns of Ni-47 at% Al specimens hot pressed between 873~1473 K.

ら、反応初期においては Ni_2Al_3 のような Al 過剰組成の金属間化合物が中間反応相として生成することが予想される。実際に、日比野は Al 溶湯中に Ni ワイヤを浸漬するモデル実験で、Al の Ni 中への選択的な拡散によって反応が進行し、反応相として Ni_2Al_3 が生成すると報告している⁸⁾。そこで、ホットプレス焼結中での反応過程を調べた結果を以下で述べる。

Ni 過剰組成のホットプレス過程での反応挙動の一例として、Fig. 3 および Fig. 4 に 47 at% Al の組成の混合粉末の焼結を 873~1473 K の温度で中止させた場合の XRD パターンと組織の OM 写真を示す。873 K 付近の温度域で反応が開始されており (Fig. 4(a)), これは Fig. 1 に示した DTA 曲線で確認された反応開始温度とほぼ一致している。この初期反応で Ni 粒子の周囲に形成された二種類の反応層は、XRD および EDX の結果から Fig. 5 に示すように外側が NiAl_3 、内側が Ni_2Al_3 であることがわかった。DTA 曲線に見られた 850~973 K の発熱反応は、この初期反応に対応していると考えられる。さらに昇温すると 973 K 付近で急激な反応が起こり、微細組織が大きく変化した。すなわち、Fig. 4(b) のように、973 K では主要構成相の NiAl 中に Ni_3

Fig. 4 OM photographs of Ni-47 at%Al specimens hot pressed at (a) 873 K, (b) 973 K, (c) 1273 K, (d) 1473 K.

Fig. 5 Intermediate products in the initial reaction of Ni-47 at%Al powder mixture.

Alが島状に分布する組織になっており、未反応のNiやAlはまったく存在しない。この反応形態は、Nishimuraらが Ni_3Al の加圧反応焼結過程で報告している反応形態と類似している。Nishimuraらは、 Ni_3Al の量論組成のNi-Al粉末成形体を893 Kに加熱すると、 NiAl_3 と Ni_2Al_3 の生成に伴う自己発熱により共融液相が形成される温度まで試料温度が上昇し、生成した液相と未反応のNiの反応でNiAlと Ni_3Al が生成すると報告している³⁾。今回のNi-47 at%Alの場合も850~973 Kで起こる発熱反応により一時的に試料温度が上昇し、同様の反応が起こったものと考えられる。なお、DTA測

Fig. 6 XRD patterns of Ni-50 at%Al specimens hot pressed between 873~1473 K.

定の際には、微量の混合粉末を試料として使用したために初期反応による全発熱量は非常に小さくなり、発熱反応に起因する試料温度の変化もほとんど見られないことから、この反応はDTA測定中には起こり得ないと考えられる。したがって、DTAの結果から得られる情報は初期反応過程に限定される。その後、Fig. 4(c)のように微細組織の均質化が進行し、最終的には均一なNiAl単相となった (Fig. 3 および Fig. 4(d))。以上の結果から、 Ni_3Al からNi過剰組成のNiAlまでの組成域では基本的に同一の合成反応過程をとり、最後の均質化過程で粉末の混合組成に対応する熱力学平衡相に変化すると考えられる。

一方、Ni-50 at%AlおよびAl過剰組成の混合粉末では、異なる反応機構が観察された。Fig. 6とFig. 7に、NiAlの量論組成の場合に観察されたXRDパターンと組織変化を示す。Ni過剰組成の場合と同様に873 K付近の温度域で初期反応が始まり、Ni粒子のまわりに NiAl_3 と Ni_2Al_3 の反応層が形成された (Fig. 7(a))。しかし、973 Kまで加熱するとXRDパターン (Fig. 6)から Ni_3Al やNiAlの生成も認められ、局所的にNi過剰組成の場合と同様の反応が起こっている可能性があるが、この温度でも未反応のNiやAl、中間反応相の Ni_2Al_3 がかなり残存していた (Fig. 7(b))。1073 Kになると、残存していた未反応のAlは消失し、Alが存在していた位置に30~50 μm のKirkendall効果⁹⁾によると考えられる気孔が形成された (Fig. 7(c))。また、この段階で残留Niの大部分は反応して Ni_3Al が生成していた。

Fig. 7 OM photographs of Ni-50 at%Al specimens hot pressed at (a) 873 K, (b) 973 K, (c) 1073 K, (d) 1173 K, (e) 1273 K, (f) 1473 K.

1173 K まで昇温すると Fig. 7(d) に示すように $3\sim 5\ \mu\text{m}$ の微細な NiAl 粒子が生成し始め、その後反応と同時に焼結が進行した。一連の組織観察の結果、このような

Fig. 8 Relationship between relative density of NiAl sintered bodies with various composition and hot pressing temperature.

NiAl の合成過程では共融液相の形成は起こらないことが示唆された。これは、Al 含有量が多くなると Al の融解に伴う吸熱量が大きくなり、初期過程での発熱反応による試料温度の上昇を抑制しているためと考えられる。

3.2 緻密化挙動

Fig. 8 は、各組成の焼結体の相対密度とホットプレス温度の関係を示している。Ni 過剰組成では $1573\sim 1673\ \text{K}$ で相対密度が 99% 以上となり、ほぼ緻密化するが、Al 含有量が増加するに従って到達密度が低下している。この結果から焼結過程での反応形態の違いが、最終的な到達密度に大きな影響を及ぼすことが示唆される。今回の実験結果から明らかとなった二種類の反応焼結過程のモデル図を Fig. 9 に示す。Ni 過剰組成の場合には、973 K 付近で一時的に共融液相が形成されると考えられるが、Nishimura らが報告している³⁾ように液相の存在時間が非常に短いことから、この一時的液相が緻密化を

Fig. 9 Schematic diagram for the reactive sintering processes of NiAl.

促進しているとは考えられない。しかし、共融液相が関与する急速な反応によって、比較的密な骨格が形成されることが最終的に相対密度99%以上の緻密化を可能にしたと考えられる。一方、NiAlの量論組成やAl過剰組成では、1073 K付近の温度でKirkendall効果によると考えられる気孔形成が起こり、Alの含有量が高いほど気孔率の高い状態となる。また、1173 KでNiAl粒子が生成する際も液相形成を伴わないため、生成粒子の充填性が悪い。これらの理由により、量論組成やAl過剰組成では十分な緻密化が達成できなかったものと考えられる。したがって、緻密なNi-Al系金属間化合物を反応合成により得るためには、初期反応の発熱により共融液相が形成できる温度まで試料温度を上昇させ、急速な合成反応を起こさせる必要がある。

4. 結 言

Ni-Al系金属間化合物の反応焼結過程を調べ、反応合成プロセスにおける問題点を検討したところ、以下の知見を得た。

(1) Ni過剰組成のNiAlではNi₃Al組成で従来から報告されている反応機構と同様に初期反応(873~973 K)、共融液相の生成を伴う急速な合成反応(~973 K)、均質化(973 K~)の3段階で反応が進行し、緻密な焼

結体を得ることができる。

(2) 初期反応は、組成に関係なく共通して起こったが、NiAlの量論組成やAl過剰組成では、973 K付近での急速な合成反応は見られなかった。これは、Alの組成の増加に伴ってAlの融解による吸熱量が大きくなり、試料温度の上昇が抑制されたためと考えられる。

(3) (2)のような反応形態をとると、著しいKirkendall気孔形成が起こるなどの理由で緻密化が困難になる。

参 考 文 献

- 1) 和泉 修：日本金属学会会報，**28** (1989)，371.
- 2) A. K. Misra: Report NASA CR 4171, (1988).
- 3) C. Nishimura and C. T. Liu: Acta Metall. Mater., **41** (1993), 113.
- 4) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: Powder Metall. Int., **20** (1988), 25.
- 5) 山田 修, 宮本欽生：日本金属学会誌，**56** (1992)，938.
- 6) K. Suganuma: Mater. Letters, **16** (1993), 22.
- 7) M. F. Singleton, J. L. Murray and P. Nash: Binary Alloy Phase Diagrams, vol. 1, (ed. T. B. Massalski), Am. Soc. Metals, Metal Park, Ohio, (1986), P. 140.
- 8) 日比野敦：日本金属学会誌，**57** (1993)，767.
- 9) F. Aldinger: Acta Metall., **22** (1974), 923.