ロータス型ポーラス Ni_3Al 金属間化合物の作製*

玄 丞 均 池田輝之 中嶋英雄

大阪大学産業科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 2 (2004), pp. 39-42
© 2004 The Japan Institute of Metals

Fabrication of Lotus-type Porous Ni_3Al Intermetallics

Soong-Keun Hyun, Teruyuki Ikeda and Hideo Nakajima

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Ibaraki 567-0047

Lotus-type porous Ni_3Al intermetallics (Ni-15 mol%Al, Ni-28 mol%Al and Ni-31 mol%Al) whose long cylindrical pores are aligned in one direction have been fabricated by unidirectional solidification of the melt in a pressurized hydrogen gas. The porosity and the pore size are decreased with increasing aluminum content. An increase of solidification velocity from 0.33 to 0.50 mms^{-1} leads to a decrease of pore diameter and an increase of pore number in lotus-type porous Ni-28 mol%Al.

(Received November 10, 2003; Accepted December 3, 2003)

Keywords: porous materials, intermetallics, nickel aluminide, solidification, porosity

1. 概 要

近年、開発されたロータス(レンコン)型ポーラス金属は、多数の平行な円柱状の微細孔(数 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~数 mm)を有し、従来のポーラス金属より優れた機械的特性をもつ画期的な金属材料として注目されている¹⁻¹⁰⁾。ロータス型ポーラス金属は、構造的に優れた曲げおよびネジリ強度を持つ⁵⁾ことを利用した高温軽量構造材料、巨大な表面積を利用した高温触媒、多孔性を利用した高温フィルター、さらには、制振性や吸音性、耐衝撃性を利用した高温部材等、その応用性は幅広い。

ロータス型ポーラス金属の作製原理は、熔融状態からの一方向凝固時における過飽和ガス原子の析出により生成する気泡を金属内に一方向に生成させるものである。すなわち、熔融金属におけるガス原子の溶解度が大きく、その固体金属中での固溶度が小さい場合、凝固時に固溶しきれないガス原子が気泡(ポア)を形成することを利用している。このような溶解度ギャップは凝固の際の多量のガス放出を意味し、気泡の生成原因となる。実際に、ポーラス化できる金属は、水素雰囲気では、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、マグネシウム、コバルト、タングステン、マンガン、クロム、ベリリウム、チタンとそれらの合金であり、酸素雰囲気では、銀、金とその合金である。さらに、爆発性がない安全な窒素雰囲気でも鉄、鉄合金、ステンレス鋼および鋳鉄などの金属をポーラス化することができる¹¹⁾。

一方、金属間化合物は、高温強度、耐酸化性、耐食性に優れた材料であり、もし気泡を一方向に揃えて多孔質化でき

ば、高温軽量構造材料や高温触媒担体、高温フィルターなどへの応用が期待できる。特に、アルミナイド系金属間化合物は、超合金や耐熱鋼に比べて密度が低いために高温材料の軽量化材料として注目されている¹²⁻¹⁴⁾。我々は、これらをポーラス化することにより更に軽量化が期待できることに着目した。そこで、本研究では、一方向性微細孔を有するロータス型ポーラス Ni_3Al 金属間化合物を含むいくつかの組成の Ni-Al 合金の創製を試み、高温軽量材料への可能性を調べることを目的とした。なお、本研究は、ロータス型ポーラス金属間化合物の創製を行なった最初の研究である。

2. 実験方法

Ni_3Al 金属間化合物の原料棒を作製するために、純度 99.9%の電解ニッケルと純度 99.99%のアルミニウムをアルミナるつぼに入れ、アルゴン 0.3 MPa の雰囲気中で高周波溶解・凝固させて合金化した。アルゴンガスの純度は 99.999%である。得られたインゴットは、放電加工機 (Model A320D, Sodick Co.)により、直径 10 mm、高さ 100 mm の棒材に切り出した。棒材を高さ方向に 10 mm 間隔で切出し、それぞれの密度を測定した結果、密度がほぼ一定であり、均質な原料棒が作製できた。

この棒材は、水素ガス圧 2.5 MPa の雰囲気中で Fig. 1 のような連続帯溶融法¹¹⁾で一方向凝固させた。水素ガスの純度は 99.999%である。上部と下部に高温で安定なグラファイトを用いて固定した棒材は、直径 20 mm の高周波コイルの中央を通るように鉛直に保持しながら下方向に $330\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ あるいは $500\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ の一定の速度で移動させた。ロータス型ポーラス金属間化合物を作製する際には、原料棒を部分的に加熱させつつ移動させることにより連続的に溶解、凝

* 2003 年 10 月 12 日日本金属学会秋期大会において発表

Fig. 1 Schematic drawing of the fabrication process for lotus-type porous Ni_3Al intermetallics.

固させた。また、コイル下部にブローを設置し、容器内のガスを循環させ試料に吹き付けて強制冷却した。装置の外側には放射温度計(東京精工株式会社製炉内温度監視装置)を設置し、凝固界面付近の温度分布を二次元的に測定した。

得られたロータス型ポーラス金属間化合物は、ワイヤーカット放電加工機で切出し、光学顕微鏡(KEYENCE 社製デジタル HD マイクロスコープ VH-7000)を用いてポア形状を観察し、画像解析ソフト(三谷商事株式会社製 Mac SCOPE)を用いてポアの占める面積率より、その断面でのポロシティを算出した。また、凝固方向と平行な試料面をエメリー紙の 2000 番まで機械研磨し、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子を用いてパフ研磨した後にミクロ組織観察を行なった。エッチング液には、 5 g CuSO_4 , 20 ml HCl , $20\text{ ml H}_2\text{O}$ の溶液を用いた。粉末 X 線回折(理学電機株式会社製 MJ200KE 型)および電子線マイクロアナライザ(日本電子株式会社製 JXA-8800R 型)を用いて相分析と定量分析を行なった。

3. 結果と考察

Table 1 には、作製したロータス型ポーラス Ni-Al 合金の定量分析結果を示す。Ni + Ni_3Al の組織で Ni 基超合金として用いられる¹⁵⁾組成に近い Ni-15 mol% Al (以下に mol% は省略)、アルミニウムリッチの Ni_3Al 金属間化合物に近い Ni-28Al, さらにアルミニウム量を増やした Ni-31Al を作製した。これらの試料の粉末 X 線回折の測定結果を Fig. 2 に示す。Ni-15Al の場合、Ni と Ni_3Al の相が観測され、Ni-28Al の場合、 Ni_3Al のみ、Ni-31Al の場合、 Ni_3Al , Ni_5Al_3 , NiAl の相が同定された。Fig. 3 に水素圧 2.5 MPa 、移動速度 $330\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ で作製したロータス型ポーラス Ni-28Al の凝固方向に平行な断面の顕微鏡写真を示す。原料棒に比べてポーラス部分の方が膨らみ、円筒状のポアが凝固方向と同じ方向に成長した高さ約 50 mm の均一なロータス型ポーラス Ni_3Al 金属間化合物が作製できた。

Fig. 4 はロータス型ポーラス Ni_3Al 金属間化合物のポア成長方向に垂直に切断した横断面の写真である。水素圧 2.5

Table 1 Chemical composition of lotus-type porous Ni_3Al intermetallics.

	Al(mol%)	Deviation(mol%)
Ni-15Al	15.4	± 0.174
Ni-28Al	27.9	± 0.792
Ni-31Al	31.3	± 0.357

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of lotus-type porous Ni_3Al intermetallics cross-sectioned in the direction perpendicular to pore axis.

Fig. 3 Optical Micrograph of lotus-type porous Ni-28Al in parallel section to solidification direction.

MPa、移動速度は $330\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$ で一定である。Ni-15Al の場合にはポア形態はほぼ円形であったのに対して、Ni-28Al と Ni-31Al では、多くのポアがいびつな形態になっている。Ni-15Al と Ni-28Al の凝固方向に平行な縦断面の凝固組織を Fig. 5 に示す。Ni-28Al の場合にデンドライトの組織が観察され、デンドライト間隙で核生成したポアが成長する際に、デンドライトアームに接し、円形の断面を保って真直ぐ成長できず、いびつな断面形態になったと考えられる。これ

Fig. 4 Optical Micrographs of lotus-type porous (a), (d) Ni-15Al, (b), (e) Ni-28Al and (c), (f) Ni-31Al in perpendicular section to solidification direction.

Fig. 5 Optical micrographs of lotus-type porous (a) Ni-15Al and (b) Ni-28Al in parallel section to solidification direction.

Fig. 6 Porosity of lotus-type porous Ni_3Al intermetallics as a function of Al content.

Fig. 7 Average pore diameter of lotus-type porous Ni_3Al intermetallics as a function of Al content.

に対して、Ni-15Al の組織ではデンドライトは観察されず、滑らかにポアが成長した。これは、Ni-15Al の場合、Ni-Al 系の平衡状態図に見られるように固液共存領域が狭いため、デンドライトアームが発達しにくく、Ni-28Al のようにポア成長に影響しなかったためだと考えられる。

ロータス型ポーラス Ni-Al 合金のポロシティと平均ポア径に及ぼすアルミニウム含量の影響をそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。アルミニウムの濃度の増加と共にポロシ

ティが低下する傾向が見られる。ロータス型ポーラス金属のポロシティは、凝固時に固体金属で過飽和になった水素ガス量と直接関係がある¹⁶⁾。固液界面ではき出された水素は、ポアを生成し、同じ全圧下ではポロシティはき出された水素の量に比例する。ニッケルにアルミニウムを添加すると、液相中の水素溶解度は低下することが Lange らによって報告されている¹⁷⁾。例えば、水素圧 0.1 MPa の下で温度 1773 K における Ni-25Al の水素溶解度は、純ニッケルに比べ、

Fig. 8 Optical micrographs of lotus-type porous Ni-28Al solidified with solidification rate of (a), (c) $330 \mu\text{m s}^{-1}$ and (b), (d) $500 \mu\text{m s}^{-1}$.

約 0.5 倍に減少する。したがって、合金元素であるアルミニウム濃度の増加と共に、溶融合金中の水素溶解度が減少し、凝固する際にポアを形成する水素量が減少したため、ポロシティが低下したことが分かる。一方、デンドライトの影響を無視すると、平均ポア径も、アルミニウムの増加と共に水素溶解度の減少により、ポアを形成する水素量の減少に伴って、減少したと考えられる。

Fig. 8 には、水素 2.5 MPa 雰囲気下で原料棒の移動速度を $330 \mu\text{m s}^{-1}$, $500 \mu\text{m s}^{-1}$ と変化させた Ni-28Al のポア成長方向に垂直な断面の写真を示す。移動速度を $330 \mu\text{m s}^{-1}$ から $500 \mu\text{m s}^{-1}$ に増加させるとポア径が小さくなる。この原因は、次のように考えられる。凝固速度と比例関係である移動速度が速いほど過冷却温度が大きくなり、核生成できるポアの数が増加する。ところが、溶融金属に溶解した水素量は大きく変わらないため、溶融域に溶け込んだ水素のうち成長する一つのポア中に拡散して入る水素量は少なくなり、結果としてポア径が小さくなったと考えられる。また、デンドライトの影響を考慮すると、移動速度が大きくなるほどデンドライトアーム間隙が短くなり、多数のポアが核生成し、上記と同様にポアが小さくなった原因の一つであると考えられる。断面写真から観察されるポア数も、移動速度 $500 \mu\text{m s}^{-1}$ の方が、移動速度 $330 \mu\text{m s}^{-1}$ より多いので以上のことが説明できる。この結果は、純銅¹⁸⁾、あるいはステンレス鋼¹⁹⁾における平均ポア径の凝固速度依存性と同じ傾向である。

4. 結 言

加圧水素ガス中で Ni_3Al 金属間化合物を含む Ni-15Al, Ni-28Al, Ni-31Al の棒材を一方向凝固させることによって、平行な多数の円柱状ポアを有するロータス型ポーラス

Ni-Al 合金を作製することができた。アルミニウム含量が増加するとポロシティおよびポア径は減少する傾向が見られた。これは、アルミニウム増加と共に、溶融金属の水素溶解度が減少したためであると考えられる。また、Ni-28Al において移動速度が大きいほどポア径が小さくなった。

本研究は文部科学省産学官連携イノベーション創出事業費補助金および 21 世紀 COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン研究拠点形成」の研究費によって行なわれたものである。

文 献

- 1) J. Banhart and D. Weaire: *Phys. Today* **55** (2000) 37-42.
- 2) H. Nakajima: *Mater. Integration* **12** (1999) 37-44.
- 3) H. Nakajima: *The Production & Tech.* **51** (1999) 60-62.
- 4) H. Nakajima: *Boundary* **15** (1999) 9-11.
- 5) H. Nakajima: *Funct. Mater.* **20** (2000) 27-34.
- 6) H. Nakajima: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.* **6** (2001) 701-707.
- 7) H. Nakajima, S. K. Hyun, K. Ohashi, K. Ota and K. Murakami: *Colloid. Surface. A* **179** (2001) 209-214.
- 8) S. K. Hyun and H. Nakajima: *Mater. Trans.* **43** (2002) 526-531.
- 9) S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima: *Mater. Sci. Eng. A* **299** (2001) 241-248.
- 10) S. K. Hyun and H. Nakajima: *Mater. Sci. Eng. A* **340** (2003) 258-264.
- 11) H. Nakajima, T. Ikeda and S. K. Hyun: *Proc. 3rd Int. Conf. on Cellular Metals and Metal Foaming Technology*, (MIT Verlag, Berlin), in press.
- 12) T. Hirano: *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) 2667-2671.
- 13) M. Yamaguchi, H. Inui and K. Ito: *Acta Mater.* **48** (2000) 307-322.
- 14) S. C. Deevi and V. K. Sikka: *Intermetallics* **4** (1996) 357-375.
- 15) H. Borodianska, M. Demura, K. Kishida and T. Hirano: *Intermetallics* **10** (2002) 255-262.
- 16) S. Yamamura, Y. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima: *Mater. Sci. Eng. A* **318** (2001) 137-143.
- 17) K. W. Lange and H. Schenck: *Z. Metallk.* **60** (1969) 638-642.
- 18) S. K. Hyun and H. Nakajima: *Mater. Lett.* **57** (2003) 3149-3154.
- 19) T. Ikeda, T. Aoki and H. Nakajima: *Tetsu-to-Hagane*, in press.