HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | テルミット型燃焼合成法を利用したNi-Al系金属間化合物の遠心鋳造 |
| Author(s) | 大参, 達也; 室田, 康宏; 桐原, 和彦; 工藤, 昌行 |
| Citation | 日本金属学会誌, 65(5), 458-463<br>https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.5_458 |
| Issue Date | 2001-05 |
| Doc URL | http://hdl.handle.net/2115/74669 |
| Type | article |
| File Information | 1-5.pdf |

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第65巻 第5号(2001)458–463

# テルミット型燃焼合成法を利用したNi–Al系金属間化合物の遠心鋳造

大参達也　室田康宏*1　桐原和彦*2　工藤昌行

北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 5 (2001), pp. 458–463
© 2001 The Japan Institute of Metals

## Centrifugal Casting of Ni–Al Intermetallic Compounds Produced by Thermite–Type Combustion Synthesis

Tatsuya Ohmi, Yasuhiro Murota*1, Kazuhiko Kirihara*2 and Masayuki Kudoh

*Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628*

Centrifugal precision casting of Ni–Al alloys produced by a thermite–type combustion synthesis has been examined. The compositions of the alloys were Ni–(25, 31, 37, 43 and 50) mol%Al. A graphite mold and a green compact of reactants consisting of Al, Ni and NiO were set in a centrifugal caster. The mold had a cylindrical cavity (15–mm diameter and 10–mm length) with a slender sprue (4–mm diameter). When the combustion synthesis reaction was induced in the centrifugal force field, the synthesized molten Ni–Al alloy flew into the mold. This process was successfully applied in casting the synthesized Ni–Al alloys. On the other hand, the alloys did not flow into the mold under 1G. The formation of pores in the centrifugally cast alloy varied depending on the alloy composition: (1) The Ni–25 mol%Al and Ni–31 mol%Al alloys had very little porosity. (2) The Ni–37 mol%Al alloy had numerous micropores. (3) The Ni–43 mol%Al and Ni–50 mol%Al alloys had many macroscopic pores.

(Received December 18, 2000; Accepted March 22, 2001)

***Keywords***: *combustion synthesis, thermite reaction, centrifugal casting, centrifugal force, precision casting, nickel–aluminum alloy, intermetallic compound, solidification, porosity*

## 1. 緒　　言

遷移金属アルミナイドなどの金属間化合物には，一般の金属材料より優れた高温強度や耐食性・耐酸化性を有するものがあり，高温構造材料としての利用が期待されている[1]．しかし，これらの金属間化合物の多くは機械的な加工性に劣るため，成形加工の際には多量のエネルギーを要する外部熱源や精密な制御を要する大規模な設備を必要としている．金属間化合物が広範に使用されるようになるためには，素材の製造から最終形状の付与に至るまでの工程を大幅に簡略化することが必要である．そこで，本研究では，金属間化合物の精密部品を少数工程・短時間で製造するプロセスとして，燃焼合成法と遠心精密鋳造法との複合プロセスを検討した．

燃焼合成法[1–4]は高温炉などの大規模な設備を必要とせず，また，短時間で化合物合成を行うことが可能である．とりわけ，素金属を出発原料とする通常の燃焼合成反応に反応熱の大きいテルミット反応を組み合わせた「テルミット型燃焼合成法」[5,6]は，原料粉末の配合により断熱燃焼温度を制御でき，高融点の金属間化合物でも溶融状態で得ることができる．このため，金属間化合物の鋳造にテルミット型燃焼合成法を利用することが可能であり，既に金属間化合物鋳塊の重力鋳造を試みた研究例が報告されている[6]．一方，燃焼合成法ないしテルミット法と遠心鋳造法とを組み合わせた手法に関しては，金属層とセラミック層との二層からなる管状ないし円柱状の複層構造材の製造[7,8]や，金属マトリックス中にセラミック粒子を傾斜分布させた傾斜機能材の製造[9]が検討されている．しかし，金属間化合物への形状付与という観点から燃焼合成と遠心鋳造との組み合わせを検討した例[10,11]は極めて少ない．

本研究では，物性値などのデータが比較的そろっているNi–Al系金属間化合物を対象に，テルミット型燃焼合成法と遠心精密鋳造法との複合プロセスを試み，精密鋳造を可能にするための必要条件を検討した．さらに，得られた鋳造品の組織と健全性に及ぼす合金組成の影響を調査した．

## 2. 実　験　方　法

### 2.1　テルミット型燃焼合成法

本研究で対象とした合金は，$Ni_3Al$の化学両論組成であるNi–25 mol%AlからNiAlに対応するNi–50 mol%Alまでの組成範囲内の5種類のNi–Al系合金である．

ここで，まず$Ni_3Al$を例にしてテルミット型燃焼合成法の概要を述べる．テルミット型燃焼合成反応は，式(1)に示す通常の燃焼合成反応と式(2)に示すテルミット型合成反

*1 北海道大学大学院生，現在：日本鋼管㈱(Graduate Student, Hokkaido University. Present address: NKK Co., Ltd.)
*2 北海道大学大学院生(Graduate Student, Hokkaido University)

応[6]とを所定の割合で組み合わせた反応であり，式(3)のように表される．

$$3Ni + Al \longrightarrow Ni_3Al \quad (1)$$

$$3NiO + 3Al \longrightarrow Ni_3Al + Al_2O_3 \quad (2)$$

$$3aNiO + 3(1-a)Ni + (1+2a)Al \longrightarrow Ni_3Al + aAl_2O_3 \quad (3)$$

ここで，$a$はテルミット型合成反応の割合である．テルミット型燃焼合成反応では，第3.1節において述べるように，適当な$a$値を選ぶことによって溶融状態の金属間化合物を得ることができる．また，テルミット型燃焼合成反応では金属間化合物と同時に酸化物(式(3)では$Al_2O_3$)が生成するが，本プロセスにおいては，遠心力の効果によって金属間化合物と酸化物との二層分離が促進されるものと期待される．

次に，NiAlの場合のテルミット型燃焼合成反応式を式(4)に示す．

$$aNiO + (1-a)Ni + (1+2a/3)Al \longrightarrow NiAl + (a/3)Al_2O_3 \quad (4)$$

Ni–50 mol%AlとNi–25 mol%Alとの間の中間の組成の合金については，式(4)と式(3)との組み合わせにより表すことができる．

燃焼合成に供した試料は，Al, Ni, NiOの各粉末から調整した円柱状の圧粉体(直径20 mm，質量30 g)である．使用した原料粉末は市販の噴霧アルミニウム粉(平均粒径100 μm，純度99.5 mass%)，カーボニルニッケル粉(平均粒径5 μm，純度99.8 mass%)，および酸化ニッケル粉(平均粒径5 μm，純度97.0 mass%)である．

粉末の配合は，テルミット型燃焼合成反応の反応式に基づいて得られる合金の組成が，それぞれNi–25, 31, 37, 43, 50 mol%Alとなるように配合した．また，テルミット型合成反応の割合$a$の値は予備実験の結果に基づいて0.4とした．なお，一部の試料については，より断熱燃焼温度の低い$a$=0.25の場合についても検討した．これらの粉末に少量のエタノールを加えて混合し，大気中雰囲気下で金型成形した．成型時の温度は室温，また成形圧力は約470 MPaである．なお，得られた圧粉体の相対密度は，いずれも約80%であった．

### 2.2 遠心鋳造

本研究で用いた縦型遠心鋳造装置の回転部の模式図をFig. 1に示す．燃焼合成に供する圧粉体試料の外周側に黒鉛製の鋳型を配置し，燃焼合成により生成した溶融金属間化合物が遠心力によって鋳型内に流れ込むように装置を構成した．

遠心鋳造実験では，装置を回転させながら，電熱線に通電することにより圧粉体を加熱し，燃焼合成反応を誘起した．なお，装置の回転速度は19 $s^{-1}$とした．このとき，鋳造材にかかる遠心力の最大加速度は90 Gである．また，外部加熱時の圧粉体試料の昇温速度は約0.8 K/sとした．また，すべての実験は大気中雰囲気下で行った．

黒鉛鋳型を用いて鋳造された試料は，直径15 mm・長さ10 mmの円柱状である．また，湯口部の直径は4 mm，長さは10 mmとなっている．

なお，予備的な検討として，生成物の性状に及ぼす合金組成および$a$値の影響を調査するための燃焼合成実験を行った．これらの実験ではアルミナ容器(内径21 mm)の中で燃焼合成反応を誘起した．

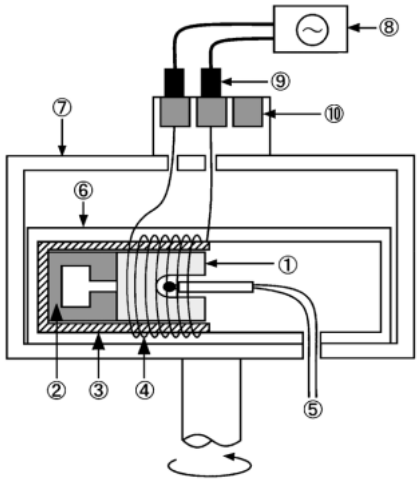


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus. ① green compact, ② graphite mold, ③ alumina container, ④ heating coil, ⑤ thermocouple, ⑥ inner steel container, ⑦ outer steel container, ⑧ electric source, ⑨ graphite brush, ⑩ slip ring.

また，遠心力の役割を確認するための比較実験として，通常重力(1 G)下での燃焼合成・鋳造実験を行った．この実験では，鋳型の上部に圧粉体が位置するように装置の方向を変更した．

実験により得られた試料は，長手方向に切断して組織を観察した．また，切断面における気孔の面積割合に着目してその鋳造材試料の健全性を調査した．なお，ミクロ組織の顕出にはマーブル試薬を使用した．

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 精密鋳造材製造のための必要条件

金属間化合物の精密鋳造を実際に行うためには，①燃焼合成によって生成する金属間化合物が流動可能な状態であること，および②流体状態の金属間化合物が鋳型内に流入し，鋳型キャビティを充填すること，の二つの条件が満足されることが必要となる．

まず，①の条件に関しては，燃焼合成されたNi–Al系金属間化合物の性状はその合金組成により異なることが知られている[4]．Fig. 2(a), (b)は，テルミット反応を含まない通常の燃焼合成法により作製したNi–50 mol%Al合金試料とNi–25 mol%Al合金試料[12]の切断面の外観をそれぞれ示している．いずれも通常重力下，アルミナ容器中で作製した試料である．また，これらの写真は暗視野条件下で撮影されており，鏡面研磨された金属間化合物部分が黒く見え，気孔欠陥は白色ないし灰色に見える．Fig. 2の結果によると，Ni–50 mol%Al合金の場合は，反応生成物が溶融し，全域に大きな気孔が生成している．これに対して，Ni–25 mol%Al合金の場合は，反応生成物は圧粉体の初期形状をほぼ維持しており，流動可能な状態には至らなかったことがわかる．次に，テルミット型燃焼合成反応により作製したNi–25 mol%Al

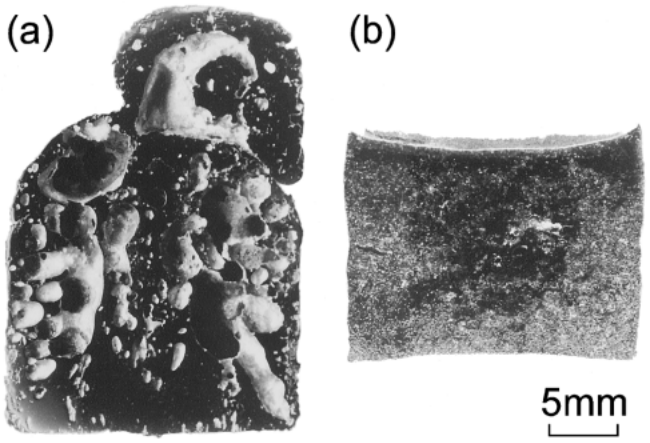


Fig. 2 Longitudinal cross section of Ni–Al alloys produced by a combustion synthesis ($a=0$) in a alumina crucible under 1 G. (a) Ni–50 mol%Al. (b) Ni–25 mol%Al[12].

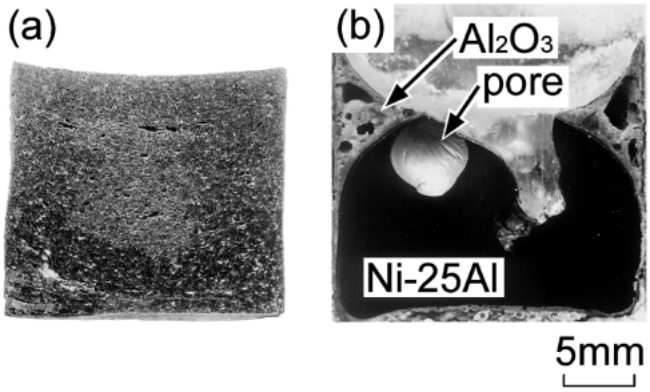


Fig. 3 Longitudinal cross section of Ni–25 mol%Al alloy specimens produced by a thermite-type combustion synthesis in a alumina crucible under 1 G. (a) $a=0.23$. (b) $a=0.25$.

合金試料の性状に及ぼすテルミット型合成反応の割合 $a$ の影響を Fig. 3 に示す．Fig. 3 の(a)は $a=0.23$，(b)は $a=0.25$ の場合の結果である．Fig. 3(a)では，Fig. 2(b)と同様に圧粉体形状がほぼ保たれているのに対し，Fig. 3(b)では，溶融した金属間化合物とアルミナとが二層分離している．この結果から，適当な $a$ 値を選択することによって反応生成物に流動性を与えることができることが確認される．なお，Ni–25 mol%Al 合金の場合，本研究の実験条件では，反応生成物が流動化する境界の $a$ 値はほぼ0.24と0.25の間であった．

次に，鋳型内への溶湯の流入および充填挙動に及ぼす遠心力の影響について調査した結果を Fig. 4 に示す．試料の合金組成は Ni–25 mol%Al，また $a$ 値は0.25とした．Fig. 4(a)は，通常重力のもとで精密鋳造を試みた結果である．この実験では，溶湯は鋳型内に流入しなかったため，圧粉体を設置した場所でそのまま凝固した試料を示している．なお，$a$ 値を0.4として断熱燃焼温度を高くした場合でも，同様の結果が得られた．これに対して，遠心力を加えた場合は，Fig. 4(b)に示すように鋳造材の作製が可能であった．また，Fig. 4(b)において，鋳造材の側面などに見られるすじ状の模様は，鋳型内壁の切削痕が転写されたものであり，本手法による精密鋳造材製造の可能性を示している．

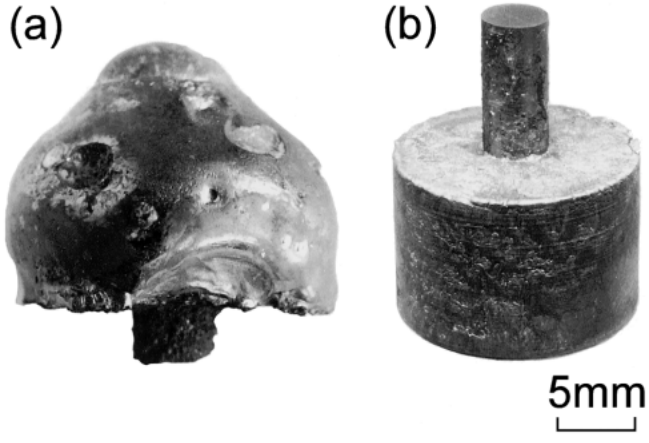


Fig. 4 Ni–25 mol%Al alloy specimens produced by using a graphite mold. (a) Specimen produced under 1 G (Ni–Al alloy that did not flow into the mold cavity). (b) Specimen produced by the centrifugal casting. $a=0.25$.

また，Ni–25 mol%Al 合金以外にも，Ni–37 mol%Al 合金および Ni–50 mol%Al 合金を対象に，通常重力下での精密鋳造実験を実施したが，いずれも鋳型内に流入しなかった．これに対して，遠心鋳造の場合，本研究で検討した5種類の合金組成すべてについて鋳造が可能であった．

次に，金属間化合物の鋳造材中におけるアルミナの分布状態を調査した結果を示す．Fig. 5 は，$a=0.4$ の条件で燃焼合成した Ni–25 mol%Al 合金試料の光学顕微鏡写真であり，(a)は通常重力下での反応生成物，また(b)は遠心鋳造材である．ここで，黒い球状の粒子がアルミナである．Fig. 3(b)に見られるように，通常重力下においても，大部分のアルミナは金属間化合物から分離するが，Fig. 5(a)に見られるように微細なアルミナ粒子がわずかに分布している．なお，観察面における最大のアルミナの粒径は約 20 μm 程度であった．一方，Fig. 5(b)ではアルミナの量はより少なくなっており，遠心鋳造によるアルミナ分離効果が確認できる．しかし，遠心鋳造材においてもアルミナを完全に除去するには至っていないことから，今後，フィルタなどを用いたアルミナ分離法の検討が必要と思われる．

### 3.2 遠心鋳造材の組織と健全性に及ぼす合金組成の影響

Fig. 6(a)～(c)に，Ni–50 mol%Al, Ni–31 mol%Al および Ni–25 mol%Al 合金の遠心鋳造材の切断面の外観写真を比較して示す．Fig. 6 によると，合金組成により気孔欠陥の程度が著しく異なっている．すなわち，Ni–31 mol%Al 合金と Ni–25 mol%Al 合金には気孔欠陥はほとんど見られないのに対し，Ni–50 mol%Al 合金には多くの気孔が観察される．

次に，Fig. 6(a)～(c)に示した試料のミクロ組織写真を Fig. 7(a)～(c)にそれぞれ示す． Fig. 7(a)に示した Ni–50 mol%Al 合金は NiAl のみの単相組織である．一方，Ni–31 mol%Al 合金(b)および Ni–25 mol%Al 合金(c)では，白い $Ni_3Al$マトリックスに黒いデンドライト状の NiAl が分布した二相組織が観察される．

Table 1 は，5 種類の合金組成の遠心鋳造材における気孔

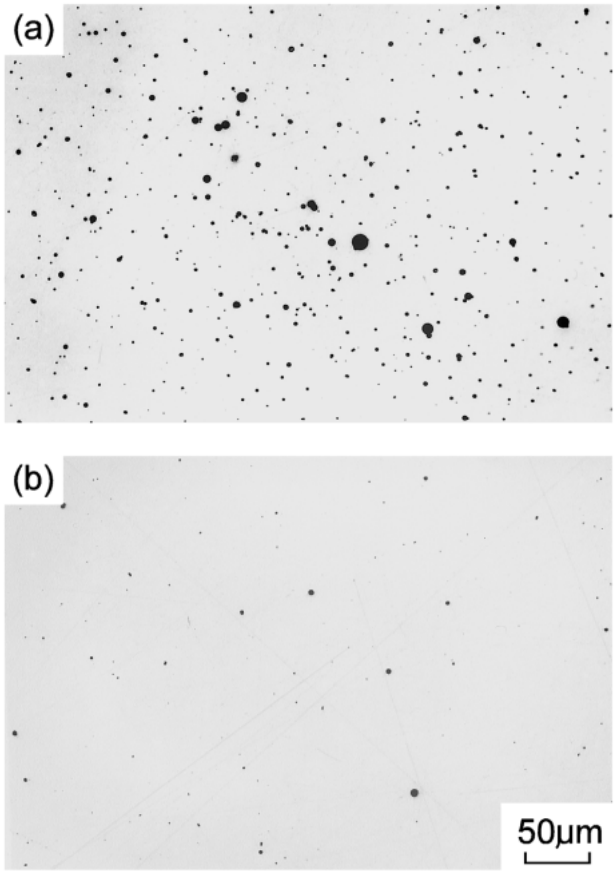


Fig. 5　Distribution of alumina particles in Ni–25 mol%Al alloy specimens. (a) Specimen produced under 1 G. (b) Specimen produced by the centrifugal casting.

欠陥の程度と凝固時に晶出する相の構成について調査した結果をまとめて示している．なお，ここで評価した気孔欠陥の程度は，Fig. 6 に示したような試料断面のマクロ写真における気孔欠陥の面積割合を画像解析した結果である．なお，これらの試料の作製の際には，黒鉛鋳型部分も圧粉体と同様に加熱し，鋳型中に水分が残らないようにした．これは，NiAl 鋳造材の気孔欠陥の要因の一つとして，鋳型中に含まれる水分の存在が指摘されていること[13]を考慮したものである．

Table 1 によると，$Ni_3Al$ と NiAl の二相が晶出した試料（Ni–25 mol%Al および Ni–31 mol%Al）では，気孔割合は 0.1%未満と非常に小さい．一方，NiAl 単相の試料である Ni–43 mol%Al および Ni–50 mol%Al 合金では，気孔割合は約14%にも達している．また，Ni–37 mol%Al 合金の場合は，NiAl 単相で晶出するにも関わらず，気孔割合は0.1%未満となっているが，ミクロ組織観察の結果，試料全域にわたって多くの微細な気孔欠陥が分布していることが判明した（Fig. 8 参照）．これらの気孔欠陥は，Fig. 8 に見られるように，NiAl のデンドライト間隙に存在している．また，Fig. 8 から求めた気孔割合は12%であり，他の NiAl 単相の試料に近い値となっている．

以上の結果は，晶出相が NiAl 単相となる場合に多くの気孔欠陥が発生することを示唆している．NiAl の鋳造材における気孔欠陥に関しては，鋳型中で燃焼合成しその場で凝固

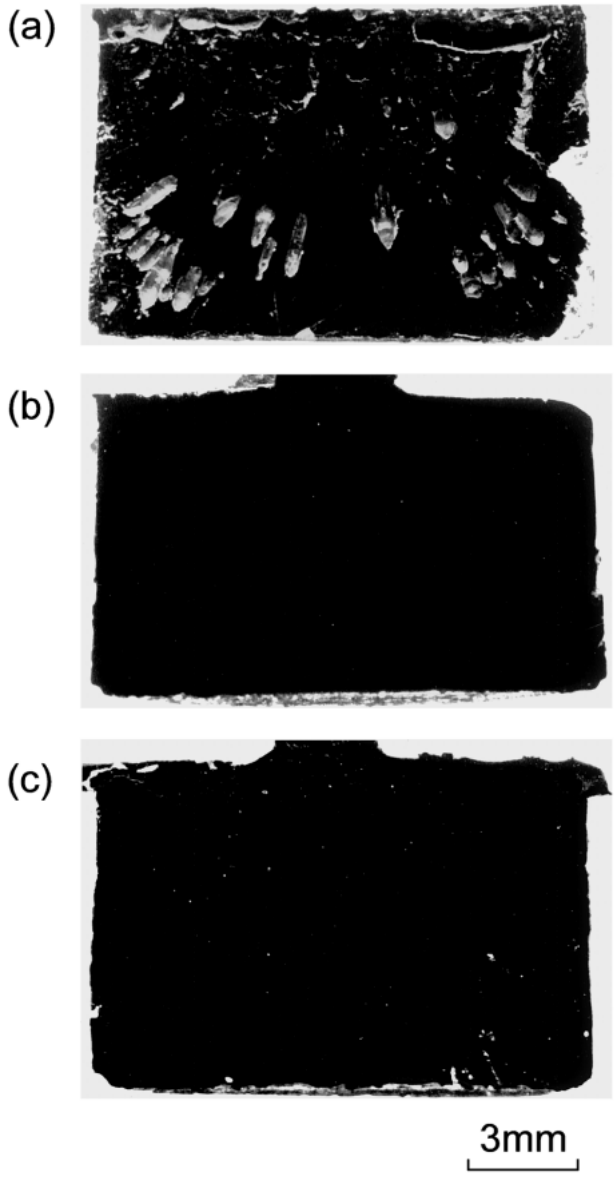


Fig. 6　Longitudinal cross section of centrifugally cast alloys. (a) Ni–50 mol%Al alloy. (b) Ni–31 mol%Al alloy. (c) Ni–25 mol%Al alloy.

させた NiAl 鋳塊に多くの気孔が観察されることが報告されている[13]．また，その気孔の起源に関しては，雰囲気から溶融 NiAl に溶け込んだ水素の影響が指摘されている[13]．

本研究の遠心鋳造実験では，第一に，溶融状態の金属間化合物中において仮にガス気泡が生成しても，遠心力の効果によって速やかに分離すると考えられること，また第二に，とりわけ Fig. 6(a)において明瞭に見られるように，マクロ的な気孔の形状が凝固の進行方向に沿って伸びた管状であることの二点から，これらの気孔の形成は，金属間化合物が凝固する際に固液界面で生成したガスに起因しているものと推測される．このガスの成分や気孔の生成機構については，現在のところ詳細は不明だが，ここでは，凝固組織形態と気孔の形状との関係に着目して，気孔の生成過程の検討を試みる．

Fig. 9 は，現時点で推測される気孔生成機構と凝固組織形態との関係を整理した模式図である．Fig. 9(a)は管状の気孔が生成する場合に対応しており，NiAl の平滑面凝固また

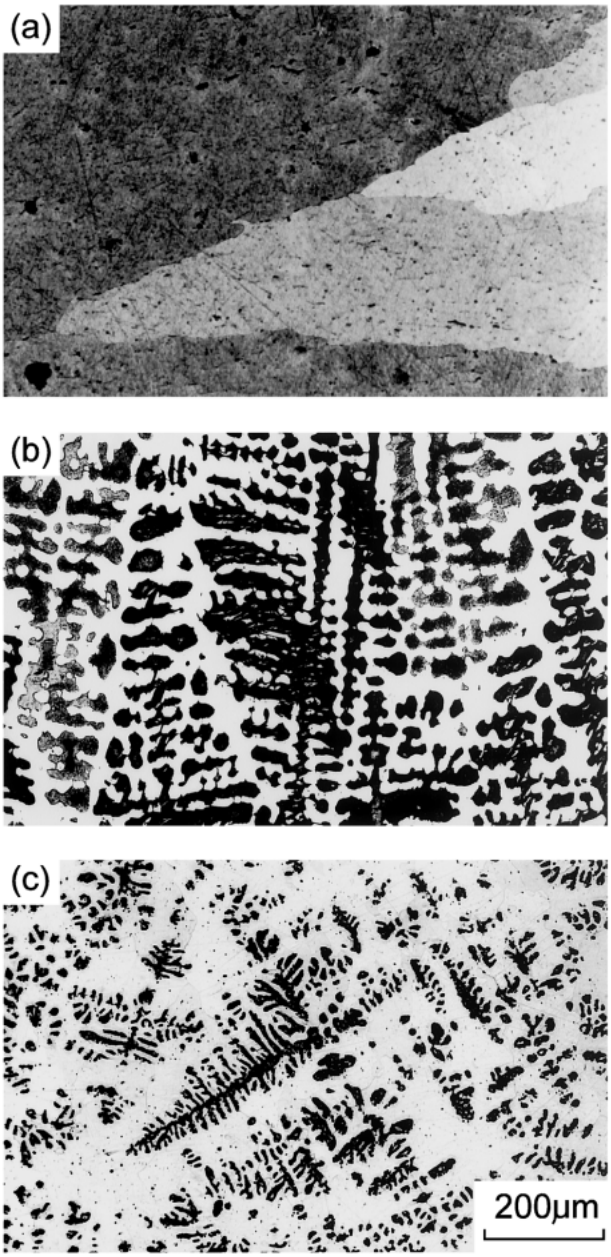


Fig. 7 Microstructures of specimens produced by the centrifugal casting. (a) Ni–50 mol%Al alloy (NiAl). (b) Ni–31 mol%Al alloy (NiAl+$Ni_3Al$). (c) Ni–25 mol%Al alloy (NiAl+$Ni_3Al$).

Table 1 Macroscopic porosity and the constituent phases which crystallized during solidification in the centrifugally cast Ni–Al alloys. The porosity is designated by a area percent of macroscopic pores measured on the longitudinal cross section of the specimens.

| Al content, $c_{Al}$/mol% | Porosity, $\eta$(%) | Phases |
|---|---|---|
| 25 | 0.04 | NiAl+$Ni_3Al$ |
| 31 | 0.02 | NiAl+$Ni_3Al$ |
| 37 | 0.09 | NiAl |
| 43 | 13.85 | NiAl |
| 50 | 14.45 | NiAl |

はセル凝固において，結晶粒の境界部ないしセル間隙に生成した気泡が凝固前面の進行とともに管状に成長する機構を示している．また，Fig. 9(b)は，密集したNiAlデンドライト

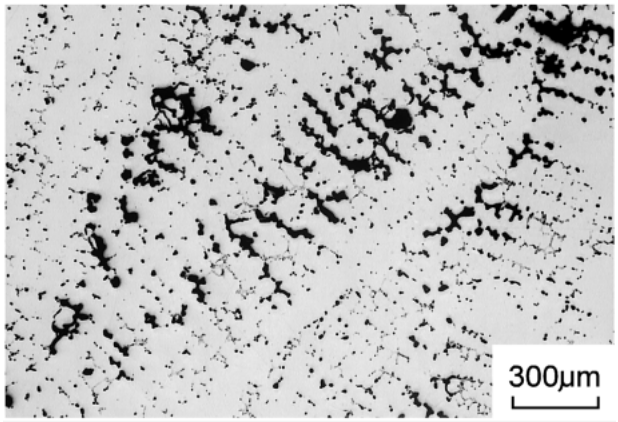


Fig. 8 Micropores formed in the centrifugally cast Ni–37 mol% Al alloy.

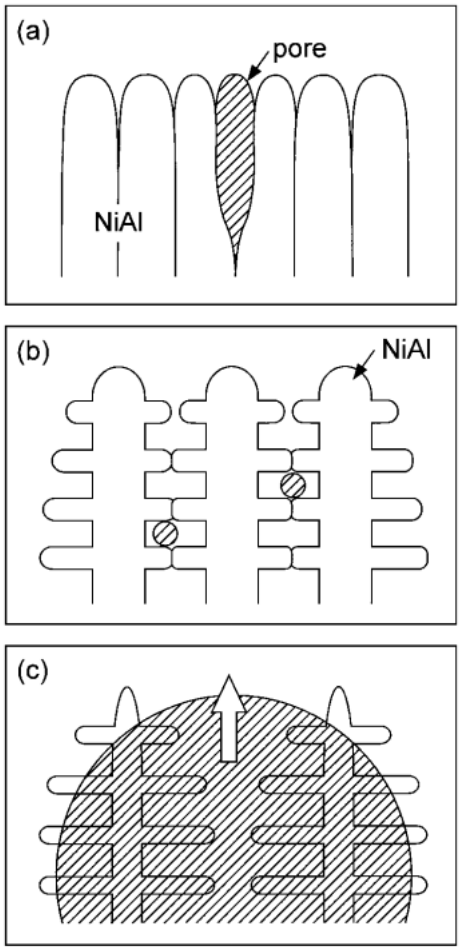


Fig. 9 Formation mechanisms of pores in the centrifugally cast Ni–Al alloys. (a) Ni–50 mol%Al and Ni–43 mol%Al alloys. (b) Ni–37 mol%Al alloy. (c) Ni–31 mol%Al and Ni–25 mol%Al alloys.

の間隙に気泡が生成し，これが固相内に閉じこめられて微細気孔として残存する機構を示している．また，Fig. 9(c)は，まばらなNiAlデンドライトの成長過程で生成した気泡が周囲の液相からガス成分の供給を受けて大きく成長し，沖合の液相領域側に浮上・離脱する機構を示している．

一般に，Fig. 9(a)のような管状の気泡の場合，その側面

は固相に取り囲まれており，液相領域との接触面は凝固前面近傍にのみ存在する．これに対して，Fig. 9(c)の場合では，デンドライト間隙の液相は連続しており，そこで生成した気泡はデンドライトに拘束されることなく成長することができる．すなわち，Ni–31 mol％Al合金およびNi–25 mol％Al合金において気孔欠陥が少なくなったのは，ガス気泡が大きく成長した結果，浮上・分離したためと推測される．

以上のように，Fig. 9に示した機構を仮定することにより，気孔欠陥の状態と凝固組織形態との関係を説明することができる．しかし，これらの機構の実験的な裏付けについては今後の検討課題である．

## 4. 結　　言

Ni–25 mol％AlからNi–50 mol％Alまでの組成範囲内のNi–Al系金属間化合物を対象として，テルミット型燃焼合成法と遠心精密鋳造法との複合プロセスを試み，得られた鋳造品の組織および気孔欠陥の程度を調査した．得られた結果を以下に要約する．

(1)　本プロセスでは，テルミット型燃焼合成法により溶融金属間化合物を合成し，これを直ちに鋳造することが可能である．本プロセスにおける遠心力は，鋳型内への溶融金属間化合物の流入および充填を促進する役割を果たす．

(2)　凝固時の晶出相が$Ni_3Al$とNiAlとの二相であるNi–25 mol％Alおよび Ni–31 mol％Al合金の遠心鋳造材では，気孔欠陥は少ない．これに対して，晶出相がNiAl単相であるNi–37 mol％Al～Ni–50 mol％Al合金の遠心鋳造材では，著しい気孔欠陥が生じる．このうち，Ni–37 mol％Al合金のようにNiAlがデンドライト状に成長する場合は，マクロ的な気孔は生じないが，微細な気孔がデンドライト間隙に生成する．

## 文　　献


1) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: Powder Met. Int. **20**(3)(1988) 25–30.
2) A. Hibino: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 1435–1443.
3) C. Nishimura and C. T. Liu: Acta Metall. Mater. **41**(1993) 113–120.
4) S. Miura, T. Ohashi and Y. Mishima: Intermetallics **5**(1997) 45–59.
5) O. Yamada and Y. Miyamoto: J. Japan Inst. Metals **56**(1992) 938–942.
6) O. Yamada and H. Matsumoto: J. F. S. **67**(1995) 708– 715.
7) O. Odawara and J. Ikeuchi : J. Japan Inst. Metals **45**(1981) 316–321.
8) A. G. Merzhanov and V. I. Yukhvid: *Proc. of the First U.S–Japanese Workshop on Combustion Synthesis*, ed. by Kaieda and Holt, (NRIM, Tokyo, 1990) pp. 1–22.
9) W. Lai, Z. A. Munir, B. J. McCoy and S. H. Risbud: Scr. Mater. **36**(1997) 331–334.
10) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 735–738.
11) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: Mater. Trans., JIM **42**(2001) 380–384.
12) T. Ohmi, J. Yanoma and M. Kudoh: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 167–170.
13) N. Adachi, M. Sugihara, M. Tsujikawa, M. Kawamoto and O. Yamada: *Reports of the 136th JFS Meeting*, (2000) pp. 71–71.