



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ni-NiO系, Ni-Si ₃ N ₄ 系, Ni-ALN系並びにAl-ALN系の傾斜機能材料
Author(s)	新谷, 光二; Atarashiya, Koji
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 213-218
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42338
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_213-218.pdf



Ni-NiO 系, Ni-Si₃N₄ 系, Ni-AlN 系並びに Al-AlN 系の傾斜機能材料

新谷 光二

(平成 4 年 9 月 18 日受理)

Functionally Gradient Materials of Ni-NiO, Ni-Si₃N₄, Ni-AlN and Al-AlN Systems.

Koji ATARASHIYA

(Received September 18, 1992)

Abstract

Generally speaking, the preparation of FGM-blocks, especially in the metal-metal nitride systems, by the method of powder metallurgy requires an extremely high temperature and high pressure. But, in this work using a ductile nickel metal or an aluminum ultrafine particle, the FGM-blocks were easily prepared by powder metallurgy at a lower temperature. In the system Ni-NiO and Ni-Si₃N₄, a mixture of a metallic powder and a non metallic powder whose contents were gradually changed was pressed in a steel die under a pressure of 200-320 MPa. These green compacts were heated at 900-1573 K in controlled atmosphere under null pressure. In the case of Ni-AlN and Al-AlN systems, a compositionally gradient mixture of a coarse metallic powder and an aluminum ultrafine powder were pressed under 200 MPa in a steel die followed by heating at 873-1473 K in flowing nitrogen. In this process, the metallic ultrafine particle was reacted with nitrogen into metal nitride, but the coarse metallic powder did not react with nitrogen. Thus, the FGM-blocks of metal-metal nitride systems were completely accomplished. The FGM-blocks of Ni-NiO, Ni-Si₃N₄, Al-AlN and Ni-AlN systems prepared by this method were characterized by their properties and were used in joinings. The joining of metal/FGM/ceramics, metal/FGM and ceramics/FGM were completely accomplished at 900-1573 K.

1. ま え が き

著者は先に, Ni-MgO^{1),2)}, Co-MgO³⁾, Fe-MgO³⁾, Cr-Al₂O₃⁴⁾などの無加圧, 大気中加熱接合を行った。これらの接合はいずれも金属の酸化物が MgO, Al₂O₃等と全率固溶体をつくることによっている。その接合反応層は拡散によって, 連続的な傾斜組成域を生成するので, いわば傾斜機能材料(以下 FGM と称する)による接合であった。そもそも, 熱応力緩和型の超高温耐熱材料として開発されてきた FGM は当然ながらセラミックスと金属との接合部位の残留熱応力の緩和に

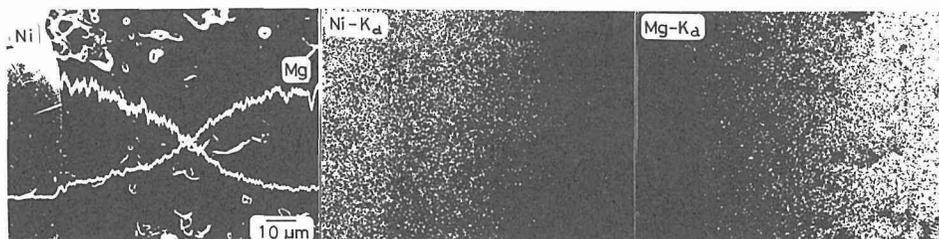


図1 Ni-MgO 接合体，NiO-MgO ss部はFGMである。

役立つものである。Ni と MgO との接合の組織を例にとれば，図1に示されるように MgO-NiO 全率固溶体が生じ，これは加熱過程の in situ で形成された FGM であり，いわゆる平界面のない連続組織接合体として健全な接合の形成に寄与している。しかしながら，MgO-NiO 全率固溶体と Ni 金属との界面はいわゆる平界面であるので，この部位の改善のために Ni-NiO 系の FGM を用いる事によって，より完全な連続組織接合体を造ることを目的とした。また，AlN と各種金属との接合に，金属-AlN 系の FGM を用いる事を目的とし，Ni-AlN 系及び Al-AlN 系の FGM の作製を行った。一般に，セラミックス特に金属窒化物を含む FGM の焼結には高温，高压を要し，粉末冶金法による FGM 焼結体の作製は容易ではないが，本研究では，弾塑性変形能の大きな Ni 金属やアークプラズマ法により作製した超微粉を用いることにより，粉末冶金法による FGM 焼結体の調製が低温，無加圧で可能になった。合せて，低温焼結によって AlN と金属との反応を抑制することも可能になった。また，この方法は Ni 金属又は Al 金属と AlN とを混合し，成型，焼結するのではなく，Ni 金属又は Al 金属と Al 超微粉を混合し，成型，窒化焼結させる新しい方法であり，言わば反応焼結法であるので，より完全な FGM 焼結体を作製できる。この際，Ni 金属，Al 金属には粗粒の粉末を用いてこれらの窒化を防ぎ Al 超微粉だけが窒化されるようにすれば，Al-AlN 系及び Ni-AlN 系の傾斜機能材料を作製することができる。

2. 実験方法

2.1 Ni-NiO 系並びに Ni-Si₃N₄ 系

この両系では，金属粉とセラミックス粉を原材料として用いた。それらの混合物の組成を層別に変化させて，内径13mm の鋼製シリンダー・ダイス中で200MP の圧力をかけて成型した。このグリーン・コンパクトを1573K，Ni-NiO 系はアルゴン中で，Ni-Si₃N₄ 系は窒素気流中の条件で電気炉によって加熱した。このようにして作製した両系 FGM の性状を知るために，縦断面または横断面について SEM，EDX，EPMA 等により組成，構造を調べた。この両系 FGM と塊状金属との接合を1373～1673K，空气中または Ar 気流中の条件で行わせた。

2.2 Ni-AlN 系並びに Al-AlN 系

原材料は Al 超微粉と市販の Ni 粗粒粉末，Al 粗粒粉末である。Al 超微粉は窒素雰囲気下のアークプラズマ法で作製したので，実際は Al 超微粉 7 と AlN 超微粉 3 の割合の混合物である。それぞれの粒径は，Al 超微粉で平均0.2μm，Ni 粗粒粉末で 5～20μm，Al 粗粒粉末で 5～12μm である。それらの粉体の混合比を層別に変化させて，内径13mm の鋼製シリンダー・ダイス中で200 MPa の圧力をかけて成型した。両系とも各層の厚さが数100μm の粉末積層体であるグリーン・コ

ンパクトを得た。このグリーン・コンパクトを923K, 86.4ks間, 窒素気流中の条件で電気炉によって加熱した。焼成温度はNi-AlN系では1473K, Al-AlN系では873Kとした。Al-AlN超微粉および市販のNi及びAl金属粉と窒素との反応性は事前にTG-DTA法により調べた。その結果は, Al-AlN超微粉は窒素と反応してAlNを生じるが, 市販のNi及びAl金属粉は窒素とは実験温度では殆ど反応しないこと, しかし, 良く焼結されることを確認した。この前提により, Ni-AlN系FGM並びにAl-AlN系FGMの焼結体の作製が可能となった。さらに, Alの窒化反応は



のように示され, 発熱反応であるために, この反応が一旦進行しだすと, 自発高温合成法(SHS = self-propagating high temperature synthesis, 自己燃焼合成法とも言う)によって容易に超微粉Alの窒化反応は進行し, これが金属-AlN系FGMの成型体の低温調製を可能とするもう一つの理由である。このようにして作製した金属-AlN系FGMの性状を知るために, 縦断面, 横断面についてSEM, EDX, EPMA, X-線回折等により組成, 構造を調べた。

予備試験として, 純Al超微粉を焼結温度1473K, 焼結時間7.2~86.4ksで焼結させた試料の内部のX-線回折結果から, 焼結時間7.2ksではAlのピークが観察され, Alの窒化は不十分であるが, 長時間の焼結では完全に窒化されていることが分った。同様, 純Al超微粉を実験温度の873K, 焼結時間86.4ksで焼結させた試料のX-線回折結果はAlの窒化が不十分であることを示した。しかし, この温度はAl-AlN系に適用されたので残留Alの存在は問題にはならない。Ni-AlN系では残留Alの存在は問題となるので, 高温, 長時間の焼結を行ってAl超微粉を完全に窒化させるようにした。

焼結体の組成勾配は, Ni-AlN系では純AlN, 72.2mol% AlN-Ni, 53.8mol% AlN-Ni, 30.7mol% AlN-Ni, 15.1mol% AlN-Ni, 純Niの6層, Al-AlN系では純AlN, 71.2mol% AlN-Al, 45.1mol% AlN-Al, 29.6mol% AlN-Al, 23.1mol% AlN-Al, 純Alの6層と成るように調整した。このFGMについて, X-線回折による存在相の同定, 光学顕微鏡とSEMによる縦断面の構造観察, EPMAによる組成分布の測定などを行った。また, 試験用に作製した単一組成コンポジットについて, 各組成域の相対密度, 微小硬度, 線膨脹係数などの測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 Ni-NiO系

Ni-NiO系の複合組織は60mass% NiO以上の組成域を除けば, NiとNiOとはち密に混合し合い, 共存して連続的組成勾配を良好に形成した。このNi-NiO系FGMをNiとMgOとの接合のフィラーとして用い, Ni/Ni-NiO FGM/NiO-MgOss/MgOで示される接合体を得た。その三点曲げ強度は1573K, 12hの接合条件で130MPaであった。NiとMgOとの直接接合では, 三点曲げ強度の最高値が55MPaであったので, 大幅に改善された。ワイブル係数も6から11になり, 信頼性も向上した⁵⁾。

パーマロイとMgOとの接合にこのNi-NiO系FGMを用いた場合は, Permalloy/Ni-NiO FGM/NiO-MgO ss/MgOで示される接合体を得た。しかし, この合金系ではNi-NiO FGM/NiO-MgO ssの界面にFeの酸化物が生成し, 共存するのを防ぎがたく, 前述の例に比して接合状態は悪く, 1473K, 6hの接合で三点曲げ強度は約10 MPaであった⁶⁾。

3.2 Ni-Si₃N₄ 系

Ni-Si₃N₄ 系の場合も80 mass% Ni-Si₃N₄ 以上の組成域では FGM の焼結は1373K では困難であった。しかし、Ni の高い濃度域では、1373k, 5h の条件で良好な FGM を形成した。図2に示されるように Ni と Si₃N₄ とは共存して、新たな反応層も観察されず、連続的組成勾配を確認できた⁷⁾。この FGM と Si₃N₄ との接合を試み、Ni-Si₃N₄ FGM (50 mass% Si₃N₄)/Ni の良好な接合体を得た⁸⁾。FGM 複合体中の Ni と Si₃N₄ が不連続組織ながら接合され、接合層に共存する Si₃N₄ が応力緩和材として寄与していると考えられる。

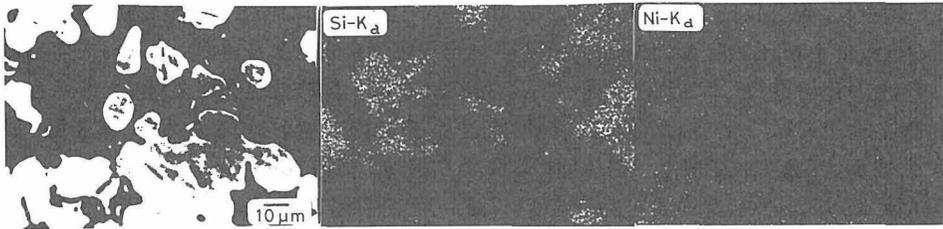


図2 Ni-Si₃N₄ 系 FGM の一部、両相は共存し、反応相は見られない。

3.3 Ni-AlN 系

1473K, 12h の条件で、図3に示されるように良好な Ni-AlN 系 FGM を得た。SEM による縦断面の構造観察並びに EDX による組成分布の測定結果から、組成に拘らず、全体に AlN のマトリックス中に Ni が分散している組織を形成し、組成は Al と Ni が相互に連続的に増減している

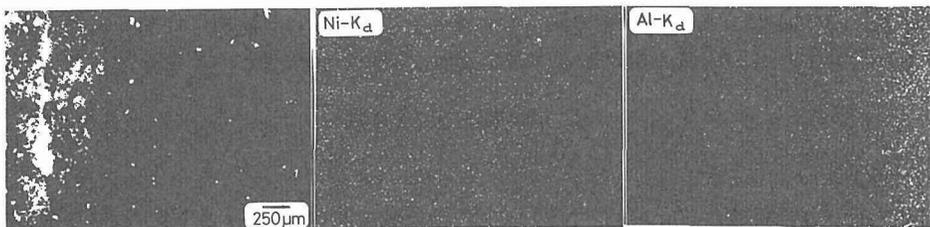


図3 Ni-AlN 系 FGM 焼結体、層間の連続性も良い。

ことが分った⁹⁾。Ni 粒子と AlN との界面の SEM による拡大組織と EDX による分析結果から、界面に反応層の形成はなく、両相の共存が認められた⁹⁾。このことは X-線回折の結果からも確認されている。組成による相対密度の変化の測定結果は AlN 含有率が高い組成ほど低くなったが、これはポアを内在させながら健全な焼結体を形成していると言える⁹⁾。また、組成による線膨脹係数の測定結果は AlN から Ni まで連続的な変化が観察され、応力緩和型の FGM と成っていると言える⁹⁾。得られた Ni-AlN 系 FGM を各種金属基材と接合することは、Ni と各種金属との接合であるから、容易に可能である。

3.4 Al-AlN系

光学顕微鏡により縦断面の構造を観察したところ、AlN含有率の高い部位ではAlNマトリックス中にAlが分散した組織を形成しているが、Alは凝集しやすい傾向にあり、さらに、Al粒子中にAlNが巻込まれている⁹⁾。他方、純Alに近い部位ではAl粒界にAlNが分布し、45.1~29.6 mol% AlNに当たる中間層ではAlNがマトリックスを形成している⁹⁾。さらに、各組成層の界面に当たる不連続部は観察されず、加圧成型焼結時に、各組成層の部分的な均一化が起ったものと考えられる。SEMによる縦断面の構造観察並びにEPMAによる組成分布の測定結果によれば、AlN相とAl相の界面には第三相は存在せず、AlN相とAl相との共存が明らかである。相対密度の測定結果はAlN含有率が高い組成ほど低くなった⁹⁾。これはAl超微粉を用いているため圧粉成型体の密度そのものが低いこと、焼結体も微細なポアを内在させて焼結されていることを示している。従ってこの傾斜機能材料は非物質であるポアをも傾斜分布させている特徴ある材料ということになる。相対密度の低い部位も図4に示されるように粒子間の焼結は十分なされており、これは前述のSHSに基づき局部的に温度が上昇することも焼結の一助となっている。マイクロヴィッカース硬度の測定結果はAlN含有率の高い部位では純AlNの硬度に達せず、ち密化が不十分であることを示している。一方、純Alの部位では硬化が観察された⁹⁾。これはAlの粒界にAlNが存在していることとAlの表面層で窒化が起きていることが原因していると考えられる。線膨脹係数の測定結果はAlNからAlに至るまで連続的であり⁹⁾、セラミックスと金属の接合時における残留熱応力の発生の最大原因が線膨脹係数の差異であることを考えると、このFGMは応力緩和材として十分機能するものである。得られたAl-AlN系FGMをFe基材と接合することを試みた。このFGMの純Al部位を研磨し、Fe基材の研磨面とを重ねて、電気炉で923K、48h、Ar気流中の条件で加熱した。この方法により健全な接合体が得られた⁹⁾。

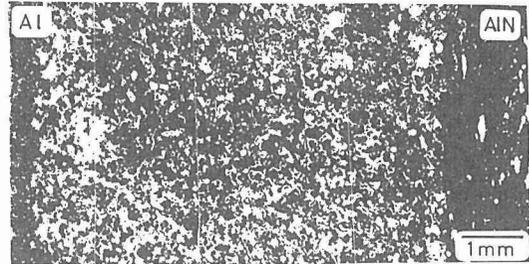


図4 Al-AlN系FGM焼結体

4. む す び

MgOと金属・合金またはSi₃N₄と金属・合金などの接合界面の応力緩和について、接合組織に全率固溶体やFGMなどをつくるのが有効な対策であることを明らかにした。Ni-NiO系FGM並びにNi-Si₃N₄系FGMの作製とその物性について研究し、接合への応用について述べた。

アーク・プラズマ法で作製したAl超微粉を用いて、粉末冶金法によるNi-AlN系並びにAl-AlN系FGMの製造を試み、健全な焼結体を得た。これらのFGMは非物質であるポアをも傾斜分布させている特徴ある材料ということが相対密度の測定から明らかになった。X-線回折の結果はそれぞれAlN、Al、Niのみが同定され、AlNと金属との反応層は観察されず、AlNと金属との共存が確認された。各物性値は組成の変化に対して連続的に変化した。従って、これらのFGMは熱残留応力緩和材として有効であり、金属面と他の金属基材との接合は容易になされることが分った。

参考文献

- 1) 新谷光二, 黒川一哉, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, 50 (1986), 752

- 2) 新谷光二, 末永誠一, 長崎隆吉: 日本金属学会誌, 51 (1987), 1189
- 3) 新谷光二, 長崎隆吉: 北大工研究報告, No.138 (1988), 63
- 4) 新谷光二, 長崎隆吉, 高橋忠義: 北大工研究報告, No.134 (1988), 35
- 5) K. Atarashiya, K. Kurokawa, H. Takahashi and R. Nagasaki : ISIJ International, 30 (1990), 1130
- 6) K. Atarashiya : MRS Intn'l Mtg. Adv. Mat., 8 (1988), 159
- 7) K. Atarashiya, K. Kurokawa and H. Takahashi : Proc. 1st Intn'l Sympo. FGM (1990), 125
- 8) K. Atarashiya, K. Kurokawa, T. Nagai and M. Uda : Ceram. Engin. Sci. Proc. 13 No. 7-8 (1992), 400
- 9) 新谷光二: 傾斜機能材料No. 17 (1992), 12