



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ni-Al系金属間化合物のテルミット型燃焼合成における反応生成物の溶融挙動
Author(s)	大参, 達也; 矢野間, 潤持; 工藤, 昌行
Citation	日本金属学会誌, 65(3), 167-170 https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.65.3_167
Issue Date	2001-03-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74676
Type	journal article
File Information	1-6.pdf



Ni-Al 系金属間化合物のテルミット型燃焼合成における 反応生成物の溶融挙動^{*1}

大 参 達 也 矢野間潤持^{*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. 3 (2001), pp. 167-170
© 2001 The Japan Institute of Metals

Melting Behavior of Reaction Products during Thermite-Type Combustion Synthesis of Ni-Al Intermetallic Compounds

Tatsuya Ohmi, Junji Yanoma^{*2} and Masayuki Kudoh

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

Melting behavior of the reaction products during a thermite-type combustion synthesis of Ni-25 mol%Al alloy (Ni₃Al) has been investigated. The thermite-type combustion synthesis reaction is represented by the following equation: $3a\text{NiO} + 3(1-a)\text{Ni} + (1+2a)\text{Al} = \text{Ni}_3\text{Al} + a\text{Al}_2\text{O}_3$. In this process, the reaction temperature can be varied arbitrarily by changing the value of a . The reaction sequence and the melting behavior of the products are summarized as follows: (1) The thermite-type combustion synthesis reaction of Ni₃Al is a two-step reaction of the combustion synthesis reaction between Ni and Al; and the thermite reaction between the Ni-Al melt and NiO. (2) When the temperature of the specimen rises over the melting temperature of NiAl at the first reaction stage, the thermite reaction takes place and then the fluid products are produced.

(Received October 30, 2000; Accepted January 11, 2001)

Keywords: thermite-type combustion synthesis, combustion synthesis, thermite reaction, nickel-aluminum alloy, intermetallic compound, nickel aluminide, melting, casting, solidification

1. 緒 言

金属間化合物には高温構造材料や機能性材料として優れた特性を持つものがある。しかし、多くの金属間化合物は機械的加工性や溶接性が一般の金属材料より劣る¹⁾ため、これらに目的とする形状を付与し、また必要に応じて異種材と接合して最終的な成形部品を製造するまでに、多くの工程と時間とが必要となる。

最近、著者らは、金属間化合物の合成と鑄造、および異種材との接合を一工程で行う方法として、燃焼合成法²⁻⁶⁾と遠心鑄造法との複合プロセスである「遠心燃焼合成法」を提案した⁷⁾。本手法は、燃焼合成反応によって溶融状態の金属間化合物を合成し、同時に遠心力を利用して溶融金属間化合物を鑄型に充填するとともに、異種金属基材と接触させることにより接合するものである。

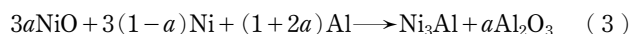
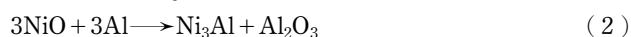
遠心燃焼合成法において金属間化合物の鑄造を可能にするためには、燃焼合成の段階で反応生成物を流動状態にすることが必須の条件となる。しかし、金属間化合物の種類によっては、素金属の混合体から出発する通常の燃焼合成反応では、生成物を溶融するのに十分な反応熱が得られない場合が

ある。このような場合には、テルミット型燃焼合成反応^{8,9)}を用いることにより対処している。テルミット型燃焼合成反応は、通常の燃焼合成反応と、金属酸化物の還元により金属間化合物を得るテルミット型合成反応⁹⁾とを所定の割合で組み合わせた反応であり、反応熱の大きいテルミット型合成反応の割合を高くすることによって、溶融状態の金属間化合物を得ることが可能である。しかし、その反応過程に関しては、不明な点が多い。

そこで、本研究では、Ni₃Alの化学量論組成を有するNi-25 mol%Al合金を対象として、テルミット型燃焼合成反応による生成物の性状に及ぼす反応条件の影響を調査するとともに、生成物の溶融挙動と反応過程との関係について検討した。

2. 実 験 方 法

式(1)～(3)に、通常の燃焼合成反応、テルミット型合成反応、およびテルミット型燃焼合成反応の各反応式を示す。



式(3)における係数 a はテルミット型合成反応の割合である。ここで、式(1)および式(2)における生成物 1 mol 当たりの反応熱を比較すると、前者では 153.1 (kJ/mol)、また後者では 554.9 (kJ/mol) であり、後者では前者の3.6倍の反

^{*1} 2000年10月1日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 北海道大学学生、現在：北海道大学大学院生 (Under Graduate Student, Hokkaido University, Present address: Graduate Student, Hokkaido University)

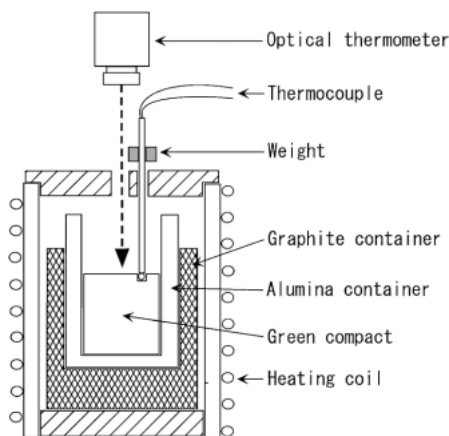


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.

応熱が得られる¹⁰⁾。したがって、テルミット型燃焼合成反応では、 a 値により反応熱を広範囲にわたって変化させることができる。

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)、カーボニルニッケル粉(平均粒径 5 μm)、および酸化ニッケル粉(平均粒径 5 μm)である。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。圧粉体成形時の温度は室温、また成形圧力は約 470 MPa とした。得られた圧粉体の相対密度は約 80% である。粉末の配合は、式(3)に基づいて Ni-25 mol% Al 合金(Ni_3Al の化学量論組成)が生成するように調整した。

本研究で使用了実験装置の模式図を Fig. 1 に示す。実験では、電気炉中で圧粉体を加熱することにより燃焼合成反応を誘起し、その間の温度変化を放射温度計により測定した。また、温度の参照用として B 熱電対による測定も併せて行った。なお、実験は大気中雰囲気下で実施した。

本研究では、燃焼合成の反応条件として、①テルミット型合成反応の割合 a の値と、②電気炉による試料加熱時の昇温速度(外部加熱速度と称する)の影響を調査した。本実験では、673 K から 773 K までの温度範囲における昇温速度を外部加熱速度 R_h として定義し、0.3 K/s と 0.8 K/s の二水準について検討した。

実験により得られた反応生成物試料は、長手方向に切断して組織を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 反応生成物の性状に及ぼす反応条件の影響

Fig. 2 に、本実験において観察された二種類の試料性状の例を示す。Fig. 2(a)および(b)は、それぞれ $a=0$ および $a=0.25$ の場合の生成物試料の縦断面のマクロ組織を示している。外部加熱速度はいずれの場合も 0.8 K/s である。これらの写真は暗視野条件で撮影されているため、鏡面研磨された金属間化合物の部分が黒く見える。Fig. 2 によると、(a) の通常の燃焼合成反応の試料では、圧粉体形状がほぼ保たれ

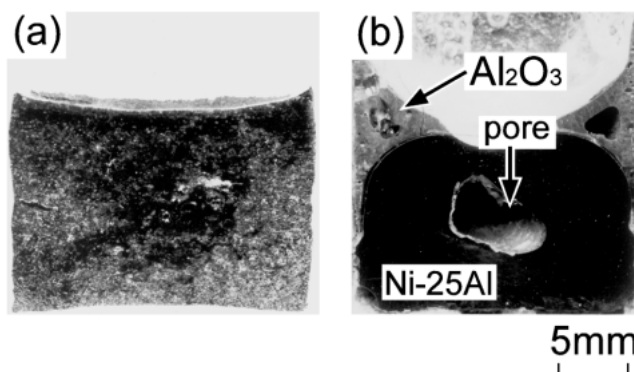


Fig. 2 Macrostructures of the longitudinal cross section of the reaction products. The preheat rate: $R_h = 0.8$ K/s. (a) Combustion synthesis ($a=0$). (b) Thermite-type combustion synthesis ($a=0.25$).

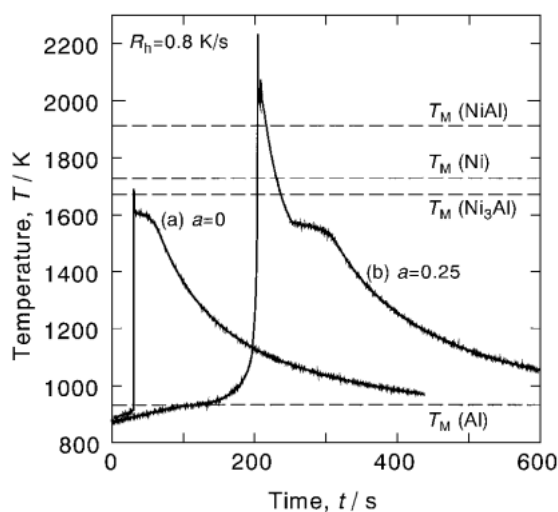


Fig. 3 Time-temperature curves measured during combustion synthesis (a) and thermite-type combustion synthesis (b). $R_h = 0.8$ K/s. T_M : Melting temperature of NiAl, Ni, Ni_3Al or Al.

ているのに対し、(b)のテルミット型燃焼合成反応の試料では、熔融した金属間化合物とアルミナとが二層分離しており、試料全体が流動化したことを示している。

次に、Fig. 2(a)および(b)に示した試料の燃焼合成過程における時間-温度曲線をそれぞれ Fig. 3 の(a)および(b)に示す。いずれの場合も、外部加熱によって反応が誘起された後は、自己発熱により急速に温度が上昇し、短時間のうちに最高温度に達している。しかし、反応開始時の温度変化に関しては、両者はやや異なる挙動を示している。すなわち、Fig. 3(a)では、試料温度が Al-Al₃Ni 共晶温度(912.9 K)¹¹⁾をわずかに越えた時点(916 K)で反応が開始し、その後は直線的に温度が上昇している。一方、Fig. 3(b)では、外部加熱により Al の融点近傍まで達した後、Al の熔融に伴う温度停滞が起り、その後、自己発熱による加速度的な温度上昇が起きている。なお、前者(a)の特徴は通常の燃焼合成反応に、また、後者(b)の特徴はテルミット型燃焼合成反応に、それぞれ共通した傾向であった。

Fig. 4 は、反応式(3)に基づいて計算した断熱燃焼温度を示している。本計算では、反応物の初期温度を 933 K (Al の

融点)とした。また、反応物中のAlの初期液相率(f_{LAI})として、0および1の両極端の場合について検討した。計算に使用した物性値は、 Na_3Al の溶融潜熱¹²⁾以外はKubaschewskiらのデータ集¹³⁾によった。Fig. 4によると、 $a=0$ および $a=0.25$ の場合の断熱燃焼温度は、それぞれFig. 3の(a)および(b)における最高到達温度に近い値となっている。また、 $a=0$ の場合の反応生成物 Ni_3Al の液相率を計算により求めたところ、 $f_{LAI}=0$ の条件では0.43、また、 $f_{LAI}=1$ では0.5であった。少なくとも固相率0.5以上の半溶融金属は、自立して形状を保ち得る程度の剛性を有することが知られている¹⁴⁾。したがって、本計算結果はFig. 2(a)の実験結果と矛盾しない。

次に、反応生成物の性状と最高到達温度とに及ぼす a 値の影響をFig. 5に示す。外部加熱速度は0.8 K/sである。本結果において特に注目されるのは、以下の四つの点である。

(1) 反応生成物が流動状態になる臨界の a 値が存在する。

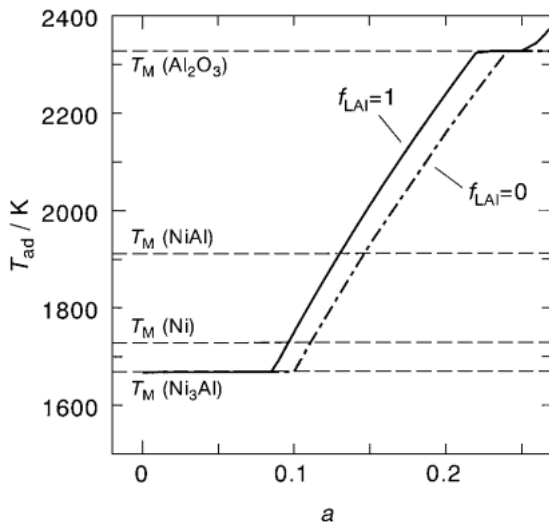


Fig. 4 Calculated adiabatic combustion temperatures, T_{ad} . f_{LAI} : Initial fraction liquid of Al.

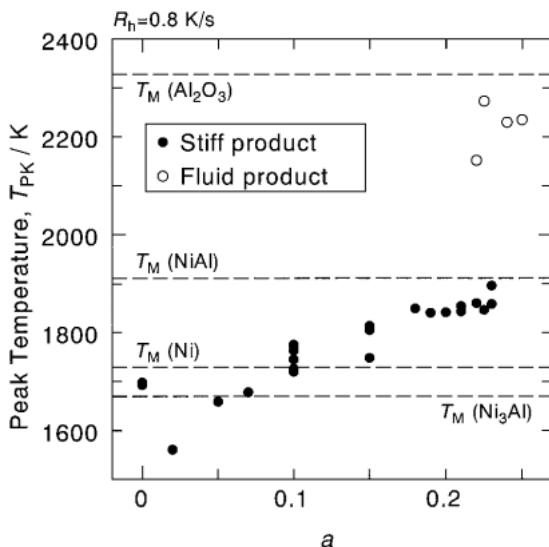


Fig. 5 Effects of a on the product property and the peak temperature, T_{PK} . $R_h=0.8$ K/s.

(2) この臨界の a 値を境界にして最高到達温度の変化に不連続が見られる。

(3) 最高到達温度が Ni_3Al の溶融温度を超えても試料は流動化せず、これが $NiAl$ の溶融温度を超えた場合に流動化が起こっている。

(4) 低い a 値の試料では、 $a=0$ の場合より最高到達温度が低くなる。

なお、外部加熱速度が0.3 K/sの場合は、 $R_h=0.8$ K/sの場合より臨界の a 値がより高い側($a=0.37$)にシフトしていることを除いては、上記四つの特徴は全て共通していた。

以上の結果は、テルミット型燃焼合成反応が、式(3)の反応式からは直接予測できないような複雑な過程をたどることを示唆している。とりわけ第4の点は、 NiO の添加が燃焼合成反応の進行を抑制する作用があることを示唆している。この抑制作用は、テルミット型燃焼合成反応の開始が通常の燃焼合成反応より遅れること(Fig. 3参照)とも関連しているものと推測されるが、現時点ではその詳細は不明である。

3.2 反応生成物のマイクロ組織と反応過程

Fig. 6に、流動化した試料(Fig. 2(b)参照)における金属間化合物部分のマイクロ組織の例を示す。Fig. 6によると、組織は黒いデンドライト状の $NiAl$ 相と Ni_3Al 相マトリックスとから構成されている。

次に、流動化しなかった生成物のマイクロ組織の例をFig. 7に示す。本試料では、 $R_h=0.8$ K/s, $a=0.1$ である。Fig. 7では、 $NiAl$ 相と Ni_3Al 相との二相から成るマトリックス中に、 Al_2O_3 殻に覆われた NiO の凝集体が観察される。また、 Al_2O_3 殻に取り囲まれた NiO の一部が還元されて Ni に変化している。続いて、外部加熱速度がFig. 7の場合と等しい他の試料を観察したところ、 a 値の大きな試料ほど NiO の還元が進行する傾向が確認できた。

以上の結果は、流動化しなかった試料では、 NiO のほとんどがテルミット反応に関与しなかったことを示している。

次に、流動化する試料の反応過程を調査するために、反応途中で試料を水中急冷した実験の結果をFig. 8に示す。反応条件は、 $R_h=0.8$ および $a=0.25$ であり、また、急冷時の試料温度は1073 Kである。Fig. 8では、 Al と $NiAl_3$ とが共存する領域が観察され、 Al が溶融して周囲の Ni と反応しつ

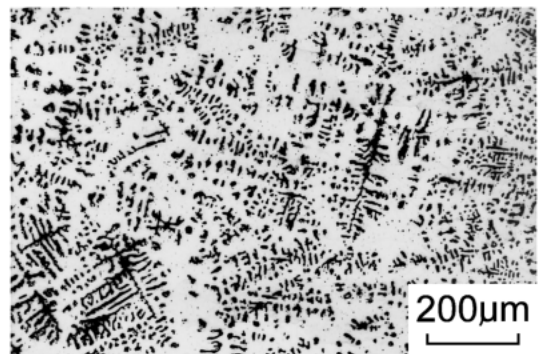


Fig. 6 Microstructure of the intermetallic part of the specimen shown in Fig. 2(b).

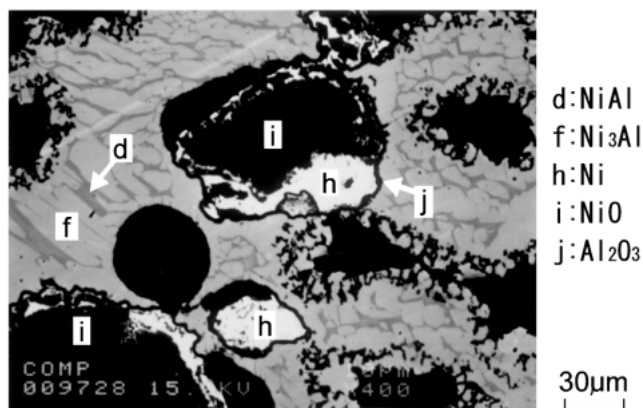


Fig. 7 Microstructure of the stiff specimen produced by a thermite-type combustion synthesis ($R_h=0.8$ K/s and $a=0.1$).

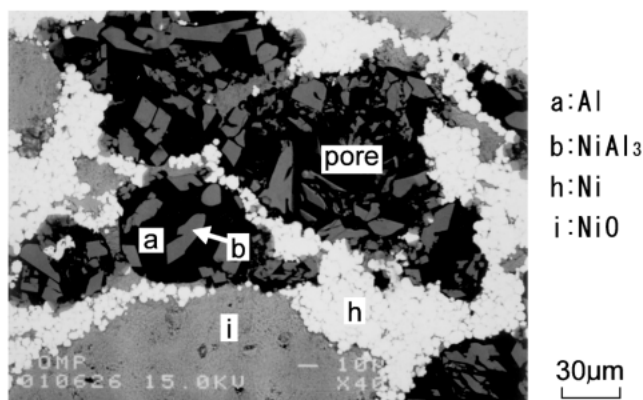


Fig. 8 Microstructure of the specimen quenched at 1073 K in the course of the thermite-type combustion synthesis ($R_h=0.8$ K/s and $a=0.25$).

つあったことを示している。一方、NiO については全く反応の形跡が見られない。また、同様にして 1173 K で急冷された試料では、NiAl₃ と共に Ni₂Al₃ が観察された。すなわち、急冷時の試料温度において、Al リッチな液相と共存可能な金属間化合物相が生じている。同様のことがより高温においても生じると仮定すると、NiO 凝集体以外の領域を完全に溶融するためには、NiAl の融点以上に温度が上昇する必要があると考えられる。さらに、NiO 凝集体を包む強固な Al₂O₃ 殻が形成する前に NiO の周囲を流動化させることで、Ni-Al 系融液と NiO とを直接接触させ、両者の間のテルミット反応を誘起できると仮定すると、NiAl の溶融温度以上に達した試料の最高到達温度が断熱燃焼温度の計算値に近くなることを説明することができる。すなわち、本実験の

テルミット型燃焼合成反応は、① Ni と Al との間の燃焼合成反応と、② Ni-Al 合金融液と NiO との間のテルミット反応との二段反応であると考えられる。

ここで、第一段の反応で生成する Ni-Al 合金の Al 濃度は次式ようになる。

$$c_{Al}=100(1+2a)/(4-a) \quad (4)$$

すなわち、 c_{Al} は a の増加に伴い単調に増加する。また、Ni-Al 系合金の生成熱は $c_{Al}=50$ mol% の近傍で最大になる¹⁵⁾。式(4)によると、 $a=0.4$ で $c_{Al}=50$ mol% となることから、本実験の範囲内では、 a が大きい場合ほど第一段の反応における生成熱が多くなる。このことは試料温度の上昇に有利に働くものと考えられる。

4. 結 言

テルミット型燃焼合成反応の生成物の性状に及ぼす反応条件の影響を調査するとともに、生成物の溶融挙動と反応過程との関係について検討した。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 本実験のテルミット型燃焼合成反応は、① Ni と Al との間の燃焼合成反応と、② Ni-Al 合金融液と NiO との間のテルミット反応との二段反応である。
- (2) 二段目のテルミット反応が起きた場合にのみ、流動状態の生成物が得られる。

文 献

- 1) M. Nobuki: *Intermetallic Compounds for Materials*, ed. by Materials Science Society of Japan, (Shokabo, Tokyo, 1995) pp. 41-87.
- 2) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: *Powder Met. Int.* **20**(3) (1988) 25-30.
- 3) A. Hibino: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 1435-1443.
- 4) C. Nishimura and C. T. Liu: *Acta Metall. Mater.* **41**(1993) 113-120.
- 5) S. Miura and C. T. Liu: *Intermetallics* **2**(1994) 297-313.
- 6) S. Miura, T. Ohashi and Y. Mishima: *Intermetallics* **5**(1997) 45-59.
- 7) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 735-738.
- 8) O. Yamada and Y. Miyamoto: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 938-942.
- 9) O. Yamada and H. Matsumoto: *J. F. S.* **67**(1995) 708-715.
- 10) T. Ohmi, K. Kirihara and M. Kudoh: *J. Japan Inst. Metals* **64**(2000) 347-350.
- 11) M. F. Singleton, J. L. Murray and P. Nash: *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd. Ed.)*, ed. by T. B. Massalski, (ASM, 1990) pp. 181-184.
- 12) H. Liu, R. H. Rangel and E. J. Lavernia: *Acta Metall. Mater.* **42**(1994) 3277-3289.
- 13) O. Kubaschewski and C. B. Alcock and P. J. Spencer: *Materials Thermochemistry (6th ed.)*, (Pergamon Press, 1993) pp. 257-348.
- 14) K. Ichikawa: *TETSU-TO-HAGANE* **74**(1988) 51-60.
- 15) S. Miura and Y. Mishima: *Materia Japan* **35**(1996) 632-636.