HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Ni-Al系金属間化合物の反応焼結過程の検討
Author(s)	三浦, 誠司; 三島, 良直
Citation	まてりあ, 35(6), 632-636 https://doi.org/10.2320/materia.35.632
Issue Date	1996-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75157
Type	journal article
File Information	materia 35(6) 632.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ミニ特集

燃焼合成法による金属間化合物の製造

Ni-Al系金属間化合物の反応焼結過程の検討

三浦誠司* 三島良直**

1. はじめに

アルミニウムやシリコンと遷移金属とで構成される金属間化合物は，低比重，高耐酸化性などの優れた特性がある一方，構成元素間の融点や沸点の差が大きく，従来の溶解法による作成では目標組成の合金を得ることが困難である場合が多い[1]．また，合金組成によって大きく特性が変化する場合が多いことから[2][3]，溶解法によって生じる材料内部の不均一性が材料特性を大きく損なうと予想される．一方，これらの金属間化合物は大きな生成エンタルピーを持つことから，要素粉末混合体の一部もしくは全体を加熱することによって化学反応が起こり，本来持つ大きな生成エンタルピーが解放されることによって反応が持続する．これが粉末冶金の一種である反応焼結(燃焼合成)法の原理であり，原料粉末からマクロな溶解をすることなく原料要素粉末同士の化学反応熱を利用して目標物質である金属間化合物を得ることができるため，金属間化合物に適用できる新しい材料プロセスの1つとして期待され，Ni_3Al, NiAl, TiAl, FeAl, $MoSi_2$など種々の金属間化合物の反応機構の詳細について研究がなされている[4]-[9]．

粉末焼結法には，液相の存在によって緻密化を達成する液相焼結法があり，要素となる元素の組合せによっては反応焼結もこの中に分類され得ると考えられる．液相焼結などでの緻密化に必要とされる液相量は10～40体積%と言われており[10]，その量をコントロールすることにより高い相対密度を得ることが可能となる．しかしながら，液相焼結においては比較的長い反応時間を要するため種々のパラメータの人為的操作が容易であるのに対して，10～100 sという非常に短い時間で反応が終了する反応焼結においては，反応の最中に生成する液相の組成や量がその間連続的に変化していくことが予想され，その制御を行うための基本的因子については不明な点が多い．反応の中間段階を把握するために急冷などの実験的方法や熱収支に基づく理論的方法による反応状態の研究がなされている[11][12]が，液相量の決定は本質的に困難である．しかしながら，一般に，緻密化に及ぼす液相の影響は非常に大きく，また，その量は決定的な因子となる場合が多いことは言うまでもない．また，対象とする金属間化合物合金によっては，無加圧の反応焼結では十分緻密にならないため，一軸応力や静水圧を加えて緻密化が計られているが[13]，反応中の液相量やそれに及ぼす諸因子を明らかにすることにより，より合理的な反応の制御，緻密化が達成できる可能性がある．

反応が完結するための重要な判定基準である，反応焼結の最高到達温度T_{ad}を推定するため，エンタルピー変化に基づいた熱力学的方法が用いられる[8][13]．原料元素A+B，化合物ABの温度Tに対するエンタルピーHの変化と生成エンタルピー$\Delta H^0(T_i)$の関係を図1に模式的に示す．反応前後のエンタルピー変化がない断熱過程では，原料A+Bからの反応は点線の矢印の先端まで進み，その到達点が反応状態の終点と予想されることになる．著者らはこの方法を拡張し，種々の初期状態，中間状態を仮定し，それらを用いて種々の温度や条件における液相量を計算することを試みている[14][15]．以下では，その計算方法と，Ni-Al 2元系を例と

* 東京工業大学助手；精密工学研究所
** 東京工業大学助教授；精密工学研究所(〒226 横浜市緑区長津田町4259)
Estimation of Amount of Liquid Phase During Reaction Synthesis in the Ni-Al System; Seiji Miura, Yoshinao Mishima (Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama)
Keywords: *reaction synthesis, nickel-aluminides, thermodynamic calculation, liquidus phase, intermetallic compound, processing*
1996年4月26日受理

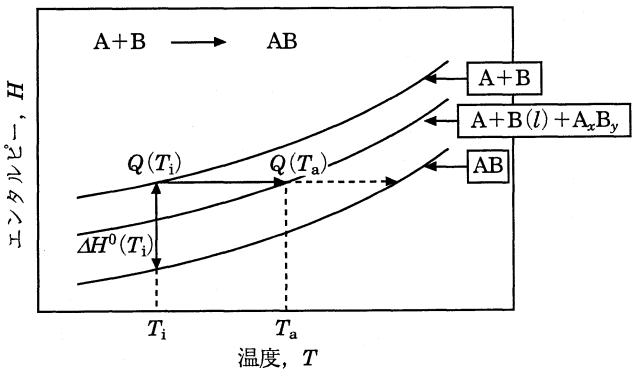

図1　反応焼結前(A+B)，反応中期(A+B(l)+A_xB_y)および終了後(AB)の断熱反応時のエンタルピー変化．

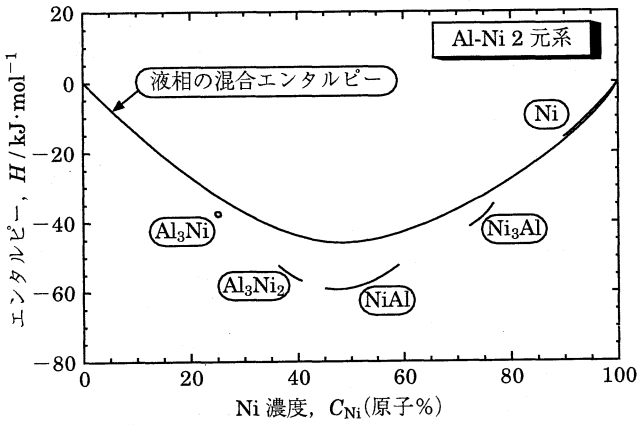

図2　Ni-Al 2 元系平衡状態図に現れる各相の生成エンタルピー．

した計算結果といくつかの実験結果との対比について概説する．

2. エンタルピー計算に基づく液相の推算方法

まず，反応途中における試料内部の状態について考える．Ni-Al 2 元系平衡状態図[16]に現れる金属間化合物としては，Al_3Ni, Al_3Ni_2, NiAl, Ni_3Al などがある．これらの生成エンタルピーは**図 2** に示すような組成依存性を持っている[17][18]．これより，NiAl が最も安定なこと，Al_3Ni からは大きなエンタルピー放出は望めないことなどが分かる．合成の中間状態では**図 3**(a)に示すように固体 Ni 粒子と液体 Al の間ではいくつかの金属間化合物相が中間生成物として次々に生成しており，実際の組成変化は図 3(b)のようになっていると考えられる．

Ni-Al 2 元系の種々の相を組合せた拡散対を用いた研究から，870 K 付近を境にして低温では Al_3Ni が，また高温では Al_3Ni_2 の生成が最も速いことが報告されている[19][20]．また，高温では Al_3Ni や Al_3Ni_2 は不安定で，液相と他の金属間化合物相に分解してしまうことが平衡状態図から予想される．このことから，反応初期に主に形成される中間生成物相と，反応中期・終了期に現れる生成物相は異なっていることが予想され，その種類と量比は温度や反応経過時間などの条件によって連続的に変化して行くはずである．現時点ではこれを厳密に取り扱うためには実験的・理論的研究の積み重ねが不十分である．しかし，図 2 に示すように各相の熱力学的パラメータは比較的一様な組成依存性を持っており，ある量比で複数の金属間化合物相が形成されている場合，同じモル比でそのすべてが NiAl であるとした場合より大きなエンタルピー放出はあり得ず，また逆にそのすべてが Al_3Ni であるとした場合より小さなエンタルピー放出となることもあり得ないことから，これら単一の金属間化合物相の生成をそれぞれ仮定することにより，エンタルピー放出の極大および極小の条件での内部状態を求めることができる．このことから，ここでは，図 3(c)に示すように，中間状態では 3 種類の相，すなわち任意の単一の金属間化合物相，一定の Ni 濃度の Al-Ni 液相および純 Ni 相の混合物と仮定し，種々の因

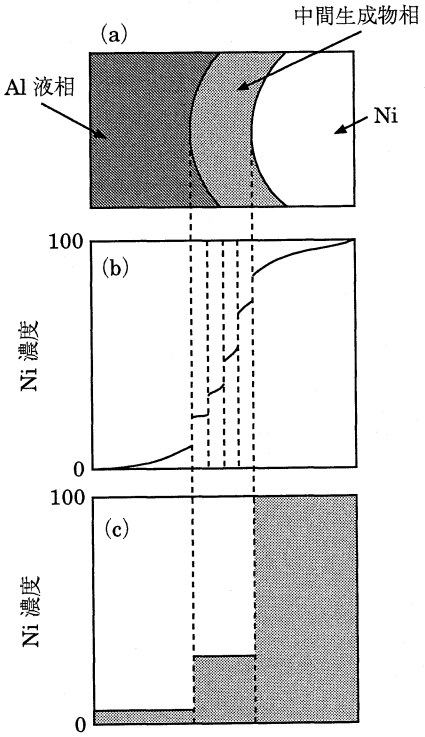

図3　(a) Ni-Al 粉末混合体の反応焼結過程における Ni 粉末近傍の金属間化合物相形成状況の模式図，(b) 実際の組成プロファイルおよび(c) 計算のために単純化した組成プロファイル．

子が液相量に及ぼす影響を調べた．すなわち，図 1 に示した中央のラインが固体 A，液体 B，中間生成物 A_xB_y が存在している状態である．図から分かるように初期状態と中間状態のエンタルピー値が等しいことを考えると，それぞれの状態のエンタルピー $Q(T_i)$, $Q(T_a)$ の関係は，

$$Q(T_i)=Q(T_a) \qquad (1)$$

と表せる．反応前の Al-Ni 混合粉末 1 mol 当たりのエンタルピー $Q(T_i)$ は α を Ni のモル分率とすると

$$Q(T_i)=\alpha H^s_{Ni}(T_i)+(1-\alpha)H^s_{Al}(T_i) \qquad (2)$$

また，反応途中である到達温度 T_a における状態を，Ni 濃度 $(\phi/100)$% の Al-Ni 液相，金属間化合物 Al_bNi_c，固体の純 Ni とすると，

$$Q(T_a)=\delta H^{s}_{Ni}(T_a)+\varepsilon H^{l}_{Al}(T_a,\phi)+\gamma H^{s}_{(Al_bNi_c)}(T_a) \quad (3)$$

ここで，$\delta, \varepsilon, \gamma$はそれぞれの相のモル分率，$H^{s}_{(Al_bNi_c)}(T)$は金属間化合物 Al_bNi_c 1 g-atom 当たりの温度 T におけるエンタルピーである．金属間化合物の生成エンタルピーとそれを用いた各種状態のエンタルピーの温度依存性は文献に示された値およびその比熱の積分から求められる．比熱の不明な場合は Neumann-Kopp 則に基づいて，構成元素の組成比から加重平均を求めて用いた[21][22]．さらに，質量保存則から，Ni と Al についてそれぞれ次のような式が反応前後で成立する．

$$\alpha=\delta+\varepsilon\phi+\gamma c/(b+c) \quad (4)$$

$$1-\alpha=\varepsilon(1-\phi)+\gamma b/(b+c) \quad (5)$$

これらの連立方程式を解く上で必要になる因子は，組成(α)，反応開始温度 T_i，到達温度 T_a，中間生成物相(Al_bNi_c)の種類，そして液相中の Ni 濃度(ϕ)である．これらのうちの4つを固定し，残りの一つの因子を変化させることにより，液相量のその因子に対する依存性を求めることができる．以下ではその計算結果を液相量の体積率で示し，ついで実験結果との比較を行う．

3. 計 算 結 果

計算を行うにあたり，種々の因子の基本的な値として，反応開始温度(T_i)を 800 K，到達温度(T_a)を 1000 K とし，また液相中の Ni 濃度 $\phi=0$，すなわち生成する液相を純 Al と仮定した．

図4は上記の基礎的条件下での，初期組成に対する純 Al 液体の体積率を，中間生成物相がそれぞれ NiAl, Al_3Ni_2, Al_3Ni である場合について示す．この図から，Al 液体はいずれの中間生成物相が生成する場合でも同様に Al 量の増加にしたがって単調に増加し，またどの組成でも Al_3Ni<Al_3Ni_2<NiAl の順で液体量が増えることが分かる．

図5および**6**は，それぞれ種々の組成と中間生成物相を仮定したとき，反応開始温度(T_i)と到達温度(T_a)の変化による液相量の変化を示したものである．反応開始温度が上昇するにしたがって，図1に示した $Q(T_i)$ が上昇するため，同じ温度に到達するためにより少ない中間生成物で十分となる．そのため，中間生成物の形成に必要な Al の量が少なく，その分純 Al 液相が多量に生成することになる．逆に，到達温度が高くなるに連れてより大量の中間生成物が形成される必要があるため，Al は多く消費され，その分液相が減少する．組成の影響も基本的には同様に理解できる．すなわち，Al が多いほど，液相として存在できる Al 量が相対的に多くなることになる．

このように，いくつかの仮定を置くことにより液相量を求めることができるが，既に述べたように，熱源であるところの中間生成物相は反応初期と終了期では異なっている．図3に示したように，NiAl は最も安定であり，一方 Al_3Ni からは大きなエンタルピー放出は望めないことから，形成される中間生成物相を Al_3Ni と仮定することは生成するエンタルピーの最低を見積もることに相当し，逆に NiAl と仮定することは生成するエンタルピーの最大を見積もることに相当する．したがってそれぞれを中間生成物とする場合に生成する液相量は最小と最大となり，これらの計算結果より，存在しうる液相量の範囲を決定できることになる．この結果によれ

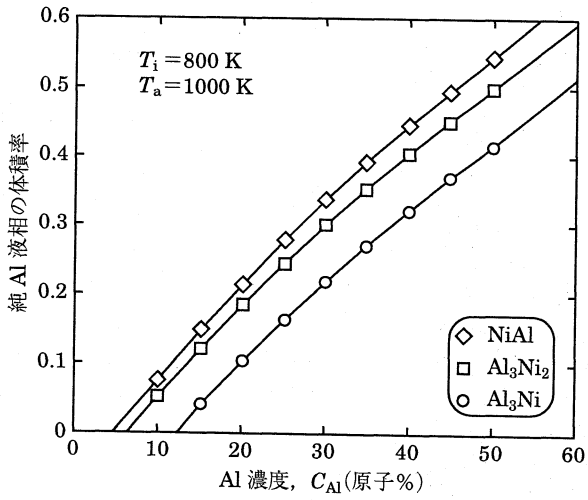

図4　反応開始温度 T_i=800 K，到達温度 T_a=1000 K とした場合の純 Al 液相の体積率の組成および中間生成物相(Al_3Ni, Al_3Ni_2 および NiAl)依存性．

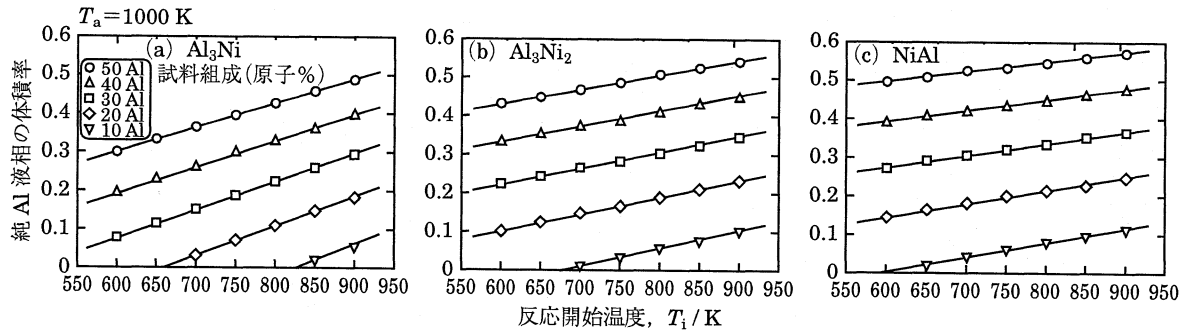

図5　到達温度 T_a=1000 K とした場合の純 Al 液相の体積率の反応開始温度 T_i，組成および中間生成物相((a) Al_3Ni, (b) Al_3Ni_2 および(c) NiAl)依存性．

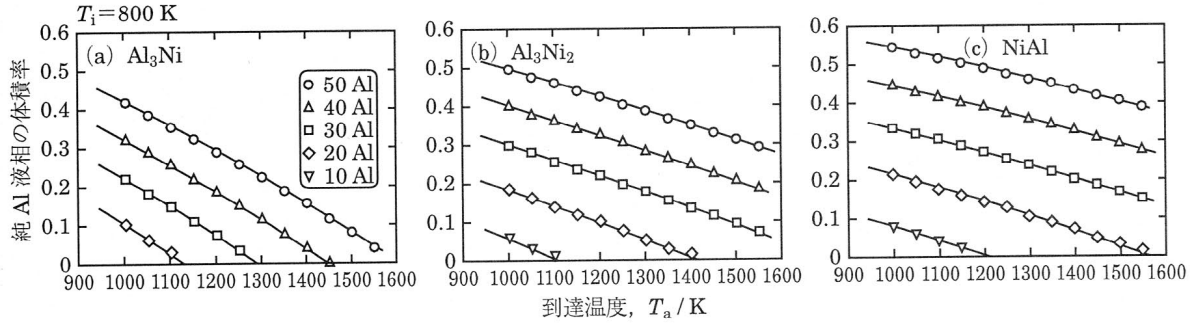

図6　反応開始温度 T_i=800 K とした場合の純 Al 液相の体積率の到達温度 T_a，組成および中間生成物相((a) Al_3Ni, (b) Al_3Ni_2 および(c) NiAl)依存性.

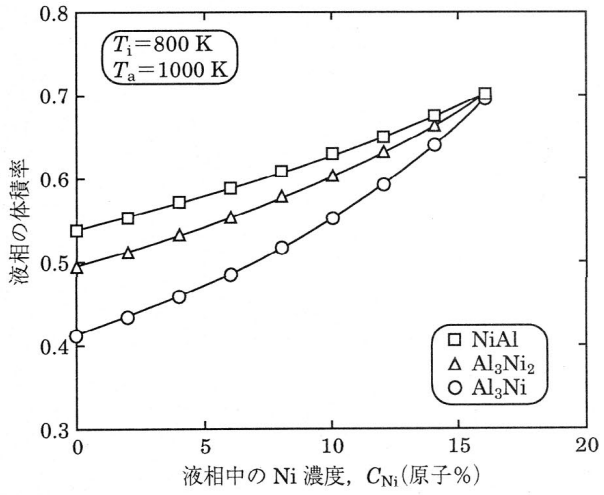

図7　反応開始温度 T_i=800 K，到達温度 T_a=1000 K とした場合の Al-rich 液相の体積率の Ni 濃度，組成および中間生成物相(Al_3Ni, Al_3Ni_2 および NiAl)依存性.

ば，例えば最終的に Ni_3Al を形成する Ni-25原子%Al の組成を持つ試料の場合，反応の最中には最大でも30体積%程度の純 Al 液相しか存在し得ないという結果になるのに対して，最終的に NiAl を形成する Ni-50原子%Al では優に40体積%を越える液相が生じると予想できる.

一方，存在する液相は純 Al とは限らない．Ni の Al 液体への溶融速度は Ni の Al 液相への拡散速度や Al 液体と Ni 粒子との界面面積などに依存し，それらは温度や粉末粒径，分散の形態によって大きく左右される．また，Al_3Ni や Al_3Ni_2 は比較的低温で分解し，それぞれ Al_3Ni_2＋液相，NiAl＋液相を形成するが，その際に大量の Ni を液相中に供給する．すなわち，中間生成物相ばかりでなく，液相そのものも反応中に大きく組成が変化することが予測される．液相の量がその中に含まれる Ni の量によっていかに影響されるかを示したのが**図7**である．これによれば，液相中の Ni 濃度が多くなるほど液相量が増加していくことが分かる．これは，Ni の溶解による液相そのものの体積増加に加え，Ni が溶け込むことによる混合エンタルピーの寄与があることの二つが原因である．これをさらに押し進めると，液相中の Ni 濃度がある一定値に達した時に中間生成物なしでも十分なエンタルピー放出がなされることになる．この効果は図7中で異なる中間生成物相を仮定したそれぞれの曲線が，ある一点に集中していることで示されており，液相中への Ni の拡散は大きな影響を及ぼすことが分かる.

このように，反応焼結には種々の素反応が複雑に組合さっており，単純な仮定の下に存在液相量の範囲が分かるのが現状である．しかし，図6から分かるように，主な中間生成物が連続的に Al_3Ni から Al_3Ni_2, NiAl へと変化していくと仮定すると，その液相量は反応焼結の進行中に余り変化しないと予想することができる．この仮定に基づけば，例えば反応開始温度(T_i)を 800 K，到達温度(T_a)を 1000 K として得られた液相量を用いて，半定量的な解析・判定が可能であることになる．以下ではこのような仮定による計算結果と実験結果との対応を調べる[15].

図8には種々の組成を持つ Ni-Al 混合粉末を円筒形状にして，一定条件下(加熱速度 0.17 K/s，真空中)で反応させた

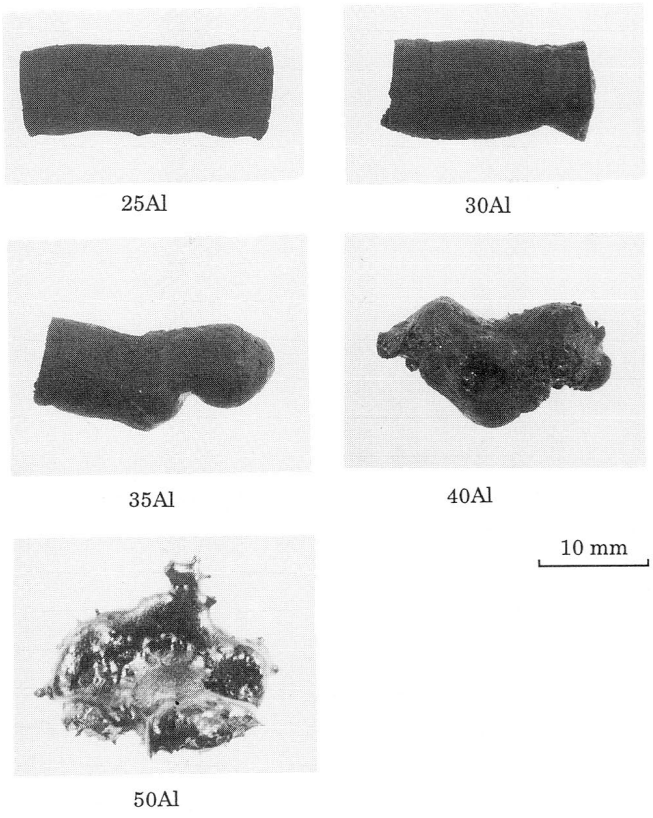

図8　反応焼結後の試料形状変化の組成依存性.

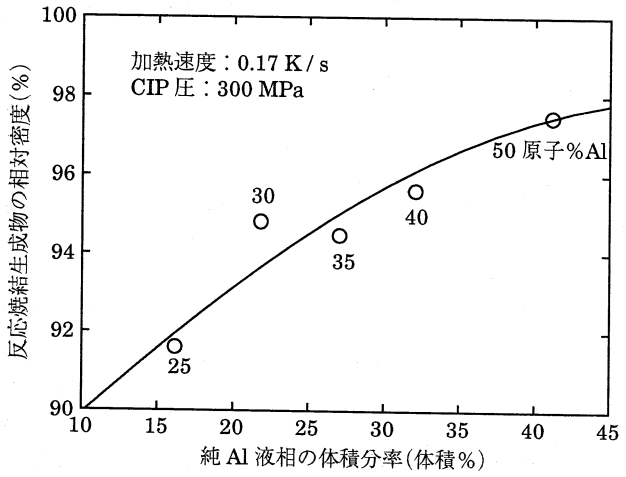

図9　種々の組成を持つNi-Al粉末混合試料中におけるAl液相の体積率の計算値と，反応焼結後の相対密度の関係(反応開始温度 T_i=800 K，到達温度 T_a=1000 K，中間生成物を Al_3Ni とした場合)．

ときの試料形状の変化を示す．試験片は直径約8 mm，長さ約25 mmで，実験に際して左右をステンレスワイヤーで支えた．いずれの試料もほぼ同じ780 K付近で反応が開始した．計算のために T_i を800 Kと仮定したのは，これに合わせるためである．図8から，Al量が少ない試料はほとんど変形しないが，Al量が増えるに従い，中央付近の試料形状が徐々に崩れていくのが分かる．特に35原子%Al以上では変形が著しく，50原子%Alの試料では元の形状を全く留めない．このような試料形状の変化は基本的には液相量の多寡によるものと考えられる．

図9には，それぞれの組成に対応して基本的条件すなわち T_i=800 K, T_a=1000 K，中間生成物相を Al_3Ni として計算により求めた液相量と，実験から求めた相対密度の関係を示す．両者間には良い相関が認められ，また，ある一定量以上の液相が存在する場合に形状維持が困難になることもよく分かる．既に述べたように，液相焼結に関して緻密化に必要な液相量は合金組成によって大きく異なる．しかし単純化，すなわち，すべて同じ大きさの球形粒子が最密充填にある場合，粒子間の空間の体積比はおよそ28%であり，液体量がそれ以下の場合には液相は空間を埋め尽くすことができないため密度は100%まで上昇せず，逆にそれ以上多い場合には粒子が液体中に浮遊して互いの接触が失われ，形状を保つことができない．ここで用いたNi粉末粒子の大きさにはある程度の分布があり，そのような場合にはより少ない量の液相で十分に空間が埋められる．一方，ここでは反応が断熱過程であるとして計算しているが，実際の反応ではどうしても熱流失が付随し，そのためより少ない液相量しか存在し得ないことになる．本計算によって得られた結果はこのような不確定な点はあるものの，計算結果と緻密化および形状変化の一致は非常によいことから，液相量に対する種々の因子の影響を調べることは本質的に可能であり，また，それらの因子の緻密化や形状変化に与える影響を評価する上で十分な定量性を備えていると言えるであろう．

4. おわりに

反応焼結において，液相量は密度，またさらに形状維持に大きく影響する．ここで概説したような，熱力学的な方法を単純化した系に適用することにより，反応焼結中に存在する液相量を予測することができる．また，ここでは例としてNi-Al 2元系を取り上げたが，熱力学的パラメータが得られればどのような2元系であっても適用可能であり，また，多元系も本質的に適用可能である．今後は本方法を用いて種々の合金系における反応の制御や，形状の維持と緻密化の双方を同時に達成するための条件の決定などへの応用が可能になると期待できる．

文　献

(1) K. Yasuda, T. Fujiwara, H. Kodama and M. Suwa: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, Ed. by L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, MRS Symposium Proceedings, vol. 213, Pittsburgh, (1991), 865.
(2) T. Suzuki, Y. Mishima and S. Miura: ISIJ International, **29**(1989), 1.
(3) T. Hayashi, T, Shinoda, Y. Mishima and T. Suzuki: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV*, Ed. by L. A. Johnson, D. P. Pope and J. O. Stiegler, MRS Symposium Proceedings, vol. 213, Pittsburgh, (1991), 617.
(4) A. Bose, B. H. Rabin and R. M. German: Powder metallurgy international, **20**[3], (1988), 25.
(5) V. Hlavacek: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **70**(1991), 240.
(6) R. M. German: Met. Trans. A, **23A**(1992), 1455.
(7) C. Nishimura and C. T. Liu: Scripta MET. MAT., **26**(1992), 381.
(8) 宮本欽生，山田　修，小田原修：日本金属学会会報，**32**(1993), 845.
(9) S. Miura and C. T. Liu: Intermetallics, **2**(1994), 297.
(10) R. M. German: The Int. J. Powder Met., **26**(1990), 23.
(11) 日比野 敦，渡辺龍三：日本金属学会誌，**55**(1991), 1256.
(12) 日比野 敦：日本金属学会誌，**56**(1992), 1435.
(13) 海江田義矢：金属，**62**[10], (1992), 76.
(14) S. Miura and Y. Mishima: *High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI*, Ed. by J. A. Horton, I. Baker, S. Hanada, R. D. Noebe and D. S. Schwartz, MRS Symposium Proceedings, vol. 364, Pittsbergh, (1995), 561.
(15) S. Miura, T. Ohashi and Y. Mishima: submitted to J. Intermetallics, (1996).
(16) T. B. Massalski Ed.: *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.*, ASM international, Materials Park, (1990).
(17) A. Pasurel, P. Hicter, D. Mayou and F. Cyrot-Lackmann: Scripta Met., **17**(1983), 841.
(18) O. Kubachevski, C. B. Alcock and P. J. Spencer: *Materials Thermochemistry, 6th*, Ed., Pergamon Press, Oxford, (1993).
(19) L. S. Castleman and L. L. Seigle: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 589.
(20) M. M. P. Janssen and G. D. Rieck: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1372.
(21) I. Barin, O. Knacke and O. Kubachevski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Supplement*, Dusseldorf, (1977).
(22) J. Hertz: *Thermochemistry of Alloys*, Ed. by H. Brodowski and H. -J. Schaller, NATO ASI series C, Mathematical and Physical Sciences, vol. 286, Kluwer Academic Publishers., (1989), 307.