HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液滴/粉末間の燃焼合成反応を利用した NiAlの溶接
Author(s)	小柳, 貴幸; 松浦, 清隆; 工藤, 昌行 他
Citation	鋳造工学, 73(12), 852-857
Issue Date	2003-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75709
Type	journal article
File Information	J. JFS 73(12) 852.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

研究論文

液滴/粉末間の燃焼合成反応を利用したNiAlの溶接

小柳貴幸*　松浦清隆*　工藤昌行*
呉　長桓**　桐原聡秀**　宮本欽生**

Welding of NiAl by Self-Propagating High-Temperature Synthesis Reaction between Droplet and Powder

Takayuki Koyanagi, Kiyotaka Matsuura, Masayuki Kudoh, Jang-Hwan Oh, Soshu Kirihara and Yoshinari Miyamoto

A new welding method was proposed based on the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) reaction between droplets and powder of elemental metals, and its feasibility was investigated in a simple experiment. In the experiment, an aluminum droplet was dropped onto nickel powder heaped up in a groove at the interface between two NiAl substrates. The aluminum and nickel exothermically reacted and produced intermetallic compounds in Al-Ni system, and the NiAl substrates near the interface were melted by the heat from the reaction. The microstructure of the reaction products varied depending on the initial temperatures of the aluminum droplet and nickel powder and also the groove spacing. Increase in initial temperatures of the aluminum droplet and nickel powder and the groove spacing promoted both the exothermic reaction to synthesize NiAl in the groove and the melting of the joint surface of the substrates.

Keywords : welding, joining, intermetallics, NiAl, powder metallurgy

1. 緒　言

金属間化合物NiAlは，ニッケル基やコバルト基の超合金が使用される温度よりさらに高温で使用できる可能性を持つため，次世代の高温構造材料として期待されている．その主な理由は，NiAlが低密度（5.86 Mgm^{-3}），高融点（1 911 K），優れた耐酸化性と耐食性，高い熱伝導率といった多くの長所を持つことによる[1]．NiAlの実用化に際しては同種材や異種材の間での接合が不可欠であるが，NiAlの接合技術はまだ確立されていない．

NiAlの接合法として期待されているものにTLP（transient liquid-phase）接合[2]があるが，接合基材を長時間にわたって高温保持しなければならないという欠点がある．GaleとOrel[3]は，Ni-Si-B三元共晶合金を中間層として使用した場合，NiAl基材どうしを完全に接合するためには1 338 Kという高温において72時間もの長時間の保持が必要であることを報告した．

本研究では，アルミニウムとニッケルが反応してNiAlが生成する際の激しい発熱を利用することによりNiAl基材を短時間で接合する方法を提案し，その実行可能性を簡単な実験により検討する．

2. 方　法

2.1 原理

アルミニウムとニッケルが反応してNiAlが合成される際には118 kJ/molもの生成熱を伴う[4]．本研究ではこの発熱を利用したNiAl基材の接合法を提案する．その接合方法の原案を**Fig. 1**に示す．まず，2枚のNiAl基材の間にニッケル粉末を盛り，そのニッケル粉末の直上からアルミニウム液滴を滴下する（Fig. 1 (a)）．両者の間で起こる激しい発熱反応により溶融NiAlビードが生成し（Fig. 1 (b)），そのときの発熱によりビードに接している基材表面の一部が溶融する（Fig. 1 (c)）．溶融NiAlビード及び溶融した基材NiAlが凝固し，両基材はビードを介して接合する（Fig. 1 (d)）．

この方法はNiAlの生成熱により基材接合面を溶融させることを主眼としているので，生成する溶融NiAlビードの温度が最高何度まで達するかという問題が重要である．すなわち，上記の方法が実行可能であるためには，発熱反応により生成する溶融NiAlビードの温度がNiAlの融点1 911 Kを著しく上回る必要がある．アルミニウムとニッケルの反応により生成するNiAlが達する最高温度は，断熱条件を用いて式（1）により求められる．

$$H_{Al}+H_{Ni}+\Delta H = \int_{298}^{T_{mNiAl}} C_{NiAl}dT + \Delta H_{NiAl} + \int_{T_{mNiAl}}^{T_{max}} C_{NiAl}dT \quad \cdots\cdots (1)$$

本文末尾の記号説明で示すように，T_{mNiAl}，ΔH，C_{NiAl}，ΔH_{NiAl}は定数であり，H_{Al}及びH_{Ni}はそれぞれアルミニウムとニッケルの初期温度の関数であるので，NiAlビードが達する最高温度T_{max}はアルミニウムの初期温度T_{0Al}とニッ

平成13年3月2日　原稿受理

*　北海道大学大学院工学研究科　Graduate School of Engineering, Hokkaido University
**　大阪大学接合科学研究所　Joining and Welding Research Institute, Osaka University

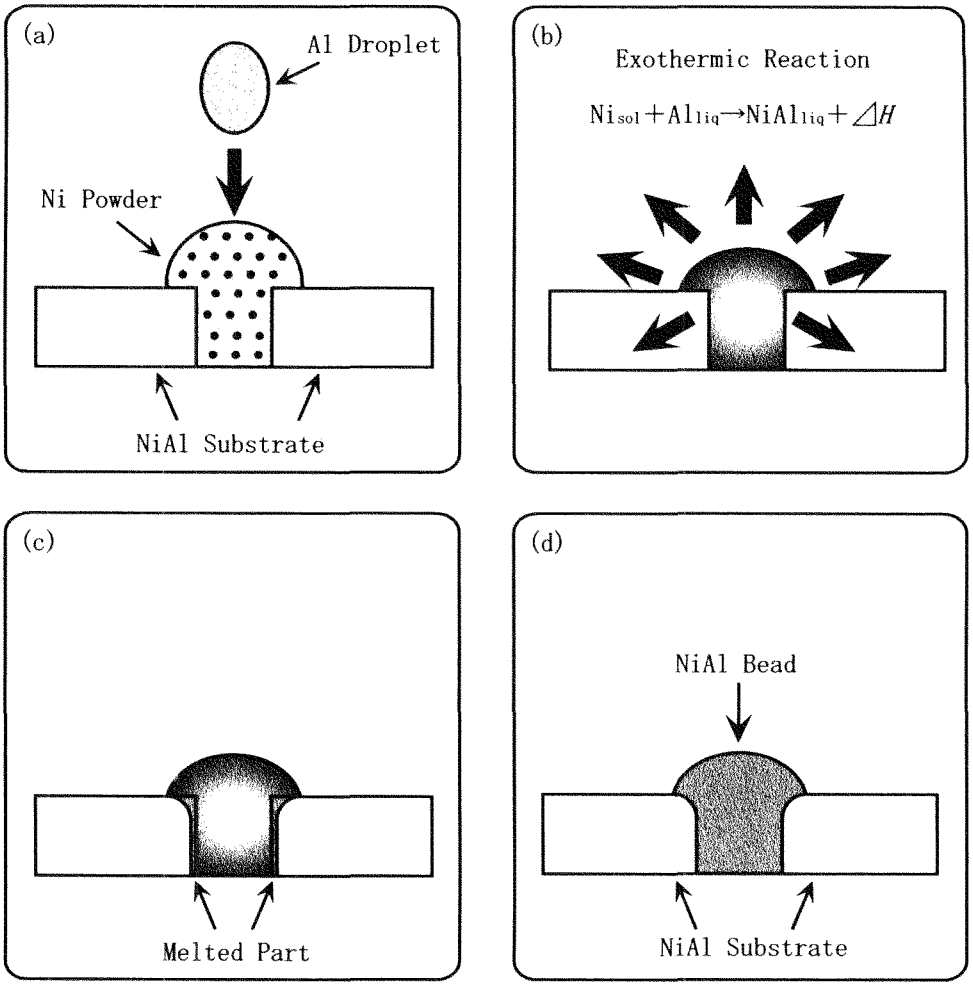

Fig. 1　Fundamental idea of the present welding method.

ケルの初期温度 T_{0Ni} の関数で表される．これらの間の関係を **Fig. 2** に示す．横軸はアルミニウムの初期温度を，縦軸はNiAlの最高温度をそれぞれ示している．例えば初期温度がともに1 373 Kであるアルミニウム液滴とニッケル粉末が反応したとすると，合成されるNiAlビードの最高到達温度は約2 500 Kとなり，NiAlの融点1 911 Kをはるかに超える温度に達する．それゆえ，溶融NiAlビードの熱によりNiAl基材の接合面が溶融する可能性は高い．しかしながら実際には基材の昇温や溶融による吸熱があるので，粉末/液滴間の反応性や基材の溶融挙動を実験によって調査した．

2.2　実験方法

Fig. 3 に実験装置の模式図を示す．反応鋳造法[5]を用いてNiAl鋳塊を作製し，30 mm × 30 mm × 4 mmの板を2枚切り出してNiAl基材とした．面積の最も小さい面が向き合うようにI字型の開先を介して2枚の基材を突き合わせ，開先の中央にニッケル粉末（純度99.8 %，直径5 μm）を盛った．アルミニウムの小塊（純度99.9 %）を入れたグラファイト製容器をニッケル粉末の直上で固定し，基材とグラファイト容器を赤外線炉の中に入れ，回転式真空ポンプを用いて排気した．グラファイト容器及びNiAl基材を

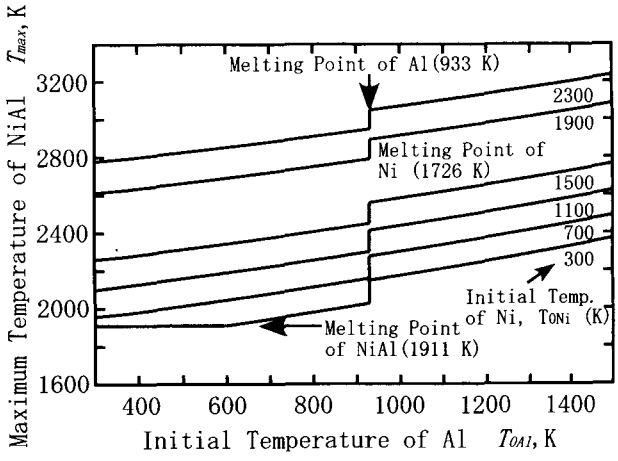

Fig. 2　Effects of initial temperatures of Al and Ni on the maximum temperature of NiAl synthesized.

真空中で所定の温度まで加熱し，その温度で5分間保持した後，ピストン式の押し棒を介してアルミニウム液滴をNiAl基材間のニッケル粉末上に滴下した．このとき，アルミニウム液滴とニッケル粉末及びNiAl基材はともに同じ温度に保持された．採用した開先間隔，アルミニウム液滴とニッケル粉末の初期温度，及びNiAl基材の予熱温度

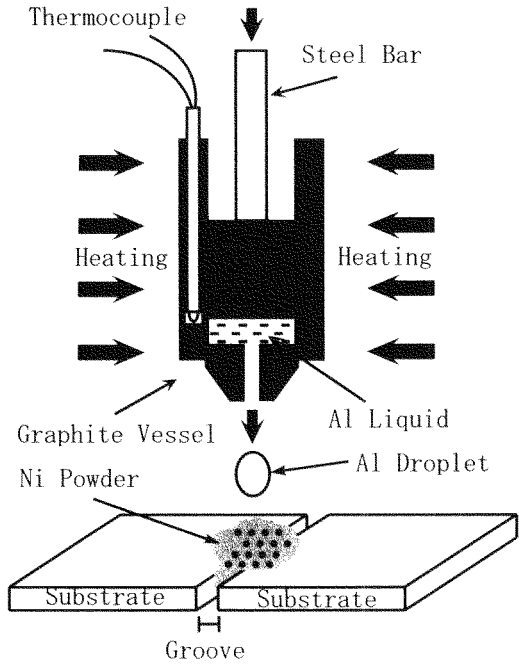

Fig. 3　Experimental apparatus.

Table 1　Groove spacing and initial temperatures of Al droplet and Ni powder.

Sample	A	B	C
Initial temperature (K)	1373	1473	1473
Groove spacing (mm)	2	2	3

の組合せを **Table 1** に示す．温度は 1 373 K と 1 473 K，開先間隔は 2 mm と 3 mm とし，これらの組合せにより試料 A から試料 C の 3 種類を用意した．アルミニウム液滴とニッケル粉末の質量はそれぞれ 0.70 g と 1.52 g とした．これは，両者が完全に反応した際に化学量論組成の NiAl が生成するように 1：1 のモル比としたものである．反応後，ビード中央部を通る長手断面上において光学顕微鏡と走査電子顕微鏡（SEM）による組織観察及び全自動微小部分析装置（EPMA）による組成分析を行った．

3.　実験結果及び考察

3.1　初期温度の影響

開先間隔 2 mm，アルミニウムとニッケルの初期温度及び基材の予熱温度 1 373 K の条件下で調査された試料の断面マクロ組織を，**Fig. 4** に示す．開先の上に盛り上がったビードがコントラストの異なるいくつかの部分に分かれているが，これはアルミニウム液滴とニッケル粉末の反応が不完全に終わったことを示している．

Fig. 4 と同じ試料の開先部断面上の微細組織を，SEM 組成像により **Fig. 5** (a) に示す．Fig. 5 (a) 中の左側の基材に着目すると，角が初期状態のまま直角を保っている．すなわち，この条件では基材の溶融がほとんどなく，当初期待していた溶接が起こっていない．一方，開先部の反応

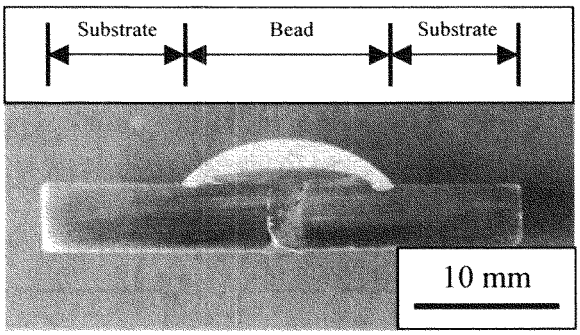

Fig. 4　Image of a cross section of a sample (initial temperatures of Al and Ni, and preheating temperature of substrate : 1 373 K, groove spacing : 2 mm.).

生成物に着目すると，コントラストの違いから I，II，III の 3 領域に分けることができる．領域 I をさらに拡大した組成像を Fig. 5 (b) に示す．EPMA 分析の結果，図中の白い相は Ni_2Al_3，それを囲むように存在する灰色の相は $NiAl_3$，その周りを満たすように存在する黒い相は Al であった．次に領域 II をさらに拡大した組成像を Fig. 5 (c) に示す．2 種類の相が存在しているが，灰色の相は Ni_5Al_3，白い相は Ni_3Al であった．領域 III は単相で，組成はほぼ純 Ni であった．つまりビード上部でアルミニウム濃度の高い相が存在し，下部に行くにつれてアルミニウム濃度が低くなり，逆にニッケル濃度の高い相が多くなった．

このような傾斜的組成を持つビードが生成した理由は以下のように考えられる．アルミニウム液滴が落下して開先の上に盛り上げたニッケル粉末に接触した瞬間に両者が激しい発熱反応を始め，その熱により開先内のニッケル粉末も完全に溶融する．しかし同時に起こる基材への熱伝達によって融液の冷却が起こるため，アルミニウム液滴とニッケル融液とが完全に混合するだけの充分な時間がないままに凝固が開始する．そのためにビード上部にアルミニウム濃度が高く下部にニッケル濃度が高いという初期の反応物分布を反映した組織となったものと考えられる．上記のような連続的な組成変化を持つビードの形成は本研究の目的とは異なるが，傾斜機能材料への応用を考える上で非常に興味深い．

以上のように，開先間隔 2 mm，アルミニウムとニッケルの初期温度及び基材の予熱温度 1 373 K という本条件では，開先部に単相 NiAl のビードを生成させることができなかった．Fig. 2 に示す NiAl の最高到達温度の計算によると，アルミニウムとニッケルの初期温度は NiAl 単相のビードを得るのに充分大きな値のはずであったが，実際このような結果になった原因は基材の吸熱に対して反応による発熱が不足したためと考えた．それゆえ Table 1 に示す試料 B のように，開先間隔は 2 mm のままでアルミニウムとニッケルの初期温度及び基材の予熱温度を 1 473 K と高くして，同様の調査をした．

試料 B のマクロ断面組織を **Fig. 6** に示す．開先から盛り上がった部分のビードが単色であることから，アルミニ

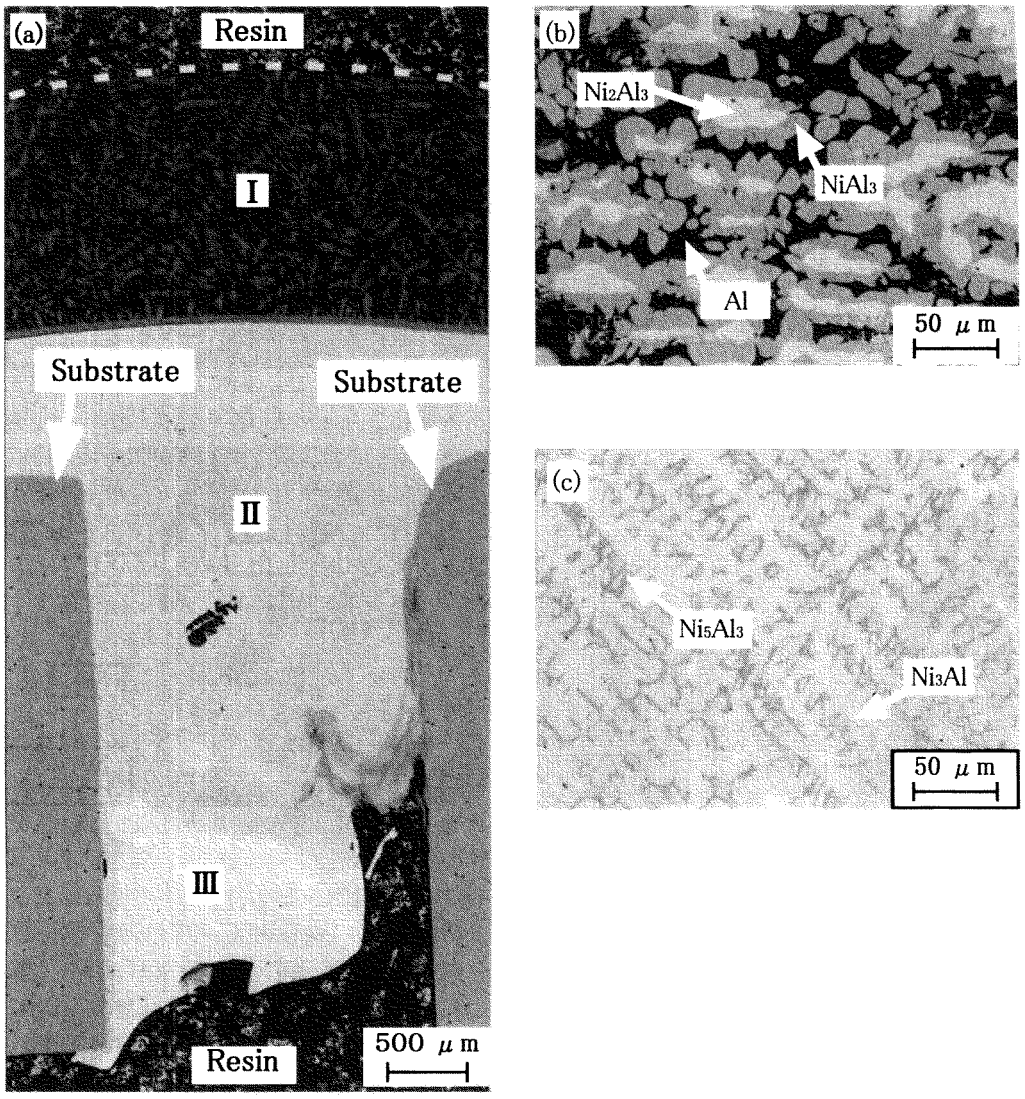

Fig. 5　(a) SEM image of the sample shown in Fig. 4, (b) microstructure of the region I in Fig. 5 (a), and (c) microstructure of the region II in Fig. 5 (a).

ウム液滴とニッケル粉末が完全に反応したように見える．しかし開先内に注目すると，基材と接している部分にコントラストの異なる部分が存在する．この部分のミクロ組成像を **Fig. 7** (a) に示す．両基材の角が丸くなっていることから，反応熱によって基材の一部が溶融したことがわかる．このことから，1 473 K というアルミニウム液滴とニッケル粉末の初期温度は溶接に充分であるといえる．また，コントラストの違いから，(i) ビード上部を占める灰色の部分，(ii) 開先の中央を占める白い部分，(iii) 開先内の両基材に接する黒い部分に分けられる．EPMA 分析の結果，(i) はほぼ化学量論組成の NiAl であり，ビードの大部分を占めた．(ii) の部分をさらに拡大した組成像を Fig. 7 (b) に示す．2 種類の相が混在する組織からなり，灰色の相は Ni_5Al_3 で白い相は Ni_3Al であった．(iii) の部分をさらに拡大した組成像を Fig. 7 (c) に示す．黒い相はほぼ純 Al，それを囲むように存在する灰色の相は $NiAl_3$，その周りの大部分を占める相は Ni_2Al_3 であった．

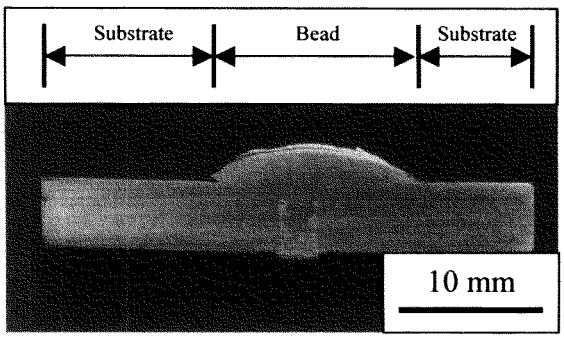

Fig. 6　Image of a cross section of a sample (initial temperatures of Al and Ni, and preheating temperature of substrate : 1 473 K, groove spacing : 2 mm.).

著者らは最近，ニッケル粉末ベッドの上にアルミニウム液滴を落として NiAl ビードを合成し，これを繰り返してビードを三次元的に積み上げていくことにより NiAl の三次元自由造形を行う方法を提案した[6]．その際には，ビー

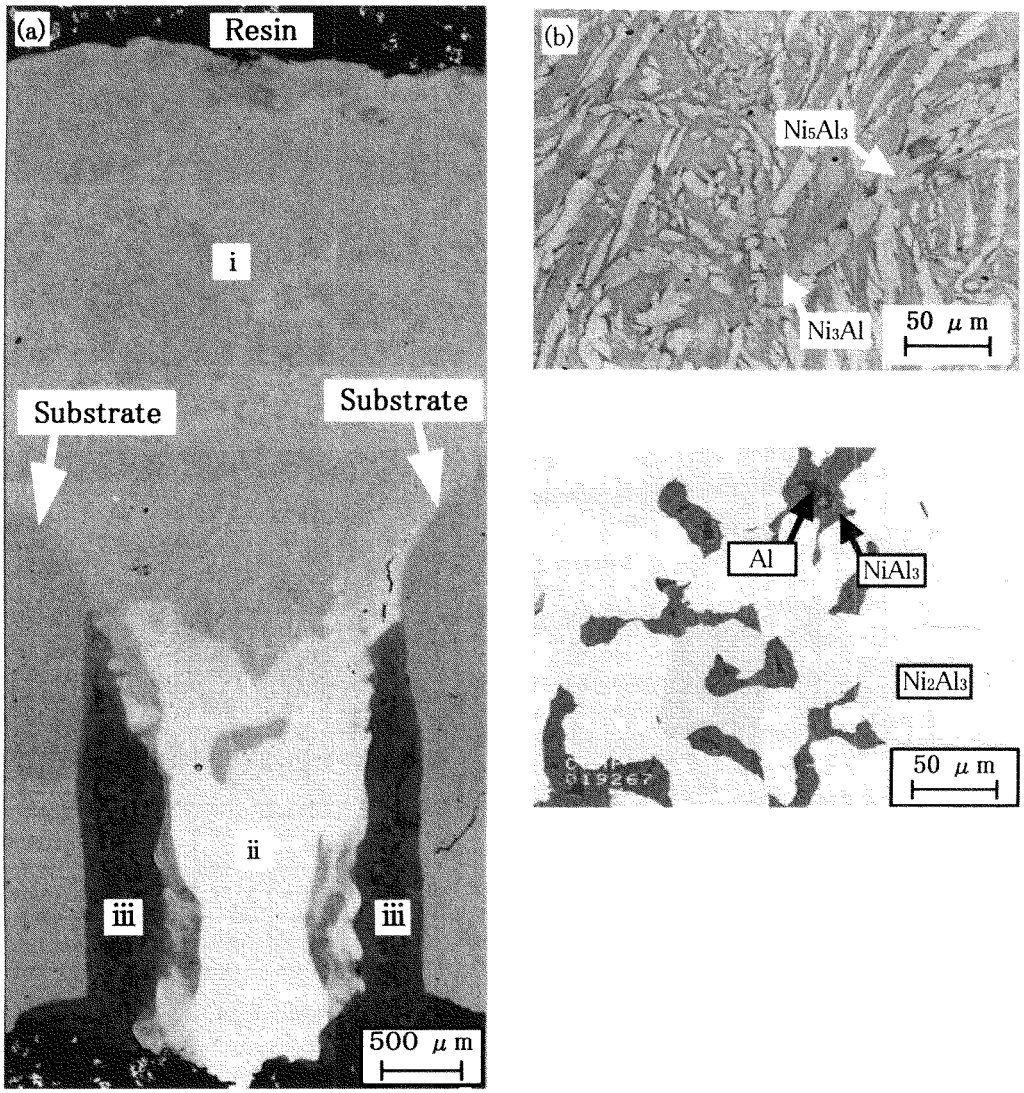

Fig. 7 (a) SEM image of the sample in Fig. 6, (b) microstructure of the region (i) in Fig. 7 (a), and (c) microstructure of the region (ii) in Fig. 7 (a).

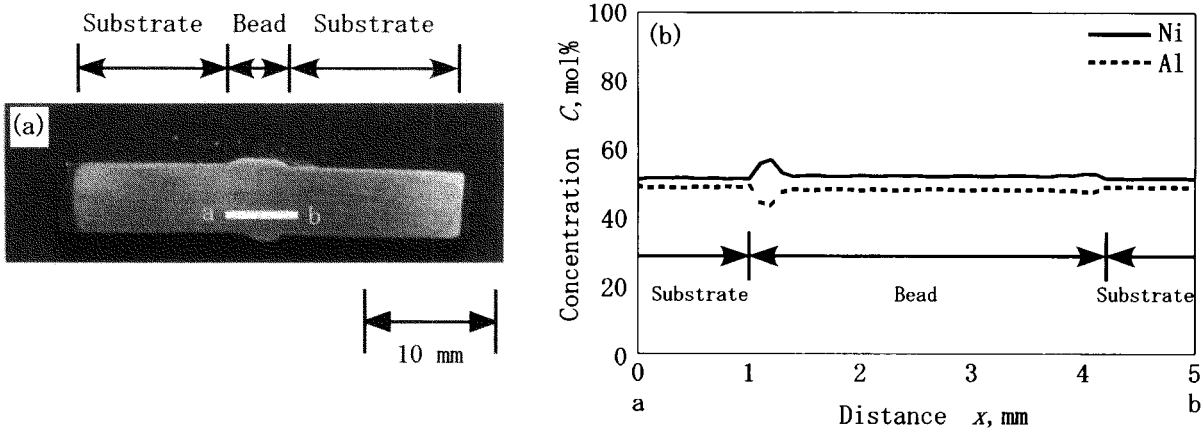

Fig. 8 (a) Image of a cross section of a sample and (b) the results of the EPMA analysis (initial temperatures of Al and Ni, preheating temperature of substrates : 1 473 K, groove spacing : 3 mm.).

ド上部に $NiAl_3$ や Ni_2Al_3 などの Al-rich 相がわずかに現れた．しかし，本研究においては，Fig. 7 (a) に示すように，逆に下部に Al-rich 相が現れた．アルミニウムは上から滴下されたにもかかわらずこのような結果となったことは，意外であった．本条件のように予熱温度が高い場合には，滴下された液体アルミニウムはニッケル粉末の上部で

NiAl合成反応を起こし，これによりニッケル粉末部の体積は収縮して開先内のNiAl基材表面に間げきが生じ，これに沿って一部の未反応アルミニウム融液が開先底部まで移動したものと推測されるが，今のところ確証はない．反応挙動や物質の移動について，今後も検討を続ける必要がある．

Fig. 7 (a) に見られたように，試料Bの条件ではビード上部をほぼNiAlが占めた．これにより，本条件においてはアルミニウム液滴とニッケル粉末の初期温度はNiAlビードを合成するのに充分な値であったと判断される．しかしFig. 7 (b) 及びFig. 7 (c) に示したように開先内には未反応相が存在しているので，基材をNiAlビードで溶接するには至っていない．その理由は，開先内で反応したアルミニウム融液とニッケル粉末の量が少ないために，発生した発熱量が不足したことによると考えた．それゆえ開先内において反応するアルミニウム融液とニッケル粉末の量を増加させるため，開先間隔を大きくして同様の調査を行った．

3.2　開先間隔の影響

開先間隔3 mm，アルミニウムとニッケルの初期温度及び基材の予熱温度1 473 Kの条件下で調査された試料Cのマクロ断面組織を，**Fig. 8** (a) に示す．ビードのコントラストが一様であることは，すべてのアルミニウム液滴とニッケル粉末が完全に反応したことを示している．またFig. 4及びFig. 6で見られたNiAlビードと両基材間の界面がここでは見えないので，両基材はビードを介して良好に接合していると思われる．Fig. 8 (b) にビードを横切る線上で行った濃度分析の結果を示す．Fig. 8 (a) 中の線分abは濃度分析を行った軌跡を示している．Fig. 8 (b) 中の横軸は距離，縦軸はアルミニウム及びニッケルの濃度を示している．この結果より，ビード全体にわたってほぼ化学量論組成のNiAlが生成したことがわかる．ビードがNiAlであることは，NiAl基材と同じ高融点及び耐酸化性などの優れた性質をビードも持つことになる．このことは溶接の観点から望ましい．

以上のことより，本溶接方法の成否を分ける主な要素は開先の間隔，アルミニウム液滴及びニッケル粉末の初期温度，基材の予熱温度であることが明らかになった．また，本研究においてはNiAl基材どうしの接合のみを扱ったが，本接合法はNiAl基材に対してだけでなく，他のアルミナイド系金属間化合物の接合及び金属間化合物と他の構造材料との接合などにも有効であると考えられる．

4. 結　論

2枚のNiAl基材の開先内に盛ったニッケル粉末上にアルミニウム液滴を滴下し，両者の間で起こる燃焼合成反応を利用して厚さ4 mmのNiAl基材どうしを溶接した．液滴と粉末と基材の初期温度及び開先間隔は，1 373 Kと2 mm，1 474 Kと2 mm，1 473 Kと3 mmの3種類の組合せを用いた．その結果，以下のような結論を得た．

(1) 温度1 373 K開先2 mmのとき液滴と粉末は完全には反応せず，傾斜的な組成を持つ層状組織のビードが得られた．ビード上部にはアルミニウム濃度の高い相が存在し，下部においてはアルミニウム濃度が低くニッケル濃度の高い相が出現した．このとき基材界面は溶融しなかった．

(2) 温度1 473 K開先2 mmのとき，ビードの大部分においてNiAlが合成された．しかし，開先内でのアルミニウム融液とニッケル粉末の反応量が少ないため発熱量が小さく，開先内においてわずかに中間生成物及び未反応物が残存した．このとき基材界面は部分的に溶融接合した．

(3) 温度1 473 K開先3 mmのとき，開先内を満たすすべてのビードはほぼ化学量論組成のNiAlとなった．このとき基材界面は溶融し，ビードと基材は同じ組成で連続した．

記号説明

C_{Al} : specific heat of aluminum
C_{Ni} : specific heat of nickel
C_{NiAl} : specific heat of NiAl
H_{Al} : initial heat content of aluminum $\left(=\int_{298}^{T_{mAl}} C_{Al}dT+\Delta H_{Al}+\int_{T_{mAl}}^{T_{0Al}} C_{Al}dT\right)$
H_{Ni} : initial heat content of nickel $\left(=\int_{298}^{T_{mNi}} C_{Ni}dT+\Delta H_{Ni}+\int_{T_{mNi}}^{T_{0Ni}} C_{Ni}dT\right)$
ΔH_{Al} : latent heat of aluminum
ΔH_{Ni} : latent heat of nickel
ΔH_{NiAl} : latent heat of NiAl
ΔH : heat of formation of NiAl
T_{0Al} : initial temperature of aluminum
T_{0Ni} : initial temperature of nickel
T_{max} : maximum temperature of the NiAl synthesized
T_{mAl} : melting point of aluminum
T_{mNi} : melting point of nickel
T_{mNiAl} : melting point of NiAl

文　献

1) Darolia R. : J. Met. **43** (1991) 44
2) Duvall D. S., Owczarski W. A., and Paulonis D. F. : Weld. J. **53** (1974) 203
3) Gale W. F., and Orel S. V. : J. Mater. Sci. **31** (1996) 345
4) Nielsen T. A. : Ph. D. Thesis, Wayne State University, Detroit, MI (1995)
5) Matsuura K., Jinmon H., Hirashima Y., Khan T. I., and Kudoh M. : ISIJ Int. **40** (2000) 161
6) Matsuura K., Kudoh M., Oh J. H., Kirihara S. and Miyamoto Y. : Scripta Mater., **44** (2001) 539