

千葉大・工 魯 云、広橋光治
フジクラ(株) 土田隆博

1 緒 言

反応焼結法⁽¹⁾は金属間化合物の有用な作製法の一つとして注目されている。これまでの研究では、組成粉末間の固相反応を利用することにより、反応焼結における温度と反応速度を容易に制御することを実現した⁽²⁾。

本研究ではさらに大気中で高密度の金属間化合物が作製可能な反応焼結プロセスを開発するとともに、作製した焼結体の力学特性を調べることを目的とした。

2 実験方法

2.1 原料粉末および圧粉体の作製

本研究では平均粒径 $33\mu\text{m}$ 、純度 99.8% の Al 粉末、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、純度 99.8% の Ni 粉末、および平均粒径 $45\mu\text{m}$ 、純度 99% の Fe 粉末を原料粉末として用いた。粉末配合は Ni-50at%Al と Fe-50at%Al の一定割合で秤量し、乾式混合した。圧粉体は混合した粉末を金型に充填し室温にて片押しで $\phi 20 \times 3\text{mm}$ の円板状、また $70 \times 30 \times 1, 2$ および 3mm の板状のものを作製した。

2.2 反応挙動および酸化増量の解析

大気中で圧粉体を温度 700°C まで加熱しながら反応挙動および酸化増量を示差熱分析装置 (TG-DTA-2000-S、マックサイエンス社) で調べ、大気中で金属間化合物の作製の可能性について検討した。その際の昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 一定とし、標準試料には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いた。なお、その際圧粉体の重量は約 50mg と一定にし、空気を $110\text{ml}/\text{min}$ 流入させた。

2.3 ホットプレス反応焼結法および熱処理

混合した粉末を金型に入れ、圧力 56MPa を加えながら温度 700°C まで加熱して反応焼結を起こさせ、 $70 \times 30 \times 1\text{mm}$ 板状の高密度の焼結体を作製した。作製した焼結体の組織をさらに均一化するためアルゴンガス雰囲気において保持温度 800 または 1000°C 、保持時間 1.8、3.6、36 および 72ksec で熱処理を施した。

2.4 試料拘束反応焼結法

作製した圧粉体 ($70 \times 30 \times 1\text{mm}$ および $\phi 20 \times 3\text{mm}$) に CA 熱電対を挿入し、それをスパーサーではさみ、さらに Fig.1 に示す治具で拘束して、昇温速度 $5, 10$ および $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度 700°C まで大気中で加熱しながら反応焼結を起こさせた。

2.5 高速反応焼結法

作製した圧粉体 (70×30

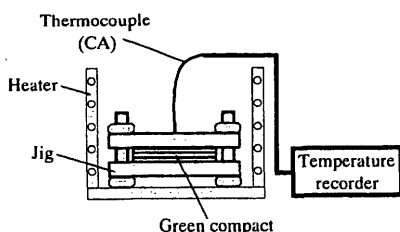


Fig.1 Setup of the binding sample reaction sintering.

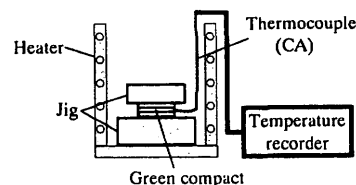


Fig.2 Setup of the high speed reaction sintering.

$\times 1, 2$ および 3mm) に CA 熱電対を挿入し、それをスパーサーではさみ、圧粉体に均等に熱を伝えるように Fig.2 に示す温度 $600, 620, 670^\circ\text{C}$ または 800°C に昇温した金型にセットし、大気中で反応焼結を行い焼結体を作製した。

2.6 反応物の同定と力学特性試験

本研究では作製した焼結体について XRD 法により反応物を同定し、EPMA を用いて線分析による成分解析、さらに SEM による組織観察を行った。また、ピッカース硬さと引張試験を行い、密度(比重法)の測定結果と対応させて焼結体の特性を比較評価した。硬さの測定は荷重 1kgf 、保持時間 15sec にし 10 箇所測定した。なお、各焼結体の密度は AlNi および AlFe の理論密度 $5.9\text{g}/\text{cm}^3$ および $5.6\text{g}/\text{cm}^3$ で除した相対密度とした。引張試験は、インストロン型試験機を用いて行い、試験条件として、試験片の中心で引張方向にひずみゲージを貼り付け、室温にて引張速度を $0.2\text{mm}/\text{min}$ 一定とした。

3 結果および考察

3.1 反応焼結における反応挙動および酸化増量

Fig.3 は Ni-Al および Fe-Al 圧粉体を大気中で反応焼結させた時の熱挙動 (DTA) および重量変化 (TG) を温度とともに示したものである。Ni-Al 系では 566°C から発熱ピークが現れて反応焼結が発生した。その際、発熱量は $53.3\text{kJ}/\text{mol}$ であった。また、温度 700°C における酸化増量はわずか 0.79% であった。一方、Fe-Al 系では 614°C から発熱ピークが現れて反応焼結が発生した。その際、発熱量は $31.4\text{kJ}/\text{mol}$ であった。また、温度 700°C における酸化増量は 2.44% と小さいので、大気中においても Ni-Al 系および Fe-Al 系とも金属間化合物が作製できると考えられる。

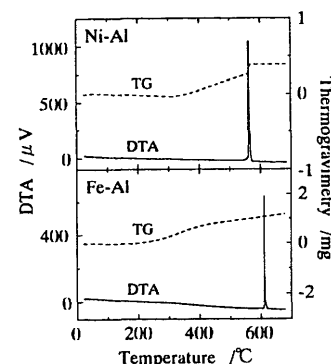


Fig.3 Ni-Al and Fe-Al of DTA thermogram and oxidation increase during reaction sintering in air.

3.2 ホットプレス反応焼結法および熱処理

より高密度の金属間化合物を作製するため、ホットプレス反応焼結法を試みた。この結果より Ni-Al 系ではホットプレス反応焼結後の反応物は AlNi 、 AlNi_3 、 Ni_3Al_3 と不均一であったが、熱処理後は反応が進行し AlNi のみが確認された。さらに焼結体の相対密度は高く 0.9 以上となった。Fe-Al 系では Ni-Al 系と同様に熱処理後の焼結体はホットプレス反応焼結後の焼結体に比べ反応は進行しており、焼結体の相対密度も 0.9 以上となった。ところが、ホットプレス反応焼結後および熱処理後の焼結体は

組織に網目状のキャビティを多く発生した。

3.3 試料拘束反応焼結法

Fig.4, Fig.5 および Fig.6 は、それぞれ試料拘束反応焼結を行った際 Ni-Al 系の温度変化、XRD 波形および SEM 組成像を示す。

Ni-Al 系では、昇温速度が 5°C/min と遅い場合には反応ピークは現れず、反応物の組織は不均一であった。それに対し、昇温速度が 10°C/min では反応ピークが現れ、均一の AlNi を作製することができた。以上の結果から、昇温速度を速くすることにより、反応焼結が発生した時のピーク温度が高くなり焼結体は十分に反応するが、一方で作製した焼結体は表面に凹凸が顕著に現れた。

Fe-Al 系では、70×30×1mm より φ20×3mm の方が反応ピーク温度は高くなり、反応は進行した。これより、反応焼結が発生した時のピーク温度は圧粉体の形状によっても異なる。また、組織には網目状のキャビティが現れている。これは、Fe-Al 系は Ni-Al 系より反応焼結で発生する発熱量が小さいため、十分に反応しなかったためである。

3.4 高速反応焼結法

前節の結果から反応焼結が発生した時のピーク温度は昇温速度に影響することがわかった。そこで、高速反応焼結を考案した。Fig.7、Fig.8 および Fig.9 はそれぞれ Ni-Al 系の温度変化、XRD 波形および SEM 組成像を示す。670°C に昇温した治具にセットして作製した焼結体は 70×30×1mm では反応ピーク温度は 948°C であり、均一の AlNi を得た。また、70×30×2mm

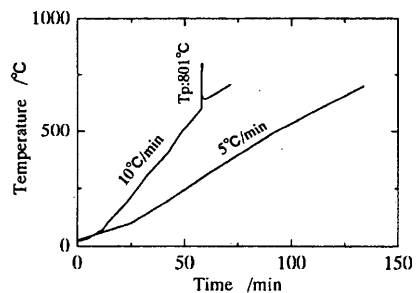


Fig.4 Temperature of Ni-Al during the binding sample reaction sintering.

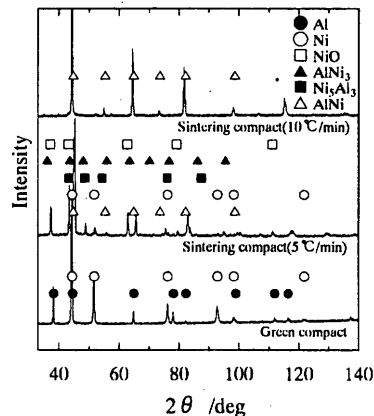


Fig.5 X-ray diffraction patterns of Ni-Al green compact and sintering compacts.

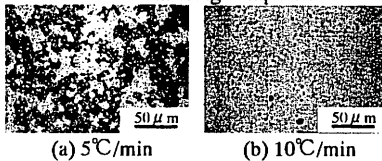


Fig.6 SEM composition images of Ni-Al sintering compacts.

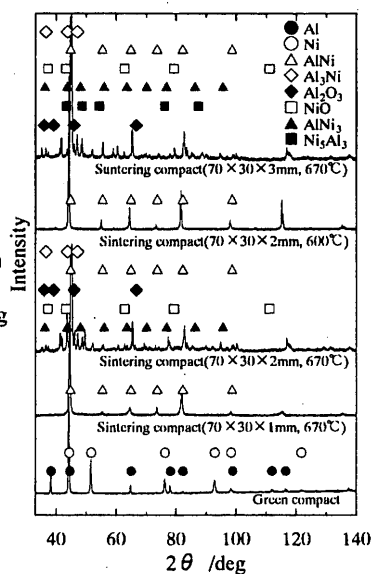


Fig.8 X-ray diffraction patterns of Ni-Al green compact and sintering compacts.

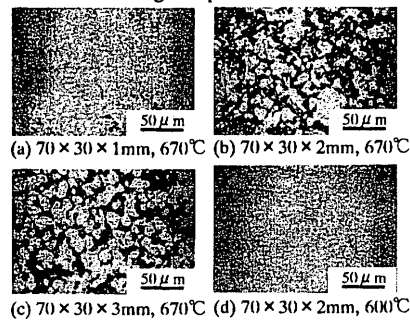


Fig.9 SEM composition images of Ni-Al sintering compacts.

および 3mm では反応ピーク温度は CA 熱電対の使用限界温度を超え、反応物は不均一であった。600°C に昇温した治具にセットして作製した 70×30×2mm の焼結体は昇温速度が遅くなり、反応ピーク温度は CA 熱電対の使用限界温度を超えたものの、反応物は均一の AlNi を得た。

Fe-Al 系では、70×30×1mm、2mm、および 3mm と試料寸法を大きくすれば反応ピーク温度は高くなり、焼結体の反応もより進行したが、均一な AlFe は得られなかった。これらより、

高速反応焼結法は治具の加熱温度、昇温速度または試料の寸法に影響されることがわかった。

3.5 力学特性

均一の AlNi 焼結体のビッカース硬さは 150~400 となった。また、引張試験の結果は Ni-Al 系と Fe-Al 系ともに脆性的であった。なお、引張特性の向上を目的として B 添加を試みたが、B 添加の有無に関わらず同様に脆性的であった。金属間化合物の特性の改善が必要であることが課題として残されている。

4 結 言

- (1) 反応焼結法を利用したプロセスとしてホットプレス反応焼結法、試料拘束反応焼結法および高速反応焼結法を実現した。また、ホットプレス反応焼結によって、高密度の金属間化合物が作製することが可能であり熱処理によって反応が進行した。
- (2) 反応焼結プロセスはその影響因子である加熱温度、昇温速度、圧力および試料の寸法形状を調整すれば実用性の高い作製プロセスとして期待できる。

参考文献

- 1) 日比野敦、まてりあ、第 35 巻 第 6 号、(1996)、613-615.
- 2) Yun LU, Mitsuji HIROHASHI, Yasuhiro SOMA and Takehiro TSUTIDA, Proc. First Conf. 21th Century Mater. Sci. Eng. CMRSJ, 2000, Tokyo, pp.102-108.