

## 自己燃焼焼結法を利用した金属間化合物と金属材料との接合、複合化プロセスの開発

大阪大学・工・生産科学専攻 木股哲郎、上西啓介、小林紘二郎

### 1. はじめに

本研究ではセラミックスや金属間化合物など高融点無機材料の合成法として知られる燃焼合成 (SHS) 法を表面改質や接合への適用を試みることを目的としている。SHS 法とは従来の溶融凝固により作製するプロセスとは異なり、目的とする化合物を構成する元素粉末混合体を溶融温度以下に加熱することにより、元素間での固相反応を誘起し合金化させるプロセスである<sup>(1)</sup>。本プロセスは特にセラミック粉末の合成において既に実用化されているが、これを接合プロセスに適用することにより化合物の合成と同時に基材との界面反応が期待でき、高い密着強さを持った均質層の形成が期待できる。また、基材への熱影響が少ない、低温短時間でのプロセスが可能である、混合粉末の混合比および混合形態を精度よく選択可能、などの利点も想定できる。

21世紀 COE プロジェクトのもとで我々は主にその構造材への適用が広げられようとしている球場黒鉛鋳鉄 (FCD) の高機能化を目的として、Ni-Al 系金属間化合物による表面改質および接合について検討を行った。

### 2. 燃焼合成体の緻密化・均質化条件

#### 2-1 本研究の目的と背景

燃焼合成法は材料合成プロセスとして上記に挙げた利点があるとされている。しかし、実際には単に加熱しただけでは元素間の反応が全体には行き渡らず不均質な部分ができたり、あるいは急激な反応により空隙が多く導入されるという問題があり、それを克服するために結局 1000 近くで数時間熱間加圧が必要である。このような問題は、このプロセスを実用化するに際して、大きな障害となっているのも事実で、それを克服する技術の確立が急務である。また同様に球状黒鉛鋳鉄は高温中での変形変質や球状黒鉛の粗大化が生じるため、基材への熱影響は最小限にとどめる工夫が必要である。

本研究の特徴は、Al-Ni 二元系合金に Si 等の添加物を少量加えることにより、燃焼合成中に発生する液相をより流動性の高いものにし、これらの問題の解決を可能にすることである。

本章ではこの第三元素添加による燃焼合成体の緻密化・均質化への効果についてプロセスの最適化およびそのメカニズムの解明を試みた。

#### 2-2 研究手法とその特徴

Al, Ni, Si 粉末をそれぞれ表 1 の組成となるように秤量し、容器に封入して混合した。下記混合粉組成 a-e は図 1 に示す Al-Ni-Si 3 元系状態図中の a-e にそれぞれ対応している。上記混合粉末を 0.2g づつ秤量し、直径 10mm の鋼ダイスに封入する。それを室温で圧力 400MPa、60s 保持し、圧粉体を成形した。このようにして得られた圧粉体の形状は 10.5mm × 0.54mm であった。作製した圧粉体を高周波誘導加熱式ホットプレス内で室温から 973K まで加熱し、所定の時間保持後、炉冷した。加圧は油圧プレスを用いて行った。温度測定については R タイプの熱伝対を用い内壁から 1.0mm でのダイス温度

とした。作製した焼結体は加重方向に対して切断後、エメリー紙 2000 番まで研磨し 0.1 μm のアルミナ粉末を用いて鏡面仕上げを行った。その後、光学顕微鏡 (Nikon: H-) および走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM、日立製作所: X-650T) を用いて組織観察を行った。またエネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Analysis: EDX、堀場製作所: EMAX-2000) を用いて観察面の組成分析を行った。作製した焼結体のポイド率測定については、光学顕微鏡で観察した表面層写真 (200 倍) を画像処理ソフトを用いて明暗で二値化し、ポイド率を測定した。測定は任意の 3 視野で行いその平均値とした。形成された相を同定するために、X 線回折 (管電圧 40kV、管電流 30mA、Cu-K 線、日本電子: JDX-3530M) を行い、それから得られた回折ピークをもとにデータベースを参照して相同定を行った。

表 1  
Al-Ni-Si 混合粉組成

Sample name	Chemical composition, at%		
	Al	Ni	Si
a.Ni-70at.%(Al-12Si)	61.6	30.0	8.4
b.Ni-75at.%(Al-12Si)	66.0	25.0	9.0
c.Ni-78at.%(Al-12Si)	68.6	22.0	9.4
d.Ni-78at.%(Al-8Si)	71.8	22.0	6.2
e.Ni-78at.%(Al-4Si)	74.9	22.0	3.1

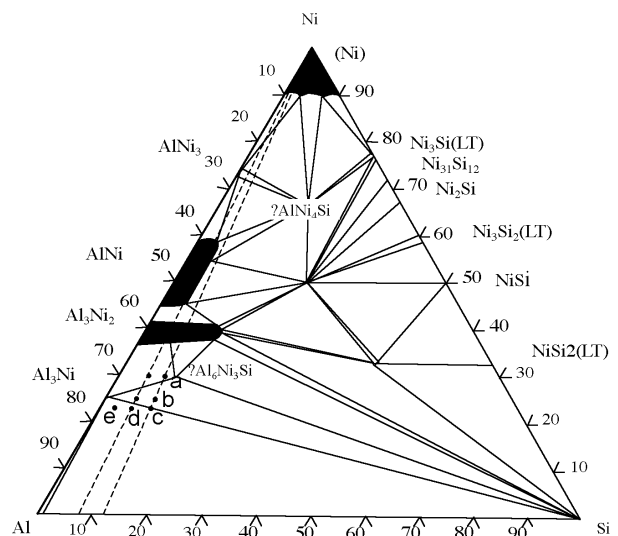


図 1  
Al-Ni-Si 三元系状態図。

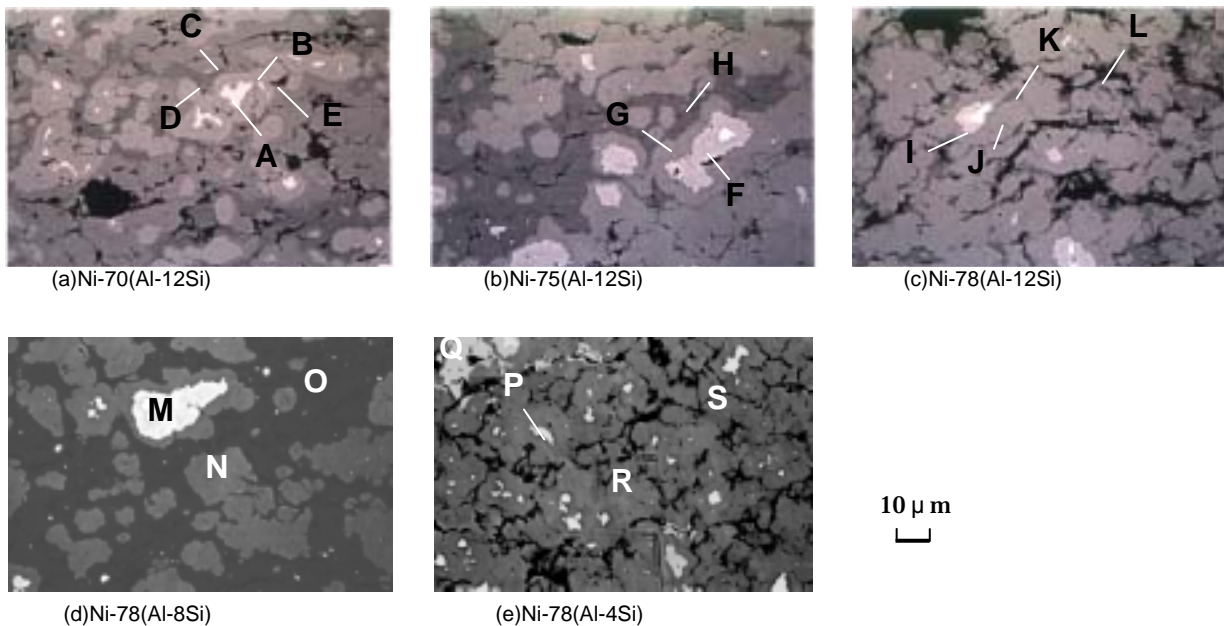


図 2  
各粉末組成において作成した焼結体のマイクロ組織

### 2-3 Ni, Al, Si 混合粉末組成の最適化

保持温度 973K、保持時間 300s、加圧力 7.5Mpa の条件下で高周波誘導加熱式ホットプレスによって焼結体を作製した。(a) Ni-70at.%(Al-12Si)、(b) Ni-75at.%(Al-12Si)、(c) Ni-78at.%(Al-12Si)、(d) Ni-78at.%(Al-8Si)、(e) Ni-78at.%(Al-4Si) 組成の焼結体の反射電子線像及び EPMA 定量分析結果をそれぞれ図 2、表 2 に示す。これらの結果から分かるように(a) Ni-70at.%(Al-12at. %Si) では未反応 Ni の周りを囲むようにして複数の化合物層が存在していた。(a) Ni-70at.%(Al-12at. %Si) 組成では  $Al_3Ni_2$  及び  $Al_3Ni$  が、(b) Ni-75at.%(Al-12at. %Si)、(c) Ni-78at.%(Al-12at. %Si) では  $Al_3Ni$  と  $Al_6Ni_3Si$  が生成していた。これらは図 1 の Al-Ni-Si 三元系状態図中にみられる相平衡状態と一致している。未反応 Ni 量は粉末組成中の Al-Si 量が増加するほど減少していき、(b) Ni-75at.%(Al-12at. %Si) 組成以上においては未反応 Ni はほとんど見られない。これは、焼結時に Ni が反応するのに十分な量の Al-Si 融液が確保されたためと考えられる。(c) Ni-78at.%(Al-12at. %Si) の場合、 $Al_3Ni_2$  の量が減少し、より Al 比が高い  $Al_6Ni_3Si$ 、 $Al_3Ni$  組成の化合物が生成した。更に Al-Si 組成の黒い筋状の組織が確認された。これは Ni に対する Al-Si 融液の比が増加したためと考えられる。この Al-Si 組織および未反応 Si の低減のため、亜共晶 Al-Si 組成を適用した(d, e)。亜共晶の Ni-78at.%(Al-8at. %Si) では未反応の Si はほぼ消滅し、主として  $Al_6Ni_3Si$  や  $Al_3Ni$  が生成された。Ni-78at.%(Al-4at. %Si) においては  $Al_3Ni_2$  や  $Al_6Ni_3Si$  が主に生成された。未反応の Ni も確認されたが、これは Si 量を減らすことで Ni と反応するための Al-Si 融液量が減少したためと考えられる。これらの結果から、焼結体を最も緻密にし、均一にする Al-Ni-Si 系混合粉末の組成は (d) Ni-78at.%(Al-8at. %Si) の前後であると考えられる。緻密化、均一化に及ぼす Al-Ni-Si 系混合粉末の組成の影響についてまとめたものを図 3 に示す。

表 2  
コンボ像 (図 2) における各点の EPMA 定量分析結果

Sample		Composition, at. %			Phase
		Ni	Al	Si	
(a)	A	99.6	0.3	-	Ni
	B	38.0	59.2	2.7	$Al_3Ni_2$
	C	28.4	62.6	8.9	$Al_6Ni_3Si$
	D	23.2	75.6	1.1	$Al_3Ni$
	E	11.6	13.5	74.8	Si rich
(b)	F	37.2	55.6	7.1	$Al_3Ni_2$
	G	28.0	62.7	9.3	$Al_6Ni_3Si$
	H	22.8	75.9	1.2	$Al_3Ni$
(c)	I	38.4	55.4	6.0	$Al_3Ni_2$
	J	28.6	61.6	9.7	$Al_6Ni_3Si$
	K	22.3	75.6	2.0	$Al_3Ni$
	L	0.4	18.5	81.0	Al-Si
(d)	M	32.3	56.6	6.0	$Al_3Ni_2$
	N	28.1	62.6	9.2	$Al_6Ni_3Si$
	O	22.6	76.2	1.1	$Al_3Ni$
(e)	P	98.8	0.7	0.4	Ni
	Q	37.3	58.0	4.5	$Al_3Ni_2$
	R	28.1	63.9	7.9	$Al_6Ni_3Si$
	S	23.0	75.9	1.0	$Al_3Ni$

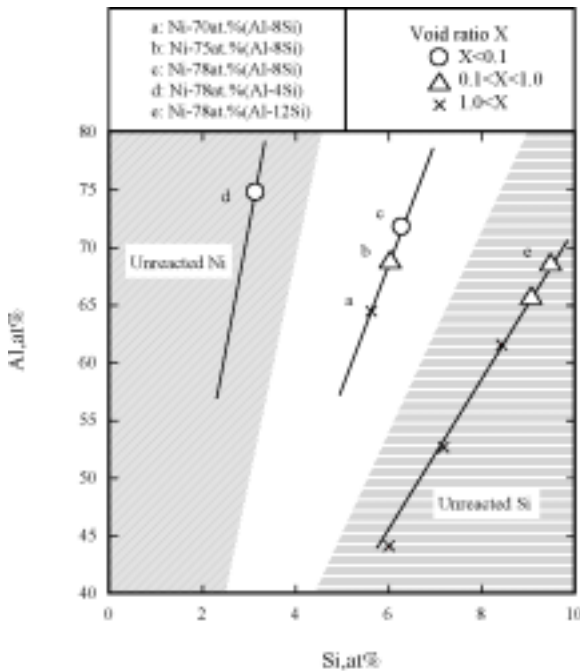


図3 焼結体の緻密化、反応性に及ぼす Al, Si 添加の影響。

### 3. 球状黒鉛鑄鉄基板上への表面層形成

#### 3-1 合成した金属間化合物の組織

第2章で得られた緻密化、均一化条件をもとに、処理温度 973K、保持時間 300s、加圧力 7.5MPa で鑄鉄基板上への表面層作製を試みた。Ni-78at.%(Al-8at.%(Si))組成を中心に、亜共晶の Al-8at.%(Si) 量を変化させた場合の比較、Ni 比を 22at.% に固定して Al と Si の組成比を変化させた場合の比較を図4に示す。すべての組成において、基板との剥離や表面層内部の亀裂の発生等は見受けられず、良好な接合状態であった。圧粉体のみで焼結した場合と比較して、界面近傍組織と表面層内部にて生成した金属間化合物やその形態に違いは見られず、これらの組成で生成した主な金属間化合物は  $Al_3Ni$ 、 $Al_6Ni_3Si$ 、 $Al_3Ni_2$  となった。例えば Ti-Al 系ブリカーサと厚い基板あるいは熱伝導率の高い基板との組み合わせで燃焼合成を行った場合、反応熱が基材側へ拡散し圧粉体中の反応が十分に起こらない場合もあるが、本研究の FCD 基板上に Al-Ni-Si 系混合粉末を用いた場合、その際の燃焼合成反応によって発生した熱量が十分に大きいため、基板に拡散される熱量を除いても表面層全体を完全に反応させることができたと考えられる。これらの結果から、鑄鉄基板上で作製した焼結体は、圧粉体のみで作製した焼結体と同等の組織であり、鑄鉄に熱影響を及ぼさない 1000K 以下の温度域での表面層作製が可能であることが確認された。

#### 3-2 化合物層と基材との接合部組織

圧粉体を鑄鉄基板上で焼結させた際、表面層と基板との界面には複数の反応層が形成されていることが確認された。Ni-78at.%(Al-12at.%(Si))組成を用い、鑄鉄基板上に表面層を作製した際の界面近傍組織の反射電子線像を図5に示す。表面層、基板との界面付近にはポイドは確認されず、表面層内部と同様に緻密化していた。反応層は基材側、表面層側ともに見られたが、その厚みは基材側の方が大きかったことから主に基材方向へ成長したと考えられる。EPMA 定量分析結果が

ら、これらの反応層は界面を境にして表面層側が  $Al_7Fe_2Si$ 、基材側が  $FeAl_3$  であることが確認された。これらの結果から、燃焼合成反応中に界面を通り表面層側から基材側へは Al、また少量の Ni が拡散し、基材側から表面層側へは Fe が拡散して、それぞれ界面近傍の反応層を生成し、接合に寄与したと考えられる。これら反応層は表面層中の Al-Si 量を増加させることで成長し、主に  $FeAl_3$  の成長によるものであった。これは  $FeAl_3$  の生成が Al の Fe への拡散によるものであるため<sup>(2)</sup>、表面層に含まれる Al 量に依存して  $FeAl_3$  層が成長がするからだと考えられる。また、 $Al_7Fe_2Si$  層から更に表面層側に (図5中、 $Al_7Fe_2Si$  層の上部の層) 薄灰色にコントラストされた層が見られるが、これは  $Al_3Ni_2$  であると考えられる。 $FeAl_3$  など反応層の形成に表面層中の Al が消費されたため、界面近傍の表面層における Al の割合が相対的に低下し、結果として、Al 比が低い金属間化合物  $Al_3Ni_2$  が生成したと考えられる。

### 4. 燃焼合成体の特性評価

#### 4-1 研究手法とその特徴

作製した焼結体の硬さを評価するため、鏡面仕上げを行った試料を用いてマイクロビッカース硬度計 (Akashi: MVK-H2) によって測定を行った。試験条件は荷重 1.96K、負荷時間 15s で一定とした。

耐摩耗性評価法としては、作製した焼結体を加重方向に対して垂直な面をエメリー紙 1500 番まで研磨後、 $0.1\mu m$  のアルミナ粉末を用いてバフ仕上げを行い、大越式迅速摩耗試験機 (OAT-Y、東京試験機製作所) を用いて測定を行った。試験面における比摩耗部の形状から摩耗量  $W$  ( $m^3$ ) を測定し、(4.1) 式より比摩耗量  $Ws$  ( $m^3/Nm$ ) を算出した。試験は大気中無潤滑下で行い、相手側は SUJ2 (HV650) とし、摩耗速度 4.36m/s、最終荷重 P: 60N、摩耗距離 L: 100m とした。

$$Ws = 1.5W/PL \quad (4.1)$$

基材と表面層との密着強度を評価するために引張り試験により評価を行った。室温大気中でクロスヘッドスピードは 0.05mm/min とし、破断時の荷重/断面積により破断時の応力を求め密着強度を評価した。

#### 4-2 焼結体の耐摩耗性評価

図6に各粉末組成にて作製した焼結体のビッカース硬さ分布を示す。このうち Ni-70at.%(Al-12at.%(Si))組成の硬さ分布は 520-740HV、同時に Ni-70at.%(Al-8at.%(Si))組成の硬さ分布は 550-700HV と大きなばらつきが見られた。ともに硬さが高い方が  $Al_6Ni_3Si$ 、 $Al_3Ni$  部、低い方は  $Al_3Ni_2$  部に対応していた。平均硬さは Al-Ni の組成比が高くなるにつれ増加していき、硬さのばらつきも粉末組成 Al-12at.%(Al-8at.%(Si)) の割合がともに 75at.% 以上になると小さくなる傾向を示した。これは 75at.% 以上になると  $Al_3Ni_2$  がほぼ消滅し、硬い  $Al_6Ni_3Si$ 、 $Al_3Ni$  が主に生成したこと、またポイドが減少したことによる影響が考えられる。鑄鉄の硬さが 200HV 前後であるので、表面改質材として焼結体を用いれば基材である鑄鉄の耐摩耗性の向上が期待できる。

図7に鑄鉄基材と比較した (a) Ni-78at.%(Al-12at.%(Si))、(b) Ni-78at.%(Al-8at.%(Si))、(c) Ni-78at.%(Al-4at.%(Si)) 組成の焼結体の比摩耗量の測定結果を示す。いずれの組成においても、鑄鉄基材に比べて耐摩耗性が著しくよいことが確認された。中でも (b) Ni-78at.%(Al-8at.%(Si)) 組成が最も良い結果となった。平均硬さは、(a)、(b)、(c) いずれもほぼ同じ値を示したものの、(a) Ni-78at.%(Al-12at.%(Si)) は未反応の Si

が残存し、また-

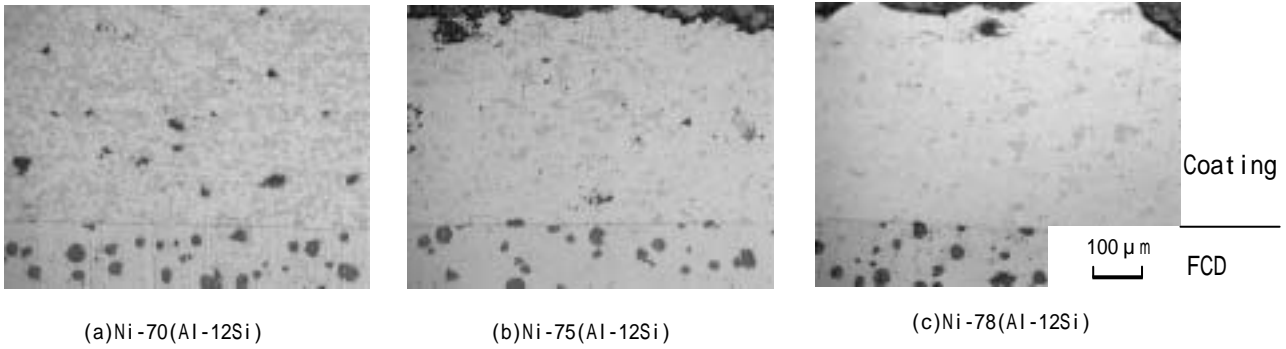


図4 球状黒鉛鑄鉄基板上へ作製した表面層の断面微視組織。

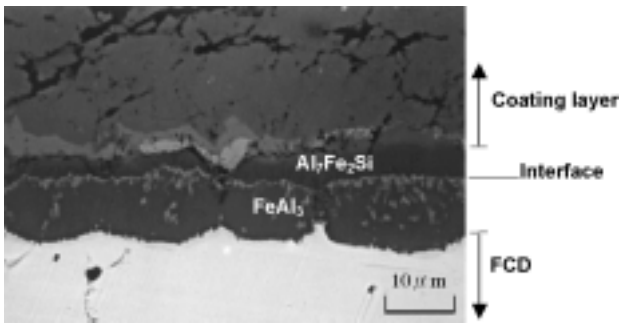


図5 鑄鉄 / 表面層の界面に生成した反応層。

(c) Ni-78at.%(Al 4at.%(Si)組成については未反応のNiが一部に残存したため、耐摩耗性が劣化したものと考えられる。これに対し、(b) Ni-78at.%(Al-8at.%(Si)は緻密化が進行しており、未反応部もほとんど見受けられず、生成した金属間化合物は主にピッカース硬さが700HV前後の $Al_6Ni_3Si$ 、 $Al_3Ni$ のみより構成されていたため良好な値が得られたと考えられる。

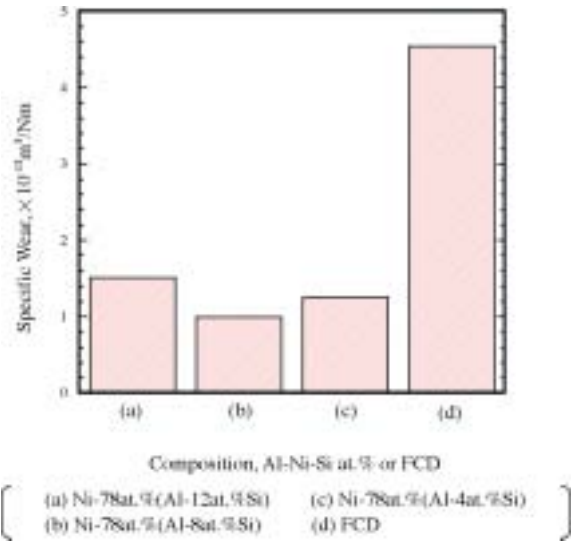


図7 焼結体の比磨耗量測定結果。

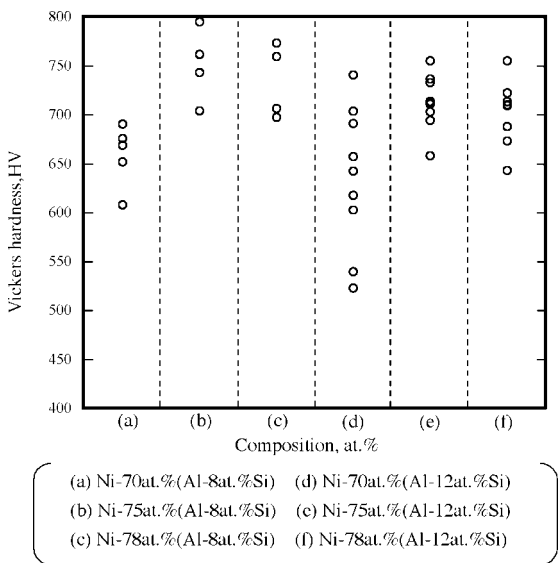


図6 表面層の硬さ分布。

### 5. 終わりに

本研究は粉末冶金的手法による新しい表面改質プロセスについて検討するものである。材料合成プロセスを本研究ではSHS反応時の発熱に注目し、余熱によって化合物合成だけでなく同時に基板と反応を伴う化学的接合をさせることをねらいとしたもので、低温短時間での表面層の形成を目指す点は独創的であると自負する。また出発原料として、単純混合粉を用いるため、製膜プロセスの短時間化が可能となる上、使用粉末の増加にも容易に対応できるため、将来的には被膜の大面积化も狙える。これらによって得られる低温短時間での完全緻密化プロセスに関する知見は、表面改質だけでなく、広く難焼結とされている材料創製プロセスに大きく貢献するものである。今後は表面層の薄膜化、及び銅合金と鑄鉄との異材接合への適用を行い、等手法を表面改質のみならず、異材接合プロセスへの応用の観点からも研究を推進していく予定である。

### 6. 文献

- (1) A.G.Merzhanov and I.P.Borovinskaya, *Dokl.Chem.*, 204 (1972) 429
- (2) Oikawa H, Saitoh T, Nagase T, Kiriyaama T Tetsu to





