



## 反応性レーザーアトマイズ法による金属間化合物粉末の創製

Fabrication of Intermetallic Compound by Reactive Gas Atomization Process

### 1 はじめに

金属間化合物は、異なる二種類の金属元素または一つの金属元素と非金属が規則的に配列した化合物であり、構成する金属とはまったく異なった性質を示すことが多い。例えば、Ni<sub>3</sub>Al金属間化合物は温度が上昇するにつれてその強度が増加する逆温度依存性を示し、TiAl金属間化合物は1100Kにおいても耐熱を示すことから軽量耐熱材料として注目されており、TiNi金属間化合物は形状記憶および超弾性を示す材料としてよく知られている。

これらの金属間化合物は、微細粉末による燃焼合成法<sup>1)~3)</sup> および熔融法<sup>4)</sup> でインゴットを作製し、さらに粉碎過程を経て作製されている。しかし燃焼合成法では、活性な金属であるTiやAlと反応しない真空容器および合金を形成する金属の相互拡散係数の相違からカーケンダルポイドが多く存在し、封孔を目的としたHIP処理が必要である。熔融法では、純金属粉末を目的の組成に混合した原材料を溶解しても、金属間の比重差から重量偏析による組成の揺らぎが生じ、厳密な組成調整は困難であり、また粉末混合時や溶解、反応時に容器からの不純元素の混入が避けられない。

本報告では、粉末による燃焼合成法では反応が停止するような線径のワイヤを縫り合わせた複合ワイヤ（ストランドワイヤ）を設計・作製し、このワイヤに高密度エネルギーであるレーザーを照射し、瞬時に反応温度以上にワイヤの温度を上昇させることによって、熔融と反応させ、高圧のアトマイズガスを噴射することにより、容器からの汚染のない金属間化合物粉末を連続的に作製する反応性レーザーアトマイズ方法を研究してきた結果の一部を紹介する。

### 2 ストランドワイヤの設計

本研究ではAl、NiおよびTiワイヤ径を300μmとし、Fig. 1に示すような配置のストランドワイヤを作

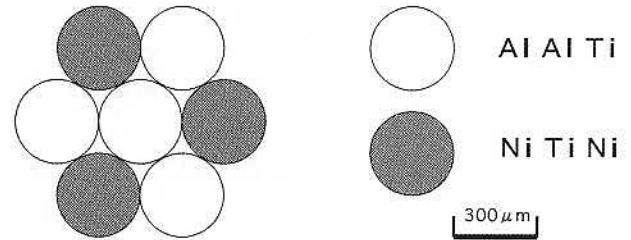


Fig.1 Schematic diagram of composite wire

製した。それぞれのストランドワイヤの原子濃度は、Ni-Al系ではNiが53at%、Alが47at%、Ti-Al系<sup>5)</sup>ではTiが42at%、Alが58at%およびTi-Ni系<sup>6)</sup>ではTiが45at%、Niが55at%であった。これらの組成をそれぞれの二元系状態図から推定すると、高温から急冷した場合のそれぞれの相は、NiAl、TiAlおよびTiNi相になると考えられる。さらに、Ti-Ni系では、組成の微量調整の可能性を確かめるため、Tiワイヤ径を300μm一定としNiワイヤ径を250μm、259μm、278μmおよび300μmと変化させた<sup>7),8)</sup>。これらのワイヤのNi組成は、次式から求めるとそれぞれ49.5at%、51.3at%、54.7at%および57.9at%となる。

AおよびB金属の質量% ( $W_A$ 、 $W_B$ ) は、AおよびB金属のワイヤ径、本数および密度をそれぞれ  $R_A$ 、 $R_B$ 、 $\chi$ 、 $\gamma$  および  $\rho_A$ 、 $\rho_B$  とすれば、それぞれ次式で与えられる。

$$W_A = \frac{R_A^2 \rho_A \chi}{R_A^2 \rho_A \chi + R_B^2 \rho_B \gamma} \times 100 \quad (1)$$

$$W_B = \frac{R_B^2 \rho_B \gamma}{R_A^2 \rho_A \chi + R_B^2 \rho_B \gamma} \times 100 \quad (2)$$

また、 $W_A$ 、 $W_B$  の原子% ( $A_A$ 、 $A_B$ ) は、AおよびB金属の原子量をXおよびYとすれば、

$$A_A = \frac{W_A}{W_A + \frac{X}{Y} W_B} \times 100 \quad (3)$$

$$A_B = \frac{W_B}{W_B + \frac{Y}{X} W_A} \times 100 \quad (4)$$

となる。

### 3 粉末作製方法

粉末生成熱源は、最大出力1.4kW、シングルモードタイプのCO<sub>2</sub>レーザー発振器から照射された直径20mmのレーザー光をZnSeレンズで直径0.2mmに集光したCO<sub>2</sub>レーザーを使用した。粉末は、Fig. 2に示すように、ストランドワイヤをレーザー集光部にワイヤ自動送給装

置により送給し、熔融および反応させ生成した。熔融反応した熔融金属はワイヤ送給ノズルと同心円状に設けたノズルから噴出させたアトマイズ用ガス（アルゴンガス）にて粒子化させた。粉末は酸化を防止するためFig. 2に示す装置下部に簡易チャンパーを設け、さらにドライアイスのアトマイズノズルより350mmの距離に置き、ドライアイス上で回収した。粉末作製条件は、レーザ出力、アトマイズガス圧力およびワイヤ送給速度を変化させた<sup>5)~7)</sup>。

### 4 粉末の外観と粒度分布

粉末を取り扱う場合、粉末の流動性が重要であり、流動性は粒子の表面状態や形状に關係する。回収粉末はSEM観察すると、Fig. 3に示すように、

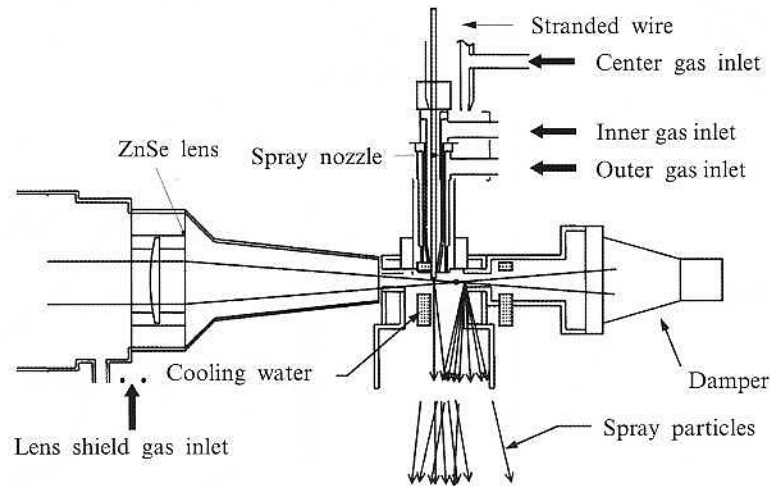


Fig.2 Schematic diagram of laser atomizing method

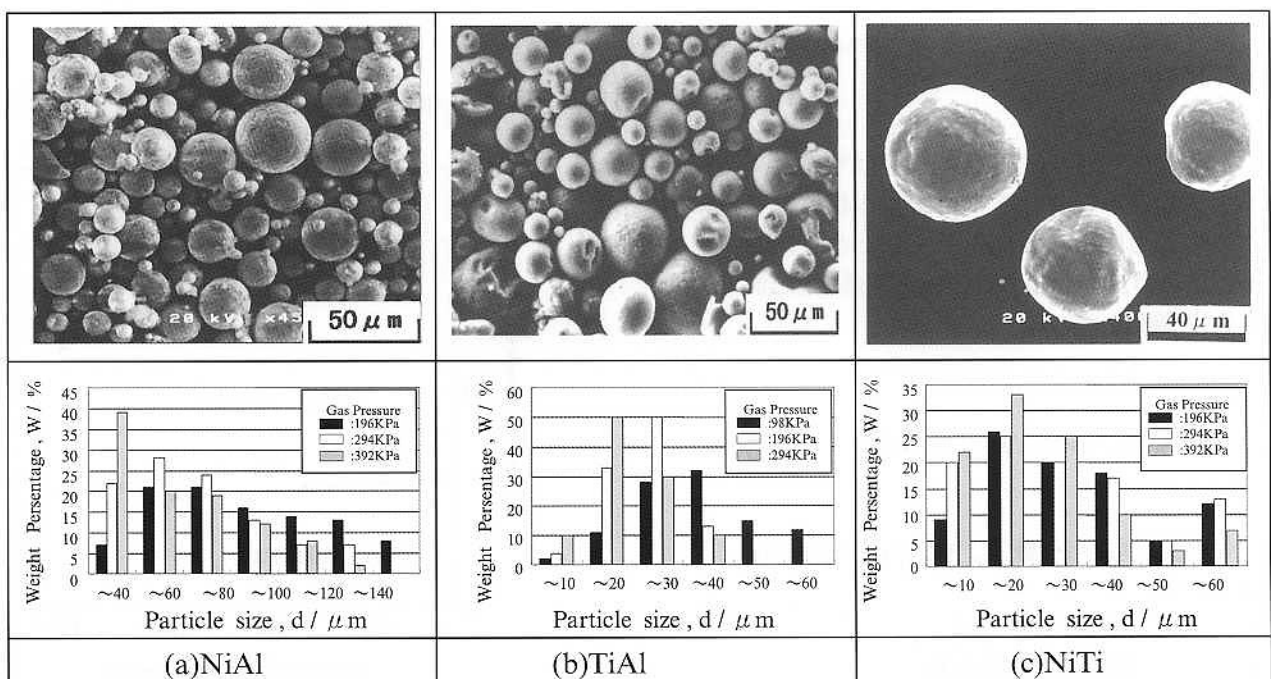


Fig.3 SEM images and histograms of atomizing powders

いずれの金属を組み合わせても表面が滑らかで、かつ球状であり、しかも流動性も優れていた。粉末の粒子径分布はある粒子径を中心として正規分布をとり、レーザ出力を一定にしてアトマイズガス圧力を増加すると、微粒子側へ移行する傾向があった。Fig.4はTiNi粉末について上積重量割合と粒子径の関係をロジーン-ラメラ-線図に示す。上積重量割合と粒子径の関係は、いずれの圧力も直線で示され、噴霧ガスが増大すると微粒子側にシフトしている。金属間化合物粉末についても、TiN粉末で行ったと同様に<sup>9)~11)</sup>ロジーン-ラメラ-線図を用いて重量基準の50%を求め解析を試みた。

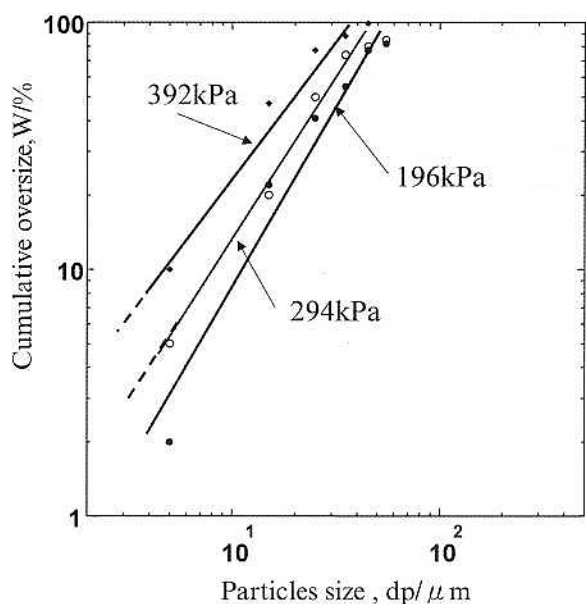


Fig.4 Effect of laser gas pressure on cumulative oversize of TiNi powder

一般にアトマイズ粉末の平均粒子径は噴霧媒体の圧力が增大すると小さくなることが知られており、本実験においても同様な傾向を示すことから、ガスアトマイズにおいて広く知られている次式のLubanskaの実験式<sup>12)</sup>適用した。

$$d_{50} = C \times D_n \{v_m(1 + M_m/M_g) / (v_g W_e)\}^n \quad (5)$$

ここで、 $W_e$ はウェバー数で、 $W_e = \rho_m D_n V_g^2 / \sigma_m$ で定義される。

- $d_{50}$  平均粒子径 [m]
- $C$  実験で定まる定数
- $D_n$  ノズル直径 [m]

- $v_m, v_g$  溶湯、ガスの動粘性係数 [m<sup>2</sup>/s]
- $M_m, M_g$  溶湯、ガスの質量流量 [kg/s]
- $\rho_m$  溶湯の密度 [kg/m<sup>3</sup>]
- $V_g$  溶湯に衝突するガス速度 [m/s]
- $\sigma_m$  溶湯の表面張力 [N/m]
- $n$  噴霧角度などで異なる定数

(5)式は、溶滴の慣性力と表面張力とのバランスをもとに導入されている。平均粒子径は、熔融金属の表面張力、密度、動粘性などが一定であれば、噴出ガスの運動エネルギーによって支配される。アトマイズ法における粉末の平均粒子径は、アトマイズガスの流速（あるいは、ノズル径が同じであれば圧力）に依存している。しかし(5)式は溶湯からのアトマイズであり、本実験のように固体状のワイヤから反応性アトマイズ法により直接金属間化合物を作製する方法に適用できるかどうかを検討した。(5)式

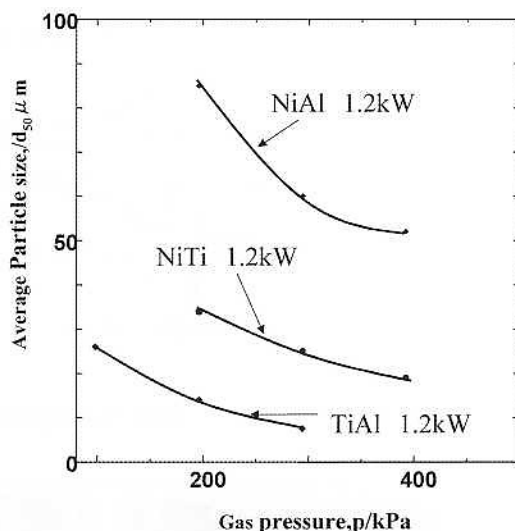


Fig.5 Effect of gas pressure on average size powder( $d_{50}$ )

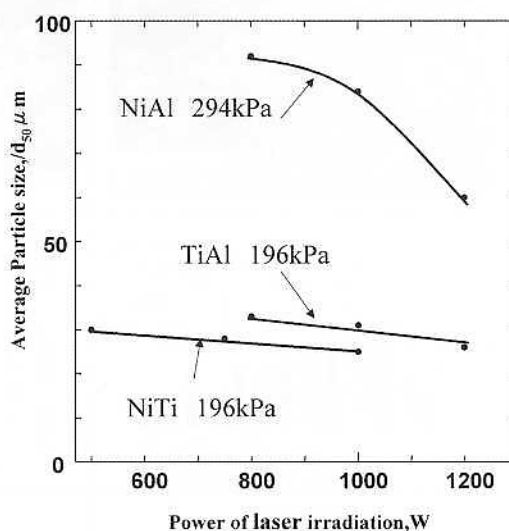


Fig.6 Effect of laser power on average size of powder( $d_{50}$ )

のうち、ノズル径はストランドワイヤ径であり一定であり、溶湯動粘性、密度および表面張力はレーザー出力が一定であれば溶湯の温度が一定となるので結果として一定と考えられる。Fig.5およびFig.6は各金属間化合物の平均粒子径に及ぼすガス圧力およびレーザー出力の影響を示す。レーザー出力が一定であれば、粉末の平均粒子径は、いずれの金属間化合物においてもガス圧力の増加にしたがって小さくなり、Lubanskaの実験式<sup>12)</sup>が適用しうる。しかし、ガス圧力を一定とし、レーザー出力を増加させる、言い換えると溶湯温度を上昇させた場合、NiAl金属間化合物の平均粒子径は小さくなるが、TiAlおよびNiTi金属間化合物の平均粒子径はほとんど変化せず、レーザー出力の影響を受けなかった。この違いを明らかにするため、Ni-AlおよびTi-Ni系の反応温度と反応による温度上昇を測定し、その結果をFig.7に示す。Ni-Alストランドワイヤは、870KでTiとAlの反応によって1600Kまで急激に温度上昇したが、TiAl金属間化合物の融点である1911Kより低い温度であった。それに対して、Ni-Tiストランドワイヤは、ともに1200Kで反応し、それらの融点より200K高い温度まで上昇した。したがって、反応による温度上昇が融点以下の場合には、粉末の平均粒子径はレーザー出力とともに

小さくなるが、反応による温度上昇が融点以上になる場合には、相対的にレーザー出力の影響が小さくなり、平均粒子径は変化しなかったと考えられる。

## 5 断面観察およびX線回折結果

Ti-Niストランドワイヤから回収した粉末は、Fig.8に示すようにマトリックスに1 $\mu$ mから10 $\mu$ m程度の微細な晶出物が全体に分散した粉末であった。その粉末は、Fig.9に示すX線回折結果より、NiTiの高いピークとTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>およびTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>と考えられる低いピークが認められることより、TiNi相が主体で微量のTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>およびTi<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>相から構成していた。このように合成燃焼では反応が停止するような線径のワイヤを使用しても組成が均一な粉末が得られるのは、次のように考えられる。

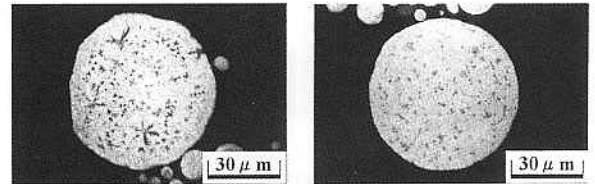
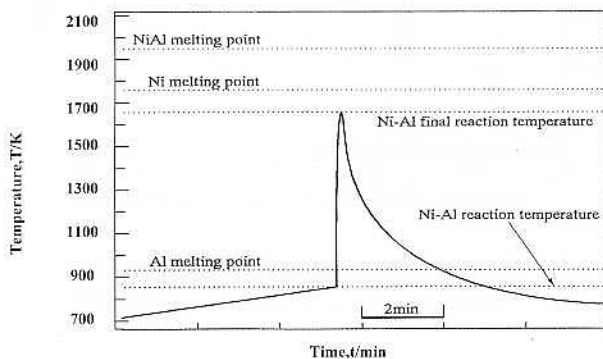
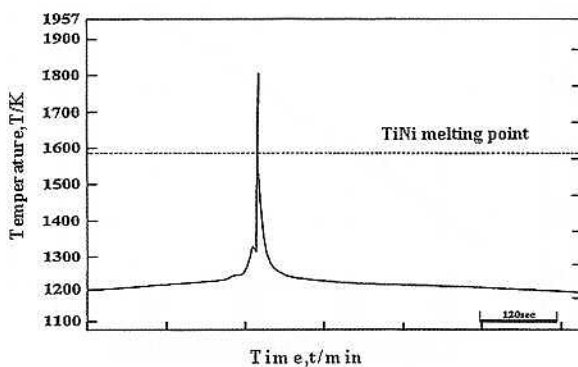


Fig.8 Microstructures of NiTi powder.



(a) Ni-Al



(b) Ti-Ni

Fig.7 Reaction temperature of Ni-Al and Ti-Ni wires

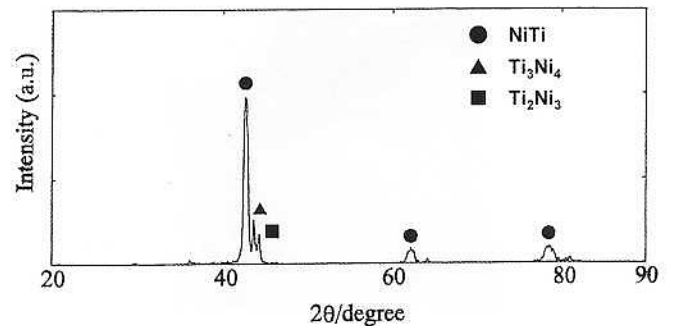


Fig.9 X-ray diffraction pattern of TiNi powder

TiワイヤとNiワイヤにレーザーが照射されると、レーザー吸収率が高いTiが溶融し、溶融したTiが近接するNiと反応する。この反応は、発熱反応であり発生する熱は628kJ/kgと大きいため、さらに反応部の温度が上昇し液相が形成される。液相が形成されると反応速度が急激に進行し全体が溶液となる。なお、晶出物が存在するのは、反応がNiとTiの相互拡散を伴う現象であり、常に高压のガスをワイヤ先端に噴出させているため反応途中の粉末の存在と作製したストランドワイヤの組成がNi側へ5at%程度偏っているためである。Ni-AlストランドワイヤおよびTi-Alストランドワイヤから回収した粉末は、それぞれNiAl相主体で微量のAl相およびTiAl相主体で微量のTi<sub>3</sub>Al相から構成していた。

## 6 Ti-Niストランドワイヤによる組成微量制御

線径が異なるストランドワイヤにレーザー照射しても、回収粉末は、Fig.10に示すように滑らかな球体であった。Fig.11に示す粉末断面観察およびEDXによる線分析より、TiおよびNiともその分布は均一であり、大きな偏りは認められなかった。回収粉末は、レーザー出力および噴出ガス量によって、ある粒子径を中心とした正規分布を取ることを示した。粒子径によって、その組成が異なることも考えられるので、Fig.12に粒子径と組成の関係を示した。組成のバラツキは粒子径に関係なく約2%程度存在した。また、Niワイヤ径を変化させ回収した粉末の計算濃度と分析濃度の関係は、Fig.13に示すように、2%程度

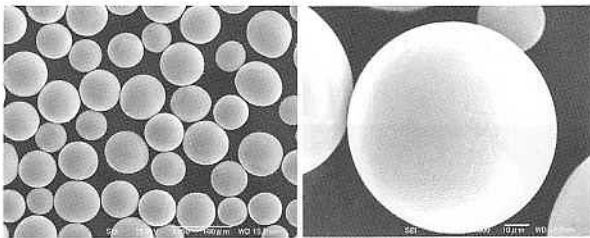


Fig.10 SEM images of NiTi powders

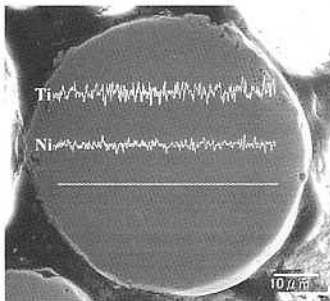


Fig.11 SEM microstructure and X-ray line analysis of TiNi powder

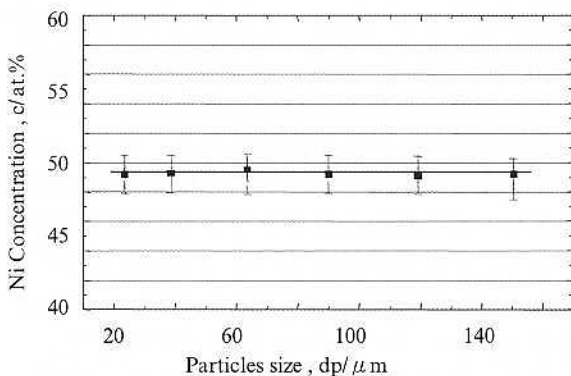


Fig.12 Relation between size of powder and Ni concentration

のバラツキが存在するが、ほぼ所定濃度の粉末が得られることが明らかとなった。

回収粉末を焼結し、平均的な組成を分析するとFig.14に示すように、線径から推定した粉末の組成は分析値と一致し、熔融中における金属の気化損失はほとんどないと思われ、線径を変化させることによって所定組成の金属間化合物が得られることが明らかとなった。

49.5at%Ni粉末は、Fig.15に示すようにマルテンサイト相主体で少量のオーステナイト相から構成されていた。Ni量が増加するとオーステナイト相が増加し、Niが54at%以上になるとオーステナイト相単相で構成されていた。これら粉末の構成相は、燃焼合成法で作製された材料の構成相と一致しており、線径の微量変化とレーザーアトマイズ法の組み合わせによって生成粉末の組成を任意に変えることも可能であった。

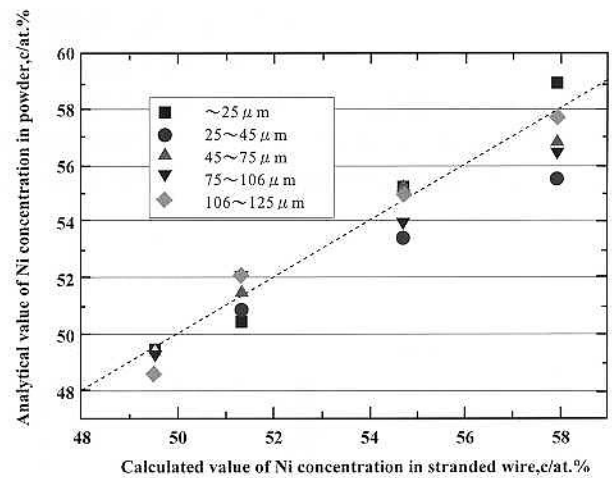


Fig.13 Relation between calculated value and analytical concentration of Ni(powder)

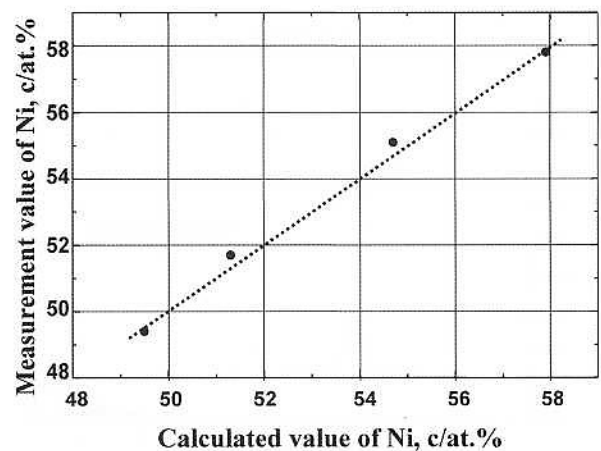


Fig.14 Relation between calculated value and analytical concentration of Ni(after SPS)

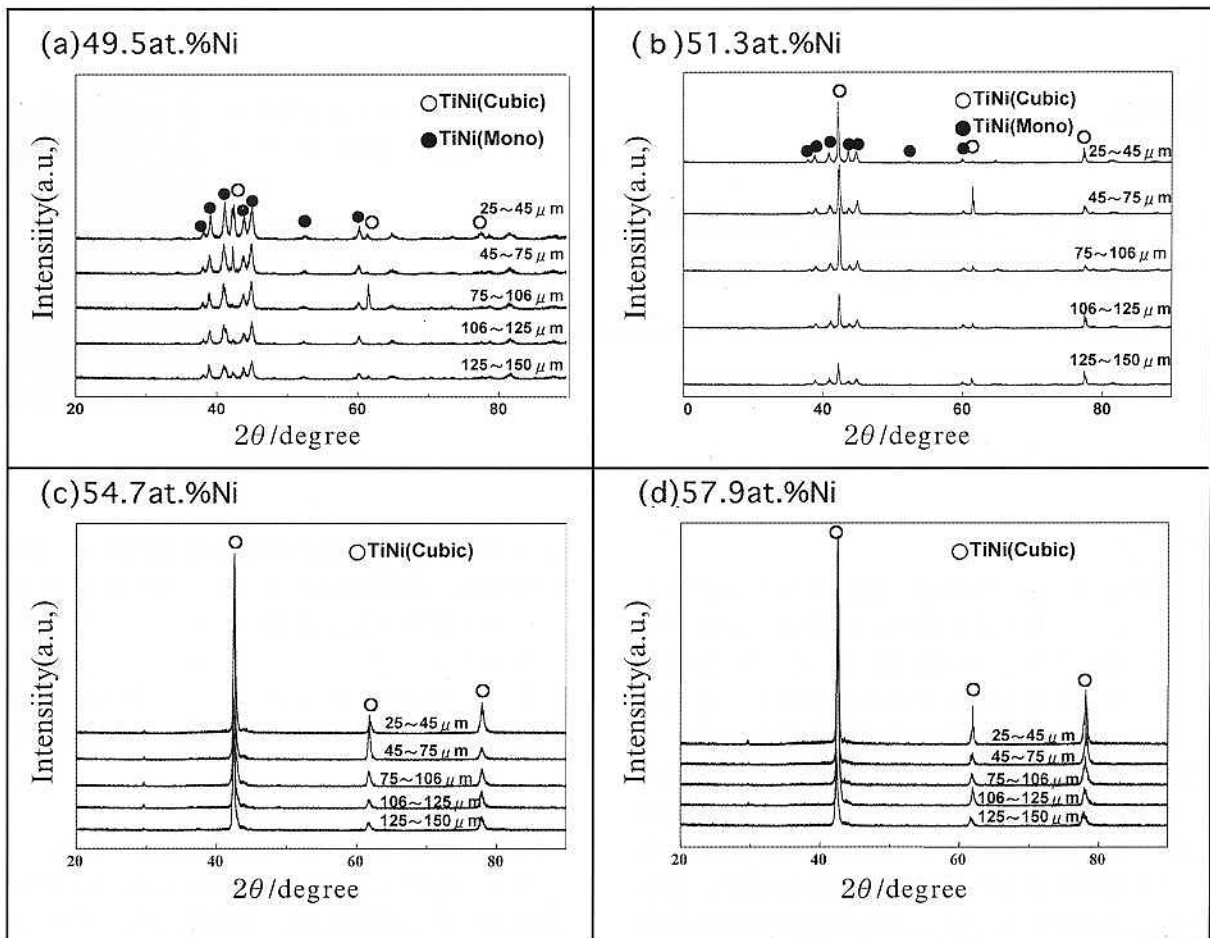


Fig.15 X-ray diffraction patterns of TiNi powders

## 7 終わりに

Ti、NiおよびTiワイヤを組み合わせたストランドワイヤにレーザを照射し、NiAl、TiAlおよびTiNi金属間化合物粉末を連続的に作製することを試みた。その結果、次のような事柄が明らかとなった。

- 1) 融点差が1000K以上も異なるTiとAlおよびNiとAlのストランドワイヤからでもTiAl相主体の粉末を連続的に作製することができた。
- 2) 粉末の平均粒子径は、レーザ出力およびアトマイズガス圧力を変化させることによって制御することが明らかとなった。
- 3) Niの線径を微量調整したNi-Tiストランドワイヤにおいては、粉末組成は粉末間で2at%程度バラツキが存在するが、平均組成と設計組成は一致した。

## 引用文献

- 1) C.Nishimura and C. T.Liu:ActaMetall.,41(1993),113
- 2) A.Bose,B.H.German:PowderMetall.Ina.,20(1988),25
- 3) 山田修,宮本欽生:金属学会誌,56(1992),938
- 4) K.Suganuma: Mater Letters,16(1993),22
- 5) 西田稔,荒木孝雄:高温学会誌,23(1997),157
- 6) 西田稔,荒木孝雄:溶接学会論文集,17(1999),501
- 7) H.Tomotika,T.Araki and M.Nishida: Materials Science and Engineering A,356(2003),122
- 8) 友近宏,西田稔,荒木孝雄:粉体および粉末冶金,50(2003),657
- 9) 次田泰裕,西田稔ら:資源と素材,111(1995),775
- 10) 次田泰裕,西田稔ら:資源と素材,111(1995),955
- 11) 次田泰裕,西田稔ら:資源と素材,112(1995),429
- 12) H.Lubanska: Journal of Metals,20(1970),45