研 究

ロケット飛行中に融製した Ni-Mo-TiC 合金中の諸元素の動き

高橋仙之助^{☆1}, 小野 雅敏^{☆2}, 上田 芳弥^{☆3}^{☆1} いわき明星大学理工学部, 〒970 いわき市中央台飯野5-5-1.^{☆2} 電子技術総合研究所, 〒305 つくば市梅園1-1-4.^{☆3} 株式会社ペンテラ, 〒340 草加市吉町4-1-8.

Behavior of Elements in Ni-Mo-TiC Alloy Processed on the Rocket

Sennosuke Takahashi^{☆1}, Masatoshi Ono^{☆2} and Yoshiya Ueda^{☆3}^{☆1} Faculty of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, 5-5-1 Chuoudai Iino, Iwaki 970.^{☆2} Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono Tsukuba 305.^{☆3} Penteru Ltd., 4-1-8 Yoshi-machi, Soka 340.

Received February 13, 1992

Ni-Mo-TiC samples were prepared by mixing powders and hot pressing them in vacuum. The sample was melted and pressed under microgravity conditions by a sounding rocket. The electron microstructures of this sample showed the uniform distribution and the globular configuration of TiC particles in Ni-Mo matrix. The distribution of elements of Ni, Mo, Ti and C was measured by micro Auger electron spectroscopy for three parts; TiC particles in matrix, the boundary of TiC particles and their matrix, and the matrix. The obtained results suggest the molten state of the sample was kept static during rocket flight without the influence of thermal convection and gravity segregation.

I はじめに

ニッケルとチタンカーバイドとはよくぬれ合うものどうしである。モリブデンがそこに加わるとぬれはさらに良くなる¹⁾。このような組み合わせで材料を作るとは比較的易しいように思える。そこでこれらの粉末をよくミキシングして熔融直前の温度まで高真空中で加熱し圧力をかけるなどさまざまな条件で加圧成型を試みたが、ボイドの無い期待した性質の試料は得られなかった。そこで粉末を加圧成型した後さらに熔融して、ボイドの無い、しかも粒界の整合性の良い試料を作るとを計画した。

合金を作るには素材を熔融する方法が良いことは

言うまでもないが、この組成ではチタンカーバイドの密度がニッケル・モリブデン合金の約1/2であるため、重力偏析により、期待した組織の合金は得難い。無重力状態における合金融製実験はこの問題に対する一つの解決である。実験には宇宙開発事業団が開発したTT500Aという小型のロケットを使用した。このロケットは弾道状に飛行して約6分間の微小重力(約 $10^{-4}g$; g は重力の加速度)状態を保つことが出来た。試料はこの間に熔融、冷却、凝固を行った。ここで熔融状態になっただけではボイドは消失することがないから、ピストン型の加圧機構で融体に2MPaの圧力を負荷した。

執筆者の一人、高橋によって提案された上記の機能をもった実験装置は、科学技術庁の援助のもと石川島播磨重工業株式会社によってロケット搭載用に作製された²⁾、実験機器を搭載した飛行ロケットの一部はパラシュートにより海上で回収され、以下に報告する試料を入手することができた。

このロケット飛行実験での融製条件を設定するために多数の地上実験を行った。これらの実験は、地上で行ったということ以外にロケット実験と同様であり、これらの試料は飛行実験試料と比較するために使用された。この報告は、飛行実験試料と地上実験試料の顕微鏡組織とその組織に対応すると考えられる元素分布の様子をオージェ分光分析で測定した値に基づいて検討した結果である。

II 実験と結果

II-1 試料

地上融製試料 (GM) およびロケット融製試料 (FM) を得るまでのプロセスをFig. 1に示した。融製実験は約1450℃まで加熱し、100秒その温度に保持した後、約2MPaの圧力を負荷しHeガスで急冷凝固させる方法をとった³⁾、加圧はカーボン製のピストン形式のるつぼを使用して行った。

II-2 顕微鏡組織

ホットプレス材 (HP)、地上融製試料 (GM) ロケット融製試料 (FM) のSEM組織をFig. 2に示した。ロケット融製試料ではTiC粒子は試料全域にわたりほぼ均等に分布していることが観察された。ここでホットプレス材 (HM) のSEM組織との差異を二つあげることができる。第一にホットプレス材の組織の各所に観察されたボイドが認められなくなったこと、第二にチタンカーバイド粒子は球状化し、しかも界面の整合性が著しく改善された様相を示したことである。

地上融製試料 (GM) のSEM組織との差異はチタンカーバイド粒子の分布である。当然のことではあるが、熱対流、密度差などによる粒子の移動は地上実験試料では不可避の現象である。しかし元素分布の様子の比較を行うのに、ロケット融製試料とチタンカーバイド粒子の分布があまりにも異なる部分の比較は意味が無いと考えて、粒子分布がロケット融製試料 (FM) と比較的似ている領域について解析した。

Fig. 1 Preparation process of samples.

II-3 マイクロオージェ分光分析 (AES)

鏡面研磨した試料の表面に吸着しているカーボンおよび酸素をXeスパッタリングで除去した後測定を行った。測定データは定量化と統計処理を行って元素の分布状態を検討した。AES測定中の圧力は、 1×10^{-7} Paで電子ビームの径は約0.3 μmであった。

Fig. 2 Scanning electron micrographs of (a) hot pressed sample(HP), (b) ground sample(GM) and (c) flight sample(FM).

Fig. 3 AES spectra of titanium carbide in hot pressed sample(HP), ground sample(GM) and flight sample(FM).

Fig. 3はTiC粒子の中心と考えられる部分に電子ビームを照射して測定したAESスペクトルである。上からホットプレス材(HP)、地上融製試料(GM)、ロケット融製試料(FM)のスペクトルを示す。ホットプレス材では酸素が検出されているが、これは原料粉末の混合処理過程で吸着され介入してきたものと考えられる。

Fig. 4にTiC粒子を横断する直線状のパスでAES分析をした結果を示した。まず各試料をSEM観察して測定しようとする粒子の大きさが同程度になるように選んだ。電子ビームの移動距離は分析位置の重複を避けるため、測定に使用したビームの径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の2倍の $0.6\text{ }\mu\text{m}$ にした。また分析精度をあげるため電子レンズ系、電子ビームの移動が安定するように分析器のウォーミングアップを充分に行なった。例えば電子ビームを連続照射してその位置ずれが、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以内になるまで安定させた後で測定を行った。図は上からホットプレス材(HP)、

Fig. 4 Elemental distribution along the line crossing a titanium carbide particle for (a) hot pressed sample(HP), (b) ground sample(GM) and (c) flight sample.

○—Ti, ●—C, □—Ni, △—Mo

Fig. 5 The relation of C-Ti concentration in hot pressed sample(HP), ground sample(GM) and flight sample(FM).

地上融製試料 (GM), ロケット融製試料 (FM) についての諸元素の濃度変化とパス距離との関係を示した。ここで地上融製試料 (GM) の Ti, C, Ni などの諸元素の濃度変化が他の二つと著しく異なっていることがわかる。この乱れは電子顕微鏡組織と対応し, TiC 粒子の不均一分布を裏付けているものと考えられる。

Fig. 5 は Ti と C 元素の量的関係を明らかにするためホットプレス材 (HP), 地上融製試料 (GM) およびロケット融製試料 (FM) について測定値を Ti の濃度 (at%) を縦軸に, C の濃度 (at%) を横軸にしてプロットしたものである。測定値のバラツキが, 一定 C 濃度に対する Ti 濃度について, また逆に一定の Ti 濃度に対する C 濃度について認められる。ホットプレス材 (HP) および地上融製試料 (GM) の Ti と C の関係は, TiC としての化学量論的關係からずれていることがわかる。ことに 0 点近くでその傾向が顕著である。つまり TiC 粒子の中心部から Ni-Mo 合金マトリックスとの境界側へ行くにつれてずれが大きくなっている。これに対しロケット融製試料 (FM) では, 原料の組成調整の際に 3 at% C 富の組成にしてあることを考慮すれば, はば妥当な関係を示しているものと考えられる。

Fig. 6 Distribution of nickel in titanium carbide particles in ground sample(GM-○) and flight sample(FM-●).

Fig. 6はTiC粒子の中心部から周辺部に向かって行われたNi元素の分析結果である。グラフのエラーバーは直線状パスによる分析を3回行った結果のバラツキである。TiC粒子の周辺部でバラツキが大きくなっているのは粒子の形状の不規則性と分析のエラーの影響と考えられる。Fig. 6から分かるようにTiC粒子とマトリックスのNi-Mo合金は明確な境界を形成していない。またロケット融製試料(FM)中へのNi元素の拡散は地上融製試料(GM)より少なく、融液の流動が無視できる静的な状態で反応が進んだのではないかと推定される。SEM組織もこれを裏付けていると考えられる。

Ⅲ ま と め

TiC強化粒子が均一分散したNi合金の製造に関連する問題を検討するため、粉体の混合とホットプレスにより用意したNi-Mo-TiC系試料を、地上および飛行しているロケット内で融製し、この融製試料の電顕写真と共にオージェ分光分析による諸元素の分布の精密測定を行った。その結果、

- (1) ホットプレス材中に点在していたボイドは融製処理後は観察されなくなった。
- (2) ホットプレス材の中で非整合的に、またある場合には鋭い角度をもつ境界を形成していたTiC粒子群は、融製後マトリックスと滑らかな境界に変化した。
- (3) 試料を横断する方法で元素の分布を測定した

が、地上融製試料と微小重力下で作られたロケット融製試料とでは分布のパターンに評価しうる差異が認められた。

- (4) 地上融製試料では試料が溶融状態にある時点で、熱対流と素材の密度差によるかなり著しい流動が行われたと推定しうるような元素分布が測定された。一方、ロケット融製試料では溶湯は静的状態のままであったと考えられる測定値が得られた。
- (5) 試料中のTiおよびC元素の濃度分布の様子は地上融製試料とロケット融製試料ではTiとCの化学量論的關係からみて明らかな違いが見られた。

Ⅳ 謝 辞

本研究に際して科学技術庁の特別研究調整費と宇宙開発事業団の関係者の皆様のご援助を戴いたことを感謝いたします。

Ⅴ 文 献

- 1) H. Humenik, Jr and M. N. Parikh : J. Amer. Ceram. Soc. **39** (1956)60
- 2) 金属材料技術研究所、宇宙開発事業団共同研究成果報告書(1984)3月
- 3) Sennosuke Takahashi: Fifth. Inter. Conf. on Compo. Materials, ICCM-V(1985)747