メカニカルアロイング法による NbC 分散 Al_3Nb 複合材の作製

兼吉 高宏, 高橋 輝男
林 行信, 元山 宗之

兵庫県立工業技術センター, 〒654 神戸市須磨区行平町3-1-12.

Preparation of NbC-dispersion Al_3Nb Composite by Mechanical Alloying

Takahiro Kaneyoshi, Teruo Takahashi
Yukinobu Hayashi and Muneyuki Motoyama

Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 3-1-12 Yukihiro-cho Suma-ku, Kobe 654.

Received March 18, 1992

Elemental Al and Nb or Al, Nb and graphite powders were mechanically alloyed (MA) with methanol in an Ar gas atmosphere. The results of X-ray diffraction indicated that Al_3Nb and NbC phases were obtained in the mixed powders mechanically alloyed longer than 72.0ks. TEM observation of MA powders revealed that nano-sized crystalline Al_3Nb and NbC precipitated to make a small powder particle. The sintered compacts with high density were obtained by vacuum heating of the compacts of MA powders. Fine NbC particles dispersed uniformly in the sintered compacts and its content increased in proportion to graphite content. The hardness of the sintered compacts increased linearly with NbC content.

1 緒言

Al_3Nb , Nb_3Al をはじめとするAl-Nb系高融点金属間化合物は次世代の耐熱構造材として期待されているが, 常温延性が乏しく成形が非常に困難な材料である. 中でも軽量性, 耐酸化性の観点からはAl側の Al_3Nb が今後有望視されると考えられる. また, より過酷な条件の要求に対し, これら金属間化合物をマトリックスとし, セラミックス繊維あるいは粒子により強化をはかった金属間化合物複合材料の開発が進められている. このような材料を溶解法で作製する場合, 融点の大きいあ

るいは活性な元素を用いるため, 組成の制御が難しく, 結晶粒も大きくなる傾向がある. それらの改善策としては, 微細な結晶粒が得られやすく成形が行いやすい粉末冶金法が有効であると考えられる. 一方, 純元素粉末をメカニカルアロイング(MA)¹⁻³⁾することにより, アモルファス相, 過飽和固溶体, 安定化合物などを得ることができ⁴⁻⁶⁾, 同時に微細な結晶粒組織を得られることが明らかになっている. また, 炭素, 酸素源を積極的に用いることにより, 炭化物あるいは酸化物粒子を均一微細に分散させることが可能であること

がわかっており⁷⁻⁹⁾、特に炭化物粒子は酸化物粒子に比べ、熱処理を行っても粗大化しにくく微細な粒子が得られやすい。そこで本研究では、軽量かつ高温強度の優れた材料を開発するため、マトリックスとしてAl₃Nbを分散粒子にNbCをそれぞれ選択し、出発材料としてAl, Nb, 黒鉛の各素粉末を用いMA処理を行うことにより、NbCを微細に分散させたAl₃Nb複合材を作製することを試みたので報告する。

2 実験方法

出発材料として、純Al(99.99mass%, 以後%と略す)、純Nb(99.5%)および黒鉛粉の素粉末を用いた。これらの粉末をAl₃NbおよびAl₃Nb-xvol%NbC (x=5, 10, 20, 30)の組成に配合し、助剤としてメチルアルコール約0.4gを添加してMA処理を行った。MA処理には粉砕/混合ミル (Spex Co., Spex8000)を用い、Ar雰囲気中で最長360ksまで行った。また、MA処理に用いた容器、ボールの材質はSUS304であり、ボールと粉末の質量比はおよそ3対1である。各時間MA処理を行った粉末をサンプリングし、X線回折測定 (CuK α)、SEMおよびTEM観察を行った。また、粉末を樹脂に埋め込み、断面組織の観察、マイクロビッカース硬度計による硬さ測定を行った。MA粉末の一部は1GPaで圧粉成形後、1073Kおよび1473Kの温度で3.6ks真空熱処理を行った。焼結体はX線回折測定 (CuK α)、SEM観察マイクロビッカース硬度計による硬さ測定を行った。

3 実験結果および考察

Al₃Nbの組成に配合し、MA処理を行った粉末 (以後、Al-Nb系MA粉末と呼ぶ) の外観および断面組織をPhoto. 1に示す。14.4, 28.8ksのMA処理では、原料粉末の粉砕、凝着が繰り返された粒子径が数十 μ mの比較的大きな粉末粒子であるが、72.0ksMA処理を行った粉末は、14.4, 28.8ksのMA処理粉末と比べてまったく異なった外観を示しており、大きさが数 μ mの非常に微細な粒子となっていることがわかる。断面組織についても28.8ksMA処理を行った粉末はAl, Nbのラメラ組織となっているが、72.0ksのMA処理粉末では非常に均質な組織が得られている。

Al-Nb系MA粉末のMA処理時間ともなうX線回折図形の変化をFig. 1に示す。Al, Nbの回折ピークはMA処理時間の増加にともない減少し、28.8ksMA処理を行った粉末ではAl, Nb以外にNbの回折ピークの約1~2°低角側に矢印で示した新たな回折ピークが現われてくる。

Photo. 1 SEM micrographs of Al-Nb powders mechanically alloyed for various times.
(a)(b)(c) Shapes of the powder particles.
(d)(e)(f) Microstructures of the sectioned particles
(a)(d)14.4ks, (b)(e)28.8ks, (c)(f)72.0ks

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al-Nb powders mechanically alloyed for various times.

一方、72.0ksMA処理を行うとAl, Nbの回折ピークは消失し、Al₃Nbの回折ピークのみが認められる。また、非常にブロードではあるがNbCの回折ピークが認められた。

なお、72.0ks以上360ksまでMA処理を行っても回折ピークはブロード化せず、72.0ksMA処理粉末の回折図形と比べてほとんど変化が認められない。また、いずれのX線回折図形においてもNb₃Al、Nb₂AlのようなAl₃Nb以

外の化合物相は認められなかった。

以上のように、MA処理時間が72.0ks前後で回折パターンが急激に変化し、結晶質の金属間化合物相が得られることがわかった。

前述の28.8ksMA処理を行った粉末で現れる新たな回折ピークについては、Nb粉末にメチルアルコールを添加して同時間MA処理した粉末の回折ピークと一致すること、さらにNb粉末を72.0ksまでMA処理した粉末の回折パターンが、NbCの回折パターンとほぼ一致することから、Nbに助剤のメチルアルコール中のCが固溶したために現れた回折ピークであることがわかった。また、MA粉末の炭素分析を行った結果、MA処理時間の増加にともないC含有量は増加し、最大0.6mass%の侵入が認められた。また、助剤のメチルアルコール量を同量とし、粉末の量を1/2とするとC含有量が倍増することからも、含有しているCは主にメチルアルコールからのものであることがわかった。

Al-Nb系MA粉末のMA処理時間にともなう硬さの変化をFig. 2に示す。MA処理時間が40ksまではHv300前後の比較的低い値を示しているが、72ksになると約Hv900まで硬さが急激に上昇し、それ以上で硬さの上昇が飽和

Fig.2 Micro-Vickers hardness of Al-Nb MA powders as a function of MA processing time.

Photo.2 TEM images and electron beam diffraction patterns of Al-Nb powders mechanically alloyed for 72.0ks.

- (a)(b)(d) bright-field images.
- (c) diffraction pattern obtained from (b).
- (e) micro-diffraction pattern obtained from an arrow in (d).

している。この急激な硬さの変化はX線回折の変化とよく対応しており、主にAl₃Nbの生成が起因しているものと考えられる。Photo. 2 にAl-Nb系MA粉末のTEM像および電子線回折パターンを示す。(b)の制限視野回折(SAD)パターン(c)はAl₃Nbのリング状パターンを示しており、ナノメータサイズの Al₃Nb結晶相が生成していることがわかった。また、(d)の矢印で示した黒い析出物は粉末粒子全体に均一に分散しており、そのマイクロSADパターン(e)からNbCであることがわかった。

以上をまとめると、AlおよびNb粉末をAl₃Nbの組成に配合し、72.0ks以上のMA処理を行うことによりAlとNbが反応し、Al₃Nbが生成されると同時に、Nbとメチルアルコール中のCが反応し、NbCが生成する。その結果、数nmのNbCが微細に分散したAl₃Nb粉末が生成することが明らかとなった。

Al, Nbおよび黒鉛粉末をAl₃Nb-xvol%NbC (x=5, 10, 20, 30)の組成に配合し、72.0ksMA処理を行った粉末(以後、Al-Nb-C系MA粉末と呼ぶ)のNbC配合率xの変化にともなうX線回折図形の変化をFig. 3に示す。いずれの場合もAl₃NbおよびNbCの各回折パターンが認められ、他の化合物相の生成は認められない。また、xの増加にともなうNbCのピーク強度が増加し、NbC配合率に比例して生成するNbC量が変化しているのがわかる。

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Al-Nb-C powders mechanically alloyed for 72.0ks.

MA処理時間72.0ksのAl-Nb系MA粉末およびAl-Nb-C系MA粉末を圧粉成形後、1273Kおよび1473Kで3.6ks真空熱処理した圧粉体の硬さ測定結果をFig. 4に示す。○および●印は0.49Nの低荷重で測定した結果であり、□および■印は4.9Nの比較的高荷重で測定した結果である。

Fig. 4 Micro-vickers hardness of the sintered compacts of Al-Nb-C powders mechanically alloyed for 72.0ks as a function of NbC content.

Photo. 3 SEM micrographs of the sintered compacts of Al-Nb-C powders mechanically alloyed for 72.0ks.

- (a) Al₃Nb (d) Al₃Nb-20vol%NbC
(b) Al₃Nb-5vol%NbC (e) Al₃Nb-30vol%NbC
(c) Al₃Nb-10vol%NbC

低荷重で測定した場合, 1273Kおよび1473Kで熱処理した圧粉体の硬さはともにHv1000前後で, 溶製材の硬さが約Hv750¹⁰⁾なのに比べてかなり高い値を示している。さらに, NbC配合率の増加にともない硬さが直線的に上昇しているのがわかる。高荷重で測定した場合, 1473Kで焼結した圧粉体が低荷重で測定した値とほぼ同じ硬さであるのに対し, 1273Kで熱処理した圧粉体はHv500と低い値を示し, NbC配合率に関係なくほぼ一定の値を示している。このことは, 1473Kでは焼結がかなり進んでおり緻密な焼結体が作製できているのに対し, 1273Kでは粉末粒子同士が十分に焼結していないことを示唆している。

1473Kで真空熱処理した圧粉体の断面組織をPhoto. 3に示す。いずれの断面組織も若干のミクロポアが見られるものの緻密な焼結体が得られている。また, 白っぽく見えるサブミクロンサイズの析出物が認められ, NbC配合率 x の増加にともない, 析出物の量は増加している。X線回折測定では, いずれも Al_3Nb およびNbCの各回折ピークがシャープになっているのみで, 他の化合物相は認められなかった。

以上の結果から, MA粉末を焼結することによりサブミクロンサイズのNbCが均一微細に分散した Al_3Nb 金属間化合物を作製できることが明らかとなった。

4 まとめ

Al , Nb , C 素粉末を Al_3Nb および $Al_3Nb-xvol\%NbC$ ($x=5, 10, 20, 30$) の組成に配合し, MA処理を行った。一部のMA粉末については圧粉成形後, 真空熱処理を行った。得られた粉末および焼結体について組織観察, 相の同定, 硬さ測定を行った。得られた結果を以下に示す。

(1) Al_3Nb の組成に配合し, MA処理を行った場合, 72.0 ks以上の処理時間で Al_3Nb 相が生成し, 同時に Nb と助剤のメチルアルコール中の C が反応し, NbCが形成されることがわかった。

(2) TEM観察により, MA粉末中にナノメートルサイズの微細な Al_3Nb 相およびNbC粒子が生成していることが認められた。

(3) Al , Nb , C 素粉末を用い, $Al_3Nb-xvol\%NbC$ ($x=5, 10, 20, 30$) に配合し, 72.0ksMA処理を行うことによって, 配合率に応じた微細なNbCが分散した Al_3Nb 粉末を作製することができた。

(4) MA粉末を圧粉成型し, 1473Kで真空熱処理することによりNbCが微細に分散した Al_3Nb の緻密な焼結体を作製することができた。

(5) 焼結材の硬さはHv1000前後の高い値を示し, NbC体積率の増加にともない上昇する傾向が認められた。

文献

- 1) J. S. Benjamin and T. E. Volin: Metall. Trans., 5(1974)1929.
- 2) G. H. Gessinger: Metall. Trans., 7A(1976)1203.
- 3) J. S. Benjamin and M. J. Bomford: Metall. Trans., 8A(1977)1301.
- 4) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. D. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., 43(1983)1017.
- 5) E. Ivanov, T. Grigrieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A. B. Fasman, S. D. Mikhailenko and O. T. Kalinina: Mater. Lett., 7(1988)51.
- 6) C. C. Koch and K. S. Kim: J. Physique, 46(1985)573.
- 7) 高橋輝男, 橋本雍彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36(1989)404.
- 8) 高橋輝男, 橋本雍彦, 香山滉一郎: 粉体および粉末冶金, 36(1989)837.
- 9) 高橋輝男, 橋本雍彦: 日本金属学会誌, 54(1990)67.
- 10) J. L. Jorda, R. Flükiger and J. Muller: J. Less-Common Met., 75(1980)227.