メカニカルアロイング法による Nb_3Al 複合材の作製

兼吉 高宏^{☆1}, 高橋 輝男^{☆1}
林 行信^{☆2}, 元山 宗之^{☆1}

^{☆1} 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.

^{☆2} 兵庫県立工業技術センター機械金属工業指導所, 〒673-04 三木市平田240-1.

Preparation of Nb_3Al Composite by Mechanical Alloying

Takahiro Kaneyoshi^{☆1}, Teruo Takahashi^{☆1}
Yukinobu Hayashi^{☆2} and Muneyuki Motoyama^{☆1}

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

^{☆2} Technical Center for Machinery and Metals, Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, 240-1 Hirata, 673-04.

Received July 14, 1994

Nb, Al, Ti, C and B powders were mechanically alloyed(MA) in an Ar gas atmosphere. The results of X-ray diffraction indicated that for the starting composition of Nb_3Al , Nb solid solution was obtained in the early stage of MA process, thereafter it became to be amorphous. Nb_3Al compound was obtained by vacuum heating of 72.0ks MA powders. Nb_3Al and TiC were obtained in the system of the composition of Nb_3Al -30vol%TiC by vacuum heating of 72.0ks MA powders. Furthermore, fine TiC particle dispersed Nb_3Al composite was obtained by HIP processing of MA powders. TEM observation of the HIPed compacts revealed that TiC, which was more less than $0.1\mu\text{m}$, precipitated on fine grained Nb_3Al matrix.

1 緒 言

超音速旅客機やスペースプレーンなどに使われる材料として、高温でも優れた機械的特性を維持するいわゆる次世代の耐熱材料として、金属間化合物が期待され、研究、開発が進んでいる。このような材料は一般に常温延性に乏しく加工性が悪いため、常温延性の改善を行う、あるいは粉末冶金法を利用して材料作製後の加工が少ないニアネットシェイプ材を作製するなどの方策がとられている。また、より高温特性に優れた材料として、金属間化合物にセラミックス繊維あるいは粒子を分散させた複合材料が考えられる。このような材料には溶解法での作製、延性の付与などは非常に

困難であり、粉末冶金法を用いるのが最も一般的であると考えられる。

一方、メカニカルアロイング(MA)法を用いた各種セラミックスと合金粉末を用いたセラミックス分散合金、素粉末同士の反応を利用した複合材料の作製など多くの研究が行われている¹⁻⁵⁾。

著者らはこれまで、高温での機械的特性に優れたAl-Nb系金属間化合物のうち、軽量性、耐酸化性に有利な Al_3Nb について、素粉末を出発材料として粉末冶金法とMA法を組み合わせた Al_3Nb 複合材料の作製について検討を行ってきた⁶⁻⁷⁾。その中で Al_3Nb 組成のMA処理ではasMA状態でAlとNbが反応し、 Al_3Nb が生

成する。また、MA過程で粉末が容器へ付着するのを防止するために、メタノールなどのアルコールを添加してMA処理を行った場合、Nbとアルコール中のCが反応してNb炭化物が生成することが明らかにしている。

本研究では同様のAl-Nb系金属間化合物であり、Al₃Nbよりもさらに高温特性に優れたNb₃Alについて、MA処理における基礎的な反応を調べるとともにNb₃Alをマトリックスとし、セラミックスを分散させた複合材料の作製について検討を行った。

2 実験方法

出発材料として市販の純Nb (99.5mass%, 以後%と略す), 純Al (99.99%), 純Ti (99.0%), 純B (99.0%) およびグラファイト粉末を用いた。これらの粉末をNb₃AlあるいはNb₃Alに30vol%のNbC, NbBあるいはTiC, TiB, TiB₂が生成する組成に配合し、MA処理を行った。MA処理には粉碎/混合ミル (Spex Co., Spex8000) を用い、Ar雰囲気中で最長360.0ksまで行った。また、容器とボールの材質はそれぞれSUS304およびSUJ2であり、ボールと配合粉末との重量比は3対1である。AlとNb粉末のみのMA処理では容器の壁に付着する粉末量が多く、MA粉末の回収量が非常に少なかったため、メタノールを約5cc添加してMA処理した実験も行った。

得られたMA粉末についてX線回折 (CuK α) による相の同定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。また、粉末を樹脂に埋め込み、断面組織の観察を行った。MA粉末の一部は圧粉成形後、1273Kの温度で3.6ks真空熱処理を行った、あるいはSUS304製のカプセルに真空封入後、1273および1473Kの温度で、圧力196MPa, 3.6ksの熱間等方圧加圧 (HIP) 処理を行った。熱処理材およびHIP処理材はX線回折測定、SEM、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察および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

Nb₃Alの組成に配合し、各時間MA処理を行った粉末のX線回折図形をFig.1に示す。3.6ksのMA初期からすでにAlの回折ピークは見られなくなり、Nbピークのみが認められる。これはMA処理によりNbにAlが固溶し、Nbの強制固溶体になったものと考えられる。さらに、MA処理が進むにつれてNbピークはブロード化し、360.0ksではほとんどピークらしきものは認め

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Nb₃Al powders mechanically alloyed for various times.

られなくなる。Al₃Nb組成の場合はMA処理が進むにつれてAlとNbが反応し、Al₃Nb金属間化合物が生成するが⁶⁾、本研究で行ったNb₃Al組成では反応生成物は認められず、Nb固溶体になった後、最終的にアモルファスが形成されることがわかった。

Photo.1にNb₃Al組成で各時間MA処理を行った粉末の外観および断面組織を示す。MA初期には粒子径も大きく、扁平状をしているが、MA処理が進むにつれて粒子径が小さくなり形状も球状になってくる。また

Photo.1 SEM micrographs of Nb₃Al powders mechanically alloyed for various times.

(a)(b)(c) Shapes of the powder particles.

(d)(e)(f) Micrographs of the sectioned particles.

(a)(d) 14.4ks, (b)(e) 43.2ks, (c)(f) 72.0ks

断面組織から, MA初期にはNb, Alのラメラ組織を示しているが, MA処理が進むにつれて均質な組織になるのがわかる。

Fig.2にNb₃Al組成の72.0ksMA粉末を圧粉成形し, 真空熱処理を行った試料のX線回折図形を示す。メタノールを添加してMA処理を行ったものと, 添加しないもので熱処理後の反応生成物に相違が見られた。

すなわち, Nb₃Al組成では熱処理により配合組成のNb₃Al金属間化合物が生成したが, メタノールを添加したものではNb₃Alの生成は認められず, Nbの炭化物であるNb₂CとNbの生成が認められた。なお, メタノール添加と無添加ではasMAの状態では同様のX線回折図形を示している。このような結果になったのは, メタノール中のCとNbが反応しNb₂Cが生成し, 組成のずれによりAlの固溶したNbが残ったためと考えられた。前述のようにメタノールとNbの反応については, Al₃Nb組成のMA⁶⁾あるいはNb粉末のアルコール中でのグラインディング⁸⁾あるいはTiなどの他の元素と炭化水素とのグラインディング⁹⁾の研究でも認められている。

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Nb₃Al powders mechanically alloyed for 72.0ks, heated at 1273K.

Fig.3にNb₃Al-30vol%NbX(X=C, B₂)の組成でMA, 熱処理を行った試料のX線回折図形を示す。いずれの組成についてもNb₃Alの生成は認められず, Nbの炭化物およびホウ化物とNbの生成が認められた。生成した炭化物, ホウ化物はそれぞれNb₃Al-NbC組成でNb₂Cが, Nb₃Al-NbB₂組成ではNb₃B₂であった。いずれも配合組成よりも高Nb組成の炭化物, ホウ化物であり, これらの生成にNbが消費され, Nb₃Alから低Nb側に組成がずれるためNb₃Alの生成が認められなかったものと考えられる。

以上のように, Nb₃Al-NbX組成ではNb₃Al複合材を

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Nb₃Al-30vol%NBX powders mechanically alloyed for 72.0ks, heated at 1273K.

得ることが出来なかった。これはNbの炭化物およびホウ化物の生成エンタルピーがNb₃Alに比べて大きく, Nbの炭化物, ホウ化物の生成が優先的に起こったことが主な原因であると考えられる。したがって, NbあるいはAlよりもC, Bと反応しやすい元素を添加し, その元素の炭化物, ホウ化物を優先的に生成させればNbとAlとの反応が組成通りに起こり, Nb₃Alが生成すると考えられる。

そこでNbとAlよりもC, Bと反応しやすい元素としてTiを選択し, Nb₃Al-30vol%TiX(X=C, B₂)の組成に配合し, 72.0ksMA, 熱処理を行った。Fig.4に熱処理材のX線回折図形を示す。Nb₃Al-TiB, TiB₂組成ではNb₃Alの生成が認められなかったが, Nb₃Al-TiC組成ではTiCおよびNb₃Alの生成が認められ, TiCとNb₃Alの複合粉末が得られることがわかった。

さらに, Nb₃Al-TiC組成の72.0ksMA粉末をHIP処理により固化成形を行った。1473KのHIP処理材の断面組織をPhoto.2に示す。0.1μm前後の非常に微細な粒

Fig.4 X-ray diffraction patterns of Nb₃Al-30vol%TiX powders mechanically alloyed for 72.0ks, heated at 1273K.

Photo.2 SEM micrographs of the HIPed compact of Nb₃Al-30vol%TiC mechanically alloyed for 72.0ks.

子がほぼ均一に分散しているのが認められた。これらの粒子はEDX分析およびX線回折の結果からTiCであることがわかった。

Photo.3に1273KでHIP処理を行った試料のTEM像を示す。1473KのHIP処理材よりもさらに微細な数十nm程度のTiCが認められる。さらに、マトリックスであるNb₃Alの結晶粒径約0.1μmの非常に微細なものであることがわかる。また、Nb₃Al単相の硬さがHv800程度なのに対して、HIP処理材の硬さはHv1000程度まで上昇し、TiCの分散効果が認められた。なお、得られたHIP処理材にはポアがまだかなり認められ、固化成形についてはさらに検討する必要があると思われた。

以上のように、MAおよびその後の熱処理を用いることにより、非常に微細なTiC粒子が均一微細に分散したNb₃Al金属間化合物基複合材料を作製できることが明らかになった。

Photo.3 TEM images of the HIPed compact of Nb₃Al-30vol%TiC mechanically alloyed for 72.0ks.

4 まとめ

- (1) Nb₃Al組成のMAでは、化合物相は認められず、Nb固溶体を形成した後、アモルファス化が起こった。
- (2) MA粉末を熱処理することによりNb₃Al化合物相が得られたが、メタノールを添加してMA、熱処理した場合、メタノール中のCとNbが反応し、Nb₂Cを生成するためNb₃Alが得られなかった。
- (3) Nb₃Al-30vol%NbX (X=C, B₂) 組成のMA、熱処理においてもNb₃Al相は認められなかった。これはNbとCあるいはBとの反応が優先的に起こり、Nb₃Alよりも低Nb側へ組成がずれるためと考えられた。
- (4) Nb, AlよりもCと反応しやすいTiを加え、Nb₃Al-30vol%TiC組成でMA、熱処理することによりTiCおよびNb₃Alの生成が認められた。
- (5) Nb₃Al-TiC組成のMA粉末をHIP処理による固化成形を行うことによりTiC分散Nb₃Al複合材料を作製することができた。

文献

- 1) J.S.Benjamin: Metall. Trans., **1**(1970)2943.
- 2) G.H.Gessinger: Metall. Trans., **7A**(1976)1203.
- 3) J.S.Benjamin and M.J.Bomford: Metall. Trans., **8A**(1977)1301.
- 4) G.Jagg, F.Kunter and G.Korb: Powder Met. Int., **9**(1977)24.
- 5) P.S.Gilman and M.J.Bomford: Metall. Trans., **12A**(1981)813.
- 6) 兼吉高宏, 高橋輝男, 林行信, 元山宗之: 粉体および粉末冶金, **39**(1992)660.
- 7) 兼吉高宏, 高橋輝男, 林行信, 元山宗之: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)166.
- 8) T.Kaneyoshi, T.Takahashi and M.Motoyama: Scripta Metall. Mater., **29**(1993)1547.
- 9) K.Tokumitsu: Mat. Sci. Forum, **8**(1992)715.