研 究

 $\text{Nb}_x\text{Al}_{100-x}$ のメカニカルアロイングによる作製とその成形

小林 慶三, 西尾 敏幸
尾崎 公洋, 三輪 謙治

名古屋工業技術研究所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.

Preparation of $\text{Nb}_x\text{Al}_{100-x}$ Powders by Mechanical Alloying and their Forming

Keizo Kobayashi, Toshiyuki Nishio
Kimihiko Ozaki and Kenji Miwa

National Industrial Research Institute of Nagoya, AIST, MITI, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received November 24, 1994

$\text{Nb}-5\text{mass}\%\text{Al}$, $\text{Nb}-8\text{mass}\%\text{Al}(\text{Nb}_3\text{Al})$, $\text{Nb}-10\text{mass}\%\text{Al}$ and $\text{Nb}-46\text{mass}\%\text{Al}(\text{NbAl}_3)$ were synthesized by mechanical alloying(MA) of Nb powder and Al powder using a vibrational ball milling in 35kPa argon gas atmosphere for 720ksec. Though the MA powders were agglomerated, they were solid solutions of Nb and Al in this experimental condition.

$\text{Nb}-46\text{mass}\%\text{Al}$ sample, which was prepared by mixing of mechanical alloyed $\text{Nb}-10\text{mass}\%\text{Al}$ powder and Al powder, was sintered at 1173K after pressing. The sintered sample was made up of NbAl_3 phase only. As the temperature of reaction between MA powder and Al is higher than the melting point of Al, the synthesis of NbAl_3 from Nb-Al alloy and molten Al by heat treatment can be accomplished by this process.

1 緒 言

Nb-Al系金属間化合物は、次世代の高温構造用材料として応用が期待されている^{1) 2)}。しかし、Nb-Al系金属間化合物は常温での靱性に乏しく、活性な金属元素であるNbを含んでいるため、その合成方法や成形方法はまだ確立されていない。筆者らは、これまでに金属間化合物TiAlの低温成形方法として、Ti粉末と少量のAl粉末をメカニカルアロイング(以下、MAと略す)処理し、得られた粉末にAl粉末を添加して加熱することによりAlの液相を利用した成形とTiAlの合成が可能であることを報告した³⁾。本研究では、同

様の合成および成形方法をNb-Al系金属間化合物の一つである NbAl_3 に適用し、低温での成形の可能性を検討した。

2 試料および実験方法

出発原料として Nb 粉末(純度99.5%)および Al 粉末(純度99%)をNb-5mass%Al, Nb-8mass%Al(Nb_3Al 組成に相当), Nb-10mass%AlおよびNb-46mass%Al(NbAl_3 組成に相当)になるよう秤量し、乳鉢にて予備混合したのちMA処理に供した。MA処理は振動型ボールミル(日新技研製スーパーミル⁴⁾)を用い、720ksec間行った。

容器およびボール(10φ)にはステンレス鋼(SUS304)製のものをを用いた。MAに供した粉末重量は、ボール重量に対して0.07になるようにした。MAの雰囲気は35kPaの減圧アルゴン雰囲気である。MAにより得られた粉末のSEM観察、X線回折およびDSC分析を行った。

それぞれのMA粉末にAl粉末(純度99%)を添加し、Nb-46mass%Al組成にした。例えば、3gのNb-5mass%AlのMA粉末には2.3gのAl粉末を添加した。MA粉末とAl粉末が均一分散となるよう乳鉢にて混合した。混合粉末の熱的特性はDTAにて調べた。混合粉末を50MPaにてプレス成形し、アルゴンガス気流中で923~1473Kにて焼結を行った。得られた焼結体の生成相をX線回折で、焼結組織を光学顕微鏡で調べた。

3 実験結果および考察

3.1 MAによるNb-Al系合金の合成

NbおよびAlを出発原料としてMA処理したNb-5mass%Al, Nb-10mass%AlおよびNb-46mass%Al粉末の外観のSEM写真をFig. 1に示す。得られた粉末の一次粒子はいずれもサブミクロンであるが、凝集体が形成されている。この傾向は粉末中のAl含有量が多くなるほど顕著になる。なお、容器やボールからのFeのコンタミネーションは、MA処理する粉末中のNb量が高いほど多くなっており、Nb-46mass%Alでは0.5mass%Feで、Nb-5mass%Alでは8.0mass%Feであった。これらのMA粉末の生成相を同定するため、X線回折を行った。結果をFig. 2に示す。いずれの粉末もかなりブロードなピークを有する回折パターンとなっている。特に、5mass%Al~10mass%Alの試料については、Nbのピーク位置を中心とする緩やかなピークとなっている。本実験条件においては、720ksecのMA処理でも規則相であるNb₃AlやNbAl₃などの生成は認められなかった。

これらの粉末の熱分析を行うため、DSCに供した。一例として、Nb-10mass%Al組成のMA粉末のDSC曲線をFig. 3に示す。DSCはアルゴンガス気流中で、0.167K/secの昇温速度にて行った。DSC曲線は、583K付近にピークを有する緩やかな発熱を示したが、ガラス転移や結晶化に相当する熱的な変化は観察されなかった。この傾向はいずれのMA粉末においても観察され、Nb量が多くなるほどこの緩やかな発熱のピーク位置が高温側へシフトする傾向が見られた。例えば、Nb-8mass%Al粉末ではこのピーク位置が100K程度上昇した。以上のことから、得られたNb-AlのMA粉末はアモルファスではなく、Nb中にAlが強制固溶しているものと考えられる。

Fig.1 SEM photographs of MAed Nb-Al powders.

(a)Nb-5mass%Al,(b)Nb-10mass%Al and (c)Nb-46mass%Al

Fig.2 DSC curve of MAed Nb-10mass%Al powder.

3.2 Nb-Al系MA粉末へのAl添加の効果

得られたNb-Al系MA粉末にNb-46mass%Al組成になるようAl粉末を乳鉢で混合した。この混合粉末の熱的变化を調べるため、DTAを行った。結果をFig. 4に示す。DTAは700^oC/分気流中で、昇温速度は0.333K/secで行った。Nb粉末とAl粉末をNb-46mass%Al組成になるよう乳鉢で混合した(MA処理は施していない)試料では、Fig. 4(a)のようにAlの融点に相当する933K付近の吸熱反応のみが観察される。一方、MA処理したNb-5mass%AlおよびNb-10mass%AlにAl粉末を添加した試料では、Alの融点に相当する温度での吸熱反応と1173K付近での発熱反応が観察された。また、MA処理しただけの試料(Al粉末を添加しない)を同じ条件下でDTAすると、いずれの組成のMA粉末においてもこのような吸熱あるいは発熱のピークは観察されない。そこで、この発熱反応を非平衡状態のNbが溶融Alによって平衡相へ変化する反応と考え、この温度以上での熱処理による平衡相(NbAl₃)の合成を試みた。なお、Nb-46mass%AlのMA粉末ではAlの融点に相当する吸熱反応は観察されない。

DTAによる発熱反応が顕著であったNb-10mass%Al粉末にAl粉末を添加してNb-46mass%Al組成とした粉末(以下、MA処理Nb-46mass%Alと記す)と、Nb粉末とAl粉末をNb-46mass%Al組成になるよう乳鉢混合した粉末(以下、混合Nb-46mass%Alと記す)を ϕ 15mmで成形し、700^oC/分気流中で1173Kの焼結を行った。得られた焼結体のX線回折結果をFig. 5に示す。いずれの試料においても、NbAl₃の結晶ピークが顕著に認められる。DTAの結果によると、混合Nb-46mass%Alでは本実験温度でNbAl₃の合成はできないはずであるが、焼結前に ϕ 15mmで成形したことによりAl粉末とNb粉末との距離が接近し、反応開始温度が低下したものと考えられる。MA処理Nb-46mass%Alは混合Nb-46mass%Alに比べ、NbAl₃相以外の相がほとんど観察されない(X線回折時に焼結体を固定するために用いたコパウンドのピークが多少認められる)。溶融AlとNbとの反応は、Nb粉末をMA処理で非平衡状態にすることにより促進されるものと考えられる。さらに、Alの量を少なくして、Nb₃Alの合成も試みた。実験条件はNbAl₃の場合と同じであり、焼結温度のみNbAl₃の場合より100K上げた。得られた焼結体のX線回折パターンをFig. 5に示すが、明確なNb₃Alのピークは認められず、種々のNb-Al化合物の弱いピークが観察された。本プロセスにおいて、規則相はMA粉末と溶融Alとの発熱反応

Fig.3 X-ray diffraction patterns of MAed Nb-Al powders for 720ksec.

(a)Nb-5mass%Al,(b)Nb-8mass%Al,(c)Nb-10mass%Al and (d)Nb-46mass%Al

Fig.4 DTA curves of Nb-46mass%Al made by Al addition to (a)Nb powder,(b)MAed Nb-5mass%Al powder and (c)MAed Nb-10mass%Al powder.

Fig.5 X-ray diffraction patterns for Nb-46mass%Al sintered at 1173K of (a)mixture of Nb powder and Al powder and (b)Al added MAed powder of Nb-10mass%Al.

Fig.6 X-ray diffraction pattern for Nb-8mass%Al sintered at 1273K of Al added MAed powder of Nb-5mass%Al.

Fig.7 Optical microstructure for Nb-46mass%Al sintered at 1173K of Al added MAed powder of Nb-10mass%Al.

により合成されるが、Al量が少ないとその反応界面が減少して発熱量が Nb_3Al を合成するには不十分であると考えられる。したがって、本プロセスは金属間化合物を合成する際にAlの液体を多く必要とし、 NbAl_3 などAl量の多い化合物の合成に適している。

得られたMA処理Nb-46mass%Al焼結体の光学顕微鏡組織をFig. 6に示す。焼結体は金属光沢を有しているが、孔が多く残っている。これは本プロセスにおいて、プロセス成形時にのみ圧力をかけているためであると考えられる。焼結時にも圧力を付与すれば、さらにこの孔は減少するものと考えられる。

このように、MA処理したNb-10mass%AlにAl粉末を添加して加熱することにより、低温において NbAl_3 の合成が可能であることがわかった。また、 NbAl_3 相の合成される温度がAlの融点以上であることからAlの液体が存在する条件下での成形が可能となり、試料表面を拘束して金属間化合物の合成を行うと、90%以上の密度を有する NbAl_3 が合成されるはずである。したがって、高精度に温度制御ができる半溶融成形装置⁵⁾を用いた押し出し成形を行えば、本実験で得られた焼結体より緻密な成形体が作製できるものと考えられる。

4 まとめ

Nb粉末とAl粉末を出発原料として、Nb-5mass%Al、Nb-8mass%Al、Nb-10mass%AlおよびNb-46mass%AlをMAにより合成した。さらに、このMA粉末にAl粉末を添加して低温でのNb-Al系金属間化合物の合成および成形の可能性について検討した。その結果、以下の結論が得られた。

(1)Nb粉末とAl粉末を出発原料としてMA合成したNb-5mass%Al、Nb-8mass%Al、Nb-10mass%AlおよびNb-46mass%Alは、本実験条件においてNb中にAlが強制固溶した状態であり、MAによる規則相(Nb₃AlやNbAl₃など)の合成は認められない。

(2)MA粉末にAl粉末を添加して加熱すると、Alの融点以上の1173K付近で発熱反応を生じる。これは、非平衡状態のMA粉末が溶融Alと反応して平衡相になるため生じる。また、このNbとAlの反応はMAを行うことによって促進される。

(3)MA粉末にAl粉末を添加してNb-Al系金属間化合物

を低温合成および成形することはNbAl₃では可能であるが、Nb₃Alでは困難である。これは、添加するAl量が少なくなると、AlとMA粉末との界面が減少し、反応による発熱量が減少するためと考えられる。

文 献

- 1)兼吉高宏, 高橋輝男, 林行信, 元山宗之: 粉体粉末冶金協会平成3年度秋季講演大会概要集, (1991), 220.
- 2)松本章宏, 加藤清隆, 野崎佳彦: 粉体粉末冶金協会平成5年度秋季講演大会概要集, (1993), 135.
- 3)小林慶三, 西尾敏幸, 三輪謙治: 粉体および粉末冶金, 41(1994), 536.
- 4)小林慶三, 阪口康司, 加藤清隆, 二宮三男, 野崎佳彦, 太田英明, 水野俊之: 名古屋工業技術試験所報告, 39(1990), 433.
- 5)三輪謙治, 金永稷, 小林慶三, 二宮三男: 名古屋工業技術試験所報告, 41(1992), 135.