MA 法および PMGA 法による Nb₃Al 組成粉末の放電プラズマ焼結

長柄 毅一^{☆1}, 野瀬 正照^{2☆}, 横田 勝^{2☆}, 佐治 重興^{☆3}
関原 博^{☆3}, 土肥 義治^{☆1}

^{☆1} 富山県工業技術センター, 〒933 高岡市二上町150. ^{2☆} 高岡短期大学, 〒933 高岡市二上町180.

^{☆3} 富山大学, 〒930 富山市五福3190.

Spark Plasma Sintering of Nb₃Al Alloy Powder by MA and PMGA Method

Takekazu Nagae^{☆1}, Masateru Nose^{2☆}, Masaru Yokota^{2☆}, Shigeoki Saji^{☆3}
Hiroshi Sekihara^{☆3} and Yoshiharu Doi^{☆1}

^{☆1} Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-machi, Takaoka 933. ^{2☆} Takaoka National College, 180 Futagami-machi, Takaoka 933. ^{☆3} Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930.

Received June 24, 1996

SYNOPSIS

We synthesized the Nb-Al alloy powder from Nb and Al elemental powders by Mechanical Alloying which provides the nanometer size crystals. Mixing ratio of Nb and Al was 7.5mass%Al corresponding to the Nb₃Al composition. After 720 sec milling, the grain size of milled powder was about 3nm. Spark Plasma Sintering system was applied to sinter this MA powder. At the same time, the powder obtained by Plasma Melt Gas Atomize method (Nb-26.1at%Al) was sintered by SPS for comparison. Those SPSed compacts were investigated by SEM observation, EDX analysis, X-ray diffraction and Vickers hardness measurement at high temperature.

The results obtained were as follows;

- (1) The MA powder, consisting of super saturated solid solution of Nb and Al, melted partially during SPS at 1773 K, however, the PMGA powder, consisting of mixed structure of Nb and Nb₃Al, didn't melted at the same temperature.
- (2) The compact of MA powder by SPS had a mixed structure of Nb and Nb₂Al, which was too fine to determine by SEM. On the other hand, the mixed structure consisting of Nb₂Al grains and Nb₃Al grains was formed in compact of PMGA powder.
- (3) Vickers hardness of SPSed compact of MA powder was higher than that of PMGA powder at R.T.-1073 K.

KEY WORDS

mechanical alloying, Spark Plasma Sintering, Nb-Al alloy, supersaturated solid solution

1. 緒言

Nb-Al 系金属間化合物は航空・宇宙・エネルギー等の分野における次世代の超高温構造用材料としてたいへん注目を集めている。溶解法では、この系の化合物がいずれも高融点であることから均一微細な組織を得ることが困難であるため、粉末冶金の手法によるアプローチが一般的になされている。粉末の作製法としては、例えば甲元ら¹⁾のプラズマ溶解ガスアトマイズ法(以下、PMGA法と記す)によるNb₃Al基合金粉末の作製や野村ら²⁾の回転電極法を用いた方法などがあり、いずれも、清浄な

急冷凝固合金粉末ができることが報告されている。一方、メカニカルアロイング法(以下MA法と記す)による化合物合成についても各方面において研究が続けられており、多くの研究成果が報告されている³⁻⁶⁾。MA法により得られたNb₃Al組成合金粉は、アモルファスあるいはナノクリスタルとなっており、この特徴を活かした固化成形をするためには、粒成長を抑制できる放電プラズマ焼結法(以下SPS法と記す)の適用が考えられる。ところが、M.J.Tracyら⁷⁾によるもの以外ではそのような研究報告はみあたらない。M.J.Tracyらは、Nb-15.4at%Al組

成の混合粉末をMAし、プラズマ活性化焼結法(PAS法)によりナノサイズオーダーの微細結晶Nb₃Alを作製したと報告している。一方、筆者らはSPS法によりNb-Al系混合圧粉体の反応焼結を試み、出発原料をNb₃Al組成の混合粉とした場合でも、Nb₃Alが優先的に形成されることを報告した⁹⁾。

今回、我々はNb-21.8at%Al組成の混合粉末を出発原料としてMA法により作製した粉末の放電プラズマ焼結を試みた。同時に清浄な合金粉末であるPMGA粉末の焼結を行い、X線回折実験や組織観察、機械的強度特性を評価することにより両者の焼結過程を比較し、超微細結晶粒Nb₃Al金属間化合物の製造プロセスの検討を行った。

2. 試料および実験方法

本研究では、Fig.1に示す手順で実験を進めた。また、使用した粉末の特性をTable.1に示す。MA粉の作製についてはまずこれらのNb粉とAl粉をNb-21.8at%Alになるように秤量、配合した。MA処理においては、この配合粉末20gをSUS304ステンレス製ポット(容積:250ml)に同材質のボール(直径10mm, 総重量220g)とともにAr雰囲気中で封入し、遊星型ボールミル(Fritch社製、P-5型)を用いて約30gの遠心加速度で作製した。

このMA粉末2.5gを内径φ10mmのグラファイト製ダイスに充填し、放電プラズマ焼結機(住友炭鉱製SPS-1050)にセットした後、7~10Paに排気し500kgf/cm²の荷重を付加した後、所定の温度に昇温し300sec保持して焼結実験を行った。同時にPMGA粉末についても同

Fig.1 Experimental procedures.

Table.1 Characteristics of used powders.

Powders	Purity	Particle size in mesh	
Pure Nb	99.9 mass%	-200	
Pure Al	99.9 mass%	-200	
Nb-26.1at%Al	Gas Content(ppm)		
	O	N	C
	600	100	600
		-150	PMGA

様の実験を行った。得られた焼結体の結晶構造解析および組織観察にはX線回折装置(Phillips X'pert System)およびEDX付き走査型電子顕微鏡(日立電子製S-2400)を用いた。さらにSEM観察の結果、最も焼結状態が良好であった試料について高温顕微硬度計(ニコン製QM-2)による高温硬さ試験を行った。試験はArガスフロー中で行い、室温から1073 Kまで100 Kごとに測定を行った。また、ピッカース圧子の負荷条件は4.903N-15secとした。

3. 実験結果および考察

3.1 Nb₃Al組成MA粉の作製

Fig. 2に種々の時間MAしたNb₃Al組成粉末のX線回折結果を示す。ミリング時間の増加に伴い、Nbのピークは次第に広角度側へシフトしていく様子が観察される。これは、格子常数の増加に対応するものであり、すなわちNb中へのAlの固溶が進んでいくことを示す。Nb-Al系平衡状態図¹⁰⁾によると、室温におけるNbへのAlの固溶量は6at%以下であり、かつ、この系においてはNbAl₃組成混合粉末のMAにみられるような金属間化合物の反

Fig.2 Changes in X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Nb-Al mixed powders in the mole ratio of 3:1 with milling time.

Table.2 Density of SPSed compacts.

Sintering temperature	SPSed MA (kg/m ³)	SPSed PMGA (kg/m ³)
1373 K	6890	5800
1573 K	7510	7180
1773 K	7610	7290

Fig.3 SEM photographs of SPSed compacts of Nb-Al alloy powder.

(a) SPSed MA powder at 1373K (b) SPSed MA powder at 1573K (c) SPSed MA powder at 1773K
(d) SPSed PMGA powder at 1373K (e) SPSed PMGA powder at 1573K (f) SPSed PMGA powder at 1773K

応合成は見られないことからMA粉はNb中へのAlの過飽和固溶体となっていると判断される。また、最長720ksのミリングによってX線ピークは次第にブロードになり、結晶の微細化が進んでいく様子が観察される。このときの結晶粒径はShellerの式から約3nmとなった。本研究においては、この720ksミリングした粉末を用いて、焼結実験を行った。

3.2 Nb₃Al組成粉末の放電プラズマ焼結

MAにより得た粉末及びPMGA粉末は放電プラズマ焼結法により1373K、1573K、1773Kにおいて保持して焼結した。Table.2にアルキメデス法により測定した焼結体の密度を示す。MA粉のNb-21.8at%Al組成では、元素比から単純に密度を計算すると7369kg/m³となるが、得られた焼結体の密度はこの値よりも高い数値を示した。これは、MA処理中にステンレスポットやボールから混入したFe、Cr、Niなどの不純物の影響と考えられる。Fig. 3は得られた焼結体のSEM像であるが、MA粉の焼結では1373Kで焼結した場合、10μm以上の気孔が多数存在した。焼結温度を1573Kにすると気孔の大きさも1μm以下となり、焼結現象の進行が観察された。しかし、1773Kの焼結体では1573Kの焼結体よりも大きな気孔がみられた。この、1773Kにおける焼結体は、昇温の途中1723Kの段階で試料が一部熔融しグラファイトダイスからのしみ出しが観察された。1573Kで焼結した場合の焼結条件のチャートをFig.4に示す。この図から分かるように、SPS装置のラムストローク変位が昇温途中の1520K近傍でストップしていることから、焼結現象が完了したものと考えられる。一方、PMGA粉末の焼結については1773Kの温度でも試料が熔融することは

なく、多少の気孔は観察されたものの、高密度の焼結体を得られた。これはNbのbcc相とNb₃AlのA15相の2相からなるPMGA粉末に対し、MA粉はNbベースの過

Fig.4 SPSed conditions that MA powder sintered at 1573K.

飽和固溶体であるため、高温域においてAl richな相の析出とその溶出によるものと考えられる。したがって、1773 KのMA粉焼結体は1573 Kのものに比べて大きな気孔が多数存在するにもかかわらずTable.2に示した密度が大きくなったのは、この試料溶融によるAlのロスのためであると考えられる。さらに、両者を比較すると、MA粉の方が低い温度から焼結現象が進んでいる様子が観察されたが、これはMA粉がPMGA粉に対し微細結晶

Fig.5 X-ray diffraction patterns of sintered MA powder and PMGA powder by SPS.

Fig.6 Microstructure of SPSed Nb-Al powder.

- (a) SPSed Nb-21.8at%Al MA powder at 1573 K
(b) SPSed Nb-26.1at%Al PMGA powder at 1773 K

Table.3 Results of chemical composition analysis by EDX.

	Nb (at%)	Al (at%)	Fe (at%)	Cr (at%)	Ni (at%)	Phase
I	63.5	17.8	12.8	3.9	2.0	
II	65.5	16.2	12.9	3.8	1.6	
III	78.0	22.0	-	-	-	Nb ₃ Al
IV	69.5	30.5	-	-	-	Nb ₂ Al

を持つことや、MA中に混入した不純物元素による融点降下がその原因のひとつとして考えられる。本研究においては、このSEMによる表面観察の結果より、今回行った実験の中では最も焼結状態の良かった1573 KにおけるMA粉焼結体及び1773 KにおけるPMGA粉焼結体についてX線回折実験及び組織観察、高温硬さ試験を行った。

3.3 焼結体の相の同定

Fig.5にMA粉のSPS焼結体（焼結温度1573 K）及びPMGA粉のSPS焼結体（焼結温度1773 K）のX線回折実験の結果を示す。MA粉の焼結体からはNbおよびNb₃Alのピークが認められた。一方、PMGA粉からはNb₃AlおよびNb₂Alピークが認められた。Fig.6にはこれらの焼結体のSEMによるミクロ組織を示す。また、同時にEDXにより成分分析した結果をTable.3に示す。MA粉焼結体では、IIの微細結晶相のなかにI相が点在している様子が観察されたが、EDXによる分析からはこれらの相の成分に大きな違いを認めることはできなかった。Table.3からも明らかにように、両者ともに20at%近くのSUS304ステンレス組成の不純物を含み、残るNbとAlの組成比はNb₃Alの組成にほぼ一致する。X線回折実験の結果を考えあわせると、IIの母相に当たる部分はNb固溶体とNb₂Alの2相からなる微細な組織であると推察される。Iの析出物については、今回同定することはできなかった。一方、PMGA粉末の焼結体はX線回折実験およびEDXの分析結果からIIIのNb₃AlおよびIVのNb₂Alの2相からなることが認められた。

3.4 高温硬さ測定

PMGA粉の焼結体においては293 KではMA粉焼結体と同等の硬さを示しているが、試験温度が上昇するとともに、硬度が低下することがわかる。PMGA粉焼結体では、温度上昇に伴って粒成長が進み硬度が低下するが、MA粉焼結体では、MA中に混入するFe、Cr、Niが粒成長を抑制するために硬度の低下が進みにくいためであると考えられる。

4. まとめ

MA法およびPMGA法により作成したNb₃Al組成粉末の放電プラズマ焼結を行い、得られた焼結体について調べたところ、次の知見を得た。

(1) Nbの過飽和固溶体であるMA粉のSPS焼結においては1773 Kの焼結実験でAl rich相の溶融としみ出しが観察された。一方、Nb

Fig.7 Vickers hardness of SPSed compacts at various temperature.

と Nb_3Al の2相からなるPMGA粉末は1773Kでも試料の熔融はなく、高密度の焼結体を得ることができた。

(2) 得られたMA粉の焼結体は、非常に微細なNbと Nb_2Al の混合相であると考えられる。一方、PMGA粉焼結体は Nb_3Al と Nb_2Al の2相からなる混合組織であった。

(3) 高温硬さ試験より、PMGA粉焼結体に対し、MA粉焼結体の方が1073Kまでは高い硬度をしめし、かつ雰囲気温度の上昇に伴う硬度の低下も少ないことが分かった。これは、MA中に混入するFeなどの不純物の影響であると考えられる。

謝辞

本研究において使用したPMGA粉末は、産業科学技術研究開発の一環として三菱マテリアル(株)が(財)次世代金属・複合材料研究開発協会を通して、新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けて開発したものである。サンプル提供先の三菱マテリアル(株)に対し、深甚なる謝意を表する。

文献

- 1) Hiroaki Kohmoto, Noriaki Murahashi, Tohru Kohno: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, 1 (1992) 169.
- 2) 野村直之, 吉見享祐, 花田修治, 田原竜夫, 木村久道, 井上明久: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 256.
- 3) M.J.Tracy, J.R.Groza: *NANOSTRUCTURED MATERIALS*, 1 (1992) 369.
- 4) K Isonishi, K Okazaki: *J.of Mater Science*, 28 (1993) 3829.
- 5) C.D.Bencher, A.Sakaida, K.T.Venkateswara Rao and R.O.Ritchie: *Metallug. and Mater. Transactions*, 26A (1995) 2027.
- 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 42 (1995) 118.
- 7) 小林慶三, 西尾敏幸, 尾崎公洋, 三輪謙二: 粉体および粉末冶金 42 (1995) 191.
- 8) 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.
- 9) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田 勝: 粉体および粉末冶金 42 (1995) 1243.
- 10) T.B.Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams* SECOND EDITION