回転電極法を用いた Nb₃Al 基合金の作製と組織制御

野村 直之^{☆1}, 吉見 享祐^{☆2}, 花田 修治^{☆2}, 田原 竜夫^{☆1}
木村 久道^{☆2}, 井上 明久^{☆2}

^{☆1} 東北大学大学院工学研究科材料加工工学専攻, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉.

^{☆2} 東北大学金属材料研究所, 〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1.

Fabrication and Microstructure Controlling of Nb₃Al Based Alloy by Rotating Electrode Process

Naoyuki Nomura^{☆1}, Kyousuke Yoshimi^{☆2}, Shuji Hanada^{☆2}, Tatsuo Tabaru^{☆1}
Hisamichi Kimura^{☆2} and Akihisa Inoue^{☆2}

^{☆1} Graduate School, Department of Materials Processing, Tohoku University, Aoba Aramaki Aoba-ku, Sendai 980-77. ^{☆2} Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980-77.

Received September 13, 1995

SYNOPSIS

In present work, we attempt to produce rapidly solidified powder of a Nb-Al alloy by the Rotating Electrode Process (REP), and successfully obtain good powder whose scatter of aluminum concentration is relatively small. The as-REP powder has a uniformly distributed dendritic structure of the bcc phase stable at high temperatures. The powder was sintered by Hot Pressing at 50MPa and 1873K. It was confirmed by X-ray analysis and electron probe micro analysis (EPMA) that the sintered material has a fine structure consisting of Nb₃Al and Nb solid solution. After heat treated at 1773K for 24h, compression tests were performed in the temperature range from 1273K to 1873K at an initial strain rate of $1.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Temperature dependence of 0.2% proof stress is found to be similar to that of previous literatures. From the results obtained, we can conclude that this process is very useful to fabricate a Nb₃Al and Nb solid solution in-situ composite with a near net shape.

KEY WORDS

Niobium solid solution, Nb₃Al, in-situ composite, Rotating Electrode Process (REP), yield stress

1 緒言

近年, Ni基超合金に代わる次世代の超高温構造材料として, Nb₃AlやMoSi₂といった高融点金属を主要構成元素とする金属間化合物がたいへん注目を集めている。これら金属間化合物は, 比較的比重が小さい上に融点が高くて高いことから, 超高温下でも優れた強度, 耐クリープ特性を有することが期待され, 基礎, 応用両側面から積極的に研究が展開されている。しかしこれら金属間化合物はいずれも室温延性に乏しいため加工が非常に難しく, その上高融点であるため従来の合金作製法では均一な組織を得ることが困難である。Nb-Al系の場合, アルゴンアーク溶解法によって作製された例が幾つか報告されているが^{1,2)}, 均一な組織を得るためには超高温でかつ長時間の熱処理を必要とするためあまり実用的とは言えず, また結晶粒の粗大化は不可

避である。粉末法では, 溶解ボタンのメカニカルグラインディング(MG)処理³⁾, 元素粉末のメカニカルアロイング(MA)⁴⁾および反応焼結法⁵⁾等が行われているが, 不純物濃度の増加や元素粉末の反応性, 緻密化といった問題が生じており, 現在解決策が検討されている。一方, 液体浸透法⁶⁾やクラッドチップ法⁷⁾も比較的良好な試料を得ることができるが, 押し出し成形を伴うので複雑形状部品のnear-net-shape化は困難であると思われる。

一方, Nb₃Al単相は延性-脆性遷移温度が1300K以上³⁾であり, その温度以下では極めて脆性的である。したがって, 延性-脆性遷移温度以下で如何に韌性を向上させるかといった問題も, 実用上重要な観点である。このような脆性的な金属間化合物の韌性改善法として, 延性相を化合物中に析出させるin-situ compositeといった手法が提案され^{8,9)}, 多くの金属間化合物の韌性改善

に適用されている。Nb-Al系においては、Fig.1¹⁰⁾に示すように、Al濃度がおよそ9~20%の間にNb固溶体/ Nb₃Alの二相領域が存在しており、この範囲でAl濃度を適切に制御することにより、Nb₃Al相と延性を示すNb固溶体相の二相組織を得ることができ、靱性の向上も期待できる。そこで、Nb₃Al相中にNb固溶体相を微細分散させることのできる加工プロセス法が求められている。

Tokizaneら¹¹⁾は、Ti-Al系において急冷凝固法(Rapid Solidification Process, RSP)の一つであるプラズマ回転電極法(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)を用いることにより、清浄な急冷凝固合金粉末及び良好な焼結体を得られることを報告している。RSP法の利点として、結晶粒および析出相の微細化、固溶限の上昇などが挙げられる。加えて回転電極法(Rotating Electrode Process, REP)は電極先端部のみの溶融となるため、溶湯中の重量偏析などが最小限に抑えられ組成のばらつきの小さい良好な粉末が得られることが期待される。これらのことは、上述したNb-Al合金の作製および組織制御上の幾つかの問題点を改善しようものと考えられる。

そこで本研究では回転電極法(Rotating Electrode Process, REP)を用いてNb-Al基合金急冷凝固粉末の作製を試みた。本研究ではまたこの粉末から作製された焼結体の組織及び強度特性を調査し、Nb-Al基合金の加工プロセス法とそれに伴う組織制御法の検討を行った。

Fig.1 Partial Nb-Al binary alloy phase diagram¹⁰⁾

2 実験方法

Nb(純度99.9%)とAl(99.99%)を用いてNb-16.5mol.%Alのボタンインゴットをアルゴンアーク溶解法により熔製した。このボタンインゴットを回転電極として用いるためさらに棒状に casting 込みおした。試料に対して、凝固時の重量偏析等から生ずる組成のばらつきを最小限に抑えるため、2173K、3時間の均質化熱処理を施し、粉末作製用母合金として用いた。回転電極法による粉末作製はArガス雰囲気中(2.7x10⁻³Pa)でW電極(陰極)を用い、電極回転速度は12000rpm、アーク電流値は85Aで一

定とした。一回の通電時間はおよそ15秒間、インターバルは180秒とし、所望の粉末量が得られるまで繰り返した。

上述の方法で作製された粉末の組織や濃度分布を調べるため、X線ディフラクトメータ法による相の同定、光学顕微鏡(OM)、走査電子顕微鏡(SEM)による組織観察、粒度分布測定、電子プローブ微小領域分析(EPMA)による濃度分布測定を行った。EPMA装置はJXA-8621MX(JEOL製)を用いた。EPMAのビーム径は30μm×30μmとして、その範囲でのNb、Alの平均値を計測した。EPMA用の試料作製は次の通りである。直径3mmの銅製パイプに粉末を入れ、さらに樹脂を注入して固化したものを輪切りにする。これをRAPPING TAPE6000#まで乾式研磨して、厚さ50μm程度にした。この試料に対して5% HNO₃+10% HF+15% H₂SO₄+H₂Oの腐食液を用いてエッチングを行い、EPMA用試料とした。

粉末形状が不規則になるほど圧粉体の成形特性は悪化するため、焼結時に空孔が残るなどの障害が起こりやすいと考えられる。そこで、外観形状の観察を行った結果、ほぼ球状粒子となる粒子径のサイズを350μm程度とみなし、355μmのメッシュでふるい分けを行った。この粉末を内壁にBNを塗布した20mmφのカーボンダイスに装填し、50MPa、1873Kで2時間保持という条件でHot Pressing(熱間加圧)を行い焼結体を作製した。

得られた焼結体に対して光学顕微鏡観察を行うとともに、X線ディフラクトメータ法、EPMA法および波長分散型X線分光器(WDS)による元素同定により相の同定を行った。観察用試料は、RAPPING TAPE6000#まで乾式研磨した後、10% H₂SO₄+90% CH₃OHの電解液を用いておよそ226K、19Vで20秒間電流を流して電解研磨を行った。さらに粉末の組織観察の際に用いた腐食液によりエッチングを行った。

Hot Pressingを行った試料に対して、組織の安定化を目的とした熱処理(1773K、24時間)を行い、この試料に対しても上述と同様の観察を行った。

この熱処理を行った試料に対して、高温圧縮試験を歪み速度1.6x10⁻⁴s⁻¹、1273K~1773Kの範囲で行った。

3 実験結果と考察

3.1 REP粉末の観察

REP法によって作製された組成Nb-16.5mol.%Alの急冷凝固粉末の外観は形、大きさともばらついており、大きい粉末は形がいびつで球を押しつぶしたようなものや円盤状のものが観察された。これは粉末が完全に凝固する前にチャンバーの内壁に衝突したためと考えられる。電極回転速度12000rpm、アーク電流値85AとしたときのREP粉末の粒度分布を測定した結果、重量パーセントのピークは350μmのあたりにあったが、このピーク

に対応する粒子径より大きい粉末は形状がもはや球形とはいえず、先に述べたようにいびつなものが多い。ピークより小さい粉末はほぼ完全に球形のものが得られた。粒径の大きさは陽極回転速度、陽極の直径、陽極溶解速度に依存することが知られている¹²⁾。また、250 μm 以下の粉末の重量パーセントはあまり変化していなかったことから、この粒径以下では粉末数において増加していることがわかった。この分布の特徴は粉末形成時の熔融液滴の挙動に起因することが指摘されており¹³⁾、それに従った結果となった。

Fig.2 Composition distribution of as-REP powder.

Fig.2にREP粉末の濃度分布を示す。ここでは粉末中心部の濃度をEPMAを用いて粉末総数79個について測定した。その結果、粉末全体の濃度のばらつきは5%以内であり、各粉末のAl濃度は15~19%の範囲に約90%が分布するといった、濃度差の比較的小さい粉末が作製できることが示された。

このREP粉末の表面および断面組織をFig.3(a)(b)にそれぞれ示す。粉末表面のいたる所に凝固開始時の結晶の核が点在し、そこからデンドライトが成長していることがわかる。断面組織では、デンドライトは表面から中心に向かって成長しており、内部全体に均一にデンドライトアームが成長していることがわかる。またデンドライト部は、初期に凝固するので融点の高いNbに富んでおり、ここから融点の低いAlがデンドライトの間隙に排出されると予想されるので、デンドライトとその間隙の部分では組成の変動が生じていると考えられる。Fig.4にEPMAによる粉末内部の濃度分布を示す。間隙の部分についてはその大きさがEPMAの最小ビーム径よりも小さいため、定量的組成分析は不可能である。そこで、NbとAlの濃度分布をとることで推定を行うことにした。(a)はデンドライト組織を拡大したSEM像、(b)は(a)で観察された箇所のX線像である。この図からデンドライト内部よりその間隙の部分の方がAl濃度が

Fig.3 Micrographs of as-REP Nb-Al powder.

(a) SEM micrograph of a surface view.

(b) OM micrograph of internal structure.

高いことがわかる。またこの間隙の部分に析出物が観察されたが、これはデンドライト間隙の部分よりもさらにAl濃度が高い。一方、この範囲内でのNbの濃度分布は本法の分解能の範囲内で均一に分布していることが確かめられた。このことから、上述の析出物は高Al濃度化合物であろうと推測された。

Fig.5にREP粉末に対するX線回折の結果を示す。(a)はas-REP粉末、(b)は1273Kで24時間の熱処理を施したREP粉末の結果である。(a)ではこの組成での高温相であるNb固溶体のピークしか検出されなかった。これは回転電極法の特徴である急冷効果によるものであると考えられる。(a)に熱処理を施した(b)では、Nb固溶体とNb₃Alの二種類のピークが現れ、これらの二相組織となっていると考えられた。この熱処理粉末の組織をFig.6に示す。表面にはNb₃Alと思われる析出物がデンドライト間に観察された。粉末内部では、デンドライトが細くなって所々で寸断されており、デンドライト間の高Al濃度領域に生成した析出相が成長したのと考えられる。

熱処理を施した際に観察される組織は、作製粉末の冷却速度に大きく依存する。T.F.Broderickらは、Ti-6Al-

Fig.4 Micrographs of as-REP Nb-Al powder at a high magnification.

(a) SEM micrograph showing dendritic structure.

(b) X-ray image of Al.

Fig.5 X-ray profile of Nb-16.5mol.%Al REPed powder.

4V系において、冷却速度を変化させた急凝固合金粉末の組織に対する影響を調べている。冷却速度を大きくした場合、粉末作製時に観察されるラス状β相は短くなる。またこの粉末に熱処理を施した場合に析出するα相は等軸かつ微細になると報告している¹⁴⁾。今回作製したNb-Al基合金粉末の冷却速度は現在調査中である

Fig.6 OM micrographs showing internal structure of Nb-Al REPed powder after annealing at 1273K for 24hours.

が、本法の冷却速度をさらに大きくすることにより、Nb₃Al/Nb固溶体二相合金においても組織形態はさらに均一かつ微細化できると推測される。具体的には、回転電極速度の上昇、冷却雰囲気を選択、回転型冷却板の設置¹⁵⁾等の方法が行われている。また、他のプロセスでは、Yasudaらが、回転電極法より冷却能の高いmelt-spinning法を用いて、Nb-Al基合金のリボンを作製している。しかし、Nb-Al溶融体の粘性率が高く、その上Nb-Al系状態図が複雑なために均一な組織を得ることはできなかったと報告している¹⁶⁾。この点において、回転電極法は均一な組織を持つ急凝固粉末作製法として有効なプロセスであると考えられる。

3.2 焼結体の観察

Fig.7にNb-16.5mol.%Al焼結体の組織写真を示す。全体的に粉末のデンドライト組織を反映した組織になっており、所々に粉末の跡もみうけられる。旧デンドライト部とその間隙の部分に生成された相とで、微細な

Fig.7 Typical microstructure of as-Hot Pressing Nb-16.5mol.%Al alloy.

Fig.8 SEM micrograph of as-Hot Pressed Nb-16.5mol%Al alloy.

Table 1 Results of chemical composition analysis by EPMA.

	Nb (mol%)	Al (mol%)	Phase
1	91.43	8.54	Nbss
2	80.11	19.89	Nb ₃ Al
3	90.81	9.19	Nbss
4	79.84	20.16	Nb ₃ Al
5	90.27	9.73	Nbss
6	79.85	20.15	Nb ₃ Al

二相組織を形成したものと考えられる。また、場所によってこの二相の割合は異なっている。これは粉末1個1個の組成の差に起因するものと考えられる。Fig.8およびTable1のEPMAの結果とFig.1のNb-Al系状態図¹⁾からこの二相を推定すると、長細く伸びた部分(1)(3)(5)はNb固溶体、他部分(2)(4)(6)はNb₃Alであると考えられた。この焼結体の所々にNb₃Al単相と思われる粉末の跡があり、この粒界部に微細分散物があることが観察された。この部分についてもEPMAおよび波長分散型X線分光器(WDS)による元素同定を行ったところ、母相部分はNb₃Al、微細分散物はAl₂O₃であると推定された。このAl₂O₃は、他の二相領域中のNb₃Alの粒界にはほとんど見られず、Nb₃Al相が局所的に集中した部分にのみ観察された。Al₂O₃が析出する原因となる、酸素の混入プロセスは大きく分けて3つ考えられる。

- (1)Nb-Al母合金作製時のArガス中に含まれる酸素の固溶
 - (2)粉末作製時の熱影響による母合金表面の酸化
 - (3)保管時における大気中の酸素からの吸着
- 組織写真からAl₂O₃は粉末の形跡の内部に均一に分散していることから、(1)、(3)の可能性は低い。(2)の表面酸化部が溶融することによってAl₂O₃を含む粉末が作製されたと思われる。この現象は回転電極装置の真空度とArガスの純度を向上することで解決が図られると思

れるが、Nb₃Al単相部にAl₂O₃が集中するという現象に対してはREP粉末のTEM観察等の詳細な検討を続ける必要がある。しかしながら、この現象を利用することによって、延性を持つNb固溶体相中に硬いNb₃Al相を分散させ、さらにその内部にAl₂O₃を分散させるという複雑なin-situ composite作製への可能性が示唆される。

3.3 熱処理材の組織

上記の焼結体に対して、1773Kで24時間の熱処理を行った。その組織写真をFig.9に示す。as-Hot Pressingの状態の組織と比較すると、組織はかなり均一なものとなった。また、熱処理前と比較してやや結晶粒の粗大化が起きていたが、残留デンドライトは完全に分解し、この二相組織は安定化したと思われる。

3.4 熱処理材の高温圧縮試験

上記のように安定した二相組織に対して、高温圧縮試験を行った。焼結体は1473K以上では十分な塑性変形が可能であった。1273K、1373Kでは変形中にマイクロクラックが導入されていたが、破壊には至らなかった。Fig.10にNb-16.5mol.%Alの応力-ひずみ曲線を示す。この結果と、Nb-Al pre-alloyからMG-HIP処理することによって作製されたNb₃Alの応力-ひずみ曲線³⁾を比較すると、後者は1300Kで最大応力が2000MPaにも達するが、塑性変形せず、脆性破壊する。今回作製したNb₃Al/Nb固溶体合金は、化学組成とFig.1の状態図から見積もると、37.5vol.%のNb固溶体を含むと考えられ、最大応力は1273Kで約1100MPaに減少するが、約30%の塑性変形が可能になった。このことから、本法で作製されたNb-Al合金においても、in-situ composite化による延性の改善が可能であることが確認された。Fig.11に降伏応力の温度依存性を示す。液体浸透法によって作製されたNb₃Al/Nb固溶体合金⁷⁾と比較すると、強度はほぼ同程度であり、本プロセスは複雑形状部材を作製することを考慮すると、大変実用的であることがわかった。

Fig.9 Typical microstructure of Nb-16.5mol.%Al alloy after annealing at 1773K for 24 hours.

30%付近まで塑性変形が可能になった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、試料の作製及びEPMAの操作に御協力頂いた渡辺貞夫氏、徳能裕巳氏、村上義弘氏に深く感謝いたします。また、本実験では東北大学金属材料研究所新素材開発施設の回転電極型急冷粉末作製装置を用いたことを付記し、ここに感謝の意を表します。

文献

1. S. -S. Yang and V. K. Vasudevan : Scripta. Metall. Mater., 31 (1994), 879.
2. E. S. K. Menon, P. R. Subramanian and D. M. Dimiduk : Scripta. Metall. Mater., 27 (1992), 265.
3. Y. Murayama and S. Hanada, K. Obara : Mater. Trans., JIM, 34 (1993), 325.
4. L. Muruges, K. T. Venkateswara Rao, L. C. DeJonghe and R. O. Ritchie : Developments in Ceramic and Metal-Matrix Composites, TMS, (1991), 65.
5. C. T. Ho and J. A. Sekhar : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 213 (1991), 1057.
6. T. Kumagai, Doctoral thesis, Tohoku University, 1992.
7. 斎藤 栄, 阿部 行雄, 徳能 裕巳, 花田 修治 : 日本金属学会誌, 9 (1994), 1080.
8. M. Nemoto : Critical Issues in the Development of High Temperature Structural Materials, TMS, (1993), 203.
9. D. L. Anton and D. M. Shah : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 194 (1990), 45.
10. R. Suyama and K. Hashimoto : in High-Performance Materials for Severe Environments, Symp. Proc., R and D Institute of Metals and Composites for Future Industries, Japan Industrial Technology Association, Tokyo, (1992), 141.
11. M. Tokizane, T. Fukami and T. Inaba : ISIJ International, 31 (1991), 1088.
12. B. Champagne and R. Angers : The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology, 16, 4 (1980), 359.
13. B. Champagne and R. Angers : powder metallurgy international, 16, 4 (1984), 125.
14. T. F. Broderick, A. G. Jackson, H. Jones and F. H. Froes : Metallurgical Transactions A, 16A (1985), 1951.
15. 木村 久道, 川端 敦, 相沢 周二, 井上 明久, 増本 健 : 粉体および粉末冶金, 41 (1994), 705.
16. K. Yasuda, T. Fujiwara, H. Kodama and M. Suwa : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 213 (1991), 865.

Fig.10 Stress-Strain curves of Nb-16.5mol%Al.

Fig.11 Temperature dependence of 0.2% proof stress.

4 結言

- (1) 回転電極法を用いることによって、組成のばらつきの比較的小さいNb-16.5mol.%Al合金粉末を作製することができた。as-REP粉末の内部は dendritic 組織であり、またX線回折の結果からはbcc単相であった。EPMAによって詳細に調べたところ、dendriticのアーム間でAlの偏析が確認された。as-REP粉末に熱処理を施すことによって、Nb固溶体相中のAl濃度の高い領域から優先的にNb₃Al相が析出した。
- (2) Hot Pressing によって、空隙のない良好な焼結体を作製された。焼結体は粉末の dendritic 組織を強く反映した、Nb固溶体とNb₃Alの微細な二相組織であった。本焼結体に1773K、24時間の熱処理を施すことにより、均一微細な二相組織が得られた。
- (3) 降伏応力の温度依存性の結果から、強度レベルは液体浸透法によるプロセスで作製されたものとはほぼ同程度であり、Nb-Al基合金の作製プロセスにおいて、回転電極法は非常に有用な方法の一つであることがわかった。Nb₃AlとNb固溶体との二相合金すなわち in-situ composite を作製することによって、1273Kでも