研 究

Nb₂Al 組成 MA 粉末のパルス通電加圧焼結野瀬 正照^{☆1}, 長柄 毅一^{☆2}, 横田 勝^{☆1}, 佐治 重興^{☆3}, 橋本 好人^{☆4}^{☆1} 国立高岡短期大学, 〒933 高岡市二上町180. ^{☆2} 富山県工業技術センター, 〒933 高岡市二上町150.
^{☆3} 富山大学工学部, 〒930 富山市五福3190. ^{☆4} 富山大学, [(現) ワシアルミ(株), 〒933 高岡市長慶寺575.]Pulse Current Pressure Sintering of Nb₂Al Alloy Powder Prepared by Mechanical AlloyingMasateru Nose^{☆1}, Takekazu Nagae^{☆2}, Masaru Yokota^{☆1}
Shigeoki Saji^{☆3} and Yoshihito Hashimoto^{☆4}^{☆1} Takaoka National College, 180 Futagami-machi, Takaoka 933. ^{☆2} Toyama Industrial Technology Center, 150 Futagami-machi, Takaoka 933. ^{☆3} Faculty of Engineering, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930.
^{☆4} Toyama University, [Present Address: Washi Aluminum Co., Ltd.]

Received July 28, 1997

SYNOPSIS

The alloy powder of 2Nb/Al composition was prepared by mechanical alloying. The alloy powder became homogeneous and showed an amorphous-like pattern in X-ray diffraction after milling with a small amount of additives for 396ks. This mechanically alloyed powder kept the amorphous phase even after heating up to 973K for 600s, and was changed to Nb₂Al phase by heating over the temperature of 1073K. The compact of this powder sintered at 973K for 300s by pulse current pressure sintering (PCPS) was not consolidated, although the amorphous structure was kept even after heating. On the other hand, the compact sintered at 1673K by PCPS method consisted of mainly Nb₂Al phase and a small amount of uncertain phase. The density for the compacts sintered at 1673K was $7.16 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, which is about 5% higher than that for Nb₂Al. Vickers hardness was 1000–1100, which is 15 to 30 % higher than that of Nb₂Al (850–870). It can be speculated that these results are attributed to the finely dispersed particles containing Fe, which came from the container and/or balls for the mechanical alloying.

KEY WORDS

Nb-Al system, Nb₂Al, current pulse pressure sintering, mechanical alloying, hardness

1 緒 言

Al-Nb 系金属間化合物は新しい耐熱材料として期待されている。この系の化合物がいずれも高融点であることから、粉末冶金法による化合物合成が考えられている。しかし、混合粉の焼結では狙いとする金属間化合物を短時間に生成することは難しい¹⁾ため、メカニカルアロイング法(MA法)による化合物合成の研究が各方面で続けられており、多くの研究成果が報告されている²⁻⁶⁾。著者らは先に各種 Al-Nb 系金属間化合物の MA 法による作製を試み、2Nb/Al 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ることを報告した⁷⁾。アモルファス粉末を出発材料として昇温中に

結晶化させることにより、微細な結晶粒を持つ焼結体を得ることが期待できる⁸⁾。そこで、このアモルファスもしくはナノクリスタルの粉末の特徴を活かした固化形成をするためには、粒成長を抑制できるパルス通電加圧焼結法(PCPS法)の適用が考えられる。これは圧粉体にパルス電流を直接通電しながら加圧することにより低温短時間に緻密で均一な焼結体を得ようとする方法である。

本研究ではこのような観点から2Nb/Al組成の混合粉末に対してMA処理を行い、MA粉末の加熱による組織変化を調べ、それをもとにパルス通電加圧焼結を行って、各条件下で得られた焼結体の組織変化を観察した。

2 試料および実験方法

出発原料として, Nb 粉 (純度 99.9%, -200mesh) 及び Al 粉 (99.9%, -200mesh) 粉末を用いた. Nb-12.7mass% Al (Nb₂Al 組成に相当) になるように秤量, 配合し, 1 回の MA に供する粉末試料を 40g とした. MA には Fritch 社製 P-5 型遊星ボールミル, SUS 304 製容器 (容量 250 cm³) および SUJ2 製ボ-ル (直径 10mm, 総重量約 220g) を使用した.

MA 粉末の加熱による相変化を調べるために, 1 × 10⁻⁴Torr 以下の真空中で石英管に真空封入し, 電気炉で所定温度, 所定時間に保持した後, 空冷し, 取り出した試料の構造解析を行った. 構造解析には, Philips 社製の X 線回折装置, X'pert system (X 線源: CuK α 線) を, 熱分析にはセイコ-電子製高温型示差走査熱量計 SSC5200-DSC320 をそれぞれ使用した.

MA 粉末 10g を内径 ϕ 20mm のグラファイト製ダイスに充填し, 住友石炭鉱業製パルス通電加圧焼結装置 SPS-1050 を用いて焼結した. 焼結条件は雰囲気 7 ~ 10Pa, 加圧力 100MPa, 焼結温度 973K ~ 1673K, 保持時間 300s であった. 得られた焼結体の密度および硬度の測定と組織および形状観察を行った. 組織観察には, 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (日立電子製 S-2400) を用いた.

3 実験結果および考察

3.1 MA 粉末の作製

2Nb/Al 配合組成の粉末を長時間 MA 処理すると X 線的にはほぼアモルファスになることがすでに報告されている⁷⁹⁾. 本研究では, MA 処理時間の短縮化を目的

として, 2Nb/Al 配合組成粉末にステアリン酸を加えて MA 処理を行った. Fig.1 は 2Nb/Al 配合組成の粉末試料にステアリン酸を加え, 396ks の MA 処理を施した後の X 線回折図形を示したものである. 比較のために, MA 前の混合粉末およびステアリン酸を加えない同一組成粉末の 396ks MA 処理後の X 線回折図形も示した. ステアリン酸無添加粉末の MA 処理後の X 線回折図形では, 一次ハローの中に α -Nb のピークが見られるが, ステアリン酸添加による MA 処理後の X 線回折図形は, 典型的なハローパターンを示している. このことから, この条件で MA 処理された 2Nb/Al 配合組成粉はアモルファス若しくはナノクリスタル構造を有すると考えられる. 本研究では以後, この MA 処理により得られた粉末試料を実験に供した.

3.2 加熱による相変化

Fig.2 に 2Nb/Al 組成の MA 粉末の DSC 曲線を示す. 933K において高い発熱ピークが見られ, その後 1073K, 1153K でも発熱ピークが現れた. そこで真空封入した MA 粉末を, Fig.2 のピーク温度を基準にして, 838K, 933K, 973K, 1011K, 1073K, 1153K および 1273K の各温度で所定時間焼鈍した後, その構造変化を X 線回折により調べた.

Fig.3 に各温度で 1200s 保持後冷却した試料の X 線回折結果を示す. 838K, 933K, 953K では, ピークが見られずほぼアモルファス構造を保っていると考えられるが, 加熱温度が上昇するにつれ第一ハローの中に徐々に強いピークが現れる. 973K の加熱では Nb のピークのみが出現し, 1011K では Nb のピークと共に Nb₂Al のピークもみられる. 1073K 以上では Nb のピーク

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Nb-12.7 mass% Al powders; (a) before milling, (b) after milling for 396 ks without additives and (c) after milling for 396 ks with 0.25 mass% of stearic acid.

Fig.2 DSC thermogram of Nb-12.7mass%Al powder milled for 396ks.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al powder, heated at various temperatures for 1200s.

クが消失し、Nb₂Alのピークのみとなる。さらに熱処理温度の上昇に伴い、Nb₂Alのピーク強度が増大する傾向を示す。

このようにして種々の加熱温度と保持時間による相変化を調べた結果をT.T.T.ダイアグラムとしてFig.4に示す。図中約950~1000K付近に示される曲線付近では、アモルファス相中に α -Nb相が混在する。この曲線より下の領域ではアモルファス単相、また曲線より上の領域では結晶Nb₂Al相が存在していることを示す。この図から明かなように、アモルファスもしくはナノクリスタル単相のバルク材を得ようとすれば、300sec程度の短時間の焼結でも1000K以下の温度で焼結しなければならず、またNb₂Al単相の焼結体を得るためには概ね1100K以上の温度が必要であるということがわかる。

3.3 焼結体の作製と組織

Fig.5にMA粉末を各温度においてPCPS焼結した焼結材のX線回折図形を示す。973Kの焼結体では、MA粉と同様のハローが見られ、その中にAlのピークがわずかに認められる。これはPSPC焼結法における特徴的な現象で、粒子間接触部におけるパルス通電による局所的な高温発生に起因するものと考えられる¹⁰⁾が、詳細は別途報告する予定である。1073Kの焼結ではハローの中にNb₂Alのピークが現れ、焼結温度の上昇に伴いAlのピークは減少し、1473Kの焼結体ではAlのピークは全く認められない。また若干の同定できない未知相を含むものの、Nb₂Alのピークが確認できる。これは、1473K以上の温度で結晶化が急激に進んだこと

Fig.4 TTT diagram of mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al mixed powders.

を示している。さらに焼結温度を1673Kまで上げても、1473Kの場合と比べてNb₂Alの各ピークの強度比が変化するのみで、焼結体のX線回折図形には大きな変化は見られない。このことから、結晶化は1473Kでほぼ完了したものと考えられる。

Fig.6に各温度でPCPS焼結した試料断面の光学顕微鏡写真を示す。黒い部分は気孔である。973K、1073Kでの焼結では粉末粒子の結合はほとんど認められない。また粒子の数が異常に少ないのは、焼結がほとんど進行しておらず研磨の際に表面の粒子が脱落したためであると考えられる。1173Kでの焼結では、焼結による粒子間の結合が若干見られるようになり、1273K、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al powder compacts sintered at various temperatures for 300s by PCPS.

Fig.7 SEM photograph of Nb-12.7 mass% Al powder compact sintered at 1673K by PCPS.

Fig.6 Optical micrographs of the compacts of Nb-12.7 mass % Al mechanically alloyed powder sintered at various temperatures by PCPS.

1473K, 1673K と焼結温度が上昇するにつれて, 粒子間結合が増加し, 気孔の数が減少している。1473K では, 気孔の数が著しく減少し, 急激な焼結の進行がうかがえる。1673K では, 気孔は非常に少なくかつ微細になっており, ほぼ完全な焼結体が得られることがわかる。

Fig.7 は 1673K で焼結された試料断面の SEM 像である。マトリックス中に直径 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子が細かく分散していることがわかる。Table 1 に示すよう

に, 両者ともほぼ $2\text{Nb}/\text{Al}$ 組成比を示したが, マトリックス中には Fe が 1% 程度しか検出されなかったのに対し, 微細な粒子は約 3% の Fe を含むことがわかった。なお, この際には Cr や Ni の強度は検出限界以下であった。また C の強度はバックグラウンド以下であったことや, X 線回折の結果から, 微細な析出物は NbC などの炭化物ではないと考えられる。ただ, 今回の EDX 測定時の電子ビーム径 (約 $1\mu\text{m}$) に比べ, 粒子が同程度の間隔で細かく分散しているために, 微細粒子

Table 1 Chemical composition analysis by EDX for sintered compact of mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al powder.

	Al	Nb	Fe	Total
I (particle)	29.0	67.8	3.2	100.0
II (matrix)	30.0	68.8	1.2	100.0

Atomic %

中のFeがマトリックス中の成分として検出された可能性もある。この微細な粒子はMA処理中にステンレスポットやボールから混入したFe不純物を数%含む2Nb/Al組成の相が、Nb₂Alからなるマトリックス中に析出したものであると考えられる。

Fig.8は2Nb/Al組成MA粉末のPCPS焼結体密度と焼結温度との関係を示したものである。焼結温度にほぼ正比例して焼結密度が高くなっており、Fig.6の光学顕微鏡写真の傾向と定性的に一致する。Nb₂Alの室温での理論密度は、6.89g/cm³であるが、本実験の1673KにおけるPCPS焼結体の密度は7.16g/cm³と約5%高い数値を示した。これは、測定誤差とMA処理中に混入したFe不純物の影響とによるものと考えられる。

Fig.9はこのPCPS焼結体のビッカース硬度（荷重10g）と焼結温度との関係を示したものである。1273Kでの焼結体はビッカース硬度230程度であったのに対し、1473K以上での焼結体のそれは約1000と著しく向上した。このことは、焼結温度1273KではFig.5に示したように完全なNb₂Al構造になっておらず、しかも粒子間の結合がほとんどない極めてポアが多い焼結体しか得られなかったのに対し、1473K以上では90%以上の密度を有するほぼ完全なNb₂Al金属間化合物からなる焼結体を得られたことによるものと考えられる。しかし、Nb₂Al金属間化合物のビッカース硬度は文献¹¹⁾によると850~870であるのに対し、本研究の試料では1000以上の値を示した。筆者ら¹²⁾は他の研究で3Nb/Al組成のMA粉およびPMGA（プラズマ溶解ガスアトマイズ）粉をPCPS焼結し、その高温強度を比較した。不純物の少ないPMGA粉の焼結体よりも不純物を含む微細な分散粒子が存在するMA粉の焼結体の方が高温硬度に優れていることを示した。このことから、本研究の2Nb/Al組成焼結体における高い硬度は、Fig.7に示したように、Nb₂Alマトリックス中に微細に分散析出した粒子の影響であると考えられる。

Fig.8 Relation between density and sintering temperature for mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al powder compacts sintered by PCPS.

Fig.9 Relation between Vickers hardness and sintering temperature for mechanically alloyed Nb-12.7 mass% Al powder compacts sintered by PCPS.

4 ま と め

(1) 2Nb/Al組成のMA粉末の加熱過程では、アモルファス的な構造から α -Nbの結晶が析出し、さらに高温になるとNb₂Al金属間化合物へと結晶化が進む。

(2) 2Nb/Al組成のMA粉末のPCPS焼結においては、結晶化温度以下で焼結を行うと、Alの析出がわずかに認められるが、ほぼアモルファス的な構造は保持される。しかし、結晶化温度以下での焼結では、粒子間の結合が弱く、密度の高いバルク試料は得られなかった。

(3) 焼結温度の上昇に伴い、Nb₂Alの結晶化が進む。1473K以上の焼結では結晶化と緻密化が急激に進み、

1673Kの焼結では、ほぼ Nb_2Al 金属間化合物の理論密度と硬度を有する焼結体が得られた。

(4) 得られた焼結体の密度および硬度は Nb_2Al 金属間化合物の文献値よりも5~10%程度高い値になった。これは $2\text{Nb}/\text{Al}$ 配合組成粉末のMA過程での容器等からの不純物の混入があり、この粉末の焼結体中にFeを含む微細な粒子が分散析出したためと考えられる。

文 献

- 1) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田 勝: 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 1243.
- 2) K.Isonishi and K.Okazaki: J. Mater. Science, **28** (1993) 3829.
- 3) C.D.Bencher, A.Sakaida, K.T.Venkateswara Rao, and R.O.Ritchie: Metall. and Mater. Trans. A, **26A** (1995) 2027.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 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) 野瀬正照, 長柄 毅一, 横田 勝, 佐治重興, 関原 博: 日本金属学会誌, **60** (1996) 878.
- 8) 五日市剛, 増山圭一, 梅本 実, 岡根 功: 粉体および粉末冶金, **40** (1993) 265.
- 9) Z.Peng, C.Surayanarayana and F.H.Froes: Metall. and Mater. Trans. A, **27A** (1996) 41.
- 10) 鍋田正雄: 粉体工学会誌, **30** (1993) 26.
- 11) ゲ・ヴェ・サムノフ, イ・エム・ヴィニツキー: データブック高融点化合物便覧, 日ソ通信社, (1976) 300.
- 12) 長柄毅一, 野瀬正照, 横田 勝, 佐治重興, 関原 博, 土肥義治: 粉体および粉末冶金, **43** (1996) 1198.