受賞記念講演

機械的合金化 (MA) 法を応用した分散強化形合金粉の開発

新見 義朗, 岩津 修

福田金属箔粉工業(株), 〒 607-8305 京都市山科区西野山中臣町 20.

Development of Dispersion Strengthened Alloy Powder by the Application of Mechanical Alloying(MA)

Yoshiro Arami and Osamu Iwatsu

Fukuda Metal Foil & Powder Co., Ltd., 20 Nakatomi-cho Nishinoyama, Yamasina-ku, Kyoto 607-8305.

Received June 23, 1998

SYNOPSIS

A new oxide dispersion strengthened (ODS) alloy powders were developed by the application of a novel process which is the combination of dual stages such as ① mechanical alloying of the metal powder with various metal-alkoxides in the air atmosphere and heat ② treatment in a hydrogen atmosphere which followed stage ③ operation. By this process very fine oxide particles were formed and dispersed in the metal matrix, and consequently the metal matrix was strengthened remarkably. Moreover, among various ODS alloy powders obtained by this process, only Al_2O_3 -dispersion strengthened (DS) alloy powder showed very superior sinterability. This phenomenon was able to be interpreted by the thermal stability of the excess dislocations introduced in the metal matrix by mechanical alloying. It was also found that sintering of ODS alloy powders except for Al_2O_3 -DS alloy powder which had poor sinterabilities was accelerated by undergoing pre-sintering treatment in the air atmosphere prior to ordinary sintering.

Especially, from Al_2O_3 -DS alloy powder which showed superior sinterability the application to the porous gas-diffusional electrode in the usage at high temperature ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$), or production of the large billet for the heavy electric parts ($\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$) might be expected.

KEY WORDS

ODS alloy powder, mechanical alloying, metal alkoxide, sinterability

1 はじめに

分散強化形合金は耐熱性に優れ、主として粉末冶金の手法で製造されている。しかしながら、原料となる分散強化形合金粉は、従来、焼結性が著しく悪く^{1,2)}、その固化成形には種々の熱間加工が必要で、このことが本合金の幅広い普及の妨げにもなっている。これに対して著者らは分散酸化物相のソースとして金属アルコキシドを用い、MAの手法を応用して種々の酸化物分散強化形合金粉を作製し、その強化機構について考察することにより、従来のこの種の合金粉には見られない優れた基質強度と焼結性とを兼ね備えた酸化分散強化形(ODS)合金粉を開発した。

2 製造プロセス

本方法の特徴は金属アルコキシドをMA工程中で加水分解させ、さらに熱処理によって加水分解生成物を熱分解させること

で超微細な酸化物粒子を基質中に均一に分散させることにある。MA処理にはAttriterを用い、金属アルコキシドの加水分解を促すと同時に、粉末粒子同士の凝着を防止する目的で大気中で行った。その後、基質の還元ならびに加水分解生成物の熱分解を行うため、水素気流中にて873Kで熱処理することにより、基質中に2vol%の酸化物粒子が分散した酸化物分散強化形合金粉を作製した³⁾。

Fig.1にMA処理後および873Kで熱処理した粉末の光顕組織を示す。いずれの場合もMA開始後約7.2ksで既にもとの粉末粒子あるいは組織が識別困難な程度にまで微細化していることがわかる。

このような方法によって得られた酸化物分散強化形(ODS)合金粉は優れた基質強度が得られるとともに固化成形に際しては独特の焼結挙動を示す。

3 ODS 合金粉の諸物性

3.1 酸化物粒子の種類の影響

まず, Ni 基質中に種々の酸化物粒子を分散させた ODS-Ni 合金粉を作製し, それらの物性について検討した. MA 時間はいずれも 28.8ks と十分に長くとった. Fig.2 に種々の ODS-Ni 合金粉を焼結した場合の焼結密度の変化を示す. 実験に供した種々の ODS-Ni 合金粉のうち, Ni-Al₂O₃ 系以外では 1473K まで加熱しても密度上昇はごくわずかであったにもかかわらず, Ni-Al₂O₃ 系では Ni 粉のみを焼結した場合より約 200K 高い 1073K 付近から急速に焼結が進行しはじめ, 1473K では Ni 粉のみを焼結した場合とほぼ同じ密度にまで達した.

一方, 基質硬さの方は Fig.3 に示すように焼結性に優れる Ni-Al₂O₃ 系は他の 2 つの系, すなわち Ni-Y₂O₃ 系と Ni-ZrO₂ 系との間に位置するが, Ni-Al₂O₃ 系では焼結が急に進行し始める 1073K 以上の温度域での基質硬さの低下度合いが他の 2 つの系に比べて大きくなることがわかった. ただし, 基質硬さそのものは 1473K での焼結後でも HV220 と極めて高い値を保っている³⁾. この傾向は Cu 基質の場合も同様で, しかも同じ Cu-Al₂O₃ 系でも内部酸化法等の本方法以外の方法で製造されたものはほとんど密度上昇を示さないことが確認された⁴⁾.

このことは後述のように Ni-Al₂O₃ 系では MA によって導入された過剰転位の多くが焼結温度域で分散粒子による固着から外れて可動転位になり, これが空孔の拡散経路となって焼結が進行したことが示唆される.

Fig.1 Microstructures of the powders (a) as milled and (b) after pre-heat treating at 873K.

Fig.4 には ODS-Ni 合金粉を 1473K で焼結後の組織を示す. いずれも再結晶組織を呈しており, 焼結前に比べて粒成長を起こしているが, 組織的には Ni-Y₂O₃ 系や Ni-ZrO₂ 系はもとより, 著しく焼結が進行した Ni-Al₂O₃ 系においてもなお非常に均質かつ微細で, 基質の分離現象やネック部への基質の移動に伴う結晶粒粗大化域の生成などの現象は見られなかった³⁾.

3.2 MA 時間の影響

Fig.5 には Ni-Al₂O₃ 系および Ni-Y₂O₃ 系の各 ODS-Ni 合金粉を 1473K で焼結して得られた焼結体の密度に及ぼす MA 時間の影響を示す. いずれの系も MA 初期には MA 時間とともに焼結密度は一旦低下した. そして, MA 開始後 3.6~7.2ks で最低となった後, 上昇に転じ, 約 14.4~21.6ks でほぼ飽和値に

Fig.2 Change in the densities of the sintered specimen as a function of sintering temperature.

Fig.3 Change in the matrix hardness of the sintered specimen as a function of sintering temperature.

Fig.4 Microstructures of the specimens obtained by sintering (a)Ni-Al₂O₃, (b)Ni-ZrO₂, (c)Ni-Y₂O₃ powders at 1473K for 3.6ks in H₂. [MA:21.6ks]

達した。焼結密度は前述のように Ni-Al₂O₃ 系に比べて Ni-Y₂O₃ 系の方がかなり低く、最終的に Ni-Al₂O₃ 系が 8.1Mg/m³ に達するのに対して Ni-Y₂O₃ 系では 5.6Mg/m³ にとどまった。

Fig.6にはMA時間に伴う各系の873K熱処理後および1473Kでの焼結後の基質硬さの変化を示す。いずれの系も最終的にはHV410~430で飽和するが、Ni-Y₂O₃系ではMA時間に伴う基質硬さの上昇が単調であるのに対し、Ni-Al₂O₃系ではMA開始後7.2~14.4ksの間で基質硬さの上昇が一旦停滞し、その後、14.4~21.6ksの間で急激に上昇した。一方、1473K焼結後の基質硬さはいずれの系もMA時間とともに一様に上昇し、MA開始後、約7.2ksで飽和値に達した。ただし、基質硬さそのものはNi-Y₂O₃系のHV310に対してNi-Al₂O₃系はHV220とかなり低い。

Fig.7には焼結体のSEM組織を示す。Ni-Y₂O₃系に比べてNi-Al₂O₃系では分散粒子がかなり粗大化しており、これがNi-Al₂O₃系における硬さの低下の原因の一つと考えられる。

ところでNi基質の場合、本実験における焼結温度(1473K)まで加熱すると、加工度の影響は除かれ、基質硬さは分散粒

Fig.6 Effects of milling time on the matrix hardness.

Fig.5 Effects of milling time on the sintered density after sintering at 1473K for 3.6ks in H₂.

Fig.7 SEM images of the specimens obtained by sintering (a)Ni-Al₂O₃ and (b)Ni-Y₂O₃ powders at 1473K in H₂.

子の分散状態にのみ依存するようになると考えられる⁵⁾。したがって、Fig.6に示した焼結後の基質硬さの変化から、いずれの系も分散粒子の均一分散はMA開始後約7.2ksでは完了していると考えられる。これはFig.1に示したMA後およびその後の873Kでの熱処理後の組織がいずれも均一になる時間と一致する。さらに、Fig.5に示すように、上記時間は粉末の焼結性が最低になる時間ともよく対応する。すなわち、粉末の焼結性は分散粒子が均一に分散していくにつれて低下し、均一分散が完了した時点で焼結性は最低となる。そして、その後、

Fig. 8 Effects of pre-heat treating temperature on the sintered density after sintering at 1473K for 3.6ks in H_2 .

Fig. 9 Effects of pre-sintering temperature on the relationship between sintering temperature and sintered density in Ni- ZrO_2 system.

MAの進行に伴って導入される過剰の転位が増えるにつれて焼結性は上昇に転じるが、Ni- Al_2O_3 系とNi- Y_2O_3 系との間での比較、あるいは同一系でのMA時間との比較のいずれにおいても概して焼結に伴う基質硬さの低下量が大きくなるほど焼結性は上昇し、基質硬さの低下量が一定になると焼結性の上昇も見られなくなる。このことは前述のように、本方法によるODS-Ni合金粉の焼結性の良否はMAによって導入された転位のうち、焼結時にどの程度が分散粒子による固着から外れて可動転位になり得るかによって決まると考えられる。すなわち、MA初期には分散粒子が均一に分散していくにつれて次第に転位が効果的に固着されるようになり、焼結性が低下していく。しかし、分散粒子が均一分散を完了した後は基質中に徐々に過剰転位が蓄積されていく。そして、焼結温度域で分散粒子による固着から外れて可動転位となり、これが空孔の拡散経路となって焼結の進行に寄与すると考えられる⁶⁾。

このことはFig.8にも示すように、唯一優れた焼結性を示したNi- Al_2O_3 系においてもMA処理後の熱処理温度を上げていくと焼結性は徐々に低下し、焼結温度と同じ温度にまで熱処理温度を上げた場合には全く焼結が進行しなくなることからもうかがえる⁷⁾。

特に、Ni- Al_2O_3 系の場合にはMA時間21.6ks以上でAl-アルコキシドの分解によって基質中に基質との整合性を有する $\gamma-Al_2O_3$ の超微細粒子が分散するようになるため、極めて高い基質強度が得られ、しかも、焼結温度域においては $\gamma-Al_2O_3$ が

Fig. 10 Effects of sintering temperature on the relationship between pre-sintering temperature and bending strength in Ni- ZrO_2 system.

Fig.11 SEM image of the specimen obtained by pre-sintering Ni-ZrO₂ powder at 1473K in air followed by sintering at 1273K in H₂.

一部 α -Al₂O₃ へ転移して整合性を失うと同時に, Fig.7にも示すように Al₂O₃ 粒子が粗大化することで固着転位の開放が起こり, 他の ODS-Ni 合金に比べて基質強度の低下は大きくなるものの優れた焼結性を発揮すると考えられる⁹⁾.

3.3 難焼結性 ODS-合金粉の焼結

上述のように, Al₂O₃ 以外の酸化物粒子を分散させた ODS-合金粉は一般には焼結性が悪い.

ところで, 本研究で取り扱った ODS-合金粉の基質構成物質である Ni や Cu の酸化物はカチオン欠陥型の化合物で, Ni や Cu を酸化すると基質側から酸化物層を通して酸化物層表面への基質構成物質の移動が起こり, 酸化物層は基質表面から外側へと成長していく. 上記難焼結性 ODS-合金粉の焼結に際してこのように酸化によって引き起こされる基質構成物質の移動現象を利用できれば焼結が促進されることが期待できる. そこで, 難焼結性 ODS-合金粉の中でも特に焼結性の悪い Ni-ZrO₂ 系を用いて, 本焼結前の大気中での予備焼結の効果について調査した. 結果を Fig.9,10 に示す⁸⁾. Fig.9 より, 本焼結前の大気中での予備焼結の効果は明らかである. また, Fig.10 に示すように予備焼結温度が 1273K を越えると焼結体強度が低下することがわかった. 一方, 焼結試験片の基質中では粉末粒子内部から周辺部への基質構成物質 (Ni) の移動に伴い, 孔が発生するとともに, 予備焼結温度が 1273K を越えると Fig.11 に示すように孔の部分で ZrO₂ 粒子が凝集, 粗大化を起こすことが明らかとなり, これが強度低下の原因になったと考えられる⁸⁾.

4 ま と め

本研究の結果, 通常の焼結ではほとんど焼結が進行しなかった ODS-Ni 合金粉の焼結が容易に行えるようになったことで, 優れた耐熱性を有するこの種の合金の多方面への応用展開が期待できる. 特に焼結性に優れる Al₂O₃ 分散強化合金粉については, 例えば Cu-Al₂O₃ 系では熱間押し出しを必要としないため, 従来不可能であった大型ビレットの製造が可能となり, これは高い導電率と強度を必要とする各種重電機器への応用展開が期待される⁹⁾. また, Ni-Al₂O₃ 系では運転温度が 873K 以上になる溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) 用の多孔質ガス拡散電極が試作され, 従来の Ni 合金に比べ耐クリープ性や耐シタリング性が著しく改善されることが実証されている¹⁰⁾.

文 献

- 1) S.Bahk, M.F.Ashby, J.Bevk and D.Turnbull: "Effect of BeO Inclusions on the Rate of Sintering of Cu Wire", *Sintering Relat. Phenon.*, 10(4th)(1975)269-278.
- 2) J.G.Early, F.V.Lenel and G.S.Ansell: "The Material Transport Mechanism During Sintering of Copper-Powder Compact at High Temperatures", *Trans. Met. Soc. AIME*, 230(1964)1641-1650.
- 3) 新見義朗, 岩津 修: "MA 法を応用した酸化物分散強化 Ni 粉の製造とその特性", 粉体および粉末冶金, 38(1991)47-50.
- 4) 新見義朗, 是川 宏, 岩津 修: "Al-アルコキシドを用いた分散強化型 Cu-Al₂O₃ 粉の製造とその特性", 粉体および粉末冶金, 34(1987)264-268.
- 5) D.Webster: "Grain Growth and Recrystallization in Thorium-Dispersed Nickel and Nichrome", *Trans. Met. soc. AIME*, 242 (1968)640-648.
- 6) 新見義朗, 小山忠司, 岩津 修: "MA 法を応用して製造された Al₂O₃ および Y₂O₃ 分散強化 Ni 粉の特性", 粉体および粉末冶金, 40(1993)1179-1184.
- 7) 新見義朗, 小山忠司, 岩津 修, 橋本雅彦: "MA 法によって製造された Al₂O₃ 分散強化 Ni 粉の焼結性", 粉体および粉末冶金, 42(1995)185-190.
- 8) 新見義朗, 岩津 修: "酸化物分散強化 Ni 粉の焼結", 粉体および粉末冶金, 43(1996)1289-1293.
- 9) 新見義朗, 岩津 修: "Cu 基 ODS 合金の開発動向", 金属, 5 (1992)28-35.
- 10) 村田謙二, 堀美知郎, 大図秀行, 竹下重雄: "東芝における MCFC 用軽量・長寿命スタックの開発", 第 1 回燃料電池シンポジウム講演予稿集, 燃料電池開発情報センター, (1994) 236-241.