

## 粒子分散合金の溶融・凝固

PI 村松祐治（金属材料技術研究所）

CI 檀 武弘（金属材料技術研究所）

## 1. はじめに

粒子分散合金は金属の地にセラミック粒子を分散し強化した複合材料である。この合金の特長は、金属のねばさとセラミックの硬さを兼ね備えている点にあり、耐熱材料や耐摩耗材料として実用されているが、性能を向上するには粒子の均一分散がなによりも重要であると言われている。このため、製造に際しては、均一分散に有利な粉末冶金法が多用されているが、粉末冶金法には、セラミック粒子が多くなると製造が困難になる、大形の製品をつくるのが難しいなどの問題があるため、近年溶製法による製造に注目が集まっている。しかしながら、重力が存在する地上では、比重差、熱対流による粒子の凝集や分離が生じるため高性能の分散合金をつくることができない。

本研究は、比重差、熱対流の影響の少ない微小重力下での溶融・凝固により、セラミック粒子が微細でかつ均一に分散した高性能な分散合金を作製しようとするものであり、その具体的な目的は、

1. 地上における溶融・凝固法による粒子分散合金の製造
  2. 宇宙空間を利用した高性能粒子分散合金の製造
  3. 濡れ、オストワルド成長などの諸現象の解明
- などである。

溶融・凝固法により分散合金を作製しようとする試みはこれまでにあまり例がないので、本研究では目的 1のごとく、まず地上においてこの方法による作製について検討した。次いで、地上の成果をもとに微小重力下での製法について検討するとともに、FMPTにより微小重力実験を行った。実験試料については、マイクロ組織、機械的性質等を調べ、重力の効果を評価するとともに、関連現象として興味ある濡れ、オストワルド成長等の現象について検討した。本実験の成果は、地上における粒子分散合金のプロセッシングに寄与するばかりでなく、偏晶系、繊維分散系等の他の種の複合材料の微小重力下でのプロセッシングに寄与するものと考えられる。

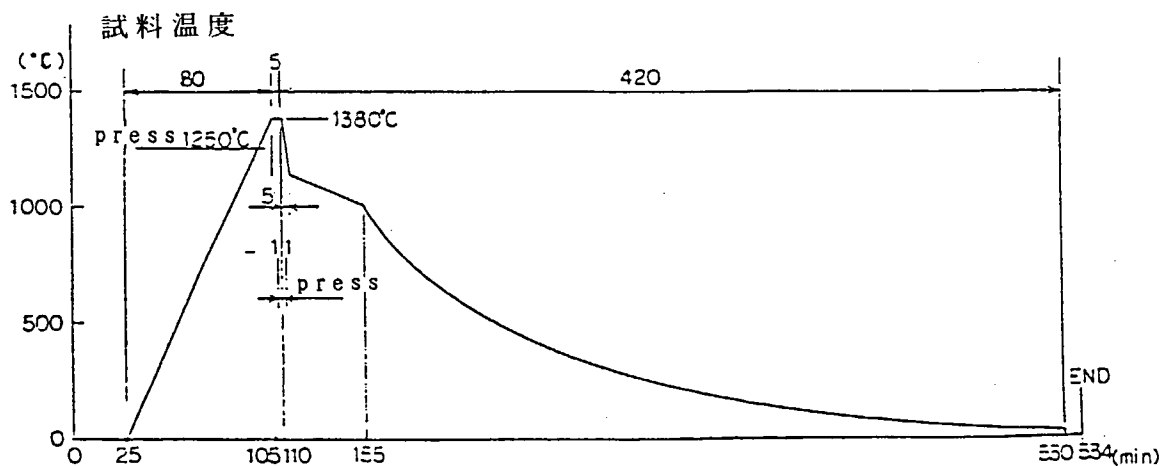
## 2. 実験方法

## 2.1 地上実験

実験には金属材料技術研究所、宇宙開発事業団及び石川島播磨重工業（株）の協力のもとに開発された高温加圧型電気炉(LIF)を用いた。実験の手順を設定温度プロフィールと共に表 1に示す。表に示すように、実験の主たる工程は、試料を内蔵するカートリッジを炉内にセットしたのち、排気し、高真空( $10^{-5}$ Torr台)に達した時点より一定の速度で昇温し、所定の温度(1380℃程度)に保持(5分程度)後冷却するものであるが、この間、試料内のボイドの成長を抑えるために1200℃と1380℃で溶融試料に

表1 実験の手順

実験シーケンス		開始時刻 (分)	継続時間 (分)	備 考
順序	操 作 内 容			
1	試料取出し/セット	0	5	(注2) PS
2	炉内粗排気	5	5	
3	炉内精排気	10	15	
4	加熱	25	80	1250℃で加圧、除圧 加圧時間 2~4秒
5	均熱保持	105	5	109~111分試料加圧、除圧
6	冷却 (GHe封入)	110	5	
7	炉内粗排気	115	5	
8	炉内精排気	120	15	
9	冷却(真空)	135	20	
10	冷却 (GHe封入)	155	375	
11	炉内粗排気	530	1	
12	ドライエア封入	531	3	
13	終了	534		(注3)
(注1) PSはベイロードスペシャリストによる操作を示す。(合計5分) (注2) 他のL I FのFOに引続き実行するので、電源オン、B I Tチェックは省略する。 (注3) L I Fの後処理のFO (M32) が引続き実行されるので、電源オフは省略する。				



1MPa程度の圧力をかけた。カートリッジを炉内へのセットしたのちの操作は全てコンピュータにより自動制御した。

実験終了後は、実験が正常に行われたかどうかを確認するために、カートリッジ、温度プロファイルを調べた。また、試料を長手方向に切断し、熔融・凝固状態を調べた。これらの検査後、試料をさらに小さく切断し、樹脂に埋込み、研磨し、マイクロ組織の観察に供した。マイクロ組織の観察には光学顕微鏡を用い、FMPT試料と比較しつつ組織形態の観察を行った。これら試料についてはさらに硬度を測定した。測定にはビッカース硬度計を用い、500gの荷重をかけ、試料中央の上端より下端に至る直線上を1 mm 間隔で測定した。

## 2.2 FMPT

実験には地上実験と同様な高温加圧型電気炉（LIF）を用いた。試料、るつぼ及びカートリッジの形状・寸法・材質も同様であった。実験の操作、順序も同様であり、PSが試料を内蔵したカートリッジを炉内にセットしたのちの操作は全てコンピュータにより自動制御した。その他の実験後の試料の処置、マイクロ組織観察、硬度測定等の検査も地上実験と同様な方法で行った。

## 2.3 実験装置の詳細

実験に用いた炉および試料・るつぼ・カートリッジの詳細は以下のとおりである：

### 2.3.1 炉

概要を図 1 に示す。中央にはタングステン-レニウム合金の発熱体があり、その周囲はタンタル箔の断熱材により覆われている。試料を内蔵したカートリッジは、炉手前壁よりPSの操作に挿入され、ロックされる。挿入後の全ての操作はコンピュータ制

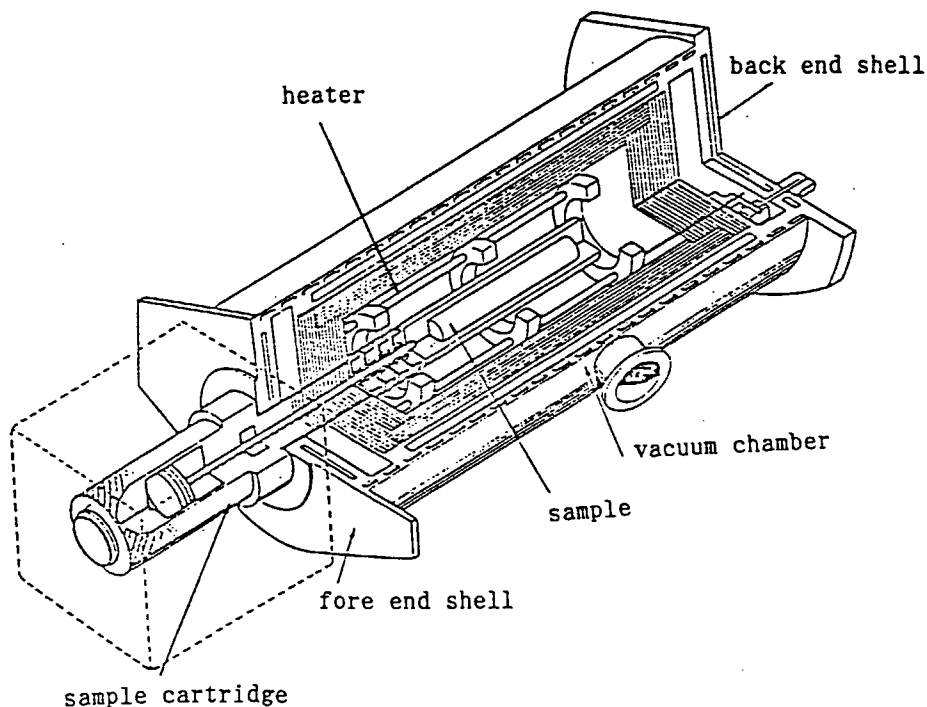


図1 実験に使用した高温加圧型電気炉 (LIF)

御により自動的になされるよう設計されている。最高使用温度は1600°Cである。

### 2.3.2 試料・るつぼ・カートリッジ

試料はTiC粒子を分散した3種のNi基分散合金である。それらの成分・組成を表2に示す。これら試料は粉末冶金法により作製したものであり、NiとTiCが主要成分である。その他の添加元素のうち、MoはNiとTiCとの濡れ性を改善するために、Crは耐食性、耐酸化性を改善するために、またCoはNiを強化するために添加した。

図2に試料るつぼの概要を示す。るつぼは

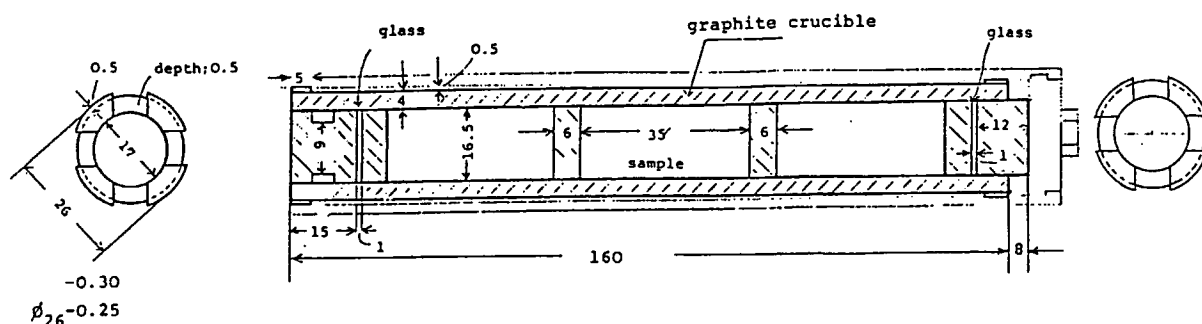


図2 試料るつぼの概要

黒鉛製であり、1回の実験で3個の試料を処理できるようになっている。るつぼ両端に特殊なガラス板が置かれている。このガラス板の組成は $\text{SiO}_2 + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{O}$  (mass%)であり、この組成のものでは1200°C以上の温度で熔融し、るつぼと仕切板の隙間に侵入し、試料融液の漏れを防止する。

図3にカートリッジの概要を示す。材質はタンタル製であり、二つの部分よりなる。その一つは試料を内蔵したるつぼを入れる部分であり、ほかのものは加圧系である。加圧系

表2 実験に使用した試料の組成

試料	組成 (mass%)
No.1	Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC
No.2	Ni-10Mo-10Cr-20TiC
No.3	Ni-10Mo-10Co-20TiC

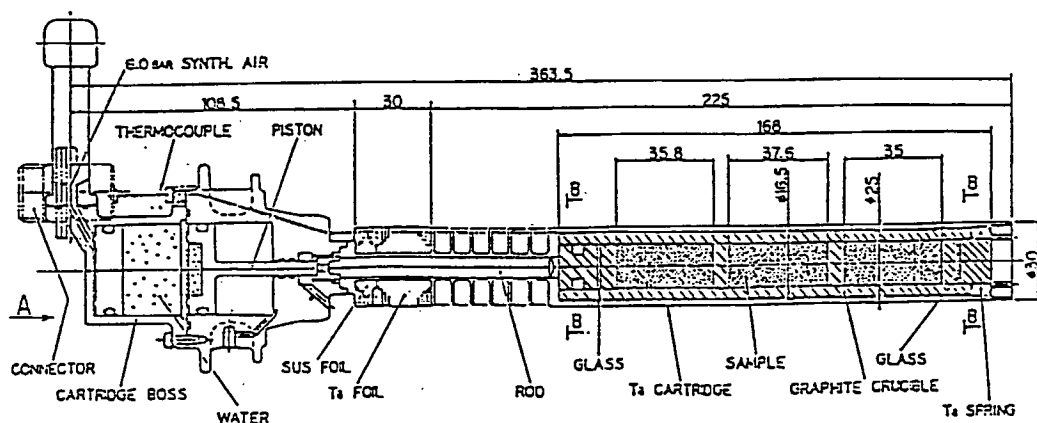


図3 カートリッジの概要

は加圧装置，ピストン及びアルミナ製の圧力伝達棒よりなるが，これらにより試料に最高1MPa程度の圧力をかけることができる．この加圧はガス発生等により生成するボイド量を低減し，ボイドの少ない健全な試料を作製する上で重要な役割を果たすばかりでなく，るつぼと熔融試料との間の隙間をなくし，マランゴニ対流の発生を阻止する上で重要な役割を果たす．

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 地上実験

##### 3.1.1 温度プロファイル

図 4に地上実験の温度プロファイルを示す．試料温度は，17～19.5℃/分の速度で1380℃近辺まで上昇し，この温度に5分程度保持されたのち降下している．昇温開始より所定の温度に到達するまでの時間は77分であり，最高到達温度は1384.7℃であるので，この温度プロファイルは表 1のプロファイルにほぼ一致している．このことより，温度制御は正常かつ予定どおりなされたものと思われる．

##### 3.1.2 実験後の試料

実験後の試料の外観を写真1に示す．写真は，試料をるつぼとともに長手方向に切断し研磨したものであるが，このマクロ組織より実験の実施状況を知ることができる．すなわち，右端の圧力伝達板の先端は実験前にはるつぼの先端に位置していたが，写真では10 mm程度るつぼ内に移動している．このことは，試料は予定どおり熔融され，圧力系も正常に作動したことを示している．また，試料融液の漏れが認められないことより，両端に置いたガラスがその機能を十分に発揮したものと思われる．さらに，実験をとおして真空度は $\sim 10^{-4}$ Torr台であったことより，真空系も正常に作動したものと思われる．上記温度プロファイルを併せ考えると，実験は計画に基づき正常かつ予定どおりなされたものと思われる．各々の試料にそれぞれ一個ずつ大きなボイドが存在するが，それらは全てるつぼとの界面近傍にあるため，引き続き試料の検査に支障をきたすことはない．

ガラス組成： $\text{SiO}_2+1\text{Al}_2\text{O}_3+8\text{B}_2\text{O}_3+2\text{Na}_2\text{O}$  (mass%)

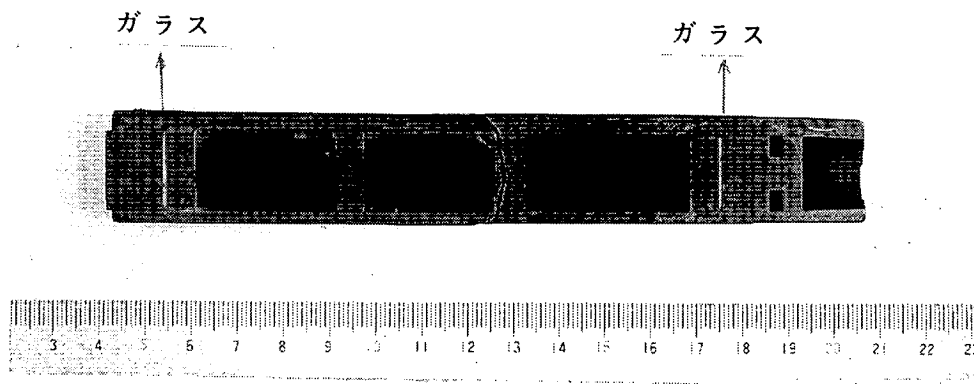
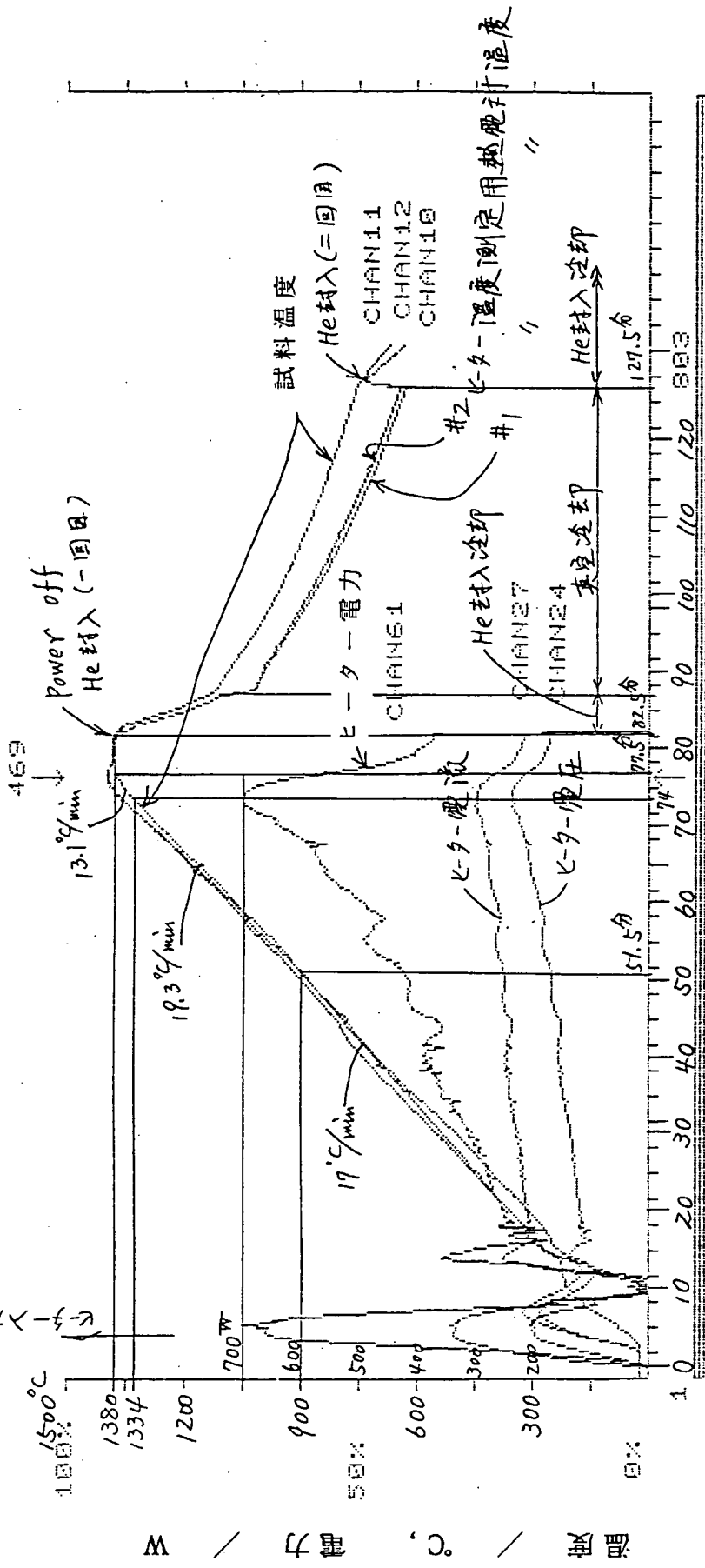


写真1 地上実験試料の外観

Graph mode display      Filename = LI4DA16      Datasize = 803 ( 1: 2)

	CHAN10	CHAN11	CHAN12	CHAN16	CHAN24	CHAN27
Max	1500.00	1500.00	1500.00	1000.00	100.000	0.00000
Min	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Data	1396.94	1379.94	1396.94	577.246	21.4478	26.9141



経過時間 / 秒

図4 地上実験の温度および電力プロファイル

## 3.2 FMPT

### 3.2.1 温度プロファイル

図 5にFMPTの温度プロファイルを示す。図から明らかなように、試料温度は1380°C程度まで上昇し、その後は定温に保持されている。しかし、冷却直前の短時間に一旦急激に上昇し、低下するという異常な変化がみられる。この異常昇温は、後述するように、溶融合金のるつぼよりの漏れに関連するものと考えられる。

写真 2にカートリッジの外観および試料とるつぼの切断面を示す。カートリッジに異常はなく、表面に汚染もみられないが、カートリッジの切込みの一つより溶融合金の滲み出しがみられる。切断面には黒鉛製のるつぼとともに3個の試料と左端に圧縮棒の一部が観察される。圧縮棒先端は、実験前には黒鉛るつぼの先端に位置するようセットしたが、この写真ではるつぼ内部に移動している。このことは、地上実験と同様に溶融・凝固が正常に行われ、加圧系も正常に作動したことを示している。

断面写真から明らかなように、溶融合金の漏れは圧縮棒近傍で生じている。るつぼより漏れた合金は、熱電対が横たわるるつぼとカートリッジの間隙に侵入し、熱電対を侵食していた。異常な温度上昇はこの侵食時点で生じたものと思われる。したがって、図にみられる急激な温度上昇は制御装置の異常によるものとは考え難く、むしろ、溶融合金が熱電対に直接接触したことによるものと思われる。このように溶融合金の漏れが生じたにもかかわらず、溶融・凝固は成功裡に終了し、ボイドの少ない健全な試料が得られた。

上記のように、FMPTでは融液の漏れが生じたが、これはるつぼ内に試料をセットする際に順序を間違えるという単純なミスによる。写真 2から明かなように、圧縮棒先端は黒鉛板に直接接しており、圧縮棒と黒鉛板の間に置くべき漏れ防止ガラス板と黒鉛製の圧力伝達板は反対側（右端）に置かれている。このような状態では漏れが生じるのは当然であるが、一方この漏れによる温度上昇は、実際の溶融合金の温度が、これまで試料温度としてきたるつぼ温度より20°C程度高いという貴重な情報を提供する結果となった。

### 3.3 ミクロ組織

FMPT試料1 (Ni-9Mo-9Cr-20TiC) のミクロ組織を、同組成の地上実験試料のミクロ組織とともに写真3に示す。黒色の部分がTiC粒子であり、白色部が合金に相当する。写真のような低倍率の組織では双方に相違を見いだすことができないが、より高倍率の写真4においては、一定の相違を見いだすことができる。すなわち、地上実験試料には金属濃度の高い白点が多く観察される。金属相が成長したことはTiC粒子も凝集や成長をしたこと意味し、これに伴い機械的性質の低下が生じているものと思われる。他方、FMPT試料は粒子の分散がより均一であり、地上実験試料に比べ優れた性質を有するものと思われる。

写真 5に試料 2 (Ni-10Mo-10Cr-20TiC) の組織を示す。FMPT試料は非常に均一な組織を有しているが、地上実験試料は不均一であり、比較的大きなボイドとともに大きな分離が生じている。より高倍率で観察した結果を写真 6に示す。写真でグレイの部分は微細なTiC粒子を含む均一な複合相部である。また地上実験試料にみられる白色部は分離が生じたところであり、大きな金属相と巨大に成長したTiC相よりなってい

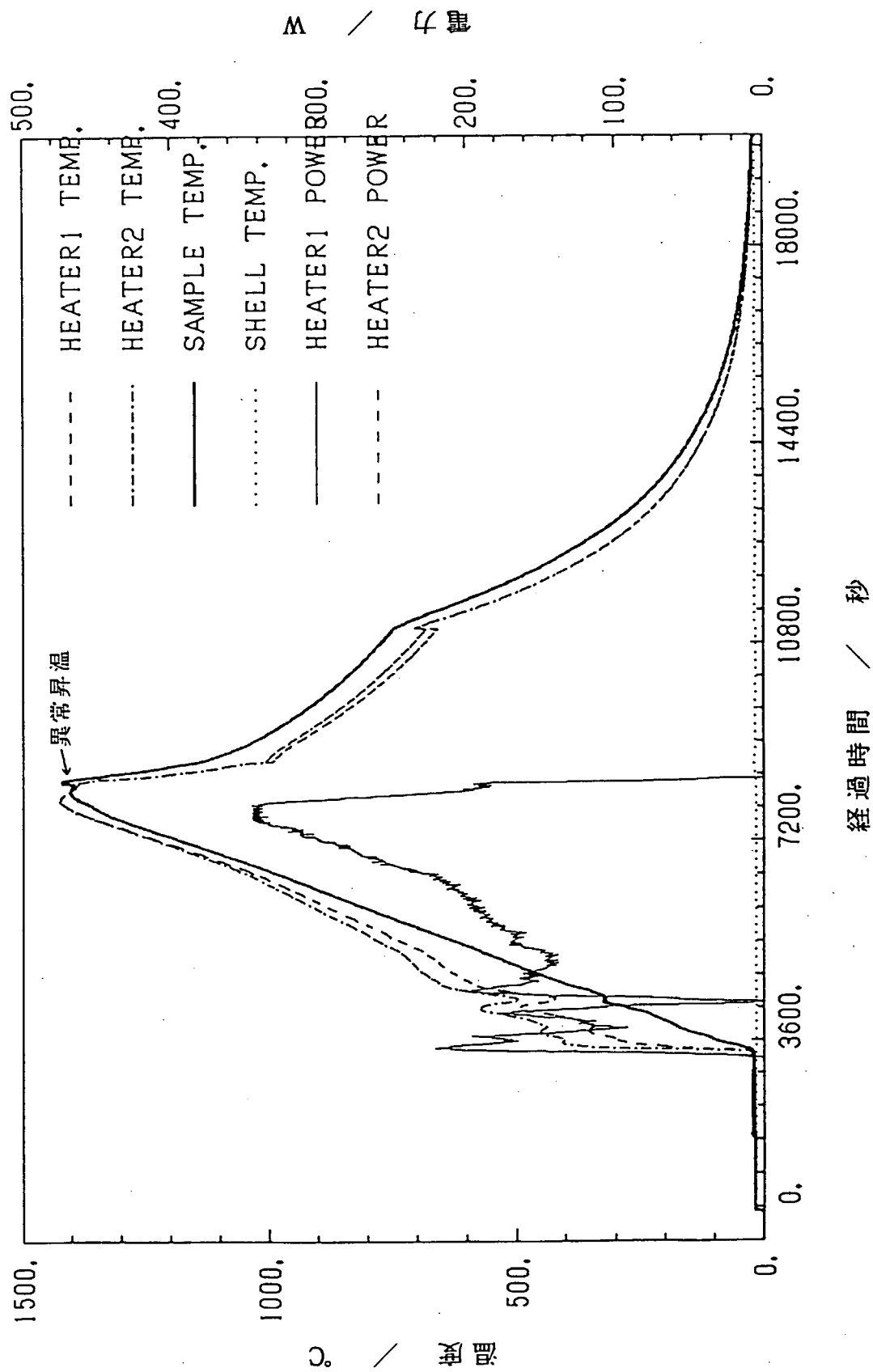
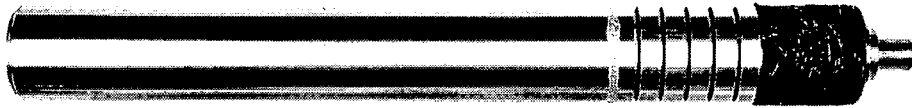
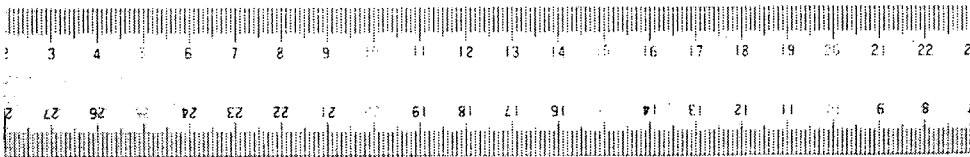
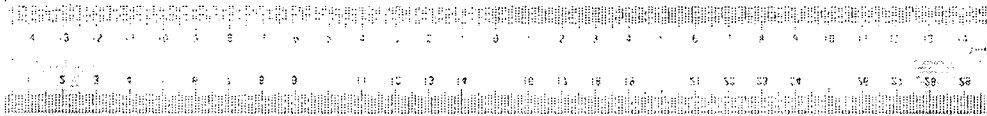


図5 FMPTの温度および電力プロファイル



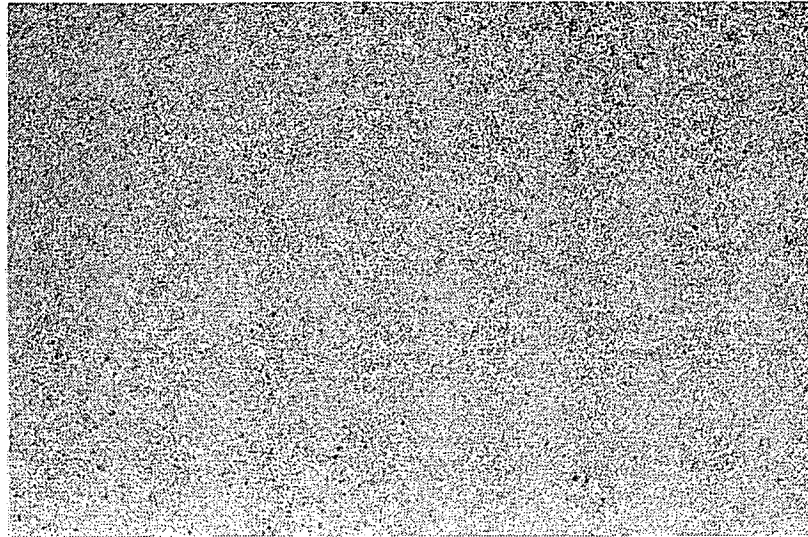


Appearance of cartridge after space experiment.

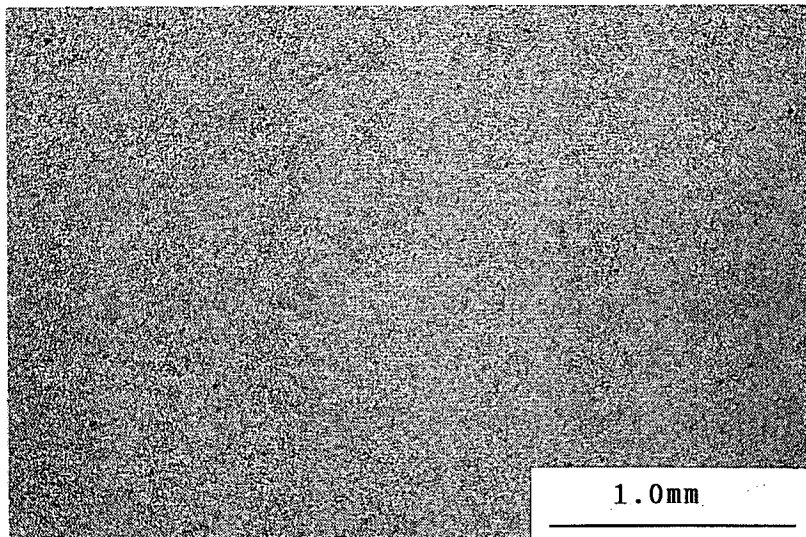


Longitudinal section of sample and crucible  
(In space)

写真2 FMPT実験後のカートリッジおよび試料切断面

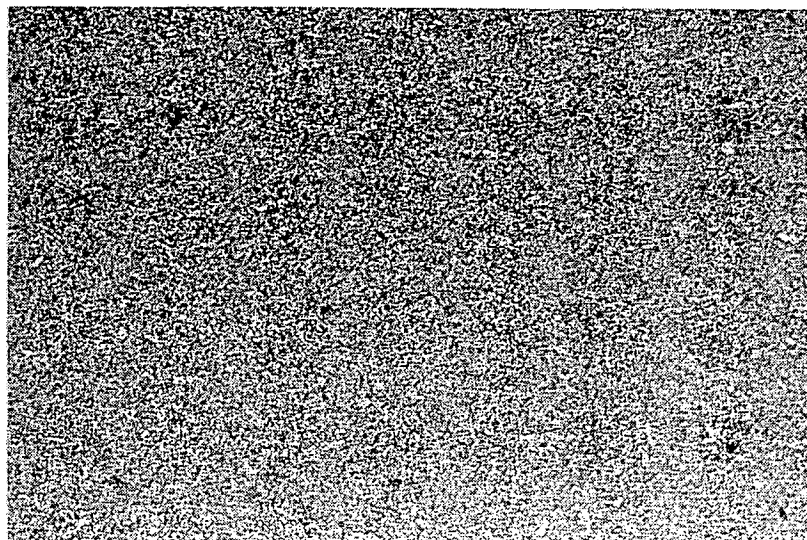


FMPT

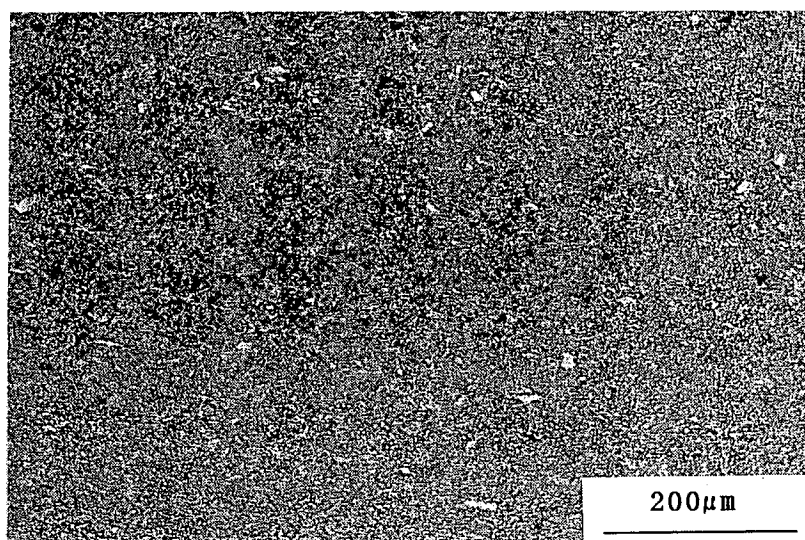


地上実験

写真3 FMPTおよび地上実験試料のミクロ組織  
(低倍率)  
試料No.1: Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC(mass%)

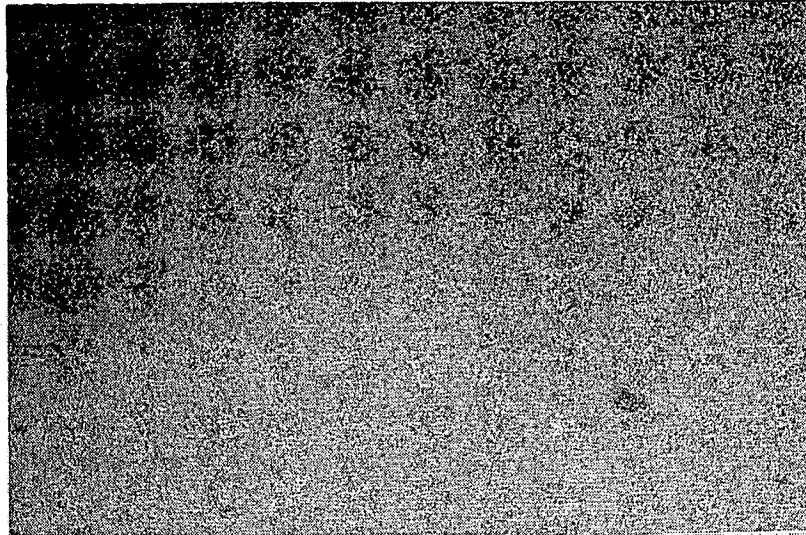


FMPT

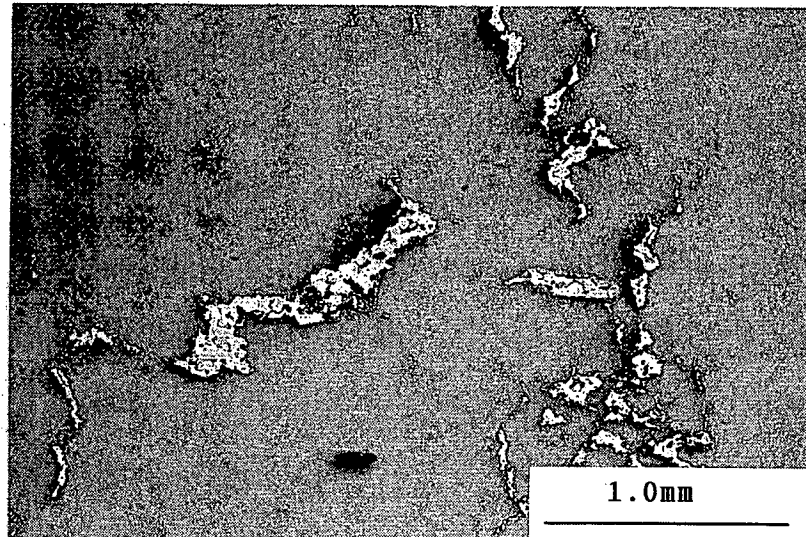


地上実験

写真4 FMPTおよび地上実験試料のマイクロ組織  
(高倍率)  
試料No.1: Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC(mass%)

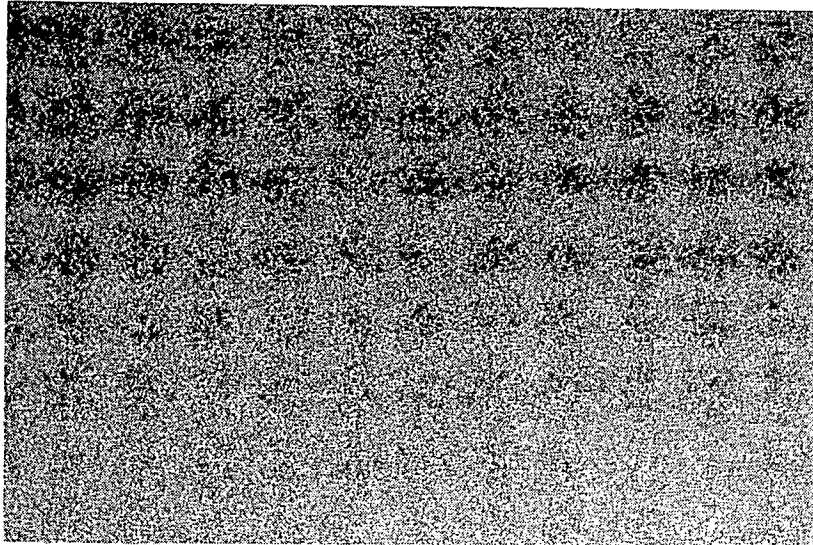


FMPT

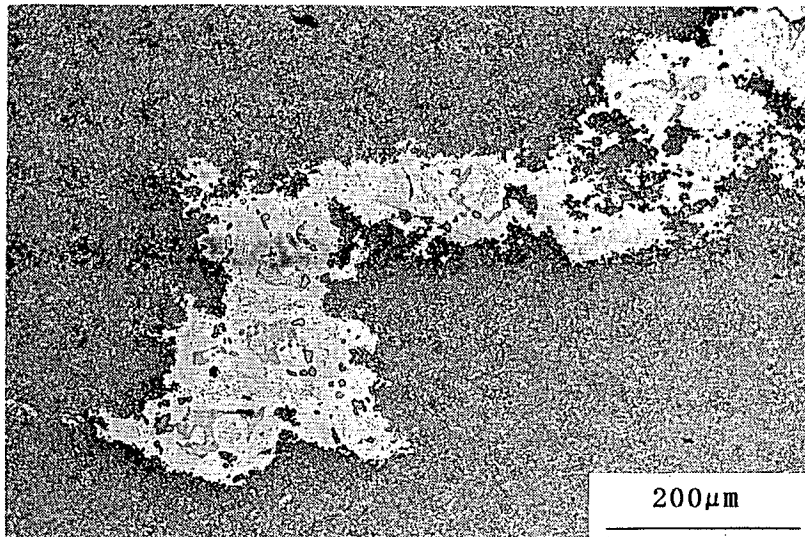


地上実験

写真5 FMPTおよび地上実験試料のマイクロ組織  
(低倍率)  
試料No.2: Ni-10Mo-10Cr-20TiC(mass%)

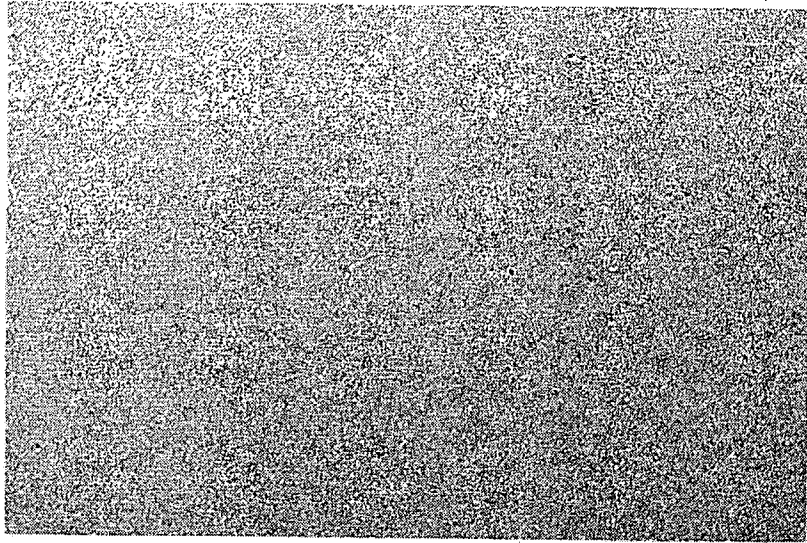


FMPT

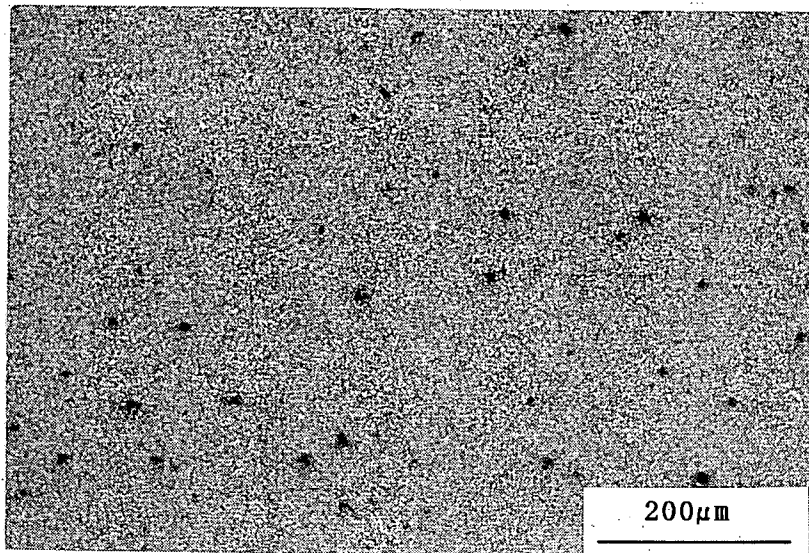


地上実験

写真6 FMPTおよび地上実験試料のマイクロ組織  
(高倍率)  
試料No.2: Ni-10Mo-10Cr-20TiC(mass%)



FMPT



地上実験

写真7 FMPTおよび地上実験試料のマイクロ組織  
(高倍率)  
試料No.3: Ni-10Mo-10Co-20TiC(mass%)

る。これに比べFMPT試料は試料全体にわたり均質であることより、地上実験試料に比べ優れた機械的性質を有するものと思われる。

写真 7は試料 3を高倍率で観察した結果であるが、FMPT試料、地上実験試料ともに組織は均質であるかのごとく見えるが、子細に観察すると地上実験試料で組織が粗大となっている。また、地上実験試料の組織には多くの黒点が観察される。黒点の多くは残留するボイドに相当するが、黒鉛るつば近傍により多く存在することよりその一部は炭化物、球状黒鉛に相当するものであろう。この点に関しては、EPMA等によりさらに調べる必要がある。

### 3.4 硬度

図 6は試料 1についてFMPTと地上実験の硬度を比較した結果であるが、両者に明瞭な相違が見られる。すなわち、FMPT試料では、硬度が高いのみならず試料全体にわたり一様であり、ばらつきが少ない。これに反して地上実験試料では、硬度が低いばかりでなく大きなばらつきが見られる。このことは写真 4のマイクロ組織より予想されることではあるが、この試料全域をとおした硬度測定により、改めて微小重力下の溶融・凝固が均一分散を図るうえで有利であることが分かる。

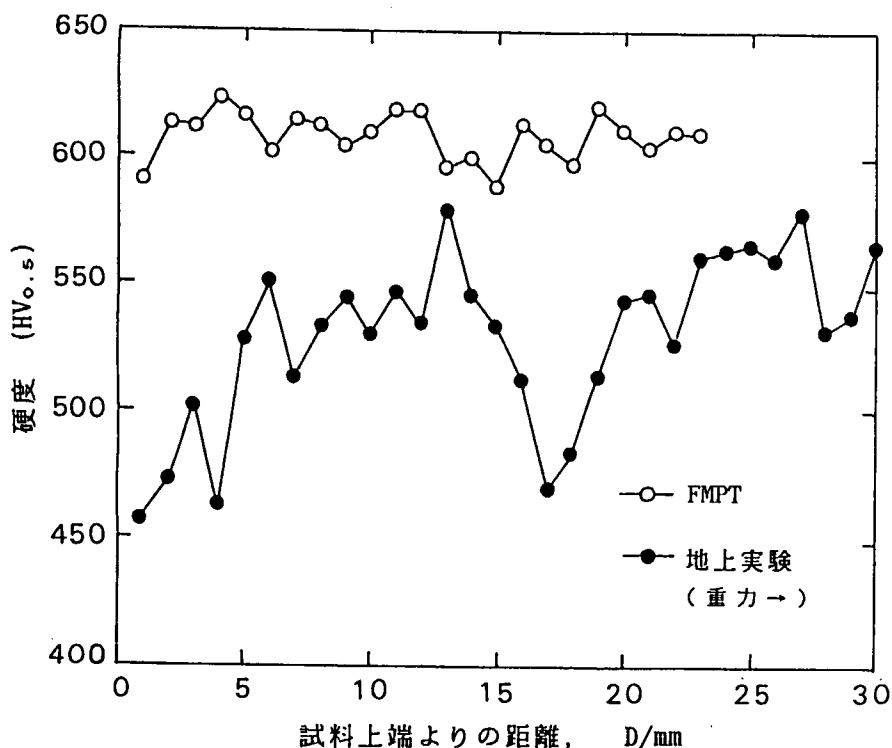


図6 地上実験試料とFMPT試料の硬度の比較(試料No.1 Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC)

試料 2につき硬度を調べた結果を図 7に示す。この試料ではFMPT、地上実験試料共ほぼ同程度の硬度を有するが、測定値間のばらつきは地上実験試料で大きく、場所によっては顕著な低下が見られる。この顕著な低下が見られる部分は、大きな分離により生じた金属相部に相当するが、この金属相部を除いたほかの場所においてもFMPT試料は均質であり、硬度値間のばらつきが小さい。

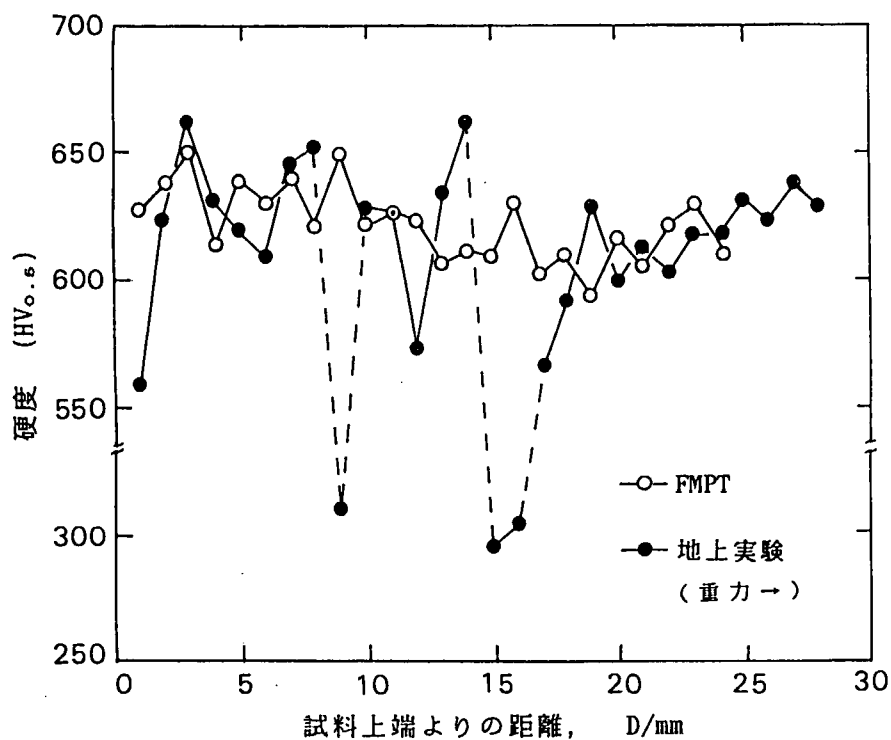


図7 地上実験試料とFMPT試料の硬度の比較 (試料No.2 Ni-10Mo-10Cr-20TiC)

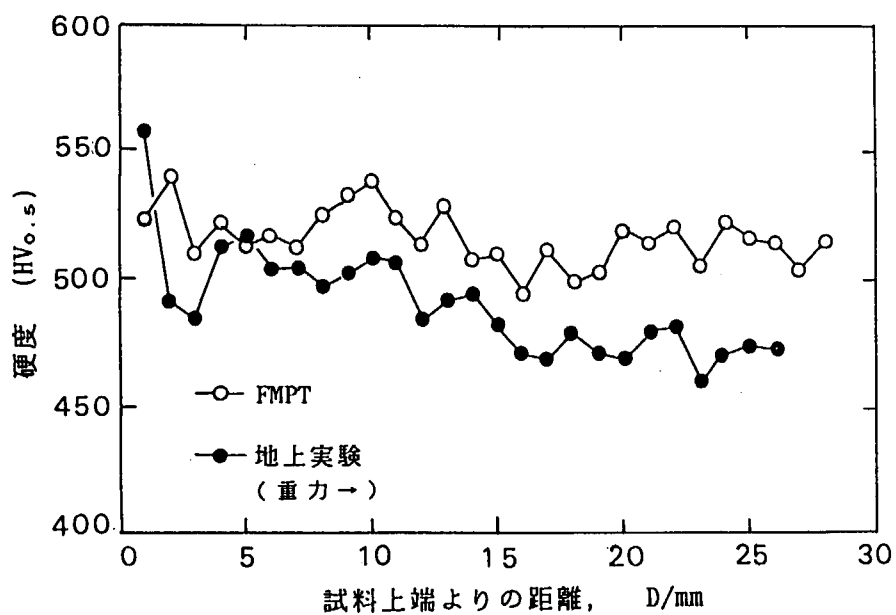


図8 地上実験試料とFMPT試料の硬度の比較 (試料No.3 Ni-10Mo-10Co-20TiC)



試料 3につき硬度を調べた結果を図 8に示す。この試料では図から分かるようにFMPT試料で硬度が高いが、値間のばらつきは両者とも同程度である。地上実験試料の傾向として、全体として試料下端にいくにしたがい低下している。このことは、地上実験では軽いTiC粒子が全体的に浮上し、上部ほどTiC濃度が高くなり、硬度が高くなったとも考えることもできるが、この点についてはEPMA等によりさらに詳細に調べる必要がある。

以上のように、3試料ともFMPT試料の硬度が高く、試料全体をとおして一様であり測定値間のばらつきも少ない。このことは、FMPT試料がより均質であり、TiC粒子が微細、かつ均一に分布していることを示している。

地上実験に見られる組織の不均質さは以下の2つに分類することができる：

- (1) 試料 2のごとき局所におけるマクロ的な分離
- (2) 試料 1のごとき試料全体にわたる組織の粗大化

(1)の分離は地上予備実験あるいは本実験と並行して行ったロケット実験<sup>(1)</sup>をとおして明らかにされたように、熱対流もしくは泡の運動に基づく熔融金属内の擾乱によるものであり、重力が直接関与した比重差による浮上・沈降に起因するものではない。一方、(2)の組織の粗大化については、

- (1) 熔融金属と粒子の濡れ性の低下
- (2) TiC粒子のオストワルド成長(Ostwald ripening)の促進
- (3) TiC粒子の合体(Coalescence)の促進

などがその理由として考えられる。これらのうち、濡れ性の低下は、具体的には固液界面エネルギーの増加あるいは接触角の増加のいずれかによるものと思われるが、これらに重力が関与するとは考えられないので、濡れ性により両者の相違を説明することが出来ない。一方、(2)のオストワルド成長については、Ratkeら<sup>(2)(3)</sup>により検討がなされ、融液内の熱対流、ストークス運動により粒子の成長が促進されることが明かにされている。Ni-Mo-TiC系はオストワルド成長をなす典型的な系であるので、地上ではこれら運動により組織の粗大化が生じる可能性がある。また、(3)の合体については、その重要性がしばしば指摘されており<sup>(4)</sup>、特に本実験試料のように、TiC粒子濃度が20mass%と高い合金では、この可能性は一層高くなる<sup>(5)</sup>と言われる。合体は熱対流、ストークス運動等により、粒子相互の衝突の機会が増し促進されるため、地上では粒成長の可能性は微小重力下に比べ高くなるものと思われる。

以上検討したように、地上実験に見られるマクロ分離あるいは組織の粗大化は融液内の擾乱、オストワルド成長の促進あるいは合体の促進のいずれかに起因するものと考えられる。この点に関しては、今後、高倍率のSEM、EPMA等による組織観察、画像処理による粒子の形態、分布等の解析をとおしより明確にするつもりであるが、微小重力下の熔融・凝固が粒子の均一分散に有利であるとはこれまでの解析結果より十分理解出来よう。

#### 4. 結論

本研究では、SL-Jミッションにより宇宙空間で粒子分散合金の熔融・凝固実験を行うとともに、併せて地上実験も実施した。宇宙実験では若干の熔融合金の漏れが生じ

たが、高温加圧型炉をはじめ加圧機構等は正常かつ予定どおり作動し、満足すべき結果を得た。また、地上実験においても同様に満足すべき結果を得た。

FMPT試料は地上実験試料に比べ均質であり、TiC 粒子は微細かつ均一に分散し、全体として高い硬度を有していた。このようにFMPT試料で均一分散が得られたのは微小重力の効果による。地上実験試料には肉眼で観察しうる大きな分離とともに、マイクロ組織がより粗大となっていた。大きな分離は熱対流、泡の運動による融液内の擾乱に起因するものと思われる。また、マイクロ組織の粗大化は熱対流、ストークス運動等によるTiC 粒子のオストワルド成長、または合体の促進によるものと思われる。いずれにせよ本実験により、粒子の均一分散には微小重力下の溶融・凝固が有利であることが明かとなった。

#### 参考文献

- (1) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 依田真一, 安澤真一: マイクログラビテー応用学会誌, 10(1993), 26.
- (2) L.Ratke and W.K.Thieringer: Acta metall., 33(1985), 1793.
- (3) W.K.Thieringer and L.Ratke: Acta metall., 35(1987), 1237.
- (4) R.Watanabe and Y.Masuda: Trans. JIM, 14(1973), 320.
- (5) R.Warren and M.B.Waldron: Powder Metallurgy, 15(1972), 166.