

# クラッド・チップ押し出し法による金属間化合物のプロセッシング

足利工業大学 工学部 機械工学科

教授 齋藤 栄

(平成7年度研究開発助成 AF-95013)

キーワード：クラッド、押し出し、金属間化合物

## 1. 研究の目的と背景

金属間化合物は従来材料にない優れた各種特性を示すことから種々の用途への利用が期待されており、次世代の新技术にとって不可欠な先端材料として注目されている。しかしながら、実用化に際して克服すべき重大な問題を有している。即ち、注目されている金属間化合物の殆どが構成元素間での比重や融点の差が大きいことや、融点が高いこと、坩堝との反応性が強いことなどにより、溶解鑄造法などの従来製造法では素材の製造が困難であることである。また、金属間化合物は結晶構造からして本質的に脆く、熱間および冷間での塑性加工が困難な難加工材料の代表ともされている。これらの問題点を克服するため、添加元素や熱処理方法等を検討し、延性の改善を目指す材料学的な研究と、加工学的な観点から製造方法（プロセッシング）そのものの開発を目指す研究<sup>(1)</sup>が精力的に行われている。

本研究では難加工性材料である金属間化合物の新しいプロセッシングの一つとして位置づけられる「クラッド・チップ押し出し法」による金属間化合物のプロセッシングを検討することを目的とした。対象としたモデル材料はニオブ-アルミニウム (Nb-Al) 系金属間化合物である。

## 2. クラッド・チップ押し出し法

本手法は著者らが Nb<sub>3</sub>Al 超伝導体の線材化方法として新規に考案した加工プロセスであり、① クラッド圧延により作製した異種金属積層薄板を ② 細片(チップ)化し、それらをピレットに充填し、③ 押し出し加工することを骨格とするプロセスで、「クラッド・チップ押し出し法 (Clad-Chip Extrusion Method)」と命名した<sup>(2)</sup>。本手法(図1)の重要な点や特徴・利点を工程順に述べると、以下ようになる。

① クラッド圧延：最終的に得ようとする金属間化合物の化学組成となるように板厚比を調整した純金属板をクラッド圧延して異種金属積層薄板を作製する工程。出発材料は金属板であるので、金属粉末を原材料とする粉末法と

比較すると、酸素や水素等のガス吸着の問題が軽減できる。

このクラッド圧延は本プロセス最初のステップで、化学組成を決定する重要な工程である。積層方法は任意でよいが、図のように面対称の三層構造とすると、次の工程以降で特別な配慮をしなくても充填後のピレット中で組成の不均一化(巨視的偏析)は生じない。また、この工程でクラッド圧延材をなるべく薄くしておくことと最終的に要求される異種金属複合体の組織の微細化が容易になる。

② 細片(チップ)化：押し出し素材とするためにクラッド圧延した異種金属積層薄板を細片化する工程。この時、チップは特別な形状にする必要はなく、任意の形状・寸法でよい<sup>(2)</sup>。このことはクラッド圧延材を無駄なく使用できることを意味し、素材の歩留まりを向上できる。

③ 押し出し加工：バルク状の異種金属複合体を得るためにチップをピレットに充填した後(必要ならばピレット内を脱気した後)、押し出し加工する工程。熱間押し出しでは化合物が生成してしまうので、冷間で押し出し加工する。

押し出し後の複合体は目的に応じて必要とされる寸法・形状にスエージや引き抜き等の塑性加工される。その時、チップ同士が強固に結合されている必要があるため、押し出し加工時の付加的剪断変形を積極的に利用し、チップ同士を強固に結合させる。このため、付加的剪断変形が大きな直線ダイスを使用する。このように、押し出し加工は形状付与と同時にチップ同士の結合のためにも必要で、本プロセスにおいて重要な位置を占める。

④ 金属間化合物生成熱処理：本プロセスの最終工程で、目的とする金属間化合物を拡散生成させる熱処理である。温度、保持時間、雰囲気等の条件を検討して最適化を図る。なお、この熱処理のためには試料(異種金属複合体)は微細、かつ、均一な組織を有することが要求される。

以上のような特徴を有するクラッド・チップ押し出し法(OCE法と記する場合もある)を Nb-Al 系金属間化合物の線材とバルク材の作製方法に適用した結果を以下に述べる。

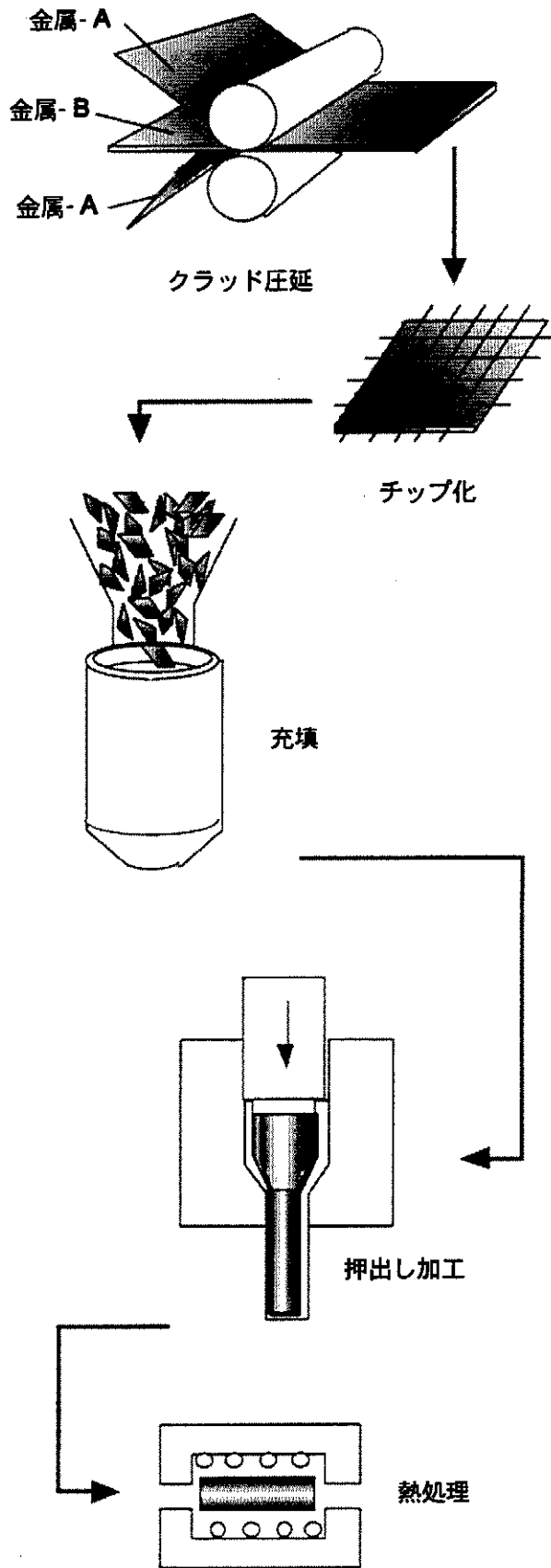


図1 クラッド・チップ押し出し法の概要

### 3. 実験方法

#### 3.1 供試材料

供試素材はNbとAlの薄板である。Nb-Al系金属間化合物は状態図によると、 $Nb_3Al$ 、 $Nb_2Al$ 、 $NbAl_3$ の3種類あり、中でも $Nb_3Al$ は次世代の超伝導線材として実用化が期待されている。また、 $Nb_3Al$ は優れた高温強度を示し、高温構造用材料としても期待されている特徴的な金属間化合物である。そこで、本研究では $Nb_3Al$ を中心とし、その両側に存在するNb-Al固溶体と $Nb_2Al$ も含む化学組成を対象とした。即ち、最終的には、 $Nb_3Al$ 単相材料、 $Nb_3Al$ とNb-Al固溶体からなる二相材料、 $Nb_3Al$ と $Nb_2Al$ からなる二相材料、の各種材料となるようにした。このような目的組成とするために、Nb薄板の厚さを1mm(一定)とし、Alの薄板の厚さを0.13~0.16mmと変えて化学組成を調整した。また、二相組織とするためにはNbとAlの板厚比の調整のみならず、純Nbの薄板や棒も用いた。

#### 3.2 クラッド圧延

各供試材の表面を清浄化した後、ロール径150mmの二段圧延機を用いて、無潤滑で、1パスの圧下率を約50%としたクラッド圧延を行った。そのAl/Nb/Alクラッド材を極力、薄くするため、引き続き、実験室規模で可能な限りの圧延を行った。

#### 3.3 細片(チップ)化、及び押し出し加工

得られたAl/Nb/Al三層クラッド材薄板を清浄化した後、7~10mm角に細片(チップ)化した。それらを外径40mm、内径30mm、長さ約70mmの銅容器に充填し、それに蓋をかぶせて密閉した後、冷間押し出し加工を行った。使用したダイスは半角 $45^\circ$ の直線ダイスで、押し出し比は5と7.5の2種類である。潤滑は二硫化モリブデンと自作の潤滑油(パーム油+ステアリン酸)の二重潤滑を施した。押し出し平均速度(ラム速度)は約1mm/minとした。

#### 3.4 付随する加工および化合物生成熱処理

超伝導用の線材化加工は押し出し材をスエージ加工して細くした後、ローラーダイス引き抜きと通常の線引き加工により行った。なお、複合体の組織をより微細にするためには細くした押し出し材を更にピレットに束ねて充填(マルチ・スタック)し、それを再押し出し加工した。

バルク材用の試料の場合も超伝導用と同様に必要に応

じてスエージ加工や再押し加工を加えた。

化合物生成熱処理は全ての試料において真空中で行った。温度および保持時間については、線材(超伝導)では1273 K以下で60sec $\sim$ 3 $\times$ 10<sup>4</sup>sec、バルク材では1473 K $\sim$ 1873 Kで10<sup>3</sup>sec $\sim$ 3 $\times$ 10<sup>4</sup>secの種々の条件を検討した。

得られた各種試料に対して組織観察、硬度測定、EPMA分析、及び、超伝導測定(磁界中の臨界電流密度)を行った。

## 4. 実験成果

### 4.1 Nb-Al系金属間化合物バルク材の作製

クラッド・チップ押し材の巨視的組織を図2に示す。充填したAl/Nb/Al三層クラッド薄板細片は押し出し方向に層状に配列していることが分かる。この状態では組織的に粗く、化合物生成熱処理には適さないので、微細組織とするため引き続き塑性加工を加えた。即ち、押し出し材を直径約3 mmまでスエージ加工後、35mm程度の長さで切断したNb-Al複合体棒を48本束ねたピレットを再び押し出し加工(マルチ・スタック押し出し加工)し、直径約12mmのNb-Al複合体棒を得た。その断面(輪切り面)組織を図3に示すが、微細化されていることが分かる。これらについて各種熱処理を施し、化合物生成状況を検討した。

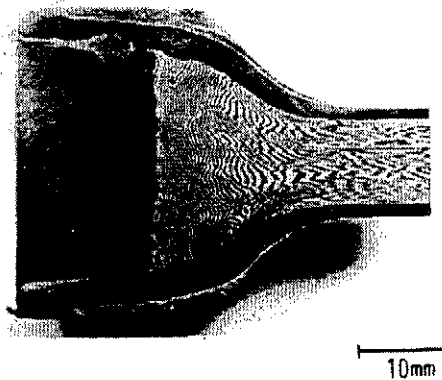


図2 押し出し加工時のクラッド・チップの流れ

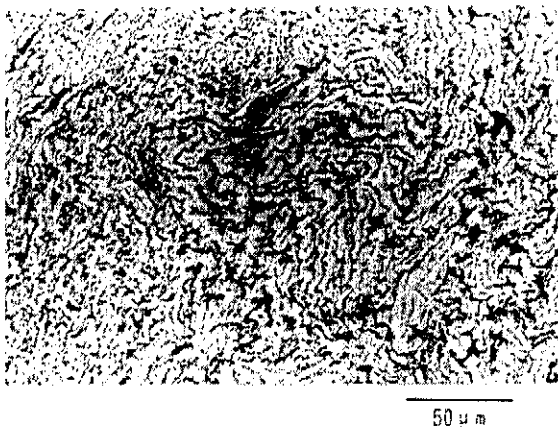


図3 熱処理前のNb-Al複合体棒の断面組織

図4はNb<sub>3</sub>Al単相となるように板厚比を制御したクラッド・チップを用いたNb-Al複合体棒(図3)を1673 Kで1.2 $\times$ 10<sup>4</sup>sec保持した場合の組織である。エッチングのされ方の異なる大小の結晶粒からなる組織を呈している。それらを硬度測定とEPMA分析により検討した結果、Nb<sub>3</sub>Al, Nb<sub>2</sub>Al, NbAl<sub>3</sub>とNb-Al固溶体が存在することが分かった。即ち、この条件下では平衡状態には達していないことが分かる。そこで、同じ温度で保持時間を2倍の2.4 $\times$ 10<sup>4</sup>secにした熱処理と、同じ保持時間で温度を200 K高くした熱処理を行った結果、図5と図6に示すような組織が得られた。高温処理の場合の方が結晶粒は粗大化しているが、両者とも粒径の分布はほぼ均一で、エッチングの

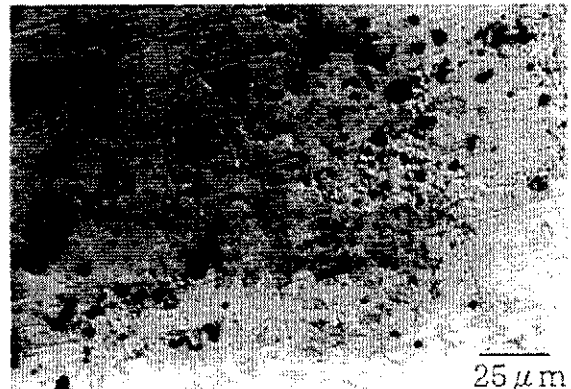


図4 熱処理(1673 Kで1.2 $\times$ 10<sup>4</sup>sec)後の組織

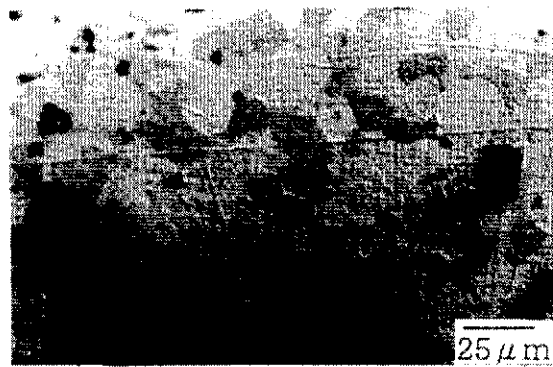


図5 熱処理(1673 Kで2.4 $\times$ 10<sup>4</sup>sec)後の組織



図6 熱処理(1873 Kで1.2 $\times$ 10<sup>4</sup>sec)後の組織

され方もほぼ均一な組織が得られた。硬度測定と EPMA 分析により検討したところ、両者とも目的組成とした  $Nb_3Al$  単相となっていることが分かった。なお、図中の黒く見える点状の部分は化合物を拡散生成させるときに Nb と Al の拡散速度の差により生じる空孔（カーケンドル・ポイド）である。これらを除去するために熱間等方加圧（HIP）処理を検討した。条件は 1873 K、2000 気圧で 2 時間保持である。その結果を図 7 に示すが、HIP 処理によりカーケンドル・ポイドは除去できることが分かる。

以上は  $Nb_3Al$  単相材料となる化学組成の場合であるが、 $Nb_3Al$  と Nb-Al 固溶体、および、 $Nb_3Al$  と  $Nb_2Al$  となる二相の各種材料についても検討を加えた。前者に対しては使用したクラッド・チップは  $Nb_3Al$  単相の場合と同じで

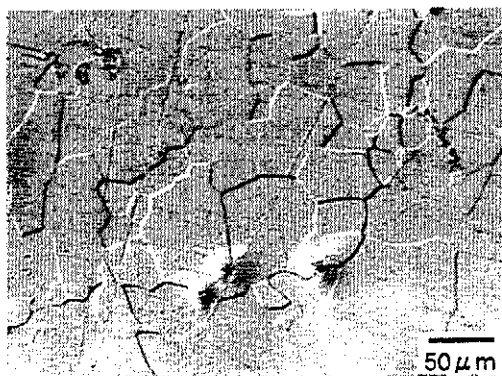


図 7 HIP 熱処理後の組織

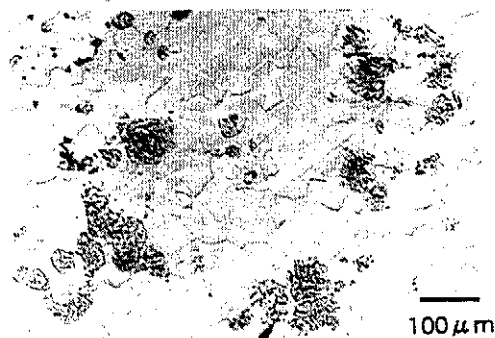


図 8 熱処理後の  $Nb_3Al$  と Nb-Al 固溶体の二相組織

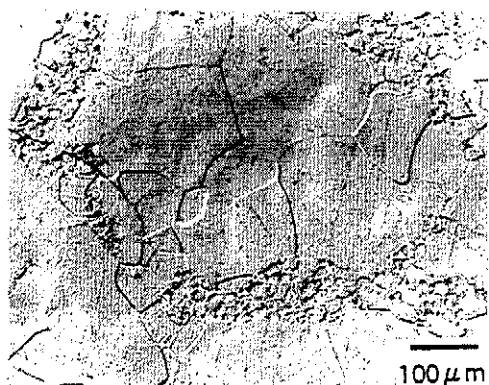


図 9 熱処理後の  $Nb_3Al$  と  $Nb_2Al$  の二相組織

あるが、マルチ・スタック押し出し加工するとき純 Nb 棒を加えて、複合材料化することにより二相組織となるようにした。後者に対しては使用するクラッド材の Al 層の厚さを厚くすることによりチップの化学組成を Al-rich とし、それ以外は  $Nb_3Al$  単相の場合と同じ条件で実験を行った。得られた各複合体棒を 1673 K で  $1.2 \times 10^4$  sec 保持した場合の組織を図 8 と図 9 に示す。図 8 で暗く見える部分は Nb-Al 固溶体で、その周りの結晶粒は  $Nb_3Al$  である。即ち、目的とした二相組織が得られたことになる。図 9 では大きな結晶粒の周りに蜂の巣状に配列した微細な結晶粒が観察されるが、分析結果によると、大きな結晶粒は  $Nb_3Al$  で、微細な結晶粒は  $Nb_2Al$  である。即ち、目的とした二相組織が得られたことになる。

#### 4.2 $Nb_3Al$ 超伝導線材の作製

CCE 法による  $Nb_3Al$  超伝導線材の作製については既に検討結果を報告<sup>(3)-(5)</sup>してきた。これらの結果によると、加工度を上げて熱処理前の複合体線材の組織を微細にするほど超伝導特性は向上することが分かったが、これらの検討に用いたのは短尺線材の場合であった。しかしながら、実用化を目指すには長尺線材化が必要である。そこで本研究では  $Nb_3Al$  超伝導線材の長尺線材化を検討した。

短尺線材の場合は線引き途中で被覆材を交換することができるので比較的容易に高加工度の Nb-Al 複合体線材を得ることができるが、長尺線材化ではそれは不可能なため、押し出し時に被覆材を考慮しておかなければならない。本研究ではマルチ・スタック押し出し加工の時に工夫を加えた。即ち、CCE 加工からスエージ加工により得られた太さ約 2 mm、長さ 35 mm の Nb-Al 複合体棒 34 本を内径 16 mm、外径 20 mm、長さ 35 mm の純 Nb 容器に結束充填し、それを外径 30 mm、内径 20 mm、長さ 65 mm の銅合金 (90% Cu, 10% Zn) の容器につめ、蓋をした後、押し出し比 7.5 で冷間押し出しを行った。その押し出し材をスエージ加工して細くした後、ローラーダイス引き抜きと通常の線引き加工により行った。図 10(a) にその線材の長手方向断面を示す。比較のため、これまでと同様な方法による線材の長手方向断面も図 10(b) に示すが、被覆内部の Nb-Al 複合体がくびれて線材化できないが、図 10(a) ではそのようなこともなく、正常に線材化できた。図 11 に示すように、最終的には太さ 0.4 mm、長さ約 100 m の線材が得られた。これを超伝導測定に供するため、長さ約 40 mm に切断した後、熱処理を施した。測定結果の一例を図 12 に示す。

図には低加工度線材の結果も示したが、高加工度線材の方が特性が良いことが分かる。なお、この結果はこれまでの短尺線材の場合と比較すると、必ずしも満足できる超伝導特性ではなく、今後、更なる検討が必要であると考えられる。しかしながら、本研究により線材の長尺化の可能性は確認できたと言える。

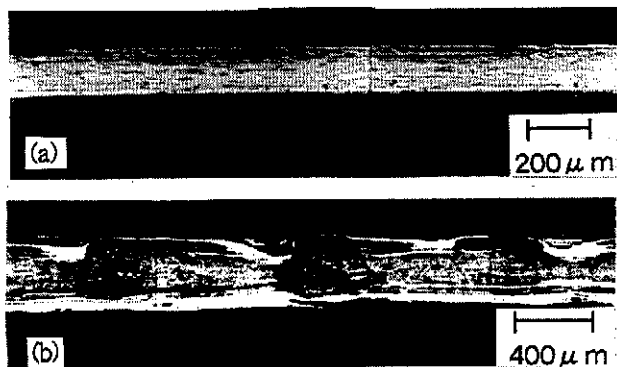


図 10 Nb-Al 複合体線材断面、(a) 本研究での線材化、(b) これまでの方法での線材化。

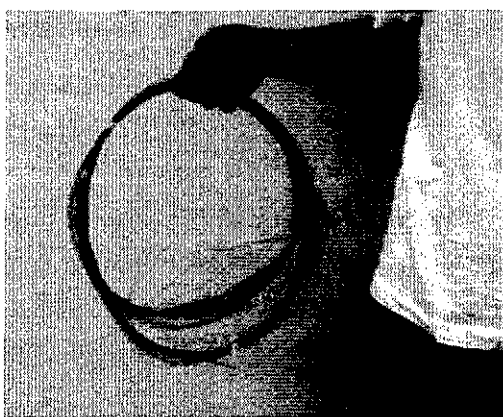


図 11 Nb-Al 複合体の長尺線材

## 5. 結び

本研究では難加工性材料である金属間化合物の新しいプロセッシングの一つとして位置づけられる「クラッド・チップ押し出し法」による金属間化合物のプロセッシングを検討した。対象とした材料はニオブ(Nb)-アルミニウム(Al)の二元系金属間化合物である。

バルク材としては、① Nb<sub>3</sub>Al 単相材料、② Nb<sub>3</sub>Al と Nb-Al 固溶体からなる二相材料、および、③ Nb<sub>3</sub>Al と Nb<sub>2</sub>Al からなる二相材料、の各種材料が作製することが確認できた。

また、超伝導線材では被覆材を検討することにより Nb<sub>3</sub>Al 線材を長尺化できることが確認できた。なお、更に加工度を上げた Nb-Al 複合体線材の作製と熱処理の最適化による超伝導特性の改善は今後の課題である。

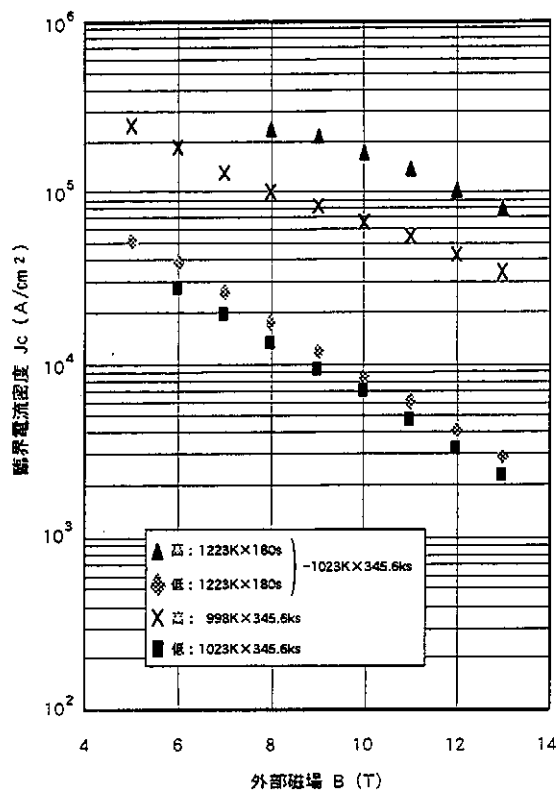


図 12 超伝導特性 (外部磁場と臨界電流密度の関係)

## 謝辞

本研究は、(財)天田金属加工機械技術振興財団による研究助成を受けて行われたものであることを記し、深く感謝いたします。また、超伝導測定は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導研究センターを使用させていただいたものであり、感謝の意を表します。

## 参考文献

- (1) 例えば、海江田義也：日本金属学会会報-まてりあ、35-6 (1996)、613.
- (2) 斎藤 栄・池田千里・池田圭介・花田修治：日本金属学会誌、53 (1989)、458.
- (3) 斎藤 栄・池田圭介・池田千里・花田修治：日本金属学会誌、54 (1990)、737.
- (4) 梶田裕二・斎藤栄・花田修治・永田明彦・池田圭介：日本金属学会誌、55 (1991)、85.
- (5) S.Saito, T.Kodama, S.Hanada: Mater.Trans. JIM., Vol.34 (1993), 261.