

レーザー積層造形法による超微細酸化物分散強化型合金の創製法確立

東北大学 大学院 工学研究科
准教授 関戸 信彰
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017229)

キーワード：酸化物分散強化合金，レーザー積層造形，固体酸素源

1. 研究の目的と背景

酸化物分散強化型（ODS: Oxide Dispersion Strengthened）合金は、金属母相中に硬質な酸化物粒子を分散させて高強度化した合金である。酸化物粒子間の距離が短いほど強化量は大きくなるので、分散粒子の体積率が一定のときは、粒子が微細であるほど合金の強度は向上する。また、金属母相中の分散粒子は高温で粗大化して強度低下をもたらすが、酸化物粒子の粗大化速度は炭化物や金属間化合物のそれよりも遅いので、優れた高温強度が長時間維持される。

上記のように、ODS 合金は優れた強度特性を有するものの、複雑形状を有する構造体の創製が難しいという課題がある。もちろん、耐熱合金は概して加工性が低いものが多く、Ni 基超合金などでは精密鑄造により最終製品形状に作り込む技術が確立されているものの、ODS 合金は、鑄造法の適用が難しい。それは、比重の異なる金属溶湯と酸化物は均一に混ざり難いことに加え、酸化物粒子は凝固の固液界面に押されて最終凝固部に凝集する傾向にあるため、凝固プロセスでは粒内に酸化物を均一分散させることが困難なためである。

近年、難加工性の素材に任意の形状を付与できる新技術として、粉末積層造形法が注目されている。粉末積層造形法も通常金属粉末を溶解するプロセスを含むので、ODS 合金へ適用する際は、酸化物をいかに結晶粒内に均一分散するかが課題となる。この課題を解決する方法として、金属粉末と酸化物粉末をあらかじめメカニカルアロイング法で合金化した粉末を積層造形し急冷する手法^{1,2)}や、レーザー照射溶融部に微細酸化物粒子をノズルで直接照射する手法³⁾などが提案されている。しかしながら、ナノサイズの微細な酸化物粒子を粒内に均一分散することはできていない。

近年著者は、固体の酸素源を用いた新たな ODS 合金

作製法を提案した⁴⁾。Fe-Al 合金粉末と Fe₂O₃ 粉末の混合粉末を焼結したのち時効熱処理を行うと、粒子径 15 nm 程度の FeAl₂O₄ 粒子や γ -Al₂O₃ 粒子が高密度に析出する。この手法は、ナノサイズの酸化物粒子を分散させるのにミリング処理を必要としないことに特徴がある。すなわち、初期に投入する Fe₂O₃ は、転位運動を阻害する酸化物ではなく、粒内に微細な Al 酸化物を形成させるために必要な酸素を供給する「固体酸素源」である。この手法に基づけば、酸素源の初期分散が不均一であっても、熱処理を介して微細酸化物粒子を均一に析出させることが可能となるので、積層造形に応用できる可能性がある。そこで本研究は、ナノ酸化物析出に有効に機能する固体酸素源の条件を見出すとともに、固体酸素源を用いた酸化物分散法がレーザー積層造形法へ適用できるか調査することを目的とした。

2. 実験方法

高純度原料 (Fe: 99.99%, Al: 99.99%) を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、Fe-Al 二元系母合金を得た。この母合金を ZrO₂ りんぼ内で再溶解し、るんぼ下部の孔から滴下する溶湯に高圧 Ar を噴射するガスアトマイズ法により合金粉末を作製した。合金粉末の組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) によって分析し、Fe-0.62Al (at.%) と決定された。目開き 75 μ m のふるいを用いて粗大な粉末粒子を除去した。粗大な粉末粒子を除去した合金粉末の平均粒子径は 25 μ m であり、粒子は多結晶組織を有している。詳細は参考文献^{4,5)}を参照されたい。

Fe₂O₃、NiO、SiO₂ を固体酸素源に選択し、Fe-0.62Al 粉末と混合した。固体酸素源の純度と平均粒径は、Fe₂O₃: 99.9%, 0.3 μ m、NiO: 99.97%, 1 μ m、SiO₂: 99.9%, 1 μ m である。固体酸素源の添加量は、添加後の合金の O

濃度が 1.5 at.%となる量に設定した。メノウ球を、母合金粉末と固体酸素源粉末とともに容器に投入し、ローラーミルを用いて 200 rpm の回転数で 10 h 混合した。混合粉末を直径 10 mm のステンレス製モールド中に充填し、油圧式ハンドプレスで 320 MPa の応力を印加し圧粉した。この圧粉体を 800°C で最大 4 h、真空雰囲気下 ($<10^{-2}$ Pa) で熱処理し、室温まで焼入れた。圧粉体を熱処理する実験は、酸化物の析出状況を確認するためのものである。

さらに、前述の混合粉末を Ar 雰囲気下でレーザー積層造形し、積層造形体を作製した。レーザーの走査速度を毎秒 10 mm、走査ピッチを 100 μm 、出力を 20 W とし積層造形を行った。混合粉末 1 層あたり 25 μm の厚さで供給した。

組織観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた。TEM 試料は、収束イオンビーム (FIB) 装置を用いて作製した。合金の硬度は、ナノインデンテーション試験機を用いて測定した。Berkovich 型の圧子を用い、押込み速度 200 $\mu\text{N/s}$ 、最大押込み荷重 5 mN とした荷重制御モードで測定し、10 秒保持の後除荷した。圧痕間隔は 5 μm 以上確保し、5 点以上測定し得られた平

均値を代表値とした。

3. 実験結果

3.1 固体酸素源種の影響

Fe_2O_3 、 NiO 、 SiO_2 粉末と Fe-0.62Al 粉末の混合粉末の SEM 像を図 1 に示す。合金粉末表面には、ガスアトマイズ時に生じる典型的な微粉末であるサテライトも見られたが、合金粉末は球状の形状を呈している。図 1 (d)-(f) は、図 1 (a)-(c) を拡大したものである。いずれの合金粉末表面においても、固体酸素源として添加した酸化物粒子が均一に分散されている。

混合粉末から圧粉体を作製し、800°C で 4 h 熱処理した。合金粉末断面の SEM-BSE 像を図 2 に示す。図 2 (a)-(c) の白枠領域を拡大した組織を図 2 (d)-(f) に示す。粉末粒子の内部において、結晶粒の方位差に起因するチャネリングコントラストが観察される。すなわち、粉末の粒子は多結晶体であり、その平均粒径は 10 μm 程度である。 Fe_2O_3 添加材 (図 2(a), (d)) ならびに NiO 添加材 (図 2(b), (e)) においては、合金粉末表面から点線までの約 10 μm の領域において微細な酸化物の析出が観察される。これは、熱処理中に Fe_2O_3 や NiO から放出された O が内方拡散し、粒内に Al 酸化物が形成した

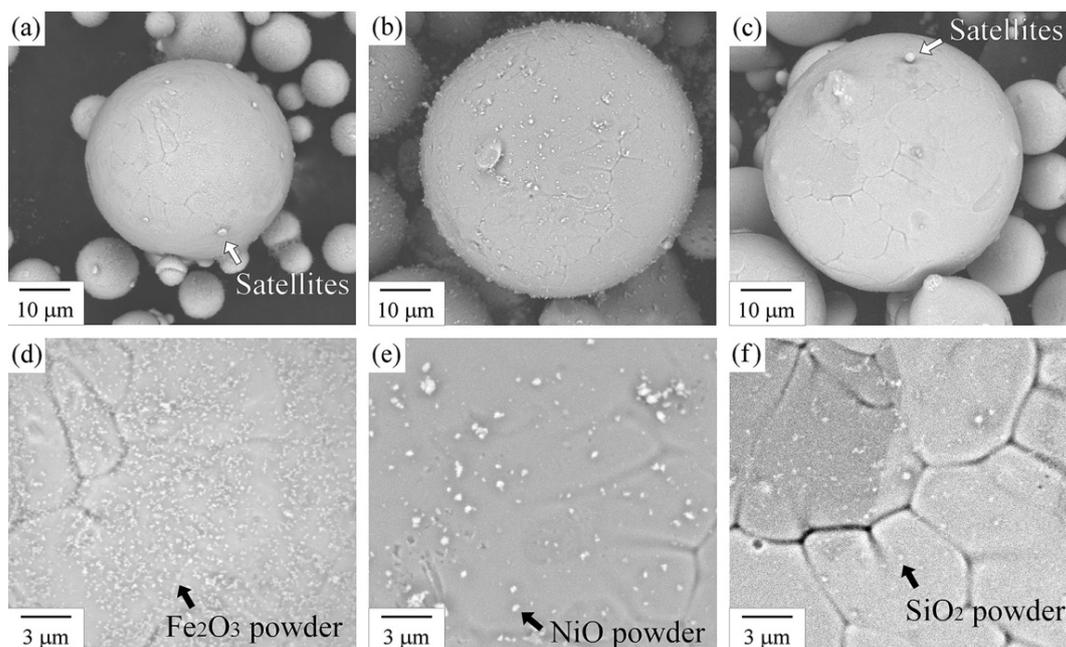


図 1 固体酸素源を添加した Fe-0.62 at.%Al 合金粉末の SEM 像。(a) (d) Fe_2O_3 , (b) (e) NiO , (c) (f) SiO_2 。(d)~(f)

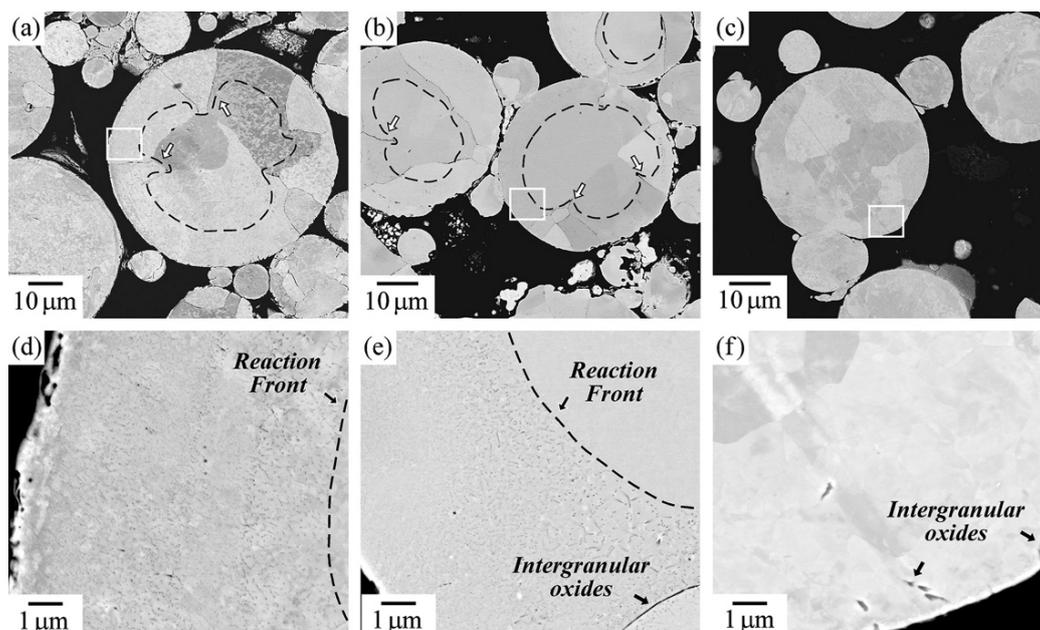


図2 固体酸素源を添加した Fe-0.62at.%Al 合金粉末 (図1) の圧粉体を 800°C で 4 h の熱処理した試料の SEM 組織。(a) (d) Fe₂O₃、(b) (e) NiO、(c) (f) SiO₂。(d)~(f)は(a)~(c)の拡大像。

ことを示唆する。他方、SiO₂ 添加材 (図 2(c)-(f)) においては、酸化物の析出は観察されない。

合金粉末内で酸化物が析出した領域について、粉末表面からの距離を測定し、熱処理時間に対して整理した結果を図 3 に示す。Fe₂O₃ 添加材ならびに NiO 添加材における析出距離 ξ は、熱処理に伴い増大する。Fe₂O₃ 添加

材における酸化物の析出反応は、NiO 添加材よりも若干早く進行するが、誤差を考慮するとその差は小さいと判断される。他方、SiO₂ 添加材では酸化物の析出反応は進行しない。すなわち、Fe₂O₃ と NiO はナノ酸化物の形成を誘起する固体酸素源として機能するものの、SiO₂ は固体酸素源として機能しないことが分かった。

Fe₂O₃ 添加材を 800°C で 0.5 h ならびに 4 h 熱処理した試料における表面からの硬度分布を図 4 (a) に示す。熱処理により表面近傍で硬度が明瞭に増加しており、0.5 h 熱処理材および 4 h 熱処理材で発達した硬化層はそれぞれ約 5 μ m、8 μ m と見積もられる。これは組織観察により確認された析出距離 ξ と一致する。0.5 h 熱処理後について、表面から (b) 0.5 μ m、(c) 3.0 μ m、(d) 5.5 μ m の距離にある領域を FIB でマイクロサンプリングし、TEM 観察した結果を図 4 (b)-(d) に示す。表面から内部に行くほど、Al 酸化物の数密度は減少するが、析出した酸化物の粒子径はほぼ一定である。同様の結果が NiO 添加材についても観察される。すなわち、本手法による析出する酸化物粒子のサイズは、固体酸素源からの距離には大きく依存しないと判断される。同様の現象が、内部酸化⁶⁻⁸⁾ や内部窒化^{9,10)} でも報告されている。

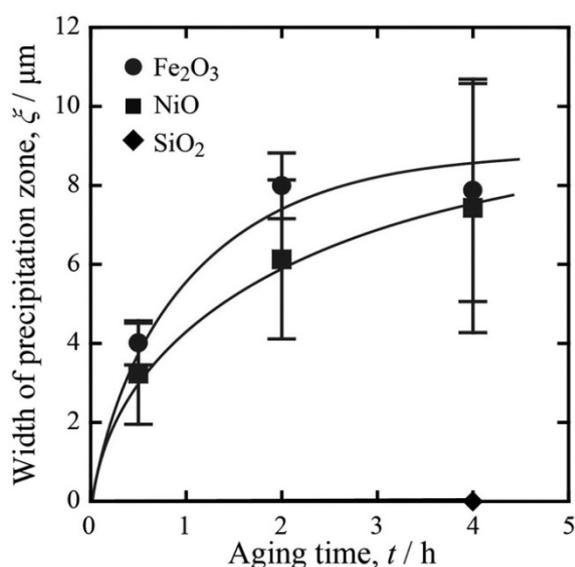


図3 酸化物の析出が観察される粉末表面からの距離と時間の関係。

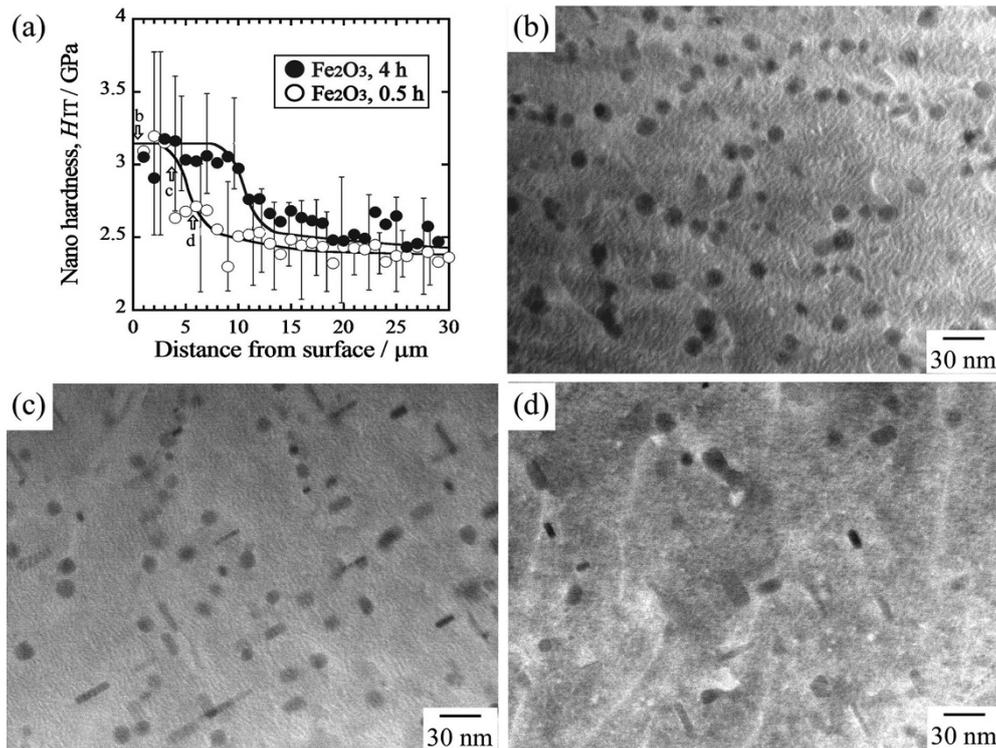


図4 (a) Fe₂O₃添加材を800°Cで0.5 hならびに4 h熱処理した試料における表面近傍の硬度分布、ならびに表面から(b) 0.5 μm、(c) 3.0 μm、(d) 5.5 μmの距離にある領域のTEM組織。

3・2 レーザー積層造形への応用

従来、ボールミルやアトライターなどを用いた ODS 合金の作製は、粉末の混合・粉砕の過程で酸化物粒子を均一分散させることに主眼が置かれてきた。それに対して、本研究で着目する固体酸素源を用いた酸化物分散法は、焼結後の熱処理中に固相反応を介して酸化物を均一分散させることに特徴がある。この手法は、酸素源となる酸化物の初期分散がある程度不均一であっても、熱処理により微細な酸化物を粒内に分散できるので、レーザー積層造形へ適用できる可能性がある。前項にて、Fe₂O₃と NiO が固体酸素源として機能することが示されたので、ここでは Fe₂O₃を対象を絞り、本手法の積層造形法への適応性を検討した。

前項で用いた、約 0.3 μm の Fe₂O₃ 粉末が Fe-Al 合金粉末の表面に多数担持されている混合粉末 (図 1 (a) (d)) を Ar 雰囲気下でレーザー積層造形した。積層造形体表面ならびに内部の SEM 像を図 5 に示す。表面の凹凸形状から (図 5 (a))、レーザー照射により積層造形用混合粉末が溶融・凝固したことが確認できる。積層造形体の

内部組織を観察すると、酸素源となる Fe₂O₃ 粒子が粒内に分散されていることが確認できる (図 5(b))。Fe₂O₃ 粒子の分布が不均一な領域も観察されるが、数 μm の領域で比較すれば、場所による酸化物のバラツキは小さい。

レーザー積層造形により作製した試料を、真空中で 800°C/4 h の熱処理を施したのち、TEM 観察した結果を図 6 に示す。直径が 5~50 nm の微細な粒子が結晶粒内部に高密度かつ均一に分散していることが確認できる。電子線回折像を解析した結果、微細な分散粒子は FeAl₂O₄ であることが明らかとなった。すなわち、熱処理中、あるいはレーザー積層造形中に Fe₂O₃ が分解されて酸素が内方拡散し、母相の Al と固相状態で反応して FeAl₂O₄ 粒子として新たに析出したと判断される。

純鉄、Fe-0.62Al 合金、および熱処理後の積層造形体についてビッカース硬度を測定した結果を図 7 にまとめる。純鉄および Fe-0.62Al 合金のビッカース硬度は、それぞれ 60 Hv、75 Hv 程度であるのに対し、熱処理後の積層造形体のビッカース硬度は 121 Hv と純鉄と比較して約 2 倍に増加している。この硬度上昇は微細な

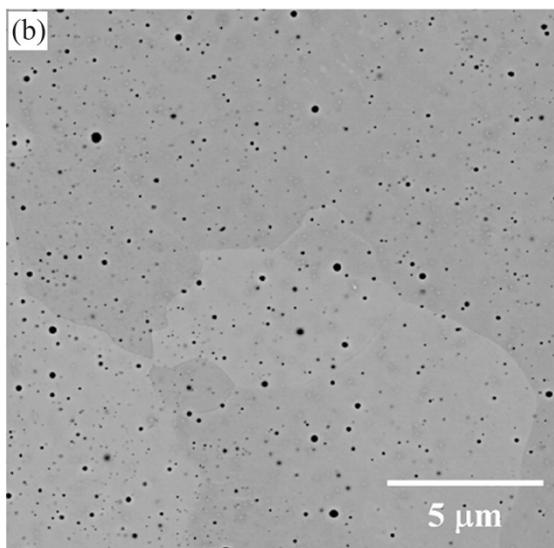
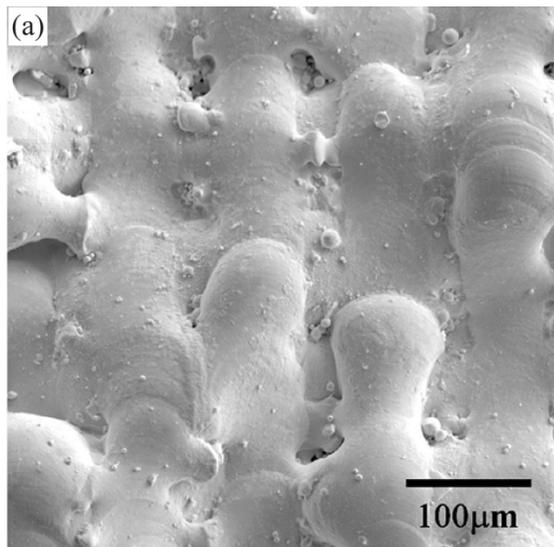


図 5 Fe₂O₃ 添加混合粉末をレーザー積層造形した試料の(a) 表面、ならびに(b) 内部の SEM 組織。

FeAl₂O₄ 粒子の分散に起因する。すなわち、固体酸素源を用いた ODS 合金作製法がレーザー積層造形法にも応用できることを示唆するものであり、今後の発展が期待できる。

4 まとめ

Fe-0.62Al (at.%) 合金粉末に Fe₂O₃、NiO、SiO₂ を添加した混合粉末の圧粉体を 800°C で熱処理し、粒内における Al 酸化物の析出挙動を観察した。Fe₂O₃ あるいは NiO を添加した圧粉体では Fe 母相中に微細な Al 酸化物

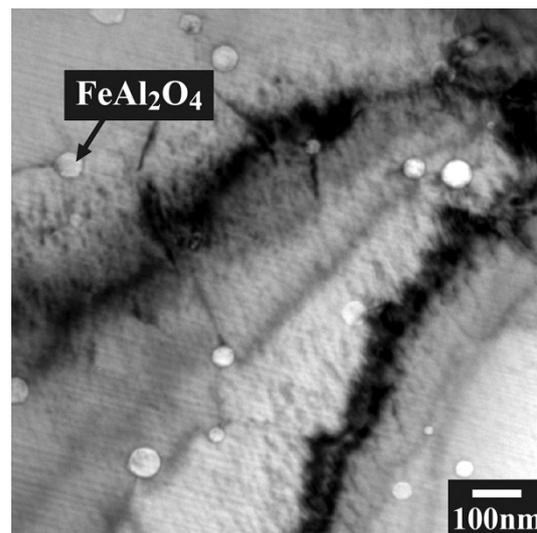


図 6 レーザー積層造形後 800°C/4 h の熱処理を行った試料の TEM 組織。

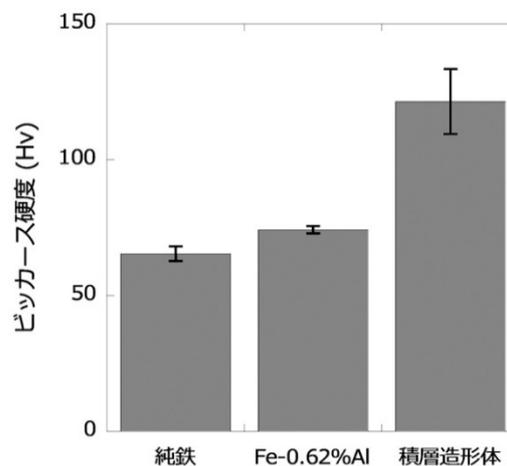


図 7 純鉄、Fe-0.62Al 合金、および 800°C で 4 h 熱処理した積層造形体の硬度。

が析出することが確認されたが、SiO₂ を添加した圧粉体では確認されなかった。すなわち、Fe₂O₃ と NiO は固体酸素源として機能するものの、SiO₂ は機能しないことが分かった。また、Fe-Al 合金粉末に固体酸素源として Fe₂O₃ を添加した混合粉末を用いてレーザー積層造形し、得られた積層造形体を熱処理した結果、Fe 母相内にナノサイズの酸化物が均一に析出するとともに、著しい硬度の増加が見られた。すなわち、固体酸素源を用いた酸化物分散強化型合金の作製法は、レーザー積層造形法に適用できることを実証することができた。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) J. C. Walker, K. M. Berggreen, A. R. Jones, and C. J. Sutcliffe: *Advanced Engineering Materials*, 11 (2009), 541.
- 2) R. M. Hunt, K. J. Kramer, and B. El-Dasher: *Journal of Nuclear Materials*, 464 (2015), 80.
- 3) 特開 2013-234382.
- 4) K. Sato, N. Sekido, and K. Yoshimi: *Materials Science and Engineering: A*, 754 (2019), 68.
- 5) 佐藤雄大, 関戸信彰, 吉見享祐, 粉体および粉末冶金, 66 (2019), 478.
- 6) N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit: *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, 2 ed., Cambridge University Press (2006).
- 7) K. Song, J. Xing, Q. Dong, P. Liu, B. Tian, and X. Cao: *Materials & Design*, 26 (2005), 337.
- 8) J. Megusar and G. H. Meier: *Metallurgical Transactions A*, 7 (1976), 1133.
- 9) H. P. Van Landeghem, M. Gouné, and A. Redjaïmia: *Journal of Crystal Growth*, 341 (2012), 53.
- 10) G. Miyamoto, Y. Tomio, H. Aota, K. Oh-ishi, K. Hono, and T. Furuhashi: *Materials Science and Technology*, 27 (2011), 742.