



粉末冶金法により作製した FeAl 基 ODS 焼結体の SR-XRD 解析

橋井光弥¹, 杉本貴紀², 清水彰子², 磯西和夫³

1 豊臣熱処理工業(株), 2 あいち産業科学技術総合センター, 3 滋賀大学

キーワード：FeAl, メカニカルアロイング, ODS, Fe₃AlC_{0.5}, Al₂O₃

1. 測定実施日

2021年9月1日 BL8S1 (1シフト)
2021年11月30日 BL1N2 (2シフト)
2022年2月2日 BL5S2 (1シフト)
2022年2月15日 BL1N2 (2シフト)

2. 概要

FeAl 金属間化合物材料を酸化物分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened: ODS) 材とすることで高温強度の向上を試みた。その際、水アトマイズ Fe 粉末を未還元のまま原料とすることで O 供給源とし、メカニカルアロイング (Mechanical Alloying: MA) - 真空ホットプレス (Vacuum Hot Pressing: VHP) プロセスにより焼結体とすることで、超微細組織の FeAl-ODS 材を得た。シンクロトロン光 XRD (X-Ray Diffraction) 測定により、焼結体に Al₂O₃ 相が検出された。得られた焼結体は、従来材よりも高い強度を示した。

3. 背景と研究目的

FeAl 金属間化合物材料は優れた耐酸化・耐硫化・耐食性を有している。また、原料の Fe および Al は毒性元素ではなく資源的に豊富である。加えて、Ni 基超合金やステンレス鋼に比べて軽量であり、それらの代替材料として期待できる。しかしながら、FeAl 材料は約 900K 以上の温度域での強度が乏しく、そのことが実用化を阻む主な要因となっている。そこで、本研究では、FeAl 材料を ODS 化することで高温強度向上を目指す。MA と VHP 焼結によって、FeAl 母相と Al₂O₃ 分散強化相の in-situ 合成を狙い、超微細組織化と強化相均質分散を期待している。具体的には、「未還元の水アトマイズ Fe 粉末 (表面酸化層残留まま)」と「Ar ガスアトマイズ Al 粉末」を原料とすることで、MA-VHP プロセス中に「(Fe + Fe oxide) + Al → FeAl + Al₂O₃」の反応が生じることを利用する。

4. 実験内容

受入材として未還元の水アトマイズまま Fe 粉末 (未還元 Fe 粉末) および Ar ガスアトマイズ Al 粉末を用いた。未還元 Fe 粉末は表面に過剰な酸化被膜を残している。O 含有量の分析値は、Fe 粉末で 2.16mol%，Al 粉末で 1.44mol%であった。O の全量が Al₂O₃ 相になり、Fe 原子と残りの Al 原子が FeAl 母相になると仮定して計算すると、焼結体の Al₂O₃ 相は 2.6vol% と算出される。

上記した Fe 粉末および Al 粉末を Fe-40mol%Al 組成に配合し、原料粉末 100g に対して 0.25g のステアリン酸 CH₃(CH₂)COOH を補助剤として添加して、容器内を Ar 雰囲気とした転動式ボールミルで 1800ks ミリング処理した。そして、ミリングにより得られた MA 粉末を 1273K-150MPa-3.6ks の条件で VHP 固化成形した。

得られた MA 粉末および焼結体は、あいちシンクロトロン光による XRD 測定と XAFS 測定に供した。粉末試料の XRD は、外形 0.3mm (厚さ 0.01mm) のリンデマンガラス製キャピラリーに粉末試料を封入し、BL5S2 においてエネルギー 15.987keV ($\lambda=0.7755 \text{ \AA}$) の条件で測定した。焼結体の XRD は、切断・

樹脂埋めした焼結体断面を鏡面研磨し、BL8S1においてエネルギー14.367keV ($\lambda=0.8630 \text{ \AA}$) の条件で測定した。なお、XRD測定は、Cu-K α 線/40kV-100mAによる通常のXRD装置でも行った。

XAFSは、粉末および焼結体いずれの試料についてもBL1N2にて全電子収量法測定を行った。C吸収端測定をする粉末試料は0.3mm厚インジウム板に網目状に多数の傷をつけることで凹凸を設けた表面に粉末試料を付着させたものを、C吸収端測定をしない粉末試料はグラファイト粉末と混合して圧粉成形した圧粉体を、XAFS測定に供した。焼結体試料は断面を鏡面研磨してXAFS測定に供した。

加えて、焼結体について、室温から1273Kまでの圧縮試験をAr雰囲気中で行い、各温度における0.2%耐力を求めた。VHPしたままの焼結体を無加工で圧縮試験片とした。すなわち、直径5mm×高さ約6mmの円柱状である。

5. 結果および考察

Fig. 1に、本実験で得られた焼結体のXRDスペクトルを示す。本研究内で複数のX線波長を用いたため、横軸を結晶面間隔 d (\AA)とした。Fig. 1(a)は縦軸におけるスペクトル全体像を示し、本研究焼結体がFeAl母相と微量な $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ 相で構成されていることがわかる。 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ 相は、MA処理の補助剤として添加したステアリン酸に起因する。Fig. 1(b)は、Fig. 1(a)の縦軸を300倍に拡大した結果であり、 Al_2O_3 相が検出されている。MA粉末のXRDスペクトルでは $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ 相・ Al_2O_3 相いずれも確認できなかった(BL5S2, 図を省略)。すなわち、焼結工程において $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ 相および Al_2O_3 相が析出したと考えられる。なお、シンクロトロン光を用いない通常のXRD測定では、MA粉末のみならず、焼結体からも Al_2O_3 相は検出されなかった。

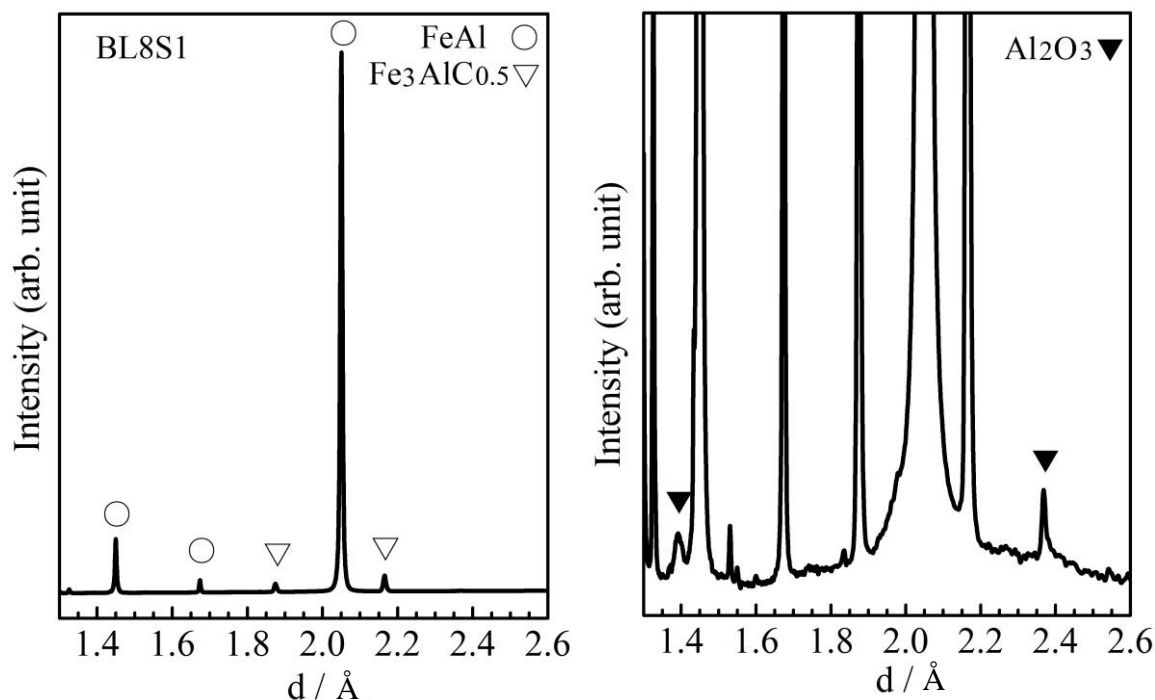


Fig. 1 焼結体のX線回折スペクトル
(a)スペクトル全体像, (b)Y軸拡大

XAFS測定においても有用な結果を得られたが、適切な考察をするためにはさらなる実験が必要と判断したため、本報告においては掲載を省略する。

本研究で得た焼結体(以後、本研究材)の強度試験結果を文献値^{[1],[2]}と比較した。Table 1に、強度試験に供した各サンプルの仕様を示す。

Fig. 2に、各温度で圧縮試験をして求めた0.2%耐力と試験温度の関係を示す。(a)は全温度域、(b)は高

温度域の結果である。全ての温度域において本研究材が高強度を示した。

Table 1 強度試験に供した各サンプル

	製造プロセス	FeAl母相の平均結晶粒径	成分 (省略はmol%)
本研究材	MA-VHP	27 nm	Fe-40Al-2.6vol%Al ₂ O ₃
Y ₂ O ₃ 分散材 ^[1]	MA-押し出し	50-200 nm	Fe-39.7Al-0.05Zr-50ppmB+1mass%Y ₂ O ₃
溶製材 ^[2]	溶製	< 300 μm	Fe-40Al

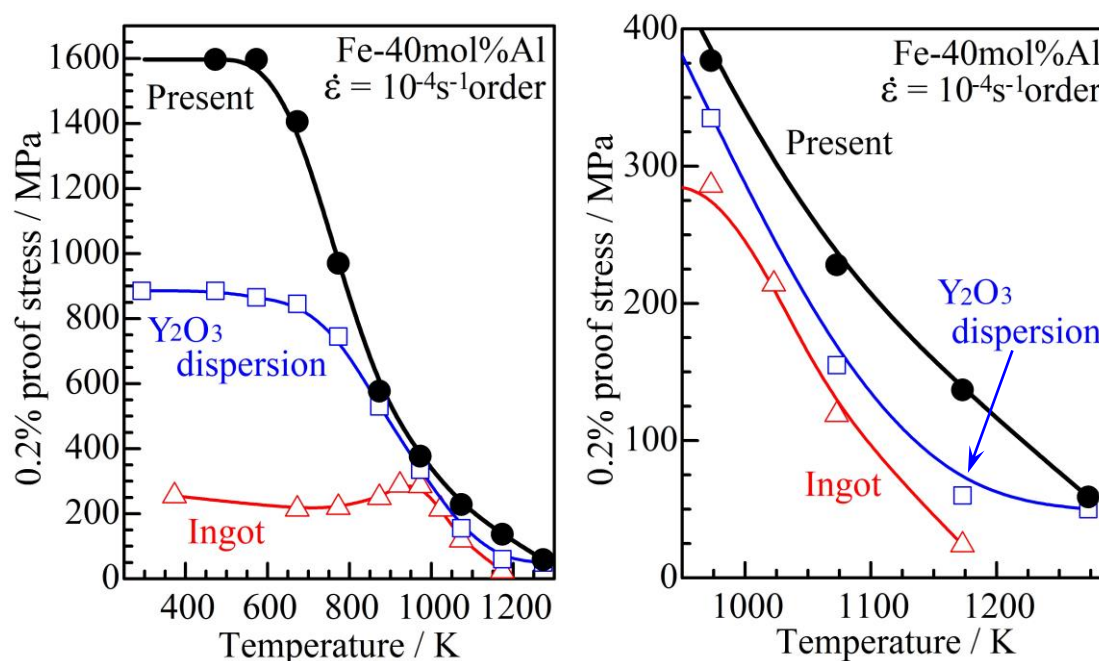


Fig. 2 各温度における焼結体の耐力
(a)全温度域, (b)高温度域

Fig. 3 は、本研究材の耐力 $\sigma_{0.2A}$ を、Y₂O₃分散材^[1]の耐力 $\sigma_{0.2Y}$ で除した値、および、溶製材^[2]の耐力 $\sigma_{0.2I}$ で除した値を、各圧縮試験温度ごとにプロットした図である。

本研究材および Y₂O₃分散材^[1]は、MA 粉末の焼結体であるため、超微細組織となっている。XRD スペクトルのピーク幅から算出した本研究材の FeAl 母相の平均結晶粒径は 27nm であった。一方、Y₂O₃分散材^[1]の FeAl 母相の結晶粒径は、TEM 観察により 50-200nm と報告されている。溶製材^[2]に対して、低温度域で本研究材が約 7 倍、Y₂O₃分散材^[1]が約 4 倍の強度を示したのは、両 MA 焼結体とも結晶粒微細強化機構（ホールペッチ則）が主原因と考えられる。MA 焼結体同士の比較においては、Y₂O₃分散材^[1]に比べて本研究材の組織がさらに微細であるため、低温度域では本研究材が 2 倍近くの強度を示している。

800K-950K の温度域において、溶製材^[2]に逆温度依存性が現れるのに対して、MA 焼結体にそれが現れないのも、超微細組織であるためと考えられる。この中間温度域では、溶製材^[2]と MA 焼結体の強度差が縮まり、逆温度依存性のピークとなる 950K 付近においては、3 者の強度が拮抗した。さらなる高温度域では 3 者の強度差が開き、1173K においては本研究材が溶製材^[2]の約 6 倍となった。本研究材が Y₂O₃分散材^[1]の 2.5 倍の強度を示した要因の一つとして、分散強化粒子の体積率の違いが考えられる。本研

究材の Al_2O_3 体積率の計算値が 2.6vol% であることに對して、 Y_2O_3 分散材¹⁾の TEM 觀察結果による酸化物粒子の体積率は約 1.0vol% である。さらに、もう一つの要因として、酸化物粒子の微細さと均一分散度合いの違いが考えられる。 Y_2O_3 分散材¹⁾の原料粉末混合体が Y_2O_3 粒子添加であることに對して、本研究材では Al_2O_3 粒子添加ではなく Fe 粉末の表面酸化被膜を O 供給源としている。 Y_2O_3 分散材¹⁾において分散粒子が $\text{Y} \cdot \text{Al} \cdot \text{Fe}$ の複合酸化物として TEM 觀察されていることから、本研究材および Y_2O_3 分散材¹⁾ともに分散強化粒子は焼結工程での in-situ 合成と考えられる。しかしながら、MA 材同士といえども、Fe 原料側から供給された O が Al 酸化物として析出する本研究材の方が、析出粒子の微細均一化に有利なプロセスであると考えられる。

6. 今後の課題

本研究で得た FeAl 焼結体中の Al_2O_3 相が、通常の XRD 測定では検出されず、シンクロトロン光 XRD 測定により検出されたことにより、ODS 材となっていることを確認できた。加えて、XAFS 測定により、MA 粉末および焼結体の微細構造を反映した各元素の吸収端スペクトルを得たが、それらを考察するまでには至らなかった。追加の XAFS 測定や電子顕微鏡を利用した結晶解析など、さらなる実験結果と併せて検討することで、本事業で得た XAFS 測定結果の考察が進められると考えている。

7. 参考文献

1. D.G. Morris and S. Gunther: "Strength and ductility of Fe-40Al alloy prepared by mechanical alloying", Mater. Sci. Eng. A **208** (1996), pp. 7-19.
2. I. Baker, H. Xiao, O. Klein, C. Nelson, J. D. Whittenberger: "The effect of temperature and Fe: Al ratio on the flow and fracture of FeAl", Acta Metall. Mater., Vol. **43**(1995), pp. 1723-1730.

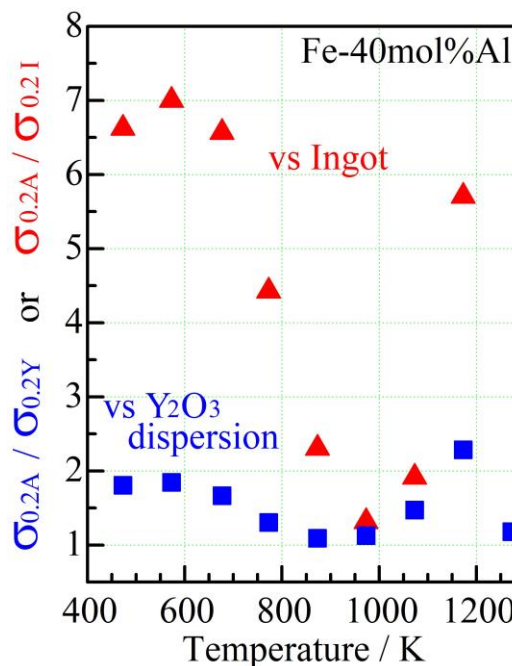


Fig. 3 各温度における本研究 Al_2O_3 分散強化 FeAl 材と各比較材の耐力の比較結果