Ti-B 系混合粉末のボールミリングにおける 化合物形成過程と相形成

朴 容 浩^{*†} 橋 本 等^{*} 中 村 守^{*}
阿 部 利 彦^{*} 渡 辺 龍 三^{**}

^{*}東北工業技術試験所

^{**}東北大学工学部材料加工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 8 (1993), pp. 952-956

Phase Evolution and Formation Process of Compound during Ball Milling of a Mixture of Ti and B Powders

Yong-Ho Park^{*}, Hitoshi Hashimoto^{*}, Mamoru Nakamura^{*},
Toshihiko Abe^{*} and Ryuzo Watanabe^{**}

^{*}Government Industrial Research Institute, Tohoku, Sendai

^{**}Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

A powder premix of Ti and B (Ti : B = 1 : 2) was vibratory ball milled with steel balls of six sizes ranging from $\phi 4.76$ to $\phi 25.4$ mm, at powder/ball weight ratios ranging from 1/50 to 1/200, to investigate the effects of milling ball size and powder/ball weight ratio on the formation of Ti-B compound during milling. The formation process was studied by X-ray diffraction analysis and SEM observation of the milled powders. During milling, the temperature of the milling container was measured by a thermocouple attached to the side-surface of the container. The phase of the milled powders in general changed from the mixture of the elementary Ti and B to an amorphous phase and then to a crystalline compound phase. This sequence of the phase change is similar to that in the phase change process of combustion synthesis proposed by Merzhanov. An exothermic temperature spike was observed during milling when milled with steel balls of the size of $\phi 19.1$ mm or more. During this temperature increase, the amorphous phase rapidly changed into the crystalline compound phase and fine particles in a size range from several tens to several hundreds of nanometers were formed. On the other hand, no temperature spike was observed when milled with balls of the size of $\phi 17.5$ mm or less. The phase change from amorphous to crystalline and the formation of the fine particles occurred gradually. Both the ball size and the powder/ball weight ratio affected the exothermic behavior, the milling time required to start the temperature spike and the magnitude of the temperature increase.

(Received February 15, 1993)

Keywords: mechanical alloying, TiB_2 , combustion synthesis reaction

I. 序 論

最近、メカニカルアロイングと燃焼合成との関連を主題とするいくつかの報告がなされている。Atzmon⁽¹⁾は高エネルギーボールミルによる Al-Ni 系混合粉末のミリングにおいて燃焼合成反応(Combustion synthesis reaction)⁽²⁾⁽³⁾により金属間化合物が形成されたことを示唆する実験結果を報告している。Maric ら⁽⁴⁾はアルゴン中でミリングした Al-Ni 系混合粉末の圧縮成形体を加熱して燃焼合成させる実験を行い、ミリング時間の増加に伴って着火温度が低下し、ミリング 200 h で 318 K (45°C) まで低下したと報告している。また、李ら⁽⁵⁾は Mo-Si 系混合粉末の振動ボールミリングにおいてミリング中のミ

ル容器温度の測定を行い、明確な発熱ピークを観察し、発熱直後に Mo-Si 系化合物が形成されたことを確認している。また、その際小さなサイズのボールを用いた場合には発熱ピークは観察されず、化合物の形成も徐々に起こることを報告し、ボールサイズに依存する衝撃エネルギーが化合物形成メカニズムに影響を及ぼすことを指摘している。

本研究では、燃焼合成反応の生成熱が大きく、比較的明確な発熱ピークを示すことが期待される Ti-B 系⁽⁶⁾を選び、メカニカルアロイングと燃焼合成反応との関連を調査した。特に、ボールサイズと粉末/ボール重量比を変えることにより、急激な燃焼合成反応の発生に関係するとみられるミリング時のボールの衝撃エネルギーの影響をみた。

† 科学技術特別研究員

II. 試料および実験方法

供試材として Ti 粉末(純度99.9%, 粒径: 50 μm 以下)と B 粉末(純度99%, 粒径: 250 μm 以下)を用いた。これらの粉末をモル組成比 Ti:B=1:2 の割合になるように配合し、アルゴンをつ入した、振動周波数: 25 Hz, 振幅: 2.5~3.0 mm の振動ボールミルを用いてミリングした。また、比較のためミル容器回転角速度: 16.9 rad/s の転動ボールミルによるミリング実験も行った。ミル容器は振動ミルおよび転動ミルともに共通であり、内径 70 mm, 内側軸方向長さ 135 mm のステンレス (SUS304) 製円筒容器である。ミリングボールは、ボールベアリング用の鋼球(材質 SUJ-2)であり、ボールサイズ(直径)は 4.76~25.4 mm の範囲の 6 種類を用いた。ボール充填量は振動ミルおよび転動ミルのそれぞれについてミル容器内容量に対する最大充填量の 60% および 50% を充填した。混合粉末充填量はボール総質量の 1/50, 1/100, 1/125, 1/150 および 1/200 とした。これらの実験条件をまとめて Table 1 に掲げた。また、振動ミルではミル容器外壁面にアルメル-クロメル熱電対を密着固定し、ミリング中における容器温度を測定した。

所定の時間ミリングした粉末をミル容器内壁とボール表面に付着して回収できないものを除いて全量回収し、X 線回折と SEM 観察を行った。また、ミリング粉末を樹脂に埋め込み、断面を研磨し、粒子断面組織の観察に供した。なお、容器とボ

ールはミリング実験終了毎にクリーニングを行い、付着粉末を除去した。

III. 実験結果と考察

Fig. 1 に、ボールサイズ(直径)4.76~25.4 mm の範囲のボールを用いて Ti/B 混合粉末を振動ボールミリングした場合のミル容器の温度変化をまとめて示す。どのサイズのボールを用いた場合もミリング初期(0~2 h)に温度が上昇した後、温度の変化はほとんどなくなる。しかし、19.1 mm 以上のボールを用いた場合はミリング 100 h 前後において鋭い温度スパイクが観察され、Mo-Si 系と同様に明確な発熱現象が生じたことがわかる。一方、17.5 mm 以下のボールを用いた場合は最大 220 h までミリングを行っても急激な温度上昇は観察されない。すなわち、本実験条件範囲では発熱現象が生じるボールサイズの下限が存在することがわかる。

Fig. 2 および Fig. 3 に、急激な発熱前後の粉末粒子とその断面の SEM 像および X 線回折パターンをそれぞれ示す。Fig. 2(a) および (c) はそれぞれ直径 25.4 mm のボールで発熱の直前(93 h)までミリングした粉末粒子とその断面の SEM 像、Fig. 2(b) および (d) はそれぞれ発熱終了直後(96 h)の粉末粒子と断面の SEM 像、Fig. 3 はそれぞれの粉末の X 線回折パタ

Table 1 Milling condition.

Type of ball mill	Ball size (mm)	Ball charge (%)	Powder/Ball mass ratio
Tumbling ball mill	20.6	50	1/100
Vibratory ball mill	4.76	60	1/100
	12.7	"	1/100
	17.5	"	1/200, 1/100
	19.1	"	1/200, 1/150, 1/125, 1/100, 1/50
	20.6	"	1/100
	25.4	"	1/200, 1/150, 1/100, 1/50

Fig. 1 A temperature trace of container surface during vibratory ball milling of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder.

Fig. 2 Scanning electron micrographs of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder milled with 25.4 mm balls; (a), (c) before exothermic heat liberation and (b), (d) immediately after the liberation. (c) and (d) show cross sections of milled powder particles.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder milled with 25.4 mm balls; (a) before exothermic heat liberation and (b) immediately after exothermic heat liberation.

ーンをまとめて示したものである。SEM 像と X 線回折パターンから、発熱直前の粉末は粒子表面が比較的滑らかで、内部は均一な多孔質組織を呈し、回折パターンがアモルファスライクなハローであるのに対して、発熱終了後の粉末はハローパターンが消失し、代わりに TiB_2 結晶の鋭い回折ピークが表れ、しかも SEM 観察から数10～数 100 nm の超微細な粒子(TiB_2 と考えられる)が形成されていることがわかる。このように、発熱の前後では粉末粒子の形態と相が大きく変化している。また、Fig. 3 に示した(原料粉末混合相→)アモルファス相→化合物結晶相という相変化は、着火によって一連の相変化が瞬時に起こる燃焼合成反応とは時間のスケールが異なるものの Merzhanov⁽⁷⁾によって提案された燃焼合成反応による化合物形成過程(原料種→アモルファス状生成物もしくは融解相→結晶相)と類似していることは興味深い。

Fig. 4 に、発熱現象が観察されなかった上限のサイズの 17.5 mm のボールでミリングした粉末の X 線回折パターンのミリング時間による変化を示す。ミリング初期に原料の B の回折ピークは消滅し、Ti のピークはブロードになった後、アモルファスライクなハローパターンに変わる。ハローの上に TiB_2 の回折ピークが表れ始め、次第にその強度は増加する。一方、ハローは次第に消滅する。このパターンの変化から、この場合ミリング時間の増加とともに、原料粉末混合相→アモルファス相→化合物結晶相という相変化が徐々に起こることがわかる。このように、ミリングボールサイズによって化合物の形成過程が異なるという結果は、李ら⁽⁵⁾の Mo-Si 系の結果と同様であり、Ti-B 系においてもボールサイズによって化合物の形成メカニズムが異なることを示唆している。しかし、Mo-

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder milled with 17.5 mm balls.

Si 系ではアモルファス相を経由する相変化は見られず、原料系による違いも見られる。

Fig. 5 に、発熱現象が観察された場合について、発熱開始までのミリング時間および発熱による温度上昇のボールサイズによる変化を示す。ボールサイズが大きくなるに伴って発熱開始までのミリング時間が短くなり、発熱による温度上昇は大きくなる傾向がある。すなわち、ミリングボールのサイズは発熱の有無それ自体ばかりでなく、発熱挙動にも影響を及ぼしていることがわかる。

ところで、本実験ではボール充てん率をミル容器内容積全体にボールを充てんした場合(100%)を基準としてその60%としているが、ボールサイズによってボール充てん層内の空間率が異なるため、充てんされたボール総質量はボールサイズによって多少異なる。例えば、本ミル容器の場合 17.5 mm のボール

Fig. 5 Relations of milling time until start of exothermic heat liberation and temperature increase during the liberation to milling ball size. (powder/ball mass ratio: 1/100)

の60%充てん時の総質量が1388 gであるのに対して、19.1 mmのボールの場合にはそれは1341 gであり、約3.5%の差がある。粉末/ボール質量比を一定に保っていることから、粉末充てん量はボールサイズによって多少異なっている。ボールサイズの他にこうした粉末充てん量の違いが発熱開始までのミリング時間や発熱による温度上昇、さらには発熱の有無にまで影響を及ぼしている可能性も考えられる。そこで、発熱現象が観察される19.1~25.4 mmのボールを用いて、粉末/ボール質量比を1/50~1/200の範囲で変化させて(ただし、ボール質量一定)ミリングを行い、発熱開始までのミリング時間を調べた。

Fig. 6に、粉末/ボール重量比と発熱開始までのミリング時間の関係を示す。粉末/ボール質量比の減少に伴って発熱開始までのミリング時間が短くなっており、粉末/ボール質量比は発熱挙動に影響を及ぼすことがわかる。一方、発熱現象が観察されない上限のサイズである17.5 mmのボールを用いて、粉末/ボール質量比を1/100~1/200の範囲で変化させて(ボール質量一定)ミリングを行った場合は、粉末/ボール質量比を1/200としても発熱は観察されなかった。すなわち、粉末/ボール質量比は発熱挙動には影響を与えるものの発熱の有無には本実験の範囲では影響を与えない。ここで、ミリングによって単位質量の粉末に与えられた累積エネルギーがある一定値に達したときに前記の発熱現象を示す反応が開始すると仮定すると、Fig. 6において粉末/ボール質量比を1/100から1/200にした場合に発熱開始までのミリング時間もおよそ1/2になっていることから考えて、粉末/ボール質量比を1/100から1/200にすると、単位時間内に単位質量の粉末に与えられる衝撃エネルギーの総量は約2倍になることになる。一方、明確な発熱現象が観察されない17.5 mmと観察される19.1 mmのボール1個の質量差は1.3倍に過ぎないから、単位時間内にミル容器内で発生するボールの衝突回数が17.5 mmと19.1 mmのボールで同一と仮定(実際には、同一充てん率でもサイズの小さい17.5 mmのボールの方が充てん個数が多いため、衝突回数は多くなる)すると、17.5 mmのボールで粉末/ボール質量比を1/200とした場合の方が19.1 mmのボールで質量比を1/100とした場合よ

りも単位質量の粉末に与えられる衝撃エネルギーの総量は、 $2/1.3 \approx 1.5$ 倍大きいことになる。それにもかかわらず、17.5 mmのボールでは明確な発熱現象は観察されない。これは、明確な発熱現象の有無が粉末に与えられる衝撃エネルギーの総量に依存するのではなく、個々の衝突において粉末粒子に作用するボールの衝撃力または衝撃エネルギーの大きさそのものに左右されることを示唆している。

この点をさらに検討するため、振動ミルに比べて低エネルギーミルである転動ボールミルを用いてTi/B混合粉末のミリングを行い、化合物形成過程をX線回折とSEM観察により調べた。Fig. 7に、20.6 mmのボールで転動ボールミリングしたTi/B混合粉末のX線回折パターンとのミリング時間による変化を示した。振動ミルで発熱が観察されなかった17.5 mm以下のボールを用いた場合(Fig. 4)と同様に、原料粉末混合物相→アモルファス相→化合物結晶相の変化は徐々に生じている。

Fig. 8には、ミリング粉末粒子とその断面のSEM像を示した。ハローパターンを示す粉末(Fig. 8(a))は均一な多孔質組織であるのに対して、ハローの上に TiB_2 のピークが表れた粉末(Fig. 8(b))では数10~数100 nmの微粒子が形成され始め、ハローが消滅した粉末(Fig. 8(c))では大部分が微粒子になっている。これは、25.4 mmのボールを用いた場合も同様であった。このように、実験室規模の小さな転動ミルではボールの衝撃力が小さいため、ボールサイズを大きくしても化合物結晶相 TiB_2 の急激な形成は観察されない。以上から、個々の衝突において粉末粒子に作用するボールの衝撃力または衝撃エネルギーの大きさがメカニカルアロイニング過程における燃焼合成挙動を支配していると結論される。

IV. 結 論

種々のサイズのミリングボールおよび内径70 mm内側長さ135 mmの円筒形ミル容器を用いてTi-B系混合粉末(モル組成

Fig. 6 Relation of ball/powder mass ratio to milling time until start of exothermic heat liberation.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder milled with 20.6 mm ball by a tumbling ball mill.

Fig. 8 Scanning electron micrographs of $\text{Ti}_{33.3}\text{B}_{66.7}$ powder milled with 20.6 mm balls by a tumbling ball mill. (a) 250 h, (b) 300 h, (c) 400 h.

比 $\text{Ti}:\text{B}=1:2$ の振動および転動ボールミリングを行い、 TiB_2 化合物の形成過程を調べた結果、次の点が明らかになった。

(1) ミリング粉末の X 線回折パターンは原料粉末混合物相からアモルファス相、さらに化合物結晶相と変化し、変化の時間スケールは異なるものの、Merzhanov らによって提案された燃焼合成反応による化合物形成過程と類似している。

(2) 19.1 mm 以上のサイズのボールを用いた場合は、ミリング中に鋭い発熱ピークが観察され、発熱前後にアモルファス相から化合物結晶相への急激な相変化と数10～数100 nm の微粒子の形成が見られた。一方、17.5 mm 以下のサイズのボールを用いた場合は、急激な発熱は観察されず、相変化と超微粒子の形成は徐々に生じた。

(3) ボールサイズは急激な発熱の有無だけでなく、発熱開始までのミリング時間や発熱による温度上昇などの発熱挙動にも影響を及ぼす。

(4) 19.1 mm 以上のボールでは、粉末/ボール質量比にかかわらず発熱ピークが観察された。また、粉末/ボール質量比は

発熱挙動に影響する。また、17.5 mm 以下のボールでは、粉末/ボール質量比を小さくして単位質量の粉末に与えるエネルギーを大きくしても発熱ピークは観察されない。

(5) 比較のため小型の転動ボールミルを用いた実験では、ボールサイズにかかわらず、化合物形成への相変化は徐々に生じた。

文 献

- (1) M. Atzmon: *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 1990.
- (2) H. C. Ti and J. J. Moore: *J. Mater. Sci.*, **24**(1989), 3449.
- (3) R. W. Rice and W. R. Grace: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 6533.
- (4) R. J. Maric, 石原慶一, 新宮秀夫: 第111回日本金属学会講演概要集, (1992), 166.
- (5) 李 吉 根, 橋本 等, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1444.
- (6) Z. A. Munir and J. B. Holt: *J. Mater. Sci.*, **22**(1987), 710.
- (7) A. G. Merzhanov: *Proc. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*, VCH Publishers, (1990), 1.