メカニカルアロイングした Al-Ti 合金の 微少相からの X 線回折強度

金 恵 成^{*†} 鄭 夏 国^{**}
花 田 修 治^{**} 琴 同 和^{*}

^{*}韓国科学技術研究院金属研究部

^{**}東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 7 (1999), pp. 938-943

X-ray Diffraction Peak from Minor Phase in Mechanically Alloyed Al-Ti

Hye-Sung Kim^{*†}, Ha-Guk Jeong^{**},
Shuji Hanada^{**} and Dong-Wha Kum^{*}

^{*}Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Chungang-ri, Seoul, Korea

^{**}Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Refining of Ti powder particles and their dissolution into the Al matrix during mechanical alloying (MA) were investigated by using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) as functions of alloy composition, milling time and ball to powder ratio (BPR). It is found that Ti particles less than 20 nm are observed in a dark field image of mechanically alloyed Al-10 mass%Ti whose XRD pattern exhibits no Ti peak. The observed change of lattice constant of Al indicates that about 1 mass%Ti can be solved in Al after MA for a long time, independent of alloy composition, milling time and BPR, suggesting that most of Ti particles are retained in the Al matrix. It is concluded that the disappearance of XRD peaks in mechanically alloyed Al-10 mass%Ti is not simply attributable to the dissolution of the Ti into Al, but is associated mainly with extreme refining and/or heavy straining of Ti particles.

(Received April 5, 1999)

Keywords: aluminum-titanium alloy, mechanical alloying, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, dark-field image, lattice constant

I. 緒 言

これまでの多くの研究報告によれば、メカニカルアロイング(MA)中に微少相はマトリックスに固溶し、微少相のX線回折ピークが消滅すると説明されている。例えば、SonawaneらはAl-9 mass%TiまたはAl-25 vol%Al₃TiをMAすると、TiまたはAl₃TiがAlに固溶され、微少相(TiまたはAl₃Ti)の主要ピークが消滅すると報告している⁽¹⁾。また、SugiyamaらはAl-11.9 vol%Al₃Tiを900 min MAすると、Al₃Tiのピーク強度が大幅に減少すること、Al-12.7 vol%Al₃FeおよびAl-12.9 vol%Al₃Niでは金属間化合物のピークが完全に消滅することを観察し、これらピーク強度の減少や消滅を微少相のマトリックスへの固溶によると説明した⁽²⁾。最近、微少相の粒子サイズが小さくなるとX線的には検出限界があることが指摘されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾が、MA時

間によるX線回折ピークの強度変化を電子顕微鏡(TEM)による粒子サイズの測定結果と対応させて議論した論文はほとんど見あたらない。その理由は、微少相がMAにより数10ナノサイズの大きさに細くなった混合相では、マトリックスのひずみが著しく大きくなるため、溶解抽出法によりマトリックスを完全に除去しないかぎり微少相の正確なサイズが測定できないためである。また、ピークの消滅過程と固溶度の関係を合金組成、MA時間、粉末への負荷エネルギー(ボール/粉末比(Ball to Powder Ratio, BPR))などの関数として定量的に議論した研究は報告されていない。本研究では化学的溶解法を用い、MAしたAl-Ti合金粉末からマトリックスを除去して微少相を抽出した後、TEMを用いて微少相のサイズを定量化するとともに、マトリックスの格子定数変化を正確に測定することにより、Al-Ti合金のMAによる粒子微細化挙動および固溶現象に新しい解釈を与えることを目的とした。

† 現在：東北大学金属材料研究所(Present address: Institute for Materials Research, Tohoku University)

II. 実験方法

1. MA

MA の初期原料として、純度99.98%、粒度分布が45~75 μm の Al 粉末と純度99.9%、平均粉末サイズ25 μm の Ti 粉末を用いた。MA には SPEX 社のミックスミル(SPEX 8000)を用い、直径57 mm、高さ76 mm のステンレス304 の容器にボールと粉末を入れ、BPR をそれぞれ5:1, 10:1 および20:1 にして MA を行った。MA においては、ミリング時間と合金組成および BPR を変数とし、 $2\theta=40^\circ$ 付近に現れる Ti の{011} ピークが消える時間を合金化の終了時間とした。本実験では900 min の MA 後 Ti の{011} ピークが消えることが確認された。MA には直径10 mm のステンレスボールを用い、容器に入れる粉末の最大量は3 ml とした。MA する前に容器内に同じ組成の粉末を入れ、60 min MA して容器およびボールの表面をコーティングしてからメチルアルコールで洗浄し、容器の構成元素である Fe などの合金化粉末への混入を防いだ。原料粉末間の過剰圧接を防ぎ、効率的に合金化させるために、容器に入れる原料の1 mass% のステアリン酸をプロセス制御剤として添加した。

2. MA 粉末の分析方法と微細構造観察

MA した試料の X 線回折には、40 kV, 20 mA の条件で、黒鉛モノクロメーターが用いられ、連続スキャンとステップスキャンによる X 線回折パターンが測定された。連続スキャンによる X 線回折強度は20~90° の走査範囲で4°/min の速度で記録され、ステップスキャンでは27~48.5° の走査範囲で0.04° 毎に20 s 間の積算で記録された。合金組成、MA 時間および BPR 変化に伴う結晶粒サイズおよび格子変形量の測定には連続スキャン方式を、Ti 固溶に伴う Al 格子定数変化の測定にはステップスキャン方式⁽⁵⁾を用いた。MA された粉末試料の微細組織および過飽和固溶現象を観察するために、X 線分光器(EDS)を装着した加速電圧200 kV の電子顕微鏡(Philips CM 30TEM)を用いた。MA 時間に伴う粉末の粒子微細化過程および過飽和固溶量を確認するため、HCl 50 ml, HNO₃ 25 ml, CuCl₂ 1 g, H₂O 150 ml の腐食溶液の中で粉末に含まれている Al マトリックスを全て溶解した後、溶液に含まれている残留物を採取し、これをカーボンコーティングした Cu グリッドの上に乗せ、TEM で微細組織を観察した。

III. 実験結果および考察

1. 粒子微細化過程

粒子の大きさが X 線による検出限界に及ぼす影響をより詳しく調べるため、BPR=5:1 で MA した Al-10 mass%Ti 合金の Al マトリックスを化学的溶解方法で溶解した後、MA 時間による Ti 粒子の微細化過程を TEM により観察し

た。その結果を Fig. 1(a)~(e) に示す。Fig. 1(f) は Ti 粒子からの EDX 結果である。微少相である Ti の粒子は MA 初期(210 min)から著しく変形され不規則な粒子形状となる。MA 前の平均粒子サイズ(25 μm) に比べ非常に細かく(平均粒子サイズ100 nm)粉砕される。Ti 粒子の微細化は MA 初期段階で急速に進み、MA 時間が長くなると微細化は徐々に進行する傾向を示す。MA 時間が450 min になると Ti 粒子の平均粒子サイズは60 nm まで微細化され、570 min では40 nm 以下になる。900 min の MA では Ti 粒子の平均サイズは20~30 nm まで微細化するが、それ以上 MA を行っても粒子サイズはほとんど変化しない。Fig. 2(a), (b) はそれぞれ450 よび900 min MA した Al-10 mass%Ti の TEM 観察結果を示す。Fig. 2(a) では延性のある Al マトリックスが激しく変形され、細長く引き伸ばされている。Fig. 2(b) では非常に微細な粒子状のコントラストが見える。これらの観察結果は、延性のある Al 粉末と延性がそれほど大きくない Ti 粉末が MA される時、Ti 粉末が先に微細に分散されて分散することにより、Al マトリックスの微細化が促進されることを示唆している。X 線回折パターンの観察結果によれば、MA の初期段階(210 min) では Ti からの強い回折ピークが観察されるが、MA 時間が長くなるにつれて Ti からの回折ピークは消失する。

2. MA による X 線回折ピークの消滅に及ぼす因子

これまでの研究報告によれば、MA によって Al に Ti が固溶されるかどうかは次の二つの実験事実と関係づけて議論されてきた。一つは X 線回折パターンにおける Ti ピークの消滅であり、もう一つは MA による Al の格子定数の減少である。本研究では MA の実験条件の中で、合金組成、MA 時間および BPR を変えたときの Ti ピークの消滅過程と Al の格子定数変化を調査することにより、MA 中に起こる構造または組織変化を明らかにすることを試みた。

(1) MA 時間の影響

Fig. 3(a) は Al-10 mass%Ti 合金の MA 時間による X 線回折パターンの変化を示す。Fig. 3(a) から分かるように、 $2\theta=40^\circ$ の付近に Ti{011}, $2\theta=35^\circ$ の付近に Ti{010}, $2\theta=38^\circ$ の付近に Al{111} のピークが存在する。MA 初期(210 min) で Ti{011} の回折強度が減少し始め、MA 時間とともにさらに減少し、900 min 後には完全に消滅することが分かる。MA が進行しても Al{111} と Al{200} ピーク以外に Al₃Ti などのピークは観察されない。また、Al の回折ピークは MA 時間の増加とともにブロードになる。Al{111} と Ti{011} ピークの強度比 $I_{\text{Ti}\{011\}}/I_{\text{Al}\{111\}}$ の MA 時間による変化を Fig. 3(b) に示す。600 min までの MA では $I_{\text{Ti}\{011\}}/I_{\text{Al}\{111\}}$ は変化しないが、900 min では0になる。MA による回折ピークの消滅が固溶に対応すると仮定すると、Al-10 mass%Ti で600 min 以上の MA により固溶が開始し、900 min の MA で全ての Ti が Al に固溶することになる。しかし、X 線回折結果(Fig. 3) と Ti 粒子の微細化過程(Fig. 1)を

Fig. 1 TEM dark field images with diffraction patterns showing Ti particles extracted from mechanically alloyed Al-10 mass%Ti as a function of milling time; (a) 210 min, (b) 330 min, (c) 450 min, (d) 570 min and (e) 900 min. (f) EDS result from the sample corresponding to Fig. 1(e).

Fig. 2 TEM photographs of mechanically alloyed Al-10 mass%Ti for 450 min (a) and 900 min (b).

比較すると、MA による X 線回折ピークの消滅が Ti の Al への固溶とは対応していないことが分かる。すなわち、BPR=5:1 のとき、450 min の MA で Ti 粒子サイズが 60 nm に微細化されても $I_{\text{Ti}\{011\}}/I_{\text{Al}\{111\}}$ は変化しないが、900 min 以上の MA では 20~30 nm の Ti 粒子が存在するにもかかわらず、Ti の回折ピークが完全に消滅する。従って、微少相 Ti の X 線回折ピークの消滅は、Ti が Al に全て固溶した結果ではなく、粒子の微細化あるいは粒子の強変形に密接に関係することが分かる。そこで、微少相の X 線による検出限界を知る目的で Al と Ti の素粉末の組成を変えて混合し、X 線回折パターンを測定した。その結果、Ti 粉末の平均サイズが 25 μm である場合、2 mass% 以上の Ti を添加すると X 線回折パターンに Ti のピークが観察された。従って、Fig. 3 の Al-10 mass%Ti における Ti の回折ピークの消失は、部分的に Ti が Al に固溶して未固溶の Ti 量が 2% 以下に減少したか、あるいは Ti 粒子が固溶しないで微細化したかのいずれかに起因すると推測される。さらに、結晶格子の変形により回折ピークのブロードニング⁽⁶⁾とそれに伴うピーク強度の減少が起こることから、ピークの消滅が必ずしも固溶だけでは対応しないことは明らかである。

Fig. 3 (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-10 mass%Ti as a function of milling time. (b) Variation of relative peak intensity of Ti{011} to Al{111} with milling time for Al-10 mass%Ti.

(2) 合金組成の影響

Fig. 4(a)は 900 min MA した Al-(2~20 mass%)Ti の X 線回折パターンである。いずれの合金においても MA により、Ti{011} の回折ピークは消滅しており、また Al-Ti の金属間化合物が形成されることはない。このような回折ピークの消滅現象はこれまで固溶の証拠と考えられてきた⁽¹⁾⁽²⁾。しかし、主要ピークである Ti{011} ピークは完全に消えるにもかかわらず、Fig. 4(b)に示すように、 $2\theta=34.0\sim36.5^\circ$ の位置にピークが残存する。このピークはすでに知られている Ti 相の回折角度とは必ずしも一致しない。この回折ピークのずれの原因は現在のところ明らかにされていないが、MA により微細化した Ti が強加工されて非晶質化したか、O, N あるいは Al などの元素を固溶した Ti が結晶構造の異なる新しい非平衡相に変態したなどの可能性が考えられる。いずれにしても得られた実験結果は、X 線回折パターンの主要ピークの消滅だけから微少相のマトリックスへの固溶を議論することには限界があることを示している。

(3) ボール/粉末比(Ball to Powder Ratio, BPR)の影響

BPR の変化は粉末に負荷されるエネルギーに関係するため、合金組成、MA 時間とともに重要な MA の実験条件である。Fig. 5 は MA 時間による X 線回折パターンの変化を BPR を変えて測定した結果である。Fig. 5(a)は BPR=5:1, (b)は BPR=10:1, (c)は BPR=20:1 の場合である。Fig. 5 から明らかなように、Ti{011} と Ti{010} の回折パタ

Fig. 4 (a) XRD patterns from mechanically alloyed Al-(2~20) mass%Ti for 900 min, and (b) enlarged intensity around $2\theta=35^\circ$ for Al-7.5 mass%Ti, Al-10 mass%Ti, and Al-20 mass%Ti.

ーンの強度は BPR が増加するにつれて急速に減少する。したがって、ピークの消滅と Ti の Al への固溶が対応するとすれば、一定時間の MA では BPR が大きいほど固溶量が増加するはずである。そこで、BPR=5:1, 10:1, 20:1 で 900 min MA した Al-10 mass%Ti の格子定数を測定することにより、ピークの消滅現象と固溶量との関係を検討した。平衡状態図的には Ti の Al への固溶限は極めて小さいため、Al の格子定数の Ti 添加による変化は液体急冷した Al-Ti 過飽和固溶体で測定されている。Falkenhagen と Hofmann⁽⁶⁾ および Tonejec と Bondfacic⁽⁷⁾ の結果はよく一致しており、Al の格子定数は、0.39 mass%Ti 以下の組成範囲では 1 mass%Ti 当たり 0.00054 nm の割合で直線的に減少する。0.39 mass%以下の Ti の添加では Al_3Ti は晶出しないことが確認されているので、彼らの結果を使って、外挿法により本実験で測定した格子定数から固溶量を計算した。結果を Fig. 6 に示す。Ti の回折ピークの消滅が Ti の Al への固溶によるのであれば、最も短時間の MA で Ti の回折ピークが消滅する BPR=20:1 の試料で固溶量が最大になるはずであるが、固溶量は BPR にほとんど依存しない。しかも、固溶量は約 1%程度であり、大部分は Ti 微粒子として Al マトリックス中に存在することを意味する。以上の結果から、MA による微少相 Ti の X 線回折ピークの消滅は Ti の Al への固溶ではなく、粒子の微細化または粒子に導入された高ひずみによると結論される。

Fig. 5 Effect of ball to powder ratio on XRD pattern for mechanically alloyed Al-10 mass%Ti; (a) BPR=5:1, (b) BPR=10:1 and (c) BPR=20:1.

Fig. 6 Solubility of Ti in Al solid solution of mechanically alloyed Al-10 mass%Ti as a function of BPR.

IV. 結 論

X 線回折および TEM 観察により、Al-Ti 合金の MA による粒子微細化挙動および固溶現象を調査し、以下のような結論が得られた。

(1) 微少相 Ti の X 線回折ピークは MA により消滅する。このとき、ボール/粉末比を大きくすればするほど短時間で消滅する。

(2) 合金組成, MA 時間およびボール/粉末比を変えても Al 中への Ti の固溶量は変化しない。Al-10 mass%Ti の場合の固溶量は約 1 mass%である。

(3) Al-Ti 金属間化合物は MA により生成しない。

(4) MA により微少相 Ti の X 線回折ピークが消滅した合金の Al マトリックスを化学的に溶解して除去すると, 20 nm 以下の微細な Ti 粒子が TEM 暗視野像により観察される。

(5) 微少相 Ti の X 線回折ピークの消滅は, 微少相 Ti の Al への固溶とは直接関係しないで, Ti 粒子の微細化あるいは高ひずみ変形に起因する。

本研究は韓国科学技術研究院研究資金および文部省科学研究費により行われたことを付記し, 謝意を表する。

文 献

- (1) P. W. Sonawane, W. Krishnaswamy, A. Dutta and R. Sundaresan: Mat. Sci. Forum, **88-90**(1992), 647.
- (2) H. Sugiyama, J. Kaneko and M. Sugamata: ibid, p. 361.
- (3) G. H. Kim, H. S. Kim and D. W. Kum: Scripta Metall. Mater., **34**(3)(1996), 421.
- (4) G. Cocco, I. Soletta, L. Batterzzati, M. Baricco and S. Enzo: Phil. Mag., **B61**(1990), 473.
- (5) H. S. Kim, D. S. Suhr, G. H. Kim and D. W. Kum: Metals and Materials, **2**(1)(1996), 15.
- (6) G. Falkenhagen and W. Hofmann: Z. Metallkunde, **43**(1952), 69.
- (7) A. Tonejec and A. Bondfacic: Scripta. Met., **3**(1969), 145.