研 究

MAによって作製した Ti-1mass%Sc 粉末の粉末特性

中山 勝^{☆1}, 奥山 哲也^{☆1}, 田中 敬章^{☆2}, 泉 尚吾^{☆3}^{☆1} 久留米工業高等専門学校材料工学科, 〒 830-8555 久留米市小森野 1-1-1.^{☆2} 久留米工業高等専門学校学生, [(現)九州工業大学工学部学生, 〒 804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1].^{☆3} 久留米工業高等専門学校学生, [(現)熊本大学工学部学生, 〒 860-8555 熊本市黒髪 2-39-1].

Characteristics of Ti-1mass%Sc Powder Prepared by Mechanical Alloying Process

Masaru Nakayama^{☆1}, Tetsuya Okuyama^{☆1}, Takaaki Tanaka^{☆2} and Shogo Izumi^{☆3}^{☆1}Department of Materials Science and Engineering, Kurume National College of Technology, 1-1-1 Komorino, Kurume 830-8555.^{☆2}Kurume National College of Technology, [Present Address: Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho Kitakyushu, 804-8550].^{☆3}Kurume National College of Technology, [Present Address: Faculty of Engineering, Kumamoto University, 2-39-1 kurokami, Kumamoto 860-8555].

Received August 24, 2005

SYNOPSIS

Ti-1mass%Sc mixed powder was milled up to 240 h in argon gas atmosphere in a stainless pot with stainless steel balls. Pure Ti powder and Ti-20mass%Sc mixed powder were used as comparing materials. Mean particle sizes of MA powders increased with increasing MA time up to 72 h and decreased with increasing MA time in the time more than 72 h. The mean particle size of pure Ti powder milled for 240 h was approximately 30 μm to 30 μm before milling. On the other hand that of Ti-1mass%Sc powder was approximately 10 μm to 20 μm before milling. In both pure Ti and Ti-1mass%Sc powder, the particles were hardened gradually with increasing MA time. The hardness of particles of pure Ti and Ti-1mass%Sc powders was approximately HV500 at the time of 240 h to HV150 before milling. It was clarified that Sc was distributed uniformly in the particles after milled at 120 h in Ti-20mass%Sc mixed powder. The particles of powders milled were maintained very high hardness even after heated for 1 h at 1273 K. The hardness of sintered body was very high and approximately HV500.

KEY WORDS

Ti-Sc alloy, mechanical alloying, mean particle size, hardness of particle, sintering

1 緒 言

Sc を Al へ少量添加し, 時効熱処理するとマトリックスに整合で球状の L_{12} 型の結晶構造をもつ Al_3Sc が微細に析出し, 析出物周りの整合ひずみの発生によって合金は著しく強化される¹⁾. また, Sc は合金の再結晶や結晶粒の成長を抑制する^{2,3)}ので, 合金の強度低下を抑える. これは, Sc 原子と空孔との結合エネルギーが高く, 空孔を媒介とする原子の移動が起こりにくいことに起因する⁴⁾. 一方, Ti は溶解歩留まりが悪く, 溶解には厳しい雰囲気が必要で, 加工性が悪い粉末冶金法による Ti 製品の作製はコスト的に有利である. しかしながら, 高温での焼結では粉末粒, ならびに結晶粒の成長粗大化による機械的性質の低下が生じる. Ti 焼結体に Sc を添加することによって, 結晶粒粗大化の抑制が期待される. Ti-Sc 系平衡状態図⁵⁾によれば, この合金系は約 1300 K 以上の高温

域では全率固溶体を形成することから, Ti 粉と Sc 粉を用いて Sc が均一に固溶した Ti-Sc 焼結体が得られると考えられる. しかしながら, Ti 粉に Sc チップや Sc 粉末を添加した焼結体では Sc が Ti 粉になかなか固溶しない. そこで, ボールミルによるメカニカルアロイング (MA) 法を用いると, Sc が均一に分布した Ti-Sc 混合粉末を作製することができるのではないかと考えた. そこで, 本研究では Ti 粉末に 1 mass% の Sc 粉末を添加した混合粉末を用い, アルゴン雰囲気にしたミルポット中で MA し, MA 時間を変化させたときの粉末特性ならびに MA で作製した粉末を用いて焼結した Ti-Sc 焼結体の組織や硬さ等を検討した.

2 実験方法

使用した純 Ti 粉末は -350 メッシュ, 純度 99.5 mass% で,

純 Sc 粉末は-200 メッシュ, 純度 99.9% である. Ti 粉末中の酸素量は 0.34 mass% である. Sc の添加量は 1 mass% とした. Ti 粉末と Sc 粉末を所定の量秤量後, アルミナ製の乳鉢中でアセトンを加え, アセトンが揮発するまで混合した. この混合粉末をボールミルを用いて MA を行った. ミルポットは内径 90 mm, 高さ 80 mm, ボールは直径 15.8 mm で, とともに SUS304 のステンレス製で, ボールは 10 個を使用した. ポットには粉末 10 g を入れ, ポット内をアルゴンガスで置換後, 24 h, 72 h, 120 h, 168 h 及び 240 h MA を行った. なお, ボールミルの回転数は 140 rpm であった. また, 比較試料として純 Ti 粉末についても, Ti-1 mass% Sc 粉末と同じ条件で MA を行った. 純 Ti 粉末については, メカニカルミリングと呼ぶのがふさわしいと思われるが, 本研究では純 Ti 粉末についても MA とした. 各 MA 時間の後ポットから粉末を取り出し, X 線回折, 顕微鏡観察, EPMA による SEM 像ならびに特性 X 線像観察及び粉末粒子のサイズや硬さ測定に供した. 顕微鏡組織試料はエポキシ樹脂埋込み研磨後, フッ酸 5 cc, 硝酸 20 cc, 水 85 cc の割合の腐食液で腐食した. 粉末粒子の硬さは顕微鏡観察試料を用い, マイクロピッカース硬さ計で 10 g の荷重で測定した. また, MA240h の粉末については, 196 MPa の成形圧力で 10 mm ϕ $\times$ 5 mm の圧粉体を作製し, 透明石英管中にアルゴン封入後 1573 K $\times$ 1 ~ 3 h 焼結した. 焼結後の試料は樹脂埋込み研磨後 SEM 観察及び硬さ測定に供した. Ti-1 mass% Sc MA 粉末の Ti-Sc 混合粉の MA 時間の経過に伴う Ti 粉末粒子と Sc 粉末粒子の混合の程度をより明確するために, 比較材として Ti-20 mass% Sc 混合粉末を用いて Ti-1 mass% Sc 粉末と同様に MA を行い, TEM 観察及び X 線回折を行った.

3 実験結果および考察

Ti-1 mass% Sc 粉末の各 MA 時間後の顕微鏡組織を Fig.1 に, 純 Ti 粉末の顕微鏡組織を Fig.2 に示す. 組織は全て同じスケールで示しており, Ti-1 mass% Sc 粉末, 純 Ti 粉末いずれも MA72h 付近までは時間の経過とともに粉末粒子が大きくなり, それ

以上の MA 時間では細かくなっているのが観察される. Ti-1 mass% Sc の MA72h 粉末や純 Ti の MA120h 及び 240h 粉末では粉末粒子内に縞状組織が観察される. これは MA によって粉末粒子に加工が加えられて生じたもので, Fig.2(d) に見られるように, MA 時間が長くなるほど縞の間隔は小さくなっている. Fig.3 は MA 時間の経過に伴う粉末の平均粒子径の変化を示したものである. 粉末の粒子径は, 顕微鏡写真を拡大し, 粉末粒子 1 つ 1 つをはさみで切り取りその紙の重量を面積に換算し, 粒子を球とみなして測定した平均値である. 平均粒子径は純 Ti 及び Ti-1 mass% Sc 粉末とも顕微鏡組織と同様 MA72h あたりで最大となり, その後細かくなり, Ti-1 mass% Sc 粉末は MA 前の約 20 μ m から MA240h で約 10 μ m に微粉化されている. 純 Ti 粉末は MA 前とほぼ同じ 30 μ m であるが, 違いは MA 粉末は角が取れ, 少し丸みを帯びている. MA72h くらいまでは粉末粒子がミリング中にぶつかり合いこねられた状態になり粗大化したものと考えられる. 粉末粒子は MA 中に加工硬化するので, ある程度の MA 時間になると, 硬くてもろくなるため粉化がはじまり, 微細化されたものと考えられる. MA 時間の経過に伴う粉末の平均粒子径は純 Ti 粉末より Ti-1 mass% Sc の方が小さい. これは, Fig.4 で, Ti-1 mass% Sc 粉末粒子の方が全般的に硬いことから, 一種の Sc の固溶硬化も働いて Ti-1 mass% Sc 粉末の方が硬くなり, 粉碎され粒子がより細かくなったものと考えられる. 純 Ti, Ti-1 mass% Sc いずれの粉末粒子とも MA 前は HV100 ~ 150 であるが, MA240h では HV500 位まで上昇し, 内部ひずみの増加による加工硬化が著しいことを示している.

次に, MA 後 Sc が均一に混ざり合っているかどうかを SEM 像, ならびに Ti 及び Sc の特性 X 線像から調査した. Fig.5 は MA24h, 120h 及び 240h の Ti-1 mass% Sc 粉末の SEM 像ならびに Ti 及び Sc の特性 X 線像を示したものである. MA24h では Fig.5(a) と (c) に見られるように, まだ単独の Sc 粉末粒子が認められ, 均質な粉末粒子にはなっていないことがわかる. また, MA 前と比べて粉末粒子の形状の大きな変化は認めら

Fig.1 Optical micrographs of Ti-1 mass% Sc powders milled for various times.

Fig.2 Optical micrographs of pure Ti powders milled for various times.

Fig.3 Relationship between mean particle size and MA time in Ti powder and Ti-1mass%Sc powder milled for various MA times.

れない。MA120hになると、単独のSc粉末粒子は認められず、Fig.5 (f)に見られるようにScは混合粒子中に均一に分布しているのが観察される。これらの結果から見ると、長時間のMAでSc粉末粒子はTi粉末粒子に巻き込まれ粉末粒子内に均一に分布するようになると考えられる。MA24h から120hの間

Fig.4 Relationship between hardness of particle and MA time in pure Ti and Ti-1mass%Sc powders milled for various MA times.

でSc粉末粒子は微細化しTi粉末粒子内に取り込まれると思われるが、この範囲のMA時間では粉末粒子が大きくなっているため、Sc粉末粒子を探すことが困難で、どれくらいのMA時間後にSc粉末粒子が微細化されMA粉末粒子中に均一に分散されるかはわからない。MA240hでは粉末粒子はさらに細くなり、Fig.5 (i)に示されるように、Scは粉末粒子内に均

Fig.5 SEM micrographs and mapping images of Sc and Ti for Ti-1 mass%Sc powders milled for 24 h (a~c), 120 h (d~f) and 240 h (g~i).

一に分布しているのが認められる。ScがどれくらいのMA時間で粒子中に均一に分散されるかは、後のTi-20mass%Sc混合粉末のMA組織調査のところで少し詳しく述べる。

Fig.6及びFig.7はそれぞれTi-1mass%Sc及び純Ti粉末のMA時間の経過に伴うX線回折図形を示したものである。Fig.6において、MA前のTi-1mass%Sc粉末はScの添加量が少ないためか、回折図形中にはScのピークは認められない。MA時間の経過とともにTi-1mass%Sc粉末、純Ti粉末いずれも回折ピークの高さが低くなり、幅が広がっている。これはMAによる粉末粒子の微細化と格子ひずみの導入によるものである⁹⁾。このようにTi-1mass%Sc粉末、純Ti粉末いずれもMAの経過に伴う回折ピークの低下やピーク幅の広がりはあるが、ピークを示す角度のずれや構造変化は認められない。

どれくらいのMA時間でScがMA粉末粒子中に均一に分布するかを調べるために、Scの量を増加させたTi-20mass%Sc粉末について、MA時間の経過に伴うMA粉末中のScの分散状態をTi及びScの特性X線像で調査した。MA120hと240hの粉末についての結果をFig.8(a)～(f)に示す。Fig.8(a)～(c)はMA120h、(d)～(f)はMA240hのSEM像、TiとScの特性X線像を示している。Fig.8(a)のMA120hのSEM像を見ると、粒子内に黒い縞状の組織が認められ、Ti粉末とSc粉末がMA

によってこねられて粒子がつくり上げられているのがわかる。ただし、このMA時間ではFig.8(b)及び(c)のTiとScの特性X線像からTiは粒子全般にわたって均一に分布しているが、Scはまだ均一に分布はしておらず、まだScが均一なMA粒子とはなっていない。ここには示していないが、MA168hの粉末でもScは完全に均一に分布していない。しかし、MA240hではFig.8(e)及び(f)のTiとScの特性X線像で見られるように、ScもTiと同様粒子内に均一に分布し、ほぼ均一なTi-Sc粒子となっている。これらの結果から見ると、Ti-1mass%Sc粉末も240h以上のMAをかけないと、均質な粉末が得られていないのかも知れない。Fig.9はTi-20mass%Sc粉末のMA時間の経過に伴う粉末のX線回折図形を示している。この粉末ではMA120hでScの(100)面と(002)面の回折ピークが消滅しているのが認められる。Fig.10は 2θ が 30° から 45° までの角度について、回折図形を拡大したものである。MA120hでScの(100)面と(002)面の回折ピークがほぼ消滅し、Tiの(100)面の回折ピークとScの(101)面の回折ピークが一緒になっているのがわかる。MA240hではScの(100)面と(002)面の回折ピークは消滅しており、TiとScの均一組成の粉末ができていると推察される。Ti-Sc系では約1330 K以上で全率固溶体を形成するが、室温ではお互いにほとんど固溶せず、純金属組成に近い α Tiと α Scからなる。X線回折結果とTiとScの特性X線像からMA時間を長くすると、均一組成の粉末粒子となっているので、この場合は過飽和の固溶体が形成されるものと考えられる。

次にTi-1mass%Scと純Tiの240hMA粉末を用いて、焼結

Fig.6 X-ray diffraction patterns of Ti-1 mass%Sc powder milled for various times.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of pure Ti powder milled for various times.

Fig.8 SEM micrographs and mapping images of Sc and Ti for Ti-20mass%Sc powders milled for 120 h (a ~ c) and 240 h (d ~ f).

Fig.9 X-ray diffraction patterns of Ti-20mass%Sc powder milled for various times.

Fig.10 X-ray diffraction patterns (30° ~ 45°) of Ti-20mass%Sc powder milled for various times.

体の作製を試みた。粉末を金型で成形したところ、粉末粒子が非常に硬いので圧粉体の成形が困難であった。そこで、粉末の軟化処理を検討した。粉末を透明石英管中にアルゴン封入し、加熱温度をあまり高くすると粉末同士の焼結が生じることが考えられるので、加熱温度を1073~1273 K、加熱時間を1hとした。熱処理後の粉末粒子の硬さと加熱温度との関係

をFig.11に示す。結果に示すように、加熱処理をしても粉末粒子の硬さは依然としてHV約500～600あり、加熱温度を高くしても粉末粒子の硬さの低下は見られない。Tiの再結晶温度に関するデータがないので、Tiの再結晶温度の正確な値を知ることはできないが、種々の金属の再結晶温度と融点とをプロットすると、ほぼ直線関係を示す⁷⁾ので、この関係からTiの再結晶温度を推定した。Tiの融点が1942 Kであるので、Tiの再結晶温度は融点の約1/3の約800 Kと推定できる。強加工が加えられればさらに再結晶温度は低下する。本研究での加熱温度1073 KはTiの推定の再結晶温度よりかなり高く、この温度での加熱によって再結晶によるMA粉末の軟化が生じてよいように思える。しかしながら、粉末粒子の硬度低下は起こっていない。これは、MA粉末粒子が非常に過

酷な加工を受け、非常に高い転位密度による転位の絡みが生じており、本研究での加熱処理ではこの転位の絡みを解きほどこされないのではないかと考えられる。粉末粒子の軟化が困難な場合は、真空ホットプレス等の焼結法を用いると、焼結性の改善はできる。しかしながら、一般的なプレス機による成形法で圧粉体を作製できれば、コスト的に有利になるので、粉末の成形性を向上させるためには、粉末の軟化処理は必要であり、今後熱処理条件をさらに検討することになっている。

本研究ではMA粉末粒子を軟化させることができなかったが、今回作製したTi-1mass%Scと純TiのMA240hの粉末を用いて圧粉体をつくり、アルゴン雰囲気中で1573 K×1 h焼結した。得られたTi-1mass%Scと純Tiの焼結体のSEM像を

Fig.11 Relationship between hardness and heating temperature of pure Ti and Ti-1mass%Sc powders heated for 1h at various temperatures after milled for 240 h.

Fig.13 Relationship between hardness of particles and sintering time in pure Ti and Ti-1mass%Sc compacts sintered for various times at 1573 K after milled for 240 h.

Fig.12 SEM micrographs of pure Ti and Ti-1mass%Sc compacts sintered at 1573 K for various times after milled for 240 h. (a) ~ (c): Ti-1mass%Sc and (d) ~ (f): pure Ti.

Fig.12に示す。Ti-1mass%Scと純Tiの焼結体いずれも焼結体は細かい結晶粒からなっているのが観察される。焼結温度の上昇にもかかわらず、結晶粒の大きさは変わらず、Ti-1mass%Sc焼結体では10 μ m程度、純Tiの焼結体ではさらに細かな結晶粒からなっており、焼結時間の経過による結晶粒の再結晶と粗大化は起こっていないと考えられる。MA240h後の粉末粒子の平均大きさが、Ti-1mass%Sc粉末では10 μ m、純Ti粉末のそれが30 μ mであることを考えると、Ti-1mass%Scでは焼結後も粉末粒子径は変わっていないことを示している。一方、純TiのMA粉末が約30 μ mであったことからすると、焼結体ではさらに細かくなっているようである。MA240hの純Tiの焼結で結晶粒が細かくなったということは再結晶が起こった可能性があることが考えられる。Ti-1mass%Sc焼結体では結晶粒の大きさが焼結前とほとんど変わらないことは、Scの再結晶抑制効果が現れているのかも知れない。Fig.13に示す焼結体の粒子の硬さはTi-1mass%Sc焼結体でHV約600、純Tiの焼結体でHV約400で、純Ti焼結体のほうが焼結前の硬さHV約500より低くなっているため、再結晶の可能性はある。MA粉末を用いた焼結体の硬さが非常に高いのは、焼結中に酸素や窒素ガスの吸収によることも考えられるが、MAを施していない純Ti焼結体の硬さがHV200以下で低いことと、EPMAによる分析でも酸素や窒素の存在が確認できないくらいの低さであったことから、もともと原料粉末中には0.011mass%の窒素と0.34mass%の酸素が入っており、これらによる硬さの上昇はあっても、MA粉末の焼結体の非常に高い硬さは焼結中に酸素や窒素が固溶したことによるものではないと考えられる。

Ti-1mass%Sc焼結体の硬さは焼結前の硬さとほぼ同じであり、このように焼結後も高い硬さを有することは、MA法とホットプレス等の焼結法を組み合わせると、高強度の焼結体を得ることができることが期待でき、MA粉末粒子の軟化処理の必要はないかも知れない。

4 結 言

Ti粉末に1mass%のSc粉末を加え、ボールミルを用いて240hまでMAを行い、MA時間の経過に伴う粉末粒子の大きさ、硬さ及び形状の変化、ならびにMA粉末中へのScの均質化の状態を、比較材として純Ti粉とTi-20mass%Scを用いて

調査した。得られた結果は次の通りである。

- (1) MA粉末の粒子径は、純Ti、Ti-1mass%Sc粉末とも、MA時間の経過とともに72hまでは大きくなり、それ以後は細かくなった。MA240hでは純Ti粉の平均粒子径が約30 μ mであるのに対し、Ti-1mass%Sc粉末のそれは約10 μ mで、MA前の粒子径より小さい。
- (2) MA粉末粒子の硬さは、純Ti、Ti-1mass%Sc粉末とも、MA時間の経過とともに漸次高くなり、MA240hではいずれのMA粉末ともHV約500まで上昇した。
- (3) ScはMA120h後にはほぼ均一にMA粒子中に分散している。
- (4) MA粉末は1273K $\times$ 1h加熱後も硬さの低下はせず、非常に硬い。
- (5) MA粉末の焼結体もHV約500と非常に硬い。

文 献

- 1) M.Nakayama and Y.Miura: "Effect of Sc addition on the age-hardening and precipitation of Al-2.5mass%Cu alloy", J. Japan Inst. Light Metal, **46**(1996)275-279.
- 2) M.Nakayama, T.Okuyama and Y.Miura: "Interaction in growth and heterogeneous precipitation between θ' -Al₂Cu and Al₃Sc in an Al-Cu-Sc Alloy", J. Japan Inst. Light Metal, **51**(2001)93-97.
- 3) L.S.Toropova, D.G.Eskin, M.L.Kharakterova and T.V.Dobatkina: "Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium-Structure and Properties-", Gordon and Breach Science Publishers, (1998)115-131.
- 4) E.Hashimoto, K.Miura, T.Kino, R.Matsushita and M.Koyama: "Thermomigration of Scandium in Aluminum", Jpn. J. Appl. Phys., **18**(1979)881-887.
- 5) J.L.Murray: "Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys", ASM International, (1987)284-288.
- 6) C.H.Lee, T.Asahina, U.Mizutani and T.Fukunaga: "Formation of Intermetallic Compound MoSi₂ and Mo₅Si₃ by Mechanical Alloying", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **42**(1995)200-204.
- 7) O.Miyagawa: "KINZOKU ZAIRYOU KOUGAKU", Morikita Shuppan Co.,Ltd., (2001)42.