研 究

超合金 MA6000 用合金粉のスクリーディスク式

ボールミルによる機械的合金化*

鰐川 周治**, 高橋 輝男***, 武田 徹**

Shuji Wanikawa, Teruo Takahashi and Tohru Takeda: Mechanical Alloying of Ni- and Cr-based Alloy Powders for Preparing MA6000 Superalloy by Screw Disc Type Ball Mill.

The feature of mechanical alloying of Ni-W-Mo, Cr-Al-Ti-Ta based alloy (Ex 1: 3.2 μm , Ex 2: -325 mesh, Ex 3: 20/32 mesh) and Y_2O_3 powders mixed for preparing MA6000 superalloy were investigated by using screw disc type ball mill. Results were summarized as follows:

- 1) Mean particle size of milled powder were influenced by initial particle size of Cr-based alloy powder.
- 2) In either case, the lattice constants of milled powder increased with the milling time, and an ultimate value was 0.358 nm. For obtaining the same value, milling time of Ex 1 and Ex 2, 3 were of over 60 ks and 84 ks respectively.
- 3) This value of lattice constants corresponds to the value of identical superalloy produced by arc methods.

(Received February 15, 1988)

I 緒 言

超合金 MA 6000 は機械的合金化 (MA) 法による粉末を原料として製造される。従来、この合金化には高エネルギーボールミル (Attritor)¹⁾ を用いるが、その構造は数本のアームを軸に垂直に配したシャフトを容器内で回転させる方式である。この場合、アームのみでは配合粉の特に上下方向への移動がむずかしく、上部と下部での合金化の様相が異なる可能性がある。均一な合金化にはタンク内における上下方向への移動を大きくすることが望ましい。

ところで、このような合金化の様相を調べるには配合する粉末の数をできる限り少なくし、成分因子の単純化を図るのがよい。著者らは、配合する粉末として Ni-W-Mo 合金粉と Cr-Al-Ti-Ta 系合金粉ならびに Y_2O_3 の三者混合とすることをすでに提案し、合金粉の組成範囲を決定した^{2,3)}。

そこで、本研究では、スクリーディスク方式によってボールに大幅な循環流を生じせしめるような試作ボールミルを用いて、これら合金粉の MA 過程の様相を調べた。

II 実験方法

実験に用いた原料粉の性質を Table 1 に示す。各々の

Table 1 Mean particle size of the powders used.

Experimental No.	Ni-based alloy (MaI) ²⁾	Cr-based alloy (60Cr) ³⁾	Y_2O_3 nm	Mixed† (μm)
Ex. 1	6~8 μm	3 μm	16	4.2
Ex. 2	"	-325mesh	"	6.3
Ex. 3	"	20/32mesh	"	7.6

† MaI : 60Cr : Y_2O_3 = 74.74 : 24.16 : 1.10

合金組成は前報で決定したが、ここでは合金化を効果的に行わせるために、Ni 基合金を高圧水噴霧法⁴⁾で微粉化し、それを 1070 K で 3.6 ks 水素雰囲気中で焼鈍した。一方、Cr 基合金は MA 過程におよぼす粒度の影響を見るために、アーク溶解後、乳鉢および振動ボールミルで三種類の粒度に粉碎した。 Y_2O_3 は溶媒抽出法で調製した。これら三者を表下部に示す割合に配合し、メノー乳鉢中で攪拌して混合粉にした。最終組成はいずれの場合も MA 6000 になる。

これら混合粉のミリングは Fig. 1 に示すスクリーディスク式ボールミルにより、Ar 中で周速度 1.26 m/s、最高処理時間 360 ks の条件で行った。これに使用した

* 昭和60年日本金属学会秋期大会にて一部発表，昭和63年2月15日受理。

** 金属材料技術研究所，〒153 目黒区中目黒2-3-12。

*** 兵庫県立工業試験場，〒654 神戸市須磨区行平町3丁目1-12。

Fig. 1 Schematic diagram of the screw disc type ball mill.

混合粉（以後、ミリング処理 0 ks ということにする）は 0.2 kg であり、それに 7.2 mm ϕ の鋼製ボールを 4 kg 装入した（質量比1/20）。これとは別に、振動ボールミル、ポットミルでもミリングし上記装置との合金化状態を比較してみた。

得られた超合金粉について所定時間毎に大気中に取り出し、Fisher's Sub-Sieve Sizer で平均粒子径 (F_{ss}) を測定し、粉末の形状、断面組織を SEM および EPMA で観察した。また、X線回折によって合金化過程における構造変化を調べ、格子定数を求めるとともに、示差熱天秤等によって粉末の性状を検討した。

III 実験結果

III-1 形状変化

Fig. 2 にミリング処理時間に対する粉末の F_{ss} の経時的变化を示す。Ex 1 の F_{ss} は処理開始と同時に増加

Fig. 2 Change of mean particle size with processing time.

Photo. 1 SEM image of Ex 3 powders at each processing time.

し、約 7.2 ks 後にはすでに 19 μ m に達し、その後 36 ks 以後低下した。これに対し、Ex 2 および Ex 3 では処理初期に一旦約 4.5 μ m に低下し、その後ゆるやかに増加してゆき、それぞれ 20 μ m および 15.6 μ m に達した後 Ex 1 と同様に低下した。

Photo. 1 に処理時間に対する Ex 3 の粉末形状を示す。処理開始直後の 1.2 ks では粗大な Cr 合金粉（写真中矢印 A）が単体で観察された。3~6 ks はちょうど F_{ss} が低下した処理時間範囲に相当する。一部造粒が始まり、凝集体（写真中矢印 B）を形成しているが、粉砕された微細粒子が多く観察される。24 ks 程になると逆に凝集体粒子が多い。この粒子の表面は凹凸の激しい形状を呈し、造粒、破砕が繰り返し行われている段階と見られる。更に 84 ks 以上になると、粒子表面の凸凹は小さく、形状は丸みを帯びるとともに微粒になってゆく。このように、Ex 3 (Ex 2 も同じ) では処理初期に Cr 合金粉の微粒化が起こり、ある程度微粉になったものから順次 Ni 合金粉との凝集体を形成してゆくが、Ex 1 ではこのような過程は観察されず、直ちに造粒が始まる。

Photo. 2 に、これら Ex 1 と Ex 3 の造粒過程における粉末の断面写真 (EPMA による二次電子像) を示す。写真中矢印は延性に富む Ni 合金に取り込まれた Cr 合金粒子である。Y₂O₃ はこの倍率では観察できない。Cr 合金粒子はかなり大きなものまで Ni 合金中に取り込まれているが、いずれの場合もその大きさは5~

Photo. 2 Change of scanning electron micrograph with processing time.

a)~d): Ex 1

e)~h): Ex 3

6 μm 以下であった. この凝集体中の Cr 基合金粒子はミリングとともに破碎, 微粒化しながら分散してゆくが, 脆い合金粒子ゆえ偏平化は少なく, 粒状を呈していた. Ni 基合金は層状である. 更に長時間処理すると, Ex 1 では約 60 ks, Ex 2 および Ex 3 では約 84 ks 以上で凝集体はち密になり, しかも, Cr 基合金粒子の判別ができなくなる. 以後処理時間が長くなるにつれてち密な粒内にき裂が発生し, これが顕著に現れるのは F_{ss} が低下した時期にほぼ一致した.

III-2 構造変化

これらミリング処理後半の粉末の断面を EPMA 分析

Photo. 3 CrK profile of Ex 1 powder milled for 150 ks.

Fig. 3 X-ray diffraction diagram of Ni-based alloy.

○: γ -Ni (MaI) ▲: α -Cr (60Cr)

すると, Photo. 3 のように粒子内部の組成はほぼ均一状態であった. そこで, X線回折で粉末の構造変化を調べた.

Fig. 3 にミリング処理 0 ks (Ex 1) およびそれを 180 ks 処理した粉末の X線回折図形 (CuK 線) を示す. なお, 図の最上部にアーク溶解法で得た同じ組成の Ni 基超合金 (以後, 溶製材ということにする) の場合を示す. ミリング処理 0 ks では鋭い Ni 基合金の (111), (200), (220) 面と Cr 基合金の (110), (200), (211) 面のプロファイルが認められる. それぞれ γ -Ni 面心立方構造と α -Cr 体心立方構造を示す. 一方, ミリング処理したものはかなりブロードで強度の低い 3 本のプロファイルが認められ, しかも, その位置は γ -Ni 面心立方構造の溶製材に全て一致し, 明らかにミリング処理 0 ks とは異なる.

Fig. 4 にこれに至るまでの Ex 1 および Ex 3 の回折線の経時的変化を示す. 回折角 2θ は $72\sim 79^\circ$ の範囲を $4\times 10^{-3} \text{ deg./s}$ の速度で操作した. 両者とも処理時間に伴ってプロファイルはブロード化し, 強度が低下する. しかし, γ -Ni (220) 面のプロファイルはいずれの処理時間においても消滅せず, しかも, その位置は 76.22° から 74.81° へと移動する. この移動の意味するものは Ni 基合金に Cr 基合金が合金化してゆく過程と見てよからう.

そこで, この変化を γ -Ni の格子定数変化として求めると Fig. 5 のようになった. 用いたプロファイルは $\sin^2\theta = 1^{\text{B}}$ に近い (220) 面で回折角を Si で補正した. Ex 1

Fig. 4 Change of X-ray diffraction lines of milled powder with processing time.

Fig. 5 Change of lattice parameter of γ -Ni with processing time.

の格子定数は 6 ks 付近より上昇し、約 60 ks で 0.358 nm に達し、以後一定になった。これに対し、Ex 2 および Ex 3 では約 18 ks 遅れて 24 ks 付近より上昇し、約 84 ks 後同一の値になった。言うまでもなく、この格子定数 0.358 nm は溶製材のそれに一致し、いずれも固相反応による合金化が完了した。

一方、 α -Cr のプロフィールは強度が低く、しかも、ミリング処理半ばで消滅した (Fig. 4 参照)。そのため、Ni 基合金から Cr 基合金への合金化を確認することができなかった。そこで、Cr 基合金粉の配合比を高く (60 wt%) し、ミリング処理した粉末の α -Cr の格子定数を求めてみると、Fig. 6(a) のように約 36 ks 後に低下した。これより、それぞれの合金化速度は異なるが、ミリング処理では相互に合金化が進行していることを示唆した。

ところで、これらプロフィールの強度を求めると Fig. 7 のようになる。この場合、各合金粉の γ -Ni (220) 面 (2θ

Fig. 6(a) Change of lattice parameter of α -Cr in milled powder (Ex. 4).

$\therefore$ Ex. 4 : MaI : 60Cr = 2 : 3 (mass %)

Fig. 6(b) X-ray diffraction diagram of Ex 4 powder milled for 210 ks.

Fig. 7 Change of intensity (CPS) with processing time (Ex 1).

$=76.22^\circ$) と α -Cr (211) 面 (77.87°) および溶製材の γ -Ni (220) 面 (74.81°) に相当するピーク位置での強度を求めた。したがって、移動時のプロフィール強度ではない。図のように $2\theta=77.87^\circ$ と 76.22° 位置での強度は処理時間とともに低下し、約 60 ks 以後一定になった。ところが、 74.81° での強度は処理時間とともに上昇するが、前記の格子定数 0.358 nm に達した 60 ks (合金化完了) 以後も上昇した (Fig. 4 参照)。この強度上昇はミリングによって生じた構造欠陥 (点, 線, 格子不整, 無定形構造など) の回復あるいは結晶粒の粗大化等によるものと考えられるが、明確な結果は得ていない。しかし、上記の内、最も観察し易い無定形構造すなわち、非晶質に関し、配合比 (mass %) を Ni 基合金粉 : Cr 基合金粉

Fig. 8 Change in lattice parameter of γ -Ni in milled powder (Ex 1).
○: Screw type ball mill. △: Vibration ball mill
●: Ball mill

=2:3にした処理では、Fig. 6(b)に見られるように一般の非晶質金属と同じ広角範囲におよぶ非常にブロード化した回折像および連続したディバイ環が得られた。したがって、本実験における配合比でも、その存在の可能性は高いと考えられる。

次に、機構の異なる振動ボールミルおよびポットミルで Ex 1 をミリング処理し、その γ -Ni の格子定数変化を求めた結果を Fig. 8 に示す。この場合、ボール量に対する粉末量の質量比は 1/40 とスクリーディスク式ボールミルの 1/2 にした。図のように、両者の格子定数 (γ -Ni) はスクリーディスク式ボールミルに比べてかなり遅れて上昇した。しかし、360 ks ミリング処理しても 0.358 nm には達しない。つまり、この種のミリングでは未合金であった。

IV 考 察

本研究では、成分粒子間の固相反応による合金化を X 線回折法によって捕えた。そこで、この結果を踏まえて MA 過程を考察すると、次のような段階を踏破すると考えられる。すなわち、

- (1)初期活性化：この種のミリングでは延性に富む Ni 基合金粉が偏平化しながら Y_2O_3 および Cr 基合金粉を取り込み造粒（凝集体）、破碎を繰り返し粗粒へと成長してゆくが、配合した粉末が粗いと、その粒子の活性（比表面積、表面エネルギー、格子欠陥、格子不整など）が低いために凝集はゆるく、この過程で脆い Cr 基合金粒子の微粉化による初期活性化が起こる。勿論、微粉（活性が高い）を用いた Ex 1 の場合、この過程は省かれるかあるいは短時間で終了する。
- (2)活性化と成分粒子間接近：微粉化によって粒子の活性がある程度向上すると、順次、造粒、破碎を繰り返す過程が始まる。この凝集体中では各々の成分粒子は更に活性化するとともに、成分粒子間の距離を近づけて

ゆく。この場合、Ex 2 および Ex 3 では Cr 基合金粒子の活性化に時間的遅れがあるため、その Fss はゆるやかに増大するが、微粉を用いた Ex 1 では短時間で最高粒子径に到達し、平衡状態を保つ。

- (3)合金化：第 2 過程が進んで合金粒子の活性が著しく増大し、成分粒子間が原子レベルほどに接近すると、その間では格子欠陥や格子不整などに律速された固相反応による合金化が始まる。
- (4)合金化完了：合金化が進み、組成が平衡状態に達して Ni 基超合金粉になる。しかし、この超合金はミリングによる格子歪を内在した構造欠陥の多い不完全な結晶体であり、無定形構造の超合金なども含む。
- (5)微粉化と結晶化：超合金となった粒子は硬化しているために更にミリングすると微粉化してゆくが、その過程では一部の無定形構造の結晶化あるいは格子歪などの回復が起こる。その結果が Fig. 5 のプロフィール強度の増大として表れたと見てよからう。

では、この成分粒子間で起こる合金化が、どのような状況下で生じるかを次に検討した。

Fig. 9 は前記の (3) (A 粉末) および (4) (B 粉末) 過程に相当する Ex 2 の示差熱分析 (DTA) 結果である。合金化を完了した B 粉末の DTA 曲線は、ミリングによって受けた大きな構造欠陥（歪等）などの回復のための発熱が 430 K 付近より始まり、約 750 K で最高値に達した後低下した。一方、合金化過程中的 A 粉末では、それとは別に 440 K 付近より曲線がゆらぎ始めるとともに、更に大きな発熱反応があり、約 860 K を頂点として以後低下した。すなわち、この発熱反応は活性な成分

Fig. 9 DTA curves of Ex 2 superalloy powders during heating.
A: milled for 54 ks B: milled for 84 ks
C: Bannealed at 1470 K for 3.6 ks

Fig. 10 Change of lattice parameter of γ -Ni in powder milled for 54 ks with heat treatment temperature. $\therefore$ Heating rate: 0.33 K/s

粒子間で拡散が起こり、平衡状態へと移行する過程で余分なエネルギーを放出した結果と見てよからう。そこで、上記のA粉末を用いてDTAと同じ昇温速度で所定温度にした後、ただちに急冷し格子定数を求めるとFig. 10のようになった。格子定数は570 Kとかなり低い温度ですでに増加し、970 Kで合金化完了粉末と同じ0.358 nmになり、以後一定になった。つまり、著しく活性化した合金粒子は熱力学的に不安定な状態にあり、たとえば、ボール間にはさまれた粉末は僅かな摩擦熱でも合金化(拡散)が進むことを示唆する。

V 結 言

Ni 基合金, Cr 基合金, Y_2O_3 の三者混合による超合

金 MA 6000 用の合金粉末をスクリーディスク式ボールミルでミリングし、その MA 過程の様相を調べた結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 微粉で活性な Cr 基合金粉を配合した Ex 1 の場合、ミリング開始後直ちに平均粒子径 F_{ss} は増大した。これに対し、粗い Cr 基合金粉を配合した Ex 2 および Ex 3 ではミリング処理初期に Cr 基合金粉の微粉化という初期活性化過程があり、一旦 $4.5 \mu m$ に低下した後上昇した。
- (2) 成分粒子間で起こる固相反応による合金化は Ex 1 の方が早く開始し、約 60 ks で完了するが、Ex 2, Ex 3 では約 84 ks であった。
- (3) いずれの場合も合金化完了後の格子定数は 0.358 nm で、この値は同組成の溶製材のそれに一致した。
- (4) 振動ボールミルおよびポットミルを用いた合金化では、三者混合によっても十分な合金化はなされなかった。

文 献

- 1) 例えば, J. S. Benjamin: Met. Trans., **11** (1970), 2943.
- 2) 鰐川, 武田: 粉体および粉末冶金, **35** [4] (1988), 223.
- 3) 鰐川, 武田: 粉体および粉末冶金, **36** [1] (1989), 7.
- 4) 武田, 皆川: 粉体粉末冶金協会昭和58年度春季大会講演概要集, (1983), 38.
- 5) B. D. Cullity: Element of X-ray Diffraction. Second Edition, Addison Wesley Publishing Company. Reading, (1978), 350.

会 告

第4回コロイドおよび界面化学特別討論会

主 題: 固体表面—界面の化学と技術—

主 催: 日本化学会コロイドおよび界面化学部会

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

日 時: 平成元年6月23日(金), 24日(土), 9時~17時

場 所: 東京理科大学記念講堂(新宿区神楽坂1-3)

特別講演:

1. 再構成表面と吸着現象	東 工 大	高柳邦夫
2. 電極表面の化学過程	東 大 工	藤嶋 昭
3. 単結晶表面の化学過程	化 技 研	野副尚一
4. 金属酸化物表面の吸着現象	岡山理大	森本哲雄

申込締切: 平成元年3月11日(土) 必着

講演要旨締切: 平成元年5月8日(月) 必着

予約及び送金締切: 平成元年5月13日(土) 先着150名

下記参加登録費, 送金方法をご参照のうえ,

1人1枚官製ハガキまたはハガキ大用紙に「第

4回コロイドおよび界面化学特別討論会参加申し込み書」と標記し, 参加者氏名, 年齢, 勤務先, 会員別, 会員No, 連絡先(郵便番号, 所在地, 電話番号: 勤務先か自宅かの別を明記) 送金方法, 参加登録費を明記のうえ, 下記宛お申し込み下さい。

参加登録費: 送料含

部 会 員: 予約3,000円 当日 5,000円

日化・協賛学協会会員: 予約4,000円 当日 6,000円

非 会 員: 予約6,000円 当日10,000円

上記3種のそれぞれの学生: 上記の全ての1,000円引

送金方法: 現金書留あるいは郵便振替(口座番号: 東京7-6058, 加入者名: 社団法人日本化学会)

懇 親 会: 平成元年6月23日(金) 18時~20時

東京理科大学 会費 2,000円

広告募集: 半ページ 30,000円, 1ページ 40,000円

申込, 送金, 問合せ:

〒101 千代田区神田駿河台1-5

(社)日本化学会コロイドおよび界面化学部会

TEL 03-292-6162