研 究

Cr-Al-Ti-Ta 系合金の粉碎特性*

鰐 川 周 治**, 武 田 徹**

Shuji Wanikawa and Tohru Takeda: The Milling Characteristics of Cr-Al-Ti-Ta-Based Alloy.

In order to estimate mechanical alloying properties of Cr-based alloy, as the master alloy for preparing MA6000 superalloy, milling characteristics of Cr-Al-Ti-Ta-based alloy were examined by using vibration ball mill. Results were summarized as follows:

1) Best results were obtained from a milled 60 wt% Cr-based alloy. Mean particle size of this alloy was of 3.2 μm when milled for 18 ks.

2) The 60 wt% Cr-based alloy is apt to the master alloy for MA6000 superalloy, because milling characteristics of it are superior to those of Ni-17Al-28Ti alloy.

3) The oxygen content of the 60 wt% Cr-based alloy crushed into +100 mesh was less than 0.04 wt%, of which the value increased with decreasing particle size, and came to a value of 1.1 wt% at milled into 2.7 μm (Fsss).

(Received February 15, 1988)

I 緒 言

著者らは酸化物粒子分散強化 (O. D. S) 型 Ni 基超合金を対象とした機械的合金化 (MA)¹⁾ の効率化のために、Ni 基超合金組成を延性をもち合金 (主成分粉) と脆い合金 (副成分粉) とに 2 分割し、それに酸化物を加えて MA を行う方法の可能性を検討している。前報²⁾ではその主成分粉として Co, Cr, Mo, W などを含む Ni 基合金を水噴霧し、合金粉の MA 処理に対する適応性を検討した結果、Cr を除いた Ni 基合金粉はカルボニル Ni 粉並の延性と造粒能 (MA 特性) とを備え持つことが明らかになった。そこで、Cr は副成分粉に含めるのが妥当と考えた。一方、この副成分粉は酸素の低いのは勿論であるが、MA 処理時、酸化物とともに主成分粉に混練されるため、より破碎、微粒化 (粉体の活性化) され易い組成であることが望ましい。対象を MA 6000 とした場合、その組成は Cr-Al-Ti-Ta 系となるが、2 相状態図から推測すると、これらを一括溶解した場合、Cr 基母相中に複合的な金属間化合物の晶出した合金になり、これは機械的粉碎して微粒化できそうである。しかし、従来このような合金に関する報告はなく、その粉碎特性すら全く不明である。

本研究では、Cr-Al-Ti-Ta 系合金を比較的酸化の少ないアーク溶解法で調製し、乾式ボールミルによる粉碎特性を調べ、Cr の最適組成範囲を求めるとともに、MA 処理に適用する合金粉性状を検討した。

II 実験方法

Table 1 に本実験で用いた合金の組成を示す。これら合金の溶解は、4.5Al-2.5Ti-2Ta-0.15Zr-0.01B を一定とし、これに Cr を 40~80 wt% の範囲で秤量し、炉中を高純度 Ar (純度 99.99%) で 0.05 MPa に置換した後、アーク電流最高 650 mA の条件で行った。1 ロットの溶解量は 70 g である。これら合金を超硬合金製の乳鉢で砕き、これを実験用試料とした。

合金粉を微粒化するための振動ボールミルは前報と同じ条件とし、処理雰囲気は大気である。まず、実験に先だち 40 Cr と 60 Cr を用いて粉碎特性におよぼす出発粒度および装入量の影響を調べた。それによると、組成によって粉碎可能な粒度が存在し、-20 mesh であれば、両者とも微粒化できることがわかった。そこで、出発粒度は -100 mesh に砕いた 60 Cr の粒度分布に合せ、100/200 mesh を 45 wt%, 200/325 mesh を 20 wt%, -325 mesh を 35 wt% とし、-325 mesh の平均粒子径 (Fsss) を 10~11 μm にそろえた。この配合ではいずれの合金粉も Fsss は 23~24 μm の範囲になった。一方、装入量は少量処理ほど両者の Fsss の差が大きい。ここでは「粉碎特性の比較」ということを考慮し、100 g とした。

* 昭和58年5月本協会春季大会にて一部発表、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。

Table 1 Chemical compositions and density of Cr-based alloy (wt%).

Alloy	Al	Ti	Ta	Zr	B	Cr	O	Density (Mg/m ³)
40Cr	30.5	16.3	12.8	0.88	0.06	bal.	0.036	4.96
50Cr	25.3	13.4	10.4	0.78	0.05	bal.	0.037	5.29
60Cr	18.0	10.6	9.7	0.66	0.04	bal.	0.034	5.68
70Cr	14.6	8.6	6.5	0.55	0.03	bal.	0.031	5.96
80Cr	10.1	6.0	4.9	0.42	0.02	bal.	0.033	6.31

この粉碎処理では所定時間毎に粉末を取り出しサンプリングして Fisher's Sub-Sieve Sizer で平均粒子径(Fsss)を測定し、ポットにもどす。この操作を繰り返しながら、1試料につき合計 72 ks 処理を継続した。

上記のようにして得た粉末は活性化するとともに酸化し、容器などからは不純物が含まれる。これらは粉末の性質およびその後の材料特性などに影響をおよぼすため、その状況を把握しておく必要がある。そこで、粉末の酸素量および組成を化学分析で調べた。また、粉碎に伴う粉末の活性化の一つの目安として粉末の構造変化（格子不整、結晶子径）をX線回折のプロファイルの積分幅より Hall³⁾ の方法で求めた。

Ⅲ 実験結果および考察

Ⅲ-1 合金

合金の酸素量は溶解時の Ti, Al などの脱酸効果によって、原材料酸素量（各成分の総合は 0.2~0.5 wt%）に比べ2桁も低下し、低酸素化には有利であった。しかし、原材料の酸素量はロット毎に異なっていたため、逆に合金組成の Ti, Al が±1 wt% の範囲でバラツいた。Table 1 の分析値は4ロットの平均値を示した。

Photo. 1 に代表的な合金の組織（EPMA による二次電子像）を示す。凝固冷却の比較的早いアーク溶解では合金の組織はデンドライトであった。X線回折による定性分析では 40Cr, 50Cr 合金は3相からなり、Photo. 1 の 40Cr A が α 相, B が γ 相で矢印が β 相に相当し、50Cr 合金では β 相が多く観察された。一方、60~80Cr 合金では基質 α 相(Photo. 1 中のC, E)の粒界および粒内に β 相(D, F)が晶出していた。この β 相は Cr 含有率

の高い合金ほど少なく、80Cr 合金ではこの回折線は観察されない。EPMA 線分析によると、いずれの合金の場合も α 相中への Zr の固溶は非常に少なく、最も多いもの(60Cr)でも 0.20 atomic % であった。また、60~80Cr 合金では β 相中の Zr は Cr 含有率の高い合金ほど多く、例えば、60Cr 合金の場合 12.5 atomic % で 80Cr 合金では 16.0 atomic % であった。これら合金中 ($\alpha + \beta$) の Zr は勿論 Cr 含有率が高いものほど少ないが、上記の結果は α 相中への Zr の固溶度と β 相の晶出量とに関連したものともてよい。

Ⅲ-2 Fsss に及ぼす Cr 含有率の影響

Fig. 1 に所定時間粉碎処理した粉末の Fsss と Cr 含有率との関係を示す。図のように Fsss はいずれの処理時間においても低 Cr および高 Cr 側が高く、中間の 60Cr が最も低い。図中、18 ks 以後の結果を省いてあるが、合金粉の微粉砕化は約 18 ks まで急激に減少し、以後の変化は非常に小さい。しかし、Cr 含有率の影響は上記と同様で例えば、72 ks 後の Fsss は 60Cr が 2.7 μm と最も低く、80Cr では 3.7 μm , 40Cr では 5.0 μm であった。これら合金の破砕性は勿論組織に関連したものであり、上記の結果を組織と照し合わせると、40Cr, 50Cr に晶出する γ 相の靱性はかなり高いと言えよう。なお、対象を MA 6000とした場合、主成分粉の Ni 基合金粉を Ni-5.4W-2.7Mo 組成にすると、副成分粉組成はちょうど 60Cr 合金粉に相当する。

Ⅲ-3 Ni-46Al 合金等との比較

従来、MA 6000用に用いられていた Ni-46Al, Ni-17Al-28Ti 合金は金属間化合物 (Ni_3Al_2 など) を晶出する系であり、これらは MA 特性を考慮した組成であると

Photo. 1 Scanning electron micrograph of cross section of Cr-based alloy powders.

Fig. 1 Effect of chromium content on Fss of Cr-based alloy powders.

Milling time $\triangle$: 0.6 ks $\blacktriangle$: 1.8 ks
 $\circ$: 3.6 ks $\bullet$: 18 ks

Fig. 2 Changes of Fss with milling time.

考えられる。そこで、Cr合金中、最も Fss が低下した 60Cr の破砕性を評価するために、同一条件で粉砕処理し、その Fss の経時変化を比較した。Fig. 2 に見るように 10 ks 処理までの 60Cr の Fss は Ni-46Al より高い。しかし、Ni-17Al-28Ti より低く、両者の中間的な破砕性を示した。一方、10 ks 以後の粉砕状態は組成によって異なり、Ni-46Al では約 10 ks 以後、Ni-17Al-28Ti では約 20 ks 以後粉砕平衡に達した。これに対し、60Cr の場合、実験範囲では微粉砕化が続いた。勿論、MA 現象は複数の成分粉の混練にかかわるため、このような粉砕状態が MA 処理に有効に作用するかは現在のところ明らかでない。しかし、MA 処理における副成分粉の役割の一つは微粒化であり、その微粒化し易さから見ると、60Cr 合金の MA 処理に対する適応性は最も高いと考えられる。

III-4 粉砕に伴う構造変化

Photo. 2 に所定時間粉砕処理した 60Cr の SEM 写真を示す。乳鉢粉砕によって生じた角ばった粒子は微粉砕化とともに形状が丸くなり、粒子が小さくなると同時に界面がやや不鮮明となり、多数の微細粒子が生成している。これら微粉砕する過程で X 線回折を行うと、処理時間とともに回折線強度は低下し、幅が増加した。この変化は粉砕による粉末の構造変化、すなわち、粒子の大きさ、比表面積の変化とともに結晶格子の不整化、無定形化や転移、新結晶格子の生成などを示唆する。そこで構造変化の一つとして、基質 α 相の (110), (200), (220) 面の回折線を用いて格子不整と結晶子径 (クリスタット、サイズ) の変化を求めると Fig. 3 のようになった。回折線は基質内に分散する β 相、あるいは凝固冷却時に生じた熱歪みのためか、粉砕しない状態である程度の幅を有し、クリスタットサイズは約 90 nm であった。これを微粉砕しても Fss は低下するにもかかわらず、約 9 ks まで大きな変化はない。しかし、それ以後は急激に低下し、36 ks 以後 20~30 nm になった。一方、格子不整は 9 ks 付近に極大値があらわれて以後低下した。この格子不整の変化は物質の種類および粉砕条件などによ

Photo. 2 SEM image of 60Cr based alloy powders on each milling time.

Fig. 3 Crystallite dimension and lattice distortion of 60Cr alloy powder against the time of milling.

っても異なる⁴⁾が、本実験における乾式粉碎では長時間処理するとかなりの温度上昇が見られ、上記の格子不整の回復はボール間あるいはボールとポット壁との間で生ずる摩擦熱などによって起きたものと考えられる。

Ⅲ-5 酸化量および不純物

Fig. 4 に粉碎に伴って増加する粉末の酸素量を $1/F_{ss}$ の関数として整理した結果を示す。乳鉢粉碎によって生じた微粉の酸素量も図中の線の上に位置する。しかし、+100 mesh ($F_{ss} \geq 45 \mu\text{m}$ に相当する) の酸素量はいずれの合金の場合も 0.04 wt% 以下であった。これ以下の微粉では $1/F_{ss}$ が増すにつれて酸素量も上昇するが、その増加傾向は 2 種類に分かれた。すなわち、60~80Cr

Fig. 4 Relation between the oxygen content and the inverse of F_{ss} of alloy powders.

の酸化には比表面積の影響がかなり支配的で、微粉になっても大幅な酸素量の増加は見られない。これに対して、40Cr, 50Cr (Ni-46Al など含む) ではいずれの $1/F_{ss}$ ($> 2.2 \times 10^4 /\text{m}$) においても酸素量は高く、しかも、微粉になると急上昇した。この酸素の増大は合金の組織(合金中に晶出する γ 相は Al+Ti が約 80atomic% である)および粉碎処理後半に起こる粉碎平衡の影響が大きく関与していると考えられる。

次に、容器などから含入する不純物として各々の容器の主成分について化学分析した。アーク溶解では銅製ルツボに W-2 Th 電極を用いているが、合金中の W および Cu は 0.005 wt% 以下であった。超硬合金製の乳鉢粉碎では側壁が鋼製で僅か Fe が含入したが $< 0.1 \text{ wt\%}$ であった。勿論、超硬合金からの含入は少なく、例えば W は分析誤差範囲内であった。一方、振動ボールミルでは容器、ボールとも鋼製であるため、Fig. 5 に見るように処理時間に対応して Fe 量が増加した。しかし、微粉になると粉碎能率の低下とともにボール、容器壁に粉末が付着するため、Fe 量の増加率は落ちた。粉碎量を増すと Fe 量は低いが、その分粉碎能率は低下する。そこで、同一 F_{ss} で比べてみると、例えば、400 g の場合、100 g の時に対しその差は $\leq 0.1 \text{ wt\%}$ であった。

一方、出発粒度を粗くすると Fe 量は高くなり、例えば、60Cr の場合、20/32 mesh と -325 mesh を 36 ks 粉碎処理すると、 F_{ss} は両者とも約 $3 \mu\text{m}$ 程になるが、Fe 量は前者が 0.67 wt% で後者が 0.37 wt% となり、出発粒度の影響は大きい。これら粉末に含入する Fe 量は合金の破砕性に対応し、同一 F_{ss} で比較すると、Cr 基合金中 60Cr が最も少なかった。

以上のように、酸化および容器などからの汚染をできる限り少なく抑えるには結果的に超硬合金製の乳鉢で +100 mesh に粗粉碎することが望ましい。しかし、MA 処理における合金化の効率上、より微粉(活性の向上)を

Fig. 5 Relation between the milling time and amount of iron contaminated from vibration ball mills.

得ようとする場合、振動ボールミル粉碎では処理時間を36 ks以内に留めるべきであることがわかった。

IV 結 言

MA 6000 用の副成分粉として Cr-Al-Ti-Ta 系合金をアーク溶解法で溶製し、振動ボールミルで微粉碎するとともに、その粉碎特性を調べて MA 処理への適性を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1)Cr 基合金中、60Cr の破砕性が最も良好で 18 ks 粉碎処理すると F_{ss} は $3.2\mu\text{m}$ になった。
- (2)この 60Cr 合金は Ni-17Al-28Ti 合金より粉碎特性は優れ、MA 処理に対する適応性は高い。

(3)粗粉碎した合金の +100 mesh の酸素量は 0.04 wt% 以下であった。これを大気条件で微粉碎すると、酸素量は F_{ss} の低下に伴って増加し、60Cr 合金の場合、 $2.7\mu\text{m}$ で 1.1 wt% であった。

(4)容器などから含入した Fe は 18 ks 粉碎処理した粉末で約 0.25 wt% (60Cr) であった。

文 献

- 1) 例えば, J. S. Benjamin: Met. Trans., **1** (1970), 2978.
- 2) 鰐川, 武田, 粉体および粉末冶金, **35** [4] (1988), 223.
- 3) W. H. Hall: Proc. Phys. Soc., **A62** (1947), 741.
- 4) 久保, 神保, 水渡, 高橋, 早川: 粉体, 理論と応用, 丸善, (1979), 165.

訂 正

○Vol. 35 No. 9 p. 865

増田 喜男氏, 建石 剛氏の研究論文

(誤)

(正)

p. 865 シノプシス $10\mu\text{-lmm}$ → $10\mu\text{m-1mm}$

draw → drawn

the diamagnetism → diamagnetism

○Vol. 35 No. 9 p. 970

堀田 勝喜氏, 鈴木 敏正氏, 廣瀬 治男氏, 小池 吉広氏の研究速報

(誤)

日本工大 堀田 勝喜, 鈴木 敏正, 廣瀬 治男

日本工大大学院 小池 吉広

(正)

日本工大 堀田 勝喜, 鈴木 敏正, 廣瀬 治男

日本工大大学院 小池 吉広

本会記事

第 175 回理事会

日 時: 昭和63年6月27日(月) 15:00~17:00

場 所: 国立教育会館

出席者: 高田会長他17名, 委任状7名, 計25名。

議 事:

1. 協会賞推薦委員選出の件。
2. 昭和63年度秋季大会実行委員委嘱の件。
3. 参事委嘱の件。
4. 運営委員会委員委嘱の件。
5. 分科会活動計画の件。
6. 会員増強運動の件。

7. その他

①協賛の件。

②学会会議議員選出報告の件。

第 176 回理事会

日 時: 昭和63年9月19日(月) 13:30~15:30

場 所: 神田学士会館

出席者: 高田会長他14名, 委任状12名, 計27名。

議 事:

1. 協会賞選考委員選出の件。
2. 役員一部改選の件。
3. 金属工学研究連絡委員選出の件。
4. 昭和63年度秋季大会の件。
5. 理事会出席メンバーの件。
6. 増募増口の件。
7. その他
 - ①共催, 協賛の件。
 - ②第6回最新の粉末冶金技術講座の件。
8. 定款改訂の件。

第 177 回理事会

日 時: 昭和63年12月13日(火) 13:30~14:30

場 所: 神田学士会館

出席者: 高田会長他22名, 委任状6名, 計29名。

議 事:

1. 会計中間報告及び決算予想の件。
2. 企画委員会報告の件。
3. 昭和64年度春季大会の件。
4. その他
 - ①協賛の件。
 - ②諸報告の件。
 - ③ICF5 について。