メカニカルアロイングによる混合，合金化過程の解析

住友金属工業(株) 未来技術研究所 阿佐部和孝，中西 睦夫

Kazutaka Asabe and Mutuo Nakanishi : Analysis of Mixing and Alloying Processes by Mechanical Alloying. Alloying process in mechanical alloying (MA) and reaction behavior in heating of Ni-Cu solid solution were analyzed. Alloying was occurred in lower temperature and shorter time in accordance with the progress of MA, ie. the state of mixing Ni and Cu became higher. Resultant phase in MA and heat treatment was the same as the phase occurred only in MA, but activation energy tended to decrease as the increasing time of MA. We concluded that non-equilibrium mixing phases that cannot be occurred in conventional way can be formed in combination with MA and heat treatment.

(Received June 25, 1990)

1. 結 言

メカニカルアロイング (MA) によるアモルファス合金、超微細粒金属間化合物等非平衡相利用新高機能材料の創製方法が注目されている¹⁾。これら新材料のほとんどが、加熱・加圧等により固化成形されるので、MAと熱処理の組合せによる組織制御が重要となる。

本報告は、MA-熱処理による組織制御メカニズム解明の基礎的検討として、比較的反応性に優れるNi-Cu全率固溶体生成系を用いて、MAによる混合、合金化過程と加熱時の反応挙動を検討した。その結果、MAの進行、即ち、NiとCuの混合度向上（積層間隔の減少）に伴い、低温短時間で合金化反応が生じ、反応性の向上が認められた。本反応による生成相はMAによるものとはほぼ同等であるが、その活性化エネルギーはMAの進行により減少傾向にあった。MAと熱処理の条件設定により、従来得られない非平衡混合相の生成も可能であることが判明したので以下に報告する。

2. 実験方法

Ni粉末（平均粒径約3 μ m）とCu粉末（約30 μ m）

を50wt%Ni及び70wt%Niとなるように調合し、その混合粉末を回転型ボールミル（SUS304製）を用いてMAを行った。用いたボールは容器同様SUS304製、 ϕ 16であった。MA条件は、粉末0.1kgに対しボール4kgとし、126rpm $\times$ 0~432ksec.

（120時間）とした。MA時間と混合、合金化状態の関係をミクロ組織観察及びX線回折により調査した。更に、MA状態の異なった複合粉末を873~1273K $\times$ 0.6~7.2ksec. 真空（10⁻⁴Torr）熱処理後の合金化状態をX線回折により調査し、MA-熱処理による組織制御メカニズムを検討した。

3. 実験結果及び考察

(1) MAによる混合、合金化過程

MAの進行に伴いNiとCuの混合状態が均一化してくる。50wt%Ni組成のMA処理後粉末のミクロ組織経時変化を写真1に示す。MA初期には、Ni粒子とCu粒子は圧延・造粒され層状組織を呈する。中期には、層状組織の微細化が生じ、120時間においては、均一なほぼ一相と思われる組織を呈している。MAにおける混合度評価

Photo. 1 Micrographs of mechanically alloyed 50wt%Ni-50wt%Cu powders for various time.

30 μ m

の一手段として、ミクロ組織からみた見かけの層状組織間隔の経時変化をとることとした。その結果を図1に示す。50wt%Niを代表例として示したが、70wt%Niの場合もほぼ同様であった。見かけ上、100時間MAで0.5 μ m以下の均一混合度が得られている。

この様に混合度の向上と共に合金化状態がどの様に変化したかをX線回折により調査した。50wt%Ni組成のX線回折パターンの経時変化を図2に示す。Ni、Cuのピークは徐々に低くなり、ほぼ中央部に新しいピークが現れ、最終的にはこのピークのみとなる。このNi-Cu系MA粉末(50wt%Ni)の相変化の状態を図3に示した。また、Ni、CuのピークはMAの進行に伴い、若干内側へシフトする。この合金化の見かけの層状組織間隔に対する変化を図4に示す。数10時間MAから合金化が生じ始め、50~100時間MAで急激な合金化が生ずる。これは層状組織間隔に換算すると、数 μ mで合金化が生じ始め、1 μ m以下で急激な合金化が生ずることを示している。Ni中へのCuの固溶、Cu中へのNiの固溶も同じことがいえる。また、50wt%Ni、70wt%Ni組成ともにNi中へのCuの固溶、Cu中へのNiの固溶がX線回折に現れる程度比較的初期からNi/Cu界面で生じ始め、ある段階から配合組成のNi-Cuが現れてくる。

Fig.2 Change of phase in MA 50Ni-50Cu powders for various time by XRD.

Fig.1 Change of width of layer in MA 50Ni-50Cu powders for various time.

Fig.3 Change of phase ratio by XRD in MA 50Ni-50Cu powders for various time.

Fig.4 Change of distance of (111)plane in MA Ni-Cu powders for various width of layer (time). open mark; 50Ni-50Cu, solid mark; 70Ni-30Cu

(2) 熱処理による反応挙動

種々の条件でMAを施した70wt% Ni組成MA粉末を873、1073、1273K×3.6ksec. 真空中で熱処理を行った時のNi-Cu_{ss}生成率を図5、6に示す。MAの進行とともに反応性が著しく向上していることが伺える。単純に混合しただけ(MA0時間)のNi-Cu混合粉末は1273K×3.6ksec. においても完全に合金-均一化は生じないが、24時間MAされた粉末(層間隔約5μm)は873K×3.6ksec. で既に完全に合金-均一化されている。

873Kにおける熱処理時間とNi-Cu_{ss}生成率の関係を図7に示す。低温熱処理による合金化反応は、初期に急激な反応が生じ、その後緩やかに進行する。これは、MAにより蓄積された歪エネルギーが初期に開放され、Ni/Cuの見かけの拡散の活性化エネルギーを低下させるためと考えられる。そこで、本熱処理によりNi/Cuの拡散した距離がNi-Cu_{ss}の合金化層間隔、即ち、見かけの層状間隔に反応率(Ni-Cu_{ss}生成率)を乗じた値に等しいと仮定して $L = (Dt)^{1/2}$ から拡散定数Dを求め、アーレニウスプロットを行った。ここで、Lは拡散距離を表わし、 $L = \alpha d$ で表わされる(α ; Ni-Cu_{ss}生成率、d; 見かけの層状間隔)。その結果を図8に示す。MAの進行に伴いその傾きが緩やかとなり、見かけの拡散の活性化エネルギーが低下していることを示している。

8時間MAより更にMAが進行すると見かけの活性化エネルギーは、0に近付くものと推定され、見かけの活性化エネルギーが0となった時、MAのみで合金化反応が開始すると考えられる。水谷らがMAによる歪の蓄積エネルギーと混合のエンタルピーを比較し、前者が後者を越える成分系においてのみアモルファス化が生じると報告している様に、蓄積された歪エネルギーが合金化に必要なエンタルピーの値を越えた時、即ち、見かけの拡散の活性化エネルギーが0となった時、MAによる合金化が生ずるものと推定される。

Fig.7 Effect of heating time at 600°C on reaction ratio of Ni-Cu_{ss} in MA 70Ni-30Cu powders for various MA powders.

Fig.5 Effect of MA processing time and heating on reaction ratio of Ni-Cu_{ss} in MA 70Ni-30Cu powders (heating time is 3.6ksec.).

Fig.6 Effect of heating temperature and MA processing time on reaction ratio of Ni-Cu_{ss} in MA 70Ni-30Cu powders (heating time is 3.6ksec.).

Fig.8 Effect of MA processing time on activity at MA 70Ni-30Cu powders.

(Arrhenius Plot)

以上MA-熱処理による反応挙動からMAの効果は、単にNi粒子とCu粒子の均一微細分散による近接効果だけでなく、歪の蓄積による易反応性化付与という相乗効果をもたらし、活性な複合粉末を形成することである。従って、Ni-Cu系の様な反応性に優れた成分系でなく難反応性の成分系に本法を適用することにより低温・短時間熱処理で容易に任意の組織を創製し得る可能性があるといえる。実際、著者らは、別の実験において、単相化困難なNi-Si系金属間化合物の単相化に成功している²⁾。

4. 結 言

MA-熱処理による組織制御メカニズムを解明するために、比較的応答性に優れるNi-Cu全凝固溶体生成系を用いて、MAによる混合、合金化過程と加熱時の反応挙動を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) MAの進行、即ち、NiとCuの混合度向上に伴い、低温・短時間で合金化が生じ、反応性の著しい向上が認められた。
- (2) MA-熱処理による生成相はMAのみによるものとほぼ同等であるが、その活性化エネルギーはMAの進行により減少する。
- (3) MA-熱処理の組合せにより任意の合金化状態が容易に得られる。
- (4) MAの効果は、混合度向上による異種元素粒子間距離の減少（微細均一化）及び歪エネルギー蓄積による活性化状態の創製に伴う易反応性化であり、この状態を制御することによって組織制御が可能である。

Fig.9 Effect of MA processing time and heating temperature on reaction ratio of Ni-Cu_{ss} at 70Ni-30Cu.

文献

- 1) 例えば、江崎、杉本、鮎山、時実：粉体および粉末冶金 36(1989) 693。
- 2) 阿佐部、中西：粉体粉末冶金協会平成元年度秋季大会講演概要集 (1989) 96。