メカニカルアロイング Ti-Mo 固溶体とその微細構造

岡山大学 大学院

林 雨栄

岡山大学 工学部

飛田 守孝, 榊原 精, 竹元 嘉利

岡山大学 理学部

前田 裕宣

岡山理科大学 工学部 助台 栄一

Lim Woo-Yeong, Moritaka Hida, Akira Sakakibara, Yoshito Takemoto, Hironobu Maeda and Eiichi Sukedai: Mechanically Alloyed Ti-Mo Solid Solution and Its Microstructure. Mixture of Ti and Mo powders was mechanically alloyed to obtain β -type Ti-20mass%Mo alloy. The mechanism of mechanical alloying(MA) of Ti-20mass%Mo and microstructure of its product were investigated by X-ray diffraction, XAFS and TEM. X-ray diffraction profile showed that complete alloying was attained by the 36ks-MA, but incompleteness was revealed by the analysis of XAFS. According to the result of XAFS, 144ks-MA was needed to accomplish alloying. The radial structural parameters of j -th shell, R_j , N_j and σ_j are obtained by curve fitting method on a two-shell, double Mo-Mo and Mo-Ti pairs. Nearest neighbor bond length(R_j) decreased with the time of MA. From the observation of TEM, it was revealed that mechanically alloyed particle was composed of small domains with different lattice images in direction, like subgrains. Deformation of the lattice image was also recognized for the MA specimen.

(Received June 7, 1990)

I はじめに

メカニカルアロイング(以下MAと略す)では粉末状態の固体をそのまま室温で機械的に加工することによって合金化あるいはアモルファス化が容易にできることが知られ大きな関心を集めてきた。MAは1970年J.S.Benjaminによって初めて使われた⁽¹⁾。その後、MAの著しい加工性が認められ色々な合金系に適用されている。しかしMAによる合金化の機構と生成した合金の微細構造についてはまだ明かでない。その機構に対しては局所融解に伴う急冷と固相拡散反応説⁽²⁾がある。そこで我々は今まで β 型Ti-Moの実験から得られた知見^{(3)~(5)}を基本に据えてMAの素過程を明らかにするために本実験を行った。Ti合金における β 安定化元素であり、Moと類似の挙動を示すVを使ったV基合金(V-Ti)系においてはMAによってアモルファスにはならないことが報告されている⁽⁶⁾。ここでは特にMAによる固溶体の生成過程とそれに伴う微細組織変化に着目して得られた結果を報告する。

II 実験方法

MA装置は三井三池社製攪はん型高エネルギーボールミル(アトライタMA1D)を用いた。ステンレスタンクに直径9.5mmのスチールボール17.5kgと約1% (重量比)の混合粉末試料を入れ高純度Ar雰囲気(0.3 l/min)でMAを行った。攪はんアームの回転速度は300 rpmで、摩擦による温度上昇を防ぐために冷却水(2 l/min)を流しながら実験を行った。試料粉末は大阪チタン社(株)製純Ti粉末($<42\mu\text{m}$)と日本タングステン社(株)製純Mo粉末

($<1.2\mu\text{m}$)を用い、Ti-14mass%MoとTi-20mass%Moにそれぞれ配合した。配合された試料は18ks、36ks、72ks及び144ks間ボールミリングを行ってMA処理材(以下MA材と略す)とした。一方、これらMA材との比較のため、同じ組成の溶製板材を既報^{(5),(7)}と同じ要領でそれぞれ石英管中にArガス封入(10^{-1}Pa)し、1223Kで4.4ks溶体化処理後、冷水中に急冷処理した。これらの急冷材を油目ヤスリで粉末化し、MA材の加工度に近づけるためにメノウがけによる強加工を施し、溶製粉末試料(以下FA材と略す)とした。

以上の方法で用意したMA材とFA材についてX線回折、XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)及びTEM(Transmission Electron Microscope)などを行った。X線回折測定的光源は30kV-15mAの単色Cu K α を使って $2\theta = 10^\circ \sim 110^\circ$ の範囲を $5^\circ/\text{min}$ で走査した。しかし、X線回折では合金の長範囲の平均構造しか分からないので原子オーダーでの局所構造を調べるため次のようなXAFS分光を行った。高エネルギー研BL-10BにてMoのK吸収端のXAFSを室温で測定し、得られたデータから動径構造パラメータ(Radial structure parameter)、すなわち配位数(N_i ; ここで $i=1$ はMo-Mo、 $i=2$ はMo-Ti対)、近接原子間距離(R_i)及びDebye-Waller factor(σ_i)などを求めるために非線形フィッティング法による解析を行った。XAFSの解析からはMoまわりの結合に関する情報は得られるが実際にその合金がどのような周期構造を持っているかを調べるため、明石ビームテクノロジー社製超分解能分析電子顕微鏡 002Bで観察を行った。

電子顕微鏡試料としては、FA材においては急冷材を用意した。MA材にあつては粉末をアルコール中で分散させてできるだけ小さい粒子を選択した。これらの粉末は直径 $0.2\mu\text{m}$ 以下のものでよくMAが進行した粒子と考えてよい。

ここでは得られた結果のうち主にTi-20mass%Moを中心として報告する。

III 実験結果及びその考察

Fig.1はTi-20mass%MoのMA材のMA処理時間に伴うX線回折プロファイルの変化とFA材のプロファイルを示したものである。

まずFig.1(a)の18ksMA材を見ると(110)_{bcc}ピークが2重になってまだ合金化が不十分であることが分かる。それがFig.1(b)の36ksMA材においては両者が接近合併してピークが1つになり、ほぼ準安定固溶体化が完了したようになった。その際、高角度側のピークが低角度側のピークより移動量が多いことが認められた。なお、X線回折では、急冷材で認められた β 相中の ω 相が認められなかったのでMAによって ω 脆化のない高温 β 相のみを室温で作ることができると考えられる。さらにこれ以上72ks及び144ks MAを進めると加工によってピークが低くブロードになることが認められた。

これらの一連のX線回折結果から微細組織に何らかの

Fig.1 Comparison of the X-ray diffraction profiles (a)melted alloy(FA) and mechanical alloy.(b)18ks,(c)36ks,(d)72ks,(e)144ks.

Fig.2 Fourier transformation of the XAFS spectra for the (a)Ti-14mass%Mo and (b)Ti-20mass%Mo alloys.

Table 1 Structural parameters obtained by non-linear fitting method for the data of EXAFS.

A) Ti-14Mo	N _i	R _i (Å)	σ _i (Å)	λ _i (Å)	ΔE _i (KEV)	B) Ti-20Mo	N _i	R _i (Å)	σ _i (Å)	λ _i (Å)	ΔE _i (KEV)
FA						FA					
1 Mo-Mo	1.84	2.65	0.10	7.03	-0.01	1 Mo-Mo	1.52	2.62	0.10	6.55	-0.03
2 Mo-Ti	7.33	2.70	0.12	6.24	0.01	2 Mo-Ti	7.34	2.70	0.12	6.37	0.01
MA 36ks						MA 36ks					
1 Mo-Mo	6.87	2.71	0.09	"	"	1 Mo-Mo	3.04	2.65	0.08	"	"
2 Mo-Ti	40.59	2.74	0.21	"	"	2 Mo-Ti	20.72	2.73	2.20	"	"
MA 72ks						MA 72ks					
1 Mo-Mo	2.74	2.69	0.09	"	"	1 Mo-Mo	1.59	2.64	0.08	"	"
2 Mo-Ti	8.97	2.73	0.13	"	"	2 Mo-Ti	7.50	2.66	0.15	"	"
MA 144ks						MA 144ks					
1 Mo-Mo	2.85	2.69	0.11	"	"	1 Mo-Mo	2.39	2.62	0.11	"	"
2 Mo-Ti	9.47	2.73	0.13	"	"	2 Mo-Ti	7.12	2.69	0.13	"	"

* The distance of Mo-Mo pair obtained from X-ray diffraction data of pure Mo and Ti-20mass%Mo are 2.72(Å) and 2.82(Å), respectively.

ΔR_i : Mo-Mo = ±0.03

Mo-Ti = ±0.02

ΔR_i : Mo-Mo = ±0.03

Mo-Ti = ±0.01

変化が予想されたので次のXAFSによる局所構造の検討を行った。

Ti-14mass%MoとTi-20mass%MoのFA材とMA材のそれぞれのMo K吸収端のXAFSを室温で測定し、得られたデータの波数 $k(1/\text{\AA})$ の 3.0から16.0までの範囲をFourier変換した結果をFig.2に示す。まず absolute part (外側の細い線)の主ピークを見ると、Ti-14、20mass%Moともに36ksMA処理によって近接原子間距離がFA材より大きくなったことが認められた。Ti-14mass%Moにおいては、MAの進行にともなって近接原子間距離が小さくなるが、144ksまで進めてもFA材のそれより大きい状態で留まっていることを示している。Ti-20mass%Moの場合もほぼ同じ傾向が認められたが、144ksMA処理でFA材とほぼ同じ値になった。次にimaginary part(中側の太い線)を見ると、Ti-14mass%MoのFA材においてはimaginary ピークの位置がabsoluteのそれとほぼ一致していることが認められた。これに対してMA材では144ksまでMAを施した場合でもピークはいくつかに分離しており、Moの環境が不均一であることを示している。しかしTi-20mass%Moにおいては、144ksMA処理によってピークの形がFA材のそれとほぼ同じ様相を呈している。以上のことより、Ti-20mass%Moの場合、X線回折結果では36ksMAによって(110)_{bcc}ピークが1つになり合金化が完了したように認められたが、Mo原子を中心としたXAFSによる局所構造を見る限り 144ksMA処理で合金化が完了したことが認められた。

ここでstructure parameterすなわち、N_i、R_i、σ_i、λ_i(mean free path of photo electron)及びΔE_i(エネルギー補正值)などを求めるため、Fig.2において1.4から 2.94(Å)の区間を逆Fourier変換し非線形フィッティ

ング法⁽⁸⁾によって解析した結果を次のTable 1 に示す。

この解析では 2 shell model、すなわちMo-TiとMo-Mo対 モデルを使用した。なお、MA材のλ_i及びΔE_iはFA材の値に固定した。ここで注目すべき点は Mo-Mo原子間距離であろう。何故なら、Mo原子の拡散はTiのそれより困難であることからMo-Ti 対の形成は主にMoへのTiの拡散で達成されるが、観測されるMo-Mo対は純Mo中のMo-Moと合金中の Mo-Mo対からなっていると考えられるからである。そこで Ti-14mass%MoのMo-Mo対の距離を見ると、36ksMA処理でFA材のそれに比べて大きくなってMAが進行するとともに小さくなった。さらに144ksMA処理後もFA材のそれより大きい状態とどまった。Ti-20mass%Moの場合、72ksまではTi-14mass%Moと同じ傾向を示しているが、144ksMA材でMo-Mo対の距離がFA材とほぼ同じになった。このことは 144ksで合金化が完了したことを示している。つぎに、Mo-Ti対を見ると、Ti-14mass%MoのMo-Ti 対と同じ傾向が認められた。

これらのXAFS解析によつては合金化に伴う局所構造の変化は分かるが、拡散混合した原子が合金としてどのような周期性を持っているかは分からないので電子顕微鏡による組成分析と格子像の観察を行った。

Fig.3(a)は Ti-20mass%MoのFA材の格子像を示している。β相の(110)フリンジが広い領域にわたって規則正しく並んでいることが観察された。この回折像をみると、単結晶的なスポットが明瞭に観察された。これに対してFig.3(b)のTi-20mass%Moの72ksMA材では、格子像の連続性が狭い領域に限定され、種々の方向の格子像を持ついくつかの領域(直径10nm以下、ゾーンと略す)が接合した様子を示している。ゾーン中の格子像にはかなりの歪

Fig.3 Transmission electron micrographs of (a)melt alloy of Ti-20mass%Mo(FA), (b)72ks mechanically alloyed(MA) Ti-20mass%Mo and 36ks MA Ti-14mass%Mo.

が認められた。格子像が見られない領域はアモルファスのようなコントラストを有している。不均一な回折像(リング)からも明視野像から得られる構造が裏付けられる。なお、部分的アモルファスの存在については回折条件との関係で更に詳細に調べる予定である。

Fig.3(c)はTi-14mass%Moの36ksMA材の明視野像である。X線回折及びXAFSの結果からはまだ合金化が不完全であ

るが、試料の選択法を考慮すると、小さい粒子は Ti-20mass%Moの 72ksMA処理材と同じくらい合金化が進んだ格子像とアモルファス的な領域が認められた。

なお、FA材では急冷 ω 相の回折図形が明瞭に観察されたが、MA材において ω 相の回折図形は認められなかった。

IV おわりに

以上 Ti-20mass%Moを中心とした一連の実験から得られた結果をまとめると、次のようである。

- (1) X線回折結果では36ksMA処理によって合金化が完了したようであるが、XAFSによる局所構造に関する情報では144ksMA処理でFA材とほぼ同じ状態になった。
- (2) MoのK吸収端のXAFSとそのデータの解析によると、近接原子間距離(R_1)がMo-Mo、Mo-Ti 対ともにMAによって小さくなる傾向が認められた。
- (3) MAによる合金の格子像が観察される領域はFA材のそれより狭く、かなり歪んでいることが認められた。
- (4) MA材の回折図形には ω 相によるリングは認められなかった。
- (5) MA材において格子像がみられない領域がアモルファス状態を呈しているものかどうか更に詳細に調べる予定である。

文献

- (1) J.S.Benjamin and T.E.Volin: Metal.Trans.(AIME), 5(1974),1929.
- (2) R.B.Schwarz and C.C.Koch: Appl.Phys.Lett.,49(1986),146.
- (3) M.Hida, H.Maeda, E.Sukedai, H.Terauchi and N.Kamijo: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation.1986,637.
- (4) M.Hida, E.Sukedai and H.Terauchi: Acta Metall., 36(6), (1988),1429.
- (5) M.Hida, E.Sukedai and Y.Takemoto: Mater.Trans. JIM, 30(1989),102.
- (6) E.Hellstern and L.Schultz: Mater.Sci.and Engi., 93(1987),213.
- (7) 飛田守孝、助台栄一: 日本金属学会会報、26(1987), 887.
- (8) Boon-Keng Teo and P.A.Lee: J. Am. Chem. Soc., 101(1979), 2815.