研 究

 $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ のメカニカルアロイングとその加圧焼結体の特性

志 賀 信 哉^{☆1}, 五日市 剛^{☆2}
 梅 本 実^{☆3}, 岡 根 功^{☆3}

^{☆1} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘, [現] 新居浜高専.

^{☆2} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘.

^{☆3} 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘.

Mechanical Alloying of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ and Characterization of Hot Pressed Compacts

Shinya Shiga^{☆1}, Tsuyoshi Itsukaichi^{☆2}
 Minoru Umemoto^{☆3} and Isao Okane^{☆3}

^{☆1} Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho Toyohashi 441,
 present address: Niihama National College of Technology.

^{☆2} Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho Toyohashi 441.

^{☆3} Department of Production Systems, Engineering Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology,
 Tempaku-cho Toyohashi 441.

Received June 27, 1991

Elemental powders of Al and Ni with the composition of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ was mechanically alloyed in an Ar gas atmosphere for various periods using a horizontal ball mill. A single phase of disordered AlNi structure (BCC) was obtained by milling of 1800ks. This BCC structure transformed into Al_3Ni compound (DO_{20}) at around 600K. The hot-pressed compacts of MA powders showed compositional inhomogeneity and voids produced by isothermal solidification when powders were milled shorter than 72ks and showed well sintered structure when powders were milled longer than 180ks. The hardness of hot-pressed compacts prepared from MA powders milled between 36ks and 360ks reached at around 750Hv. The suitable MA time for sintering was considered to be between 180ks and 360ks.

1 緒 言

純金属元素粉末同士を室温でメカニカルアロイング (MA) することにより安定化合物¹⁾や過飽和固溶体²⁾、アモルファス相²⁻⁴⁾、準安定相²⁾などの非平衡相等が固相反応で簡単に得られることから、MA法は近年注目を集めている。また、MA法によってナノオーダーサイズの微細な結晶粒度の組織が得られることが知られており⁵⁻⁷⁾、MA法は結晶粒微細化の観点からも注目されている。

金属間化合物は純金属や合金に無い特異な機械的および物理的性質を示すことから、近年その研究が盛んに行

われている。しかし金属間化合物は一般に脆性であるため新しい成形法の開発が望まれている。その一つの方法として反応焼結法⁸⁾が研究されているが、これにMAを適用することによって組成の均一化が促進されることが期待される。

本研究ではAl-Ni系の金属間化合物としてはほとんど研究されていない Al_3Ni 化合物組成の合金を取り上げた。本化合物組成では高温で液相と Al_3Ni_2 の混在する広い温度領域が存在するため、通常の溶解法では凝固偏析やボイド等の凝固欠陥が発生しやすい。このような組成の合金または化合物の作成においては、液相を経ないで合金化

を行うMA法は非常に有効であると考えられる。本研究では純金属のAlとNiを出発材料としたときのMA時間に伴う粉末の形状、相、熱特性の変化を調べた。さらにMA粉末の焼結を行い、MA時間に伴う焼結特性の変化を調べた。

2 試料および実験方法

供試粉末は市販のAlアトマイズ粉末(平均粒径 $180\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上)とNi還元粉末(平均粒径 $63\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上)をAl-25at%Niに配合して用いた。ミリング条件は既報⁹⁾と同一である。所定時間MAした粉末についてSEMによる外観観察、X線回折、DSC熱分析を行った。MA処理した粉末をグローブボックス(酸素濃度1ppm以下)内で金型にて100MPaの一軸加圧により直径13mm、高さ約1mmの圧粉体に成形した。これをホットプレス機に設置し、 10^{-3}Pa 以下の真空中で室温で150MPaの加圧後0.83K/sの昇温速度で973Kまで昇温し、150MPaの圧力下で1.8ksの加圧焼結を行った。得られた焼結体のX線回折、硬さ測定、組織観察を行った。

3 実験結果および考察

3-1 MA粉末形状、相、熱特性のMA時間による変化

MA粉末のMA時間に伴う形状の変化をPhoto.1に示す。粒状の純Alおよび純Ni原料粉末はMA初期に偏平化し、細片化してMA36ksで $20\mu\text{m}$ 程度の大きさとなっている。MA72ksでは $5\mu\text{m}$ の球状の粉末となり、以後MA

Photo. 1 Scanning electron micrographs of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ MA powders milled for 18ks(a), 36ks(b), 72ks(c), 180ks(d), 360ks(e) and 1800ks(f).

Photo. 2 (left) Scanning electron micrograph (cross section) and EPMA analysis of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ powder milled for 36ks. (a)SEM, (b)EPMA-Al and (c) EPMA-Ni.

Photo. 3 (right) Scanning electron micrographs of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ MA powders (cross section) milled for 72ks(a), 180ks(b) and 360ks(c).

時間の増加とともに緩やかに大きくなって、MA1800ksでは $7\mu\text{m}$ 程度の球状粉末となっている。

Photo.2に36ksMAした粉末断面のSEM観察とEPMA分析結果を示す。MAにより偏平となった粒の内部は $5\mu\text{m}$ 幅の層状になっており、Photo.2(b)(c)に示すEPMA分析より(a)の白い部分がNi、灰色の部分がAlであることがわかる。Photo.3にミリングに伴う粉末断面組織変化のSEM観察結果を示す。MA72ksでAlとNiの層の幅は $1\mu\text{m}$ 程度に細くなり、MA180ksではより一層混合が進んでラメラの方向がランダム化している。MA360ksではNiリッチ領域がわずかに残っているが、ほぼ均一な組織となっている。

ミリングに伴う粉末のX線回折パターンの変化をFig.1に示す。AlおよびNiの回折ピークの強度はMA時間の増加に伴って減少しているが、その減少速度は $\text{Al}_{25}\text{Ni}_{75}$ のAlや $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$ のAlやNiと比べて緩やかで、MA360ksでもまだ残存している。MA1800ksでAlとNiの回折ピークは完全に消失し、 2θ が45, 65, 82度付近の回折ピークのみ

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al₇₅Ni₂₅ milled for various times.

となる。Fig.1の上部にAl₃Ni化合物（溶製材）の回折パターンを示してあるが、このMA1800ksの回折パターンはこの組成で予想されるAl₃Ni化合物のそれとは明らかに異なっている。観察されるピークに相当する相は不規則AlNi構造（BCC）である。Ivanovら²⁾はAl₆₅Ni₃₅組成のものをMAすると、一度Al₃Ni₂になったのちAlNi化合物へ変態すると報告している。Al₆₅Ni₃₅よりAlリッチ側の組成についての報告はないが、Al-(50~35)at%NiではMAによりAlNi規則相が生成し、Al-25at%Niでは不規則のAlNi構造（BCC）となると考えられる。

Fig.2にMA粉末のDSC測定結果を示す。MA18ksでは900K付近に大きな発熱ピークがある。これはFig.3の焼結体のX線回折の結果から判断して、AlとNiのAl₃NiとAl₃Ni₂への反応と思われる。発熱ピーク中央での900K付近の吸熱はAlの溶解によると考えられる。この吸熱はMA

72ksまで認められる。MA時間の増加に伴ってDSCの発熱量は減少し、発熱ピーク温度は500K（MA360ks）まで低下する。360ks以上のMAでは発熱量はさらに減少するが、ピーク温度は逆に上昇し、MA1800ksで600K付近となる。これらの発熱ピークは別報¹⁰⁾に詳しく報告するが、X線回折より安定化合物Al₃Niの生成に伴うものであることが確かめられている。

3-2 MA粉末の焼結特性

Fig.3にMA粉末焼結体のX線回折結果を示す。MA18ksではAlとNiのピークはほとんど消失し、Al₃NiとAl₃Ni₂の両方のピークが認められる。36ks以上のMAではほぼAl₃Ni単相となっており、MA時間を1800ksまで増加

Fig. 2 DSC traces of Al₇₅Ni₂₅ after milled for various times. The heating rate was 0.33K/s.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of sintered Al₇₅Ni₂₅ specimen prepared from MA powders milled for various times.

してもX線回折にはほとんど変化は認められない。

Photo.4にMA粉末焼結体のMA時間に伴う組織の変化を示す。MA18ksでは973Kへの昇温中にAlが溶融し、溶

融AlへNiが溶融し、その結果おこる等温凝固により生成したと考えられる比較的大きな($20\mu\text{m}$ 以上)ポイドが認められる。また、基地の部分でも写真上で白く見えるNi濃度の濃い部分が残っている。MA36ksではMA18ksと

Photo. 4 Scanning electron micrographs of sintered $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ specimen prepared from MA powders milled for 18ks(a), 36ks(b), 72ks(c), 180ks(d), 360ks(e) and 1800ks(f).

Fig. 4 Vicker's hardness of sintered $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ specimen prepared from MA powders as a function of milling time.

同様な等温凝固によると思われるポイドが認められるが、そのサイズは $10\mu\text{m}$ 程度に小さくなっている。MA72ksではAlのほとんどの部分は昇温中の固相状態でNiと反応しているが、液相になったわずかのAlにより粒界にかすかに等温凝固の痕跡が認められる。MA180ks以上のものはポイドもまた組成の偏在も認められない良好な焼結体となっている。

Fig. 4にMA粉末焼結体のMA時間に伴う硬さの変化を示す。グラフ左端には溶製材の硬さを示してあるが、MA粉末焼結体の硬さはMA1800ks以外のすべてのMA時間で溶製材のそれより高くなっている。特に、MA36ksから360ksの間では平均で約750Hvの高硬度を示している。しかし、MA過程でAlとNiが完全に消失し、BCC单相となったMA1800ksでは焼結体の平均硬さは400Hvに低下している。

以上、焼結体の組織と硬さから判断してMA粉末の焼結には適当なMA時間が存在し、 $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ の場合はMA180~360ksであるといえる。

4 まとめ

純Alと純Ni粉末を $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ 組成に配合し、ボールミルにより1800ksまでの種々の時間メカニカルアロイングを行った。得られたMA粉末についてSEMによる形状の観察、X線回折による相の同定、DSCによる熱分析を行った。さらにMA粉末をホットプレス機により973K, 180MPa, 1.8ksの条件で加圧焼結し、得られた焼結体の組織の観察、相の同定、硬度測定を行った。得られた結果を以下に記す。

1) 粉末の形状はMA時間の増加とともにフレーク状を経て直径約 $7\mu\text{m}$ の球状となる。粉末の相はミリングに伴ってNiとAlの固溶体を経て、MA1800ksで不規則 AlNi (BCC)单相となる。DSC熱分析の結果から、短時間MAでは主としてAlの溶融後AlとNiの反応による化合物の生成に伴う発熱がみられ、ミリングが進行するにつれ昇温中に固相反応で Al_3Ni が生成した。また、長時間MAし不規則 AlNi 構造になった粉末は昇温により520K付近に発熱ピークを示し Al_3Ni 化合物へ変態した。

2) MA粉末の焼結体の相はMA時間の増加に伴い、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni}$ から Al_3Ni 单相へと変化した。焼結体の組織はMA36ks以下では溶融Alの等温凝固に伴い発生したと思われるポイドが認められ、MA180ks以上で組成的に均一でポイドのない組織となった。MA粉末の焼結体の硬さはMA1800ksのもの以外は溶製材のそれより高く、特にMA36ksから360ksの間では平均750Hvの高硬度を示し

た。これらの結果より焼結に適切なMA時間は180から360ksであることがわかった。

文 献

- 1) C.C.Koch and M.S.Kim: J. Physique 46 (1985), C8, 573.
- 2) E.Ivanov, T.Grigrieva, G.Golubkova, V.Boldyrev, A.B.Fasman, S.D.Mikhailenko and O.T.Kalinina: Materials Letters, 7(1988), 51.
- 3) C.C.Koch, O.B.Cavin, C.G.McKamey and J.D. Scarbrough: Appl.Phys.Lett., 43(1983), 1017.
- 4) A.E.Remakov, E.E.Yurchikov and V.A.Barinov: Phys. Met. Metallography, 52(1981), 1184.
- 5) P.Pant, H.Grewe: Tech. Mitt. Krupp. Forch. Ber. Band., 38(1980), 103.
- 6) W.Schlump and H.Grewe: New Materials by Mechanical Alloying Techniques, (1989), 307.
- 7) P.H.Singu, B.Huang, S.R.Nishitani and S.Nasu: Proc. of JIMIS-5, Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, 29(1988), 3.
- 8) R.M.German: Liquid Phase Sintering, Plenum Press, New York, NY, (1985), 157.
- 9) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 963.
- 10) 志賀, 乗松, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 976.

謝 辞

本研究の実施に関し、文部省科学研究費総合研究Aから研究助成を受けたことを記し、謝意を表します。