$\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ のメカニカルアロイングとメカニカルグラインディング

志賀 信哉^{☆1}, 乗松 孝幸^{☆2}, 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 and Mechanical Grinding of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$

Shinya Shiga^{☆1}, Takayuki Norimatsu^{☆2}, 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 July 1, 1991

The structural change in $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ powder during MA and MG was studied using SEM, X-ray diffraction and DSC. MA was carried out for the mixture of elemental Al and Ni powders and MG was done for the powder of Al_3Ni intermetallic compound prepared by arc melting. In both MA and MG processes, the major end product was found to be disordered AlNi (BCC) which was identified by X-ray diffraction. DSC and x-ray diffraction analysis showed that the disordered AlNi phase transforms directly to Al_3Ni intermetallic compound by heating. It was noted that the transformation temperature of disordered AlNi structure to Al_3Ni compound in MG powder is higher than that of MA powder. The amount of exothermic heat associated with this transformation in MG powder (1.0 kJ/mol) was found to be smaller than that of MA powder (2.5 kJ/mol). This difference may arise from the fact that in the case of MG powder Al_3Ni compound still partially remains even after heating up to 973K.

1 緒 言

メカニカルアロイング (MA) により、安定化合物相¹⁾や過飽和固溶体²⁾アモルファス相²⁻⁴⁾、準安定相²⁾などの非平衡相が固相反応により得られることが近年明らかになってきている。一方、溶解法等によって作製した安定な金属間化合物をボールミル等で機械的エネルギーを与えること (メカニカルグラインディング: MG) によってもアモルファス相等の非平衡相が得られることが報告^{5,6)}されている。しかし同一組成の粉末についてM

AとMGを行い比較した研究は少ない。

本研究ではAl-Ni系の金属間化合物の一つである Al_3Ni 組成について純金属同士のMAと Al_3Ni 金属間化合物のMGを行った。MAとMGに伴う粉末の形状や相の変化を両者を比較しながら詳細に調べた。

2 試料および実験方法

MAにあたっては市販のAlアトマイズ粉 (平均粒径180 μm 以下、純度99.9%以上) とNi還元粉 (平均粒径

63 μm 以下、純度99.9%以上)をAl-25at%Niに配合して用いた。MA条件は既報⁷⁾と同一である。MGにあたってはAl線材($\phi 2\text{mm}$ 、純度99.9%以上)とNi粒(直径約5 μm 、純度99.9%以上)を用いてアーク溶解により、ボタン状のAl₃Ni化合物を作製した。これを、パイブレーションミルにより74 μm 以下に粉碎したものを出発材とした。MG条件はMAと同一である。ただしMGは1つのポットで行い、18, 36, 72, 180, 360, 1800ksの各MG時間で粉末をそれぞれ約2gを採取した。

所定の時間MAおよびMGした粉末についてSEMによる組織観察, X線回折による形成相の同定およびDSC熱分析を行った。

3 実験結果および考察

3-1 MA粉末の特性

Fig.1にAl₇₅Ni₂₅MA粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化を示す⁸⁾。純Alと純NiはそれぞれNiとAlを固溶して格子定数を変化させながらMA360ksまで残存している。MA1800ksでは、AlとNiのピークは完全に消失し、 2θ が45, 65, 82度付近にピークを示す構造へ変化している。

Fig.2にMA1800ksの粉末のX線回折パターンとAl-Ni系の4つの金属間化合物のX線回折のピーク位置と強度を示す。これらと比較すると1800ksMAした粉末の回折パターンはいずれの金属間化合物の回折パターンとも一致していない。しかし、AlNi (B2, CsCl) の規則格子ピークを除く基本格子ピークと比較するとよく一致している。このことからMA1800ksの粉末の結晶構造は不規則AlNi

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

のBCC構造であると考えられる。ただし、化学量論組成のAlNiと比較してAlが多いため格子定数は大きくなっている。

Fig.3にMA粉末のDSC測定結果を示す⁹⁾。短時間MAではAlが融解してから起こる化合物への反応が発熱原因のほとんどであるが、MAが進むにつれて固相状態

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Al₇₅Ni₂₅ MA powder after milled for 1800ks and Al₃Ni, Al₃Ni₂, AlNi and AlNi₃ intermetallic compounds.

Fig. 3 DSC traces of Al₇₅Ni₂₅ after milled for various times.

で反応が進行するようになる。この変化に伴って発熱量は減少し、発熱ピーク温度は低温側に移動する。発熱ピーク温度はMA360ksで最も低温側の510K付近に達した後、MA時間の増加とともに610K付近まで上昇する。

次に、MA72, 360, 1800ksの粉末について発熱ピーク温度をはさむ種々の温度に加熱した場合のX線回折パターンをFig. 4に示す。Fig. 4(a)は固相状態で2つの明瞭な発熱ピークが認められたMA72ksの粉末について、MAままのもの、593K、773K、973Kまで加熱したものを比較したものである。低温側の第1発熱ピーク直上の593Kまで加熱したものではMAままの状態で存在していたAlとNiの回折ピークの他に Al_3Ni の小さな回折ピークが新たに出現している。次に、第2発熱ピーク後の773Kまで加熱したものではほとんど Al_3Ni の回折ピークとなっており、AlとNiの回折ピークはわずかに残るのみとなる。973Kまで加熱した場合ではAlとNiの回折ピークは完全に消え、ほとんどが Al_3Ni の回折ピークで、わずかに Al_3Ni_2 の回折ピークが見られる。以上のことから、MA72ks粉末のDSC測定で認められる発熱はすべて Al_3Ni の生成によるものであり、規則AlNi相等の生成によるものでないことがわかった。

Fig. 4(b)はDSC測定で最も低い温度でただ一つの発熱ピークを示したMA360ksの粉末について、MAまま、533K、733K、973Kまで加熱した場合のX線回折パターンを比較したものである。発熱ピーク温度直上の533Kへの加熱により試料のほとんどが Al_3Ni 化合物へ変態しており、それ以上の加熱中には変化はほとんど起こっていない。MA360ksではFig. 1に示すようにMA状態ですでに部分的に不規則AlNi相が生成していると考えられるので、発熱ピークにはAlとNiの Al_3Ni 化合物への反応によるものと、不規則AlNi構造からの Al_3Ni 化合物への変態によるものの両方が含まれていると考えられる。

Fig. 4(c)はMA1800ksの粉末についてそれぞれMAのまま、543K、673K、973Kまで加熱した試料のX線回折パターンを比較したものである。DSC測定で発熱ピークが認められた温度直下の543Kへの加熱では回折パターンにまったく変化は起こっていないが、発熱ピーク温度直上の673Kへの加熱では不規則AlNi構造であった粉末の大半が Al_3Ni へ変態したことがわかる。つまり610K付近の発熱は不規則

AlNi構造から Al_3Ni 化合物への変態であることがわかる。673Kから973Kへの加熱では回折ピークが多少シャープになる他は回折パターンに変化はほとんど認められない。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ MA powder after milled for various times and heated upto various temperatures. (a) milled for 72ks, (b) milled for 360ks and (c) milled for 1800ks.

3-2 MG粉末の特性

Photo. 1にMGに伴う粉末の形状の変化を示す。出発原料のAl₃Ni粉末をPhoto. 1(a)に示してあるが、Al₃Ni粉末はMG18ksですでに1μm前後の球状となっており、MG1800ksまでその大きさ、形状はほとんど変化していない。MAを1800ks施した粉末は直径7μm程度の球状であった⁹⁾のと比較すると、MG粉末の方が細かくなっている。これは主としてMG出発材のAl₃Ni化合物が脆性であるためと考えられる。

Fig. 5にMGに伴う粉末のX線回折パターンの変化を示す。原料粉末はほとんどAl₃Ni化合物であるが、凝固偏析

Photo. 1 Scanning electron micrographs of Al₃Ni MG powders after grinded for 0ks(a), 18ks(b), 72ks(c), 180ks(d), 360ks(e) and 1800ks(f).

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Al₃Ni MG powder after grinded for various times.

により生じたAlが多少混在している。MG初期の18ksまでにAl₃Ni化合物相の大半が、不規則AlNi構成へ変化している。その後MG時間の増加に伴って残りのAl₃Ni相が不規則AlNi構成へ緩やかに変化している。そしてMG1800ksではほぼ不規則AlNi相単相になっている。以上のことからAl₃Ni化合物粉末は長時間MGすると、Al₇₅Ni₂₅組成の純Alと純Niを長時間MAしたときと同様に、不規則AlNi構造(BCC)へ変態することがわかる。

Fig. 6にMG粉末のDSC測定結果を示す。MGによってAl₃Ni構造が不規則AlNi構成へ変化するのに対応して、Al₃Niへの変態に伴う発熱ピークが現れる。MG1800ksでは640K付近に1.0kJ/molの発熱ピークが認められる。これはFig. 3に示したMA1800ksのDSC測定結果とよく似ているが、MG粉末の方が発熱ピーク温度が30K程高く又発熱量はMAの場合の40%程度である。

Fig. 7に1800ksMGした粉末をDSC測定で発熱ピークが認められた640Kの上下の温度に加熱した場合のX線回折パターンを示す。発熱ピーク温度直下の573Kへの加熱では回折パターンに変化は全く認められないが、発熱ピーク温度直上の723Kに加熱するとAl₃Ni化合物の回折ピークが出現する。このことから640K付近の発熱ピークはAl₃Ni化合物の生成に伴うものであることがわかる。さら

Fig. 6 DSC traces of Al₃Ni MG powder after grinded for various times.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Al_3Ni MG powder after grinded for 1800ks and heated up to various temperatures.

にこのMG粉末を973Kまで加熱しても、723Kへ加熱した場合と比較してX線回折パターンにはほとんど変化は認められない。ここで注目すべき事はMG粉末においては不規則 Al_3Ni 相が973Kへの加熱後も多少残っていることである。これに対してMA1800ksではFig.4(C)に示すように973Kへの加熱では不規則 Al_3Ni 相の回折ピークはほとんど消えている。この不規則 Al_3Ni 相の加熱による相変態挙動の差が、MA1800ksとMG1800ksのDSCにおける発熱量の差の原因と考えられる。

4 ま と め

純Alと純Niを $\text{Al}_{75}\text{Ni}_{25}$ 組成に配合し、ボールミルにより種々の時間メカニカルアロイングを行った。さらに溶解法により作製した Al_3Ni 化合物について、種々の時間メカニカルグライディングを行った。得られたMAおよびMG粉末について相の同定、DSC測定を行った。得られた結果を以下に記す。

1) 1800ksMAまたはMGして得られる相はいずれも不規則

則 Al_3Ni 構造(BCC)であった。粉末の粒径はMAで $7\mu\text{m}$ 、MGで $1\mu\text{m}$ とMAの方が大きかった。

2) 1800ksMAまたはMGした粉末において認められた不規則 Al_3Ni 相は加熱により直接 Al_3Ni 化合物へ変態した。その変態に伴うDSCの発熱ピーク温度はMAで610K、MGで640KとMAの方が約30K低かった。又発熱量はMAで 2.4kJ/mol 、MGで 1.0kJ/mol とMAの方が多かった。

3) 種々の時間MAおよびMGした粉末のDSC熱分析において見られる発熱はすべて Al_3Ni 安定化合物の生成に伴うもので、それ以外の相の生成は認められなかった。

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) A.E.Ermakov, E.E.Yurchikov and V.A.Barinov: Phys. Met. Metall., 52(1981), 50.
- 6) J.S.C.Jang and C.C.Koch: J. Mater. Res., 5(1990), 498.
- 7) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 963.
- 8) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 971.

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。