研 究

 $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ のメカニカルアロイングとその加圧焼結体の特性五日市 剛^{☆1}, 大浦 修司^{☆2}梅本 実^{☆3}, 岡根 功^{☆3}^{☆1} 豊橋技術科学大学大学院, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1の1.^{☆2} 豊橋技術科学大学大学院, [(現) 三菱電機エンジニアリング㈱.]^{☆3} 豊橋技術科学大学工学部生産システム工学系, 〒441 豊橋市天伯町字雲雀ヶ丘1の1.Characterization and Consolidation of Mechanically Alloyed $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ PowdersTsuyoshi Itsukaichi^{☆1}, Shuji Ohura^{☆2}Minoru Umemoto^{☆3} and Isao Okane^{☆3}^{☆1} Graduate School, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.^{☆2} Graduate School, [Present Address: Mitsubishi Electric Engineering Co., Ltd.]^{☆3} Dept. of Production Systems Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441.

Received July 20, 1992

Elemental powders of Ni and Ti with the composition of $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ were mechanically alloyed for various periods of time by a horizontal ball mill. Changes of shape and phase of the processed powders with processing time were studied using SEM, x-ray diffraction and DSC. The MA powders were sintered by hot press. The phase, microstructure, relative density and hardness of sintered compacts were studied using SEM, TEM, x-ray diffraction and vickers hardness tester. The existence of an amorphous phase was confirmed as final alloying stage, which was identified by x-ray diffraction and DSC. A single NiTi_2 phase was formed on sintering of well-milled powders. The optimum MA time for sintering with respect to the chemical homogeneity, relative density, and hardness of the sintered compacts was found to be longer than 360ks.

I 緒 言

fccベースの $\text{CFE}_{5/8}$ 構造を有する NiTi_2 化合物は、液相より包晶反応によって生成する。このようなタイプの金属間化合物は、従来の溶解法では凝固中に偏析などが生じ、組織的に均一な化合物单相を得ることが大変難しい。これを解決する手段の一つとして、近年メカニカルアロイング(MA)法を利用した固化成形プロセスが注目されている。この方法によれば、液相を介さない固相反応により、偏析の少ない微細結晶粒組織を持った焼結体を作製することが可能である。

金属間化合物 NiTi_2 に対応した $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ 組成におけるアモルファス相の生成は、急冷凝固法^{1,2)}のみならず、MA^{3,4)}やメカニカルグライデング(MG)⁵⁾によっても生成することがこれまでに報告されている。アモルファス粉末を出発材とし、昇温中に結晶化させることによって、より微細な結晶粒を持つ焼結体を作製することが可能である。この際、焼結体の物性に及ぼすMAの効果については大変興味深いのが、こうした研究は、著者らがAl-Ni系⁶⁻⁸⁾で報告しているのを除くと、他の系ではほとんど見当たらない。

相、熱特性の変化を調べた。さらにホットプレスを用いてMA粉の焼結を行い、MA時間に伴う焼結特性の変化を調べた。

II 実験方法

供試粉末は市販のNi粉末（平均粒径 $63\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上）とTi粉末（平均粒径 $150\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%以上）をNi-67at%Tiに配合して用いた。MA処理はステンレス製の容器（容量1700ml, 内径128mm）の回転式ボールミルを用い、これに直径9.5mmのステンレス鋼球3.6kgと粉末試料36g（ボール/粉末重量比=100）を入れ、アルゴン雰囲気下で回転速度 $95\pm 1\text{rpm}$ で行った。ミル助剤として、メチルアルコール0.72g（粉末重量の2wt%）をMA処理開始時に添加した。所定の処理時間が経過した後の粉末について、SEMによる組織観察、X線回折による相の同定、及びDSC熱分析を行った。MA処理した粉末の焼結に当たっては、所定時間MAした粉末をグローブボックス（酸素濃度1ppm以下）内で300MPaの一軸加圧により直径13mm、厚さ約1mmの圧粉体に成形した。これをホットプレス機により 10^{-3}Pa 以下の真空中で室温で100MPa加圧した後、 0.83K/s の昇温速度で1073Kまで加熱し、100MPaの圧力下で600sの加圧焼結を行った。得られた焼結体についてはX線回折、硬さ測定、アルキメデス法による密度測定、SEMおよびTEM観察を行った。

III 実験結果および考察

III-1. MA粉末の形状、相、熱特性に及ぼすMA時間の影響

Photo.1 Scanning electron micrographs of $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ MA powders milled for 3.6ks(a), 36ks(b), 180ks(c), 360ks(d), 1800ks(e) and 3600ks(f).

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Niおよび純Ti粉末はMA3.6ksですでに偏平化している。MA36ksで偏平粒の折りたたみが始まり、直径数 $10\mu\text{m}$ のフレーク状粒子となっている。その後MA時間の増加とともに粒径は減少し、MA180ksで直径 $10\mu\text{m}$ 程度の球状粉末となっている。さらに、MA180ks以降は粉末粒径の緩やかな減少が観察され、MA3600ksでは直径 $5\sim 8\mu\text{m}$ の球状粉末となっている。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ powders milled for various times.

Fig.2 DSC traces of $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ powders milled for various times.

MA粉末のMA時間に伴うX線回折パターンの変化をFig.1に示す。NiおよびTiの回折ピークは、MA時間の増加に伴ってその角度をほとんど変えずにその強度が減少している。MA360~3600ksでは、 $2\theta = 41^\circ$ 付近にアモルファスライクなブロードな回折ピークが見られる。同様の回折パターンは、Ni₅₀Ti₅₀組成で720~3600ksのMAで観察されている⁹⁾。Ni₃₃Ti₆₇組成において長時間のMAによりアモルファス化が起こることは、Schwarzら³⁻⁵⁾の実験結果と一致している。

Fig.2に種々の時間MAした粉末のDSC測定の結果を示す。MA72ksまでは、MA時間の増加とともにNiとTiのNiTi₂化合物への反応に伴う発熱量が増加している。X線回折の上からほぼアモルファス単相が得られたと思われるMA360ks以上の試料においては、730K付近にシャープな発熱ピークが認められる。発熱ピーク直下と直上に加熱した試料のX線回折より、この発熱はアモルファス相からNiTi₂相への結晶化であることが確認された。

III-2. MA粉末の焼結特性

Fig.3 X-ray diffraction patterns of sintered Ni₃₃Ti₆₇ specimen prepared from MA powders milled for various times.

Fig.3にMA粉末焼結体のX線回折結果を示す。MA時間が72ks以下の焼結体では、未反応の純Ni, 純TiとNiTi₂, Ni₃Tiの化合物相が存在している。MA時間の増加とともにNiTi₂相が増加し、MA72ks以上の粉

Photo.2 Scanning electron micrographs of sintered Ni₃₃Ti₆₇ specimen prepared from MA powders milled for 3.6ks(a), 36ks(b), 72ks(c), 180ks(d), 1800ks(e) and 3600ks(f).

Photo.3 Transmission electron micrograph of mechanically alloyed and sintered Ni₃₃Ti₆₇ specimen.

末の焼結体においてはほぼNiTi₂単相になっている。

Photo.2にMA粉末焼結体のMA時間に伴う組織の変化を示す。MA3.6ksでは、焼結体内部に白いNiリッチ領域と灰色のTiリッチ領域が十数μmの幅で存在し、不均質な組織であることがわかる。MA時間の増加に伴って各々の領域は小さくなり、MA180ksで組成むらのない均一な組織となっており、良好な焼結体を得られている。また、焼結体の密度は36ksMAした粉末ですでに98.8%に達しており、MA時間の増加と共に焼結体の密度は上昇した。ほぼアモルファス単相が得られたMA360ksの試料においては、理論密度に対して99.9%の密度が得られた。これは、アモルファス相を多く含む試料粉末ほど、加圧下での焼結により、

昇温中にアモルファス相が粘性流動を起こし、緻密化がより進行したと思われる。Photo.3にMA360ksの焼結体のTEM写真を示す。ポイド等の欠陥は認められず、 NiTi_2 単相の非常に良好な焼結体となっているのが分かる。結晶粒径は、約150nmとなっており、たいへん微細で均一な組織となっている。

Fig.4 Vickers hardness of mechanically alloyed and sintered $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ specimen as a function of milling time.

Fig.4に焼結体のMA時間に伴う硬さの変化を示す。グラフの左端には同組成の溶製材の硬さも示している。焼結体の硬さは、MA時間の増加とともに上昇し、MA360ks以上では、その平均値は溶製材の硬さよりも高くなっている。この原因としてはPhoto.3に示すようにMAにより粉末の結晶粒が微細化し、それによって焼結体の結晶粒が微細となっているためと考えられる。焼結体の組織と密度、および硬さから判断して、MA粉末の焼結に対しては適当なMA時間が存在するといえる。 $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ の場合、適切なMA時間は360ks以上である。

IV 結 言

純Niと純Ti粉末を $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ 組成に配合し、ボールミルによりメカニカルアロイングを行い、得られたMA粉末について形状の観察、相の同定、DSC測定を行った。さらにMA粉末をホットプレスにより焼結し、焼結体の組織の観察、相の同定、密度および硬度の測定を行った。得られた結果を以下に記す。

1) MA粉末の形状はMA時間の増加とともにフレー

ク状から直径約10 μm の球状へ変化し、更に長時間のMAでは、5~8 μm の球状粉末となる。また、MAの進行に伴いNiとTiの結晶相が減少し、長時間のMAでアモルファス単相となる。DSC測定では、短時間のMAではNiとTiの反応により NiTi_2 が生成するのに伴う大きな発熱が認められたが、MA時間が長くなるにつれアモルファス相が増加し、アモルファス相の結晶化に伴うシャープな発熱が顕著となった。

2) MA粉末の焼結体の相はMA時間の増加に伴いNiとTiと Ni_3Ti の混合相から NiTi_2 単相へと変化した。焼結体の組織は、MA3.6~72ksの短時間MAではNi相とTi相および化合物相が層状に存在していたが、MA180ksでは組成的に均一でポイドも少なく良好な組織となった。焼結体の密度はMA360ksにおいてほぼ理論密度に等しくなり、硬さは360ks以上のMAで溶製材のそれより高くなった。これらの結果より焼結に最適なMA時間は360ks以上であることが分かった。

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。

文 献

- 1) 水谷, 星野, 山田: アモルファス合金作成の手引き, (1987), 238.
- 2) P.Nash and R.B.Schwarz: Acta metall., 36[11] (1988), 3047.
- 3) R.B.Schwarz, R.R.Petrich and C.K.Saw: J.Non-Crystalline Solids, 76(1985), 281.
- 4) R.B.Schwarz and C.C.Koch: Appl.Phys.Lett., 49[3](1986), 146.
- 5) R.B.Schwarz and R.R.Petrich: J.Less-Common Metals, 140(1988), 171.
- 6) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 963.
- 7) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 967.
- 8) 志賀, 五日市, 梅本, 岡根: 粉体および粉末冶金, 38(1991), 971.
- 9) 五日市, 大浦, Cabanas-Moreno, 梅本, 岡根: 投稿中