研 究

MA により非晶質化した Ti-43at%Cu 混合粉の結晶化について

師岡 利政^{☆1}, 湯浅 栄二^{☆1}櫛田 祭^{☆2}, 守川 洋^{☆3}^{☆1} 武蔵工業大学機械工学科, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.^{☆3} 武蔵工業大学, 〒158 世田谷区玉堤1-28-1.

On the Crystallization of Amorphous Ti-43at%Cu Powder Prepared by Mechanical Alloying

Toshimasa Morooka^{☆1}, Eiji Yuasa^{☆1}Matsuru Kushida^{☆2} and You Morikawa^{☆3}^{☆1} Department of Mechanical Engineering, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.^{☆2} Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.^{☆3} Undergraduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158.

Received December 18, 1992

Amorphous alloy powder of Ti-43at%Cu which is equivalent to eutectic composition was prepared by the mechanical alloying of the elemental titanium and copper powders by using a Spex Mixer/Mill model 8000. The crystallization reaction was observed by X-ray diffraction method and scanning electron microscopy. In the powder heated at 1123K, the results of electron microscopic observation showed that granular small particles were precipitated from the matrix. These particles grow with the increasing of heating period. It was presumed that these particles were CuTi₂ from the results of X-ray diffraction patterns.

1 緒 言

非晶質合金は主に液相急冷法、噴霧法などで作成されている。また、機械的合金化法(MA法)によって非晶質合金粉末を作る研究も盛んに行われている。非晶質合金は結晶化温度以上では結晶化するので、その粉末を非晶質として工業的に利用するにはその特性を失わない結晶化温度以下の温度で固化成形する必要がある。このため電気抵抗¹⁾²⁾、DSC³⁾などの測定方法で、非晶質合金の結晶化についての研究が行われている。また、液相急冷法で作成した非晶質Ni₆₀Nb₄₀合金、Cu-Ni-P合金の結晶化過程をL.E.COLLINS⁴⁾

R.Adlwarthら⁵⁾はTEMを用い観察している。著者らは先に、CuTi相、CuTi₂相よりなる共晶組成のTi-43at%Cu混合粉末のMAによる非晶質化とその結晶化について⁶⁾実験し、得られた非晶質合金の結晶化が圧力により抑制される⁷⁾ことを明らかにした。本報では、MAにより得られた非晶質Ti-43at%Cu合金を結晶化させ、電子顕微鏡により組織観察を行い、結晶化により生成する相を金属組織的に検討した。

2 実験方法

本報では前報⁶⁾と同様に、非晶質粉末としては純銅(純

度:99.7%以上,平均粒径: $17.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}$), 純チタン(純度:99.6%以上,平均粒径: $33.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)から成るTi-43at%Cu混合粉末を、前報⁶⁾と同じくSpex Mixer/Mill Model 8000を使用し、MA処理を前報⁶⁾と同条件で行い、X線回折的、熱分析的に非晶質化していると判断されたMA粉末を試料として用いた。結晶化のための加熱は、得られた非晶質粉末、 $8 \times 10^{-3} \text{N}$ をArガス雰囲気中で、加熱速度、0.25K/secでFig.1の処理過程に従って所定の温度まで加熱した。所定の温度に達したのち、種々時間粉末を等温保持しその後空冷した。これらにより得られた粉末は、X線回折及び電子顕微鏡で観察した。

Fig. 1 Holding temperature-Holding period diagram for powder heating.

3 実験結果及び考察

前報⁷⁾では非晶質化したMA64.8ks粉末の結晶化温度は約630K付近であった。ここではこの粉末の結晶化について調べるため、MA64.8ks粉末を種々温度で加熱し検討した。前報⁷⁾で示した熱分析曲線の最大ピークP₁の終了温度付近である723K, また極めて小さなピークP'の終了温度付近である923K, 更にすべての結晶化反応が終了すると思われる1123Kで、Arガス雰囲気中で1.8ks間粉末を加熱し、空冷後得られた粉末のX線回折結果をFig.2に示す。723K加熱では主としてCuTi相が生成しており、923K加熱では前報⁷⁾の同MA時間粉末を1023Kで1.8ks間加熱した時の生成相と一致している。これら生成相の回折ピークは、更に高温である1123Kで加熱するとより明確になってくる。MAで潤滑剤として使用したステアリン酸中に含まれるOやCとTiが反応して生成したと考えられるTiO相やTiC相、また923K加熱でその存在が僅かであったCuTi₂相及びCu₄Ti₃相は、1123K加熱結果になりその存在がより明らかとなる。またFig.2より、

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the powder heated at various temperatures for 1.8ks after mechanically alloyed for 64.8ks.

723K, 923K付近の加熱温度で非晶質粉末を結晶化させると、CuTi相の結晶化が他の相の結晶化に比べ著しく進行するものと見られる。このCuTi相の(1 0 2)面、(1 1 0)面についてScherrer式⁸⁾で結晶子の大きさを算出し、保持温度についてFig.3に示す。保持温度が高くなるにつれ、約15nmから約40nmまで結晶子の大きさは増す。次に、先のFig.2の1123K加

Fig. 3 Change in the crystallite size calculated from the diffraction of CuTi (1 0 2) and CuTi (1 1 0) in the powder heated at various temperatures for 1.8ks after mechanically alloyed for 64.8ks.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the powder heated at 1123K for various periods after mechanically alloyed for 64.8ks.

熱でその存在がより明らかとなった相のうち、量的にも多く見られたCuTi₂相の生成について調べるため、同MA時間粉末を1123Kで、種々保持時間を変化させ加熱し検討した。1123KでArガス雰囲気中で種々の時間等温保持した後、空冷して得られた粉末のX線回折結果をFig. 4に示す。所定の温度まで加熱し直ちに空冷したt=0ksでは、先のFig. 2の1123K加熱結果と生成相は一致しているが、CuTi₂相はまだ僅かである。CuTi₂相の回折ピーク強度は保持時間が増加するにつれ増し、t=10.8ksではその存在はより明確になる。この回折ピーク強度の変化をCuTi(1 1 0)面、CuTi₂(1 1 0)面について、t=0ks時の回折強度(I₀)に対し、各保持時間の回折強度(I)を比(I/I₀)で示した結果がFig. 5である。CuTi相は保持時間が変化してもピーク強度比にはほとんど変化は見られないが、CuTi₂相については保持時間増加に伴い著しく上昇している。これらCuTi相及びCuTi₂相の回折ピーク強度より、Scherrer式⁹⁾で結晶子の大きさを算出し保持時間に対して示した結果がFig. 6である。ピーク強度比の変化が僅かであったCuTi相は、保持時間が変化しても結晶子の大きさは約40nm程でほぼ一定となっている。またCuTi₂相については約90min付近まで著しく上昇し、その後180minまではCuTi

Fig. 5 Change in the peak intensity ratio calculated from diffraction of CuTi(1 1 0) and CuTi₂(1 1 0) in the powder heated at 1123K for various periods after mechanically alloyed for 64.8ks.

Fig. 6 Change in the crystallite size calculated from the diffraction of CuTi(1 1 0) and CuTi₂(1 1 0) in the powder heated at 1123K for various periods after mechanically alloyed for 64.8ks.

相の値とはほぼ同じとなる。これは、CuTi相は非晶質相から結晶相として析出、成長した後はほぼ飽和状態に達したため、結晶子の大きさ、回折強度があまり変化しなかったが、CuTi₂相については1123Kでもなお成長が続いているため、結晶子の大きさ及び回折強度が増大するものと考えられる。このCuTi₂相も1123Kでは、約90min以上で成長がほぼ飽和に達するものと考えられる。次にこれら結晶化により生成する相を電子顕微鏡により観察した。初めに、Fig. 2の保持温度を

① As-MA ed $1\mu\text{m}$ ② T=723K $1\mu\text{m}$ ③ T=923K $1\mu\text{m}$

Fig. 7 Results of composition image in the powder heated at various temperatures for 1.8ks after mechanically alloyed for 64.8ks.

変えた時の試料の粉末断面のCOMPO像を、それぞれFig.7-①, ②, ③に示す。Fig.7-①の非晶質化したままの粉末の結果では、Cu, Tiはほぼ均一に分布していると考えられ、組成の違いによる明らかなコントラストの変化は見られない。部分的に僅かではあるが、MAで残存したCu, Tiの不均一な分布によるものと考えられるコントラストの変化が生じている。また粒内に、まれに長い黒の島状の部分が見られるが、これはMA処理過程で偏平化した後の冷間圧着が不十分のために生じた部分と考えられる。この粉末を723KでArガス雰囲気中、1.8ks間加熱したときの粒子断面であるFig.7-②の結果では、結晶化による相の生成等でコントラストに変化が生じたような部分は見られず、またMAしたままの粉末の結果に見られた部分的なCu, Tiの不均一な分布もほとんど見られない。これは更に高温である923Kで加熱した粉末断

面の結果でも同様であり、粒内のコントラストは一樣である。また先の粒内の冷間圧着が不十分な部分は、加熱温度の上昇に伴い減少する傾向を示す。Fig.2でCuTi相の結晶化が723K, 923Kで著しく進行することが示されているのでFig.7-②, ③に示した粒子は、主としてCuTi相になっているものと考えられる。MAしたままの粒内に見られたCu, Tiの不均一な分布が加熱した粉末の場合ほとんど見られなかったのは、粒内がほぼ均一にCuTi相になったためコントラストが一樣になったものと考えられる。次に1123KでArガス雰囲気中、0, 90, 180min等温保持した粉末の粒子断面のCOMPO像を、それぞれFig.8-①, ②, ③に示す。1123Kに達し、直ちに空冷した粉末の粒子断面であるFig.8-①の結果では、粒内に黒い微細な斑点状の生成相が生じており、保持時間が90min,

① t=0min $1\mu\text{m}$ ② t=90min $1\mu\text{m}$ ③ t=180min $1\mu\text{m}$

Fig. 8 Results of composition image in the powder heated at 1123K for various periods after mechanically alloyed for 64.8ks.

Fig. 9 Change in the mean grain size of the powder heated at 1123K for various periods after mechanically alloyed for 64.8ks.

180minと長くなるにつれその径は増大する傾向となっている。この斑点状の生成相の直径を実測し、その平均値を保持時間に対して示した結果がFig. 9である。保持時間:0minの結果では80nm程であるが、180minになり約180nmまで増大していることがわかる。先のFig. 8-③の923Kで、1.8ks間加熱した粉末は結晶化によりマトリックスがCuTi相であり、1123Kで加熱した粉末のマトリックスもCuTi相であると考えられる。また1123Kで保持時間を種々変化した時、CuTi₂相の結晶化が著しく進行することが示されているので、この斑点状の生成相は、CuTi相のマトリックスから析出したCuTi₂相であると考えられる。先のFig. 4で見られたCu₃Ti₂相の生成については、量的にも僅かであるので明らかに

来なかった。

4 結 言

Ti-43at%Cu(共晶組成)の混合割合でMAし、非晶質化したMA64.8ks粉末を1123Kで加熱すると、まずCuTi相が結晶相として生じ保持時間増加に伴いCuTi相のマトリックスよりCuTi₂相が析出する。

謝 辞

尚、この報告の実験に協力された機器分析室、吉田明技士、新藤恵美技士補に感謝する。

文 献

- 1) CHOLL-HONG HWANG, YEONG-JO RYEOM and KANGJO CHO:
J. Less-Common Metals, **86** (1982) 187.
- 2) Nobuhiro Funakoshi, Terutosi Kanamori and
Toyotaka Manabe: Japan. J. appl. Phys., **17** (1978) 11.
- 3) K. H. J. Buschow: Script. Met., **17** (1983) 1135.
- 4) L. E. COLLINS, N. J. GRANT, J. B. VANDER SANDE:
J. Mater. Sci., **18** (1983) 804.
- 5) R. Adlwarth-Dieball and P. L. Ryder: Mater. Sci. Eng.,
A133 (1991) 359.
- 6) 師岡 利政, 湯浅 栄二, 櫛田 祭: 粉体および粉末冶金,
39 (1992) 559.
- 7) 師岡 利政, 湯浅 栄二, 櫛田 祭: 粉体および粉末冶金,
39 (1992) 879.
- 8) X線回折の手引 理学電気株式会社, 79.