研 究

急冷式プラズマ回転電極法による Ti-Co-Si 非晶質合金粉末の作成

木村 久道^{☆1}, 川端 敦^{☆1}, 相澤 周二^{☆2}
井上 明久^{☆1}, 増本 健^{☆1}

^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

^{☆2} (元) 小野田セメント㈱, 〒285 佐倉市大作2-4-2.

Production of Amorphous Ti-Co-Si Alloy Powders by Rotating Electrode Process with Rapid Cooling System

Hisamichi Kimura^{☆1}, Atsushi Kawabata^{☆1}, Shuji Aizawa^{☆2}
Akihisa Inoue^{☆1} and Tsuyoshi Masumoto^{☆1}

^{☆1} Institute for Materials Research Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

^{☆2} Onoda Cement Co., Ltd., 2-4-2 Osaku, Sakura 285.

Received December 22, 1993

Amorphous $Ti_{65}Co_{20}Si_{15}$ powders were produced by a rotating electrode process with rapid cooling system developed by the present authors. The amorphous powders have a tear like form with smooth surface. The aspect ratio, thickness and structure of the powders can be controlled by changing the rotating speed of mother alloy electrode, the circumferential velocity (C.V.) of cooling copper roll and the distance between mother alloy electrode and cooling copper roll. The thickness of powders decreases with an increase of the circumferential velocity of cooling copper roll and is about $25\ \mu m$ at the velocity of 25m/s. The highly effective production of the amorphous powders was achieved in the condition where the rotating direction of the cooling copper roll is inverted to that of the mother alloy electrode.

1 緒言

著者らはTi-TM-Si(TM=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)非晶質合金の作製に成功すると共に, その引張強度は2080~2740MPa, 比強度は $4.4 \times 10^5 \sim 5.8 \times 10^5 Nm/kg$ およびビッカース硬さは580~660の高強度特性を示すことを報告した⁽¹⁾. しかし, これらのTi基合金は熔融状態においてルツボあるいはノズル材料と著しく反応するため, 一般に使用されている溶解法を用いることが出来ず, 浮遊溶解式液体急冷装置により作製されている. 従って, Ti基非晶質合金を, 大量に作製することは困難な状況にあった.

ところで, 遠心アトマイズ法の一つであるプラズマ

回転電極法は, 高融点金属や高活性金属の粉末作製法として知られている⁽²⁾. しかし, その冷却速度は $10^2 \sim 10^3 K/s$ であり, 約 $10^4 K/s$ 以上の冷却速度を必要とする非晶質合金の作製には必ずしも適していなかった. そこで, 冷却速度を増加させるために回転電極と同心円上にすり鉢状の銅製回転体を配置し, 飛行してきた微小液滴をこの銅製回転体に衝突させ, 冷却速度を向上させる急冷式プラズマ回転電極型粉末作製装置を開発した. 本報では, この新しい急冷法による $Ti_{65}Co_{20}Si_{15}$ 非晶質合金粉末の作製条件と得られた粉末の諸特性について述べる.

2 実験方法

Fig. 1に急冷式プラズマ回転電極型粉末作製装置の概略を示す。粉末作製部の容器は310mmφ×250mmとコンパクトになっている。まず、アーク溶解により溶製したボタン材約25g（直径30mm, 高さ約10mm）の $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ 母合金を陽極（Fig. 1-2）としてホルダーに装着する。次に、陽極とタングステン電極（Fig. 1-1）の間隔が5mmになるようにセットしてから、 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空度になるまで排気する。その後、 $7.4 \times 10^4 \text{Pa}$ の圧力になるまでアルゴンガスを挿入する。この状態で、陽極端子となる母合金と $\theta = 45^\circ$ と一定にしたすり鉢状の冷却銅ロール（Fig. 1-3）をそれぞれ2000～9000rpm, 500～2500rpmの速度で回転させ、陰極端子であるタングステン棒を介してアーク放電させる。この時のアーク放電電流は40A一定とした。母合金は表面から熔融し高速回転により生ずる遠心力によって微小液滴となって噴霧される。微小液滴は、母合金の回転速度などで決まる飛行速度と衝撃力により、すり鉢状の冷却用銅ロールに衝突し引き延ばされながら急速凝固しフレーク状粉末になる。粉末の構造と形態はX線回折（ $\text{Cu K}\alpha$ ）および光顕と走査電顕観察により調べた。アスペクト比と厚さは10回任意に抽出した粉末の測定値の平均値で表している。なお、冷却銅ロールの周速は液滴が遠心力で水平に冷却銅ロールに衝突すると仮定して、次式から算出した。周速(m/s)＝冷却銅ロールの回転速度(rpm)× $2\pi d(\text{m})/60$ 。

Fig. 1 Schematic illustration of a plasma rotating electrode apparatus with rapid cooling system.

3 実験結果および考察

Fig. 2は、本装置により作製した $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ 合金粉末(a)と比較のため浮遊溶解式液体急冷装置⁽¹⁾により作製した $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ 合金リボン材(b)のX線回折図形を示す。粉末のX線回折図形には、リボン材と同様に結晶相の回折ピークは認められず、ブロードな回折

図形を示しており、本装置により非晶質粉末が生成することが分かる。また、本装置では浮遊溶解式液体急冷装置の1/4程度の周速で非晶質相が得られており、非晶質形成能は高いことが分かる。この粉末外観の光学顕微鏡写真(a)と断面の走査電顕顕微鏡写真(b)をFig. 3に示す。約40μmの厚さを持ち、両面が平滑な紡錘型（涙型）の形態を持っている。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powder produced by a rotating electrode process with rapid cooling system (a) and $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ ribbon produced by a single roller melt-spinning technique (b).

Fig. 3 Surface appearance (a) and cross sectional morphology (b) of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powder

このような形態を持つ粉末のアスペクト比（長軸／短軸）と厚さは、主として母合金電極と冷却銅ロールの回転速度、母合金電極の中心と冷却銅ロール間の距離(d)および冷却銅ロールの回転方向に大きく依存し、その結果として粉末の構造も大きく変化するものと考えられる。Fig. 4は、冷却銅ロールの回転速度を1500 rpm, その回転方向(R. D.)を母合金電極と同方向(Ordinary)とし、母合金電極の回転速度を3000, 6000, 9000 rpmとした時のアスペクト比の距離(d)による変化を示している。アスペクト比は母合金電極の回転速度が小さくなるほど大きくなり、またdが大きくなるに従って単調に増大する傾向にある。ところが、同じ条件下で冷却銅ロールを逆回転(Inverse)させる時、Fig. 5に示すようにdが100mm以下ではアスペクト比のdによ

る変化は同回転の場合に比べて小さくなる。この傾向は粉末厚さにおいて顕著となっている。Fig. 6は、冷却銅ロールを同回転した場合の粉末厚さへの d による変化を示している。厚さは母合金の回転速度および d が大きくなるに従って薄くなる傾向にある。しかしFig. 7に示すように、冷却銅ロールを逆回転させた場合には母合金電極の回転速度が3000rpm以外では厚さの d による変化は非常に小さい。

Fig. 5の結果から、冷却銅ロールの回転方向が逆回転の場合、アスペクト比の d による変化は小さく、安定な条件下で粉末が得られ、粉末の量産に有利である。またFig. 7に示すように、母合金電極の回転速度が3000

rpmの低速の場合を除いて、粉末の厚さは全ての d 域において $50\mu\text{m}$ 以下となっており、高い冷却速度が得られており、非晶質粉末の作製には有利となる。Fig. 8は、冷却銅ロールの周速を約10m/sと固定して粉末の厚さを変化させた時のX線回折図形を示している。厚さが $50\mu\text{m}$ では非晶質相が生成しているが、 $70\mu\text{m}$ では $\text{Ti}_2\text{Co} + \text{CoSi}$ の析出が認められ、厚さが非晶質相の形成に重要であることを示している。次に、単ロール型液体急冷法で一般に調べられていると同様に、冷却銅ロールの周速と粉末の厚さとの関係をFig. 9に示す。また図中にはX線回折結果を非晶質では白抜き印、結晶質では黒印、非晶質+結晶質では半白抜き印として表してある。周速が増加するに従って厚さは減少し、25m/s以上で約 $25\mu\text{m}$ となり、単ロール法で得られているリボ

Fig. 4 Change in the aspect ratio of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders produced at different electrode speeds with distance between electrode mother alloy and copper roll(d).

Fig. 5 Change in the aspect ratio of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders produced at different electrode speeds as a function of d .

Fig. 6 Change in the thickness of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders produced at different electrode speeds as a function of d .

Fig. 7 Change in the thickness of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders produced at different electrode speeds as a function of d .

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders with different thicknesses produced at different d values of 65 and 40 mm.

Fig. 9 Change in the structure of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders with thickness of the powders and circumferential velocity of copper roll.

ン材と同様な薄い粉末が得られる。非晶質相は周速が8m/s以上で、かつ厚さが50μm以下で得られる。しかし、30μmの厚さと18m/sの周速においても結晶質の生成が認められ、周速と厚さのみで非晶質形成条件を把握することは困難である。Fig. 10に非晶質形成におよぼす距離(d)と周速の影響を示す。図中にはdが40mm未満の結果は示されていない。これは、母合金電極と冷却銅ロールが近づきすぎたため、冷却銅ロールがアークの放熱により加熱され粉末作製が不可能になるためである。非晶質相は周速が8m/s以上で、dが40~140mm

Fig. 10 Change in the structure of $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ powders with circumferential velocity of copper roll and distance between electrode mother alloy and copper roll.

の範囲で形成されることが分かる。これは、冷却銅ロールと衝突する際の液滴の温度と速度が影響していると考えられる。図に見るように、dが大きくなると、液滴が冷却銅ロールと衝突する瞬間の速度が小さくなるため、非晶質相の形成にはより大きな周速を必要とする。dが140mm以上になると、液滴がアルゴン雰囲気ガスにより徐冷されてしまい、周速に関係なく非晶質相は得られなくなる。ところで液滴の粒径は母合金電極の角速度に反比例しており⁽³⁾、母合金電極の回転速度が大きくなるに従って液滴は小さく、つまり液滴の熱量が小さくなり、アルゴン雰囲気ガスによる冷却速度が大きくなるため、非晶質相を得るには周速も大きくしなければならない。図から母合金電極の回転速度を9000rpmとした場合、非晶質相を得るための周速は20m/s以上であることが分かる。

4 まとめ

今回開発した急冷式プラズマ回転電極型粉末作製装置により、 $\text{Ti}_{65}\text{Co}_{20}\text{Si}_{15}$ 3元合金の粉末作製を行い、以下の結果が得られた。

- 1) 本装置により非晶質相粉末が作製され、その形状は両面ともに平滑な紡錘型である。その寸法は母合金電極の回転速度、冷却銅ロールの周速および母合金電極と冷却銅ロールとの間隔により任意に制御できる。
- 2) 冷却銅ロールの回転方向を母合金電極の回転方向に対して逆回転にした方が安定した状態で非晶質粉末が得られることが判明した。
- 3) 冷却銅ロールの周速を大きくすると粉末の厚さが薄くなり、20m/s以上で約25μmの粉末が得られた。
- 4) 母合金電極の回転速度に関わらず、冷却銅ロールの周速が8m/s以上で母合金電極と冷却銅ロールとの間隔を40~140mmとすることにより容易に非晶質相を得ることが出来た。

文献

- 1) A. Inoue, H. M. Kimura, S. Sakai and T. Masumoto, Proc. of the Intern. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, May 19-22(1980)1137.
- 2) P. R. Roberts and P. Lowenstein: Powder Metallurgy of Titanium Alloys, ed. by F. H. Froes and J. E. Smugeresky (1980)21, [AIME]
- 3) B. Champagne and R. Angers, Mod. Dev. Powder Metall., 12(1981)83.