研 究

メカニカルアロイングにおける異相界面反応

石原 慶一, ラデンカ・マリチ
近藤 暁裕, 新宮 秀夫

京都大学工学研究科エネルギー応用工学, 〒606-01 京都市左京区吉田本町.

Formation of Intermetallic Compound by Mechanical Alloying

Keiichi Ishihara, Radenka Marić
Akihiro Kondo and Hideo Shingu

Department of Energy Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi Sakyo-ku, Kyoto 606-01.

Received June 10, 1994

Repeated folding and stretching is the process principle of mechanical alloying to produce fine structure. In the case of the system which forms intermetallic compounds, the formation of the intermetallic phase from the lamella structured sample occurs by heating, or, without heating when the lamella spacing is reduced to a critical value. In this study, the relationship between the ignition temperature at which the formation of intermetallic phase start and the lamella spacing was measured for AlCo, AlNi and NiTi systems.

1 緒 言

メカニカルアロイングは1980年ベンジャミン¹⁾が分散強化型合金の製造に用い、その後アモルファスや他の合金作成の手段として用いられるようになり、多くの研究がなされている²⁾。

我々はメカニカルアロイングを折り畳みと引き伸ばしの過程であるとみなし、ラメラ構造の極限として原子の混合、すなわち合金化と考えて実験を行ってきた³⁾。しかし、金属間化合物を形成する合金系では繰り返し圧延を行う過程において反応が短時間に起こり、その時の層間隔は数十 nm 程度であることが判明した。本研究では種々の合金相の反応温度と層間隔の関係を求めることを目的とした。

2 実験方法

Al, Ni, Co の金属粉末 (粒径約 30 μm) を AlNi, AlCo の金属化合物組成になるように混合して繰り返し圧縮を行い微細ラメラ組織を作り、焼鈍し加熱過程での化合物生成温度を調べた。

また, Ni, Ti の金属箔 (厚さ 10 μm) を多層に交互に積み重ねそれを圧縮し切断後積み重ね圧縮するという方法により様々な厚さのラメラ組織を作った。それを焼鈍し化合物生成温度を調べた。

金属組織観察は走査型電子顕微鏡, 透過型電子顕微鏡を用いた。

3 実験結果

図1に $\text{Al}_{50}\text{Ni}_{50}$ をボールミルでメカニカルアロイングを各時間行い, 得られた粉末を固化成形し加熱した時の試料の温度曲線を示す. 図のようにボールミル時間が増えるほど発熱ピークの示す金属間化合物形成開始温度が低下していることが分かる. これはボールミルが進むにつれて組織が細かくなることに起因していると考えられる.

そこで, 組織の粗さと反応開始温度を調べるため AlCo , AlNi 各系において混合粉末を繰り返し圧縮を行い, その反応開始温度を種々の圧縮回数の試料について測定した. 図2に各圧縮回数の組織写真を示す. 図2-(d)

Fig.1 The thermogram during heating. The sample was prepared by the ball milling for 10, 25, 50, 100, 200h.

Fig.2 The microstructures of the sample of AlNi after 40, 60, 80, 85 times pressing. No lamella structure can be observed in the sample after 85 times, because of the formation of intermetallic phase.

Fig.3 The relationship between the ignition temperature and the layer thickness. ● and ◆ correspond to AlCo and AlNi, respectively.

Fig.5 The relationship between the ignition temperature and the layer thickness.

に示されるように圧縮回数が多くなると圧縮中に反応が起こり、実験がそれ以上続けられなかった。図3に層間隔と反応開始温度との関係を示す。

金属粉末ではきれいなラメラが作成できず組織が不均一であり、最も層間隔の小さい所から反応が始まっていると思われる。AlNi, AlCo系ではそれぞれの

Fig.4 The microstructures of the sample of NiTi after 2, 6, 10 times pressing. Note that more regular lamella structure were observed in comparison with the case of AlNi.

金属単体の塑性変形能が大きく違うため金属箔では実験ができなかった。さらにこの過程を詳しく調べるため、NiTi系において金属箔を交互に積み重ね、それを繰り返し圧縮する実験を行った。この場合も10回前後の圧縮で反応が除圧中に起こり、数十nm以下の層厚については実験することが出来なかった。それぞれ所

Fig.6 High Resolution TEM photograph for a sample of lamellar thickness of about $1\mu\text{m}$ produced by the repeated pressing of 15 times starting from the initial $100\mu\text{m}$ lamellar spacing. In the interface between Ni and Ti layer, no intermetallic nor diffusion area was observed.

定回数圧縮を繰り返した後の試料を DSC により加熱し, 金属間化合物への反応開始温度を調べた. 組織変化を図 4 に, 反応開始温度を図 5 に示す. この場合は粉末の繰り返し圧縮に比べて遥かにきれいなラメラ組織を作ることができた. また, 30nm 以下になると室温で圧縮中に金属間化合物に反応することがあり, 20nm 以下のサンプルを作ることには出来なかった.

4 考 察

いずれの試料においても, 室温において層間隔が数十 nm になると金属間化合物への反応が起こることが分かった. もし拡散により反応が起こっているなら室温で試料厚さが厚いときでも数十 nm の拡散層が出来ていてもおかしくない. そこで, Ni-Ti 系において高分解能電子顕微鏡観察を行った. 図 6 に界面の写真を示す. 写真に見られるように拡散層は見られず, また, 界面における反応層も観察できなかった. このことは単なる拡散がこの反応を支配しているのではなくある温度, ある層間隔という条件が満たされると界面に核生成が起こり突然反応が起こる事を示唆している.

ボールミルなどによるメカニカルアロイング中にも同様の反応が起こり金属間化合物が生成しているものと思われる. また, このように金属間化合物を形成する系ではメカニカルアロイングで数十 nm 以下の層間

隔を持った試料を作る事は困難である.

5 結 論

- 1 各試料とも圧縮を繰り返すと, あるとき爆発的に反応が起こる.
- 2 ラメラ間隔の減少に伴い化合物生成温度は低下する.
- 3 室温における化合物生成臨界層間隔は, AlNi , AlCo , NiTi それぞれ 100 , 80 , 50nm であった.

謝 辞

電子顕微鏡観察に協力していただいた奥建夫博士に感謝の意を表します.

文 献

- 1) J.S.Benjamin: Met. Trans., **1** (1970) 2943.
- 2) Materials Science Forum., **88-90**.
- 3) P.H.Shingu, K.N.Isihara, Y.Yamamoto and K.Yasuna: Ann. Chim. Fr., **18**, (1993) 387.