研 究

ミリング雰囲気への窒素導入による TiAl 金属間化合物粉末合成の促進

橋本 等^{☆1}, 鷲見 新一^{☆1}, 阿部 利彦^{☆1}, 鎌田 公一^{☆2}, 吉田 敏裕^{☆2}^{☆1} 東北工業技術研究所, 〒983 仙台市宮城野区苦竹4-2-1.^{☆2} 岩手県工業技術センター, 〒020 盛岡市飯岡新田3地割矢盛35-2.

Promotion of Synthesis of TiAl Intermetallic Powder by Introducing Nitrogen into Milling Atmosphere

Hitoshi Hashimoto^{☆1}, Shinichi Sumi^{☆1}, Toshihiko Abe^{☆1}
Koichi Kamada^{☆2} and Toshihiro Yoshida^{☆2}^{☆1} Tohoku National Industrial Research Institute, 4-2-1, Nigateke Miyagino-ku, Sendai 983. ^{☆2} Iwate Industrial Research Institute, 3-35-2, Iikashinden, Morioka 020.

Received April 28, 1995

SYNOPSIS

We observed the formation process of Ti-Al intermetallic compound powder during mechanical alloying of a powder mixture of Ti and Al by using a tumbling ball mill and found that the formation of the intermetallic compound powder was promoted by nitrogen gas in a milling atmosphere. Based on this finding, we introduced a small quantity of nitrogen gas into the milling atmosphere in order to shorten the time required for producing the intermetallic compound powder and to improve its yield. As a result, we found that an intervenient introduction of 1 vol.% nitrogen gas into the milling atmosphere can achieve a yield of 98.8% after milling for 1440ks.

KEY WORDS

Mechanical alloying, TiAl, milling atmosphere, nitrogen, yield

1 緒 言

メカニカルアロイングは, TiAl金属間化合物などの金属系新素材粉末の合成法として注目されているが, 合成に長時間を要することや原料粉末がボール表面やミル容器壁面に凝着して未反応のまま残るため, 合金の収率が低いなどの欠点があり, 将来の量産化の障害になるものと考えられる. 合成時間の短縮には, アトライタや遊星ミルなどの高エネルギーミルの採用や塑性加工を応用した新しいメカニカルアロイング法^①などが有効と考えられる. また, ボール表面等への粉末の過剰な凝着の防止には, ヘキサンなどの凝着抑制剤の添加が有効である^②. しかし, 高エネルギーミルは量産のための大型化

が構造的に困難であり, 新しいメカニカルアロイング法もまだ研究段階にある. また, 凝着抑制剤は過剰に使用するとミリングボールの摩耗を招いたり, 原料粉末と反応して炭化物を生成するため, コンタミの原因になり易い.

転動ボールミルは低エネルギーミルではあるが, 構造が単純なため量産のための大型化が容易で, 粉碎では直径数 m のミルも稼働している. 本研究では, 転動ミルによる TiAl 金属間化合物粉末の生成過程の観察から, ミリング雰囲気中の微量の窒素が金属間化合物粉末の生成を促進することを見出し, ミリング雰囲気の調整により合成時間の短縮と収率の大幅改善が可能であることを明らかにしたので報告したい.

2 試料および実験方法

供試材としてTi粉末(純度99.9%, 粒径: 150 μm 以下)とAl粉末(純度99.9%, 粒径: 150 μm 以下)を用いた。これらをモル比 Ti:Al=1:1 に配合した粉末822.0gを、内径300mm×内側長さ350mmのステンレス(SUS304)製円筒型ミル容器に直径12.7mmのボールベアリング用の鋼球(材質SUJ-2)41.1kgと共に充てんして密封した。ボール充てん量はミル容器内容積に対する最大充てん量の33%, 粉末/ボール重量比は1/50である。ミル容器内をロータリーポンプで排気した後、アルゴン、窒素またはアルゴン-1vol.%窒素混合ガスを封入し、回転速度7.43rad/s(71.0rpm)で転動ボールミリングを行った。

アルゴンを用いたミリングでは、ミリングを中断して粉末のサンプリングを行った。サンプリングは、ミル容器を大気開放して行い、サンプリング後、容器内をロータリーポンプで排気し、アルゴンガスを封入して、ミリングを続けた。

所定の時間ミリングした後、粉末をミル容器内壁とボール表面に付着して回収できないものを除いて全量回収した。回収した粉末は未反応の粗大な粒子を取り除くため、目開き75 μm のJIS標準ふるいを用いてふるい分けし、ふるい下の粉末を合成粉末とした。原料粉末重量に対する合成粉末の重量の割合を合成収率とした。サンプリングしたミリング粉末と回収した合成粉末のX線回折を行った。また、ミリング粉末を樹脂に埋め込み、断面を研磨し、粒子断面組織の光学顕微鏡観察に供した。さらに、合成粉末を放電プラズマ焼結装置(住友炭炭業SPS-1020)により内径20mmのカーボン製モールドを用いて圧力49MPa、温度1023~1473K、時間180~300sの条件で焼結し、焼結体のX線回折、アルキメデス法による密度測定、微小ビッカース硬度計による硬さの測定を行った。硬さ測定時の荷重は25g、荷重時間は10sである。なお、焼結温度はモールドの温度をKタイプシース熱電対または放射温度計で測定した値である。また、比較のために、市販のTi-35wt.%Al合金粉末(高純度化学製TIA01PA)に

ついてもX線回折、粒子断面組織観察、放電プラズマ焼結体のX線回折、密度測定、硬さ測定を行った。なお、粒子断面の画像解析から求めた市販合金粉末の平均粒子径は175 μm である。

3 実験結果および考察

Fig. 1に、ミリングを中断してサンプリングした粉末のX線回折パターンとのミリング時間による変化を示す。ミリング初期にミリング時間の増大に伴って原料のTiとAlの回折ピークの強度が減少し、1080ksでは消滅している。代わって、ミリング360ksで金属間化合物 Ti_2Al のピークが現れ、1080ks以降は Ti_2Al のピークのみとなる。Fig. 2には、粒子断面組織の光学顕微鏡写真を示す。ミリング36ksで、既にTiとAlが複合した粗大な粒子が形成され、360ksでは、X線回折結果から Ti_2Al と思われる、20 μm 程度の微粉が形成され始め、1080ks以降は Ti_2Al 微粉のみとなっている。1800ksミリング後の合成

Fig.1 Change in X-ray diffraction pattern of milled powder with milling time.

Fig.2 Optical micrographs of cross section of powder particles milled for a)0ks, b)36ks, c)180ks, d)360ks, e)1080ks and f)1800ks .

粉末の回収量は126.7gで原料粉末に対する割合(収率)は15.4%であった。Fig. 3には、合成粉末を49MPa, 1473K, 180sの条件で焼結した焼結体のX線回折パターンを示す。焼結体は金属間化合物 TiAl と Ti_3Al から成ることがわかる。

一方、同一条件で1800ks連続してミリングしたところ、 Ti_3Al 微粉はほとんど合成されなかった。この二つの実験の違いは、ミリングの中断と大気開放の有無であるから、金属間化合物微粉の生成に影響を及ぼした要因として、1) 中断

による温度変化、2) 中断によるエージング効果、3) 大気開放時に吸着したガス(酸素、窒素、水分)が考えられる。Atzmon^③は、Al-Ni系混合粉末を連続および断続的にボールミリングし、連続的にミリングした場合には徐々に金属間化合物粉末が生成するのに対して、断続的にミリングを行った場合には、発熱を伴って急激に生成することを報告し、中断によるエージング効果が金属間化合物粉末の生成メカニズムに影響を及ぼすことを示唆している。しかし、筆

者らがTi-Al系に関してこれまでに行った実験室用小型転動ボールミルを用いた実験では、複数のミル容器を同一条件で連続ミリングしても、ミル容器によって合金粉末が生成する場合と全く生成しない場合があったことから考えて、Ti-Al系では、1)と2)の要因は影響が小さいと考えられる。しかし、小型ミル容器の気密性能が容器によっては不十分で、長時間のミリングでは空気が侵入する可能性があることが考えられたため、3)の要因に関しては検討する必要がある。そこで、空気中に最も多く含まれる

Fig.3 X-ray diffraction pattern of sintered body.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of milled powder and sintered body.

窒素の影響を検討することにした。

まず、アルゴンガス中で1800ks連続ミリング後に全く合金粉末が形成されていないものを、窒素ガス中で360ks ミリングしたところ、微粉が合成され、その収率は49.0%になった。Fig. 4には、合成された粉末とその焼結体(49MPa, 1473K, 180sの条件で焼結)のX線回折パターンを示す。合成粉末はブロードなピークを示すが、焼結体は金属間化合物TiAlと窒化物 Ti_2AlN から成ることがわかる。これから、窒素が金属間化合物微粉の形成に影響を及ぼしている可能性が高いことがわかる。

casting TiAl 材に適正量の窒素を添加することによって、組織が微細になり、強度と伸びが改善されることが報告されている⁽⁹⁾。また、常温靱性と高温強度の改善を目的としてTiN粉末とAl粉末の反応焼結によりAlNが分散した Al_3Ti を合成した例⁽⁹⁾も報告されているが、窒化物が多量に生成すると焼結体が脆くなるため、窒素量をコントロールする必要がある。そこで、Ar-1vol.% N_2 混合ガスを準備し、次の実験を行った。まず、アルゴンガス中で1080ks連続ミリング後、Ar-1vol.% N_2 混合ガス中で720ks ミリングした。しかし、合金粉末はほとんど生成せず、窒素量が不十分とも考えられた。しかし、最初の実験でサンプリング中の大気開放時にミリング粉末に吸着される窒素量がそれほど多量であるとは考え難いことから、合金粉末の生成は窒素量よりも窒素導入のタイミングが大きな影響を及ぼしているものと考えられた。そこで、最初の実験ではミリング360ksで合金微粉が生成され始めていることから、ミリング360ks後に窒素を導入する実験を行った。すなわち、アルゴンガス中で360ks 連続ミリングした後、Ar-1vol.% N_2 混合ガス中で180ks ミリングしたところ、合金微粉が生成され始めた。窒化物の生成を抑制するため、再度ミリング雰囲気をアルゴンに変え、900ks 連続ミリングをしたところ、812.0gの合成粉末が生成し、収率は98.8%になった。Fig. 5には、合成粉末とその焼結体(49MPa, 1453K, 180sの条件で焼結)および比較のために市販Ti-35wt.%Al合金粉末とその焼結体(49MPa, 1453K, 180sの条件で焼結)の

Fig.5 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed TiAl powder, Ti-35wt.%Al alloy powder and their sintered bodies.

X線回折パターンを示す。合成粉末は金属間化合物 Ti_2Al のピークを示し、焼結体は $TiAl$, Ti_3Al および Ti_2AlN のピークを示すが、 Ti_2AlN のピーク強度はかなり小さくなっている。また、市販合金粉末およびその焼結体のX線回折パターンはメカニカルアロイング粉末の焼結体とほとんど同じパターンを示している。Table 1 には、ミリングの実験条件、合成粉末の収率、合成粉末とその焼結体の主な形成相、焼結体の Ti_2AlN の主ピークと $TiAl$ の主ピークの強度比および Ti_3Al と $TiAl$ の主ピーク強度比の値を市販合金のそれらの値と共にまとめて掲げる。表から、収率98.8%を示したミリング実験の合成粉末からは、より $TiAl$ 単相に近い焼結体が得られることがわかる。

Fig. 6 には、収率98.8%の合成粉末（MA粉末）と市販合金粉末の焼結体の密度と放電プラズマ焼結時の焼結温度の関係を示す。焼結圧力は49MPa、焼結時間は300sである。市販合金粉末は1423Kで緻密化するが、MA粉末は市販粉末よりも200K低い1223Kで緻密化している。密度は共に $3.84g/cm^3$ であった。粒子断面の画像解析から求めた平均粒子径はMA粉末では $11\mu m$ 、市販粉末では $175\mu m$ であり、粒子径の違

Table 1 Milling conditions and results.

Milling condition		Yield of alloy powder [%]	Phase (X-ray diffraction peaks)		Peak intensity ratio	
Milling time [ks]	Milling atmosphere		Powder	Sintered body	$Ti_2AlN/TiAl$	$Ti_3Al/TiAl$
1800 [*]	Ar	15.4	Ti_2Al	$TiAl$, Ti_3Al	0/100	16/100
1800	Ar	0	—	—	—	—
1800	Ar	49.0	Broad peak	Ti_2AlN , $TiAl$	120/100	0/100
360	N_2					
Total 2160						
1080	Ar	0	—	—	—	—
720	Ar-1vol.% N_2					
Total 1800						
360	Ar	98.8	Ti_2Al	$TiAl$, Ti_3Al , Ti_2AlN	2/100	6/100
180	Ar-1vol.% N_2					
900	Ar					
Total 1440						
Ti-35wt.%Al alloy			$TiAl$, Ti_3Al , Ti_2AlN	$TiAl$, Ti_3Al , Ti_2AlN	7/100	17/100

* Powder was milled intermittently and sampled in the air.

Fig.6 Density of sintered MA powder and sintered Ti-35wt.%Al alloy powder as a function of sintering temperature.

Fig.7 Micro Vickers hardness of sintered MA powder and sintered Ti-35wt.%Al alloy powder as a function of sintering temperature.

いも緻密化温度に影響を与えているものと考えられる。Fig. 7 には、焼結体の微小ビッカース硬さ Hv と焼結温度の関係を示す。MA 粉末の焼結体の硬さは焼結温度が高くなると低下する傾向を示すが、市販粉末の焼結体と同一レベルである。

4 まとめ

ミリング雰囲気を調整して Ti:Al=1:1 の組成の混合粉末の転動ボールミリング実験を行い、Ti-Al 系金属間化合物粉末の合成収率に及ぼすミリング雰囲気の影響を調べた。その結果、次の点が明らかになった。

- (1) ミリング雰囲気中に窒素が存在すると、金属間化合物粉末の合成が促進される。
- (2) 窒素の存在下でミリングにより合成した

金属間化合物粉末を焼結すると、窒化物 Ti_2AlN を含む Ti-Al 系金属間化合物が生成する。

(3) 雰囲気中の窒素濃度と窒素導入のタイミングを工夫することにより、金属間化合物粉末の合成収率を改善し、窒化物の生成量も抑制できる。

文 献

1. 立沢清彦, 相澤龍彦, 木原諄二: 第 113 回日本金属学会講演概要集, (1993), p.163.
2. W.E.Kuhn & A.N.Patel: Modern Development of Powder Metallurgy, 12 (1980), 195.
3. M.Atzmon: Phys. Rev. Lett., 64 (1990), 487.
4. 結城 勇, 天野憲広, 魚住 稔, 乾 晴行, 山口正治: 日本金属学会誌, 58 (1994), 564.
5. 香山滉一郎, 森下政夫, 鈴木建次, 矢木 悟: 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 823.