研 究

メカニカルアロイングした Al-Ti-B 粉末の合金化過程とその熱処理特性

湯浅 栄二^{☆1}, 河村 忠治^{☆1}, 田村 政臣^{☆2}^{☆1} 武蔵工業大学機械工学科, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1. ^{☆2} 武蔵工業大学大学院, 〒158-8557 世田谷区玉堤 1-28-1.

Mechanical alloying process of Al-Ti-B powder mixture and its heat treatment property

Eiji Yuasa^{☆1}, Chuji Kawamura^{☆1} and Masaomi Tamura^{☆2}^{☆1}Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.^{☆2}Graduate School, Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557.

Received June 26, 1998

SYNOPSIS

Titanium and boron powders were mixed with various contents of molar ratio Ti/B = 1/2 to aluminum powder and then the mixture was mechanically alloyed for various milling times. Aluminum phase super-saturated with titanium and boron is formed by the mechanical alloying for belonged milling time and the crystalline size of α -Al phase in the powder particle with high Ti/B content becomes to nanometer order. Vickers hardness of the mechanically alloyed powder particles increases with milling time and of Ti/B contents. Al-5mass%Ti and Al-20mass% (Ti/B) powders mechanically alloyed for 108ks were heat-treated for various times at 723~873K in argon atmosphere. When the Al-20mass%(Ti/B) powder was heat-treated at temperature range of 723~823K, the age-hardening phenomenon occurs and Vickers hardness of the particles becomes to higher.

KEY WORDS

Al-Ti-B alloy, aluminum matrix composite, mechanical alloying, structural change, intermetallic compound, TiB₂, age-hardening

1 緒 言

近年, Al-Ti混合粉末のメカニカルアロイング(MA)について広く研究されている。その結果, MAによってAl₂Ti, AlTi, AlTi₃などのAl-Ti系金属間化合物^{1,2)}あるいは準安定相³⁾の生成, ナノ結晶粒組織⁴⁾, 非晶質相⁵⁾の生成などが明らかにされている。これらの研究は, 主にAl-Ti組成が化学量論的組成近傍について行われているが, Al側またはTi側の組成では, α -Al^{6,7)}, α -Ti⁸⁾過飽和固溶体となることが報告されている。さらに, これらの合金粉末を固化成形すると, Al₃Ti相などの分散相が析出し高温, 高強度材料^{9,10)}となる。

XD(発熱分散)プロセスのような*in-situ*法で作製したAl-Ti-B合金は^{11,12)}, アルミニウム素地中にTiB₂相が分散する高強度, 耐摩耗性複合材料となる。特に, TiB₂は高硬度, 高耐食性, 高耐摩耗性を有するとともに, 従来のセラミックスに比べ, 良電導性を有する特徴的なセラミック材料である。Al-Ti合金にホウ素を加えてMAすれば, Al-Ti合金相の他にホウ化チタン相の生成が考えられる。著者らは, これまでの研究で, Cu-Ti-B混合粉末をMAすることにより, 銅を素地としホウ化チタン粒

子が分散する複合金粉末の製造を試み^{13,14)}, このMA合金粉末を真空ホットプレスで固化成形して, 高強度, 良電導性の複合材料となることを明らかにした¹⁵⁾。素地をアルミニウムとすれば, これらの特性を兼備し, さらに高比強度の複合材料とすることが期待できる。そこで, 本研究では, 種々の割合のAl-Ti-B元素混合粉末をMAし, Al素地中に高硬度, 高耐食性, 高耐摩耗性, 良電導性を有するTiB₂粒子を微細に分散させた粒子分散強化合金粉末の製造を試みた。そして, このMA合金粉末の熱処理特性について組織変化の観点から検討した。

2 試料及び実験方法

原料粉末は噴霧アルミニウム粉末(平均粒径80 μ m, 純度99.78%), 還元チタン粉末(平均粒径53.4 μ m, 純度99.6%), ホウ素粉末(平均粒径1.3 μ m, 純度96%)であり, チタンとホウ素をモル比でTi/B=1/2となるように混合し, それをアルミニウム粉末に対し, 種々の割合で配合した。配合割合(X)はチタンとホウ素が反応して, すべてTiB₂となると仮定して, TiB₂がX=10~50mass%となるようにした。この配合粉末(5g)をステ

ステンレス鋼(SUS304)製バイアルに、ボール4個($\phi 14.3, 42.4\text{g}$)とステアリン酸(0.2g)と共に入れ、アルゴン置換し密閉後、SPEX Mixer/Mill 8000を用いて36ks~180ks間MA処理を行った。そしてMA過程にともなう粉末粒子の組織変化をX線回折(線源; CuK α_1 線)、粒子断面のSEM観察およびEPMA分析、硬さ変化をビッカース硬さ測定(測定荷重5g)によって調べた。また、これらのMA合金粉末を、アルゴン雰囲気とし、昇温速度0.17K/s、723K~873Kの温度で0.9ks~5.4ks間熱処理を行って、熱処理にともなう組織変化、硬さ変化を同様に調べた。

3 実験結果及び考察

3.1 MA処理にともなう組織変化

種々の配合組成の粉末を180ksまでMAし、粉末をX線回折して、MA処理にともなう組織変化を調べた。Fig.1にX=20(Ti/B)とX=50(Ti/B)をそれぞれ36ks, 180ksMAした粉末の結果の変化を示す。いずれの組成もMA時間にともなう α -Al相、Ti相の回折線は強度が低下し、半価幅が拡大するが、36ksMAでは両相とも存在する。X=20(Ti/B)は180ksMAまでこのような傾向を示すが、X=50(Ti/B)は180ksMAで回折線がブロードとなり、非晶質相に近い微細結晶となる。このような傾向は高(Ti/B)量の組成ほど短時間のMAで見られた。しかし、いずれの組成の粉末も180ksまでMAしてもAl相とTi相以外の回折線は見られず、Al-Ti系合金相やホウ化物相の生成はない。回折線の半価幅より求めた α -Al相の結晶子径は、100ksMAでX=10(Ti/B)が約20nm、X=50(Ti/B)は約10nmとなった。

Al-25mol%Ti粉末を54ksMAすると、一旦、超格子のL12-Al₃Ti相が生成して、さらに長時間のMAで消滅する⁷⁾。しか

し、MA条件の相違もあるが、ホウ素を添加した本実験の組成では、180ksMAまでAl₃Ti相のようなAl-Ti合金相は生成しない。MA過程でホウ化チタンの生成も考えられるが、Al₃Tiの生成エネルギー $\Delta G=-27\text{kJ/mol}(673\text{K})$ に対し¹⁾、TiB₂は $\Delta G=-16\text{kJ/mol}(673\text{K})$ であり¹⁶⁾、ホウ化チタンは生成し難い。したがって、Al-Ti-B粉末をMAした場合、TiとBはMA過程で主にアルミニウム中へ固溶することが考えられる。

Al相、Ti相の回折線はMA時間にともなう高回折角度側に移行した。そこでAl相の回折線より α -Alの格子定数を求めた。Fig.2は各(Ti/B)量の組成の粉末について、MA時間にともなう α -Alの格子定数の変化を示す。約100ksMAまで α -Alの格子定数は急減し、それ以上のMAではほぼ一定値となる。高(Ti/B)量ほどMA時間にともなう格子定数の低下は著しく、一定値となった格子定数は小さい。 α -Alの格子定数の低下はアルミニウム中にチタンあるいはホウ素の固溶によるものであり、高(Ti/B)量の組成ほど固溶量が多くなる。比較のために、ホウ素を添加していないAl-5mass%Ti(Al-5Ti)の組成についてMAし、 α -Alの格子定数を求めた。180ksMAすると格子定数は供試時の $a=0.40494\text{nm}$ から $a=0.40475\text{nm}$ まで減少した。急冷凝固したAl-Ti合金における α -Alの格子定数はTiの固溶量により $1.15 \times 10^{-4}\text{nm/mass\%Ti}$ 減少する⁹⁾。本合金の場合も、 α -AlへTiが固溶しているならば、180ksMAにより α -Al中へ1.66mass%Ti(0.94mol%Ti)固溶していることとなる。したがって、平衡状態図上ではTiの最大固溶限が938Kで0.2mol%Ti以下であるから、Al-Ti-B粉末はMAによって過飽和 α -Al相となっている。また、X=10(Ti/B)の α -Alの格子定数は180ksMAで $a=0.40398\text{nm}$ であった。Bの原子半径が著しく小さく、半径比がB/Al=1.59、B/Ti=1/1.63であることを考慮すると、X=10(Ti/B)の組成の場合、約Ti=5mass%であるから、 α -AlにTiが同量固溶しているならば、 α -Alの格子定数の低

Fig.1 XRD patterns of Al-20(Ti/B) and Al-50(Ti/B) powders mechanically alloyed for various milling times.

Fig.2 Change of lattice parameter of α -Al phase with milling time in the mechanically alloyed Al-5Ti and Al-X(Ti/B) powders.

Fig.3 SEM image of cross-sectioned particle of Al-20(Ti/B) powder mechanically alloyed for various milling times.

下はBの固溶が大きく寄与していると考えられる。そして、 α -Al中へのTi, Bの固溶は約100ksMAで飽和する。したがって、Al-Ti-B粉末を長時間MAすると、Al-Ti系合金相やホウ化チタンを形成することなく、TiとBの過飽和な α -Al相となり、結晶子径はナノオーダーとなって非晶質状態となるものと判断される。

Fig.3に種々の時間MAした20mass% (Ti/B)組成粉末の粒子断面をSEM観察した結果を示す。18ksMAした粉末は板状粒子であり、AlとTiが約 $1.0\mu\text{m}$ の厚さで層状組織を形成している。B粒子は粉碎され、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細粒子となって層間に分散している。36ks以上MAした粉末はTiが薄片状のまま粒

子状となり、層間に分散するB粒子は減少する。108ksMAした粉末は薄片状のTi粒子の存在はほとんど判明できないほど均一な粒子となった。

Fig.4は種々の時間MA処理した各組成のMA合金粉末粒子のビッカース硬さの結果を示す。いずれの組成の粒子もMA時間にもなって硬さは上昇し、100ks以上ではほぼ一定値となった。硬さの上昇は高(Ti/B)量ほど大きく、到達した最大硬さと組成X (Ti/B)の間には $H_v=200+6.4X$ (Ti/B)の比例関係が成り立つ。MA初期の粒子断面の組織が層状となっており、粉末粒子の硬さの上昇はMA処理による加工硬化が考えられる。Al相の回折線の半価幅よりHallの式を用いて不均一歪量を求めた結果、MA開始とともに急増するが、3.6ks後に不均一歪量は微量となった。MA時間にもなう粉末粒子の硬さ変化は α -Al相の格子定数の変化と対応することから、アルミニウム中へのチタン、ホウ素が過飽和に固溶する固溶硬化と考えられる。

3.2 MA合金粉末の熱処理による組織変化

MAによって作製したAl-8mass%TiとAl-12mass%Ti合金粉末を523~553Kでホットプレスや熱間押出しして固化成形すると、アルミニウム素地中に Al_3Ti 相が析出し、623Kで約200MPaの引張強さをもつ高温高強度複合材料が得られる¹⁰⁾。本実験のAl-Ti-BMA合金粉末も、熱処理によってTiとBを過飽和に固溶する α -Al相からAl-Ti系金属間化合物やホウ化チタンの生成が考えられる。そこで108ksMAした各(Ti/B)量の合金粉末を示差熱分析した。Fig.5はその結果を示す。ホウ素を加えないAl-5Ti合金は明瞭な発熱反応は見られないが、X=10~20 (Ti/B)合金には約680Kにブロードな発熱反応と730Kに顕著な発熱反応が見られた。低温側の発熱反応は(Ti/B)量が増すほど減少し、高温側の発熱反応は上昇して、X=30 (Ti/B)以上になると急増した。

Fig.4 Change of Vickers hardness with milling time in the Al-5Ti and Al-X(Ti/B) powder particles.

Fig.5 DTA curves of Al-5Ti and Al-X(Ti/B) powder mechanically alloyed for 108ks.

このような発熱反応は過飽和 α -Al相からの反応生成物によるものと思われる。そこでAl-5Ti合金とX=20 (Ti/B)合金について、108ksMA合金粉末を低温側の発熱反応のみが生じる723Kと、さらに高温側の発熱反応も生じる873Kで、種々の時間熱処理した。Fig.6はそれぞれ0.9ksと5.4ks熱処理した合金粉末のX線回折結果を示す。723Kで熱処理するとAl-5Ti合金では0.9ksで Al_3Ti 相と準安定相の Al_5Ti_2 相が析出し、熱処理時間に伴ってこれらの回折線強度は増加する。X=20 (Ti/B)合金では、 Al_3Ti 相と Al_5Ti_2 相の回折線強度は低下し、 TiB_2 および AlB_2 が生成する。873Kでは、723Kの熱処理で見られたAl-5Ti合金での準安定相 Al_5Ti_2 やX=20 (Ti/B)合金の AlB_2 の回折線強度は低下し、 Al_3Ti と TiB_2 が増加する。しかし、 $2\theta=33^\circ$ と 55° 近傍に Ti_3Al あるいは TiAl 相に近い回折線がいずれの合金にも見られた。以上の結果から、Al-Ti-BMA合金を熱処理すると、650K~680Kの温度で AlB_2 が生成するが、700K以上の温度で過飽和 α -Al相から Al_3Ti と TiB_2 が生成すると判断される。

そこで、X=20 (Ti/B) MA合金を723~873Kの温度で時効処理を行った。Fig.7はその時効硬化曲線を示す。723~778Kでは時効初期で硬さは一旦低下し、1.5ks以上で硬化し始めた。これはMA処理で導入されたひずみの回復あるいは時効初期に生成した Al_5Ti_2 や AlB_2 の復元による軟化と思われる。823Kの時効では、硬さは2段階に変化した。硬さの上昇は Al_3Ti や TiB_2 の析出によるものと考えられ、 Al_3Ti の生成エネルギーは TiB_2 より低いため、 Al_3Ti 相が短時間で生成し、さらに TiB_2 が生成して2段階に硬化したものと思われる。873Kでは時効開

Fig.6 XRD patterns of Al-5Ti and Al-20(Ti/B) powder heat-treated at 723K and 873K for various times.

Fig.7 Change of Vickers hardness with heat-treating time in the Al-20(Ti/B) powder mechanically alloyed for 108ks.

始とともに過時効軟化した。しかし、このような時効硬化現象と析出挙動の関係は、まだ十分に確認していないため、今後さらに検討する必要がある。

4 結 言

チタンとホウ素をモル比で1/2となるように配合し、すべてTiB₂となると仮定して、TiB₂がX=10~50mass%となる量をアルミニウム粉末に加えて配合組成とした。これらの粉末を種々の時間MAし、合金化過程を調べた。その結果、

- (1) MA時間に伴ってTiとBはAl中に固溶し、100ks以上で過飽和 α -Alとなるが、長時間MAしてもAl-Ti合金相やホウ化チタンは生成しない。
- (2) MA粉末粒子の硬さはAl中へのTiとBの固溶量に対応して上昇する。
- (3) α -Al相はMAによって微細な結晶子となり、高(Ti/B)量の組成ほど短時間で微細化して、180ksMAで非晶質相に近い大きさとなる。108ksMA合金粉末を種々の温度で熱処理した。その結果
- (4) X=10~20(Ti/B)MA合金は623~673Kの熱処理で、過飽和 α -AlからAlB₂が生成する。
- (5) いずれの(Ti/B)量のMA合金も723K以上の熱処理で、Al₃Ti相とTiB₂が生成し、MA合金粒子の硬さは上昇する。
- (6) X=20(Ti/B)合金の熱処理に伴う硬さの上昇は823Kの処理が最も高い。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、実験にご協力いただいた武蔵工業大学機器分析室の吉田 明講師および新藤恵美技士に感謝いたします。また、本研究の一部は文部省科学研究助成金より研究助成を受けたことを記し、ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) G.Walkowiak, T.Sell and H.Mehrer: "Super-saturated solid solutions in the Ti-Al system formed by mechanical alloying and by mechanical attrition", *Z.Metallkd.*, **85**(1994)332-338.
- 2) D.G.Morris, M.A.Morris and M.LeBoeuf: "The mechanical behaviour of some titanium trialuminide intermetallics prepared using mechanical milling techniques", *Mater. Sci. Eng.*, **A156**(1992)11-19.
- 3) G.J.Fan, M.X.Quan and Z.Q.Hu: "Metastable phases formation induced by mechanical alloying", *J. Mater. Sci.*, **30**(1995)4847-4851.
- 4) L.Guoxian, L.Zhichad and W.Erde: "Grain growth behaviour of mechanically alloyed Al-10Ti nanocrystalline alloy during consolidation process", *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**(1995)533-535.
- 5) M.Qi, M.Zhu, G.B.Li, H.X.Sui and D.Z.Yang: "Double amorphization in the Ti-Al binary system during high-energy milling", *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**(1993)66-69.
- 6) 阿部俊一, 佐治重興, 堀重 徳: "Al-20mass%Ti 混合粉末のメカニカルアロイング", *日金誌*, **54**(1990)895-902.
- 7) G.J.Fan, M.X.Quan and Z.Q.Hu: "Supersaturated Al (Ti) solid solutions with partial L12 ordering prepared by mechanical alloying", *Scripta Metall. Mater.*, **33**(1995)377-381.
- 8) C.Suryanarayana, G.-H.Chen, A.Freder and F.H.Froes: "Structural evolution of mechanically alloyed Ti-Al alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **A158**(1992)93-101.
- 9) S.H.Wang, P.W.Kao and C.P.Chang: "Stress-strain behavior of fine-grained Al/Al₃Ti alloys", *Scripta Metall. Mater.*, **29**(1993)323-328.
- 10) K.-M.Lee and I.-H.Moon: "High temperature performance of dispersion-strengthened Al-Ti alloys prepared by mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng.*, **A185**(1994)165-170.
- 11) C.A.Caracoslas, W.A.Chiou, M.E.Fine and H.S.Cheng: "Tribological properties of aluminum alloy matrix TiB₂ composite prepared by in situ processing", *Metall. Mater. Trans. A*, **28**(1997)491-502.
- 12) E.Taheri, M.Kobashi and T.Choh: "Fabrication and analysis of an in situ TiB₂/Al composite by reactive spontaneous infiltration", *Scripta Mater.*, **34**(1996)1257-1265.
- 13) 師岡利政, 湯浅栄二, 松本 修: "メカニカルアロイングによる粒子分散Cu-Ti-B合金粉末の製造", *粉体および粉末冶金*, **39**(1992)202-205.
- 14) 師岡利政, 湯浅栄二, 松本 修: "メカニカルアロイングしたCu-Ti-B合金粉末の焼結にともなう組織と機械的強度の変化", *粉体および粉末冶金*, **40**(1993)100-104.
- 15) 湯浅栄二, 師岡利政, 河村忠治, 三島潤一郎: "メカニカルアロイングしたCu-Ti-B合金粉末の真空ホットプレスによる固化成形特性", *日本機械学会論文集 A*, **63**(1997)1327-1333.
- 16) D.R.Stull and H.Prophet: *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd.ed., 堀越研究所, (1971)201.