研 究

メカニカルアロイング合成した Ti-2at%Fe-10at%Si 粉末の特性

小林 慶三, 松本 章宏, 尾崎 公洋, 西尾 敏幸

産業技術総合研究所基礎素材研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266-98.

Characteristic of Ti-2at%Fe-10at%Si Powder Synthesized by Mechanical Alloying

Keizo Kobayashi, Akihiro Matsumoto, Kimihiro Ozaki and Toshiyuki Nishio

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Structural and Engineering Materials,
2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560.

Received December 12, 2002

SYNOPSIS

Ti-2at%Fe-10at%Si alloy powder was synthesized by a mechanical alloying (MA) using a planetary ball milling as start materials of Ti powder, Fe powder and Si powder. The powders obtained by milling for more than 1440 ks were amorphous state. The recovery percentage of mechanically alloyed powder increased with the milling time. However, the composition and the crystallization temperature of the MA powder were almost unchanged even by varying the milling time. In the case of mechanical alloying for Ti-2at%Fe-10at%Si, amorphous powder is produced gradually after adhesion of the MA powder to the MA vessel and MA balls.

The coarse particles of about 2 mm diameter were prepared by the adhesion of amorphous powders during the MA. These coarse particles were formed by filling up the gap between the MA balls of 10 mm diameter with amorphous powders. The formation of coarse particles during the MA was able to be prevented by coexistence of the ball with a different size.

KEY WORDS

mechanical alloying, amorphous, Ti-2at%Fe-10at%Si, agglomeration, pulsed current sintering

1 緒 言

チタン合金は高融点で活性であるため, その合金の合成や成形には大きな制約を受けている. 特に, 溶解では1700K以上の高温が必要であり, 製造時のエネルギー消費量は非常に多くなっている. これは, 環境に優しい循環型の社会を目指す我が国にとって必ずしも好ましいことではない. また, 溶解では耐火材料や雰囲気からの汚染によりその特性が低下するため, 合金元素の添加や組織の微細化による特性の改善がはかられている. なかでもアモルファスは合金元素を添加しなくても, 材料特性を改善できる有効な方法であり, 環境に優しい合金作製が可能となる. しかし, チタン合金のような活性で高融点の材料をアモルファス化することは難しく, 溶解を行わずに機械的な粉碎と圧延によって合金を作製するメカニカルアロイング(MA)が有効な手法^{1,2)}であろうと考えられる.

これまでに筆者らはメカニカルアロイング法によるチタン合金の作製^{3,4)}について検討を行い, Ti-2at%Fe-10at%Si組成

の合金に対して構成金属粉末を出発原料としたMAによって効率的にアモルファス粉末が得られること⁵⁾を明らかにした. 特に, チタン合金のMAにおいて技術的な問題であった“MA中の粉末の凝着”に対して, 合金元素の中にSiを含ませること⁶⁾によって回避できることを明らかにした. さらに, Ti-Si合金をMAで合成した際に得られるアモルファス相の熱的安定性を改善するのに, Feの添加が有効⁷⁾であることも明らかにした. Ti-Fe-Si合金は資源的に豊富な金属元素のみで構成されており, 耐酸化性に優れることから, 新しい低コストのチタン合金⁸⁾として期待されている.

本研究では, アモルファス状のTi-2at%Fe-10at%Si合金をTi粉末, Fe粉末およびSi粉末を出発原料としたMAにより合成する際の合金形成のメカニズムおよびMA処理時の技術的問題点について検討を行った.

2 実験方法

出発原料として, Ti粉末(99.5mass%Ti), Fe粉末(99.85mass%Fe)

およびSi粉末(99.9 mass% Si)をTi-2at%Fe-10at%Si組成になるように配合し、遊星型ボールミル(伊藤製作所製)によるMA処理を施した。MAの容器(500ml)およびボール(直径10mm)にはクロム鋼(84.1 mass% Fe, 11 mass% Cr)製のものを用い、ボール重量(約400 g)の5%の粉末を処理した。なお、容器の公転および自転の回転数は170r.p.m.とした。ミリング中の粉末の酸化および窒化を防止するため、MA容器内を真空に排気したのちアルゴンガスを導入し、66kPaの減圧アルゴンガス雰囲気とした。ミリング時間を720ks, 1440ks, 2160ksおよび2520ks間とし、ミリング時間に伴う粉末形状の変化および特性の変化について検討した。特に、得られたMA粉末の構成相をX線回折により同定するとともにアモルファス相の結晶化温度の変化についてDSCにて測定した。なお、DSCはアルミナ容器を用い、0.33 K/minの昇温速度にてアルゴンガス気流中で測定した。

また、各ミリング時間で得られたMA粉末の重量を測定し、粉末の回収率を求めた。この際、メッシュ間隔125 μ mのふるいによって粗い粉末(以下、粗大粉末と記す)と細かい粉末(以下、微細粉末と記す)を分離し、それぞれの重量を分けて回収率を算出した。なお、回収率は回収できた粉末の重量を配合粉末の重量で割ることで算出した。さらに、ミリングに伴う粉末組成の変化を調べるため、各ミリング時間で得られた粉末の組成を蛍光X線分析装置(堀場製作所製 MESA-500)により測定した。測定は、市販のTi₅Si₃金属間化合物粉末を標準試料として定量化した。

3 実験結果および考察

ミリング時間が1440ks, 2160ksおよび2520ksの場合に得られたMA粉末のX線回折パターンをFig.1に示す。得られたMA

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Ti-2at%Fe-10at%Si powders milled for (a) 1440ks, (b) 2160ks and (c) 2520ks.

粉末はすべて、結晶を示す明瞭なピークは認められなかった。これは、MAによって得られたアモルファス粉末が、さらにMAを継続することによっても再結晶化することがないことを示しているものと考えられる。なお、720ks間のMAで粉末の回収を試みたが、粉末はすべて容器およびボールに凝着しており、粉末として回収することはできなかった。各ミリング時間で得られた粉末のDSC曲線をFig.2に示す。いずれの粉末においても、600Kから700Kにかけて緩やかな発熱反応が観察されたのち、830K付近に大きな発熱反応が観察された。830K付近の発熱反応はアモルファス相が結晶化する反応を示しており、ミリング時間によらずほぼ一定であった。これはMAによって得られるアモルファス相がミリング時間によって大きく変化していないことを示しているものと考えられる。また、600Kから700Kにかけて観察される緩やかな発熱反応は不安定な非平衡相からナノサイズのTi結晶が生成する反応⁹であり、ミリング時間が増加するにしたがってわずかに大きくなる傾向が認められる。MAで合成されたTi-2at%Fe-10at%Si合金粉末はアモルファス単体ではなく、アモルファス相と微細な結晶が混在する状態⁹であった。ミリング時間の増加にしたがって微細な結晶が非平衡相を合成し、600~700Kで観察される発熱反応が増加したものと考えられる。ただ、ミリング時間に伴うMA粉末の組成変化も考えられるため、得られたMA粉末に含まれるFe量およびSi量を蛍光X線により測定した。得られた測定結果をFig.3に示す。Ti₅Si₃金属間化合物を標準試料として定量化したため、測定されたSiおよびFe量ともに配合組成よりやや小さな値になっている。しかし、ミリングに伴う大きなFe量およびSi量の変化は認められず、得られたMA粉末はいずれも組成がほぼ等しいものと考えられる。したがって、Ti-2at%Fe-10at%Si合金をMAで合

Fig.2 DSC curves of Ti-2at%Fe-10at%Si powders milled for (a) 1440ks, (b) 2160ks and (c) 2520ks.

Fig.3 The changes of Fe and Si contents in the mechanically alloyed powder with milling time.

Fig.4 The changes of recovery percentages of mechanically alloyed powder with milling time.

成する場合にはミリング時間が変化してもほぼ同じ組成の粉末が合成でき、得られるアモルファス相の結晶化温度は変化しないことが確認された。

ミリング時間に伴う粉末回収量の変化をFig.4に示す。720ks間のMAでは全く粉末が回収できなかったが、本実験時間の範囲内であればミリング時間の増加にしたがって粉末の回収量は増加している。また、1440ksではほとんど認められな

Fig.5 Photograph of mechanically alloyed Ti-2at%Fe-10at%Si powder for 2160ks.

かった粗大粉末が、2160ks間のミリングでは増加している。この粗大粉末は2520ksのMA粉末にも観察された。なお、粉末は各回収時間ごとにすべて容器内から取り除いている。この粉末回収量の変化から、Ti-2at%Fe-10at%Si合金粉末のMAによる合成メカニズムは、下記のように考えられる。すなわち、合金を構成する素粉末をMAすると短時間でほぼ均一組成の混合粉末が合成され、この混合粉末が容器およびボールに凝着する。そのため、MA容器内の粉末は完全になくなり、ボールどうしあるいはボールと容器の衝突によって凝着した金属部分に歪みが導入され、粉末の生成が開始される。ただ、粉末が生成するまでは凝着部分に多くの歪みが導入される必要があり、ボールの衝突によって凝着層の表面部分から歪みが導入されて硬化するものと考えられる。本合金組成では歪みの導入によって結晶構造がくずれてアモルファス相が生成し、粉末として回収される。得られたアモルファス粉末は再度ボールや容器に凝着することはほとんどなく、粉末の状態を維持するが、ボールの間隙で造粒されて粗大な粉末に変化していく。そのため、一度アモルファス粉末が生成しはじめると、回収までのミリング時間が長くなるほど粗大粉末の割合が増加することになる。しかし、粗大粉末の生成はその後の固化成形を考えた場合、好ましいものではなく、防止する必要がある。

2160ks間のMAで得られた粉末の外観をFig.5に示す。微細粉末と粗大粉末が混在した状態であることがわかる。粗大粉末は2~3mm程度の大きさのものが多く、粉末どうしが接合した状態であった。粗大粉末は微細粉末と同じDSC曲線を示し、アモルファス粉末であることが確認できた。粗大粉末の生成がボール間隙でのアモルファス粉末どうしの接合によると仮定すると、その大きさはMAボールを4個配置した正四面体の空隙(ポケット)の大きさで考えることができる。本実験では10mm径のボールを使用しているため、正四面体の1辺の長さは10mmとなり、その隙間に入れることができる球の直径は $6^{1/2}/2-1$ で与えられ、およそ2.25mmとなる。したがって、MAボールの隙間でアモルファス粉末が造粒されたとす

Fig.6 Photograph of mechanical alloying vessel using different size balls after milling for 2160ks.

ると、2.25mm径の凝集粒子が生成することになる。得られた粗大粉末には粗大化途中のものも含まれていると考えられるが、粗大粉末が2～3mm程度であることから、この考え方が成り立つものと考えられる。

MAによって合成される微細なアモルファス粉末は、一様に30 μ m程度の大きさであり、この中に2mm径の粗大粉末が含まれることは成形面から好ましいものではない。そこで、微細なアモルファス粒子がMA中に接合しないMA技術について検討した。粗大粉末の形成が、仮定したプロセスで進行すると考えると、MAボールの間隙が時々刻々変化するように大きさの異なるMAボールを混在させればよいことになる。本実験では、10mm径のMAボールを100球充填してミリングを行っていたが、25mm径のボールを2個いれてその重さに相当する10mm径のボールを取り出してミリングを試みた。2160ks間ミリングしたMA容器内の様子をFig.6に示す。混合した25mm径のボールが外乱となり、MAボール間に作り出されるポケットの大きさが一定とならず、アモルファス粉末の接合を防止することができた。得られた粉末はMA容器やボールの表面に弱く付着しており、容易に粉末のみ回収することができた。粉末の回収量は10mm径のボールのみを用いた場合と大きな差異が認められなかったが、30 μ m程度の一様な粉末が回収できた。この粉末はさらにミリングを行っても粗大粉末を形成することはなかった。得られたMA粉末はアモルファス状態の粉末であり、結晶化温度も約830Kであった。この粉末は、先に報告した成形圧力が1.5GPa以上の超高压パルス通電焼結⁵⁾によりバルクアモルファス材料へ成形することができた。また、成形圧力が200～400MPaの高圧パルス通電焼結⁹⁾によりバルク状のナノ結晶材料へ成形することができた。なお、ナノ結晶材料は98%以上の緻密な成形体であり、1.7GPaを越える圧縮強度を示した。また、その成形

温度は873K以下であり、チタン合金の成形時の問題であった高温での成形は必要なくなった。そのため、種々の機能性材料との複合化なども可能になるものと期待される。

4 ま と め

Ti粉末、Fe粉末、Si粉末を出発原料として遊星型ボールミルを用いたメカニカルアロイングによりTi-2at%Fe-10at%Si合金粉末を合成した。得られたMA粉末はアモルファス粉末であり、ミリング時間に伴う構成相の変化や粉末形状の変化について検討した。また、固化成形に適した粉末を合成するためのメカニカルアロイング法について検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 合金を構成する金属元素粉末を出発原料としてメカニカルアロイング法でTi-2at%Fe-10at%Si合金粉末を合成すると、1440ks間のミリングでアモルファス粉末が得られ、さらにミリング時間を長くすると多くのアモルファス粉末を得ることができる。
- (2) メカニカルアロイング法で得られたアモルファスTi-2at%Fe-10at%Si合金粉末は、ミリング時間が長くなっても粉末の特性は変化しない。また、粉末の化学組成も変化しない。しかし、長時間のミリングでは、アモルファス粉末どうしが接合して粗大な粉末を形成する。
- (3) メカニカルアロイング中のアモルファス粉末の接合は、同じサイズのMAボールを用いた結果、ボール間の間隙が同じであるため造粒されたものと考えられ、ボールサイズの異なるMAボールを混在させることにより防止することができる。

文 献

- 1) L.C.Zhang and J.Xu: "Formation of glassy Ti₅₀Cu₂₀Ni₂₄Si₄B₂ alloy by high-energy ball milling", *Materials Letters*, **56**(2002)615-619.
- 2) 小林慶三, 松本章宏, 西尾敏幸, 尾崎公洋, 杉山明: "メカニカルグライディング法で作製したTi-35at%Fe-5at%B-5at%Si合金粉末の固化成形", *日本金属学会誌*, **64**(2000)723-726.
- 3) 小林慶三, 西尾敏幸, 松本章宏, 尾崎公洋, 杉山明: "Ti-Cr合金のメカニカルアロイングによる合成とその固化成形", *粉体および粉末冶金*, **46**(1999)1174-1178.
- 4) 小林慶三, 西尾敏幸, 三輪謙治: "Ti_xAl_{100-x}のメカニカルアロイングによる作製とその成形", *粉体および粉末冶金*, **41**(1994)536-539.
- 5) 小林慶三, 松本章宏, 西尾敏幸, 尾崎公洋: "メカニカルアロイング法で合成したアモルファスチタン粉末のパルス通電焼結", *日本金属学会誌*, **66**(2002)155-158.
- 6) 小林慶三, 西尾敏幸, 松本章宏, 尾崎公洋, 杉山明: "Siを添加したTi粉末のメカニカルアロイングとその超高压パルス通電焼結", *日本金属学会誌*, **65**(2001)179-182.
- 7) A.Matsumoto, K.Kobayashi, T.Nishio and K.Ozaki: "Amorphous Phase and Compact Solid Formation of Ti-(37.5-x)at%Si-xat%

- Fe ($x = 0-10$) Powders by Mechanical Alloying and Pulsed Current Sintering", Mater. Trans., 43(2002)2039-2043.
- 8) D.B.Lee, K.B.Park, H.W.Jeong and S.E.Kim: "Mechanical and oxidation properties of Ti-xFe-ySi alloys", Mater. Sci. Eng., A328(2002)161-168.
- 9) 小林慶三, 松本章宏, 西尾敏幸, 尾崎公洋: "アモルファス Ti-Fe-Si合金の結晶化による低温成形", 日本金属学会秋期大会講演概要集, (2002)338.