205 Ni-Al系メカニカルアロイング粉末の燃焼合成に及ぼす ボールミル容器およびボール材質の影響

Influence of Materials Used for Ball Mill Pot and Ball on Combustion Synthesis of Mechanically Alloyed Powder in the Ni-Al System

○学 所 谷 勇輝 (広島工大工) 正 岡部 卓治 (広島工大工)

Yuuki TOKORODANI, Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1, Miyake, Sacki-ku, Hiroshima
Takuji OKABE, Hiroshima Institute of Technology

Key words: Mechanical Alloying, Combustion Synthesis, Intermetallic Compound, Nickel Aluminide

1. 緒言

燃焼合成法は、金属間化合物の製造にはきわめて有用なプロセスの一つと考えられており、種々の金属間化合物の燃焼合成が試みられている⁽¹⁾。一方、メカニカルアロイングによれば、非平衡相や準安定相が比較的容易に形成されるとともに、粉末の焼結性及反応性の向上・制御も期待できる⁽²⁾。

ところで、燃焼合成能を示す材料系においては、MA処理を適度に施すことにより、より低い温度で燃焼合成が誘発されることが知られている⁽³⁾。しかし、MAの合金化過程やメカニズムの詳細は、多くの影響因子があり複雑なため、必ずしも明らかではない。したがって、燃焼合成に及ぼすMAの効果についても不明な点が多い。

そこで本研究では、ステンレス鋼製とCr鋼製のボールミル容器・ボールを用いてNi-Al系のMAを行い、その燃焼合成に及ぼす違いについて調査した。

2. 実験方法

出発原料として用いた粉末は、すべてフルウチ化学社製のカーボニルNi粉末(純度99.8%, 平均粉末粒径5 μ m)とガスアトマイズAl粉末(純度99.9%, 平均粉末粒径100 μ m)であり、これらの粉末をArガスふん囲気グローブボックス内で、Ni-33.0mol%Alの組成に秤量し、ステン

レス鋼製またはCr鋼製の容器(内容積80cc)およびボール(ϕ 10mm, 4.0g/個)⁽⁴⁾を用いてMAを行った。

MA用ボールミルには、フリッチュ社製のP-5型遊星ボールミルを用いた。テーブル(公転)の回転数を170rpm(自転と公転の回転数比は2)とし、5.4ks間おきに1.8ks間休止するサイクルをとった。容器内にボールを27個、混合粉末を10.68g(ボール質量/粉末質量=10)を入れ、さらに潤滑助剤として、激しい固着により粉末が回収できなくなることを避けるため、適量のスチアリン酸を加え、Arガスふん囲気にて種々の時間MA(ミリング)処理を行った。

その後、作製したMA粉末について、走査型電子顕微鏡(SEM)による外観観察や元素分布状態、X線回折装置(XRD)による相の同定、示差走査熱量計(DSC)による熱的安定性・挙動などの調査を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 MAの合金化過程

Cr鋼製容器・ボールでのMA処理では、潤滑助剤(スチアリン酸)を0.030g加えて、10.8~86.4ksまでMA処理を行った。Fig.1に各ミリング時間におけるSEM写真を示す。10.8ksでは微視的鍛造段階にあり(第1段階)、粉末の扁平・片状化が進行している。21.6ksから43.2ksが混練

Fig.1 SEM micrographs of MA powders (with Cr steel pot and ball).

(kneading)段階であり(第2段階), 粉末断面のSEM像(反射電子像)から, NiとAlが相互にラメラ構造を有していることがわかる。ここで, 灰色部分はAl, 白色部分はNiであり, 周囲の黒い部分はエポキシ樹脂である。86.4ks以降は粉末粒子の等軸・微細化が成され, 反射電子像のコントラストははっきりしなくなっており, かなり合金化が進行していることが伺える(第3段階)。

ステンレス鋼製容器・ボールでのMA処理の場合, 上記同量のステアリン酸量では, 早期に粉末が固着してしまい, 粉末の回収が非常に困難となった。そこで, ステアリン酸の添加量を0.180gに増量してMA処理を10.8ks~108ksに設定して行ったが, それでも75.6ks以降は固着が激しくなり, 粉末回収率が悪化した。粉末のSEM観察を行ったところ, 約10ksまでは微視的鍛造段階(第1段階), 32.4~75.6ksにかけては, 混練(kneading)段階で(第2段階), 粉末同士の畳み込みによるラメラ構造の形成が確認された。しかし, 108ksでは粉末の様相が急激に変わり, 等軸・微細化されていた(第3段階)。

このように両者合金化の素過程は同様である。しかし, Cr鋼製容器・ボールを用いれば, その合金化をより速めることができる。一般にCr鋼の硬さや耐摩耗性は, ステンレス鋼のそれらに比べて高いので, MAによる合金化はCr鋼の方が速いと考えられる。同量のステアリン酸添加で比較しても, その合金化は明らかにCr鋼製の場合が速かった。

3. 2 MA粉末の大気中での発熱発火現象

所定の時間ミリングした後, 大気中でボールミル容器の蓋を開け, 粉末を大気中にさらしたところ, ステンレス鋼製容器・ボールでMA処理した粉末は, ミリング時間32.4ks以降で著しい発熱発火(赤熱)現象が見られた。一方, Cr鋼製容器・ボールでMA処理した場合には, 比較的初期段階(ミリング時間: 16.2~21.6ks)でのみ大きな発熱発火現象を生じ, ステアリン酸量を極端に減らすと(0.030g), いずれのミリング時間においても発熱発火現象は認められなかった。発熱発火後の粉末をXRD解析すると, その粉末にはNiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃などの金属間化合物のピークが明瞭に認められ, AlやNiのそれはわずかに認められるのみであった。したがって, MA粉末の発熱発火は, AlとNiの化合発熱(燃焼合成)が主要因と考えられる⁽⁵⁾。なお, 前述したSEMでの観察結果は, 粉末を除酸化処理して行ったものであり, NiとAlが直接化合発熱しないように注意してある。

3. 3 DSC測定

Cr鋼製容器・ボールでMA処理した粉末のDSC曲線をFig.2に示す。純Alの粉末では, 融点933K付近に著しい吸熱のピークが現れている。10.8ksのMA粉末では, 880K付近から微妙に発熱し, 913Kに顕著な吸熱のピークが現れているが, 880K付近での発熱は, AlとAl₃Niの共晶反応に起因するものと考えられる。21.6ksでは, 530K, 670Kおよび750Kの3点に, 43.2ksでは, 500Kおよび680Kにそれぞれ発熱ピークを有していることがわかる。

ステンレス鋼製容器・ボールでMA処理した粉末のうち顕著な発熱発火現象を示すものは, 550K付近でかなり鋭い発熱ピークが現れる⁽⁵⁾。そのピークはCr鋼製容器・ボールの発熱のそれらより顕著である。このことは, ステンレス鋼製容器・ボールでMA処理した粉末の方が熱的に活性化

ことを示しており, この粉末で発熱発火現象が顕著だったことを裏付けている。なお, この発熱ピーク温度(550K)前後の温度で1時間真空焼鈍したところ, ピーク付近の温度またはそれ以上の温度で焼鈍したMA粉末には, NiAl, Ni₃Al, Al₃Ni₂, Al₃Niなどの金属間化合物の生成が認められたが, 発熱がほとんど認められない低温度で焼鈍した場合には, 金属間化合物の生成はまったく認められなかった⁽⁵⁾。

以上のことから, DSC測定によるMA粉末の比較的低温度での発熱現象は, AlとNiの化合発熱現象であると考えられるが, その程度(燃焼合成能)は, MAの進行が遅いステンレス鋼製容器・ボールでMA処理した粉末の方が大きいことがわかる。

Fig.2 DSC curve of MA Ni-33.0mol%Al powders (with Cr steel pot and ball) as a function of milling time.

4. 結言

ステンレス鋼製とCr鋼製のボールミル容器・ボールを用いてNi-Al系のMAを行い, そのMA粉末の燃焼合成に及ぼすボールミル容器・ボール材質の影響について調査したところ, MAの進行度はCr鋼製で作製した場合の方が大きい, 熱的活性度(燃焼合成能)は, 逆にステンレス鋼製で作製したMA粉末の方が高いことがわかった。その要因の解明には, 組織学的に詳細かつ系統的に調べる必要があると思われるが, これについては今後の課題としたい。

参考文献

- (1) S. Miura and Y. Mishima: *Materia Japan*, **35**(1996), pp. 632-636.
- (2) H. Hashimoto, Y. Ho Park and T. Abe: *Materia Japan*, **36**(1997), pp. 1021-1025.
- (3) L. Lü and M. O. Lai: *Mechanical Alloying*, Kluwer Academic Publishers, 101 Philip Drive, Assinippi Park, Norwell, Massachusetts 02061, (1998), pp.209-212.
- (4) フリッチュ ジャパン (株): カタログ「ドイツ フリッチュ社製 遊星型ボールミルトリオ P-5 P-6 P-7」, 横浜市中区山下町252.
- (5) K. Ayabe and T. Okabe: *J. Japan Inst. Metals*, **65**(2001) pp. 195-198.