



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## メカニカルアロイング法によるFe-Ti混合粉末の合金化挙動

|       |   |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: jpn<br>出版者: 室蘭工業大学<br>公開日: 2014-03-04<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 平井, 伸治, 小澤, 正義, 桃野, 正, 片山, 博<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="http://hdl.handle.net/10258/781">http://hdl.handle.net/10258/781</a>   |

## メカニカルアロイング法によるFe-Ti混合粉末の合金化挙動

|                |   |
|----------------|---|
| その他（別言語等）のタイトル | Mechanically Alloying Behavior of Fe-Ti Mixture.                              |
| 著者             | 平井 伸治, 小澤 正義, 桃野 正, 片山 博  |
| 雑誌名            | 室蘭工業大学研究報告. 理工編   |
| 巻              | 40  |
| ページ            | 95-104  |
| 発行年            | 1990-11-10  |
| URL            | <a href="http://hdl.handle.net/10258/781">http://hdl.handle.net/10258/781</a> |

# メカニカルアロイング法による Fe-Ti 混合粉末の合金化挙動

平井伸治・小澤正義・桃野 正・片山 博

## Mechanically Alloying Behavior of Fe-Ti Mixture.

Shinji Hirai, Masayoshi Ozawa, Tadashi Momono and Hiroshi G. Katayama

### Abstract

The mixture of mole ratio 1 : 1 of Fe and Ti powders was subjected to mechanical alloying in an Ar atmosphere using a forced-stirring ball mill. The morphology of powder particles varied with milling time from cakes to flakes, and then to fine grains with equiaxed shape. Analysis by EPMA revealed that the initial cake-like particles consisted of Fe layer and Ti layer. However, milling over long periods of time resulted in the disappearance of layer structure. It was demonstrated that the milling of more than 360 ks produced an "X-ray amorphous". Electron diffraction indicated that has only a trace amount of microcrystals existed in such amorphous phase. When the milling time reached 180ks or more, the powder was markedly contaminated by abrasive wear of the vessel and ball of the mill. After 1440ks, crystalline (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> phase began to form.

### 1. 緒 言

メカニカルアロイング（以下 MA）法は、高エネルギーボールミル等を用い、金属混合粉末に機械的エネルギーを加えることによって合金化させる方法で、金属母相中にセラミックス粒子を均一に分散させた分散強化型合金用粉末の製造法として、1970年に Benjamin ら<sup>(1)</sup>によって開発された。MA による合金化は、金属粉末粒子が粉砕用ボールとの衝突による衝撃圧縮により鍛造変形、圧接、粉砕を繰り返し受け、最終的に合金化が達成されるものと推定されている<sup>(2)</sup>。

最近では、MA 法により非固溶体系においても均質相の生成が可能であることや、融点、沸点、比重等の差が大きな系でも合金化や均質分散化が可能なことから、非晶質材料<sup>(3)</sup>、超伝導材料<sup>(4)</sup><sup>(5)</sup>、磁性材料<sup>(5)</sup>、水素吸蔵合金<sup>(6)</sup>の製造法にも応用されている。中でも MA による非晶質化は液体急冷法では非晶質化が困難な合金系や二相分離傾向を持つ合金系においても非晶質化が可能なこと等から研究され、非晶質化の熱力学、物性の変化、非晶質合金の構造解析を中心とした多くの研究報告がある。

本研究では、Fe, Ti 混合粉末の MA 処理を行い、その合金化挙動およびミリング特性を粉末粒子の形状観察、X線回折等により検討した。また、MA 法は多くの場合、目的物質の生成までに長時間を要し、その間、粉砕用ボールや粉砕容器等の摩耗による汚染が問題となることから、こ

これらの汚染の影響についても検討した。ところで、液体急冷法による非晶質化の条件として、混合エンタルピー ( $\Delta H_m$ ) が負で、しかも原子半径比が0.85以下であることが必要とされているが<sup>(7)</sup>、Fe-Ti系は $\Delta H_m$ は負であるが、その絶対値は小さく<sup>(8)</sup>、また原子半径比も0.855であることから、液体急冷法では非晶質化が困難であるとされている<sup>(9)</sup>。しかし、MAによれば粉碎によって導入された欠陥が非晶質形成能を拡大するため<sup>10)</sup>、従来の液体急冷法では非晶質化しない合金系においても、完全非晶質相あるいは超微細結晶が混在した非晶質相の生成が報告されている。そこで、本研究ではFe-Ti系においてもMAによれば非晶質化が期待されることから、この非晶質化挙動についても検討を加えた。

## 2. 実験方法

原料粉末は、市販の電解鉄粉 (平均粒径:  $65 \mu\text{m}$ ) と Ti 粉末 (平均粒径:  $70.5 \mu\text{m}$ ) であり、いずれも  $150 \mu\text{m}$  の篩を通過させた後に用いた。これらの化学組成を Table. 1

Table 1 Chemical composition of Fe and Ti powders(wt%).

|         |                |                |       |       |       |        |      |
|---------|----------------|----------------|-------|-------|-------|--------|------|
| Element | C              | P              | S     | Si    | Cu    | Mn     | Fe   |
| Fe      | 0.007          | 0.003          | 0.009 | 0.001 | 0.001 | 0.0006 | Bal. |
| Element | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | C     | Fe    | Cl    | Ti     |      |
| Ti      | 0.11           | 0.01           | 0.01  | 0.01  | 0.15  | Bal.   |      |

に示す。Fe 粉末と Ti 粉末はモル比が1:1、総質量が90gとなるように秤量し、原料粉末とした。

MA 実験には、強制攪拌型ボールミル (乾式アトライター) を用いた。その概略図を Fig. 1 に示す。MA による粉末試料の過熱を防止するため、粉碎槽の周囲に冷却水が流れる構造となっている。粉碎槽はステンレス鋼 (SUS304)、粉碎用ボールは高炭素クロム軸受鋼 (SUJ2)、アジテーターム部は焼入れ鋼からなる。また、粉碎用ボールの大きさは $\phi 6.35\text{mm}$ で、粉碎用ボールと原料粉末の質量比は20:1とした。なお、この装置全体はグローブボックス内に設置し、不活性ガス雰囲気中での試料採取を可能にした。

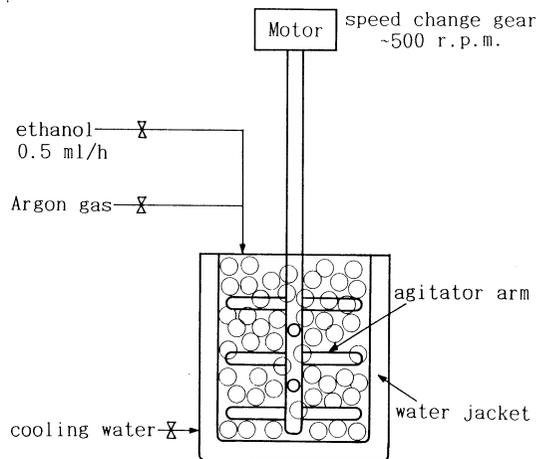


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for mechanical alloying.

MA 操作の手順は次のとおりである。最初に粉碎槽内を0.5h以上 Ar ガスで置換し、その後、

アジテータアームを低速で回転させながら原料粉末を投入した。また、この時から粉碎助剤としてエタノールを滴下 (0.5ml/h) し始めた。次に、回転数を 500r.p.m まで徐々に増加し、500r.p.m に達した時間を、MA 開始時間とした。所定時間 MA 後は、Ar 雰囲気グローブボックス内に数時間保持し不活性化させた後、粉末試料を採取した。

ところで、粉碎助剤は MA 中に粉末粒子相互の凝集および試料粉末の粉碎槽器壁への付着を防ぐために添加するもので、その滴下量は経験的に求めた。なお、一般に過剰量の粉碎助剤の添加は、粉碎効率および粉碎速度を低下させる<sup>(1)</sup>。

MAによる合金化に伴う粉末の形状組織および生成相の変化は、X線回折分析 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、EPMA による分析により調査した。EPMA 分析用試料は、粉末試料を常温重合型樹脂に埋め込み、研磨によって粉末粒子断面まで研削し、その断面を分析した。また、粉末試料の平均粒径をグリセリン水溶液 (70vol%) を分散剤に用いた遠心沈降方式の粒度分布測定装置により測定した。さらに、非晶質化の判定に際しては、XRD試験の他、電子線回折を行うと共に、He 雰囲気中における示差走査型熱分析 (DSC) により結晶化温度を測定した。なお、DSC の昇温速度は0.167°C/sとした。

### 3. 実験結果および考察

#### 1. 粒子形状の MA 時間による変化

MA 処理時間による粉末試料の平均粒径変化を Fig. 2 に示す。なお、5 h 以降の試料についてはストークス径を測定し、5 h 未満の試料は SEM 観察からクルムバウム径 (定方向最大径) を測定した。粉末試料の粒径は 25h まで MA 時間と共に減少するが、25h から100h まではほとんど変化せず、100h 以降は増加した。この増加は、300h 処理後の粉末試料を SEM によって観察した結果、サブミクロン以下の微細粒子が多数観察されたことから、粒子が微細化され過ぎて相互付着力が増加し、グリセリン水溶液によって分散されない 2 次粒子が形成されたためと考えられる。

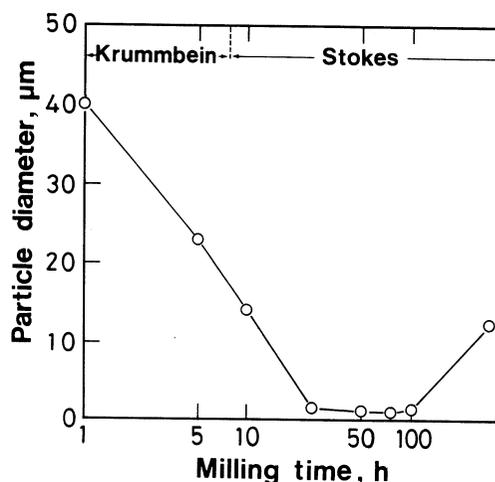


Fig. 2 Effect of the milling time on the particle diameter.

次に、MA 処理時間による粉末粒子の形状変化を SEM によって観察した。その結果を Fig. 3 に示す。1 h の短時間処理において、すでに粉末粒子の形状は両原料粉末のそれとは大きく変化

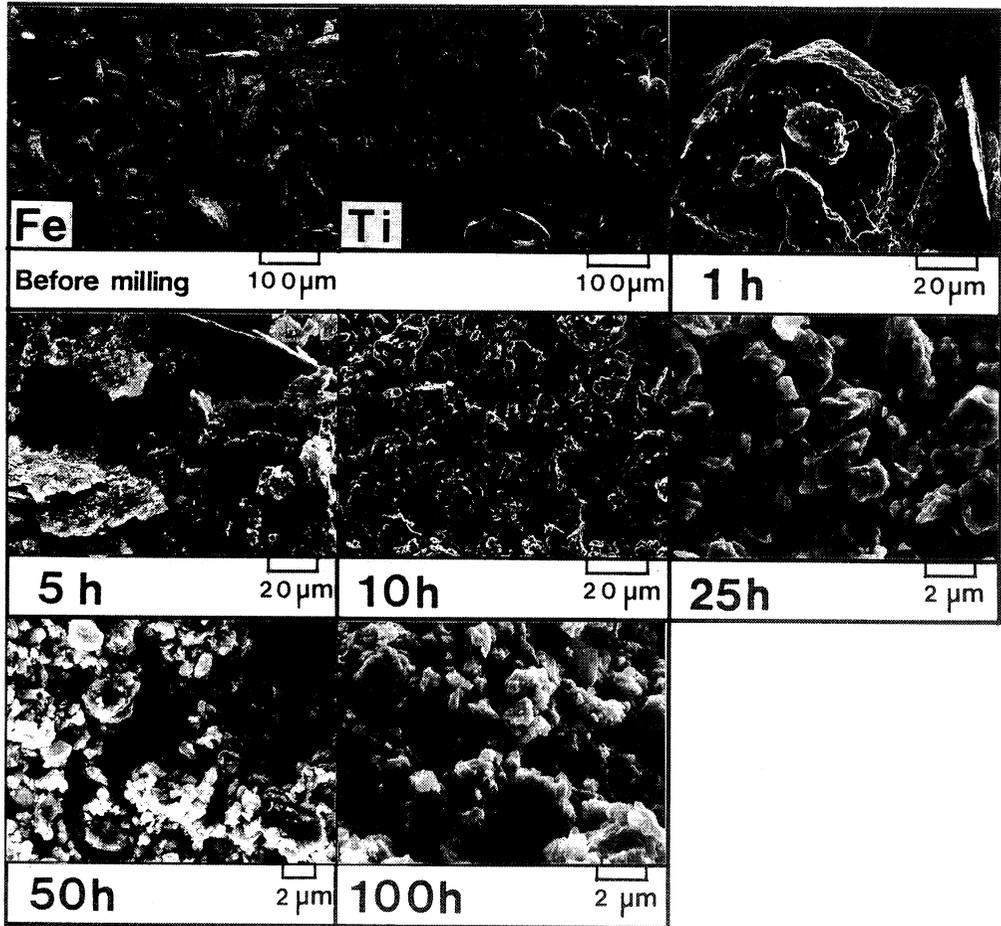


Fig. 3 SEM photographs showing morphological change of the particles with milling time.

し、薄片が重なり合った状態となっている。そして、5 h 後の粉末は粒径はあまり減少しないが、薄片化が極度に進行している。この段階までは、Fe 粒子と Ti 粒子がそれぞれ圧延され、交互に重なり合って圧接され、さらに圧延されるという過程を繰り返していると考えられる。10 h 後の粉末は粒径がかなり減少し、同時にいく分丸みを帯びた粒子となっている。これは圧延されて薄片化した後に分割されて、細粒になった状態である。また、25 h 以降ではさらに細粒化と共に丸みを帯びていき、一般に等軸形状<sup>(2)</sup>と称される形状となっていく。ところで、MA 処理後、粉砕槽から試料を採取する際、MA 時間が50 h 以下では5 h 後の試料が最も不活性化し難く、空気に曝された時の酸化に伴う火花の発生が激しかった。この原因として、MA 後の粉末試料の表面は、一般にエタノールの吸着により、ある程度保護されているが、5 h 後の試料は急速な薄片化の進行のために新生金属面の形成が著しく、一時的にエタノールの不足を招いたものと

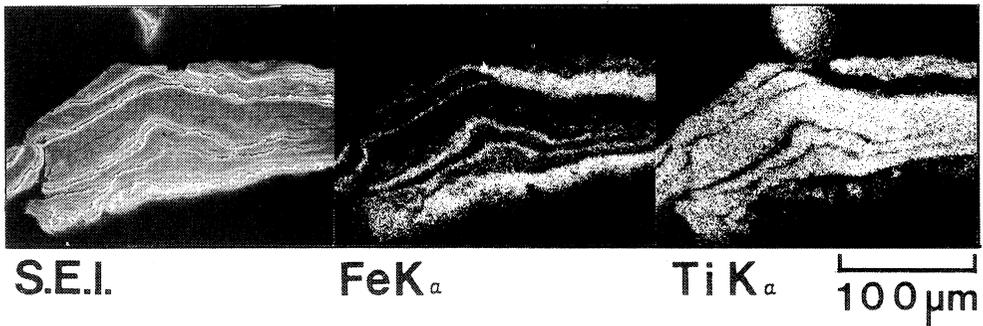


Fig. 4 SEM photograph and characteristic X - ray images of cross section of the powder particles.

考えられる。

次に、1 h の短時間 MA 処理後の粉末粒子について、その断面組織の SEM 観察ならびに EPMA による Fe, Ti の面分析を行った。その結果は Fig. 4 に示すようであり、Fe 層と Ti 層が交互に重なり合った層状組織（ラメラ組織）であることが観察された。これは、MA の初期段階

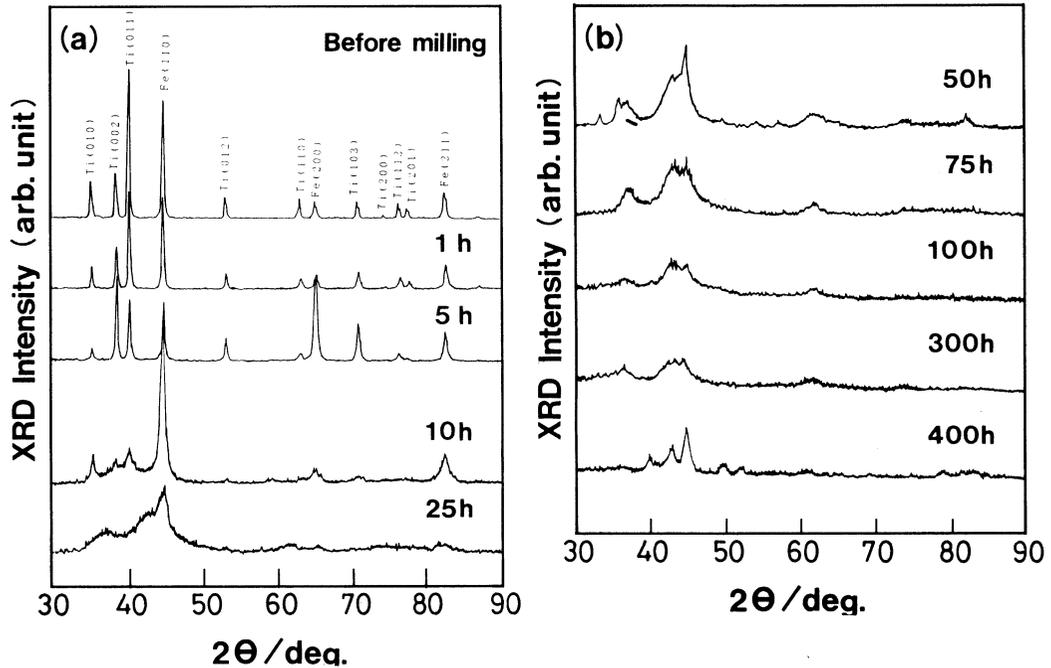


Fig. 5-(a)(b) X - ray diffraction patterns (Cu K  $\alpha$  radiation) of the powders milled for various times.

では冷間圧接が支配的であることを示すものである。最初に、粉末粒子が粉碎用ボールとの衝突による衝撃圧縮により鍛造変形を受け加工硬化し、粉碎されて薄片化する。この時、凝着し易い清浄な新生金属面も形成され、新生面相互の冷間圧接により層状組織が形成されると説明されている<sup>(2) (12)</sup>。この層状組織は25hまでは観察されるが、50hのMAではFeとTiがほぼ均一に交じり合い層状組織は消滅した。

## 2. X線回折結果

種々の時間、MA処理をした粉末のX線回折パターンをFig. 5 (a)(b)に示す。1hまでの試料ではX線回折パターンに特別な変化は見られず、また歪みの蓄積によるピーク位置のずれも認められなかった。しかし、5h処理後の試料は、 $\alpha$ -Feの(200)面と $\alpha$ -Tiの(002)面の回折強度が相対的に高くなった。これは前述のように粉末粒子が薄片化したため、試料の試料ホルダーへの装着時に、結晶が選択的に配向したためと考えられる。10hでは結晶相の回折ピークが崩れ始め、歪みの蓄積や結晶子の微細化が進んだことを示している。そして、25hでは、純Tiに相当する回折ピークは消失し、 $\alpha$ -Feに近似する回折ピークのブロード化が始まり、100hから300hの間では最もブロード化した。しかし、400hに達すると $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ に相当する回折ピークが現れた。この複炭化物を生成するのに必要なクロムや炭素は、粉碎用ボールの摩耗と粉碎助剤のエタノールにより供給されたものと考えられる。エタノールからの炭素の供給機構として、粉末粒子の表面がMAによって導入された欠陥や新生金属面の生成、エキソ電子放射<sup>(13)</sup>等により化学的に活性となるためにエタノールを分解するものと考えられる。ところで、本実験では何れのMA段階においてもFe-Ti金属間化合物の生成は見られなかった。

## 3. 非晶質化過程

Fig. 5 (b)において100hおよび300h MA処理した試料のX線回折パターンには、ブロード化した回折ピークのみしか認められない。これは、“X-ray amorphous”<sup>(14)</sup>の状態になったことを示すものと考えられる。そこで、Feの(002)面の回折ピークからScherrerの式<sup>(15)</sup>を用いて見掛けの結晶子の大きさを算出し、その結果をFig. 6に示した。Scherrerの式は結晶子の歪みの影響を無視しているため、MAによる結晶子への歪みの導入の影響は避けられないので、本式による算出値は見掛けの結晶子の大きさには

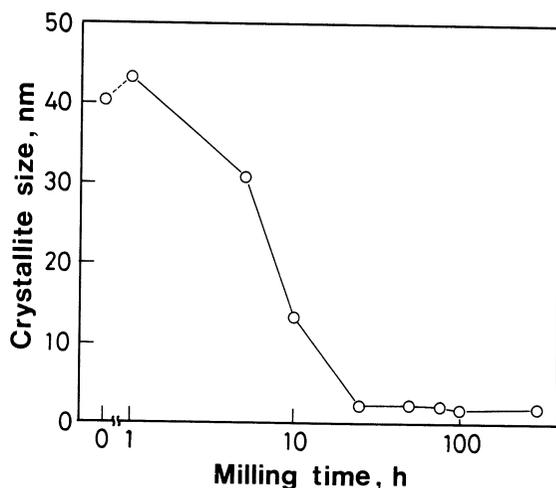


Fig. 6 Particle size calculated by the use of the Scherrer equation.

かならないが、結晶子の大きさは25hまでは減少し、その後は $10^{-9}\text{m}$ オーダーのほぼ一定値を示した。

ところで、100h および300h 後の粉末試料が非晶質であるとする、熱分析により結晶化に伴う発熱が観察されるはずである。Fig. 7 は MA 処理前、100 h および300 h MA 後の試料の DSC 曲線を示したものである。MA 処理をした試料では昇温時450~550℃付近に、未処理の試料の DSC 曲線には見られない発熱ピークが認められる。この発熱ピークは冷却時においては認められないため、非晶質相の結晶化によるものと推定され、結晶化温度は発熱ピークの位置から472℃付近であると見なされる。

次に、300 hMA 処理後の粉末粒子について TEM による観察と電子線回折を行った。その結果を Fig. 8 に示す。同図(a)において粒子の表面側に大きさが15 nm 程度の超微細結晶あるいは非晶質粒子の二次凝集粒子と思われる微細粒部が観察された。この微細粒部について電子線回折を行ったところ、Fig. 8 (b)に示されるように非晶質特有のハローパターンに混じって非常に微

細ながら結晶を示す回折スポットが観察された。したがって、前述した、“X-ray amorphous” 相は非晶質相と超微結晶の混在状態であるものと見なされた。また、電子線回折によって  $\alpha$ -Fe、Fe-C 系合金および  $\gamma$ - $\text{Ti}_2\text{O}_3$  等が極く稀に同定される場合もあった。これらの多くは、MA 処理時における粉砕槽、粉砕用ボールおよびアジテーターアームの摩耗、あるいはエタノールの分解による汚染によるものと考えられる。何れの MA 時間においても、Fe-Ti 系の金属間化合物が生成しなかった原因として、MA 処理により粉末に多くの歪みが導入された結果、非晶質あるいは非晶質と超微結晶の混在状態となったため、金属間化合物の生成に必要な原子の再配列が困難に

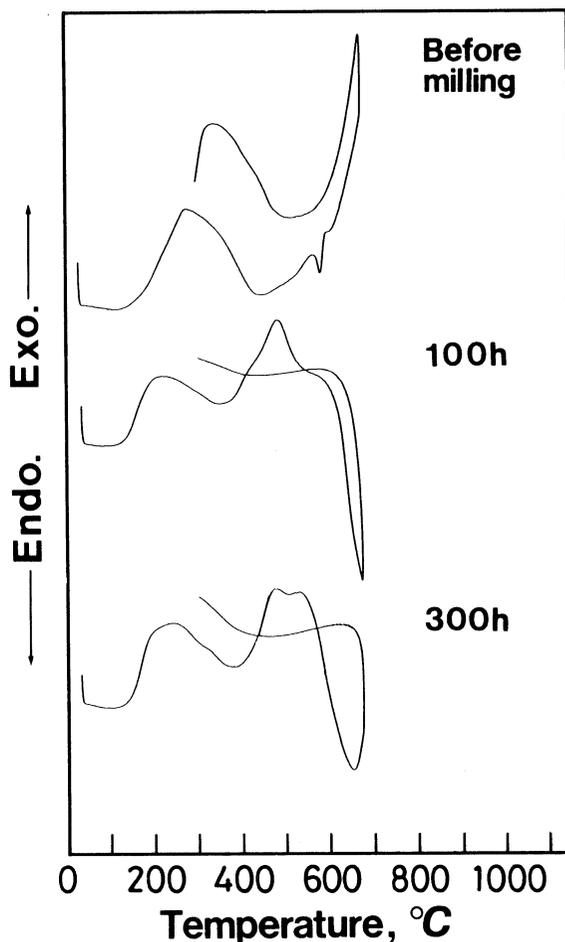


Fig. 7 DSC curves.

なったことが考えられる。このことは逆に言えば、MA 処理後に結晶化温度以上に加熱する等、

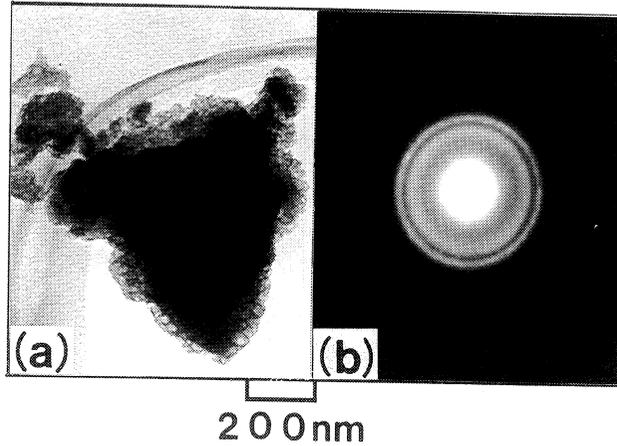


Fig. 8 TEM photograph(a) and electron diffraction pattern(b) of the powder particle milled for 300h.

原子の再配列に必要なエネルギーを供給すれば金属間化合物の生成も可能であることを示唆するものである。

#### 4. 原料粉末組成の MA 時間による変化

MA 容器等の汚染による粉末試料の組成の変化を調べるために、Ti および Cr を定量した。その結果を Fig. 9 に示す。MA 時間が 10h までの粉末試料は Cr を含まず、ほとんど汚染されていないが、その後は Cr 濃度が急激に増加し、300 h の MA 後には 5 mass % 以上に達した。一方、試料の Ti 濃度は 10h 付近から著しく減少し、初期組成の 46mass% Ti から 300h 後には約 15mass% Ti まで減少した。このような組成変化は主に粉砕槽と粉砕用ボールの摩耗による Cr および Fe の混入に起因するものと考えられる。

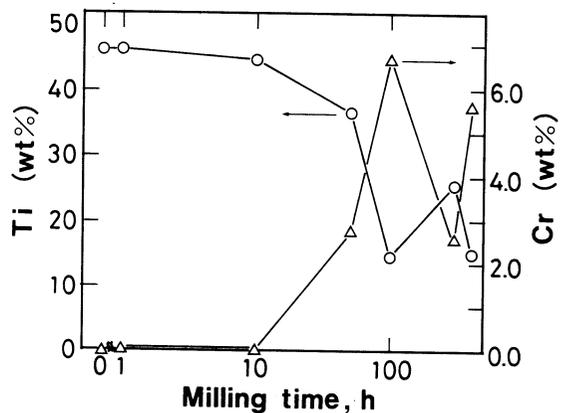


Fig. 9 Ti and Cr contents of the powders milled for various periods of time.

ところで、このような汚染によって最終生成物質の組成は、目的の組成とは大きくずれることになる。そこで、原料粉末中の Ti の組成を 45~82.5at% (41.2~80.2wt%) の範囲で変化させて 100h まで MA 処理を行い、得られた粉末の X 線回折パターンを Fig. 10 に示した。その結果、

いずれの配合比においても“X-ray amorphous”の生成が確認されたが、Tiの配合比が高い場合ほど、X線回折ピークがブロード化する傾向が見られた。これは、Tiの配合比があまり高くない場合は、MA処理後のTi濃度は40wt%よりはるかに低下し、非晶質化し難い組成になっているが、Tiの配合比を高くした場合は、MA処理後のTi濃度が結果的に50wt%前後におさまる、非晶質化し易かったものと考えられる。

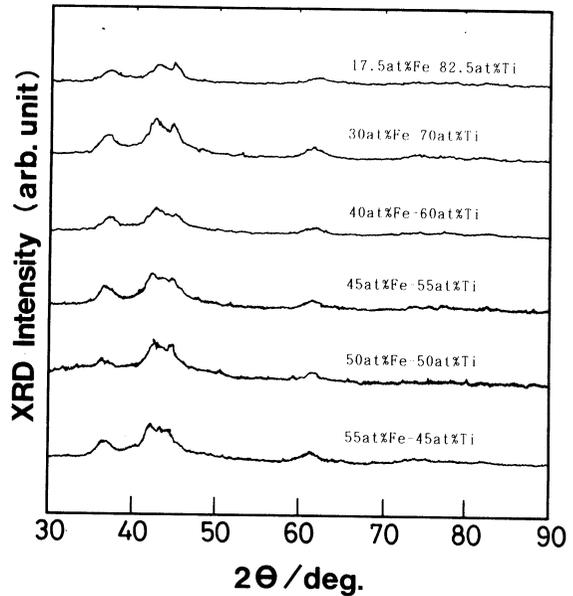


Fig. 10 X-ray diffraction patterns (Cu K $\alpha$  radiation) of various proportions of powder milled for 100h.

#### 4. 結 言

FeとTiとの粉末をモル比(1:1)に配合した後、強制攪拌型ボールミルを用いてAr雰囲気中にてMAを行い、合金化挙動およびミリング特性を、粉末形状の観察およびX線回折等により検討した。その結果を以下に要約する。

- (1) 粉末粒子の形状は、5 hまでは薄片化が進行するが、10 hでは薄片が分割され、重なり合い塊状となり、25 h以降ではさらに細くなると共に、次第に丸みを帯びて等軸形状へと変化した。
- (2) 比較的短時間のMA処理後の粉末粒子は、Fe層とTi層が交互に重なり合った層状組織を示した。しかし、この層状組織は50 h以後は消滅した。
- (3) MA時間が25 hに達すると、生成物のX線回折パターンはブロード化し始めた。そして、100 hから300 hにかけて最もブロード化し、“X-ray amorphous”の状態が認められた。しかし、400 hに達すると(Cr,Fe) $_7$ C $_3$ 結晶相の回折ピークが現れた。
- (4) 示差熱分析により非晶質相の結晶化温度は472°C付近であることが明らかになった。
- (5) 本実験で得られた“X-ray amorphous”の状態は、非晶質相中に極く少量の超微結晶が

混在した状態であることが電子線回折により確認された。

- (6) 10 h までの生成物は Cr をほとんど含まず汚染されていないが、その後は Cr 濃度が急激に増加し、300 h 後には 5 wt % 以上に達した。反対に Ti 濃度は 10 h 付近から大きく減少し、MA 前の 46 wt % Ti から 300 h 後には約 15 wt % Ti まで減少した。

終りに、Fe 粉末を提供された東邦亜鉛(株)に謝意を表す。なお、本研究は昭和63年度實吉奨学会の研究助成金により行われたもので、ここに特記して感謝の意を表すものである。

### 参考文献

- (1) J. S. Benjamin : Met. Trans., 1 (1970), 2943.
- (2) 渡辺龍三：日本金属学会報, 27 (1988), 799.
- (3) たとえば, A. W. Weeber and H. Bakker : Physica B 153(1988), 93.
- (4) C. Politis : Physica B 135(1985), 286.
- (5) 増本 健, 井上明久：日本金属学会報, 27(1988), 816.
- (6) E. Ivanov, I. Konstanchok, A. Stepanov and V. Boldyrev : J. Less - Common Met., 131(1987), 25
- (7) 水谷宇一郎：金属, [ 3 ] (1989), 29.
- (8) R. Boom, F. R. DeBore, A. K. Niessen and A. R. Miedema : Physica B 115(1983), 285.
- (9) 水谷宇一郎, 星野喜樹, 山田 裕:アモルファス合金作成の手引き, アグネ技術センター, (1986) .
- (10) F. Petzoldt, B. Scholz and H. D. Kunze : Mate, Lett., 5(1987), 280.
- (11) 多田吉宏, 佐藤悌介：塑性と加工, 30 (1989), 292.
- (12) J. S. Benjamin and J. E. Volin : Met Trans., 5(1974), 1929.
- (13) 森 誠之：日本金属学会報, 24 (1985), 639.
- (14) 作花濟夫：ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃, (1989), 3 .
- (15) 荒井康夫：粉体の材料科学, 培風館, (1987), 188.