

## メカニカルアロイング法によるTi-Al-C系非晶質粉末の合成

吉田 敏裕\*、鎌田 公一\*\*

### Synthesis of Ti-Al-C Amorphous Powder by Mechanical Alloying

YOSHIDA Toshihiro\*, KAMADA Koichi\*\*

This paper describes the synthesis process of Ti-Al-C ternary amorphous powder by mechanical alloying of mixed powder of titanium, aluminum and graphite using a vibratory ball mill, as well as the evaluation of the microstructure of the milled powder after heat treatment at 1,073K~1,473K in vacuum. As a result, the following findings were obtained. At the early stage of milling process the raw powder is pulverized into hard fine particles among which graphite is well dispersed and then with increase of milling time those fine particles grow to spherical amorphous agglomerates. Graphite mixed in the raw powder facilitates the transformation process into amorphous phase. The microstructure of the milled powder after vacuum heating does not consist of TiC/TiAl composite. Because the carbon seen in amorphous phase is crystallized to  $Ti_3Al_2C_2$  through heating.

Keywords : Mechanical Alloying, Ball Milling, Amorphous Powder, TiC/TiAl Composite

#### 1 緒言

次期耐熱材料として期待されているTiAl金属間化合物は、組成・組織制御による延性改善あるいは精密铸造<sup>(1)</sup>や恒温圧延<sup>(2)</sup>など加工方法の開発により、自動車やジェットエンジン部品として応用されつつあるが、応用化をすすめる上で材料特性の面から、高温下における機械的性質のさらなる向上が求められている。そこで、この対応策として、粉末冶金法あるいはこれとメカニカルアロイング(MA)法を用いた各種セラミックス粒子との複合化技術が検討されている<sup>(3),(4)</sup>。

MAは異種粉末をボールミルなどで超微細混合、化合させる方法であり、金属間化合物やセラミックス分散複合材料の製造に適している。例えば、MAによりTi、Al、黒鉛粉末からTiCの生成と分散を同時に行うことができ<sup>(6)</sup>、これを焼結固化することでTiC分散TiAl基複合材料が得られる<sup>(7)</sup>。また、著者らはこれまでMAによるTiAl金属間化合物粉末の合成過程および焼結体の高温物性について検討しており、MAにおける原料粉末の非晶質化が焼結組織の均質化や高温物性の向上に有効である事を確認している<sup>(8)</sup>。

本研究では、TiC分散TiAl基複合材料の製造技術を確立する上での一考察として、MAによりTi、Alおよび黒

鉛粉末からTi-Al-C系非晶質粉末を試作し、その合成過程と焼結組織について検討を行った。

#### 2 研究方法

MAの原料粉末にはTi粉末(99.9%、 $-45\mu\text{m}$ )とAl粉末(99.9%、 $-75\mu\text{m}$ )および黒鉛粉末(97.0%、平均 $3\mu\text{m}$ )を用い、これらをTi-50at%Al-0at%C、Ti-45at%Al-5at%C、Ti-37.5at%Al-12.5at%C、Ti-25at%Al-25at%C(以下各々0%C、5%C、12.5%C、25%Cと記す)に調合した。ミリング容器は内径54mm、深さ40mmの円筒(SUS304製、水冷型)で、この中に調合粉末と直径9.5mmのボール(SUS304製)を充填し容器内部をアルゴンガス雰囲気(置換後、振動ボールミリングを行った。なお、粉末の充填量は3.5g、ボールの充填量は215g(容器への最大充填量の60%)、ミリングの振動周波数は13.1Hzとした。所定時間ミリングした後、粉末を容器から回収し、そのままの状態ですべて電子顕微鏡(SEM)による形状観察およびX線回折(Cu-K $\alpha$ )を行った。次に、粉末を樹脂に埋め込み研磨し、微小ビッカース硬度計(荷重0.147N)により粉末断面の硬さを測定した。また、各粉末の一部を $10^{-3}\text{Pa}$ の真空雰囲気中において1073~1473Kまで加熱し、これらについても同様にX線回折を行った。

現在 \* 岩手県工業技術センター 化学部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2  
\*\* 岩手県工業技術センター 金属材料部 岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2

### 3 研究結果および考察

#### 3-1 非晶質粉末の合成過程

Fig.1 にミリング時間36ks、90ks、180ksおよび360ksにおける5% C粉末のSEM像を示す。ミリング前の粉末は、Ti粉末、Al粉末、黒鉛粉末の混合状態で大きさ、形とも多様であるが、ミリング時間36ksではほとんどが粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の微細粉となっている。また、この微細粉はミリングの進行に伴い凝集し、90ksで粒径 $10\sim 40\mu\text{m}$ 、180ks以降では $30\sim 50\mu\text{m}$ の球状粉に成長する。

Fig. 2 に5 at% C粉末の各ミリング時間におけるX線回折パターンを示す。ミリング時間7.2ksのパターンには原料であるTiとAlの回折ピークは確認できるが、黒鉛のピークは見られず既にこの時点で脆質の黒鉛粉末は微細に粉碎され分散しているものと考えられる。ミリング時間36ksではTiとAlのピーク半価幅が広がっており、90ksになるとこれらのピークも不明瞭となる。そして化合物のピークが現れないまま360ksでほぼブロードなパターンとなっている。これらより、Fig.1で示したミリング時間36ksにおける微細粉は、ミリング初期にTiとAlの圧接体に黒鉛が分散し、分散強化あるいは固溶強化により硬化した圧接体が破碎してできたものと考えられる。また、この微細粉はその後の凝集過程で圧接と変形を繰り返しながら徐々に非晶質化していくことが分かる。なお、以前の実験において黒鉛無添加の粉末すなわち今回の0% C粉末をミリングした際に、まずTi<sub>2</sub>Al化合物が形成されその後非晶質化する現象を確認している<sup>(8)</sup>が今回は化合物は形成されていない。ミリングボールの衝撃エネルギーが小さくなると結晶質化合物相が形成され難いという報告事例<sup>(9)</sup>に照らして、今回の現象は添加した黒鉛粉末の潤滑効果でボールの衝撃エネルギーが緩和されたための結果と推測できる。

Fig. 3 にミリング時間180ksにおける各炭素濃度粉末のSEM像を示す。各ミリング粉末とも外観は似ているが、黒鉛を含まない0% Cから炭素濃度が増加するにつれ粒径が小さくなり、25% Cでは $5\mu\text{m}$ 以下となっている。この結果および前述したミリング初期における微細粉の発生機構を考慮すると、黒鉛の配合割合が大きいほどTiとAlの圧接体が硬く脆くなり、より細かい微細粉ができやすく、その後の凝集成長も起こり難くなるものと思われる。

Fig. 4 に各ミリング粉末のX線回折パターンを示す。0% Cのパターンには半価幅は広いもののTi<sub>2</sub>Alの回折ピークが見られる。図中には示さないがこの粉末を継続してミリングした場合、回折パターンはブロードになることを確認しており、ミリング時間180ksでは結晶質相と非晶質相が混在した組織になっ

ていると判断できる。5% Cおよび12.5% CではTiAl系化合物、炭化物いずれのピークも見られずブロードなパターンとなっているが、25% Cになるとブロードパターン中にTiCのピークが現れている。これより、TiとAl粉末に黒鉛粉末を添加すればより短時間のミリングで非晶質粉末が合成されること、また、調合粉末の炭素濃度、すなわち黒鉛粉末の配合割合が低い場合にはTi、Al、Cの非晶質粉末が、炭素濃度が高い場合にはTiCを取り込んだ非晶質粉末が生成されることが分かる。

Fig. 5 にミリング時間に伴う各調合粉末のビッカース硬度(5点もしくは測定点の平均)の変化を示す。各粉末ともミリング時間に伴い硬くなっているが、0% Cと他ではミリング初期の硬化傾向が大きく異なっている。つまり0% Cではミリング時間90ksまで比較的緩やかに硬化しているのに対し、黒鉛を添加した5% Cおよび12.5% Cの場合はいずれも硬度の上昇が早く、

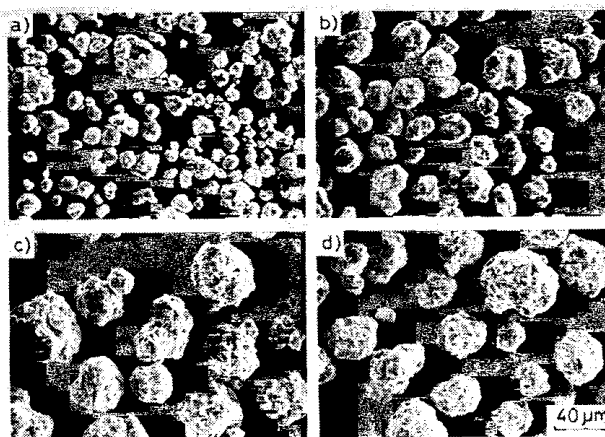


Fig.1 SEM images of 5% C powder milled for a)36ks, b)90ks, c)180ks, d)360ks.

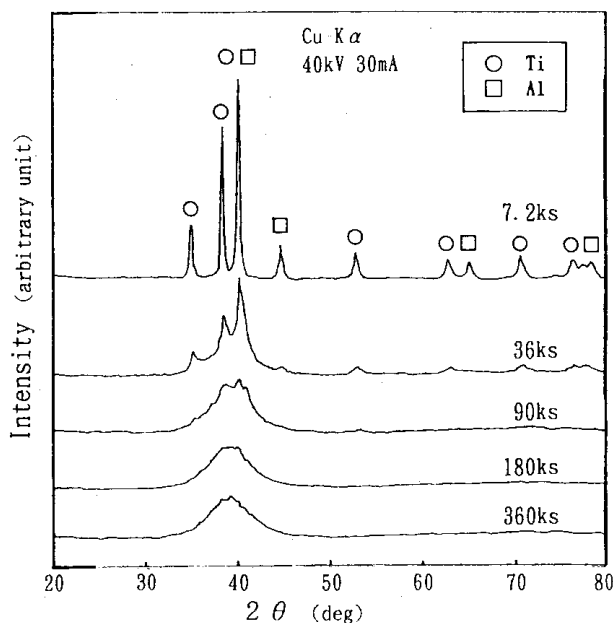


Fig.2 Change in X-ray diffraction patterns of 5% C-powder with milling time.

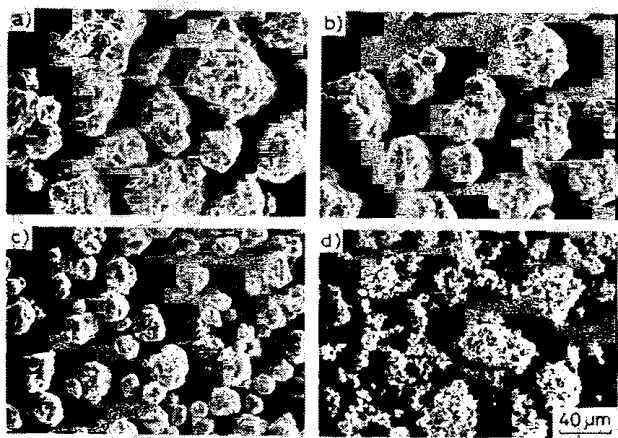


Fig. 3 SEM images of various mixed powders milled for 180ks. a)0%C, b)5%C, c)12.5%C, d)25%C.

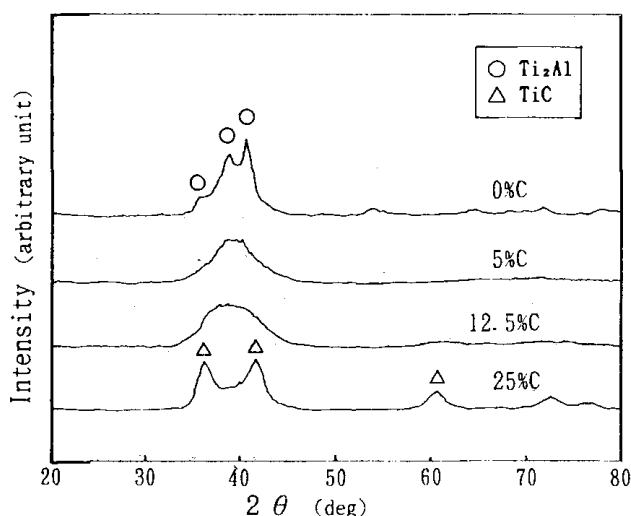


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of various mixed powders milled for 180ks.

90ksにおいて0 %Cの2倍以上の硬度を示す。この違いは黒鉛粉末の分散あるいは固溶硬化の有無によるものと思われる。また、ミリング時間36ks以上では炭素濃度が高いほど硬い傾向となっており、このことはFig. 3のところで示した炭素濃度が高いミリング粉末ほど粒径が小さくなるという考えを裏付けるものである。なお、ミリング時間に伴い各測定値のばらつきは減少し、特にミリング時間180ks以降では小さくなっていることから粉末内の組織の均質化がうかがえる。

### 3-2 複合粉末の焼結組織

TiAl系金属間化合物を粉末から製造する場合、ホットプレスや熱間等方圧加圧法(HIP)で緻密に焼結固化するのが一般的であるが、今回はMAにより合成した粉末が少量であるため、簡易的に、粉末を真空中で加熱(無加圧)し、X線回折により組織を確認した。Fig. 6に5 %C(ミリング時間360ks)粉末、12.5 %C(360ks)

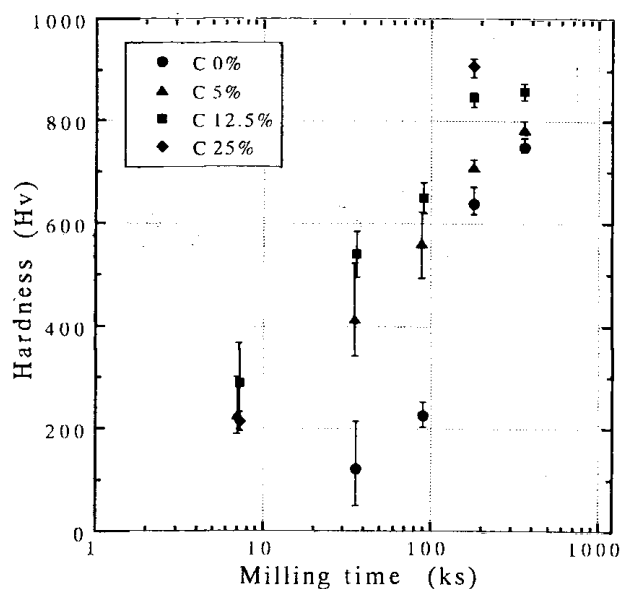


Fig. 5 Change in micro Vickers hardness of various mixed powders with milling time.

粉末および25 %C(180ks)粉末を1073Kで3.6ks保持した後のX線回折パターンを示す。まず5 %C粉末においてはTiAlとTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>の回折ピークが確認でき、加熱処理により非晶質相が結晶化したことが分かる。TiAlの結晶化温度は950K付近であることよりTiAlとTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>の結晶化はほぼ同時におこるものと思われる。12.5 %Cの場合も同様であるが、TiAlに対するTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>のピーク強度比が大きくなっている。さらに25 %CになるとTiAlは消滅しほとんどTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>となりTiCのピークが若干現れている。このように非晶質粉末中の炭素は結晶化の段階ではTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>という化合物形態を取るため、非晶質粉末からはTiC/TiAlという複合組織は形成されない。しかし、25 %Cの場合にはTiCが確認できることから、ミリング粉末に予め安定なTiC結晶が存在していれば加熱処理後も残存すると考えられる。よって、まずTiと黒鉛粉末からTiC粉末を合成後、TiおよびAl粉末を加え再度ミリングしてTiC/Ti-Al系非晶質相(炭素元素を含まない)の複合粉末とし、これを焼結固化することでTiC分散TiAl基複合材料を製造できると考えられる。

Fig. 7に各ミリング粉末を1473Kで3.6ks保持した場合のX線回折パターンを示す。各粉末ともTiAlとTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>のパターンは1073Kの場合と同じであるが、12.5 %CでTiCが確認でき、25 %CにおいてもTiCのピーク強度が相対的に強くなっている。これは、より高温で加熱処理したことでTi<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>が分解したためと思われる。しかし、その分解機構については不明であるため、HIPなどにより高温高圧下で複合粉末を焼結固化し、詳細に組織を確認する必要があると考える。

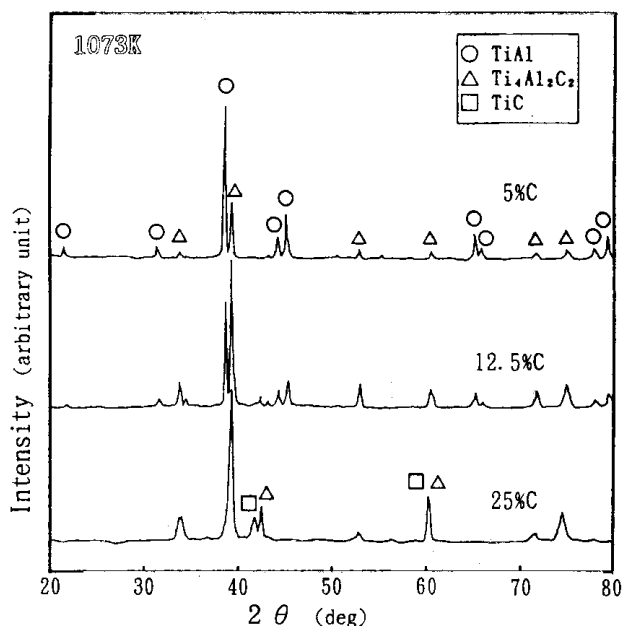


Fig.6 X-ray diffraction patterns of milled powders heated at 1073K.

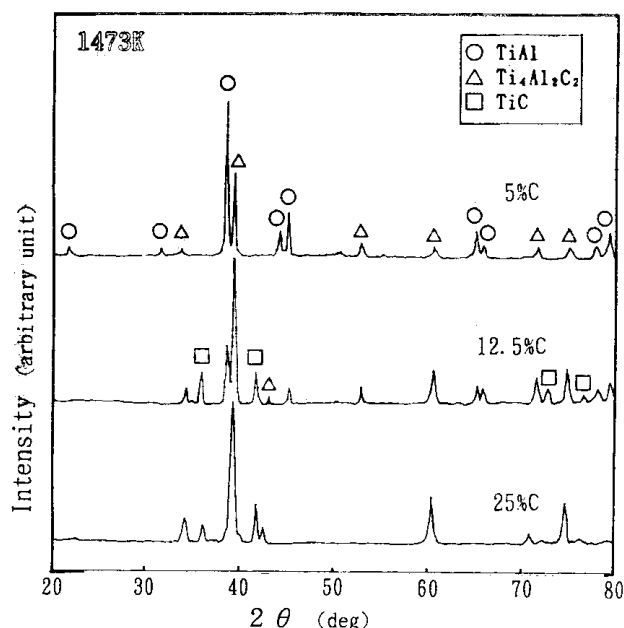


Fig.7 X-ray diffraction patterns of milled powders heated at 1473K.

#### 4 結 言

MA法によりTi粉末、Al粉末、黒鉛粉末の調合粉末からTi-Al-C系非晶質粉末を試作し、その合成過程および真空加熱処理後のマイクロ組織について検討した。その結果、調合粉末はミリング初期に黒鉛が分散した硬質の微細粉末となり、その後はミリングの進行に伴い球状の非晶質粉末に凝集成長することが分かった。さらに、原料粉末がTiとAl粉末のみの場合に比べるとより短時間のミリングで非晶質粉末が合成され、黒鉛粉末の配合割合が高くなると非晶質相中にTiCが分散した複合粉末となることを確認した。また、合成したTi-Al-C系非晶質粉末中の炭素は真空加熱時にTiCではなく $Ti_4Al_3C_2$ として結晶化することが分かり、これより、当初目標のTiC分散TiAl基複合材料を得るためには、焼結原料としてMAによりTiCとTi-Al系非晶質相から成る複合粉末を合成する必要があると考えられる。

本研究（国立試験研究機関共同研究推進事業）の実施に関し、通産省工技院東北工業技術研究所の橋本等氏にご助言いただいたことを記し、謝意を表します。

#### 5 要 約

本研究では、MA法によりTi粉末、Al粉末、黒鉛粉末の調合粉末からTi-Al-C系非晶質粉末を試作し、その合成過程および真空加熱処理後のマイクロ組織について検討した。

その結果、調合粉末はミリング時間に伴い、まず黒鉛が分散した硬質微細粉末となり、その後は球状の非晶質粉末に凝集成長すること、また黒鉛がミリング粉末の非晶質化を促進すること、さらに非晶質粉末中の炭素は真空加熱により $Ti_4Al_3C_2$ として結晶化することなどが明らかとなった。

キーワード：メカニカルアロイング ボールミル 非晶質粉末 TiC/TiAl複合材料

#### 参考文献

- (1) 松田謙治, 錦織貞郎: 軽金属, **44**, 601 (1994)
- (2) 橋本敬三: 軽金属, **44**, 609 (1994)
- (3) 坂本 昭: 金属, **62**, 48 (1992.4)
- (4) J.M.Panchal and T.Vela: Advances in Powder Metallurgy, Metal Powder Industries Federation, **3**, 359 (1989)
- (5) 新宮秀夫: 工業材料, **40**, 18 (1992.6)
- (6) 鎌田政智, 高木節雄, 徳永洋一: 粉体および粉末冶金, **39**, 830 (1992)
- (7) 落合鍾一, 土肥義治, 小島 陽, 村上 雄, 宗宮重行: 粉体および粉末冶金, **41**, 170 (1994)
- (8) 吉田敏裕, 鎌田公一: 岩手県工業技術センター研究報告, **1**, 61 (1995)
- (9) 山内克久, 朴 容浩, 橋本 等, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, **38**, 42 (1991)