

Ti-Si系非晶質合金粉末の作製とその固化成形

愛知工業大学 機械工学科
助教授 高木 誠
(平成8年度研究開発助成AF-96017)

キーワード：メカニカルアロイング、超高压成形

1. 研究の目的と背景

近年、資源・エネルギー問題や環境問題を背景にして、軽量・高強度や耐熱性、耐摩耗性に優れた新しい機械材料の開発に対する要求が強まっている。金属材料の強度を飛躍的に向上させる一つの方向として、組織の超微細化や微細化の極限とも言える非晶質化が有効である。

高比強度と耐酸化性に優れたTi合金について、その組織を非平衡相である非晶質構造やナノ結晶構造にすることにより、より優れた機械材料を開発できる可能性がある。また、Ti合金は高融点であるため、非晶質化した場合の熱的安定性も比較的良好であると考えられる。

従来、他の合金については非晶質から成るバルク材を作製する研究は行われてきたが^{1)~4)}、Ti合金については非晶質合金粉末を作製する研究は行われてはいるものの、その緻密な成形体（バルク材）を作製した例はなく、機械的性質はわかっていない。

そこで本研究では、メカニカルアロイング（MA）法によりTi-Si非晶質合金粉末を作製し、それを超高压で成形して非晶質やナノ結晶から成る緻密なバルク材を作製することを試みた。そして、その機械的性質を調べて、構造材料への応用の可能性を検討した。

2. 実験方法

市販のTi粉末（純度99.4%）とSi粉末（純度99.9%）をTi-Xat%Si（X=12.5、25、37.5）となるように配合し、それぞれ遊星型ボールミルの容器に100個のボール（4g/個）と一緒に入れた。粉末/ボールの重量比は1/20とし、粉末重量は20gとした。用いた容器およびボールはクロム鋼製で、容器内はアルゴン雰囲気とした。メカニカルアロイング（MA）のミリング条件は、公転速度を170rpmとしてミリング時間を最大1440ksec行った。得られたMA粉末はX線回折（XRD）、示差熱分析（DSC）、透過電子顕微鏡（TEM）により非晶質性を、走査電子顕微鏡（SEM）により形状を調べ、機械的性質としてビッ

カース硬度（Hv）を測定した。これらの結果をもとに最も非晶質性の高い（非晶質相を多く有している）MA粉末を成形用として選定した。

選定したMA粉末を、Cubicアンビル型超高压力発生装置（図1）を用いて圧力5.4GPa、温度623~1250K、保持時間2hの条件で超高压成形した。また比較のために、パルス通電成形法（図2）を用いて圧力0.5~1GPa、温度623K~873K、保持時間5分の条件で固化成形を試みた。得られた成形体（バルク材）について、光学顕微鏡による断面観察および密度測定により成形状態を、XRDにより非晶質性を評価し、機械的性質としてビッカース硬度および圧縮強度を測定した。

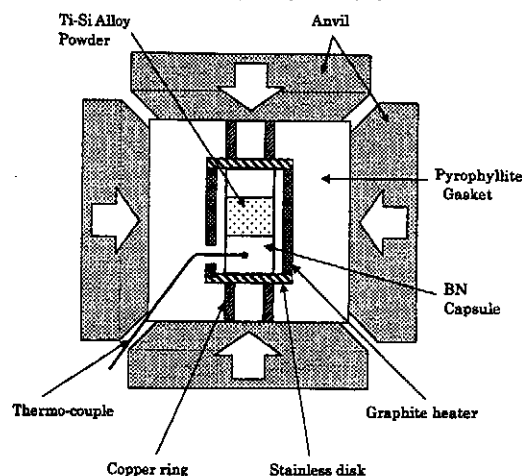


図1 Cubicアンビルを用いた超高压成形法の模式図

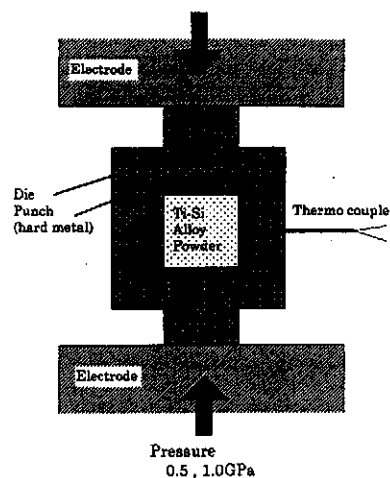


図2 パルス通電成形法の模式図

3. 実験結果および考察

3.1 MA法による非晶質合金粉末の作製

図3は、3種類の配合比で混合したTi粉末とSi粉末の混合粉を、種々の時間MA処理して得られた粉末について測定したXRDの結果である。どの組成においてもMA時間が長くなるほどTi粉末とSi粉末のピーク小さくなっていき、Ti-12.5at%SiとTi-25at%SiはMA時間が720ksで、Ti-37.5at%SiはMA時間が180ksでそれぞれピークが消失し、非晶質相の存在を示すハローパターンが得られた。

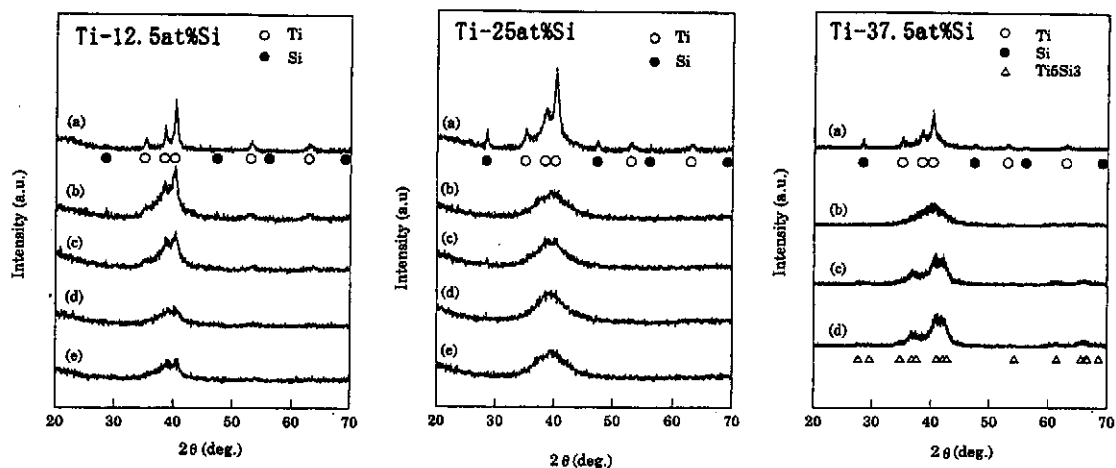


図3 種々の時間MA処理した粉末のX線回折図形 MA時間(a)90ks,(b)180ks,(c)360ks,(d)720ks,(e)1440ks



図4 MAで作製したTi-37.5at%Si粉末のSEM像 MA時間(a)90ks,(b)126ks,(c)180ks

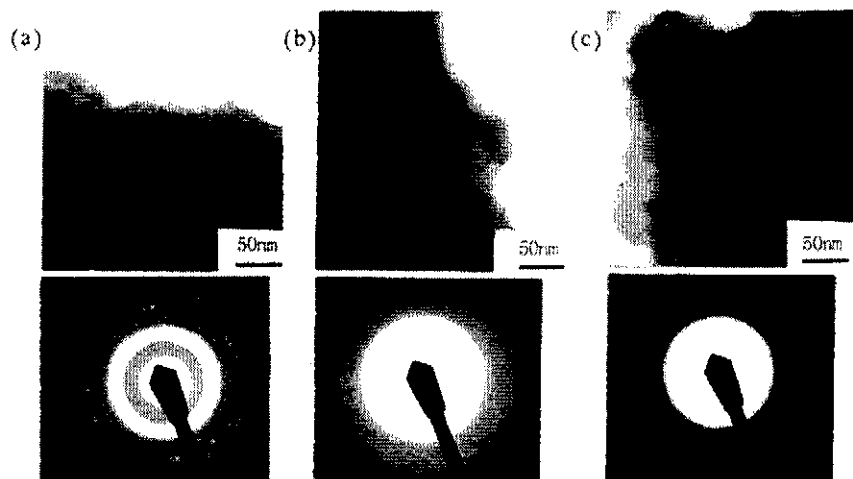


図5 MAで作製したTi-Si合金粉末のSEM像(上)および電子線回折図形(下)
(a)Ti-12.5at%Si(MA時間720ks)
(b)Ti-25at%Si(MA時間720ks)
(c)Ti-37.5at%Si(MA時間180ks)

図4にTi-37.5at%Si組成について、種々の時間MA処理して得られた粉末のSEM写真を示す。MA時間が長くなるほど粉末は微細化するとともに、丸みを帯びた形状になっていく。

XRDの結果からそれぞれの組成で最も非晶質相の割合が多いと思われるMA粉末について、TEMで観察した結果を図5に示す。Ti-12.5at%Si粉末およびTi-37.5at%Si粉末においては、TEM像に10~20nm前後の非常に微細な結晶粒(ナノ結晶)が黒い斑点状にところどころに観察され、電子回折図形にも非晶質相を示

すハローリングのほかに微結晶を示すリング状のスポットがわずかに見られた。このことから、これらの2粉末は非晶質相が大部分を占めるものの、わずかにナノ結晶が混在した状態にあると言える。それに対して、Ti-25at%Si粉末には微結晶の存在は確認されず、ほぼ非晶質単相になっていると考えられる。

種々の時間MA処理して作製した粉末の硬度をマイクロピッカース硬度計により測定した結果を図6に示す。どの組成においてもMA時間の増大にともない硬度が高くなっていくが、これはXRDの結果と対応させると非晶質化の進行によるものと考えられる。Ti-12.5at%SiおよびTi-25at%Siにおいては、MA処理360ks以上で硬度の増大の割合が抑えられる傾向にあるが、これは非晶質化の進行がほぼ終了したことを示しているものと考えられる。Ti-37.5at%Siでは傾向が少し異なり、硬度が高いうえに短時間のMA処理で著しく硬度が増大している。これは、図3と対応させると、非晶質化に引き続いて微細なTi₅Si₃金属間化合物が析出したことによるものと考えられる。

以上の結果から、各組成において非晶質相の占める割合が最も多いと考えられる粉末として、Ti-12.5at%SiおよびTi-25at%SiではMA処理時間720ks、Ti-37.5at%SiではMA処理時間180ksの粉末を固化成形用粉末として選定した。

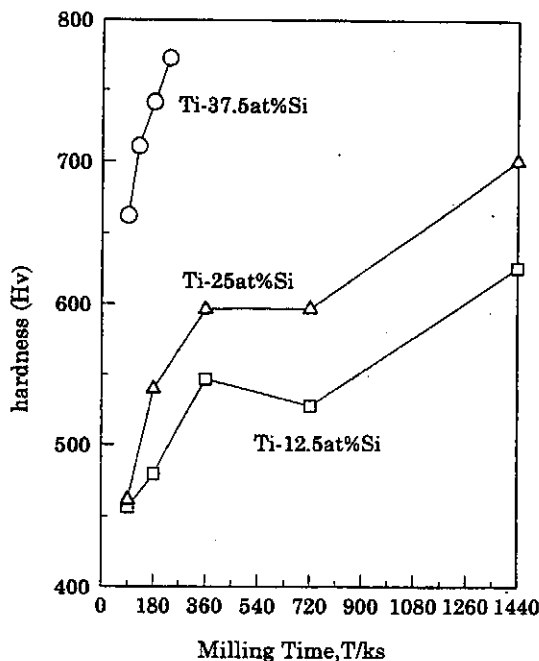


図6 MAに伴う作製粉末の硬度変化

3.2 MA粉末の固化成形（バルク化）

選定した3種類のMA粉末について、Cubicアンビル型装置を用いた超高压成形法（図1）により固化成形を試みた。また、比較のためにパルス通電成形法（図2）による固化成形も試みた。その際の成形条件として、成形温度および成形時間（保持時間）は用いたMA粉末が結晶化しない範囲のできるだけ高い温度に設定した。得られた成形体（バルク材）の形状は両成形法ともに直径約5mm、高さ約4mmの円柱状であり、それらの断面を光学顕微鏡で観察した結果をそれぞれ図7および図8に示す。超高压成形法で作製した成形体は空隙がほとんどなく、非常に緻密になっている。それに対して、パルス通電成形法で作製した成形体は空隙が多い。

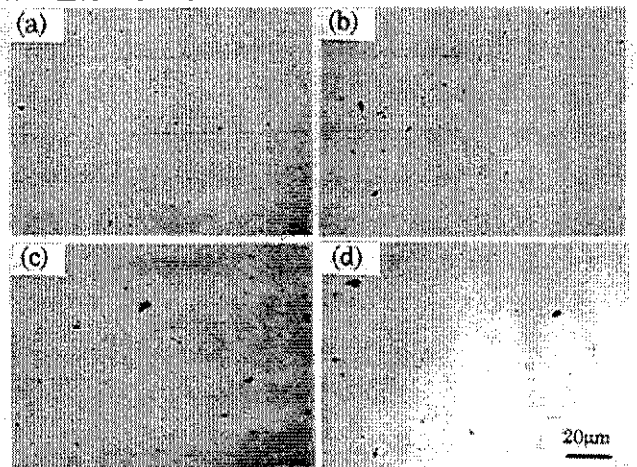


図7 超高压成形法で作製したTi-Si合金の断面
(a)Ti-12.5at%Si(673K) (b)Ti-25at%Si(723K)
(c)Ti-37.5at%Si(623K) (d)Ti-37.5at%Si(723K)
()内は成形温度

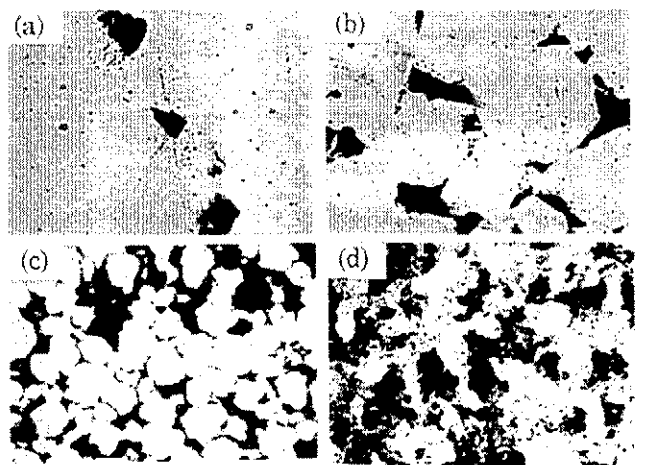


図8 パルス通電成形法で作製したTi-Si合金の断面
(a)Ti-12.5at%Si(723K) (b)Ti-25at%Si(773K)
(c)Ti-37.5at%Si(673K) (d)Ti-37.5at%Si(723K)
()内は成形温度

図9は超高压成形法で作製した各組成の成形体についてXRDにより分析した結果である。Ti-12.5at%Si組成の成形体は成形前の粉末の状態に比べて結晶化が若干進行していると考えられる。Ti-25at%SiおよびTi-37.5at%Siにおいては成形前と同様のハローパターンとなっているため、成形前の非晶質相が保持されているものと考えられる。

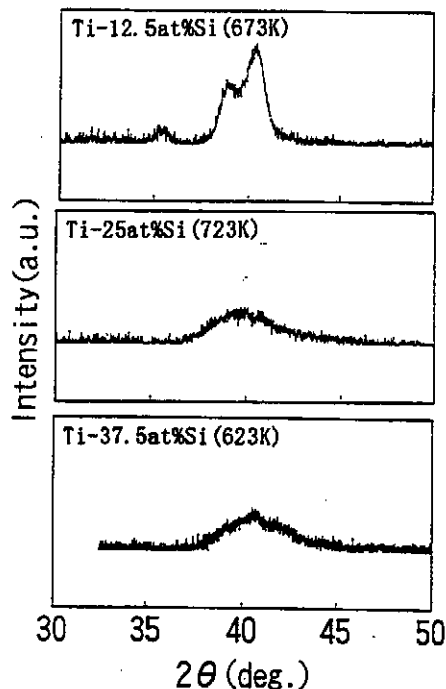


図9 超高压成形法で作製したTi-Si合金（バルク材）のX線回折（XRD）図形

3.3 成形体（バルク材）の性質

表1は、超高压成形法で作製した成形体について、機械的性質としてビッカース硬度および圧縮強度を測定した結果と密度の測定結果をまとめたものである。各組成の右の（）内には成形温度を示してあり、Ti-37.5at%Siの723K以外はそれぞれの組成における結晶化温度の直下に設定してある。Ti-37.5at%Si粉末を成形温度623Kで非晶質状態を保持したまま成形して得られた成形体は、2.3GPaの高い圧縮強度を有するとともに、硬度も1000Hv程度の高い値を示した。同一組成の粉末の成形体でも、成形温度が523Kと低い場合には成形状態が良くないためか圧縮強度が低下している。また、結晶化温度以上の成形温度（723K）で作製した成形体は硬度が非常に高くなっており、これは微細なナノ結晶の析出による結晶化のためであると考えられる。

表1 超高压成形法で作製したTi-Si非晶質合金およびナノ結晶合金（バルク材）の硬度、圧縮強度および密度

	Hardness (Hv)	Strength (GPa)	Density (Mg/m ³)
Ti-12.5at%Si (673K)	790	—	4.86
Ti-25at%Si (723K)	850	1.69	4.72
Ti-37.5at%Si (523K)	903	1.20	4.19
Ti-37.5at%Si (623K)	1034	2.30	4.12
Ti-37.5at%Si (723K)	1470	2.20	4.62

4. 結 論

メカニカルアロイング（MA）法によるTi-Si系非晶質合金粉末の作製と、超高压成形法などによるその固化成形を試み、得られた成形体（バルク材）の性質を調べた。それにより以下の結果を得た。

- (1) 遊星型ボールミルを用いたMA法により、大部分が非晶質相から成るTi-Si合金粉末を作製することができた。
- (2) 上記粉末の構造を保持したまま緻密な成形体を作製するには、成形圧力および成形温度が大きく影響する。
- (3) 超高压成形法で作製した非晶質相を有するTi-Si合金成形体（バルク材）は、圧縮強度が2.3 GPa、硬度が1000Hv程度の優れた機械的性質を示した。

謝 辞

本研究は（財）天田金属加工機械技術振興財団の研究開発助成を受けて行ったものであり、記してここに謝意を表します。

参考文献

- 1) M.Takagi, Y.Kawamura, T.Imura, J.Nishigaki and H. Saka: Journal of Materials Science 27 (1992) 817.
- 2) M.Takagi, Y.Kawamura, T.Imura and H.Saka: Journal of Materials Science 27 (1992) 956.
- 3) Y.Kawamura, H.Kato, A.Inoue and T.Masumoto: The International Journal of Powder Metallurgy 33-2(1997)50.
- 4) 河村能人、増本 健、井上明久、井村 徹：日本金属学会会報「まてりあ」37-2(1998)133.