

氏 名	Park 朴	Yong 容	Ho 浩
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 27 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料加工学専攻		
学 位 論 文 題 目	メカニカルアロイングによる固溶系および非固溶系 粉体の合成プロセスに関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 渡辺 龍三		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 渡辺 龍三	東北大学教授 増本 健	
	東北大学教授 鈴木 謙爾	東北大学教授 井上 明久	

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

メカニカルアロイングは、原料混合粉末のボールミリング時に生じる粉末粒子の凝着を利用して合金や粒子分散強化材料などの複合粉末素材を製造する新しい方法である。溶製法と異なり固体状態で複合化や合金化が進行するため、1) 原則として混合成分の種類、成分数に関係なく独特の性質を有する材料の合成が可能であること、2) 超微細混合(複合化)が可能であるため複合粒子内部の微視組織の制御が比較的容易であることなどがその利点である。

従来のメカニカルアロイングに関する研究報告を概観して見ると、(1) 複合化、合金化または、アモルファス化のメカニズムに関するもの、(2) 製造した複合材料または合金の特性に関するもの、(3) メカニカルアロイング装置の設計やプロセスの改善に関するものに大別できる。しかし、メカニカルアロイング過程の基礎研究はまだまだ少なく、メカニズムの詳細に関してはその多くが想像の域を出ていないと言ってもよい状況にある。また、メカニカルアロイングプロセスの設計、最適化はいまだ経験に基づくことが多いのが現状であり、メカニカルアロイング過程の解析ならびに合金化および複合化のメカニズムの解明が強く求められている。

本研究は、メカニカルアロイングのメカニズムの解明とプロセスの最適化を目的として、固溶系(Ti/Cu, Ti/Al, Nb/Al) および非固溶系(Cu/C) 混合粉末系について、メカニカルアロイングによる粉体の複合化および合成プロセスの解析を行ったものである。また、ミリング条件(ミリ

ング方式, ミリングボールサイズおよび充填条件, ミリング雰囲気) が粉体複合化および合成プロセスに及ぼす影響を明らかにするとともに, ミリングボールの運動をモデルシミュレーションによって推定し, ミリング粉末によるエネルギー消費についての考察を行った。これらの結果に基づき, メカニカルアロイングのメカニズムの解析を行い, メカニカルアロイングプロセスの最適化のための指針を示した。

第2章 メカニカルアロイングによる非固溶系粉末粒子の複合化プロセス

本章では, 非固溶系 (Cu-C系) 原料混合粉末のボールミリング時におけるミリング粉末粒子の複合化プロセスを詳細に調べ, 複合粉末の合成メカニズムを解明することを目的として行った研究について述べている。

非固溶系粉末粒子の複合化プロセスは, 微視鍛造による原料粉末粒子の扁平化, 冷間鍛接による扁平粒子の凝着とラメラ組織をもつ複合粒子の形成, 凝着による複合粒子の粗大化, 微視鍛造によるラメラの微細化, 凝着と破碎による複合粒子の等軸形化から成ることを確認した。また, 潤滑作用をもつグラファイトを分割添加することにより, 高濃度のグラファイト分散複合粒子が合成できることを見出した。

第3章 振動ボールミルによる粉体複合化に関するモデルシミュレーション

本章では, メカニカルアロイングのメカニズムを基礎的に理解するため, 前章で述べた結果をふまえて, 振動ボールミリングにおけるボールの運動をモデルシミュレーションによって推定し, ミリング粉末粒子によるエネルギー消費について考察を行った。

金属粉末粒子によるボールの衝撃エネルギー消費挙動を粘弾性モデルにより表し (Fig. 1 参照),

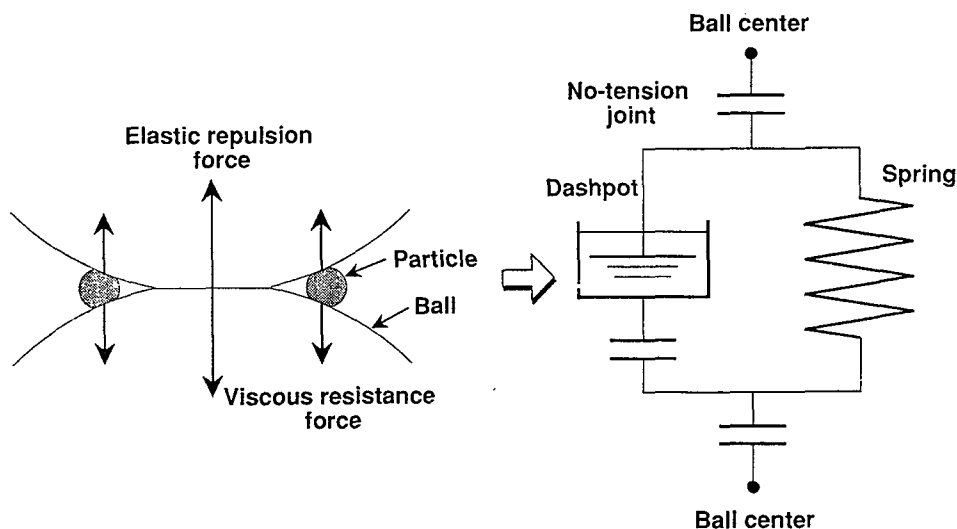


Fig. 1 Schematic illustration of visco-elastic model (Kelvin model) for mechanical alloying.

1～3次元振動モデルを用いて Hertz の弾性接触理論と剛体の運動方程式に基づいたコンピュータシミュレーションにより、個々のボールの運動およびボールの衝突に伴うエネルギー消費を推定した。シミュレーションでは、金属粉末によるエネルギーの消費率とボール充填率がボールの衝撃速度に及ぼす影響が明らかになった。これらの結果と Cu-C 系ミリング実験の結果（ミリング条件による粒子硬さ、形状、結晶子サイズなどの変化）を比較し、ミリング粉末によるエネルギー消費について考察を行った。

主な結果として、ボール充填率の増大に伴ってボールの衝撃頻度と単位時間当たりのボールの全衝撃エネルギーは増加し、衝突 1 回当たりの平均衝撃エネルギーと平均エネルギー消費量は減少すること (Fig. 2 参照)、また Cu-C 系ミリング粉末粒子の硬度は衝突 1 回当たりの平均衝撃エネルギー、または平均エネルギー消費量に対応すること、およびミリング初期の粒子の扁平化と結晶子サイズの変化は、比較的小さい衝撃エネルギーによって進行することが推定された。

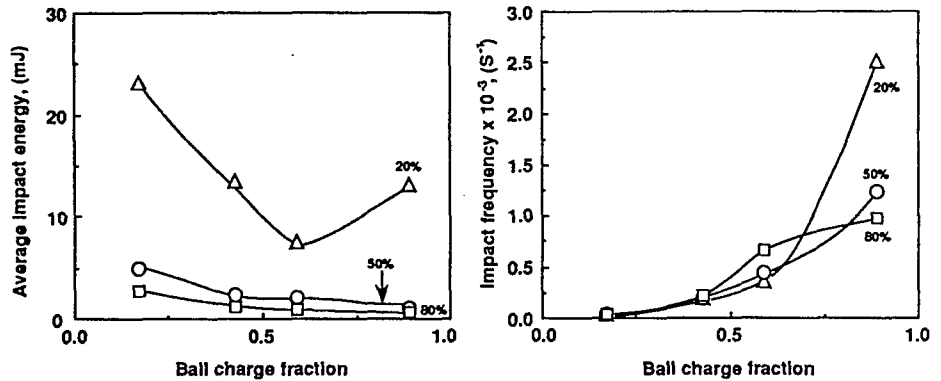


Fig. 2 Average impact energy and impact frequency as a function of ball charge fraction obtained by one-dimensional simulation. (Energy consumption ratio at the single collision: 20, 50 and 80%)

第 4 章 メカニカルアロイングによる固溶系 (Ti/Cu, Ti/Al, Nb/Al) の合金化プロセス

本章では、硬質金属と軟質金属の組み合わせである固溶系 (Ti/Cu, Ti/Al, Nb/Al) の混合粉末を振動ボールミリングしたときの粉末粒子の合金化プロセスについて述べている。また、ミリング粉末粒子の合金化プロセスおよび非晶質粉末の形成および合成粉末粒子の物性に及ぼすミリング条件の影響を明らかにしている。

また、Ti/Al 系については合成した粉末を HIP により固化し、焼結体の組織と機械的性質に及ぼすミリング条件の関係について検討した。

いずれの系においても粗大複合粒子表面およびボールと容器壁面のコーティング層表面に形成された合金相が粉碎されて微小な合金粉末粒子が形成することがわかった。また、ミリング粉末粒子の合金化過程はミリング条件（ミリングボールサイズ、ミリング時間）によって異なり、合成粉末

粒子の結晶構造や熱的物性もミリング条件の影響を受けることがわかった (Fig. 3, 4 参照)。また、ボールサイズと非晶質粒子、金属間化合物粒子形成の関係およびボールサイズと合成粉末の粒度分布の関係を明らかにし、小径ボールの使用によりシャープな粒度分布をもつ非晶質合金粉末を合成できることを見出した。

Ti/Al 径 HIP 固化体の組織と機械的性質は、ミリング条件に大きく影響され、ミリングボールサイズが大きいほど、また長時間ミリングを行ったものほど組織は均一になり、機械的性質の向上につながることもわかった。

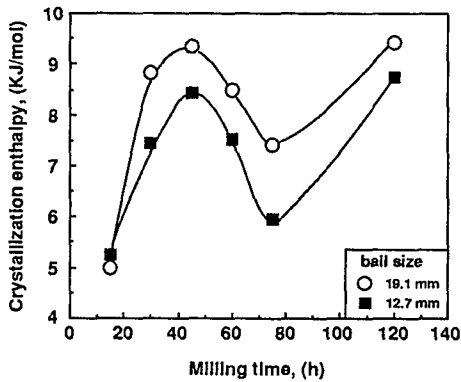


Fig. 3 Enthalpy of crystallization $\Delta H_{cr}^{i.c.v}$ as a function of ball milling time.

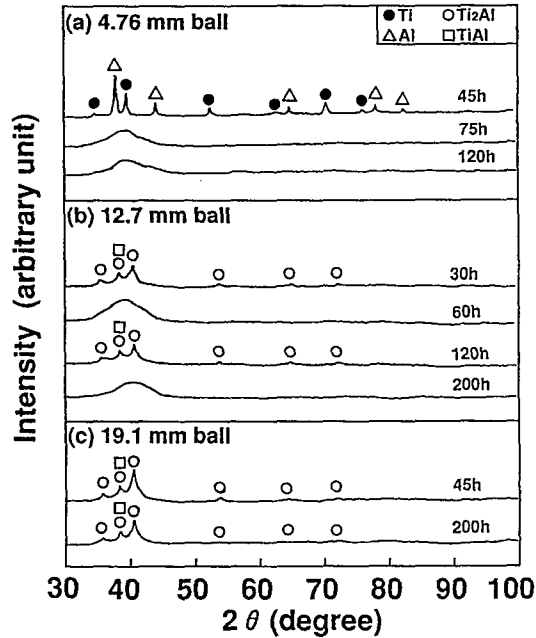


Fig. 4 Change in X-ray diffraction patterns of Ti/Al powder mixture milled with (a) 4.76, (b) 12.7 and (c) 19.1-mm balls with milling time.

第5章 総括

メカニカルアロイングによる非固溶系複合粉体合成プロセスについて詳細な解析を行い、複合化プロセスは原料粒子の扁平化、ラメラ組織をもつ複合粒子の形成と粗大化、ラメラの微細化、複合粒子の等軸形化から成ることを確認した。その結果をふまえて、振動ボールミリングにおけるボールの運動をモデルシミュレーションによって推定し、ミリング粉末粒子によるエネルギー消費について考察を行った。また、固溶系粉末粒子の合金化プロセスを解析し、合金化プロセス、非晶質粉末の形成および合成粉末粒子の物性に及ぼすミリング条件の影響を明らかにした。合金化プロセスは、粗大複合粒子およびコーティング表面における合金層の形成とその破碎による合金微粒子形成から成ることを明らかにした。また、小径ボールの使用によりシャープな粒度分布をもつ非晶質合金粉末を合成できることを見出した。

以上の結果は、メカニカルアロイングにおける粉体合成プロセス最適化への指針を与えるものである。

審 査 結 果 の 要 旨

本論文は、いくつかの固溶系および非固溶系の混合粉体について、従来、必ずしも明確ではなかったメカニカルアロイングにおける合金粉および複合粉の形成過程およびそれに伴う粉体物性の変化を明らかにし、さらにミリングのモデルシミュレーションにより、メカニカルアロイング機構を考察した経緯をまとめたもので、全編5章よりなる。

第1章は、序論であり、本研究の意義と目的とを述べている。

第2章は、メカニカルアロイングによるCu/グラファイト系混合粉の複合化過程について述べており、非固溶系混合粉における粒子凝集構造の発達と混合成分の複合化過程およびそれに伴う粉体物性の変化を明らかにしている。また、高濃度のグラファイト分散複合粒子を得るためには、グラファイトの分割添加が有効であることを見出している。

第3章は、メカニカルアロイングにおけるミリングボールの運動の粘弾性モデルに基づくコンピュータシミュレーションについて述べている。ボールの衝突頻度、個々の粒子の衝突に伴うエネルギー消費および系全体のエネルギー消費などの諸量とミリング条件との関係を明らかにしており、また、それらの結果に基づいてCu/グラファイト系のミリングにおける観察結果に検討を加えている。

第4章では、Ti/Cu、Ti/Al および Nb/Al などの固溶系混合粉のメカニカルアロイングによる合金化および非晶質粉の形成、さらに生成粉体の諸物性におよぼすミリング条件の影響を明らかにしている。いずれの系においても、強い凝着作用により形成される粗大粒子の表面から、あるいはミリングボールやミリング容器壁の付着層の表面から均一合金化が起こり、微細な化合物粉あるいは非晶質粉が生成されることを明らかにしている。また、粒度の揃った微細な非晶質粉を合成するためには、ミリングボールのサイズが小さい方が有利であることを見出している。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、固溶系および非固溶系混合粉体のメカニカルアロイングにおける粉体特性制御条件を明らかにし、この種の粉体素材の実用化への指針を与えたものであり、材料加工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。