

氏 名	Lee	Gil	Geun
	李	吉	根
授与学位	博士（工学）		
学位授与年月日	平成6年3月25日		
学位授与根拠法規	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	金属間化合物のメカニカルアロイングにおけるミリング プロセスと合金化メカニズムに関する研究		
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 池田 圭介	
	東北大学教授 井上 明久	東北大学教授 斎藤 文良	

論 文 内 容 要 旨

メカニカルアロイングによって新機能性材料や先端材料を効率的に作製するためには，ミリングプロセスの最適化およびメカニカルアロイングメカニズムの解明が必要不可欠である。本研究は，ミリングにおける粉末粒子の凝集やコーティングといった合金構成成分の複合化過程を支配する現象の定量的解析とこれらの現象を理解する上で不可欠なミリングボールの運動状態の解析ならびに金属間化合物のメカニカルアロイング過程と合金化メカニズムの解明を目的として行なったものである。

第1章 序 論

本章では，メカニカルアロイングにおける合金構成成分の複合化過程の定量的な解析と固相合金化メカニズムの解明の必要性について述べ，研究の位置付けを行なった。

第2章 延性粉末のボールミリングにおける凝集と粒子形態の変化の観察

本章ではモデル実験として行なったCu素粉末の転動ボールミリングにおける粒子の形態変化について述べ，粒子の形態と組織観察に基づいて様々な形態の粒子の形成メカニズムについて考察した。Cu粉末の形態は，ミリングにより扁平状粒子→円板状粒子→等軸形粒子に変化した。このような形態変化は一般に延性金属粉末のメカニカルアロイングにおいて観察されるものと同じであり，力学的な要因によるものと推察された。円板状粒子と形成されたコーティング層の厚みおよび内部

組織の類似性から、ミリング初期に形成される円板状粒子の形成メカニズムとしては、ボールとミル容器表面に形成されたコーティング層のボールの衝撃による破壊および剥離が有力であることをヘルツの接触理論を用いて明らかにした。また、等軸形粒子は円板状粒子の折り畳みと凝集によって形成され、円板状粒子や等軸形粒子同士の凝集によってさらに粗大化することを明らかにした。(Fig. 1 参照)。

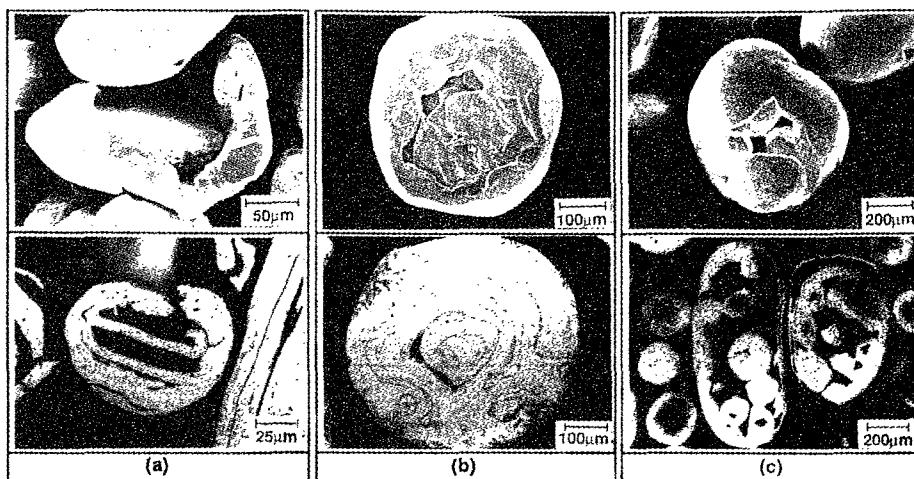


Fig. 1 Micrographs of equiaxed Cu particles showing their formation mechanisms, (a)(b) folding and agglomeration of disk-shaped particle, and thier growth mechanism, (c) agglomeration of equiaxed particles and disk-shaped particles. (Upper: SEM images of particles, lower: optical micrographs of particle cross sections)

第3章 転動ボールミルのモデルシミュレーション

本章では粉末粒子の形態変化、凝集、コーティングおよび合金化などに重要な役割を果たすと考えられるミリングボールの運動を解析するための2次元モデルシミュレーションの内容と解析結果について述べた。離散シミュレーションの手法である離散要素法を、ボール衝撃によるエネルギー消費を考慮した転動ボールミルの2次元モデルに適用してボールの運動をシミュレートし、ボールの運動状態に及ぼすミリング条件の影響について考察した。

シミュレーションで計算したミリングボールの運動軌跡と実際の3次元ミルのボールの運動軌跡の類似性を示し、2次元モデルを用いて3次元のボールミル容器内のボールの運動を解析できることを明らかにした (Fig. 2 参照)。

また、粉末充てん率、ボール充てん率、ボールサイズによってボールの運動状態が異なることを示した。すなわち、粉末充てん率が増加すると衝突による衝撃エネルギー消費が増加し、ボールの衝撃頻度は減少する。ボール充てん率が増加すると、衝突による衝撃エネルギー消費と衝撃頻度が増加して最大値を示した後減少する (Fig. 3 参照)。また、ボールサイズが増加するとボール衝撃

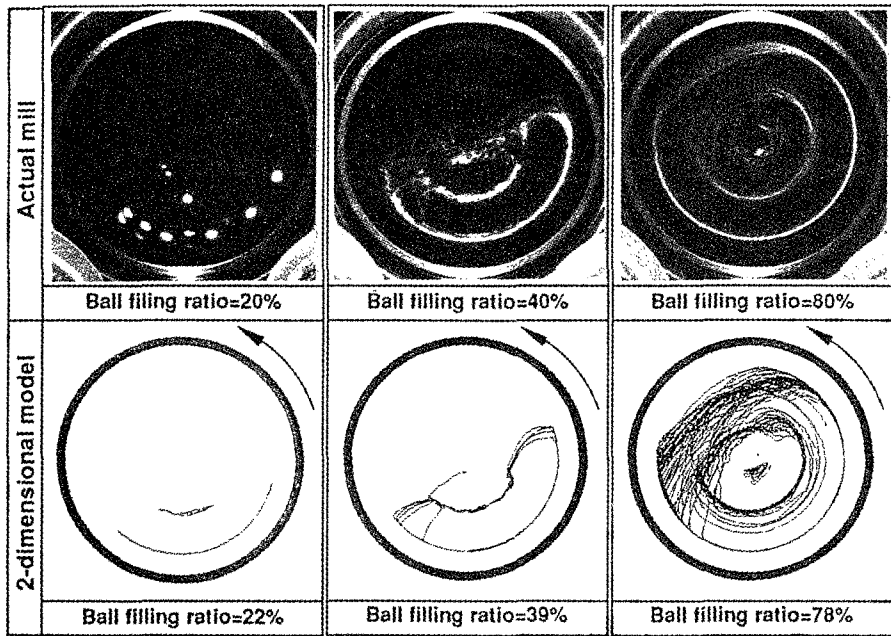


Fig. 2 Photographs of balls movement during tumbler-ball milling and trajectories of ball paths simulated by two-dimensional model simulation for various ball filling ratios. (Ball size = 12.7mm)

速度，衝突による衝撃エネルギー消費は増加するが，衝撃頻度は減少する。また，転動ボールミリングではボールとボール，ボールとミル容器間の摩擦係数がボールの運動状態に大きな影響を及ぼしていることなどを示した。

第4章 ボールミリングにおける粉末粒子の凝集とコーティング挙動

本章ではCu, AlおよびTi素粉末の転動ボールミリングにおける粉末粒子の凝集とボール表面やミル容器壁へのコーティング現象を，確立過程論に基づく凝集速度式を用いて解析した結果について述べた。ミリングにおける粉末粒子の凝集とコーティングを確立過程と見なし，凝集とコーティングによる粒子個数の変化をランダム運動するエアロゾル粒子の凝集および容器壁への付着に対して導かれた Gillespie-Langstroth 凝集速度式，

$dn/dt = -Kn^2 - \beta n$ (n: 時間tのときの粒子の個数, t: 時間, K: 凝集速度定数, β : 付着速度定数)

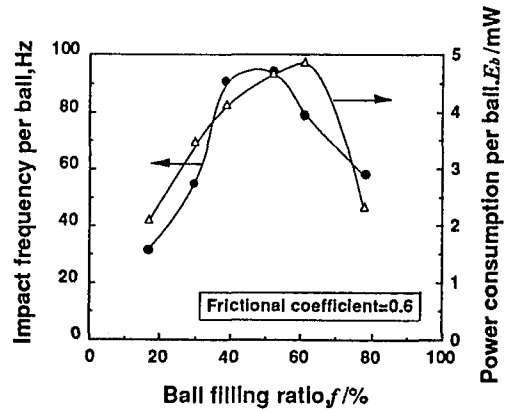


Fig. 3 Changes in calculated impact frequency per ball and power consumption per ball with ball filling ratio.

を用いて解析した。その結果、粒子の粉碎の影響が大きいミリング初期を除くと、粒子個数変化は Gillespie-Langstroth 凝集速度式により表すことができ、ミリングによる粒子個数の減少は、ミリング初期～中期には粒子の凝集による粒子個数の減少が支配的であるが、ミリング時間の増大に伴って次第にコーティングによる減少が支配的になることを明らかにした (Fig. 4 参照)。また、延性に富む金属粉末の方が凝集・コーティングし易いという事実を定量的に説明できることを示した。

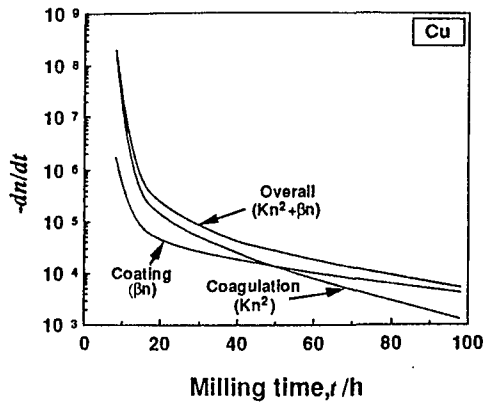


Fig. 4 Dependence of decrease rate of particle number on milling time analyzed by Gillespie-Langstroth equation. (Cu powder)

第5章 転動ボールミリングによるコーティング現象の微視的解析

本章では、Cu 粉末の転動ボールミリングにおけるコーティング現象をミル容器内のボールの運動観察結果と第3章で述べたモデルシミュレーション結果に基づいて検討した。実験の結果、コーティング重量比は、ボール充てん率の増加とともに増加し、ボール充てん率40%で最大値を示した後、減少すること、またコーティング重量比は粉末充てん率の増加とともに減少するが、ボールサイズの増加とともに増加することを明らかにした。また、ボール充てん率によるコーティング重量比の変化は、ボール充てん層のミル容器回転軸に対する1次モーメント、すなわちミル容器回転駆動エネルギーに比例する量の変化に対応しており (Fig. 5 参照)、コーティング重量比はミリング粉末粒子のサイズとも対応していることを示した。

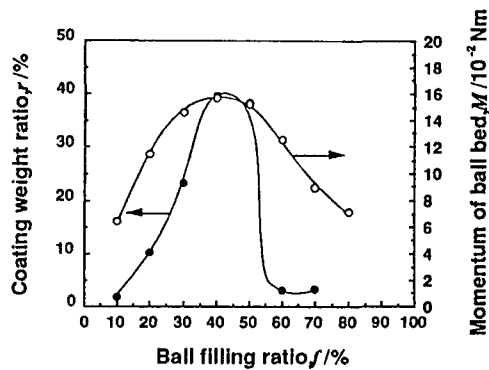


Fig. 5 Changes in coating weight ratio of Cu powder milled with 12.7 mm balls and momentum of ball bed during tumbler-ball milling with ball filling ratio.

また、Cu 粉末のミリングにおけるコーティング

挙動が、ボールの力学的エネルギーに支配されていることを明らかにした。さらに、円柱の鍛造モデルを用いて等軸形粒子がコーティング層になるのに要するボールの最小衝撃数を推算した。

第6章 メカニカルアロイングにおける化合物粉末の生成

本章は、メカニカルアロイングによる金属間化合物の生成メカニズムに関する研究をまとめたものである。Cu/Al 系混合粉末 (原子比 Cu:Al=2:1) と Ti/Al 系混合粉末 (原子比 Ti:Al=1:1) および Mo/Si 系混合粉末 (原子比 Mo:Si=3:1, 1:2, 5:3) を転動ボールミルと振動ボールミルを

用いてメカニカルアロイングし、メカニカルアロイングにおける燃焼合成反応の可能性およびその反応による発熱現象の有無、さらに等軸形粒子の表面から微細な金属間化合物粒子が形成されるメカニズムをミル容器の温度測定およびミリング粉末粒子の観察などによって検討した。Cu/Al系混合粉末、Ti/Al系混合粉末を転動ボールミリングすると微細な金属間化合物粒子が粗大な等軸形粒子の表面で形成されることを明らかにし、このような金属間化合物粒子形成のメカニズムとして、局所的な燃焼合成反応の可能性を示唆した。また、Mo/Si系混合粉末（原子比 Mo:Si=1:2）を振動ボールミリングするとボールサイズ25.4mmの場合はミリング50時間後に MoSi₂ 金属間化合物の形成とともに急激な発熱が観察されることを明らかにし、ミリング中に燃焼合成反応が起こることを示した（Fig. 6 参照）。一方、Cu/Al系混合粉末、Ti/Al系混合粉末の場合にはミル容器温度の急激な変化（発熱ピーク）は観察されなかったものの同様のメカニズムが働いていると考えられ、ミル容器内の反応の伝播の容易性を粒子の内部組織および粉末粒子の熱的物性の面から考察し、反応の伝播の有無が見掛け上のミル容器温度の急激な変化を左右することを示唆した。

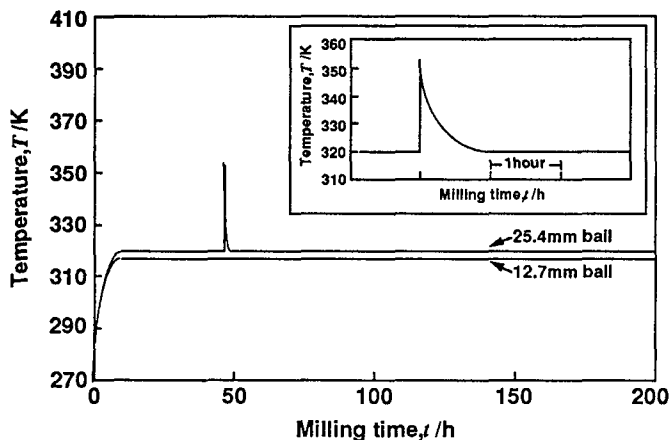


Fig. 6 Temperature traces of the container surface during milling of Mo_{3.3}Si_{8.7} powder.

第7章 総括

本章では以上に述べた各章の内容をまとめ、本研究を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

メカニカルアロイングにより金属間化合物粉体を効率よく作製するためには、ミリングプロセスにおける粉体粒子形成過程の定量的把握や化合物生成メカニズムの解明が不可欠である。本研究は金属間化合物粉のミリングプロセスにおける粉体複合化過程の観察およびミリングボールの運動状態のシミュレーションに基づき、化合物粉体の形成条件および形成メカニズムを考察した経緯をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、延性金属粉末のメカニカルアロイングのモデル実験として行なったCu素粉末の転動ボールミリングにおける粒子の形態変化について述べており、粒子の形態および組織の観察に基づき、粒子形成メカニズムを明らかにしている。

第3章では、転動ボールミルの2次元モデルシミュレーションについて述べている。ボール衝突時のエネルギー消費を考慮したボール運動のシミュレーションにより、ボールの運動状態に及ぼすミリング条件の影響について考察している。また、モデルシミュレーションの妥当性を実際のミリングボールの運動と比較することにより実証している。

第4章ではミリングにおけるコーティングを伴う粒子凝集について述べており、ミリングにおける粉体粒子の凝集を近似的に確立過程と見なし、Gillespie-Langstrothの凝集速度式を適用してCu, Al, Ti粉末のミリングにおける粉体粒子凝集を解析し、合理的な解釈を与えている。

第5章は転動ボールミリングにおけるコーティング現象の解析について述べたものであり、ミリング条件によるコーティング重量比の変化を、ミル容器内のボールの運動の観察結果および第3章で述べたモデルシミュレーション結果に基づいて検討した。また、等軸形粒子のコーティング現象を円柱の鍛造モデルを用いて説明している。

第6章はメカニカルアロイングによる金属間化合物の形成メカニズムに関する研究をまとめたものである。メカニカルアロイングにおける燃焼合成反応の可能性とそれに伴う発熱現象について詳細に検討し、等軸形粒子の表面から微細な金属間化合物微粒子が形成されるメカニズムを明らかにしている。

第7章は本研究の総括である。

以上要するに本論文は金属間化合物系混合粉体のメカニカルアロイングにおける粉体複合化過程および化合物粉体形成メカニズムを明らかにし、ミリング装置の設計およびミリング条件の設定に対して有用な知見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。