

氏名	林 雨 栄		
学位(専攻分野)	博 士(工 学)		
学位授与番号	博 甲 第 1021 号		
学位授与の日付	平成 4 年 3 月 28 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文題目	メカニカルアロイングにおける相転移と微細構造に関する研究		
論文審査委員	教授 飛田 守孝	教授 高田 潤	教授 三浦 嘉也
	教授 阿部 武治	教授 高橋 照男	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

新たな合金製造法として開発されたメカニカルアロイング法（以下MAと略称する）とは、粉末状態の固体をそのまま機械的な摩擦、衝撃、圧縮能力及びこれらの複雑な相乗効果により合金化することである。最近、MAは気相-固相及び固相-固相反応により固溶体合金、金属間化合物、アモルファス合金及びセラミックの合成などさまざまな分野で応用が試みられており、一部では実用化されている。特に、この方法は融点が大きく異なる合金系や相互溶け合わない合金系などに有効な応用が期待される。MAは加工によって粒子を均一に微細分散させ、温室で合金化することが熔融法との大きな相違である。しかし、MAは加工に伴う冷間圧着と粒子の繰返しによって微細組織を有する金属粉末の作製ができる独特なボールミル処理であるが、加工に伴う粒子のエネルギー蓄積や活性化度、表面構造、接合界面の構造など基本的な因子が解明されていない。本論文は、この新しい材料合成法による合金化の素過程及びメカニズムを明らかにするため、(1)Ti-Mo系固溶体合金、(2)Ti-Ni系アモルファス合金、(3)イオン及び水素結合を含む種々の物質の反応、(4)気相(N₂)-固相(Ti)反応系に対して研究を行い、粒子内の微細組織、生成相の熱安定性などを実験的に検討した結果をまとめたものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

機械的なエネルギーを化学反応に役立てることは古くからボールミリングとして行われてきたが、このエネルギーを元素粉末の合金化に利用する機械的合金化（メカニカルアロ

イング、MAと略称)は融点の著しく異なる系の合金化やアモルファス化を室温近傍で実現できることで最近特に注目されるようになってきた。しかしMAに伴う諸過程に関わる粉末粒子の表面、内部及び粒子接合部での歪エネルギー蓄積が組織を複雑に変化させ、MAのメカニズムの解明を極めて困難なものにしている。本研究ではメカノケミカル反応のもつ高いポテンシャルをTi基金属の合金化ならびに無機物質の合成に利用し、その相転移・反応過程とメカニズムをX線回析(XRD)、高分解能分析電子顕微鏡観察(TEM)、EXZFS分光、示差走査熱分析(DSC)等の手法を駆使して微細組織観察、構造解析から明らかにしようとするものである。本論文を要約すると次の通りである。

- (1) 固溶体合金、構造相転移、組替え生成物がミリング中に惹起・合成され、その際活性化過程に機械的エネルギーが極めて有効である。合金化に際して混合のエントロピーの大きい組成のものが反応は速く、反応は格子拡散ではなく表面又は界面拡散が支配的で、温度上昇を抑えながらMAを行っても反応は十分進む。
- (2) MAによる合金化では一旦高温相が形成されひきつづき相分離へと進むが、途中中間遷移相の形成は抑制される。従って金属間化合物を形成する系でも系の組成に関係なく高温固溶体から状態図で認められる複数の化合物が生成する。X線的に固溶体が形成されたと判断しても、EXAFS分光では固溶体に至っていないこともある。MA中の投入エネルギーが多いと、動的回復が著しくアモルファス化が困難となるばかりでなく、ボールミルからの不純物の固溶が極めて多くなり、合金系と同質のボールアミンの使用が必要となる。Ti製ボールミル中固相-気相反応によっても高温相とみなされるTiNが形成される。このTiNはTi中で高温まで安定であるが高圧下では窒化物は分解し固溶体となり実用上成形に工夫の必要性がある。
- (3) 合金粉末粒子をメッキで固定しイオン薄膜化によって作られた超高分解能TEM観察用試料で得られた明瞭な格子像の観察によれば、MAによって作られた合金微粒はその中が数十ナノメートル程度の領域で構成されており、格子像の多くは著しく歪んでいること、従来MAでアモルファス化は起きないと予想されている系でも部分的にアモルファス領域が認められる。

以上のように本研究はメカニカルアロイング(MA)をより広いメカノケミカル反応過程の観点から反応速度、生成相及びその状態を構造変化、微細組織から明らかにしたものであり、MAにより新素材原料粉末を製造する際の重要な基礎的資料を提供するもので学術的ならびに工学的意義は大きい。これらの成果は学会でも発表されて高い評価を得ている。従って本論文を博士の学位論文に値するものと認める。