メカニカル・グライディング法で作成した非晶質 Cu₅₀Ti₅₀ 合金の結晶化

中村 邦康* 笠井 清史** 南雲 道彦***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 12 (1990), pp. 1320-1328

Crystallization Kinetics of Amorphous Cu₅₀Ti₅₀ Alloy Prepared by Mechanical Grinding

Kuniyasu Nakamura*, Kiyoshi Kasai** and Michihiko Nagumo***

Crystallization kinetics of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy prepared by mechanical grinding of the intermetallic compound powder with a high energy ball mill was studied. Kinetics at the isothermal annealing was well analyzed in terms of the Johnson-Mehl-Avrami equation, giving a velocity exponent of 0.85 and an activation energy of 183 kJ/mol. Both figures are less than the corresponding values of the material prepared by a rapid cooling process. Kinetics at the athermal annealing was analyzed using the Kissinger method and an activation energy of 154 kJ/mol was obtained in accord with the analysis with the JMA equation.

The amorphous state and the crystallization process were discussed from these results. In an amorphous material prepared by mechanical grinding, the crystalline fraction remains and is likely to act as nuclei of crystallization. Crystallization is likely to proceed two-dimensionally on these nuclei. The number and average size of nuclei were estimated to be 10²⁴/m³ and of 10³ unit cells of Cu₅₀Ti₅₀, respectively.

The activation energy of diffusion estimated by assuming the two-dimensional crystal growth kinetics is 214 kJ/mol and the diffusion of Ti atoms is likely to be rate-controlling. Atom migration necessary for the crystallization is considered to take place in a short range of the order of 5-10 nm.

(Received August 17, 1990)

Keywords: amorphous alloy, mechanical grinding, solid state reaction, crystallization kinetics, diffusion

I. 序 言

非晶質合金は結晶質合金と比べて高強度、高電気抵抗などの新しい特性を有する材料として注目されている。しかし非平衡状態の物質であるため、ある温度以上では結晶化しその性質は消滅する。この意味から非晶質の結晶化について十分に研究されねばならない。また、非晶質状態は一義的に定めることが困難であり、作成法によって構造や性質が異なる。この点で結晶化過程を調べることは非晶質の状態を評価する1つの方法としても重要である。

また通常の方法では合金化しにくい系を非晶質合金として得ることも可能であり、この結晶化によって安定な組織が得られる。この場合にも結晶化過程は組織の微細さや均一性に関して大きな影響を持つ。本研究は非晶質合金を等温および非等温的に結晶化させ、その機構と結晶化の活性

化エネルギーを用いて非晶質の状態について情報を得ることを試みたものである。

非晶質の等温における結晶化の進行は核生成と成長を包含した Johnson-Mehl-Avrami の式⁽¹⁾

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

で整理されることが多い。ここで k は速度定数、 n は結晶化機構により決まる指数である。非晶質の結晶化についてこの式からその進行過程を求めた報告は多く、さまざまな結果を得ている。Baburaj ら⁽²⁾は Fe₆₇Co₁₈SiB₁₄ で示差走査熱分析(DSC)において2つの発熱ピークを認め、結晶化に2つの段階が存在するとした。すなわち第1ピークで $n=2.0$ を得て一定の核生成速度、拡散律速による初晶 α -Fe の晶出、第2ピークで $n=2.8$ を得て (FeCo)₃(SiB) が界面において成長するとしている。

このように結晶化が多段階に渡るものとしては Conde ら⁽³⁾は Ni_{68.5}Cr_{14.5}P₁₇ で DSC における2つの発熱ピーク

* 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院生、現在: NHK (Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: NHK, Tokyo)

*** 早稲田大学材料技術研究所 (Laboratory of Materials Science and Technology, Waseda University, Tokyo)

を観察し、第 1 ピークにおいて指数として $2.4 < n < 2.6$ を得て一定の核生成速度と 3 次元の拡散による Ni-Cr の成長を、第 2 ピークで $3.9 < n < 4.1$ を得て一定の核生成速度と界面における $(\text{NiCr})_3\text{P}$ の 3 次元の成長が起こるという結果を得ている。また、Kim ら⁽⁴⁾は $\text{Fe}_{100-x}\text{B}_x$ においての結晶化過程で式(1)に基づくプロットで結晶化の前半と後半で指数 n が変わるという結果を得ている。 $\text{Cu}_{100-x}\text{Ti}_x$ において Hwang ら⁽⁵⁾は指数 $1.07 < n < 2.04$ を得て結晶化の律速機構は拡散によるとしている。

このように JMA の式で結晶化機構を解析する場合には結晶化率の時間変化から求められた指数 n で結晶化の機構が推定されるという利点があるが、式の適用性に問題があればこの解析は意味を持たなくなる。結晶化相の析出の様子が直接観察できれば解析を裏付けることは可能であるが、実験的には困難が大きい。したがって JMA の式による解析に加えて、その他の解析により結晶化機構を吟味することが大切である。本研究においては JMA の解析結果と平行してさまざまな解析を加えることにより、結晶化機構を考察してみた。

また、以上にみるように結晶化の形態は合金系によってその特徴が変わってきており、非晶質の作成条件によっても違ってくるのが予想できる。上に述べた結果はすべて急冷法によって作成された試料についての結果であり、今日注目されているメカニカル・アロイングで作成された非晶質合金について結晶化機構を求めている報告はあまりない。そこで我々はボールミルを用いた非晶質化の方法としてメカニカル・グライディング法(以下 MG 法と略す)で非晶質試料を作成して急冷法における結果と比較することにした。特に MG 法で作成した試料の結晶化では試料中に残存する結晶質部分が結晶核となり結晶化するという報告⁽⁶⁾があり、この点については十分に考察してみた。

II. 実験方法

試料は市販の純度 99.9% の金属間化合物 $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ 粉末 (−20 メッシュ) を原料とし、日新技研製振動型ボールミルスーパーミス NV-MA8 を用いてグライディングを行なった。振動数は 13.3 Hz、容器水冷(流量 $1.68 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{h}$)、Ar 雰囲気で行ないミリング時間は 160 h とした。ボールと試料との質量化は 6 : 1 とした。ボール径は 11 mm である。結晶化の進行は示差走査熱分析(DSC)で測定し、島津製作所製 DSC-50 を用いた。昇温速度は通常 40 K/min としたが、連続昇温における結晶化の活性化エネルギーを求める場合には昇温速度を 10~40 K/min の範囲で変化させた。我々は結晶化ピーク温度 T_x の経時変化を調べるために試料を 20 h ごとにサンプリングにより採取し熱分析を行なった。 T_x はミリング時間とともに上昇し 600 h 程度の長時間ミリングによりほぼ 820 K で飽和した。 T_x を文献値と比較したものを Table 1 に示した。

Table 1 Comparison of crystallization peak temperature T_x of Cu-Ti alloys.

Composition	Process	T_x/K	Heating rate, K/min	Reference
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	MG	600	10	present study
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	RQ	623	2-3	(5)
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	RQ	701	—	(11)
$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$	RQ	691 (1st peak)	20	(10)
		715 (2nd peak)		
$\text{Cu}_{43}\text{Ti}_{57}$	MA	670	40	(19)
$\text{Cu}_{43}\text{Ti}_{57}$	RQ	649	40	(19)

今回作成した 160 h のミリング材では T_x はやや低めであった。すなわち 160 h のミリング材は非晶質化の進行段階にあるものであると思われる。

X 線回折には理学電機社の RAD-C を使い、ターゲットを Cu、チューブ電圧を 30 kV、チューブ電流を 40 mA とし測定した。原材料、160 h ミリングした試料および結晶化後の試料の X 線回折を Fig. 1 に示した。ミリング後の試料はハローパターンを示しており、非晶質状態にある。また DSC による分析結果は Fig. 2 に示すように約 600 K に発熱ピークを持ち結晶化の発熱量は 4.82 kJ/mol であった。結晶化の発熱量としては結晶化開始温度から結晶化終了温度までの DSC 曲線が囲む面積とした。

我々は先の研究⁽⁷⁾において $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ の MG でミリング初期において Fig. 3 に示すような 2 つの発熱ピークを認め、そしてこの 2 つの発熱ピークは長時間ミリング(120 h 以上)で合体し、 $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ の結晶化のみが起こることを認めた。そのためにミリング時間を 160 h とし、非晶質化

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (A) starting material, (B) after milling 160 h, (C) heated up to 873 K with heating rate of 10 K/min.

Fig. 2 Schematic record of a DSC curve of (A) showing temperatures for isothermal holding (B) heated up to 873 K with heating rate 10 K/min after 4 h isothermal holding at 540 K.

Fig. 3 DSC curve of Cu₅₀Ti₅₀ alloy mechanically grind for 40, 80, 120 h.

の進行段階にある非晶質 Cu₅₀Ti₅₀ の結晶化を追うことにした。

結晶化の kinetics を求めるために結晶化開始温度(約 550 K)前後で 10 K ごとに 540 K から 570 K までを等温保持温度 T_a に選び、その温度で等温保持して非晶質を部分的に結晶化させた。その時の昇温プログラムを Fig. 4 に示した。すなわち、10 K/min で等温保持温度まで昇温し時間 t 保持後自然冷却し、再び 10 K/min で 873 K ま

Fig. 4 Temperature diagram of partial crystallization.

で昇温して結晶化の発熱量を測定した。

透過型電子顕微鏡(TEM)の観察には日立製作所製 HU-11D を用いて30万倍の透過像および制限視野電子線回折像を撮影した。

III. 実験結果

1. 等温保持による結晶化

結晶化による生成物は Fig. 1 および Table 2 に示すように X 線回折の同定から Cu₅₀Ti₅₀ のみであった。しかし Table 2 に示したように固溶および歪によるものと思われる面間隔 d のシフトが生じている。

時間 t を変化させその時の結晶化率を追えば kinetics を求めることができる。保持していない試料および保持後の試料の発熱量をそれぞれ H_0 , H とすれば、 H/H_0 は未結晶化率を表わすので結晶化率 x は

$$x = 1 - H/H_0 \quad (2)$$

で与えられる。

各等温保持温度における結晶化率 x の保持時間 t に対する変化を Fig. 5 に示す。結晶化率 x を保持時間 t の関数として、JMA の式(1)で整理する。式(1)に基づき $\ln t$ に対して $\ln [-\ln (1-x)]$ をプロットした結果を Fig. 6 に示した。得られた結果の直線性はよく、傾きおよび切片から求めた n および $\ln k$ を Table 3 に示した。指数 n は 0.85 となった。

速度定数 k は Arrhenius 型の温度依存性、

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (3)$$

Table 2 Diffraction angle 2θ and d -spacing.

	2θ	d/nm	2θ	d/nm
Cu ₅₀ Ti ₅₀ (A.S.T.M.)	41.1°	0.2194	42.3°	0.2133
Starting material	40.92°	0.2203	42.20°	0.2139
Heated up to 873 K	40.68°	0.2216	41.88°	0.2155

Fig. 5 Crystallization kinetics at different isothermal holding temperatures.

Fig. 6 Double logarithmic plot of crystallized fraction against $\ln t$ (t : min) at different isothermal holding temperatures: ▲ 540 K, ● 550 K, ○ 560 K, △ 570 K JMA index n 's are given in Fig. 6.

Table 3 Avrami exponent n and logarithm of reaction rate constant k at different isothermal holding temperatures T_a .

T_a /K	n	$\ln k$
540	0.846	-4.099
550	0.874	-3.472
560	0.850	-2.619
570	0.854	-1.983

Fig. 7 Arrhenius plot of rate constant k at different isothermal holding temperatures.

を示すことが知られている。ここで k_0 は定数, E は活性化エネルギー, R は気体定数をそれぞれ表わす。等温保持温度の逆数 $1/T_a$ に対して切片から得られた $\ln k$ をプロットした結果を Fig. 7 に示す。傾きから得られた活性化エネルギーは $E=183.4$ kJ/mol と求まった。

2. 連続昇温による結晶化

次に連続昇温における非等温 kinetics を Kissinger 法を用いて解析する。これは温度によらず一つの熱活性化過程で結晶化が進行すると考えるもので、昇温中の各温度での反応率を加算していくものである。

昇温速度 α の等速昇温で、結晶化ピーク温度 T_x での反応率が一定であるとすれば次式を得る。

$$\ln (T_x^2/\alpha) = E/RT_x + \text{const.} \quad (4)$$

α を 10, 20, 40 K/min の 3 通りに変えた時の T_x の変化から活性化エネルギー E を求めると, Fig. 8 に示したように $E=153.9$ kJ/mol を得た。これは等温解析から求まった活性化エネルギーの値に近い。

式(4)は温度 T における反応の進行が

$$\frac{dx}{dt} = C \exp(-E/RT) f(x) \quad (5)$$

$$f(x) = (1-X)^m$$

で表わされる反応について求まるものであり, $m=1$ の時には式(4)はピーク温度においての反応率 x_m が一定という近似を含まないで成立する。

小沢⁽⁸⁾によれば、反応を式(5)で表わした時に結晶化

Fig. 8 Kissinger plot of crystallization peak temperatures at different heating rates. T_p in K, α in K/min.

における結晶化ピーク温度までの結晶化率 x_m と反応次数 m との間には

$$1-x_m = \begin{cases} 1/e & (m=1) \\ (1/m)^{1/(m-1)} & (m \neq 1) \end{cases} \quad (6)$$

という関係がある。今回の場合得られた DSC 曲線 (Fig. 2) を用いてピーク全面積 S に対するピーク点までの面積 S_x の比が

$$x_m = S_x/S \quad (7)$$

として式 (7) を計算すると $m=1.0$ が得られた。

式 (5) より 1 次反応の反応速度式は

$$\frac{dx}{dt} = C(1-x) \quad (8)$$

$$C = C_0 \exp(-E/RT) \quad (9)$$

であり、等温という仮定では C は定数となる。そこで等温における結晶化の進行が式 (8) に従うとすれば、式 (8) を積分することによって

$$\ln(1-x) = -Ct \quad (10)$$

よって

$$x = 1 - \exp(-Ct) \quad (11)$$

となり Avrami の指数として $n=1$ が得られる。

したがって等温結晶化の JMA の式による解析と連続昇温結晶化の Kissinger の式による解析とは、1 次反応の場合に一致する結果を与えることになり、今回の結果はこの場合に相当する。

IV. 考 察

JMA の式における指数 n は核生成および成長によって異なり、

$n=1$: 核生成速度が 0, 拡散律速の 2 次元の結晶成長

$n=1/2$: 核生成速度が 0, 拡散律速の 1 次元の結晶成長

である⁽⁹⁾。今回得られた $n \approx 0.85$ に対しては、拡散律速の 2 次元的な結晶成長の機構があてはまるものと考えられる。すなわち、この試料の結晶化では核生成サイトは飽和され、2 次元的な拡散による再配列のみが支配的であることになる。従来、液体急冷法で作成された非晶質では JMA の式の指数 n は一般に 2~4 の値を示すことが多い。これは結晶の成長が 2 次元的よりも、より立体的であることを意味している。今回 MG 法で作成した非晶質状態との違いが結晶化過程においてあらわれていることが考えられる。金属間化合物から出発した MG 法で作成した非晶質が結晶化において 2 次元的な成長を示すことは、残存結晶を核として 2 次元的に成長することが考えられる。

求めた $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ の結晶化におけるみかけの活性化エネルギーを文献値と比較してみる。Hwang ら⁽¹⁰⁾ は Kissinger 法により第 1 ピーク ($T_x=691$ K) で 305.6 kJ/mol, 第 2 ピーク ($T_x=715$ K) で 277.7 kJ/mol を得てい

る。速度定数 k の温度依存性からは 331.8 kJ/mol を得ている。ただし結晶化機構については不明である。

Buschow⁽¹¹⁾ によっても Kissinger 法により 272.9 kJ/mol ($T_x=701$ K) が得られている。これらの値は我々の得た値よりもかなり大きい。

その原因の一つは、急冷法で作成した試料の活性化エネルギーは核生成および結晶成長の両方の活性化エネルギーを含むものであると思われ、我々の得た値は結晶成長だけを含むものであるからと思われる。Ranganathan⁽¹²⁾ によると活性化エネルギー E と Avrami の指数 n との間には次の関係がある。

$$\begin{cases} \text{界面における結晶成長: } E = aE_n + bE_g \\ a+b=n \\ \text{拡散律速による結晶成長: } E = aE_n + \frac{b}{2} E_g \\ a + \frac{b}{2} = n \end{cases} \quad (12)$$

ここで E_n および E_g はそれぞれ核生成および結晶成長の活性化エネルギー、パラメータ a および b は次のように決められる。

- $a=0$: 核生成速度がゼロ
- $a=1$: 一定の核生成速度
- $a>1$: 核生成速度が増加する場合
- $0<a<1$: 核生成速度が減少する場合
- $b=3$: 3 次元の結晶成長
- $b=2$: 2 次元の結晶成長
- $b=1$: 1 次元の結晶成長。

すなわち、核生成が起こっているような結晶化では、核生成の起こらない結晶化に比べて活性化エネルギーは大きくなるのである。JMA の式による解析結果から考えると、160 h ミリングした試料では $a=0$, $b=2$ があてはまるので $E \approx E_g$ となるはずであり、得られたみかけの活性化エネルギーの値が通常の拡散のそれに近いことから、JMA の解析結果の信頼性が活性化エネルギーという点から裏付けられたことになる。

次に結晶成長が拡散律速であるとして JMA の式から得られるみかけの活性化エネルギー E 、すなわち反応速度定数の温度依存性から求めた活性化エネルギーからこの結晶化における拡散の活性化エネルギー E_d を求めてみる。

JMA の式は反応生成物の体積 V から次のように書ける⁽¹⁾。

$$X = 1 - \exp(-V_{ex}) \quad (13)$$

ここで、 V_{ex} は拡張体積と呼ばれ変態終了体積を成長粒子の重なりを重複を許して求めたものである。拡散律速の場合は成長粒子の半径 R は Zener の式⁽¹³⁾により

$$R = A(Dt)^{1/2} \quad (14)$$

となる。ここで A は定数、 D は拡散定数、 t は時間である。

よって 3 次元の場合

$$V_{\text{ex}} = \frac{4}{3} \pi R^3 N$$

$$= \frac{4}{3} \pi A^3 (Dt)^{1/2} N \quad (15)$$

である。ここで N は飽和核の数である。式(15)を式(13)に代入し、式(1)と比較すれば、

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$= \frac{4}{3} \pi A^3 D^{3/2} N$$

$$= \frac{4}{3} \pi A^3 D_0^{3/2} N \exp(-3E_d/2RT) \quad (16)$$

を得る。ただし $n=3/2$ である。これより

$$E = \frac{3}{2} E_d \quad (17)$$

となる。

反応生成物が球状でない場合についても同様に考えれば

$$E = nE_d \quad (18)$$

である。この式(18)に $E=183.4$ kJ/mol, 指数 n として $n=0.85$ を代入して $E_d=214.3$ kJ/mol を得る。一方定数表⁽¹⁴⁾によれば金属中の拡散の活性化エネルギーとして

Ti 中の Cu の拡散の活性化エネルギー : 122 kJ/mol

Cu 中の Ti の拡散の活性化エネルギー : 196 kJ/mol

が得られている。上の文献値は純金属中の拡散を扱ったものであり直接比較はできないものの、求めた活性化エネルギーは Cu 中の Ti の拡散のそれに近い。すなわち拡散の遅い Ti の拡散が律速となっていることが示唆される。また核生成は先に述べたように活性化エネルギーの大きさから、結晶化の kinetics には寄与していないことが考えられる。

JMA の式の指数 n が 1 に近いことから残存結晶が結晶化の核になる可能性があることを述べたが、ここで核の数を推定してみる。式(16)の指数関数部分に対する係数から

$$k_0 = \frac{4}{3} \pi A^3 D_0^{3/2} N \quad (19)$$

が得られるのでこの式を用いて飽和核の数 N を推定してみる。まず、 k_0 は Fig. 7 において $(1/T_a)$ を 0 へ外挿することにより Y 切片から求められ、 $k_0=1.52 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ である。

A は例えば 1 次元成長の時は

$$A = \frac{(n_1 - n_3)}{[(n_1 - n_2)(n_3 - n_2)]} \quad (20)$$

という式⁽¹⁵⁾で与えられる。ここで n_1, n_2, n_3 はそれぞれ拡散原子について、結晶と非晶質との界面における濃度、初晶結晶における濃度、非晶質部分での濃度である。この他にも 3 次元の成長についても計算値が求まっている。これらの計算値⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾によると $0 < A < 3$ 程度であることがわかっており、その多くはほぼ 1 に近い。そこで、ここでは $A=1$ として計算することにする。

D_0 に関しては金属中の値が報告されているが、活性化エネルギーの違いから非晶質状態にそのまま使うことはできない。非晶質中の拡散係数 D_a と金属中の拡散係数 D_m との比較は報告⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾によると D_a と D_m の大小関係は一概には決定できないが、実測値的には

$$10^{-1} < D_a/D_m < 10 \quad (21)$$

の範囲にあると考えてもよい。いま、純 Cu 中の Ti の拡散 : $D_0=6.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $E=196$ kJ/mol, および今回得られた非晶質 Cu₅₀Ti₅₀ 中の Ti の拡散 : $E_d=214.3$ kJ/mol を用いて 550 K における非晶質での拡散係数の定数部分 D_0^a を推定すると

$$3.78 \times 10^{-4} < D_0^a < 3.78 \times 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s} \quad (22)$$

となる。ここで、式(19)は 3 次元の成長について求められたものであるため、今回の結果に対しては 2 次元的な成長をあてはめて考えることにする。この時、式(19)は

$$k_0 = \pi A^2 D_0^a N \quad (23)$$

という形になる。この場合 N は単位面積あたりの残存核の数となる。これに k_0 の値と $A=1$ を代入して式(22)を用いると

$$1.28 \times 10^{15} < N < 1.28 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \quad (24)$$

を得る。

Lu ら⁽¹⁷⁾は液体急冷法で作成した非晶質 Ni₈₀P₂₀ に等温保持による前処理を行なって結晶核を発生させ、処理後の結晶核の数を SEM により直接数えている。それによると、120 min の保持により $N=10^{16} \text{ m}^{-3}$ 程度の結晶核が発生したことを確認している。比較のために今回の結果を $N=10^{16} \text{ m}^{-3}$ として単位体積あたりの核の数に直すと $N=(10^{16})^{3/2}=10^{24} \text{ m}^{-3}$ となりかなりの数の結晶核が残存していたことがわかる。

Lu ら⁽¹⁷⁾はこれと同時に結晶化ピーク温度 T_x と結晶核の数 N との関係を実験的に扱っている。結晶化の機構を前処理により発生した結晶核がそのまま核になり、増加しないでそのもとで結晶成長が起こるものと仮定し、JMA の式から次の関係式を導き出した。

$$T_x^2 \exp(-E_g/RT) = \frac{1}{N^{1/3}} \frac{\alpha E_g}{0.985 R U_0} (4\pi/3)^{1/3} \quad (25)$$

ここで E_g は結晶成長の活性化エネルギー、 α は昇温速度、 U_0 は定数で、成長速度 U に対して

$$U = U_0 \exp(-E_g/RT) \quad (26)$$

の形で定義される。実験方法としては、ある保持温度で保持時間を変えて作った試料を冷却後、昇温速度 α で昇温しその時の T_x の変化を追うものである。式(25)によれば N が増加するほど T_x は減少し、実際にそのような結果が得られている。

今回の結果では保持時間に伴う T_x の減少はみられなかった。すなわち等温保持中に新たな結晶核の発生が起きていなかったと考えられ、残存結晶核が核となり、結晶化が成長律速であったということがここからも裏付けられる。

今回の解析では結晶化において核発生サイトが飽和され

ているとして整理できた。MG法で作成された試料では非晶質化しなかった残存結晶質部分がこの飽和核となるという考えを、反応生成物が反応速度に影響を及ぼすという自己触媒反応の式で整理してみることにする。本来はこの自己触媒反応というのは、等温保持中によくみられる潜伏時間中に核発生や構造変化が起こっているような反応についてよく用いられ、また等温保持中の結晶化の時間進行がJMAの式に従わないような時⁽¹⁸⁾にも用いられている。

式(15)では反応速度が未反応率にのみ比例するとしたのに対して、自己触媒反応は反応生成物にも比例して、その速度式は次のように書ける。

$$\frac{dx}{dt} = k'x(1-x) \quad (27)$$

これを積分して、 $t=0$ で $x=x_0$ 、 $t=t$ で $x=x$ とすれば

$$\ln [x(1-x)] - \ln [x_0/(1-x_0)] = k't \quad (28)$$

を得る。 $\ln [x(1-x)]$ に対して保持時間 t をプロットした結果をFig. 9に示した。この式の適合性として、Fig. 9の直線性はTable 4に示したように相関係数 u が $u > 0.96$ で良好である。特に保持温度が高温であるほどよい結果が得られた。

反応速度定数 K' もArrhenius型の温度依存性を持つ。 $\ln K'$ に対して $1/T_a$ をプロットした結果をFig. 10に示した。傾きから求まる活性化エネルギーは $E=219.7$ kJ/molとなり、JMAの式によるみかけの活性化エネルギーから求めた拡散の活性化エネルギーと近いものが得られた。

Fig. 9 Crystallization kinetics by Eq. (27).

Table 4 Correlation coefficients u , reaction rate constant k' , $\ln [x_0/(1-x_0)]$, and x_0 at different isothermal holding temperatures T_a .

T_a /K	u	k' /min ⁻¹	$\ln [x_0/(1-x_0)]$	x_0
540	0.962	8.32×10^{-3}	-0.610	0.35
550	0.968	2.26×10^{-2}	-0.997	0.27
560	0.977	5.46×10^{-2}	-0.871	0.30
570	0.991	1.09×10^{-1}	-0.683	0.31

Fig. 10 Arrhenius plot of rate constant k' in Eq. (27).

ここで改めて式(1)および式(27)について考えてみる。

ともに等温保持中の結晶化の進行を整理する式であり、これら二つの式による解析結果は活性化エネルギーとしてはほぼ一致する結果を与えたが基になる考え方は異なるものである。比較のために式(1)の微分をとると

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= nkt^{n-1} \exp(-kt^n) \\ &= nkt^{n-1}(1-x) \end{aligned} \quad (29)$$

となる。ここで $n=1$ の時は(8)の形になることは前に述べた。式(29)を x を用いて書き直せば

$$\frac{dx}{dt} = nk^{1/n} [-\ln(1-x)]^{(n-1)/n} (1-x) \quad (30)$$

となり $n \neq 1$ に対しては $g(x) \equiv [-\ln(1-x)]^{(n-1)/n}$ の項が効いてくる。今回の $n=0.85$ に対しては $g(x)$ は x の増加に伴い単調に減少する。式(27)においてはこの項は x で置き換わっている。結晶化の時間変化を追うという点において式(1)および式(27)は独立な式である。しかし、それぞれの式で整理した結果、実験結果に対する適合性はそれぞれあるのでこの二つの式での整理を比較してみた。Fig. 6とFig. 9とを比較すると厳密な適合性については直線性という点について式(1)による解析のほうがよい。

式(27)のよい点は初期濃度すなわち残存結晶質の量を算出できるという点である。

Fig. 9の t を0へ外挿して切片から $\ln [x_0/(1-x_0)]$ を求め、 x_0 すなわち残存結晶質の割合を算出すると $x_0 \approx 0.31$ となった。この x_0 は残存結晶質の単位体積率を表わすのでこの値から残存結晶質の数を求めてみる。Cu₅₀Ti₅₀の結晶構造は正方晶($a=0.3108$ nm, $c=0.5887$ nm)であり単位体積あたりの残存結晶質を構成する単位胞の総数 N' は

$$N' = x_0/(a^2c) = 5.45 \times 10^{27} \text{ m}^{-3} \quad (31)$$

となる。ここで先に求めた結晶核の数 N とこの N' との関係を考える。結晶核がいくつかの単位胞からなるクラスターであるとするれば1個のクラスターを構成する単位胞の数が求まる。 $N=10^{24} \text{ m}^{-3}$ とすれば1個のクラスターを構成する単位胞の数は $N'/N \approx 10^3$ 程度であることがわか

る。これは MG 法による非晶化はいくつかの単位胞から成るかたまり、すなわちクラスターとして分解していき、非晶質化していくことを示唆するものである。このクラスターの大きさがミリングに伴って小さくなり非晶質化が進行するものと思われる。

またこのように作成した試料中で非晶質の部分と結晶質の部分とが混在していることは電子線回折像からも判明した。

Fig. 11 はこの試料の電子線回折像を示した。(A)、(B)ともに同一の試料から得られたものであるが、(A)のように非晶質の部分と(B)のように部分的に結晶質が残っている部分とが混在していることがわかった。MG 法で作成された試料では、X 線回折では単一ハローパターンを示す場合でもこのように試料内部での不均一性は否めないようである。MG 法において非晶質化が残存結晶質部分がゼロまで進行するのか、もしくは非晶質化できる割合に限界があるのかについては今後の研究課題である。

次に結晶化における Ti の拡散がどの範囲で起きているかを求めてみる。拡散距離 r は

$$r = (Dt)^{1/2} \quad (32)$$

から求まる。拡散係数 D は

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (33)$$

の形で書ける。正確な D の値がないので厳密な決定は不可能であるが、大きさの推定はできる。先に述べたように

非晶質中の拡散係数は金属中のそれと大きさはほぼ等しく、 $D = 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度と考えてよい。例えば $T_a = 550 \text{ K}$ においては結晶化率 $x = 0.5$ まで $t = 2.4 \text{ ks}$, $x = 0.95$ まで $t = 12 \text{ ks}$ であるので、それぞれ拡散距離を求めると

$$x = 0.5; r = 4.9 \text{ nm}$$

$$x = 0.95; r = 11.0 \text{ nm}$$

となる。 $\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ の結晶構造は先に述べたように正方晶 ($a = 0.3108 \text{ nm}$, $c = 0.5887 \text{ nm}$) であり、ここから考えられるのは結晶化に伴う拡散は短距離であることであり、600 K 前後の低温、そして短時間で結晶化が終了することを考えると、非晶質の結晶化はこのような短範囲における再配列ではないかと思われる。初期においては拡散により再配列が起き、構造緩和が結晶化を律速するというような機構が考えられる。

V. 結 論

$\text{Cu}_{50}\text{Ti}_{50}$ 金属間化合物結晶粉末を高エネルギーボールミルで粉碎(MG 法)し、非晶質状態を得た。この試料を結晶化ピーク温度以下での等温保持および連続昇温によって結晶化しその kinetics を調べた。

(1) 等温保持中の結晶化の進行は Johnson-Mehl-Avrami の式でよく整理される。指数 n は 0.85 で急冷法で作成した非晶質の結晶化における値よりも小さく、2 次元的な結晶成長を伴うことが示された。またみかけの活性化エネルギーは 183 kJ/mol で急冷材の場合よりも小さい。

結晶の 2 次元的な成長が拡散によるとして拡散の活性化エネルギーに換算すると 214 kJ/mol となり、金属 Ti 中の Cu の拡散の活性化エネルギー 122 kJ/mol 、金属 Cu 中の Ti の拡散の活性化エネルギー 196 kJ/mol より大きい値が得られた。

さらに結晶核の数を推定し 10^{24} m^{-3} を得た。これは急冷材 $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ の築温保持における結晶核の実測値 10^{16} m^{-3} に比べて大きい。

(2) 連続昇温における結晶化の kinetics を Kissinger の式で解析した。この場合の活性化エネルギーは 154 kJ/mol で等温保持の kinetics における結果に近い。JMA の式における指数 n が 1 に近いために対応関係がよいものと考えられる。

(3) 結晶化の核が MG 法における残存結晶であると仮定し、自己触媒反応、すなわち反応速度が未反応量と反応生成物量の両者に比例するとして解析した結果は活性化エネルギーは 220 kJ/mol で、JMA の式から求めた拡散の活性化エネルギーにほぼ一致する。またこの解析から残存結晶質の比率を求めると 0.31 であり、結晶核の大きさは 10^3 単位胞程度と考えられる。

(4) 非晶質中の拡散係数が結晶金属中の拡散係数と同じ桁であるとすれば、結晶化温度における拡散距離は 5~10 nm できわめて短範囲の原子の移動で結晶化が起こる

Fig. 11 Electron diffraction patterns of original specimen showing (A) amorphous (B) partially crystalline area.

と考えられる。

(5) MG 法で作成された試料では X 線回折でハローパターンを示し, DSC で結晶化の単一ピークを示す場合でも結晶相が残存することは電子顕微鏡における電子回折からも確かめられた。

(6) 以上の結果から, 金属中化合物のメカニカルグラIDDINGによる非晶質状態は結晶質が残存しそれを核として結晶化が進行すると考えられる。

文 献

- (1) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7**(1939), 1103.
- (2) E. G. Baburaj, G. K. Dey and R. Krishnan: Scr. Metall., **19**(1985), 305.
- (3) C. F. Conde, H. Miranda, A. Conde and R. Marquez: J. Mater. Sci., **24**(1989), 139.
- (4) C. O. Kim, T. K. Kim and M. Takahashi: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, The Japan Inst. Metals, (1982), 723.
- (5) C. H. Hwang, Y. J. Ryeom and K. Cho: J. Less-Comm. Met., **86**(1982), 187.
- (6) R. B. Schwarz and R. R. Petrich: J. Less-Comm. Met., **140**(1988), 171.
- (7) 中村邦康, 笠井清史, 南雲道彦: 日本金属学会春期講演概要, (1990), 366.
- (8) T. Ozawa: J. Thermal. Anal., **2**(1970), 301.
- (9) J. W. Christian: *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2nd Edn, Pergamon, London, (1975).
- (10) C. H. Hwang, K. Cho and K. Kawamura: *Rapidly Quenched Metals*, Elsevier Science Publishers B. V., (1985), 331.
- (11) K. H. J. Buschow: Script. Met., **17**(1983), 1135.
- (12) S. Ranganathan and M. V. Heimendahl: J. Mater. Sci., **16**(1981), 2401.
- (13) B. Cantor: Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Germany, Elsevier Science Publishers B. V., (1984).
- (14) 日本金属学会; 金属データブック改訂2版, 丸善, (1984).
- (15) C. F. Chang and J. Marti: J. Mater. Sci., **18**(1983), 2297.
- (16) L. E. Collins, N. J. Grant and J. B. Vander Sande: J. Mater. Sci., **19**(1983), 804.
- (17) K. Lu and J. T. Wang: Mater. Sci. Eng., **97**(1988), 399.
- (18) N. Funakoshi, T. Kanamori and T. Manabe: Jpn. J. Appl. Phys., **17**(1978), 11.
- (19) C. Politis and W. L. Johnson: J. Appl. Phys., **60**(1986), 1147.