総 説

MA ならびに MG による結晶→アモルファス構造転移

東北大学金属材料研究所 鈴木 謙爾

Kenji Suzuki: The Structure Transition of Crystal-to-Amorphous Solid during MA and MG Processes.

Mechanical alloying(MA) and mechanical grinding(MG) using a ball mill have attracted much attention as a solid state amorphization process, which approaches thermodynamically from the opposite side against the conventional procedure of melt or vapor quenching. This article reviews the atomic-scale structure and property of NiZr, Ni₂V₃, Co₅Y and 3BiFeO₃-ZnFe₂O₄ amorphous solids prepared by MA and MG.

(Received July 17,1989)

1. はじめに

従来アモルファス合金は、主として液相からの急冷凝固、気相からの急速凝縮、溶液からの低温析出などの手法により作製されている。これらの手法は、激しく運動している原子の運動エネルギーを急速に取り去り、乱れた原子配置をもつ準安定状態に凍結するものである。

これとは逆にアプローチとして、安定な平衡結晶中にある原子にエネルギーを与えて、乱れた原子配置をもつ準安定状態に励起凍結する方法がある。このような結晶→アモルファス固体の過程としては、イオン、電子あるいは中性子照射による長周期結晶格子の破壊がよく知られているが、多層薄膜の化学拡散、微粒子のメカニカル・アロイング (MA) あるいはメカニカル・グラインディング (MG) が最近関心を呼んでいる。とくに、MA や MG は工業的手法としても興味があるからである。

本稿では、MA あるいは MG によるアモルファス合金の形成機構ならびに原子尺度構造について最近の研究成果を概観する。

2. メカニカル・アロイング (MA) とメカニカル・グラインディング (MG) の熱力学的比較

MA では、所定組成に混合された元素金属の結晶粉末をボール・ミリングすることにより、アモルファス合金粉末が作製される。これに対して、合金あるいは金属間化合物の結晶粉末を直接ボール・ミリングしてアモルファス化するプロセスが MG である。

図 1 に示すように、 A_nB_m 2 元合金を例にとれば、MA は nA (結晶) + mB (結晶) → A_nB_m

(アモルファス) という自由エネルギーの高い状態から低い状態への化学反応プロセスであり、原子移動をとまなう化学的成分の組成変化が生じている。他方、MG では A_nB_m (結晶) $\rightarrow A_nB_m$ (アモルファス) の相転移が生じ、化学的成分の組成変化はともなっていない。

Fig.1 Free energy diagram of phase transition from crystal to amorphous solid.

MA: Mechanical alloying

MG: Mechanical grinding

3. MA による NiZr アモルファス合金の形成

Ni 金属粉末 (平均粒径: $4 \sim 7 \mu\text{m}$, 純度 $\geq 99.9\%$) および Zr 金属粉末 (平均粒径: $40 \mu\text{m}$, 純度 $\geq 98\%$) を金属ポット (SUS304, 内径: $108\text{mm}\phi$) の中に Ar ガス封入し, 室温にて MA を行なった。ポットの廻転数は $80 \sim 110\text{rpm}$, 用いたボールは SUS304 製で, 直径は $14 \sim 19\text{mm}\phi$ である。金属粉末の装入量は, $30 \sim 50\text{gr}$ /バッチである。

図 2 の X 線回折図形から分かるように, MA 過程で新しい合金あるいは金属間化合物は形成されない。見かけ上, $\text{Ni}(\text{結晶}) + \text{Zr}(\text{結晶}) \rightarrow \text{NiZr}(\text{アモルファス})$ の直接的アモルファス合金化反応のみが進行しているようである。Zr 金属粉末粒径が Ni 金属粉末粒径に比べてはるかに大きいにもかかわらず, Zr 金属結晶の回折ピークの方が Ni 金属結晶のそれよりも速やかに減少消滅している。このことは, Zr 金属粒中に Ni 原子が優先的に拡散し, Ni-Zr 化学結合の生成により Ni 原子のまわりに多数の Zr 原子が配位する Zr-rich 多面体が形成され, これらの多面体の乱れた配置の結果として, アモルファス合金化が進行するものと考えられる。

室温近傍の低い温度で Zr 金属粒中に Ni 原子が十分に拡散するためには、まず Zr 金属粉末の表面が Ni 原子層によりコーティングされなければならない。次に、このような層状コーティングがくりかえされ、一定の厚みの多層構造が形成されると共に、各層内に十分な原子拡散を可能にするだけの量の空孔あるうは転位などの欠陥が蓄積されなければならない。上述の条件が実現した瞬間、Zr 金属中への Ni 原子の拡散が飛躍的に促進され、アモルファス合金化反応が開始する。したがって、MA によるアモルファス合金化反応には、必然的に潜伏期が存在する。図 3 に示す MA 時間に対する Ni ならびに Zr 金属結晶の X 線回折ピークの幅の変化の様子は、上述の考え方により理解することができる。

MA により作製された NiZr アモルファス合金と液体急冷により作製された NiZr アモルファス合金の EXAFS 動径分布函数 $F(R)$ を図 4 (c) に示す。Ni K-edge $F(R)$ ならびに Zr K-edge $F(R)$ いずれからも、MA による NiZr アモルファス合金では、液体急冷 NiZr アモルファス合金にくらべて (図 4 (b)), Ni-Ni ならびに Zr-Zr 相関が強く、Ni-Zr 相関が弱い傾向が認められる。このことは、MA による NiZr アモルファス合金には、ミクロな化学組成のゆらぎが存在していることを示唆している。

Fig.2 X-ray diffraction patterns during MA process of Ni (cryst.)+Zr (cryst.)→NiZr (amor.).

Fig.3 Width of X-ray diffraction peaks during MA process of Ni(cryst.)+Zr(cryst.)→NiZr(amor.) as a function of MA time.

Fig.4 Ni and Zr K-edge EXAFS radial distribution functions $F(r)$ for NiZr crystalline compound and amorphous alloy.
(a) crystal, (b) melt quenching, (c) mechanical alloying, (d) mechanical grinding

4. MG による NiZr アモルファス合金の形成

アルゴン・アーク溶解により作製された NiZr 化合物結晶を平均粒径約 $150\mu\text{m}\phi$ の粉末にまで粉碎した後、 900°C で約 4 時間真空焼鈍した。こうして得られた NiZr 合金結晶粉末をボール・ミルによる MG の出発試料とした。ボール・ミリングの条件は MA の場合と同じである。

図 5 の X 線回折図形から分かるように、NiZr 合金粉末の MG では、アモルファス化は直ちに始まり、MA の場合のような数 10 時間の潜伏期は認められない。これは、MG では Ni-Zr 界面の多層構造の形成とそれに引き続く原子拡散を必要としないので、過剰欠陥の蓄積が行なわれれば、直ちにアモルファス化が開始するからであろう。

図 4 (d) に示す Ni K-edge EXAFS $F(R)$ ならびに Zr K-edge EXAFS $F(R)$ から、MG によって作られた NiZr アモルファス合金においても、液体急冷の場合に比べて、Ni-Ni ならびに Zr-Zr 相関が強く、Ni-Zr 相関が弱いことが分かる。このことは、Ni と Zr の分離による化学的組成の揺らぎが、MG による NiZr アモルファス合金においても顕著であることを示唆している。

5. MA ならびに MG アモルファス合金の原子尺度構造

MA と MG では出発物質やプロセスがまったく異なっている。それにもかかわらず、両プロセスにより作製されるアモルファス合金の原子尺度構造の間には最終的に有意な差異が存在しない

Fig.5 X-ray diffraction patterns during MG process of NiZr (cryst.) → NiZr (amor.) .

ことが確かめられている。このことは、Ni-Zr⁽¹⁾、Ni-Ti⁽²⁾そしてFe-Zr⁽³⁾系合金について実験的に調べられている。実際、図4のNi₅₀Zr₅₀アモルファス合金のNiならびにZr-K吸収端EXAFS動径布関数 $F(R)$ は、MAならびにMGいずれの場合も、互に類似したプロフィールをもっている⁽¹⁾。

しかし、(1)結晶→アモルファス、(2)液体→アモルファスあるいは(3)気体→アモルファスの各プロセスにより作製されるアモルファス合金の原子尺度構造の間には有意な差異が見い出されている。図6に示す異常散乱X線回路回折の結果から、結晶多層膜固体化学拡散ならびにスパッター堆積により作られたFe₅₀Zr₅₀アモルファス合金のFe原子のまわりの原子配置はほとんど区別できないが、前者の合金中ではZr-Zr原子対の寄与が増加していることがわかる⁽³⁾。同様に、MGにより作られたNi₄₀Ti₆₀アモルファス合金においてもTi-Ti原子対の寄与が液体急冷により作られたNi₄₀Ti₆₀アモルファス合金に比べて増大していることが、図7から認められる⁽²⁾。

図4においても、液体急冷(RQ)により作られたNi₅₀Zr₅₀アモルファス合金のNi-K吸収端EXAFS $F(R)$ のピークが、MAあるいはMGにより作られた同組成のアモルファス合金に比べて著しくブロードになり、かつZr-K吸収端EXAFS $F(R)$ のピークが高くなっている⁽¹⁾。このこ

Fig.6 Anomalous scattering X-ray diffraction radial distribution functions of FeZr amorphous alloys⁽³⁾.

.....:sputter deposition, —:solid state chemical diffusion, RDF:total radial distribution function and DDF:partial radial distribution function around a Fe atom

Fig.7 X-ray total radial distribution functions $G(r)$ of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ amorphous alloys (2).

—: Mechanical alloying (MA)
 ----: Melt quenching (MQ)

とから、MA あるいは MG では液体急冷に比べて Ni-Zr 原子対の寄与が減少し、Ni-Ni ならびに Zr-Zr 原子対の寄与が増加していると考えられる。

実際、福永ら⁽⁴⁾により同位体置換中性子回折により相互分離された MQ NiZr アモルファス合金の3つの部分2体分布関数 $G_{\text{NiNi}}(r)$, $G_{\text{NiZr}}(r)$ そして $G_{\text{ZrZr}}(r)$ は、EXAFS から得られた結論を支持している。

Fig.8 Neutron total structure factors $S(Q)$ of NiZr amorphous alloys.

—: Mechanical grinding (MG)
 ----: Mechanical alloying (MA)

これらの事実から、MA および MG では異種原子間の化学的短範囲秩序が緩和され、より平均的無秩序混合に近いアモルファス構造が実現している、あるいはミクロな相分離的傾向が生起していることが期待される。

図 8 に示すように、MA NiZr アモルファス合金の中性子全構造因子 $S(Q)$ は、 $Q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の小角散乱領域にかなり著しい散乱強度を有している。このことから、MA NiZr アモルファス合金には数 $\text{\AA}$ 程度の拡がりをもつゆらぎが生じていると考えられるが、これが先述した短範囲構造のゆらぎとどのように関連するかについては定かではない。しかし、MG NiZr アモルファス合金には小角散乱が観察されないので、MG NiZr アモルファス合金は均一なマイクロ組織を有していると結論される。

さて、アモルファス金属中の原子の幾何学的配置の特徴は、剛体状の高密度無秩序集合 (Dense Random Packing of Hard Spheres) によりよく再現されることが知られている。最近の電子計算機実験は、DRP の構造ユニットがほとんど 4 面体であることを示している。しかし、fcc や bcc 結晶には、4 面体と 8 面体が 2 : 1 の割合で存在している。すなわち、fcc 結晶がボール・ミリングによりアモルファス化するためには、8 面体がつぶされて 4 面体に生まれ変わるという構造ユニットの変換が必要である。

Fig.9 Neutron total radial distribution functions RDF during MA process of $2\text{Ni}(\text{cryst.}) + 3\text{V}(\text{cryst.}) + \text{Ni}_2\text{V}_3(\text{amor.})$ as a function of MA time.

Fig.10 Octahedral and tetrahedral sites existing in fcc lattice.

最近, このようなボール・ミリングによる fcc → アモルファスの構造転移が, $4\text{ Ni (結晶)} + 6\text{ V (結晶)} \rightarrow \text{Ni}_4\text{V}_6$ (アモルファス) の MA 過程を中性子回折により観察することより確められた。中性子に対しては V の干渉性散乱振幅が極めて小さいので, Ni fcc 結晶のアモルファス化のみを選択的に追跡することができる。図 9 に MA 時間による動径分布関数の変化の様子を示す。MA の進行にともない, 第 2 ピーク ($r \sim 3.5\text{ \AA}$) と第 5 ピーク ($r \sim 5.6\text{ \AA}$) が急速に消失して行くことが分る。これは, 丁度 fcc 構造において, 図 10 に見られるように, 8 面体構造ユニットを優先的に破壊して行くことに対応している。⁽¹⁴⁾

NiZr 結晶の MG によるアモルファス化過程においても, 図 11 ならびに 12 に見られるように, $S(Q)$ ならび $G(r)$ の特定のピークのみが優先的に消失して行く。この挙動も, MA の場合と同様な考え方に立脚して説明できる。

6. MG 形成 Co_5Y アモルファス合金の性質

深道ら⁽⁵⁾ はスパッター堆積により作られた Co-Y 系アモルファス合金のキュリー温度や磁化が対応する結晶合金のそれらに比べて著しく高いことを見い出している。このような興味ある挙動が結晶から作られたアモルファス合金にも見い出されるか否かを調べるため, Co_5Y 化合物結晶粉末のアモルファス化を MG により試みた。MG の条件は, NiZr 合金の場合と同じである。約 300 時間でアモルファス化が終了した。

Fig.11 Neutron total structure factors $S(Q)$ during MG process of $\text{NiZr}(\text{cryst.}) \rightarrow \text{NiZr}(\text{amor.})$.

Fig.12 Neutron total pair correlation functions $g(r)$ during MG process of $\text{NiZr}(\text{cryst.}) \rightarrow \text{NiZr}(\text{amor.})$.

図 13 に示す X 線動径分布関数 RDF から、MG により作られた Co_5Y アモルファス合金中の Co-Co (ピーク A), Co-Y (ピーク B) そして Y-Y (ピーク C) 相関の位置は、Co ならびに Y 原子の Goldschmidt 半径から求められる値に非常によく対応している。同様な事実、スパッター堆積により作られた Co_5Y アモルファス合金においても観察されている。

図 14 は、MG ならびにスパッター堆積により作製された Co_5Y アモルファス合金の 4.2K における磁化曲線の比較である。両者の磁化曲線は、定性的にはほぼ同様の挙動を示すことが分かる。しかし、両合金の磁性の詳細な比較を行なうと、飽和磁化、強磁場磁化率、スピン波分散係数などに僅かな差異が見い出される。この差異が有意であるか否かは即断できないが、MG による Co_5Y アモルファス合金中に強い異方性を有する構造が部分的に生起している可能性も否定できない。

Fig.13 X-ray total radial distribution functions RDF of Co_5Y amorphous alloy prepared by MG process.

7. ボール・ミリングによる BiFeO_3 - ZnFe_2O_4 系磁性ガラスの形成

BiFeO_3 結晶 (ペロブスカイト型構造, ネール温度, $T_n=645\text{K}$) ならびに ZnFe_2O_4 結晶 (スピネル型構造, $T_n=9.5\text{K}$) はいずれも反強磁性体である。しかし、これらの結晶の混合融体を回転銅輪の外周面上にノズルから射出して急冷凝固することにより得られるガラスは強い強磁性的挙動を示すことが知られている⁽⁶⁾。図 15 に、 3BiFe_3 - ZnFe_2O_4 ガラスの磁化～温度曲線を示す。印加磁界が 10kG では、キュリー温度が約 460K そして室温における磁化が約 20emu/g であ

る。結晶化温度 $T_x \approx 700\text{K}$ よりも高温へ加熱すると、磁化は顕著に失われる。しかし、印加磁界が $10 \sim 100\text{Qe}$ と弱い場合には、磁場冷却と無磁場冷却の間に磁化～温度曲線がヒステリシスを示す⁽⁷⁾。

これらの事実から、結晶中では安定に存在する反強磁性的スピン配列が、アモルファス構造中

Fig.14 Relationship between magnetization and applied magnetic field for Co_5Y amorphous alloys⁽⁵⁾.

•: Sputter-deposition
○: Mechanical grinding

Fig.15 Magnetization versus temperature curves for $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ glass prepared by melt quenching.

ではフラストレーションにより不安定化し、一種のスピン・グラス状態に変化していることが期待される。メスバウアー効果の測定から、液体窒素温度以上ではこの酸化物ガラスには如何なる磁性スピンの秩序配列も生じていないことが確められている⁽⁷⁾。

さて、ここで興味がある問題は、ボール・ミリングによる固相アモルファス化過程により、 $\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 反強磁性結晶を上述のような強磁性的ガラスに転換することができるか否かである。図 16 に示す X 線回折パターンから、 $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 結晶粉末混合体は 250 時間の MA によりおおむねアモルファス化することが分る。ただし、一部の ZnFe_2O_4 結晶が残存するのは避けられない。

Fig.16 X-ray diffraction patterns during MA process of a $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ mixture as a function of MA time.

Fig.17 DSC curves of BiFeO_3 glass (10 K/min.).
MG: Mechanical grinding
MQ: Melt quenching

Fig.18 Fe K-edge XANES spectra of a mixture $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ as a function of MA time.
MA: Mechanical alloying
MQ: Melt quenching

ところで、 BiFeO_3 結晶は、X 線回折パターンで見ると、MG によりほぼ完全にアモルファス化する。しかし、DSC 曲線上に明瞭にガラス転移温度を観察することができない。図 17 に見られるように、MG ガラスの結晶化は MQ ガラス（液体急冷）に比べて、かなり広い温度範囲にわたり徐々に進行して行く。しかし結晶化発熱ピークから求められた結晶化開始温度は、MG ガラスの方が MQ ガラスよりも見かけ上約 20K 高い。結晶化にともなう発熱量は、MG ガラスよりも MQ ガラスの方が大きい。

図 18 は、 $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ 系の FeK-edge XANES スペクトルをボール・ミリングによる MA 時間の関数として示している。MQ $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ ガラスの FeK-edge XANES スペクトルも比較のために示されている。約 7112eV の位置に現われている微小なプレ・ピークは、Fe 原子中における 1s-3d の遷移に起因するもので、すべてのスペクトルに認められる。このプレ・ピークは、6 個の O 原子によりつくられる 8 面体の中心位置を占める Fe 原子において著しく強調される。

BiFeO_3 結晶ならびに ZnFe_2O_4 結晶では、いずれも Fe 原子は O 原子の 6 配位 8 面体位置のみを占有している。したがって、MA 0 時間のプレ・ピークは極めて小さい。一方、MQ ガラスのプレ・ピーク強度は、ほぼすべての Fe 原子が O 原子の 4 配位 4 面体位置に存在することを示している。MA250 時間のガラスでは、約半分の Fe 原子が 4 面体位置へ移行していると考えられる。

Fig.19 Fe K-edge EXAFS spectra of a mixture $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ during MA process.
MA: Mechanical alloying
MQ: Melt quenching

Fig.20 Fe K-edge EXAFS radial distribution functions of a mixture $3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ as a function of MA time.
MA: Mechanical alloying
MQ: Melt quenching

7120～7150eV のエネルギー領域に出現する Fe K-edge XANES スペクトルは、MA ガラスでは結晶の場合と同様に明瞭な振動を有している。しかし、MQ ガラスの Fe K-edge XANES スペクトルは極めてスムーズに広がっている。図 19 の FeK-edge EXAFS 関数 $X(k)$ ならびに図 20 の Fe K-edge EXAFS 動径分布関数 $F(r)$ いずれも、MA ガラスが結晶に対応し、むしろ MQ ガラスとは異なっていることを示している。

$F(r)$ 中の $r \sim 1.5 \text{ \AA}$ の第 1 ピークは Fe—O 相関であるが、 $r \sim 2.7 \text{ \AA}$ の第 2 ピークは Fe—Fe 相関である。Fe—Fe 相関は、MA ガラス中では残存しているが、MQ ガラス中ではほとんど消失してしまっている。

ガラス中の Fe 原子をとり囲む O 原子の平均配位数と結合距離が表 1 にまとめてある。MQ 3 $\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ ガラスでは見かけの配位数が 4 よりも小さくなっているの、ほとんどの Fe 原子は 4 配位 4 面体位置を占めていると考えてよい。しかし、MA ガラス中では配位数が 5.3 であるので、Fe 原子は 4 配位 4 面体位置と 6 配位 8 面体位置の両方に分布していると結論される。

Table 1 Atomic distances and coordination numbers of O atoms around metallic atoms in $\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ crystals and glasses. MQ:melt quenching, MA:mechanical alloying, ICB:ionized cluster beam deposition

				Fe-O		Zn-O		Bi-O	
				N(at.)	r(A)	N(at.)	r(A)	N(at.)	r(A)
ZnFe_2O_4	crystal			6	1.99	4	1.97		
BiFeO_3	crystal			6	1.98			12	2.79
BiFeO_3	glass	MQ		4.5	1.92			11.6	2.71
		MA		4.3	1.95			11.6	2.72
$3\text{BiFeO}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$	glass	MQ		3.7	1.93	4.1	1.96	11.6	2.71
		MA		5.3	1.98			12.0	2.71
		ICB		5.1	1.94				

8. ボール・ミリングによるアモルファス形成機構

MA では、元素金属粉はボールとボールあるいはボールと容器壁の間にはさまれて強い衝撃力を受ける。この瞬間に金属粉に生起する現象について二つの解釈が存在する。一つは、急速な融解→凝固が局所的に繰り返されるとする考え方である。他の一つは、局所的に剪断力を受けて生じたスベリ面あるいは破壊面が互に接触し、異種金属界面で固体化学拡散が急速に進行するとい

う考え方である。Schwarz と Koch⁽⁸⁾ は、熱力学的考察に基づいて、ボールの衝突により得られる温度上昇はたかだか数十 K であり、融解→凝固のくりかえしによるアモルファス合金の形成は不可能に近く、むしろ固体化学拡散がアモルファス形成を支配していると主張している。

このように、MA によるアモルファス合金の作製においては、はじめに前駆過程として異種金属界面の積層、すなわち成分金属結晶による多層構造の形成が不可欠である。多層構造の形成が完了すると、固体化学拡散によりアモルファス化が急速に進行する。この段階では、アモルファス合金中の原子拡散がアモルファス合金形成反応を律速する。

Fig.21 DSC curves of NiTi_2 amorphous alloys⁽⁹⁾.
 $\text{Ni}+2\text{Ti}$: Mechanical alloying for 36 ks.
 NiTi_2 : Mechanical grinding for 36 ks.

($\text{Ni}+2\text{Ti}$) 金属結晶粉を 36ks (10h) MA した試料の DSC 曲線を図 21 に示す⁽⁹⁾。加熱曲線には 2 つの発熱ピークが現われるが、冷却曲線は単調な直線に近い。加熱曲線に現われる約 680 K の発熱ピークは Ni/Ti 界面における結晶→アモルファス化学拡散反応であり、約 720 K の発熱ピークはアモルファス→結晶転移に対応している。それぞれのピークの面積から 36ksMA 試料中に存在する Ni/Ti 界面ならびにアモルファス合金の量を推定することができる。これらの量と MA 時間の関係を図 22 に示す。MA プロセスにおける Ni/Ti 界面の蓄積は 3.6~7.2ks (1~2 h) で最大に達するが、アモルファス合金の形成はこれよりかなりおくれ 144ks (40h) でようやく飽和する。

Fig.22 Crystallization enthalpy ΔH_x for NiTi_2 amorphous alloys and amorphization enthalpy ΔH_a at Ni/Ti interface as a function of MA and MG time(9).

比較のために、 NiTi_2 結晶を 36ksMG した試料の DSC 測定の結果が図 21 ならびに図 22 に併示されている⁽⁹⁾。MG の場合には、DSC 曲線に結晶→アモルファス化学拡散反応に対応する発熱ピークは現われず、アモルファス結晶転移の発熱ピークのみが約 680K に見い出される。図 22 から、 $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ アモルファス合金の形成は MG の方が MA より速やかに進行することがわかる。

MA と MG はまったく異なる機構のプロセスであるにもかかわらず、得られるアモルファス合金の熱力学的状態は最終的にはほとんど同じであることは興味深い。 $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ 合金のアモルファス→結晶転移の発熱量 4 kJ/mol ⁽⁹⁾ は、液体急冷 $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ アモルファス合金の結晶化熱 3.77 kJ/mol ⁽¹⁰⁾ に比べて約 5% 増加している。このことは、MA あるいは MG により作られるアモルファス合金が同種原子対の寄与が大きい化学的短範囲構造を保持し、かつ過剰の欠陥や歪みを含有していることを示唆している。

MG によるアモルファス形成の機構については未だ定説が確立されていないが、粒子線照射の場合のように、空孔、侵入原子、転移などの格子欠陥の蓄積量がある臨界値を超えると、あたか

も融解のように、自発的あるいは破局的に結晶→アモルファス転移が生ずると推定されている⁽⁹⁾⁽¹¹⁾。MG プロセスでは、先に述べたように、結合力の強い異種原子対を結合力の弱い同種原子対で置換する化学的秩序の組み換えが部分的に生じているので、この効果による局所的なエンタルピーの低下ならびに体積膨張への寄与も無視できない筈である。

したがって、MG による結晶→アモルファス転移は空間的に均一に発生するのではなく、結晶粒界のような欠陥密度の高い場所から不均一的に生起し、次第に拡大進行して行くものと考えられる。

Fig.23 Crystallization temperatures of Ni-Ti amorphous alloys as a function of Ti concentration⁽¹²⁾.
MA: Mechanical alloying
RS: Melt quenching

図 23 は、MA ならびに液体急冷 (RQ) によりつくられた Ni-Ti アモルファス合金の結晶化温度が、きわめて類似していることを示している⁽¹²⁾。結晶化温度は、金属間化合物結晶 Ni_3Ti ならびに NiTi_2 に対応する組成でそれぞれ極小をとり、 NiTi 組成で最高に達している。これは、 NiTi 結晶が 903K 以上の高温でのみ安定であるので、それ以下の低温で結晶化する場合には合金成分の再分配を必要とするからである。

9. おわりに

ボール・ミリングのような最も古典的な手法を用いて、固体状態のまま結晶をアモルファス化

するという新しい現象の研究が始められたことはたいへん興味深い。結晶→アモルファスの固相プロセスは、液体急冷や気相凝縮では困難である融点や蒸気圧が極端に異なる金属元素の組み合わせに対しても有効であり、従来にない新しい種類のアモルファス合金の作製をも可能にしている。

MA あるいは MG によるアモルファス合金の形成機構は、非平衡過程を通して、欠陥、融解、固体化学拡散などの金属学の基礎的課題と深く関連している。詳細な原子尺度構造の知識は、結晶→アモルファス転移の解明に最も有効な手がかりを与えてくれる鍵の一つである。

MA あるいは MG によりつくられているアモルファス合金は、現在のところ、ほとんど2元系合金に限定されているが、3元以上の多元合金に拡張することにより新しい発見が期待される。金属のみならずセラミックスや半導体材料への応用も面白い課題である⁽¹³⁾。

文 献

- (1) F.Itoh, T.Sekiuchi, M.Sakurai, T.Fukunaga and K. Suzuki: Trans. JIM, 29(1988),127.
- (2) R.B.Schwarz, R.R.Petrich and C.K.Saw: J. Non-Cryst. Solids, 76(1985),281.
- (3) H.U.Krebs, D.J.Webb and A.F.Marshall: Phys. Rev. B, 35(1987),5392.
- (4) T.Fukunaga, N.Hayashi, N.Watanabe and K.Suzuki: Rapidly Quenched Metals(edited by S.Steeb and H. Warlimont, Elsevier Science Publishers, B.V., Netherlands, 1985)p.475.
- (5) K.Fukamichi, T.Goto and U.Mizutani: IEEE Trans. on Magnetism, MAG-23(1987),3590.
- (6) N.Ota, M.Okubo, S.Masuda and K.Suzuki: J. Mag. and Magn. Mat., 54-57(1986),293.
- (7) K.Suzuki, H.Onodera, M.Sakurai, S.Masuda, A. Matsumoto and H.Sadamura: IEEE Trans. on Magnetism, MAG-22(1986),1090.
- (8) R.B.Schwarz and C.C.Koch: Appl. Phys. Lett., 49(1986),146.
- (9) R.B.Schwarz and R.R.Petrich: J. Less -Common Metals, 140(1988),171.
- (10) K.H.Bushow: J. Appl. Phys., 56(1984),304.
- (11) H.J.Fecht and W.L.Johnson: J. Less Common Metals, 145(1988),63.
- (12) R.B.Schwarz: Mat. Sci. and Eng., 97(1988),71.
- (13) K.Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, (1989) to be published.
- (14) T.Fukunaga, Y.Homma, M.Misawa and K.Suzuki: J. Non—Cryst. Solids, (1989) to be published.