Fe-Mo 系のメカニカルアロイング

久山 純 司, 石 原 慶 一, 新 宮 秀 夫

京都大学工学部, 〒606 京都市左京区吉田本町.

Mechanical Alloying in Fe-Mo System

Junji Kuyama, Keiichi N Ishihara and Paul Hideo Shingu

Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Yoshida Sakyo-ku Kyoto 606.

Received August 2, 1991

Mechanical alloying (MA) of Fe-Mo binary system was performed by the low energy ball mill method. Elemental Fe and Mo powders were ball-milled up to 1000h. We characterized the reaction products by X-ray diffraction analysis, high resolution electron microscopy (HREM), and EDX analysis. From the X-ray diffraction patterns of MA powders, it was found that an amorphous phase was obtained in the composition of 30-50at%Mo and single bcc phase was obtained in the composition of 10-20at%Mo and 60-90at%Mo. The amorphization started from an early stage of MA and the amorphous region extended as MA continued. HREM investigation of Fe-30at%Mo and Fe-50at%Mo revealed that fine grains whose particle sizes are several nano-meters exist in the amorphous matrix. By the quantitative analysis by EDX, these grains were found to be Mo rich in composition.

1 緒言

アモルファス粉末の作成の方法の一つとして、メカニカルアロイング法（以下MA法とよぶ）がある。MA法による金属粉末のアモルファス化は 1980年代はじめにYermakov^{1,2)}、Koch³⁾等によって見いだされて以来、数多くの報告がされている⁴⁾。MA法は固相反応により反応が進み、従来の液体急冷法にくらべ装置が簡便であるなどの特徴を持っている。また得られたアモルファス粉末は液体急冷法で作成した物とほとんど変わらない特性を有しているとされている。

一方、二元系合金においてMAによりアモルファスが生成するかどうかは混合のエンタルピー (ΔH) で予測することができる。 ΔH が負の値をとるときはMAによりアモルファスが生成する可能性があり、逆に例えば

Ag-Fe系のような $\Delta H=28\text{kJ}$ と大きな正の値をとる時はMAによりアモルファスは生成せずに超微細構造をとることがわかっている⁵⁾。

本研究では $\Delta H=-2\text{kJ}$ と比較的小さな負の値をとるFe-Mo系においてMAを行い、生成相をX線回折測定、超高分解能電子顕微鏡 (HREM) による組織観察及びEDXによる組成分析により調べたのでその結果について報告する。

2 実験方法

原料粉末は純度99%粒径約 $50\mu\text{m}$ 以下のFeと純度99.9% 粒径約 $5\mu\text{m}$ 以下のMoを使用した。MA装置は低エネルギー型の回転式ボールミルを用い、アルゴン雰囲気中で1000時間までMAをおこなった。ボール重量は

4kg、試料重量は40gとした。途中所定の時間ごとに一定量の粉末を取り出し、解析用の試料とした。HREM観察およびEDX用の試料はMA粉末を樹脂埋めし、ダイヤモンドナイフで厚さ数十nmにスライスし作成した。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of Fe-Mo samples mechanically alloyed for 1000h.

Fig.2 Lattice constant of Fe-Mo samples mechanically alloyed for 1000h.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of Fe-50at%Mo samples mechanically alloyed for various length of time.

3 結果及び考察

Fig.1にMA1000時間後の試料のX線回折測定結果を示す。Fe-30at%MoからFe-50at%Moの組成で、ハローなパターンが得られたので、この組成域ではアモルファス相が生成し、またその他の組成ではbcc相を示す回折パターンが得られたので、過飽和の固溶体が生成したと考えられる。Fig.2にX線回折測定の結果bcc相が得られた組成の(211)面の回折ピークから求めた格子定数を示す。Fe、Moともにbcc結晶であるので、格子定数はほぼベガードの法則にしたがっている。

Fig.3にFe-50at%MoのX線回折パターンの時間変化を示す。MA100時間後からハローなピークが現れ、その割合は時間とともに増大していった。また、Feの回折ピークはMAの初期の段階で消失していくのに対し、Moの回折ピークは消失が遅く、MA600時間後でもまだ存在していた。

Photo.1にMA後の試料のHREM写真を示す。(a) Fe-30at%Mo, (b) Fe-50at%Mo共にMA1000時間後にはほとんどの領域で構造の乱れた像が観察され、その所々に粒径10nm以下の非常に微細な結晶粒の格子像がみられた。構造の乱れた部分は試料を傾斜させても格子像はみられなかったので、この領域はアモルファスであると考えられる。一方(c) Fe-50at%Mo MA200時間後の組織もアモルファス相を示す構造の乱れた領域と、結晶相を示す格子像の見られる領域の両方が観察されたが、格子像の見られる領域が、MA1000時間後のものより多いことが分かる。MA200時間後ですでにアモルファス相が見られることよりこの系におけるアモルファス化はMAの初期の段階より始まり、MAの進行にともないアモルファスの領域が徐々に拡大していくことにより進行していくと考えられる。これは先に示したX線回折図形の時間変化とも一致している。

Photo.1 HREM images of mechanically alloyed powder samples. a) Fe-30at%Mo MA1000h, b) Fe-50at%Mo MA1000h, c) Fe-50at%Mo MA200h

Table 1 Results of quantitative analysis by EDX of mechanically alloyed powder samples. a) Fe-30at%Mo MA1000h, b) Fe-50at%Mo MA1000h

a)

	Fe	Mo
a	72.1	27.9
b	67.1	32.9

(at%)

b)

	Fe	Mo
a	56.6	43.4
b	49.8	50.2

(at%)

Table 1にFe-30at%Mo, Fe-50at%MoのEDXによる組成分析の結果を示す。また、Photo.2はEDX分析と同時に観察したTEMによる組織写真である。組成分析はPhoto.2に示すように、a アモルファスのみの領域、b 微細結晶粒を含んだ領域について、それぞれ数カ所ずつ行い平均の値を結果とした。組成分析の結果、Fe-30at%Mo, Fe-50at%Moともaの領域よりbの領域の方が

Moリッチであることがわかった。分析可能な最小領域が、微細結晶粒径より大きいので、bの領域での分析結果は微細結晶とアモルファス相の両方の組成である。よって、微細結晶粒は純MoかあるいはMoにFeが固溶したbcc固溶体の微結晶品であると考えられる。またこれはX線回折測定の時問変化でMA長期間後でもMoのピークが残っていたことと対応している。

Photo.2 TEM images of mechanically alloyed powder samples. a) Fe-30at%Mo MA1000h, b) Fe-50at%Mo MA1000h

4 結論

Fe-Mo二元系合金のMAを行った結果、次のことが分かった。

- (1) MAを1000時間後に、Fe-30at%MoからFe-50at%Moの組成ではアモルファス相が得られ、その他の組成では過飽和のbcc固溶体が生成した。
- (2) HREMによる組織観察の結果アモルファス相の中には粒径10nm以下の微細結晶が混在していることが分かった。EDXによる組成分析の結果、この微細結晶はMoの割合が高く、この系のMAではFeに比べMoはアモルファス化しにくいと考えられる。

謝辞

本研究において、EDXによる組成分析をしていただいた兵庫県立工業技術センターの林行信氏、柏井茂雄氏に感謝の意を表します。

文献

- 1) A.E. Yermakov, E.E. Yurchikov and V.A. Barinov: Phys. Met. Metall., 52(1981),50.
- 2) A.E. Yermakov, V.A. Barinov and E.E. Yurchikov: Fiz. Metal. Metalloved., 54(1982),50.
- 3) C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., 43(1983), 1017.
- 4) A.W. Weeber and H. Bakker: Physica B, 153(1988),93.
- 5) J. Kuyama, H. Inui, S. Imaoka, S. Nasu, K.N. Ishihara and P.H. Shingu: Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991),L854.