2 相分離型 Cu-V 系の N_2 雰囲気中の MA によるアモルファス化

黒田名里子, 福永 俊晴, 水谷宇一郎

名古屋大学工学部, 〒464-01 名古屋市千種区不老町.

Amorphization of Immiscible Cu-V System by MA under the N_2 Gas Atmosphere

Nariko Kuroda, Toshiharu Fukunaga and Uichiro Mizutani

Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464.

Received July 22, 1992

Mechanical alloying(MA) under the N_2 gas atmosphere was capable of amorphizing $V_{70}Cu_{30}$ powders which is characterized by a positive heat of mixing ($\Delta H_{mix}=5$ kJ/mol). The $S(Q)$ observed by X-ray diffraction gradually changed into the structure characteristic of an amorphous state with increasing milling time. The $S(Q)$ observed by neutron diffraction after 200 hours of milling possesses a mixture of both amorphous and crystal phases. Since the coherent scattering length of the V atom in the neutron diffraction is negligibly small, small crystal peaks should be due the Cu crystal. The growth of a new peak at $Q=4.25 \text{ \AA}^{-1}$ in the $S(Q)$ was observed after 40 and 120 hours of milling and then it disappeared after 200 hours of milling. This peak is attributable to the bcc Cu crystal formed by dissolving Cu atoms into the bcc V lattice. The results can be interpreted that the bcc solid solution is formed at the early stage of milling but becomes amorphized due to the gradual incorporation of N atoms in the subsequent stage of milling.

I 緒 言

近年、固相反応法を用いたメカニカルアロイング(MA)は、混合のエンタルピーが負($\Delta H_{mix} < 0$)系のみならず正の($\Delta H_{mix} > 0$)非固溶系においても、非平衡結晶相やアモルファス相を形成させることが報告され、液相や気相を経由することのない新材料の作製法として注目されている¹⁾。このMA法は固体粉末同士の混合だけではなく、活性ガス雰囲気中でのMAにより、気-固相反応による固体と気体の混合をおこさせ、非平衡

相が作製可能であることも報告されている^{2,3)}。

これまで、我々は $\Delta H_{mix} \sim 0$ のCr-Fe系においてAr雰囲気中でのMAでは固溶体が生成されるが、 N_2 雰囲気中でのMAではアモルファス相が形成されることを確認するとともに、その詳細な原子構造変化を報告した^{3,4)}。また $\Delta H_{mix} > 0$ のCu-V系ではCuとVの混合割合が3:7の混合粉末をAr雰囲気中でMAすると、安定相としてCuがVに約2at.%しか固溶しないにもかかわらずbcc固溶体が生成されることを報告している⁵⁾。本研究では、こ

のような非固溶 Cu-V 系の N₂ 雰囲気中での MA が、その構造に与える効果を知るために中性子ならびに X 線回折を用いて原子レベルから詳細に観察することを目的とする。

II 実験方法

出発原料は Cu (純度 99.9%, 平均粒径 150 μm)、V (純度 99.5%, 平均粒径 50 μm) を 3 : 7 の割合で混合したものである。混合粉末を直径 10 mm のボール 30 個とともに容器に入れ、遊星型ボールミル装置 (Fritsch, P-5) を使い、N₂ ガス (純度 99.999%) を 20 時間ごとに 2 気圧まで加圧充填しながら MA を行った。容器とボールは不純物の混入を最少におさえるために Cu-Be 製 (1.8-2.0 wt.% Be) のものを用いた。

MA 過程における構造変化ならびにアモルファス化の確認は Cu-Kα 線を用いた X 線回折によって行った。また、種々の MA 時間ごとに得られた試料の密度は高純度トルエンを用いたアルキメデス法で測定し、その N₂ 含有量の測定は、窒素酸素同時分析装置 (Horiba EMG650) で行った。詳細な構造解析は、Mo-Kα 線を用いた X 線回折と、高エネルギー物理学研究所のブースター利用施設に設置されている全散乱中性子分光器 (HIT) を用いた中性子回折により行った。

中性子ならびに X 線回折によって得られた散乱強度は Faber-Ziman の定義⁶⁾に基づいて解析した。得られた Cu-V-N 三元系の構造因子 $S(Q)$ は系を構成する原子種同士の相関を表す部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の重み W_{ij} ($i, j = \text{Cu, V, N}$) につき和として次のように表される。

$$S(Q) = W_{\text{CuCu}} S_{\text{CuCu}}(Q) + W_{\text{Vv}} S_{\text{Vv}}(Q) + W_{\text{Nn}} S_{\text{Nn}}(Q) + W_{\text{CuV}} S_{\text{CuV}}(Q) + W_{\text{CuN}} S_{\text{CuN}}(Q) + W_{\text{VN}} S_{\text{VN}}(Q) \quad (1)$$

ここで、重み因子は

$$W_{ij} = \frac{C_i C_j b_i b_j}{\langle b \rangle^2}, \quad \langle b \rangle = \sum_i C_i b_i \quad (2)$$

で表される。 C_i は各元素の濃度である。 b_i は各原子の中性子または X 線に対する散乱能であり、中性子回折では干涉性核散乱振幅 (b) そして X 線回折では原子散乱因子 ($f(Q)$) を意味している。

III 結果ならびに考察

Cu と V を N₂ 雰囲気中で MA したときの X 線回折パターンの変化を Fig. 1 に示す。MA 時間とともに回折ピークの強度が減少し、MA 200 時間ではアモルファス特有のハローパターンとなっていることが観察される。N₂ の混入量は Fig. 1 中に示しているように MA 時間にもな

い増加し、MA 200 時間の後には約 12 at.% の窒素が気-固相反応により混入することが分かった。

Fig. 2 に X 線回折から得られた $S^X(Q)$ の時間変化を示す。(2) 式を用いて MA 0 時間ならびに MA 200 時間の試料の重み因子を計算すると (1) 式で示した $S^X(Q)$ は次のようになる。

MA 0 時間

$$S^X(Q) = 0.123 S_{\text{CuCu}}(Q) + 0.455 S_{\text{CuV}}(Q) + 0.422 S_{\text{Vv}}(Q)$$

MA 200 時間

$$S^X(Q) = 0.114 S_{\text{CuCu}}(Q) + 0.429 S_{\text{CuV}}(Q) + 0.391 S_{\text{Vv}}(Q) + 0.025 S_{\text{CuN}}(Q) + 0.046 S_{\text{VN}}(Q) + 0.001 S_{\text{Nn}}(Q) \quad (3)$$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{0.7})_{1-x}\text{N}_x$ samples after 0, 40, 120 and 200 hours of MA under N₂ gas atmosphere.

Fig. 2. X-ray structure factors $S^X(Q)$ for $(\text{Cu}_{0.3}\text{V}_{0.7})_{1-x}\text{N}_x$ samples after 0, 40, 120 and 200 hours of MA.

ここで各原子の原子散乱因子として $Q=0$ の値($f_{Cu}(0)=29$, $f_V(0)=23$, $f_N(0)=7$)を用いた。Nの原子散乱因子がCuやVのそれに比べて非常に小さいのでCu-V、V-NそしてN-N相関を表す重み因子は金属-金属(Cu-Cu、Cu-V、V-V)相関のそれに比べて小さくなる。このことはX線回折によるMA過程の観察は主に金属原子の変化を選択的に観察していることを意味している。

MA時間にもともなう $S^X(Q)$ の変化として結晶の回折ピークはブロードになり、特にCuならびにVの(200)面を表すピークは小さくなり消滅する様子が観察される。MA200時間では、アモルファス特有の $S(Q)$ となる。Fig.3に $S^X(Q)$ をフーリエ変換して得られた動径分布関数 $RDF^X(r)$ を示す。 $RDF^X(r)$ においても $S^X(Q)$ と同様にMA時間の増加にもともないfccならびにbcc結晶が壊され、アモルファス化していく構造変化が観察された。特に、MA0時間の試料ではV結晶の3.09 Åに位置する第2隣接原子ならびにCu結晶の3.62 Åに位置する第2隣接原子の存在を表すピークが観察されるが、MA200時間の試料ではその位置に原子の存在を示す明瞭なピークは観察されなくなる。これら $S^X(Q)$ で観察された(200)面の消滅や $RDF^X(r)$ で観察された結晶での第2隣接原子の消滅という実験事実はNi-V系⁷⁾やCr-Fe-N系³⁾のMAで観察された実験結果と同じであり、まさにfccやbcc結晶を構成する八面体ユニットが、アモルファス化にもともない破壊されていることを表している。さらにMA200時間の試料の $RDF^X(r)$ の第1ピーク(2.2-3.2 Å)の面積から得られた配位数は約11.7個となり、最隣接原子分布が四面体20個で構成されている二十面体に近い形態になって

Fig.3. X-ray radial distribution function $RDF^X(r)$ for $(Cu_{0.3}V_{0.7})_{1-x}N_x$ samples after 0, 40, 120 and 200 hours of MA.

Fig.4. Neutron structure factors $S^N(Q)$ for $(Cu_{0.3}V_{0.7})_{1-x}N_x$ samples after 0, 40, 120 and 200 hours of MA.

いるものと考えられる。すなわち、アモルファス化とは四面体ユニットで構成される構造への変化を意味するものである。

次に、中性子回折から得られた $S^N(Q)$ をFig.4に示す。ここでも(2)式を用いてMA0時間ならびにMA200時間の試料の重み因子を計算すると、(1)式で示した $S^N(Q)$ は次のようになる。

MA0時間

$$S^N(Q) = 1.278S_{CuCu}(Q) - 0.295S_{CuV}(Q) + 0.017S_{Vv}(Q)$$

MA200時間

$$S^N(Q) = 0.490S_{CuCu}(Q) - 0.113S_{CuV}(Q) + 0.007S_{Vv}(Q) + 0.553S_{CuN}(Q) - 0.062S_{VN}(Q) + 0.115S_{NN}(Q) \quad (4)$$

中性子回折によって観察した $S^N(Q)$ はV原子の中性子に対する干渉性核散乱振幅($b_V = 0.0382 \times 10^{-12} \text{ cm}$)がCuやN原子のそれ($b_{Cu} = 0.7718 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_N = 0.936 \times 10^{-12} \text{ cm}$)に比べて極端に小さいため、V-V、Cu-VそしてV-N相関の重み因子は他の相関に比べ比較的小さく、かつ、Cu-VとV-N相関は負の値を持つようになる。このことは中性子回折により主としてCu-Cu、Cu-NそしてN-N相関の情報が得られることを表している。

MA40時間そして120時間の試料の $S^N(Q)$ には、Cu原子がVに固溶してできたとみられるbcc回折ピークが観

察される。このピークはMA200時間においては消失してしまう。この実験結果から、この系ではCuがVに固溶すると同時に、その固溶体がNを取り込むことによりアモルファス化していくものと考えられる。

200時間MAした試料は、X線回折ではハローパターンを呈し、ほとんどアモルファス化したものと考えられたが、中性子回折によると、fcc-Cu結晶の存在を表す回折ピークが観察され、微量ではあるがfcc-Cu結晶が残存していることを認めざるを得ない。しかし、そのピークは一様にブロードになっており、Cuの(200)面を表すピークは特に小さくなっている。

$S^N(Q)$ をフーリエ変換して得られるMA200時間の試料の $RDF^N(r)$ をFig.6に示す。X線回折で観察された $RDF^X(r)$ では、Fig.4で見られたように滑らかで連続的な原子分布になっておりアモルファス化が認められるが、中性子回折から得られた $RDF(r)$ では、fcc-Cu結晶の存在を示すピークが明確に観察される。しかし、第2隣接原子の存在を示すピークが $r=3.62\text{Å}$ から 3.72Å に大きくシフトするとともにブロードになることが観察された。この事実は $S^N(Q)$ においてCuの(200)面が特に小さくなっていることとも合わせて考えると、fcc-Cu結晶を構成する八面体ユニットが大きく歪んでいることを示唆して

Fig.5 Neutron radial distribution function $RDF^N(r)$ for $(Cu_{0.3}V_{0.7})_{1-x}N_x$ sample ($x=0.117$) after 200 hours of MA, together with the calculated atomic distribution of fcc-Cu crystal and the 1st nearest positions of Cu-N and V-N correlations.

いる。

(4)式とFig.6に示すように、V-N相関とCu-N相関は、 $RDF^N(r)$ 上ではほぼ同じ位置にそれぞれ負の相関、正の相関として観察される。そして、N原子平均に分布していると仮定するとそれら固有の重みは、Cu-N相関の方が約10倍程度大きい。それにもかかわらず、 $r=2.0\text{Å}$ 付近では負の相関が観察される。このことはN原子がCu原子よりもV原子の構成する多面体ユニットにより多く侵入してアモルファス形成に寄与していることを示している。ところが、 N_2 雰囲気中でV粉末のみをMAするとVはN原子と強い結合力を持っているため窒化物の形成が観察された。これらの実験事実は、Vの中に固溶するCu原子がVの窒化物形成をおさえるが故にN原子の侵入による結晶格子のフラストレーションが蓄積し、アモルファス化が促進されることを示唆するものである。

IV 結言

2相分離型Cu-V系において、CuとVを3:7の割合に混合した粉末を N_2 雰囲気中でMAすると、アモルファス相が得られた。アモルファス化の過程は、まずCu原子がVに溶けbcc固溶体が生成し、その固溶体に窒素が侵入することによりアモルファス化が進行するものと考えられる。

Vに溶け込むCuの量は少ないが、その少量のCuの固溶がV-Nの化合物結晶の形成をおさえ、アモルファス化させる重要な役割を演じているものと推測される。

謝辞

本研究を行うにおいて名古屋大学大学院李忠孝氏ならびに石川英司氏のご援助を頂いたことに感謝いたします。また、本研究は材料科学研究助成基金ならびに旭硝子財団の助成によって行われたものである。

文 献

- 1) C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey and J.O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., 43(1983) 1017.
- 2) Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki: J. Less-Comm. Met. 168(1991) 221.
- 3) 福永俊晴、石川英司、水谷字一郎: 粉体および粉末冶金、38(1991) 940.
- 4) T. Fukunaga, M. Mori, M. Misawa and U. Mizutani: Mat. Sci. Forum (Trans Tech Pub.), 88-90(1992) 663.
- 5) T. Fukunaga, M. Mori, K. Inou and U. Mizutani: Mat. Sci. Eng., A134(1991) 863.
- 6) T.E. Faber and J.M. Ziman: Phil. Mag., 11(1965) 153.
- 7) T. Fukunaga, Y. Homma, M. Misawa and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, 117/118(1990) 721.