メカニカルアロイングの熱力学

新 宮 秀 夫*

メカニカルアロイング(=MA と略す。)法は合金元素を溶かしたり、気化することなく固体のまま合金化できる点が従来の合金製造法と大きく異なる。固体の状態では合金化を進めるためには原子が相互に拡散により混合し得る程度の距離にまで原子どうしを機械的な方法によって近付けてやらなければならない。元の粒径が 10^{-5} m オーダーの異種金属元素の混合粉をボールミルによって処理してゆくと、 10^6 s 程度で粒子の径は大きく変化しないで粒子中の異種金属の混合状態を 10^{-8} m のオーダーにすることが出来る。原子の相互拡散の緩和距離を $\sqrt{Dt}$ と考えれば仮に $t = 10^3$ s, $D = 10^{-19}$ m²/s として 10^{-8} m のオーダーでの拡散による合金化が可能なが分かる。強い機械的加工による格子欠陥の導入を考えれば 10^{-19} m²/s という拡散係数は相当の低温でも実現し得る値であろう。MA という機械的混練によって合金化が起こり得ることはこのように大まかに考えて納得できよう。しかしながら、低温で合金化が起こり得るという点には重大な意味がある。先ず、鑄造によって合金を作るためには液相線と固相線との開きすなわち凝固に際しての分配係数の大、小や凝固による体積変化などに伴って生ずる不均一な凝固組織の形成に配慮せねばならないが固相線の下で完全固溶領域で合金化出来れば均一な合金組織が得られるはずである。全組成に渉って完全固溶する Si-Ge 系や擬 2 元化合物半導体の GaAs-GaP 系や AlSb-AlIn 系では MA により均一な固溶体の形成することが認められている⁽¹⁾。これらは平衡状態図中の安定相の形成についての例であるが、低温の固相反応による合金化は非平衡、あるいは平衡から大きく離れた準安定相を形成する手段としての可能性を持つ。従来は固相、液相あるいは気相の急冷(焼き入れ)によってそのような安定相でない相の実現がなされ続けて来たが、MA 法ではゆっくりと時間をかけて機械的エネ

ルギーの助けを借りてこれを実現してゆくことが出来る。

例を MA によるアモルファス相の形成にとって考えてみよう⁽²⁾⁽³⁾。図 1 は金属間化合物を形成する 2 元合金の模式的平衡状態図である。液体の合金を通常の方法で鑄造すればこのような系では金属間化合物の形成は避けられない。しかし金属間化合物の形成を避けて急速凝固をすれば、液相の大きな過冷却の生ずる結果としてアモルファス相が得られる可能性はある。他方 MA 法を用いて A, B 両元素の粉末からスタートし、例えば温度 T_1 で長時間固相状態で練り合わせたとする。先述のように A, B 両元素を拡散によって混合し得る程度まで機械的に接近させることが出来れば図 1 中の a, b 間の組成では結晶状態の A, B の混合物よりも準安定的な A, B の合金液体の方がより安定であるから準安定的融解の起こる可能性がある。 T_1 の温度が十分に低ければそのような準安定的“融解”は結晶のアモルファス化と見なされる。MA という低温での固相反応では図 1 のような平衡状態図において結晶の A, B が自由エネルギー的に低いアモルファス相へと変化することは容易であっても、更に自由エネルギー序列(ヒエラルキー)の低い金属間化合物へと変化することが困難である場合が多いであろう。その理由は金属間化合物を作るための原子の再配

図 1 (a)金属間化合物を形成し、深い準安定共晶点を持つ 2 元合金の状態図の模式図。A, B 元素の粉末を混合し T_1 の温度で MA することにより準安定融解によってアモルファス相の形成する可能性がある。(b)は(a)において温度 T_1 における自由エネルギー関係を示している。準安定融解により自由エネルギーは下がる。

* 京都大学教授;工学部金属加工学教室
Thermodynamics of Mechanical Alloying; P.Hideo Shingu (Faculty of Eng., Kyoto Univ., Kyoto)
Keywords: mechanical alloying, mechanochemistry, solid state amorphization, non-equilibrium phases, metastable phases, ball-milling, powder metallurgy
1988 年 8 月 4 日受理

列は低温では起こり難いことやまた金属間化合物相の核形成も起こり難いことなどによっている。より乱れた状態への移行は自由エネルギー差すなわち変態の駆動力が小さくても起こることは融点以上の結晶の過熱は起こり難い例からも推論できる。

図 1 について MA によるアモルファス化を準安定的融解現象として理解するならば、アモルファス化し易い合金系にはこのように深い準安定共晶反応を有する場合であると見なせよう。つまり如何に融点の高い金属間化合物を形成する系であっても準安定的な液相が安定(低い融点を持つ)な場合にはアモルファス化し易いことになる。合金化による低い共融点が生ずることは異種元素間の親和力が同種元素間のそれよりも強いことを示している。異種元素間の親和力が強いことはしかし同時に金属間化合物を形成する傾向をも大きくしている。金属間化合物の形成する合金系がアモルファス化し易い傾向にあるのはこのためである。親和力の大きさを相互作用パラメータ Ω で表わせば正則溶体近似では混合のエンタルピー ΔH_m (すなわち混合熱) はモル濃度を χ_A, χ_B として $\chi_A \chi_B \Omega$ で示される。つまり合金化することによる発熱量の大きい系ではアモルファス化の傾向が大きいことになる⁽²⁾。

合金化による系の自由エネルギー変化すなわち混合の自由エネルギーは、 $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$ で表される。従って混合によりどのような相が安定化するのか否かは本来は混合のエンタルピー ΔH_m のみではなく混合自由エネルギーで論ずべきである。しかしながら ΔS_m の値は系の種類にはそれ程大きく依存しないこと、また固相反応で化合物を作る場合にはその値が小さいことから、特に低温の反応では相の安定性を混合熱 ΔH_m で考えることが出来る。合金の混合熱の推算法は Miedema により遷移金属元素を含む系についてはかなりの精度で計算出来る手段が示されている⁽⁴⁾。これによると合金の混合熱は多くの系において非常に大きな値を示す。例えば Ni と Al の場合 $\chi_{Ni} = \chi_{Al} = 0.5$ において $\Delta H_m = -22 \text{ kJ/mol}$ という大きな値をとる。すなわち純 Ni 粉と純 Al 粉との混合物の自由エネルギーが化合物 NiAl あるいはアモルファス NiAl のそれに比して数十 kJ もヒエラルキーが高いということである。このことは Ni と Al の粉末を混合して圧縮成形し、適当に着火すれば自己燃焼焼結 (self propagating high temperature synthesis=SHS) により化合物生成が起こる⁽⁵⁾ ことによっても簡単に認めることが出来る。通常自由エネルギーのヒエラルキーの逆転は急速冷却などにより大きな過冷却を発生することにより実現されそれが焼き入れの原理でもあるが急速冷却により作り出される非平衡相は安定相に比較して高々数百から数千 kJ/mol 程度高い自由エネルギー持つにすぎない。純金属粉体の混

合物はすでに高いエネルギー状態にあることを理解するならば、これを機械的に 10^{-8} m のオーダーにまで混合して固相反応の起こる条件を与えること、すなわち MA 法の非平衡材料作成上の熱力学的可能性の大きいことが理解できよう。我々は純金属を鉱石から還元して精練するプロセスですでに多大のエネルギーを投入しているわけであり、純金属粉の混合物が高い自由エネルギー状態にあることは何等不思議ではない。鑄造法では融解して合金化する時点ですでに混合のエンタルピーは熱として放出されてしまっているわけである。低温の固相反応である MA では、この高い自由エネルギーヒエラルキーから、徐々にアモルファス相や他の準安定状態へと自由エネルギー状態を変化させてゆくことが可能になるわけである。

さて以上は MA 法における機械的エネルギーを単に物理的に異種元素の分布の距離を 10^{-8} m 以下にまで近づけるといふ面にだけ利用できると考えた場合の MA の可能性について述べた。しかし、実際に MA を行ってみると、機械的エネルギーはそれ以上の効果をもたらしていることが明らかである。その端的な例は純元素の混合粉からの MA ではなく、鑄造によって安定な金属間化合物を作り、これをボールミル等で粉碎してゆくと (メカニカルグライディング=MG と呼ばれる) によってアモルファス相の形成する場合である。MG によるアモルファス相の形成は MA によるアモルファス化より先に Yermakov らによって Y-Co 系合金において報告されている⁽⁶⁾。Schwarz らは Ni-Ti 系合金において Ni と Ti の純金属粉の MA および NiTi 金属間化合物の MG のいずれの方法によってもアモルファス相が形成することを実験により確かめた⁽⁷⁾。図 2 は Schwarz らの示した説明図であるが、このように MG によって最も自由エネルギー的にヒエラルキーの低い状態にある化合物相が、機械的なエネルギーを投入することによりヒエラルキーの高いアモルファス相へと移行していることを実験結果は示しているわけである。

機械的エネルギーはどのような形で材料中に蓄積され

図 2 Schwarz ら⁽⁷⁾によって示された MA および MG によるアモルファス化における自由エネルギー変化の概念図。3 の状態(安定な化合物)も機械的エネルギーの付与によりアモルファス化する実験結果がある。

るのであろうか。金属における機械加工エネルギーの蓄積については純金属における引張りや圧縮などの加工の場合についてかなり研究されているが、純金属では高々数百 J/mol 程度以下しかエネルギーは蓄積しない⁽⁸⁾。しかし MA のような超強加工を加えても合金では低温での回復が起こり難いため純金属に比較してはるかにエネルギーは蓄積し易いであろう。実際に MA した金属粉末における蓄積エネルギーの大きさを報告した例はほとんどないが酸化物(SiO_2 , MgO など)では数 kJ/mol のエンタルピーの蓄積が報告されている⁽⁹⁾。このエネルギーは主に空孔子点や転位のような格子欠陥すなわち格子の歪みエネルギーとして蓄積されるのである。しかし、合金の MA においては、粉体の粒子そのものの大きさは MA によってそれ程微細とはならず、(数十~数) $\times 10^{-6}$ m の大きさで定常値をとるが、粒子内の結晶粒や異種元素の分布は $10^{-8}\sim 10^{-9}$ m の程度に微細化してゆく。従って結晶粒界エネルギーとして蓄積されるエネルギーも数 kJ/mol となり得るであろう。そのように結晶粒が超微細になってゆくと、広い面積のしかも高いエネルギーを持った粒界を界した微結晶粒の集合体であるよりも、粒界の原子配位状態よりはエネルギーの低いアモルファス相へと変態する方が自由エネルギーの低下をもたらす可能性があろう。これは超微粉の圧縮形成により作られるナノクリスタル材料⁽¹⁰⁾が超微粒子のサイズが数ナノメートルにまで小さくなった場合に自動的にアモルファス化するという報告からも推測できる現象である。MA によって自由エネルギーのヒエラルキーが元の粉体の混合物のそれより高い状態を実現し得るということになると、鑄造法によっては合金化の困難な混合自由エネルギーの正である系も MA により合金化する可能性が考えられる。例えば、液相でも溶け合わない Fe-Ag 系や偏晶系の Al-Pb 合金等は MA によりどのような組織となるであろうか。Fe-Ag においてはスパッターによって強制固溶体の形成が報告されているが⁽¹¹⁾、その事実は気相という高いヒエラルキー状態さえ実現すれば液相でさえ溶け合わない合金を固相で強制固溶させることの可能なことを示している。少なくとも MA によれば Fe

と Ag との混合を機械的に 10^{-8} m 程度のオーダーまで微細分散することは可能であろうし、この系でのそのような微細な分散組織を鑄造法で作ることは不可能である。

以上 MA によって非平衡な相が形成される可能性について自由エネルギーの相対値の観点、すなわち熱力学的側面から考えて見た。MA はその出発材料の持つ高い自由エネルギー状態を利用し得ることと、機械的エネルギーの蓄積により出発材料よりも高い自由エネルギー状態の実現し得るという 2 つの側面を持っていることが最近の研究により明らかとなりつつある。急冷(固相、液相、気相の)、電析、照射、高圧の利用といった非平衡相を得る従来の手段に加えて、MA 法はその簡便さ、合金種選択の自由度の大きさ、量産の可能なことなどの面から非平衡材料製造の古くて新しい方法として今後急激に研究が進むであろう。また、このようにして作成される粉末状の非平衡材料をその特性を変化させずに、非平衡状態の分解の緩和温度、時間を有効に利用して固化成形してバルク材として利用することも研究が進展するであろう⁽¹²⁾。

文 献

- (1) R.M.Davis and C.C.Koch : Scripta Met., 21(1987), 305.
- (2) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一 : 固体物理, 20(1985), 593.
- (3) 新宮秀夫, 石原慶一 : 日本金属学会会報, 25(1986), 16.
- (4) A.K.Niessen, F.R.de Boer, R.Boom, R.F.de Chatel, W.C.M.Mattens and A.R.Miedema : CALPHAD, 7(1983), 51.
- (5) Yu. S. Naiborodenko, G. V. Lavrenchuk and M. V. Filatov : Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, (1982), 909.
- (6) A.Ye.Yermakov, Ye. Ye.Yurchikov and V.A.Barinov : Phys. Met. Metall., 52(1981), 50.
- (7) R.Schwarz and C.C.Koch : Appl. Phys. Lett., 49(1986), 146.
- (8) A. L. Titchener and M. B. Bever : Progress in Metal Phys., No.VII-London, Pergamon Press, (1958), 247.
- (9) 久保輝一郎 : 無機物のメカノケミストリー, 総合技術出版, (1987).
- (10) R.Birringier, U.Herr and H.Gleiter : Proc. 4th JIM Int. Symp. on Grain Boundary Structure and Related Phenomena, Supplement to Trans. JIM, Vol.27 (1986), p.43.
- (11) K.Sumiyama, Y.Kawawake and Y.Nakamura : Trans. JIM, 29(1988), 191.
- (12) P.H.Shingu : Mat. Sci. Eng., 97(1988), 137.