ボールミリングによるアモルファス合金の形成機構と原子尺度構造

鈴木 謙 爾*

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。

これとは逆のアプローチとして、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ング(MG)が最近関心と呼んでいる。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. アモルファス合金の原子尺度構造

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 $nA(\text{結晶}) + mB(\text{結晶}) \rightarrow A_nB_m(\text{アモルファス})$

という自由エネルギーの高い状態から低い状態(1→2)への化学反応プロセスであり、原子移動をともなう化学的組成変化が生じている。他方、MGでは $A_nB_m(\text{結晶}) \rightarrow A_nB_m(\text{アモルファス})$ の相転移が生じ、化学的組成変化はともなっていない。

図1 ボールミリングによる固相アモルファス化過程と自由エネルギーの関係⁽⁵⁾。
MA(1→2): $nA(\text{結晶}) + mB(\text{結晶}) \rightarrow A_nB_m(\text{アモルファス})$,
MG(3→2): $A_nB_m(\text{結晶}) \rightarrow A_nB_m(\text{アモルファス})$.

このように、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2のNi₅₀Zr₅₀アモルファス合金のNiならびにZr-K吸収端EXAFS動径分布関数 $F(R)$ は、MAならびにMGいずれの場合も、互に類似したプロファイルをもっている⁽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3に示す異常散乱X線回折の結果から、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

* 東北大学教授；金属材料研究所

The Atomic-Scale Structure and Formation Mechanism of Amorphous Alloys by Ball-Milling; Kenji Suzuki (Institute for Materials Research, Tohoku Univ., Sendai)

Keywords: atomic-scale structure, mechanical alloying, ball-milling, X-ray diffraction, extended X-ray absorption fine structure, solid state amorphizing transformation

1988年8月23日受理

図2 $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ 金属間化合物結晶ならびにアモルファス合金のNiならびにZr-K吸収端EXAFS動径分布関数 $F(R)$ ⁽¹⁾.
(a) 結晶, (b) 液体急冷(RQ), (c) メカニカルアロイング(MA), (d) メカニカルグラインディング(MG).

図3 $\text{Fe}_{50}\text{Zr}_{50}$ アモルファス合金の異常散乱X線動径分布関数⁽³⁾.
.....: スパッター堆積によりつくられた合金.
——: 結晶多層膜固体拡散によりつくられた合金.
RDF: 全動径分布関数.
DDF: Fe原子のまわりの部分動径分布関数.

ていることがわかる⁽³⁾. 同様に, MGにより作られた $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ 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 $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ アモルファス合金に比べて増大していることが, 図4から認められる⁽²⁾.

図2においても, 液体急冷(RQ)により作られた $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ 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⁾. このことから, MAあるいはMGでは液体急冷

図4 $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ アモルファス合金のX線全動径分布関数⁽²⁾.
——: メカニカルアロイングによりつくられた合金.
-----: 液体急冷によりつくられた合金.

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.

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. しかし, 現状では確定的結論を引き出すことができる定量的データは未だ得られていない.

3. アモルファス合金の形成機構

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⁽⁴⁾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.

(Ni+2Ti)金属結晶粉を36ks(10h)MAした試料のDSC曲線を図5に示す⁽⁵⁾. 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680Kの発熱ピークはNi/Ti界面における

図5 36 ks ボールミリングを行った $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ 金属の DSC 曲線(加熱冷却速度: 0.7 K/s)⁽⁵⁾.
 $\text{Ni}+2\text{Ti}$: メカニカルアロイング(MA).
 NiTi_2 : メカニカルグライディング(MG).

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→結晶転位に対応している。それぞれのピークの面積から 36 ks MA 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 6 に示す。MA プロセスにおける Ni/Ti 界面の蓄積は 3.6 ~ 7.2 ks (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 144 ks (40 h) でようやく飽和する。

比較のために、 NiTi_2 結晶を 36 ks MG した試料の DSC 測定の結果が図 5 ならびに図 6 に併示されている。

図6 ボールミリング時間と $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$ アモルファス合金の結晶化エンタルピー (ΔH_x) と Ni/Ti 界面におけるアモルファス化エンタルピー (ΔH_a)⁽⁵⁾.
 上つき添字 $\text{Ni}+2\text{Ti}$: メカニカルアロイング(MA).
 NiTi_2 : メカニカルグライディング(MG).

る⁽⁵⁾. 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 680 K に見い出される。図 6 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 ⁽⁵⁾ 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 ⁽⁶⁾ 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⁽⁵⁾⁽⁷⁾. 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じし、次第に拡大進行して行くものと考えられる。

図7 Ni-Ti 系アモルファス合金の作製法ならびに組成による結晶化温度の変化⁽⁸⁾.
 RQ: 液体急冷, MA: メカニカルアロイング.

図 7 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⁽⁸⁾. 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 903 K 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.

4. 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, 従来になく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⁽⁹⁾.

文 献

- (1) F.Itoh, T.Sekiuchi, M.Sakurai, T.Fukunaga and K. Suzuki: Proc. 5th Japan Institute of Metals International Symposium on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, (March 14~17, 1988).
- (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) R.B.Schwarz and C.C.Koch: Appl.Phys.Lett., 49(1986), 146.
- (5) R.B.Schwarz and R.R.Petrich: J.Less-Common Metals, 140(1988), 171.
- (6) K.H.J.Buschow: J. Appl. Phys., 56(1984), 304.
- (7) H.J.Fecht and W.L.Jonson: Proc. 5th Japan Institute of Metals International Symposium on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, (March 14~17, 1988).
- (8) R.B.Schwarz: Materials Science and Engineering, 97 (1988), 71.
- (9) 鈴木謙爾: 日本学術振興会アモルファス材料第 147 委員会第 18 回研究会資料 (広島, 昭和 62 年 12 月 8, 9 日), p.5.

●●●●● ボールミリングにより形成された等軸形状粒子 ●●●●●

粒子形成過程からみたメカニカルアロイングの第 3 段階は, ラメラ組織の消失あるいはランダム化と粒子の等軸形状化である. この写真は, サブミクロンサイズ(44 μm 以下)の樹枝状電解銅粉を He を封入したボールミル(転動ミル)中で 108 ks(30 h) ミリングして得られた粒子である. 処理後の粉末には数 mm に達する粗大粒も含ま

れていたが, ここでは 24 メッシュ(目の開き 0.71 mm)の篩で粗大な粒子は取り除いてある. いびつな形をしているがつぶが良くそろっており, 粉碎と凝集がつり合った状況を示している. 粒子形状が多面体のようにみえるが, これはミリング媒体のボールの衝撃作用を端的に物語っている. (東北大学工学部 渡辺龍三)