メカニカルアロイングによる種々の合金系の アモルファス形成能

水 谷 宇 一 郎*

1. は し が き

アモルファス合金を作製する手段としてこれまで液体急冷法やスパッタ法がもっぱら用いられてきた。液体急冷法では液体生成のエンタルピー ΔH が負で、さらに原子寸法比 r/R がおよそ 0.8 以下であることがアモルファス相形成の条件であった。この二つの因子は合金系の状態図の特長を支配する因子でもあるために、どのような状態図の時アモルファス形成能が高くなるかについて議論されてきた⁽¹⁾。A-B 2 元系において ΔH が負である場合には A-B 原子対の形成が A-A あるいは B-B 原子対に比べて優先するので、固溶相を広くもつ系 ($r/R \approx 1$) か、あるいは金属間化合物をもつ共晶系 ($r/R \leq 0.8$) が状態図の特長として現れる。液体急冷法でアモルファス相が得られるのは後者である。これに対して ΔH が正の系では固溶相の範囲がほとんどないか、あるいは液体で 2 相分離してしまうような状態図となり、液体急冷法でアモルファス相を作るような対象とはならない。

最近、固相拡散を利用したメカニカルアロイング法によるアモルファス相の形成が注目を集めている。メカニカルアロイング法ではどのような合金系でアモルファス形成能が高いのだろうか。A, B 2 種類の金属粉末をボールミルしてアモルファス相を作る場合には多層膜における固相拡散でアモルファス相が出来る機構と同じであるといわれている。この場合、A および B 金属がもつ自由エネルギーを直線で結び平均組成における値を出発点にして、固相拡散にともない生ずることが予想される自由エネルギーのより低い状態への変化を考えればよい。室温であれば過冷液体の自由エネルギー曲線は状態図に

存在する平衡相のそれより高い位置にある。しかし、 ΔH が負であればそれは出発点となる平均組成の自由エネルギー値より低い場合が十分起こり得る。このような場合、固相拡散の結果過冷液体すなわちアモルファス相が生成すると解釈されている⁽²⁾。これだけならば液体急冷法におけるアモルファス形成能と本質的な差がないことになる。ところが、出発材料として金属間化合物の粉末を選んでボールミルしてもアモルファス相が得られる(ここでは純金属から出発する場合を MA 法、金属間化合物から出発する場合をメカニカルグラインディングを略して MG 法と区別する)。この場合自由エネルギー曲線でいえば、エネルギーのより高い状態への変化となり、上に述べた機構だけではアモルファス相の形成が説明できない。MG 法でアモルファス相が出来る事実は ΔH が正の合金系やひょっとしたら純金属単体でもアモルファス相が出来るかもしれない。ここにメカニカルアロイング法によるアモルファス形成機構の研究のおもしろさがある。

2. 合金系の分類

メカニカルアロイング法によるアモルファス形成機構を研究するために、我々は状態図の特長で合金系を分類し、それぞれのグループから代表的な合金系を選んで MA および MG 法でアモルファス相あるいは非平衡相の作製を試みている。状態図の特長により次の 6 つのグループに合金系を分類した。

(1) $\Delta H < 0$ で $r/R \leq 0.8$ を満たす系。金属間化合物が存在しその両側に共晶反応がある。液体急冷法でアモルファス相が容易に得られる系である。代表的な例として Ni-Zr, Ni-Ti などがある。

(2) $\Delta H \leq 0$ で $r/R \approx 1$ を満たす系。貴金属を基としたヒューム・ロザリー合金をはじめとして、固溶相の組成範囲が広い系。液体急冷ではアモルファス相は得られない。例えば、Cu-Zn, Cu-Ni 等。

(3) $\Delta H \approx 0$ で $r/R \leq 0.8$ を満たす系。共晶系となる

* 名古屋大学助教授；工学部結晶材料学科
Glass-forming Ability in Various Alloy Systems Subjected to Mechanical Alloying; Uichiro Mizutani (Faculty of Eng., Nagoya Univ., Nagoya)
Keywords: mechanical alloying, mechanical grinding, positive heat of formation, over-milling effect, copper-tantalum, nickel-zirconium, copper-tungsten, silver-copper, copper-nickel, yttrium-barium-copper
1988 年 7 月 25 日受理

が金属間化合物をもたない系。液体急冷ではアモルファスが出来ない。例えば、Ag-Cu、Ag-Siがある。

(4) $\Delta H > 0$ の系。固溶体を作りにくい系であり、例えば Cu-Ta、Cu-W、Fe-Ag などがある。

(5) 周期律表の元素単体を取り上げる。

(6) 状態図が確立していない多元系、例えば高温超伝導体のベースとなる合金、例えば Y-Ba-Cu 系がある。

以上の分類は便宜的であり、研究が進むにつれてさらに金属-金属系と金属-メタロイド系を区別するなどの必要性が生れるかもしれない。

3. 実験方法

ボールミル装置はフリッチュ製モデル P-5 である。内容積 80 cm^3 のステンレス容器に直径 11 mm のステンレス製のボールを 20 個ほど入れて、約 15 g の金属粉と一緒にボールミルする。容器は真空に引いてから、高純度 Ar ガスに置換する。 5 s^{-1} (300 rpm) で公転するが、容器は同時に自転する機構となっている。実験は室温で行なっているが、試料の温度上昇を防ぐために、10.8 ks (3 h) ボールミルすると 7.2 ks (2 h) 休むモードで繰返し、ボールミル時間の関数で生成物を X 線回折、DTA、走査型電子顕微鏡および EPMA で調べた。

4. 結果

(1) Ni-Zr 合金系(グループ(1)合金)

この系はメカニカルアロイング法ですでに多くの実験結果が報告されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。我々は 10-90 原子% Zr の組成範囲で MA および MG を行なった。その結果、いずれの組成でも 54-72 ks (15-20 h) 後にはアモルファス相が得られたが、10 原子% Zr では Ni が、90 原子% Zr では Zr がアモルファス相とともに共存した。液体急冷法とはほぼ同じ組成範囲でアモルファス単相が得られたことになる。ここではオーバーミリングの効果を紹介する。図 1 には平均組成 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ に対する X 線回折の結果を MA 時間とともに示す。54 ks でアモルファス単相となるが、そのまま MA を継続すると 108 ks 後には結晶化しはじめる。これはメカニカルアロイング法でアモルファスが形成される機構を考える上で重要な問題提起をしている。SEM 観察によれば、54 ks 後のアモルファス相は粒径がおおよそ $50 \mu\text{m}$ 以下の比較的丸い粒子である。ところが、オーバーミルの結果これらの粒子は容器の壁に付着してしまう。従って、スティールボールが試料をたたくダイナミックスも最初とは異なっていることが予想される。EPMA による分析の結果、54 ks 後のアモルファス試料ではわずか 1 原子% 以下の Fe が混入したのに対して、結晶化した試料では約 10% までその量が

図 1 平均組成 $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{70}$ の粉末試料の MA 時間に伴う X 線回折 (Cu K α) 図形の変化。一番下のデータは MA 108 ks 後の試料を 573 K の真空中で 144 ks 熱処理した結果を示す。出発材料の平均粒径は Ni ($5 \mu\text{m}$) および Zr ($40 \mu\text{m}$)。

増加した。また、図 1 のデータは各時間後 Ar 雰囲気ではあるが、蓋を開き X 線回折用に試料の一部を取り出している。酸素による表面の酸化の影響が考えられる。事実、途中で蓋を開くことなく MA を 126 ks (35 h) 行ない X 線回折で構造を調べたところ、Fe の含有量は依然として 1 原子% 以下でアモルファス単相を維持していることが明らかとなった。以上の事実より、雰囲気が完全に清浄でない、試料は容器の壁に付着しやすくなる。その結果、Fe の含有量が増加し、結晶化が進むことがわかった。Fe の増加が結晶化のドライビングフォースになっているかどうかを調べることは興味深い。

図にはまた 108 ks MA して結晶化した試料を 573 K で 144 ks (40 h) 熱処理した試料の X 線回折結果を示す。回折線が再びブロードになっている。MA による結晶化がアモルファス相よりも高いエネルギー状態に励起した結果生じたためかもしれない。

(2) Cu-Ni 合金(グループ(2))

Cu および Ni 粉末を組成が 50 原子% になるように混ぜた試料について MA したところ、約 25.2 ks (7 h) で均一な fcc 固溶体が出来た。その格子定数は文献値とよく一致した。また、X 線回折のピークは鋭く、歪や欠陥はそれほど導入されていないことが示唆された。この場合も、試料はほとんど完全に壁に付着した。

(3) Ag-Cu 合金(グループ(3))

Ag-Cu 系は金属間化合物をもたない共晶系である。

図2 平均組成 $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ の粉末試料の MA 時間に伴う X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) 図形の変化. 一番下のデータはドライアイス温度に蒸着した同組成薄膜の結果である. 出発材料の平均粒径は $\text{Ag}(100\text{ }\mu\text{m})$ および $\text{Cu}(150\text{ }\mu\text{m})$.

液体急冷ではアモルファスが出来ない. しかし, 液体窒素温度に保った基板上に蒸着した薄膜はアモルファスと呼んでよいような電子回折像を示す. 事実その電気伝導はアモルファス相に特有な振る舞いをする⁽⁶⁾. 図2には Ag と Cu を 50 原子% の割合に混ぜた粉末の MA の結果を示す. また, 蒸着薄膜の回折結果も合わせて示す. MA 32.4 ks (9 h) の試料ではドライアイス温度に蒸着した結果と類似な X 線回折を呈する. 後者の電子顕微鏡像によれば, 約 5 nm 程度の fcc 単相である. 従って, MA の結果この系では微細な fcc の準安定相が生成したと判断している.

(4) Cu-Ta および Cu-W 系(グループ(4))

Cu-Ta および Cu-W 系ともにその状態図が実験で決められていない. 計算によれば, いずれも ΔH が正の系であり Cu-W 系では二液分離することが予想されている⁽⁷⁾⁽⁸⁾. 平均組成 $\text{Cu}_{20}\text{Ta}_{80}$ および $\text{Cu}_{40}\text{W}_{60}$ を混ぜて MA した X 線回折結果を図3と4に示す. Cu-Ta 系ではアモルファス相に特有なブロードなピークとなり, Cu-W 系では Cu の回折線が消えて bcc 単相となる. これら MA 試料を樹脂に埋め込み研磨して SEM 観察および EPMA 分析したところ, 粉末の断面全体ではば一様な組成になっていることが確認された. また DTA 測定の結果 $\text{Cu}_{20}\text{Ta}_{80}$ 合金は約 1103 K において鋭い発熱ピークを呈し結晶化した. 以上の事実は ΔH が正の系でも MA により新しい固溶相を作り得ることを示唆

図3 平均組成 $\text{Cu}_{20}\text{Ta}_{80}$ 粉末試料の MA 時間に伴う X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) 図形の変化. 出発材料の平均粒径は $\text{Cu}(150\text{ }\mu\text{m})$ および $\text{Ta}(35\text{ }\mu\text{m})$.

図4 平均組成 $\text{Cu}_{40}\text{W}_{60}$ 粉末試料の MA 時間に伴う X 線回折 ($\text{CuK}\alpha$) 図形の変化. 出発材料の平均粒径は $\text{Cu}(150\text{ }\mu\text{m})$ および $\text{W}(2\text{ }\mu\text{m})$.

している. さらにミクロな解析でこの点を確認しなければならない.

(5) 純金属

純金属 Ta および W をボールミルしたところ, 図5に示すように, いずれもアモルファス的なブロードな回折線を呈した. Ta は約 1270 K で鋭い発熱を示し結晶化した. しかし EPMA の分析結果, この試料には Fe が数% 程度含有していることがわかった. 不純物の Fe

図5 純 Ta および純 W 試料の MA 時間に伴う X 線回折(CuK α)図形の変化. 平均粒径は図3 および4の場合と同じ.

あるいは残留酸素等がアモルファス化を可能にしたのかもしれない.

(6) Y-Ba-Cu 合金

CuY と CuBa の合金を Y : Ba : Cu の割合が 1 : 2 : 3 となるように配合して, ボールミルを行なった⁽⁹⁾. 36 ks (10 h)後の粉末を X 線回折で調べると, 結晶相の存在がほとんど認められない. そして EPMA で分析したところ, ほぼ 1 : 2 : 3 の割合で混合していることが確かめられた. 平均粒径が 1 μm 以下の粉末を電子顕微鏡で観察し, 種々の場所あるいは粒子をかえて組成分析を試みた. その結果, 36 ks のボールミルでは場所により, ま

た粒子により組成に大きな変動が見られた. ボールミルを 129.6 ks (36 h)に延長した試料では組成の変動はかなり小さくなり 3 つの元素がより均一に分布することが確かめられた. このように ΔH が正の組合せ(ここでは Ba-Y)を含む合金系においては原子レベルでの均一な組成分布を実現することが必ずしも容易ではないこともわかった.

メカニカルアロイングの研究は予想以上に奥が深く, まだまだわからないことばかりである. 特に容器から侵入する不純物や雰囲気に含まれる酸素などの役割評価とミクロな解析が重要であることを強く認識させられている. 今後この点に注意しながら, 研究を続けていくつもりである.

文 献

- (1) 水谷宇一郎, 星野善樹, 山田 裕:アモルファス合金作成の手引き, アグネ技術センター, (1986).
- (2) R.B.Schwarz, R.R.Petrich and C.K.Saw : J. Non-Cryst. Solids, 76(1985), 281.
- (3) F.Itoh, T.Sekiuchi, M.Sakurai, T.Fukunaga and K.Suzuki : Proc. of Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, (1988).
- (4) L.Schultz and E.Hellstern : *Science and Technology of Rapidly Quenched Alloys*, Ed. by M.Tenhover, W.L.Johnson and L.E.Tanner, Materials Research Society, Pittsburgh, U.S.A., (1987), p.3.
- (5) F.Petzoldt, B.Scholz and H.-D.Kunze : Mat. Sci. and Eng., 97(1988), 25.
- (6) U Mizutani, K.Sato, I.Sakamoto and K.Yonemitsu : to appear in J. Phys. F.
- (7) T.B.Massalski and H.F.Rizzo : Proc. of Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, (1988).
- (8) A.R.Miedena and A.K.Niessen : Proc. of Int. Symp. on Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Kyoto, (1988).
- (9) Y.Yamada, S.Murasaki, M.Suganuma and U.Mizutani : Japan. J. Appl. Phys., 27(1988), L802.