

固相反応を利用したアモルファスの創製 (メカニカルアロイング法)



研究ノート

小林 紘二郎*

1. はじめに

固相反応により異なる金属元素同士を均質に溶けあわせてみよう。一つには固相の温度を上げることにより、熱平衡的な原子の拡散が起こるような系においては、均質な固溶体を作ることができる。

一方、固相反応によりアモルファスを均質体として作ることができる。これは安定な平衡結晶中の原子にエネルギーを与えることにより、原子配列を乱した準安定状態に励起して溶かす方法である。

このような溶かし方の例としては、負の混合熱 (ΔH_m) をもつ元素同士の多層膜薄膜の化学拡散法¹⁾、長周期結晶構造をイオン、電子、中性子照射により破壊する方法²⁾や水素吸蔵法³⁾および混合微粒子に機械的にエネルギーを与えてアモルファスを得るメカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA) 法⁴⁾がある。

2. メカニカルアロイング法

MA法は、1970年 INCO社の Benjamin⁵⁾が航空エンジンのブレード用焼結材原料としての粒子分散強化型のスーパーアロイ粉末を作るために開発した方法である。この方法によって Y_2O_3 粒子を分散させた Ni 基酸化物分散強化 (Oxide Dispersion Strengthened : ODS) 超合金は、INCO社の MA6000 などとして他の材料よりも優れた高温強度や耐熱性を示している。

原材料を数十時間 MAすると、粉末粒子の塑性変形、圧接、溶着、破断が繰り返され、小さい粒子は接合し、大きい粒子は破断するため

初期粒径に関係なく粒径 $10\sim 200\ \mu m$ 、平均 $40\ \mu m$ の複合粉末となる。

この混合粉末は、 $0.1\ \mu m$ あるいはそれ以下の厚さの層からなる多層構造をもち、層内及び層間に酸化物粒子が均一に分散している。優れた高温特性は、MAにより安定な酸化物粒子を、マトリックスに超微細に均一分散させたことに起因している。超合金にセラミックスを超微細・均一分散混合することにより高機能化を達成したわけであるが、構成元素や混合物はマイクロには分布しているだけの混ざった状態であり、均質に溶けているわけではない。

3. メカニカルアロイング法の新しい展開

MAが最近注目され出したのは別の所に理由がある。

従来、機械的粉碎時に粉末破片の新生表面の凝着は微粉碎の妨げになるため、凝着を防止し分散を微細・均一化するための技術開発が進められてきた。

逆に、混合粉をボールミル、振動ミル、アトリションなどの粉碎ミルで、機械的強加工と強制的混合を行なうことによる凝着現象を利用して、合金元素を溶かしたり、気化することなく固体のまま、低温で合金化できることが予測されていたからである⁶⁾。

ソ連の Yermakov⁷⁾らは、1981年に Y-Co 系合金の金属間化合物が機械的粉碎によってアモルファス化することを発見した。(純金属元素粉末の混合物から出発しないで熔融凝固法によりまず金属間化合物を作り、これを機械的に粉碎してゆく方法はメカニカルグライディング (Mechanical Grinding : MG) と呼ばれている。)

アメリカの Kochら⁴⁾は1983年に Ni-Nb系

* 小林 紘二郎 (F. Kojiro KOBAYASHI), 大阪大学工学部生産加工工学科, 教授, 工学博士, 材料加工学

合金において、純Niと純Nbの金属粉末を出発材料 (starting material) として、MAによるアモルファス化を発見した。そのためMAあるいはMGによる合金化が、学問的にも応用面からも大きな関心を集めるようになった。

4. メカニカルアロイング法による混合 (混ぜると溶かす)

通常の方法では粗大化したり、相分離してしまふようなものを微細・均一に混合する。すなわち、混ぜるといふことをMAで行える。たとえば、Al-Pb系合金は成分金属の密度と融点が非常に異なり、高温において2相共存状態が存在するために (すなわち、混合熱 ΔH_m が正であり、異種原子同士が反発する)、超急冷凝固法を利用してさえ、微細混合は極めて困難である。MAではAlとPbの元素粉末を固体のまま擦り込んでゆくため、微細混合が可能である。

MAによりInconel MA6000のような微細分散組織形成⁹⁾が可能となったり、 SiO_2 や Al_2O_3 などのセラミックス粉末とPb, BiをMAすることにより、 SiO_2 中に1~2 μm の厚さをもつ ϵ (Pb-Bi) 相を約4 μm のほぼ均一な間隔に微細積層させることが可能となった。また、5 μm 径のTiNをbcc Ti (Ni) 中に分散させたナノ複相組織を形成することにより⁹⁾、材料の機能化のための微細混合が実現されている。

さらに拡大解釈して、MAでよく混ぜた結果結晶粒が微細となったため、Nd-Fe-B系の硬質磁性¹⁰⁾やBi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導性が向上した¹¹⁾という報告もある。このように、従来の方法では不可能であったものを混ぜるといふこと、すなわち微細混合がMAにより可能となったため、材料の機能化が実現するにいたった例も多い。一方、固溶体やアモルファスをMAで作るのは、異種元素混合体を均質体へと固相反応を利用して溶かすことである。Ag-Cu系は平衡状態図において一つの共晶をもつ系であり、共晶温度においてAg側に14.1 at%とCu側に4.9at%の固溶限を有する。熱力学的には ΔH_m が正で、AgとCuとがわずか

ながら反発しあう系である。この系は急冷凝固により全率固溶体とすることができるが、MAによっても同様の結果を得ることができる¹²⁾。低温固相反応により固溶限を拡大し、結晶相のまま異なる元素を均質に溶かすことができたわけである。

5. メカニカルアロイングによるアモルファスの作成

1981年⁷⁾にはじめてMAによりアモルファスが作成され、1987年のロス・アラモスで開かれた固相反応アモルファス化のシンポジウム¹³⁾では、Ni-Zr, Ni-Ti, Ni-Sn, Cu-Ti, Ni-Nb, Fe-Zr, Co-Zr, Hf-Niなどの系でのアモルファス化が発表された。1988年のBakker¹⁴⁾らのレビューにはPd-Ti, Cu-Hf, Y-Co, Gd-Co, Au-La系などが追加された。その後、 $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$, $\text{Mg}_{35}\text{Co}_{65}$, $\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$, $\text{Nb}_{75}\text{Al}_{25}$, $\text{Al}_{60}\text{Ta}_{40}$, Cu-Ta, Cu-Cr, Al-Fe, Al-Cr系¹⁹⁾²⁰⁾などが報告されている。新しい系の発見が今後も続くものと思われる。MAによるアモルファス化は、同一合金系においても、スパッタ (気相急冷) 法や急冷凝固 (液相急冷) 法によりアモルファス化できる組成範囲と異なっており、一般に他の方法よりも組成範囲が拡張される。Schultz¹⁵⁾らのFe-Zr系のような研究がいろいろな系についてなされはじめている。

6. メカニカルアロイングによるアモルファス化の理由

2種類以上の元素が負の大きな混合エネルギーを持つ、すなわち、異種金属間の親和力が同種間のそれよりも強い場合を考える。低温の反応では相の安定を混合熱 (ΔH_m) で考えることができる。

Miedema¹⁶⁾は合金の混合熱を推算する方法と値を示している。図1にSchwarz¹⁷⁾らによって示された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略図を示した。

A, B元素間の親和力が強く AnBm のような定組成比の金属間化合物を作る場合には、自

由エネルギーは低下し、安定な平衡相となる。

アモルファスは構造的には短範囲の規則性はあるが長範囲規則性のない固体とされているが、熱力学的には定義しにくい。一般には、アモルファスは過冷却された液体の粘性が温度の低下とともに高くなり、原子がもはや移動できなくなる $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (10^{13} P (poise)) になる温度 (ガラス転移温度: glass transition temperature: T_g) まで液体のまま過冷却された状態、すなわち、原子の移動の不可能な凍結された液体状態と考えられる¹⁹⁾。ガラス転移は二次の相転移とも考えられるが、 T_g は冷却温度により変化するので、純粋に熱力学的相転移とはいえない。そのため、アモルファスの自由エネルギーを見積ることは簡単でないが過冷却液体の自由エネルギーにほぼ等しいとされている。図1の両端、すなわち純粋A、B元素の液体は固体よりも自由エネルギーは高いが、混合組織においては液体 (アモルファス) の方が低くなりうる。このような組成範囲においては、機械的エネルギーの付加による繰り返し粉碎と接合

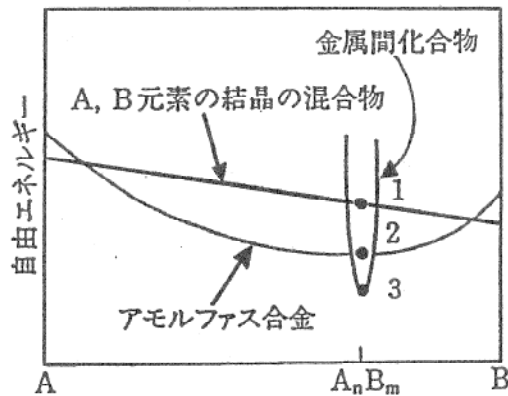


図1 Schwarzらによって示されたMAおよびMGによるアモルファス化における自由エネルギー変化の概略図

により原子オーダーの両固体元素の混合が進むと、AとBの結晶状態の混合物でいるよりは、AとBの溶けあった (アモルファス) 状態へと進むことにより、自由エネルギーを低下することが可能となる。最終的には、平衡相 (金属間化合物) を形成する方がエネルギー的に安定であるが、MA中の固相反応のような低温においては反応速度論的に、次の段階へ進むための activation barrierを越えることは容易ではない。

7. アルミニウム系合金のアモルファス化

従来、比較的困難であったアルミニウム合金のアモルファス化がメカニカルアロイングにより試みられるようになった。図2に示したように、出発材料を金属元素粉末混合物と同一組成急冷凝固薄帯にして、MAとMGによるAl-Cr系合金のアモルファス化が最近可能となった^{19), 20)}。このアモルファスは高温まで安定であるため、軽量化が求められる自動車産業での実用が期待される。ちなみに、Al-Cr系においては溶かした状態からの急冷凝固によってはアモルファス化されたことが無い。

8. むすび

メカニカルアロイングやメカニカルグラインディングによる低温固相反応により、異なる金属元素同士を混ぜたり、溶かしたりできることを述べた。均一微細に混ぜることによる材料機能化と、均質に溶かすことによる新機能材料の創製がすすみはじめている。

参考文献

- 1) R. B. Schwarz and W. L. Johnson: Phys. Rev. Lett., 51, p.415 (1983).

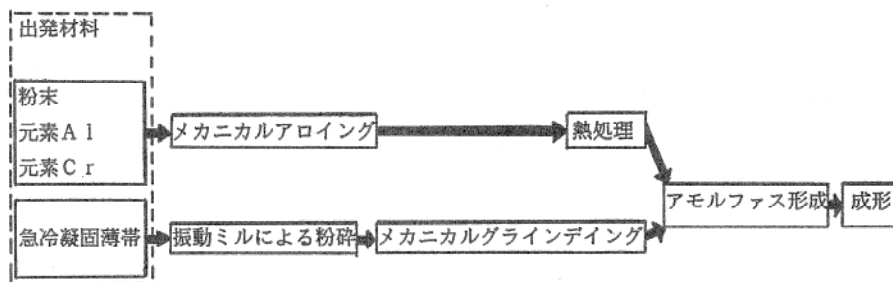


図2 MAとMGによるAl-Cr合金のアモルファス化のプロセス

- 2) J. Blech: *J. Nucl. Mater.*, 6, p.203 (1983).
- 3) X. L. Yeh, K. Samwer and W. L. Johnson: *Appl. Phys. Lett.*, 42, p.242 (1983).
- 4) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: *Appl. Phys. Lett.*, 43, p.1017 (1983).
- 5) J.S.Benjamin: *Met. Trans.*, 1, p.2943 (1970).
- 6) J.S.Benjamin: "Mechanical Alloying", *Sci. American*, 234, No. 5, p.40 (1976).
- 7) A. Ye. Yermakov, Ye. Ye. Yurchikov and V. A. Barinov: *Phys. Met. Metallography*, 52, No. 6, p.50 (1981).
- 8) E. Arzt: "New Materials by Mechanical Alloying Technologies", Ed. by E. Arzt and L. Schultz, *Deutsche Gesellschaft Metallkunde*, p.185 (1989).
- 9) W. Schlump and H. Grewe: *ibid.*, p.307 (1989).
- 10) L. Schultz, K. Schnitzke and J. Wecker: *J. Appl. Phys.*, 64, p.5302 (1988).
- 11) K. Matuzaki, A. Inoue, H.M. Kimura and T. Masumoto: *Japan J. Appl. Phys.* 27, L779 (1988).
- 12) K. Uenishi, K. F. Kobayashi, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Mater. Sci. Eng.*, A134, p.1342 (1990).
- 13) R. B. Schwarz and W. L. Johnson: "Solid State Amorphizing Transformations", Elsevier Sequoia, Lausanne, (1988).
- 14) A. W. Weeber and H. Bakker: *Physica B*, 153, p.93 (1988).
- 15) E. Hellstern and L. Schultz: *Appl. Phys. Lett.*, 49, p.1163 (1986).
- 16) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, R. F. de Chatel, W. C. Mattens and A. R. Miedema: *CALPHAD*, 7, p.51 (1983).
- 17) R. B. Schwarz and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, 49, p.146 (1986).
- 18) 小林紘二郎: *日本金属学会報*, 22, p.51 (1983).
- 19) K. F. Kobayashi, N. Tachibana and P. H. Shingu: *J. Mater. Sci.*, 25, p.801 (1990).
- 20) K. F. Kobayashi, N. Tachibana and P. H. Shingu: *J. Mater. Sci.*, 25, p.3149 (1990).