

メカニカル・アロイングによるナノ結晶ー アモルファス化固体構造変化

東北大学金属材料研究所

鈴木 謙 爾

1. はじめに

メカニカル・アロイングは、固相反応により物質の価電子状態、ナノ尺度原子構造そしてミクロ組織構造を制御し、平衡固相のみならず非平衡固相をも実現できる手法として注目を集めている。

本報告では、メカニカル・アロイングによる結晶→アモルファス固相構造転移^(1,2)を中心に、我々のグループにより得られた最近の研究成果を紹介する。

2. 金属のメカニカル・アロイング過程

アモルファス合金に代表される非平衡固相の形成は、これまで主として液相からの急冷凝固、溶液からの低温析出、気相からの急速凝縮などの手法により行なわれてきた。これらの伝統的手法では、液相あるいは気相の中で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、乱れた原子配置のまま準安定状態に凍結する。他方、逆からのアプローチとして、安定な平衡結晶中に存在す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し、そのまま凍結する方法がある。

後者の方法である結晶→アモルファス固相構造転移の過程として、光、電子、中性子あるいはイオンなどの照射により長周期結晶格子を破壊する手法がよく知られているが、微粒子のメカニカル・ミリングを用いる方法が工業的応用と関連して最近注目を浴びている。

メカニカル・ミリングは、出発原料の違いによって、メカニカル・アロイング (MA) とメカニカル・ディスオーダーリング (MD) に分けられる。MA では、所定の組成に混合された元素金属結晶粉をミリングすることにより、アモルファス合金粉が作製される。これに対して、合金あるいは金属間化合物結晶粉を直接ミリングして化学組成を保持したままアモルファス化するプロセスをMDと呼んでいる。

Fig. 1 に示すように、MA は nA (結晶) + mB (結晶) → A_nB_m (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への化学反応プロセスであり、長距離原子移動をとまなう化学組成の変化が生じている。しかし、MG では自由エネルギーが基底状態から励起状態に向かう A_nB_m (結晶) → A_nB_m (アモルファス) という相変化が生じるだけで、化学組成の変化はとまなっていない。

上述したように、メカニカル・ミリングは、非平衡相を形成する手段としては、従来から用いられているプロセスにくらべて非常にユニークである。しかし、メカニカル・

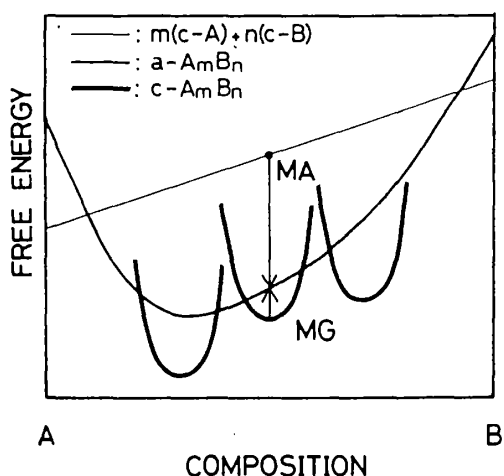


Fig. 1 メカニカル・アロイング (MA) とメカニカル・ディスオーダー (MD) の熱力学的過程

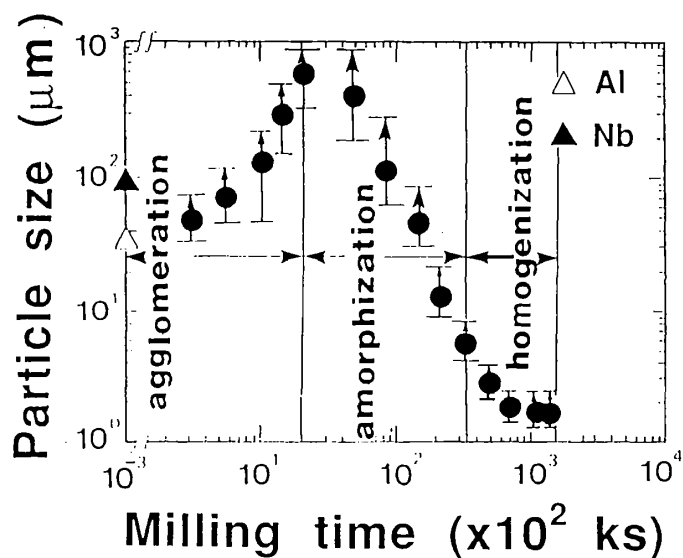


Fig. 2 メカニカル・アロイングの進行にともなう粒子径の変化

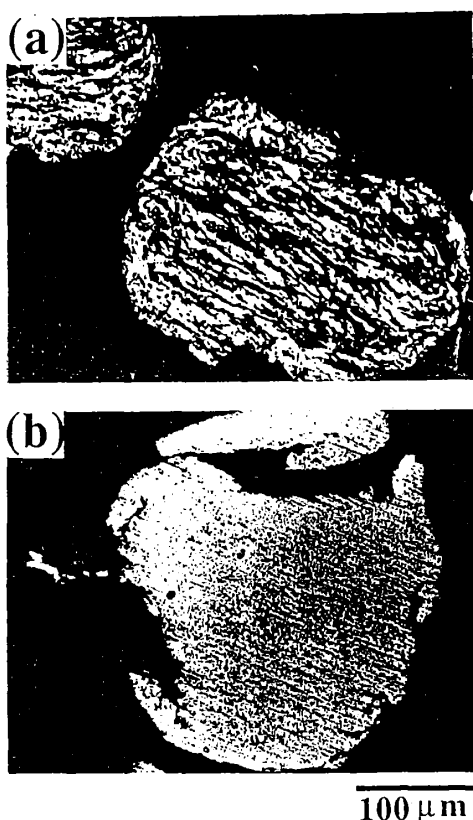


Fig. 3 (a) メカニカル アロイングにより凝集した結晶粒子の層状構造
(b) 加熱により層状構造が消失しアモルファス化が生起する

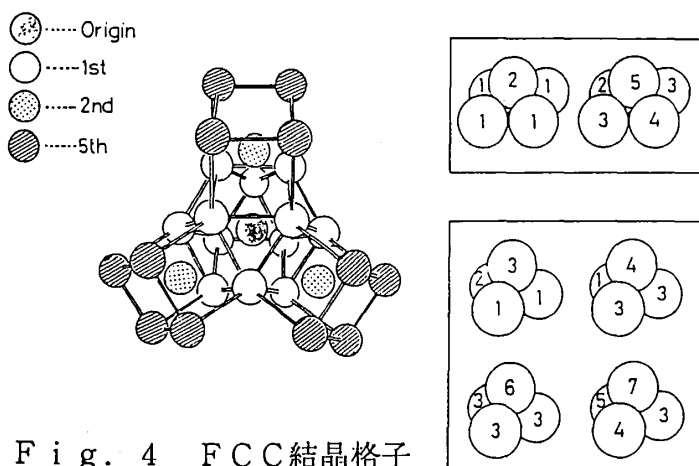


Fig. 4 FCC結晶格子

ミリング法の欠点として、しばしばミリング媒体による不純物汚染が指摘されている。アモルファス合金の形成という観点からは、結晶の長周期構造を優先的に破壊する剪断力の導入が効果的である。そこで、我々は、ほとんど衝撃力がともなわなくてもつばら剪断力が働くロッド・ミリング⁽³⁾を採用し、本講演で述べる全ての試料作成を行なった。その結果、ロッド・ミリングでは不純物汚染がボール・ミリングに比べて数分の一に低下できることが確認された。

ロッド・ミリングによるMAプロセスにおける平均粒子径の変化は、Fig. 2に示すように、三段階に分けられる。ミリング初期の第一段階は粒子の凝集過程であり、最大平均粒子径はAl-TM (TM=Zr, Nb, Ta)系の場合1mm弱に達する。その後続く第二段階では粒子径は約1 μ mまで急速に微細化し、第三段階にはいると粒子径はこれ以上微細化せずほぼ一定になる。

第一段階の終期において1mm径にまで凝集した粒子の内部構造は、Fig. 3 (a)に見られるように、数 μ mの間隔を持つかなり規則的な層状構造を呈しており、MA過程における剪断力の顕著な作用が推察できる。この相は極めて不安定な非平衡結晶相である。粒子径の微細化が進行する第二段階は、構造的には結晶→アモルファス固相転移の過程である。第三段階ではアモルファス固相の均一化が行なわれる。多くの場合、ミリング最終のアモルファス合金の短範囲構造は、液体急冷によりつくられたアモルファス合金のそれと同じである。

MDプロセスでは、粒子の凝集過程は観測されないが、ミリングの進行にしたがって初期から粒子径の単調かつ連続的な微細化が結晶→アモルファス固相構造転移と並行して生起し、終期では粒子径の変化が止まりアモルファス固相の均一化が進展する⁽⁴⁾。

3. 結晶→アモルファス固相構造転移

アモルファス金属中の原子配列は、第一近似としてパチンコ球のような剛体球を可及的に高密度かつデタラメに詰め込むことによりつくられる構造模型によく適合している。しかし、金属原子はパチンコ球のように硬くはないので、テニス・ボールのような軟体球の高密度無秩序充填がアモルファス金属の構造模型としてはより現実的であろう。

Finnerty-Wallace⁽⁵⁾が行なったコンピューター・シミュレーションによれば、軟体球の高密度無秩序充填を構成している多面体構造単位はほとんど4面体である。結晶の最密充填構造であるFCCやHCP格子には、正4面体と正8面体の2種類の多面体構造単位が2:1の割合で存在している。BCC格子では、歪んではいるがやはり4面体と8面体が2:1の割合になっている。

したがって、メカニカル・ミリングにより結晶が固体状態のまま直接的にアモルファス構造に転移するのであれば、8面体構造単位が優先的に破壊されて4面体構造単位に生まれ変わらなければならない。

FCC格子では、Fig. 4に示されるように、任意に選ばれた中心原子から数えて第2隣接位置、第5隣接位置等に見いだされる原子は8面体構造単位を構成している。したがって、メカニカル・ミリング時間の経過にともなう動径分布関数の変化を追跡すると、第2ピークと第5ピークが急激に減少することが期待される。実際、我々^(1,2)

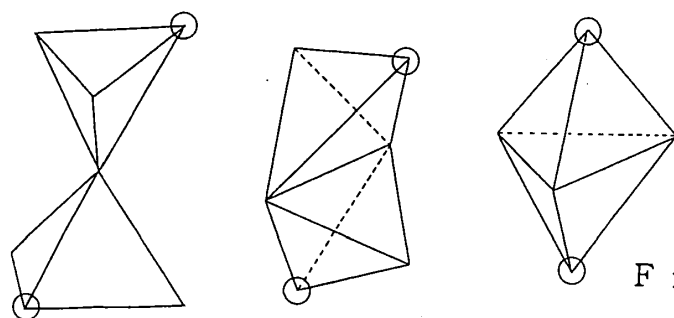


Fig. 5 4面体の相互結合

(a) vertex-sharing (b) edge-sharing (c) face-sharing

は、Ni-V金属混合粉末をメカニカル・アロイングして行く過程において、Ni (FCC) 結晶中の8面体構造単位が優先的に破壊されてNi-V系アモルファス合金が形成されることを中性子回折により観察している。

次に、結晶→アモルファス固相構造転移において、4面体構造単位の相互結合がどのように変化するかを検討しよう。この問題を検討するためには、4面体構造単位のみから構成されている結晶をメカニカル・ミリングによりアモルファス化する過程を調べることが最も早道である。

よく知られているように、 Ni_4V_6 結晶は σ 相型結晶構造をもっているので、4面体構造単位のみからできており、一種のFrank-Kasper相である。この結晶中の4面体構造単位の相互結合の仕方には、Fig. 5に示されるように、4面体の頂点を共有する結合、4面体の稜を共有する結合そして4面体の面を共有する結合の3種類が存在する。中性子回折による動径分布関数の精密測定から、メカニカル・ミリングによる Ni_4V_6 σ 相結晶のアモルファス化の過程では、4面体の頂点結合が優先的に破壊され面結合へ変化することが確認された。中間段階としての稜結合もメカニカル・ミリングの進行にともない増加することが動径分布関数の変化から見いだされた。

4. おわりに

メカニカル・アロイングあるいはメカニカル・ディスオーダーリングによる結晶→アモルファス固相転移の機構については、特に熱力学的観点からいくつかのモデルが提案されている。たとえば、局所的融解-凝固、非対称化学相互拡散、過剰欠陥蓄積、過飽和固溶による融点降下あるいはアモルファス相析出、弾性不安定等が知られている。本報告で述べた構造的機構については、僅かな研究例しか報告されていない。特に、動的構造の研究が、メカニカル・ミリングによる結晶→アモルファス固相構造転移の機構を理解するためには必須である。

参考文献

- (1) K. Suzuki : J. Phys.: Condens. Matter, 3(1991)F39.
- (2) K. Suzuki and T. Fukunaga : J. Alloys and Compounds, 194(1993)303-309.
- (3) M.S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzuki : Metall. Trans., 23A(1992)2131.
- (4) M.S. El-Eskandarany, K. Aoki and K. Suzuki : J. Alloys & Compounds, 177(1991)229.
- (5) J.L. Finney and J. Wallace : J. Non-Cryst. Solids, 43(1981)165.