

博士學位論文

ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化に関する研究

那 須 稔 雄

1996年

目 次

第1章	序 論	1
第1節	はじめに	1
第2節	ボールミリングによるアモルファス合金の形成	3
第3節	ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化に関する従来の研究	13
第4節	EXAFSについて	14
第5節	本研究の意義と目的	16
第2章	EXAFSの原理と実験方法および解析手順	21
第3章	メカニカルアロイングによる結晶のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化	41
第1節	Fe-B混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	41
第2節	Fe-C混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	56
第3節	Pd-Si混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	74
第4節	Ni-B混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	87
第5節	Ni-Nb混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	100
第6節	Ni-Ti混合粉末のメカニカルアロイングとアモルファスの構造安定性	122
第7節	Nb-Sn混合粉末のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	131
第4章	メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化	144

第1節	B2型-CoZr化合物のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化	144
第2節	L1 ₂ 型-Ni ₃ Al化合物のミリングに伴う局所構造の変化	161
第3節	A15型-Nb ₃ Sn化合物のアモルファス化に伴う局所構造の変化 -陽電子消滅法で格子欠陥の増減を観ると-	175
第5章	アモルファス金属の変形にともなう局所構造変化	201
第1節	Pd-Siアモルファス合金の変形に伴う局所構造の変化	201
第2節	Ni-Pアモルファス合金の塑性変形に伴う欠陥の変化	218
第6章	総括	230
第1節	メカニカルアロイングによる結晶のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化	230
第2節	メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化	235
第3節	アモルファス金属の変形にともなう局所構造の変化	237
	謝辞	240

第 1 章 諸 論

1-1 はじめに

-アモルファス合金について-

アモルファス(amorphous)という術語は、“ α - $\mu\omicron\phi\eta$ ”というギリシャ語を語源としている。この言葉の先頭にある“ α ”は、ギリシャ語で「否定」の意味をもち、“ $\mu\omicron\phi\eta$ ”は、「姿・形」、「外観」という意味をもっている。したがって、これらを合成してできた“ α - $\mu\omicron\phi\eta$ ”という言葉は、「不格好な」、とか、あるいは、「形のない」というような意味で使われている。このようなことから派生して、アモルファスは、長距離秩序、原子の周期的な配列を持たない物質、つまり結晶構造をもたない物質として定義されている。このアモルファス物質は、かなり以前よりその存在が知られており、“ガラス”もしくは、“非晶質”と呼ばれていた。しかし、金属の場合には、一般にアモルファス状態を実現することが非常に困難で、現実の問題とはならなかった。1970年代に入って後述するようないくつかの方法が確立されてから、アモルファス合金が注目を浴びるようになった。現在ではアモルファス合金は、種々の方法、例えば、液体急冷法、蒸着法、電気メッキ、粒子線照射法、固相反応法などによって作成されている。

Kramerは、1934年に蒸着法によって、アモルファス合金が得られた⁽¹⁾ことを最初に報告した。その後、1950年にBrennerは、電気メッキ法によって得られたNi-P合金のX線回折パターンが、明確な結晶のピークをもたず、単一の幅の広いハローパターンとなることから、アモルファス合金が得られた⁽²⁾ことを示した。1960年に、

KlementとDuwezらは、共晶反応によって融点が著しく低下する $Au_{75}Si_{25}$ 合金を液体状態から急冷してアモルファス合金を得た⁽³⁾。1969年にPondとMaddinが、回転する金属ロールに液体金属を吹き付け、リボン状のアモルファス合金を得た⁽⁴⁾のをきっかけに、急激にアモルファス金属に関する研究が進展した。

アモルファス合金の中には、従来の結晶性の合金にない特徴、例えば大きな強度・靱性、優れた軟磁性、耐食性などを有するものが多数発見され、精力的な研究が展開されるようになった。アモルファス合金のもつ優れた性質は、アモルファス物質特有の原子配列によってもたらされたものである。アモルファス物質は、長距離秩序はもたないが、短範囲で見ると規則性をもっており、それがアモルファス物質のすぐれた特性と結び付いていると考えられる。したがって、アモルファス合金の局所的な短範囲構造を観察することは、その点から極めて重要な課題である。アモルファス合金の作成法は、前述のように液体急冷法、スパッタ法、粒子線(中性子ビーム、イオンビーム、電子ビーム)照射法などが知られていたが、1983年になって、更に次の3つの固相反応によるアモルファス合金の製造法が、ほぼ同時に発表された。

1)水素吸蔵法: Yeh, Johnsonらは、150から225°Cの温度範囲で Zr_3Rh に水素を吸蔵させるとアモルファス $Zr_3RhH_{5.5}$ が生成する⁽⁵⁾ことを明らかにした。

2)多層膜の加熱・拡散: Schwarz, Johnsonは、Au-La多層膜を加熱・拡散させることによってアモルファス化する⁽⁶⁾ことを発見した。

3)メカニカルアロイング: Kochらは、NiとNbの混合粉末をボールミリングすることによって、Ni-Nbアモルファス合金が得られる⁽⁷⁾ことを発表した。

その後、多数のアモルファス合金がこれらの方法によって作成され、その物性、構造についての研究が進展している。

1-2 ボールミリングによるアモルファス合金の形成

1-2-1 メカニカルアロイングのはじまり

ボールミルは、もともと塊状の固体を粉砕・混合する装置として古くから使われてきたものである。原理は簡単で、粉砕・混合の対象となる物質を硬質のボールと一緒に鋼製の容器に入れて、回転などの運動を与え、ボール間、ボールと容器の内壁との衝突を利用して、粉砕・混合を行うものである。

最初にこのボールミリングを新素材の開発に応用したのは、INCO社の Benjamin である。1970年に、彼はジェットエンジンのブレード用焼結材の素材として、 Y_2O_3 粒子をNi中に分散強化したスーパーアロイ粉末をボールミリングによって製造することに成功した⁽⁸⁾。この酸化物分散強化型合金は、INCO社からMA6000として発売され、優れた高温強度や耐熱性を示している。この方法は、合金元素をるつぽに入れて溶解して合金を製造する従来の方法と根本的に異なり、常温で機械的攪拌と練り合わせのみで合金を製造するという事で”メカニカルアロイング”と呼ばれた。

この場合、均質に溶けて合金化されているわけではなく、構成元素や酸化物は非常に微細に分布しているだけの混ざった状態である。

1-2-2 ボールミリングによるアモルファス合金の形成

1980年代にはいって、メカニカルアロイング法が急に注目を浴び始めたのは、ボールミリングで、機械的強加工と強制的混合による凝着現象を利用して、低温で合

金化できることが、分かったからである。

1981年に旧ソ連のYermakovらは、Y-Co系の金属間化合物を出発原料にしてボールミリングを行い、アモルファス化反応が起こることを発見した⁽⁹⁾。この方法は、あらかじめ、別な方法で金属間化合物を作成し、それを機械的に粉碎していくということで、メカニカルグラインディングあるいは、メカニカルミリングと呼ばれている。1983年に米国のKochらは、純Niと純Nbの金属粉末の混合物を出発原料にしてボールミリングを行い、合金化・アモルファス化が達成されることを発見した⁽⁷⁾。この2つの発見によって、ボールミリングによる合金化、アモルファス化が、応用的にも学問的にも大きな注目を集めるようになった。

Yermakov, Kochらの発見以来、多数の合金系でアモルファス化が達成されたことが報告されている。

固相反応によるアモルファス化のシンポジウムが、1987年にロスアラモスで行われ、Co-Zr, Cu-Ti, Fe-Zr, Hf-Ni, Ni-Nb, Ni-Sn, Ni-Ti, Ni-Zrなどの系でアモルファス化の達成が報告された⁽¹⁰⁾。さらにAu-La, Cu-Hf, Gd-Co, Pd-Ti, Y-Co系などのアモルファス化が、1988年のWeeberのレビューで報告されている⁽¹¹⁾。さらにその後の研究で、 Nb_3Sn , $Mg_{35}Co_{65}$, $Nb_{75}Ge_{25}$, $Nb_{75}Al_{25}$, $Al_{60}Ta_{40}$, Cu-Cr, Al-Fe, Al-Cr系などでアモルファス化が、報告されている⁽¹²⁾。このところ、毎年メカニカルアロイニングに関する国際会議が活発に行われており、今後もさらに新しい系でのアモルファス化の発見が予想される。

1-2-3 各種ボールミリングの装置

ボールミリングの装置には、大きく別けて以下の3つのタイプのものがある。図1-

1から図1-3にそれら3つのタイプのボールミルを示す。

転動ミル

第1の方法は、転動ミル法である。この方法は、ミル容器の中に、合金の構成元素粉末の混合物と硬質のボールを入れ、その容器を架台の2本のシャフトの上に乗せ、シャフトを回転させることにより容器を転動させ、鋼球どうしを衝突させることによって、メカニカルアロイングを行う。この場合、衝突のエネルギーは、鋼球の自然落下のエネルギーが基本であり、小さな衝撃エネルギーしか得られない。そのため、低エネルギー型に分類される。

アトリッション・ミル

ポット中の攪拌翼の回転によって鋼球を強制的にたたき、高エネルギーを与え、衝突の衝撃でメカニカルアロイングを行う。従来の転動ミル法と比べ、ボールの衝突の際の衝撃エネルギーが大きく、高エネルギー型ボールミルと呼ばれている。

振動ミル

モーターの回転を機械的な機構で腕の振動運動に変換し、その腕にポットをセットし、鋼球に衝撃を与えるものである。この方法も、転動ミル法と比べ、高エネルギーを鋼球に加えることができ、より、短時間で合金化・アモルファス化が達成される。

最近、ミル容器中の雰囲気や温度、衝撃エネルギーの強度などをコントロールできるタイプのものも市販されるようになった。ボールミル内部で起きている現象については、ブラックボックスで、何が起きているのか不明の点が多い。最近、Hashimoto, Watanabeは、各種のボールミル中におけるボールの運動をシミュレーションし、ボールの速度、衝突頻度、衝突エネルギーの分布を求めている⁽¹³⁾。

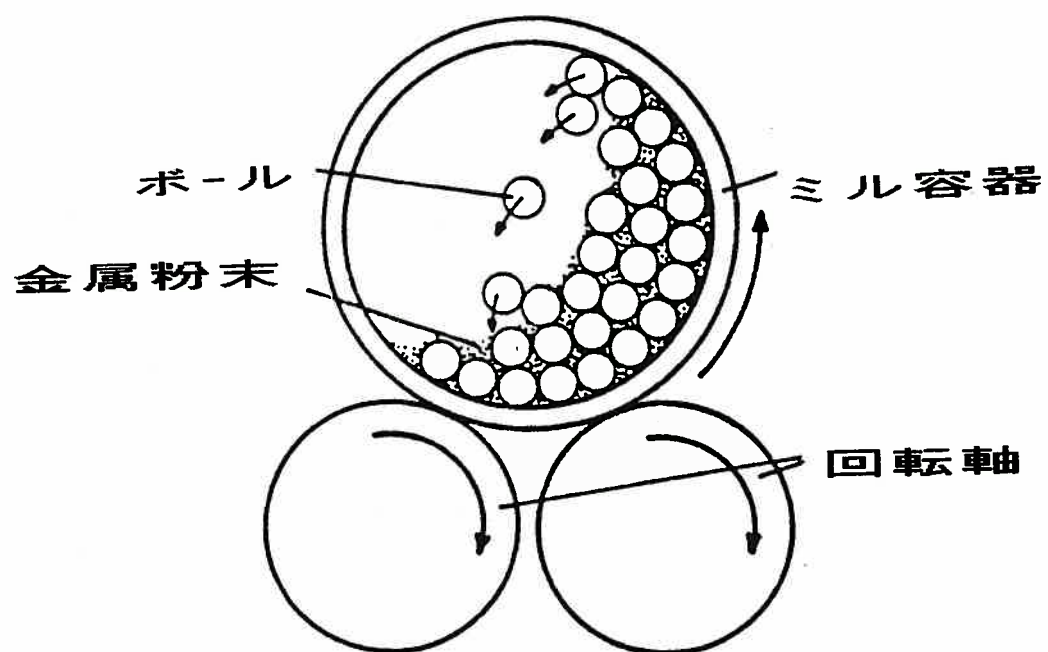


図 1-1 転動ミルの模式図

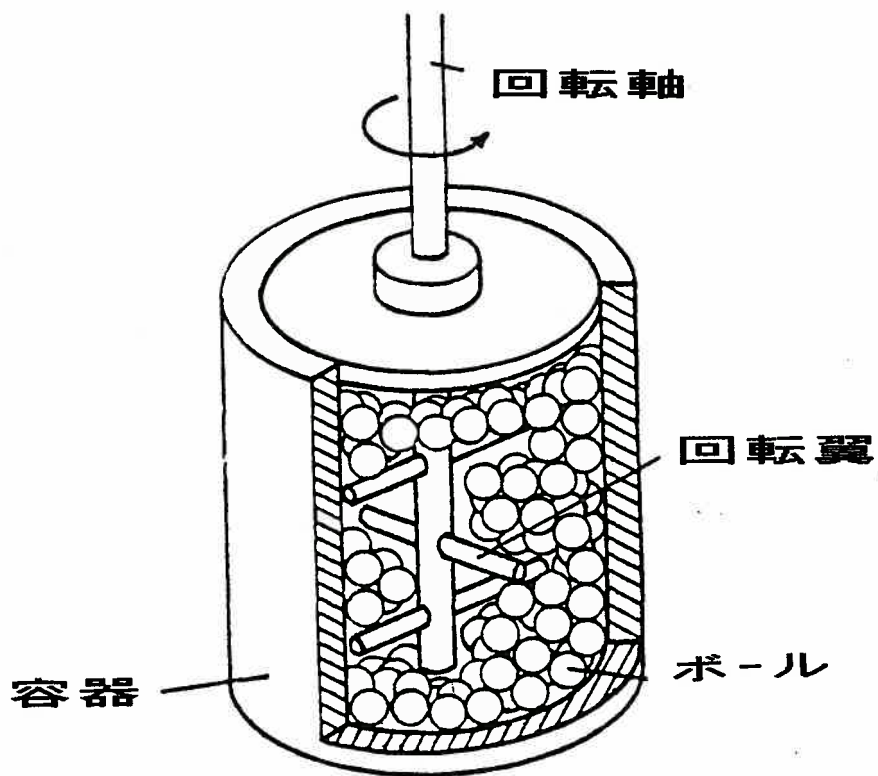


図 1-2アトリッションミルの模式図

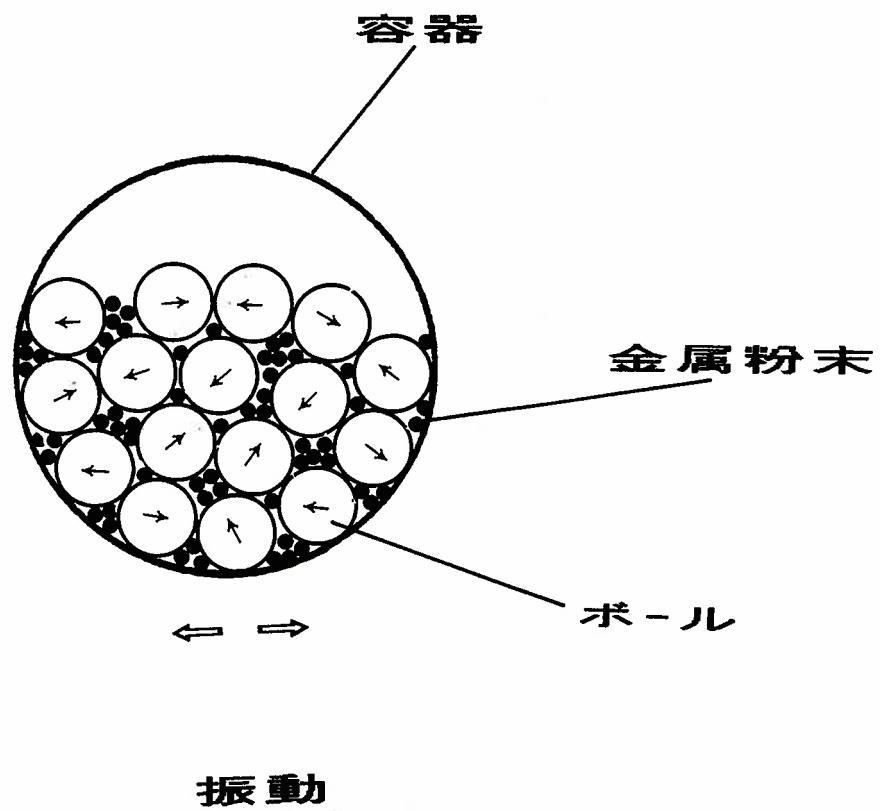


図 1-3 振動ミルの模式図

1-2-4 メカニカルアロイングによる合金化の過程

A, B2元素の混合粉末を出発原料にしてボールミリングをした場合の合金化のプロセスの模式図を図1-4に示した。ボールミリングによる多元素の粉末粒子の混合・合金化は、大きく別けて次の4段階に分けられる。

第1段階 :粉末粒子は、ボールどうしの衝突の際に、そのボールとボールの間にはさまれて、塑性変形され、扁平状になる。冷間加工によって、粒子の硬度が上昇し、温度が上昇する。

第2段階 :塑性変形が繰り返されることによって、新生面が生じ、異なった元素どうしの冷間鍛接やたたみこみ(kneading)が行われる。異なった成分で層状構造(ラメラ構造)や分散が起こり始める。ラメラ構造や分散粒子のサイズが減少し、構造の微細化が進行する。

第3段階 :ボールどうしの絶えざる衝突の繰り返しによる粉砕で、粉末粒子のサイズは、一定に近づく。異なった成分からなるラメラ構造、分散状態は、さらに微細化が進み、走査型電子顕微鏡(SEM)では、識別が不可能な状態になる。

第4段階 :X-線回折パターンが、アモルファス特有のハローパターンを示し、示差走査熱分析で、結晶化の発熱反応を示すようになり、合金化・アモルファス化が達成される。

1-2-5 アモルファス化反応の自由エネルギー-変化

メカニカルアロイング

SchwarzとKochは、ボールミリングによるアモルファス化反応の自由エネルギー-変化を図1-5のような概念図で示した⁽¹⁴⁾。

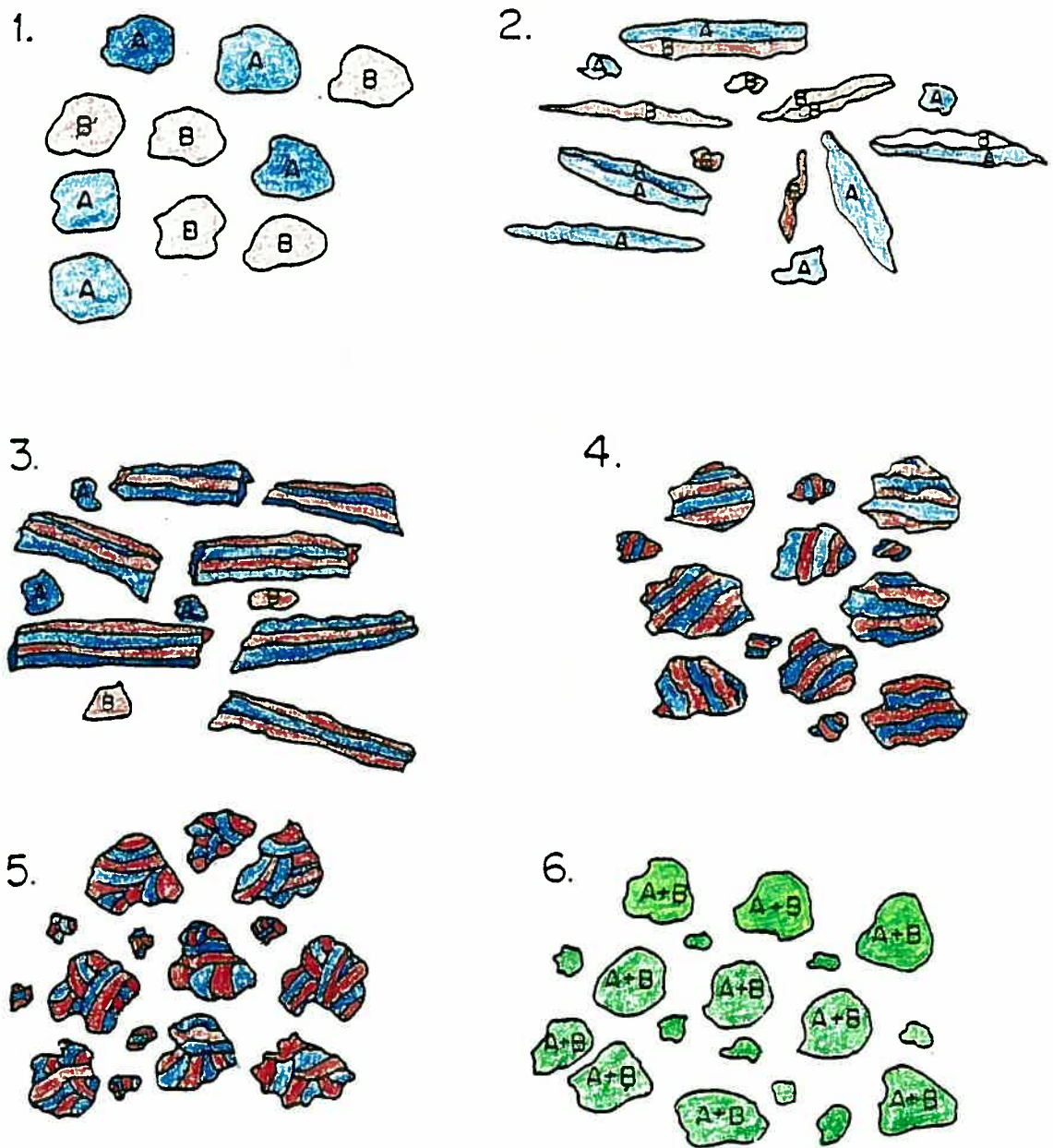


図 1-4 メカニカルアロイングによる合金化のプロセスの模式図

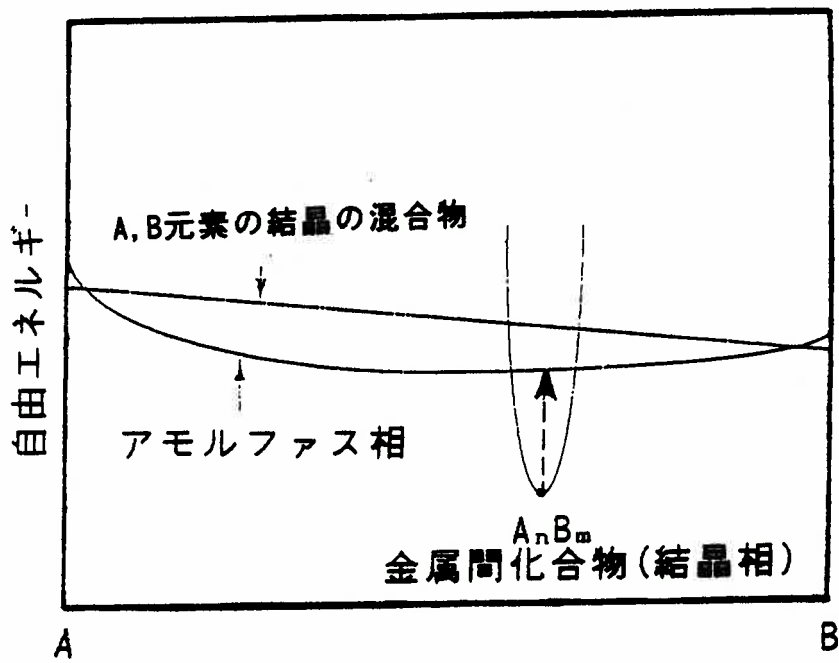


図 1-5 ボールミリングによるアモルファス化反応の自由エネルギー変化

アモルファス金属は、構造的には短範囲の規則性はあるが、長距離の規則性のないものとして定義されている。一般には、アモルファス金属は過冷却された液体状態と考えられている。液体急冷法でアモルファス合金を作成する場合を考えてみる。液体を過冷却の状態に温度を低下させていくと、徐々に粘性が高まり、原子の易動度が低下する。ガラス転移温度と呼ばれる温度まで冷却がすすむと、原子はもはや移動できなくなり固体状態となる。この場合、粘性係数が 10^{13} poiseになった時点をガラス転移温度として定義している。アモルファスの自由エネルギーを求めるのは、簡単ではないが、過冷却液体の値に近いものとして扱われている。

図1-5の自由エネルギーの概念図で、AおよびBの純粋に近い組成をのぞけば、A, B両結晶の混合物の方が、同じ組成のアモルファス状態の自由エネルギーよりも高いことになる。したがって、2種類の結晶の混合状態にあるよりもアモルファス状態をとった方が、エネルギー的に安定になること示している。このことは、機械的な攪拌によって混合がすすむと、2種類の結晶の混合された状態から、原子レベルでのA, B両元素が溶け合い、合金化・アモルファス化することの可能性をしめしている。熱力学的には、自由エネルギーのより低い、更に安定な平衡相(金属間化合物など)があり、合金系によっては、アモルファス相から平衡相へ変化する場合もある。

メカニカルミリング

単一の元素、あるいは単一の化合物などを出発原料にしてボールミリングを行う場合をメカニカルミリングと呼ぶ。メカニカルミリングによってもアモルファス化が達成される場合がある。この場合には、自由エネルギーの低い安定な状態から、より高い状態へ押し上げられることになる。ボールミリングによって付加され

た機械的エネルギーは、ひずみエネルギーとして蓄えられたり、結晶粒の超微細化(ナノメータ程度)による粒界エネルギーの上昇、あるいは超微細な異相混合組織の異相境界エネルギーとして蓄えられる。これら、歪みエネルギー、粒界エネルギー、異相境界エネルギーなどの上昇分が、アモルファス化反応に必要な自由エネルギー値を越えた場合にアモルファス化が起こると考えられる。

1-3 ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化に関する従来の研究

ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化に関する研究としては、Fukunaga, Suzukiらの中性子回折実験によるもの⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾がある。Suzukiは、Ni-V系のメカニカルアロイングとメカニカルミリング過程における中性子回折実験の結果から、fcc-Niを構成している8面体ユニットの短範囲構造が、4面体ユニットの短範囲構造へ変化すること、4面体ユニットの連結様式が、頂点連結から、稜連結、面連結に変化することによってアモルファス化が達成されることを明らかにした⁽¹⁹⁾。

Fukunaga, Mizutaniらは、トリゴナルSeのメカニカルミリングによって、ファンデルワールス力によって連結されている鎖状分子間の結合が破壊され、アモルファス化することをX線回折実験の結果から示した⁽²⁰⁾。更に、かれらは中性子回折実験によってグラファイトのメカニカルミリング過程での局所構造の変化を観測し、架橋したCの連結がミリングによって部分的に切断されるのと同時に、グラファイトの層状構造が乱され、アモルファス化が進行することを明らかにした⁽²¹⁾。

EXAFSを用いた研究としては、Sekiuchi, Sakurai, Suzukiらの Ni-Zr系⁽²²⁾混合

粉末のメカニカルアロイング過程での局所構造変化を観測したものが、最初である。Sekiuchiらはその中で、メカニカルアロイングによってNi-Zr原子対が形成され、原子レベルでの合金化が達成されること、Zrリッチのアモルファス相が先に形成されることを示した。また、Sakurai、Fukunaga、Mizutaniは、平衡状態では合金化が達成されない非固溶系のCu-Ta系でメカニカルアロイングを行い、原子レベルでの合金化が達成され、アモルファス化が起こることを確かめた⁽²³⁾。NagumoらはCu-Ti系⁽²⁴⁾で、CoccoらはNi-Mo系⁽²⁵⁾のメカニカルアロイング過程での局所構造変化を測定し、原子レベルでの合金化・アモルファス化が起こっていることを示している。

これらの研究からは、ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化は、かなり多様であることが予想される。ボールミリングによるアモルファス合金形成過程における局所構造変化に関する研究は、端緒にすぎたばかりで、系統的な研究は、いまだなされていないのが現状である。

1-4 EXAFSについて

本研究では、ボールミリングによるアモルファス合金の形成過程における局所構造の変化を主にEXAFSの方法によって解明する。そこで本節では、EXAFSについて概観する。

物質にX線をあてると、吸収現象が起こる。これは、X線が物質中の原子核や電子と相互作用を起こし、そのエネルギーを失うことに対応している。その吸収の起こる確率は、物質を構成している元素や、X線のエネルギーに依存している。そこで、X線のエネルギーを変化させながら、試料の透過前後でX線の強度、 I_0 と I を測定し、

吸光度 $\ln(I/I_0)$ を測定したものが、X-線吸収スペクトルである。

ところで各元素には、その元素特有のイオン化エネルギー(吸収端)があり、この値よりも大きなエネルギーを持つX-線を吸収すると、原子は内殻の電子を光電子として放出する。そのため、吸収端では、X-線吸収スペクトルに大きな変化を生ずる。さらに、X-線吸収スペクトルを詳しく観察してみると、吸収端付近から約100~1000eVの範囲に微細な振動構造(X-ray Absorption Fine Structure)が現れる。

こうした微細構造が生じるのは、X-線の吸収によって生じた光電子の干渉のためである。原子が、X-線を吸収すると内殻の電子が光電子として放出される。もし、原子が孤立して存在するならば、この光電子は球面波で記述され、吸収スペクトルはスムーズな連続スペクトルとなり、微細構造は生じない。それに対して、吸収原子の周辺に他の原子が存在する場合には、光電子がそれらの原子に散乱されて返ってくる確率が生じ、干渉によって微細構造が形成される。

つまり、EXAFSはX-線を吸収する原子を中心とした局所的な相互作用によって生じる現象である。X-線回折の場合、試料は結晶のような周期的な構造が前提となるが、EXAFSの場合には、そのような周期性は問題とはならない。そのため、X-線回折では、はっきりしたパターンを示さないような物質、例えば、液体、生体分子、微粒子、非晶質などに対して、EXAFSの解析によって、X-線の吸収原子の周囲に存在する原子種、その配位数、原子間距離などの構造を求めることができる。

このため、EXAFSによる構造解析の特徴として、

- 1)測定対象の物質の相によらず、
- 2)中心原子を自由に選べ、
- 3)中心原子の周辺の原子種、その数、距離を求められ、

4)真空を必要としないため、各種の溶媒や雰囲気中で測定が可能であるなどの利点が上げられる⁽²⁶⁾。

歴史的にみても、吸収端付近の微細構造は、1920年代から知られており、XANESの部分は、Kossel構造、EXAFSに相当する部分はKronig構造と呼ばれていた。1971年にワシントン大学のSayers, Stern, ボーイング社のLytleは、EXAFSスペクトルのフーリエ変換によって動径分布に近い、原子配列に関する情報が得られることを実証した⁽²⁷⁾。その後、シンクロトロン放射光施設が稼働し始め、高精度のEXAFSデータが短時間で得られるようになり、構造解析手段として急速に普及した。日本では、1982年に筑波の高エネルギー物理学研究所に放射光実験施設・フォトンファクトリーが建設され、EXAFS測定用のビームラインがユーザーに公開された。EXAFS法が、構造解析の手段として使われるようになって、ダレズベリーで第1回のEXAFSの国際会議が開かれて以来、2年に1度のペースで開催されてきた。1994年には、ベルリンで第8回目のXAFS-8が行われた⁽²⁸⁾。現在も、EXAFSの理論は、深められてきているが、解析の方法については、今なお進歩・発展を続けており、解析プログラムも年々更新され、新しいversionのものが、提案されている⁽²⁹⁾。構造解析の手段として提案されて、すでに20年の月日が経過したが、EXAFSは今も尚、前進発展を遂げつつある解析方法である。

1-5 本研究の意義と目的

本章の前半で述べたようにアモルファス合金を作成する方法には、いろいろな方法があり、それらのアモルファス化反応の微視的なメカニズムを考察するのは、物理的に興味深いものがある。しかし、それらに関する研究は、意外と少ないのが

現状である。その原因は、観測の困難さによるものが大きいと考えられる。例えば、典型的なアモルファス合金の作成方法である液体急冷法では、熔融している金属を非常に早い速度で冷却することになるので、アモルファス化反応の過程で起こる微視的な変化を観察することが、事実上不可能である。それに対して、ボールミリングによるアモルファス合金の形成過程は、数時間から数百時間にわたるきわめて緩やかな変化である。しかも、粉末状の試料が得られるために、内部の微視的な変化を観測するためには、非常に好都合である。

各種の回折法では、注目する特定の元素の周辺の局所構造を観測するためには、複雑な手順と計算処理を必要とする。それに対して、本研究で採用したEXAFS法によれば、X線のエネルギーを選択するだけで、希望する元素周辺の局所構造が得られる利点がある。しかも、回折法と異なり、試料の結晶性は必要とせず、相によらず観測・解析が可能であるので、結晶-合金化-アモルファス化のような一連の局所構造変化を観察するのに、極めて好都合な測定方法である。

本研究の目的は、EXAFS法によって、ボールミリングによるアモルファス合金の形成過程で起こる局所構造の変化を観察し、結晶-アモルファス転移反応の微視的な機構を考察することである。

本学位論文の構成は以下のとおりである。この第1章では、本研究全体の意義と目的を述べ、第2章でEXAFSの原理と実験方法および解析手順、第3章で複数元素の混合粉末を出発原料としたメカニカルアロイングによる結晶-アモルファス転移反応過程における局所構造の変化、第4章で金属間化合物を出発原料にしたメカニカルミリングによる結晶-アモルファス転移反応過程における局所構造の

変化、第5章でアモルファス金属の変形にともなう局所構造の変化に関する研究結果について述べる。第6章では、本研究全体を総括し、結論を述べる。

参 考 文 献

- (1) J.Kramer, Z.Phys., 106(1937)675.
- (2) A.Brenner, D.E.Couch and E.K.Williams, J.Res.Natn.Bur.Stand. 44(1950) 109.
- (3) W.Klement, R.H.Willens and P.Duwez, Nature 187(1960)869.
- (4) R.Pond and R.Maddin, TMS-AIME 245(1969)2475.
- (5) X.L.Yeh, K.Samwer and W.L.Johnson, Appl.Phys.Lett.42(1983)242.
- (6) R.B.Schwarz and W.L.Johnson, Phys.Rev.Lett.51(1983)415.
- (7) C.C.Koch, O.B.Cavin, C.G.McKamey and J.O.Scarbrough, Appl.Phys.Lett. 43 (1983)1017.
- (8) J.S.Benjamin, Metal. Trans.1(1970)2943.
- (9) A.Y.Yermakov, Y.Y.Yurchikov and V.A.Barinov, Phys.Met.Metall.52(1981) 50.
- (10) R.B.Schwarz, W.L.Johnson, Solid state amorphizing transformations, Elsevier Sequoia, Lausanne (1988).
- (11) A.W.Weeber and H.Bakker, Physica B, 153(1988)93.
- (12) 例えば M.S.El-Eskandarany, F.Itoh and K.Suzuki, J.Non-Cryst.Solids, 117/118(1990)543.

- (13) H. Hashimoto and R. Watanabe: *Mater. Sci. Forum*, 88-90(1992)89.
- (14) R. B. Schwarz and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986)146.
- (15) T. Fukunaga, M. Misawa, K. Suzuki, U. Mizutani: *Mater. Sci. Forum* (Trans Tech Pub.)
89-90(1992)325
- (16) T. Fukunaga, K. Nakamura, K. Suzuki and U. Mizutani: *J. Non-Cryst. Solids*, 117/118
(1990)700.
- (17) T. Fukunaga, Y. Honma, M. Misawa and K. Suzuki: *J. Non-Cryst. Solids*, 117/118
(1990)721.
- (18) T. Fukunaga, E. Ishikawa, N. Kuroda, C. H. Lee and U. Mizutani: *Proc. 4th Japan-Russia Sympo. on Mechanochemistry* (1992)69.
- (19) K. Suzuki: *J. Phys. Condens. Matter*, 3(1991)F39.
- (20) T. Fukunaga, M. Utsumi, H. Akatsuka, M. Misawa and U. Mizutani: *J. Non-Cryst. Solids* (1995) in press.
- (21) 永野 啓: 名古屋大学卒業論文 (1995)
- (22) 関内哲郎: 東北大学修士論文 (1988)
- (23) K. Sakurai, Y. Yamada, M. Itoh, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani: *Appl. Phys. Lett.* 57(1990)2660.
- (24) M. Nagumo and K. Nakamura: *Photon Factory Activity Report* 9(1991)123.
- (25) G. Cocco, S. Enzo, N. T. Barrett and K. J. Roberts: *Phys. Rev. B* 45(1992)7066.
- (26) 宇田川康夫: "X線吸収端微細構造" 学会出版センター、東京 (1993).
- (27) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: *Phys. Rev. Lett.* 27(1971)1204.
- (28) 那須稔雄: *金属学会報*, 33(1994)1532.

(29) J.J.Rehr, C.H.Booth and F.Bridges and S.I.Zabinsky, Phys.Rev.B49
(1994) 12347.

第 2 章 EXAFSの原理と応用

2-1 はじめに

- EXAFSの歴史と特徴 -

X-線は、Röntgenによって1895年に発見されたが、その後、LaueやBraggの開発した回折法によって、物質の構造を解明する手段として、なくてはならない重要な役割を果たしてきた。近年、回折法ではなく、X-線の吸収現象を使って物質の構造を明らかにする手法、いわゆるEXAFS法が開発され、注目を浴びている。その理由は、この方法が結晶のような原子配列の周期的な長距離秩序を前提とせずに、アモルファス物質や液体、気体の構造解析にも強力なパワーを発揮していることによるものと考えられる。この方法については、すでにいくつかの解説、総説⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾があるが、本章では、このEXAFSについて原理・解析法とその応用について概要を述べる。

X-線は、物質を透過する際にその一部を吸収される。入射X-線の強度を I_0 、物質を透過した後のX-線の強度を I とすると、

$$I/I_0 = \exp(-\mu x) \quad (2-1)$$

が成り立つ。ここで、 x は試料の厚さであり、 μ は線吸収係数とよばれている。 μ は物質の密度 ρ に比例するので、 μ/ρ は状態に依存しない、物質固有の値といえる。これを質量吸収係数と呼ぶ。この質量吸収係数 μ/ρ は、入射X-線のエネルギーに対して図2-1のように変化する⁽⁸⁾。X-線のエネルギーが高くなると、つまりX-線の波長が短くなると吸収係数は減少するが、あるところで急激な増加がみられる。これは、X-線が内殻の電子、例えばK-殻の電子をはじき出して光電子とするのに必

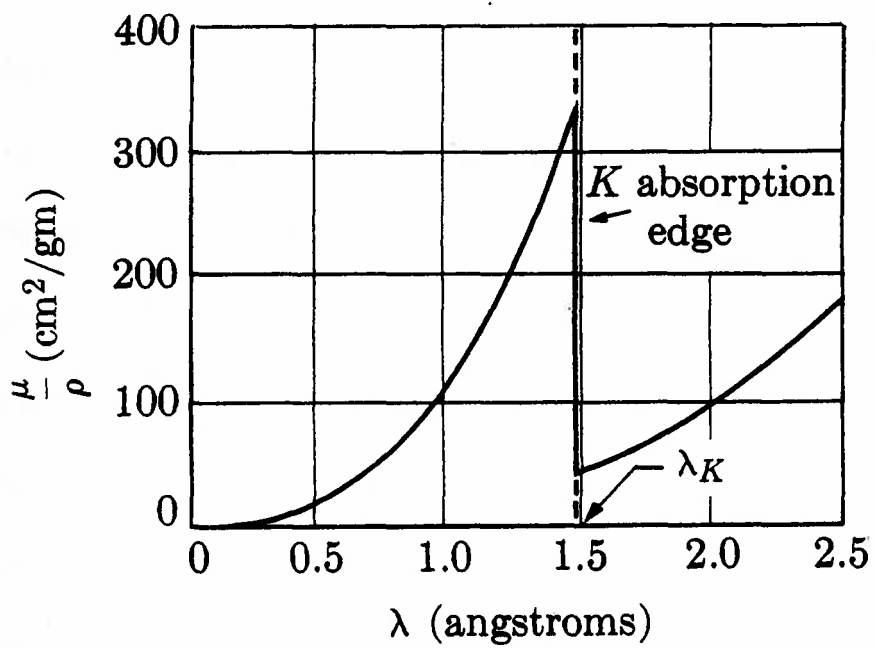


図 2-1 Niの質量吸収係数(μ/ρ)のX-線波長依存性

要なエネルギーに対応している。これがいわゆる吸収端と呼ばれているものである。この吸収端付近を詳しく調べると、吸収係数はなめらかな曲線ではなくて図2-2に示すような複雑な形をしている。吸収端から30~50eVの範囲のX-線吸収スペクトルをXANES(又は、研究者の名前にちなんでKossel構造と呼ぶこともある)といい、X-線を吸収する原子と周囲の原子の結合様式によって変化する。XANESよりも高いエネルギー範囲でみられる波打ち、振動構造(吸収端から50~1000eV)をEXAFS(研究者の名前にちなんでKronig構造と呼ぶこともある)と呼んでいる。EXAFSは、Extended X-ray Absorption Fine Structureを略したものでX-線吸収端微細構造と訳される。あるいはXANESの領域も含めてXAFSと呼ばれることもある。このような吸収端付近の微細な振動構造の存在は1930年代から知られており⁽⁹⁾、原子構造を反映したものであろうと考えられていた。1970年代に入って、Sayers, Stern, Lytleらが、EXAFSをフーリエ変換することによって、X-線吸収原子のまわりの原子配列(動径分布)を与えることを理論的に導き、Geの結晶とアモルファス状態の動径分布の比較に成功した⁽¹⁰⁾。

1974年より、管球から得られるX-線と比べて格段に強度の高い白色光源が、スタンフォード大学放射光研究所(SSRL)に設置されたシンクロトロンから得られるようになり、精度の高いEXAFS測定が極めて短時間で行えるようになり、注目されるようになった。その後相次いで、世界各地にシンクロトロン放射光源が建設された⁽¹¹⁾。日本でも、つくばの高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン、放射光実験施設(Photon-Factory:PF)が1983年に開設され、全国の研究者の共同利用に供されるようになってから、急速にEXAFSのユーザーが増大しつつあり、ユニークな研究実績も着実にあがっている⁽¹²⁾。

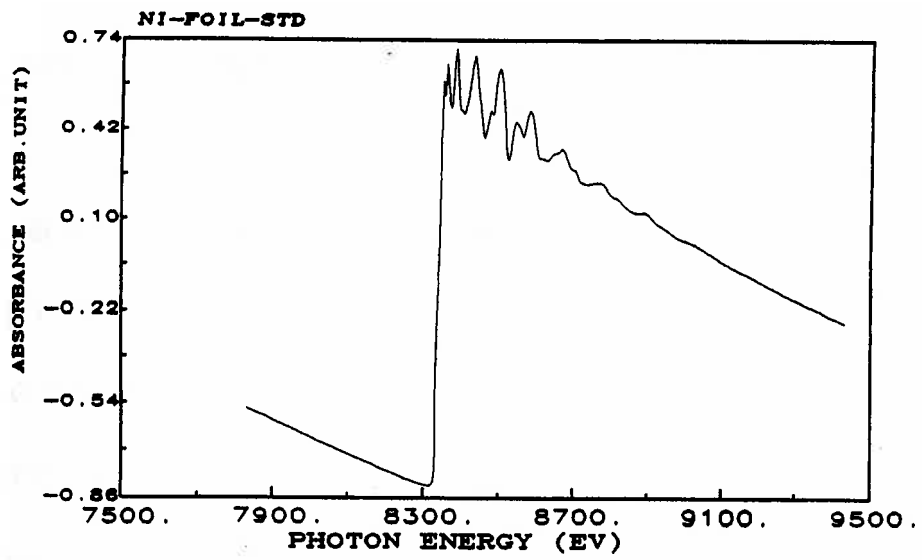


図 2-2 Ni箔の K 吸収端付近の X-線吸収スペクトル

このEXAFSの特徴は、

- 1)注目する原子から周囲の原子までの距離、配位数が分かる
- 2)試料が結晶に限らずアモルファスや液体、気体でも解析が可能である
- 3)溶液内の分子の状態について有用な情報が得られる(生化学、分子生物学の分野への応用が可能)
- 4)吸着物や希薄な不純物の結合の位置や状態についての情報が得られる

などである。また、現在、姫路近郊の播磨地区に高輝度のシンクロトン実験施設(SPRING-8)が建設中であり、数年後に国内外の研究者に開放されることになっている。これらは、第3世代のSOR光と呼ばれており、より高度な測定要求に応えたものになるであろう。

2-2 EXAFS理論の概要

X-線の吸収は、原子の内殻電子(例えばK-殻)が励起され、空準位であった状態へ遷移することによって起こる。この遷移のしやすさが、吸収係数に対応している。X-線の吸収によってEXAFSの生じる理由については、定性的に次のように考えることができる⁽⁶⁾。物質を構成している元素の吸収端以上のエネルギーのX-線が、吸収されると、

- 1)原子(吸収原子)の内殻電子が、X-線によってはじき出され、光電子となって放出される。
- 2)放出された光電子は、周囲の原子(散乱原子)によってはね返され、吸収原子に戻ってくる。

3)吸収原子から出ていく光電子と、周囲にある原子(散乱原子)によってはね返されて吸収原子の方向に戻ってくる電子の相互作用(干渉)が生じる。

4)この相互作用によって、内殻電子の遷移のしやすさに変動が生じる。このこと
によってX-線吸収スペクトルに振動成分が生じる。これがEXAFSである。

このことは、EXAFSが、X-線の吸収原子の周囲にある原子の配列に関する情報を含んでいることを示唆している。

吸収端のエネルギーを E_0 、入射X-線のエネルギーを $h\nu$ とすると、光電子のエネルギー E と波数 k は

$E=h\nu-E_0$, $E=p^2/2m$ および $p=h/\lambda$, $k=2\pi/\lambda$ の関係より

$$k=\{(h\nu-E_0)\cdot 8\pi^2m/h^2\}^{1/2} \quad (2-2)$$

と表せる。

Sayers, Stern, Leeらは、線吸収係数 μ から孤立原子の単調項 μ_0 を差し引き、 μ_0 で規格化したものをEXAFS関数 $\chi(k)$ として次のように定義した⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

$$\chi(k)=\{\mu(k)-\mu_0(k)\}/\mu_0(k)=\sum_j\{N_j|f_j(k,\pi)|/kR_j^2\}\exp(-2\sigma_j^2k^2)\cdot\exp(-2R_j/\lambda)\cdot\sin\{2kR_j+2\delta_1'+\Psi_j(k)\} \quad (2-3)$$

ここで、 R_j は吸収原子から散乱原子 j までの距離、 N_j は散乱原子の個数である。 k 殻からはじき出された光電子は吸収原子から出るときに δ_1' の位相変化を受け、距離 R_j 離れた j 原子によって振幅 $|f_j(\pi)|$ 、位相変化 $\Psi_j(k)$ の後方散乱を受け、再び吸収原子に戻り δ_1' の位相変化を受けて、励起された光電子と干渉することを示している。(2-3)式中で λ は、光電子の平均自由行程を、 σ_j は、吸収原子と散乱原子 j との距離の"ゆらぎ"によるぼけを示している。図2-2のNi-K吸収端付近のX-線吸収スペクトルから振動部分のみ、つまりEXAFSを取り出して、図2-3に示した。(2-3)式を詳し

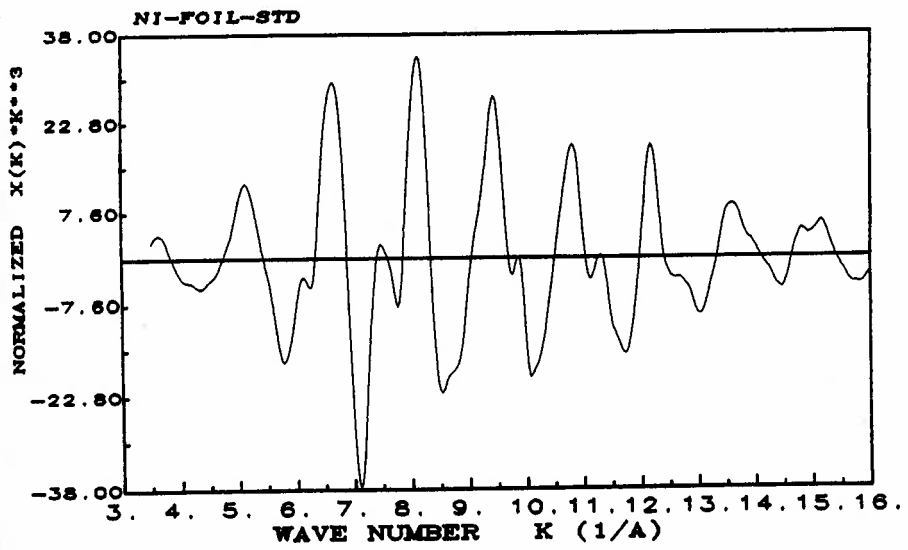


図 2-3 Ni箔の K 吸収端付近の EXAFS 信号

くみると、 $|f_j(k)|$, λ , σ_j が決まれば、あとは正弦関数中の δ_1' と Ψ_j を知ることによって R_j が求まる。

そこで、(2-3)式に $k|f_j(k)|$ をかけ、 $2\delta_1' + \Psi_j$ を既知として $\chi(k)$ をフーリエ変換すると

$$\begin{aligned}
 F(r) &= 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) k |f_j(k)| \sin[2kr + 2\delta_1' + \Psi_j(k)] dk \\
 &= 1/2\sqrt{2\pi} \sum_j N_j/R_j^2 \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \int_{-\infty}^{\infty} \cos[2k(r-R_j)] \exp(-2\sigma_j^2 k^2) dk + \Delta(r) \\
 &= 1/4 \cdot \sum_j N_j/\sigma_j R_j^2 \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \exp[-(r-R_j)^2/2\sigma_j^2] + \Delta(r) \quad (2-4)
 \end{aligned}$$

となり、 R_j の位置に σ_j の幅をもつピークのある動径分布が求まることを示している。この方法は、フーリエ変換法と呼ばれており、Sayers, Stern, Lytle が初めて考えたものである⁽¹⁰⁾。図2-3で得られたNi-K吸収端付近のEXAFSをフーリエ変換して求めたNi原子周辺の動径分布関数を図2-4に示す。図2-4には、 2\AA 以上の距離に4つのピークがあるが、これらは、fcc-Niの第1、第2、第3及び第4隣接原子の位置に対応している⁽¹⁵⁾。

2-3 EXAFSの測定

2-3-1 透過法によるEXAFSの測定

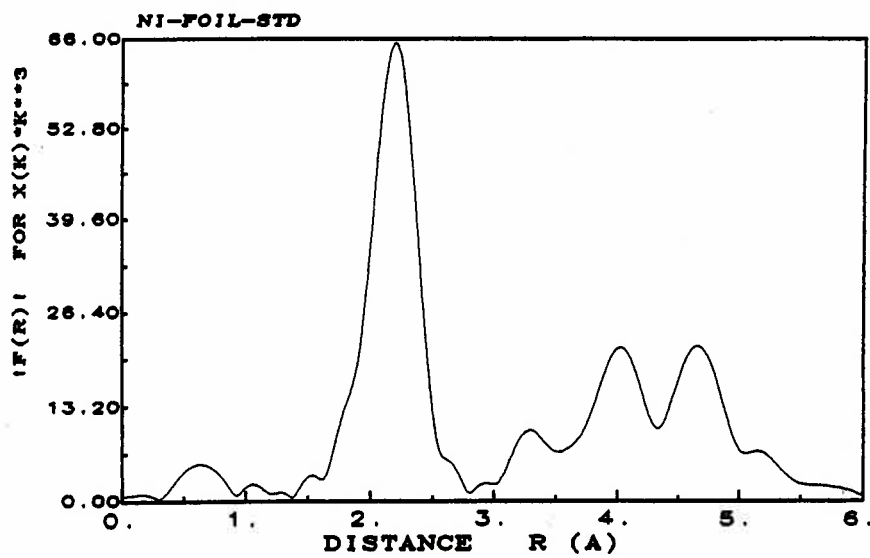


図 2-4 EXAFSのフーリエ変換によって得られたNi箔のNi原子周辺の動径分布関数

EXAFSの測定は、X-線のエネルギーを変えながらX-線の吸収係数を測定することである。EXAFSの振動部分の変化は、全体の吸収係数の数パーセント以下である。したがって、非常に精度の良い測定を行うことが求められる。EXAFS測定の基本的な構成は、以下のようなものである⁽⁶⁾。

- 1) 広いエネルギー範囲をもつ強力なX-線源、
- 2) X-線の単色化装置(モノクロメータ)、
- 3) 試料の保持装置、
- 4) 試料の透過前後のX-線の強度 I_0 , I の測定および記録装置、
- 5) X-線のエネルギーを変化させながら、 I_0 と I が測定できるような制御装置

高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設のBL10Bに設置されているEXAFS測定装置のブロックダイヤグラムと写真を図2-5および図2-6に示す⁽¹⁶⁾。

EXAFSのパイオニアであるSayersは、通常の管球によるX-線発生装置を使って測定を行った⁽¹⁷⁾。しかし、この方法だと信頼性のもてるデータを得るには長時間(1週間以上)の測定時間が必要になる。現在では、粒子加速器から得られる極めて強力な白色X-線(通常のX-線の $10^4 \sim 10^6$ 倍の強度⁽⁷⁾)である放射光(SOR)が用いられる場合がほとんどである。回転陽極型のX-線発生装置と位置敏感検出器(PSPC)を組み合わせたEXAFS測定装置も市販されている。

2-3-2 表面EXAFSの測定法

近年、種々の表面処理を施した半導体や金属の表面近傍の構造に関する関心が、

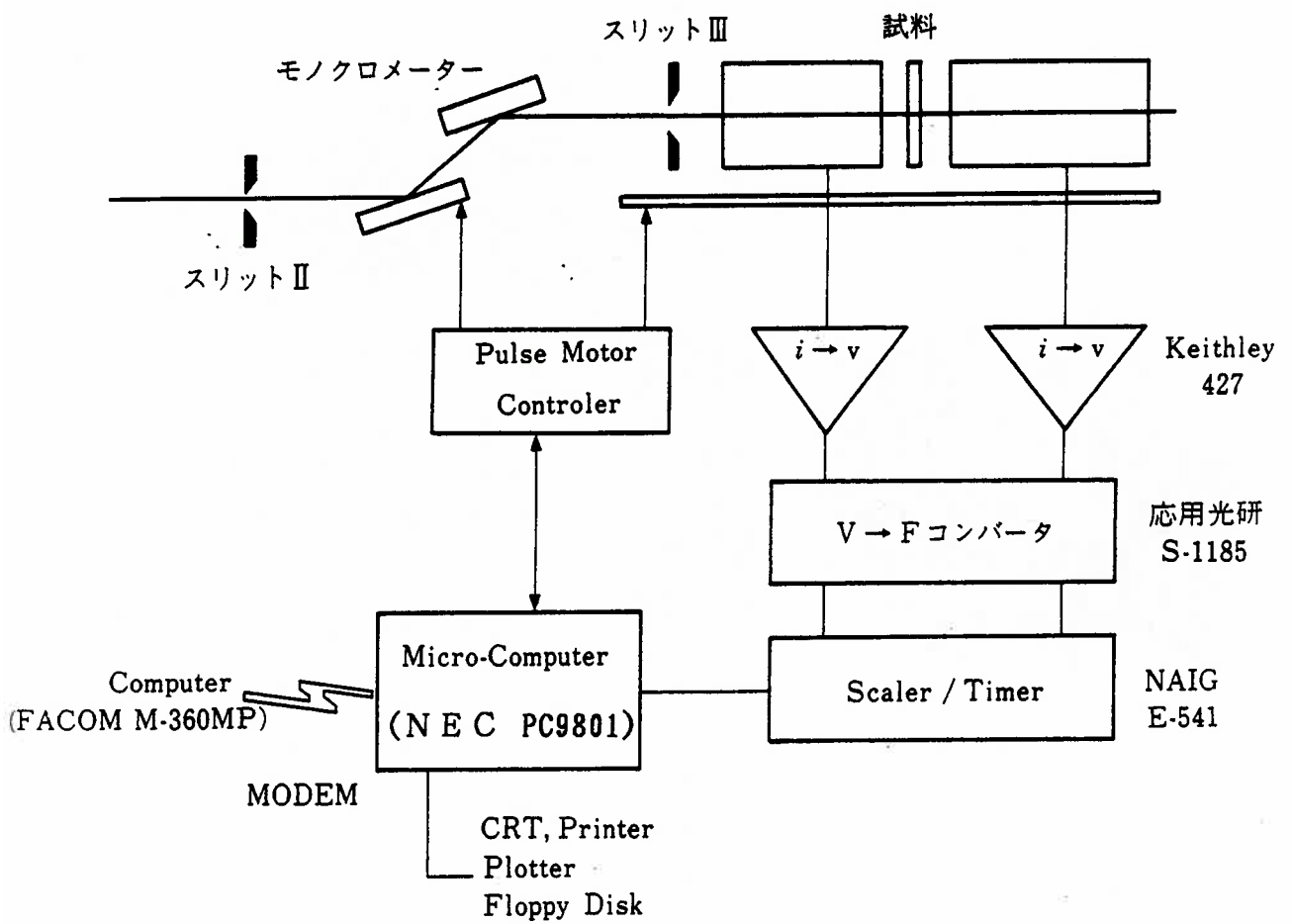
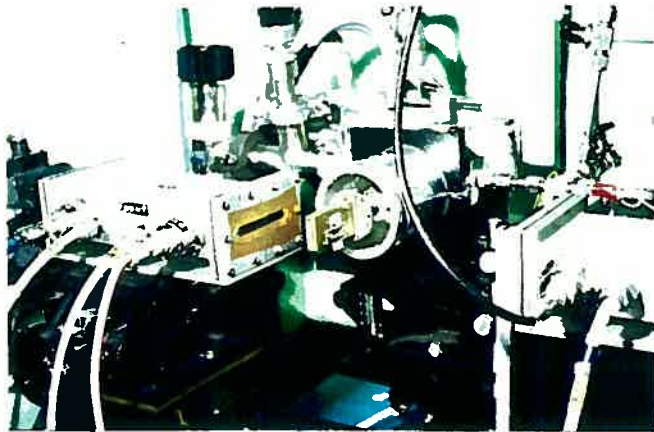


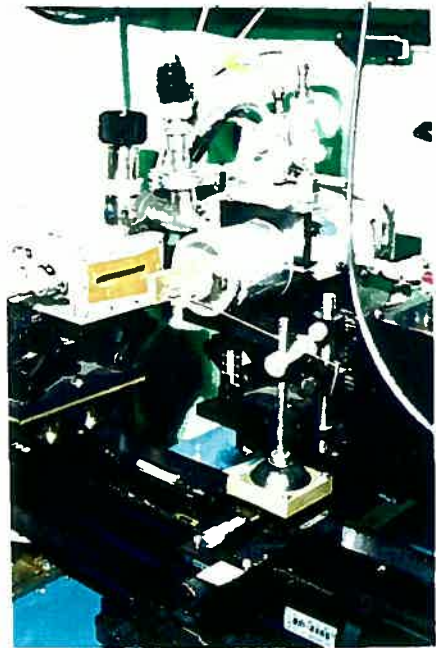
図 2-5 高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設ビームライン10Bに設置されているEXAFS測定装置のブロックダイアグラム



イオンチャンバ-と試料



モノクロメ-タと制御部



ビ-ムと試料の
位置合わせ

図 2-6 本研究で用いた高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL10BのEXAFS測定装置

急速に高まってきている。表面近傍の構造を透過法で測定することは出来ず、表面EXAFS法が有効である。2-2節のEXAFSの理論でみたように、EXAFSはX-線の吸収による内殻電子の空順位への遷移確率に関係した現象である。図2-7に示すように、物質にX-線が吸収されると光電子や蛍光X-線などが表面から放出される⁽⁷⁾。放出される電子の収量 γ は吸収されたX-線量と比例関係にあると考えられるので、

$$\gamma \propto 1 - \exp(-\mu L) \approx \mu L \quad (2-7)$$

となる。ここで μ はX-線の吸収係数であり、 L は電子の脱出深度である⁽¹⁸⁾。したがって光電子の収量を測定することによって、電子の脱出深度($L \sim 50 \text{ \AA}$)程度の表面近傍のEXAFSを測定することができる。この光電子を検出するのが、全電子収量法と呼ばれる表面EXAFS(SEXAFS)の1つである。図2-8に全電子収量法の装置の概要を示した⁽¹⁸⁾。表面EXAFSには、この方法の外に蛍光X-線やオージェ電子を測定する方法もある。

2-4 解析方法

EXAFSの解析法は、国際的な標準化が進められつつあるが⁽¹⁹⁾、現状では、それぞれの研究者が独自の解析プログラムを作成して解析を行っている。ここでは、著者が用いている解析プログラムEXAFS1⁽²⁰⁾(東大・分光化学センター編)に沿って解析方法について解説する。

測定で得られた吸収スペクトルから、吸収端付近の振動構造のみを抽出する必要がある。そこで、まずスペクトルを吸収端前(pre-edge)、吸収端(edge)、吸収端後(post-edge)の3領域に分けて順にデータ処理を行う。

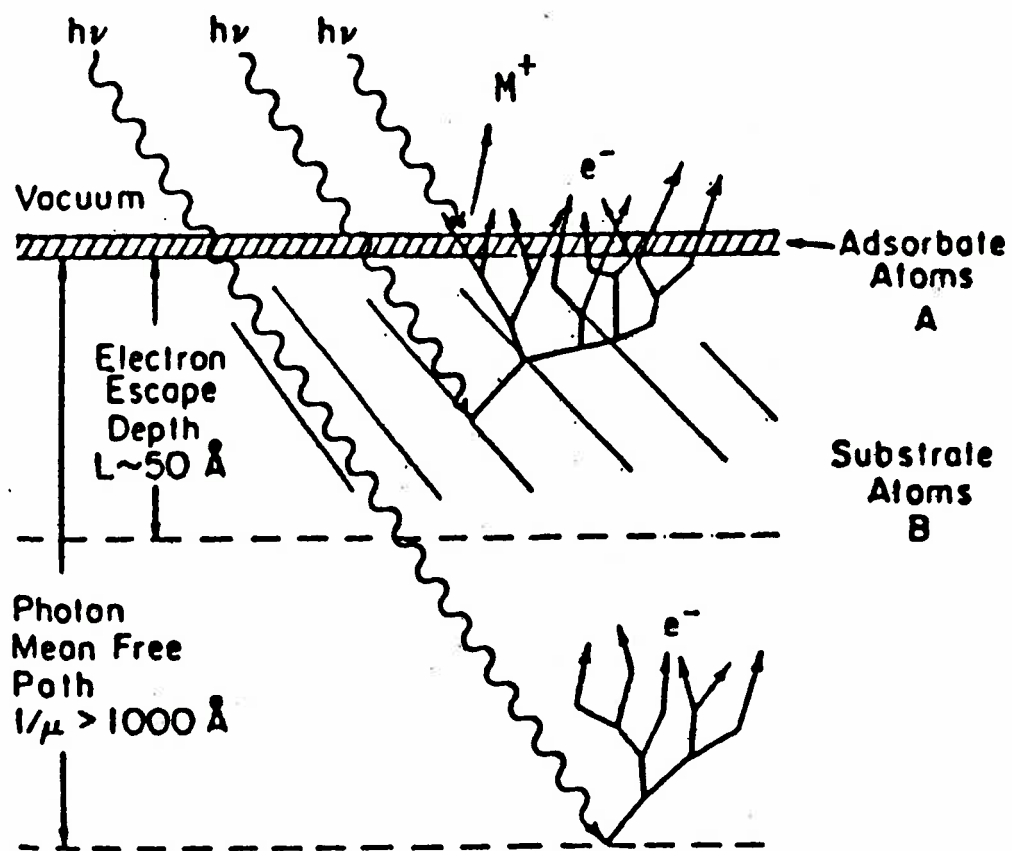


図 2-7 X-線の吸収にともなう表面近傍の励起現象

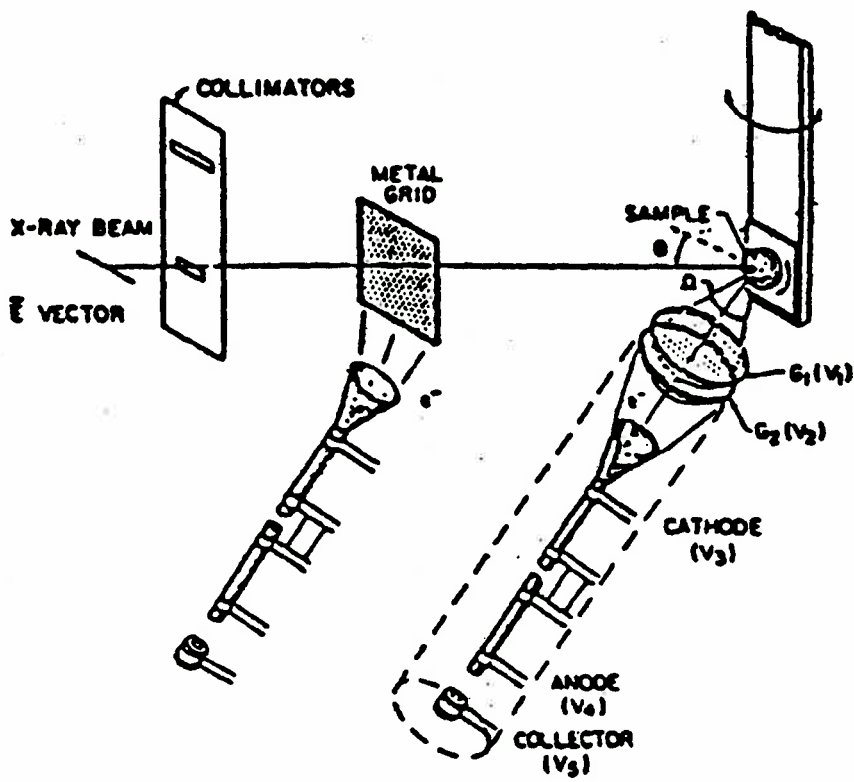


図 2-8 表面EXAFS(全電子収量法)の概要

A. 吸収端前

一般にX-線の吸収は、波長 λ の3次と4次の式でフィットできる。そこで吸収端前の生データを最小自乗法によってフィットし、それを外そうしてバックグラウンドの差し引きを行う。これを ε' とする。

B. 吸収端

X-線によってはじき出された光電子の波数に依存してEXAFSの構造が出現するのであるから、まづ運動エネルギーを見積もる必要がある。そのためには、光電子の飛び出す”しきい値”(threshold)、すなわち吸収端を決めなければならない。吸収の立ち上がり部分でエネルギーに対して微分をとり、その最大値をとる点を吸収端とする。ここで求めた吸収端のエネルギーを E_0 、入射X-線のエネルギーを E とすると、光電子の波数 k は、

$$k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2} \quad (2-8)$$

となる。

C. 吸収端後

Aで求めたスペクトル $\varepsilon'(k)$ から更にEXAFSの振動部分のみを取り出すには、周囲の原子からの散乱のない、自由原子の場合のなめらかな吸収曲線を求めて差し引かなければならないが、EXAFS1では、smoothing法とcubic spline法を併用して求めている。このようにして求めた自由原子のなめらかな吸収曲線を $\varepsilon_0(k)$ とする。

D. 規格化(norm)

(2-3)式によって $\chi(k)$ を求めるわけであるが、実際には、前述の $\varepsilon_0(k)$ 、 $\varepsilon'(k)$ を使って以下の(2-11)式にしたがって求める。

$$\chi(k) = \{\varepsilon'(k) - \varepsilon_0(k)\} / \{\mu_0(k)t\} \quad (2-9)$$

μ_0 は、次のVictoreenの式で与えられる。

$$\mu_0(\lambda) = C_0 \lambda^3 + D_0 \lambda^4 \quad (2-10)$$

この μ_0 と吸収端近くの規格点 $k = k_{\text{norm}}$ における実測値 ε_0' を使って厚み t を見積もる。

$$t = \varepsilon_0'(k_{\text{norm}}) / \mu_0(k_{\text{norm}}) \quad (2-11)$$

E. フーリエ変換

(2-9)式で得られた $\chi(k)$ を次式によってフーリエ変換する。

$$F(R) = (2\pi)^{-1/2} \int_{k_{\text{min}}}^{k_{\text{max}}} W(k) \cdot k^n \chi(k) \cdot \exp(-2ikR) dk \quad (2-12)$$

ここで $W(k)$ は、フーリエ変換する領域の両端での打切り誤差を減らすための窓関数と呼ばれるものである。 k^n をかけてあるのは、吸収端のエネルギー E_0 のとり方による依存性を減らすためのものである。

F. カーブ・フィッティング

フーリエ変換によって吸収原子周辺の散乱原子の分布の概略を知ることができた。しかし、吸収原子からみて j 番目の原子までの距離 R_j や熱振動因子 σ_j 、散乱原子の配位数 N_j を精度良く求めるためには、次に述べるカーブ・フィッティングによらなければならない。まず、(2-12)式のフーリエ変換によって近似値 R_j' が得られるから、 ΔR を適当にとり、 $F(R)$ を逆変換すると、EXAFSの第1配位付近が再現されるはずである。

$$k^n \chi_i(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{R' - \Delta R}^{R_j' + \Delta R} W_i(R) F_i(R) \exp(2ikR) dR \quad (2-13)$$

一方理論式によれば、

$$k^n \chi_i(k) = k^n \sum_j \{ N_j |f_j(k, \pi)| / k R_j^2 \} \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2R_j/\lambda) \cdot \sin(2kR_j + 2\delta_j' + \Psi_j(k)) \quad (2-14)$$

構造パラメータ (R_j, N_j, σ_j) を変化させて(2-13)式で示す実験値と(2-14)式で示す理論値の差を最小になるように最適化(フィッティング)を行い、精度の良い構造パラメータを得る。

ここで後方散乱振幅 $f_j(k, \pi)$ と全位相シフト ($2\delta_j' + \Psi_j(k)$) として用いられる値には2通りの方法がある。1つは、Teo, Leeによって計算された理論値⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾を使う方法であり、EXAFS1では、パラメータ化して外部ファイルに格納してあり、使用時に呼び出して使う。もう1つの方法は、構造が知られている標準化合物(モデル化合物)のEXAFS測定を行い、予め後方散乱振幅と全位相シフトを実験的に求めておき、その値を使用する方法である。

2-5 EXAFSの応用

EXAFSは、様々な分野で構造解析の手段として応用分野を拡大しつつある。非晶質の構造研究では、隣り合う2つの原子間距離、配位数を決めることが1つの大切な課題であるが、これは、EXAFSの得意とするところであり、この分野での研究例は多い。触媒(アルミナ、遷移金属、ゼオライト)活性に関与している中心金属周辺の配位の決定にもEXAFSは注目されている。ヘモグロビンなどの金属を含む複雑なタンパク質の構造や機能を研究するうえでも、EXAFSは重要な役割を果たしている。Ga As(110)面上に吸着したO等、表面の研究には、表面EXAFSが使われている。

1992年8月に神戸で行われた第7回EXAFS国際会議での発表論文から、EXFASの応用例を列挙してみる⁽²⁴⁾。1)磁性材料：8件，2)非晶質材料：38件，3)高温超伝導材料：22件，4)吸着：5件，5)生体物質：22件，6)界面：43件，7)触媒：28件，8)無機および有機材料：36件，9)半導体：6件。

1994年にベルリンで行われた第8回EXAFS国際会議で発表された研究報告は、合計468編で、その内訳は、以下のとおりである。XAFSの基礎理論：66、データ解析法：36、実験技術：37、バルク結晶：42、不規則系：41、界面：17、表面・吸着：45、材料科学：86、触媒：45、生体物質：29、磁気EXAFS：24 である⁽²⁵⁾。

参 考 文 献

- (1) B. K. Teo and D. C. Joy: EXAFS Spectroscopy, Plenum, New York, (1980).
- (2) A. Bianconi, L. Incoccia and S. Stipcich: EXAFS and Near Edge Structure, Springer-Verlag, Berlin, (1983).
- (3) B. K. Teo: EXAFS-Basic Principles and Data Analysis, Springer-Verlag, Berlin, (1985).
- (4) 黒田晴雄、藤川高志: 化学の領域 33, (1979)276.
- (5) 細谷資明, 川村隆明, 深町共栄: 応用物理 47, (1978)708.
- (6) 吉田郷弘: 化学 35, (1980)544.
- (7) 大柳宏之, 太田俊明: 真空 26, (1983)219.
- (8) B. D. Cullity: Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, London, (1959)。
- (9) R. L. Kronig: Z. Phys. 70, (1931)317.

- (10) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. Lett. 27, (1971)1204.
- (11) 日本物理学会編: シンクロトロン放射, 培風館, 東京, (1986).
- (12) 高エ研編: Photon Factory Activity Report, 1~11, 高エ研, つくば, (1983)
~(1994).
- (13) D. E. Sayers, E. A. Stern and F. W. Lytle: Phys. Rev. B 11, (1975)4836.
- (14) P. A. Lee and J. P. Pendry: Phys. Rev. B11, (1975)2795.
- (15) T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 205, (1992)195.
- (16) 高エネルギー加速器科学研究奨励会編: PF-EXAFS実験の手引き, 高エ研, つくば (1985).
- (17) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: Phys. Rev. B 11, (1975)4825.
- (18) 太田俊明: 放射光を利用したEXAFS(高エネルギー加速器科学研究奨励会編), 40, つくば (1985).
- (19) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: Physica B 158, (1989)701.
- (20) 東大・分光化学センター編: EXAFS1利用者マニュアル, 東大分光化学センター, 1985
- (21) B. K. Teo and P. A. Lee: J. Am. Chem. Soc. 101, (1979)2815.
- (22) B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger, B. M. Kincaid: J. Am. Chem. Soc. 99, (1977)3854.
- (23) P. A. Lee, B. K. Teo and A. L. Simons: J. Am. Chem. Soc. 99, (1977)3856.
- (24) H. Kuroda: Program and Abstract of XAFS VII, (August 23-29, 1992, Kobe).
- (25) 那須稔雄、日本金属学会報、33(1994)1532.

第3章 メカニカルアロイングによる 結晶のアモルファス化反応にともな う局所構造の変化

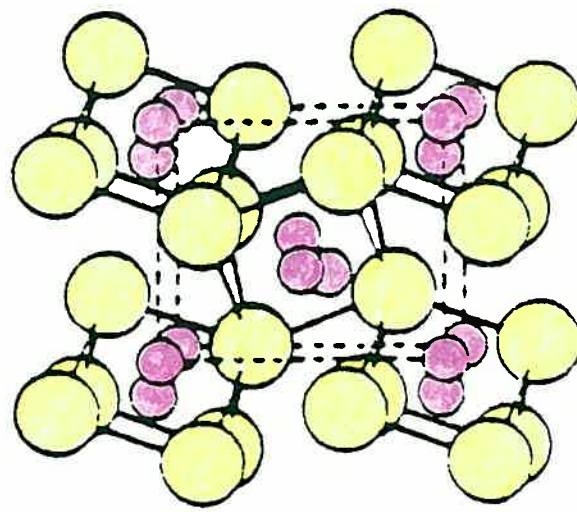
第1節 Fe-B系混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

3-1-1 はじめに

アモルファス合金の生成可能な組成範囲は、製造方法によって異なることが、最近明らかになってきている。例えば、Fe-B系では、液体急冷法によってアモルファス化が可能な組成範囲は、12~27at%B⁽¹⁾であるのに対して、メカニカルアロイング法では、この組成範囲でアモルファス化が達成されない。逆に、より多くのB元素を含む組成、30~60at%B⁽²⁻³⁾でアモルファス化が達成されたという報告がある。図3-1-1に液体急冷法とメカニカルアロイング法によるアモルファス化の可能な組成範囲を状態図とともに示す。本節で行われる研究の目的は、液体急冷法でアモルファス化が可能であるが、メカニカルアロイングでは不可能な20at%Bと、これとは逆に液体急冷法でアモルファス化が不可能だが、メカニカルアロイングで可能な50at%Bの組成でメカニカルアロイングの進行にともなう構造の変化をEXAFSの方法によって観察し、液体急冷法とメカニカルアロイングによる合金のアモルファス化のメカニズムの比較検討を行うことである。

3-1-2 実験方法

メカニカルアロイングの出発原料は、Fe(純度99%, 200メッシュ)とB(純度97%, < 1 μm)の混合粉末2種類、①Fe₈₀B₂₀, ②Fe₅₀B₅₀である。使用したボールミルは、振動



FeB

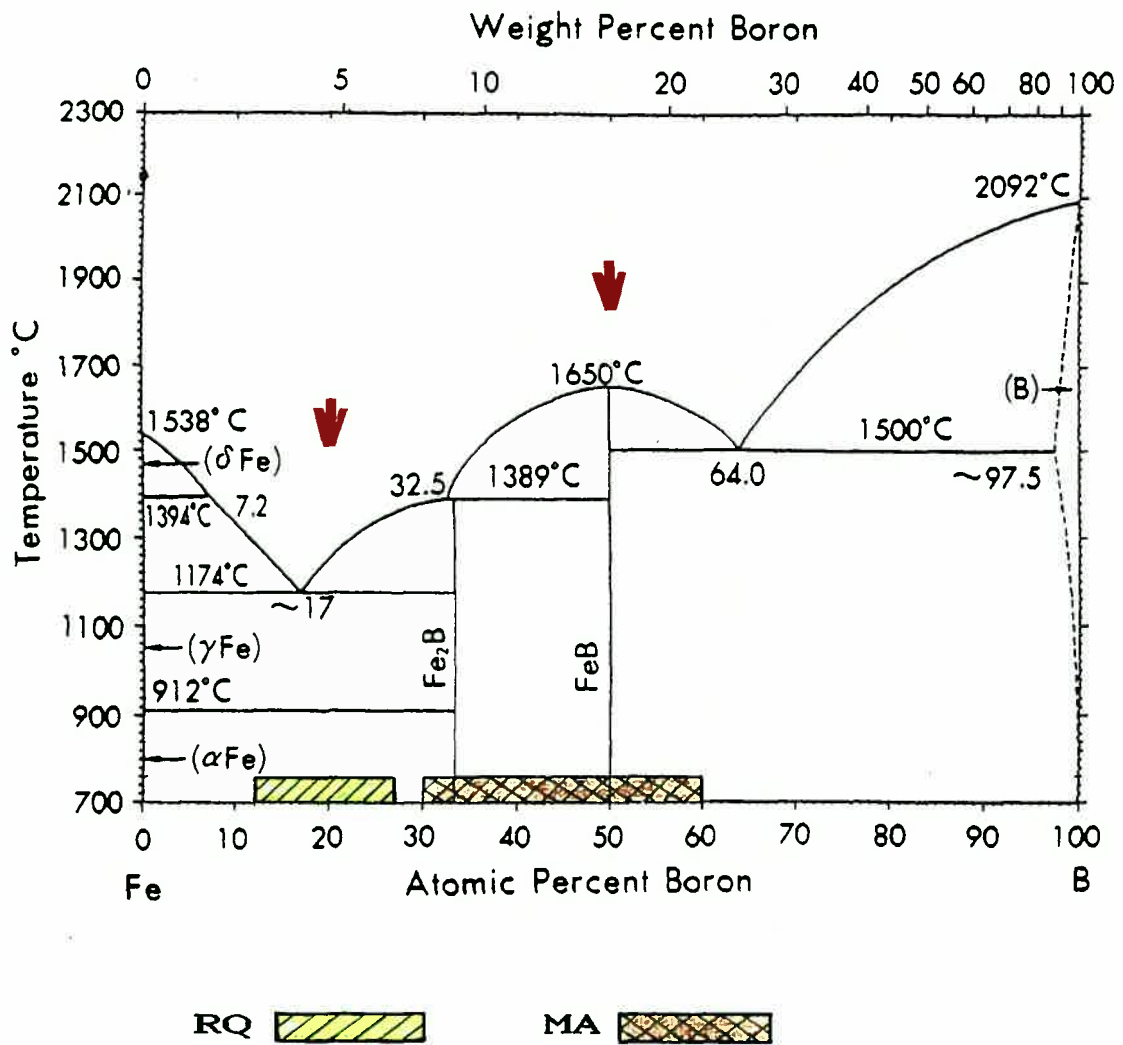


図 3-1-1 Fe-B系状態図および液体急冷法とメカニカルアロイングによるアモルファス化の可能な組成範囲と実験に用いた試料の組成（矢印）、およびFeBの結晶構造

型の装置(SPEX-8000)である。工具鋼製のミル容器と440Cマルテンサイト製のボール(直径7.9mm)を使用してミリングを行った。試料とボールの重量比は1:30である。試料の酸化を防ぐために、試料の装填・採取などの操作は、高純度アルゴン雰囲気中で行った。メカニカルアロイングによるFe原子周辺の原子配列の変化を通常のX線回折法とEXAFS法によって観察した。EXAFSの測定は、ブルックヘブン国立研究所(米国)のBL23Aに設置されている装置(2.5GeV, エネルギー分解能 $\Delta E/E \sim 2 \times 10^{-4}$, Si(220)2結晶モノクロメータ)を用いて行った。測定に用いた試料の模式図を図3-1-2に示す。測定したエネルギー範囲は、Fe K吸収端(7.1112keV)付近の約1000eVである。得られたEXAFS信号をフーリエ変換して、Fe原子周辺の動径分布関数を求め、メカニカルアロイングによる α -Fe結晶中へのBの拡散・固溶と結晶の崩壊過程を観察した。

3-1-3 結果および考察

図3-1-3(A)(B)にX線回折実験の結果を示す。ミリングの進行にともなって、両組成ともFe(110), Fe(200)ピークとも強度を減少させ、ピーク幅を増大させている。出発原料中には、Bが含まれているが、このBはもともとアモルファス状態であるので、B由来の回折ピークは現れていない。この結果と液体急冷法によって作成した $Fe_{80}B_{20}$ アモルファス合金のX線回折パターン⁽⁴⁾を比較してみた。これで見ると、ピーク幅は、5時間、10時間のいずれも、 $Fe_{50}B_{50}$ の方が $Fe_{80}B_{20}$ よりも大きく、液体急冷法によって作成したアモルファス合金の回折ピークの広がりにならなっている。そして $Fe_{80}B_{20}$ では、20時間になっても、Fe(110)だけでなく、Fe(200)が残存していた。それに対して、 $Fe_{50}B_{50}$ の場合、Fe(200)は完全に消失し、5時間ですでに液

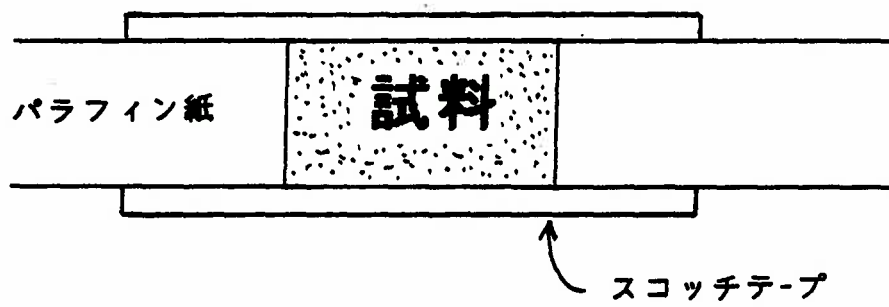


図 3-1-2 本研究で用いた透過法によるEXAFS測定用試料

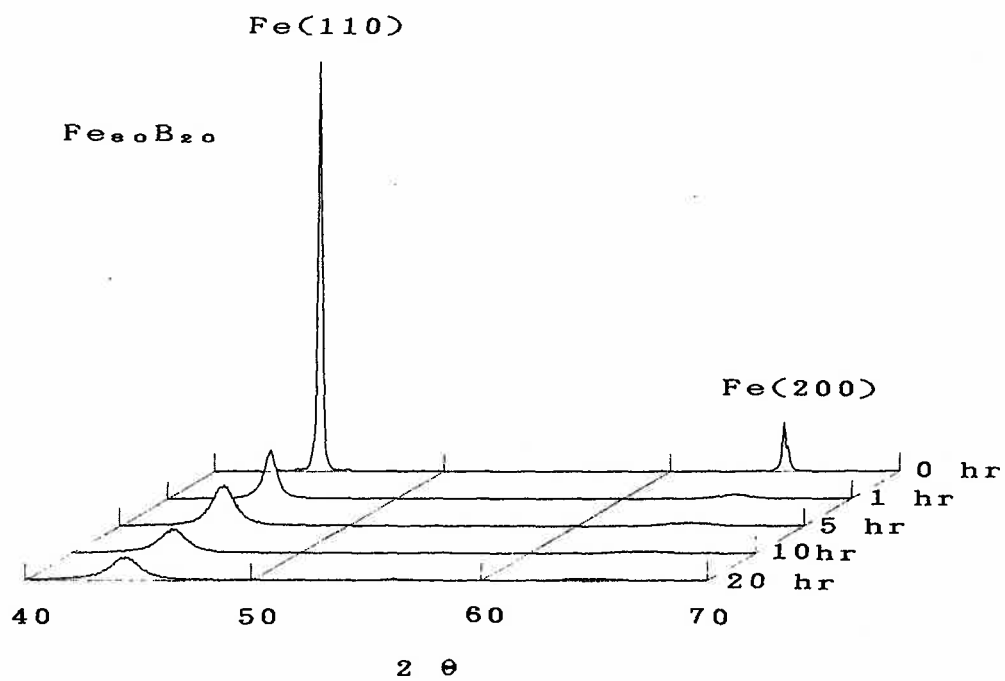


図 3-1-3(A) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金粉末のX-線回折パターンのミリング時間による変化

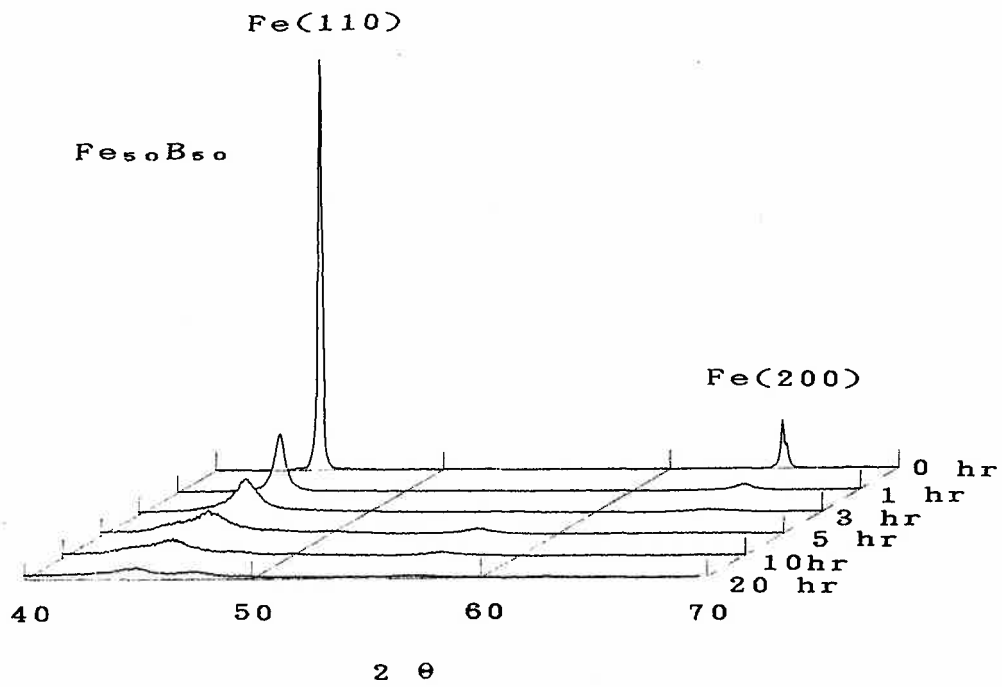


図 3-1-3(B) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ 合金粉末のX-線回折パターンのミリング時間による変化

体急冷法で作成したアモルファス合金のものに近い広がりを示し、アモルファス化が、進行していることを示した。

図3-1-4(A)(B)にメカニカルアロイング過程の $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ 混合粉末のX-線吸収スペクトルを示した。この吸収スペクトルからバックグラウンドを差し引いて得られた EXAFS信号, $k^3\chi(k)$ を 図3-1-5(A)(B)に示した。図3-1-5(A)に示すように $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の場合、 $k^3\chi(k)$ は、ミリングの進行にともなって強度を徐々に減少する傾向を示した。それに対して、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の場合、ミリング5時間になると $k^3\chi(k)$ は、急激に減少し、スペクトルの位相にも大きな変化が見られ、ミリング5時間で大きな構造変化が起こったことを示唆している。図3-1-6(A)(B)にEXAFS信号をフーリエ変換して得られた動径分布関数を示した。図3-1-6(A)に示すように $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の場合、Fe原子周りの動径分布には、ミリングの進行にしたがって、強度が徐々に減少するほかに基本的な変化が見られなかった。それに対して、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の場合、ミリング5時間になるとFeの第1ピークよりも短距離側に、Bの固溶を示すサブピークが出現する。それと同時に、Feの第2、第3、第4隣接原子に対応するピークの強度が突然大きく減少し、結晶の中・長距離秩序が失われる。このことは、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の場合、ミリングによってBのFe結晶中への強制固溶が起こり、それによって α -Feの結晶の中・長距離秩序が失われ、原子配列の乱れたアモルファス構造に変化することを示している。

Fe-B 系の状態図をみると、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ は、FeB化合物相の組成に対応する。FeB化合物の生成自由エネルギーは、 $-38\text{kJ/mol}^{(2)}$ である。それに対して、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の組成では、そのような化合物相は存在しない。このことは、メカニカルアロイングによる原子レベルでの混合のしやすさに関係しているものと思われる。つまり、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$

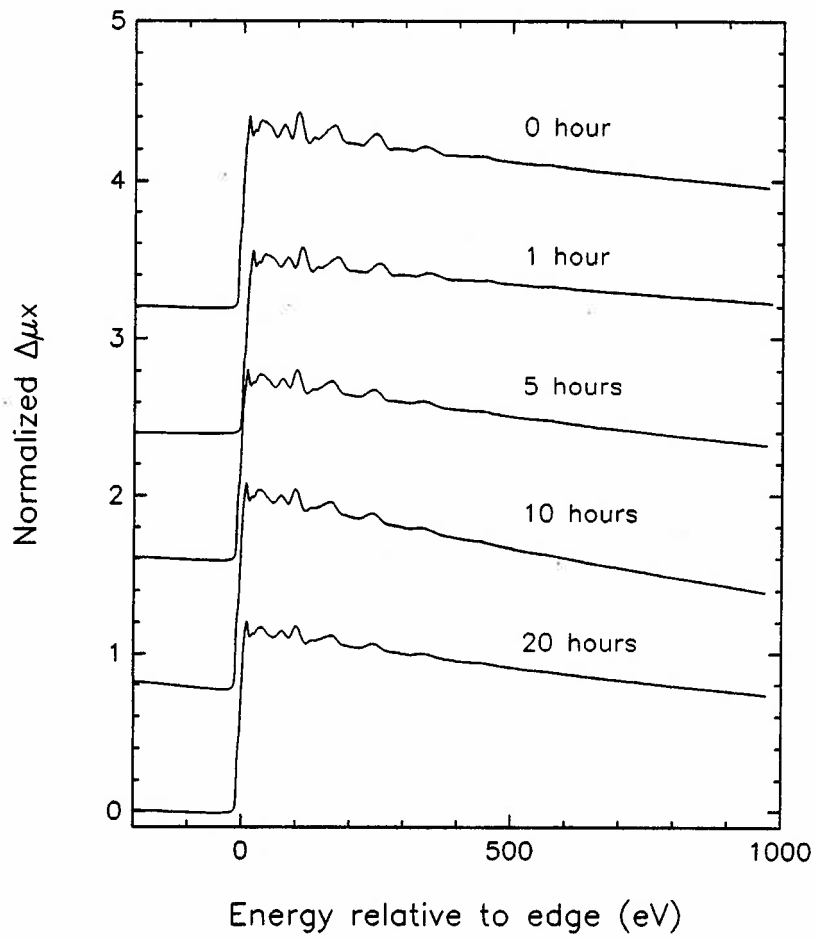


図 3-1-4(A) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金粉末のX-線吸収スペクトルのミリング時間による変化

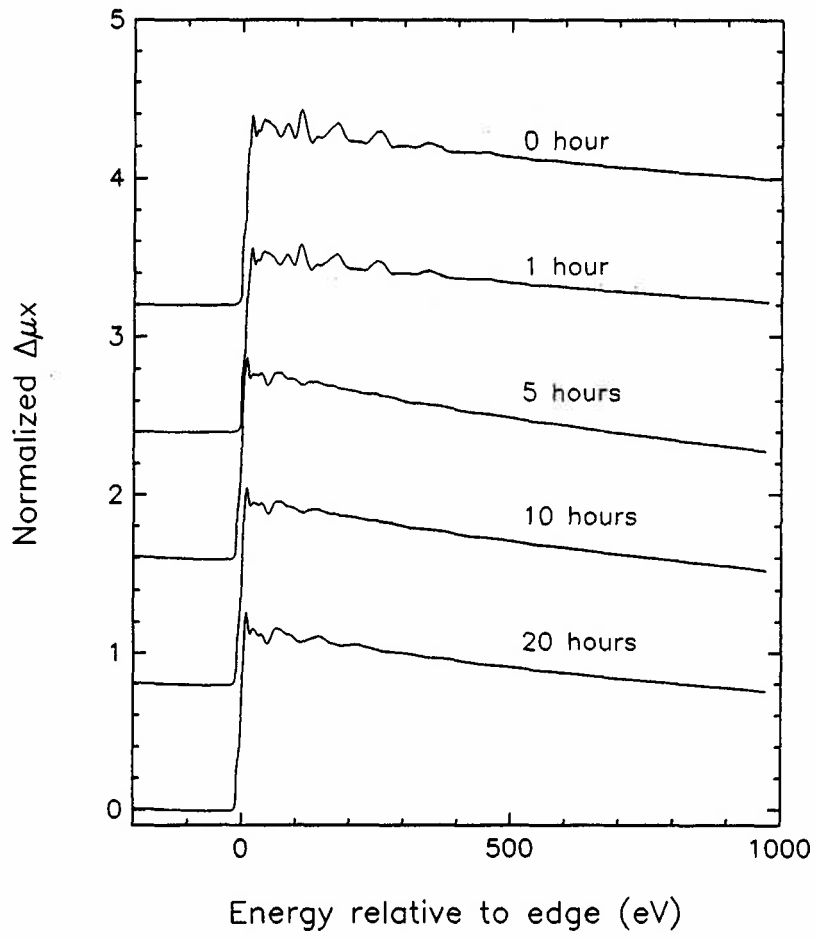


図 3-1-4(B) メカニカルアロイングによって作成したFe₅₀B₅₀合金粉末のX-線吸収スペクトルのミリング時間による変化

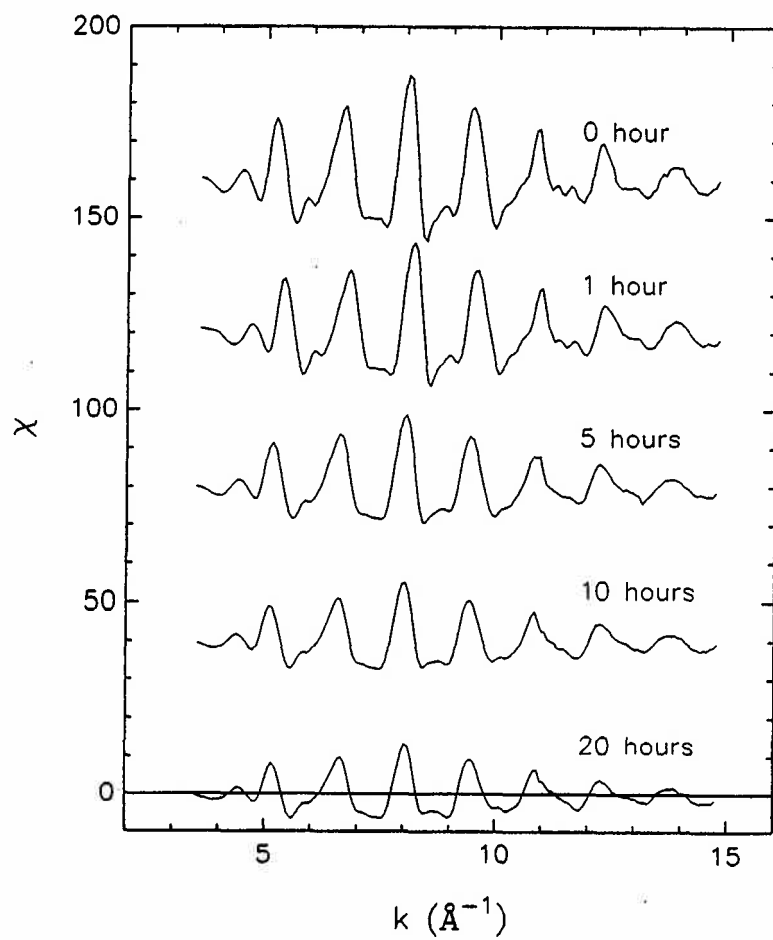


図 3-1-5(A) メカニカルアロイングによって作成した Fe₈₀B₂₀ 合金粉末のEXAFS ($k^3\chi(k)$)スペクトルのミリング時間による変化

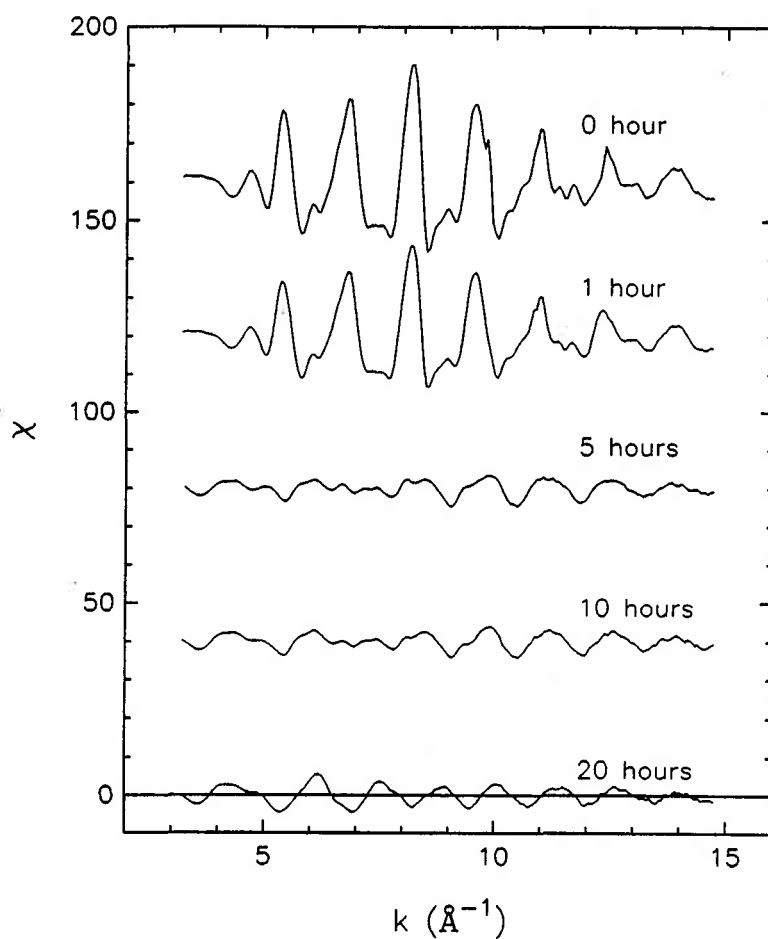


図 3-1-5(B) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ 合金粉末のEXAFS
 $(k^3\chi(k))$ スペクトルのミリング時間による変化

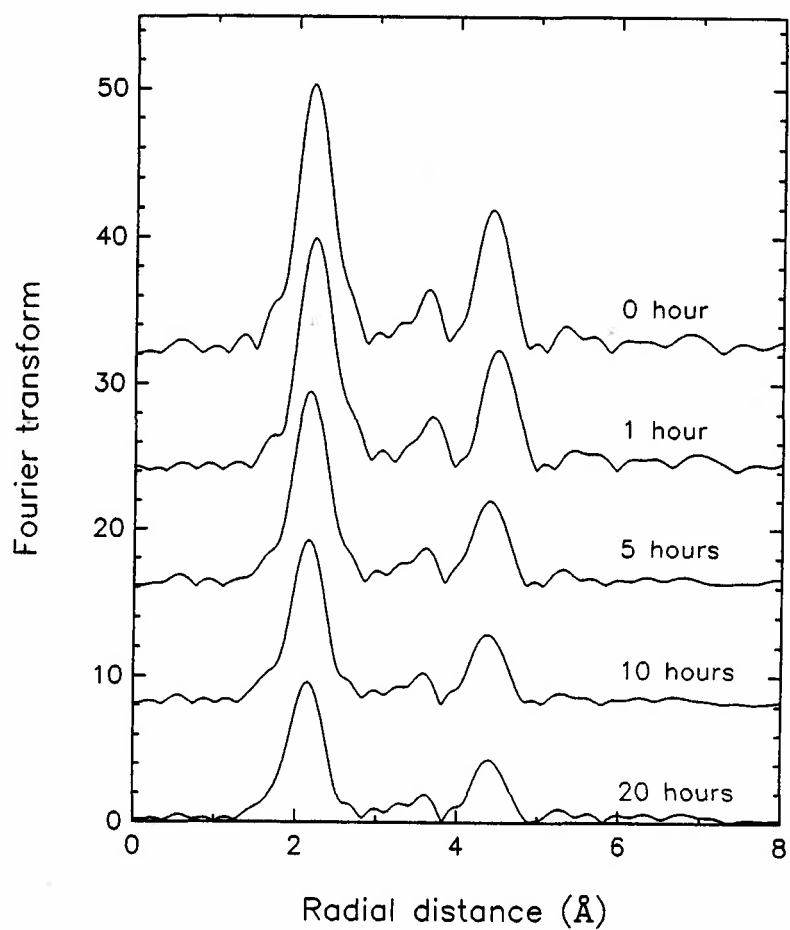


図 3-1-6(A) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金粉末の動径
 分布関数 $F(R)$ のミリング時間による変化

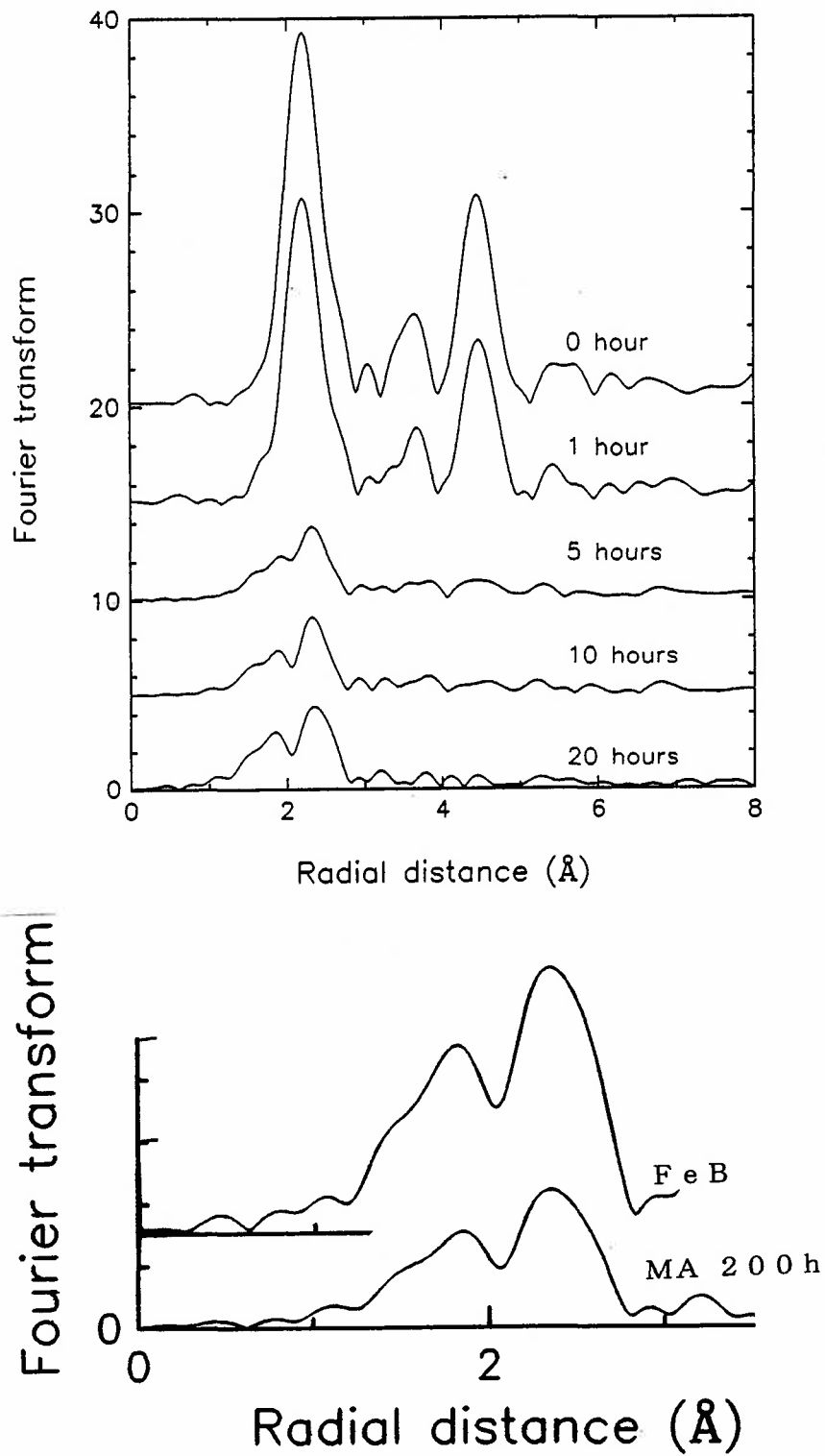


図 3-1-6(B) メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ 合金粉末の動径分布関数 $F(R)$ のミリング時間による変化、FeB化合物とメカニカルアロイング(200時間)で作成した合金の動径分布関数

の組成では、原子レベルでの混合が系全体の自由エネルギーを大きく減少させるので、メカニカルアロイングによる混合・固溶が極めて容易に起こる。このようにして、 α -Fe中への大量のBの固溶が、 α -Feの結晶の歪みエネルギーを増大させ、アモルファス化を達成させる。それに対して $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ では、そのような化合物相が存在せず、原子レベルでの混合による自由エネルギーの減少が、相対的に小さい。EXAFSの測定から得られた $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の動径分布ではメカニカルアロイングが長時間になっても α -FeへのBの固溶を示す変化はみられず、中・長距離秩序に対応するピークが残っていた。このことは、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ のメカニカルアロイングでは、Bは α -Fe結晶中には、強制固溶されず、結晶粒界などに選択的に存在するものと思われる。したがって、 α -Fe結晶そのものに蓄えられる歪みは、小さく、アモルファス化は起こらない。

Egami, Wasedaによれば、液体急冷法におけるアモルファス合金の形成条件は、その合金系での構成原子の寸法比が0.8以下であり、共晶組成からのずれがある値以下であることとされている⁽⁵⁾。 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ は、Fe-B系の共晶組成(17%B)に近く、FeとBの寸法比も0.77で条件を満たしており、液体急冷法でアモルファス化が起こる。それに対して $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ は、近くに共晶組成がなく液体急冷法ではアモルファス化の条件を満たしていないので、アモルファス化は起こらない。また、ボールミリングを20時間行った $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の試料の1~3Åの範囲の動径分布関数はFeB化合物の動径分布関数と極めて類似していた。このことは、メカニカルアロイングで得られた $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ アモルファス合金の局所構造はFeB化合物の局所構造と類似のものであることを示している。

3-1-4 小 括

液体急冷法によってアモルファス化が可能だが、メカニカルアロイングではアモルファス化が起こらない $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ と、メカニカルアロイングによってアモルファス化が可能だが、液体急冷法ではアモルファス化が不可能な $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の2種類の組成でメカニカルアロイングを行い、その原子配列の変化をEXAFS法で検討した。その結果、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ のメカニカルアロイングの場合、処理5時間で、 α -Fe結晶中へのBの固溶を示すピークが動径分布関数に明確に現れる。それとともに、 α -Fe結晶中に大きな歪みが蓄えられ、中・長距離秩序に対応するピークの強度が減少し、原子配列の乱れたアモルファス構造に変化する。 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ のメカニカルアロイングの場合、 α -Fe結晶中へのBの固溶を示すピークは出現しなかった。そのためにアモルファス化は起こらない。この結果は、メカニカルアロイングによる合金元素の原子レベルでの混合の可否が、混合の自由エネルギー変化の大小に大きく依存していることを示唆している。また、メカニカルアロイングで得られた $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ アモルファス合金の局所構造はFeB化合物と類似している。

参 考 文 献

- (1) 鈴木謙爾、福永俊晴；水谷宇一郎、星野善樹、山田 裕・編、アモルファス合金作成の手引き（アグネ技術センター、東京、1986）p80.
- (2) H. Shirahata and M. Nagumo, Report of Materials Science and Technology, Waseda Univ. 42(1991)15.
- (3) A. Calka and A.P. Radlinski, Appl. Phys. Lett. 58(1991)119.
- (4) 那須稔雄、長岡邦夫、菅野徳明、日本産業技術教育学会誌、27(1985)7.
- (5) T. Egami and Y. Waseda: J. Non-Cryst. Solids 64(1984)113.

3-2 Fe-C混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

3-2-1 はじめに

メカニカルアロイング法は、従来の方法でアモルファス金属を作成する際の困難さを克服する可能性を秘めている。例えば、Sherif, Suzukiらは、合金成分の融点が極端に異なり、液体急冷法ではアモルファス化が不可能なAl-Ta系合金でアモルファス化をメカニカルアロイング法によって成功した⁽¹⁾。また、Fe-C系では、通常の液体急冷法でアモルファス合金は、得られない⁽²⁾。最近、Inoueらは、2段階急冷法によって Fe-C系のアモルファス合金の作成に成功した⁽³⁾。この2段階急冷法によれば、通常の液体急冷法と比べてより大きな冷却速度を得られるからである。このFe-C系混合粉末のメカニカルアロイング法によるアモルファス化に関する報告は、これまでにない。本節の目的は、Fe-C系混合粉末のメカニカルアロイング法によるアモルファス化の可能性を検討し、その過程における局所構造の変化をEXAFS法によって明らかにすることである。

3-2-2 実験方法

低エネルギー型の転動ミルを用いたメカニカルアロイング法によって、Fe-C系合金を作成した。使用したミル容器は、内径108mm, 長さ105mmのステンレス鋼製のものである。この容器中に、硬質の鋼製のボール(直径15mmと20mm)と高純度アルゴンと出発原料を入れてミリングを行った。ミリングは、室温下で、毎秒1.8回転の条件で行われた。出発原料は、Fe粉末(200メッシュ、純度99.0%)とC粉末(44 μ m, 純度99.0%)の混合粉末である。その組成は、0.0, 3.61, 17.28, 25.0 at%Cの4種類である。

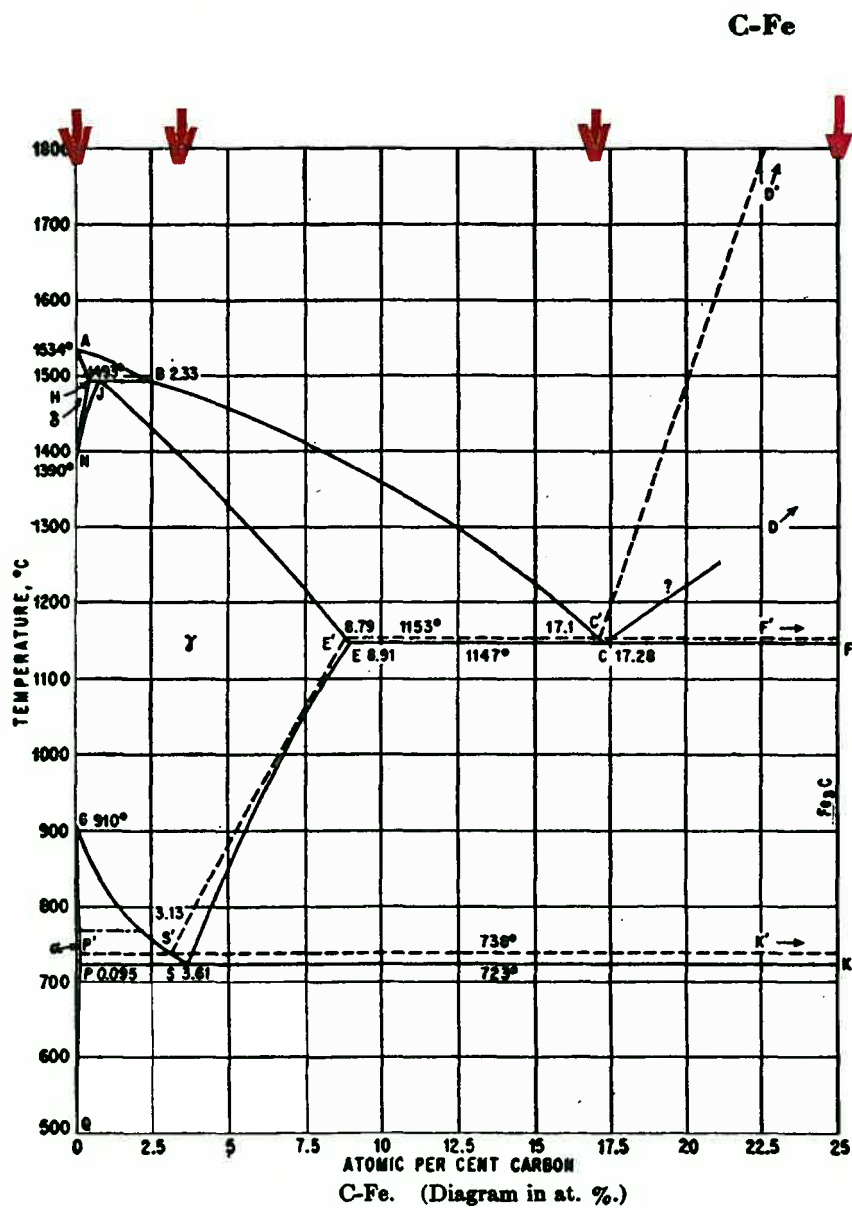


図 3-2-1 Fe-C系合金の平衡状態図と実験に用いた試料の組成(矢印)

図3-2-1に4種類の試料の組成を状態図中に記したものを示す。ミリングを開始してから 0, 50, 100, 200, 300, 400, 700時間後にミリングの装置を止めて、X-線回折およびEXAFS測定用の試料を採取した。

Mo K α 線(40kV, 20mA)を用いて、試料のX-線回折パターンを測定した。また、試料粉末の形状をSEM(JEOL; JEM-2000FX)で観察した。同時に、試料の半定量的な分析をエネルギー分散型の装置(Tracor Northern; TN-5400)を用いて行った。試料の示差熱分析(Shimadzu; DTA-40)を昇温速度 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 Ks⁻¹で行った。DTAの測定から、試料の結晶化温度と結晶化の活性化エネルギーをKissingerの方法⁽⁴⁾で求めた。

625メッシュの篩を通過した粉末(直径20 μ m以下)を用いてEXAFSおよびXANESの測定を行った。測定は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設(2.5GeV, 最大200mA)のBL10Bに設置されている装置を使用して行われた。Fe K吸収端(7.112 keV)付近の約1000 eVの範囲で、透過法によってX-線吸収スペクトルを測定した。吸収スペクトルから求めたEXAFS $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して、Fe原子周辺の動径分布関数を求めた。位相シフトを考慮してフィッティングを行い、構造パラメータ(原子間距離、配位数)を求めた⁽⁵⁾。メカニカルアロイング過程で得られた試料のXANESスペクトルの実測値と、クラスターの大きさを変えて求めたXANESの計算値の比較を行った。

3-2-3 結果および考察

図3-2-2に、メカニカルアロイング法によって作成したFe₇₅C₂₅合金のX-線回折パターンを示した。ミリングの初期段階でCのBraggピークは、消滅したが、Feの

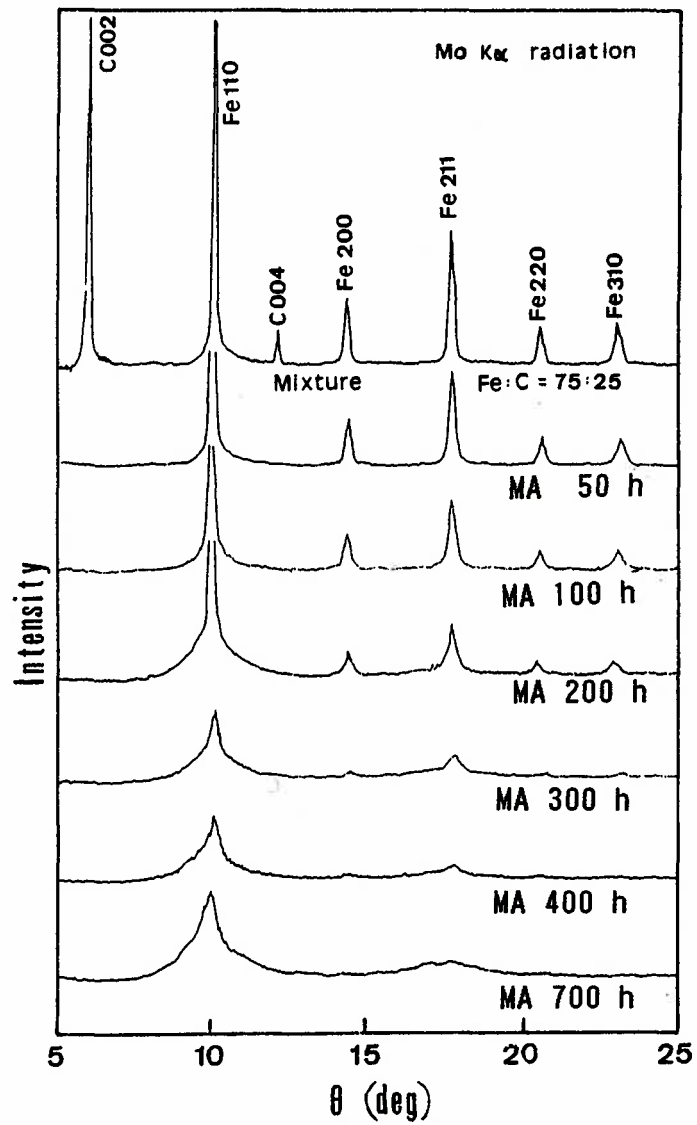


図 3-2-2 メカニカルアロイングによって作成した $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 合金粉末のX-線回折パターンのミリング時間による変化

Braggピークは残った。ミリング700時間で、Feの(200)、(220)、(310)に対応するピークは、消滅した。Fe(211)ピークは、時間の経過とともに幅を広げたが、ミリングの最終段階でも、わずかに残った。Fe(110)ピークの強度は、ミリング時間とともに減少し、ピーク幅を広げた。EXAFSの測定から得られたFe原子周辺の動径分布関数の中・長距離秩序に対応するピークは、700時間でほぼ消滅した。これらのX-線回折実験とEXAFSの結果から、メカニカルアロイングによって作成された $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 合金の大部分が、アモルファス相に変化したことが分かる。 $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 以外の組成では、ミリングを1500時間行ってもアモルファス化の兆候は見られなかった。これらのFe-C系混合粉末のメカニカルアロイングで、ミリング時間によるBraggピークの強度の減少と、幅の広がり速度は、C量が多いほど速くなることが、分かった。したがって、この系においてC量が多ければ多いほど、Fe結晶の崩壊が早まるということである。

図3-2-3に、ミリングを700時間行った $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ アモルファス合金のSEM像を示した。それぞれの粒子の形状は、小さな凹凸をともなったほぼ球形であった。粒子の大きさは、直径 $2\mu\text{m}$ から $9\mu\text{m}$ であった。図3-2-4に、粉末粒子断面の顕微鏡写真を示した。これによれば、ミリングの過程でFeとCから成るラメラ構造が形成された後、FeとCのコントラストが消失し、混合の進行していく様子が分かる。

図3-2-5に、ミリング700時間の $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 合金のDTAカーブを示した。この合金の結晶化温度は、昇温速度 0.4Ks^{-1} の条件で 527K であった。この値は、2段階急冷法によって作成したものとほぼ同じであった⁽³⁾。一般的にメカニカルアロイング法で作成したアモルファス合金と、液体急冷法で作成したものでは、輸送現象、例えば拡散係数などが異なることが考えられる。しかし、本実験で用いたFe-C系のアモルファス合金の場合、メカニカルアロイング法で作成したものと、液体急冷法で作成した

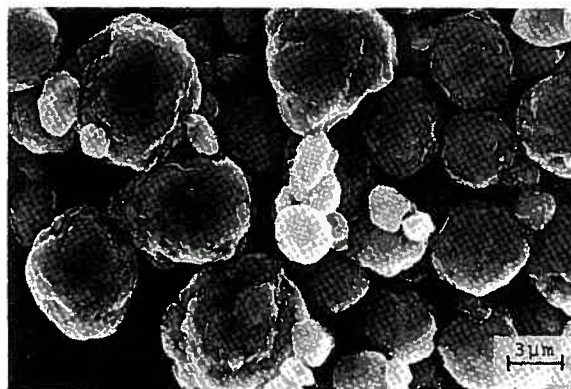


図 3-2-3 メカニカルアロイング(700時間)によって作成されたFe₇₅C₂₅アモルファス合金粉末のSEM写真像

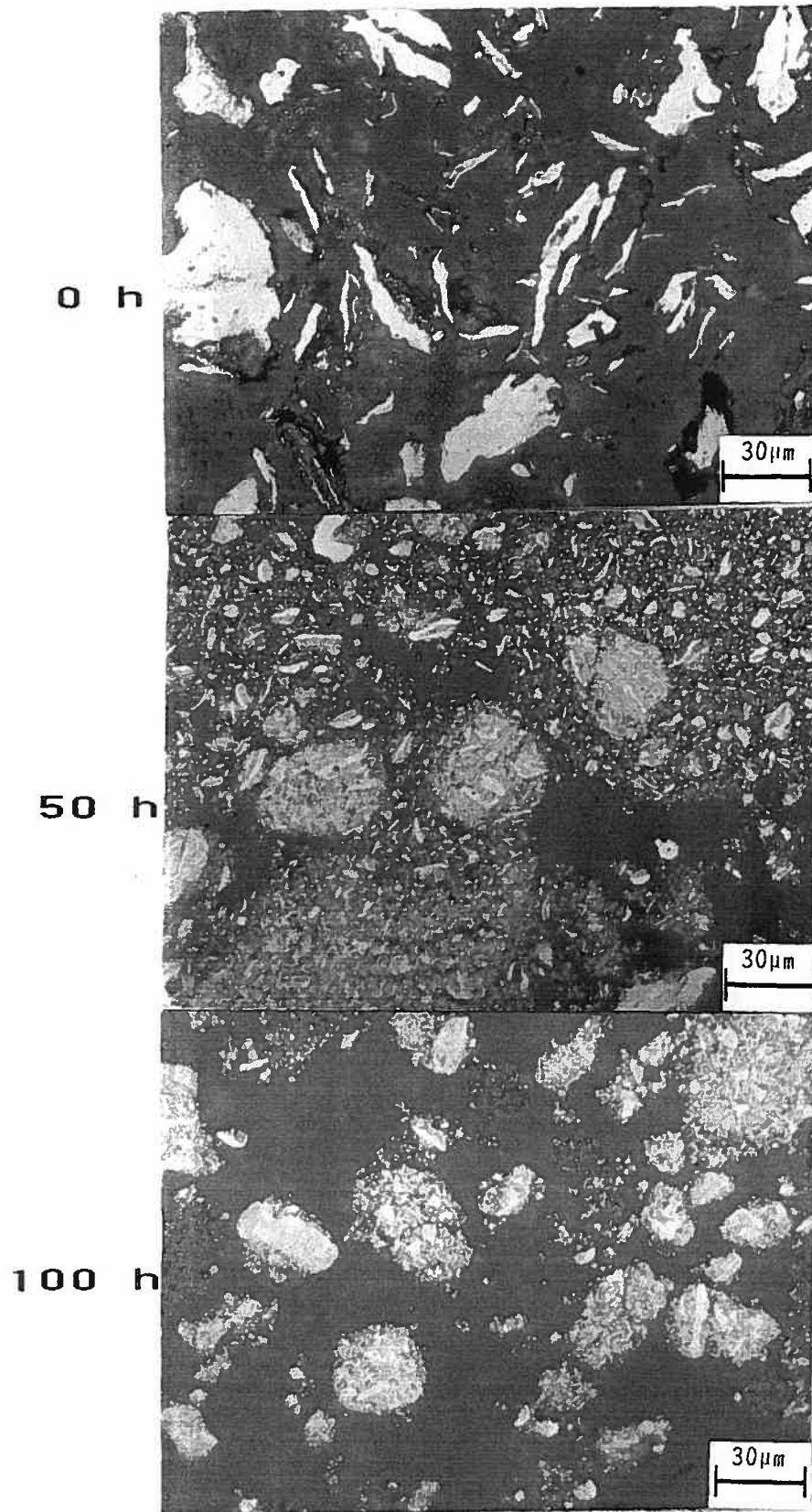


図 3-2-4(a) メカニカルアロイング過程におけるFe₇₅C₂₅合金粉末の粒子断面の光学顕微鏡写真(0 時間、50時間、100時間)

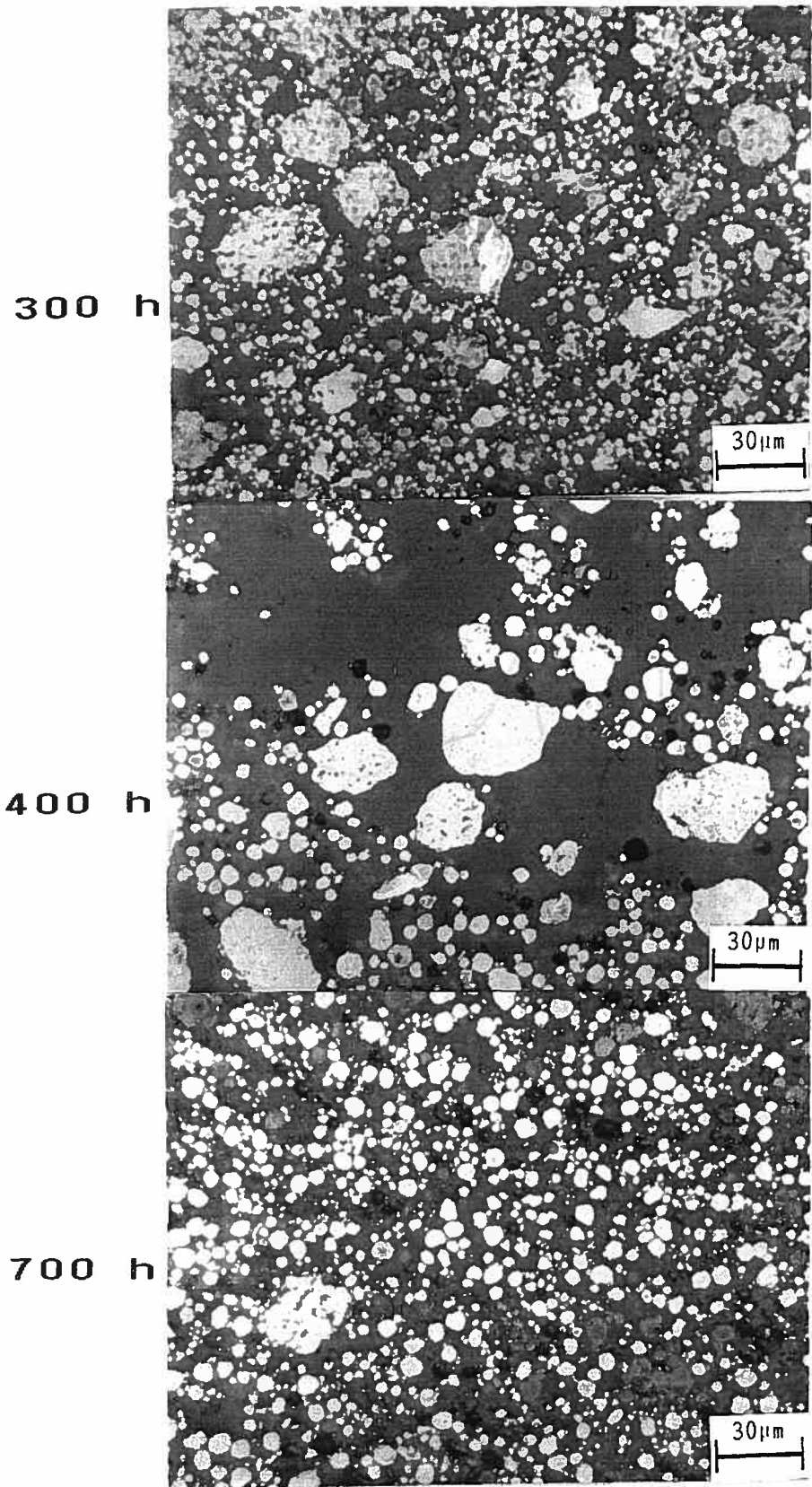


図 3-2-4(b) メカニカルアロイング過程におけるFe₇₅C₂₅合金粉末の粒子断面の光学顕微鏡写真(300 時間、400時間、700時間)

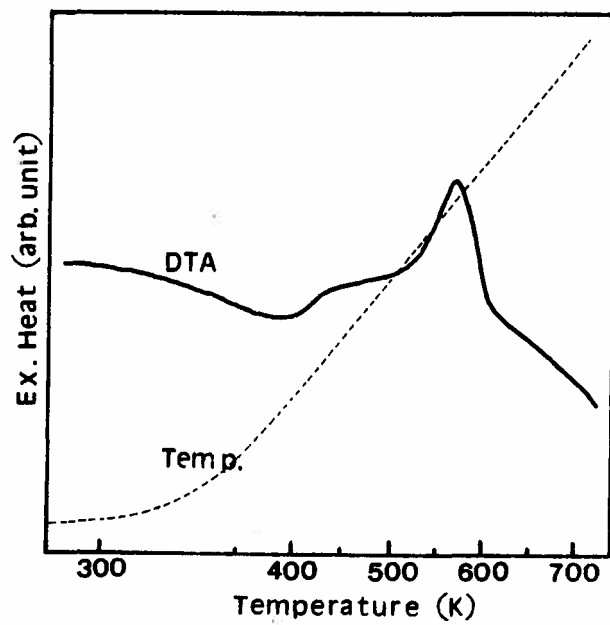


図 3-2-5 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ アモルファス合金粉末のDTA曲線

ものが、拡散現象などに影響を与える”free-volume”や原子配列が、似たものになっていることを示唆しているものと思われる。アモルファスFe-C合金の結晶化温度は、通常の液体急冷法で作成したアモルファスFe-B合金と比べてかなり低い⁽⁶⁾。Cの原子半径は、Bの原子半径と比べて小さいので、Fe中の拡散定数が大きい⁽⁷⁾。したがって、Fe-Bアモルファス合金の結晶化には、Fe-Cアモルファス合金の結晶化よりも大きなエネルギーを必要とする。メカニカルアロイング法で作成したFe₇₅C₂₅アモルファス合金の結晶化の活性化エネルギーは、137.8kJ/molであった。DTA測定が終わった試料のX線回折パターンを測定した結果、Fe₃C相が生じていることが、分かった。したがって、DTAカーブ中の発熱ピークは、アモルファス相からFe₃C結晶への変化に対応しているものと思われる。

メカニカルアロイング過程のFe-C合金粉末のEXAFS信号、 $k^3\chi(k)$ を図3-2-6に示した。FeのK吸収端の値は、7.1104 keVで、メカニカルアロイング過程を通して変化が見られなかった。出発原料のEXAFS信号の中には、結晶に特有な大きな振幅を持つ振動成分に付随して、小さな振動成分が見られる。この小さな振動成分の強度は、メカニカルアロイングの進行にともなって減少していった。また、ミリングの進行にともなって、EXAFS信号の強度が全体として減少した。図3-2-7にEXAFS信号($k=4.1\sim 14.1\text{\AA}^{-1}$)をフーリエ変換して得られた、Fe原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化を示した。動径分布関数の変化は、Fe結晶の崩壊過程を明瞭に示している。混合粉末(0時間)の動径分布関数中に記された矢印は、Fe原子の第1、第2、第3、第4隣接原子に対応したピークである。このピークの位置は、位相シフトのために実際の原子間距離よりも、0.2~0.5Å程短距離側に位置している。第1隣接原子に対応するピーク以外の中・長距離秩序に対応するピークの強度は、ミリング時間

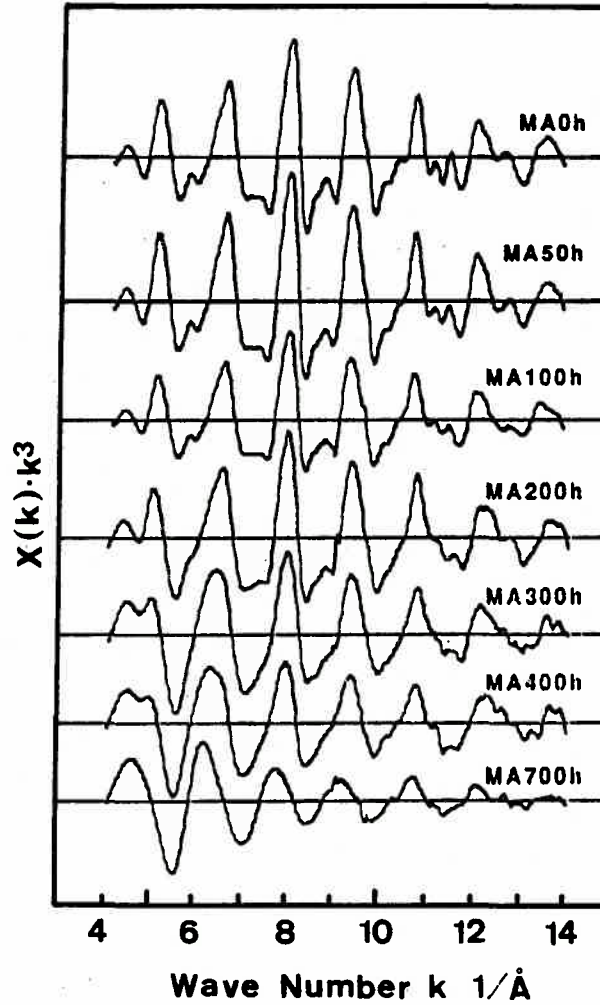


図 3-2-6 メカニカルアロイングによって作成されたFe₇₅C₂₅アモルファス合金粉末のFe K吸収端付近のEXAFS($k^3\chi(k)$)スペクトルのミリング時間による変化

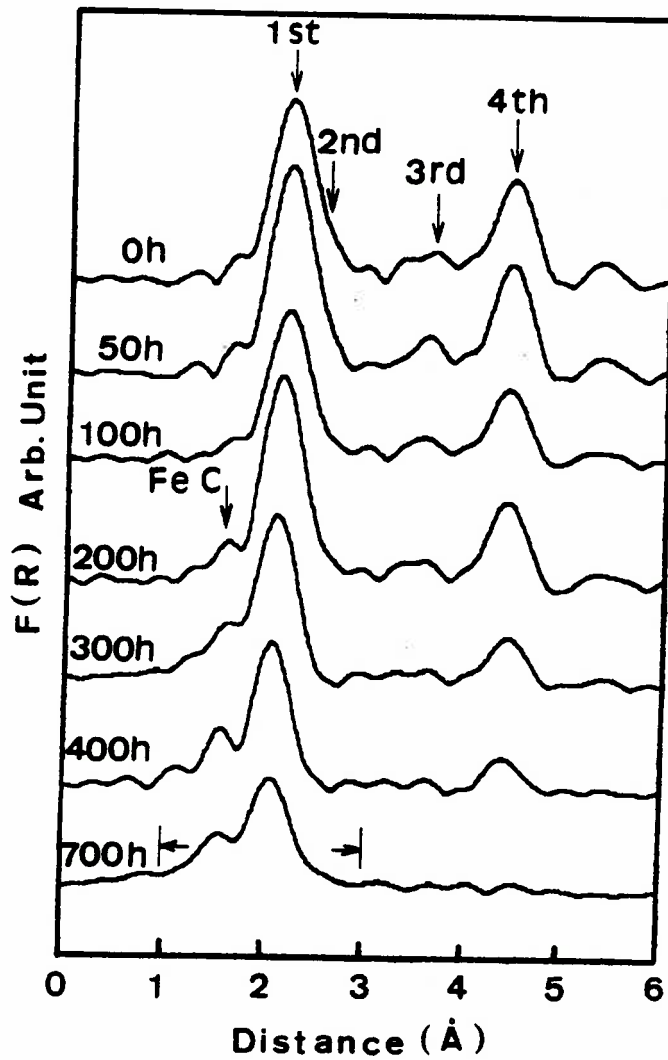


図 3-2-7 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ アモルファス合金粉末のFe原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化

とともに減少し、700時間でほぼ消滅した。そして、アモルファス相の短範囲構造に対応した第1ピークのみが残った。1.59Åの位置に、CのFe中への強制固溶を示す小さなピークが出現し、ミリング時間とともに、その相対強度を増した。FeへのCの固溶量が、増加するにつれて、Fe結晶の中・長距離秩序が、崩壊していった。構造パラメータを得るために、位相シフトなどを考慮して、フィッティングを行った。その結果をFe₃C、セメンタイトの値⁽⁸⁾とともに表3-2-1に示した。

図3-2-8に、メカニカルアロイング過程のFe₇₅C₂₅合金のXANESスペクトルを示した。出発原料のXANESスペクトルには、2つの”肩”と3つのピークが、7.1149 keV, 7.1250 keV, 7.1293 keV, 7.1403 keVと7.1253 keVの位置に存在する。ミリングの進行にともなって、XANESスペクトルのこれらの振動成分の強度は減少し、より滑らかな曲線に変化した。ミリング300時間で7.1250 keVの”肩”は消滅した。最終的に1つの”肩”(7.1134 keV)と、2つのピーク(7.1293 keV, 7.1553 keV)が残った。

表3-2-1に示すように、メカニカルアロイングした合金の原子間距離(Fe-C, Fe-Fe:第1, Fe-Fe:第2)は、ミリングによって、Fe₃Cの値に徐々に接近し、ミリング700時間で非常に近い値となった。このように、Fe₇₅C₂₅混合粉末のメカニカルアロイングによる結晶-アモルファス転移反応は、CがFe結晶中に強制固溶されることによって、b. c. c. 構造が崩壊する。図3-2-9に示すように、Feは、セメンタイト構造に似たCを中心にした三角プリズム状の局所構造を形成する。この三角プリズム型の局所構造は、液体急冷法で作成される遷移金属-半金属系のアモルファス合金によく見られる⁽⁹⁾。図3-2-7のミリング時間700時間のFe原子まわりの動径分布関数に見られるように、このようなアモルファスの局所構造は生じるが、結晶のような長距離秩序は存在しない。これと、似たような現象は、Ni-B系のメカニカルアロイ

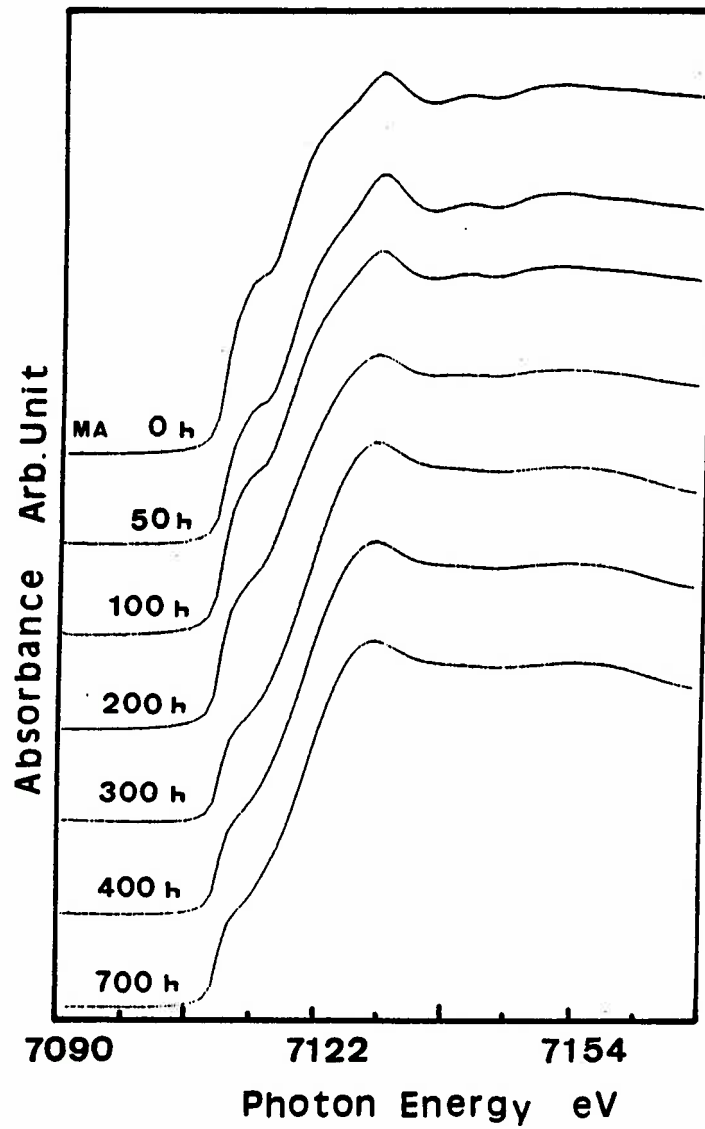


図 3-2-8 メカニカルアロイングによって作成されたFe₇₅C₂₅アモルファス合金粉末のFe K吸収端付近のXANESスペクトルのミリング時間による変化

表 3-2-1 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ アモルファス合金粉末のEXAFSのフィッティングによってえられた構造パラメータ-(配位数 N , 原子間距離 R , Debye-Waller因子 σ)

MA	Fe-C			Fe-Fe:1st			Fe-Fe:2nd		
	N'	$R(\text{\AA})$	σ	N'	$R(\text{\AA})$	σ	N'	$R(\text{\AA})$	σ
100 h	0.456	1.963	0.081	2.317	2.474	0.068	0.989	2.849	0.077
300 h	1.441	1.970	0.109	1.967	2.484	0.087	2.693	2.666	0.173
700 h	1.441	1.973	0.097	1.420	2.501	0.094	2.486	2.633	0.135
Fe_3C		2.027 ± 0.128^a			2.49			2.66 ± 0.035^b	

$N' = S \cdot N$. S = decrement factor. N = real coordination number.

^aFe-C; 1.85, 1.89, 2.06(2), 2.15(2)[6].

^bFe-Fe:2nd; 2.60, 2.68(2)[6].

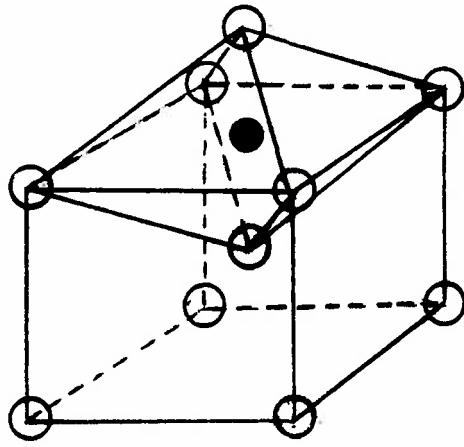
ングでも観察されている。Ni-B系の場合には、メカニカルアロイング法によって最初にアモルファス相が形成された後に Ni_3B が生成する⁽¹⁰⁾。このことは、メカニカルアロイング法によって形成されるアモルファス相の中に、すでに対応する金属間化合物の局所構造が形成されることを示している。bcc-Feには、図3-2-9に示すように8面体隙間がある。この8面体隙間にCが強制固溶され、その後さらなるミリングの継続によってこの8面体構造が歪みを受けて、三角プリズムの中心にCが配位した局所構造に変化するものと考えられる。

XANESスペクトルのメカニカルアロイング法による変化の傾向も、ミリングの進行によって、クラスターの大きさが減少していく⁽¹¹⁾、つまり中・長距離秩序が崩壊していくことに対応している。したがって、メカニカルアロイング過程のXANESスペクトルの変化は、EXAFSの場合と同様に、結晶の崩壊過程を示している。

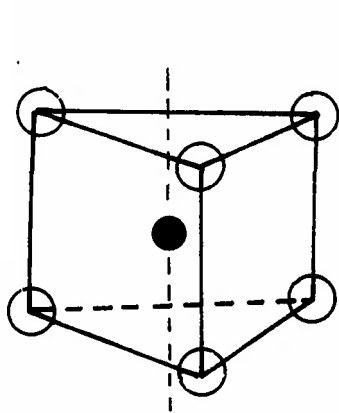
3-2-4 小 括

$\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 混合粉末のメカニカルアロイングによる局所構造変化をまとめると、次のようになる。

まず第1に、粉末粒子は、ボールの衝突の衝撃で、より細かな粒子に粉碎される。次にFeの層が、C粒子をサンドイッチ状にはさみこみこんだラメラ構造を形成する。そしてラメラ構造のFe-C界面付近のC原子が、bcc-Feの8面体隙間の中心に強制固溶される。この8面体の局所構造は、継続するミリングによって歪を受けて、6個のFe原子で形成される三角プリズムの中心に1個のC原子を配置した局所構造に変化する。このようにして、セメントイトと同様の局所構造に変化し、Feのb. c. c. 構造が崩壊する。この構造は、単位構造どうしの連結の角度や原子間距離の”ゆらぎ”が



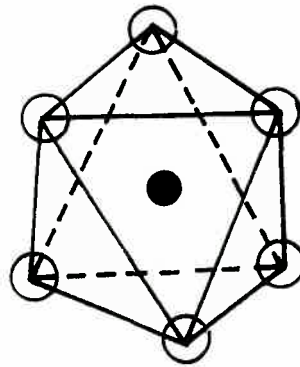
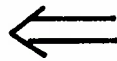
bcc-Feの
8面体すきま



三角プリズム

上面の3つの原子

を60°ひねる



8面体

上から見た図

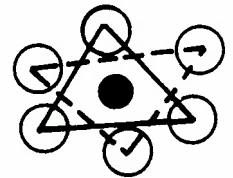


図 3-2-9 メカニカルアロイングによる α -Fe結晶中へのC元素の強制固溶によるアモルファス化の模式図

大きく、結晶のような中・長距離秩序を有していない。

参 考 文 献

- (1) M. Sherif, F. Itoh, K. Aoki and K. Suzuki, Proc. LAM-7, J. Non-Cryst. Solids, 117/118(1990)729.
- (2) P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki, Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 183.
- (3) A. Inoue, J. Saida and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM. 30(1989)291.
- (4) H. E. Kissinger, Anal. Chem. 29(1957)1702.
- (5) N. Kosugi and H. Kuroda, Program EXAFS2, Research Center of Spectroscopy, the University of Tokyo, 1987.
- (6) T. Nasu, K. Nagaoka and N. Kanno, Bull. Jpn. Soc. Ind. Tech. Edu. 27(1985)7.
- (7) S. Nagasaki, ed. in chief, Databook of Metals, Japan Institute of Metals (Maruzen, Tokyo, 1984)p25.
- (8) W. Hume-Rothery and G. V. Raynor, The Structure of Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, 1956, p272.
- (9) P. H. Gaskell, Nucl. Instrum. Methods, 199(1982)45.
- (10) T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 205(1992)195.
- (11) G. N. Greaves, P. J. Durham, G. Diakun and P. Quinn, Nature, 294(1981)139.

3-3 Pd-Si混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

3-3-1 はじめに

Pd-Si系アモルファス合金は、液体急冷法によって早くから作成されており、その構造や物性については良く知られている。その原子配列については、X線回折、電子線や中性子線回折法によって詳しく研究されている⁽¹⁾。これらの回折実験の結果から Gaskellは、Pd-Siアモルファス合金の化学的短範囲構造を提案している⁽²⁾。この合金の変形にともなう局所構造の変化が、EXAFS法によって観測されている⁽³⁾。Maginiの実験結果は、このPd-Si系のメカニカルアロイングによるアモルファス化の可能性を示唆している⁽⁴⁾。しかし、これまでにこの系の合金のメカニカルアロイングによる完全なアモルファス化についての報告は、見られない。本節の目的は、Pd-Si混合粉末を出発原料としてメカニカルアロイングによるアモルファス化の可能性を検討し、その過程における局所構造の変化を明らかにすることである。

3-3-2 実験方法

通常の転動ミルの装置を使って、 $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ 合金を作成した。ミル容器は、内径108mm、長さ105mmのもので、内部に高純度アルゴンと直径15mmと20mmの硬質の鋼製ボール、Pd-Si混合粉末を入れてミリングを行った。ミリングは、室温下で毎秒1.8回転の条件で行った。出発原料は、Pd粉末(200メッシュ、純度99.9%)と、Si粉末(200メッシュ、純度99.999%)を組成が $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ になるように合計15gを秤量した。図3-3-1に実験に用いた試料の組成を示す。X線回折とSEM観察用の試料は、ミリング

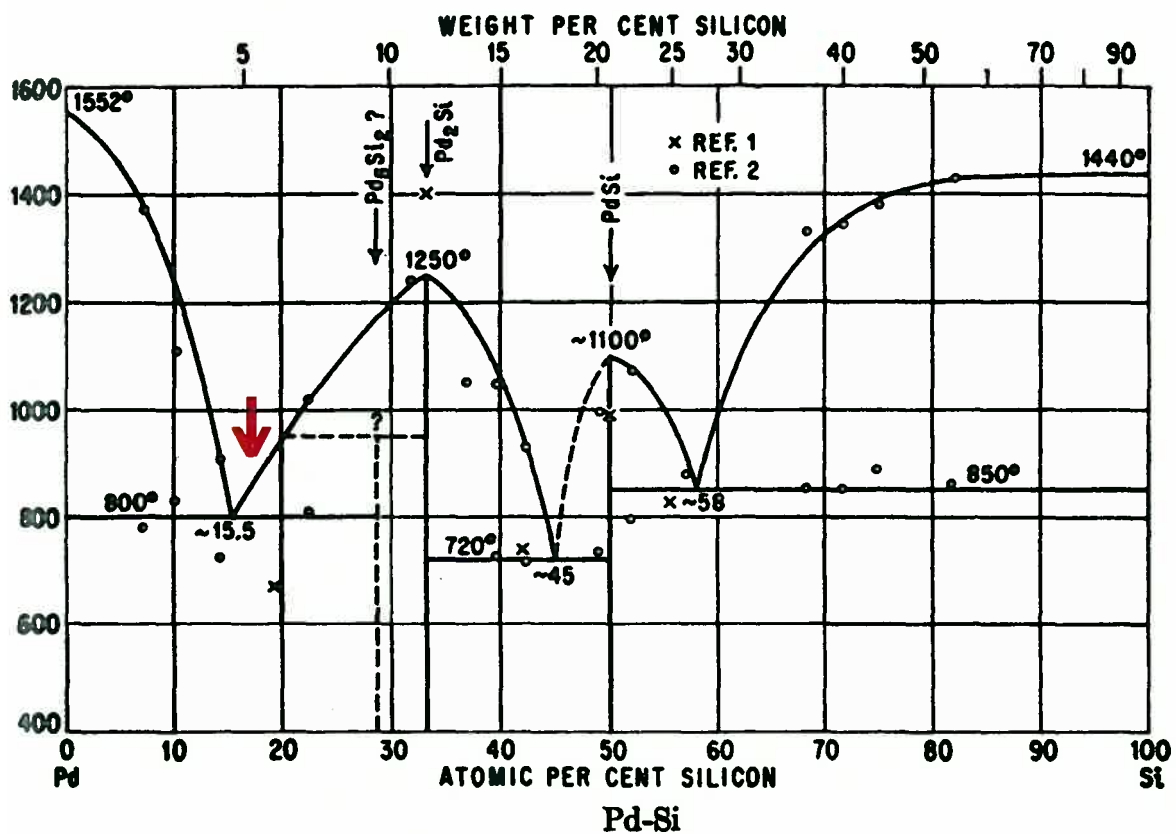


図 3-3-1 Pd-Si系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

開始 0、50、100、200、300、400時間後、ミル装置を停止して採取した。

X-線回折パターンの測定は、通常のMo K α 線(40kV, 20mA)を用いて行った。また、メカニカルアロイングした粉末のSEM観察(JEOL; JEM-2000FX)を行った。また、元素の定性分析をエネルギー分散型の分析装置(Tracor Northern; TN-5400)を用いて行った。

EXAFSの測定は、高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設BL10Bに設置されているEXAFS測定装置を用いて、透過法で Si(311)モノクロメータを用いて行われた。Pd K吸収端付近(24.348 keV)の約1000 eVの範囲でEXAFSの測定を行い、Pd箔を用いてエネルギーのキャリブレーションを行った。エネルギー分解能($\Delta E/E$)は 2.5×10^{-4} であった。 k の範囲($k=3.5 \sim 14.0 \text{ \AA}^{-1}$)でEXAFS信号 $k^3\chi(k)$ のフーリエ変換を行い、Pd原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化を観察した。プログラムEXAFS 2⁽⁵⁾を用いてフィッティングを行い、原子間距離、配位数などの構造パラメータを求めた。

3-3-3 実験結果および考察

図3-3-2に、メカニカルアロイングによって作成したPd₈₃Si₁₇合金のX-線回折パターンのミリング時間による変化を示した。ミリング200時間で、Pd と Siの結晶のBraggピークはほぼ消滅し、アモルファス相への変化を示すハローパターンに変わった。ミリング400時間までハローパターンのピーク位置は、時間の経過とともに高角(θ)側に変位した。Maginiらは、同系のメカニカルアロイングによって、アモルファス相とPd₃Si化合物の混合物を得たことを報告している⁽⁴⁾。

図3-3-3に、メカニカルアロイングによって得られた粉末のSEM像と、PdとSiの元素像を示した。ミリング0時間の試料では、球状のPd粉末と不定形のSi粉末が、観

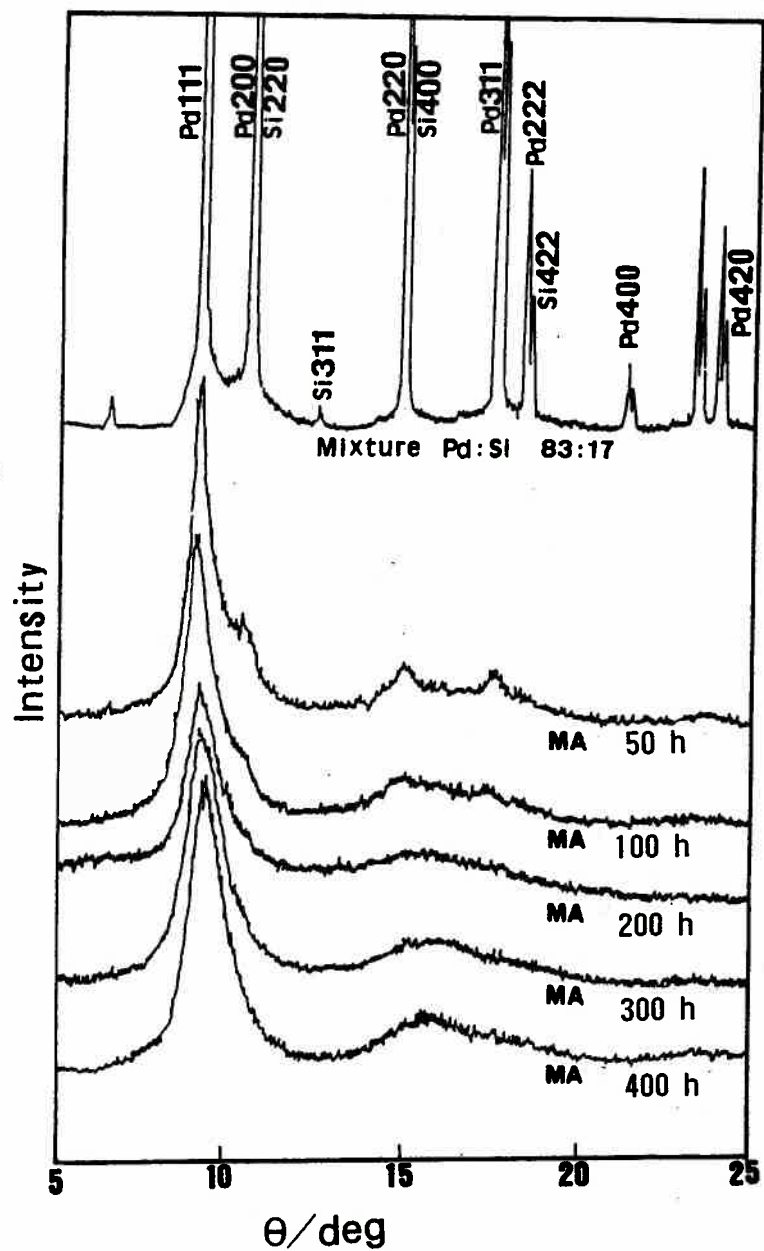


図 3-3-2 メカニカルアロイングによって作成したPd₈₃Si₁₇合金粉末のX-線回折パターンのミリング時間による変化

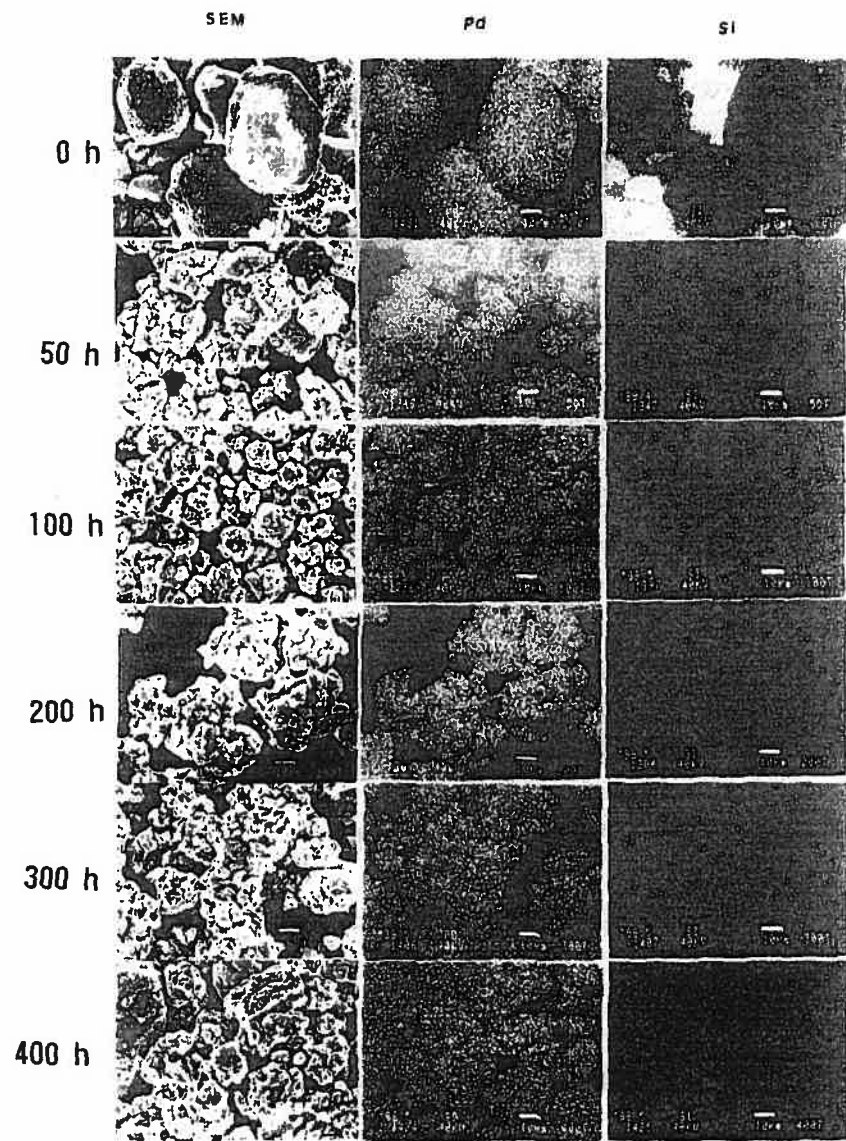


図 3-3-3 メカニカルアロイングによって作成したPd₈₃Si₁₇合金粉末のSEM写真像とPdとSiの元素像

測される。ミリングが、進行すると拡散が起こり、元素像にコントラストが見られなくなった。

図3-3-4に、メカニカルアロイングで作成したPd-Si合金の定性的な元素分析結果を示した。ミリング50時間が過ぎると、ミル容器やボールからの不純物であるFe, Cr, Niなどが、検出された。しかし、その後更にミリングを継続しても、これらの不純物の量は、著しくは増大しなかった。同系のMaginiらの実験結果との相異は、これらの不純物の相異による可能性がある。Maginiらの実験では、WC製のミル容器を使用しており⁽⁴⁾、不純物としては、WやCが考えられる。

メカニカルアロイング過程のPd-Si合金粉末と液体急冷却法によって作成したPd-Siアモルファス合金のEXAFS信号、 $k^3\chi(k)$ を図3-3-5に示した。ミリング時間の進行にともなって、EXAFS信号の強度は減少し、液体急冷法によって作成したアモルファス合金のそれに近づいた。図3-3-6にEXAFS信号($k=3.5\sim 14.0\text{ \AA}^{-1}$)をフーリエ変換して得られたPd原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化を示した。動径分布関数の変化は、Pd結晶にSi原子が強制固溶され、結晶構造が崩壊していく過程を明瞭に示している。出発原料(0時間)の動径分布関数中に記された矢印は、fcc-Pd結晶中のPd原子の第1、第2、第3および第4隣接原子に対応したピークである。これらのピーク的位置は、位相シフトのため、実際の原子間距離よりも0.2~0.5Å程度短距離側に位置している。第1隣接原子に対応するピーク以外の中・長距離秩序に対応するピークの強度はミリング時間とともに減少し、200時間でほぼ消滅した。ミリング50時間で、第1ピークよりも短距離側にショルダ-が出現した。これは、EDXの結果からも明らかなようにPd結晶中にFeが不純物として混入してきたことを示している。ミリング200時間になると、それよりも短距離側にもう1つのショル

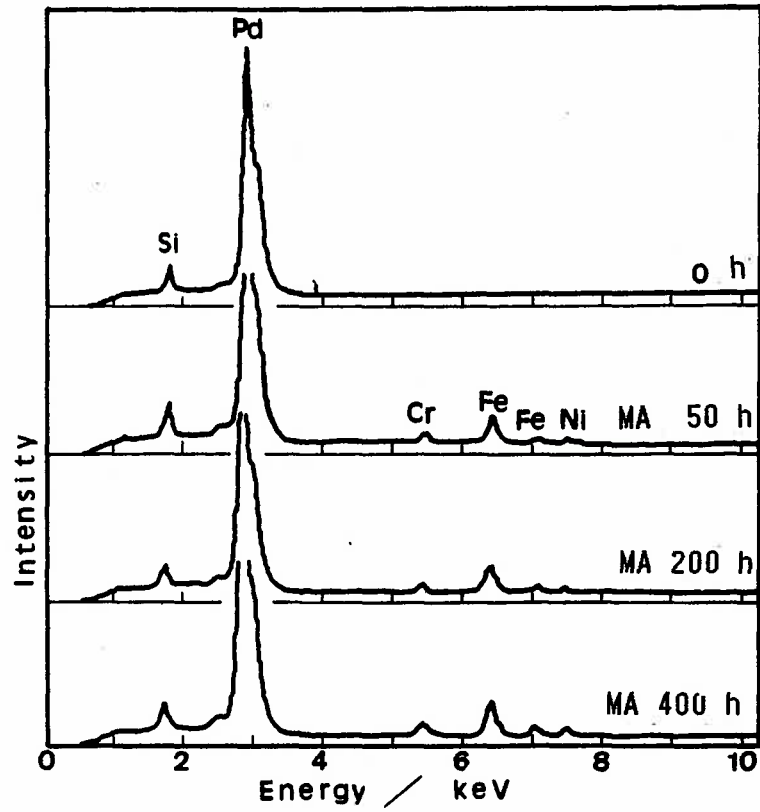


図 3-3-4 メカニカルアロイングによって作成したPd₈₃Si₁₇合金粉末のX-線(エネルギー分散型装置-EDX)による定性分析

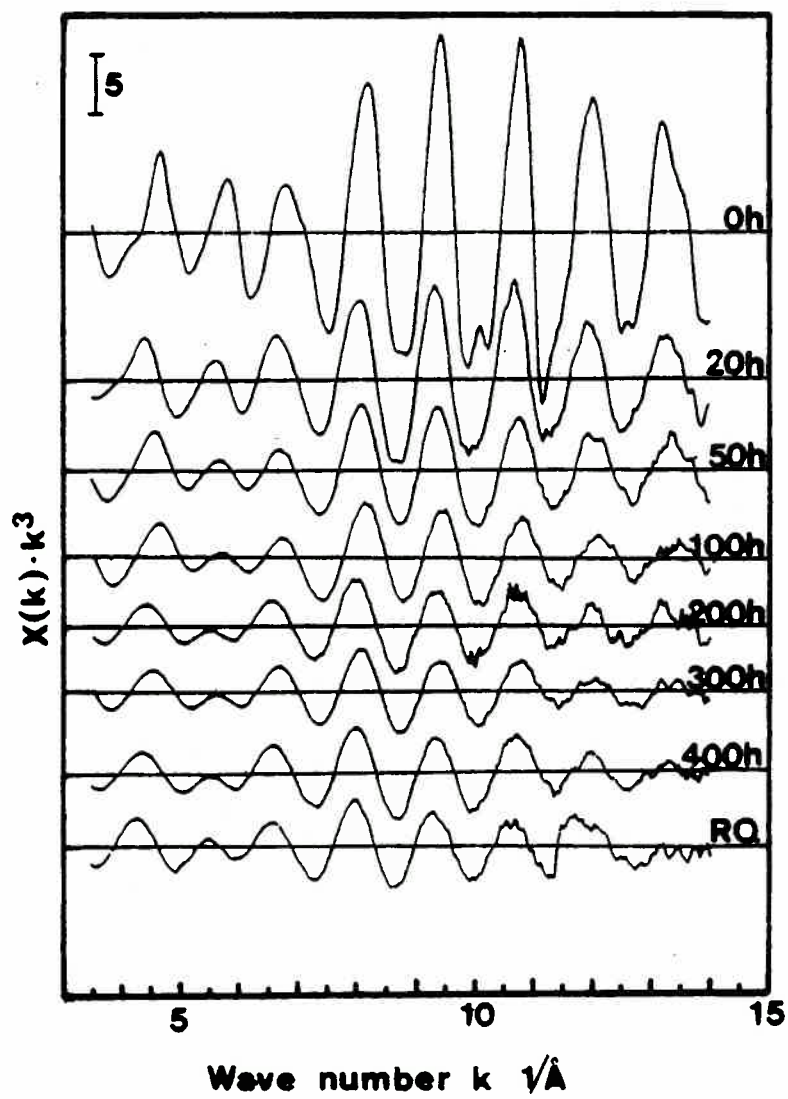


図 3-3-5 メカニカルアロイングによって作成されたPd₈₃Si₁₇合金粉末のPd K吸収端付近のEXAFS($k^3\chi(k)$)スペクトルのミリング時間による変化

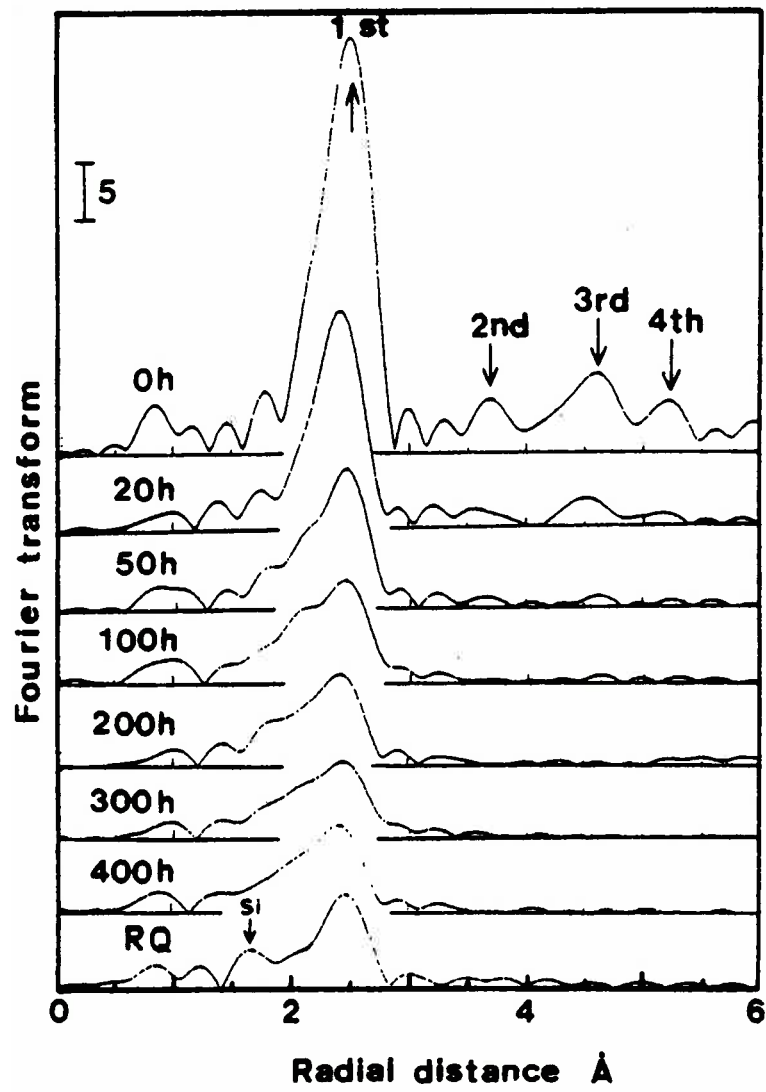


図 3-3-6 メカニカルアロイングによって作成されたPd₈₃Si₁₇合金粉末のPd原子
 周辺の動径分布関数のミリング時間による変化

ダ-が出現した。このショルダ-の位置は、液体急冷法によって作成したPd-Siアモルファス合金のPd-Si間距離に近く、Pd結晶中へSiが強制固溶されたことを示している。表3-3-1に示すように、メカニカルアロイングした合金の原子間距離(Pd-Si, Pd-Pd)は、ミリングによって液体急冷法で作成したPd-Siアモルファス合金の値に徐々に接近し、400時間で近い値となった。また、カーブフィッティングによって得られた 2.58\AA に対応する相関は、原子半径の値からPd-Fe相関と思われる。したがって、最終的にメカニカルアロイングによって得られた合金の局所構造は液体急冷法によって作成されたPd-Siアモルファス合金の3角プリズム型の局所構造とほぼ同様である。ただし、メカニカルアロイングで得られたものでは、Pd原子の一部が不純物として混入したFe原子に置き換わっている。

メカニカルアロイングによるSi原子のPd結晶への強制固溶のプロセスは、以下のように考えられる。図3-3-7に示すようにfcc-Pd結晶には、8面体隙間と4面体隙間の2種類があるので、Siが入り込む場所としては、2つの可能性がある。2つの隙間の大きさを比較すると、8面体隙間の方が大きいので、メカニカルアロイングによって、Siはfcc-Pd結晶の8面体隙間に選択的に入り込む。入り込んだSiとそれを取り巻くPd原子のみを取り出して図3-3-8に示す。この図3-3-8で、上面の3つのPd原子を 60° ひねると同図中の左の図に示すように3角プリズムの形になり、液体急冷法によって作成したPd-Siアモルファス合金の局所構造と同じものになる。不純物として混入するFe原子は、この3角プリズムの角隅部のPd原子の一部と置き換わる。

3-3-4 小 括

Pd-Si混合粉末を出発原料にしてメカニカルアロイングを行い、得られた合金

表 3-3-1 メカニカルアロイングによって作成されたPd₈₃Si₁₇合金粉末と液体急冷法によって作成されたアモルファス合金のEXAFSのフィッティングによって得られた構造パラメータ

	Shell								
	Pd-Pd			Pd-Si			Pd-Fe		
	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	σ^2 (Å ²)	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	σ^2 (Å ²)	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	σ^2 (Å ²)
MA 0h	12.0	2.73	0.076	—	—	—	—	—	—
MA 400h	—	2.74	0.097	—	2.46	0.053	—	2.58	0.117
Pd ₈₃ Si ₁₇ : RQ	10.5	2.73	0.095	1.39	2.48	0.044	—	—	—

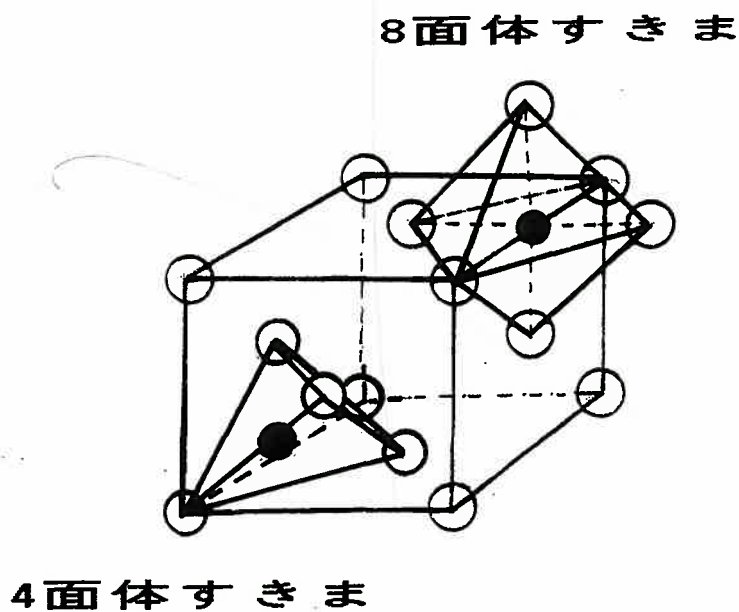
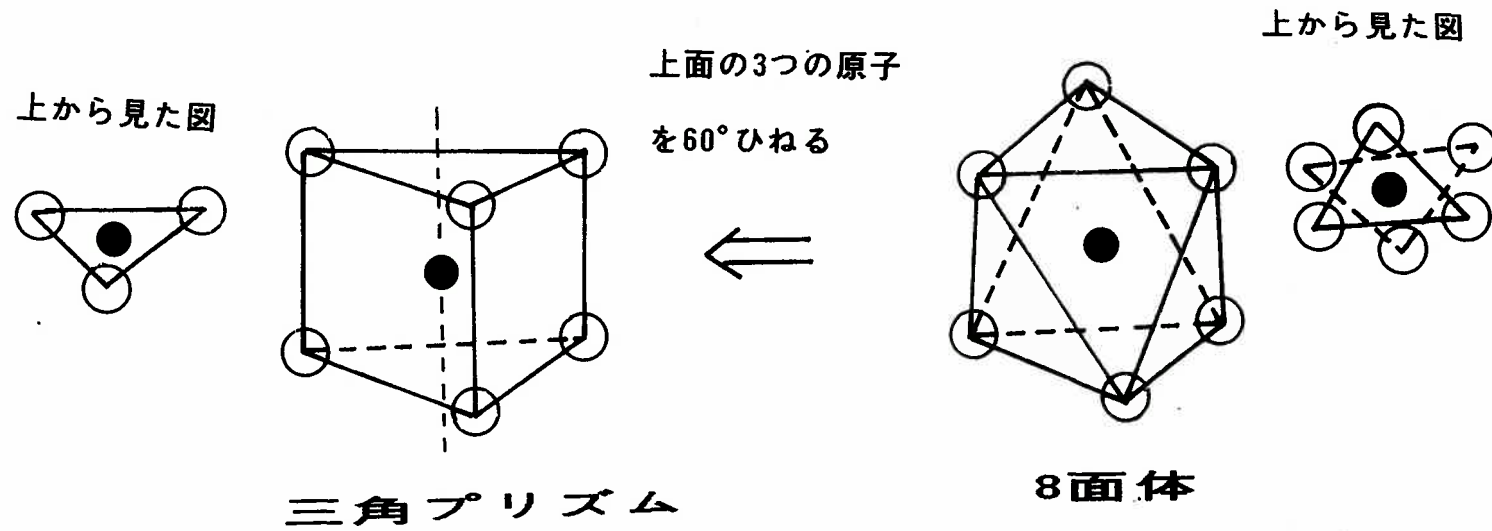


図 3-3-7 fcc-Pd 結晶の4面体隙間と8面体隙間とSiの強制固溶



- Pd原子 1.37Å
- Si原子 1.17Å
- ⊙ Fe原子 1.24Å

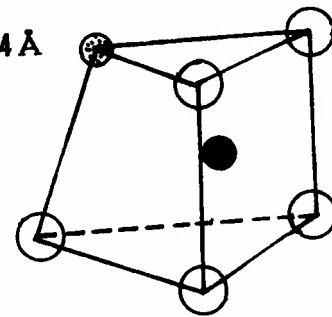


図 3-3-8 メカニカルアロイングによるSi原子のPd結晶中への強制固溶とアモルファス化にともなう局所構造変化

粉末のX-線回折実験を行い、この系の合金の部分的なアモルファス化を確認した。EXAFSでそのプロセスを観察したところ、最終的に得られるPd-Si合金の局所構造は、液体急冷法で作成したPd-Siアモルファス合金の3角プリズム型の局所構造と類似のものであった。ただし、ボールと容器から不純物としてFe原子が混入し、一部のPd原子と置換している。

メカニカルアロイングによるSi原子のPd結晶への強制固溶のプロセスは、以下のように考えられる。メカニカルアロイングによって、Siはfcc-Pd結晶の8面体隙間に入り込む。その8面体構造の上面の3つのPd原子を60°ひねると3角プリズムの形になり、液体急冷法によって作成したPd-Siアモルファス合金の局所構造と同じものになる。不純物として混入するFe原子は、この3角プリズムの角隅部のPd原子の一部と置き換わる。

参 考 文 献

- (1) T. Fukunaga, M. Misawa, T. Masumoto and K. Suzuki, *Rapidly Quenched Metals II*, Ed. by B. Cantor, The Metals Society, London, (1978), p325.
- (2) P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, 32 (1979) 207.
- (3) T. Nasu, K. Nagaoka, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh and K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng.* 98 (1988) 553.
- (4) M. Magini, S. Martelli and M. Vittori, *J. Non-Cryst. Solids*, 101 (1988) 294.
- (5) N. Kosugi and H. Kuroda, *Program EXAFS2*, Research Center of Spectroscopy, the University of Tokyo, 1987.

3-4 Ni-B系混合粉末のメカニカルアロイング過程における局所構造の変化

3-4-1 はじめに

Ni-B系アモルファス合金は、いくつかの方法、例えば通常の液体急冷法⁽¹⁾、化学析出法⁽²⁾によって作成される。液体急冷法によって作成されたNi-B系アモルファス合金の局所構造は、中性子全散乱法によって研究されている⁽³⁾。しかしながら、メカニカルアロイング法によるこの系のアモルファス合金の作成についての報告はない。本節の目的は、Ni-B系混合粉末のメカニカルアロイング法によるアモルファス化の可能性を検討し、その過程における局所構造の変化をEXAFS法によって検討することである。

3-4-2 実験方法

Ni₆₄B₃₆合金粉末を通常の転動ボールミルを使って作成した。ミル容器にはステンレス製のものを用い、その中に高純度アルゴン、硬質のステンレスボールと出発原料を入れてミリングを行った。Ni(4~7 μ m, 99.8%)とB(70~100 μ m, 95~97%)をNi₆₄B₃₆となるように合計30gを秤量して、出発原料とした。図3-4-1に実験に用いた試料の組成を示す。粉末とボールの重量比は、1:25である。ミリング時間 0、50、100、200、300、400、500、600時間でミリングを中断し、各種測定のための試料を採取した。比較のために、純Ni、純Fe、Fe₈₀B₂₀(混合粉末)のミリングも行った。Mo K α 線を用いてX-線回折パターンの変化を観察した。

625メッシュの篩を用いて 20 μ m以下の粉末を篩出し、EXAFSおよび XANESスペクトル測定用の試料とした。EXAFSの測定は、高エネルギー物理学研究所・放射光実

B-Ni Boron-Nickel

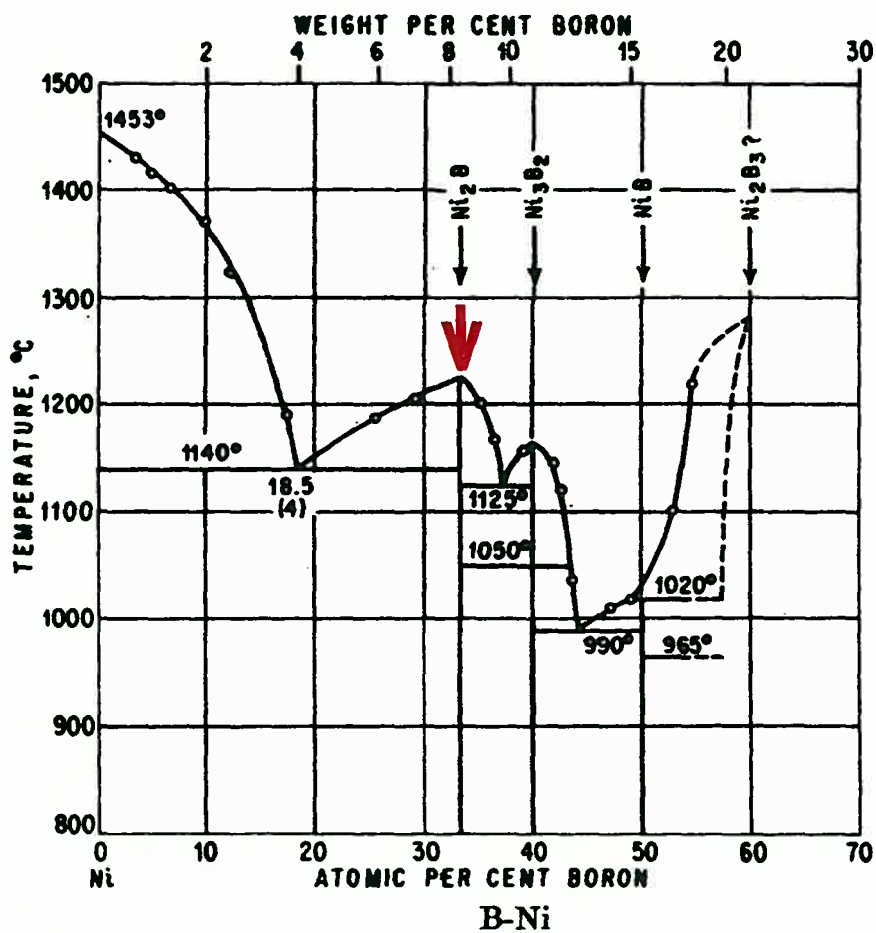


図 3-4-1 Ni-B系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

験施設(2.5GeV, 200mA) BL-10Bの装置を使用して行った。測定したエネルギー範囲は、Ni K吸収端(8331.7 eV)の付近約1000eVの範囲である。EXAFSのデータ解析はプログラムEXAFS2⁽⁴⁾を用いて行った。EXAFSスペクトル($k=3.5\sim 15.5\text{\AA}^{-1}$)をフーリエ変換してNi原子周辺の動径分布関数の変化を求めた。メカニカルアロイング過程におけるXANESスペクトルの変化を測定し、クラスターの大きさを変化させながら理論計算によって求めたXANESスペクトル⁽⁵⁾⁽⁶⁾との比較を行った。

メカニカルアロイングで得られた合金の熱的安定性を調べるためにDTAの測定(Perkin-Elmer DTA 1700)を行った。

3-4-3 実験結果

図3-4-2に、メカニカルアロイングによって作成したNi-B合金と、液体急冷法で作成した同一組成のアモルファス合金のX線回折パターンを示した。ミリング時間400時間で、Ni(111)を除くBraggピークは、ほぼ消失した。Ni(111)ピークの強度は、ミリング時間の進行とともに、幅を広げた。そして、液体急冷法で作成したNi-Bアモルファス合金のハローパターンに似た回折パターンが得られた。X線回折実験の結果から、この時点で大部分がアモルファス相になり、少量のNi結晶相が残存していることが分かる。ミリング時間が400時間を越すと、Ni₃Bに対応するBraggピークが出現し、ミリングの進行にともなってそれらのピークの強度を増した。

図3-4-3に、メカニカルアロイング過程のNi-B合金のNi K吸収端付近のX線吸収スペクトルを示した。Ni K吸収端のエネルギーは、8331.0 eV(分解能;0.5eV)で変化がなかった。X線吸収スペクトルからEXAFS信号を抽出し、図3-4-4に示した。

EXAFSスペクトルの強度は、ミリング時間の進行にともなって減少した。ミリング

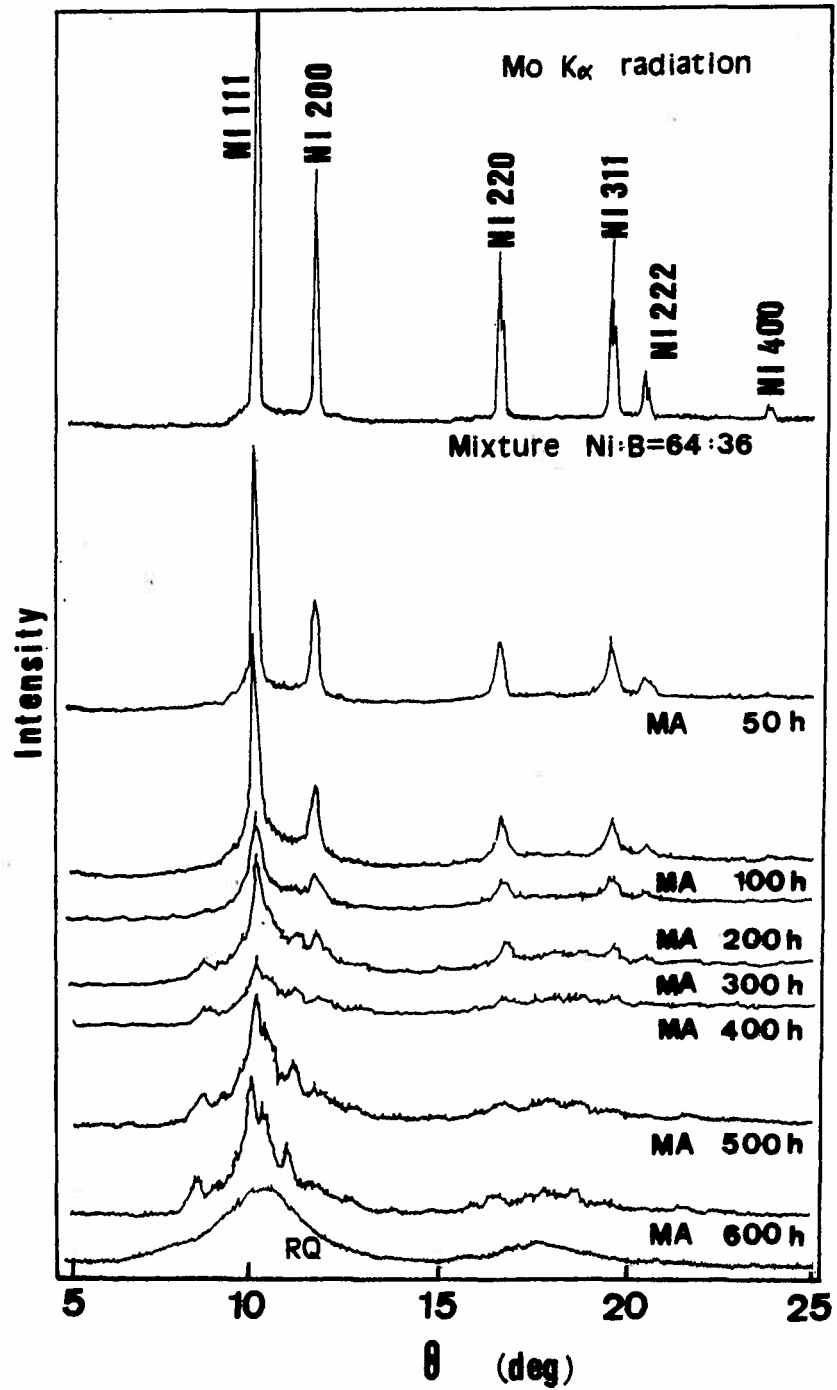


図 3-4-2 メカニカルアロイングの過程における $Ni_{64}B_{36}$ 混合粉末のX線回折パターンの変化と液体急冷法によって作成した $Ni_{64}B_{36}$ アモルファス合金のX線回折パターン

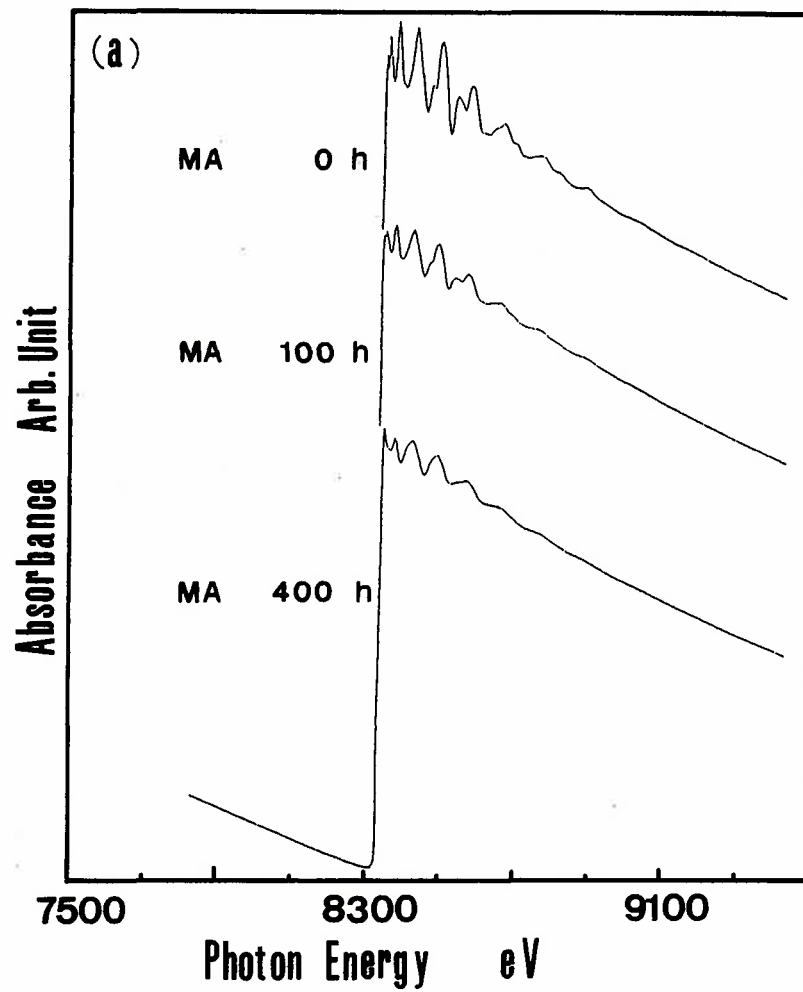


図 3-4-3 メカニカルアロイングの過程におけるNi₆₄B₃₆混合粉末のX-線吸収スペクトルの変化

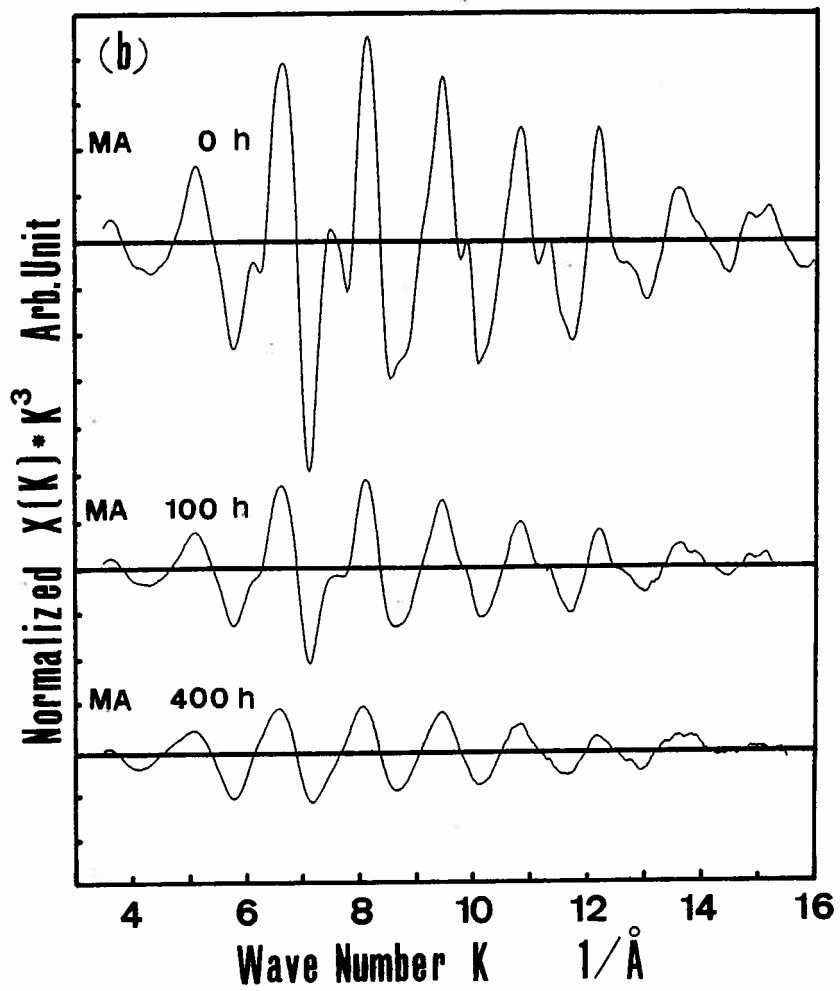


図 3-4-4 メカニカルアロイングの過程におけるNi₆₄B₃₆混合粉末のEXAFSスペクトルの変化

時間の経過とともに、結晶相に出現する大きな振動にともなう小さな振動成分が減少し、最終的に消滅した。図3-4-5に、EXAFSスペクトルをフーリエ変換して得られたNi原子周辺の動径分布関数を示した。動径分布関数の変化は、ミリングにともなうNi結晶の崩壊過程を示している。図中の矢印は、Ni結晶相のNi原子のまわりの第1(2.20Å), 第2(3.29Å), 第3(4.02Å), 第4(4.66Å)隣接原子に対応している。これらのピーク位置は、位相シフトを考慮してないために、実際の原子間距離と比べて0.2~0.5Åほど短距離側に位置している。動径分布関数の中・長距離秩序に対応するピークは、ミリングの進行にともなって強度を減少した。ミリングの進行にともなってNi結晶中へのBの固溶を示す”ショルダ-”が、1.78Å付近に出現した。Bの溶解量の増加に伴って、結晶の中・長距離秩序が乱れて行った。図3-4-6にXANESスペクトルの変化を示した。出発原料のXANESスペクトルには、2つの”ショルダ-”と3つのピークが、8334.1, 8338.0, 8347.9, 8355.9 と 8355.9 eVにある。XANESスペクトルは、ミリングの進行にともなって振動成分の強度が減少し、より平滑な曲線に変化した。ミリングが進行するにしたがって、8355.9eVの小さなピークと8338.0eVの小さな”ショルダ-”は、消滅した。この実測したXANESスペクトルの変化と、種々の異なったクラスターの大きさを仮定して理論計算によって求めたXANESスペクトル⁽⁵⁾⁽⁶⁾を比較した。その結果、メカニカルアロイングの進行にしたがってXANESスペクトルは、クラスターの大きさが減少する方向に変化していることが分かった。つまり、ミリングの進行にともなって結晶の中・長距離の秩序が乱れていき、最後にアモルファス相に変化することが分かる。これらのEXAFSとXANESスペクトルの変化は、メカニカルアロイングによって作成したNi-B合金粉末が、アモルファス相になることを示している。

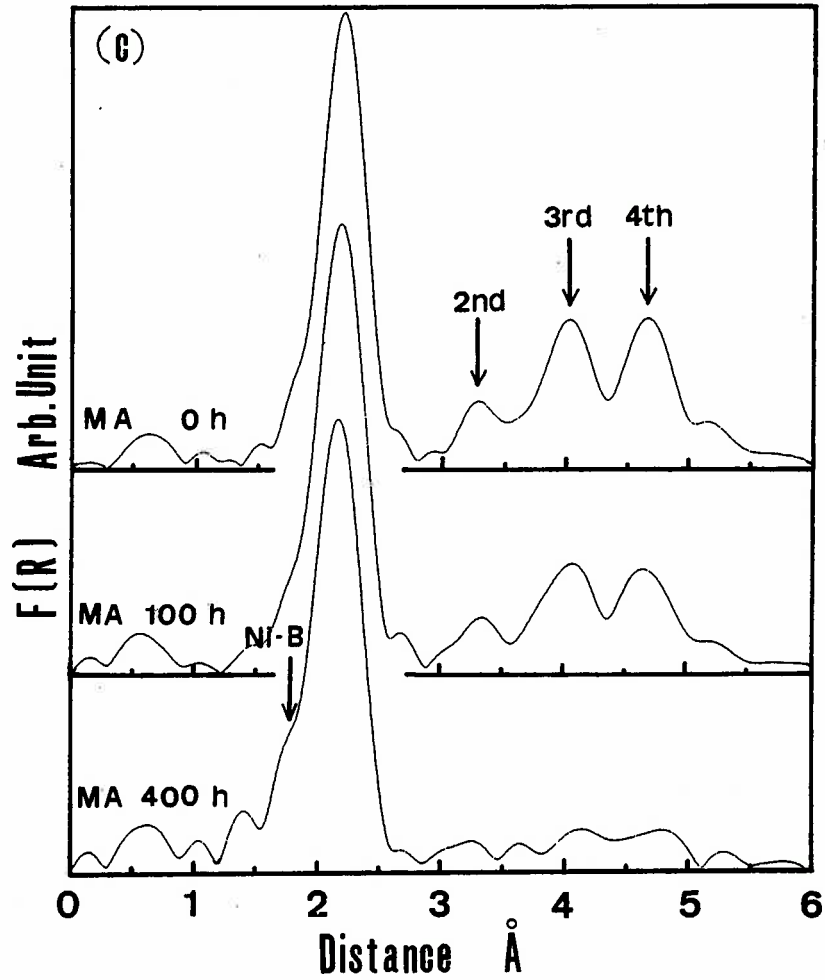


図 3-4-5 メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 混合粉末のEXAFSのフーリエ変換によって得られたNi原子周辺の動径分布関数の変化

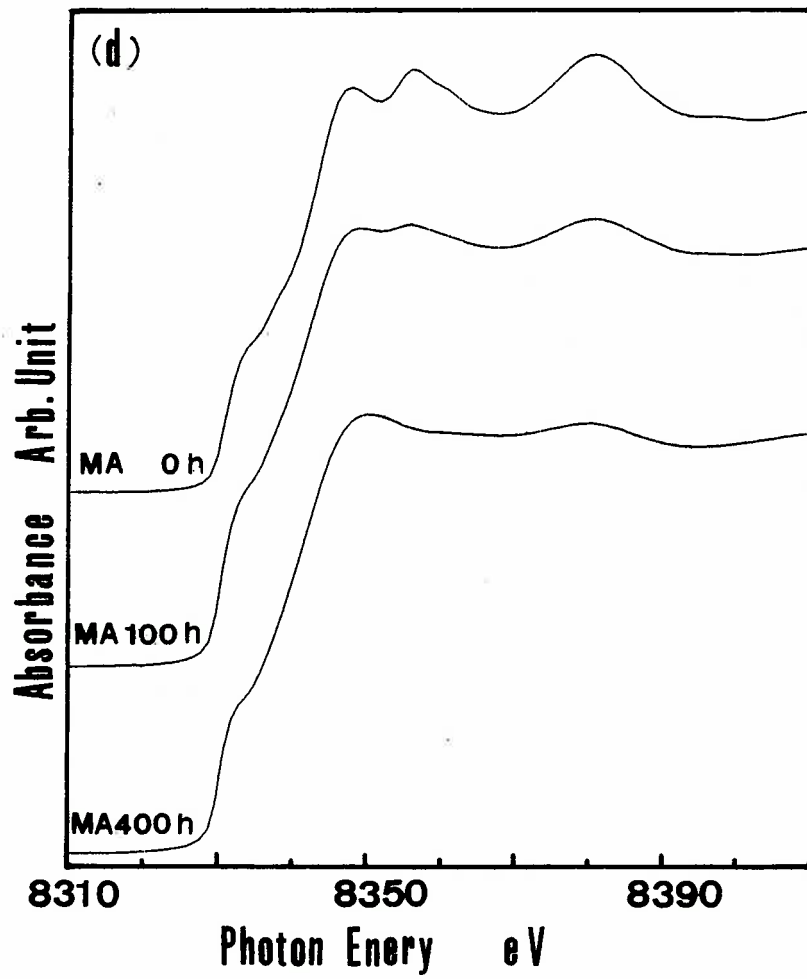


図 3-4-6 メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ 混合粉末のXANESスペクトルの変化

図3-4-7に、400時間ミリングした $\text{Ni}_{84}\text{B}_{36}$ 合金粉末のDSCカーブを示した。メカニカルアロイングによって作成されたこの合金の結晶化温度は、692.6 K(昇温速度; 20 K/min)であった。この結晶化温度は、液体急冷法によって作成した同一組成のアモルファス合金の745 K(昇温速度; 24 K/min)⁽⁷⁾と比べて低かった。結晶化にともなう発熱量は、2.02 kJ/molであった。Kissingerプロットから、求めた結晶化の活性化エネルギーは、3.20 eVであった。この値は、液体急冷法によって作成したアモルファス合金⁽⁷⁾と比べてほぼ同程度の値であった。

3-4-4 考察

図3-4-5のNi原子周辺の動径分布関数の変化は、結晶構造の崩壊過程を明瞭に示している。Ni結晶相にBが固溶するにしたがって、結晶の中・長距離秩序に対応するピークが消失する。同じ条件で純Niと純Feをそれぞれ2000時間、1200時間メカニカルミリングしてもアモルファス化は、起こらなかった。 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の混合粉末の場合にも、1200時間のメカニカルアロイングでアモルファス化は起こらなかった。この場合、EXAFSのフーリエ変換で得られた動径分布関数で、Fe中へのBの固溶は見られなかった。 $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 混合粉末の場合には、700時間のメカニカルアロイングでアモルファス化が起こった。この場合、Fe結晶中へのCの固溶量が増大するにつれて結晶の中・長距離秩序が減少した⁽⁸⁾。同様の結果が、Pd-Si系混合粉末の場合にも観察された⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾。 $\text{Ni}_{84}\text{B}_{36}$ のメカニカルアロイングによる結晶-アモルファス転移反応の場合、Ni母地中へのB原子の固溶が重要な役割を果たすものと思われる。BとNiの原子半径の差(1:1.39)が大きく、Ni-B状態図が示すように、平衡状態においてNi結晶相へのBの固溶を殆ど示さない。したがって、メカニカルアロイングによっ

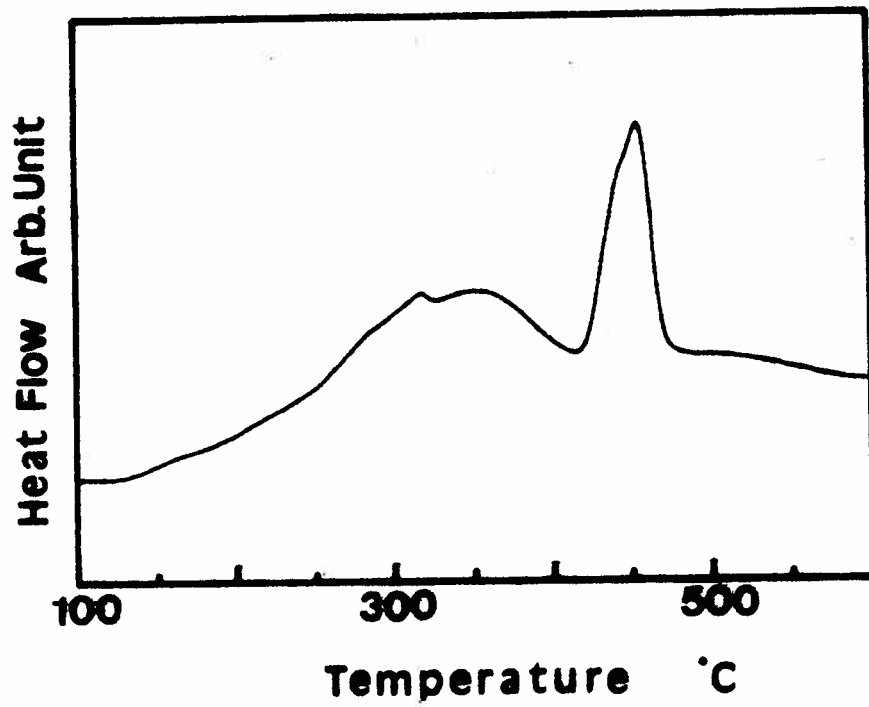


図 3-4-7 メカニカルアロイングによって得られた $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ アモルファス合金の熱分析(DSC)曲線(昇温速度:20K/min)

てNi結晶中へBの固溶が強制されると、結晶格子に歪みが生じ、しかも回復がしにくい状態となり、アモルファス相への転移が進行する。

したがって、一般的に金属-半金属系混合粉末のメカニカルアロイングによるアモルファス化反応において金属結晶中への半金属の強制固溶が、重要な役割を果たすものと思われる。金属結晶中への半金属の強制固溶が、結晶中に大きな歪みエネルギーを蓄積し、そのエネルギーによってアモルファス化が起こる。さらに、メカニカルアロイングによってもたらされる過飽和固溶あるいは化学的な配列の乱れなどによる化学的エネルギーの増大なども、結晶-アモルファス転移反応の駆動力として考慮されるべきである⁽¹¹⁾。強制固溶させられた半金属の存在が、変形された微細組織の回復を阻止すると思われる。

メカニカルアロイングによって作成したアモルファス合金のDTAカーブの発熱ピークは、液体急冷法によって作成したアモルファス合金のピークに比べてブロードであった。このことは、液体急冷法によって作成した合金のほうが、メカニカルアロイングによって作成したアモルファス合金よりも均一性が高いということを示唆している。

3-4-5 小 括

NiとBの混合粉末を400時間ミリングして Ni-Bアモルファス合金を得た。アモルファス化は、X-線回折とEXAFSの測定によって確認された。メカニカルアロイングによるNi結晶中へのBの強制固溶が、 $Ni_{64}B_{36}$ の結晶-アモルファス転移に重要な役割を果たしている。400時間のミリングで、アモルファス化が起こってから、更にミリングを継続すると Ni_3B 化合物が、形成される。

参 考 文 献

- (1) A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto, *Trans. JIM.* 20(1979)404.
- (2) C. R. Pichard, A. J. Tosser, F. E. Kuhnast, F. Machizaud, J. Flechon and H. Zantout, *J. Mater. Sci.* 21(1986)277.
- (3) K. Suzuki, T. Fukunaga, F. Itoh and N. Watanabe, in *Rapidly Quenched Metals*, ed. S. Steeb and H. Warliamont (North-Holland Publishers, Amsterdam, 1984) pp479-482.
- (4) N. Kosugi and H. Kuroda, Program EXAFS2, Research Center for Spectroscopy, the University of Tokyo(1987).
- (5) G. N. Greaves, P. J. Durham, G. Diakin and P. Quinn, *Nature* 294(1981)139.
- (6) S. Wakoh and Y. Kubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17(s17-2)1978)193.
- (7) T. Nasu, K. Nagaoka, Y. Tomitsuka, H. Niwa, I. Ajiki, E. Sugauma, T. Fukunaga and K. Suzuki, *J. Jpn. Inst. Metals* 53(1989)1.
- (8) T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, N. Itoh, M. Sakurai and K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng. A* 134(1991)1385.
- (9) T. Nasu, K. Nagaoka, S. Takahashi, T. Fukunaga and K. Suzuki, *Mater. Trans. JIM.* 30(1989)146.
- (10) T. Nasu, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki, *Physica B* 208&209(1995)631.
- (11) H. J. Fecht, G. Han, Z. Fu and W. L. Johnson, *J. Appl. Phys.* 67(1990)1774.

3-5 Ni-Nb混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

3-5-1 はじめに

Ni-Nb系合金は、1983年にKochらがメカニカルアロイングによって世界で最初にアモルファス化を達成した合金系であり、メカニカルアロイングに関する研究の端緒となったものである⁽¹⁾。このメカニカルアロイングによる結晶金属のアモルファス化反応についての微視的なメカニズムは、未解明の点が多い。本節の目的は、Ni-Nbの混合粉末のメカニカルアロイングによって得られた合金の局所構造変化をEXAFSの方法によって明らかにし、SEM観察やDTA測定の結果と合わせてアモルファス化のメカニズムを考察することである。

3-5-2 実験方法

Ni-Nbアモルファス合金を、通常の転動ボールミル、アルゴンを封入したステンレス製のミル容器 (105 mm x 108 mm ϕ)、硬質のステンレス製ボール(15 mm ϕ , 20 mm ϕ)を用いて作成した。ミルは、室温下で回転数毎秒1.8の条件で行った。出発原料は、Ni(2~3 μ m, 99.8%)とNb(40~50 μ m, 99.9%)の混合粉末30gである。図3-5-1に実験に用いた試料の組成を示す。ミル開始、0, 50, 70, 100, 200, 300時間後に試料をミル容器から取り出した。メカニカルアロイングの過程の試料のX線回折パターンをMo K α 線を用いて測定した。メカニカルアロイング過程の試料断面のSEM観察(JEOL; JXA-733)、および元素の面分析像の観察を行った。

メカニカルアロイングの過程の試料20mgを用いて、DTA測定(SHIMADZU; DTA-40)を行った。昇温速度は、0.1, 0.2, 0.4, 0.6 Ks⁻¹で、1.7 ml/sのアルゴンガスを還

Nb-Ni

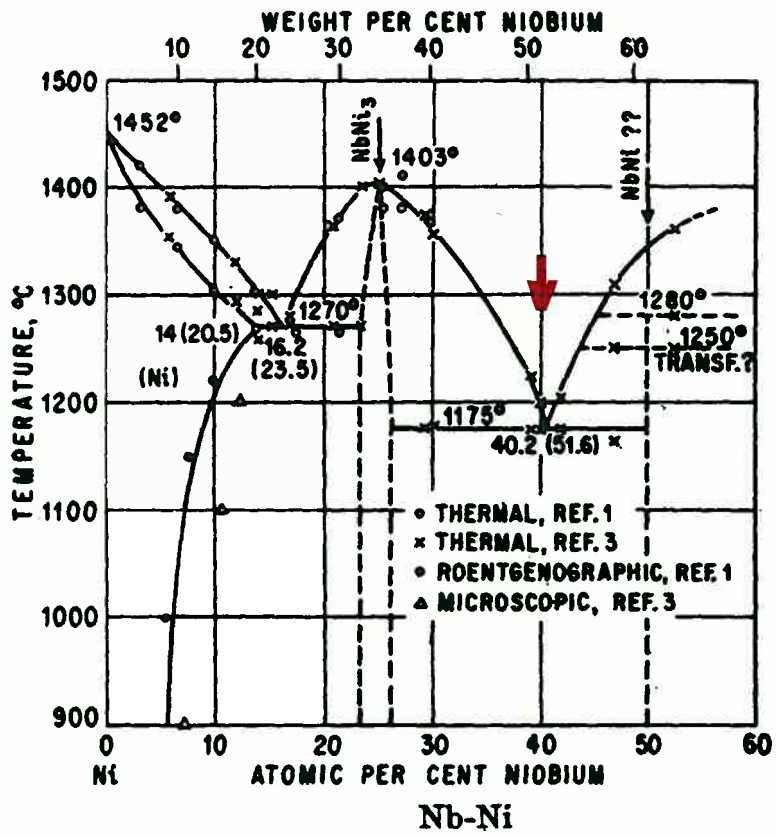


図 3-5-1 Ni-Nb系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

流させながら、DTA測定を行った。DTAの測定結果から、結晶化温度とKissingerプロット⁽²⁾によって結晶化の活性化エネルギーを求めた。

それぞれの粉末試料を、パラフィン紙に切り込んだ8 x 3 mmの窓に均一に詰め込み、スコッチテープで両側から固定した。吸収端における吸収係数のジャンプ $\Delta\mu_t$ が約1.5になるように試料の枚数を調節し、EXAFSの測定に供した。EXAFSの測定は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設(2.5GeV, 最大電流値200mA)のBL10Bに設置されている装置を使用して行った。使用したモノクロメータは、Si(311)チャンネルカット型のものである。EXAFSの測定は、NiとNbのK吸収端付近の1000eVの範囲で行ない、NiおよびNb原子周辺の動径分布関数の変化を求めた。EXAFSのデータ解析は、プログラムEXAFS2⁽³⁾を使用して行った。

3-5-3 結果および考察

図3-5-2に、メカニカルアロイングによって作成したNi-Nb合金粉末のX線回折パターンの変化をミリング時間の関数として示した。Nb(110)に対応するピークは、Ni(111)よりも早く減少した。このことは、この系の場合、メカニカルアロイングによるアモルファス化反応が、元素の種類によって異なることを示唆している。同様の現象は、Ni-Zr系でも観察されている⁽⁴⁾。ミリング時間200時間でNiとNbのBraggピークは、ほぼ消失し、ハローパターンになった。このことは、アモルファス化がこの時間で起こったことを示している。同様の現象は、EXAFSの測定結果から得られたNiとNbの原子周辺の動径分布関数においても見られた。図3-5-3に、メカニカルアロイング過程で得られた試料粉末の粒子断面のSEM像と、元素の面分析像を示した。出発原料の場合、直径約40 μm の粒子のNbと、直径約2 μm の粒子のNiが、観察され

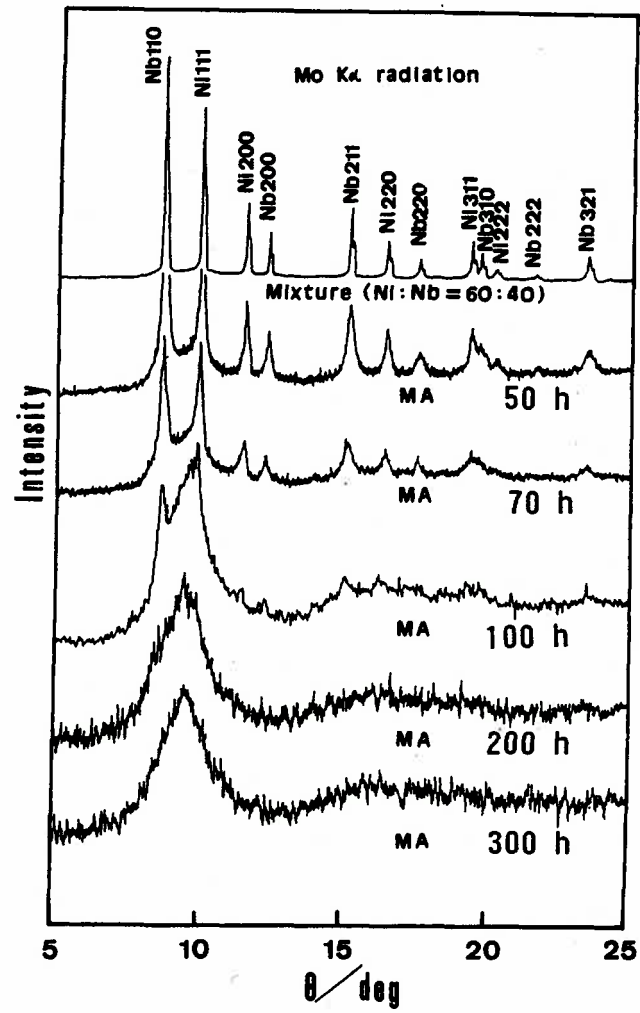


図 3-5-2 メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 合金粉末のX-線回折パターン
のミリング時間による変化

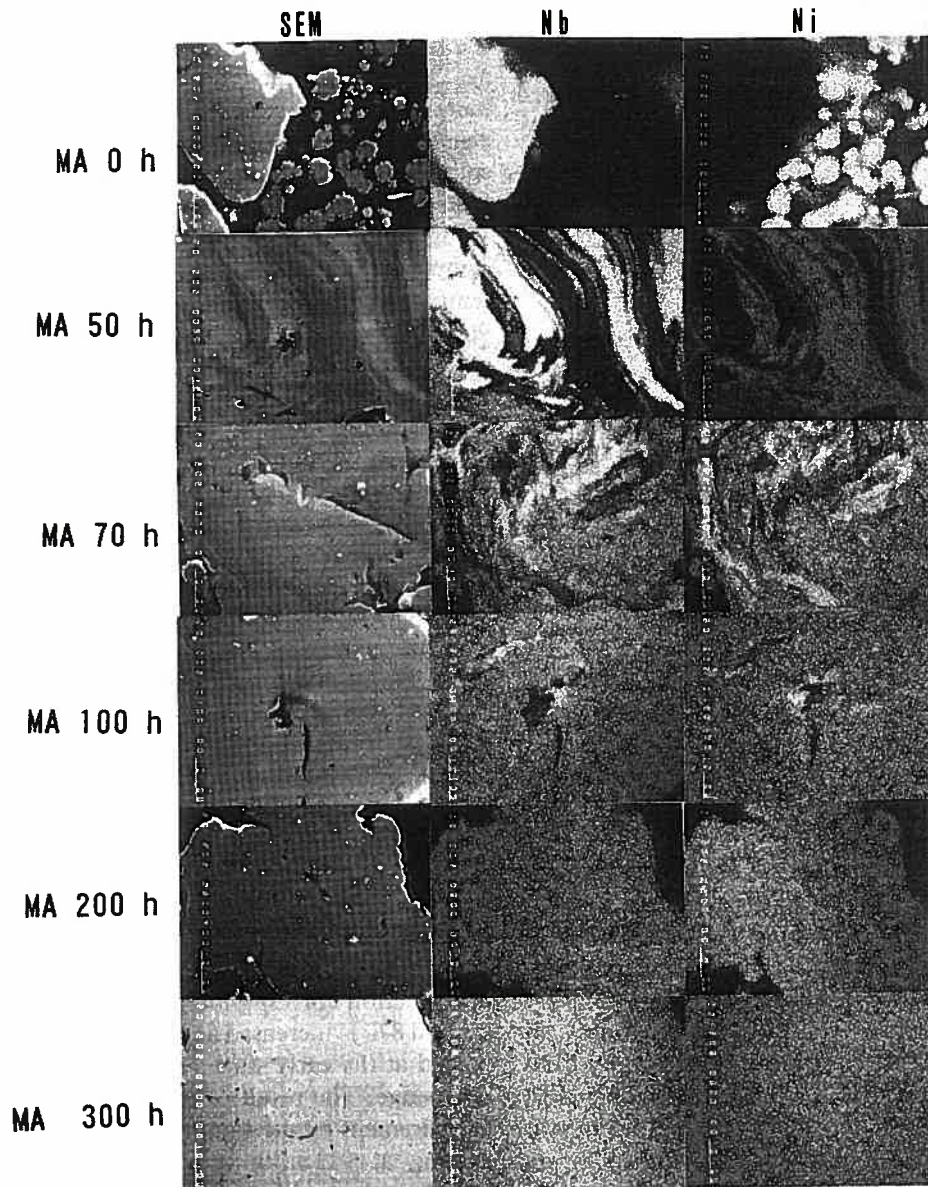


図 3-5-3 メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 合金粉末の断面のSEM像
とNiとNbの元素像(写真中の白線は $10\mu\text{m}$ に対応)

た。ミリング50時間の試料では、NiとNbの層が交互に重なるラメラ構造が、明瞭に観察された。このラメラ構造の層の厚さは、約1から10 μm であった。さらにミリングが進行すると、このラメラ構造の境界が、不明瞭になってきた。ミリング100時間でも、まだ元素の面分析像にコントラストがあり、成分の不均一さが、SEMレベルで観察された。しかし、この元素像のコントラストは、200時間になると消失した。このことは、ミリング200時間になると、SEMレベルで成分の均一化が、実現したことを示している。このことは、X-線回折実験の結果とも一致している。つまり、元素の面分析像で、均一化が実現した時間と、X-線回折実験でハローパターンが得られた時間が、ほぼ一致する。このことは、ミリングによる元素の混合・均一化とアモルファス化反応は、ほぼ一致して起こることを示している。

図3-5-4に、メカニカルアロイング過程における試料のDTAカーブを示した。ミリング300時間の試料の結晶化温度は、960Kであった。この値は、液体急冷法で作成した同一組成のアモルファス合金と、良い一致を示した。しかし、Kochらの発表している結晶化温度⁽¹⁾と比べて、少し高めであった。ミリングの初期においてDTAカーブには、870K近辺に幅広いピークがあった。ミリングが、進行して100時間になると、970K付近に”ショルダー”が出現した。この”ショルダー”は、更にミリングが進行すると、明瞭な発熱ピークに成長した。これとは、逆に870K付近のピークはミリングの進行にともなって、徐々に減少した。そしてミリング300時間でこの870K付近のピークは完全に消滅し、970Kの発熱ピークに置き換わった。幅広い発熱現象は、Pd-Siのメカニカルアロイング過程⁽⁵⁾でも同様に観察された。図3-5-5は、DTAカーブの2つの発熱ピークについて、Kissingerプロットを行って得た2つの反応の活性化エネルギーを表示したものである。ミリングの初期では、870K付近のピークに対

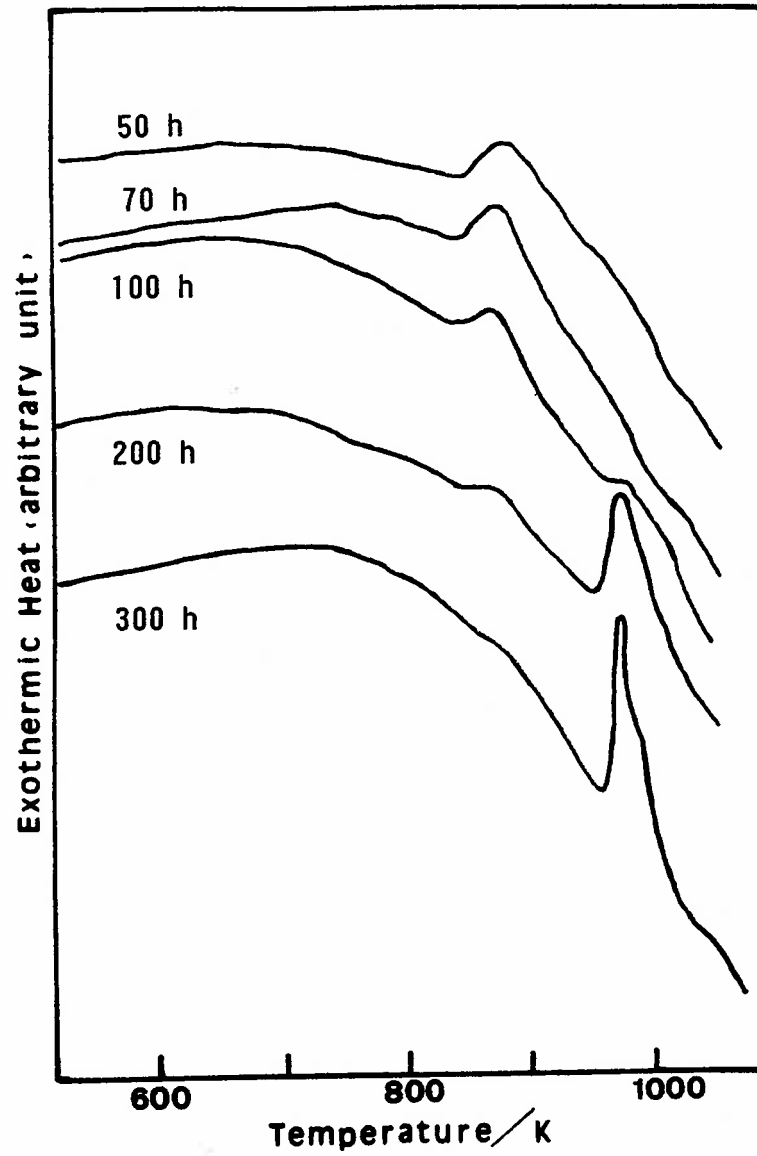


図 3-5-4 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Ni}_{80}\text{Nb}_{40}$ 合金のDTA曲線(昇温速度0.6k/s)のミリング時間による変化

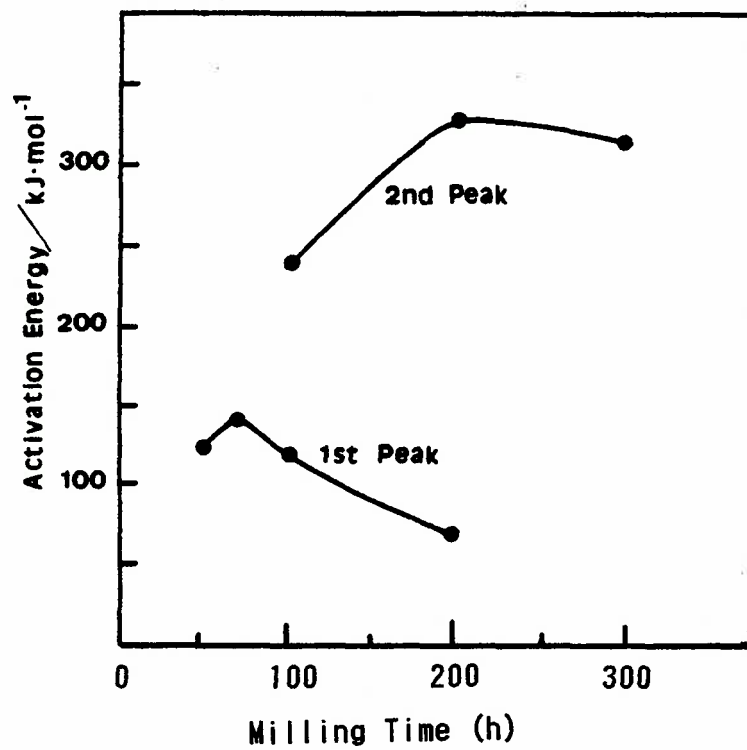


図 3-5-5 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 合金の加熱時の反応の活性化エネルギーのミリング時間による変化

応する第1の反応の活性化エネルギーは、ミリング時間とともに増大し、その後減少した。ミリング50時間の試料を923Kに加熱後、X線回折実験で調べた結果、 Ni_3Nb と NiNb の μ 相が存在することが分かった。したがって、DTAカーブのブロードな第1ピークは、 Ni と Nb の混合相から Ni_3Nb と NiNb の μ 相の生成反応に対応していると思われる。ミリング50時間におけるこの反応の活性化エネルギーは、124.7kJ/molであった。この活性化エネルギーの値は、 Ni および Nb の自己拡散の活性化エネルギー281kJ/mol, 402kJ/mol⁽⁶⁾のいずれと比較して小さかった。このことは、 Ni_3Nb と NiNb の μ 相の生成が、ミリングの際の衝撃による圧延などによってもたらされた欠陥、つまり原子空孔や転位の存在によって、より生じやすくなっていることを示している。原子空孔や転位の存在は、混合した結晶金属中における元素の拡散の活性化エネルギーを引き下げる。この値は、 Ni 結晶中の空孔の移動の活性化エネルギーの計算値、124.3kJ/mol⁽⁷⁾とほぼ近い値である。970K付近の鋭い発熱ピークに対応する反応の活性化エネルギーは、最初は増加し、その後は、変化が無かった。Kochらによれば、この発熱ピークに対応する反応は、アモルファス相から Ni_3Nb と NiNb の μ 相への変化に対応している⁽¹⁾。ミリング100時間で小さな発熱ピークが970Kで生じた。このことは、この時間ですでに部分的にアモルファス相が生成したことを示している。第2ピークが、増大するにつれて第1ピークは、減少した。このことは、まとめていえば、ボールの衝撃エネルギーを消費しながら、欠陥を介しての拡散をとめないながら、アモルファス化が進行する。ミリングの進行にともなう第2ピークの強度の増大は、ミリング時間の進行につれてアモルファス相の分量が、増加することに対応している。結晶化の活性化エネルギーが、ミリングの進行にともなって増大するのは、ミリングによってアモルファス構造が、より安定になることを示し

ている。ミリング200時間で結晶化の活性化エネルギーは、ほぼ一定になり、X-線回折パターンもハローパターンになり、元素の面分析像もコントラストがなくなり、均一になった。この時点で、ほぼ完全にアモルファス化が、完了したと思われる。

SEM観察およびX-線回折実験の結果をまとめると、次のようになる。NiとNbの混合粉末を出発原料とするメカニカルアロイングによるアモルファス化は、次の2つのステップを経て進行する。第1段階は、ボールの衝撃にともなう圧接によって、空孔や転位を増殖させながらNi層、Nb層からなるラメラ構造が形成される。第2段階として、格子欠陥を介して活発な拡散が進行すると同時に、アモルファス化が進行する。結晶全体がアモルファス相に変化し、固相反応によるアモルファス化が完了する。

図 3-5-6に測定した X-線吸収スペクトルの変化を示し、図 3-5-7に EXAFS信号 $k^3\chi(k)$ を示す。測定したEXAFSをフーリエ変換して、得られた動径分布関数を図3-5-8に示した。図3-5-8は、メカニカルアロイングによるアモルファス化の過程におけるNi、およびNb原子のまわりの動径分布関数の変化を示している。図中の矢印は、それぞれfcc-Niおよびbcc-Nb結晶の第1、第2、第3、第4隣接原子の位置に対応したピークである。ミリングが進行するにつれて、動径分布関数中の第2隣接原子以上の中・長距離秩序に対応するピークの強度は減少し、100時間でほぼ消失した。アモルファス相の局所構造に対応する第1ピークのみが、最後まで残った。図3-5-9に、NiおよびNbの動径分布関数の第1ピークの位置と半値幅の値を、ミリング時間の関数として表示した。図中で白丸と四角は、液体急冷法によって作成した同一組成のアモルファス合金の値である。メカニカルアロイングの過程で、Ni原子周辺の第1

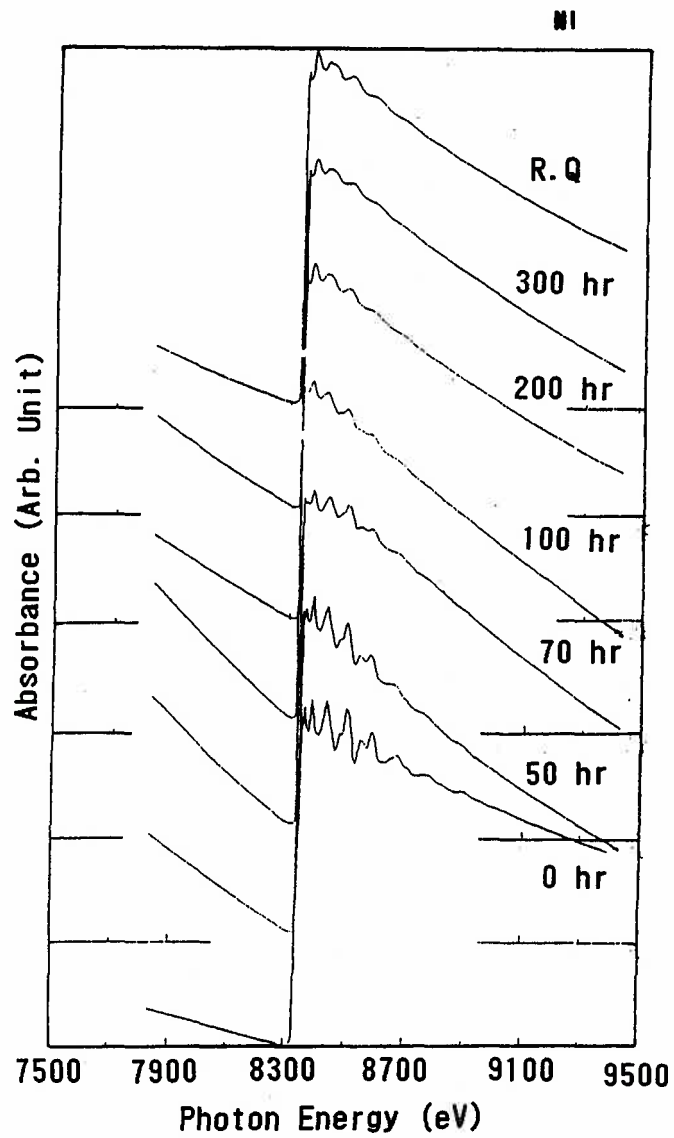


図 3-5-6(A) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNi K吸収
端付近のX線吸収スペクトルのミリング時間による変化

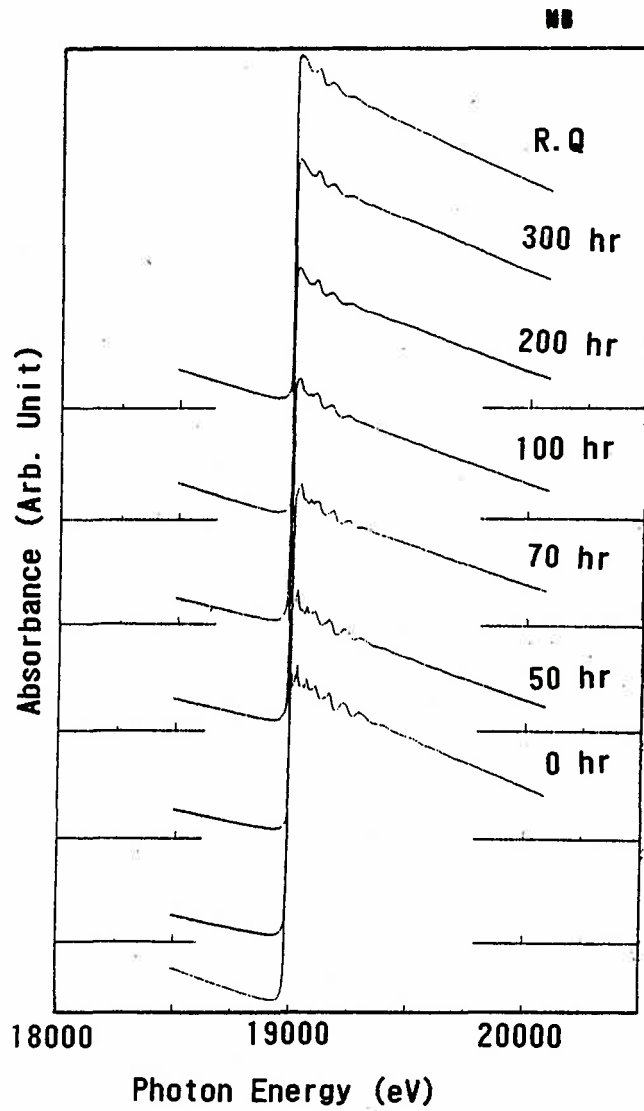


図 3-5-6(B) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNb K吸収
端付近のX-線吸収スペクトルのミリング時間による変化

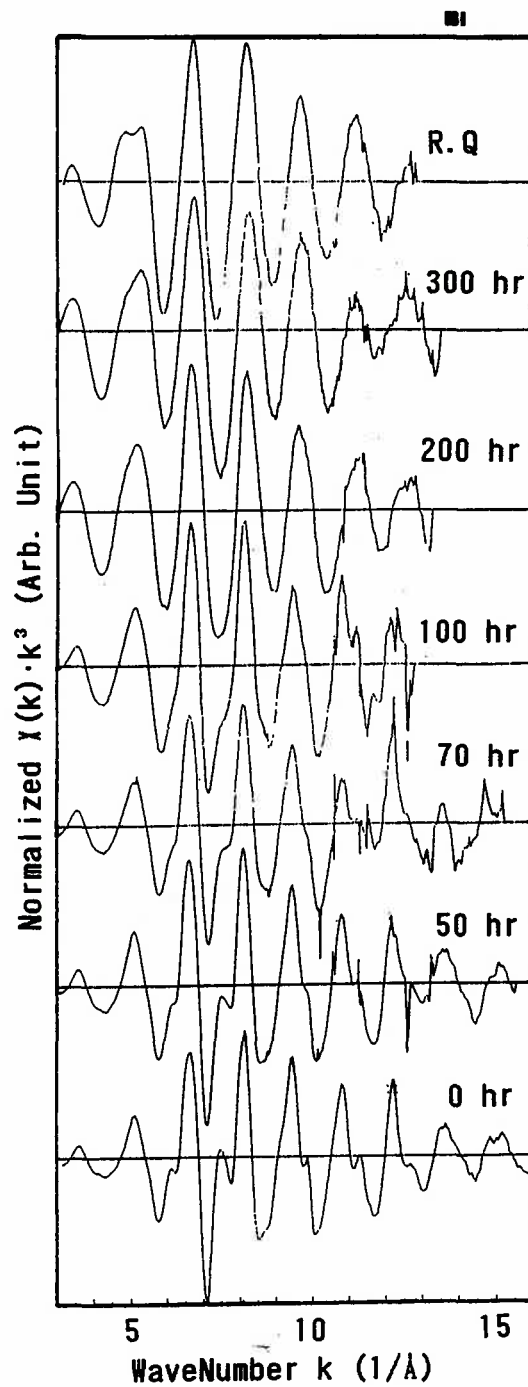


図 3-5-7(A) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末の Ni K 吸収端付近の EXAFS ($k^3 \chi(k)$) スペクトルのミリング時間による変化

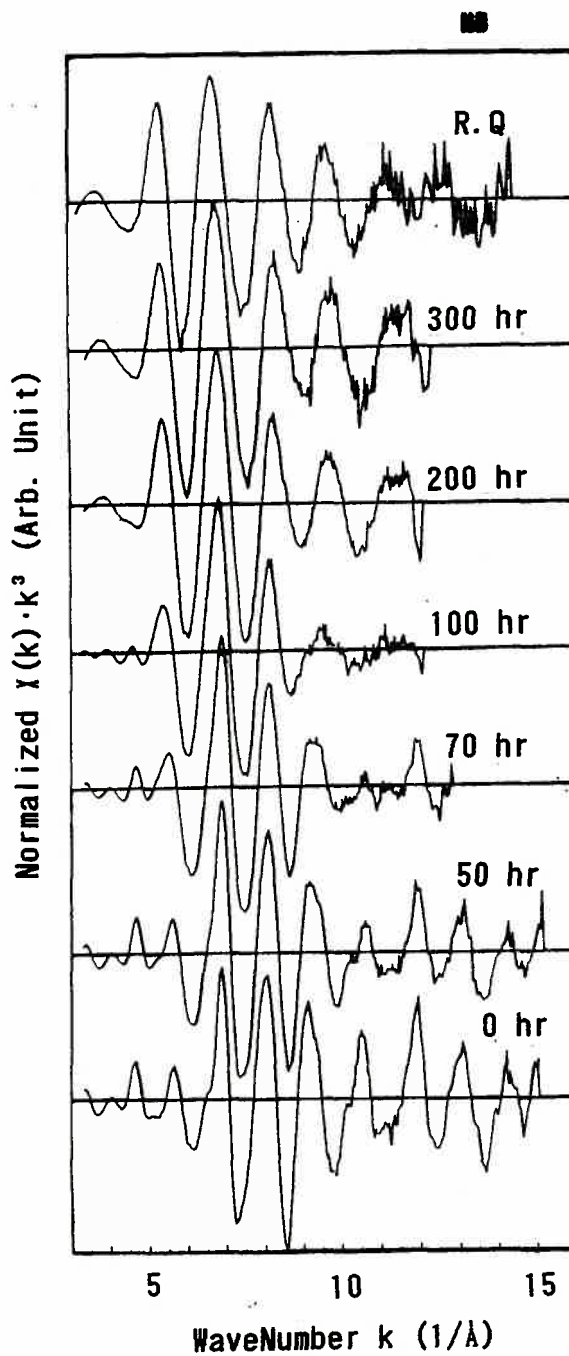


図 3-5-7(B) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末の Nb K 吸収端付近の EXAFS ($k^3 \chi(k)$) スペクトルのミリング時間による変化

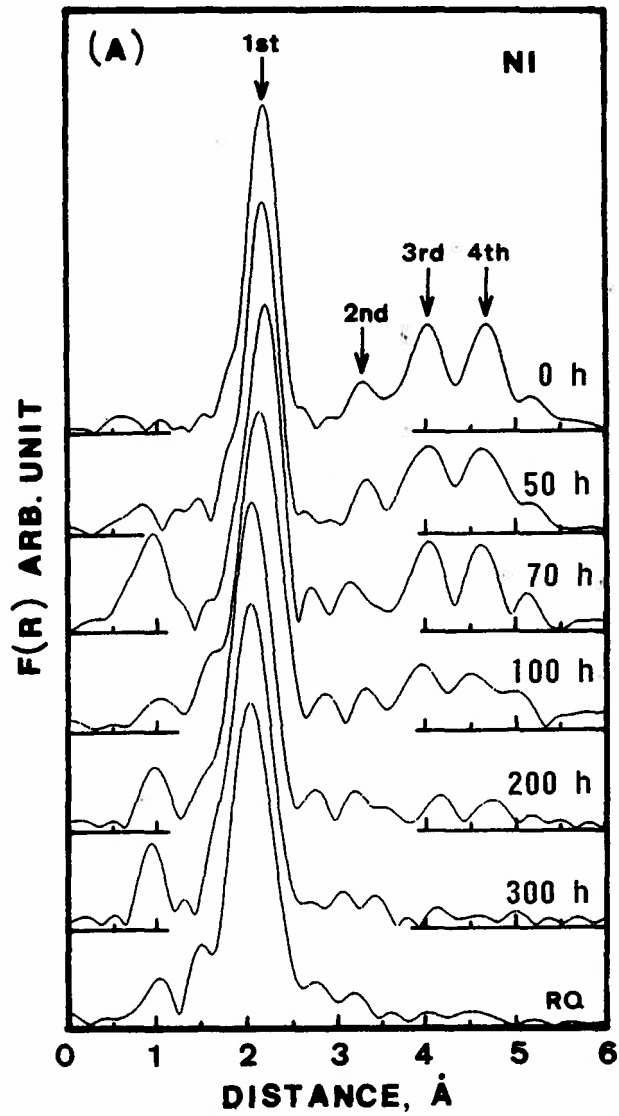


図 3-5-8(A) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNi原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化(図中のRQは液体急冷法によって作成した $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ アモルファス合金)

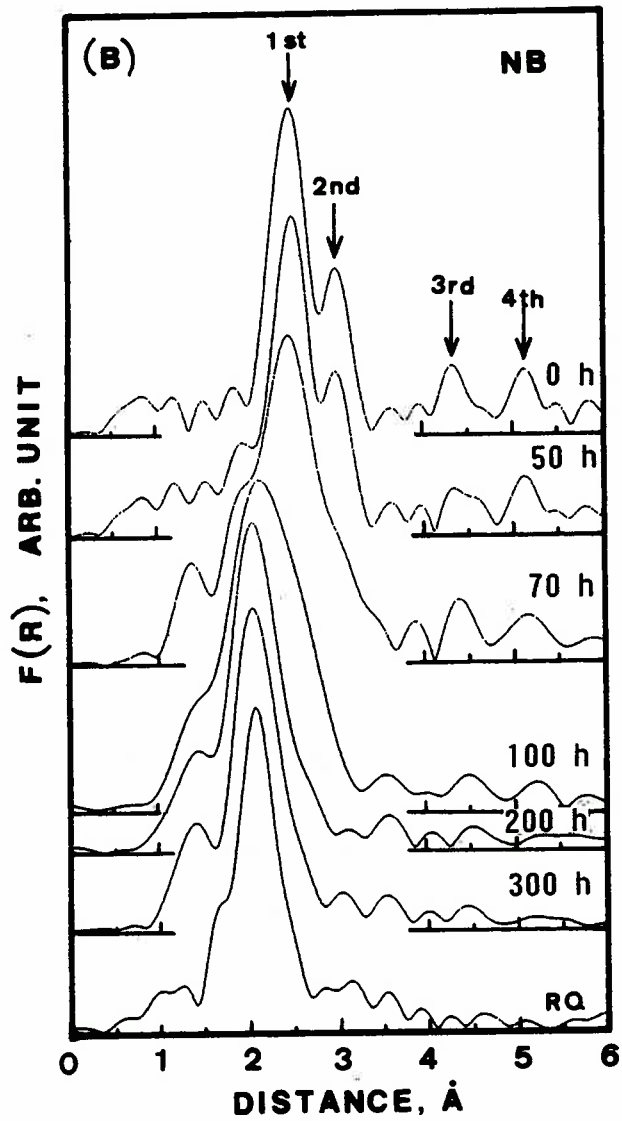


図 3-5-8(B) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNb原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化(図中のRQは液体急冷法によって作成した $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ アモルファス合金)

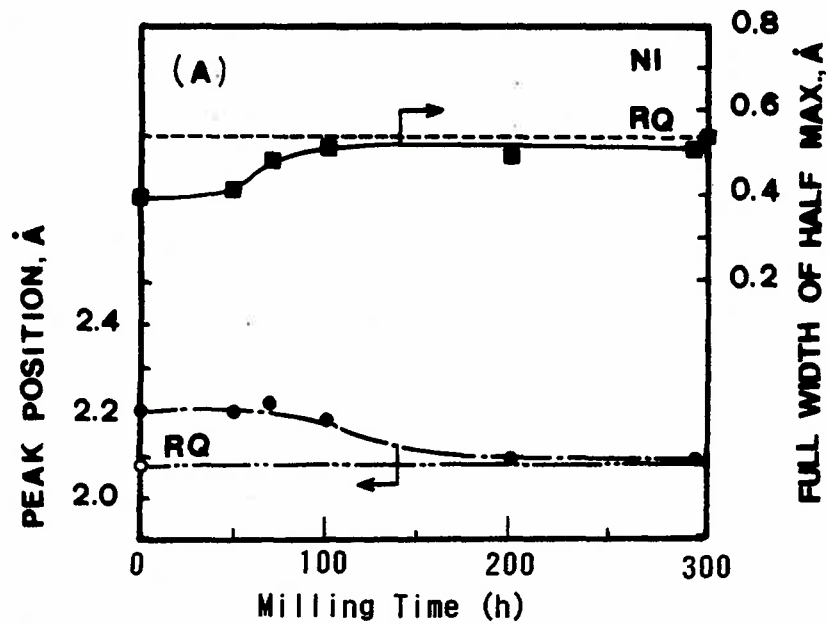


図 3-5-9(A) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNi原子周辺の動径分布関数の第1ピーク的位置と半値幅のミリング時間による変化(図中のRQは液体急冷法によって作成した $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ アモルファス合金の値)

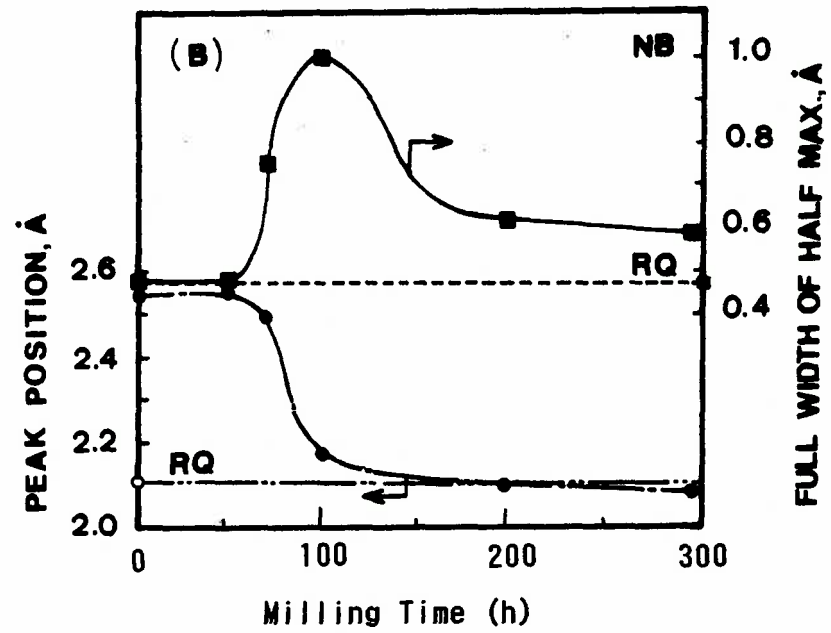


図 3-5-9(B) メカニカルアロイングの過程における $\text{Ni}_{80}\text{Nb}_{40}$ 混合粉末のNb原子周辺の動径分布関数の第1ピーク的位置と半値幅のミリング時間による変化(図中のRQは液体急冷法によって作成した $\text{Ni}_{80}\text{Nb}_{40}$ アモルファス合金の値)

ピーク的位置は、徐々に短距離側にシフトしていき、最終的に液体急冷法によって作成した同一組成のアモルファス合金の値に接近した。それに比べて、Nb原子の第1ピークの場合には、70時間と100時間の間で急激にシフトし、最終的に液体急冷法によって作成したアモルファス合金の値に近付いた。液体急冷によって作成したアモルファス合金の値に近づく速さは、Nb原子のほうが、Ni原子に比べて速かった。

Ni原子周辺の動径分布関数の第1ピークの半値幅は、ミリング時間が50時間から100時間にかけて増大し、その後変化はなかった。それに対して、Nb原子周辺の動径分布関数の第1ピークの半値幅は、ミリング時間70時間で急激に増大し、100時間で最大値に達し、その後200時間まで急激に減少し、その後暫減した。しかし、その値は、液体急冷法によって作成したアモルファス合金の値にはならなかった。Nb原子周辺の動径分布関数の第1ピークの半値幅の変化は、次のような構造変化を示している。Nb原子周辺の動径分布関数の第1ピークは、アモルファス化過程における2つの要素を含んでいる。第1は、Nb結晶中のNb-Nb原子対に対応するものである。第2は、アモルファス相中のNb-NbとNb-Ni原子間相関を含んでいる。したがって半値幅はNb結晶とアモルファス相の存在比率に依存して変化する。メカニカルアロイングの初期においては、この半値幅は、Nb結晶中のNb-Nb原子対のみからなっている。ミリングが進行して、アモルファス相の量が、Nb結晶相と同定度になるとこの半値幅は最大値をとる。ミリングの最終段階になって、全体がアモルファス相になった時点では、半値幅はアモルファス相中のNb-Nb原子対とNb-Ni原子対のみを含むようになる。

これらのEXAFSの測定結果とSEM観察、DTAの測定結果と合わせてNi-Nbのメカニカルアロイングによるアモルファス化のメカニズムを考察すると、次のようにな

る。図3-5-10にこのモデルを示した。これは、Johnsonらの提案⁽⁸⁾を若干修正したものである。ミリング開始後、50時間で積層状態(厚さ1~10 μ m)のNiとNbからなるラメラ構造が観察された。この時点では、DTAチャート中にアモルファス相の存在を示す発熱ピークは見られなかった。この後、拡散が進行し、70時間になるとNiとNbの境界が失われた。しかし、この時点でも、DTAチャート中に発熱ピークは、見られなかった。ミリング100時間になると、DTAチャート中にアモルファス相の生成に対応するものと思われる発熱ピークが出現した。この時点で、NiとNbの動径分布関数の第2隣接原子以上の中・長距離秩序がほぼ消滅した。そして、Nb原子周辺の動径分布関数の第1ピーク的位置が、この時点で液体急冷法で作成したアモルファスとほぼ同一になった。このことは、ミリング100時間でラメラ構造の境界付近で、NiとNbの相互拡散が起こり、アモルファス相の核が生成する。このラメラ構造の境界付近には、各種の欠陥、たとえば原子空孔や転位などが豊富な領域である。X-線回折実験と動径分布関数の第1ピーク位置の変化の傾向は、アモルファス相の生成速度が、NiとNb中で異なることを示唆している。図3-5-10に示すように、ラメラ構造を構成するNb結晶層中におけるアモルファス相の成長速度 dX_{Nb}/dt は、Ni結晶層中での成長速度 dX_{Ni}/dt と比べて大きい。そのことは、それぞれの元素の拡散係数の違いに起因するものと思われる。Nb結晶中のNiの拡散定数は、Ni結晶中のNbの拡散定数と比べ、格段に大きい⁽⁹⁾。

3-5-4 小 括

NiとNbの混合粉末を出発原料としたメカニカルアロイングの過程で起こる構造変化についての実験結果をまとめると、次のようになる。第1のステップは、原料粉

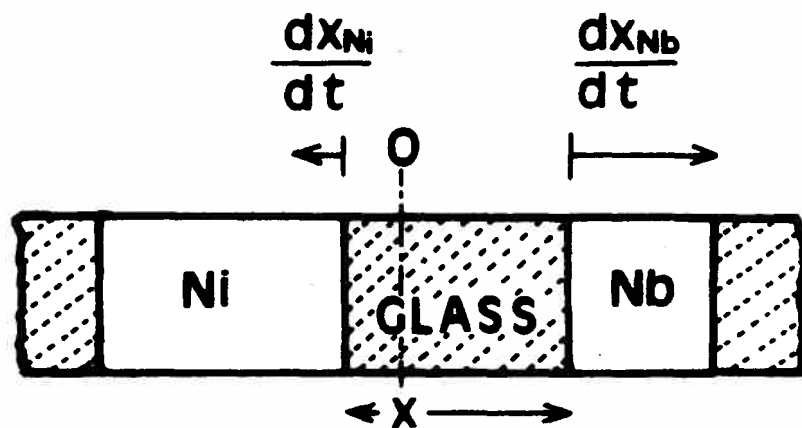


図 3-5-10 $Ni_{60}Nb_{40}$ 混合粉末のメカニカルアロイングによって生成したラメラ構造のNiとNb層の境界部におけるアモルファス相の成長の模式図

末の圧接と折り返しによるNiとNbの薄膜によるラメラ構造の生成である。第2段階は、ラメラ構造の境界部の拡散層におけるアモルファス相の核生成である。第3段階は、アモルファス相の成長段階である。

ラメラ構造のNb結晶中のアモルファスの成長速度は、Ni結晶中よりも大きい。

参 考 文 献

- (1) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., 43 (1983)1017.
- (2) H. E. Kissinger: Annal. Chem., 29(1957)1702.
- (3) N. Kosugi, H. Kuroda, Program EXAFS2, Research Center for Spectroscopy, the University of Tokyo (1987).
- (4) F. Itoh, T. Sekiuchi, M. Sakurai, T. Fukunaga and K. Suzuki: Trans. JIM. 29 (1988)127.
- (5) unpublished data.
- (6) Japan Institute of Metals: Databook of Metals, Maruzen Tokyo, (1984)
p. 27.
- (7) Japan Institute of Metals: Handbook of Metals, Maruzen Tokyo, (1982)
p. 75.
- (8) W. L. Johnson: Mater. Sci. Eng. 98(1988)1.
- (9) D. Ablitzer: Phil. Mag. 35(1977)1239.

3-6 Ni-Ti混合粉末のメカニカルアロイングとアモルファスの構造安定性

3-6-1 はじめに

Ni-Tiアモルファス合金は、電子線照射⁽¹⁾や液体急冷法とメカニカルアロイング⁽²⁾の方法によって作成されている。アモルファス合金の熱的安定性は、応用的観点から重要である。しかし、メカニカルアロイングで作成されたNi-Tiアモルファス合金の熱的安定性については、これまでのところ報告が見られない。本節の目的は、メカニカルアロイング法で作成したNi-Tiアモルファス合金の熱的安定性を研究することである。

3-6-2 実験方法

Ni-Tiアモルファス合金を通常 of 転動ボールミル、高純度アルゴンを入れた内径108mm、長さ105mmのステンレス容器、直径15mmと20mmの鋼製ボールを用いて作成した。ミリングは、室温下で回転速度毎秒1.8回転の条件で行われた。出発原料は、Ni(2~3 μ m、純度99.8%)粉末と、Ti(40~50 μ m、純度99.0%)粉末をNi₅₀Ti₅₀の組成に混合したものである。図3-6-1に実験に用いた試料の組成を示した。これは、ちょうどNiTi化合物の組成⁽³⁾である。混合粉末30gをミル容器に入れて、ミリングを開始した。試料は、ミリング開始後、0、50、100、200、300、400時間を経過した時点で採取した。

採取した試料のX線回折パターンをMo K α 線を用いて測定した。同様にして採取した試料の示差熱分析(SHIMADZU;DTA-40)を行った。昇温速度0.1、0.2、0.4、0.6 K/s、アルゴン流量1.7ml/sの条件で測定を行った。結晶化温度と、結晶化の活

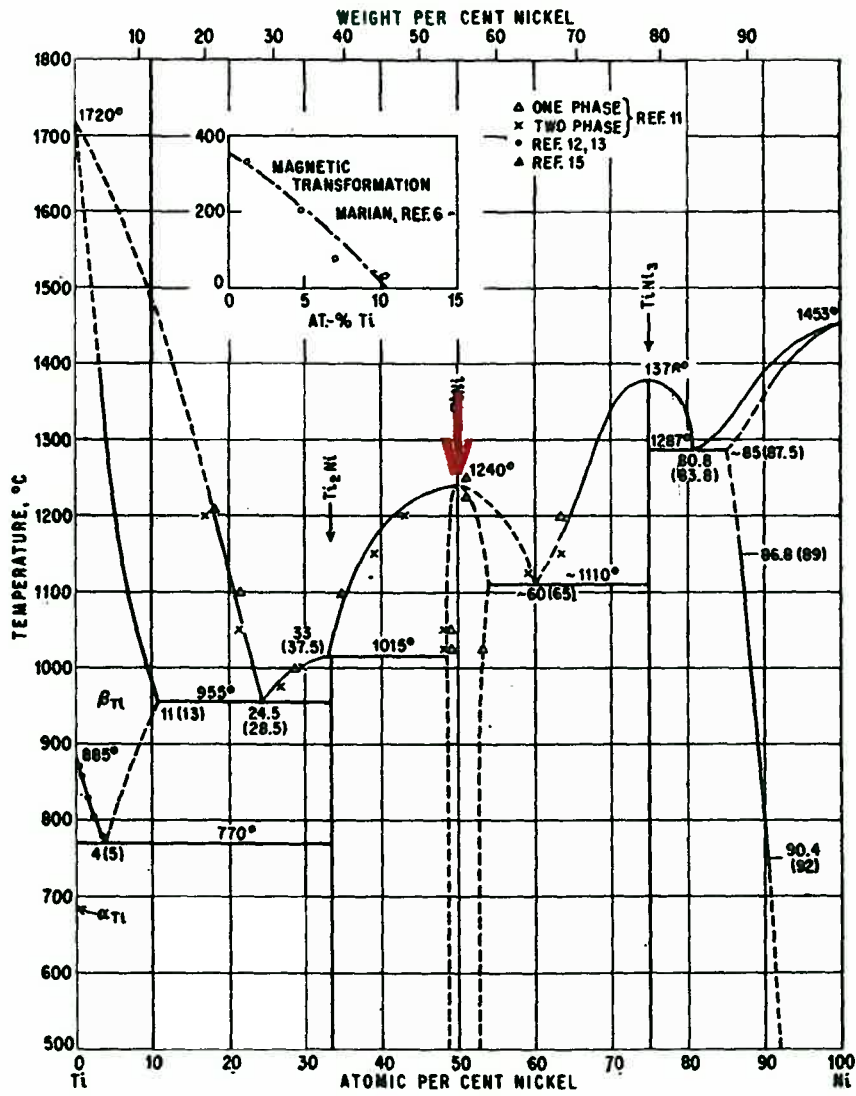


図 3-6-1 Ni-Ti系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

性化エネルギーを次のKissingerの方法⁽⁴⁾によって、ミリング時間の関数として求めた。

$$E = -Rd[\ln(q/T_m^2)]/d(1/T_m) \quad (1)$$

ここで、 T_m は発熱ピーク温度、 q は昇温速度、 R は気体定数、 E は結晶化の活性化エネルギーを示している。

3-6-3 結果および考察

図3-6-2に、メカニカルアロイングによって作成した $Ni_{50}Ti_{50}$ 合金のX線回折パターンでのミリング時間による変化を示した。 Ni と Ti の結晶のBraggピークは、50時間までに急速に減少した。ミリング100時間になると、ほぼBraggピークは消滅し、ハローパターンに変化し、アモルファス化が達成された。このメカニカルアロイングの過程で、新しい金属間化合物は生成されなかった。

図3-6-3に、メカニカルアロイングの過程の $Ni_{50}Ti_{50}$ 合金のDTAカーブを示す。ミリング50時間で、ブロードな発熱ピークに重なって、小さな発熱ピークが生じた。ミリング100時間になると、アモルファス相の結晶化にともなう発熱ピークが見られる。このピークは、アモルファス相が、平衡相である $NiTi$ 化合物⁽³⁾に変化することに対応する発熱ピークである。X線回折でもそれが確認された。 $NiTi$ 混合粉末においては、 $Ni-Nb$ 系混合粉末のメカニカルアロイングと比べて、非常に速い段階でアモルファス相の核生成が起こっている⁽⁵⁾。

図3-6-4に、 $NiTi$ アモルファス合金の結晶化温度のミリング時間による変化を示

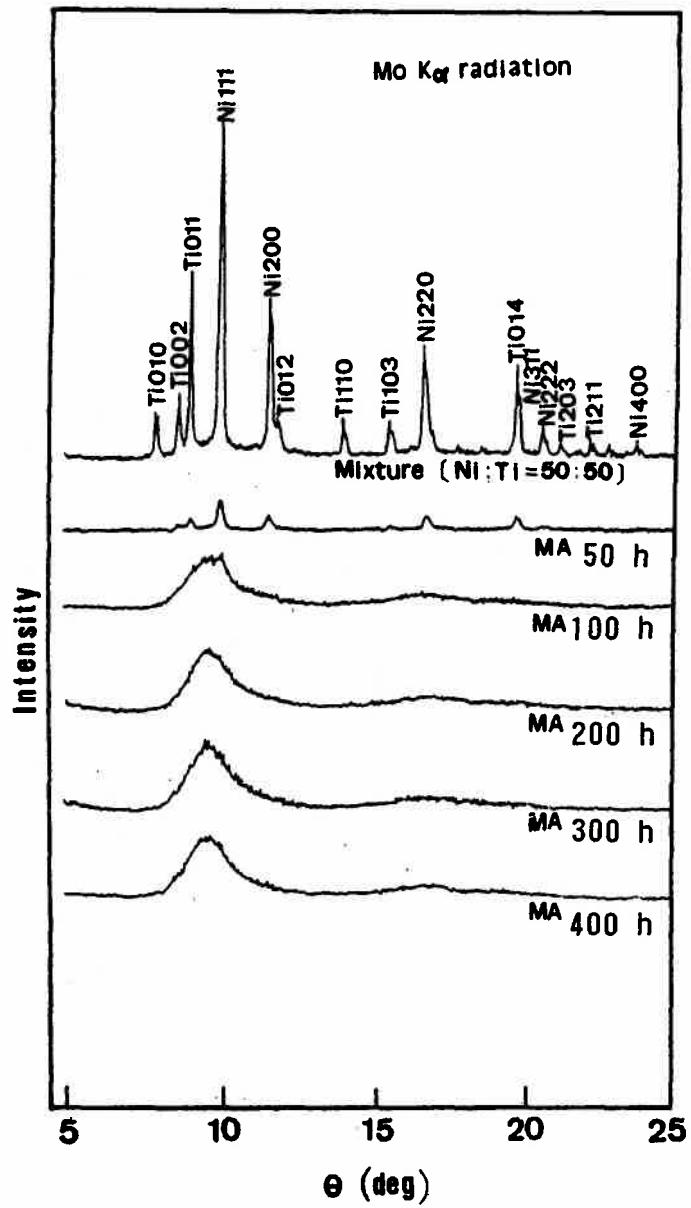


図 3-6-2 メカニカルアロイングによって作成されたNi₅₀Ti₅₀合金粉末のX-線回折パターンのミリング時間による変化

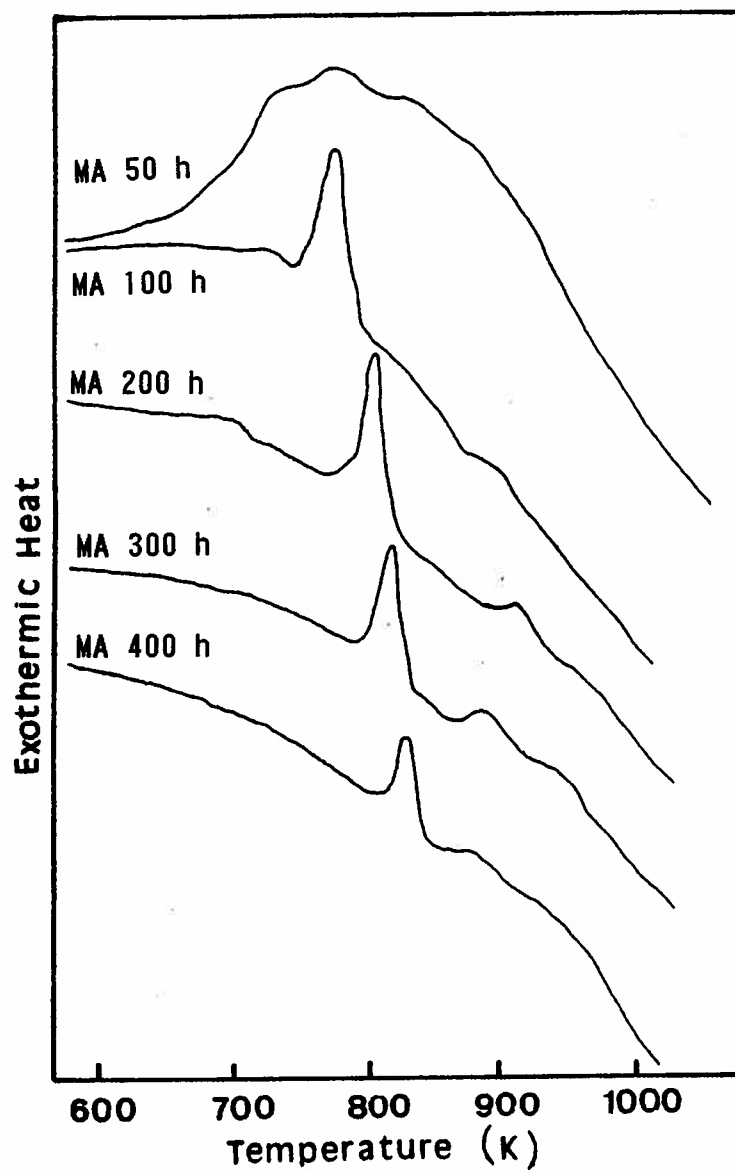


図 3-6-3 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金粉末のDTA曲線のミリング時間による変化

した。結晶化温度はミリング時間が長くなると、上昇した。このことは、ミリングが進行すると、生成するアモルファス相の安定性が、増大することを示している。メカニカルアロイングによって作成した NiTiアモルファス合金の結晶化温度は、Ni₆₀Nb₄₀アモルファス合金⁽⁵⁾と比べて低かった。

図3-6-5に、NiTiアモルファス合金の結晶化の活性化エネルギーのミリング時間による変化を示した。ミリング300時間で得られた NiTiアモルファス合金の結晶化の活性化エネルギーは、227.7KJ/molであった。この値は、メカニカルアロイングで作成された Ni₆₀Nb₄₀アモルファス合金の結晶化の活性化エネルギー334.3KJ/mol⁽⁵⁾と比べて、かなり小さな値であった。結晶化の活性化エネルギーは、ミリング時間とともに増大した。結晶化温度と結晶化の活性化エネルギーの変化から見ると、メカニカルアロイングで作成されたNiTiアモルファス合金の熱的安定性は、ミリングの進行とともに増大する。メカニカルアロイングの進行に伴って合金組成の均一化が進行し、拡散による結晶化の核生成が困難になることを示唆している。

3-6-4 小 括

メカニカルアロイングによって作成したNiTiアモルファス合金の結晶化温度および結晶化の活性化エネルギーは、ミリング時間が増大すると上昇し、アモルファス構造の熱的安定性が増大する。同じメカニカルアロイング法で作成されたNi₆₀Nb₄₀アモルファス合金と比べて、NiTiアモルファス合金の結晶化温度は低く、結晶化の活性化エネルギーは小さい。

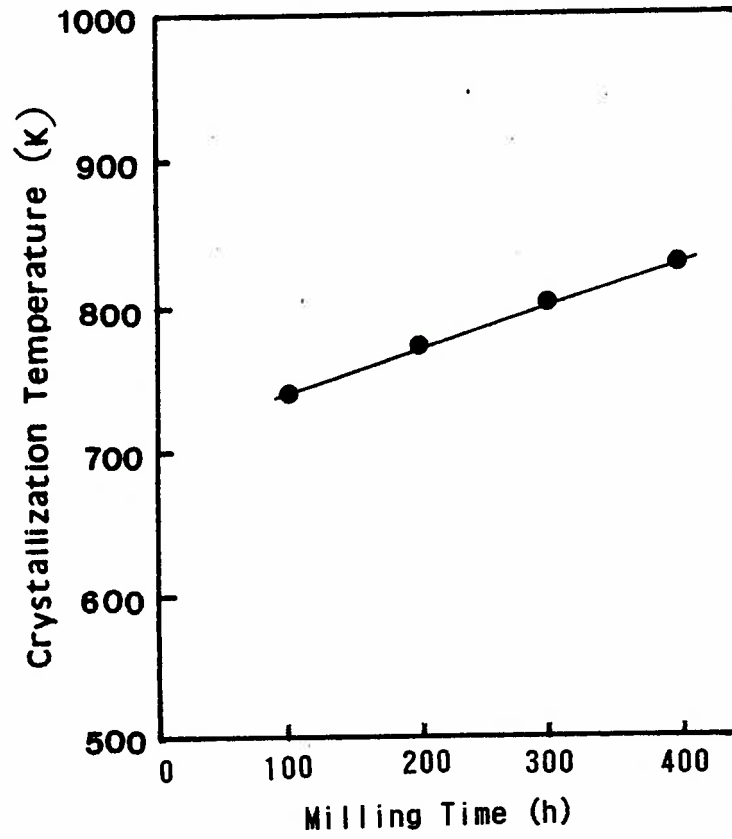


図 3-6-4 メカニカルアロイングによって作成された $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金粉末の結晶化温度のミリング時間による変化

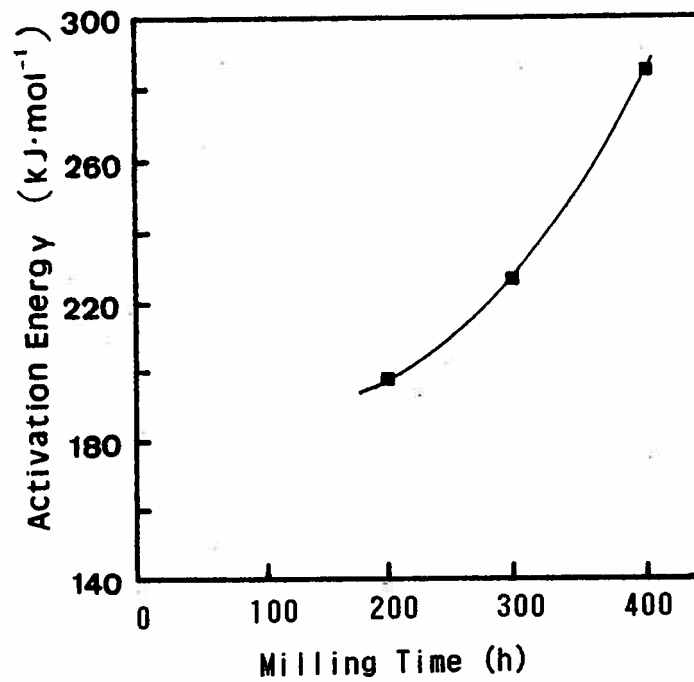


図 3-6-5 メカニカルアロイングによって作成されたNi₅₀Ti₅₀合金粉末の結晶化の活性化エネルギーのミリング時間による変化

参 考 文 献

- (1) H. Mori and H. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) 494.
- (2) P. Dolgin, M. A. Vanek, T. McGory and D. Ham, *J. Non-cryst. Solids*, 87 (1986) 281.
- (3) M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958) pp1050.
- (4) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* 129 (1957) 1702.
- (5) T. Nasu, K. Nagaoka, S. Takahashi, E. Sugauma, T. Sekiuchi, T. Fukunaga and K. Suzuki, *Mater. Trans. JIM.* 30 (1989) 620.

3-7 Nb-Sn混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造変化

3-7-1 はじめに

ボールミルによってアモルファス合金を作成する方法として、2種類以上の金属の混合粉末を出発原料としたメカニカルアロイング、あるいは単一の金属や金属間化合物を出発原料としたメカニカルミリングが使われるようになってきている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。Nb-Sn系の合金では、混合粉末を出発原料としたメカニカルアロイングによるものと、A15型のNb₃Sn金属間化合物を出発原料としたメカニカルミリングによるものの2つの方法でアモルファス化が可能である。この系のメカニカルアロイングでは、ミリングの初期にA15型のNb₃Sn結晶が生成し、更にミリングを継続するとアモルファス相が得られる⁽⁴⁾。混合粉末からA15型のNb₃Snが生成する反応は、自由エネルギーが減少する方向であるが、その後のアモルファス化反応は自由エネルギーが増大する方向である⁽⁵⁾。このアモルファス化に必要なエネルギーは、ミリングによって蓄積される歪みエネルギーが重要な役割を果たしているものと考えられている⁽⁶⁾。しかし、これら一連の反応のメカニズムは解明されていない。EXAFS法は、注目する原子の周辺の原子配列を観測するのに極めて有効な方法である⁽⁷⁾。本節の目的は、メカニカルアロイングによるNb-Sn系合金のアモルファス化過程におけるNb原子周辺の短範囲構造の変化を研究することである。

3-7-2 試料および実験方法

Nb(純度99.8% 325メッシュ)粉末とSn(純度99.99% 100メッシュ)粉末をメーカー(Aesar Co.)より入手した。メカニカルアロイングの出発原料として、この2種類

の粉末を3:1の原子比率で混合したものをを用いた。図3-7-1に実験で用いた試料の組成を示した。 1.3×10^{-5} Paの真空中で、Nbは800°C、Snは200°Cで2時間の加熱処理をしてから実験に供した。ミリング装置は、振動型のSPEX-8000を使用し、工具鋼製のミル容器と440Cマルテンサイト鋼製のボール（直径7.9mm）を使用してミリングを行った。メカニカルアロイング過程との比較のためにA15型のNb₃Snを出発原料としてメカニカルミリングによる規則-不規則変態の過程についてもメカニカルアロイングと同様の測定を行った。メカニカルミリングに使ったミリング装置は振動型のINVICTA-BX920/2である。Nb₃Sn（純度99.5% 100メッシュ）粉末は、メーカー（Aesar Co.）より入手し、800°Cで熱処理を行ってから実験に供した。メカニカルアロイングあるいはメカニカルミリングによって作成した試料は、GE-XRDを用いてX-線回折測定を行った。EXAFSの測定は、透過法で20 μ m以下の粒度の粉末を用いて行った。パラフィン紙に8mm x 3mmの穴をあけ、試料を均一に充填して両側からスコッチテープで固定した。EXAFSの測定は、ブルックヘブン国立研究所の放射光実験施設（2.5 GeV）のX-23Aのビームラインに設置されている装置を用いて、Nb-K吸収端付近の1000eVの範囲で、試料のミリング時間を変化させて行った。Nb箔を用いてX-線のエネルギーの補正を行った。エネルギー分解能($\Delta E/E$)は、EXAFSの測定範囲で 2×10^{-4} であった。Si(220)結晶を用いた2結晶モノクロメータでX-線の単色化を行った。入射X-線および試料透過後のX-線の強度は、それぞれN₂ガス、N₂(33.6%)とAr(66.4%)の混合ガスを還流させたイオンチャンバーを使用して測定した。測定で得られたEXAFS信号 $k^3 \chi(k)$ をフーリエ変換してNb原子周辺の動径分布関数を得た。FEFFプログラム⁽⁸⁾を使用して理論 $\chi(k)$ を計算で求め、実験で得たEXAFSの最小自乗法で最適化を行い⁽⁹⁾、構造パラメータ（配位数:N, 原子間距離:R, デバ

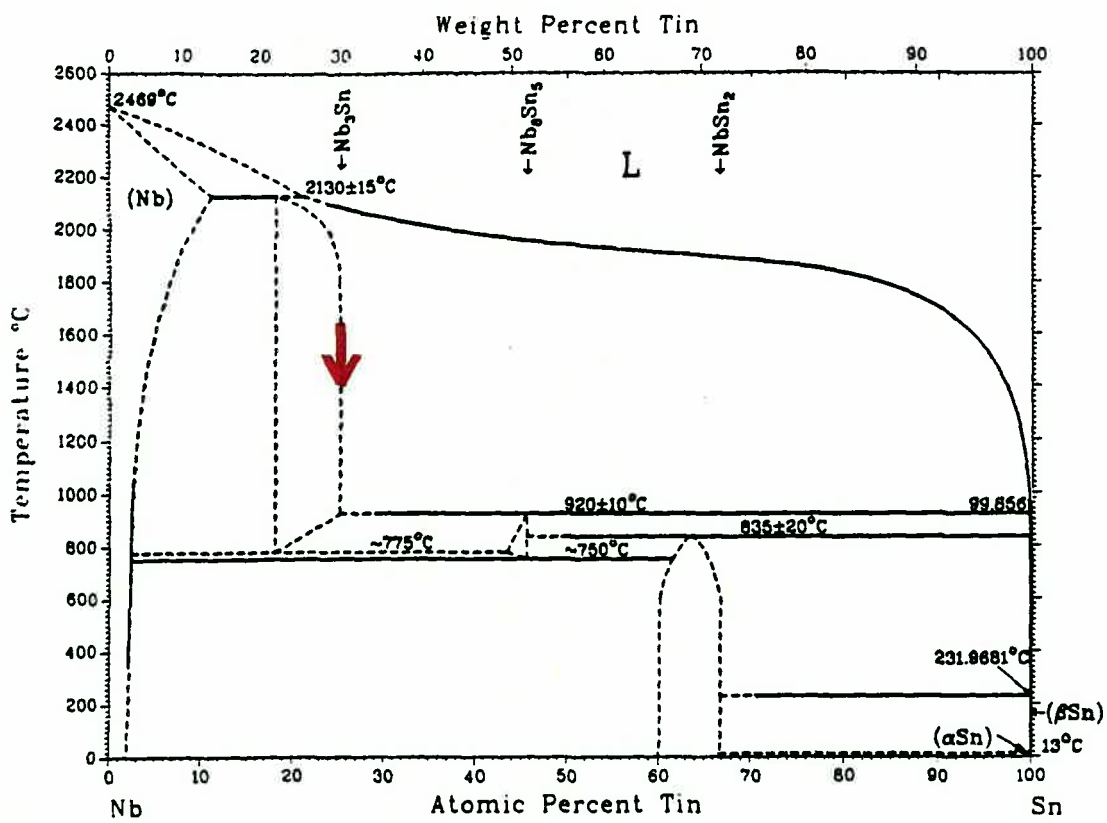


図 3-7-1 Nb-Sn系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

イ・ワーラー因子(σ)を得た。

3-7-3 実験結果および考察

図3-7-2にメカニカルアロイング過程のNb-Sn系混合粉末のX線回折パターンを示す。ミリング時間が進行するにしたがって、NbとSnの結晶面に対応する回折ピークの強度は減少した。ミリングが3時間から6時間の間で、A15型の Nb_3Sn の生成を示すピークが出現した。ミリングを12時間以上行くと、すべての結晶相の回折ピークは消失して、アモルファス相の生成を示すブロードなハローパターンが得られた。

図3-7-3にメカニカルアロイング過程のNb-Sn混合粉末のEXAFS、 $k^3\chi(k)$ を光電子の波数 k (\AA^{-1}) の関数として示す。EXAFS信号の強度はミリング時間とともに減少した。EXAFS信号($k:3.0-12.8 \text{\AA}^{-1}$)をフーリエ変換して得られたNb原子周辺の動径分布のミリング時間による変化を図3-7-4に示す。これによれば、結晶構造の崩壊過程が、明瞭に示されている。図中のミリング 0時間の動径分布に記入された矢印は、bcc-Nb結晶のNb原子周辺の第1、第2、第3、第4隣接原子に対応している。これらのピーク的位置は、位相シフトを考慮してないために、実際の原子間距離と比べて0.2~0.5 \AA 短距離側にある。結晶相の長距離秩序に対応するピークの高さは、ミリング時間が長くなると減少し、12時間で消滅し、アモルファス相の短範囲構造に対応するピークのみが最後に残った。表3-7-1に示すように、EXAFSの測定と最適化から得られたミリングを行う前のNb結晶の原子間距離は回折実験から得られた値⁽¹⁰⁾と良い一致を示した。そしてミリングの初期において、bcc構造のNb結晶中へのSnの拡散・侵入の増大が観察される。第1隣接位置のNb原子がSn原子に置き換わっている。ミリング時間が長時間になると、合理的な最適化の結果が、得られ

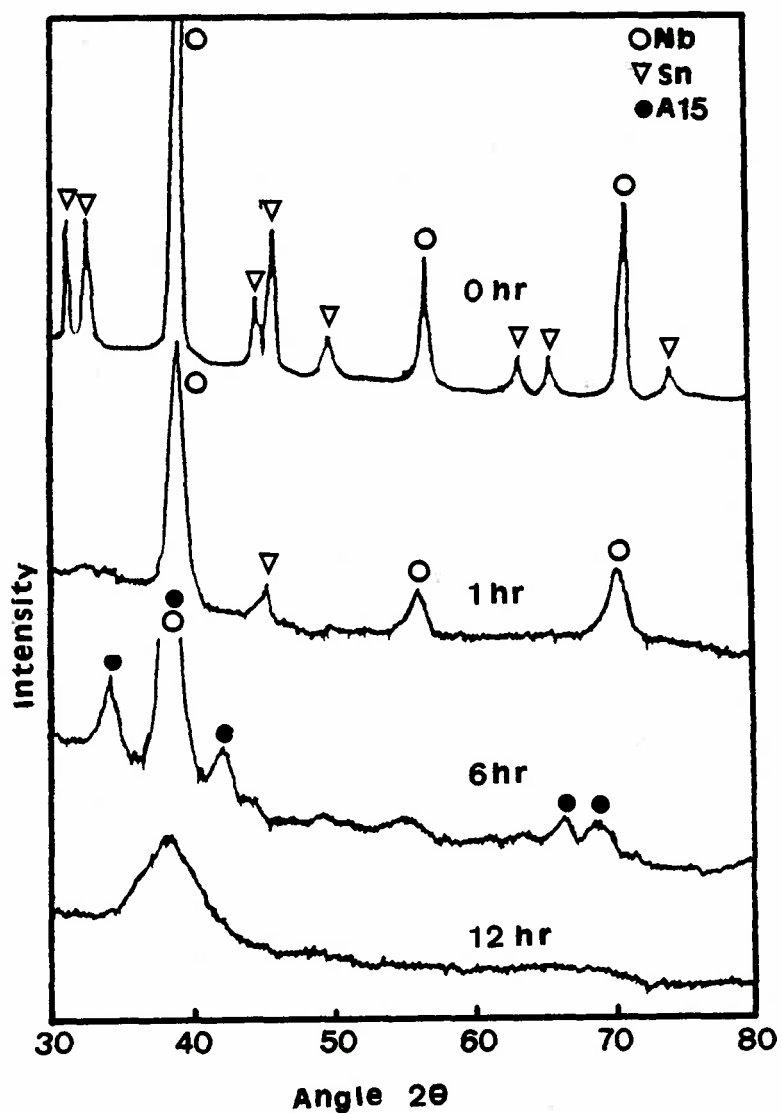


図 3-7-2 メカニカルアロイングによって作成された Nb_3Sn 合金粉末のX-線回折パターンでのミリング時間による変化

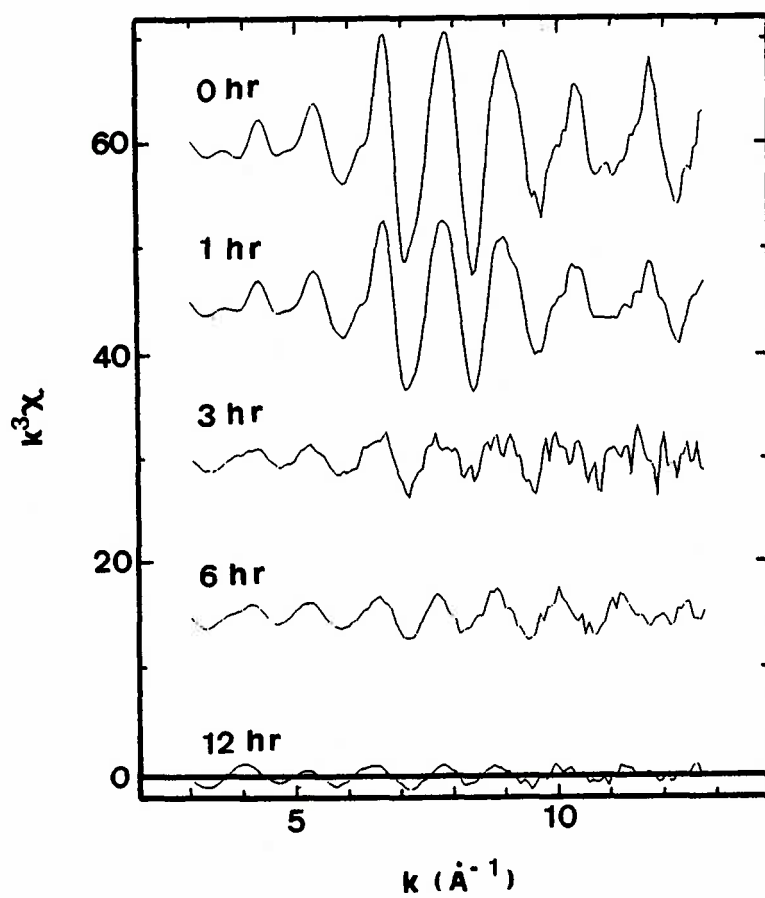


図 3-7-3 メカニカルアロイングによって作成されたNb₃Sn合金粉末の EXAFS
($k^3\chi(k)$)のミリング時間による変化

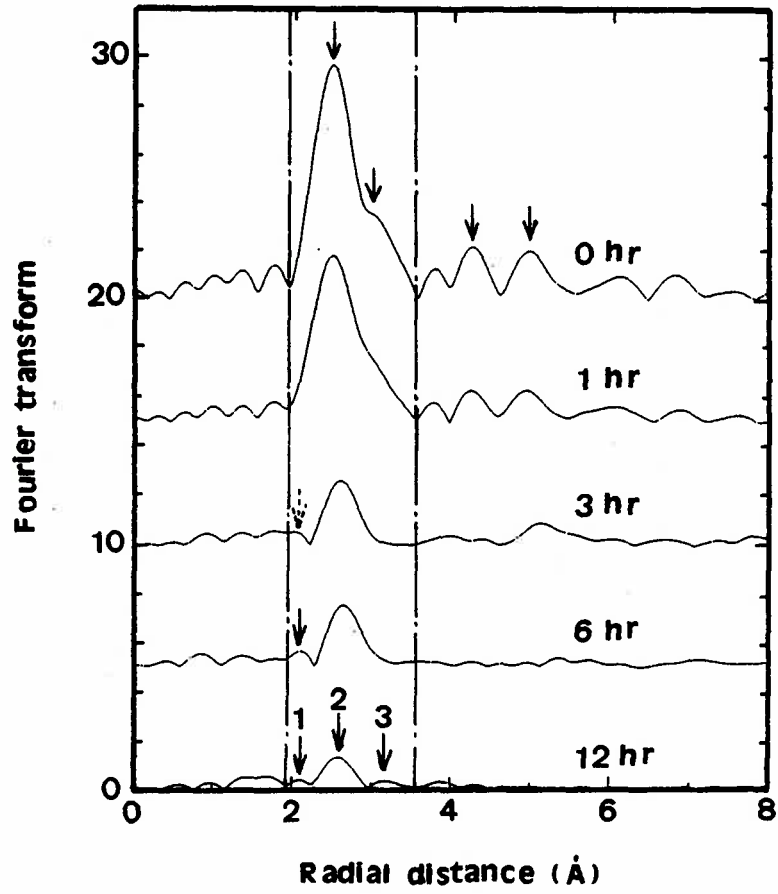


図 3-7-4 メカニカルアロイングによって作成された Nb_3Sn 合金粉末のNb原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化

表 3-7-1 Nb-Sn系混合粉末のメカニカルアロイングの初期におけるEXAFSデータの
カーブフィッティングの結果

MA time (hr)	Bond type	N	R (Å)	Debye-Waller factor (10^{-4}Å^2)
0	Nb-Nb 1st	8.00±0.25	2.858±0.001	25±2
	Nb-Sn	-	-	-
	Nb-Nb 2nd	6.00±0.37	3.302±0.001	30±4
1	Nb-Nb 1st	7.22±0.96	2.857±0.001	26±1
	Nb-Sn	0.52±0.03	2.894±0.003	26±3
	Nb-Nb 2nd	4.71±0.08	3.308±0.001	42±1
	Nb-Nb 1st*	8.0	2.864	
	Nb-Nb 2nd*	6.0	3.3066	

*from crystal data¹⁰⁾

なくなった。図3-7-4に示すようにSn原子の拡散・侵入によって、Nbの第2隣接原子に対応するショルダーが消滅してbcc構造が崩壊する。bcc構造のNb結晶の崩壊過程は、中性子散乱実験で明らかになっている同じbcc構造のCr結晶の崩壊過程⁽¹¹⁾と類似している。図3-7-4のミリング3時間の動径分布関数に点線の矢印で示したように、Nb結晶中へのSnの拡散・侵入の増大にともなってNb-Nb原子間距離が縮まり、より接近した位置関係となり、A15型Nb₃Snの4面体ユニットが形成される。図3-7-5に金属間化合物のNb₃Snのミリングによる規則-不規則変態に伴う動径分布の変化を示した。A15型のNb₃Snは、図3-7-6(b)に示すように、4面体ユニットの連結から構成されている。図3-7-5の動径分布で原子間距離が1.9Åから3.5Åの間にある3つのピークは、この4面体ユニットの第1、第2、第3隣接原子を示しており、それぞれNb-Nb相関、Nb-Sn相関、Nb-Nb相関に対応している。これらの3つのピークは、メカニカルミリングによる規則-不規則変態の後でもみられる。同様にメカニカルアロイニング12時間で得られたアモルファス相の動径分布にも、強度は小さいがこれらの3つのピークがみられ、その位置はほぼNb₃Snのものと一致していた。このことは、メカニカルアロイニングによって得られたNb₃Snアモルファス合金には、この4面体ユニットが存在することを示している。この結果は、アモルファス金属が、原子の4面体ユニットからなる充填方式で構成されているというFinneyのモデル⁽¹²⁾と類似している。

3-7-4 小 括

NbとSnの混合粉末のメカニカルアロイニングによるアモルファス化過程は、次のように進行する。まず始めにSnがbcc構造のNb結晶の最隣接位置に拡散・侵入する

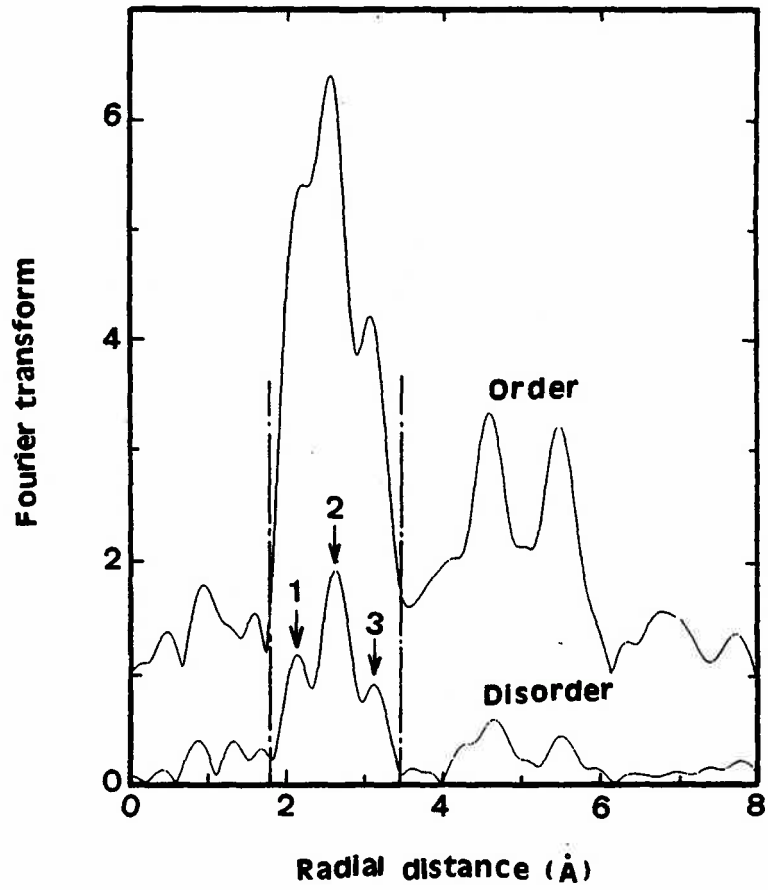


図 3-7-5 規則格子状態のA15-Nb₃Sn化合物とメカニカルミリング(15時間)によって不規則状態に変化したNb₃Sn合金のNb原子周辺の動径分布関数(F(R))

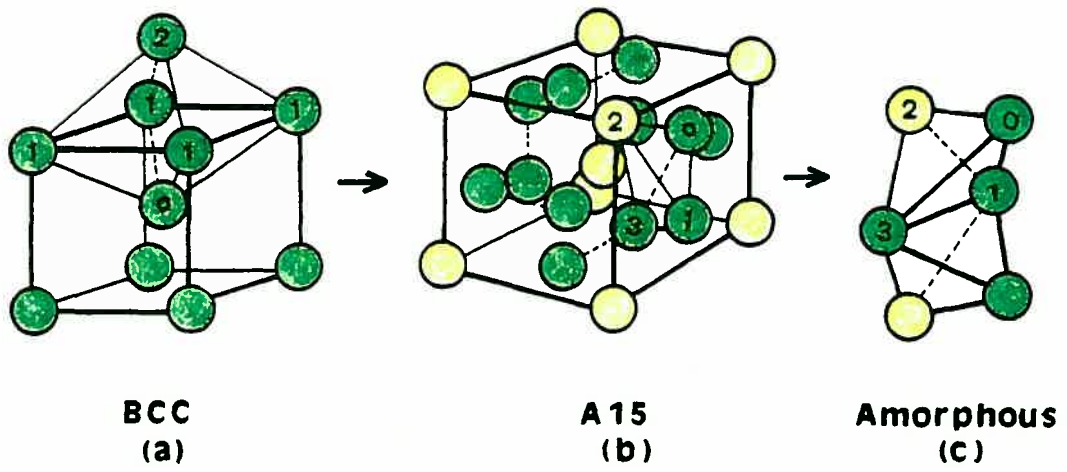


図 3-7-6 Nb-Sn混合粉末のメカニカルアロイングによるアモルファス化過程の微視的変化の模式図 (a)bcc Nb (b)A15-Nb₃Sn (c)Nb₃Snアモルファス合金

ことによってbcc構造が崩壊する。さらに継続するミリングによってSnの侵入量が增大するにつれてNb-Nb原子間距離が短縮され、4面体ユニットをもつA15型Nb₃Snの構造に変態する。最終的にA15型の構造は、その4面体ユニットを保存しながら、原子間距離の”ゆらぎ”のより大きなアモルファス相に変化する。

参 考 文 献

- (1)C.C.Koch,O.B.Cavin,C.G.McKamey and J.O.Scarborough: Appl.Phys.Lett.
43(1983)1017.
- (2)R.B.Schwarz and W.L.Johnson (ed) 1988 Proc.Conferece on Solid State
Amorphizing Transformations (Amsterdam : North Holland, 1988);J.Less
-Common Met.140.
- (3)P.H.Shingu ed.: 1991 Proc.Int.Symp. of Mechanical Alloying,(The
Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Kyoto,1991).
- (4)M.S.Kim and C.C.Koch: J.Appl.Phys.,62(1987) 3450.
- (5)Y.Cho: Ph.D.Dissertation, North Carolina State University,Raleigh,
U.S.A. 1991.
- (6)C.C.Koch:Materials Science and Technology, ed. R.W.Cahn(VCH Verlags-
gesellschaft mbH, Weinheim, 1991)Vol.15,Chap.5, 234.
- (7)T.Nasu, C.C.Koch, K.Nagaoka, N.Itoh, M.Sakurai and K.Suzuki:
Materials Science and Engineering A134(1991) 1385.
- (8)J.Rehr,R.C.Albers and J.Mustre de Leon :Physica B 158(1989) 417.
- (9)J.B.A.D.van Zon:Ph.D.Dissertation,Eindhoven University of

Technology, Eindhoven, The Netherlands, 1984.

(10) Japanese Institute of Metals: Data Book of Metals, ed. S. Nagasaki

(Maruzen, Tokyo, 1984) 42.

(11) T. Fukunaga, E. Ishikawa and U. Mizutani : Huntai Hunmatsu-yakin, 38

(1991) 102.

(12) J. L. Finney and J. Wallace: J. Non-Cryst. Solids 43(1981) 165.

第4章 メカニカルミリングによる金属 間化合物のアモルファス化反応 にともなう局所構造変化

4-1 B2型-CoZr規則合金のアモルファス化にともなう局所構造の変化

4-1-1 はじめに

最近、金属混合粉末を出発原料にしたメカニカルアロイング⁽¹⁾や、金属間化合物を出発原料にしたメカニカルミリング⁽²⁾が、アモルファス合金を作成する方法として成功を収めてきた。しかしながら、ボールミルによる結晶のアモルファス化の微視的なメカニズムは、未解明の点が多い。メカニカルミリングによるアモルファス化反応は、純粹に結晶の崩壊過程のみと考えられるので、金属の混合粉末を出発原料とするメカニカルアロイングと比べて、原子の混合や拡散を必要とせず、より単純であると考えられる。Kochは、金属間化合物のアモルファス化反応のメカニズムを熱力学の観点から考察している⁽³⁾。それによれば、金属間化合物のアモルファス化の駆動力は、次の2つの要素からなっている。：(1)規則-不規則変態にともなうエネルギー変化 $\Delta G^{\text{disorder}}$ 、(2)結晶粒の微細化(ナノスケール)による結晶粒界エネルギーの増加 $\Delta G^{\text{grain-boundary}}$ ⁽³⁾。Kochは、CoZr化合物の場合、結晶粒径が5~8 nmになると、結晶-アモルファス転移反応に必要な自由エネルギーを結晶粒の微細化によってもたらされた結晶粒界エネルギーの増大によって、供給可能であることを示唆している。本節の目的は、EXAFS法によってB2-CoZr規則合金のアモルファス化にともなう局所構造変化を観察し、アモルファス化の微視的なメカニズムを考察することである。

4-1-2 実験方法

CoとZrをそれぞれ秤量し、水冷銅ルツボを用い、アルゴン雰囲気中でアーク溶解してB2-CoZr規則合金を作成した。図4-1-1に実験に供した試料の組成を示す。均一な合金を得るために、溶解を4回繰り返す、更に、 1.3×10^{-5} Paの真空中で850°Cで5時間均一化のための加熱処理を行った。アーク溶解で得た合金塊をカナヅチで砕き、粉末状にした。この粉末を 1.2×10^{-5} Paの真空下800°Cで2時間加熱し、粉碎時の歪みを除去し、規則化をはかった。Invicta社製の振動ミル(8000型)を用いてCoZr粉末のメカニカルミリングを行った。工具鋼製のミル容器、マルテンサイト系のステンレス鋼製(440C)のボールを用いた。ボールと粉末の重量比は、45:1である。X-線回折法を用いてボールミリングによるCoZr粉末の構造変化を観察した。EXAFSの測定は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設BL6Bに設置されている装置を使用して行った。篩(625メッシュ)を用いて20 μ m以下の粉末をふるい出し、その粉末を接着テープに均一に広げ、2枚の接着テープでサンドイッチ状にして、EXAFSの測定に供した。測定した試料は、ミリング時間が0, 1, 5, 21, 40, 60時間のものである。EXAFSは、透過法でCoのK吸収端(7.7095keV)とZrのK吸収端(17.9989keV)付近の約1000eVの範囲で測定した。電子蓄積リングのエネルギーは、2.5GeV、電流値は最大で360mAであった。Si(311)の2結晶タイプのモノクロメータを用いてX-線のエネルギーを変化させた。X-線のエネルギーの補正は、銅の箔を用いて行った。エネルギー分解能($\Delta E/E$)は、Co K吸収端付近で 1.5×10^{-4} 、Zr K吸収端付近で 0.36×10^{-4} であった。測定で得られたEXAFS信号、 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して、CoとZr原子周辺の動径分布関数をミリング時間の関数として求めた。プログラムEXAFS2⁽⁴⁾を用いて最適化のフィッティングを行い、構造パラメータを求めた。

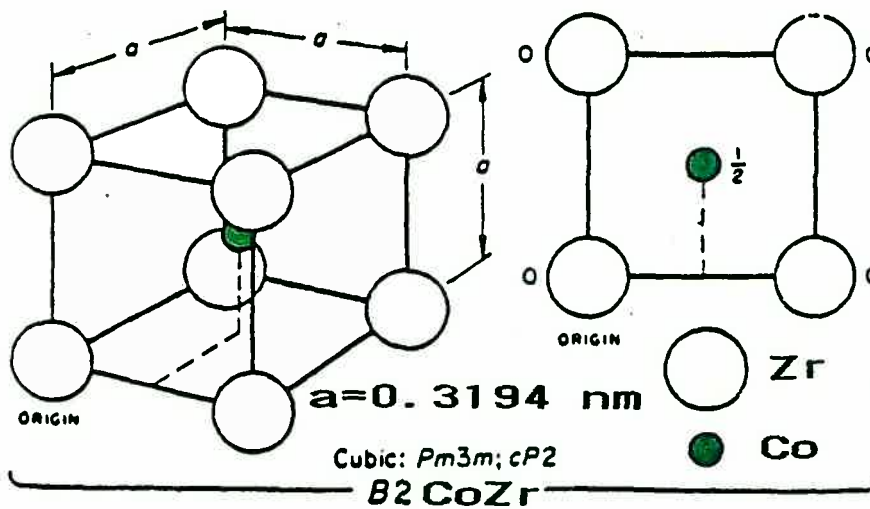
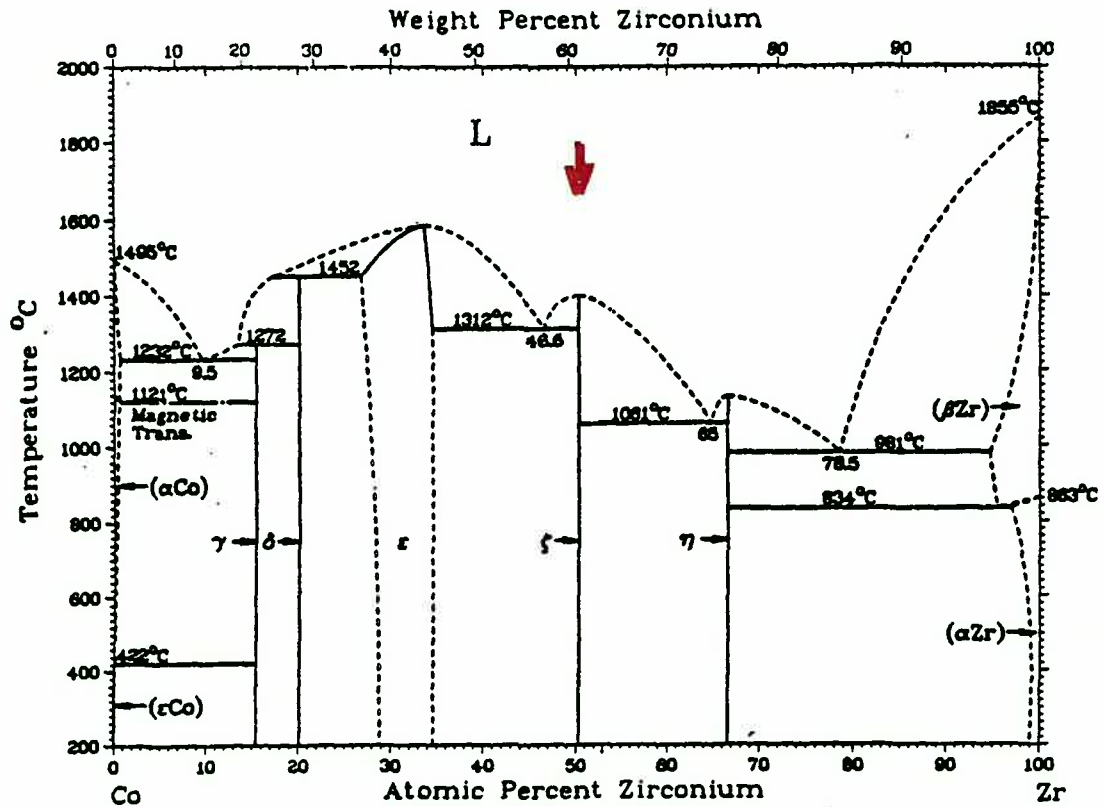


図 4-1-1 Co-Zr系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

4-1-3 結果および考察

B2-CoZr規則合金のメカニカルミリングの過程におけるX線回折パターンを図4-1-2に示した。アーク溶解と焼きなましによって得られた合金は、CoZr単相ではなく、少量のCo₂Zrを含んでいた。CoZrは、bcc型の規則格子(CsCl型)であり、その場合、面指数 $h+k+l$ が奇数の規則格子線がX線回折パターンに現れる。長範囲規則度 S は、規則格子線(例えば、100)と基本ピーク(例えば110)の強度を比較して得られ、本実験で用いた合金の規則度はミリングを開始する前の状態で 0.96 ± 0.04 であった。ミリング時間が経過するにつれて、回折ピークの強度は減少し、ピークの幅が広がり、アモルファス相が徐々に出現し、24時間で明瞭にアモルファス化が確認できた。アモルファス相が出現してからも、規則格子線はなお存在し、規則格子線と基本ピークの強度比には変化が見られず、長範囲規則度パラメータ S は約1であった。したがって、この時点で試料中には、規則状態のB2-CoZrとアモルファス相が、ともに存在することを示している。ミリング時間が80時間に達すると全体がアモルファス相に変化する。

バックグラウンドを差し引いたCoとZrのK吸収端付近のEXAFS、 $k^3\chi(k)$ を波数 k に対して図4-1-3(A)、(B)に示した。EXAFS信号の強度はミリング時間とともに減少し、ミリング21時間と40時間の間で大きな変化が見られた。図4-1-4(A)、(B)に、EXAFS信号(Coの場合: $3.4 \sim 12.0 \text{ \AA}^{-1}$, Zrの場合: $3.4 \sim 13.0 \text{ \AA}^{-1}$)をフーリエ変換して得られたCoとZr原子周辺の動径分布関数を示す。図4-1-4(A)においてミリング開始前の粉末のCo原子周辺の動径分布関数は、B2-CoZr規則合金と一致しており、第1ピークはCo-Zr原子対、第2ピークはCo-Co原子対に対応している。Co原子周辺の第3

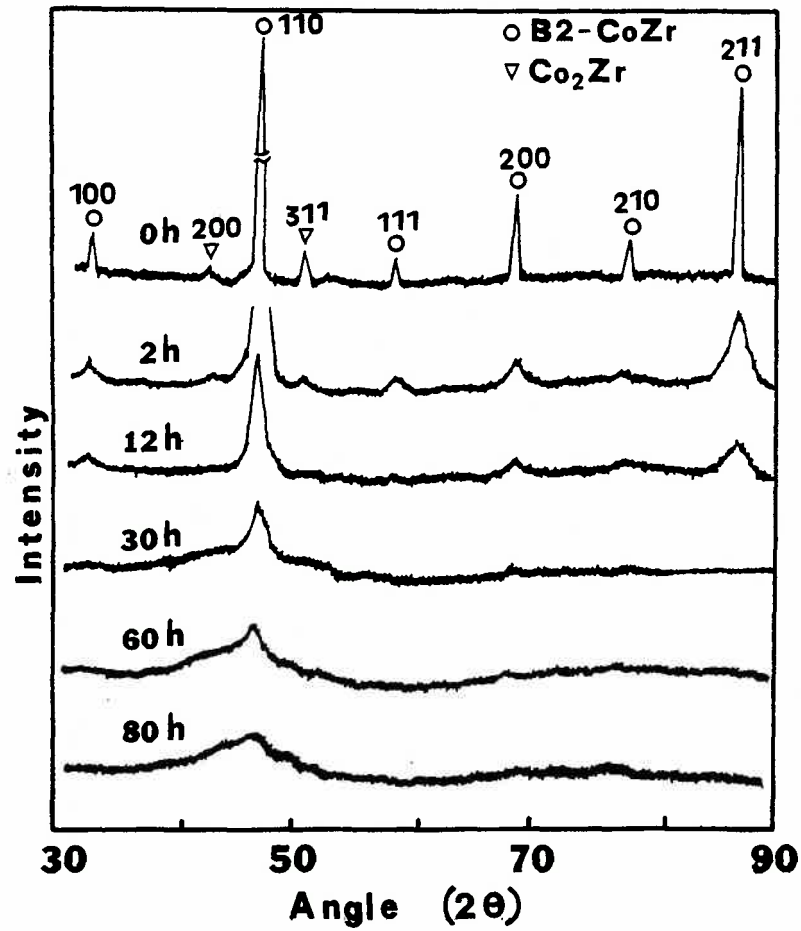


図 4-1-2 B2-CoZr化合物のメカニカルミリングによるX-線回折パターンのミリング時間による変化

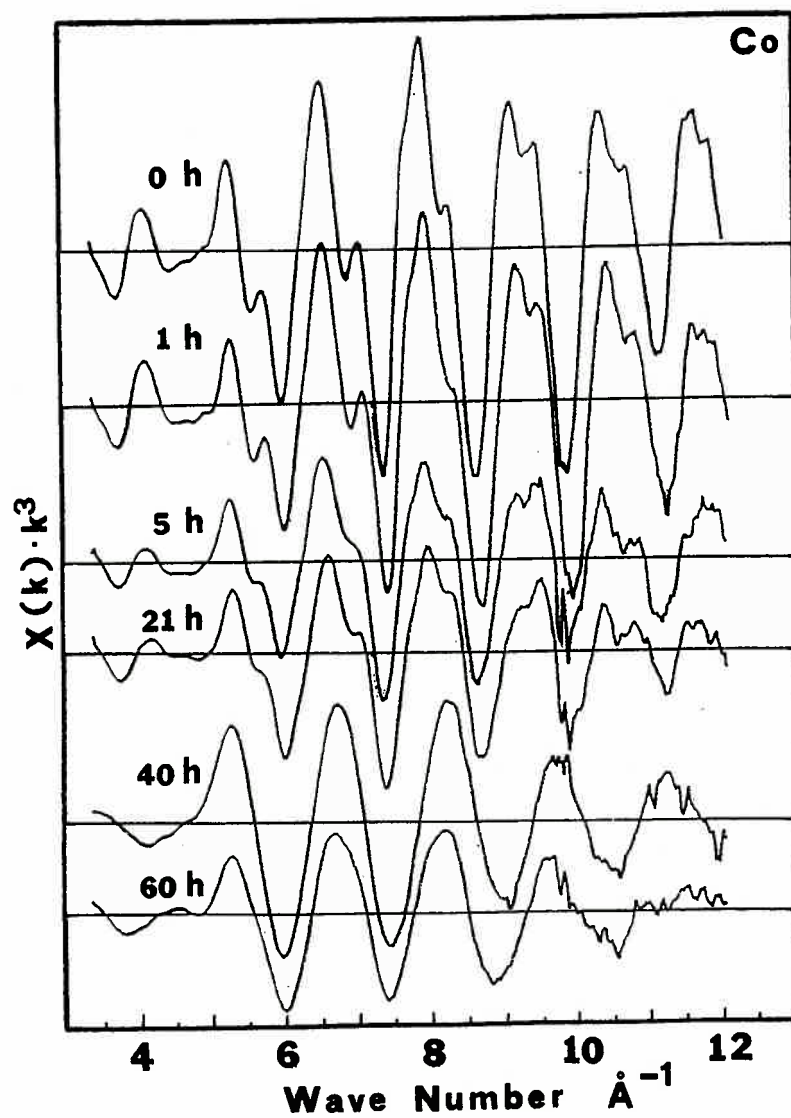


図 4-1-3(A) B₂-CoZr化合物のCo K吸収端付近のEXAFS($k^3\chi(k)$)スペクトルのメカニカルミリングによる変化

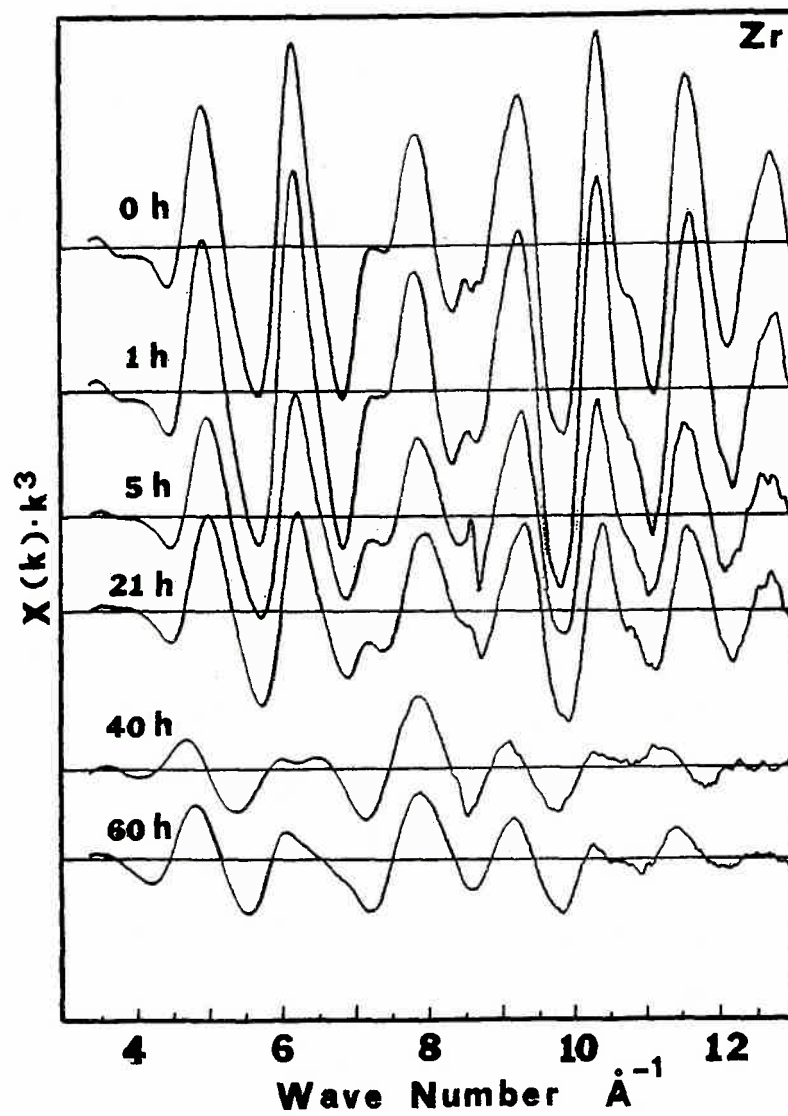


図 4-1-3(B) B₂-CoZr化合物のZr K吸収端付近のEXAFS($k^3\chi(k)$)スペクトルのメカニカルリングによる変化

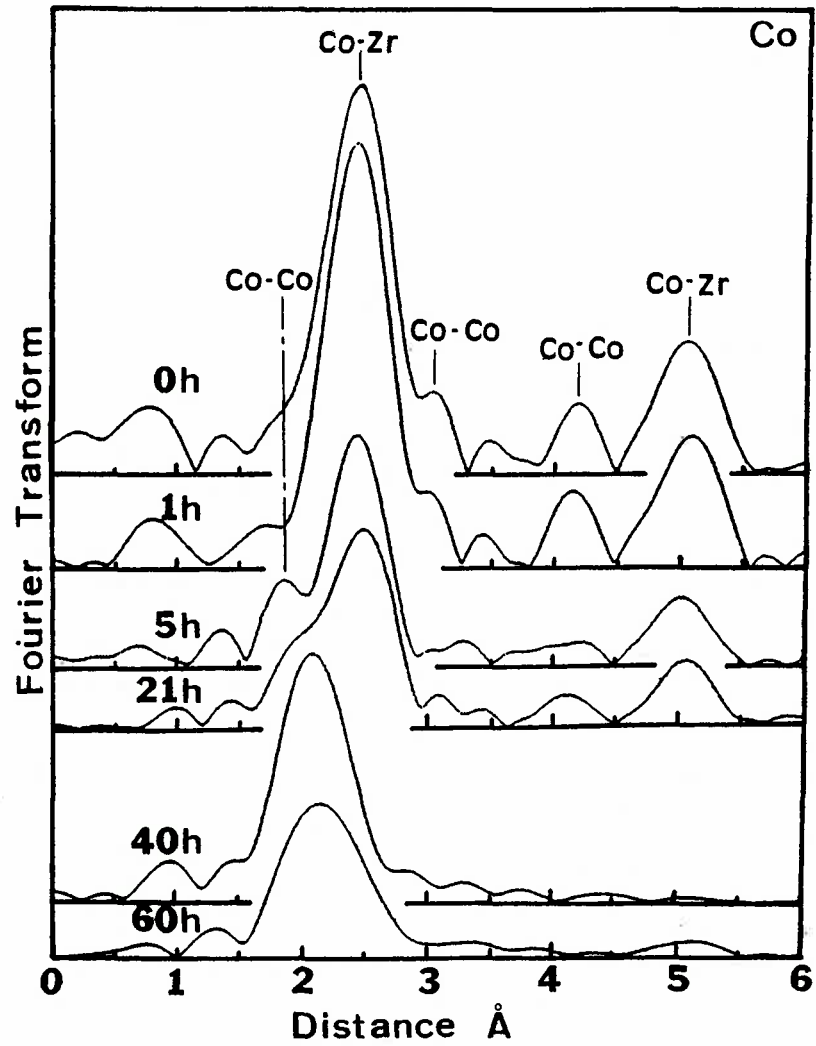


図 4-1-4(A) B2-CoZr化合物のCo原子周辺の動径分布関数(F(R))のメカニカルミリングによる変化

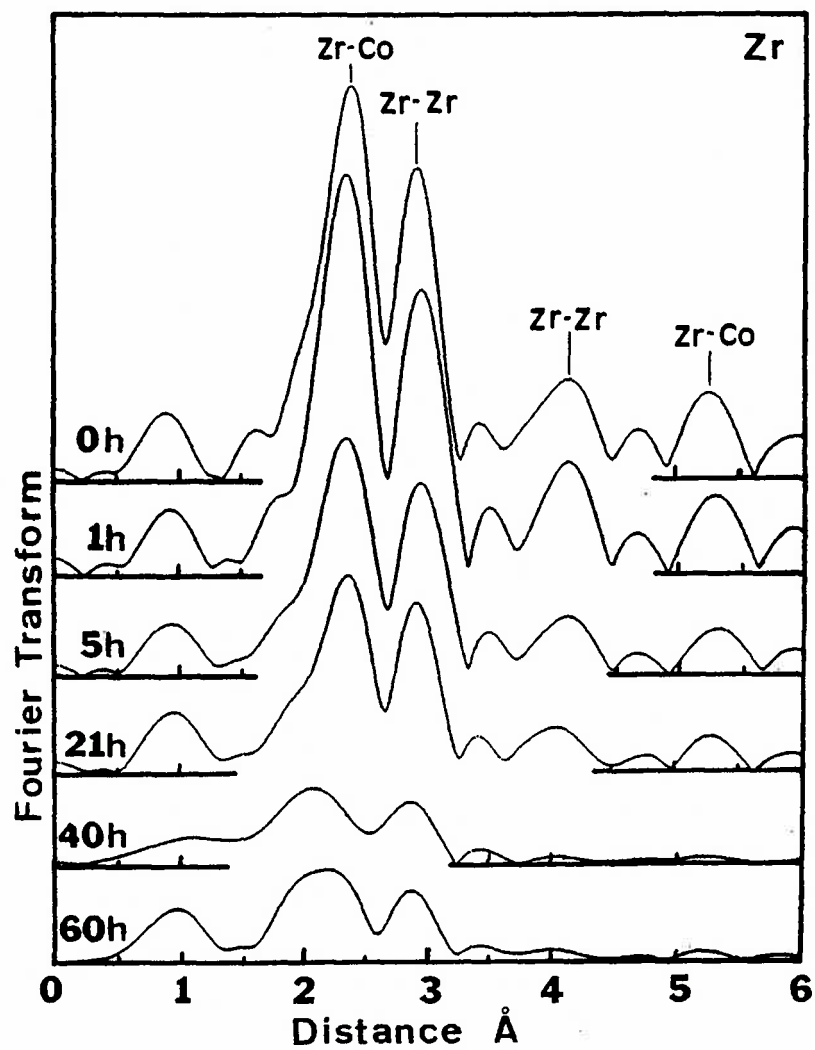


図 4-1-4(B) B₂-CoZr化合物のZr原子周辺の動径分布関数(F(R))のメカニカルミリングによる変化

隣接原子、第4隣接原子に対応するピークも観測される。図4-1-4(B)は、Zr原子周辺の動径分布関数を示しているが、上述のCo原子周辺の動径分布関数の特徴で述べたことと同様のことが、いえる。表4-1-1にフィッティングによって得られた構造パラメータをまとめて示した。表4-1-1の中のミリングを始める前のB2-CoZr規則合金の原子間距離の値は、従来の結晶学的データ⁽⁵⁾と良い一致を示した。Zr原子周辺のZr-CoとZr-Zr原子対のDebye-Waller因子は、ミリングの進行にともなって増大した。これは、それぞれに対応する原子間距離の”ゆらぎ”がミリングによって増加することを示している。しかしながら、Co原子周辺の原子対のDebye-Waller因子は、複雑な変化を示した。図4-1-4(A)に示したようにミリング5時間になると、第1ピークの短距離側にショルダーが出現し、その後、ミリング時間の経過とともに成長する。フィッティングの結果この新しく出現したピークは、ミリング60時間で得られるアモルファス相中のCo-Co原子間距離に近い値であることが分かった。この新しいピークの出現と同時に第2隣接原子(Co-Co原子対)に対応するピークの強度が減少した。このことは、図4-1-5に示したように、Co原子の第1隣接位置にあるZr原子が、第2隣接位置にあるCoによって置き換わりながら、アモルファス化反応が進行することを示している。Co及び、Zrの原子半径は、それぞれ 1.25Å, 1.60Åである⁽⁶⁾ので、前述の置換が行われるとメインピークの短距離側に新しいピークが出現することになるのである。アモルファス化反応が開始されるまで、不規則変態は確認されなかったので、上記の置換は、部分的なアモルファス化反応にともなう構造的な変化に対応していると考えられる。規則格子状態にあるbccの角隅部にあるZrがCoに置き換わると同時に、結晶が部分的に崩壊してアモルファス化が起こる。したがって、新しいピークが出現するミリング5時間ですでに、部分的

表 4-1-1 EXAFSのフィッティングによって得られたB2-CoZr化合物のメカニカル

ミリング過程における構造パラメータ（原子間距離、配位数、Debye-Waller因子)の変化

Milling time (hr)	Bond type	N	R (Å)	Debye-Waller factor
Co edges				
0	Co-Zr	8.00	2.720	0.098
	Co-Co	-	-	-
1	Co-Zr	-	2.710	0.099
	Co-Co	-	-	-
5	Co-Zr	-	2.746	0.089
	Co-Co	-	2.417	0.124
21	Co-Zr	-	2.781	0.092
	Co-Co	-	2.493	0.126
40	Co-Zr	-	2.603	0.121
	Co-Co	-	2.371	0.086
60	Co-Zr	-	2.680	0.101
	Co-Co	-	2.363	0.073
Zr edges				
0	Zr-Co	8.00	2.720	0.080
	Zr-Zr	6.00	3.234	0.084
1	Zr-Co	-	2.715	0.080
	Zr-Zr	-	3.232	0.086
5	Zr-Co	-	2.711	0.087
	Zr-Zr	-	3.232	0.089
21	Zr-Co	-	2.708	0.095
	Zr-Zr	-	3.230	0.089
40	Zr-Co	-	2.569	0.101
	Zr-Zr	-	3.230	0.097
60	Zr-Co	-	2.617	0.120
	Zr-Zr	-	3.228	0.096

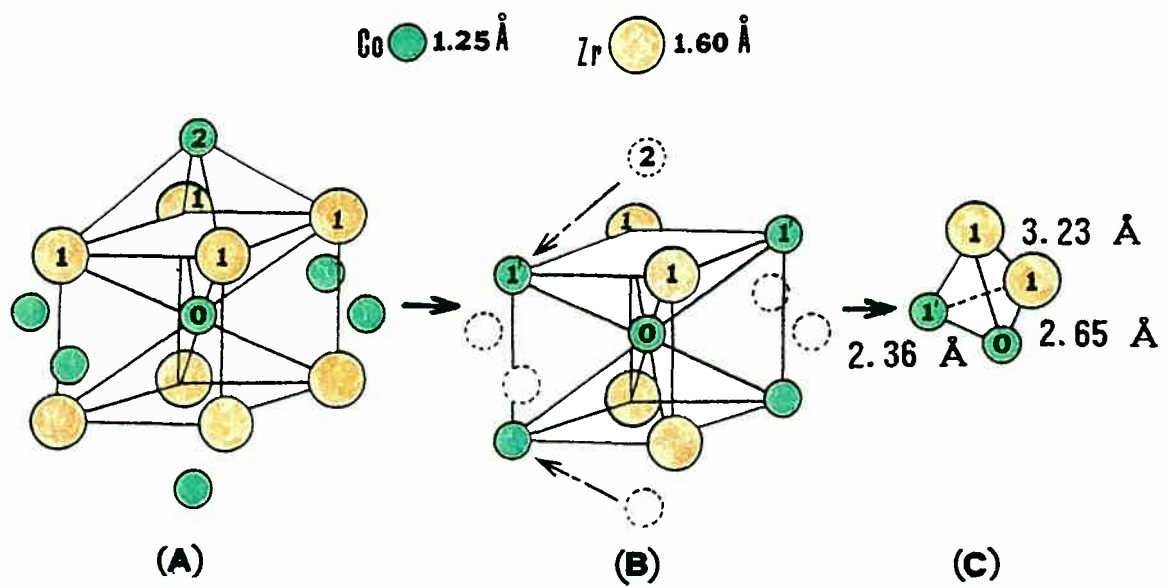


図 4-1-5 B2-CoZr化合物のメカニカルミリングによるアモルファス化反応にともなう微視的構造変化の模式図

なアモルファス化が、この変化に必要なエネルギーが蓄積された部分に実現していると考えられる。ミリング5時間における平均の結晶粒径は、5~8nmよりは大きい。しかし、部分的にはこれより小さい粒径の部分が存在し、その部分には、アモルファス化に必要なエネルギーが蓄積されており、上述の変化が起こるものと思われる。図4-1-4に示すように、ミリング21時間と40時間の間で、第3、第4隣接原子に対応するピークが、CoおよびZr原子周辺の動径分布関数から、ほとんど完全に消失する。この時点で、規則格子状態のB2 CoZr化合物の大部分が、アモルファス相に変化する。この結果は、X線回折⁽³⁾の結果と一致している。ミリング60時間で、図4-1-4(A)、(B)に示すようにアモルファス相の短範囲構造を構成する Co-Co, Co-Zr, Zr-Zr原子対に対応するピークのみが残る。その構造は、図4-1-5(C)に示す四面体ユニット⁽⁷⁾である。フィッティングの結果、Co-Co, Co-Zr, Zr-Zr原子間距離は、それぞれ2.36 Å, 2.62 Å, 3.23 Åであった。

図4-1-6(A)、(B)にB2 CoZrのXANESスペクトルをミリング時間の関数として示した。吸収端のエネルギー E_0 は、吸収スペクトル $\mu(E)$ のエネルギー微分が最大値となる点とした。Co K吸収端は、7.7071 keVでアモルファス化の過程で変化が見られなかった。しかしながら、CoのXANESスペクトルの形状は、ミリング21時間と40時間の間で大きな変化があった。Zr K吸収端のエネルギーは、ミリング21時間と40時間の間で17.9934keVから18.0028 keVに大きく変化した。この変化は、X線回折で見られたアモルファス化に対応する変化である。つまり、B2-CoZr化合物のアモルファス化にともなってCoおよびZrの電子状態が大きく変化することを示している。

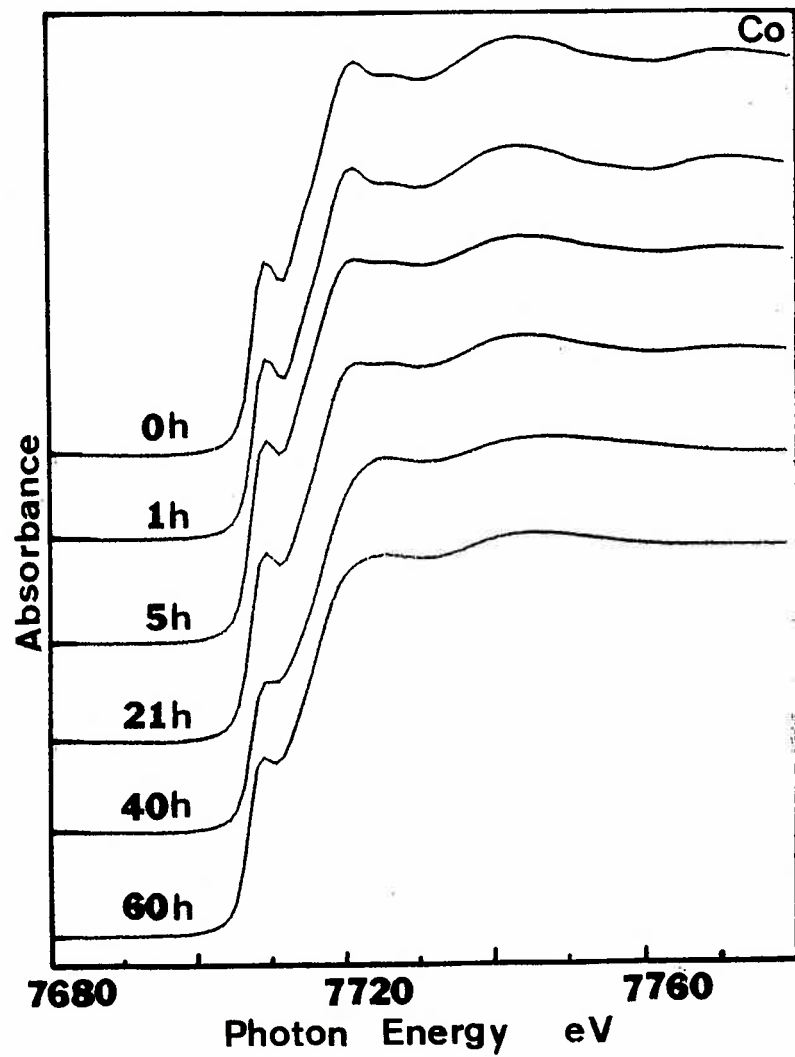


図 4-1-6(A) B2-CoZr化合物のCo K吸収端付近のXANESスペクトルのメカニカルミリングによる変化

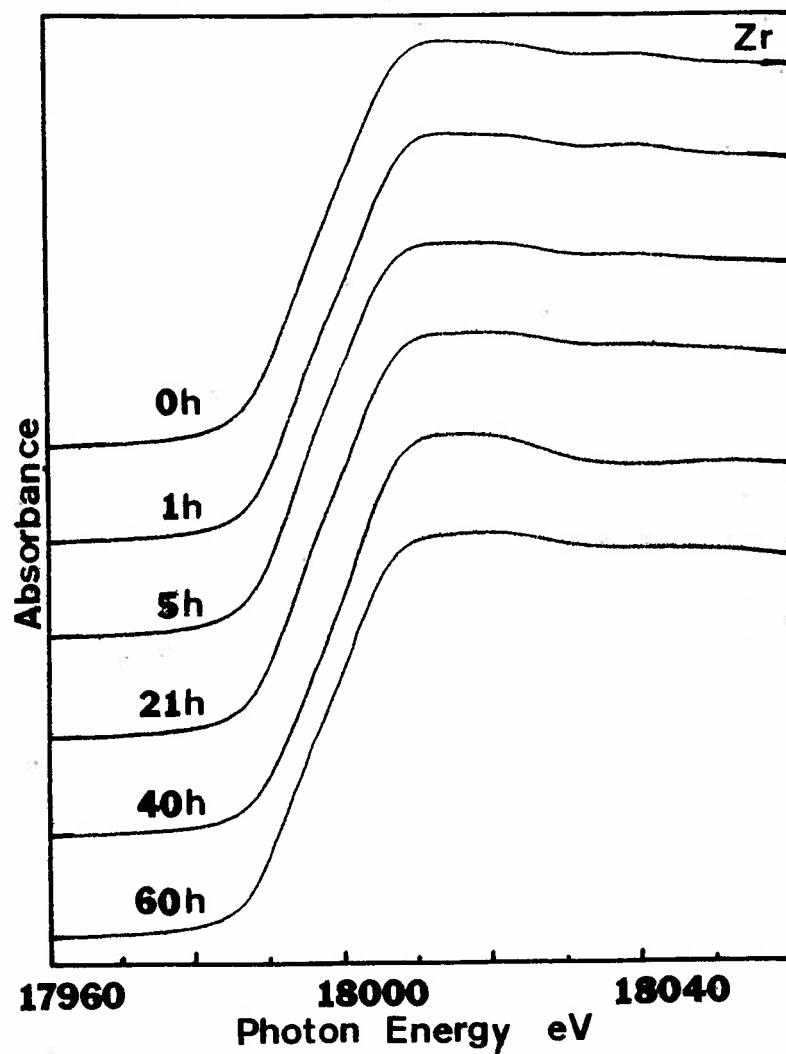


図 4-1-6(B) B₂-CoZr化合物のZr K吸収端付近のXANESスペクトルのメカニカルミリングによる変化

4-1-4 小 括

B2-CoZr規則合金を出発原料にしてメカニカルミリングを行い、そのアモルファス化反応の過程でEXAFSの測定を行い、Co原子およびZr原子周辺の局所構造の変化を観察し、次のことが分かった。

ミリング5時間で、Co原子周辺の動径分布関数の第1ピークの短距離側にショルダ-が出現し、ミリング時間の経過とともに成長した。フィッティングの結果、この新しく出現したショルダ-は、ミリングで得られるアモルファス相のCo-Co原子間距離に近い値であった。この新しいショルダ-の出現と同時に、第2隣接原子(Co-Co原子対)に対応するピークの強度が減少した。このことは、Co原子の第1隣接位置にあるZr原子が、第2隣接位置にあるCoによって置き換わりながら、アモルファス化反応が進行することを示している。

ミリングによって生成したCoZrアモルファス合金の短範囲構造は、Co-Co, Co-Zr, Zr-Zr原子対からなる4面体ユニットである。この4面体を構成するCo-Co, Co-Zr, Zr-Zr原子間距離は、それぞれ2.36 Å, 2.62 Å, 3.23 Åである。

参 考 文 献

- (1) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, 43 (1983)1017.
- (2) R. B. Schwarz and C. C. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986)146.
- (3) Y. Cho and C. C. Koch, *J. Alloys and Compounds*, 194(1993)287.
- (4) N. Kosugi and H. Kuroda, *Program EXAFS2, Research Center for Spectroscopy, the University of Tokyo* (1987).

- (5) W. B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals, Pergamon Press, New York, 1967.
- (6) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. B25(1969)925; B26(1970)1046.
- (7) J. L. Finney and J. Wallace, J. Non-Cryst. Solids 43(1981)165.

4-2 $L1_2$ - Ni_3Al 化合物のミリングにともなう局所構造の変化

4-2-1 はじめに

金属間化合物は、メカニカルミリングによるアモルファス化の観点から、次の3つのタイプに分類される。(i)メカニカルミリングによって完全にアモルファス化が、達成されるもの(例: Nb_3Sn)⁽¹⁾、(ii)メカニカルミリングによって部分的なアモルファス化が、実現するもの(例: Ni_3Al)⁽²⁾、(iii)メカニカルミリングによって全くアモルファス化が、起こらないもの(例: Ni_3Si)⁽¹⁾。熱力学的に平衡状態にある金属間化合物をメカニカルミリングによってアモルファス化するためには、なんらかの方法によって自由エネルギーを増大させなければならない。ミリングによって生成する欠陥が、結晶状態の化合物の自由エネルギーを増大させていると考えられる。したがって、メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化の成否は、アモルファス相と金属間化合物の自由エネルギーの差と、ミリングによる塑性加工によってもたらされた歪みエネルギーの増加量とのバランスで決定されると思われる。

しかし、メカニカルミリングによって引き起こされる局所構造の変化については、未解明の点が多い。EXAFS法は、ボールミリングによって引き起こされるアモルファス化にともなう微視的な構造変化を観測するのに適した方法である⁽³⁾⁽⁴⁾。本節の目的は、メカニカルミリングによって部分的なアモルファス化が起こるとされる $L1_2$ - Ni_3Al の動径分布関数の変化の特徴を明らかにして、部分的なアモルファス化の微視的なメカニズムを考察することである。

4-2-2 実験方法

Ni(純度:99.99%)とAl(純度:99.99%)を秤量し、アーク溶解によって $L1_2$ -Ni₃Al合金を作成した。図4-2-1にNi-Al系状態図、および実験に用いた試料の組成を示す。アーク溶解で得た合金をハンマーで粉砕し、篩によって45 μ m以下の粒径の粉末のみを篩い出した。その後、更に粉砕時の歪み除去と、 $L1_2$ の規則格子をより確実に実現するために、800°Cで2時間真空中(8×10^{-7} Torr)で加熱処理を行った。メカニカルミリングは、Invicta社製の振動ミル(BX920/2型)、工具鋼製のミル容器と440Cマルテンサイトステンレス鋼製のボール(直径7.9mm)を使用して行った。容器は、アルゴン雰囲気グローブボックス中でラバー製のO-リングを用いて密閉した。ボールと粉末の重量比は、10:1である。メカニカルミリングされた試料の構造変化をX線回折によって検討した。同様に構造の変化を透過型電子顕微鏡(日立-800:200kV)で観察した。更に20 μ m以下の粉末を篩い出し(625メッシュ)、EXAFSの測定に供した。粉末を接着テープに均一にまぶし、サンドイッチ状にはさんで測定した。ブルックヘブン国立研究所(米国)・放射光実験施設(NSLS)のBL X-23Aの装置を使用して、透過法でNi K吸収端(8.33 keV)付近の1000 eVの範囲でEXAFSをミリング時間の関数として測定した。測定は、室温の状態で行った。電子蓄積リングのエネルギーは、2.5GeVである。Ni箔をエネルギーの補正のために用いた。また、エネルギー分解能 $\Delta E/E$ は、 2×10^{-4} であった。Si(220)の2結晶モノクロメータを用いてX線のエネルギーを変化させた。不必要な高調波を除去するために、ピエゾ・フィードバック方式の自動除去装置を用いた。試料透過前後のX線の強度を窒素ガスを還流させたイオンチャンバーを用いて計測した。測定によって得られたEXAFS信号、 $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換して、Ni原子周辺の動径分布関数 $F(R)$ を求めた。EXAFS $\chi(k)$ につい

Al-Ni

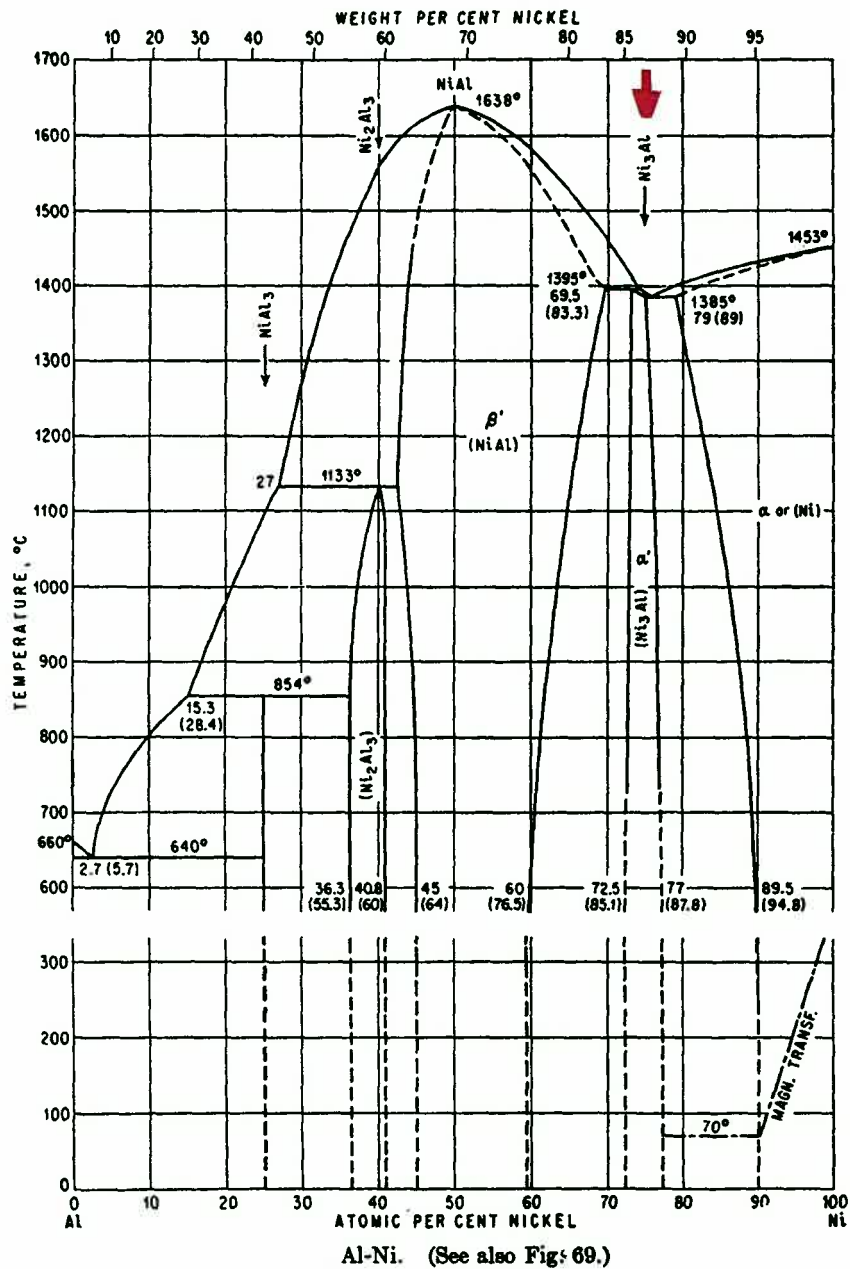


図 4-2-1 Ni-Al系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

でのフィッティング⁽⁵⁾を行い、構造パラメータを導いた。フィッティングを行う際に、理論的な $\chi(k)$ をFEFFプログラム⁽⁶⁾を用いて作成した。

4-2-3 結果および考察

図4-2-2に $L1_2$ - Ni_3Al のメカニカルミリング過程におけるX線回折パターンの変化を示した。歪み除去のための加熱処理(800°C 2時間)後の試料では、 $L1_2$ 型(fcc)の規則格子線が見られる。規則格子線(偶奇混合指数)の強度は、ミリングの進行にともなって減少した。fccの基本的なピークも、ミリングの進行にともなって強度を減少させ、回折線の幅が増大した。長範囲規則度パラメータ S は、単調に減少し、ミリング5時間で0になった。fccの基本的な回折線は、ミリングとともに、幅を広げるが、ミリング50時間の後にも存在した。このようにX線回折の結果からは、アモルファス単相、もしくは、部分的なアモルファス化のいずれも確認できなかった。

しかしながら、図4-2-3に示すように、50時間ミリングした試料のある部分の電子顕微鏡の制限視野像と電子回折像は、アモルファス相が存在することを示している。更にミリングを継続しても、その変化はみられなかった。このことは、ナノサイズのfcc結晶と、ミリングによる強度の塑性変形によって生成したアモルファス相が、準安定的に共存しているものと思われる。X線回折実験とTEM観察から、 Ni_3Al のミリング過程での組織的な変化は、次のようにまとめることができる。 $L1_2$ - Ni_3Al (規則格子fcc) → Ni_3Al (不規則状態 fcc) → ナノサイズの結晶 (fcc) + アモルファス相。

図4-2-4に、ミリング過程における Ni_3Al のNi K吸収端の EXAFSを示した。EXAFS

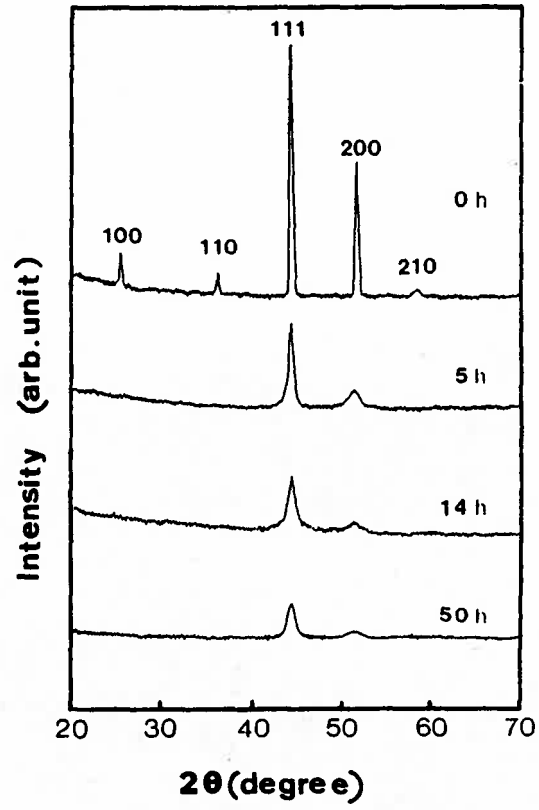


図 4-2-2 Ni_3Al 化合物のメカニカルミリングによるX線回折パターンのミリング時間による変化

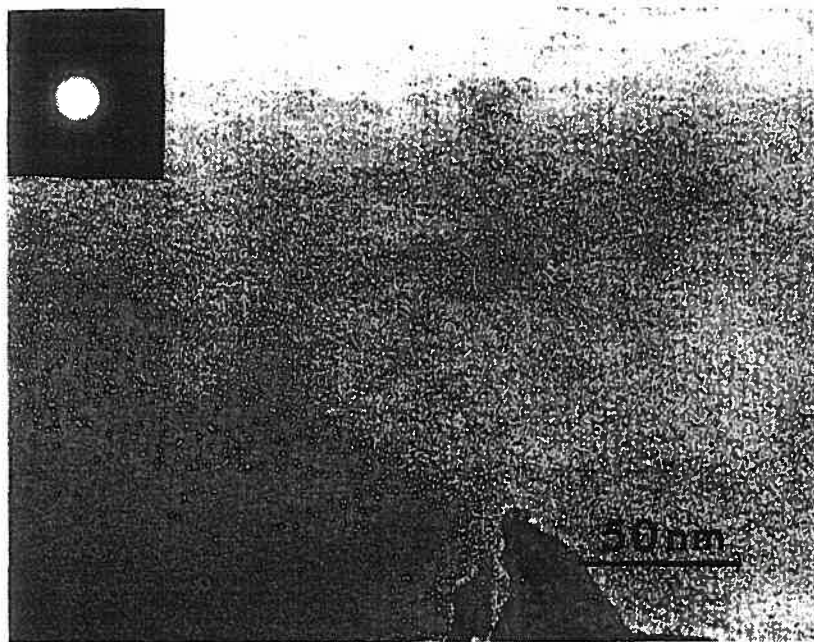


図 4-2-3 メカニカルミリングを50時間行ったNi₃Al化合物のTEM像と電子回折像

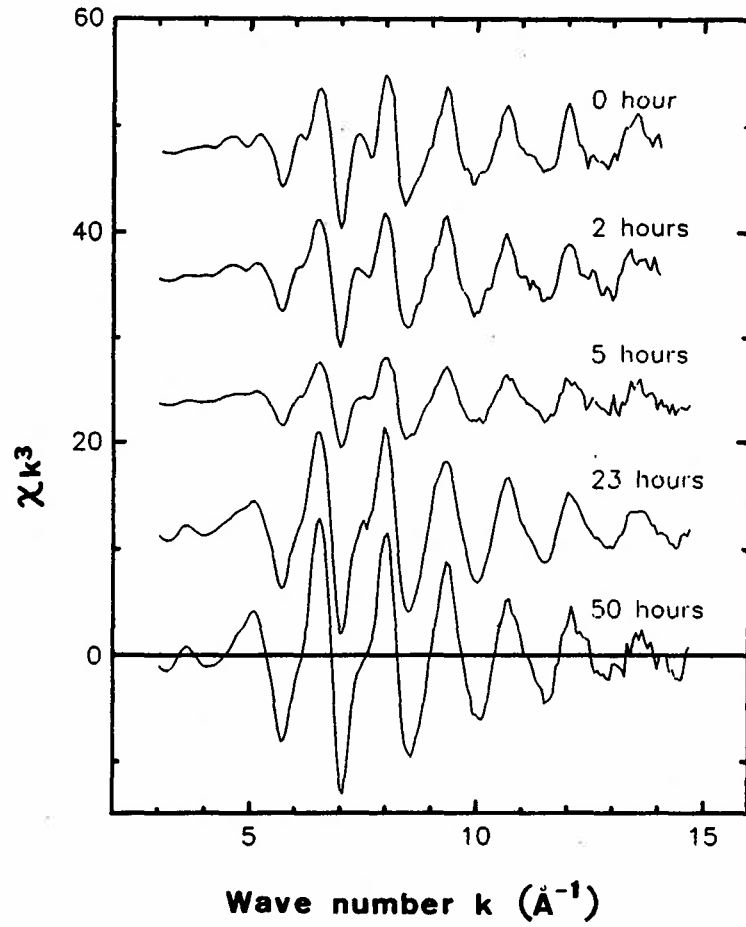


図 4-2-4 メカニカルミリングによる Ni_3Al 化合物のEXAFS(Ni K吸収端: $k^3\chi(k)$)の
変化

に k^3 を乗じたものをフーリエ変換 ($k: 2.85 \sim 13.90 \text{ \AA}^{-1}$) して動径分布関数 $F(R)$ を求め、図4-2-5に示した。この動径分布関数 $F(R)$ の第1ピークには、Ni-Ni原子対とNi-Al原子対の2成分が含まれている。この第1ピーク ($1.49 \sim 2.66 \text{ \AA}$) を逆フーリエ変換し、フィッティング ($k=2.85 \sim 13.90 \text{ \AA}^{-1}$) を行い、Ni原子周辺の構造パラメータを求めた。フィッティングの結果をまとめて表4-2-1に示した。ミリング50時間の試料についての典型的なフィッティングの結果を図4-2-6に示した。

図4-2-5中の矢印は、 $L1_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ 規則格子のNi原子周辺の第1 (2.22 \AA)、第2 (3.20 \AA)、第3 (4.14 \AA)、第4 (4.67 \AA) 隣接原子に対応している。これらのピーク位置は、位相シフトのために、実際の原子間距離と比べて $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$ ほど短距離側に位置している。第1ピークの強度は、規則-不規則変態が進行する5時間まで、ミリングの進行にともなって減少した。この変化の過程でNi原子周辺のNiの配位数は8.0から7.0に減少し、Ni原子周辺のAlの配位数は、4.0から4.8に増加した。もし、完全な不規則状態になった場合には、Ni原子は角隅部にも面心位置にも存在が許される。しかし、Alの配位数は、この不規則状態と比べて大きく、Niの配位数は、9であるべきところが7であった。これは、単純な規則-不規則変態ではなくて、部分的になんらかの化合物(例えばNiAlのような)に近い短範囲の構造が形成されている⁽⁷⁾ことを示唆している。Debye-Waller 因子は、これらの変化にともなって増大した。このことは、ミリングによって格子点の位置のゆらぎが増大することを示している。

更にミリングを継続すると、 $F(R)$ 中の各ピークの強度は増大した。しかし、この時点でのTEMによれば、部分的にアモルファス相が存在している。Ni-B系⁽⁸⁾やFe-C系⁽⁴⁾のメカニカルアロイングで明らかのように、ミリングが進行して、もしアモルファス相の分量が増大してくれば、 $F(R)$ 中の中・長距離秩序に対応する第2、第

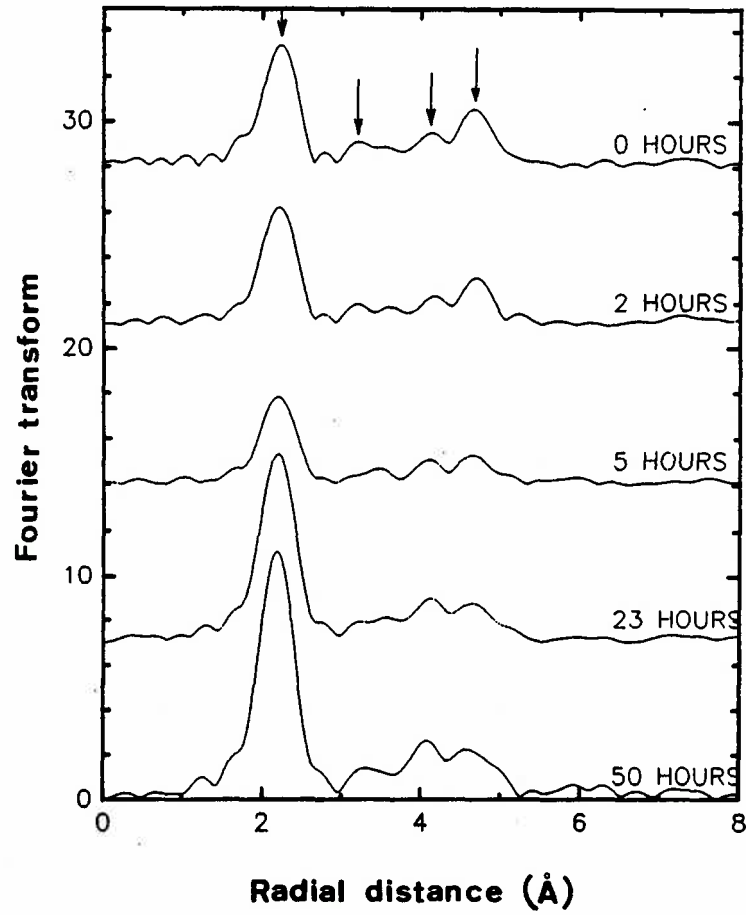


図 4-2-5 Ni₃Al化合物のNi原子周辺の動径分布関数のミリング時間による変化

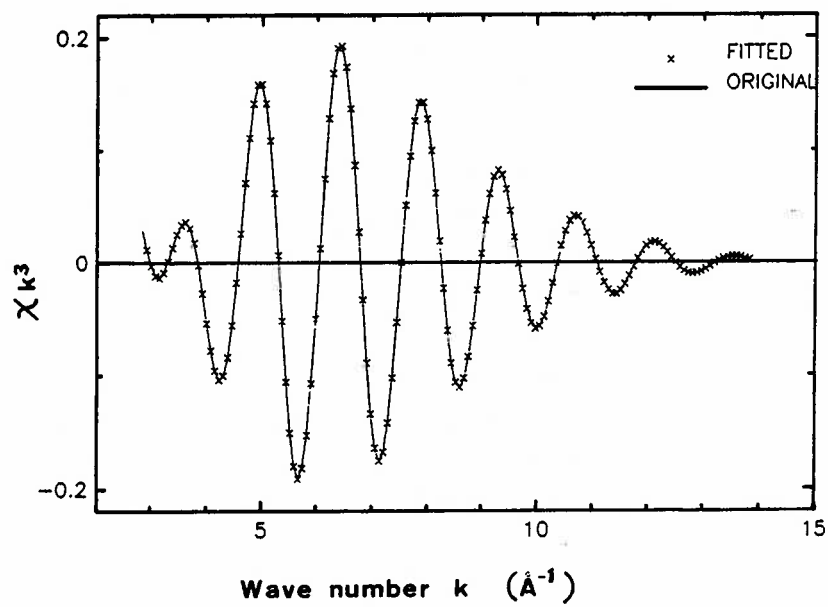


図 4-2-6 メカニカルミリングを50時間行った Ni_3Al 化合物の典型的なフィッティングの結果

表 4-2-1 フィッティングによって得られたNi₃Al化合物の構造パラメータ-(配位数、原子間距離、Debye-Waller因子)のミリングによる変化

Milling time (h)	<i>N</i>	<i>R</i> (Å)	σ^2 (10 ⁻³ Å ²)
<i>Ni-Ni bond</i>			
0	8.0±0.1	2.472±0.001	2.99±0.10
2	7.4±0.1	2.478±0.001	2.55±0.07
5	7.0±0.1	2.485±0.001	4.80±0.06
23	10.4±0.2	2.492±0.001	3.58±0.06
50	11.0±0.1	2.490±0.001	2.68±0.13
<i>Ni-Al bond</i>			
0	4.0±0.1	2.474±0.001	2.12±0.08
2	4.6±0.2	2.488±0.003	0.15±0.18
5	4.8±0.1	2.490±0.002	4.98±0.22
23	1.5±0.1	2.494±0.002	1.26±0.42
50	0.8±0.1	2.490±0.001	6.64±0.76

3、第4ピークは減少していく。Ni-Ni原子対のDebye-Waller 因子は表4-2-1に示すように、この間に減少した。このことは、結晶-アモルファス転移反応の傾向とは、逆の傾向である。そして、ミリング50時間後にNi原子周辺のNiの配位数は、11に増加した。ミリングの最終段階におけるF(R)の形状は、fccの構造特有のものである。このことは、ミリングの最終段階において、Niリッチなfccのナノサイズの結晶相が形成されたことを示している。同時にNi原子周辺のAlの配位数は、顕著に減少している。このことは、Ni₃AlからAlが、選択的に分離・析出し、Alリッチな相が形成されたことを示している。このことは、TEMで観察されたアモルファス相が、このAlリッチな相であることを示している。EXAFSの測定結果は、ミリングの最終段階における生成物が、Niリッチなfccのナノサイズの結晶相とAlリッチのアモルファス相からなっていることを示している。そして、このアモルファス相は、ミリングによってナノサイズの結晶粒界に分離・析出したAl相が成長したものと推定される。

ミリングにともなうL1₂-Ni₃AlのXANESの変化をまとめて図4-2-7に示した。XANESにみられる振動成分は、規則-不規則変態が進行するミリング5時間まで減少した。その後は、F(R)でみられた変化と同様に、XANESの振動成分は増大した。更にミリングを継続すると、約45eVの付近に新しいピークが出現した。そして最終的に、Ni箔のXANES⁽⁷⁾に極めてよく似たスペクトルになった。このXANESの結果はミリングによってAlリッチなアモルファス相とNiリッチなナノ結晶が生成するというEXAFSの測定結果と一致している。

4-2-3-4 小 括

X-線回折実験、TEM観察およびEXAFSによる局所構造変化の観察から、L1₂-Ni₃Al

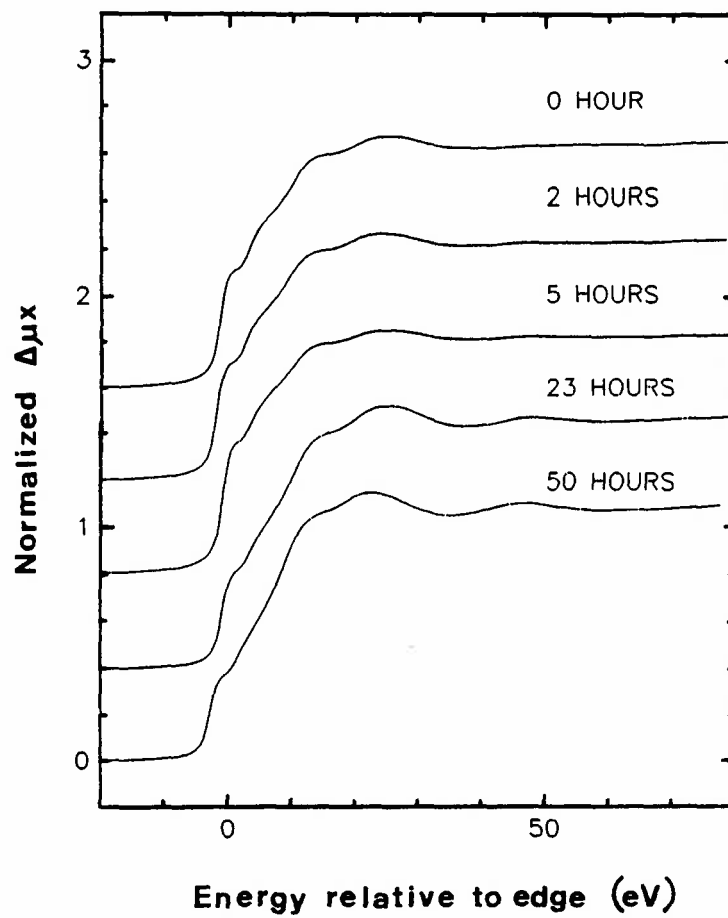


図 4-2-7 Ni_3Al 化合物のNi K 吸収端付近のXANESスペクトルのミリング時間による変化

のメカニカルミリングの過程における構造変化は、次のようなものであることがわかった。 $L1_2$ -Ni₃Al規則格子(fcc) → 不規則状態(fcc) → ナノサイズのfcc結晶(Niリッチ) + アモルファス相(Alリッチ)。EXAFSの測定結果から判断すると、ミリングの最終段階で得られた合金相は、Niリッチのナノ結晶相と、Alリッチのアモルファス相である。TEMで観察された部分的なアモルファス相は、ナノサイズの結晶粒界から成長したAlリッチな相であると考えられる。

参 考 文 献

- (1) Y. S. Cho, Ph. D. Dissertation, North Carolina State University, 1991.
- (2) J. S. C. Jang and C. C. Koch, J. Mater. Res. 5(1990)498.
- (3) T. Nasu, K. Nagaoka, T. Sekiuchi, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh and K. Suzuki, J. Non-cryst. Solids 117/118(1990)725.
- (4) T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, N. Itoh, M. Sakurai and K. Suzuki, Mater. Sci. Eng. A134(1991)1385.
- (5) J. B. A. D. van Zon, Ph. D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherland, 1984.
- (6) J. Rehr, R. C. Albers and J. Mustre de Leon, Physica B 158(1989)417.
- (7) B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction(Addison Wesley, Massachusetts, 1959)pp375-pp377.
- (8) T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 205(1992)195.

4-3 ポ-ルミリングによる合金のアモルファス化過程

-陽電子消滅法で格子欠陥の増減を観ると-

4-3-1 はじめに

金属間化合物を出発原料にして、メカニカルミリングによる結晶-アモルファス転移反応の成否を熱力学的に検討する場合、結晶相とアモルファス相の自由エネルギーの差は、重要な因子である⁽¹⁾。図4-3-1に、模式的に示すように結晶相の合金は、アモルファス相の合金と比べて安定であり、自由エネルギーの値は、より低い状態である。したがって、金属間化合物の結晶相をメカニカルミリングによって、アモルファス化させるためには、なんらかの方法によって、エネルギー的に押し上げなければならない。結晶相から、アモルファス相への自由エネルギーの押上げのプロセスとして、ミリングによる塑性変形にともなう格子欠陥の増大による歪みエネルギーの増加が、示唆されている⁽²⁾。

ChoとKochは、A15型Nb₃Sn規則合金の結晶相とアモルファス相の自由エネルギーの差を13.4kJ/molと見積もり、メカニカルミリングによるアモルファス化の駆動力が、規則-不規則変態(order-disorder transition)による自由エネルギーの増大(4.8kJ/mol)と、ミリングによって進行する結晶粒の微細化によって生ずるナノメータサイズの結晶の粒界エネルギーの増加(5nm:8.2kJ/mol)によって、もたらされることを示唆した⁽³⁾。

本節の目的は、A15-Nb₃Snのメカニカルミリングによる結晶相からアモルファス相への転移反応過程において、格子欠陥の増減を陽電子の寿命測定を行うことによって観察し、結晶-アモルファス転移反応と欠陥の増減との関係を示すことであ

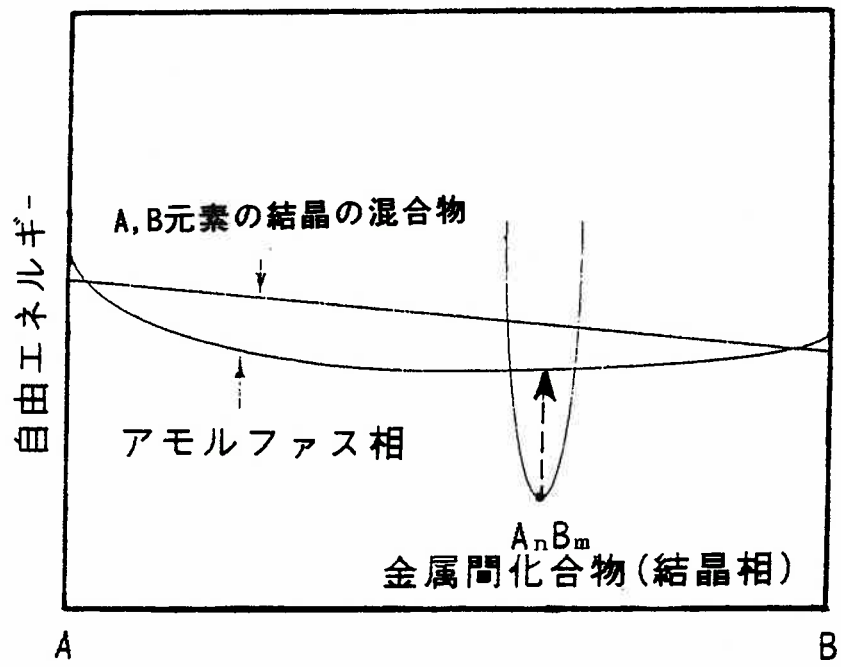


図 4-3-1 金属間化合物、アモルファス相、結晶の混合物の自由エネルギーの相対値を示す模式図

る。

4-3-2 陽電子の寿命と格子欠陥について

陽電子は、電子の反粒子である。つまり、電子が負の電荷をもっているのに対して、陽電子は正の電荷をもっており、その絶対値は、電子と同じである。その他の性質は、全く電子と同じである。図4-3-2に示すように、陽電子はその反粒子である電子と出会うと、瞬間的に消滅して光(γ 線:0.51MeV)のエネルギーに変化する。この現象を電子と陽電子の対消滅という。

陽電子は、固体中に打ち込まれると、非弾性散乱を起こして、短時間で格子振動の熱エネルギー kT 程度に減速される。減速された陽電子は、金属中を動き回り、やがて原子核から遠く離れた電子(金属では、主として伝導電子、化合物では、結合に寄与する電子)と対消滅する。陽電子が、固体中に打ち込まれてから対消滅するまでの時間を寿命という。陽電子の寿命は、陽電子密度と電子密度の積に反比例する。原子空孔は、陽イオンが無いので、陽イオンが電子を引き寄せる力がなくなった分だけ電子密度が低い。このことは、金属中の原子空孔などの伝導電子の密度が、完全結晶に比べて低くなるような場所において、陽電子の寿命が、長くなることを示す。このような効果は、原子空孔に限らず、原子空孔の集合したボイド、刃状転位の引っ張り部分、結晶粒界、非晶質金属、熔融金属の空孔部など、電子密度が平均より低い場所に見られる。Mackenzieらが、1960年代に、陽電子の寿命が、固体中の欠陥濃度に極めて敏感なことを発見⁽⁴⁾して以来、陽電子消滅法が、固体中の格子欠陥の研究に格好な手段と見なされるようになった。陽電子寿命の測定で得られるスペクトルは、一般的に幾つかの成分が合成されたものであるので、解析は、スペ

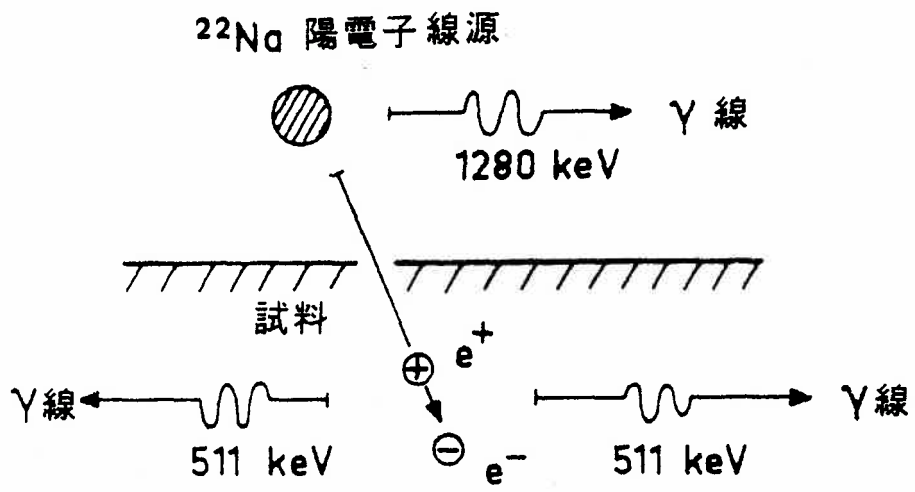


図 4-3-2 試料中での陽電子消滅の模式図

クトルをそれらの成分に分離することから始まる。欠陥の少ないAuのバルク中での陽電子の寿命は120ps、原子空孔などの点欠陥などが生じると、200ps以上の寿命を示す。一般的に欠陥のサイズが大きくなると、陽電子の寿命が長くなり、欠陥の濃度が増大すると、相対的な強度が上昇する。原子空孔が集合し、ボイドをつくると、1000~2000psの陽電子寿命が得られる。これは、陽電子と電子が結合したポジトロニウムのピックオフ消滅に関係した寿命である⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このように、結晶-アモルファス転移反応の過程で得られた陽電子の寿命スペクトルを分離することで、各種の格子欠陥の増減を観ることができる。

前述のように、金属中の陽電子の寿命は、格子欠陥、例えば原子空孔、転位、結晶粒界、ボイドなどに非常に敏感である⁽⁷⁾⁽⁸⁾ので、メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化の微視的なメカニズムを検討するうえで、極めて有効な手段になりうると思われる。

4-3-3 実験方法 陽電子寿命の測定方法

陽電子が、固体中に打ち込まれてから対消滅するまでの寿命を測定するためには、陽電子が打ち込まれた時刻(スタート)と消滅した時刻(ストップ)を測定し、その時間差を記録すればよい。この目的のために、²²Naのように、陽電子発生とほとんど同時に γ 線(1.28MeV)を放出するラジオアイソトープを使用する。図4-3-3に示すように、2つのプラスチックシンチレーションカウンタを置き、片方のカウンタで1.28MeVの γ 線を、もう一方のカウンタで対消滅で発生する0.51MeVの γ 線を検出し、それぞれをスタート、ストップ信号としてその時間差を時間波高変換器で電氣的なパルス信号に変換し、これを多重波高分析器で分析する。

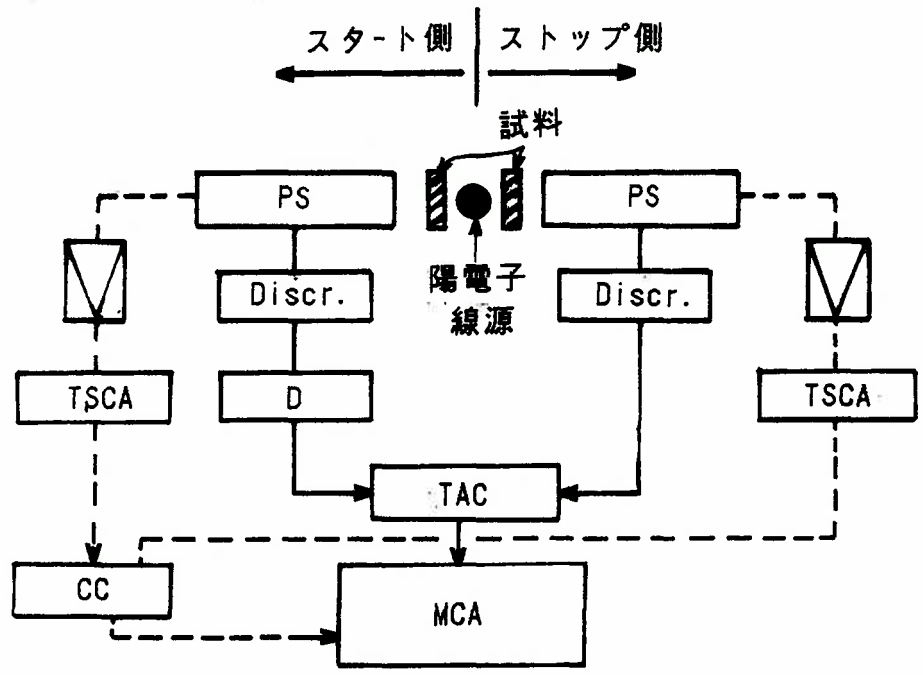


図 4-3-3 陽電子寿命の測定装置のブロックダイアグラム TSCA: タイミングシングルチャンネル波高分析器、PS: プラスティックシンチレーション検出器、CC: 同時計数回路、Discr.: ディスクリミネータ、MCA: 多重波高分析器、D: 遅延回路、TAC: 時間波高変換器

A15型Nb₃Sn化合物粉末(純度99.5%、-100メッシュ)を入手し、試料粉末粒子内に残留する歪の除去、規則化の促進の目的で、1073Kで2時間の加熱処理を行った。メカニカルミリングは、振動ミル(Invicta社・BX920/2)と、工具鋼製のミル容器、440Cマルテンサイトステンレス鋼製のボールを用いて行った。Cu K α 線を用いて、X線回折実験を行い、格子定数 a 、長距離秩序パラメータ S 、および結晶粒径 d の変化を求めた。規則度 S は、規則格子線(110)と基本回折線(400)の強度比などから、Scherrerの関係式⁽⁹⁾を使って求めた。

ミル容器やボールから不純物として混入が、予想されるFeの半定量的な分析を走査型電子顕微鏡(日立-S530型)に付属しているX線分析装置を用いて行った。その結果、メカニカルミリング処理をしたNb₃Sn粉末からは、検出感度の範囲でFeは検出されなかった。透過型電子顕微鏡(日立-800型)を用いて、メカニカルミリング過程のNb₃Sn粉末粒子の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った。

メカニカルミリング過程のNb₃Sn粉末を52 MPaに加圧して、直径10 mm、厚さ1mmの円板状試料を作成し、陽電子の寿命測定に供した。強度 40 μ Ciの²²Naの陽電子線源を2枚のNb₃Sn試料ではさんで固定し、図4-3-3のような寿命測定装置を使用して陽電子の寿命測定を行った。測定で得られた寿命スペクトルを2成分解析によってフィッティングを行い、 τ_1 , τ_2 , τ_m , I_1 , I_2 を得た。ここで、 τ_1 , τ_2 は、短時間寿命成分と長時間寿命成分であり、 I_1 , I_2 はそれぞれの強度である。 τ_m は、陽電子の平均寿命であり、 τ_1 と τ_2 の強度の重み付きの平均値である。

4-3-4 結果および考察

A15型Nb₃Snのミリング過程における格子欠陥の変化

図4-3-4(a)(b)(c)に、メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末のSEM写真を示す。図4-3-4(a)は、出発原料のSEM写真で、約1~10 μm の細かい粉末と、約30~60 μm の大きめの粉末が混ざっている。図4-3-4(b)(c)に示すように、ミリングが進行し、30時間、50時間に達すると、大きめの粉末粒子は破碎されて、直径約1 μm 程度の球状に変化する。

図4-3-5に、A15- Nb_3Sn のメカニカルミリングによるX線回折パターンの変化を示す。ミリング5時間で、規則格子線が消滅し、 Nb_3Sn は不規則状態に変化した。さらにミリングを継続すると、徐々に結晶性の回折ピークは強度を減じ、30時間で、大部分の結晶性のピークは消滅し、50時間でハローパターンとなり、完全なアモルファス状態に変化した。長距離秩序パラメータ S のミリング時間による変化を図4-3-6に示した。ミリング開始前の出発原料の長距離秩序パラメータ S は、0.96であったが、ミリング5時間で S は、0となった。X線回折ピークの広がりから、Scherrerの関係式を使って結晶粒径の変化を求め、図4-3-7に示した。出発原料の結晶粒径は106 nmであったが、ミリングの初期段階で急激に減少し、5時間で25 nmとなり、開始時の値から75%の減少を示した。最終的にミリング30時間で3~5 nmとなった。この結晶粒径の値は、TEMで観察されたものとよい一致を示した。ミリング開始前の出発原料の格子定数は0.5294 nmで、文献値(0.5290 nm)⁽¹⁰⁾と良い一致を示した。格子定数は、ミリングの進行にともなって増大し、20時間で初期値と比較して0.59%増加した。この増加量は、中性子照射によって Nb_3Sn の格子定数が、0.5%増加したという報告⁽¹¹⁾とほぼ一致している。この格子定数の増大は、規則-不規則変態や加工によって導入された格子欠陥の増大、結晶粒径の減少などによるものである。ミリング15時間から20時間にかけての急激な格子定数の増大は、結晶粒径が10nmから5

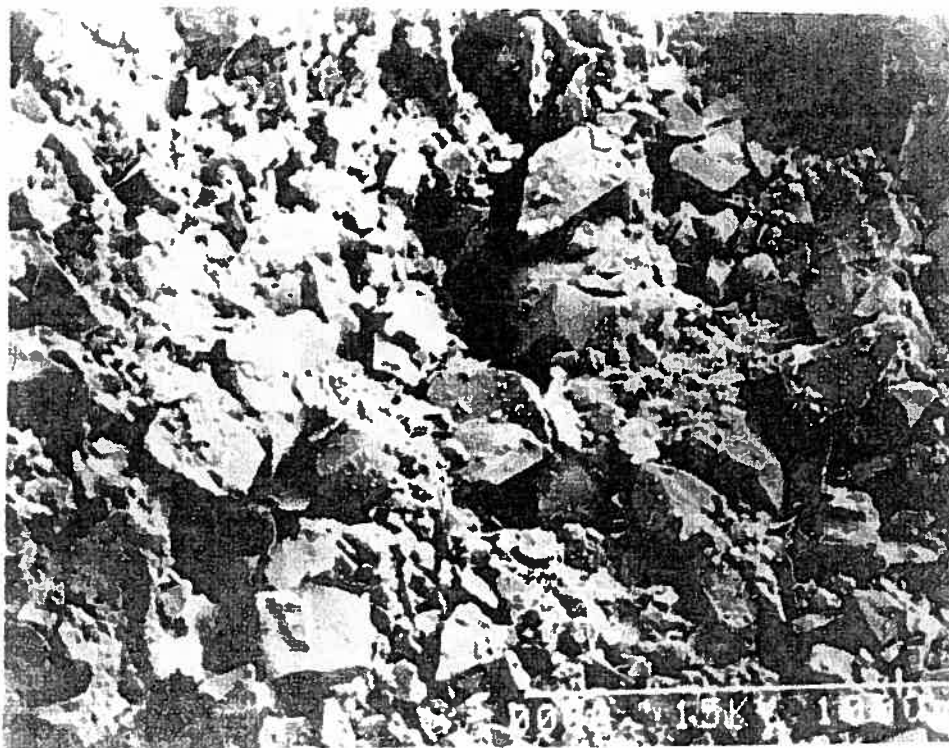


図 4-3-4(a) メカニカルミリング過程におけるNb₃Sn粉末のSEM写真:出発原料

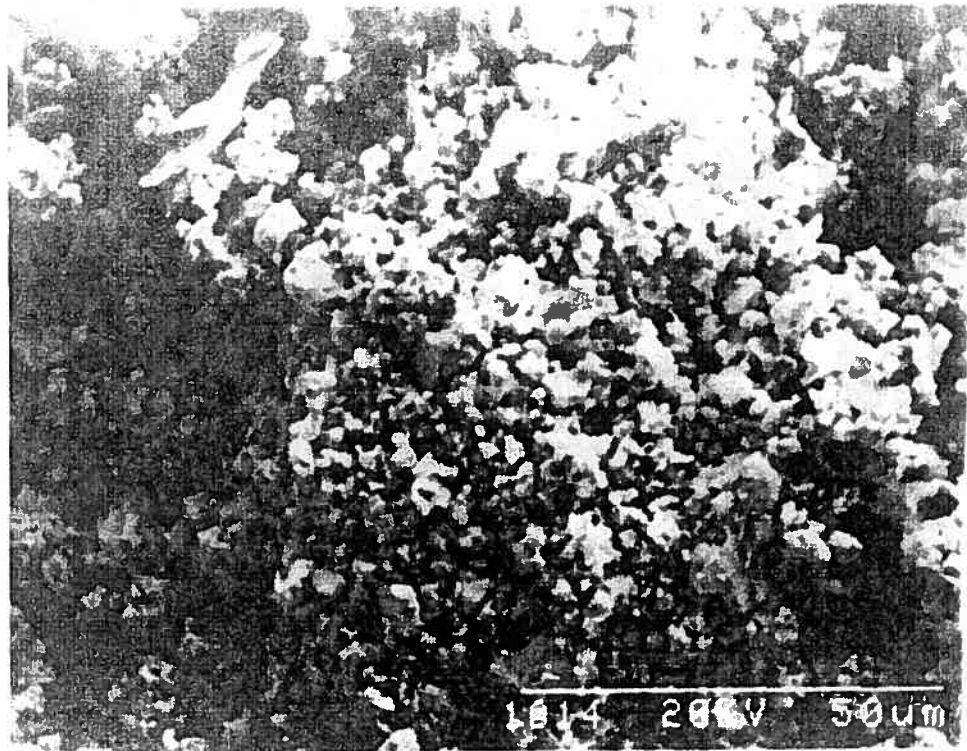


図 4-3-4(b) メカニカルミリング過程におけるNb₃Sn粉末のSEM写真:ミリング30
時間

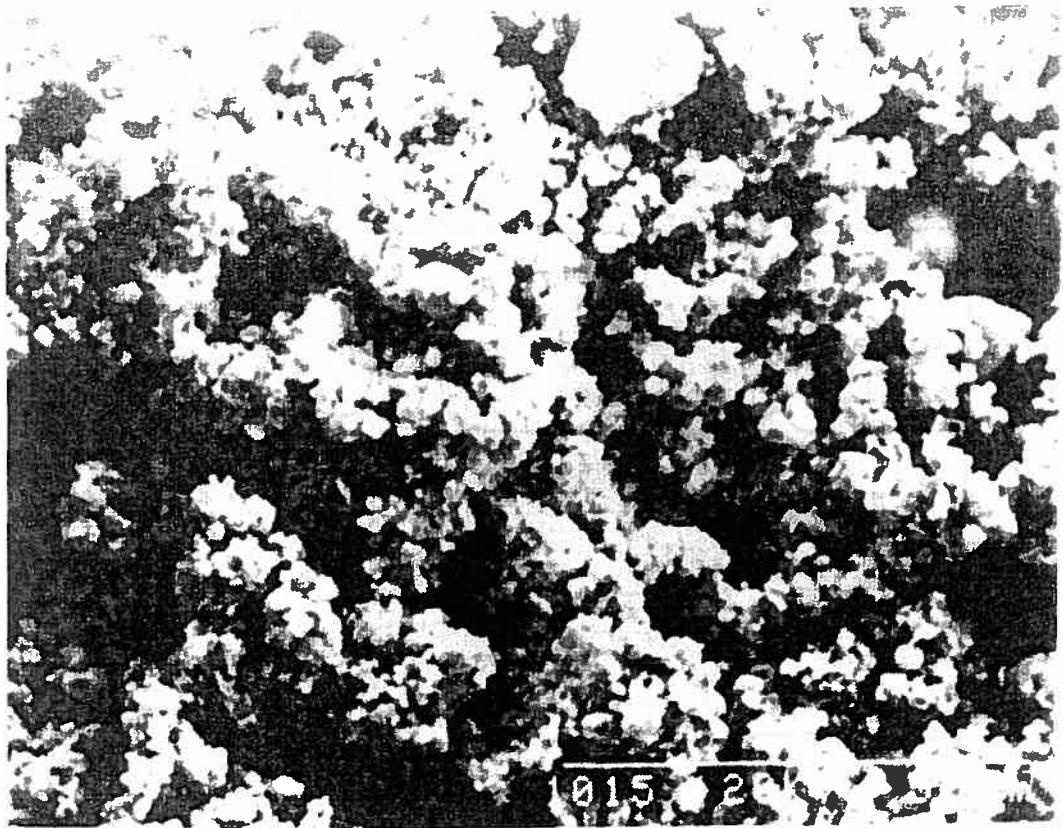


図 4-3-4(c) メカニカルミリング過程におけるNb₃Sn粉末のSEM写真:ミリング50
時間

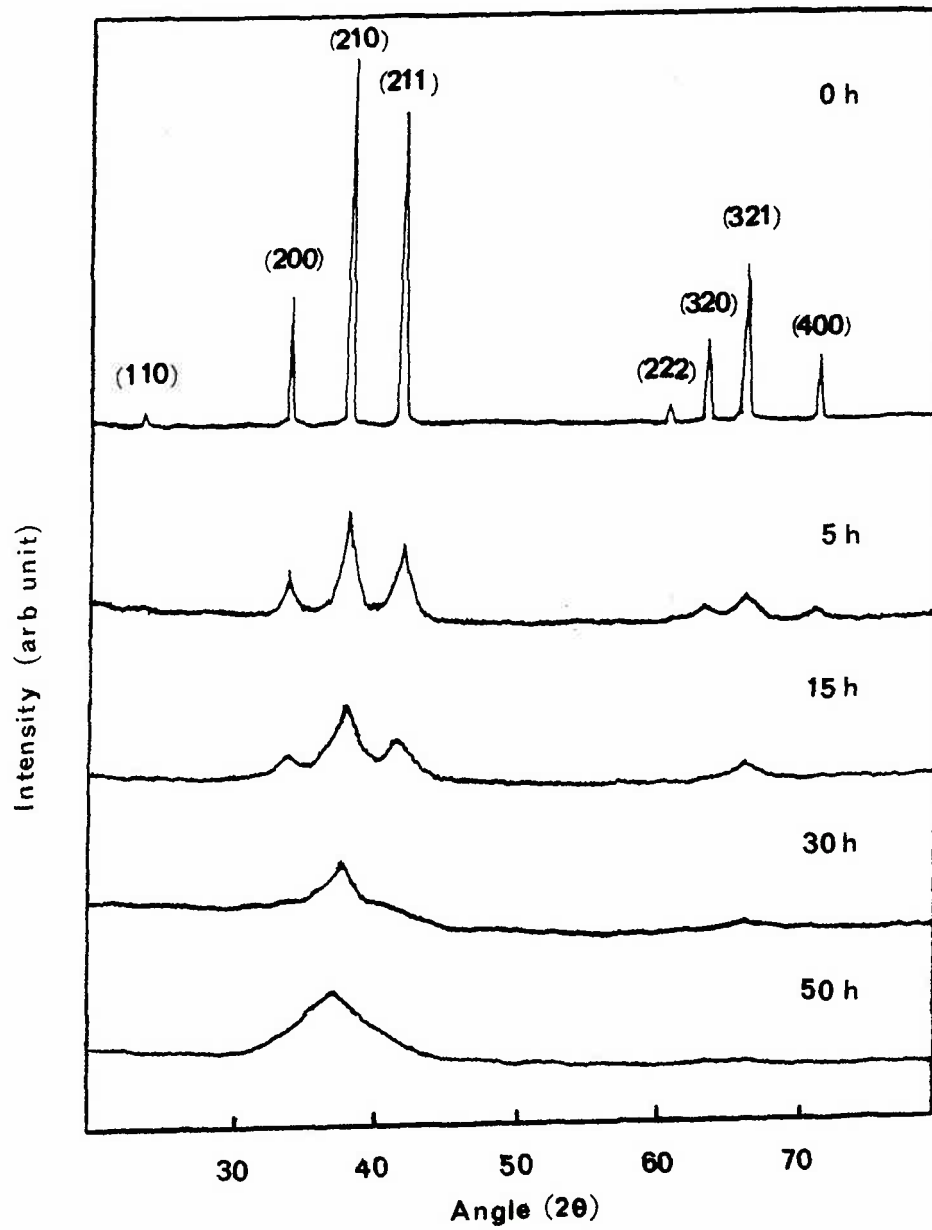


図 4-3-5 メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末のX-線回折パターンの変化

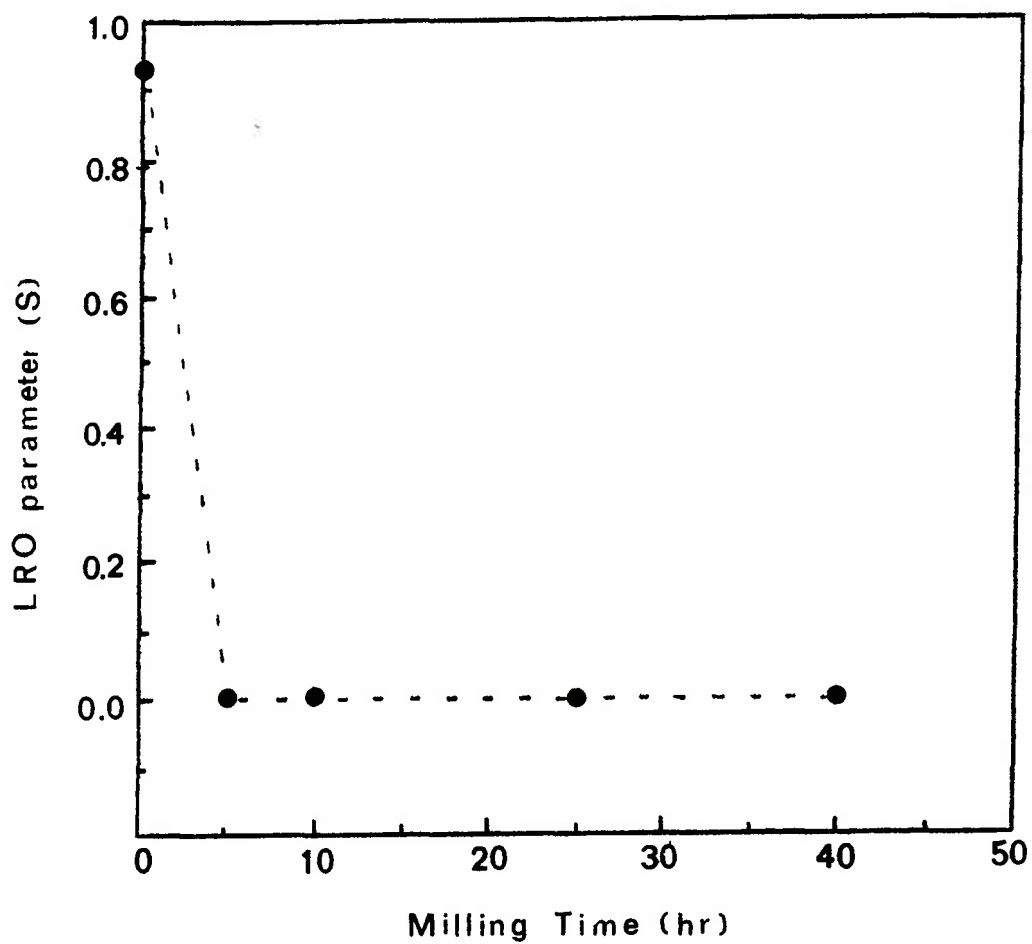


図 4-3-6 メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末の長距離秩序パラメータの変化

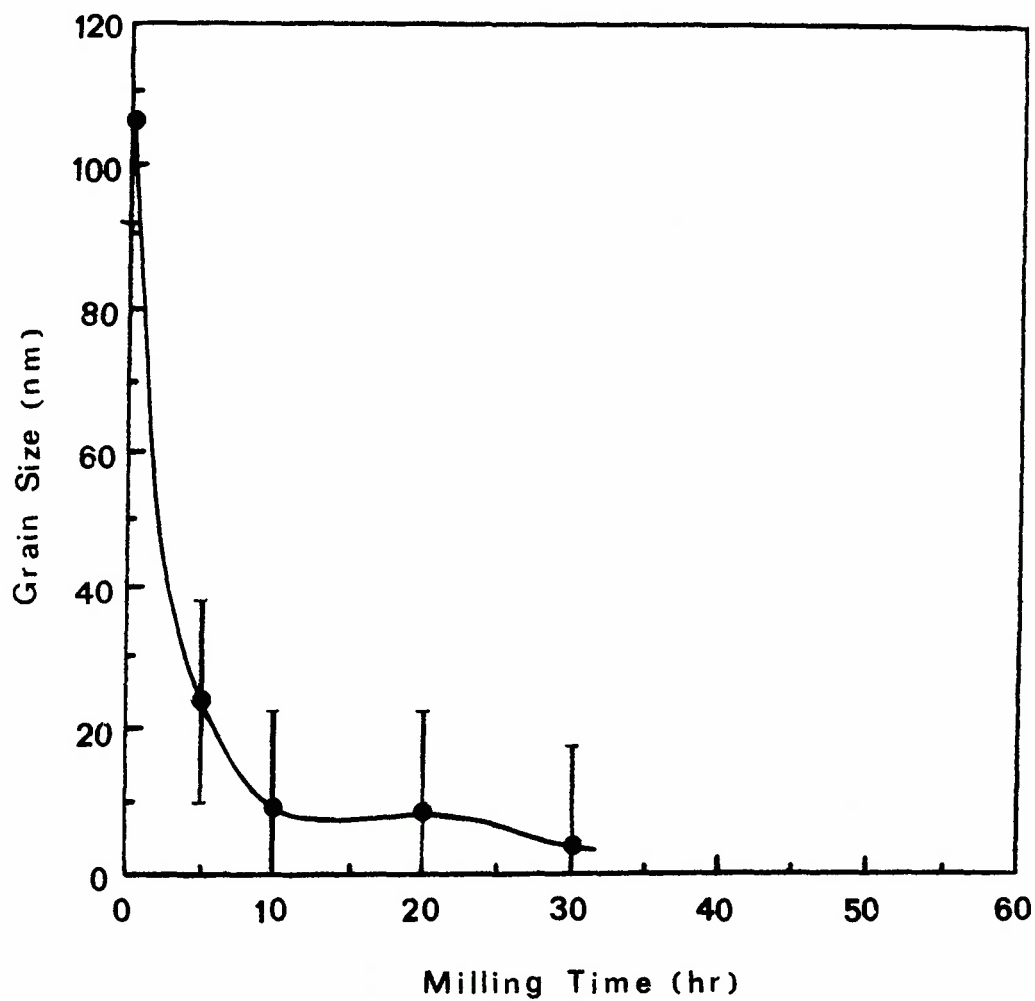


図 4-3-7 メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末の結晶粒径の変化

nmに減少したことによるものである。

図4-3-8(a)に示したミリング5時間後のNb₃SnのTEM明視野像によれば、高い転位密度の領域 "A" をともなった塑性変形組織が観察される。図4-3-8(b)に示すようにミリング20時間になると、TEM像からこの転位組織は消滅して、直径約10 nm (6 ~ 20 nm)程度の微細な結晶粒とアモルファス相が混在した状態になり、アモルファス化がこの段階ですでに始まっている。結晶粒径は、ミリングとともに減少し、30時間で ナノメータ程度になり、結晶相は、徐々に消滅していった。50時間ミリングした結果、完全にアモルファス化したNb₃Sn化合物のTEM像を図4-3-8(c)に示す。

陽電子の寿命スペクトルの解析結果を図4-3-9(a)(b)(c)に示した。ミリング0時間、つまり出発原料の短時間寿命成分 τ_1 は177 psであり、長時間寿命成分 τ_2 は465 psであった。短時間寿命成分は、A15型Nb₃Sn規則格子合金のバルクの寿命を示している。長時間寿命成分は、A15型Nb₃Snの粉末表面に捕獲された陽電子の寿命⁽⁵⁾を示している。ミリング5時間になると、 τ_1 は急激に増加して、225 psになった。これは、ミリングによる強加工によって生じた転位や点欠陥の増大、結晶粒の微細化などによる原子空孔型の欠陥の増大に対応している⁽¹²⁾。このことは、ミリングの初期に原子空孔型の欠陥が急激に増大し、ほぼ飽和状態に達していることを示している。 τ_1 の値は、ミリング5時間で最大値となり、更にミリングが進行すると、ゆるやかに減少する傾向を示した。これは、原子空孔型の欠陥のサイズが、少しずつ減少することを示している。アモルファス化が進行し始めると、約 210 psとなり、その後のミリングで変化がみられなかった。この τ_1 の変化の傾向は、TEM像や格子定数、および結晶粒径の変化の傾向とよく一致している。メカニカルミリング5時間までは、転位組織が見られたが、それ以後のTEM写真では観察されなかったこと

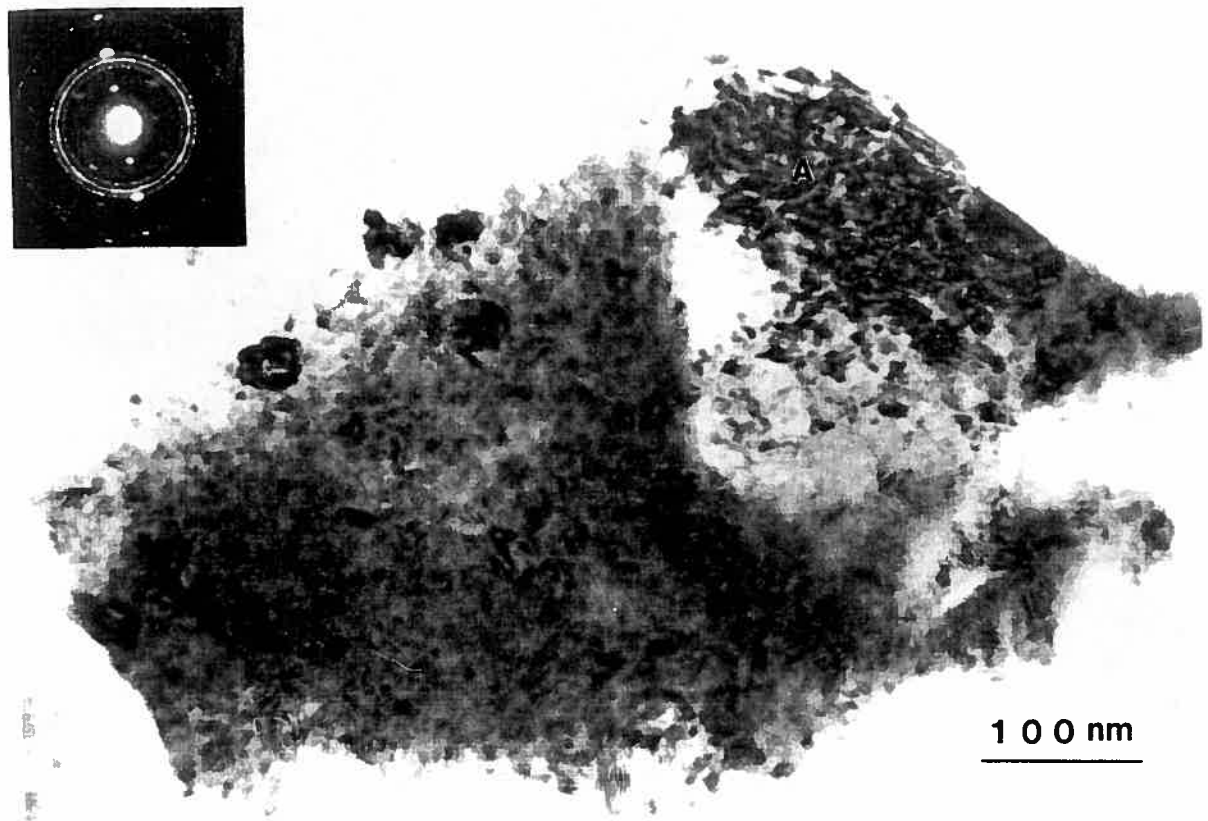


図 4-3-8(a) メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末のTEM像(ミリング5時間)

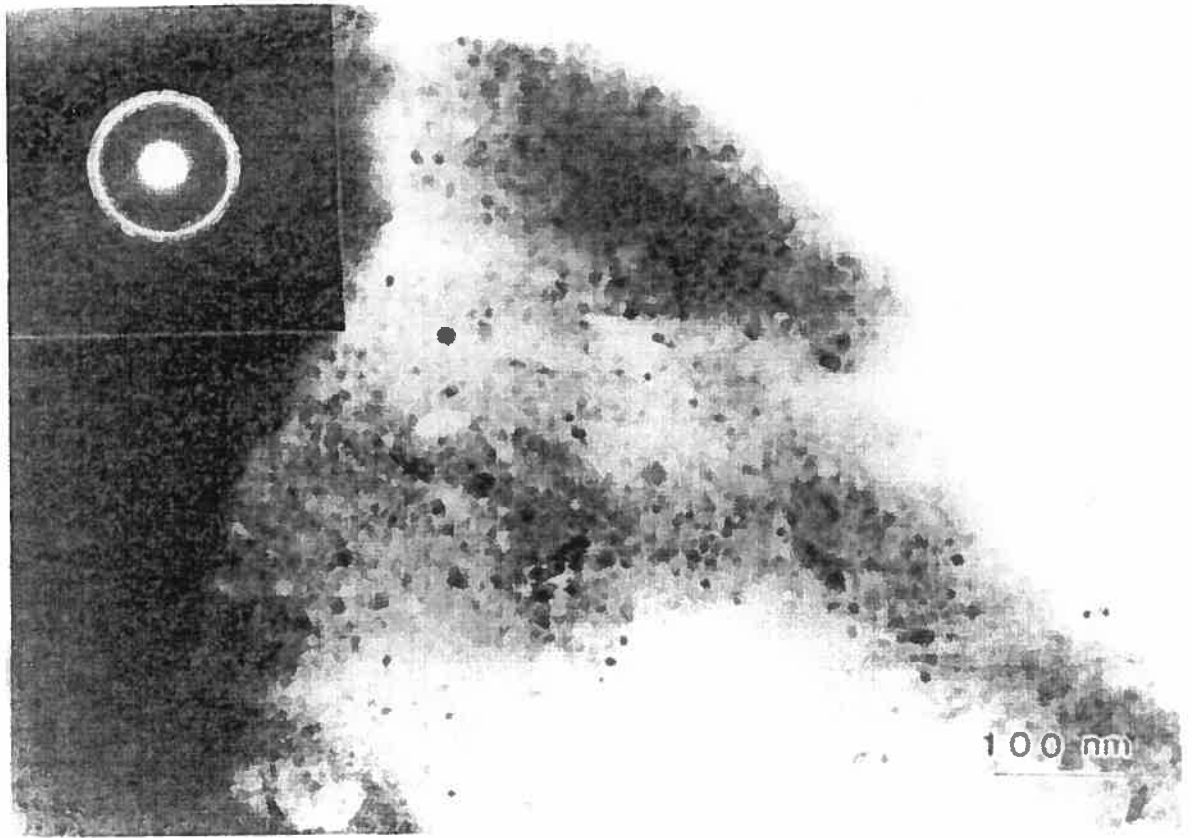


図 4-3-8(b) メカニカルミリング過程におけるNb₃Sn粉末のTEM像(ミリング20時間)

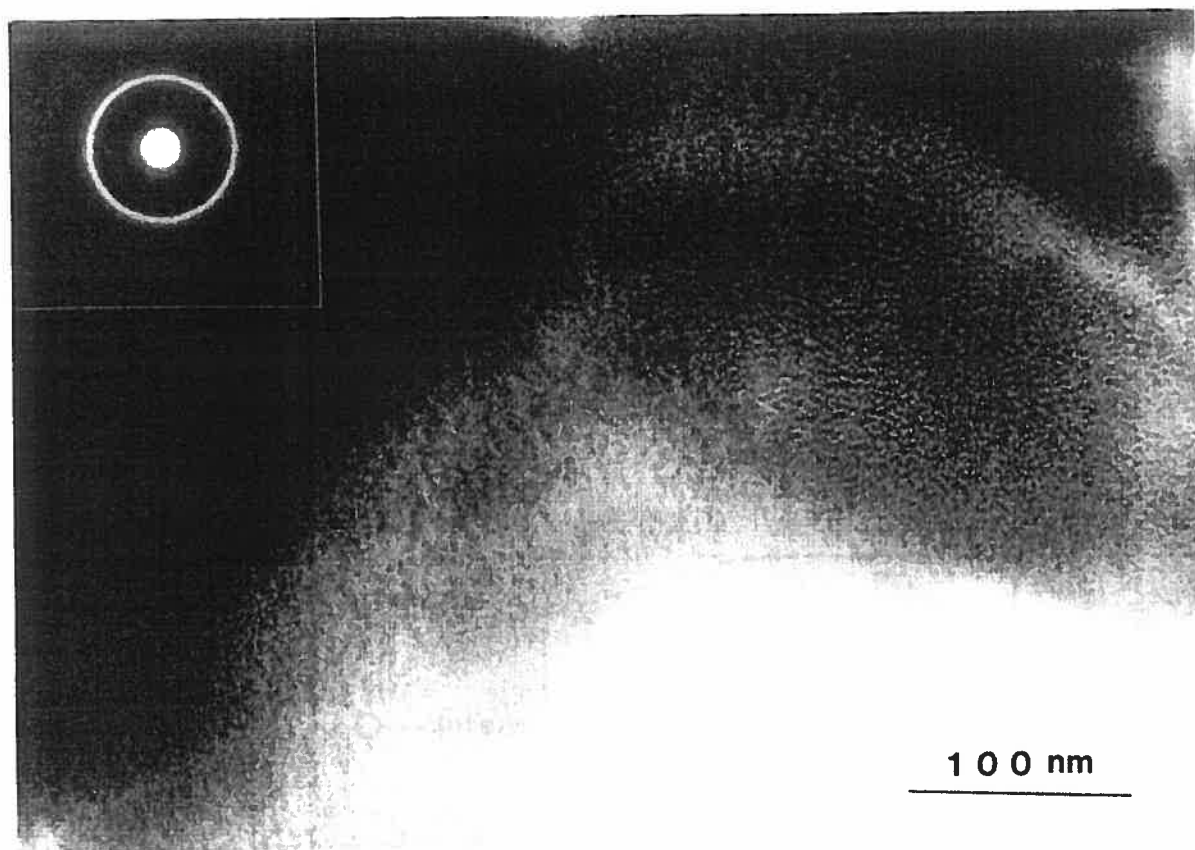


図 4-3-8(c) メカニカルミリング過程におけるNb₃Sn粉末のTEM像(ミリング50時間)

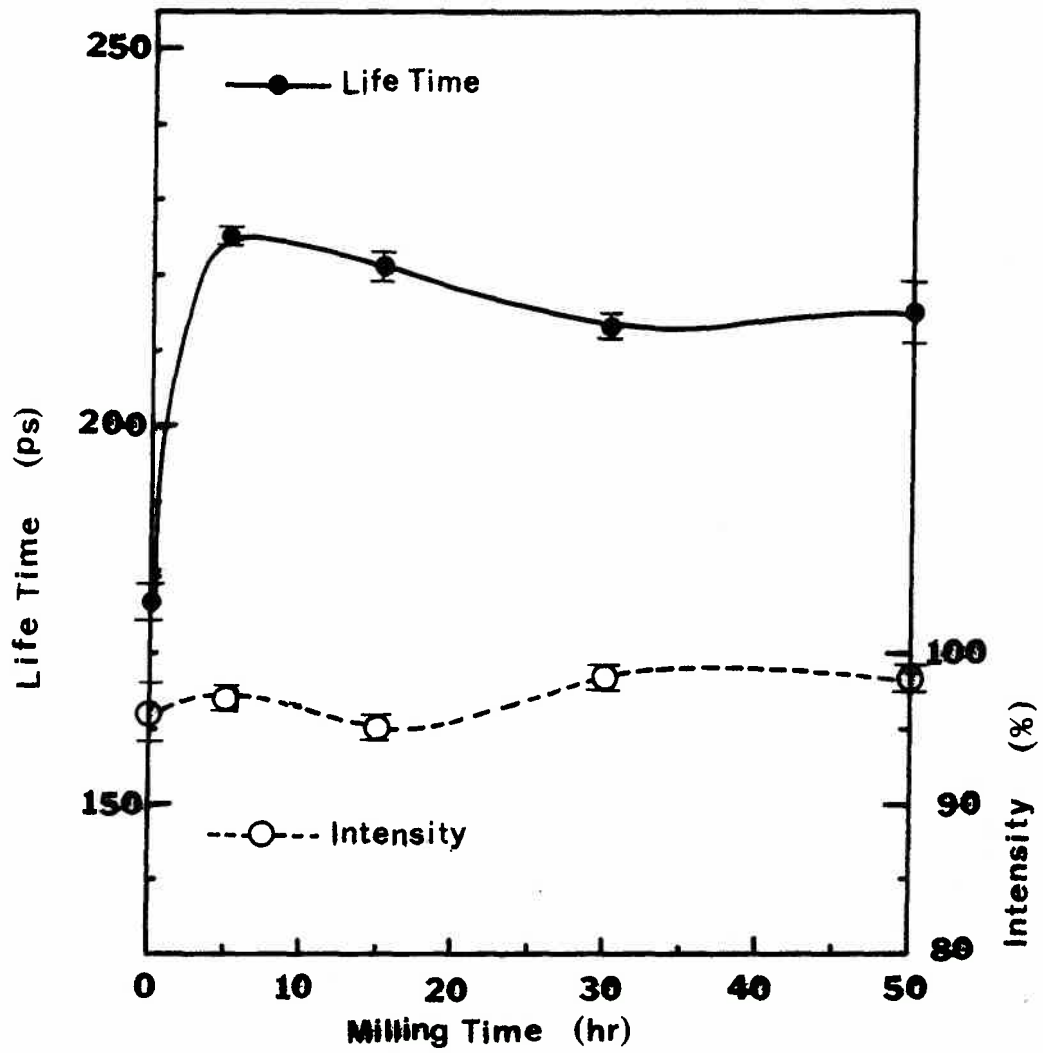


図 4-3-9(a) メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末の陽電子寿命 τ_1 の変化

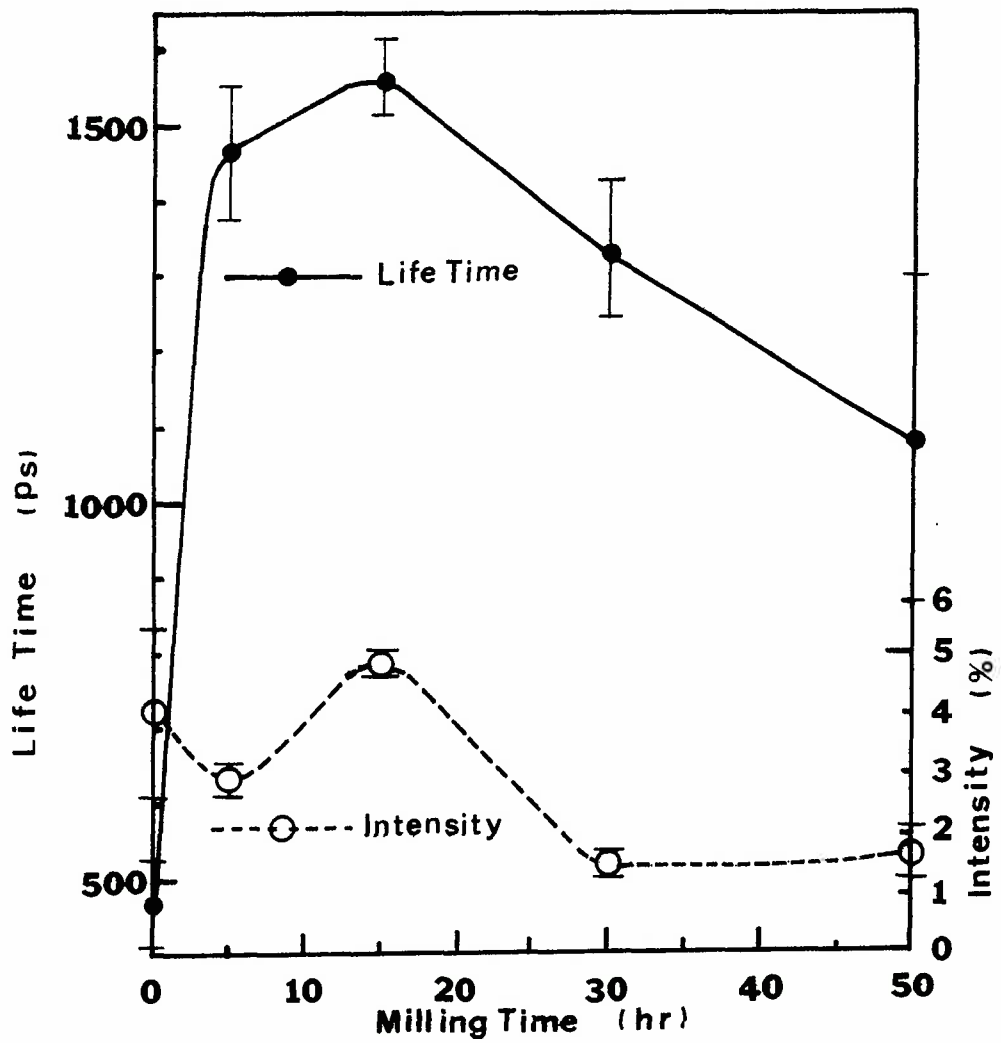


図 4-3-9(b) メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末の陽電子寿命 τ_2 の変化

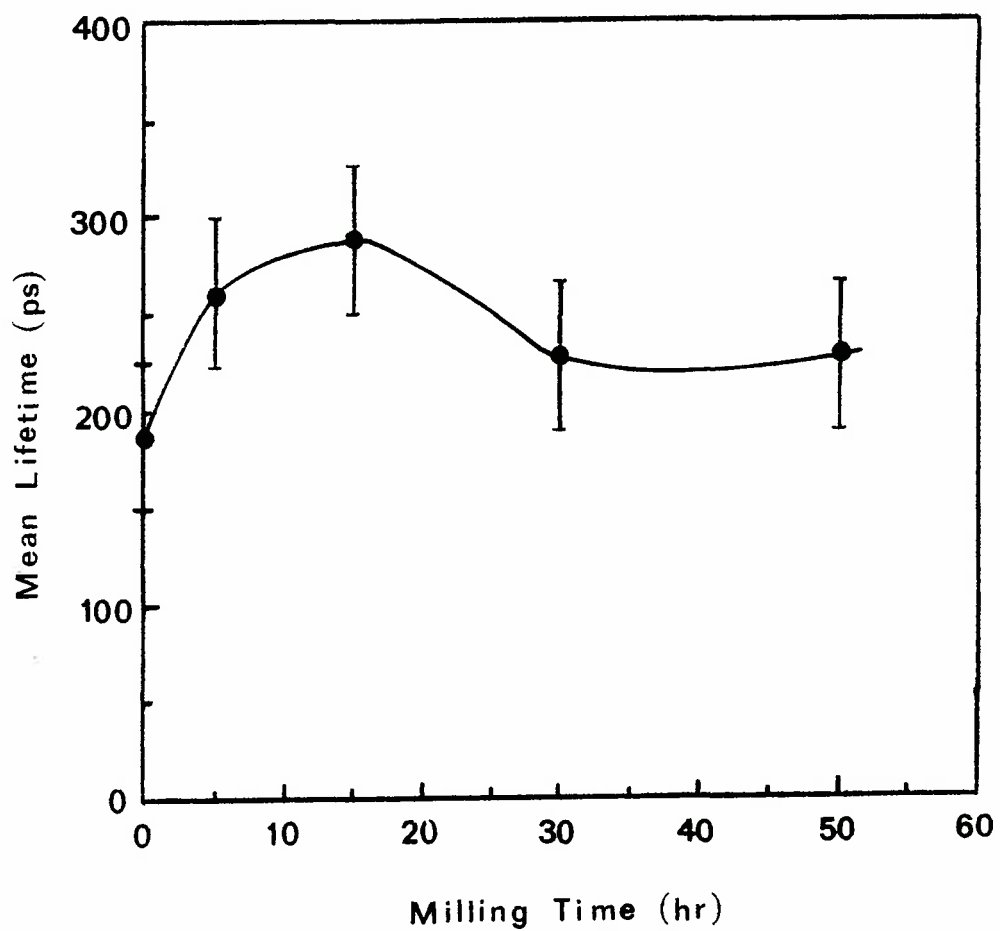


図 4-3-9(c) メカニカルミリング過程における Nb_3Sn 粉末の陽電子の平均寿命 τ_m の変化

を考え合わせると、これ以後のミリング時間における τ_1 は、主に点欠陥と結晶粒界域での陽電子の消滅現象を反映したものと考えられる。ミリング15時間から30時間にかけての τ_1 の強度 I_1 の上昇は、結晶粒径が10nmから5nmへ減少し、結晶粒界型の欠陥量が増大したことに対応している。

図4-3-9(b)に示すように、長時間寿命成分 τ_2 は、ミリングが開始されると同時に急激に増大し、5時間で1465 psに達した。この値はミリングの継続によってさらに増大し、15時間で1560 psとなり、最大値となった。アモルファス化反応が始まると、この τ_2 は徐々に減少し、最終的にミリング50時間で1077 psになった。そしてその強度も4.97 % から1.60 %に急減した。この1000~1600 psの寿命成分は、 Nb_3Sn 内のボイド中に生成したオルソ・ポジトロニウムのピックオフ消滅に対応するものである⁽⁵⁾。この場合にパラ・ポジトロニウムの自己消滅に対応する125psに近い寿命成分が現れる筈であるが、その強度は、オルソ・ポジトロニウムのピックオフ消滅による寿命成分の約1/3である。したがって、その強度は、1.7%以下で極めて小さな値であるので、第1成分の τ_1 と分離されずに、その中に含まれているものと考えられる。オルソ・ポジトロニウムの寿命は、ボイドのサイズが大きくなると、長くなる⁽⁶⁾。 τ_2 の変化の傾向からいえることは、ミリングの開始とともに、粒子間の離合集散や強加工によって、 Nb_3Sn 粉末粒子中には、ボイドが形成される。そのボイドは、直径約0.6~0.8 nmであり^{(6) (13)}、ミリング時間とともにそのサイズと分量は、増大する。その後、アモルファス化反応の進行とともに、ボイドのサイズは減少し、分量も減少する。

上述のように τ_1 は、原子空孔型の欠陥の挙動を反映し、 τ_2 はボイド型の欠陥の挙動を示している。そして原子空孔型の欠陥もボイド型の欠陥とともに、 Nb_3Sn 中に

歪みエネルギーの増加をもたらす。これらの短時間寿命成分 τ_1 と、長時間寿命成分 τ_2 をそれぞれの強度 I_1 、 I_2 の重み付きで平均したのが、平均寿命 τ_m である。したがって、平均寿命 τ_m は、各種の欠陥の増減にともなう Nb_3Sn 中の歪みエネルギーの総和の動向を反映している。図4-3-9(c)に平均寿命 τ_m のミリング時間による変化を示した。 τ_m はミリング時間とともに増大し、15時間で最大値に達した。TEM観察によれば、メカニカルミリング処理20時間で、部分的なアモルファス相の生成が確認されており、それ以前の時間ですでに、アモルファス化反応が開始されていることを示している。したがって、 τ_m が最大値となるミリング処理時間とアモルファス化反応の開始時間は、ほぼ一致していると考えられる。アモルファス化が開始されると、 τ_m は徐々に減少し、アモルファス化の進行とともに一定値に近づく。このような τ_m の変化は、この2種類のタイプの欠陥がもたらす歪みエネルギーの合計が、最大値となり、規則-不規則変態にともなう自由エネルギー上昇量との合計が、結晶相とアモルファス相の自由エネルギー差に達した段階で、アモルファス化反応が開始されることを示唆している。このようなメカニカルミリング過程における原子配列の変化と自由エネルギーの関係を模式的に示すと図4-3-10のようになる。

4-3-5 小 括

A15- Nb_3Sn 規則合金のメカニカルミリングによるアモルファス化反応の過程で、陽電子寿命の測定を行い、格子欠陥の増減を観察し、次のことが分かった。

出発原料の短時間寿命成分 τ_1 は177 psであり、長時間寿命成分 τ_2 は465 psであった。この短時間寿命成分は、A15- Nb_3Sn のバルクの寿命を示しており、後者は、 Nb_3Sn の粉末表面に捕獲された陽電子の寿命を示している。ミリング5時間になる

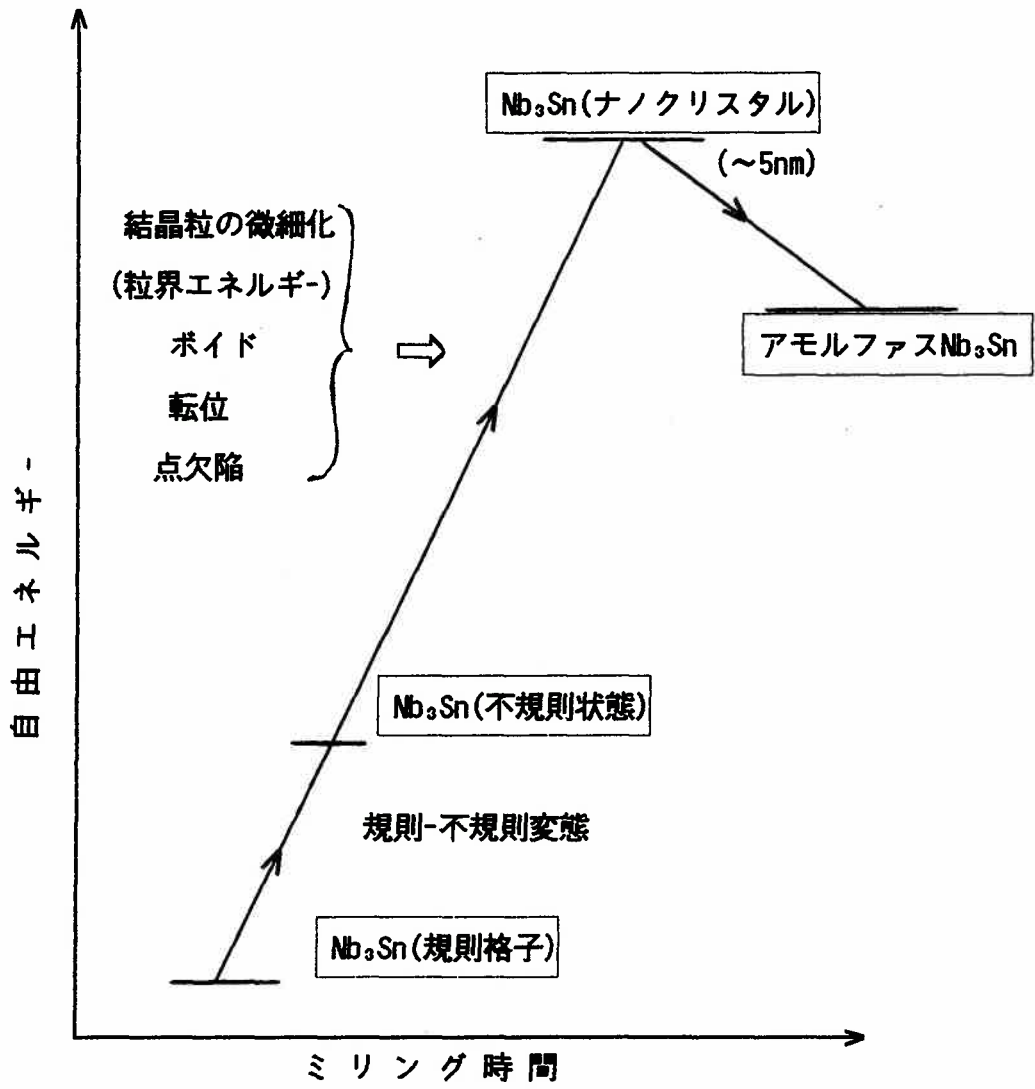


図 4-3-10 メカニカルミリング過程におけるミリング時間と原子配列の変化および自由エネルギー-の変化を示す模式図

と、強加工によって生じた転位、点欠陥の増大や結晶粒の微細化などによる原子空孔型の欠陥の増大によって、 τ_1 は急激に増加して225 psになった。 τ_1 の値は、ミリング5時間で最大値となり、ミリングが進行すると徐々に減少する傾向を示した。これは、原子空孔型の欠陥のサイズが少しずつ縮小することを示している。アモルファス化が進行し始めると、約 210 psとなり、その後のミリングで変化がみられなかった。

長時間寿命成分 τ_2 は、ミリングが開始されると同時に急激に増大し、5時間で1465 psに達した。この値はミリングの継続によってさらに増大し、15時間で1560 ps となり最大値を示した。アモルファス化反応が始まると、この τ_2 は徐々に減少し、最終的にミリング50時間で1077 psになった。この τ_2 の変化の傾向からいえることは、ミリングの開始とともに、 Nb_3Sn 粉末粒子中にはボイドが形成される。そのボイドは直径約0.6~0.8 nmであり、ミリング時間とともにそのサイズと分量は、増大する。アモルファス化反応が開始されると、ボイドのサイズは減少し分量も減少する。

平均寿命 τ_m は、ミリング時間とともに増大し、15時間で最大値に達し、アモルファス化反応が開始されると減少し、アモルファス化の進行とともに一定値に近づく。 τ_m の変化は、2種類のタイプの欠陥、つまり点欠陥や転位、結晶粒界など原子空孔型のものとボイド型のものがもたらす歪みエネルギーの合計が最大値となり、その値と規則-不規則変態による自由エネルギー増加分の合計が、結晶相とアモルファス相の自由エネルギー差に達した段階で、アモルファス化が開始されることを示している。

参考文献

- (1) Y. S. Cho and C. C. Koch: *J. Alloy and Compounds*, 194(1993), 287.
- (2) R. B. Schwarz and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, 49(1986), 146.
- (3) Y. S. Cho and C. C. Koch: *Mat. Sci. Eng.*, A141(1991), 139.
- (4) I. K. Mckenzie, T. L. Khoo, A. B. McDonald : *Phys. Rev. Letter*, 19(1967)946.
- (5) 長谷川雅幸: 日本金属学会会報”まてりあ”, 33(1994), 1377.
- (6) 伊藤泰男、鍛冶東海、田畑米穂、吉原賢二: 素粒子の化学, 学会出版センター, 東京, (1985), p94.
- (7) C. Hidalgo and N. de Diego: *Appl. Phys.*, A27(1982)149.
- (8) E. C. Van Reuth and R. M. Waterstrat: *Acta Cryst.*, B24(1968), 186.
- (9) *Element of X-ray Diffraction*, Ed. B. D. Cullity, Addison-Wesley Pub., London, (1959), p. 97.
- (10) G. E. Brock : *Metallurgy of Advanced Electronic Materials*, John Wiley & Son, (1962), p. 130.
- (11) H. Bauer, E. J. Saur and D. G. Schweitzer: *J. Low Temperature Phys.*, 19(1975), 171.
- (12) R. M. Nieminen and M. J. Manninen: *Positron in Solids*, Ed. P. Hautojärvi, Springer-Verlag, Berlin, (1979), p178.
- (13) M. Hasegawa, M. Tabata, T. Miyamoto, M. Fujinami, H. Sunaga, S. Okada and S. Yamaguchi: *Sci. Rep. RITU.*, A40(1994), 203.

第5章 アモルファス金属の変形に関する研究

5-1 Pd-Siアモルファス合金の引張り変形にともなう局所構造の変化

5-1-1 はじめに

結晶構造をもつ金属とアモルファス金属の物性の違いでもっとも顕著なものの一つとして、機械的性質があげられる。例えば、アモルファス合金は非常に大きな破壊強度や靱性を示し⁽¹⁾⁽²⁾、加工硬化が非常に小さい⁽³⁾という特徴がある。アモルファス金属は完全な弾性を示さず、いわゆる擬弾性⁽⁴⁾を示す。つまり、応力-歪み線図において直線関係からのずれが、結晶金属と比べて大きい。また、荷重増加方向と減少方向でヒステリシスループをもつ⁽⁵⁾。アモルファス合金の変形挙動は、弾性変形、塑性変形いずれの領域においても結晶金属の場合と比べて大きな違いをもっている。したがって、アモルファス金属の機械的性質の基礎となる変形挙動の微視的なメカニズムを解明することは、大きな意義をもつものと考えられる。

アモルファス合金の擬弾性は、アモルファス相中の移動可能部分を基礎に説明が可能であろう⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾。これらの移動可能部分は、弾性変形することによってより安定な原子配列をとることが予測される。

アモルファス合金の塑性変形の微視的なメカニズムがいくつか提案されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾が、実証されてはいない。又、アモルファス金属の変形に関するコンピュータシミュレーションが行われている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

しかし、これらのモデルやシミュレーションの結果の妥当性についての検証はなされていない。変形時の局所構造の変化が、実験によって直接観察されていないか

らである。

EXAFS法は、アモルファス合金の変形にともなう局所構造の変化を観察するのに適した方法である。EXAFS法によれば、アモルファス合金を構成する元素周辺の局所構造が比較的容易に得られる。これまでにFe-Bアモルファス合金の塑性変形にともなう局所構造の変化が、EXAFS法によって検討されている⁽¹³⁾。しかし、この実験は回転対陰極のX線源を用いたものであり、本格的なシンクロトロン放射光を利用した精度の高い測定はない。

本節の目的は、Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金の引張り変形にともなう局所構造の変化をシンクロトロン放射光を利用したEXAFS法によって直接観察し、アモルファス金属の変形の微視的なメカニズムを検討することである。

5-1-2 実験方法

幅2.7 mm, 厚さ0.03 mmのリボン状のPd₈₃Si₁₇アモルファス合金を単ロール法による液体急冷法で作成した。実験に用いた試料の組成を図 5-1-1に示した。

EXAFSの測定は、試料に引張り変形を与えた状態で行った。試料に与えた引張り変形量は、0.0%, 0.3%, 0.6%, 0.8%である。試料に歪みゲージを貼り付けて引張り変形をモニターしながらEXAFSの測定を行った。同時に引張りに垂直な方向の変形量も測定した。EXAFSの測定は、高エネルギー物理学研究所・放射光実験施設のビームライン10Bに設置されている装置を使用して行われた。測定は透過法でPd K 吸収端(24.348 keV)付近の約1000eVの範囲で行われた。得られたEXAFSスペクトルをフーリエ変換してPd原子周辺の局所構造の変化を求めた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。

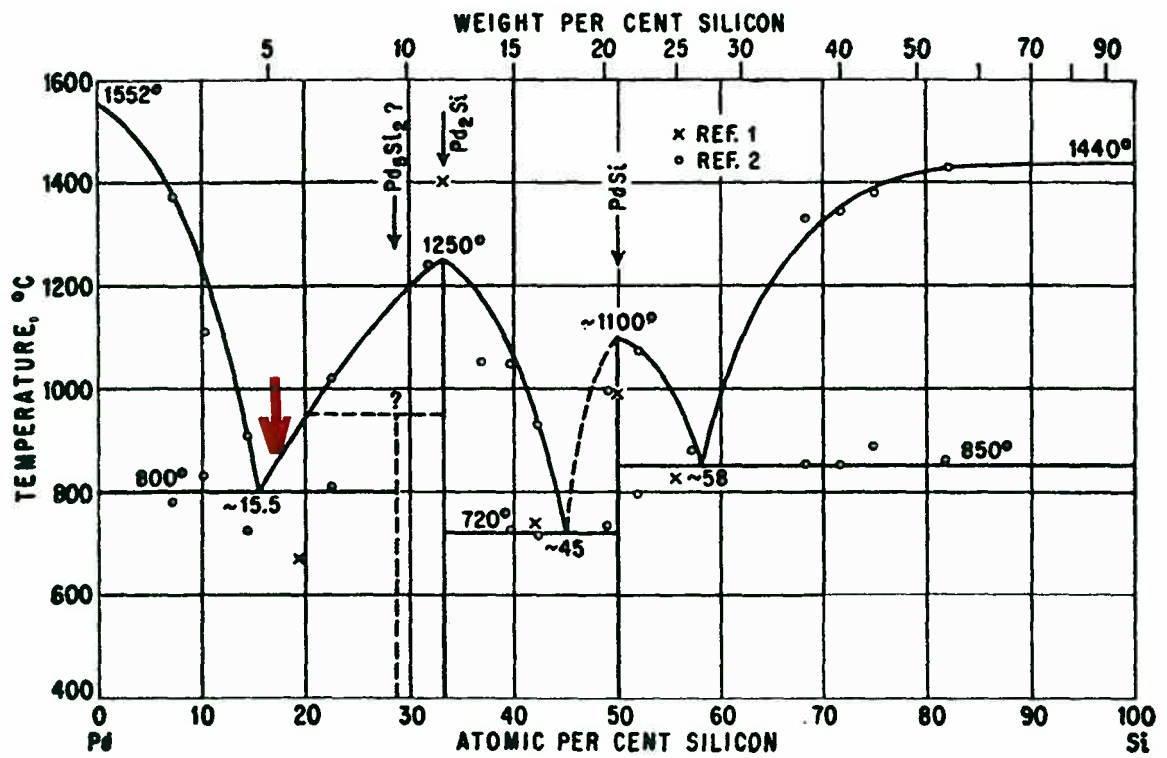


図 5-1-1 Pd-Si系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

5-1-3 実験結果

図5-1-2にPd₈₃Si₁₇アモルファス合金に与えた引張り変形量とそれに垂直な方向の歪みを示した。引張り変形量が増加すると垂直方向の幅は減少した。図5-1-3に荷重の増減にともなうPd₈₃Si₁₇アモルファス合金のX線吸収スペクトルの変化を示した。図5-1-4に吸収スペクトルからバックグラウンドを差し引くなどして求めたEXAFSスペクトルを示した。EXAFSスペクトル($k=3.5\sim 14.0\text{\AA}^{-1}$)をフーリエ変換して得られたPd原子周辺の動径分布関数を図5-1-5に示した。図5-1-5において1.65Åにある第1ピークはPd-Si間距離に対応し、2.45Åの位置にある第2ピークはPd-Pd間距離に対応している。Pd-Si間距離は引張り変形量の増加とともに増大するが、Pd-Pd間距離は減少した。そして加えている応力を0に戻しても原子間距離はもとの状態には戻らなかった。動径分布関数 $F(R)$ の第1ピークを中心にしてマイナス0.23Åからプラス0.20Åの範囲で逆フーリエ変換を行い、Pd-Si間距離に関する最適化のフィッティングを行い構造パラメータを導出した。同様に第2ピークを中心にしてマイナス0.31Åからプラス0.37Åの区間で逆フーリエ変換を行いPd-Pd間距離に関する最適化のフィッティングを行った。得られたフィッティングの結果を図5-1-6に示した。

位相変化と後方散乱振幅を考慮して最適化のフィッティングを行って得られたPd原子周辺の配位数と原子間距離の変化を引張り変形量に対してプロットして図5-1-7(a), (b)に示した。歪みの増加とともにPd-Si間距離は増大したが、配位数の変化は小さかった。これとは逆にPd-Pd間距離は歪みの増加とともに減少し、配位数の変化もみられた。加えた応力を0に戻しても原子間距離と配位数はともに応力を付加する前の状態には戻らなかった。

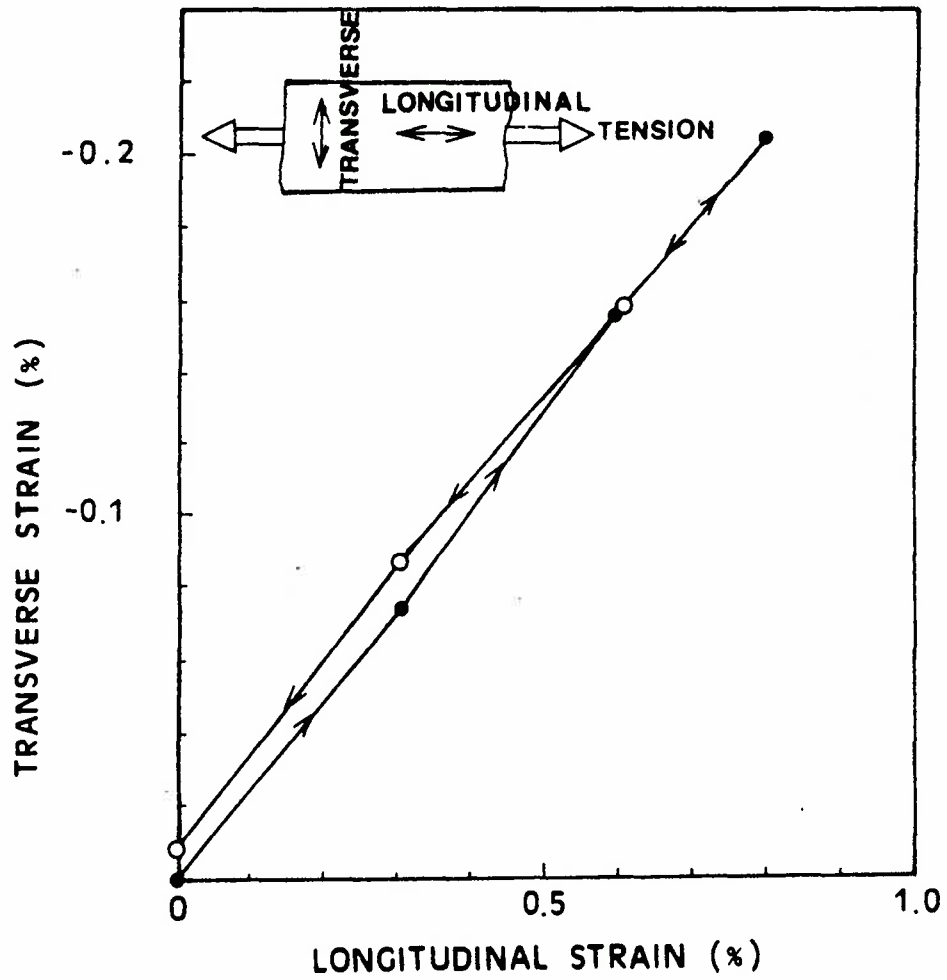


図 5-1-2 Pd-Si系アモルファス合金の引張り変形と垂直方向の変形量

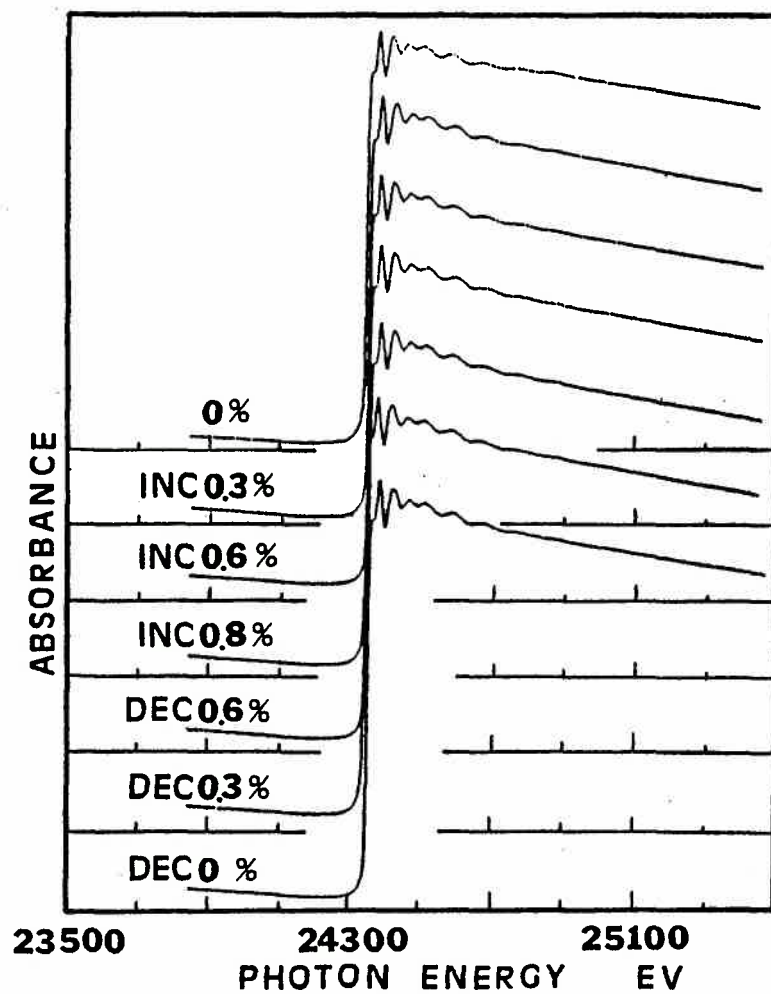


図 5-1-3 $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ アモルファス合金の変形にともなうX-線吸収係数(Pd K吸収端付近)の変化

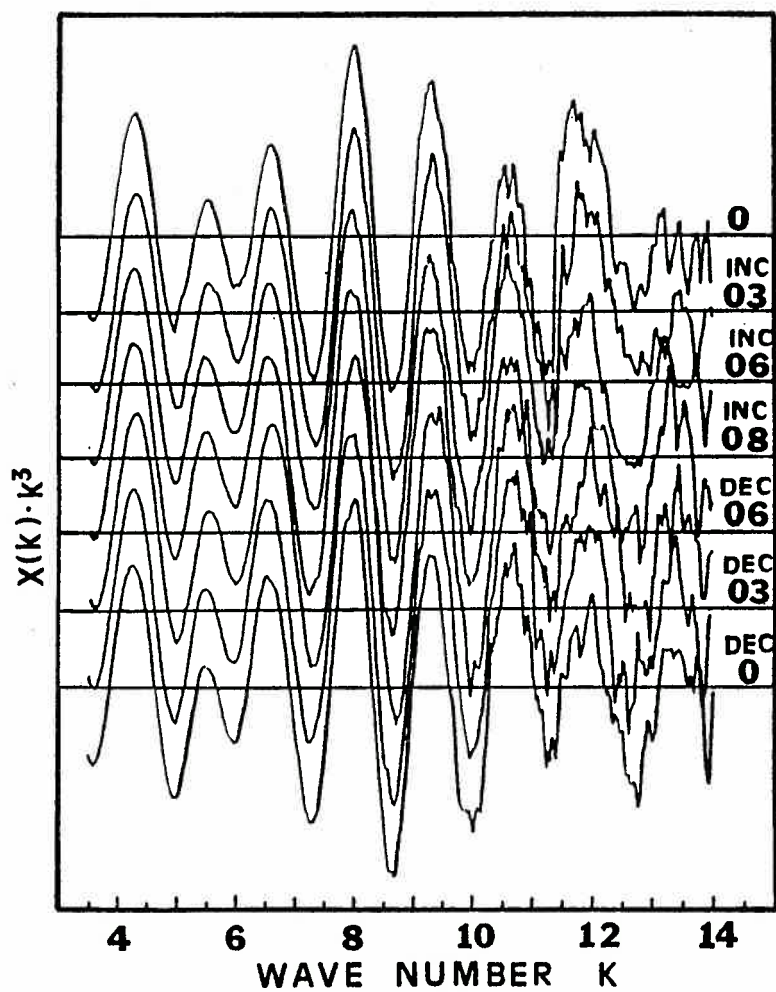


図 5-1-4 Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金の変形にともなうEXAFS($k^3\chi(k)$)の変化

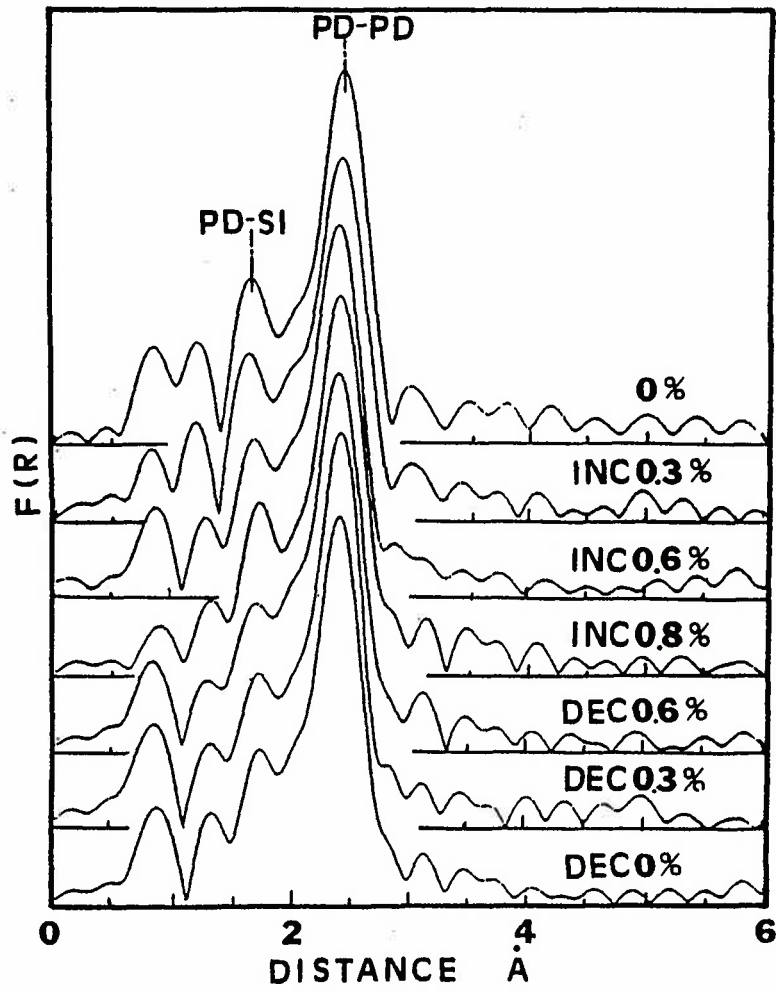


図 5-1-5 EXAFSのフーリエ変換によって得られた $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ アモルファス合金の変形にともなう動径分布関数の変化

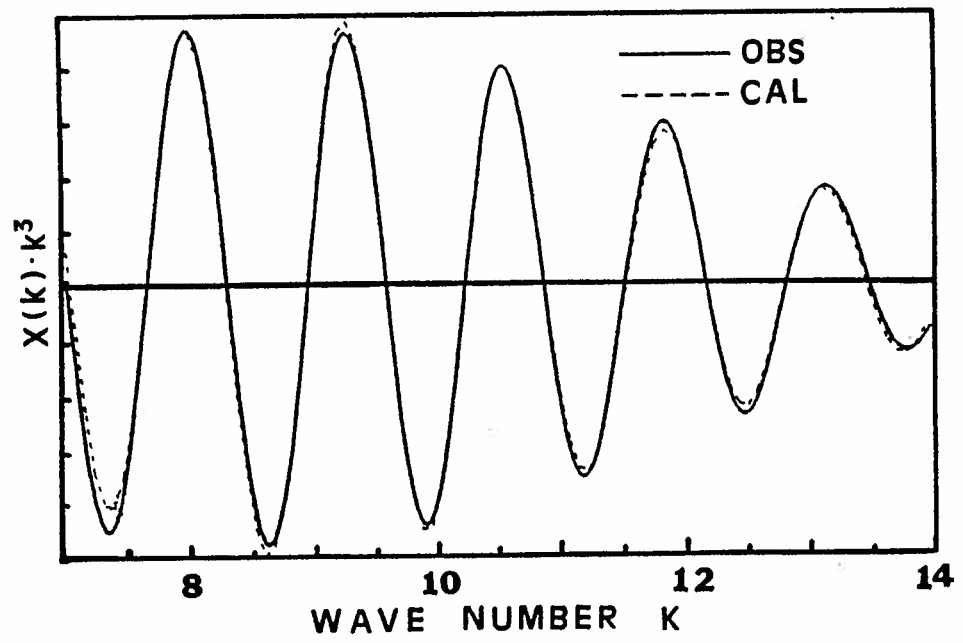


図 5-1-6 $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ アモルファス合金(歪み:0%)の典型的なフィッティングの結果

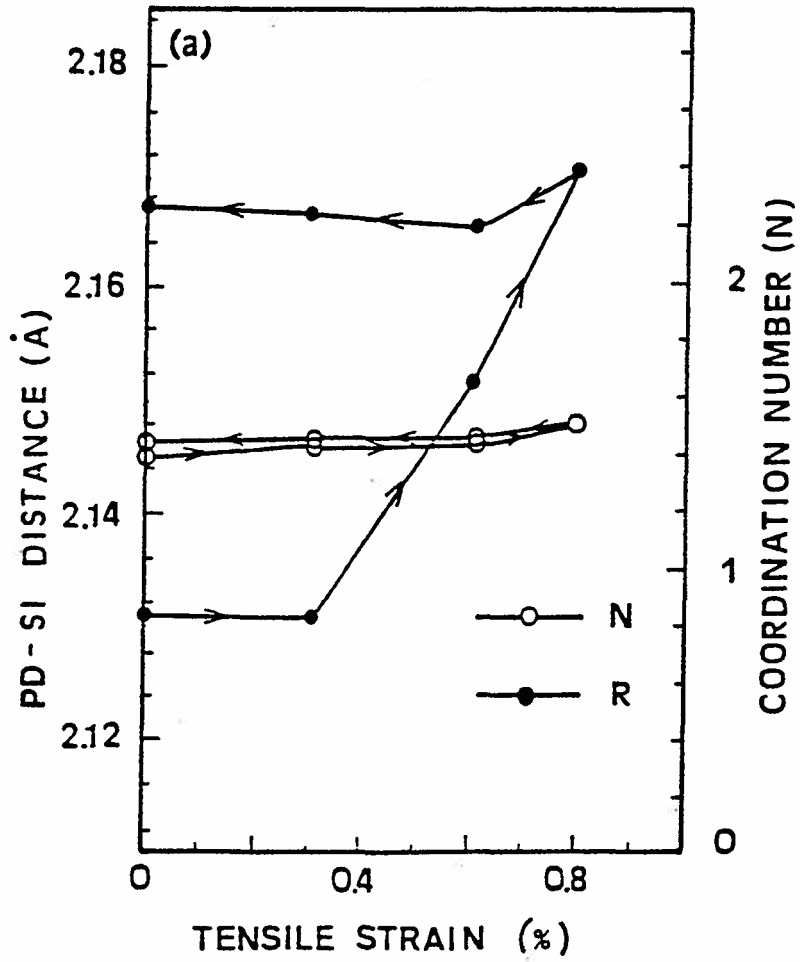


図 5-1-7(a) Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金のEXAFSのフィッティングの結果: Pd-Si

原子相関(原子間距離と配位数の変化)

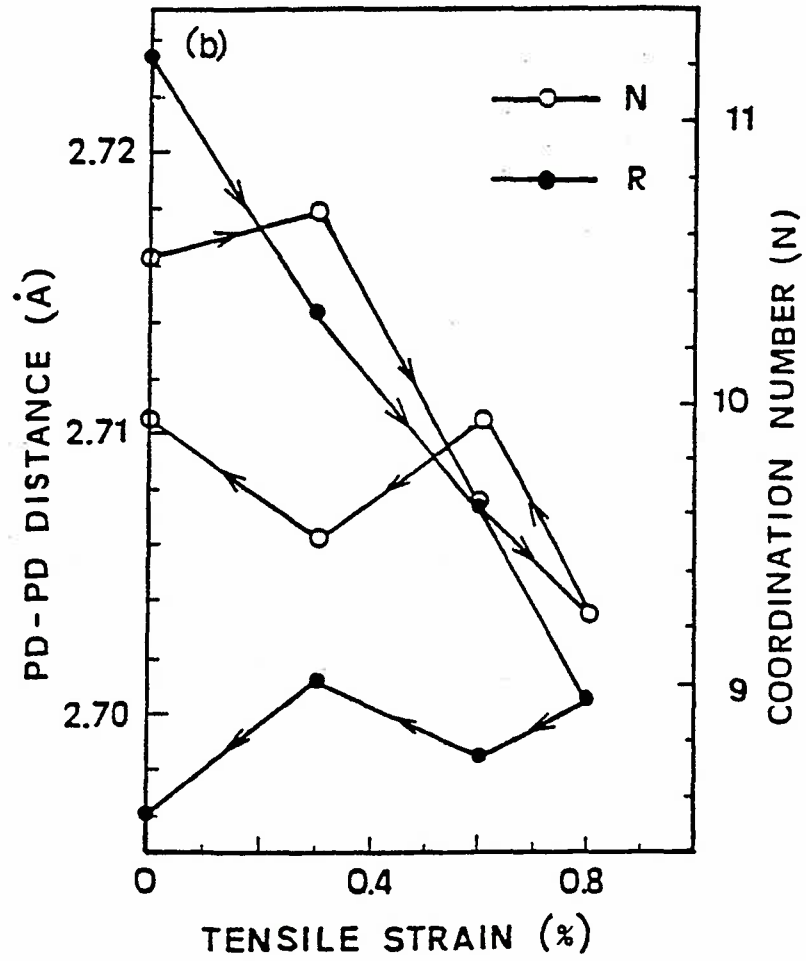


図 5-1-7(b) $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ アモルファス合金のEXAFSのフィッティングの結果: Pd-Pd
原子相関(原子間距離と配位数の変化)

5-1-4 考察

いくつかの金属-半金属アモルファス合金の局所構造についてX線回折と中性子線回折による研究が行われている⁽¹⁷⁾⁻⁽²²⁾。GaskellはPdSiアモルファス合金の局所構造のモデルを提案している⁽²³⁾。このモデルは、稜を共有する3角プリズム(中心にSi原子、3角プリズムの角隅部に6個のPd原子が配位)を基本にしており、よく知られているFe₃Cセメンタイト構造の局所構造と類似のものである。Pd-Siアモルファス構造の場合、セメンタイトと比べてそれぞれの原子間距離や結合角の”ゆらぎ”が大きく、中・長距離秩序が失われている。このGaskellの提起したモデルはX線、電子線、中性子回折実験によって支持されている⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾。Fukunaga, SuzukiらはPdSiアモルファス合金のパルス中性子全散乱測定によってSi含有量が13%から24%の組成範囲でこの3角プリズム構造が支配的であることを実証している⁽¹⁵⁾。したがって本実験で用いられているPd₈₃Si₁₇アモルファス合金の局所構造はGaskellの提唱する3角プリズムを基本としたものである。そこで、これより本節では、試料の局所構造を3角プリズムユニットと呼ぶことにする。

アモルファス金属の密度は、結晶金属と密度比べて1-2%程度小さい⁽²⁸⁾。このことは、アモルファス金属の内部には過剰な空隙(free-volume)が存在することを示している。今回のEXAFSによる結果と3角プリズムユニットとアモルファス金属中に存在する空隙というアイデアを組み合わせることで引張り変形の微視的なメカニズムを考察した。

歪みが0%から0.3%の変形の第1段階では、Pd原子周辺のSiの配位数と原子間距離は変化せずPdの配位数は僅かに増加する。これは図5-1-8(a)に示すように例えばC-C', D-D'などを軸として空隙に隣接する3角プリズムユニットが回転すると考え

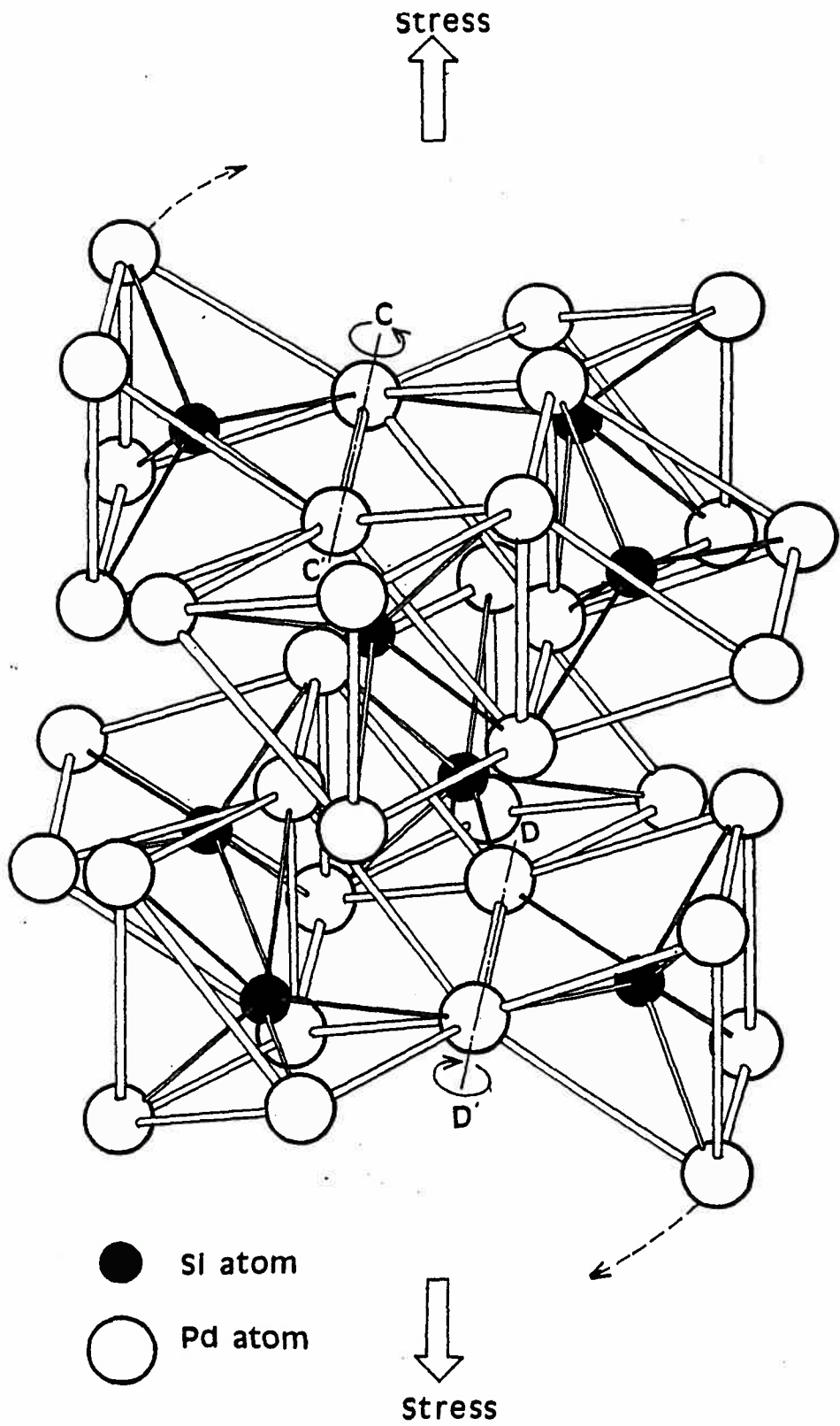


図 5-1-8(a) $\text{Pd}_{83}\text{Si}_{17}$ アモルファス合金の引張り変形にともなう局所構造変化-
三角プリズムの回転要素

ると結果が合理的に説明できる。回転によって空隙に隣接している3角プリズムユニットが相互に接近し、その結果Pd-Pd原子間距離が減少する。この回転によってPd原子周辺のPd原子の配位数も僅かに増加する。この3角プリズムユニットの回転によって引き起こされる引張り方向の歪みは、この応力の範囲では、応力に比例しない。そしてこの回転は応力の増減に対してして不可逆である。応力-歪み曲線の非線形成分はこの3角プリズムユニットの回転によるものと考えられる。したがって、Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金の”擬弾性”はこの3角プリズムユニットの回転によってもたらされている。

歪みが0.3%から0.8%の第2段階では、歪みが増大するにつれてPd原子周辺のSiの配位数は変化せず、Pd-Si原子間距離が増加した。Pd原子周辺のPdの配位数と原子間距離は歪みの増大にともなって減少した。これは、図5-1-8(b)に示すようにPdSiアモルファス合金の局所構造である3角プリズムの中心から各頂点を結ぶPd-Si原子間距離が増大し、応力と垂直で交わる基底面の三角形を構成するPd-Pd間距離は減少する。第2段階の変形は、上述の第2成分のみでなく部分的に3角プリズムユニットの回転成分も含んでいることが考えられる。応力の増加にともなう試料幅の減少は、3角プリズムユニットの回転と応力と垂直をなす基底面である三角形を構成するPd-Pd間距離の減少によっている。

5-1-5 小 括

Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金の引張り変形にともなう局所構造の変化をEXAFSの方法によって観察した結果、次の結論を得た。

引張り変形の微視的なメカニズムは2つの成分からなっている。1つは空隙(free

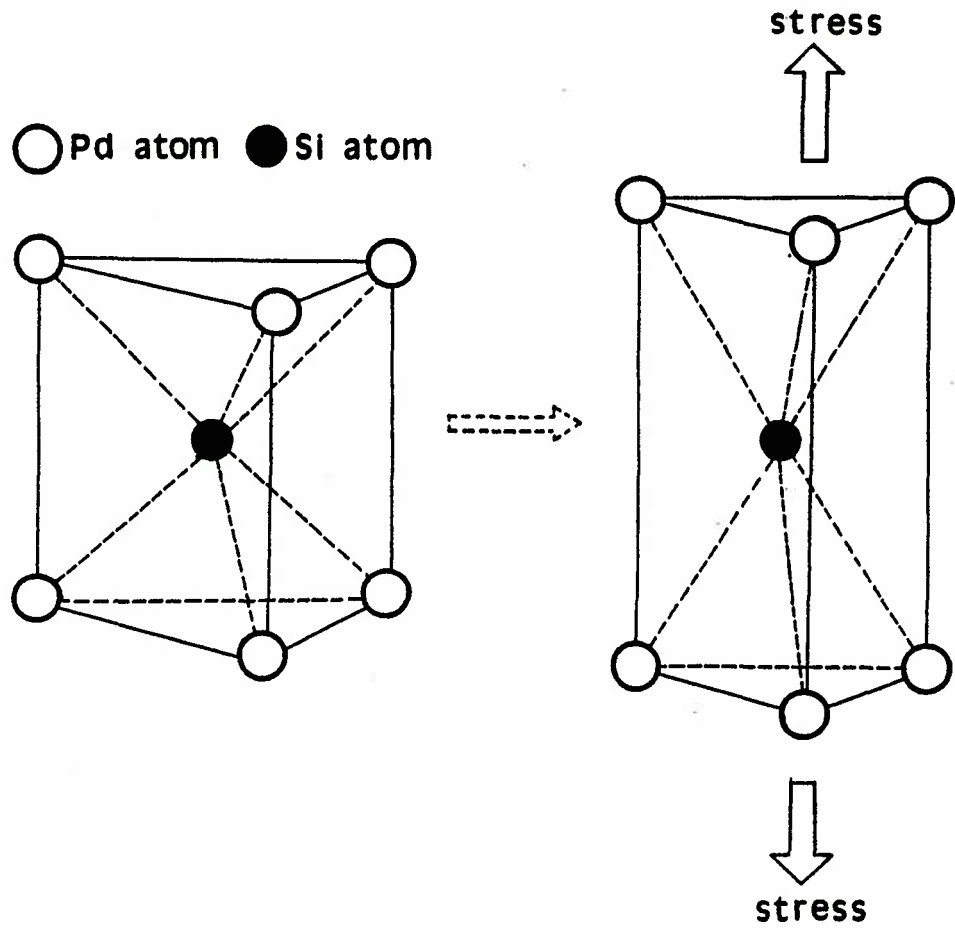


図 5-1-8(b) Pd₈₃Si₁₇アモルファス合金の引張り変形にともなう局所構造変化-
三角プリズム内の変形要素

-volume)に隣接する3角プリズムユニットの回転であり、もう1つは3角プリズムユニットそれ自身の変形である。これらがPd-Siアモルファス合金の”擬弾性”の微視的なメカニズムである。

参 考 文 献

- (1) T. Masumoto, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A*, 26 (1977) 246.
- (2) H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43 (1980) 353.
- (3) T. Masumoto and R. Maddin, *Mater. Sci. Eng.*, 19 (1975) 1.
- (4) H. S. Chen, H. J. Leamy and M. Barmatz, *J. Non-Cryst. Solids*, 5 (1971) 444.
- (5) T. Masumoto and R. Maddin, *Acta Metall.*, 19 (1971) 725.
- (6) M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 3728.
- (7) H. S. Chen and T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, 41 (1970) 5338.
- (8) D. Wearire, M. F. Ashby, J. Logan and M. J. Weins, *Acta Metall.*, 19 (1971) 779.
- (9) F. Spaepen, *Acta Metall.*, 25 (1977) 407.
- (10) A. S. Argon, *Acta Metall.*, 27 (1979) 47.
- (11) R. Yamamoto, T. Mihara, K. Taira and M. Doyama, *Phys. Lett. A*, 70 (1979) 41.
- (12) H. Maeda and S. Takeuchi, in T. Masumoto and K. Suzuki (eds.), *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, 1981, The Japan Institute of Metals, 1982*, p238.
- (13) F. Itoh, T. Kitano and K. Suzuki, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A*, 33 (1986) 15.
- (14) N. Kosugi and H. Kuroda, *Program EXAFS 1, Research Center for Spectrochemistry, University of Tokyo, 1985.*

- (15) T. Fukunaga and K. Suzuki, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A*, 29(1981) 153.
- (16) B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons and P. Eisenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1977) 3854.
- (17) G. C. Chi and G. S. Cargill II, *AIP Conf. Proc.*, 31(1976) 359.
- (18) G. S. Cargill II, *J. Appl. Phys.*, 41(1970) 12.
- (19) P. H. Magin and G. Marchal, *J. Appl. Phys.*, 49(1978) 1709.
- (20) H. Daver and O. Massenet, *Solid Sta. Comm.*, 23(1977) 393.
- (21) J. Diximier and P. Duwez, *J. Appl. Phys.* 44(1973) 1189.
- (22) N. Hayashi, T. Fukunaga, M. Ueno and K. Suzuki, *Res. Rep. Lab. Nucl. Sci. Tohoku Univ.*, 13(1980) 13.
- (23) P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids*, 32(1979) 207.
- (24) T. Fukunaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto and K. Suzuki, in *Rapidly Quenched Metals II*, edited by B. Cantor (The Metal Society, London, 1978).
- (25) T. Fukunaga and K. Suzuki, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A28(1980) 208.
- (26) T. Fukunaga and K. Suzuki, *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, A29(1981) 153.
- (27) K. Shibata, H. Mizuseki, J. L. Finney and K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids*, 150(1992) 251.
- (28) H. S. Chen, *Rep. Prog. Phys.*, 43(1980) 353.

5-2 Ni-Pアモルファス合金の塑性変形にともなう欠陥の研究

5-2-1 はじめに

アモルファス金属の変形挙動は、弾性領域でも塑性領域でも結晶金属と大きく異なっていることが良く知られている⁽¹⁾。例えば、アモルファス金属は、大きな破壊強度、剛性⁽²⁾⁽³⁾を有し、“加工軟化⁽¹⁾”現象を示す場合がある。アモルファス金属は、完全な弾性体ではなくて、擬弾性を示す⁽⁴⁾。そして応力-歪み線図で、応力の増減にともなってヒステリシス曲線を描く⁽⁵⁾。

したがって、アモルファス金属の変形の微視的なメカニズムを研究することは、興味あることである。アモルファス金属の変形時の構造変化を観察するには、通常X-線回折や中性子回折実験によって平均的な動径分布関数を求めることが、行われている。事実、これまでに、冷間加工したPd-Siアモルファス合金や、Fe-P-Cアモルファス合金の回折実験が行われている⁽⁶⁾。最近、著者らによって、Pd-Siアモルファス合金の引張り変形時の構造変化が、EXAFS法によって測定された⁽⁷⁾。しかし、回折法やEXAFS法では、変形時の微視的機構を解明するのに充分ではない。最近、弾性領域および塑性領域における変形時の“粘性流動機構”を使った微視的なメカニズムが、提案されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。そしてこれらのモデルの妥当性について、コンピューターシミュレーションが行われている⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。これらのモデルでは、変形過程を理解する上で原子空孔に類似した“空隙(free-volume)”が重要な役割を果たしている。

陽電子消滅法は、結晶金属や合金の塑性変形によって生ずる格子欠陥の研究に威力を発揮している⁽¹³⁾。これまでに塑性変形後の金属における陽電子消滅の角

相関の変化が、報告されている⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。これらの報告によれば、塑性変形された結晶内部の欠陥、例えば刃状転移や空孔周辺で、陽電子が消滅する確立が高く、そのために、角相関の曲線が狭く、より鋭くなるということが明らかになっている。

アモルファス金属の陽電子消滅の測定結果については、いくつかの報告がある⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾。これらの報告によれば、アモルファス金属の場合にも内部の欠陥、例えば空孔のようなものの研究に陽電子消滅法の有効性が、知られている。したがって、アモルファス金属の塑性変形にともなう空隙の変化について研究するうえで、陽電子消滅法が、有効であると思われる。本節では、Ni-Pアモルファス合金の陽電子消滅の角相関と、陽電子の寿命を数段階の塑性変形を与えた後に測定し、塑性変形の微視的なメカニズムを検討した。

5-2-2 実験方法

液体急冷法によって作成したNi₈₉P₁₁アモルファス合金(Allied Co;MBF60)を入手した。実験に用いた試料の組成を図5-2-1に示す。このリボン状試料(幅:25mm,厚さ:31 μ m)のアモルファス構造をX-線回折法によって確認した。このリボン状試料を10枚重ねて、陽電子角相関の測定に供した。通常の小形圧延機を用いて、Ni₈₉P₁₁アモルファス合金を塑性変形した。変形量は、圧延前後の厚さの比較によって求めた。圧延量は、0, 5, 10%の3段階である。試料を693K(結晶化温度を50度上回る温度)に30分加熱して、結晶化した試料の陽電子の寿命測定も行った。

陽電子消滅角相関は、東北大学大洗実験施設に設置されている測定装置を使用して行った。装置の概要については、他の論文に記載されている⁽²¹⁾。陽電子線源の⁶⁴Cuは、純Cu板を日本原子力研究所の材料試験炉で、中性子照射することによ

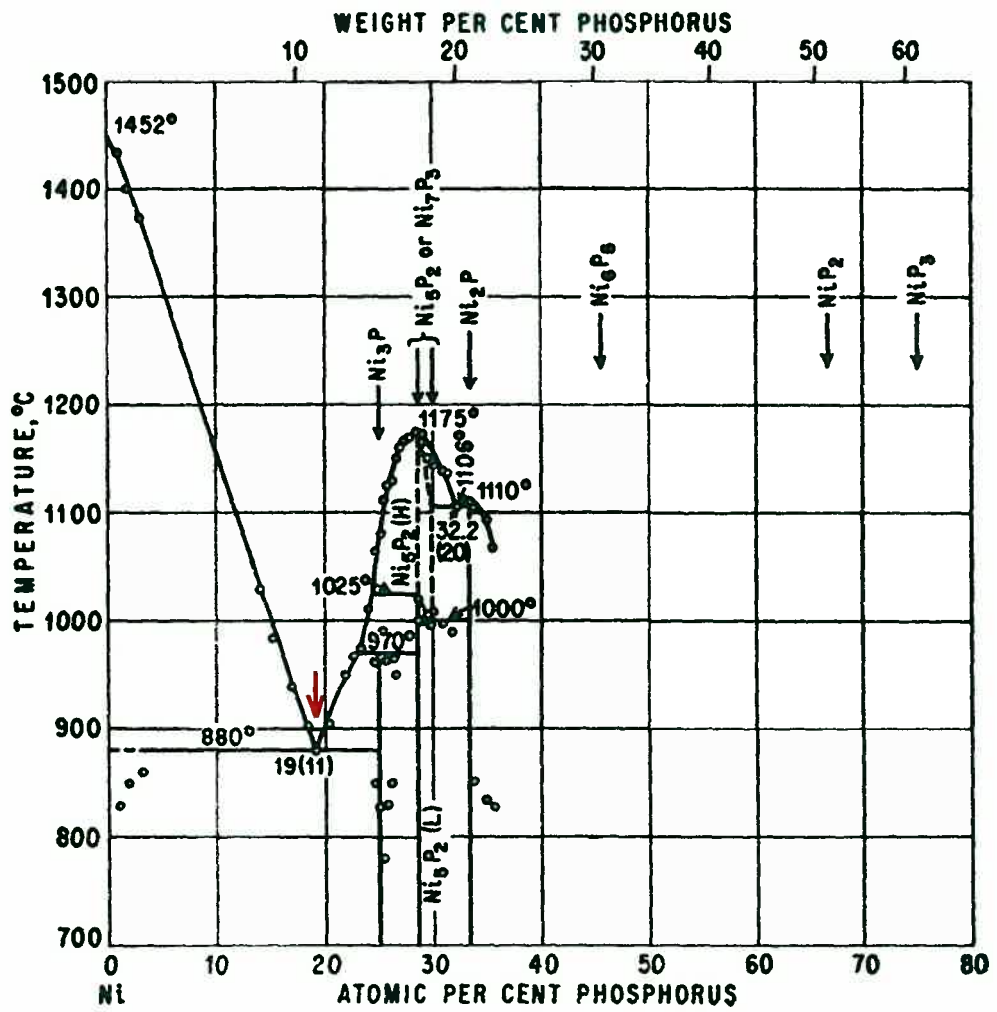


図 5-2-1 Ni-P系合金の平衡状態図と試料の組成(矢印)

て作成した。線源の強度は、約 1Ciであった。装置の角度分解能は、0.63 mradであった。

陽電子寿命の測定は、東北大学金属材料研究所の装置を用いて行われた。線源である NaCl中の ^{22}Na を薄いマイラー箔に包んで測定を行った。線源の強度は、約 $10\mu\text{Ci}$ であった。発生した陽電子の約11%が、マイラー箔と線源の中で消滅した。試料を20枚に重ねた試料で陽電子線源を両側から、サンドイッチ状に挟むようにして測定を行った。装置の分解能関数 $P(t)$ の半値幅は、253psであった。

試料の密度をアルキメデス法によって測定した。また、塑性変形にともなう硬度の変化をマイクロビッカース硬度計によって測定した。

5-2-3 結果および考察

圧延した試料の陽電子寿命測定の結果を解析し、図5-2-2に示した。表5-2-1に、圧延した試料の密度と、硬さの測定結果を示した。アモルファス状態と、加熱処理によって結晶化させた試料の寿命 τ の違いは、アモルファス中に存在する空隙に起因するものである。圧延を行うことによって、密度、硬さが減少し、寿命 τ は、わずかに増加する。この成分の相対強度は、圧延によってあまり変化しなかった。このことは、空隙の数は、圧延によって、あまり変化しないが、サイズが少し大きくなるということを示している。

図5-2-3に、圧延した $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ アモルファス合金の陽電子角相関の測定結果を示した。それぞれの角相関曲線は、積分面積が同一になるように規格化した。 $\theta=0$ となる位置は、測定データのフィッティングによって求めた。ピークの高さが、圧延量の増加にともなって僅かに高くなる。その差を、はっきり観察するために、圧延

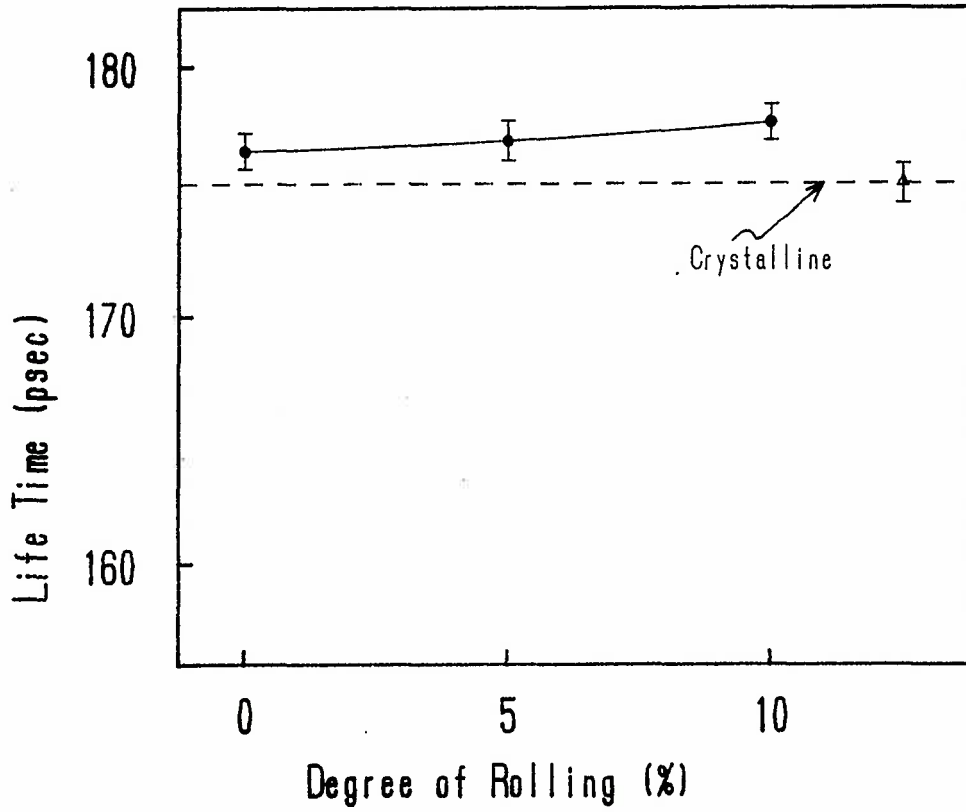


図 5-2-2 $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ アモルファス合金の冷間圧延による陽電子寿命の変化と結晶化した $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ 合金の陽電子寿命

表 5-2-1 Ni₈₉P₁₁アモルファス合金の密度とビッカース硬さの冷間圧延による変化

state of specimen	Density (g/cm ³)	Hardness H _v
as prep.	8.038	850.6
5% rolled	8.031	712.7
10% rolled	8.014	707.8

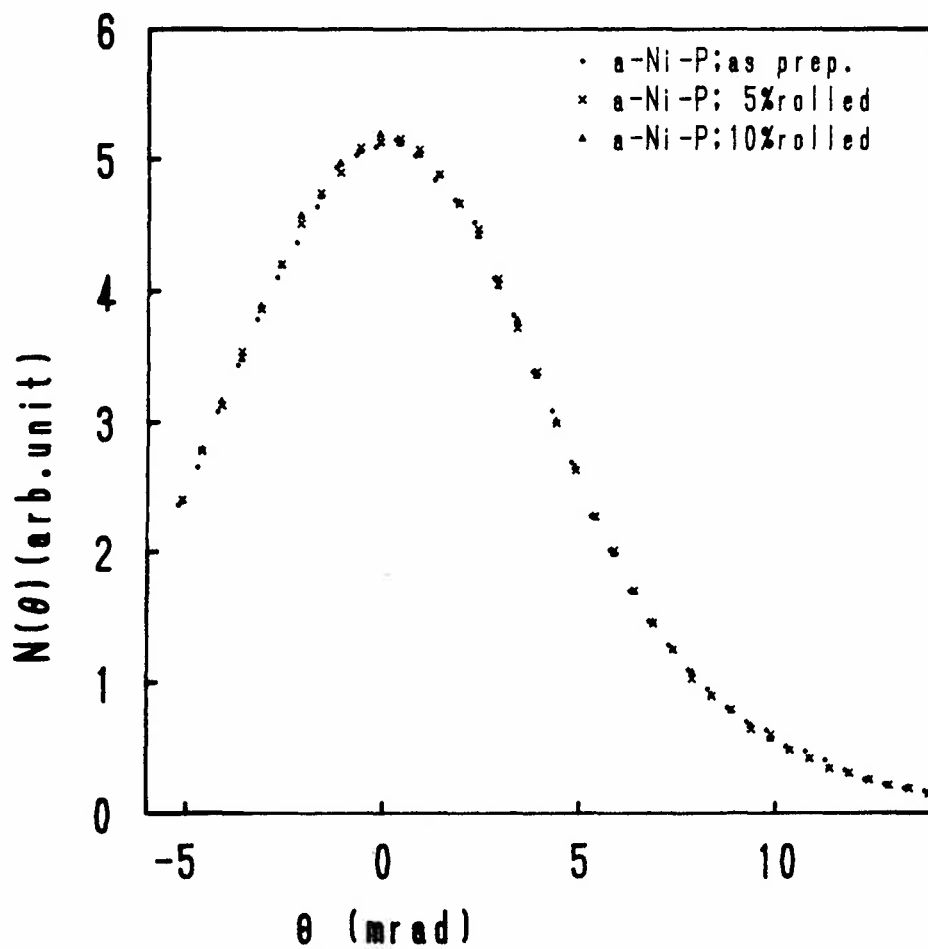


図 5-2-3 冷間圧延したNi₈₉P₁₁アモルファス合金の陽電子消滅相関曲線

した試料と、しない試料の差を次のように定義して求めた。

$$\Delta N(\theta) = N_n(\theta) - N_0(\theta)$$

ここで $N_0(\theta)$ は、圧延量0の状態の陽電子角相関であり、 $N_n(\theta)$ は、圧延量n%の試料の陽電子角相関である。図5-2-4に、その結果を示した。 $\Delta N(\theta)$ は、 $\theta=0$ 付近で正の値であり、10 mrad 付近で負の値となる。 $\Delta N(\theta)$ の値は、圧延量によってあまり変化が見られなかった。従来の研究によれば、結晶中で空孔が大きくなったり、数を増したりすると、 $\theta=0$ の付近の強度が増大し、高角度側では、逆に減少する⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾ことが分かっている。このことは、空孔の増加または、成長によって、陽電子相関曲線が、 $\theta=0$ 付近でより狭く、鋭くなるということを示している。空孔のある位置では、陽電子は、原子の内殻電子と対をなして消滅することは、ないので、高角側での消滅頻度が減少する⁽²²⁾。したがって、Ni-Pアモルファス合金の塑性変形によって空隙のサイズが、僅かに大きくなるということが、分かった。このことは、図5-2-2や表5-2-1に示したように、圧延によって陽電子寿命が増加したり、密度が減少するという結果と定性的に一致している。しかしながら、この空隙のサイズは、結晶中の1原子サイズの空孔と比べて小さいと思われる。もし、1原子サイズの空孔が生成されれば、もっと大きな変化が、陽電子角相関曲線に起こる筈である⁽¹⁴⁾。したがって、塑性変形によって、ボイドや転位などの欠陥が、新たに生成するのではなくて、アモルファス中に存在する空隙のサイズが若干大きくなったり、再配置されたりという変化が、起こるとということが結論できる。この塑性変形によって起こる空隙の成長と再配列は、空隙に隣接する原子の易動度を高め、アモルファス金属

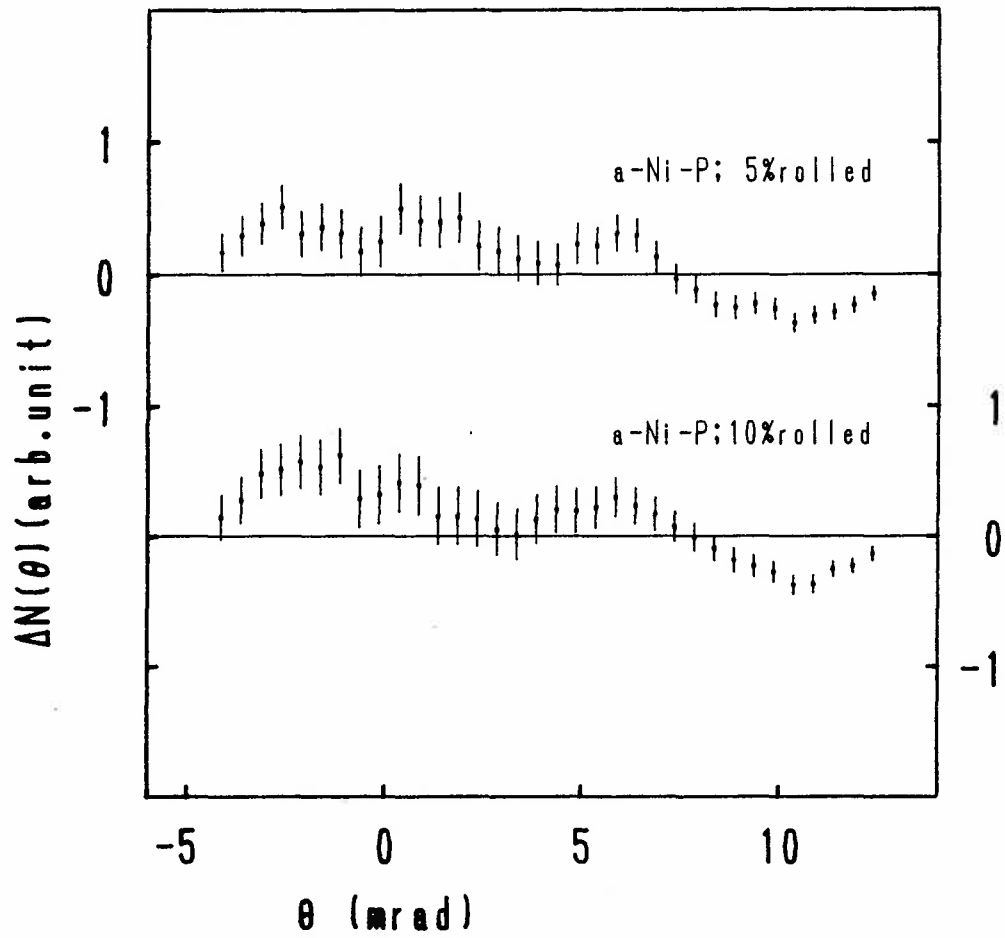


図 5-2-4 $\text{Ni}_{89}\text{P}_{11}$ アモルファス合金の冷間圧延による陽電子消滅相関曲線の変化

を柔らかくする。MasumotoとMaddinはアモルファス金属の変形によって、"defects"(欠陥)が、増加し、より乱雑な原子配列が実現すると述べている⁽¹⁾。本研究の結果は、アモルファス金属の"加工軟化"についての前記のMasumotoらの結論を部分的に支持するものである。しかし、その欠陥の大きさは結晶中の空孔と比べて小さいはずである。同時に、Argon⁽⁹⁾やMaeda⁽¹¹⁾らの変形過程で活性化された原子グループ付近に生成する局所的な膨張という指摘とも一致している。

5-2-4 小 括

塑性変形されたNi-Pアモルファス合金の陽電子寿命と、陽電子角相関を測定した結果、次のような結論を得た。塑性変形によって陽電子の寿命は大きくなり、角相関において $\theta=0$ 付近で強度が僅かに増大し、 $\theta=10\text{mrad}$ 付近で逆に減少した。このことは、塑性変形によってアモルファス合金中の"free-volume"のサイズが僅かに成長し、再配置が起こることを示している。ボイドや転位など、より大きな欠陥は、生じないと思われる。"free-volume"の成長と再配列が、アモルファス金属の"加工軟化"の原因である。

参 考 文 献

- (1) T. Masumoto and R. Maddin, Mater. Sci. Eng. 19(1975)1.
- (2) T. Masumoto, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. Ser. A20(1977)246.
- (3) H. S. Chen, Rep. Prog. Phys. 43(1980)353.
- (4) H. S. Chen, H. J. Leamy and M. Barmatz, J. Non-Cryst. Solids 5(1971)444.
- (5) T. Masumoto and R. Maddin, Acta Metall. 19(1971)725.

- (6) T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue and Y. Waseda, *Mater. Sci. Eng.* 23(1976) 141.
- (7) T. Nasu, K. Nagaoka, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh and K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng.* 98(1988) 553.
- (8) F. Spaepen, *Acta Metall.* 25(1977) 407.
- (9) A. S. Argon, *Acta Metall.* 27(1979) 47.
- (10) R. Yamamoto, T. Mihara, K. Taira and M. Doyama, *Phys. Lett.* A70(1979) 41.
- (11) K. Maeda and S. Takeuchi, in *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, ed. T. Masumoto and K. Suzuki (Japan Institute of Metals, Sendai, 1982) p. 241.
- (12) V. Vitek, D. Srolovitz and T. Egami, in *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, ed. T. Masumoto and K. Suzuki (Japan Institute of Metals, Sendai, 1982) p. 241.
- (13) P. C. Jain, R. M. Singru and K. P. Gopinathan, *Proc. 7th Int. Conf. on Positron Annihilation*, (World Scientific, 1985).
- (14) B. T. McKee, H. M. Bird and I. K. MacKenzie, *Bull. Am. Phys. Soc.* 12(1967) 687.
- (15) S. Berko and J. C. Erskine, *Phys. Rev. Lett.* 19(1967) 307.
- (16) K. Kuribayashi, S. Tanigawa, S. Nanao and M. Doyama, *Phys. Lett.* 40A(1972) 27.
- (17) K. Suzuki, F. Itoh, M. Hasegawa, T. Fukunaga and T. Honda, in *Proc. 5th Int. Conf. Positron Annihilation*, ed. R. Hashiguchi and K. Fujiwara (Japan Institute of Metals, Sendai, 1979) p. 861.

- (18)F. Itoh, T. Fukunaga, M. Hasegawa and K. Suzuki, Nuclear Instrum. & Methods, 199(1982) 393.
- (19)M. Doyama, S. Tanigawa, K. Kuribayashi, H. Fukushima, K. Hinode and F. Saitoh, J. Phys. F5(1975) 230.
- (20)H. S. Chen and S. Y. Chuang, Phys. Status Solidi, (a) 25(1974) 581.
- (21)F. Itoh, J. Phys. Soc. Jpn. 41 (1976) 824.
- (22)M. Doyama, J. Jpn. Inst. Metals, 15(1976) 365.

第 6 章 総 括

本章では、ボールミリングによる2種類のアモルファス合金形成過程、つまり複数の金属結晶の混合粉末を出発原料にしたメカニカルアロイングと、単一の金属間化合物を出発原料にしたメカニカルミリングによる局所構造の変化をEXAFS法によって観察した結果の総括を行い、本研究で得られた結論を述べる。

6-1 メカニカルアロイングによる結晶のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

複数の金属元素の混合粉末を出発原料としてメカニカルアロイングを行った場合に、果して本当に原子レベルにおける混合、真の意味における”合金化”が、起きているだろうか。また、メカニカルアロイングによってどのような微視的プロセスを経て結晶-アモルファス転移反応が起こるのだろうか。EXAFS法によっていくつかの特徴あるメカニカルアロイング過程を観察して次のような結論を得た。

6-1-1 Fe-B系混合粉末のメカニカルアロイング

製造法によってアモルファス化が可能な組成範囲が、異なる場合がある。例えば、Fe-B系合金の場合、液体急冷法では12%から27%のB濃度でアモルファス化が可能であり、メカニカルアロイングでは30%から60%のB濃度でアモルファス化が可能である。そこで、液体急冷法によってアモルファス化が可能だが、メカニカルアロイングではアモルファス化が起こらない $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ と、これとは逆にメカニカルアロイングによってアモルファス化が可能だが、液体急冷法ではアモルファス化が不可能

な $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ の2種類の組成でメカニカルアロイングを行い、その原子配列の変化をEXAFS法で検討した。その結果、 $\text{Fe}_{50}\text{B}_{50}$ のメカニカルアロイングの場合ミリング5時間で、 α -Fe結晶中へのBの固溶を示すピークが動径分布関数に明確に現れる。それとともに、 α -Fe結晶中に大きな歪みが蓄えられ、中・長距離秩序に対応するピークの強度が減少し、原子配列の乱れたアモルファス構造に変化する。その局所構造は、FeB化合物結晶の局所構造と類似していることがわかった。 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ のメカニカルアロイングの場合、 α -Fe結晶中へのBの固溶を示すピークは出現しなかった。そのためにアモルファス化は起こらない。この結果は、メカニカルアロイングによる合金元素の原子レベルでの混合の可否が、混合の自由エネルギー変化の大小に大きく依存していることを示唆している。

6-1-2 Fe-C系混合粉末のメカニカルアロイング

Fe-C系混合粉末のメカニカルアロイングによるアモルファス化反応にともなう局所構造変化をEXAFS法によって検討し、次のことが分かった。

EXAFS測定で得られた動径分布関数で、Fe原子から1.59Åの位置に、CのFe中への強制固溶を示す小さなピークが出現し、ミリング時間とともに、その相対強度を増した。FeへのCの固溶量が、増加するにつれて、Fe結晶の中・長距離秩序に対応するピークの強度が減少し、 α -Feの結晶構造が、崩壊していった。

メカニカルアロイングした合金の原子間距離 (Fe-C, Fe-Fe:第1, Fe-Fe:第2) は、セメントイト Fe_3C の値に徐々に接近し、ミリング700時間で非常に近い値となった。このように、 $\text{Fe}_{75}\text{C}_{25}$ 混合粉末のメカニカルアロイングによる結晶-アモルファス転移反応は、CがFe結晶中に強制固溶されることによって、bcc 構造が崩壊する。

その際にFeは、セメンタイト構造に似たCを中心にした三角プリズム状の局所構造を形成する。この三角プリズム型の局所構造は、液体急冷法で作成される遷移金属-半金属系のアモルファス合金に特有のものであり、これと似たような現象は、Ni-B系のメカニカルアロイングでも観察されている。このことは、メカニカルアロイングによって形成されるアモルファス相の中に、すでに対応する金属間化合物の局所構造が準備されることを示している。

6-1-3 Pd-Si系混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

Pd-Si混合粉末を出発原料にしてメカニカルアロイングを行い、得られた合金粉末のX線回折実験を行い、この系の合金の部分的なアモルファス化を確認した。EXAFSでそのプロセスを観察したところ、最終的に得られるPd-Si合金の局所構造は、液体急冷法で作成したPd-Siアモルファス合金の三角プリズム型の局所構造と類似のものであった。ただし、ボールと容器から不純物としてFe原子が混入し、一部のPd原子と置換している。

メカニカルアロイングによるSi原子のfcc-Pd結晶への強制固溶のプロセスは、以下のように考えられる。メカニカルアロイングによって、Siはfcc-Pd結晶の8面体隙間に入り込む。その8面体構造の上面の3つのPd原子を60°ひねると三角プリズムの形になり、液体急冷法によって作成したPd-Siアモルファス合金の局所構造と同じものになる。不純物として混入するFe原子は、この三角プリズムの角隅部のPd原子の一部と置き換わる。

6-1-4 Ni-B系混合粉末のメカニカルアロイング過程における局所構造の変化

NiとBの混合粉末を400時間ミリングして部分的なアモルファス化がX線回折とEXAFSの測定によって確認された。メカニカルアロイングによるNi結晶中へのBの強制固溶が、 $\text{Ni}_{64}\text{B}_{36}$ の結晶-アモルファス転移に重要な役割を果たしている。400時間のミリングで、アモルファス化が起こってから、更にミリングを継続すると Ni_3B 化合物が形成される。

6-1-5 Ni-Nb系混合粉末のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

NiとNbの混合粉末を出発原料としたメカニカルアロイングの過程で起こる構造変化をX線回折、SEMによる元素の面分析、EXAFSによって観察した。結果をまとめると、次のようになる。第1のステップは、原料粉末の圧接と折り返しによるNiとNbの薄層によるラメラ構造の生成である。第2段階は、ラメラ構造の境界部の拡散層におけるアモルファス相の核生成である。第3段階は、アモルファス相の成長段階である。ラメラ構造のNb結晶層中のアモルファスの成長速度は、Ni結晶層中よりも大きい。

6-1-6 Ni-Ti系混合粉末のメカニカルアロイングとアモルファスの構造安定性

メカニカルアロイングによって作成したNiTiアモルファス合金の熱的安定性は、ミリングの進行によって増大する。同じメカニカルアロイング法で作成された $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ アモルファス合金と比べて、NiTiアモルファス合金の結晶化温度は低く、結晶化の活性化エネルギーは小さい。

6-1-7 Nb-Sn系混合粉末のメカニカルアロイングについて

Nb-Sn系混合粉末のメカニカルアロイングによるアモルファス化過程におけるNb原子周辺の局所構造の変化をEXAFS法によって検討した結果、次のことが分かった。Nb原子周辺の動径分布をみると、ミリングの初期において、Sn原子の拡散・侵入によって、Nbの第2隣接原子に対応するショルダーが消滅してbcc構造が崩壊する。Nb結晶中へのSnの拡散・侵入の増大にともなってNb-Nb原子がより接近した位置関係を取り、A15型の Nb_3Sn の4面体ユニットが構成される。A15- Nb_3Sn 化合物においてNb原子周辺の動径分布関数中の1.9Åから3.5Åの間にある3つのピークは、この4面体ユニットにおけるNb原子の第1、第2、第3隣接原子に対応している。これらの3つのピークは、A15- Nb_3Sn 化合物を出発原料にしたメカニカルミリングによる規則-不規則変態の後でもみられる。同様にメカニカルアロイング12時間で得られたアモルファス相の動径分布にも、強度は小さいがこれらの3つのピークが観察され、その位置は、ほぼ Nb_3Sn のものと一致していた。このことは、メカニカルアロイングによって得られた Nb_3Sn アモルファス合金の局所構造は、この4面体ユニットであることを示している。

NbとSnの混合粉末のメカニカルアロイングによるアモルファス化過程は、次のように進行する。まず始めにSnが、bcc構造のNb結晶に拡散・侵入することによって、bcc構造が崩壊する。さらに継続するミリングによって4面体ユニットをもつA15型 Nb_3Sn の構造に変化する。最終的にA15型の構造は、その4面体ユニットを保存しながら、中・長距離秩序を失い、原子間距離の”ゆらぎ”のより大きなアモルファス相に変化する。

6-2 メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化について

メカニカルミリングによるアモルファス化反応は、単一の金属間化合物を出発原料としているので、複数の金属元素の相互拡散、原子レベルでの混合過程を含むメカニカルアロイングと異なり、より単純であろう。つまり、メカニカルミリングでは、結晶が崩壊し、アモルファス化していく過程のみを純粹に観察できる。

6-2-1 B2型-CoZr化合物のアモルファス化にともなう局所構造の変化

B2-CoZrのメカニカルミリングによるアモルファス化の過程における構造変化をEXAFS法で検討した結果、次のことが分かった。

ミリング5時間になると、Co原子周辺の動径分布関数の第1ピークの短距離側にショルダーが出現し、その後、ミリング時間の経過とともに成長する。フィッティングの結果、この新しく出現したピークは、ミリング60時間で得られるアモルファス相中のCo-Co原子間距離に近い値であることが分かった。この新しいピークの出現と同時に、第2隣接原子(Co-Co原子対)に対応するピークが減少した。このことは、Co原子の第1隣接位置にあるZr原子が、第2隣接位置にあるCoによって置き換わりながら結晶構造が崩壊し、アモルファス化反応が進行することを示している。規則格子状態にあるbccの角隅部にあるZrが、Coに置き換わると同時に、結晶が崩壊してアモルファス化が起こる。ミリング21時間と40時間の間で、第3、第4隣接原子に対応するピークが、CoおよびZr原子周辺の動径分布関数から、ほとんど完全に消失する。この時点で、規則格子状態のB2-CoZr化合物の大部分が、アモルファス相に変化する。ミリング60時間で、アモルファス相の局所構造を構成するCo-Co, Co-Zr,

Zr-Zr原子対に対応するピークのみが残る。その構造は、4面体ユニットである。フィッティングの結果、Co-Co, Co-Zr, Zr-Zr原子間距離は、それぞれ2.36 Å, 2.62 Å, 3.23 Åであった。

6-2-2 L1₂型-Ni₃Al化合物のミリングにともなう局所構造の変化

メカニカルミリングによって部分的なアモルファス化が、実現するL1₂-Ni₃Al合金の構造変化をX線回折実験とTEM観察およびEXAFS法で検討した結果、次のことが分かった。Ni₃Alのメカニカルミリングの過程で生ずる構造変化は、次のようなものである。規則格子(fcc) → 不規則状態(fcc) → ナノサイズのfcc結晶 + アモルファス相: EXAFSの測定結果を解析した結果、不規則相のNi₃Al粉末をミリングすると2相分離と似た現象が起こり、ミリングの最終段階で、Niリッチのナノ結晶相とAlリッチのアモルファス相が、生成するという結論が、得られた。TEMで観察された部分的なアモルファス相は、Alリッチな相であり、ナノサイズの結晶粒界から成長したものと考えられる。

6-2-3 A15型-Nb₃Sn化合物のアモルファス化にともなう格子欠陥の増減

A15型Nb₃Sn規則合金のメカニカルミリングによるアモルファス化反応の過程で陽電子寿命を測定し、2成分解析を行って格子欠陥の増減を観察した結果、次のことが分かった。

ミリング初期に陽電子の短時間寿命成分は、強加工によって生じた転位、点欠陥の増大や結晶粒の微細化などによる原子空孔型の欠陥の増大によって、急激に増加し、最大値となる。その後更にミリングが進行すると、短時間寿命成分は徐々に

減少する傾向を示した。これは、原子空孔型の欠陥のサイズが、最大値に達した後、少しずつ縮小することを示している。アモルファス化が進行し始めると、その後のミリングで変化がみられなかった。

陽電子の長時間寿命成分の変化からいえることは、ミリングの開始とともに、Nb₃Sn粉末粒子中にはボイドが形成される。そのボイドの直径は、約0.6~0.8 nmであり、ミリング時間とともにそのサイズと分量は、増大する。アモルファス化反応が開始されると、ボイドのサイズは減少し、分量も減少する。

陽電子の平均寿命は、ミリング時間とともに増大し、15時間で最大値に達する。アモルファス化が開始されると平均寿命は減少し、アモルファス化の進行とともに一定値に近づく。平均寿命の変化は、2種類のタイプの欠陥、つまり点欠陥や転位、結晶粒界など原子空孔型のものとはボイド型のもものがもたらす歪みエネルギーの合計が最大値となり、その値と規則-不規則変態による自由エネルギー増加分の合計が、結晶相とアモルファス相の自由エネルギー差に達した段階で、アモルファス化が開始されることを示している。

6-3 アモルファス金属の変形にともなう局所構造変化

アモルファス金属は、弾性変形領域、塑性変形領域のいずれにおいても、結晶金属と変形挙動が大きく異なる。その変形挙動の特徴を明らかにする目的でEXAFS法、陽電子消滅法によって局所構造の変化を観察した。

6-3-1 Pd-Siアモルファス合金の“擬弾性”の微視的メカニズム

アモルファス合金は、結晶金属と異なった変形挙動を示す。引張り変形を与えた

場合に荷重の増加とともに直線性からのずれが生ずる。いわゆる”擬弾性”現象がみられる。このアモルファス合金特有の変形挙動、”擬弾性”の微視的なメカニズムを探る目的で、Pd-Siアモルファス合金の引張り変形の過程でEXAFS測定を行い、変形にともなう局所構造の変化を観察した。

Pd-Siアモルファス合金の局所構造は、三角プリズム（中心にSi原子、三角プリズムの角隅部分に6個のPd原子が配位）を基本単位としている。この三角プリズムの稜を共有しながら連結された、セメント構造に似た構造をもっている。Pd-Siアモルファス合金の引張り変形は、2つの要素から成っている。第1の要素は”空隙free-volume”に隣接した三角プリズムの回転であり、第2の要素は三角プリズムそのものの変形である。これらの要素が複合してPd-Siアモルファス合金の”擬弾性”現象が発現する。

6-3-2 Ni-Pアモルファス合金の”加工軟化”の微視的メカニズム

アモルファス金属の変形挙動は、弾性領域でも塑性領域でも結晶金属と大きく異なっていることが知られている。例えば、アモルファス金属は、大きな破壊強度、剛性を有し、”加工軟化”現象を示す場合がある。結晶状態と異なるアモルファス金属の変形過程を理解する上で、”空隙(free-volume)”が重要な役割を果たしている。本研究では、Ni-Pアモルファス合金の塑性変形(圧延加工)の前後で陽電子の寿命と消滅の角相関を測定し、”空隙free-volume”の変化を観察し塑性変形の微視的なメカニズムを検討した。圧延加工したNi-Pアモルファス合金の陽電子寿命と、陽電子角相関を測定した結果、次のような結論を得た。圧延加工によって陽電子の寿命はわずかに増大し、角相関において $\theta=0$ 付近で強度が僅かに増大し、 $\theta=10\text{mrad}$ 付

近で逆に減少した。このことは、圧延加工によってアモルファス合金中の "空隙 free-volume" のサイズが僅かに成長し、その再配置が起こることを示している。しかし、この程度の塑性加工ではボイドや転位など、より大きな欠陥は、生じない。"空隙 free-volume" の成長と再配列が、アモルファス金属の "加工軟化" の原因である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始変わらぬ御指導、御鞭撻を賜りました東北大学金属材料研究所長 鈴木 謙爾 教授に心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、有益な御助言と御教示を頂いた 東北大学工学部 渡辺 龍三 教授、素材工学研究所 早稲田 嘉夫 教授に深く感謝致します。

EXAFSの測定および解析で、御協力を頂いた東北大学金属材料研究所 桜井 雅樹 博士に深く感謝致します。

アモルファス合金の局所構造について御教示、御討論頂いた名古屋大学工学部 福永 俊晴 助教授に御礼申し上げます。

客員研究員として、ノースカロライナ州立大学の材料工学科に招聘頂き、メカニカルアロイングについて有益な御指導を頂いたCarl C. Koch 教授に深く感謝申し上げます。また、同研究室の Yoonsung Cho 博士には、試料の作成などで御協力頂きました。ここに記して謝意を表します。

文部省科学研究費のメカニカルアロイング関連グループ・研究代表者の京都大学工学研究科 新宮 秀夫 教授をはじめ、グループの諸先生には有益な御教示と御討論を頂きました。ここに記して謝意を表します。

研究テーマ ”メカニカルアロイング法によるアモルファス系新素材の開発” に対し、「新しい技術開発シーズにつながる研究設備費」として予算配分を頂いた文部省および、予算獲得に御尽力頂いた山形大学教育学部 大泉 忠昭氏に感謝致します。

EXAFSの測定、および解析を御指導頂いた ノースカロライナ州立大学 物理学科 Dale E. Sayers 教授に深く感謝致します。また、測定で御協力頂いた 同研究室の Ann M. Edwards 博士(現 ペンシルバニア大学 化学科)に感謝いたします。EXAFS測

定で御援助頂いた高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 野村 昌治 助教授、
小山 篤氏に感謝申し上げます。

EXAFSデータ解析用プログラムEXAFS1, 2を提供頂いた東京大学 分光化学研究所
小杉 信博 博士 (現 岡崎分子化学研究所 教授)、およびおよびFEFFを提供頂いた
ワシントン大学 John J. Rehr 教授に厚く御礼申し上げます。

陽電子消滅実験で、御指導、御援助頂いた群馬大学工学部 伊藤 文武 教授、およ
び測定で御協力頂いたデューク大学 Philip L. Jones 教授に感謝申し上げます。格
子欠陥と陽電子寿命との関係について懇切に御教示頂いた東北大学金属材料研究
所 長谷川 雅幸 助教授に深く感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所の鈴木研究室の隅山 兼治 助教授、青田 圭子氏をは
じめスタッフの皆様には、各種装置の使用、その他で一方ならぬ御世話になりました。
ここに記して謝意を表します。

東北大学金属材料研究所のガラス工場の二瓶 武雄氏には、液体超急冷用石英ノ
ズルを作成して頂きました。厚く御礼申し上げます。

東北大学金属材料研究所の佐藤 美智子氏には、研究を遂行するうえで激励を頂
きました。ここに記して謝意を表します。

山形大学教育学部・技術科 長岡 邦夫 教授をはじめ、スタッフの諸氏には、本研
究を遂行するにあたり、種々の便宜をはかって頂きました。厚くお礼申し上げます。

山形大学教育学部技術科の金属加工学研究室の卒業生の諸君には、試料の作成
に御協力頂きました。ここに記して謝意を表します。

最後に私を育ててくれた両親 那須 堅治、こう、研究遂行を励ましてくれた
兄 信雄、妹 正子、妻の両親 長谷川 重雄、トキに感謝致します。

本学位論文を 妻 那須 潤子に捧げます。

以上の本研究の結果は、以下の論文、報告、テキストとしてまとめられた。

第1章 序論

- (1) 「第8回X線吸収端微細構造国際会議報告」

那須稔雄

日本金属学会報, 33(1994)1532.

第2章 EXAFSの原理と実験方法および解析手順

- (1) 「EXAFSの原理と応用 -構造解析の新しい手法-」

那須稔雄

表面技術協会講習会テキスト, (1992)11

第3章 メカニカルアロイングによる結晶のアモルファス化反応に伴う局所構造の変化

- (1) Structural changes in Fe-B powder mixtures during amorphization process by mechanical alloying

T. Nasu, C. C. Koch, A. M. Edwards, D. E. Sayers, M. Sakurai and K. Suzuki

Mater. Trans. JIM., 36(1995)1088

- (2) Solid state amorphization of Fe-C alloy by mechanical alloying

T. Nasu, K. Nagaoka, N. Itoh and K. Suzuki

J. Non-Cryst. Solids, 122(1990)216

- (3) EXAFS study of the solid state amorphization process in an Fe-C alloy

T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, N. Itoh, M. Sakurai and K. Suzuki

Mater. Sci. Eng., A134(1991)1385

- (4) Solid state amorphization of Pd₈₃Si₁₇ alloy by mechanical alloying

T. Nasu, K. Nagaoka, S. Takahashi, T. Fukunaga and K. Suzuki

Mater. Trans. JIM., 30(1989)146

- (5) Structural changes in Pd-Si powder mixtures during amorphization process by mechanical alloying

T. Nasu, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki

Physica B, 208/209(1995)631

- (6) Solid state amorphization of a Ni-B alloy by mechanical alloying

T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagaoka, M. Sakurai and K. Suzuki

Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 205(1992)195

- (7) SEM observation on solid state amorphization of Ni-Nb alloy by ball milling

T. Nasu, K. Nagaoka, S. Takahashi, E. Sukanuma, T. Sekiuchi, T. Fukunaga and K. Suzuki

Mater. Trans. JIM., 30(1989)620

- (8) EXAFS study on solid state amorphization process of Ni-Nb alloy by mechanical alloying

T. Nasu, K. Nagaoka, T. Sekiuchi, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh and K. Suzuki

J. Non-Cryst. Solids, 117/118(1990)725

- (9) Thermal stability of Ni₅₀Ti₅₀ amorphous alloy prepared by mechanical alloying

T. Nasu, K. Nagaoka and S. Takahashi

Bull. Yamagata Univ., (Engr.)21(1990)43

- (10) XAFS study on the solid state amorphization of a mechanically alloyed Nb-Sn powder

T. Nasu, A. M. Edwards, Y. Cho, D. E. Sayers and C. C. Koch

J. J. Appl. Phys., 32(1992)688

- (11) 「メカニカルアロイングによって作成したNb₃Snアモルファス合金の短範囲構造」

那須稔雄, A. M. Edwards, D. E. Sayers, Y. Cho and C. C. Koch

粉体および粉末冶金、40巻(1993)291

第4章 メカニカルミリングによる金属間化合物のアモルファス化反応にともなう局所構造の変化

- (1) Structural changes in B2 CoZr compound during amorphization process by mechanical milling

T. Nasu, K. Nagaoka, C. C. Koch, Y. Cho, M. Sakurai and K. Suzuki

Mater. Sci. Eng., A181(1994)1330

- (2) 「B2-CoZr規則合金のメカニカルミリングによるアモルファス化の微視的メカニズム」

那須稔雄、桜井雅樹、鈴木謙爾、Y. Cho and C. C. Koch

粉体および粉末冶金、42巻(1995)220

- (3) An EXAFS study of structural change induced by mechanical mill-

ing of the Ni₃Al ordered intermetallic compound

T. Nasu, C. C. Koch, A. M. Edwards and D. E. Sayers

J. Non-Cryst. Solids, 150(1992)491

- (4) 「ボ-ルミリングによる合金のアモルファス化過程 -陽電子消滅法で格子欠陥の増減を観ると-」

那須稔雄

金属, 65(1995)1021

第5章 アモルファス金属の変形にともなう局所構造変化

- (1) EXAFS study on mechanical deformation for Pd-Si amorphous alloy

T. Nasu, K. Nagaoka, M. Sakurai, T. Fukunaga, F. Itoh and K. Suzuki

Mater. Sci. Eng. , 89(1988)553

- (2) Positron annihilation in plastically deformed Ni-P amorphous alloy

T. Nasu, K. Nagaoka, F. Itoh and K. Suzuki

J. Phys. Soc. Jpn. , 58(1989)894