

メカニカルアロイングおよび衝撃圧縮を用いた 非平衡バルク材料の開発

真下 茂

熊本大学 衝撃・極限環境研究センター

(平成8年度研究開発助成 AF-96019)

1. はじめに

近年、急冷、CVDやメカニカルアロイング(MA)などのプロセスによって非晶質相、過飽和固溶相やナノ結晶などの様々な非平衡物質がつくられている。特に、固相反応法のMA法は、常温近傍で衝撃、せん断、摩擦、圧縮あるいはそれらが複合した多様な機械的エネルギーを物質に加えることで、混合のエントルピーが正 ($\Delta H_{mix} > 0$) の非固溶系においても過飽和固溶相やナノ結晶相などを形成させることが可能であり、その簡便さ、合金種選択の自由度の大きさ、量産可能なことなど非平衡材料の新しい製造方法として世界的に注目されている[1-2]。しかしながら、例外を除いて粉末や薄片でしか得られないので、その物性を明らかにし、応用をはかるためにはその特性を変化させずにバルク体を作製することが極めて重要である。

一方、固体の衝撃超高压プロセスは一過性の現象であるが、固体の剛性、結晶構造、電子構造の変化を誘起することができ、固体の動的強度、高压相転移、状態方程式などの研究に使われている[3]。材料プロセッシングの観点からは、ダイヤモンドなどの高压相物質の合成に加えて、ナノ・マイクロ秒の短時間現象であるために、非平衡物質や不安定物質を分解や再結晶を防ぎながら固化することを可能にする点で重要である[4,5]。

筆者らは電極、ターゲットなどとして期待される高融点金属系、磁気特性の発現が期待される遷移金属系を主体とした系でMAと衝撃圧縮を組み合わせた非平衡バルク合金の作製の研究を行っている。例えば、タングステン系ではAg,Cu,Mnなどとは液相でも固溶しないし、鉄系ではAg,Au,Cu,Mnなどとは標準状態でほとんど固溶しない[6]。もしこれらの分離系で固溶体やナノ複合

物質を作ることができれば、新しい物性や機能の発現が期待される。ここでは、これまで研究してきたこれらの物質系の中で、W-Cu系[4]、Fe-Cu系[7,8]およびFe-W系[9,10]の結果を報告する。

2. タングステン系、鉄系合金のMA実験の背景

ここで、W-Cu系Fe-Cu,Fe-W系のMA処理実験の既往の研究をまとめておく。

W-Cu系は大きな正混合エンタルピーを示すので、液相状態でも二相分離し、平衡状態でW-Cu系の固溶体を形成することができない。Gaffetら[11]、Xiongら[12]やAboudら[13]がMAによって非平衡固溶体、ナノ結晶およびアモルファスの形成を報告した。X線回折によってMA処理中のBCC構造の固溶相の格子定数の変化を調べ、さらにMA処理するとWナノ結晶を含んだアモルファス相が粒子表面に生成することを確認した。また、W-Ag系のMA処理実験の報告は見当たらない。

Fe-Cu系は700°C以下ではほとんど固溶しない系であるが、Uenishiら[14]とYavariら[15]は最初にMA処理によってFe-Cu系過飽和固溶体を作製し、格子定数の増大を確認した。Eckertら[16]はFe_xCu_{100-x}系において、X<60の時ではFCC単相、X>80の時ではBCC単相の固溶体合金が得られることを報告した。Yavariら[17]とMaら[18]はSQUIDを用いてMA処理によって得られたFCC単相合金の磁化を調べた。また、Macriら[19]、Majumdarら[20]とEnzoら[21]はメスバウアー測定によってFe原子の固溶状態を調べている。

Fe-W系はFeの最大固溶度が2.6mol%にすぎない。Shenら[22]はMAによるFe-W系(モル比50:50)でアモルファスへの相転移を調べ、最終的にはW(Fe)過飽和固溶相とFe-W系アモルファス相の混合物ができることを報告した。また、Herrら[23]、Schaaf

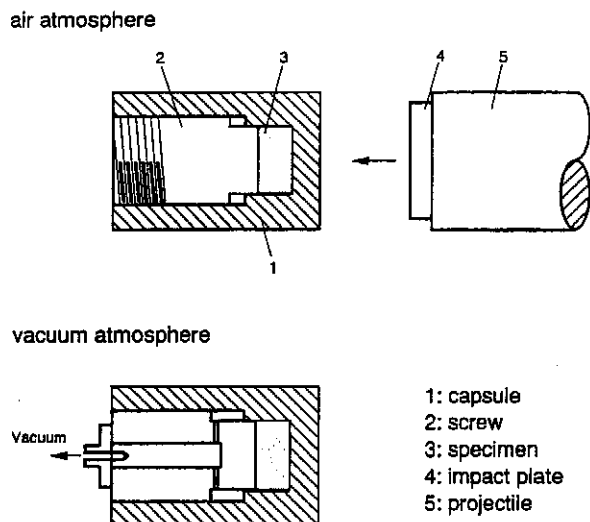


図1 衝撃銃を用いた回収実験用アセンブリー図

ら[24]とLe Caer[25]らはX線回折やメスbauer測定でMA処理中のナノ結晶化、固溶化、アモルファス化を調べている。

一方、現在、これらのMA処理による非平衡合金粉末の衝撃固化の報告は我々のもの以外見当たらない。

3. 実験方法

3.1 メカニカルアロイング (MA) 処理

本研究では、MA処理は遊星形ボールミル (FRITSCH, P-7) を用い、試料の酸化を防ぐためにアルゴン雰囲気にしたグローブボックスの中で乾式で行った。試料との反応および不純物の導入を減らすために、窒化珪素製のボールミル容器を使用した。その容器の容量は約45ml(内径41mm、深さ38mm)である。MA処理実験は遊星形ボールミルの回転速度が2840rpmで行い、このときの加速度は約12g($1g=9.8m/s^2$)と見積られる。MA処理中に試料の構造変化を調べるために、3時間ごとにサンプリングした。粉末X線回折実験は(株)東芝製ADG102装置を用いて、格子定数を精密に測定するために純度99.99%のシリコン粉末を試料に混ぜて標準試料内部補正法によって測定した。

出発原料には、(株)レアメタリック社のW(純度99.9%、粒径2-3 μ m)、Ag(純度99.9%、粒径1-2 μ m)、Cu(純度99.99%、粒径-325メッシュ(<44 μ m))、

Fe(純度99.5+%、粒径4-7 μ m)の粉末試料、および(株)高純度化学研究所の純粋なFe(純度99.9%、粒径-100メッシュ)、Ag(純度99.9%、粒径-350メッシュ)の粉末試料を使用した。

3.2 衝撃固化実験

本研究では、衝撃圧縮回収実験は熊大のキー付火薬衝撃銃[26]を用いて行った。図1に回収実験用アセンブリーの概念図を示す。粉体試料は黄銅または鉄製のカプセルに入れ、空気中と減圧雰囲気中で衝撃圧縮できる。衝撃波は0.8km/s~1.4km/sの速度範囲で加速された厚さ約3mmのアルミニウム(2024Al)、銅(Cu)または厚さ1mmのタングステン(W)製の衝突板を試料カプセルに衝突されることにより発生させた。カプセルはモーメンタルトラップ法で回収し、旋盤を用いて試料を注意深く取り出した。衝突速度は電磁誘導法で測定し、試料に加わる衝撃圧力は衝突速度とアルミニウム、銅、黄銅および鉄のユゴニオを用い、インピーダンス・マッチング法[3]によって見積った。

4. 結果および考察

4.1 W-Cu系 [4]

図2にW-Cu系(9:1,8:2,7:3,6:4,5:5)のMA処理21h後の粉末X線パターンを示す。9:1,8:2の組成比では面心立方構造(FCC)のCuのピークが完全に消え、体心立方構造(BCC)のX線回折パターンを示し、固溶していることを示唆している。7:3, 6:4, 5:5の組成比ではFCCのCuのピークがとても弱くなり、FCC構造相とBCC構造相とが混在するようになる。図3にMA処理による格子定数の変化を示す。Wの比率が低くなると格子定数の変化は少ない。最も変化が大きかったのは組成比8:2でMA処理12hの試料で、ベガード則から計算される固溶率は7mol%となる。

図4にモル比8:2のW-Cu系でMA処理12時間後の粉体を0.951km/sの衝突速度で衝撃固化して得られた非平衡バルク合金の写真(a)とその光学顕微鏡写真(b)を示す。バルク体の直径は約12mmで、厚さが3mm程度である。数百ミクロンの範囲内でクラックがなくポアもほとんどなく、視覚的に均一な状態が見える。粉末試料がよく固化されたことを示す。写真中の黒い部分は硬度測定後に残した圧痕である。

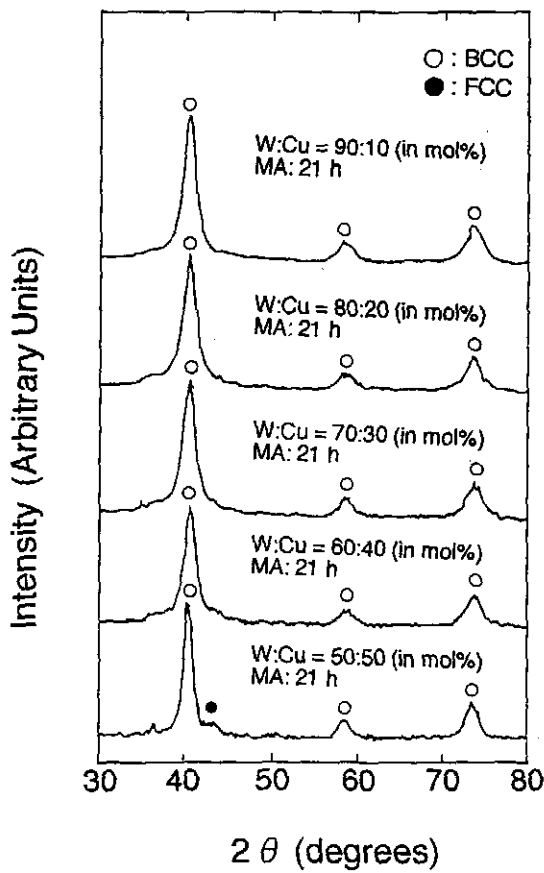


図2 W-Cu系のMA処理(21h)後の粉末X線回折パターン。

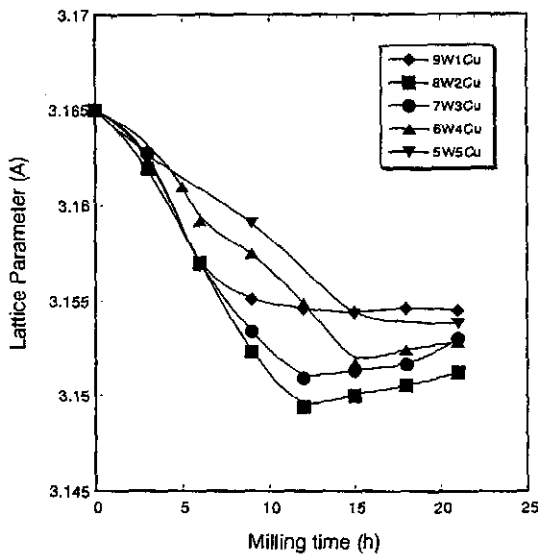


図3 MA処理による格子定数の変化

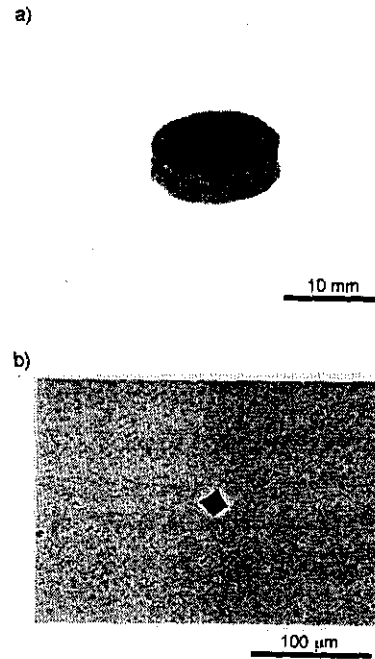


図4 MA処理と衝撃固化によって得られたW-Cu(8:2)系非平衡バルク合金の写真(a)とその光学顕微鏡写真(b) (MA処理: 12時間、衝突速度: 0.951km/s)

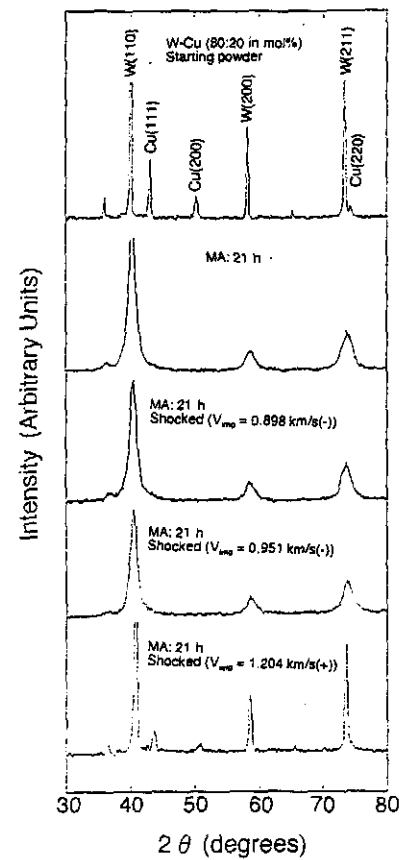


図5 W-Cu(8:2)系の出発原料、MA処理(12h)粉末および衝撃固化後バルク体表面のX線回折パターン

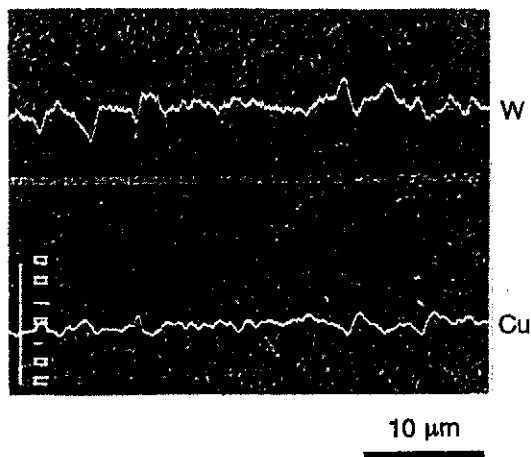


図6 W-Cu(6:4)系バルク体のEPMA線分析結果
(MA処理：6時間、衝突速度：0.938km/s)

図5にW:Cu=8:2の出発原料、MA(12h)処理粉末および衝撃固化後のバルク体表面のX線回折パターンを示す。衝突速度0.898km/s,0.951km/sでは固化前後でX線パターンは変わらない。1.204km/sではCuのピークが見られる。衝突速度が遅いときはそのまま固化することができるが速くなると高い残留温度で分解することがわかる。従って、この物質では約1.1km/s以下で衝撃圧縮する必要がある。図6にW:Cu=6:4のMA6h処理後の粉末を0.938km/sの衝突速度で固化したバルク体のEPMA写真と線分析の結果(日本電子製JCSA-733)を示す。この結果よりW成分とCu成分の変化は小さく、ミクロンスケールの純粋なCu粒子が存在せず、W成分とCu成分はサブミクロンスケールで微細に分散混合していることが確認できる。

4.2 Fe-Cu系 [7,8]

図7にFe-Cu系(2:8,5:5,6:4,7:3,8:2)のMA処理21時間後の粉末X線回折パターンを示す。2:8,5:5,6:4の組成比では、BCC構造のFeのピークが完全に消え、FCC構造のX線回折パターンを示した。また、Fe:Cu=8:2の組成比では逆に、BCC構造のX線回折パターンを示した。一方、Fe:Cu=7:3ではFCC構造とBCC構造とが混在しているX線回折パターンを示した。FCC相およびBCC相のピークがやや低角度にシフトしており、図8に組成に対する最隣接距離の関係を示す。BCC領域ではベガード則にはほぼ載っており、BCC構造ではCu(0.128nm)の原子がFe

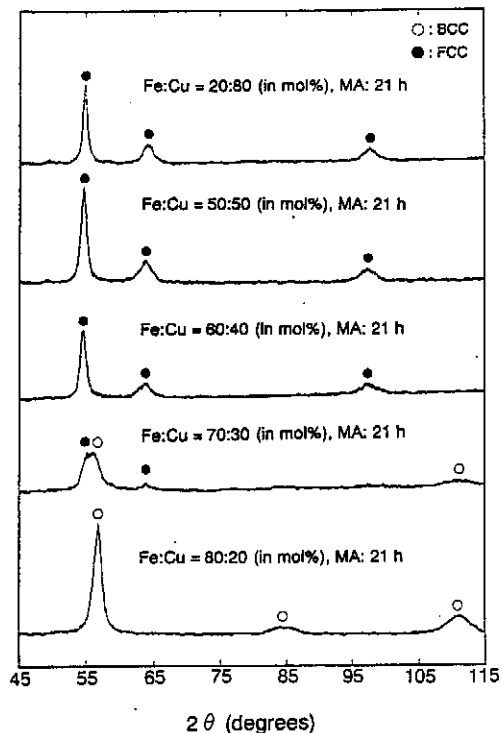


図7 Fe-Cu系のMA処理(21h)後の粉末X線回折パターン

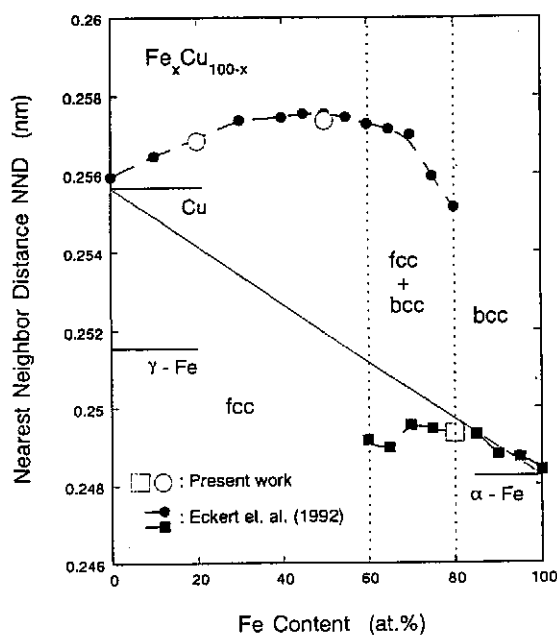


図8 MA処理試料の組成に対する最隣接距離の関係

(0.127nm)の結晶構造に固溶し、置換型固溶体を形成していると考えられる。FCC領域ではベガード則で予想される直線より大きくなっており、これはFe原子の磁気的影響によるものと考えられ、メ

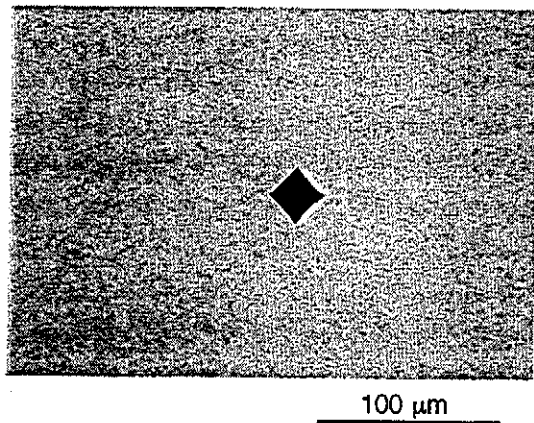


図9 MA処理と衝撃固化によって得られたFe-Cu(8:2)系非平衡バルク合金の光学顕微鏡写真
(MA処理：21時間、衝突速度：0.923km/s)

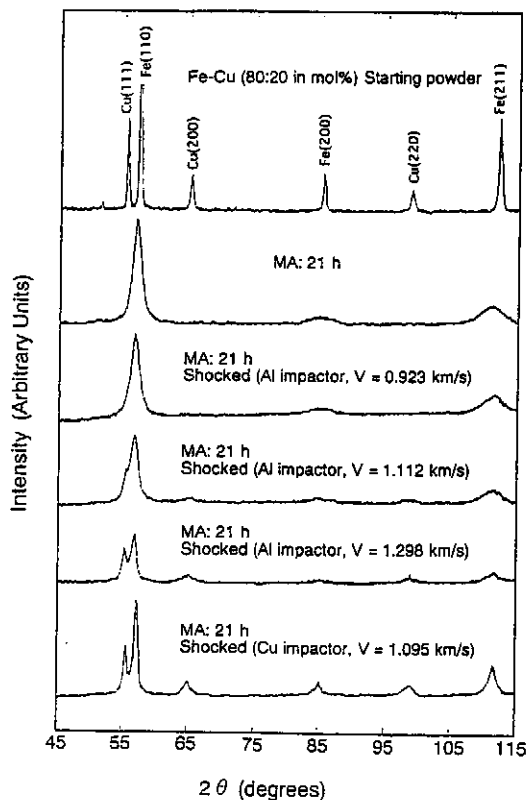


図10 Fe-Cu系BCC構造(8:2)の出発原料、MA処理(21h)粉末および衝撃固化バルク体表面のX線回折パターン

スパウアー測定[20,21]でも指摘されているように、この領域でも固溶体を形成していると考えられる。

図9にモル比8:2のFe-Cu系でMA処理21時間後の粉末を0.923km/sの衝突速度で衝撃固化して得られた非平衡バルク合金の光学顕微鏡写真を示す。数百ミクロンの範囲内でクラックがなくポアもほと

んどなく、視覚的に均一な状態が見える。粉末試料がよく固化されたことを示す。EPMA組成分析でもミクロンスケールの純粋なCu粒子が存在せず、Fe成分とCu成分はサブミクロンのレベルで微細に分散混合していることが確認できた。

図10にFe-Cu系BCC構造(8:2)のX線回折パターン(MA21h, 衝突速度(Al)=0.923, 1.112, 1.298km/sと衝突速度(Cu)=1.095km/s)を示すが、カプセルの衝撃圧力はそれぞれ10.5, 13.0, 15.4, 21.5GPaと見積もられる。衝撃圧力が10.5GPaの場合、衝撃前後でピークの変化はほとんど見られずMA処理で得られた非平衡の性質を保ったまま固化したと考えられるが、衝撃圧力が13.0GPaではCuのピークが少し現れ、15.5, 21.5GPaでは2相に分解することが分かった。これに対し、FCC構造(2:8)の場合、衝突板がアルミニウムで衝突速度が1.4km/s程度までX線回折パターンの変化はほとんど見られなかった。

5.3 Fe-W系 [9,10]

図11にFe-W系(1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1)のMA処理21h後の粉末X線パターンを示す。1:9, 2:8, 3:7の組成比ではFe相のピークが完全に消え、W単相のX線回折パターンを示した。4:6, 5:5, 6:4, 7:3の組成比ではFe相(110)のピークがハロー状となり、8:2の組成比では、FeとW相とが混在し、9:1の組成比ではFe単相のみのパターンを示す。図12にMA処理による格子定数の変化を示す。最も変化が大きかったのは組成比7:3でMA処理21hの試料で、ベガード則から計算されるFeの固溶率は16mol%となる。

図13にモル比3:7のW-Fe系MA処理21時間後の粉末を1.006km/sの衝突速度で衝撃固化して得られた非平衡バルク合金表面の顕微鏡写真を示す。数百ミクロンの範囲内でクラックがほとんどない。視覚的に均一な状態が見える。

モル比3:7, 5:5, 8:2でMAによるFe-W系BCC構造の固溶体粉末を出発原料とした場合でもほとんどクラックのないバルク体を得られた。しかし、X線回折の結果、どれも衝突速度の遅いときはそのまま固化することができたが、Fe:W=3:7では速いときは純粋なWとFeに分解し、Fe:W=5:5ではFe₇W₆金属間化合物が生成し、Fe:W=8:2ではW(Fe)過飽和固溶相が衝撃圧縮によってアモルファス化を示し、この傾向は駆動圧力が上がれば、より一層大きくなることがわかった。

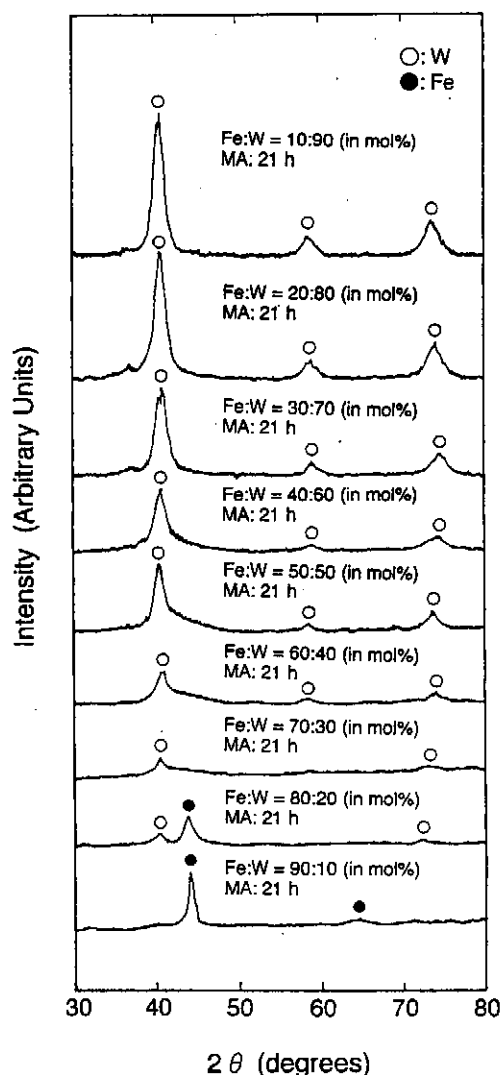


図11 Fe-W系のMA処理21h後の粉末X線回折パターン

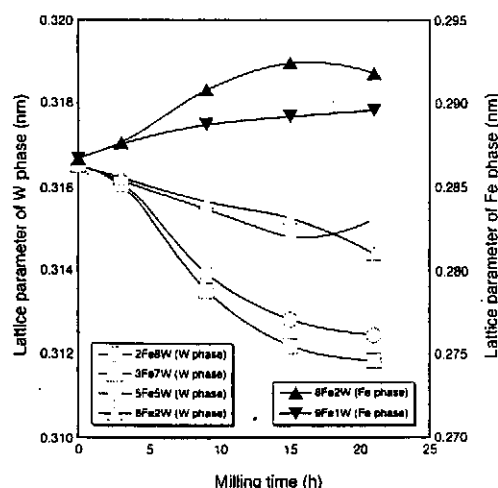


図12 MA処理による格子定数の変化

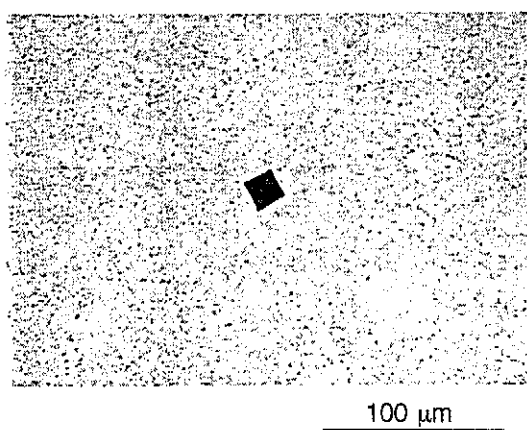


図13 MA処理と衝撃固化によって得られたFe-W(3:7)系非平衡バルク合金表面の顕微鏡写真 (MA処理: 21時間、衝突速度: 1.006km/s)

5. 終わりに

本研究において、液相でも固溶しないW-Cu系をはじめ、標準状態でほとんど固溶しないFe-Cu, Fe-W系で過飽和固溶相を含む非平衡バルク合金を作製することができた。特に、Fe-Cu系ではFCCおよびBCC両構造の固溶体のバルク合金が得られた。この他、我々はW-Ag, Cu-Cr系などの分離系でも非平衡バルク合金を作製しており、MA法と衝撃圧縮を組み合わせることにより、ほとんどの分離系で過飽和固溶体を含む非平衡合金のバルク体が作製できることがわかってきた。

これらの非平衡バルク合金について物性測定はまだほとんど行っていないが、純粋なものに比べて数倍の硬度が示唆されており、物性の詳しい測定が待たれる。特に鉄系を含む遷移元素系ではスレーターポーリングの磁化曲線と関連して磁性の測定が急がれる。また、これらの系では巨大磁気抵抗の発現の可能性もあり、電気抵抗の測定も期待される。また、熱安定性の評価も重要である。

一方、今後、応用をめざしてさらに高密度で大型のバルク体を作製するために、爆薬法を用いた実験も必要となろう。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天田金属加工機械技術振興財団より研究助成を受けた。また、本研究は熊本大学学生の新井、安藤大助、倉本薫君らの協力によるところが大きかった。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] U. Mizutani and C.H. Lee; *Mater. Trans. JIM* 30, 210 (1995).
- [2] R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw; *J. NonCryst. Solids*, 76, 281 (1985).
- [3] 庄野安彦、真下茂；衝撃工学（日刊工業新聞社、林、田中編、1988）8章、「超高速衝撃」。
- [4] T. Mashimo, X.S. Huang and S. Tashiro; *J. Mater. Sci. Lett.* 16, 1051 (1997).
- [5] T. Mashimo, S. Tashiro, S. Hirosawa and K. Makita; *J. Appl. Phys.* 80, 356 (1996).
- [6] A.R. Miedema; *Philips Tech. Rev.* 36, 217 (1976).
- [7] X.S. Huang, M. Ono and T. Mashimo; *Shock Compression of Condensed Matter-1997*, p.631 (1998).
- [8] X.S. Huang and T. Mashimo; *J. Alloys Comp.*, in press.
- [9] X.S. Huang and T. Mashimo; *J. Mater. Proces. Tech.* 85, 135 (1999).
- [10] X.S. Huang and T. Mashimo; to be submitted.
- [11] E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin and F. Faudot; *Mater. Sci. Eng. A134*, 1380 (1991).
- [12] C. S. Xiong, Y. H. Xiong, H. Zhu, T. F. Sun, E. Dong and G. X. Liu; *Nanostruct. Mater.* 5, 425 (1995).
- [13] T. Aboud, B. Z. Weiss and R. Chaim; *Nanostruct. Mater.* 6, 405 (1995).
- [14] K. Uenishi, K.F. Kobayashi, S. Nasu, H. Hatano, K.N. Ishihara and P.H. Shingu; *Z. Metallk.* 83, 399 (1992).
- [15] A.R. Yavari, P.J. Desre and R. Benameur; *Phys. Rev. Lett.* 68, 2235 (1992).
- [16] J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson; *J. Appl. Phys.* 73, 131 (1993).
- [17] A. R. Yavari; *Phys. Rev. Lett.*, 70, 3521 (1993).
- [18] E. Ma, M. Atzmon and F. E. Pinkerton; *J. Appl. Phys.* 74, 955 (1993).
- [19] P. R. Macri, P. Rose, R. Frattini, S. Enzo, G. Principi, W. X. Hu and N. Cowlam; *J. Appl. Phys.* 76, 4061 (1994).
- [20] B. Majumdar, M. Manivel Raja, A. Narayanasamy and K. Chattopadhyay; *J. Alloys Comp.* 248, 192 (1997).
- [21] S. Enzo, G. Mulas, R. Frattini, G. Principi, R. Gupta, R. Cooper and N. Cowlam; *Mater. Sci. Forum* 235-238, 529 (1997).
- [22] T. D. Shen, K. Y. Wang, M. X. Quan and J. T. Wang; *J. Appl. Phys.*, 74, 1967 (1992).
- [23] U. Herr and K. Samwer; *Nanostruct. Mater.* 1, 515 (1992).
- [24] P. Schaaf, G. Rixecker, E. Yang, C. N. J. Wagner and U. Gonser; *Hyp. Int.* 94, 2239 (1994).
- [25] G. Le Caer, P. Delcroix, T. D. Shen and B. Malaman; *Phys. Rev. B* 54, 54 (1996).
- [26] T. Mashimo, S. Ozaki and K. Nagayama; *Rev. Sci. Instr.* 55, 226 (1984).