

研究速報

メカニカルアロイングによる非固溶 Cu-Ta 系の非晶質化

名古屋大学 大学院 李 忠孝
 金属材料技術研究所 桜井 健次
 名古屋大学 工学部 福永 俊晴, 水谷宇一郎

Chung Hyo Lee, Kenji Sakurai, Toshiharu Fukunaga and Uichiro Mizutani: Amorphization of Immiscible Cu-Ta Powders Subjected to Mechanical Alloying.

Amorphous $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ powders were prepared by mechanically alloying pure crystalline copper and tantalum powders. We characterized the reaction products as a function of ball-milling time by X-ray diffraction, neutron diffraction, EXAFS, DSC and Low-Temperature specific heat measurements. The progress of alloying and amorphization with increasing ball-milling time was revealed in all of these observations, even though Cu-Ta system is characterized by a positive heat of mixing. These results were discussed consistently in terms of thermodynamic considerations.

(Received December 3, 1990)

I 緒言

アモルファス合金を作製する手段として最近固相反応法が注目を集めている。この方法では結晶固体から非平衡相のアモルファス固体にゆっくりと反応を進めることが特徴である。このゆっくりとした反応過程は結晶がアモルファスに変わっていく微視的な変化を観察することを可能にしてくれる^(1, 2)。

固相反応によるアモルファス化の機構には、原子間の化学的な結合エネルギーを利用し反応が進む過程 (Chemically Driven Solid State Amorphization: CD-SSA) と機械的なエネルギーの蓄積により、より高いエネルギー状態に励起して反応が進む過程 (Mechanically Driven Solid State Amorphization: MD-SSA) が考えられる。2種類以上の純金属や化合物を出発試料として用いる場合 (MA) のみならず、金属間化合物単体からもボール・ミル (MG) することによってアモルファス相が生成する。ここで MG におけるアモルファス化はエネルギー的にみれば MD-SSA であると言われている⁽²⁾。MG 法でアモルファス相が出来る事実は $\Delta H_{mix} > 0$ の系でもアモルファス相が出来る可能性があることを示唆する^(3, 4)。

本研究ではこの MD-SSA 過程に注目し $\Delta H_{mix} > 0$ の Cu-Ta 系の MA を行い、MA に伴う原子レベルの構造および熱物性、電子物性の変化を調べた結果を中心に非固溶 Cu-Ta 系のアモルファス化を論ずることを目的とする。

II 実験方法

Cu (99.9%、平均粒径 $150 \mu\text{m}$) と Ta (99.9%、平均粒径 $50 \mu\text{m}$) を $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ の組成に配合し Ar 雰囲気中で遊星型ボール・ミル (回転速度 430rpm) を用いて種々の時間 MA を

行った。用いた容器とボールは Cu-Be 製である。出発試料は 20g とし、ボールとの重さの比は $1:7$ である。得られた試料について X 線回折 (Cu-K α)、熱分析 (DSC)、中性子回折、EXAFS および低温比熱の実験を行った。中性子回折と EXAFS は高エネルギー物理学研究所のブースター利用施設に設置されている全散乱中性子分光器 (HIT) と放射光実験施設 (PF) を用いてそれぞれ行った。低温比熱は直流断熱法で $1.6\text{--}6\text{K}$ の温度範囲で測定を行った。

III 実験結果および考察

Fig. 1 は $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ 混合粉末を種々の時間 MA した時の X 線回折パターンを示す。MA 0 時間の出発試料はその回折強度を $1/10$ 倍にして示してある。MA 20 時間後には Cu による回折線はすべてなくなり Ta による回折線のみになる。また回折線のブロードニングと強度の減少が起こり MA によって有効に欠陥が導入されたことが分かる。50 時間さらには 120 時間まで MA 時間を延長すると次第にアモルファス相が生成していくことが分かる。

これらの試料について、熱分析を行った結果を Fig. 2 に示す。MA 20 時間の場合、発熱はブロードに起こり、MA によって導入された歪や欠陥の緩和によるものと考えられる。さらに 50、100、120 時間 MA を行うと高温側の発熱ピークが次第にはっきり現れてくる。120 時間 MA を行った試料では 550°C 付近においてシャープな発熱ピークを示しアモルファス化が進行していることがうかがえる。

DSC の測定は同一試料について 2 回行ない二つの DSC スベクトルで囲まれた面積を求める。この面積は MA によ

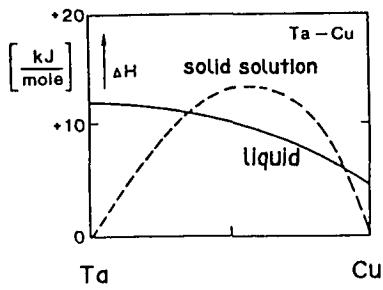


Fig.4 The heat of formation for the amorphous phase(solid curve) and that for the solid solution phase(dashed curve) in the binary Cu-Ta system. The heat of formation for the Cu₃₀Ta₇₀ amorphous phase is evaluated to be 11kJ/mol relative to that of pure Cu and Ta in their solid state.

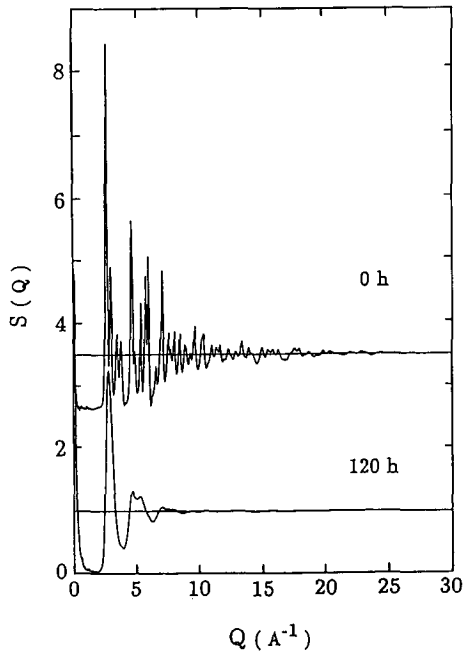


Fig.5 Neutron total structure factors S(Q)'s of Cu₃₀Ta₇₀ powders after 0 and 120 hours of MA.

消失し120時間後にはアモルファス相特有なハロー・パターンになっていくことがよく分かる。

S(Q)をフーリエ変換して得られた動径分布関数RDFをFig.7に示す。ここで点線はfcc-Cu、実線はbcc-Taの原子位置を示す。図に示したように $\Delta H_{mix} > 0$ にもかかわらずMAの進行と共に結晶の原子配列が壊され次第にアモルファス相特有な滑らかで連続的な原子分布になっ

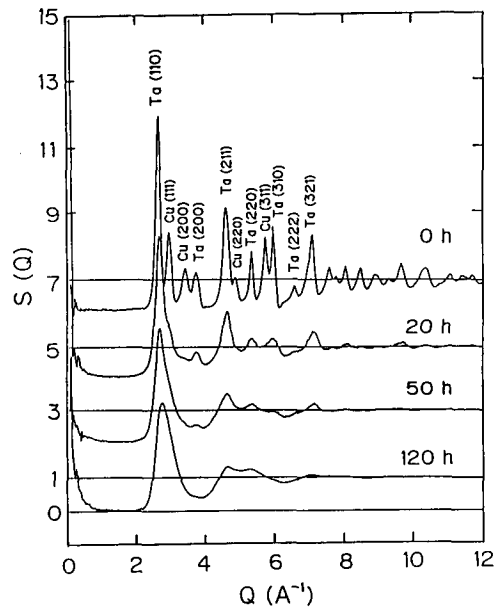


Fig.6 Neutron total structure factors S(Q)'s of Cu₃₀Ta₇₀ powders for various MA time intervals.

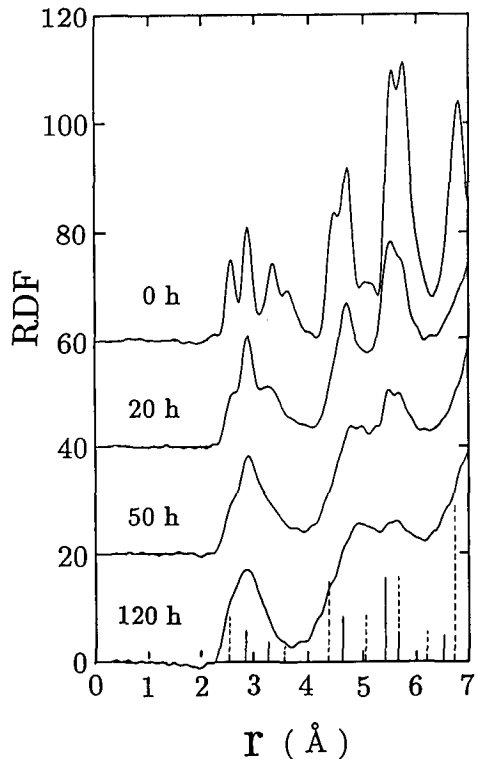


Fig.7 Total radial distribution functions RDF(r)'s of Cu₃₀Ta₇₀ powders for various MA time intervals.

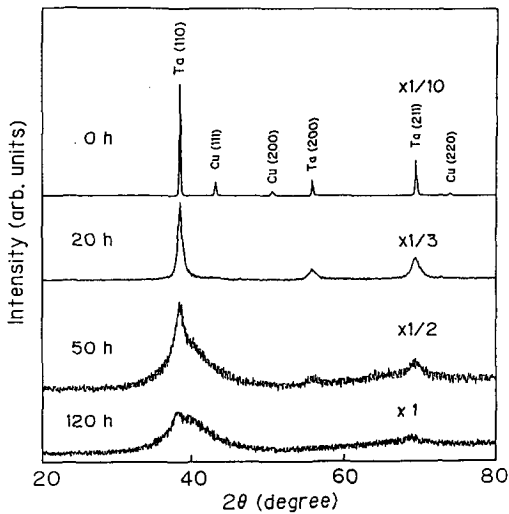


Fig. 1 X-ray diffraction spectra for a mixture of $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ powders subjected to MA for various milling times. The factors indicate the reduction in intensity relative to that for 120 hours MA.

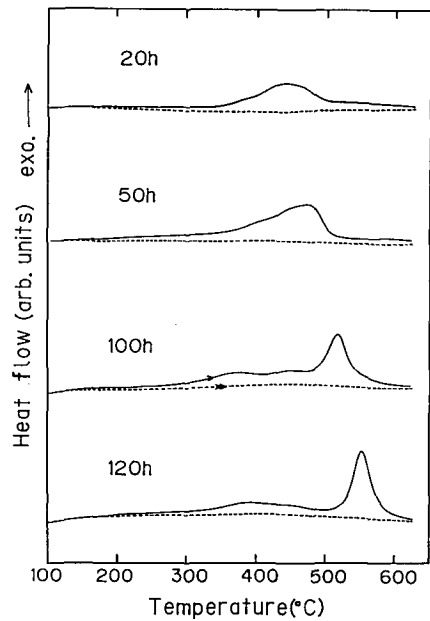


Fig. 2 DSC spectra for the MA-samples shown in Fig. 1. The two curves for each processing time are successive tests on the same powders at a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. An enclosed area represents the total energy or enthalpy stored during the MA process.

って蓄えられた全エネルギーすなわちtotal enthalpyを表す。またピーク温度を結晶化温度と呼ぶことにする。Fig. 3はtotal enthalpyと結晶化温度のMA時間変化を示す。total enthalpyはMA時間とともに増加し40時間後にはほぼ飽和値 12kJ/mol に達する。また結晶化温度はMA時間と共に単調に増加して行く。Fig. 4はMiedemaらによって計算されたCu-Ta系におけるアモルファス相の ΔH の大きさを示す⁽⁹⁾。ここで、組成 $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ の ΔH の値は 11kJ/mol であり、total enthalpyの飽和値にほぼ等しい。この結果は $\Delta H_{mix} > 0$ 系でもMAによりアモルファス相が生成することを熱力学的に裏付けている。すなわちMGと同様機械的な励起過程によるアモルファス相の生成(MD-SSA)と解釈出来る。

$\Delta H_{mix} > 0$ 系においてすらMAによりアモルファス相が生成するという結論は慎重を期する必要がある。そこでこれらの試料について中性子回折、EXAFS、低温比熱の実験を行い原子レベルでの構造と電子物性の両面からアモルファス相の生成過程を調べた。

Fig. 5は中性子回折によって得られた0時間MAと120時間MAした試料の構造因子 $S(Q)$ を示す。MA0時間の $S(Q)$ はfcc-Cuとbcc-Taの回折線からなる。120時間までMAを行うと構造因子 $S(Q)$ はハロー・パターンになる。ここで構造因子 $S(Q)$ のMA時間変化をもっと詳しく見るために $Q \leq 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲を拡大してFig. 6に示す。20時間MAを行うとCuによる回折線はほとんどなくなり、Taによる回折線のみになる。さらにMAを行うとMA時間と共にこれらのブラッグ・ピークが徐々に

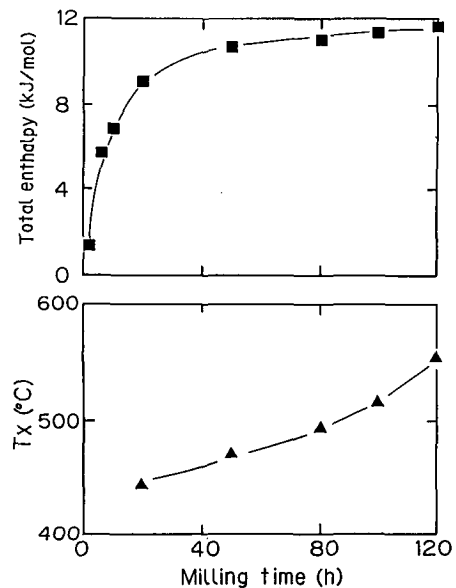


Fig. 3 The total stored enthalpy due to MA and crystallization temperature as a function of milling time for the mechanically alloyed $\text{Cu}_{30}\text{Ta}_{70}$ powders.

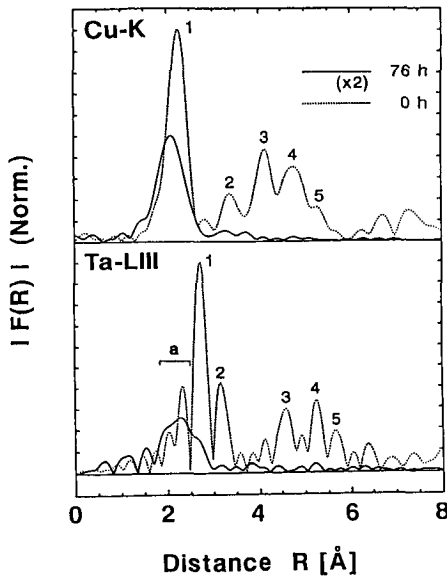


Fig.8 The Fourier transform of EXAFS for Cu₃₀Ta₇₀ powders after 0 and 76 hours of MA. The peaks up to the 5th neighboring atoms for pure Cu and Ta are numbered.

ていくことが明確に示されている。この事実はMAによりCuとTaが原子レベルで混合し、長距離秩序が消失していくことを意味している。

MAによる局所的な構造変化はEXAFSの実験からも確かめられた¹⁰⁾。Fig. 8はCu-K, Ta-L_{III}吸収端EXAFSのフーリエ変換結果である。すなわちそれぞれCuとTaのまわりの2体分布関数に相当する。ここで点線はMA 0時間また実線はMA 76時間の試料に対する結果である。MA 0時間の場合にはそれぞれfcc-Cuとbcc-Taに固有な第5隣接位置までピークが認められる。しかしMA 76時間の試料にはCu側からみてもTa側からみても第2隣接以上の構造は完全に消失しており、長距離秩序が失われていることがわかる。

Taは4.5Kに超伝導遷移温度を持つ。MAの結果CuがTaに固溶すれば超伝導遷移温度は変化するはずである。そこで低温比熱の実験を行いMA過程を調べた。この結果をFig. 9に示す。MA 0時間の試料ではbcc-Taの超伝導遷移に相当する比熱に大きなジャンプが見られる。一方MA 120時間の試料では超伝導遷移が完全になくなっている。この事実はCuとTaが物理的な混合にとどまらず、Cu-Ta原子間の結合が生じ原子レベルで十分にミキシングしていることを示している。またこの試料を800°Cで10時間熱処理すると出発試料であるCuとTaに分離し超伝導遷移が回復することが確かめられた。

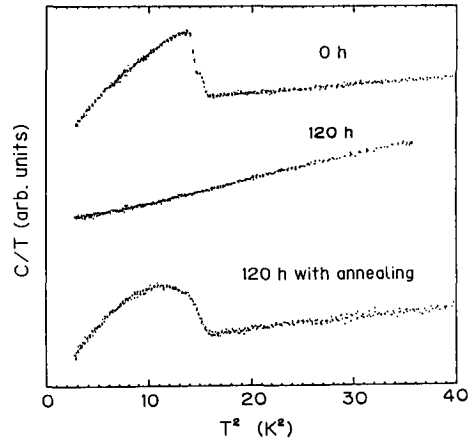


Fig.9 Low-Temperature specific heats of Cu₃₀Ta₇₀ powders with 0, 120 hours of MA and annealed at 800°C for 10 hours.

IV 結 論

- 1) $\Delta H_{mix} > 0$ であるCu-Ta系においてMA実験を行ない、中性子回折およびEXAFSによりマイクロ構造の変化を調べた。その結果この系ではMAによりCuとTaが原子レベルで混合し長距離秩序が消失することが確かめられた。
- 2) DSCにおけるシャープな発熱ピークの発現とDSCから評価したMAにより蓄積した全エンタルピーから熱力学的にもアモルファス相が生成したと結論した。
- 3) Taの超伝導遷移の消失から、生成したアモルファス相においてCuとTaが合金化していることも確認した。

文 献

- 1) U.Mizutani and C.H.Lee, J.Mat.Sci. 25 (1990) 399.
- 2) R.B.Schwarz and C.C.Koch, Appl.Phys.Lett, 49(3) (1986) 146.
- 3) T.Fukunaga, K.Nakamura, K.Suzuki and U.Mizutani, J.Non-Cryst.Solids 117/118 (1990) 700.
- 4) C.H.Lee, M.Mori and U.Mizutani, J.Non-Cryst. Solids 117/118 (1990) 733.
- 5) A.R.Miedema and A.K.Niessen, Suppl to Trans.JIM 29 (1988) 209.
- 6) K.Sakurai, Y.Yamada, C.H.Lee, T.Fukunaga and U.Mizutani, presented at 7th Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals (1990).