



技術解説

未来材料—非晶質合金

奈 賀 正 明*

1. はじめに

一般に扱われている金属材料は体心立方晶や面心立方晶などの結晶構造を持っており、その性質解明および利用は従来より広く行われている。他方、特定の結晶構造を持たない非晶質合金の研究およびその応用が盛んになってきたのはここ20年位に過ぎない。非晶質合金自身は138年前(1845年)Wurtzにより次亜リン酸ニッケル溶液中より無電解ニッケル非晶質膜を得たのが最初である¹⁾。しかし、メッキ法による非晶質合金の利用は製造法などの制約から今日まであまり進展していない。ところが1960年にカリフォルニア工科大学のDuwezらが熔融状態のAu-Si合金を銅板上に吹き付けることにより、X線回折像が液体金属にきわめてよく似た非晶質合金を得た。これが端緒となり、非晶質合金の研究が今日の隆盛を見るに致っている。

非晶質合金の研究が今日の隆盛をみているのは、従来の結晶合金では見出し難い特異な性質が次々と見出され、未来材料として注目されるとともに無秩序構造を持つための基礎的興味を持たれているためである。ここでは非晶質合金の製造、形成条件および二、三の材料学的特性について述べる。

2. 製造法

金属を非晶質化するには、結晶化を抑制しながらガラス遷移点以下に液体合金を急冷すればよい。この為には現在主に図1に示す遠心法、単ロール法、双ロール法の3つの液体急冷法によっている²⁾。いずれの方法もガス圧によりノズルの先端より熔融合金を吹き付け、高速回転している冷却回転体の表面に急冷するものである。一般的に用いられるものは製造の際の制御の容易性などから主に単ロール法が用いられている。単ロール法の場合、リボン厚み約50 μ m

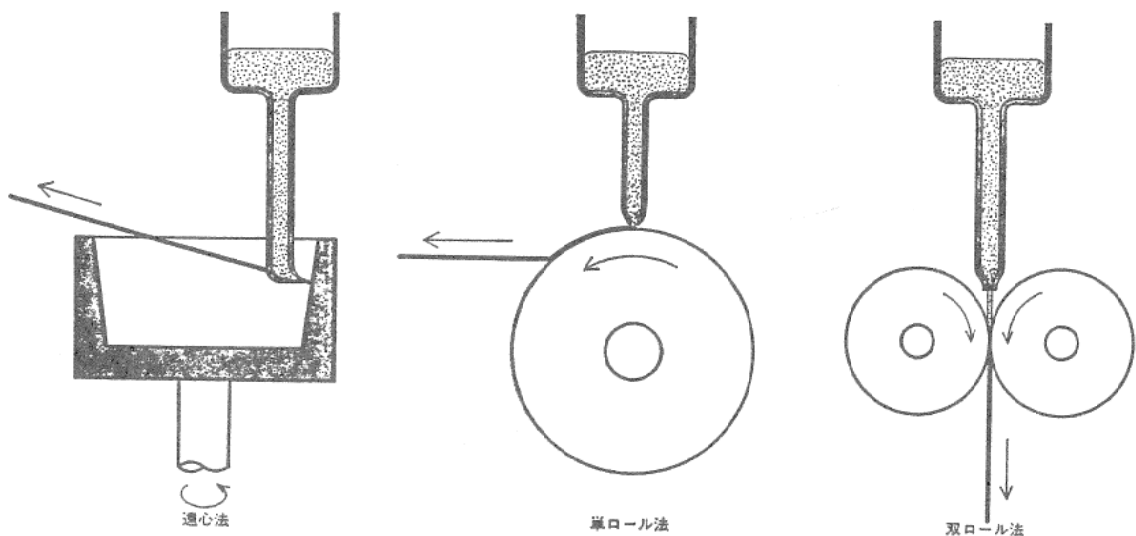


図1 液体急冷法

* 奈賀正明 (Masaaki NAKA), 大阪大学, 溶接工学研究所, 助教授, 工博, 溶接・金属材料工学

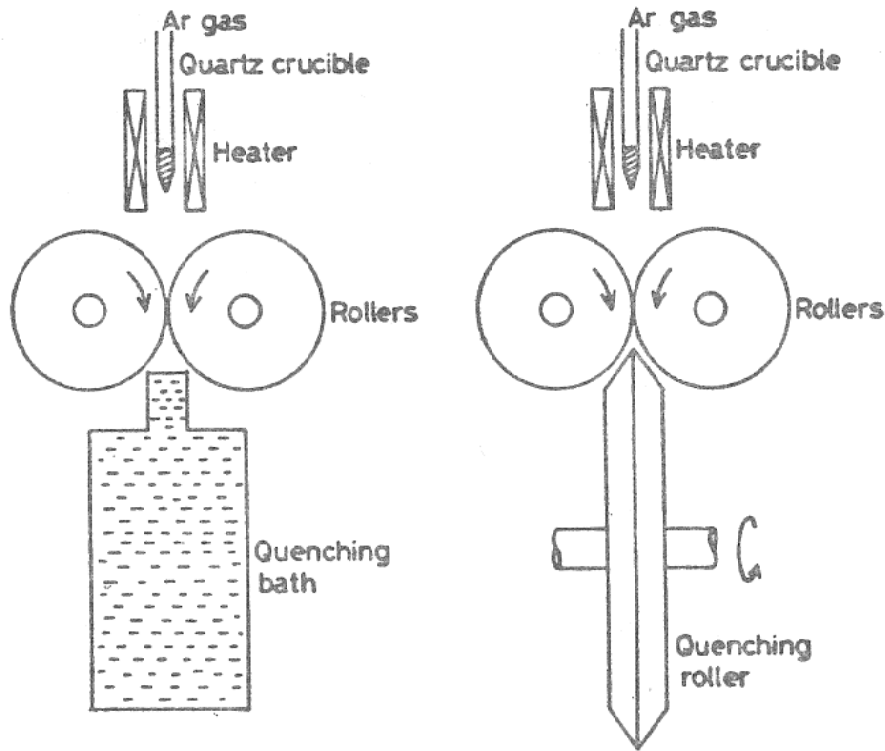


図2 キャビテーション法

の冷却速度は熱伝導の計算より 10^6 °C/秒と見積られている。最近特殊な形状の非晶質合金の製造も行われている。大中ら¹⁾により回転ドラムの遠心力により液体層を形成し、この冷却用液体層中にノズルより熔融金属を噴出させ丸断面の細線の製造が行われている。非晶質粉末合金の製造には、キャビテーション法²⁾(図2)や回転液中噴出法³⁾がある。キャビテーション法は断熱材(TiN₂や黒鉛)で作られた二つのロールの間に熔融金属を噴出させロールを通過中に急激な圧力変化を与えることにより熔融金属中にキャビテーションを起こし、粉末化しこれを高速回転しているロールに吹き付け非晶質粉末を作る。また回転液中噴出法では熔融金属をジェット状に回転液中吹き付け粉末を得る。非晶質粉末は圧粉によりバルク状試料を作製したり、そのまま触媒に用いる等の利点を有している。

3. 非晶質化条件

液体金属を非晶質化されるには、結晶の核発生性、成長を抑制しながらガラス遷移温度以下に行却すればよい。いま液体中より結晶が均一に

核発生、成長するとすれば、結晶の体積率 X は⁴⁾,

$$X = \frac{\pi}{3} I u^3 t^4 \dots\dots\dots(1)$$

ここで I は均一核発生頻度、 U は結晶成長速度、 t は時間である。 I および U は次式で与えられる。

$$I = \frac{N_v D}{a^2} \exp(-G^*/kT) \dots\dots\dots(2)$$

ここで N_v は単位体積中の原子数、 D は液体と結晶核との界面での平均原子拡散係数、 a は原子直径、 ΔG^* は臨界核形成のための自由エネルギーであり、非晶質形成系に対しては $\Delta G^*/kT \sim 1.07/\Delta T_r^3 \cdot T_r^2$ で近似される。一方 u は

$$u = \frac{f D}{a} [1 - \exp(-\Delta T_r \Delta H/RT)] \dots\dots(3)$$

f は核形成サイトの面積率、 ΔH は融解モル潜熱であり $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ である。また D は stokes-Einstein の式を用いて $D = kT/3\pi a\eta$ と近似される。(1), (2), (3), より液体中より結晶が析出し始める時間 t は

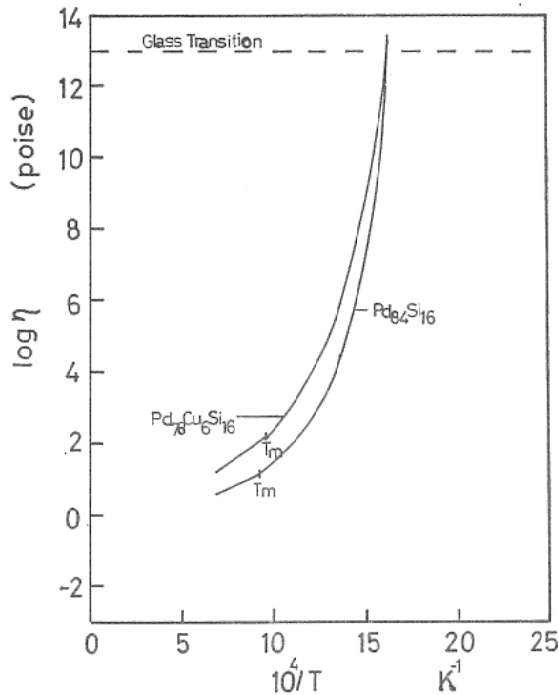


図3 Pd₈₀Si₁₆, Pd₇₈Cu₈Si₁₆ 合金の液体, 過冷液体における粘性

$$t = \frac{9.32\eta}{kT} \left[\frac{ax}{f^3 N_v} \{ \exp(1.07/T_r^3 \Delta T_r^2) \} / \{ 1 - \exp(-\Delta H \Delta T_r / RT) \}^3 \right]^{1/4} \dots\dots(4)$$

上式より非晶質化には T_m と T_g の間の過冷液体の粘性 η が重要な因子であり, T_m が低く η の大きなもの程非晶質化しやすいことが解る. 過冷液体の粘性は T_m 以上の粘性の値と T_g における $\eta \sim 10^{13}$ poise および過冷液体の粘性係数の Vogel-Fulcher の近似式

$$\log \eta = A + B / (T_r - T_0) \dots\dots\dots(5)$$

を用いて見積ることが出来る. 図3は Pd-Si, Pd-Cu-Si 合金の粘性⁵⁾ を与える. 図3および(4)式より $X = 10^{-6}$ の場合の液体からの結晶化の恒温変態図 (T-T-T), さらに連続冷却変態図 (C-C-T) を求めることができ非晶質形成のための臨界冷却速度 R_c はこの曲線のノーズに接する冷却速度(6)式で与えられる. 図4にはこの様にして得た Pd-Cu-Si 合金の T-T-T 曲線を示す.

$$R_c = \frac{T_m - T_n}{t_n} \dots\dots\dots(6)$$

ここで T_n, t_n は T-T-T 曲線のノーズに

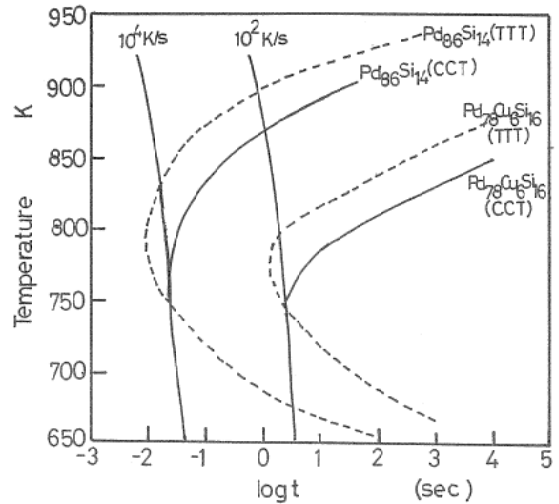


図4 Pd-Cu-Si 合金のT-T-T曲線

表1 金属-リン二元合金の非晶質形成臨界冷却速度 R_c

Alloy composition	R_c (K/s)
Mn _{86.9} P _{13.1}	2.0×10^5
Fe _{82.5} P _{17.5}	4.6×10^6
Co _{80.1} P _{19.9}	1.4×10^7
Ni ₈₁ P ₁₉	6.3×10^5
Cu _{83.9} P _{16.1}	7.4×10^7
Pd ₈₁ P ₁₉	5.4×10^5
Pt ₈₀ P ₂₀	3.3×10^5

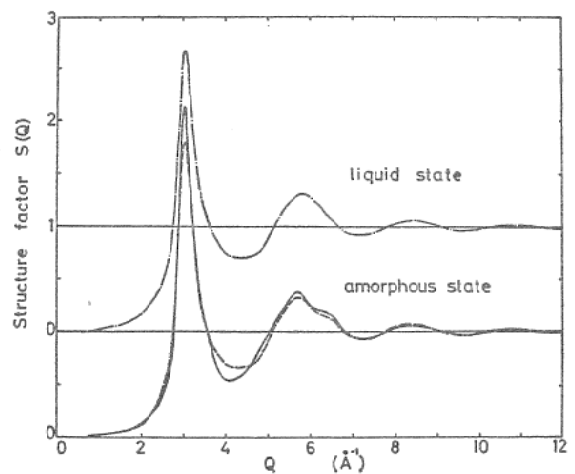


図5 Ni₈₀P₂₀ 合金の液体, 非晶質における構造因子

おける温度, 時間である. 表1には金属-リン

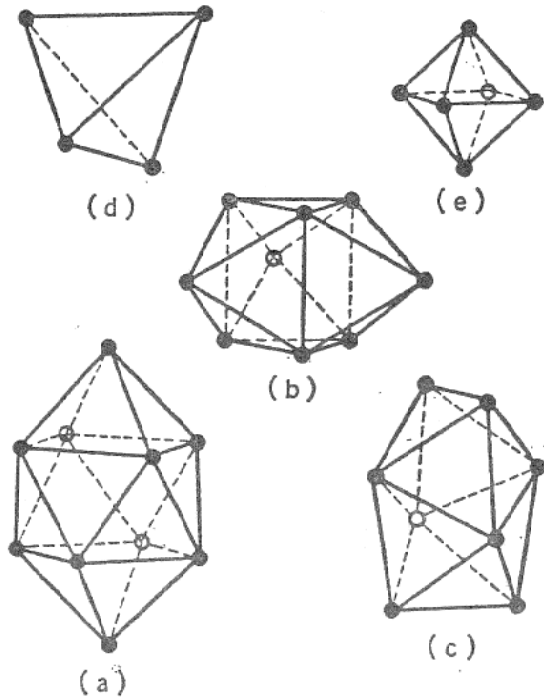


図6 BernalによるDRP (dense random packing) モデル

合金系の非晶質形成⁶⁾ 臨界冷却速度を示す。非晶質金属の構造は今日、興味ある問題となっている。非晶質状態は液体状態における瞬間的原子分布がそのまま凍結されたものに近いと考えられる。図5⁷⁾に見るように実際得られている構造因子は再者とも類似している。ただし、非晶質合金の原子分布は短範囲の規則性の存在など液体状態と類似しているが原子の運動は液体状態にくらべいちじるしく小さく、しかも密に配列している。したがって非晶質金属の動径分布関数は第二ピークに特徴的な肩が顕われる場合が多い。非晶質合金の構造モデルはBernal⁸⁾によるDRPモデルがよく用いられている。これは図6に示すように剛体球を頂点に持つ五種類の多面体の三次元的連結体とみるものであり、正四面体が割合として全体の90.5%をしめている。

4. 熱的安定性と脆性

非晶質状態は本質的に準安定状態であるため、冷却速度により種々のガラス状態に凍結される。加熱的に結晶化が充分抑制される非晶質合金ではガラス化温度 T_g においてガラス遷移を起し、過冷液体状態に移る (図7)。この過

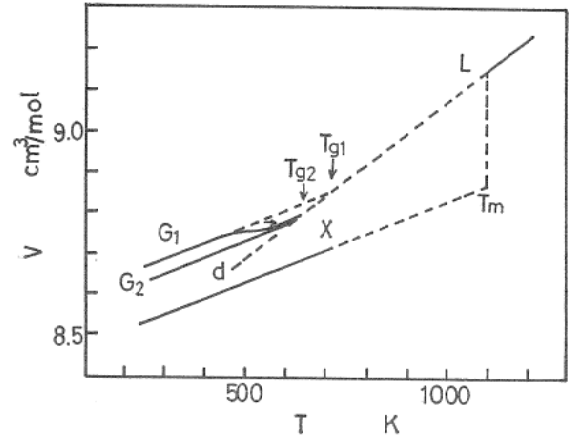


図7 Pd₇₇Cu₈Si₁₆合金の液体、非晶質、結晶質状態の体積の温度依存性

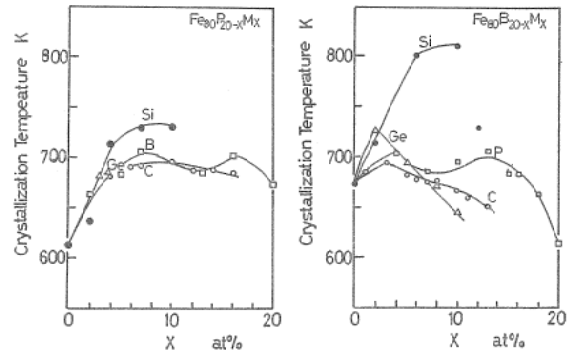


図8 Fe₈₀P_{20-x}M_x(a), Fe₈₀B_{20-x}M_x(b)の結晶化温度における半金属元素(M)の効果

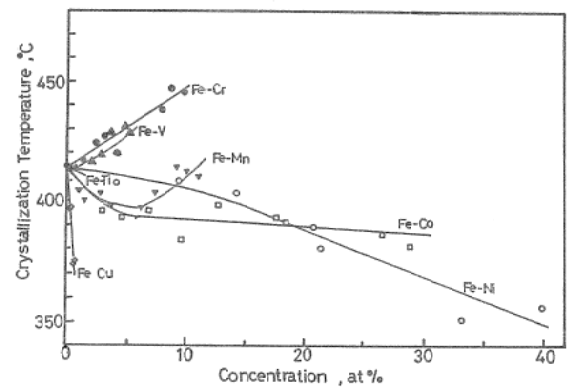


図9 Fe_{80-x}M_xP₁₈C₇非晶質合金の結晶化温度におよぼす遷移金属元素Mの効果

程において種々の物理的性質が変化する。一般の非晶質合金は上述のガラス遷移の前後で結晶化を起し平衡状態に移行する。特に結晶化により多くのすぐれた性質が失われる。例えば非晶質合金特有の靱性が失われ著るしく脆くなる。この為結晶化の研究が種々行われている。図8

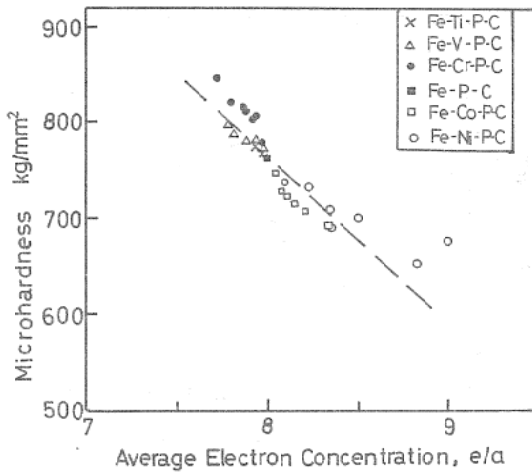


図10 $Fe_{80-x} M_x P_{13} C_7$ 非晶質合金の結晶化温度と e/a との関係

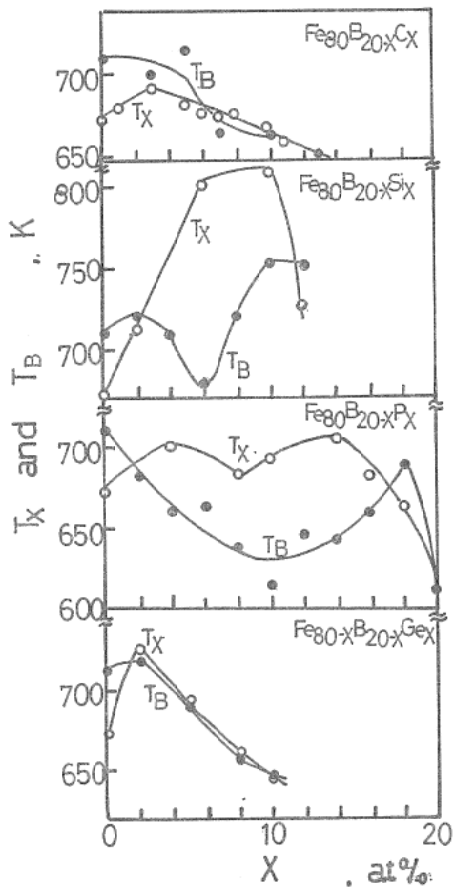


図11 $Fe_{80} P_{20-x} M_x$ 非晶質合金の結晶化温度 T_x と脆化温度 T_B

には鉄基非晶質合金の結晶化温度におよぼす半金属元素の効果を示す⁹⁾。 $Fe_{80}B_{20}$ 合金においてBを他の半金属元素で置換した場合、Si が最も結晶化温度を上げ他の元素は少量の場合結晶化温度を上るがその効果は小さい。一方 $Fe_{80}P_{20}$ 合金の結晶化温度は低い、他の半

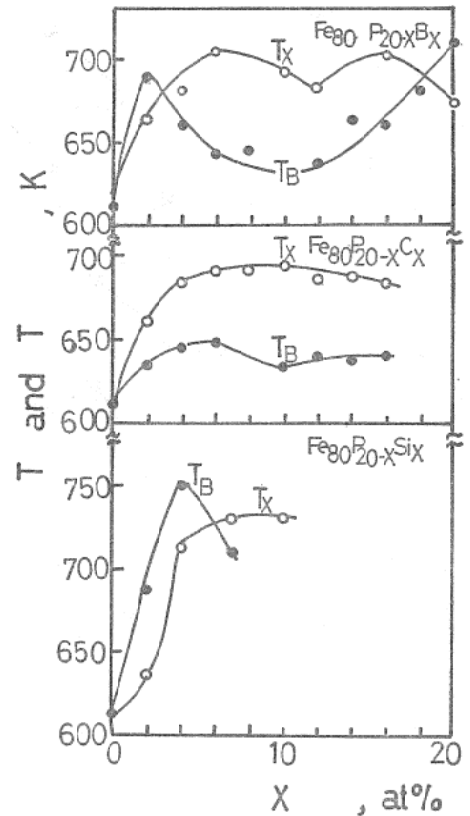


図12 $Fe_{80} B_{20-x} M_x$ 非晶質合金の結晶化温度 T_x と脆化温度 T_B

金属元素を添加すると上昇し、特に Si の効果が著るしい。従って鉄基非晶質合金の熱的安定性を高めるには Si が最も効果的である。

$Fe_{80}P_{13}C_7$ 合金の Fe を他の 3d 遷移元素M (Cu, Ni, Co, Cr, Mn, V, Ti) を添加した場合の結晶化温度の変化を図9に示した¹⁰⁾。置換元素によりその効果は異なり、周期率表の Fe より右側の元素は結晶化温度を下げ、左側の元素は上昇させる。したがって合金中の金属原子当りの平均外殻電子数 (e/a) で整理すると図10に示すようによい相関性が得られる¹⁰⁾。金属原子の結合に寄与する s, d 電子が少なく空いている程半金属原子 (P, C) の外殻電子が移動しやすくなり、金属と半金属原子間の化学結合が強くなるためである。これにより原子間の結合力の増大は原子の移動を低下させ、合金の結晶化温度を高める。

非晶質合金は結晶化にともない脆化する。特定の合金によっては結晶化温度より十分低い温度から脆化する。例えば Fe 系合金において半金属元素の組合せによりその脆化機構は異な

表2 高強度材と相対強度比 (E/σ_Y)

Materials	E/σ_Y
Fe ₈₀ B ₂₀ amorphous alloys	45
Fe whisker	15.5
SiC	33.3
AlN	50
B filament coated on W	55

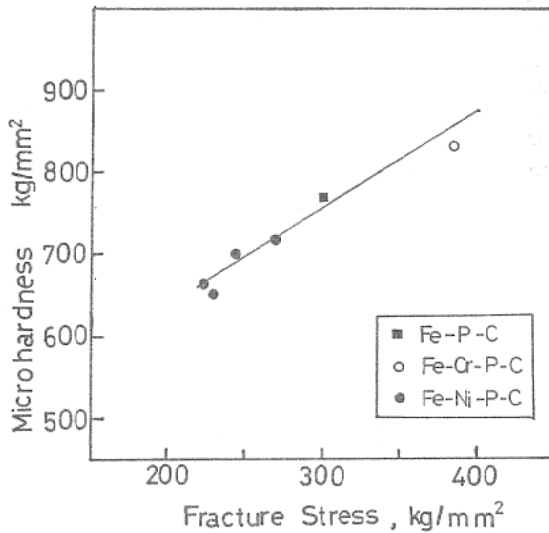


図13 Fe_{80-x} M_x P₁₃ C₇ 合金における硬さと引張強さとの関係

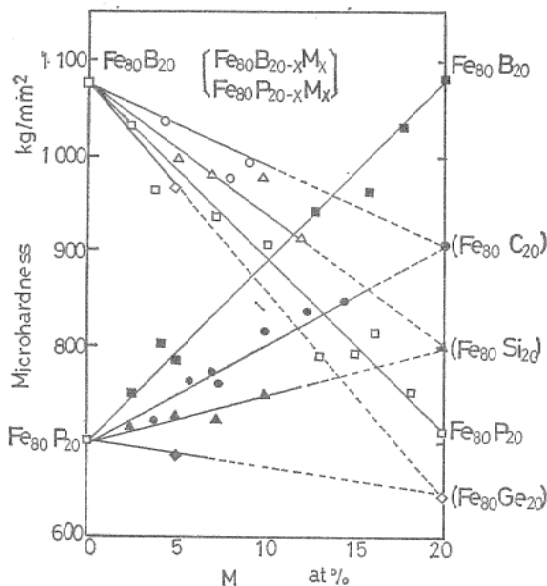


図14 Fe₈₀ B_{20-x} M_x, Fe₈₀ P_{20-x} M_x 非晶質合金の硬さ

る。図11および図12は Fe₈₀(P, M)₂₀ および Fe₈₀(B, M)₂₀ 合金の結晶化温度 T_X と脆化温度 T_B との比較を示している¹¹⁾。 T_X は 5℃/分で加熱した際の結晶化温度、 T_X は 2

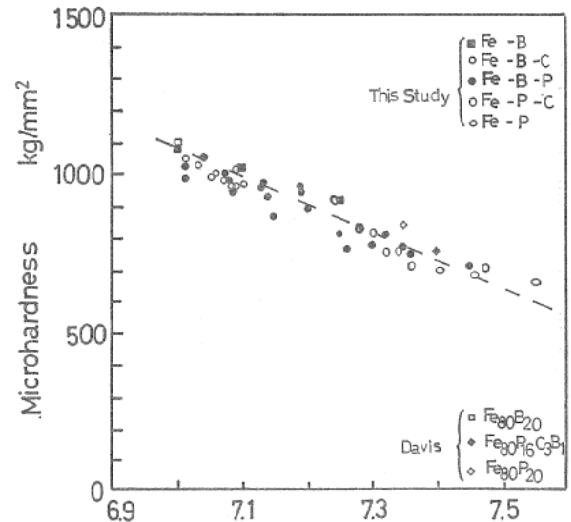


図15 Fe₈₀ (B,P)_{20-x} M_x 非晶質合金の硬さと e/a との関係

分間時効後脆化のため曲げ変形により破壊する温度を示す。 Fe₈₀B₂₀ および Fe₈₀P₂₀ 二元系合金では T_X と T_B はほぼ等しいが第二の半金属を入るとその差は顕著になり、 T_B 温度は T_X より低くなる。鉄との結合性の差の大きいもの程結晶化前段階の脆化が著るしくとくに Fe-P-B, Fe-P-C, Fe-B-Si でその脆化傾向が著るしい。

5. 強度と硬さ

注目された非晶質合金の特長の一つとして強度が著るしく高い事であった。例えば Fe₈₀B₂₀ 合金では、引張強度370kg/mm²、硬さは1100kg/mm²でこれは現用ピアノ線の引張強さ約300kg/mm²に匹敵する高強度材料と言える。この事は相対的な強度比 (E/σ_Y) から明らかである。表2には他の代表的な高強度材の値と比較してある¹²⁾。ここでEは弾性係数、 σ_Y は降伏応力である。非晶質合金の約50は、他の高強度材に匹敵する値である。

硬さは強さの目安として用いることができる。図13¹⁰⁾に示すごとく硬さ (H_V)は引張強さ (σ)に比例しその比 H_V/σ は 2.5~3.0 であり、これは非ひずみ硬化性の理想的弾性体の値 2.9に近い。非晶質合金の硬さは非晶質形成に重要な半金属元素により支配される。図14には Fe₈₀B₂₀、 Fe₈₀P₂₀合金の B または P を他の半金属元素で置換した時の硬さの変化を示

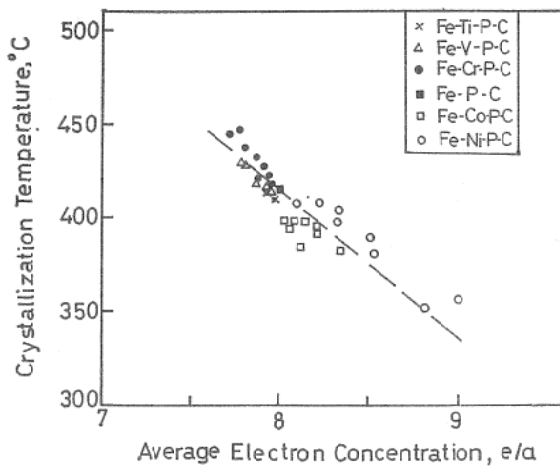


図16 $Fe_{80-x}M_xP_{13}C_7$ 非晶質合金の硬さと e/a との関係

す¹¹⁾。 $Fe_{80}B_{20}$ 合金の硬さは置換により、C, Si, P, Ge の順に低下する。また $Fe_{80}P_{20}$ 合金の硬さは Si, C, B の順に増加し、Ge の添加により減少する。周期率表において半金属元素の族番号の大きいほど、また周期番号の大きいほど鉄合金の硬さは低下する傾向になる。このことは半金属原子の s-p 軌道と鉄原子の s-p-d 軌道との重なりにより、部分的共有結合性が生じていることを示している。このことは図15に示すごとく¹³⁾硬さを合金の一原子当りの外殻電子数 e/a で整理すると明瞭な関係からも暗示される。このような効果は半金属元素を一定にした時、他の金属元素を添加したときの変化にも当てはまる。図16¹⁰⁾には $Fe_{80}P_{13}C_7$ 合金の Fe を他の 3d 遷移元素で置換したときの硬さの変化を合金中の金属原子当りの (s + d) の平均外殻電子数の e/a で整理した関係を示す。遷移金属原子の外殻電子数が少ない程半金属原子の外殻電子との間で共有結合が生じやすくこれが硬さを上昇させる。

6. 化学的性質

非晶質合金は腐食の発生点となる結晶粒界や偏析物などを含まず電気化学的に均一であり、さらに通常の結晶合金では得られない高濃度の合金元素を含む固溶体である。これらの非晶質合金は特異な化学的性質を示す可能性がある。図17には INNaCl 中の $Fe_{80-x}Cr_xP_{13}C_7$ 合金の腐食速度を Fe-Cr 二元合金との比較に

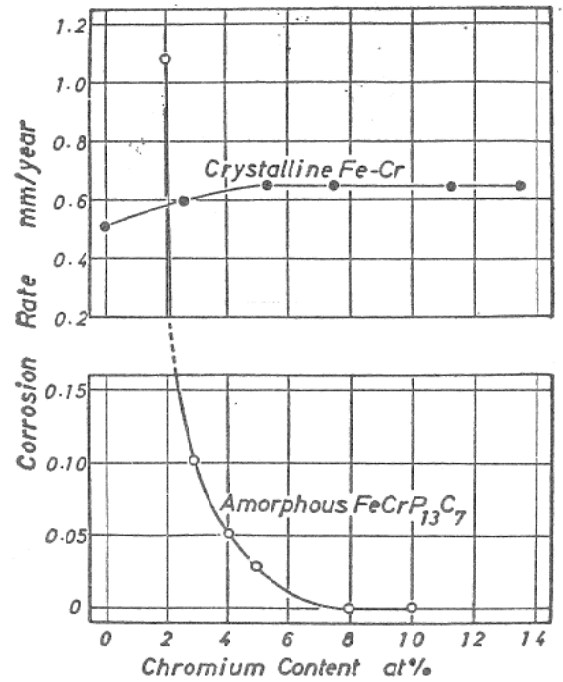


図17 室温における IN Na Cl 中の $Fe_{80-x}Cr_xP_{13}C_7$ 非晶質合金の腐食速度

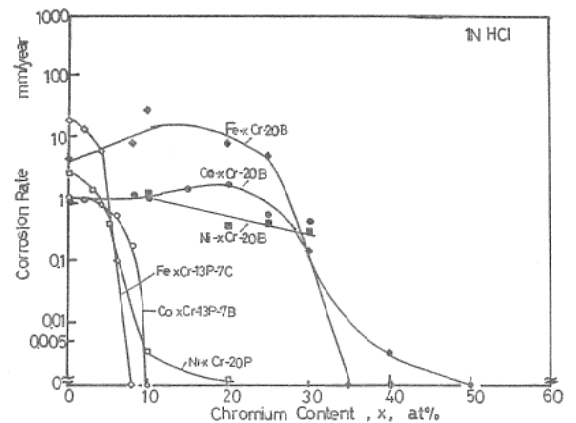


図18 室温における INH Cl 中の各種非晶質合金の腐食速度

において示してある¹³⁾。塩化物を含む水溶液中においては普通の結晶質ステンレス鋼においては孔食を発生し容易に腐食されるが、非晶質 Fe-Cr-P-C 合金は著しく高い耐食性を示す。これらは多量の P を含む Fe-Cr 合金は保護性の良い水和オキシ水酸クロムの被膜を形成するのに必要な地金の活性度が高く、また腐食の活性点が少ない電気化学的に均一な合金であることによる。とくに $Fe_{80}Cr_{10}P_{13}C_7$ 合金は INHCl 中においても自己不動態化する。図18¹⁴⁾に示すように半金属元素のうち P の特異な効果は他の

半金属元素を含む非晶質合金との比較でも明らかである。非晶質合金の応用は本論文で述べた高強度材, 高耐食性以外に, 良好な軟磁性材料としても注目されておりこれらの応用に関しては最近各種の文献が紹介されており, それらを参照されたい。

非晶質合金の超耐食性を利用した例として, 高速スパッター法により耐食性非晶質合金を材料の表面に被覆する方法がある。写真1¹⁵⁾は非晶質 $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{30}\text{Mo}_5\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金を被覆したものである。また従来の方法では箔化が困難で, 結晶質の粉末を利用していた材料接合用ろう材が液体急冷法により容易に非晶質箔化され, 接合信頼性や取扱性が向上している。写真2¹⁶⁾は著者らにより開発されたセラミックス接合用非晶質 Cu-Ti 合金ろうを示す。

最後に本稿をまとめるに当り多くの御指導をいただいた大阪大学溶接工学研究所岡本郁男教授に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 増本, 深道編: アモルファス合金 (1981), アグネ発行
- 2) 大中, 福迫: 日本金属学会編 42 (1978), 415.
- 3) H. Ishii, M. Naka and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU A29 (1981), 343.
- 4) D. R. Uhlmann: J. Non-Cryst. Solids 7 (1972), 337.
- 5) M. Naka, Y. Nishi and T. Masumoto: Proc, 3rd Int. Conf on Rapidly Quenched Metals vol. 1 (1978), 231.
- 6) M. Naka, A. Inoue and T. Masumoto: Sci, Rep. RITU A29 (1981), 184.
- 7) Y. Waseda, H. Okazaki, M. Naka and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU 26A(1976), 12.
- 8) J.D. Bernal: Proc Rog. Soc, London A319 (1970), 479.
- 9) M. Naka and T. Masumoto: Sci, Rep. RITU A27 (1979), 118.
- 10) M. Naka, S. Tomizawa, T. Watanabe and T. Masumoto: Proc, 2nd Intern. Conf, on Rapidly Quenehed Mettalls, (1975) 273, MIT Press.
- 11) M. Naka, T. Masumoto and H.S. Chen: Journal de Physique 41 (1980) C8-839.
- 12) J.J. Gilman and H.J. Leamy 編: Metallic Glasses, (1979) ASM 発行.
- 13) 奈賀正明, 橋本功二, 増本健: 日本金属学会誌 38 (1974), 835.
- 14) M. Naka, K. Hashimoto and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Solids 34 (1979), 257.
- 15) M. Naka, H. Fujimori, I. Okamoto and Y. Arata: Proc. 7+h Intern. Conf. on Vacuum Metallurgy, Iron and Steel Inst. of Japan, Tokyo, (1982), 650.
- 16) 奈賀正明, 岡本郁男, 荒田吉明, 金薫: 昭和58年度溶接学会春期講演概要集, P112.

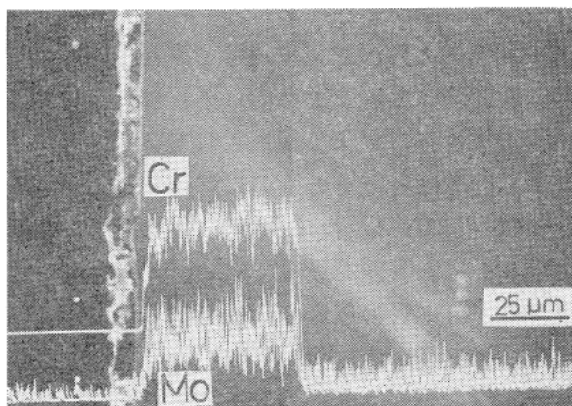


写真 1

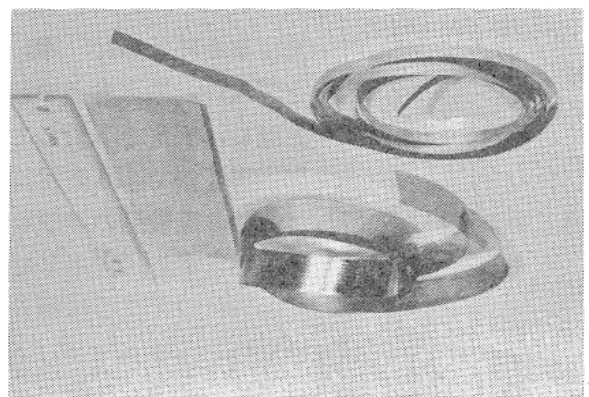


写真 2