

アモルファス合金の作成と物性変化

Preparation of Amorphous Alloys and a Study of the Physical Properties

井野 博満*・徳満 和人*・川野 紘志郎*

Hiromitsu INO, Kazuto TOKUMITSU and Koshiro KAWANO

最近、省資源的観点からも着目されているアモルファス合金について、
当研究室で行っている作成法の特徴と物性的研究の概要について述べた

1. はじめに

現在、アモルファス（非晶質）材料の作成はさまざまな合金系において試みられ、その研究範囲は急速に拡大している。われわれは、数年前から対ピストン急冷法によってアモルファス合金を作成しその研究を行ってきたが、^{1)~8)}本年度、さらに片ロール法、プラズマ溶射法を加え、広い範囲での試料作成と作成条件の比較検討を行っている。

次に、それら得られた合金について、種々の物性測定を行い、合金系のちがいを反映した構造モデルの確立と結晶化過程の解明を試みている。アモルファス合金の構成元素のちがいが、物性・生成条件・結晶化過程にどう影響するかを微視的統一的に解明する合金学的研究が、今後の新金属開発のために必要不可欠と考えられる。^{9)~10)}

2. アモルファス合金の作成

われわれが用いてきた対ピストン法急冷凝固装置は、高真空中で試料を浮遊溶解できるので、ガス雰囲気やノズル・るつぼからの汚染がなく、高い化学活性を持つ系でのアモルファス作成に適している。厚さ $\sim 50\mu\text{m}$ 、径 $\sim 20\text{mm}$ の均一な円板状試料が得られるのも物性測定に好都合である。¹⁾ただし、量産には向かない。われわれは稀土類金属ベースの合金、鉄基合金、Pd-Si合金などの研究を行ってきた。そのなかには、La-Snのように本研究室で初めて得られたアモルファス合金も含まれている。

対ピストン急冷法は、試料の作成効率という点では劣っているので、通常の片ロール法装置も本年度作成した。不活性ガス雰囲気中で試料を作成でき、幅 $\sim 3\text{mm}$ 、厚さ $\sim 20\mu\text{m}$ のアモルファス Fe-B; Fe-Co-Zr, Pd-Si などを得ている。

プラズマ溶射法によるアモルファス合金の作成については、ほとんど研究されていない。しかし、この方法は粉末状アモルファス試料、高融点金属基のアモルファス

合金の実現に大きな可能性をもっていると考えられる。本研究では、アトマイジング法によって作った径 $100\mu\text{m}$ 以下の $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 微粉末を 80 kW プラズマトロン溶射装置により、液体窒素によって冷却した銅製円筒上に吹きつけた。X線回折測定の結果は、アモルファス特有のハローパターンと結晶ピークとが重畳し、部分的に非晶質化していることがわかったので、さらに作成条件の改善を進める予定である。

3. Pd-Si 合金の時効挙動

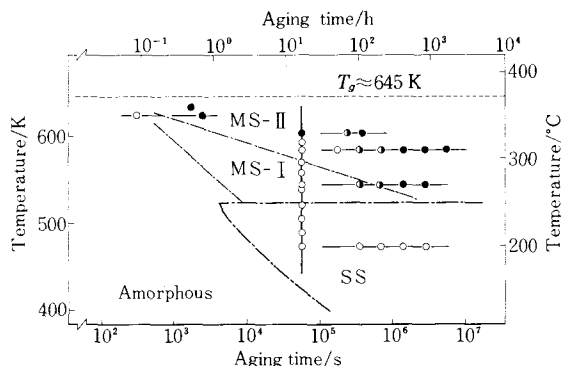
アモルファス Pd-Si 合金の構造と時効については、去年の省資源特集号⁶⁾にも書いたので繰り返さないが、その後、時効挙動に及ぼす因子と状況はほぼ解明されたのでその点について報告する。

アモルファス合金は材料としての大きな可能性を秘めているが、その最大の壁は熱的構造不安定性の問題であろう。筆者らは、アモルファス合金の低温時効過程で生成される SS 相（過飽和固溶体）の構造に興味を持ち、Pd-Si 系で実験を行ったが、従来の研究結果¹¹⁾と相違して、われわれの試料では SS 相は観測されず、アモルファス相が低温 ($200\sim 250^\circ\text{C}$) では安定であった。また、中間相 (MS I, II) を経ることなく安定相 $\text{Pd}_3\text{Si}+\text{Pd}$ の結晶化が観測された。^{4,8)}

第1図は、その相違を示す温度時間変態 (TTT) 図である。図中の SS 等の領域は文献¹¹⁾によるもの、測定データ (丸印) はわれわれの結果である。⁸⁾われわれの実験では 200°C 800 時間後もアモルファス相は安定であった。図中●印はわずかに結晶相が観測され始めた状態を示す。

ここで文献¹¹⁾によるデータはロール法により作成した試料をシリコンオイル中で時効したもの、われわれの結果は対ピストン法による試料を高真空中で時効した場合である。時効挙動のちがいの原因を明らかにする目的で、片ロール法によって試料を作成し真空時効した結果は対ピストン法試料の結果とほとんど差がなく、作成条件のちがいは本質的でないことがわかった。

* 東京大学生産技術研究所 第4部



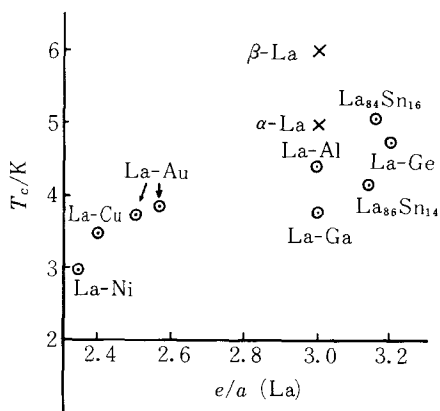
第1図 アモルファス $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金の温度時間変態(TTT)図 文献¹¹⁾によって区分された領域(SS, MS-I, MS-II)とわれわれの結果(○印, ●印, ◐印)⁸⁾は合わない。

次に、対ピストン法による試料をシリコンオイル中で時効したところ、従来の研究結果と同じく、 200°C 時効ではSS相、 310°C 時効ではMS II相が観測された。このことから、Pd-Si合金におけるSS相およびMS II相は真空中では形成されず、シリコンオイル中での時効で形成される特異な相であることが明らかになった。SS相はアルゴン雰囲気中でも形成され、通常の結晶合金では表面のアタックがあまり問題にならない雰囲気にも敏感なことは注意せねばならない。

さらに、このSS相はシリコンオイル中時効の場合でも、ごく表面層にしか形成されないことが明らかになった。 200°C で時効を続けると140時間後にはCuK α 線による回折実験でハローパターンはほとんど観測されなくなる(SS相によると考えられるfccピークのみ)が、この時点で、透過法によってメスバウアースペクトルを測定したところ、試料の大部分が依然としてアモルファス相であることを示した。一方、散乱法による表面状態の観測は、立方対称性をもつ結晶相の存在を示した。また、光学顕微鏡で試料断面を調べたところ、SS相と思われる腐食されやすい組織は表面の $1\mu\text{m}$ 以内にとどまっていた。SS相中にSi原子はどの程度固溶されているのかなど興味深い問題が残っているが、以上の結果からSS相の生成条件はほぼ明らかになったと考えられる。

4. La基アモルファス超伝導体

液体急冷法によってさまざまなアモルファス合金が作られるようになって、高い超伝導遷移温度 T_c を持った材料ができないかという期待が高まっているが、現在のところ最も高い T_c は $\text{Mo}_{80}\text{P}_{10}\text{B}_{10}$ の 9.0 K で、結晶の 21.5 K (Nb_3Ge) には及ばない。一般に、非晶質化するとフォノンスペクトル分布が低振動側へ移るので T_c は低くなるという説があるが、すべてこれで律せられるかどうかは不明である。



第2図 アモルファス La 合金の超伝導遷移温度 (T_c) を合金の平均化電子数 e/a に対して示す。

われわれは、単体では比較的高い T_c を持つ La(β 相)の $T_c=6.06\text{ K}$ をベースとしたアモルファス合金 (La-Au, La-Sn) の超伝導特性を調べた。第2図は、他の研究者の結果も含めて T_c を平均価電子数 e/a に対しプロットしたものである。全体として右上がりの傾向を示し、われわれが得た $\text{La}_{84}\text{Sn}_{16}$ が La 合金では最も高い T_c を示している。現在、周期律表で Sn よりさらに右側の元素とのアモルファス合金の作成を試み、 T_c の一般的傾向を明らかにしたいと考えている。

5. アモルファス Pd-Au-Si 合金の ^{197}Au メスbauer分光

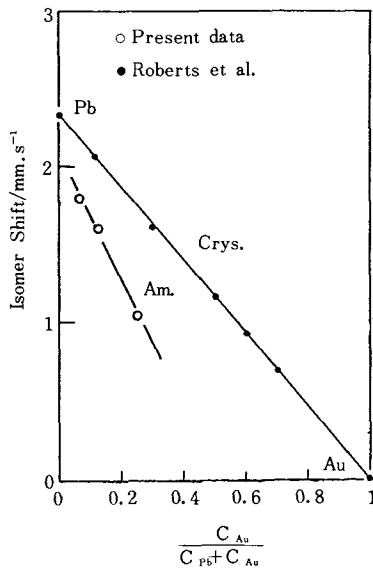
^{197}Au 核によるメスbauer分光は、用いる γ 線のエネルギー (77 keV) が高く無反跳分率が小さくなるため低温測定が不可欠なこと、親核 ^{197}Pt の半減期(18時間)が短いため原子炉で線源を作ってからすぐに測定を行わねばならないこと、などのため測定に手間がかかる核種であるが、アイソマーシフト δ が電子密度の変化に対し敏感なので精度の高い情報が得られる。

$\text{Pd}_{80-x}\text{Au}_x\text{Si}_{20}$ ($x=5, 10, 20$) の組成のアモルファス試料のメスbauerスペクトルを 16 K で測定した。 ^{197}Pt 線源は98%富化した ^{196}Pt を京大原子炉(KUR)で照射し作成した。 γ 線検出は高分解能 Ge 検出器によって、スペクトルは幅広い Lorentz 曲線ではほぼフィットできた。第3図は、得られた δ の値を組成に対してプロットしたもの(○印)である。比較のため Pd-Au 二元合金の値(●印)¹²⁾を同時に示した。

合金中の ^{197}Au 核アイソマーシフト δ と核位置での S 電子密度 $\rho(0)$ との関係は

$$\delta = 8.0[\rho(0)/\rho_{\text{Au}}(0) - 1] \text{ mm/s} \quad (1)$$

で与えられる。¹³⁾ここに $\rho_{\text{Au}}(0)$ は純金の S 電子密度である。第3図の測定値を(1)式に入れると、 $x=5, 10, 20$ に対し、それぞれ $\rho(0)/\rho_{\text{Au}}(0)=1.225, 1.201, 1.131$



第3図 アモルファス $\text{Pd}_{80-x}\text{Au}_x\text{Si}_{20}$ および二元結晶合金 $\text{Pd}_{100-x}\text{Au}_x$ のアイソマーシフトを Au 原子濃度 / (Au 原子濃度 + Pd 原子濃度) に対して示す。

が得られた。これらの値は、第3図からわかるように、対応する組成の結晶よりだいぶ小さい。

このように、アモルファス合金中の核位置 S 電子密度が減少する理由として、次の2つが考えられる。(i) Au 原子の体積 (specific volume) の増加、(ii) 原子配列の変化。(i) については、アモルファス合金は結晶より2%程度密度が低いので、その結果は0.2 mm/s 程度の δ の減少をもたらすと推定できる。この効果は第3図の傾向と一致するが、実験値の変化はもっと大きい。次に(ii)の効果であるが、Si 原子は Au 原子に対し電子を供与するドナーとして働くので、 δ を増やすと考えられ、逆である。Pd 原子もまた Au 原子に電子を供与することが Pd-Au 合金の結果から明らかであるが、アモルファスにおいて、Pd-Au 原子間の距離が大きくなると Pd からの電子供与が減り、 δ の減少をもたらすことが考えられる。

この項の研究は緒についたところであり、結晶化過程の研究や Au を含む他のアモルファス合金の物性研究に役立つところが大きいと期待している。

6. 結 び

アモルファス合金の研究はここ数年のうちに急激に発展した分野であり、昭55年度から文部省科学研究費特定研究もスタートした。新しい材料開発への期待と基礎物

性的興味とがないまぜになって研究が進められているのが現状である。それが研究の本来の姿であろうが、下手をするときさまざまな情報のなかで、あちこちと焦点が定まらぬことになる。

本研究では、アモルファス合金の作成法の問題 (対ピストン法、片ロール法、プラズマ溶射法)、熱的不安定性、超伝導特性、メスbauer分光法による構造解析など広い範囲のテーマをとりあげた。いささかアモルファス (無秩序) 的であるが、やがて実を結ぶことを期している。

謝 辞

本研究を行うにあたり、ご協力をいただいた第4部大蔵明光助教授、七尾 進講師に深く感謝する。また、研究室の長田和雄助手 (特別研究員)、梅津 清枝官、大学院学生細馬 隆君にも種々実験に協力していただいた。深く感謝する。

(1981年3月27日受理)

参 考 文 献

- 1) 井野, 大屋, 川野, 七尾, 並木, 吉岡, 生産研究, **28**, 58, 1976.
- 2) H. Ino and S. Nanao, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **26** A Suppl., 105, 1978.
- 3) S. Nanao, Y. Ohji, J. Sugiura and H. Ino, "Rapidly Quenched Metals II", **2**, 48, 1978.
- 4) H. Ino, S. Nanao and T. Muto, J. Phys. Soc. Japan, **46**, 63, 1979.
- 5) A. Matsuzaki, S. Nanao and H. Ino, J. Physique, **40**, C2-104, 1979.
- 6) 七尾, 松崎, 徳満, 井野, 西川, 生産研究, **32**, 80, 1980.
- 7) S. Nanao, K. Tokumitsu, A. Matsuzaki, H. Ino and S. Nishikawa, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **28**, A Suppl., 104, 1980.
- 8) K. Tokumitsu, S. Nanao, H. Ino and S. Nishikawa, Trans. Japan Inst. Metals, **22**, No. 3, 1981 (in press).
- 9) 井野, "アモルファス合金の可能性", 生産研究, **32**, 453, 1980.
- 10) 井野, 七尾, 長田, 文部省科研費特定研究アモルファス材料・物性 昭55年度研究成果報告書, p163, 1980.
- 11) T. Masumoto, H. Kimura, A. Inoue and Y. Waseda, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **26** A, 21, 1976, Mat. Sci. Eng., **23**, 141, 1976.
- 12) L. D. Roberts, R. L. Becher, F. E. Obenshain and J. O. Thomson, Phys. Rev., **137**, A895, 1965.
- 13) L. D. Roberts, Mossbauer Effect Data Index 1973, p349.