

非晶質合金の構造と時効

Structure and Aging Behavior of Amorphous Alloys

七尾 進*・松崎 明博*・徳満 和人*・井野 博満*・西川 精一*

Susumu NANAŌ, Akihiro MATSUZAKI, Kazuto TOKUMITSU,

Hiromitsu INO and Seiichi NISHIKAWA

1. はじめに

非晶質合金は通常の結晶相では不可能な組成の合金を一相で実現することができ、構造的にも化学的にも極めて均一な特性を持っている。構造的には結晶粒界、転位等乱れの局在化した部分を持たず均質な乱れの状態にある。化学的な組成のゆらぎも著しく小さい。これに起因して非晶質合金は多くの優れた性質を示すことが明らかになり、目下実用化を目指して、構造材料、磁性材料、耐蝕材料、超電導材料等の分野で開発研究が活発に行われている。

非晶質合金は「省資源」の立場から見ても

- 1) 希少な元素に代替して豊富で安価な元素の使用
- 2) 製造プロセスの簡略化によるエネルギーの節約
- 3) 製品の性能向上による材料またはエネルギーの節約の3点において非常に有用である。

トランス用非晶質磁性材料を例にとると

- 1) Co, Ni 等の希少で高価な元素を用いず, Fe, C, B, P 等を主成分にして従来と同等以上の軟磁性材料が得られる。
- 2) 製造プロセスは、溶解急冷とほぼ1回の時効だけで多くの場合十分であり、従来のように複雑な熱処理工程が不要であるから製造の際の熱エネルギーが大幅に節約できる。

3) 電力用トランス材および動力機用磁性材料の場合従来のFe-Si系のものに比較して数%損失を小さくすることができる。これは膨大な電力の節約に結びつく。

しかし、このように優れた性質を持つ非晶質材料も安定性に不安があるという大きな弱点がある。非晶質相は本質的に準平衡相であるから、温度を上げてゆくとついには結晶化してしまうし、200℃以下の低温でさえ徐々に構造や性質が変化していく。しかも、非晶質合金の構造はいまだに不明な点が多いし、時効特性も明確でないのが現状である。

本研究においては、非晶質合金の時効の機構を探るため、その基礎となる原子構造と時効挙動をPd-Si系非

晶質合金についてX線回折、メスバウア効果、熱分析によって調べた。加えて、メスバウアスペクトルの温度依存性からフォノンスペクトルの研究を行った。非晶質相のフォノンスペクトルは比熱、熱伝導等の特性はもちろん、超電導材料のように格子振動の役割が大きい材料開発と密接な関係を持つにもかかわらず現在のところ研究例が極めて少ない。

Pd-Si合金は、Pdが高価であり実用合金にはなり難い系であるが、非晶質相を得やすい最も標準的な系であるので今回はこれを対象とした。現在実用化と結びついた鉄系非晶質合金^{1),2)}や超電導体であるLa系非晶質合金^{3),4)}の研究も進めている。

2. 試料の作成

原材料は純度99.9%のパラジウム粉末と純度99.99%のシリコン粉末である。これを混合し、約100mgの円柱に加圧成形したものを真空中で徐々に加熱してガス出しを行いつつ、いったん融解する。その後、真空中で高周波浮遊融解し、two-piston法^{5),6)}により液体急冷して非晶質試料を得た。メスバウアスペクトル測定用の試料には⁵⁷Fe富化鉄、あるいは¹¹⁹Sn富化錫を0.3at%加えた。

得られた試料の形状は直径約20mm、厚さ約50μmの円盤である。

3. 非晶相の構造

Fig.1⁷⁾, Fig.2はそれぞれPd-Si系非晶合金の300Kにおける⁵⁷Feおよび¹¹⁹Snメスバウアスペクトルである。Fig.3とFig.4はこれから求めた四極子分裂およびアイソマーシフトのSi濃度依存性である。

四極子分裂 ϵ は

$$\epsilon = \frac{e^2 q Q}{2} (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (1)$$

と表される。ここで、 q および η は核位置における電場勾配テンソル成分 V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} ($|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$) によって $eq = V_{zz}$, $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ で与

* 東京大学生産技術研究所 第4部

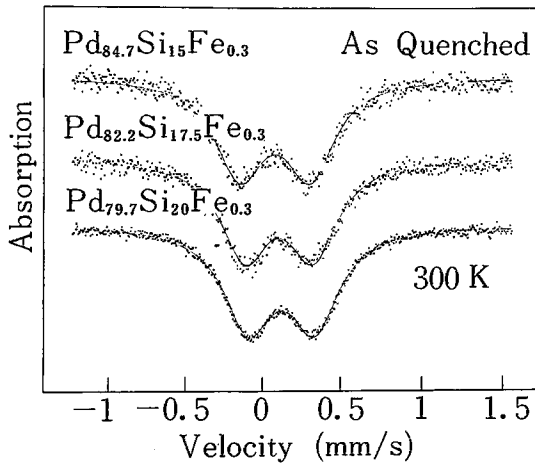


Fig. 1 Mössbauer spectra of ^{57}Fe in $\text{Pd}_{99.7-x}\text{Si}_x\text{Fe}_{0.3}$ alloys

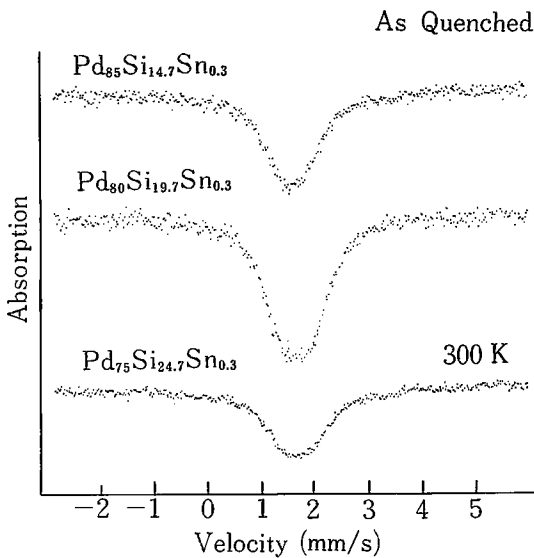


Fig. 2 Mössbauer spectra of ^{119}Sn in $\text{Pd}_{99.7-x}\text{Si}_x\text{Sn}_{0.3}$ alloys

えられる。 e は電子電荷であり、 Q は原子核の四極子モーメントである。したがって ϵ は核位置における電場勾配とその非対称性が大きいほど大きくなる。すなわち、 ϵ はメスバウア核の周囲の原子配位が立方対称あるいは球対称からずれるほど大きい。 Fig. 3 において 15~20 at% Si (非晶質相) の四極子分裂を 25 at% Si に外挿した値は Fe および Sn の双方ともに結晶 Pd_3Si の実験値とよく一致する。これは、非晶質 Pd-Si 合金の最近接領域の原子構造の平均値が Pd_3Si の構造に類似しており、前者と後者の主たる差異は Si 含有量の差に起因していることを示している。この結果は中性子回折実験の結果⁸⁾と一致している。

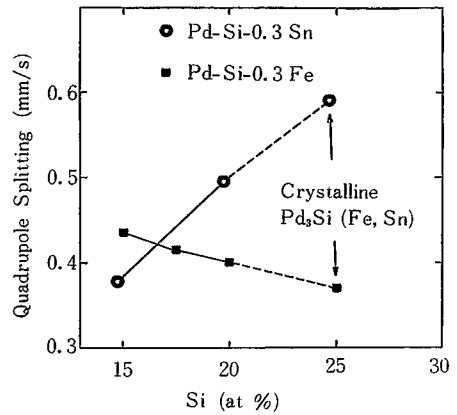


Fig. 3 Variation of quadrupole splitting with Si concentration

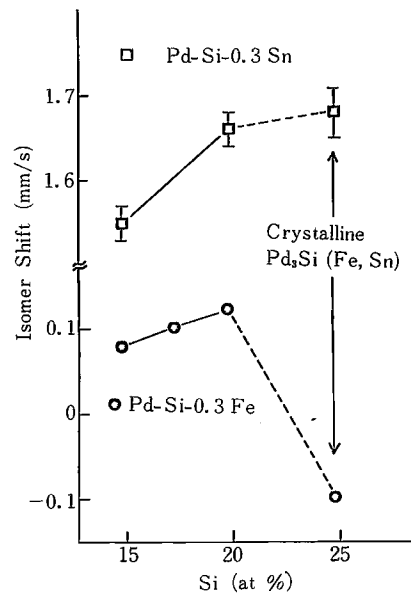


Fig. 4 Variation of isomer shift with Si concentration

四極子分裂の Si 濃度依存性は Fe と Sn で逆であるが、これは Sn が Si と、また Fe が Pd と置換していることを示唆している。 Pd_3Si はセメントイト構造^{9),10)}をとり、Pd 原子は縦長の三角柱の 6 個の頂点を占め、Si 原子はその体心にある。Pd 位置には最近接 Pd 原子間距離の大きなものと小さなものの 2 種類があるが Fe 原子は Pd 原子より原子半径が小さいから最近接原子間距離の小さい方を占めると考えられる。この位置における電場勾配は主として最近接の 2 個の Si 原子に支配されるがこの 2 個の Si 原子のなす角度は約 90 度であり 2 個の電荷の分布としては最も寄与の小さくなる位置にある。この配位は点電荷近似では 1 個の場合とほぼ同等の寄与となる。

したがって Si 量が減少し Pd₃Si の形が歪んでくると Fe 核の四極子分裂は大きくなる。一方、Si 位置においては Si 量が減少すると三角柱の側面に Pd 原子が近づいてくるために対称性がよくなる。したがって、Sn 原子が Si 原子と置換していれば、Sn の四極子分裂は Si 量の小さいところで小さく考えられる。

Table 1 に示すように原子半径のみから考えると Fe は Si と Sn は Pd とそれぞれ置換した方が都合がよいはずであるが、各原子の電子構造は遷移金属同志である Fe と Pd が近く、共に 4 価の半金属である Sn と Si が近い。この場合は電子構造の類似性の方が優勢であることになる。

Fig. 3 に示されているように、原子核位置における電子密度に関連するアイソマーシフトは 25 at Si の Pd₃Si における値が 15~20 at % Si の非晶質相の外挿から大きくはずれており、電子構造は非晶質相と結晶相で大きな差異があることが示唆されている⁷⁾。

4. 非晶相の格子振動

Fig. 5, Fig. 6 は、それぞれ Pd_{79.7}Si₂₀Fe_{0.3}, Pd₈₀Si_{19.7}Sn_{0.3} 非晶質合金の ⁵⁷Fe および ¹¹⁹Sn メスバウアスペクトルの温度による変化を示す。

メスバウア γ 線の波長を λ 、この方向への原子の平均自乗変位を $\langle x^2 \rangle$ とすると、無反跳率 f は

$$f = \exp(-4\pi^2 \langle x^2 \rangle / \lambda^2) \tag{2}$$

で与えられる。ここで原子のポテンシャルに調和近似を適用すると、

$$f = \exp\left[-\frac{6E_R T}{k \cdot \theta_D^2(-2)}\right] \tag{3}$$

at high $T (T \gg h\omega_m / 4\pi^2 k)$

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D(-1)}\right] \tag{4}$$

at low $T (T \ll h\omega_m / 2\pi k)$

となる。 E_R, k, T はそれぞれメスバウア核の反跳エネルギー、ボルツマン定数、試料温度である。 ω_m は最大角振動数である。 $\theta_D(-2)$ および $\theta_D(-1)$ は

$$\theta_D(n) = \frac{h}{2\pi k} \left[\frac{n+3}{3} \langle \omega^n \rangle \right]^{1/n} \tag{5}$$

($n = -2, -1, 1, 2$)

で与えられるデバイパラメータである。ただし、 h はプランク定数、 ω は角振動数である。

フォノンスペクトルがデバイ模型に従うとすると、デ

Table 1 Atomic weight and radius for the alloy elements

	Atomic W.	Atomic Radius(A)
Pd	106.4	1.38
⁵⁷ Fe	57	1.24 (α), 1.29 (γ)
Si	28.1	1.18
¹¹⁹ Sn	119	1.40
Pd ₈₀ Si ₂₀	(90.7)	—

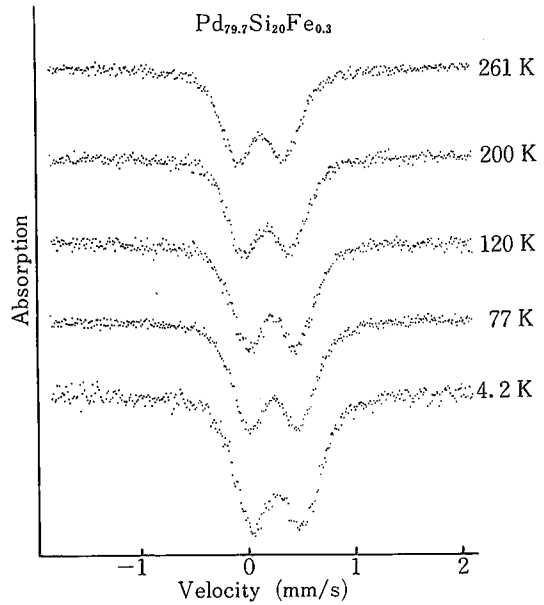


Fig. 5 Mössbauer spectra of ⁵⁷Fe for Pd_{79.7}Si₂₀Fe_{0.3} as a function of temperature

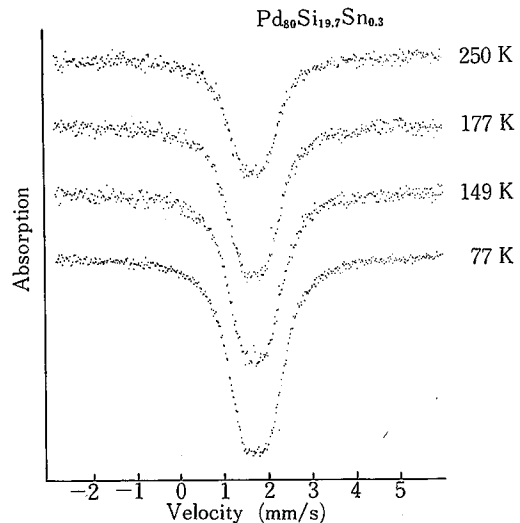


Fig. 6 Mössbauer spectra of ¹¹⁹Sn for Pd₈₀Si_{19.7}Sn_{0.3} as a function of temperature

バイ温度を θ_D^f として

$$f = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D^f} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D^f} \right)^2 \times \int_0^{\theta_D^f/T} \frac{udu}{e^u - 1} \right\} \right] \quad (6)$$

となる。テバイ模型が成立する場合には(5)の $\theta_D(n)$ と θ_D^f はすべて等しくなる。

メスバウア核の単位試料面積当りの数が十分少なければ、スペクトルの吸収面積(水平線以下の部分)は同一測定条件のもとで無反跳分率と比例関係にある。本実験においてはこの関係が十分成立する。

メスバウアスペクトルの重心は原子の熱振動の影響で

$$\delta = -\frac{\langle V^2 \rangle}{2c} \quad (7)$$

で表される量だけ温度に伴って変化する。これは2次ドップラーシフトと呼ばれる。ただし $\langle V^2 \rangle$ は原子の速度の自乗平均、 c は光速である。調和近似を用いると

$$\delta = -\frac{3k}{2mc} \left[T + \frac{\theta_D^2(2)}{20 \cdot T} \right] \quad \text{at high } T (T \gg h\omega_m/4\pi^2k) \quad (8)$$

$$\delta = -\frac{9k\theta_D(1)}{16mc} \quad \text{at low } T (T \ll h\omega_m/2\pi k) \quad (9)$$

と表すことができる。 m は原子の質量である。

Fig. 7 は吸収面積 A の対数を温度に対しプロットしたもので、この勾配から(3)式により $\theta_D(-2)$ が求まる。またこのグラフの切片と $4.2K$ の A の値から(4)式により $\theta_D(-1)$ が求まる。また f と A の比例定数と θ_D^f をパラメータとして(6)式に従って最小自乗法で解析すると Fig. 8 の曲線が得られる。これから、無反跳分率の温度変化は ^{57}Fe , ^{119}Sn の双方ともテバイ模型でよく表されることがわかる。

Fig. 9 は $\delta + \frac{3kT}{2mc}$ を $1/T$ に対しプロットしたもので、この勾配から(8)式に従って $\theta_D(2)$ が求まる。また δ の $4.2K$ の値から(9)式より $\theta_D(1)$ が求まる。

Table 2 は以上の結果をまとめたものである。無反跳分率の測定から得られる θ_D^f , $\theta_D(-2)$, $\theta_D(-1)$ はフォノンスペクトルの低振動数側の寄与が大きく、2次ドップ

Table 2 Experimental values of Debye parameters

	$\text{Pd}_{79.7}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{0.3}$	$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{19.7}\text{Sn}_{0.3}$
θ_D^f	$337 \pm 5 \text{ K}$	$225 \pm 10 \text{ K}$
$\theta_D(-2)$	$353 \pm 5 \text{ K}$	$230 \pm 10 \text{ K}$
$\theta_D(-1)$	$500 \pm 200 \text{ K}$	
$\theta_D(1)$	$310 \pm 15 \text{ K}$	
$\theta_D(2)$	$314 \pm 5 \text{ K}$	$400 \pm 50 \text{ K}$

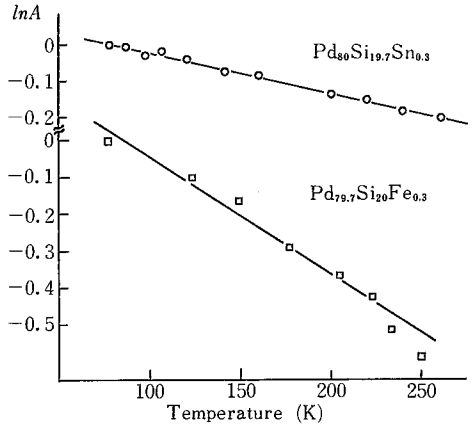


Fig. 7 Plots of $\ln A$ versus temperature

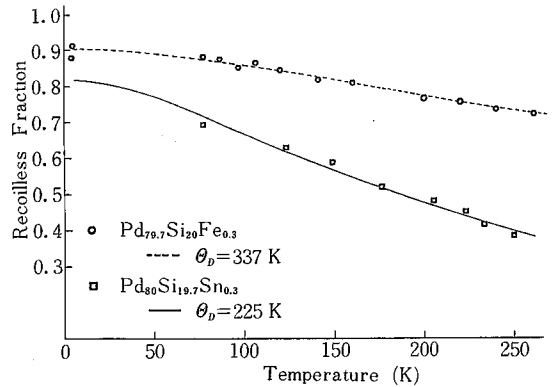


Fig. 8 Recoilless fraction as a function of temperature for amorphous $\text{Pd}_{79.7}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{0.3}$ and $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{19.7}\text{Sn}_{0.3}$ alloys

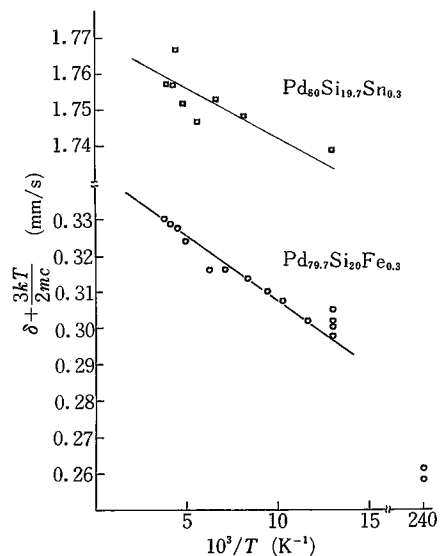


Fig. 9 Variation of the 2nd-order Doppler shift with temperature

ラシフトの測定から得られる $\theta_D(2), \theta_D(1)$ は高振動数側の寄与が大きいことが知られている。

^{57}Fe と ^{119}Sn では求められたデバイパラメータの値にかなりの差があり, ^{57}Fe の方が大きい。この原因としては Fe と Sn では最近接原子との力定数が異なることと, Table 1 にみられるように Fe および Sn がそれぞれが置換している Pd および Si 原子と原子量が大きく異なることの二つが考えられる。不純物からみたデバイ温度とマトリクスのデバイ温度 θ_D の比は, 最も簡単な形では

$$\theta_D'/\theta_D = \left(\frac{M}{M'} \cdot \frac{r'}{r} \right)^{1/2} \quad (10)$$

で与えられる¹¹⁾。ここで, M, M' はそれぞれマトリクスおよび不純物の原子量, r, r' はそれぞれマトリクス間における力定数, マトリクスと不純物の力定数である。 r'/r の値は明らかでないが Pd マトリクス中の Fe, Sn の値から推測すると 1 よりやや小さい程度と思われる。 r'/r を 1 と仮定すると θ_D'/θ_D の値は ^{119}Sn および ^{57}Fe についてそれぞれ 0.87 および 1.26 となる。この値により Table 2 の結果を解析するとマトリクスのデバイ温度は約 270 K となる。この値は Pd-Si-Cu 非晶質合金において比熱^{12), 13)} および音速測定¹²⁾ により低温で求められた値約 250 K よりやや高めである。

Fe はマトリクスより質量が小さく Sn は大きいから Fe は高振動側に Sn は低振動側にそれぞれローカルモードを生じて, フォノンスペクトルの重心を Fe は高振動側に Sn は低振動側にそれぞれ移動させる。いずれの場合も f に関してはデバイ模型と一致がよかったから低振動数側

のフォノンスペクトルは Fig. 10 の a) および b) に示すように二次関数的に立ち上がらなければならない。したがってマトリクスのフォノンスペクトルは c) のような模式図で表されると思われる。Pd と Si の結合の寄与は高振動側に裾野を引いて出現するであろう。Fig. 10 の破線はデバイ模型によるフォノンスペクトルである。これまで行われた非晶質金属のフォノンスペクトラムのモデル計算¹⁴⁾ は Fig. 10 の d) に示されているように低振動数側の密度が非常に大きくなっているものが多いが, 本実験の結果はこのようなモデルとは一致しない。しかし最近の精度の高い計算^{15), 16)} とは比較的良好に一致する。

5. 時効挙動

i) 温度-時間変態 (TTT) 図

Fig. 11 は $\text{Pd}_{79.7}\text{Si}_{20}\text{Fe}_{0.3}$ 非晶質合金における 16 時間の等時焼鈍に伴う X 線プロファイルの変化である。591 K まで結晶相の発生が全くみられない。Fig. 12 は $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶質合金の 583 K における等温焼鈍の際の X 線プロファイルである。200 時間近傍で結晶化が始まり, 800 時間で完了する。いずれの場合も中間相の形成は観測されず, 直ちに Pd_3Si と Pd に分解する。Fig. 13 はこれらの時効の結果を TTT 図にまとめたものである。曲線で囲まれた MS-I と SS と記された領域は Masumoto ら¹⁷⁾ により報告された中間相生成領域である。この図で明らかのように Masumoto らと我々の結果には大きな差異がある。Fig. 13 の結果の一部から, 我々の実験結果は非晶質相の安定性がとくに低温領域でよいこと, 中間相の生成が観測されないことを既に報告している⁷⁾ が今回の実

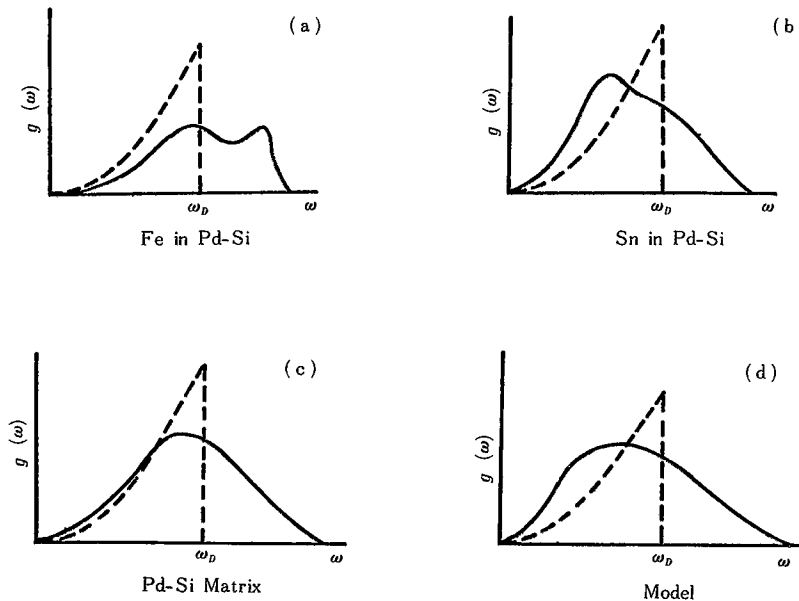


Fig. 10 Phonon spectra for various situations

験でその様相はさらに明確になった。実験は試料の製造法と時効の雰囲気異なる。Masumotoら¹⁷⁾は遠心急冷法で試料を作製し、シリコン油中で時効を行っているのに対し、我々はtwo-piston法で試料を作成し真空中で時効を行っている。その後金田ら¹⁸⁾は真空中とシリコン油中における時効の差を調べシリコン油の時効挙動への影響が大きいことを報告している。アルゴン雰囲気中でも時効挙動が変化することも報告されており¹⁹⁾時効雰囲気の効果については今後さらに検討を要する。

本実験においても試料によって非晶質相の安定性がかなり異なることが観測された。これは冷却速度のばらつきにより非晶質構造に違いを生ずることを示唆している。製造法が違うと冷却速度が異なるので非晶質の原子構造に微妙な差異を生ずることが考えられる。冷却速度によ

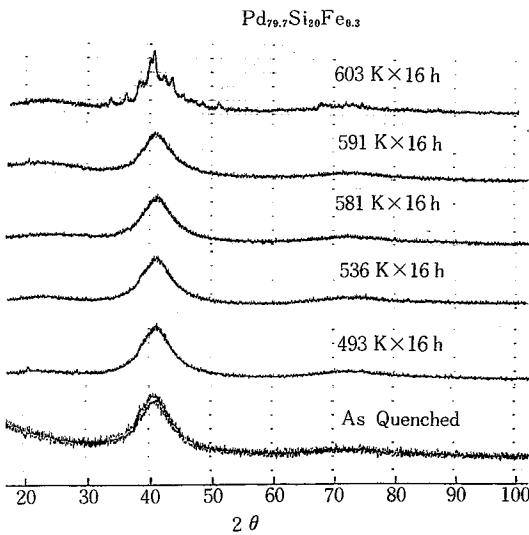


Fig. 11 Variation of X-ray profile of $Pd_{79.7}Si_{20}Fe_{0.3}$ with isochronal annealing of 16 hours

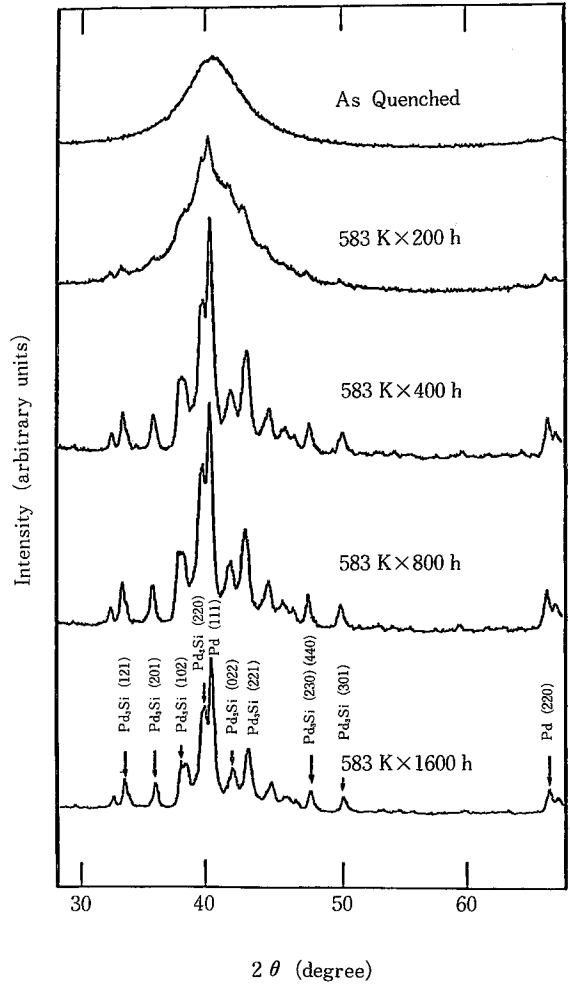


Fig. 12 Variation of X-ray profile of $Pd_{80}Si_{20}$ with isothermal annealing at 583 K

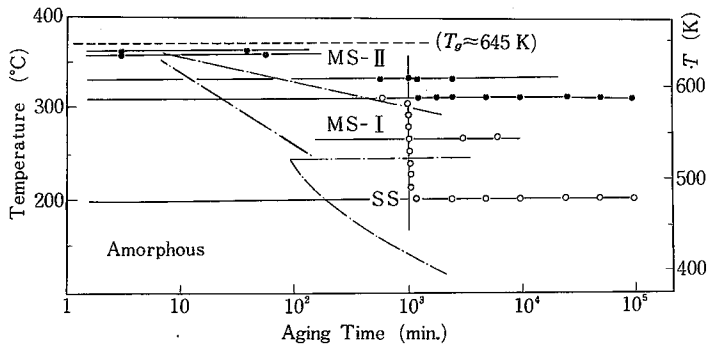


Fig. 13 Temperature-time transformation diagram of amorphous $Pd-Si$ system. Open circles indicate the amorphous phase. Closed ones indicate the crystalline phase or the mixture of the amorphous and crystalline phases. Regions denoted as MS-I, MS-II and SS are the results by Masumoto et al.¹⁷⁾

る非晶質構造の違いとその時効挙動への影響についても詳細な検討が必要である。

ii) 熱分析

非晶質合金の結晶化過程の研究においては構造の研究はもちろん速度論的研究も重要である。熱分析法は変態率の測定が可能であるから速度論的研究に最も適している。この方法による研究はこれまで数例^{20), 21)}行われているが、いずれも三元系の実験であり2カ所に生じているピークの分離に任意性が生じる点と実験温度がガラス転移温度 T_g 以上であるので結晶化過程でなく過冷液体の凝固過程を調べていることに問題点がある。

本実験は Pd-Si 二元系非晶質合金について T_g 以下で Perkin Elmer 社製 DSC II を用いて示差熱測定を行った。試料の重量は約 10 mg、雰囲気は高純度窒素である。室温から設定温度までの昇温速度は 320 K/min であった。ピークは 1 個だけ観測された。

変態率 y は各時間の放出熱量を全放出熱量で規格化することにより求められる。Fig.14 は y を時刻 t の対数に対してプロットしたものである。

検討すべき速度式は、自己触媒反応式

$$dy/dt = K(1-y)y, \quad (11)$$

$$\text{または } \ln\left(\frac{y}{1-y}\right) = Kt + I, \quad (11)'$$

と Johnson と Mehl²²⁾ および Avrami²³⁾ によって与えられた式

$$dy/dt = K^n t^{n-1} (1-y), \quad (12)$$

$$\text{または } \ln \ln\left(\frac{1}{1-y}\right) = n \ln K + n \ln t, \quad (12)'$$

である。ただし、 K , n , I はそれぞれ速度定数、変態機構に対応するパラメータ、積分定数である。

Fig.15, Fig.16 はそれぞれ(11)'式, (12)'式に対応するプロットである。Fig.15においては直線関係が観測されず自己触媒機構は否定される。Fig.16では反応の初期および後期ではそれぞれ $n=3\sim 4$, $1\sim 2$ に対応する直線関係がみられる。したがって、核生成成長論²⁴⁾の枠内では、初期は共析変態で核形成速度が減少する場合に、後期は拡散律速で微細粒から種々の形状の析出物への成長にそれぞれ対応することになる。しかし、スピノーダル分解の可能性も考えられるので、X線小角回折測定と顕微鏡観察による研究が必要であり今後の課題となる

6. おわりに

非晶質合金の時効挙動が、試料の作成条件と時効の際の雰囲気が大きく変化することを報告したが、その原因、機構は明らかでない。時効特性は非晶質合金を実用化する上で最も重要であるから、この解明は目下の急務であ

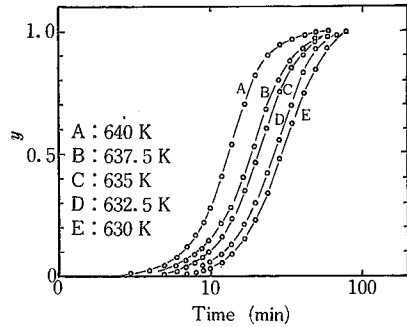


Fig. 14 Plots of y versus $\log t$

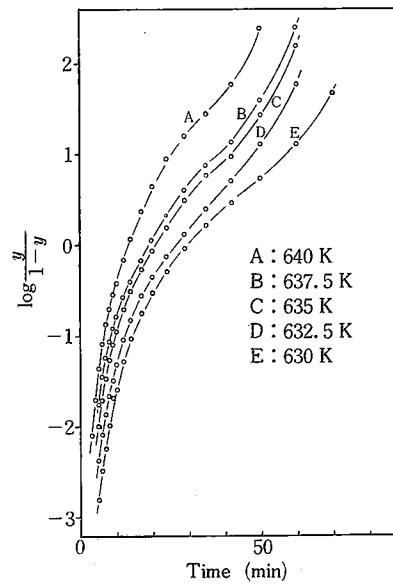


Fig. 15 Plots corresponding to the equations of autocatalytic reaction

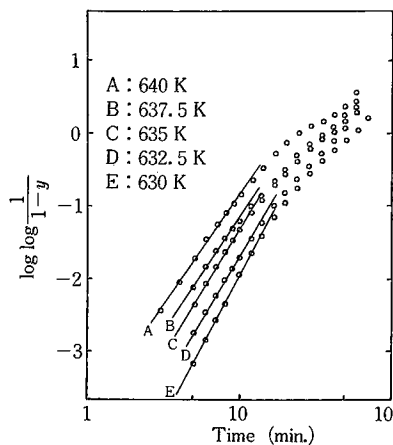


Fig. 16 Johnson-Mehl-Avrami plots for $Pd_{20}Si_{80}$

る。時効挙動の研究は結晶化過程の熱力学や速度論的研究と原子構造や電子構造の研究が結びついてゆかねばならない。現在のところ、前者の研究は数が少ないので特にこの分野の研究を充実させていく必要がある。後者の分野において合金に関してはその研究が緒についたばかりであり、基礎的データの蓄積が重要である。

本研究を行うにあたり、熱分析装置をこころよく使わせてくださった熊野谿研究室に感謝する。

(1979年12月26日受理)

参 考 文 献

- 1) H. Ino and S. Nanao: Science Reports of the Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, Suppl. (1978) 105
- 2) 大屋広茂, 井野博満, 七尾 進: 生産研究, **31** (1979) 223
- 3) S. Nanao, Y. Ohji, J. Sngiura and H. Ino: Rapidly Quenched Metals Vol. 2 (1978), edited by B. Canter (The Metals Society, London) p. 48~55
- 4) S. Nanao, J. Sugiura, H. Ino, Y. Maeda and H. Sakai: J. de Phys., C-2 (1979) 123
- 5) D. R. Harbur, J. W. Anderson and W. J. Maraman: Trans. Met. Soc. AIME., **245** (1969) 1055
- 6) 井野博満, 大屋広茂, 川野紘志郎, 七尾 進, 並木 徹, 吉岡振一郎: 生産研究, **28** (1976) 58
- 7) H. Ino, S. Nanao and T. Muto: J. Phys. Soc. Japan, **46** (1979) 63
- 8) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **23** (1976) 215
- 9) B. Aronsson and A. Nylund: Acta Chem. Scand., **14** (1960) 1011
- 10) S. Nagakura: J. Phys. Soc. Japan, **14** (1959) 186
- 11) W. A. Steyert and R. D. Taylor: Phys. Rev. A **134** (1964) 716
- 12) B. Golding, B. G. Bagley and F. S. L. Hsu: Phys. Rev. Letters, **29** (1972) 68
- 13) U. Mizutani and T. B. Massalski: to be published
- 14) J. J. Rehr and R. Alben: Phys. Rev., **16 B** (1977) 2400
- 15) L. V. Heimendahl: J. Phys. **F9** (1979) 161
- 16) R. Yamamoto, K. Haga, T. Mihara and M. Doyama: to be published
- 17) T. Masumoto and R. Maddin: Mater. Sci. Eng., **19** (1975) 1, T. Masumoto, Y. Waseda, H. Kimura and A. Inoue: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **A26** (1976) 21
- 18) 金田安司, 奈賀正明, 福永俊晴, 鈴木謙爾, 増本健: 日本金属学会講演概要, 1979年4月, p195
- 19) 前田正雄: 文部省科研費総合研究(B)研究会, 1979年12月
- 20) B. G. Bagley and E. M. Vogel: J. Non-Crystalline Solids, **18** (1975) 29
- 21) A. Azoulay, H. Thibierge and A. Brenac: J. Non-Crystalline Solids, **18** (1975) 33
- 22) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Am. Inst. Min. (Metall.) Eng., **135** (1939) 416
- 23) M. Avrami: J. Phys. Chem. **9** (1941) 177
- 24) J. W. Christian: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed. (Pergamon, Oxford, 1975)