特集・I

電磁気機能性繊維

—アモルファス金属繊維—

田 川 高 司

1. はじめに

ハイテク分野を取扱う最近のマスコミは、いくつかの言葉を流行語のように使って、その研究や技術分野のムードを盛りあげているように思われる。“アモルファス”もそういった語感を備えた言葉になってきたようで、やたらと使われている。筆者は最近ある商品の広告につけられた“アモルファス ウィスカー”なるキャッチフレーズを見つけて仰天した。構造物性に多少の素養のあるがゆえに、非晶質のウィスカーかと思ったのである。この広告はいま先端技術に関係している二つの言葉のイメージを巧に商品に結びつけようとしているにすぎない。約20年前、ナイロン繊維等のX線写真にあらわれる非晶性散乱をめぐって、繊維構造中に本当にアモルファス状態が存在するという説と、その散乱は乱れを含むパラクリスタル(準結晶)の影響であって、アモルファスは存在しないという説があって、はなやかな議論がくり返された。当時はパラクリスタルが優勢で、アモルファスが広告に顔を出すなど、夢にも想像しなかった。

元来、アモルファス(amorphous)は「無定形」あるいは「無組織」を意味して、生物学など広い分野で使われてきたが、材料科学の分野では、規則正しい原子配列を示す結晶(crystal)に対する状態として、長距離にわたる原子配列に規則性のない、無秩序な原子集合状態としての「非晶質」を意味する言葉として用いられている。金属の場合、理想的なアモルファス構造がえられると、その一つの物体全体にわたって、微細構造的に異方性がなく、等方的、均質であるため、結晶質金属にみられるすべり面や局所的な構造不整、粒界などが存在しない。したがって、同じ化学組成の結晶質金属とくらべると、力学的、電磁気的など種々の物性に特徴があらわれる。

アモルファス金属材料、とくに電磁材料としての特性

を示す材料の組成としては、①Fe, Co, Niなどの遷移金属と、P, C, B, Si, Geなどの半金属(メタロイド)との合金を主体とするもの、②遷移金属とZr, Nb, Taなどの金属との合金を主体とするもの、③遷移金属とY, Nd, Sm, Gd, Tb, Dyなどの希土類金属の合金を主体とするものが知られ、これらのほか、最近では金属酸化物によるアモルファス材料の研究も進められている。

アモルファス金属の製法には大別して、①真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD(chemical vapour deposition)などの方法によって、ガス状金属を基板上に急冷付着させて薄膜をつくる方法、②電解メッキあるいは無電解メッキ法により、金属イオンを金属、プラスチック等の陰極板上に非晶質金属薄膜として析出させる方法、および③熔融金属を急冷して薄帯(リボン)、線材、粉末に製造する液体急冷法がある。アモルファス金属の生成のきめてとなる冷却速度は①の蒸着法やスパッタ法で $10^7 \sim 10^9$ °C/sec、③の液体急冷法では $10^6 \sim 10^8$ °C/secと推定されている。^(註)

2. アモルファス金属繊維の製造

リボンや線材、粉末など、アモルファス材料を大量に製造するには、液体急冷法によらねばならない。液体急冷法による非晶化の研究は、1960年にDuweyがAuとSiを材料としてはじめて行なった。その後、約10年を経て、1970年頃リボンを連続的につくるいくつかの方式が開発された。図1はその代表例を模式的に示しており、いずれも熔融金属を回転中のローラーの内面あるいは表面に流して、急冷、凝固させ、薄板をえるものである。

図1 アモルファス金属リボンの連続作製法^{1,2)}

Amorphous Metal Fibers having Electro-Magnetic Functions
TAKASHI TAGAWA
UNITIKA Ltd.

ユニチカ(株)技術開発本部

(a)の遠心急冷法は東北大学の増本教授により初めてアモルファス金属の連続試料の作成に成功した時用いられた。この思想は後述の繊維状試料作製の回転水中紡糸法にうつがれている¹⁾。(b)の単(片)ロール法、(c)の双ロール法は現在のリボン製造に用いられている方法で、単ロール法では幅10 cm、長さ数100 mの薄帯が連続的に製造されている。単ロール法は片面からの冷却であるため、表面形状や厚さ制御が比較的困難である。一方、双ロール法は両面冷却のため、寸法精度はよいが、調整が難しく、広幅のリボンをつくるのには適していない²⁾。

上述のリボン製造では、熔融金属(溶湯)を冷却ロール表面に接触させることにより急冷して製造するのに対し、きれいな円形断面のアモルファス金属繊維をつくるには、溶湯が固化する以前に固体表面に接触させることなく、非晶質化に必要な 10^4 °C/sec以上の超急冷によって製糸せねばならぬという困難をとまう。繊維状の金属材料を製造する方法としては、melt-extrusion, chill-block melt spinning, pendant drop melt extraction, melt drag, crucible melt extraction, glass-coated melt spinningといった種々の方法が試みられてきた^{3,4)}。ここでえられる繊維状物は、直径10 μ m程度の細いものから、数100 μ m以上のワイヤー状のものまで種々あり、繊維とよぶのにふさわしくないものもあるが、ここではそれらも含めて繊維あるいは線材と呼ぶことにする。このような繊維状物の製造において、均一で連続した金属線材をつくることは、溶湯の低い粘性と高い表面張力のために非常に困難であった。1978年中大ら⁵⁾は回転水中紡糸法とよばれる図2に示すような装置を考案し、鉛繊維の凝固機構についての研究結果を発表した。この装置は高速回転するローラーの内側に水を入れ、遠心力によって適当な厚さの水の層をローラー内面に保持させた状態で、水層の表面近くに設けたノズルから溶湯を噴出させ、水層で急冷固化した線材を引きとるものである⁶⁾。

図2 回転水中紡糸装置⁵⁾

1: 石英管, 2: ノズル, 3: 熔融金属, 4: 線材およびジェット, 5: 加熱炉, 6: トラバース装置, 7: 回転ドラム, 8: 冷却水層, 9: モーター, 10: ガス圧

Hagiwaraら⁸⁾はこの種の装置によってアモルファス金属繊維の製造に関する詳細な検討を行なっている。以下この報告に基づいて述べよう。

使用された装置は原理的に図2と同一のもので、回転ローラーの直径は50 cm、回転速度は340 rpm、冷却水の深さは2.5 cmである。実験に用いられた合金組成はFe, Si, Bの3元系で、組成比を原子%で示した添字によって、 $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Si}_x\text{B}_y$ のようにあらわされるものと、Si, Bをそれぞれ10, 15原子%に固定し、Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni, Pd, Alから選ばれた1種の金属元素MとFeとの合計が75原子%になるようにした4元系の組成のもの、 $(\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x)_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ について検討している。

紡糸実験に先立ち、彼らは各組成による非晶質の形成のしやすさを調べるため、各種組成の溶湯から3000~5000 rpmで回転する銅製の冷却ローラー上で連続的に厚さを変化させたりリボンを作製した。その表面の100倍の光学顕微鏡観察と、X線散乱図から判定して、アモルファスリボンを生成する限界厚さを求めた。図3はその結果を示すもので、横軸は合金中のBの含量、縦軸はSiの含量をあらわしている。格子状に並んだ実験組成を示す点の上に書かれた数字は限界厚さ(μ m)を示している。等高線状に描かれた実線や破線の様子から、最も厚い250 μ mの非晶質リボンを形成できる組成は、 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ の付近であることがわかる。

3元系でえられた最も非晶質しやすい組成 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ に、Feに置きかえるかたちで第4の元素Mを添加したときの結果が図4に示されている。横軸は添加量、縦軸は非晶質リボンの限界厚さで、各元素の効果が曲線によって示されている。結果をみると、(1)Ta, W, Mo,

図3 FeSiB 3元系合金の組成によるアモルファスリボンの生成限界厚さ⁸⁾

図4 $(\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x)_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 系合金のアモルファスリボン生成限界厚さにおよぼす添加金属の影響³⁾

Nbは少量の添加によって、非晶化を一担促進するが、多量の添加は妨げとなること、(2) Co, Niは多量添加しても非晶質形成にはほとんど影響しないこと、(3) Cr, V, Mn, Zr, Al, Pdは非晶化を強く阻害することを示している。

さて、前述の装置を用いて最も非晶化しやすい $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ 合金の紡糸実験が行なわれている³⁾。均一できれいな形状の線材をうるための主な条件は、(1)石英管の先端と冷却水の間の距離を5 mm以下とし、ノズルを水面に対して30~90°の角度に設定すること、(2)ルビーのノズルの孔径は0.1~0.3 mmのものが使用されたこと、(3)冷却水温度は約278 Kであり、(4)約0.35 MPaのアルゴンガス圧で熔融金属を押し出し、10.3 m/secの噴出速度がえられていたことが述べられている。そして連続で太さむらわない線材をうるには、溶湯の噴出速度と回転ドラム中の水の速度の関係が重要であると指摘している。またこの組成の合金の T_g はおおよそ800 Kと推定され、熔融温度1370 Kから約1.1 msecで急冷されているとして、0.1 mm径の線材に対し 5×10^5 K/secのオーダーの冷却速度がえられているものと計算している。この実験でえられた $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ アモルファス線材の最大直径は270 μmであり、図3のリボンでえられた厚みとよく一致している。

得られたアモルファス線材は適当な径のダイヤモンド

ダイスを通す伸線加工により、細くすることができる。実験では200 μm径の線材が、くり返し伸線され50 μmに加工されている。アモルファス線材の大きな特徴は、伸線中に加工硬化をおこさず、従って、焼なまし(annealing)作業を必要としない点にあることが述べられている。

3. アモルファス金属繊維の性質

アモルファス金属繊維の一般的性質が、急冷材(as cast; 紡糸されたままのもの)、線引材(as drawn; 伸線加工をほどこしたものの)の両者について、ピアノ線と比較して表1に示されている。これらおよび以下に述べるデータは、上述の実験をもとに、水中紡糸法や合金組成に改良を加えてえられたものである。表1で線引材の直径は、急冷材に対し、伸線加工による細化分だけ細くなっている。強度、伸び、ヤング率に対する傾向は、対応する試料の荷重-伸長曲線(図5)からも知ることができる。急冷材の大きな特徴は、破断点に至るまで降伏点がなく、S-S曲線が全域にわたって直線であること、一方、線引材では高応力域で降伏現象を示し、伸びが大きくなっている点である。Hagiwaraら³⁾は測定に際し、強度は線径に影響されないが、伸びは直径が大きくなるにつれて増大すると報告している。 FeSiB の3元系に対してNbやTaを加えた4元系線材の強度は420 kg/mm²に達し、断面積当りの強度ではケブラーに勝り、高強度炭素繊維に匹敵する材料である。Co, Niは4元系線材組成 $(\text{Fe}_{100-x}\text{M}_x)_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ で全量のFeと置き換えることができる。このようなCo系、およびFePC系、Pd, Ptをベースとする線材のヤング率はInoueら⁷⁾の文献に詳しい。

表1から明らかなように、アモルファス金属線材の硬度(ピッカース硬度)はピアノ線にくらべて高い。これはSi, Bの添加効果によるものである³⁾。これらの元素

表1 アモルファス金属繊維の諸物性¹⁰⁾

	アモルファス金属線		ピアノ線
	急冷材	線引材	線引材
線径(μm)	125	100	130
引張強さ(kg/mm ²)	330	380	300
伸び(%)	2.3	4.2	2.2
ヤング率(kg/mm ²)	15500	15000	20000
ピッカース硬さ(DPN)	940	900	730
密度(g/cm ³)	7.2	7.2	7.8
線膨張係数(10 ⁻⁶ /℃)	8.7	—	12
結晶化温度(℃)	530	530	—
比抵抗(μΩcm)	130	130	10

図5 アモルファス金属線材、ピアノ線、ステンレス線の荷重-伸長曲線¹⁰⁾

図6 熱処理によるアモルファス金属線、ピアノ線の強度変化¹⁰⁾

の添加により、密度もピアノ線より小さい。線膨張係数が小さい点もこの線材の特徴である。このアモルファス合金は530℃で結晶化する。結晶化によって材料の物性は一変するので、アモルファスの特性を活かして用いるには、結晶化温度以下で使用する必要がある。図6は種々の温度で30分間熱処理した急冷材の強度を、ピアノ線と比較して示してある。アモルファス金属線の強度は変化していないが、ピアノ線は250℃以上で強度低下をおこしている。ただし、400℃以上の温度域での長時間処理はアモルファス金属に結晶化の影響を生じる可能性があるため、注意しなければならない。

化学的腐蝕に対するFeSiB 3元系アモルファス金属線材の挙動はピアノ線に類似している。これに対して数原子%のCrを加えた4元系では、水、海水、酸、アルカリに対する耐蝕性は18-8ステンレス鋼に匹敵する程度に改良される。これはCrの添加により、表面に不動態皮膜が形成されるためと考えられている。Crの添加

は耐蝕性のみならず、耐疲労性に対しても著しい効果のあることが知られている⁹⁾。

アモルファス合金の特徴の一つに、電気抵抗における抵抗率が非常に高いことと、その温度係数がきわめて小さいことがあげられている²⁾。FeSiB系のアモルファス金属線材に対する電気的性質は未だじゅうぶん把握されていないが、表1に示すようにピアノ線にくらべかなり大きい比抵抗を与えている。

アモルファス金属は、短距離的には稠密充填に近い原子配位をとりながら、長距離原子間の規則性がなく、局所的な構造不整をもたない等方的均一構造であることから、磁氣的には軟磁性を示し、磁壁の移動が容易で、磁区発生の場所が少ないという特徴がある²⁾。表2にFe、Coを主体とする2種のアモルファス金属線材の磁気特性を示した。これらの値はリボン材にもほぼ共通しているが、数1000mにわたる均一な繊維状形態で、このように優れた軟磁性を与える材料は現在のところ他に見出されていない。

繊維形態をもつ材料に特有の性質は、図7に示す直流磁気ヒステリシス曲線にあらわれる。図は前述のFeSiB 3元系アモルファス線材と、同じ組成のリボン材(いずれも急冷材)のヒステリシス曲線を示している。線材試料ではループの角形比が大きいため、 H_c の強さの磁場

表2 アモルファス金属繊維の磁气的性質¹⁰⁾

試料	磁气的性質	Fe系	Co系
急冷材	保磁力 H_c (Oe)	0.3	0.03
	残留磁束密度 B_r (KG)	7	3
	磁束密度 B_{20} (KG)	12	7
	飽和磁束密度 B_s (KG)	16	—
熱処理材	保磁力 H_c (Oe)	0.03	—
	残留磁束密度 B_r (KG)	12	—
	磁束密度 B_{20} (KG)	15	—

図7 アモルファス金属線材、リボン材の直流磁気ヒステリシス曲線¹⁰⁾

図8 熱処理したアモルファス金属線材、リボン材の直流磁気ヒステリシス曲線¹⁰⁾

において急激な磁化反転を生じ、その際、試料に鋭いパルス電圧の発生がみられる。この現象はマチュシ効果 (Matteucci effect) とよばれている。キュリー温度以上で熱処理をほどこすと、線材はこの特性を保持したまま保持力が低下し、残留磁束密度が増加する (図8)。Chen ら⁹⁾ は $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ および $\text{Co}_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ の線引材で実験し、約 200 Oe の交番磁場において 500 turn の pick up coil によって検出されたパルス電圧の強さは 6 V/cm^2 turn であったと報告している。これらのアモルファス金属線材はリボンと同様、高透磁率を示すが、高周波域では低下してくる傾向がある⁹⁾。

4. アモルファス金属繊維の用途

アモルファス金属繊維は新しい素材であり、一般に紹介されてから未だ日が浅いため、現在のところ、これといった定まった大きな用途はきまっていない。この材料は金属における一種のガラス状態とみることができ、従って、引張りに対して強い反面、硬く、脆く、塑性変形を生じにくいという、従来の金属に対するイメージより、むしろガラスに似た印象の性質が目につく。力学的な性質を利用する分野に使用する際には、このような特性をじゅうぶん理解してかかる必要があろう。この素材の磁気特性は従来ない新しいものである。この特性に加えて繊維状という形態の特徴をうまく利用すれば、小さく、フレキシブルな電磁用部品を構成する材料として、欠かすことのできない用途をもつ筈である。ユニチカでは、このような観点から、テンションメンバーとしての高抗張力線材や補強材、精密バネ材、特殊トランス用部品、インダクタンス素子、各種磁気センサーなど幅広い用途開発を行なっている。

5. おわりに

アモルファス金属繊維に関するハイテクノロジーには、ポリマーにくらべてはるかに低粘度、高表面張力の熔融金属から、超急冷の条件下で、連続、均一な線条をつくる技術と、出来た線材を使って、従来にない、高度な電磁機能性を発揮させる技術という両面が存在する。本特集の意図は、むしろ後者を紹介する点にあったのかも知れないが、新素材による電磁気用途の開発内容は、いずれも簡単には公開できないものが多く、期待に沿えないことをお詫びしたい。また電磁気機能性繊維は、アモルファス金属繊維以外にも多数あろう。これらについても紙数の点で全く触れていない点をお詫びせねばならない。

おわりに、本稿をまとめるにあたって多くの資料を提供していただいたユニチカ中央研究所、萩原道明主席研究員、種々御援助下さった本社、吉武郁之輔、谷村 暉両主管に深謝の意を表します。

註) 最近の研究では、液体急冷法の冷却速度は $10^4 \sim 10^6$ $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ とされている¹¹⁾。

文 献

- 1) 平見松夫, 繊維学会夏期セミナーテキスト, p.127 (1983)
- 2) 増本 健, 深道と明編, アモルファス合金, その物性と応用, アグネ社 (1981)
- 3) M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, Met. Trans., **13A**, 373 (1982)
- 4) 長野正満, 結城康夫, 後藤共子, 井出隆一, 繊維誌, **29**, T-461 (1973)
- 5) 大中逸雄, 福迫達一, 日本金属学会誌, **42**, 415 (1978)
- 6) 井手 浄, 日本学術振興会第 136 委員会第 2 部会 (融体超急冷技術) 第 2 回研究会資料, p.5 (1984)
- 7) A. Inoue, H. S. Chen, J. T. Krause, T. Masumoto, M. Hagiwara, J. Mat. Sci., **18**, 2743 (1983)
- 8) M. Hagiwara, A. Inoue, T. Masumoto, Preprint of 5th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals, p.1, Würzburg (1984)
- 9) H. S. Chen, R. C. Sherwood, S. Jin, G. C. Chi, A. Inoue, T. Masumoto, H. Hagiwara, J. Appl. Phys., **55**, 1796 (1984)
- 10) ユニチカ, アモルファス金属技術資料 (1984)
- 11) 谷村 暉, 繊維学会北陸支部学術普及講演会 予稿集, p.11, 福井 (1985)

(昭和 60 年 3 月 15 日受理)