CALPHAD 法を援用した Ni-Si-B 3 元合金の アモルファス形成能の評価

徳永辰也^{1,*1} 大谷博司^{2,*2} 長谷部光弘^{2,*2}

¹福岡県工業技術センター

²九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 68, No. 12 (2004), pp. 1002-1007
Special Issue on Computer Aided Phase Diagram Assessment and Its Extension to Materials Design
© 2004 The Japan Institute of Metals

Evaluation of the Amorphous-Forming Ability of Ni-Si-B Ternary Alloys Using the CALPHAD Approach

Tatsuya Tokunaga^{1,*1}, Hiroshi Ohtani^{2,*2} and Mitsuhiro Hasebe^{2,*2}

¹Fukuoka Industrial Technology Center, Kitakyushu 807-0831

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu 804-8550

The amorphous-forming ability of Ni-Si-B ternary alloys has been evaluated by coupling the Davies-Uhlmann kinetic approach with the CALPHAD method. For the computation, the time-temperature-transformation (TTT) diagram, which gives the time necessary for the formation of the detectable amount of crystal during transformation, was obtained at a finite temperature. The critical cooling rate for amorphization could be defined as the minimum cooling speed that does not intersect the TTT curve and, hence, these critical cooling rates enable us to evaluate the glass-forming ability of Ni-Si-B ternary alloys. The driving force for the crystallization of the crystalline phase was derived, on the basis of the thermodynamic functions of each phase formulated by the present study. The calculated results showed good agreement with the experimental data on the compositional range of amorphization in this alloy system. According to our calculations, at a given alloy composition, it was found that the phase other than the primary crystalline phase controls amorphization. This finding is closely related to the smaller entropy of fusion for the phase that controls amorphization versus that of the primary crystalline phase.

(Received June 24, 2004; Accepted September 10, 2004)

Keywords: calculation of phase diagrams, amorphous-forming ability, time-temperature-transformation diagram, critical cooling rate, thermodynamic calculations, entropy of fusion

1. 緒 言

Ni-Si-B 3 元合金は、ニッケル系ろう材およびニッケル基自溶合金を構成する主要な 3 元系である。この合金をろう材として用いる場合、結晶状態では硬くてもろい性質のため箔への加工が困難であるが、アモルファス化することにより箔への加工が可能となる¹⁾。したがって、ろう材製造プロセスにおいては、この合金のアモルファス形成能に関する知見を得ることは重要である。

合金のアモルファス形成能は、一般に液体状態からの連続冷却過程において結晶相の核生成および成長を避けるための最小の冷却速度によって表すことができる。アモルファス形成能の難易度を示す因子としては、(1)アモルファス相形成のための臨界冷却速度 (R_c)、(2)換算ガラス化温度 (T_g/T_m) お

よび(3)過冷却液体域 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) の 3 つの因子があることが知られている²⁾。ここで、 T_g 、 T_m および T_x は、それぞれガラス遷移温度、液相線温度および結晶化温度である。アモルファス形成能については、液体急冷法などによって作製した合金について X 線回折法により結晶相の有無を実験的に調べることで評価することができ、多くの合金についての実験結果に基づいて、アモルファス形成能因子の相関関係が $R_c - T_g/T_m$ 図および $R_c - \Delta T_x$ 図としてまとめられている²⁾。アモルファス形成能についての理論的研究としては、1970 年代に Uhlmann³⁾、Davies⁴⁾ らにより、均一核生成成長理論に基づいて Johnson-Mehl-Abrami の関係式⁵⁾により導出された時間-温度-変態 (time-temperature-transformation, TTT) 曲線から、いくつかの合金に対する臨界冷却速度 R_c が得られている。さらに、Takeuchi と Inoue は、過冷却液体の粘性を共通のパラメータとして、3 つのアモルファス形成能因子 R_c 、 T_g/T_m および ΔT_x の相関関係を表す式を計算によって導いている^{6,7)}。しかしながら、これらの研究においては TTT 曲線を計算するのに必要な合金の熱力学量を正確に見積もることができていないために、アモルファス形成を支配する結晶相に関する情報については知ることができな

*1 現在：CREST、科学技術振興機構 (Present address: Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology Agency, Kitakyushu)

*2 CREST-科学技術振興機構 (CREST-Japan Science and Technology Agency)

い. 一方, Saunders と Miodownik は, CALPHAD (CAL-culation of PHase Diagrams) 法⁸⁾によって得られた合金の熱力学的性質を用いて TTT 曲線を計算し, いくつかの 2 元系および 3 元系合金のアモルファス形成能を従来の方法に比べてより定量的に評価している⁹⁾.

本研究では, CALPHAD 法によって得られる熱力学量を Davies-Uhlmann の速度論的な取扱い¹⁰⁾に導入し, 計算された TTT 曲線から臨界冷却速度 R_c を求めることにより Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成能を評価し, さらにアモルファス形成を支配する結晶相に関する知見を得ることを目的とした.

2. 計 算 方 法

2.1 時間-温度-変態(TTT)曲線

アモルファス合金は, 液体合金から結晶核の生成, 成長を抑制できるような冷却速度で液相線温度からガラス遷移温度 T_g まで冷却することによって形成させることができる. したがって, アモルファス形成能は冷却過程における液体中の核生成速度および成長速度が温度とともにどう変化するかを知ることができれば評価できることになる.

液体合金から結晶核が生成する機構として均一核生成と不均一核生成の 2 つの過程が考えられるが, 本研究では均一核生成による場合について考える. 以下に TTT 曲線の計算手法について説明するが, これは Uhlmann³⁾ および Davies⁴⁾ によって示された結果に基づいている.

均一核生成頻度を I_v^h , 核からの結晶成長速度を U_c とすれば, 時間 t 後に生成される結晶の体積分率 X は, Johnson-Mehl-Avrami の速度論的取り扱い⁵⁾によれば, 次のように表される.

$$X \approx \pi I_v^h U_c^3 t^4 \quad (1)$$

ここで, 均一核生成頻度 I_v^h は以下のように与えられる¹¹⁾.

$$I_v^h = \frac{D_n N_v}{a_0^2} \exp(-G^*/kT) \quad (2)$$

ここで, D_n は結晶核-液相界面における原子の拡散係数, N_v は単位体積あたりの原子数, a_0 は平均の原子直径, k はボルツマン定数, T は変態温度, および G^* は球形の核が生成するための自由エネルギーである.

また G^* は以下のように表される.

$$G^* = \frac{16\pi}{3} (\sigma^3/G_v^2) \quad (3)$$

ここで, σ は液相-結晶相の界面エネルギー, G_v は単位体積あたりの凝固に伴う自由エネルギーである.

結晶成長速度 U_c については, 次式で与えられる¹²⁾.

$$U_c = \frac{f D_g}{a_0} [1 - \exp(-G_m/RT)] \quad (4)$$

ここで, f は結晶-液相界面での原子の移動しうるサイトの割合であり, Uhlmann³⁾ によれば, 次式が成立するといわれている.

$$f \approx 0.2(T_m - T)/T_m \quad (5)$$

また, D_g は結晶-液相界面における原子の拡散係数, G_m は液相から結晶が成長するための駆動力, R は気体定数である.

ここで, $D_n = D_g = D$ (D は液相中の原子の拡散係数) と仮定し, D と液体合金の粘性 η との間に Stokes-Einstein の関係式

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (6)$$

が成立するとすれば, 式(2)と(4)とを式(1)に代入して整理することにより, 次の関係式が得られる.

$$t \approx \frac{9.3\eta}{kT} \left\{ \frac{a_0^3 X}{f^3 N_v [1 - \exp(-G_m/RT)]^3} \right\}^{1/4} \quad (7)$$

この式(7)により表される関係が, TTT 曲線と呼ばれ, 体積分率が X になるまで結晶が成長するのに要する時間 t を表している. この式を適用するためには, η , G^* および G_m を評価あるいは推定しなければならないことになる.

本研究においては, $a_0 = 0.28 \times 10^{-9}$ m, $X = 10^{-6}$, および $N_v = 5 \times 10^{28}$ atoms/m³ として, 式(7)の計算を行った.

アモルファス形成のための臨界冷却速度 R_c は, TTT 図におけるノーズの温度および時間をそれぞれ T_n および t_n とすれば, 次式によって計算することができる.

$$R_c \approx \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (8)$$

2.2 液体合金の粘性の推定

溶融合金の粘性 η は一般に, 指数関数型の式(アレニウスの式)によって表されることが実験的に分かっているが, 過冷液体においてはガラス遷移温度付近では η は 10^{12} Pa·s 程度であり, このような低い温度まで η と T の間にはアレニウスの式は成立しない. そこで, 非金属液体に対する以下の過冷状態における粘性の経験式(Vogel-Fulcher-Tammann の式)が過冷金属液体にも適用できるとされている¹³⁾.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (9)$$

ここで, η_0 および B は定数で, T_0 は理想ガラス化温度である. 実際, この式の適用の妥当性は, 多くの研究者ら¹⁴⁾によって確かめられており, 液体合金における粘性の実測値と, $T = T_g$ における値($\eta = 10^{12}$ Pa·s)を用いて式(9)中のパラメータを決定することができる.

しかしながら, 液体合金についての粘性の値は測定されていない場合が多く, その場合は式(10)に示す液体の自由体積理論に基づいた Doolittle の式を用いることによって, 融点 T_m と T_g との間の温度域での粘性が近似できるとされている¹⁵⁾.

$$\eta = A \exp(B/f_T) \quad (10)$$

ここで,

$$f_T = C \exp(-E_H/RT) \quad (11)$$

ここで, A , B および C は定数である. f_T は液体における相対自由体積, E_H はホール生成エネルギーである. E_H を求めるための実験データは多くの場合欠如しているが, Ramachandrarao ら¹⁵⁾によれば, E_H はガラス遷移温度 T_g と直線関係があり, ガラス遷移温度が分かれば E_H を求めることができる. また, Ramachandrarao ら¹⁵⁾は, Pd 合金および Au 合金について実験データの解析を行い, ガラス遷移温度 T_g で, $f_T \approx 0.03$, $B \approx 1$ であることを示し

ている。したがって、ガラス遷移温度 T_g で、 $f_T = 0.03$, $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, および $B=1$ と仮定すれば、溶融合金の粘性を表す式(10)および(11)中の残りの定数 A および C を求めることができるとしている。しかしながら、本研究で対象とした Ni-Si-B 3 元合金については、 T_g の値についてはほとんど報告がなされていない。Chen¹⁶⁾によれば、アモルファス合金の場合、 T_g が T_x よりも高温に位置していることがあることが報告されており、例えば $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ および $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ の T_x は、それぞれ 600 および 710 K であるのに対し、 T_g はそれぞれ約 620 および 780 K である。一方、3 元系アモルファス合金は 2 元系アモルファス合金よりも安定であるといわれている¹⁶⁾。以上のことを考慮すれば、ガラス遷移温度 T_g と結晶化温度 T_x との温度差は大きくても 20 K 程度であると推測される。したがって、本研究では式(10)を用いた粘性の推定において、第一近似として結晶化温度 T_x を用いた。また、 T_g と T_x との温度差が 20 K 程度であるならば、アモルファス形成のための臨界冷却速度の計算値の変化は 1 オーダー以下であり、本研究の計算結果に大きな影響を与えないことが確認された。

本研究で対象とした Ni-Si-B 3 元合金については、液体合金の粘性の実測値がないために、井上¹⁷⁾によって実験的に調べられた結晶化温度を用いて Doolittle の式により Ni-Si-B 液体合金の粘性を推定した。

2.3 核生成および結晶化の自由エネルギーの導出

Ni-Si-B 3 元系については、著者ら^{18,19)}のグループで CALPHAD 法による熱力学的解析を行っており、2 種類の 3 元化合物相 $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ および $\text{Ni}_{4.29}\text{Si}_2\text{B}_{1.43}$ を含めて、この合金系に現れるすべての相の Gibbs エネルギーが明らかになっている。したがって、熱力学平衡計算によって得られる Gibbs エネルギーと組成の関係から、合金の融解のエントルピーや結晶相晶出の駆動力 G_m を求めることができ、その値を用いることにより式(7)を適用するための G^* の値を評価することができる。

ここでは、その導出について説明する。

例として Fig. 1 に、Ni-B 2 元系における液相、fcc 相、および Ni_2B 相の 750 K での Gibbs エネルギーを示す。ここで、 G^L , G^{fcc} および $G^{\text{Ni}_2\text{B}}$ は、それぞれ液相、fcc 相および Ni_2B 相の Gibbs エネルギーを示す。 $\bar{G}_{\text{Ni}}^L$ および $\bar{G}_{\text{B}}^L$ は、組成 $x_B = 0.25$ の液相中の Ni および B の部分モル Gibbs エネルギー、つまり化学ポテンシャルである。この図において、組成 $x_B = 0.25$ の過冷却液体からの Ni_2B の晶出を考えた場合、晶出の駆動力は、液相の Gibbs エネルギーについての組成 $x_B = 0.25$ における接線と Ni_2B 相の Gibbs エネルギーとの差であり、次式で表される。

$$G_m = (1 - x_B) \bar{G}_{\text{Ni}}^L + x_B \bar{G}_{\text{B}}^L - G^{\text{Ni}_2\text{B}} \quad (12)$$

ここで、 x_B は化合物 Ni_2B 相の B のモル分率である。この図において、組成 $x_B = 0.25$ の液体合金は、液相線温度 T_m において安定ではなくなる。 T_m よりも低いある温度、例えば 750 K において、化合物 Ni_2B は晶出の駆動力 G_m を有することになる。つまり、 G_m は式(12)に示されるように、組成 $x_B = 0.25$ の液体から 1 mol の化合物 Ni_2B を晶出するための

Fig. 1 Construction used in calculating the driving force, G_m , for the crystallization of Ni_2B compound from liquid at a composition $x_B = 0.25$ in the Ni-B binary system. $\bar{G}_{\text{Ni}}^L$ and $\bar{G}_{\text{B}}^L$ denote the chemical potential of Ni and B in liquid at $x_B = 0.25$, respectively. Here, T_0 denotes the temperature at which the liquid and the solid of the same composition have the same Gibbs energy.

駆動力として定義される。また、この図には T_0 limit を示しているが、これは液相と fcc 相との Gibbs エネルギーが等しくなる点であり、この組成よりも B 元素が少ない組成においては結晶化を避けることが困難であるとされている²⁰⁾。式(7)においては、液体合金から結晶への変態は液体中の拡散係数に支配されることになるが、この場合、結晶相の組成が液体の組成とかなり異なっている固溶体相、あるいは化合物相に対しては成り立つ。なぜならそれら結晶相が正しい原子配列を形成するためには、かなりの拡散を要するからである。一方、液体からそれと同じ組成の不規則固溶体相へ変態する場合には、元素の拡散をほとんど必要としないために、Fig. 1 において T_0 limit よりも B 元素の濃度が低い組成の液体合金の場合には、アモルファス形成が困難となるわけである。したがって、この場合には式(7)の代わりに T_0 limit を考えることでアモルファス形成を議論することができるとされている²⁰⁾。

本研究では、 G_m を次式で示すような温度の一次関数として取り扱った。

$$G_m = H_m^f (T_m - T) / T_m \quad (13)$$

ここで、 H_m^f は融解のエントルピーである。

次に、式(3)で表される G^* についてであるが、式中の界面エネルギー σ をモル量 σ_m へ変換することは容易であり、その場合、式(3)は次のように表される。

$$G^* = \frac{16\pi}{3N} (\sigma_m^3 / G_m^2) \quad (14)$$

ここで、 N はアボガドロ数である。界面エネルギー σ_m は、融解のエントルピー H_m^f と次式の関係があることが示されている²¹⁾。

$$\sigma_m = \alpha H_m^f \quad (15)$$

ここで、 α は定数で、Saunders と Miodownik⁹⁾ によって約

0.41 であることが示されている。したがって、式(13)中に現れる融解のエンタルピー H_m^f と式(15)の関係をを用いることで、式(7)を適用するための G^* の値を評価することができる。

3. 結果および考察

液体合金の粘性については、先に述べたように井上¹⁷⁾による結晶化温度の実験値を用いて Doolittle の式により評価した。また、いくつかの合金組成においては、井上らの実験結果をもとにして推定した結晶化温度を用いた。Table 1 に本研究でアモルファス形成能を評価した合金組成における結晶化温度を示す。

一例として、Table 1 に示す合金 No. 15 の Ni-10Si-24B (mol%) 液体合金について評価した粘性の温度依存性を Fig. 2 に示すが、結晶化温度 785 K に近づくにつれて粘性が上昇していく様子が分かる。

ある組成の合金について、様々な結晶相の晶出のための駆動力 G_m を熱力学計算によって評価し、それらの値を式(13)でフィッティングすることで、融解のエンタルピー H_m^f を求めた。Fig. 3 には、Ni-10Si-24B (mol%) 液体合金からの Ni_2B および Ni_6Si_2B の晶出の駆動力の計算結果および式(13)を用いたフィッティングの結果(実線)を示すが、計算結果は、式(13)でよくフィッティングできることが分かる。この図において、直線の傾きは融解のエンタルピー H_m^f を表している。

このようにして得られた値を式(7)に代入することで、ある組成の液体合金からのすべての結晶相についての TTT 曲線を描くことができる。Fig. 4 に、Ni-10Si-24B (mol%)

液体合金についての TTT 曲線を示す。この合金の場合、 Ni_2B 相がアモルファス形成を支配することが分かり、式(8)を用いて求めた臨界冷却速度 R_c は、 2.4×10^3 K/s であった。Table 1 に、Ni-Si-B 3 元合金における臨界冷却速度 R_c の計算結果とアモルファス形成を支配する結晶相を示した。また Fig. 5 には、Ni-Si-B 3 元系における計算液相面投影図に、アモルファス形成能の計算結果と井上らによる実験結果¹⁷⁾を比較して示す。また Fig. 5 には、600 K における T_0 limit もあわせて示したが、これよりも B 濃度が低い組成ではアモルファス形成が困難になると考えられる。井上らの実験は改良型急冷圧延装置を用いて行われているが、冷却速

Fig. 2 Temperature dependence of the viscosity for Ni-10Si-24B liquid alloy evaluated based on the Doolittle expression, eq. (10).

Table 1 Alloy composition concerned in the present calculations, crystallization temperature¹⁷⁾, primary crystalline phase controlling amorphization, and calculated critical cooling rate for amorphization of Ni-Si-B ternary alloys.

No.	Alloy composition (mol%)			T_x/K	Phase	$R_c/K \cdot s^{-1}$
	Ni	Si	B			
1	77.5	2.5	20	623*	Ni_3B	1.5×10^8
2	72.5	2.5	25	673*	Ni_2B	3.6×10^7
3	69.5	2.5	28	763	Ni_2B	1.2×10^6
4	80	4	16	598	Ni_3B	2.6×10^8
5	76	4	20	664	Ni_3B	2.9×10^7
6	72	4	24	693	Ni_2B	1.2×10^7
7	66	4	30	773*	Ni_2B	3.9×10^5
8	80	6	14	603	Ni_3B	1.7×10^8
9	76	6	18	699	Ni_3B	4.3×10^6
10	66	6	28	777	Ni_2B	1.0×10^5
11	72	8	20	753	Ni_2B	8.8×10^4
12	80	10	10	723*	Ni_3B	3.7×10^5
13	78	10	12	737	Ni_3B	1.8×10^5
14	76	10	14	749	Ni_3B	7.0×10^4
15	66	10	24	785	Ni_2B	2.4×10^3
16	72	12	16	758	$Ni_3Si(\beta_3)$	3.0×10^4
17	68	12	20	770	$Ni_3Si(\beta_3)$	8.7×10^3
18	64	12	24	793*	Ni_6Si_2B	1.7×10^3
19	76	14	10	757	$Ni_3Si(\beta_3)$	8.5×10^4
20	69	14	17	774	$Ni_3Si(\beta_3)$	3.9×10^4
21	72	15	13	756	$Ni_3Si(\beta_3)$	2.4×10^5
22	65	15	20	793*	Ni_6Si_2B	5.9×10^3
23	79	18	13	773*	$Ni_3Si(\beta_3)$	2.6×10^5

*: Estimated values in the present study.

Fig. 3 Calculated driving force for the crystallization of Ni_2B and Ni_6Si_2B from Ni-10Si-24B liquid alloy. Symbols and straight lines represent the calculated values and the fitted results using eq. (13), respectively.

度に関しては明確にはされていない. しかしながら, 単ロール法やピストン・アンビル法による急冷速度は 10^6 K/s 程度²²⁾といわれていることから, 本研究の計算結果と実験結果は比較的良好一致を示していることが分かる.

ところで, 先に述べたように Ni-10Si-24B (mol%) 液体合金については, 初晶である $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ ではなく, Ni_2B がアモルファス形成を支配することが分かった. 以下では, この理由について考察する.

本研究では, 晶出の駆動力 G_m を式(13)のように温度の一次関数として表したが, ここで, $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ とし, 式(15)を式(14)に代入すれば, 次式のようになる.

$$G^* = \frac{16\pi}{3N} \frac{(\alpha H_m^f)^3}{(\Delta T_r H_m^f)^2} \quad (16)$$

この式の両辺を kT で割ると, 次式のようになる.

$$\frac{G^*}{kT} = \frac{16\pi\alpha^3}{3Nk} \frac{H_m^f}{\Delta T_r^2 T} \quad (17)$$

融解エントロピーを S_m^f とすると, $H_m^f = S_m^f T_m$ であるから, 式(17)は以下のようになる.

$$\frac{G^*}{kT} = \frac{16\pi\alpha^3}{3Nk} \frac{S_m^f}{\Delta T_r^2 T_r} \quad (18)$$

ここで, $T_r = T/T_m$ である. この式により, G^*/kT は S_m^f に比例することが示されるが, このことは, より小さな融解エントロピー S_m^f を有する結晶相に対しては, その晶出のための駆動力 G_m が小さいにもかかわらず, その相の晶出を抑制することが困難になる場合があることを示唆している.

No. 15 の Ni-10Si-24B (mol%) 液体合金について, Ni_2B および $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ の融解エントロピーはそれぞれ 13.0 および $20.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり, Ni_2B の方がより小さな融解エントロピーとなっていることが, 熱力学計算から分かる. Fig. 6 に Ni_2B および $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ の結晶構造を示す. Ni_2B は Al_2Cu 型の正方晶 (ピアソン記号 $tI12$, 空間群 $I4/mcm$), 一方 $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ は Fe_2P 型の六方晶 (ピアソン記号 $hP9$, 空間群 $P\bar{6}2m$) であり²³⁾, 結晶構造的には, $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ の方がより複雑な構造を有することが分かり, このことは融解エントロピーの熱力学計算結果と一致している. その結果, Ni-10Si-24B (mol%) 液体合金についてアモルファス形成を支配する結晶相は, 初晶である $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ ではなく Ni_2B となると考えられる. アモルファス形成を支配する結晶相が初晶ではない場合は, 他の合金組成においても見受けられた. $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ が初晶である No. 16, 17, 20, 21 および 23 の合金では, アモルファス形成を支配する結晶相は Ni_3Si (β_3) であり, Ni_3Si (β_3) および $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ の融解エントロピーはそれぞれ約 15 および $21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり, Ni_3Si (β_3) の方がより小さな値を有している. ここで Ni_3Si (β_3) の結晶構造については, 単斜晶 (ピアソン記号 $mC16$)²⁴⁾あるいは Fe_3C 型の斜方晶 (ピアソン記号 $oP16$, 空間群 $Pnma$)²⁵⁾という報告があるが, 詳細は明らかではない. また, Ni_3B が初晶である No. 2, 3, 6 および 11 の合金では, Ni_2B がアモルファス形成を支配しており,

Fig. 4 TTT curves for the crystallization of Ni_2B and $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$ from Ni-10Si-24B liquid alloy calculated on the basis of the Davies-Uhlmann kinetic formulation, eq. (7).

Fig. 5 Comparison between the calculated and the experimental amorphous-forming ability of Ni-Si-B ternary alloys plotted on the calculated liquidus surface projection quoted from Refs. 18) and 19). Symbols and the broken line represent the calculated and experimental results¹⁷⁾, respectively. Numbers denote the alloy number listed in Table 1.

Fig. 6 Crystal structures for (a) Ni_2B and (b) $\text{Ni}_6\text{Si}_2\text{B}$, having a tetragonal Al_2Cu -type structure (space group $I4/mcm$) and a hexagonal Fe_2P -type structure (space group $P\bar{6}2m$), respectively.

Ni₂B および Ni₃B の融解エントロピーはそれぞれ約 12 および 16 J·mol⁻¹·K⁻¹ となっており, Ni₂B の方がやはり小さな値となっている. Ni₃B の結晶構造については Fe₃C 型の斜方晶(ピアソン記号 *oP16*, 空間群 *Pnma*)で²³⁾, Ni₂B よりも複雑な構造を有しており, 融解エントロピーの熱力学計算結果と一致する. 定性的には, ほとんどランダムであると考えられる液体合金から結晶相が晶出する場合, たとえ晶出の駆動力が小さい場合でも, 複雑な規則構造を有する相よりもより単純な規則構造を有する相の方が元素拡散が少なくてすむためにより容易に晶出しやすい場合があるものと考えられる.

4. 結 言

本研究では, CALPHAD 法による熱力学計算によって導出した熱力学量を Davies-Uhlmann の速度論的取扱いに取り入れて TTT 曲線の計算を行い, アモルファス形成のための臨界冷却速度を求めることで, Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成能を評価した. 得られた結果は次のとおりである.

(1) Ni-Si-B 3 元合金のアモルファス形成組成領域の計算結果は, これまでに報告されている実験結果とよい一致を示した.

(2) この合金系に現われる相の熱力学関数に基づいた熱力学計算により導出した結晶相晶出のための駆動力の値を TTT 曲線の計算に取り入れることで, 各合金組成においてアモルファス形成を支配する結晶相を明らかにすることができた.

(3) 合金組成によっては, 初晶ではない結晶相がアモルファス形成を支配することが分かった. これは, アモルファス形成を支配する結晶相の方が初晶よりも小さな融解エントロピーを有していることに起因することが熱力学的検討から明らかになった.

文 献

- 1) T. Ariga: *Welding Technique* **32**(1984) 15-21.
- 2) A. Inoue: *Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics—*, Materials Science Foundations 4, (Trans Tech Publications, Netherlands, 1998) pp. 1-116.
- 3) D. R. Uhlmann: *J. Non-Cryst. Solids* **7**(1972) 337-348.
- 4) H. A. Davies: *Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, (The Metal Society, 1978) pp. 1-21.
- 5) J. W. Christian: *The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*, (Pergamon Press, Oxford, 1965) pp. 377.
- 6) A. Takeuchi and A. Inoue: *Mater. Trans.* **42**(2001) 2374-2381.
- 7) A. Takeuchi and A. Inoue: *Mater. Trans.* **43**(2002) 1205-1213.
- 8) N. Saunders and A. P. Miodownik: *CALPHAD, A comprehensive guide*, (Pergamon, Elsevier Science Ltd., Oxford, 1998).
- 9) N. Saunders and A. P. Miodownik: *Mater. Sci. Technol.* **4**(1988) 768-777.
- 10) H. A. Davies: *Phys. Chem. Glasses* **17**(1976) 159-173.
- 11) D. R. Uhlmann, J. F. Hays and D. Turnbull: *Phys. Chem. Glasses* **7**(1966) 159-168.
- 12) D. Turnbull: *J. Phys. Chem.* **64**(1962) 609-613.
- 13) H. Shingu and R. Ozaki: *Bull. the Japan Inst. Metals* **15**(1976) 171-175.
- 14) e. g. Y. Nishi, N. Kayama, S. Kiuchi, K. Suzuki and T. Masumoto: *J. Japan Inst. Metals* **44**(1980) 1336-1341.
- 15) P. Ramachandrarao, B. Cantor and R. W. Cahn: *J. Mater. Sci.* **12**(1977) 2488-2502.
- 16) H. S. Chen: *Rep. Prog. Phys.* **43**(1980) 353-432.
- 17) A. Inoue, T. Masumoto, M. Kikuchi and T. Minemura: *J. Japan Inst. Metals* **42**(1978) 294-303.
- 18) T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani and M. Hasebe: *Calphad* **27**(2003) 161-168.
- 19) T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani and M. Hasebe: *Mater. Trans.* **44**(2003) 1651-1654.
- 20) T. B. Massalski: *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, (Japan Inst. Metals, 1982) pp. 203-208.
- 21) D. Turnbull: *J. Appl. Phys.* **21**(1950) 1022-1028.
- 22) U. Mizutani, Y. Hoshino and Y. Yamada: *Amorufasugoukin-sakusei-no-tebiki—Ekitaikyurei-hou—*, (AGNE Gijutsu Center, Tokyo, 1986) pp. 6.
- 23) P. Villars: *Pearson's Handbook: Crystallographic Data for Inter-metallic Phases*, (ASM International, Materials Park, OH, 1997).
- 24) R. P. Ram and S. Bhan: *Z. Metallk.* **66**(1975) 521-524.
- 25) S. Lebaili and S. Hamar-Thibault: *Z. Metallk.* **75**(1984) 764-770.