総 説

アモルファス合金粉末の緩和、結晶化ならびに固化成形

井 上 明 久^{☆1}, 山 本 毅^{☆2}, 増 本 健^{☆1}

^{☆1} 東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

^{☆2} 新日本製鉄㈱先端技術研究所, 〒211 川崎市中原区井田1618.

Relaxation, Crystallization and Consolidation of Amorphous Alloy Powders

Akihisa Inoue^{☆1}, Tsuyoshi Yamamoto^{☆2} and Tsuyoshi Masumoto^{☆1}

^{☆1} Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 2-1-1 Katahira Aoba-ku 980

^{☆2} Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211.

Received August 2, 1991

The influence of applied pressure on the structural relaxation, glass transition, crystallization and consolidation for an amorphous phase was examined by using a typical glassy $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ alloy in a spherical powder or a ribbon form. The Pd-Ni-P alloy was chosen because of the existence of a wide supercooled liquid region in the temperature range below crystallization temperature (T_x). The relaxation and crystallization are significantly suppressed by the application of compressive load, presumably because of the increase in viscosity and the decrease in diffusivity. As a result, the pressing at a high temperature of $0.97T_x$ is required to produce an amorphous bulk with high relative density. Furthermore, an intermediate annealing between pressings was found to be effective for the reduction of the enhanced viscosity. The multi-stage pressing treatment consisting of pressing and annealing enabled to produce a highly dense amorphous bulk even at a relatively low temperature near T_g .

1 諸言

アモルファス合金は、液体急冷法、気相凝縮法、固相反応法、化学還元法などの方法により、薄帯、細線、粉末、薄膜などの形態として作製され、長範囲無秩序充填構造と特異組成に起因する高強度、高靱性、軟磁性、高耐食性などの特性と特殊な材料形態との組み合わせにより、様々な分野において実用されている。ところで、このアモルファス合金の応用分野をさらに拡

大するためには、アモルファス材料の形状制限を出来る限り除くことが重要である。このためには、より大きなアモルファス形成能をもった合金組成を見出すことおよびアモルファス粉末の固化成形法を確立することの2つの方法があり、これまでに数多くの研究が各分野において行われてきている。ここでは、アモルファス合金において結晶化温度以下で広い過冷却液体を示す合金のひとつである $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ を用いて、固

化成形の最も基礎的性質であるアモルファス粉末の緩和と結晶化に及ぼす加圧力の影響ならびに一軸圧縮応力下での固化成型挙動について概説する。

2 $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス粉末とその固化成型法

Pd、Niおよび赤燐の各純粉末を圧粉後焼結し、この焼結体を高周波溶解することにより $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ の母合金を作製した。この母合金から、攪拌水中冷却法¹⁾および回転液中噴出法²⁾を用いてほぼ球形のアモルファス粉末を作製した。粉末粒径は、作製手法を変えることにより74~1190 μm の範囲で変化させることができ、粉末を篩で分級後、実験に供した。バルク状アモルファス合金の作製と圧力下における構造緩和およびガラス遷移挙動の研究には、一軸真空ホットプ

レス装置を使用した。加圧方式は片押し型であり、最高圧力940MPaまでの加圧が可能である。ダイスとラムにはマルエージング鋼を用い、これらには圧粉体の収縮量を測定して、加圧に伴う密度の変化が評価できるように作動トランス型のひずみ計が取り付けられている。

3 アモルファス粉末の緩和に及ぼす加圧力の影響

Fig.1は $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス粉末を940MPaの圧力で573K、1.8ks間加圧した試料と圧力が零で573Kに1.8ks間加熱した試料の比熱-温度曲線を示している。圧力を負荷しない試料では、570~610Kの温度域で大きな吸熱ピークが出現している。一方、圧力を負荷した試料では T_p より高温域でも吸熱ピークは見られない。この吸熱ピークは、573Kで1.8ks間加熱中にアモルファス相中に発生した緩和構造がさらに高い温度への加熱によりエネルギーを吸収して消滅する、いわゆる復元反応に起因すると考えられており^{3, 4)}この考えはX線構造解析によっても確認されている⁵⁾。従って、940MPaの加圧下で加熱した場合に吸熱ピークが見られないことは、加圧により加熱中の構造緩和がほぼ完全に抑制されたことを示している。またFig.2は573Kに1.8ks間焼なましたPd-Ni-Pアモルファス合金の吸熱量(ΔH_{endo})の負荷圧力による変化を示している。 ΔH_{endo} は圧力の増加に伴いほぼ直線的に減少しており、加熱中の構造緩和は圧力負荷により大きく抑制されるといえる。

Fig. 1 Change in the relaxation-induced endothermic peak of an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder by pressing for 1.8 ks at 573 K. The dotted lines represent the data on the sample annealed for 60 s at 650 K.

Fig. 2 The heat of relaxation-induced endothermic reaction (ΔH_{endo}) as a function of applied pressure for an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder pressed for 1.8 ks at 573 K.

Fig. 3は無負荷および940MPaの加圧力下で1.8ks間焼なまししたPd-Ni-P合金の ΔH_{endo} の焼なまし温度依存性を示している。無負荷および加圧状態ともに、 ΔH_{endo} は温度の上昇に伴い大きく増大し、ある温度（無負荷では573K、加圧下では603K）でそれぞれ216J/mol、169J/molの最大値を示した後、さらに温度が上昇すると急速に減少する。Fig. 3に示すように ΔH_{endo} の最大値は加圧状態で約20%低く、しかもその後の温度上昇に伴う ΔH_{endo} の低下も小さくなっていることが注目される。この結果は、加圧がアモルファス固体から過冷却液体に移移する温度を上昇させるのみならず、過冷却液体における原子の内部平衡状態への再配列（緩和）も抑制することを示している。 T_g から過冷却液体域での加圧によるこの顕著な原子再配列の抑制効果は、後で述べるように加圧による粘性係数の増大および粘性流動の大きな抑制をもたらしている。過冷却液体域での原子移動は自由体積を介しての拡散によりおこる⁶⁾が、加圧下では自由体積が減少して、自由体積を媒介とした拡散がおこりにくくなること、および原子自体の動きも加圧により抑制されるものと思われる。このような加圧による原子移動度の減少がアモルファス固体から過冷却液体域での内部平衡状態への構造緩和の抑制をもたらしたものと考えることができる。

Fig. 3 The ΔH_{endo} as a function of pressing temperature (T_p) for 1.8 ks for an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder. The data of the unpressed powder are also shown.

4 結晶化によらず加圧力の影響

Fig. 4は $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス薄帯の0.5、3.7および6.8GPaの圧力下での電気抵抗変化を示している。高圧発生には六面体プレス機を使用し、試料温度は圧力補正した熱起電力により測定した。図に示すように、結晶化に伴う電気抵抗の急激な減少が見られ、加圧力による結晶化の変化を正確に読みとることができる。このようにして測定した $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス合金の T_x は加圧力の増大に伴いほぼ直線的に上昇し、その傾きから評価した1 GPaあたりの T_x の上昇は15 Kである。このように、Pd-Ni-Pアモルファス合金では圧力の負荷により、 T_g の上昇や過冷却液体域の内部平衡状態への緩和の外に、 T_x を大きく上昇させて結晶化の開始を困難にさせる。同様な加圧力の増加に伴う T_x の上昇は、 $\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$ ⁷⁾ および $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ ⁷⁾ などの他のアモルファス合金においても認められている。

5 アモルファス合金粉末の固化成形

5-1 粘性係数の温度依存性

一般にアモルファス合金は T_g から T_x の温度域において著しく軟化する。この軟化現象はアモルファス固

Fig. 4 Normalized electrical resistance as a function of T_p for an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ ribbon pressed at different applied pressures.

体から過冷却液体へのガラス遷移によるためであり、この結果アモルファス合金の変形様式は不均一変形から均一な粘性変形に移行する。Fig. 5は $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス薄帯の過冷却液体域での種々の応力下での伸び挙動から求めた粘性係数 (η) の温度依存性を示している。 η は温度の上昇に伴い約 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ から $10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ に急激に減少することがわかる。373Kで水が飽和水蒸気に変化しても、 η の変化率は高々1桁のオーダー (約 $1/23$)⁸⁾ であることを考慮すると、アモルファス合金が T_g から T_x の狭い温度域できわめて急激に変形しやすくなるといえる。

5-2 バルク状アモルファス合金の形成領域

アモルファス合金のこの軟化現象に着目し、アモルファス合金粉末を加圧変形することによりアモルファス相のままでバルク材を得ることが可能か否かを検討した。このためには、ホットプレス時の昇温条件 (0.03K/s) と同じ速度で加熱した場合の T_g と T_x を明かにする必要がある。Fig. 6は $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス粉末の加熱に伴うDSC曲線を示している。この図より、 T_g と T_x はそれぞれ560K、620Kとなる。また、Fig. 5とFig. 6に示すように η は T_g で $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、 T_x で $10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ であり、 T_g から T_x への約60Kの過冷却液体域

において4桁もの大きな変化をおこす。

η の急激な減少に伴う粘性変形能の大きな増大を利用して、アモルファス合金粉末から緻密度の高いアモルファスバルク材を成形するためには、高温で長時間加圧した方が一般に有利と考えられる。ところが、アモルファス合金を T_x 近傍で長時間加熱すると結晶相に変態する。したがって、バルク状アモルファス合金を作製するためには、適切な加圧時間と加圧力を選択する必要がある。アモルファス合金の無加圧下での等温変態時間図から、 T_x 近傍では短時間、 T_g 近傍では長時間の加圧により、アモルファスバルク材が得られると予想される。しかしながら、意外にも実際のバルク状アモルファス合金の形成域はこの予想と異なり、Fig. 7に示すように T_x 近傍の600~620K ($0.97T_x \sim T_x$) の温度範囲に限られ、加圧温度のみに強く依存することが明らかになった。また、結晶化は10.8ksの長時間加圧後においてもおこらないことが判明した。一例として、Photo. 1は $T_p=613 \text{K}$ 、 $t_p=3 \text{s}$ 、 $P=630 \text{MPa}$ の加圧焼結により得た $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファスバルク材の断面の光学顕微鏡組織を示している。3 s間の短時間加圧によっても、粒界や粒界三重点に空隙は見られず、真密度に近いバルク材が得られている。Fig. 7に示した温度域で得たバルク材の比密度は真密度の97.4~99.2%の範囲にあり、この値は T_p の上昇に伴い増大するが、 t_p あるいは加圧力が増大してもほとんど変化しない。

Fig. 5 Temperature dependence of viscosity (η) for an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ ribbon.

Fig. 6 Differential scanning calorimetric curve of an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ ribbon. The data of η are also shown for reference.

Fig. 7 Pressing temperature and time ranges for the formation of an amorphous bulk by pressing an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder at 630 MPa.

Photo. 1 Optical micrograph of an amorphous bulk produced by pressing an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder under 630 MPa for 3 s at 613 K.

5-3 アモルファス合金の加圧下での変形様式

このようなアモルファス合金圧粉体の緻密化挙動を検討するために、 η の加圧力および加圧時間による変化を調べた。その結果、過冷却液体域にある $T_p=613\text{K}$ での η は、 t_p の増加に伴い急激に増大し、100s 後には $8.6 \times 10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$ から約 $10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ になる。この η の増大に要する時間は T_p の上昇に伴い短くなる。これは加圧に伴う原子移動時間が高温ほど短くなるためと考えられる。また η は加圧によっても大きく増大する。たとえば、Fig. 8 に示すように、 $T_p=593\text{K}$ 、 $t_p=300\text{s}$ での η は、160MPa で $2 \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、310MPa で $5 \times 10^{11} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、630MPa で $1 \times 10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。このような加圧による η の増大が Fig. 3 に示した T_g の上昇をもたらすと結論できる。このような過冷却液体の η の加圧力による大きな変化は、過冷却液体域で η の大きな低下を引き起こす原因である原子間の空隙（自由体積）⁶⁾ が加圧により減少して、その結果加圧開始より短時間のうちに粘性変形が難しくなると考えられる。

5-4 多段加圧焼結

前節において、加圧による η の著しい増大はアモルファス合金の特異構造に起因することを述べた。従って、加圧条件によりアモルファス合金の構造変化を制御することができれば、 η の増大を抑制でき、低温域でもバルク材が作れることが期待できる。そこで $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ アモルファス粉末の加圧-焼なまし-加圧の加工熱処理に伴う比密度の変化を調べた。Fig. 9

Fig. 8 Change in η of an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder with pressing time at different applied pressures.

Fig. 9 Change in the relative density of an amorphous $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ powder by a multi-stage pressing treatment.

に示すように、長時間加圧してもバルク材が得られなかった593Kの低温度で加圧（630MPa）する時、加圧開始後まもなく緻密化は停滞し、この段階での比密度は96.5%である。その後、加圧を解除し、593Kで1.8ks保持後、再び593Kで630MPa再加圧することにより比密度は98.2%に大きく上昇する。このような多段加圧効果は加圧により増大した η がその後の無負荷焼なましにより緩和、減少することに原因すると考えられる。加圧（630MPa）と無負荷焼なましを60s毎に100回繰り返した結果、583K（1.04Tg）の低温でもアモルファスバルクの作製が可能であった。この結果は、1回の長時間加圧に比べて短時間の加圧と焼なましの繰り返してアモルファス圧粉体の緻密化が大きく促進することを示している。

6 まとめ

T_x以下の温度で広い過冷却液体域を示す典型的なガラス状金属である $\text{Pd}_{48}\text{Ni}_{32}\text{P}_{20}$ を用いて、アモルファス合金の緩和と結晶化に及ぼす加圧力の影響ならびにその影響と固化成型性との関連性を調べた結果を概説した。その結果、アモルファス合金の構造緩和と結晶化は加圧力により大きく抑制されること、およびこの抑制の結果比密度の高いアモルファスバルク材を得るためには0.97T_xのような高温で成型しなければならないことを示した。さらに、T_g近傍の比較的低温域においても、加圧により増大した粘性の低下をおこさせる焼なまし処理を組み入れた多段加圧処理を施すことにより、高い緻密度をもったアモルファスバルク成型体を得られることを明らかにした。

文献

- 1) A. Inoue, T. Ekimoto, H. M. Kimura, Y. Masumoto, T. Masumoto and N. Miyake : *Met. Trans.*, **18A** (1987), 377.
- 2) 大中逸雄、福迫達一、堤 浩章 : *日本金属学会誌*, **46**(1982), 1095.
- 3) H. S. Chen : *J. Non-Cryst. Solids*, **46**(1981), 289.
- 4) A. Inoue, T. Masumoto and H. S. Chen : *J. Mater. Sci.*, **20**, (1985), 2417.
- 5) Y. Waseda, E. Matsubara, M. Ohzora, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto : *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**(1988), 1003.
- 6) H. S. Chen : *Rep. Prog. Phys.*, **43**(1980), 353.
- 7) 山本 毅 : 東北大学修士学位論文、(1986).
- 8) 化学便覧、基礎編II、日本化学会編、(1984), P. 41.