非晶質エリンバー合金とその応用

菊地紀雄* 深道和明** 増本 健***

1. はじめに

最近、非晶質金属、合金の機械的性質や磁氣的性質を含めて多くの物理的、化学的性質がそれぞれの広い分野で活発に研究されている。非晶質合金は、一般には、遷移金属とガラス化元素である C, B, Si, P などの半金属あるいは Nb, Ti, Zr などの金属を含む合金系で得られる。したがってその諸性質もガラス化元素に依存して敏感に変化することはよく知られている⁽¹⁾。

さて大部分の鉄基非晶質合金は、大きな自発体積磁歪のために、キュリー温度以下で極めて小さい熱膨張係数を持つ、いわゆるインバー特性を示すことは著者らによって初めて見出されたが⁽²⁾、続いてこれらの合金が同時にエリンバー特性をも示すという興味ある事実も明らかにされた⁽³⁾。このエリンバー特性とは、常温付近でヤング率やずれ弾性率(剛性率)が温度によって変らない性質のことを言うが、強磁性体ではキュリー温度以下の大きな ΔE 効果によって生ずるものとして説明されている。

エリンバー特性を示す非晶質合金の研究は、著者らのほかに2~3の研究者達によっても行われており、ガラス化元素の種類や量、あるいは熱処理により種々の非晶質合金においてエリンバー特性が得られている⁽⁴⁾。ところで、同じ強磁性体でも Co-B 系などのように Co 基の非晶質合金では自発体積磁歪や ΔE 効果がほとんどないので、インバー特性もエリンバー特性も全く見出されていない⁽⁵⁾。そこで本稿では、これまでに報告された各種非晶質合金の弾性特性のうちエリンバー特性と ΔE 効果、さらにはこの ΔE 効果とよく混同されがちな Pole 効果と呼ばれる現象について説明し、最後に非晶質合金のエリンバー特性を生かした2, 3の応用の可能性とその問題点などについて述べることにする。

2. 非晶質強磁性エリンバー合金

(1) Fe-B 系

強磁性非晶質合金でエリンバー特性が広い組成範囲に現われるのは鉄基合金である⁽³⁾。著者らはこの合金系では、磁気モーメントが約15原子%のB量で最大値を示し、さらにキュリー温度がFeの量を増すと共に減少するという特異な現象を見出し⁽⁶⁾、また、この合金に顕著なインバー特性があることを見出した⁽⁷⁾。さらに自発体積磁歪も約15原子%Bで 2.0×10^{-2} と極めて大きく⁽⁸⁾、これらの特性が Fe-Ni 結晶質インバー合金と類似していることも指摘した⁽⁹⁾。図1に473 K で7.2 ks 焼なました Fe-B 合金のヤング率 E の温度変化の一例を示す⁽¹⁰⁾。図中、 T_c はキュリー温度、 T_x は結晶化温度を示すが、この合金系ではB量が多い程 T_c と T_x が接近する。B量14~21原子%の合金の E は T_c 以下では温度に対して非常に緩やかに変化し、とくに B15~18原子%を含む合金ではヤング率の温度係数 $e(= (1/E)(dE/dT))$

図1 Fe-B系非晶質合金のヤング率の温度変化。

* (財)電気磁気材料研究所研究員

** 東北大学助教授; 金属材料研究所

*** 東北大学教授; 金属材料研究所

Amorphous Elinvar Alloys and their Applications; Michio Kikuchi*, Kazuaki Fukamichi** and Tsuyoshi Masumoto*** (*The Research Institute of Electric and Magnetic Alloys, Sendai; **, ***The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ., Sendai) 1981年6月20日受理

$dT)$ がほぼ零となり、エリンバー特性を示すことが分かる。また E は、 T_x 以上で結晶化開始に伴い大きな異常を示し、結晶化が完了すると通常の E の温度変化と同様になり、エリンバー特性は消失する。この T_c 以下でのエリンバー特性は 40~60% にも達する大きな ΔE 効果によって生じるものである。ここで ΔE 効果は、 $\Delta E/E_D = (E_S - E_D)/E_D$ によって表わされる。 E_S および E_D はそれぞれ飽和磁場中および無磁場中でのヤング率である。

Hausch ら⁽¹¹⁾ は $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ (Metglas 2605) に種々な熱処理を施してヤング率の温度変化を調べ、573 K で 7.2 ks 焼なましした状態で E が温度に対して緩慢な変化を示すことを報告した。非晶質合金の場合、長範囲の原子の規則的配列はなく、しかも Fe-Ni 結晶質インバー合金に見られるマルテンサイト変態は考えられない。したがって、ここで観測される広い温度領域に現われるエリンバー特性は主として T_c 以下での ΔE 効果により生ずる現象である。

(2) Fe-P 系

Fe-P 系非晶質合金も自発体積磁歪が大きく、インバー特性を有する合金である⁽¹²⁾⁽¹³⁾。図 2 には $\text{Fe}_{85}\text{P}_{15}$ 合金の E および G の温度変化を示す⁽¹⁴⁾。この場合も Fe-B 系合金と同じく、 T_c 以下の温度領域でエリンバー特性が得られる。図中の G は振れ振動法により測定した値であるが、温度依存性は、同図に示す如く、 E の場合と全く同様である。さらに、24 kA/m の磁場中で測定した時の温度依存性も E のそれと同じ結果となり、飽和磁場中ではいずれも大きな負の温度係数をもつ。ここで ΔG は $\Delta G/G_D = (G_S - G_D)/G_D$ で表わされ、 G_S および G_D は飽和磁場中および無磁場中でのずれ弾性率である。得られた ΔE および ΔG 値はそれぞれ 0.14 および 0.16 とほとんど同じ値をとる。

図2 $\text{Fe}_{85}\text{P}_{15}$ 非晶質合金のヤング率およびずれ弾性率の温度変化およびそれらに対する磁場の影響。

(3) M-Zr 系 (M=Fe, Co, Ni およびそれらの合金)

金属にガラス化元素として半金属を加えた非晶質合金のほかに、最近金属-金属系非晶質合金が見出されている。大沼ら⁽¹⁵⁾は $\text{M}_{90}\text{Zr}_{10}$ 系非晶質合金 (M: Fe, Co, Ni) の弾性特性について報告し、やはり T_c 以下でエリンバー合金となることを観測しているが、その領域は Fe-B 系合金より狭い。なお、M-Zr 合金系のうち M が Fe または Fe-Co の場合、自発体積磁歪が割合大きく⁽¹⁵⁾、 T_c 以下でインバー特性も見出されている。

(4) Fe-X-B 系 (X=Si, Cr, Mo)

顕著なエリンバー特性を示す Fe-B 系 2 元合金に第 3 元素を加えた合金でもやはりエリンバー特性が現われる。図 3 は Fe-Si-B 系合金の急冷状態 (点線) および 32 kA/m の磁場中、673 K で 3.6 ks 焼なましした状態 (実線) の $(f_T/f_{273})^2$ (f_T は T K での周波数で、 $(f_T/f_{273})^2$ はヤング率に相当) - 温度曲線であり⁽¹⁶⁾、実用的観点からとくに常温付近での挙動を示す。図から分かるように、組成と熱処理を適当に選べば $e=0$ のエリンバー合金が得られる。

図3 Fe-Si-B 系非晶質合金の $(f_T/f_{273})^2$ の温度変化 (f_T および f_{273} はそれぞれ T K および 273 K での周波数を示す)。

図 4 は $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ に Cr を添加した合金の結果⁽¹⁷⁾である。ここで、Cr を添加したのはエリンバー特性を保ちつつ、Fe-B 合金の欠点である耐食性の改良と一層の機械的強度を得るためである。Cr の添加量が多くなると、 T_x は上昇するが、一方では磁化の減少と T_c の低下をまねき、エリンバー特性を示す温度領域が狭くなることは言うまでもない。なお、用いた合金は結晶化温度よりはるかに低い 473 K で 7.2 ks 焼なまし処理したもので、この程度の熱処理では靱性の低下はほとんどない。ちなみに、Cr を $x=0.05$ 程度添加した合金は T_x が高い上に、200~500 K の広い範囲で優れたエリンバー特性を示し、しかもステンレス鋼と同程度の耐食性も持っているため実用的に興味深い材料である。

図4 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ 非晶質合金のヤング率の比の温度変化(E_T および E_{200} はそれぞれ T K および 200 K でのヤング率を示す)。

Tyagi ら⁽¹⁸⁾ は $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ 合金 (Metglas 2605 A) を結晶化温度近くまで焼なまし処理してその合金の周波数 f (f^2 は E に比例) を測定し図5の結果を得ている。この合金の f_T/f_{273} の温度特性は焼なましにより大きく変化するのが見られる。573 K 焼なまし合金の場合は温度の上昇と共に漸次減少するが、673 K 焼なましでは顕著な正の勾配をとった後約 520 K 以上で減少する。これに対して、763 K で 0.9 ks および 1.2 ks 処理した合金では優れたエリンバー特性を示すようになる。しかし、この合金は熱処理温度が結晶化温度に接近しているため、脆化してしまう欠点がある。実用材として考えるとき、脆化が起らない程度の熱処理である必要がある。

図5 $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ 非晶質合金の周波数比 f_T/f_{273} の温度変化 (f_T および f_{273} はそれぞれ T K および 273 K における周波数を示す。Tyagi らによる⁽¹⁸⁾)。

(5) Fe-Ni-P-B 系

図6には $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 合金 (Metglas 2826) における Török らの結果を示す⁽¹⁹⁾。常温に限ってみると、急冷状態での E は小さな負の温度勾配であるが、573 K, 7.2

図6 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 非晶質合金のヤング率の温度変化 (Török らによる⁽¹⁹⁾)。

ks の焼なまし処理を施すと正に変わる。したがって、この温度付近での熱処理を検討すれば、当然 $e=0$ の曲線が得られるはずである。図中に見るように、結晶化した後はもはやエリンバー特性を示さず、しかも E 値が非晶質状態のそれより 30~40% 程度大きくなる⁽²⁰⁾のが分かる。

3. 非晶質非強磁性エリンバー合金

(1) Pd-Si 系

エリンバー特性は主として ΔE 効果に起因する強磁性体特徴的なものであるが、非晶質金属、合金の製造条件によっては非強磁性体でもエリンバー合金になり得る。図7は、熔融状態から単ロール法(ロール径 0.2 m)により高速急冷するとき、その回転数を適当に変えて作製した $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金を 373 K で焼なまししたときの加熱時間と常温付近における平均の温度係数 e との関係を各ロール回転数の関数としてまとめた結果である⁽²¹⁾。 e は 33.3 s^{-1} (2000 rpm) でもっとも零に近く、焼なまし時間によりあまり変わらない。しかし回転数が高くなると、 e は次第に負となり、焼なまし時間の増加に伴って単調に負値が増す。また、Pd-Si 合金に他の元素を加えても特性

図7 種々の回転速度で作製した $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 非晶質合金のヤング率の温度係数と焼なまし時間との関係。

は変化する。たとえば Ag を添加した場合、 e はロールの回転数が 50 s^{-1} (3000 rpm) のときにはほぼ零になる⁽²¹⁾。

これらのエリンバー特性はいずれも急冷中に導入される内部歪の程度と関連していると考えられ、したがって焼なましによりこの歪が緩和されて生じたものと推測される。

(2) Ni-Si-B 系

Ni-Si-B 系非晶質合金は大部分の組成で常温付近で常磁性を示す。その弾性特性は Pd-Si 系合金と同様であり、 $50 \sim 67 \text{ s}^{-1}$ (3000~4000 rpm) のロール速度で作製した場合に e がもっとも零に近づくことが報告されている⁽²²⁾。 e 値の改善は焼なまし処理によるよりも冷間加工によって達成される。たとえば、図 8 は急冷した 2 種の合金を冷間圧延した場合の圧延率と e との関係を見たものである⁽²²⁾。 $\text{Ni}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_{20}$ 合金は加工度を増していくと e が小さくなり、加工率約 7% で約 -4×10^{-5} である。しかし、 $\text{Ni}_{67}\text{Si}_{10}\text{B}_{23}$ 合金では、加工によって逆に e が大きな負の値になる。このように、 e 値は作製条件や圧延によって大きな影響を受けることが理解できよう。

図 8 Ni-Si-B 系非晶質合金のヤング率の温度係数に対する冷間圧延の効果。

4. ΔE 効果

強磁性合金の場合、磁歪の効果により弾性特性は変化する。すなわち、 E は仮想的な非強磁性状態の値よりも ΔE 分だけ小さくなる。この ΔE 効果は磁歪の逆効果であるため、一般には、飽和磁歪 λ_s が大きいほど大きくなる。通常、非晶質合金の磁歪は飽和磁化 M_s と次式の関係にあることが経験的に知られている⁽²³⁾。

$$\lambda_s \propto M_s^2 \quad (1)$$

Berry ら⁽²⁴⁾は $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 合金の ΔE 効果と λ_s を測定し、急冷状態で $\Delta E/E_D$ 値が 0.25、 λ_s が 25×10^{-6} (いずれも常温) と極めて大きいことを指摘した。また、荒井らは Fe-Si-B 系合金について弾性の磁場依存および磁歪を測定し、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金で $\Delta E/E_D$ 値 1.91⁽²⁵⁾、 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ 合金で λ_s 値 35×10^{-6} ⁽²⁶⁾ を得た。一方、著者ら⁽⁸⁾は Fe 基合金のエリンバー特性に対して ΔE 効果がどの程度寄与しているかを系統的に考察した。図 9 において、 $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ 合金の常温での $\Delta E/E_D$ 値は 0.4 という大きい値をとる

図 9 $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ および $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$ 非晶質合金の ΔE 効果の比較。

図 10 Fe-B 系および Fe-P 系非晶質合金の飽和磁歪の B および P 濃度依存性。

が、同じようにエリンバー特性をもつ $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$ 合金の場合、この値は僅かに 0.1 である⁽⁸⁾。一方、これら 2 つの合金系の λ_s は、図 10 に示すとおり $30 \sim 40 \times 10^{-6}$ と極めて高い。

ところで、Kersten⁽²⁷⁾によれば、 $\Delta E/E_D$ および初透磁率 μ_0 は λ_s 、 M_s 内部応力 σ_i との間に、

$$\frac{\Delta E}{E_D} = \frac{2}{5} \left(\frac{E_s \lambda_s}{\sigma_i} \right) \quad (2)$$

$$\mu_0 = \frac{8}{9} \pi \left(\frac{M_s^2}{\lambda_s \sigma_i} \right) \quad (3)$$

なる関係をもつ。そこで $\text{Fe}_{85}\text{B}_{15}$ と $\text{Fe}_{83}\text{P}_{17}$ 合金について M_s および μ_0 を実測し、式 (2)、(3) から

$$\frac{\Delta E}{E_D} = \frac{9}{20\pi} \left(\frac{E_s \lambda_s^2}{M_s^2 \mu_0} \right) \quad (4)$$

を導出し $\Delta E/E_D$ を算出した。その結果を表 1 にまとめて示すが、計算値は実測値とよく一致している。したがって 2 つの合金の ΔE 効果の値の大きさに著しい差異が

表1 Fe₈₅B₁₅ および Fe₈₃P₁₇ 非晶質合金の飽和磁歪 λ_s , 飽和磁場中のヤング率 E_s , 初透磁率 μ_0 および ΔE 効果に対する実測値と計算値.

	λ_s / 10^{-6}	E_s /GPa	μ_0	$\Delta E/E_D$	
				計算値	実測値
Fe ₈₅ B ₁₅	34	200	2800	0.74	0.60
Fe ₈₃ P ₁₇	30	135	670	0.09	0.11

生ずるのは μ_0 の大小に起因しているといえる.

ΔE 効果を研究する場合, これとよく混同される“Pole 効果”なる現象に注意しなければならない. これは, 薄板状の試料を用いて磁場中で固有振動を測定するとき, 試料先端に発生する磁極のために磁場を増すと振動数が直線的に増大する(したがって見掛上高いヤング率を与える)現象を言い, Berry らによって与えられた名称である⁽²⁸⁾. この見掛上 E を大きくする Pole 効果の値は次式の第2項で示される⁽²⁸⁾.

$$f_n^2 = (\alpha_n^2 d^2 E / 3\pi^2 l^4 \rho) + (2\beta_n M H / \rho \pi^2 l^2) \quad (5)$$

ここで, d, l および ρ はそれぞれ試料の厚さ, 長さおよび密度であり, M および H は飽和磁化および外部磁場である. また, α_n および β_n は振動の次数によって異なる定数である. なお, Pole 効果がない場合の飽和した状態の振動数 f_{ns}^2 は

$$f_{ns}^2 = \alpha_n^2 d^2 E_s / 3\pi^2 l^4 \rho \quad (6)$$

で与えられるが, 式(5)および(6)から次式が得られる.

$$f_n^2 / f_{ns}^2 = 1 + (6\gamma_n M s l^2 / E_s d^2) H \quad (7)$$

ここで, γ_n は $\gamma_n \equiv \beta_n / \alpha_n^4$ で表わされ, 各振動モードに対して $\gamma_1 = 0.891$, $\gamma_2 = 0.0788$, $\gamma_3 = 0.0165$, $\gamma_4 = 0.00602$ などが与えられる.

図11に Fe₈₃B₁₇ 合金のヤング率 $(f_n/f_{ns})^2$ で表示, $n=1, 2, 3, \dots$ の磁場依存性を示す⁽²⁹⁾. 基本振動 f_1 の

図11 Fe₈₃B₁₇ 非晶質合金の $(f_n/f_{ns})^2$ の磁場変化 (n は振動モードで, $n=1, 2, 3, \dots$).

うな低い振動数で求めた場合の $(f_n/f_{ns})^2$ は, 10 kA/m 以下の低磁場では通常の E/E_0-H 曲線を取り, それ以上では直線的に増加して飽和しない. ところが, $f_2, f_3, \dots$ と振動モードを上げ, 振動数を高くしていくと, 10 kA/m 以上の磁場でも容易に飽和するようになる. つまり, 高い振動数では Pole 効果が無視できるほど小さくなることを示す. 以上のことから高次振動を使用することにより得られた $\Delta E/E_D$ の値は真の値と考えてよい.

上述した Pole 効果は非晶質合金に限って見られる現象ではなく, 結晶材料でも, 式(7)から予想されるとおり, 薄くしかも長い試料を用いれば当然観測される現象である⁽²⁹⁾. 図12は厚さ 60 μm , $l/d=100$ および 300 に調整した Fe_{63.5}Ni_{36.5} 結晶質インバー合金の測定例である⁽²⁹⁾. 外部磁場 56 kA/m 中の 1 次振動で測定したときの $(f_T/f_{293})^2$ (●印) は温度に対し T_c 以下でも負の勾配をとって変化し, その値は 1 点鎖線で示す T_c 以上からの外挿により求めた常磁性状態の値より大きい. これは明

図12 Fe_{63.5}Ni_{36.5} 結晶質合金の $(f_T/f_{293})^2$ の温度依存性 (f_T および f_{293} はそれぞれ T K および 293 K での周波数を示す).

らかに Pole 効果の影響であり, 見掛上の E の上昇であることが分かる. このことは, 第3次振動から求めた曲線 (×印) が T_c 以下で正の勾配をとり (ソフニング現象という), バルク状で測定したインバー合金の E_s の温度依存性⁽³⁰⁾ (○印) とよく一致していることから分かる. この Pole 効果と ΔE 効果との関連性をもう少し詳しく知るために, Fe₇₅Cr₅B₂₀⁽¹⁷⁾ および Co₇₀B₃₀ 合金⁽²⁹⁾ のヤング率が無磁場状態および磁場中でどのような温度依存性を示すかを調べた. 図13に見るとおり, Fe 合金は顕著なエリンバー特性と極めて大きな ΔE 効果を示すが, Co 合金はエリンバー特性も示さず ΔE 効果也非常に小さい. 飽和磁場中 (E_s) および常磁性状態 (E_p) におけるヤング率を見ると, Fe 合金では E_s が E_p より高い (スティフニング現象という) が, Co 合金はそのような現象を示さない. なお, 図中に低周波による測定の場合に見られる Pole 効果も示したが, この効果は2つの合金系に共通に現われる. 以上の結果より, Fe 基合金で観測され

図 13 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_5\text{B}_{20}$ および $\text{Co}_{70}\text{B}_{30}$ 非晶質合金の無磁場状態および磁場中における E_T/E_{293} の温度依存性 (E_T および E_{293} はそれぞれ T および 293 K におけるヤング率を示す)。

た大きな ΔE 効果は Pole 効果とは全く無関係で、Fe 基非晶質合金がもつ本質的なスティフニング現象であることが分かる。この現象が非晶質構造に由来しないことは、上述のとおり Co 基非晶質合金でスティフニングが見られないことから明らかである。

5. 非晶質エリンバー合金の応用

エリンバー合金は、ヤング率の温度依存性が見られないという特徴ある性質から、表 2 に掲げるような数多くの分野で応用に供されている⁽³¹⁾。ところが、これまでに開発された非晶質合金は強さや硬さの点で極めて優れた性質を持ちながら、得られる形状が薄いリボンか細線であるために、その用途は自ずから限定されるであろう。非晶質エリンバー合金の応用の可能性についてはすでに種々提案されているが⁽⁴⁾、ここでは最も一般的な用途と考えられる機械振動子と遅延材料を中心にその応用の可能性を考えてみよう。

表 2 エリンバー合金の応用例。

計測機器	地震計、重力計、積雪計、撓み計、流量計、加速計、トルク計、圧力計、バネ天秤、ダイヤルゲージ、音叉、音片、ヒゲゼンマイ
電磁装置	メカニカルフィルタ、遅延線、磁歪振動子、リードリレー、標準発振器、ブルドン管
その他	カメラシャッター、精密ベロー、空盒、その他各種の精密バネ

(1) 機械振動子

一般にエリンバー合金を機能部品の振動子として応用する場合、共振子やメカニカルフィルタなどの場合数 Hz~MHz まで使用できるような用途が考えられる。なかでも時計用の小形振動子にはエリンバー合金が最適であろう。最近では周波数精度 (df/f_0) が向上し、ほとんどが $10^{-7} \sim 10^{-8}$ の精度をもつ水晶に置き換えられているが、音叉時計 ($10^{-5} \sim 10^{-6}$) やテンブ時計 ($10^{-4} \sim 10^{-6}$) もなおかなりの量が生産されている。現在のヒゲゼンマイ材料には Fe や Co 基の結晶質エリンバー合金が使用されているが、強磁性体のため磁場中での使用は嫌われる。一方、Pd-Si 系や Ni-Si-B 系非晶質エリンバー合金は非強磁性であり、ヤング率の温度係数も零付近に制御できるので、テンブ時計用材料として好適である。ここで、 $\text{Ni}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_{20}$ 合金製のヒゲゼンマイとそれを置時計に装着した試作例を写真 1 に示す。音叉や音片は特定温度領域で $0.1 \sim 1\text{ kHz}$ の一定振動数を長時間持続させるような応用であるため、高い機械的強度や耐疲労性が要求される。大部分の非晶質合金はこの条件は十分満すが⁽³²⁾、音片材として必要な機械的共振尖鋭度 Q 値が 3000 ⁽³³⁾ より幾分低いため、この点の改良が望まれる。また、強度の大きいという非晶質合金の特徴はリガメント材(長い帯状の振り振動子)やサスペンションワイヤ材料としても好都合であろう。

写真 1 $\text{Ni}_{67}\text{Si}_{13}\text{B}_{20}$ 非晶質合金製ヒゲゼンマイと置時計への応用 (1: ヒゲゼンマイ, 2: 電源, 3: 駆動用コイル, 4: ギヤ)。

(2) 遅 延 線

超音波遅延線は固体中の超音波の伝播速度が電磁波より 10^5 程度遅いことを利用して作られ、カラーテレビの色相ひずみの除去、コンピュータのメモリなどに応用されている⁽³⁴⁾。遅延媒体は通常数 ms までの遅延時間をもつのが普通であり、遅延時間の温度係数が小さく、超音波吸収係数ができるだけ少ないことが要求される。

一般に遅延時間の温度係数 t は、ヤング率の温度係数 e と熱膨張係数 α との間に

$$t = -\frac{1}{2}(e + \alpha) \quad (8)$$

なる関係をもつ。したがって、 t を小さくするためには、インバーとエリンバーの両特性をもてば好都合である。実際に、Fe 系非晶質合金は両特性をもつために t が小さく⁽⁴⁾、この用途に対して十分適した合金であろう。また、表 3 に示すように、強磁性体の場合、音波は周波数 f や応力 σ に依存して種々の減衰を伴う⁽³⁵⁾。減衰を避けるための媒体としては非強磁性の単結晶が適していることが知られているが、金属、合金の単結晶はその製法や調整に難点があり、一般には熔融石英が用いられている。しかし熔融石英は、温度係数が -75×10^{-6} と非常に大きいので、恒温槽中で使用するなどの応用上の工夫が必要である。

表 3 減衰の周波数および応力依存性。

減 衰 (δ)	δ に対する依存性	
	周 波 数 f	応 力, σ
マクロ渦電流	$\propto f$ (低い場合) $\propto f^{-1/2}$ (高い場合)	依存性なし
ミクロ渦電流	$\propto f$	依存性なし
磁気弾性ヒステリシス	依存性なし	$\propto \sigma$

一方、非晶質エリンバー合金は t が小さく、結晶粒界も存在しない上に、非強磁性の Pd-Si 系や Ni-Si-B 系合金においては磁区に原因する減衰がないため、超音波吸収は極めて小さい。図 14⁽³⁶⁾ に Pd-Si 系合金の 2 種のモードに対する減衰特性を示してあるが、いずれも直線的に変化する。Testardi ら⁽³⁷⁾ はこの減衰を Akhieser の機構で説明している。表 4 は Pd-Si 系 3 元合金の 100 MHz における超音波吸収係数の実測値を熔融石英の値と比較して示す⁽³⁸⁾ が、いずれの合金も熔融石英と同じく非常に小さな係数が得られており、とくに縦波の減衰が小さいのが特徴的である。吸収係数 α は音波の波長 λ によって異なり、周波数 f との間に

$$\alpha \propto f^4 (\zeta \geq 2\pi\bar{D}) \quad (9)$$

$$\alpha \propto f^2 (\zeta \leq 2\pi\bar{D}) \quad (10)$$

なる関係がある。 $\bar{D}$ は結晶粒の平均直径である。非晶質合金の場合には粒界が全くないことから、上式で与えられる粒界散乱に伴う損失がなく、したがって減衰が小さくなることは容易に理解されよう。

上述の結果から、非晶質非強磁性エリンバー合金はこれまでの結晶質遅延線と異なって減衰を大きくする要素がほとんどない理想的な遅延材料であり、より高い周波数帯域への応用が可能であろう。

つぎに磁歪遅延線について若干ふれておく。

弾性特性が磁場によって著しく影響されることは ΔE 効果の説明のところですでに述べた。このことは逆に磁

図 14 Pd-Si-Ag 系非晶質合金の吸収係数の周波数依存性 (Dutoit らによる⁽³⁶⁾)。

表 4 Pd-Si 系非晶質合金および熔融石英の吸収係数 (周波数 100 MHz)。

非 晶 質 合 金 の 種 類	吸収係数/dB·μs ⁻¹	
	α_l (縦方向)	α_s (横方向)
Pd ₈₀ Si ₁₆ Ag ₄	0.06	0.15
Pd ₇₈ Si ₁₆ Ag ₆	0.06	0.15
Pd ₇₈ Si ₁₆ Cu ₆	0.40	0.40
Pd ₇₈ Si ₁₆ Ni ₆	0.60	0.60
溶 融 石 英	0.065	0.06

場によって容易に音速を制御できることを示している。荒井ら⁽³⁸⁾は、この点に着目して、可変磁歪遅延線への応用性が高いことを指摘した。磁歪遅延回路は、10 μs ～ 数十 ms の信号に対して適用される導波形の超音波遅延回路の一種である⁽³⁴⁾。図 15 において、バイアス磁界を変えれば、遅延時間は容易に制御でき、また ΔE 効果が大きいために、図に示すごとく可変遅延時間を極めて大きく変化させ得る。この可変遅延時間特性の改善は結晶化温度直下での焼なましが有効である⁽³⁹⁾。

白江ら⁽⁴⁰⁾は磁歪遅延線における音波の減衰特性を研究した。表 3 に示されるように、強磁性体の場合は、渦電流損失やヒステリシス損失などのために減衰が大きくなる。図 16 に 2, 3 の非晶質合金薄帯と結晶質 Ni 細線についての測定結果を比較して示す⁽⁴¹⁾。図から、非晶質合金は Ni よりも減衰が小さく、遅延線としても好ましい特性をもつことが分かる。

これらの事実から考えると、Fe 基の非晶質エリンバー合金は磁歪や ΔE 効果が大きい上に、減衰が小さいので磁歪遅延線としても応用が可能である。

図 15 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 非晶質合金における可変遅延時間の周波数依存性 (荒井らによる⁽³⁸⁾)。

図 16 $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_2\text{B}_{18}$ および $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 非晶質合金および結晶質 Ni 細線の減衰特性。

6. 応用上の利点と問題点

(1) 利 点

結晶質合金に比べ、非晶質合金には製造法の容易さという利点がある。たとえば、結晶質合金における薄板の製造には溶解、 casting から数 mm～数 μm の最終圧延工程に到達するまでに何段もの作業工程を要するが、非晶質合金の製造の場合には、薄いリボン状あるいは細線の形状でしか得られないという制限もあるが、熔融状態からただちに目的とする製品を作ることができるので、省エネルギーの点で有利な方法であると考えられる。ここで、非晶質合金の主な利点を列記してみると、製造面では、(1) 製造法および製造装置が簡単である、(2) 材料費が安い、などが挙げられ、また特性面では、(1) 機械的強さが優れている、(2) 靱性に富む、(3) 耐食性がよい、など結晶質の合金材料では得難い諸性質を兼ね備えている。

(2) 問 題 点

非晶質合金は多くの利点をもつ反面、実用上問題になる点も多い。ここではもっとも重要な「経年変化」と「異方性」について述べよう。

(a) 経年変化

非晶質合金は、もともとその構造が非平衡な準安定状態にあるために、弾性率においても経年変化が若干見られる。図 17 は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ ($x=0.025$) 合金の Δe を時間 t に対してプロットしたものである。ここで Δe は零 (e_0) と t 時間 (e_t) における e の差である⁽⁴²⁾。これによれば、 Δe は急冷状態でも焼なまし状態でも時間に対して減少傾向を示すが、前者の減少率が後者より 2 倍以上大きい。これは焼なましによって急冷により導入された内部歪が徐々に消失するため、一種の構造緩和現象と関連する。

図 17 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_{85}\text{B}_{15}$ ($x=0.025$) 非晶質合金のヤング率の温度係数の経年変化。

焼なまししたものの Δe は数十日でほとんど変化しなくなるが、一方、急冷状態あるいは結晶化温度に近い温度で焼なまし (573 K, 7.2 ks) したものは減少し続けており、安定な値を得るにはかなりの時間を要する。それ故、使用に当ってはあらかじめ結晶化温度より十分低い温度で熱処理して内部歪を除去し、経年変化を防ぐ必要がある。この現象はほかに合金組成や熱処理条件によっても種々変わるので、今後なお検討すべき問題である。

(b) 異方性

非晶質合金が実際に応用される場合、その素材は実験室的規模の小片ではなく、広幅で長尺の薄帯でなければならない。結晶質合金板材では、周知のように、圧延集合組織のために材料に弾性異方性が生じ、圧延方向と直角方向とで弾性特性が著しく異なることが多い⁽⁴³⁾。そこで希望する強さが出るようにあらかじめ任意の方向に集合組織を描ける加工を施して使用に供される。

一方、非晶質合金の場合、結晶粒界がないので、結晶質のような集合組織は形成されないが、製造時の不均一な応力分布⁽⁴⁴⁾ (空気巻き込みやぬれむらによると思われる) によりある程度の異方性が生ずると予測される。事実、ほとんどの強磁性非晶質合金が常温で $10^2 \sim 10^3 \text{ J/m}^3$ 程度の一軸磁気異方性を示すことが報告されている⁽⁴⁵⁾。

単ロール法で作製した幅 21 mm の $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金について、急冷状態のヤング率とその温度係数を長手方

図 18 $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 非晶質合金および Cu-1 質量%Zn 結晶質合金のヤング率およびその温度係数の異方性 (結晶質合金の場合, 便宜上, 圧延方向および直角方向を非晶質合金リボンの長さ方向および幅方向に合わせてそれぞれ図示した)。

向から幅方向まで調べた結果を図 18 に示す⁽⁴²⁾。同図には圧延した Cu-1 質量%Zn 結晶質合金の結果も示しておいた。これによれば, 非晶質合金には結晶質合金程の大きな異方性⁽⁴⁷⁾は認められないが, 中間方向においてヤング率は 100 GPa ともっとも小さく, 最大値 123 GPa を示す幅方向との差は約 20% もある。また, その温度係数も類似の角度依存性をとる。この弾性異方性は実用上無視できない量であり, 今後さらに幅や厚みを増した場合, 面内のみならず厚さ方向の異方性も十分検討する必要がある。非晶質合金の弾性異方性の起因がどのようなものであるかは今の所明らかでないが, 製法や合金組成によっても異なることが予想されるので, 応用に当ってはとくに留意しなければならない。

7. お わ り に

本稿では, 非晶質合金のエリソバー特性とその応用の可能性について概略を述べた。非晶質エリソバー合金は結晶質エリソバー合金では得られない種々の優れた性質をもつので, その応用分野もかなり広いと予想される。しかし, 一方では, 実用化に際して非晶質構造に起因する特性の経時変化という欠点に注意する必要がある。また, 弾性異方性も見逃すことができない。したがって, 材料として利用する場合には, これらの長所, 短所を十分理解し検討した上で, それぞれの用途に適した合金組成を選択し, 製造や熱処理の計画を十分検討しなければならない。

最後に, 本稿を書くに当たり貴重なご助言を戴いた電気磁気材料研究所所長 増本 量博士に心から感謝する。

文 献

- (1) 桜井良文, 浜川圭弘監修: アモルファス電子材料技術集成, サイエンスフォーラム, (1981), 48-1.
- (2) 深道と明, 菊地紀雄, 広吉秀俊, 増本 健: 固体物理, **13**(1978), 322.
- (3) M.Kikuchi, K.Fukamichi, T.Masumoto, T.Jagielinski, K.I.Arai and N.Tsuya: Phys. Status Solidi, (a) **48**(1978), 175.
- (4) 菊地紀雄, 深道と明, 増本 健: マシンデザイン, **7**(1980), 38.
- (5) K.Fukamichi, M.Kikuchi and T.Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A26**(1977), 225.
- (6) H.Hiroyoshi, K.Fukamichi, M.Kikuchi, A.Hoshi and T.Masumoto: Phys. Lett., **65A**(1978), 163.
- (7) K.Fukamichi, M.Kikuchi, S.Arakawa and T.Masumoto: Solid State Commun., **23**(1977), 955.
- (8) K.Fukamichi, T.Masumoto and M.Kikuchi: IEEE Trans. Mag., **MAG-15**(1979), 1404.
- (9) 深道と明: 日本応用磁気学会誌, **4**(1980), 62.
- (10) M.Kikuchi, K.Fukamichi and T.Masumoto: J. Mag. Mag. Mater., **10**(1979), 300.
- (11) G.Hausch and E.Török: Phys. Status Solidi, (a) **50**(1978), 159.
- (12) K.Fukamichi, M.Kikuchi, H.Hiroyoshi and T.Masumoto: R.Q.M., III, The Metals Society, London, (1978), No. 2, 117.
- (13) K.Fukamichi, H.Hiroyoshi, M.Kikuchi and T.Masumoto: J. Mag. Mag. Mater., **10**(1979), 294.
- (14) K. Fukamichi, M. Kikuchi, T. Satoh, T. Masumoto, K. Ohmori and N. Tsuya: R.Q.M. IV, The Japan Institute of Metals, Sendai, 1981 印刷準備中.
- (15) 大沼繁弘, 白川 究, 野瀬正昭, 増本 健: 日本金属学会講演概要, (1980・4月), 222.
- (16) M.Kikuchi, K.Fukamichi and T.Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A26**(1977), 232.
- (17) 菊地紀雄, 深道と明, 増本 健: 日本金属学会誌, **43**(1979), 885.
- (18) S.Tyagi and A.E.Lord Jr.: Appl. Phys. Lett., **34**(1979), 533.
- (19) E.Török and G.Hausch: J. Mag. Mag. Mater., **10**(1979), 303.
- (20) M.Barmatz and H.S.Chen: Phys. Rev. B, **9**(1974), 4073.
- (21) K.Fukamichi, M.Kikuchi and T.Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A27**(1979), 202.
- (22) 菊地紀雄, 鈴木耐三, 増本 健: 日本金属学会講演概要, (1975・10月), 342.
- (23) S.Ito, K.Aso, Y.Makino and S.Uedaira: Appl. Phys. Lett., **37**(1980), 665.
- (24) B.S.Berry and W.C.Pritchett: J. Appl. Phys., **47**(1976), 3295.
- (25) 荒井賢一, 津屋 昇: 第 13 回通研シンポジウム論文集, 東北大通研, (1977), 1-7-1.
- (26) K.I.Arai and N.Tsuya: J. Appl. Phys., **43**(1978), 1718.
- (27) M.Kersten: Z. Phys., **85**(1933), 708.
- (28) B.S.Berry and W.C.Pritchett: J. Appl. Phys., **50**(1979), 1630.
- (29) M.Kikuchi, K.Fukamichi and T.Masumoto: IEEE Trans. Mag., **MAG-16**(1980), 913; Sci. Rep. RITU, **A28**(1980), 242.

- (30) G.Hausch und H.Warlimont : Z.Metallk., **64** (1973), 152.
- (31) H.Saito : Honda Memorial Series, *Physics and Applications of Invar Alloys*, Maruzen, Tokyo, (1978), 550.
- (32) 例えば, 増本 健 : 応用物理, **47** (1978), 862.
- (33) G.グラースー, 神保泰雄 : 日本時計学会誌, No. 55 (1970), 1.
- (34) 電気学会編 : エレクトロメカニカル機能部品, オーム社, (1972), 73.
- (35) R.M.Bozorth : *Ferromagnetism*, D.van Nostrand Co. Inc. New Jersey, (1951), 709.
- (36) M.Dutoit and H.S.Chen : Appl. Phys. Lett., **23** (1973), 357.
- (37) L.R.Testardi, J.T.Krause and H.S.Chen : Phys. Rev. B, **10** (1973), 4464.
- (38) 荒井賢一, 津屋 昇 : 第13回通研シンポジウム論文集, 東北大通研, (1977), 1-9-1.
- (39) K.I.Arai, N.Tsuya, M.Yamada and T.Masumoto : IEEE Trans. Mag., **MAG-12** (1976), 936.
- (40) 白江公輔 : 電気学会アモルファス磁性材料調査委資料, (1979), 60-10.
- (41) 白江公輔, 木田隆夫, 田町哲朗, 本田昭芳, 小林敬和 : 電気学会磁気応用研究会資料, AM-78-9 (1978), 2.
- (42) 菊地紀雄 : (40)に同じ, No.93 (1980).
- (43) 例えば, 坂本光雄 : 機器用ばね材料, 工業日新聞社, (1962), 47.
- (44) 谷口 哲 : 日本金属学会会報, **19** (1980), 420.
- (45) 高橋 実 : 日本応用磁気学会誌, **1** (1977), 6.
- (46) H.Morita and Y.Obi : Appl. Phys., **22** (1980), 313.
- (47) G.A.Alers and Y.C.Liu : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 482.

<新刊案内>

非 鉄 製 錬 号

社団法人 日本鋳業会 編

わが国における最近の非鉄製錬技術の変遷を集録した雑誌「非鉄製錬号」が日本鋳業会から刊行された(日本鋳業会誌, 1981年8月号)。

これは, 1956年および1968年に同じく日本鋳業会が編集した特集号に続く言わば第3号である。

内容は銅, 鉛, 亜鉛の製錬とその副産物の回収技術に始まり, 金, 銀, 水銀, ニッケル, コバルト, マンガン, 錫, アルミニウム, 電解鉄, タングステン, モリブデン, チタン, ウラニウム, ナトリウム, タンタル, ニオブ, ジルコニウム, ハフニウム, シリコン, イットリウム, フェロニッケル, フェロバナジウム, フェロタングステン等から鉄鋼煙灰処理, 資源の再利用に至るまでを含めて, 主要な製錬所と工場のすべてを網羅しており, 執筆者はもとより編集者一同の並々ならぬ意欲が汲み取れる。

たとえば銅製錬の場合, 各製錬所における自溶炉操業の改善, 排煙処理設備の充実, 連続製銅法の発展, 大型電解槽の採用等による省エネルギー化, 省力化, 歩留まりの向上, さらには未利用有価物の回収などを無公害化ということを基本に据えて達成して来た技術上の変遷が簡潔に記述されており, その他の分野においても, たゆまぬ創意と工夫によって苦況を乗り越え, 多くの場合に生産を増大させつつある近況が要領よくまとめられている。

1冊の本あるいは雑誌で, これほど多種多様なわが国最新の非鉄製錬技術を盛り込んだものは他に類がなく, さらに巻末には非鉄製錬関係の文献集, 大学および国立研究機関の研究者名簿, 各事業所の生産品目および住所の一覧表等も掲載されている。

〔A4判 315頁 1981年 3,000円 日本鋳業会〕