アモルファス合金の異常通電効果

水 林 博*

1. はじめに

アモルファス合金薄帯試料に 10 A 程度、電流密度(i_d)にすると 10^8 A/m² 程度のパルス電流を通じて極短時間の加熱処理を行う方法⁽¹⁾⁽²⁾が知られているが、本稿で述べる通電効果は、1 A 程度、 $i_d \approx 10^7$ A/m² の直流電流で構造緩和や結晶化過程などが促進を受けることを指し⁽³⁾⁻⁽⁶⁾、未知の機構によるエレクトロマイグレーション(EM)力(EMF)の局所的集中に起因する。また、振動数 $f=100\sim 200$ Hz での振動リード法で測定した動的弾性率は、無通電の場合歪振幅を大きくすると顕著な上昇を示し⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾、低い定歪振幅では通電により動的弾性率が上昇する⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。なぜアモルファス合金では家庭用電力配線程度の低い電流密度でこれらの顕著な通電効果が発現するのかは現在不明であるが、現象として面白く、これまでに明らかにできたことを報告する。

2. 構造緩和および結晶化過程に及ぼす通電効果

単ロール液体急冷法で作製したアモルファス合金(表 1, 2 参照)について電気抵抗(R)測定法により調べた。構造緩和および結晶化過程の場合は電流密度が閾値($i_{d,th}$: 構造緩和で $2\sim 2.5 \times 10^7$ A/m², 結晶化で $1.3\sim 1.6 \times 10^7$ A/m²)を越すと通電効果が発現し、これまで発見されなかったのは閾値の存在による。実験ではジュール熱の除去が要点であり、本研究では試料台と押さえ板には高熱電導率(1×10^2 W/mK)の BN 板(マコール H-type)を用い、測定用チャンバーは 0.1 MPa 弱の He ガスを満たしている。

図 1(a)は定速昇温法により a-Cu₅₀Ti₅₀ の構造緩和による電気抵抗変化(ΔR_{SR})の昇温速度(α)依存性を i_d を変えて測

表 1 “通電効果無し”(表では、 $i_d < 1 \times 10^7$ A/m²)と“通電効果有り”(表では、 $i_d > 3 \times 10^7$ A/m²)の各場合での構造緩和過程の前指数項 $\nu_{SR,0}$ と活性化エネルギー E_{SR} および結晶化過程の活性化エネルギー E_X 。

非晶質合金種	i_d (10^7 A/m ²)	構造緩和過程		結晶化過程		文献
		$\nu_{SR,0}$ (s ⁻¹)	E_{SR} (eV) ^{***}	E_{X1} (eV)	E_{X2}^{**} (eV)	
Cu ₅₀ Ti ₅₀ (i)*	0.45	2.6×10^{11}	1.32	2.64	—	(6)
	4.50	3.0×10^{12}	1.41	2.78	—	
	(ii)*	0.34	1.7×10^{11}	1.32	2.70	
	4.10	2.0×10^{12}	1.41	2.86	—	
	5.00	6.1×10^{12}	1.45	3.15	—	
Cu ₅₀ Zr ₅₀	0.40	8.8×10^9	1.28	4.43	3.77	(5)
	3.50	2.1×10^{11}	1.40	3.35	2.85	
	(Cu ₃₀ Zr ₇₀) _{92.5}	0.45	1.8×10^{11}	1.35	3.54	(4)
Al _{7.5}	4.50	9.8×10^{11}	1.40	3.47	—	

* 試料のロットが異なる。

** a-Cu₅₀Zr₅₀ では結晶化過程が 2 段階で起きる。

*** 1 eV = 1.602×10^{-19} J

表 2 実効電荷数 Z^* 、集団運動の相関長 ξ (ξ_q は急冷直後、 $\xi_{500 K}$ は 500 K での焼鈍後)。

非晶質合金種	Z^*	ξ_q	$\xi_{500 K}$	文献
Cu ₅₀ Ti ₅₀	2.6×10^5	630	830	(11)
Cu ₅₀ Zr ₅₀	3.1×10^5	510	670	(11)
(Cu ₃₀ Zr ₇₀) _{92.5} Al _{7.5}	(10^5)	(未測定)	(未測定)	(10)
Pd ₈₀ Si ₂₀	2.0×10^5	(未測定)	(未測定)	(12)

* 筑波大学教授；物質工学系(〒305 つくば市天王台 1-1-1)

Anomalous Effects of Passing Electric Current Observed in Amorphous Alloys; Hiroshi Mizubayashi(Institute of Materials Science, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: amorphous alloys, structural relaxation, crystallization, elastic property, electromigration, effect of passing current

1996年 5 月 8 日受理

図1 (a) a-Cu₅₀Ti₅₀: 構造緩和による電気抵抗変化 ΔR_{SR} の昇温速度 (α) 依存性. 実線は電流密度 $i_d = 0.45 \times 10^7$ A/m², 破線は $i_d = 4.5 \times 10^7$ A/m². 1~3 はそれぞれ $\alpha = 45, 15, 5.0 \times 10^{-2}$ K/s. (b) Kissinger プロット. $T_{p,SR}$ は構造緩和過程の進行速度が最大になる温度. ○, ●, △ はそれぞれ $i_d = 0.34, 4.1, 5.0 \times 10^7$ A/m².

定した例であり, $i_d > i_{d,th}$ では全体として低温側へ移行する. 図1(b)はその Kissinger プロット⁽¹⁵⁾であり, 得られた“通電効果無し($i_d < i_{d,th}$)”と“通電効果有り($i_d > i_{d,th}$)”の各場合の構造緩和の熱活性化パラメーター $v_{SR,0}$ と E_{SR} を表1に示した.“通電効果有り”では $v_{SR,0}$ が大きく増大し, E_{SR} は微増する. 本実験の範囲では $\ln v_{SR,0}$ と E_{SR} は線形関係にある(表1a-Cu₅₀Ti₅₀(ii)).

結晶化過程は核形成と成長過程から成る. 液体急冷法で作製した試料では潜在核が存在し, 比較的低温での低・中速結晶化では潜在核による非均質核形成が支配的で, 高温での急速な結晶化では均質核形成の寄与が増大すると推測されている. 通電効果の概要を定速昇温法で, 核形成過程を等温焼鈍法を用いて調べた. 定速昇温法の場合“通電効果有り”では結晶化過程が全体として低温度側に移行し, Kissinger⁽¹³⁾と Johnson-Mehl⁽¹⁴⁾-Avrami⁽¹⁵⁾モデルにより解析して得た結

晶化過程の見かけの活性化エネルギー E_X を表1に示す.“通電効果有り”の場合 a-Cu₅₀Zr₅₀ では E_X が大きな低下を示すが, これは均質核形成過程が促進されるためである.

a-Cu₅₀Ti₅₀ について詳細に調べた例を図2, 3に示す. 図2(a)は結晶化過程の等温焼鈍測定例であり, 以下では R が全変化量の4%低下するまでの経過時間を潜伏時間 t_s とした. 図2(b)で“通電効果有り”の場合, 高温側での等温焼鈍で t_s が短縮しているのは均質核形成過程が促進を受けることを意味する. 図3は“通電効果有り”で結晶化すると結晶粒が微細化することを確認した結果である. 均質核形成過程が促進を受ける条件で結晶化させた試料では破断面が歪が増大し, 破断面の SEM 観察は結晶粒が微細化していることを示している. 考察は第4節で述べる.

3. 動的弾性率に及ぼす通電効果

“通電効果無し”の弾性特性⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾の概要を最初に述べる. 準静的引張試験では 10^{-3} 以下の低歪域では線形弾性を

図2 (a) a-Cu₅₀Ti₅₀: 結晶化過程の等温焼鈍測定例. 実線は $i_d = 0.43 \times 10^7$ A/m², 破線は $i_d = 4.3 \times 10^7$ A/m². 1~4 はそれぞれ 580, 600, 611, 618 K. (b) 潜伏時間 t_s の温度変化 (Time-Temperature-Transformation diagram). ○, ● はそれぞれ $i_d = 0.43, 4.3 \times 10^7$ A/m².

図3 (a) a-Cu₅₀Ti₅₀ : 等温焼鈍により結晶化させた試料の破断曲げ歪 ε_t を焼鈍温度 T_a に対して示す。○, ●はそれぞれ $i_d = 0.43, 4.3 \times 10^7 \text{ A/m}^2$. □, ■は $i_d = 0.43, 4.3 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ で定速昇温法 ($\alpha = 16.7 \times 10^{-2} \text{ K/s}$) により T_a まで昇温。(b-1), (b-2)は(a)の□, ■の試料の破断面のSEM写真。

示す(この弾性率を以下で静的弾性率と呼ぶ)。振動リード法 ($f \approx 100 \sim 200 \text{ Hz}$) では、低歪振幅 ($10^{-6} \sim 10^{-5}$) の動的弾性率は静的弾性率より低く、歪振幅を増大すると静的弾性率の値へ向け上昇する。通電効果の測定は低い歪振幅 (10^{-6}) で行い、リード試料の共振振動数 f の i_d 依存性を調べた (f

の変化 $\Delta f/f$ と動的弾性率の変化 $\Delta M/M$ の間には $\Delta f/f \approx (1/2) \Delta M/M$ の関係がある)。ジュール熱の影響を低減するため、測定は 10^2 Pa の He ガス中で行った。図4は a-Cu₅₀Zr₅₀ の測定例であり、通電により f は増大する (Δf)。この変化は i_d の増減に対して可逆的であり、電流密度に閾値はない。また、結晶質合金ではそのような f の変化は現れない。図5は a-Cu₅₀Zr₅₀ について通電効果による Δf と“通電

図4 a-Cu₅₀Zr₅₀ : 動的弾性率に及ぼす通電効果測定例。 f は共振振動数、測定温度は 290 K。○=実測データ。●= f の温度変化分(試料に熱電対をつけて温度を測定し、温度上昇と f の温度係数から評価した)。

図5 a-Cu₅₀Zr₅₀ : 通電による Δf (○=80 K, ●=290 K) と、無通電の場合の歪振幅増大による Δf (破線) の比較。

効果無し”での歪振幅(ϵ_t)増大による Δf を比較した例である。 i_d 軸と ϵ_t 軸を $\epsilon_t = \beta i_d$ と置いてスケーリングすると、両者は良い一致を示す。係数 β は温度に殆ど依存しない。

“通電効果無し”での歪振幅増大による動的弾性率上昇の機構は現在不明であるが、計算機シミュレーションなどで示唆されている容易変形局所構造(域)の可逆的せん断変形⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾に起因すると推測され、その部分の原子に外部応力により作用する力 F_e および通電下で作用する力 F_{PEC} を考え解析した。 F_e は、原子の断面積を S と置き、弾性論を適用して算出し、 F_{PEC} は、実効電荷数を Z^* 、素電荷を e 、比抵抗を ρ_R と置きEM機構⁽²¹⁾⁽²²⁾の式を用いて表現しておき、 $\epsilon_t = \beta i_d$ の時 $F_e = F_{PEC}$ になるとすると次式を得る。

$$Z^* = \beta S M / e \rho_R \quad (1)$$

実験で求めた β を代入して得られる Z^* は 10^5 程度であり、表2に室温で評価した Z^* を示す。

焼鈍すると構造緩和および結晶化が起きる。このときの試料長さ $\Delta L/L$ (比体積変化を $\Delta V/V$ と置くと、 $\Delta L/L \doteq (1/3) \Delta V/V$)と Z^* の変化をa-Cu₅₀Zr₅₀について調べたのが図6(a)と(b)である。 $\Delta L/L$ は結晶化直前迄で0.08%, 結晶化後更に0.7%減少する。 Z^* は急冷直後の値 Z_q^* と比べて500 K焼鈍後の値 $Z_{500 K}^*$ は約30%大きく、その後単調減少する。a-Cu₅₀Ti₅₀についても500 K焼鈍後 $Z_{500 K}^*$ が約30%するのが観測された。この現象は、構造緩和の初期では原子空孔程度の自由体積成分が消滅し、EMFの局所的集中の原因である原子の集団運動の相関長 ξ が大きくなるためであると考えて、原子当たりのEMの実効電荷数を z^* と置き、 Z^* は次式で表せると仮定した。

$$Z^* = \xi z^* \quad (2)$$

z^* は一定に留まると仮定し、急冷直後と500 K焼鈍後の ξ をそれぞれ ξ_q , $\xi_{500 K}$ と置き前記のモデルを適用すると次式が得られる。

$$\xi_{500 K} / \xi_q \doteq 1 + \xi_{500 K} \cdot 3 (\Delta L/L)_{500 K} \quad (3)$$

ここで、 $(\Delta L/L)_{500 K}$ は500 Kの焼鈍迄での長さ変化である。a-Cu₅₀Zr₅₀について図6で得られる $(\Delta L/L)_{500 K} \doteq 0.015\%$ と $Z_{500 K}^* / Z_q^* \doteq 1.3$ を式(3)に代入すると $\xi_q \doteq 510$, $\xi_{500 K} \doteq 670$ が得られ、表2に示した。

結晶金属では z^* として数~数十が報告されている⁽²³⁾。結晶金属中の転位の運動については通電下での顕著な加速が報告されており⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾, Z^* に換算すると最大で 10^3 程度になる。転位の運動は原子の集団運動であるからこの様な大きな Z^* を与えると推測される。表2の Z^* は 10^5 もの極めて大きな値であり、表2の ξ と式(2)から算出される z^* も数百程度の大きな値になる。 ξ と z^* の値はモデル解析の域を出ないが、かなり変わったことが起きているのは確かで、その解明が今後の研究課題である。

4. 結晶化および構造緩和過程に及ぼす通電効果の考察

結晶化過程に及ぼす応力の影響については報告例があり、静水圧下では結晶化過程の高温側への移行が観測されており、拡散の抑制に起因すると推定されている⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾。一方、一軸応力の場合、a-Pd₈₀Si₂₀⁽³⁰⁾では0.47 GPaで約80 K, a-Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆⁽³¹⁾では0.22 GPaで約5 Kの結晶化温度の低下が観測されており、せん断歪成分の寄与が指摘されている⁽³²⁾。第3節の電流密度と歪振幅のスケーリングから評価したEMFの局所的集中による内部応力は $i_d = 5 \times 10^7$ A/m²で約0.1 GPaになる。同じ i_d で観測される定速昇温法での結晶化温度の低下は5~10 Kであり、応力で規格化すると前記の報告例に近い。また、一軸応力下では容易変形局所構造(域)のせん断変形が重要な役割を果たしているとは推定され、文献(32)の指摘と符合する。この場合、均質核形成過程の促進は界面エネルギーの低下に起因している可能性が高い。また、構造緩和に関し、通電下での $\ln v_{SR,0}$ の顕著な増大は活性化エントロピーの変化を推測させ、この点も定性的に説明できる。これらの検証は興味深い今後の研究課題である。

5. おわりに

最近、小野寺⁽³³⁾はa-Cu₅₀Ti₅₀の通電効果を確認している。木村ら⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾はアモルファス合金粉末をパルス放電により加熱焼結する場合、昇温速度、焼結温度に加えて電流密度が重要なパラメーターであると指摘している。早乙女ら⁽³⁶⁾はa-La₅₅Al₂₅Ni₂₀の結晶化過程の通電による促進を報告してい

図6 a-Cu₅₀Zr₅₀: 焼鈍による(a)試料長さの変化 $\Delta L/L$, (b) Z^* の変化(構造緩和と温度域の拡大図)。

る。これらの報告はアモルファス合金における異常通電効果は普遍的現象であることを示唆している。応用面でも種々の可能性が期待できる。興味を持って頂ければ幸いである。

本研究の多くは竹本竜司博士(現自衛隊)との共同研究であり、H5-H7 科研費一般(C)により推進した。また、実験遂行にご助力頂いた谷本久典講師並びに研究室の院生・学生諸氏(筑波大)、発表の場をご提供頂いたまてりあ編集委員会に深く感謝致します。

文 献

- (1) T. Jagielinski: IEEE Trans. Magn., **MAG-19**(1983), 1925.
- (2) P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto and F. Vinai: Phys. Rev. B, **47**(1993), 3118.
- (3) H. Mizubayashi and S. Okuda: Phys. Rev. B, **40**(1989), 8057.
- (4) H. Mizubayashi and R. Takemoto: Defect and Diffusion Forum, **95-98**(1993), 1187.
- (5) R. Takemoto and H. Mizubayashi: Mater. Sci. Engng., **A179/180**(1994), 275.
- (6) R. Takemoto and H. Mizubayashi: Acta Metall. Mater., **43**(1995), 1495.
- (7) H. Mizubayashi, S. Okuda and Y. Ikeda: Phys. Stat. Sol. (a), **116**(1989), 633.
- (8) H. Mizubayashi, S. Hoshina and S. Okuda: J. Non-Cryst. Sol., **117/118**(1990), 203.
- (9) H. Mizubayashi, M. Kaida, S. Otsuka and S. Okuda: Acta Metall. Mater., **42**(1994), 2099.
- (10) H. Mizubayashi and R. Takemoto: J. Alloys and Compounds, **211/212**(1994), 340.
- (11) R. Takemoto, M. Nagata and H. Mizubayashi: Acta Metall. Mater., **44**(1996), in press.
- (12) H. Mizubayashi, R. Takemoto and Y. Seki: Mater. Sci. Engng. A, in press.
- (13) H. E. Kissinger: Analyt. Chem., **29**(1957), 1702.
- (14) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. AIME, **135**(1939), 416.
- (15) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7**(1939), 1103.
- (16) H. Mizubayashi, K. Koyama, M. Horiuchi and T. Okamoto: Acta Metall. Mater., submitted.
- (17) D. Weaire, M. F. Ashby, J. Longon and M. J. Weins: Acta Metall., **19**(1971), 779.
- (18) S. Takeuchi and H. Maeda: Tech. Rep. Inst. Solid State Physics, A-1730, Univ. of Tokyo (1986).
- (19) V. Vitek, S-P. Chen and T. Egami: in *Amorphous Metals and Semiconductors*, Ed. by P. Haasen and R. I. Jaffee, Pergamon Press, Oxford, (1986), p. 398.
- (20) Y. Suzuki, J. Haimovich and T. Egami: Phys. Rev. B, **25**(1987), 2162.
- (21) H. B. Huntington: in *Diffusion in Solid: Recent Developments* Ed. by A. S. Nowick and J. J. Burton, Academic Press, New York, (1975).
- (22) K. N. Tu: Phys. Rev. B, **45**(1992), 1409.
- (23) F. M. d'Heurle and P. S. Ho: in *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, The Electrochemical Society, INC, Princeton, (1980).
- (24) S. L. Mannan, A. F. Sprecher and H. Conrad: Acta Metall., **34**(1986), 1145.
- (25) L. X. Ma, Z. H. Lai and H. Conrad: Scripta Metall., **27**(1992), 527.
- (26) W. C. Emmens, J. Vrijen and S. Radelaar: J. Non-Cryst. Solids, **18**(1975), 299.
- (27) M. Cedergren and G. Backstrom: J. Non-Cryst. Solids, **37**(1980), 213.
- (28) P. Linden, P. Lamparter and S. Steeb: Phys. Stat. Sol. (a), **104**(1987), 357.
- (29) S. Z. Yi, S. D. Jiu, Z. Yun, Y. X. Jun and W. H. Quan: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 2185.
- (30) R. Maddin and T. Masumoto: Mater. Sci. Engng., **9**(1972), 153.
- (31) J. Patterson and D. R. H. Jones: Scripta Metall., **13**(1979), 947.
- (32) U. Köster and U. Herold: in *Topics in Applied Physics; Glassy Metals I*, Springer-Verlag, Berlin, (1981), p. 225.
- (33) Y. Onodera: J. Phys.: Condens. Matter, **7**(1995), 1235.
- (34) 木村 博, 小林信一: 日本金属学会誌, **58**(1994), 201.
- (35) 木村 博: まてりあ, **33**(1994), 948.
- (36) 早乙女泰典, 六本木恵一, 井上明久: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 408.