大寸法非晶質合金

井上明久*

1. はじめに

1988年以前に急凝固法により作り出されていた非晶質合金は、貴金属系合金を除いて、その生成には 10^5 K/s 以上の冷却速度を必要とし、材料厚さも $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下に限られていた。例外的に、1960年代に見出された Pd-Ni-P⁽¹⁾ や Pt-Ni-P⁽²⁾ 系合金が、その後の研究により、フラックス処理しない融液の場合、数 100 K/s の冷却速度でも非晶質化し、最大厚さが 2~3 mm⁽³⁾ に達することが知られていた。しかし金属液体の低い非晶質形成能のため、非晶質合金の形状は薄肉、小物に限られていた。このような状況下において、1989年以後、Mg 基、希土類金属(Ln)基、Zr 基、Pd 基、Fe 基、Co 基などの多くの合金系において、非晶質相生成の臨界冷却速度(R_c)が数 10 K/s 以下で、かつ試料厚さがセンチメートル級の、大寸法非晶質合金が作製できることが見出された⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

2. 広い過冷却液体域を示す新非晶質合金系と過冷却液体の安定性の支配因子

上記の合金は結晶化温度(T_x)以下で 50 K 以上の広い過冷却液体域を示し、結晶化に対して高い安定性を有している。これらの合金系は例外なく、次の 3 つの経験則を満足している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。すなわち、(1) 3 成分以上の多元系であること、(2) 主構成元素の原子寸法の差が約 12% 以上であること、および(3) 負の混合熱を有していること。この種の過冷却液体では、稠密無秩序充填度が高くなり、平衡化合物とは異なる短範囲構造を有することが構造解析により明らかになっている。この液体では、拡散能は低下し、粘性は高くなり、また結晶との密度差は小さくなる。さらに、結晶化時には 4 相以上の多相がほぼ同時に析出し、長範囲の原子の再配列が必要となる。低拡散能液体では原子の再配列は困難であり、結晶化に対する安定性は増大し、 R_c が低下するため、大寸法非晶質合金が作製できる。

3. 大寸法非晶質合金の作製

非晶質合金の最大寸法は、Pd 基 > Zr 基 > Ln 基 $\approx$ Mg 基

* 東北大学教授；金属材料研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Large-sized Amorphous Alloys; Akihisa Inoue(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: bulk amorphous alloys, glass-forming ability, critical cooling rate, glass transition, supercooled liquid, multicomponent alloy, atomic diffusivity, viscosity

1997年6月30日受理

図1 直径 50 mm および 72 mm の $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 大寸法非晶質合金。

> Fe 基 > Co 基 > Ni 基の順にある。ここではチャンピオンデータという意味で、Pd-Cu-Ni-P 系合金の R_c と $t_{\max}$ について述べる⁽⁶⁾。 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 合金の連続冷却変態曲線から、 R_c はフラックス処理融液で 0.1 K/s であることが実測されている。この処理効果は溶湯の清浄化による不均質核生成の抑制にある。図1は石英管中の B_2O_3 フラックス処理した溶湯を石英管と一緒に氷水中で冷却することにより作製した直径 50 mm、長さ 55 mm および直径 72 mm、長さ 75 mm の大寸法非晶質合金を示している。なお、試料寸法が増加しても、非晶質合金自体の優れた機械的性質や高耐食性などの機能特性は変化しない。 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 合金について、過冷却液体の粘性の実測値などを用いて均質核生成の等温-時間-変態図を計算した。それから評価した R_c は約 0.001 K/s であり、約 1.5 m 厚さの大寸法非晶質合金が作製できる可能性が示された。

4. おわりに

1990年以降非晶質合金の最大寸法は急速に増大し、その合金系の数も急増している。この進展状況が続けば、大寸法非晶質合金はバルク非平衡合金群として、新しい工業材料の仲間入りを果せるものと期待される。

文 献

- (1) P. L. Maitrepierre: J. Appl. Phys., **40**(1969), 4826.
- (2) R. C. Crewdson: Calif. Tech. Rep., CALT-211-20, **21**(1966).
- (3) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., **43**(1980), 353.
- (4) A. Inoue: Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 866.
- (5) A. Inoue: Proc. Japan Acad., **73B**(1997), 19.
- (6) A. Inoue, N. Nishiyama and H. M. Kimura: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 179.