アモルファス金属研究の流れ*

増 本 健**

1. はじめに

この度、金属分野の最高名誉である日本金属学会賞を受賞することになり、身に余る光栄である。この受賞の主な研究対象は、筆者が1969年以来約三十年近く精力を注いできたアモルファス金属の研究であるが、振り返って見れば、これまで永く研究を続けることができたのは、恩師の貴重な教訓、諸先輩の励ましと支援、共同研究者のたゆまぬ協力、多くの学生や研究生の若い力などの集積の賜であると言える。本誌を借りて深く感謝の意を表したい。

アモルファス物質と言えば無機ガラス(SiO_2)が古くから知られており、金属を除いた多くの無機・有機物質の分野においては決して珍しいものではない。しかし、金属分野においては、最近までアモルファス状態は実在しないと考えられてきた。従来の学術書には、“一般に、金属液体は急冷してもある温度(融点 T_m の約 $0.2 \sim 0.3 T_m$)以下には過冷されず、結晶として凝固する”と記述されていたのである。この一般的常識が覆されてその存在が明確にされたのは最近のことである。それは、原子スケールで物質の構造を解析し、分析することが可能になったからであり、今日ではアモルファス金属の種類によって原子の乱れ方が異なり、アモルファス相中には短範囲ばかりでなく中範囲での原子秩序が存在することが明らかにされつつある。

それでは最近になるまでアモルファス金属の存在が知られていなかったであろうか。実は、文献を調べてみると、古くは1940年代に表面処理に使われていたNi-Pめっき膜にアモルファスを暗示するデータが報告されていたし、また、透過電子顕微鏡の試料作製のために発達した蒸着技術を用いた

Te, Siなどの低温蒸着膜においてもアモルファス特有のハロー状のX線回折像が報告されていた。さらに古くは、強く機械的に磨耗した金属表面に形成される強加工層に、エッチングしても無組織の層があることが観察されていたのである。したがって、いつ誰が最初に金属合金にアモルファス相を見つけたかを確認することは極めて難し

いし、またこれを追究するのは余り意味のないことであろう。

しかしながら、アモルファス金属が新しい材料として注目され、さらに新しい学問分野を形成するきっかけとなった経緯をできるだけ正確に知っておく必要があるだろう。このためには、初期の段階から研究に携わってきた者として、その歴史と筆者らの役割をはっきりさせておきたい。そこで、この機会に「アモルファス金属研究の流れ」についてまとめることにした。なお、アモルファス金属の最近の動向に関しては、最近筆者により本誌に解説⁽¹⁾してあるので、これと重複を避けて記述することにした。

2. アモルファス金属研究の始まり(～1980年頃まで)

これまでの文献集⁽²⁾⁻⁽⁴⁾によれば、アモルファス金属の存在を示唆した研究はBrennerら(1948)⁽⁵⁾によるNi-Pメッキ膜の報告であり、その後さらにBuckel(1954)⁽⁶⁾によるSi低温蒸着膜の報告である。しかしながら、一般には、アモルファス金属の存在を多くの研究者に認知させるきっかけとなっ

* 1998年3月26日、工学院大学新宿校舎における第122回本会春期大会において講演

** 財団法人電気磁気材料研究所所長・東北大学名誉教授(〒982-0807 仙台市太白区八木山南2-1-1)

Flow in Studies of Amorphous Metallic Materials; Tsuyoshi Masumoto(The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, Sendai)

Keywords: amorphous metal, nanocrystal, quasicrystal, strength, soft magnetism, corrosion, rapid quenching, metastable phase, nonequilibrium, thin film

1998年1月26日受理

た研究は、液体を急冷する方法で準安定結晶の生成について実験をしていた際に、共晶組成の Au-Si 合金がハロー状の X 線回折像を示すことを見出した Duwez ら (1960)⁽⁷⁾ の報告であり、さらに、その存在を熱力学的に考察した Turnbull (1961)⁽⁸⁾ の報告であると言われている。筆者がこの物質に興味をもったのも、実は Duwez の解説論文⁽⁹⁾を一読した時であった。

ところが、1960年の当時は、今日のような精密な構造解析法が発達しておらず、X 線のハロー状回折像のみからアモルファス相と微結晶相との区別を明確にすることが困難な時代であり、むしろ“微結晶の集合体である”と考える研究者の方が多かった状況であった。当時の研究者が Duwez らの急冷金属を“デュエイの間抜けな合金”と呼んでいたのはこのためであったと思われる。このような構造上の論争は、物性の解釈と相まって、その後1970年後半頃まで続いたのである。とくに前半では、この奇妙な金属を微結晶の集合体であると考えて結晶を中心とした既成の学問で説明できるとした研究者が少なくなく、学会などで活発な議論が戦わされた時代であった。

ともかくも、Duwez らのグループによる金属液体の急冷に関する初期の研究は、アモルファス金属を我々の身近に引き寄せた点で高く評価されるべきであろう。しかしながら、1960年代におけるアモルファス金属に関する研究は、当時の超急冷技術で得られる試料が薄膜か不定形状の微小薄片であったために、X 線回折、熱分析などの少量で試料形状が問題にならない幾つかの方法で実験することしかできなかったのである⁽⁹⁾。この点に着目したのが筆者らの研究⁽¹⁰⁾である。筆者らは特殊な作製法⁽¹¹⁾によって一定形状の Pd-Si リボン試料(およそ 1 mm 幅、25 μ m 厚さ、30 cm 長さ)を作製することに成功し、このリボン状試料を用いて初めてアモルファス金属の主な力学的物性を定量的に明らかにしたのである。この研究は、アモルファス金属が驚くほど高い強さを持ち、しかも大きな塑性変形能をもつ高強靱性材料であることを明らかにした点で重要な成果であると共に、その後アモルファス金属が新材料として脚光を浴びるきっかけをつくった点で大きな役割を果たしたと言える。

図 1 は 1960～1980 年間のアモルファス金属に関する国内外の研究論文数の年代変化を示している。この図に見るように、世界で発表された論文数は 1970 年頃までは年間 2～5 件程度であったにも拘わらず、1974 年前後を境として急激に増加している。このことから筆者らの報告が重要な役割を果たしたことは明らかであろう。その後、この分野の研究は、日本と米国を中心として基礎・応用の両面から活発に行われた⁽³⁾⁽⁴⁾。そして、1980 年には、世界における論文数が 1000 件を越えるほどまでに急速に発展したのである。

アモルファス金属の基礎的研究に関しては、1980 年頃までの初期において、理論・実験による構造解析、主要な物性(比熱、電気、磁性、拡散、超伝導、中性子照射など)の解

図 1 アモルファス金属に関する学術論文数の年代変化。

明、工学的材料特性(安定性、結晶化、機械的性質、腐食、触媒など)の解明が精力的に行われ、アモルファス金属の概要がほぼ明らかにされた^{(12)~(19)}。また、これらの基礎的研究に加えて、多くの合金の探索と種々の作製法の開発が活発に行われ、短期間に新材料としての基盤が確立されたと言える。一方、企業による応用研究も活発に行われ、世界で初めてアモルファス金属を用いた製品開発に成功したのは、1978年に発表された軟磁性を利用したカートリッジ用コア部品(ソニー)である。このように、アモルファス金属の三大特性の発見と初めての実用化の成功が我が国において行われたことは、この分野における特筆すべきことであろう。

次に、1980年頃までに行われた作製法、合金組成、構造と物性についての研究の概要について述べよう。

(1) 液体急冷法によるアモルファス金属の作製

1970年に筆者によって作製されたアモルファス金属は、せいぜい 0.5～2 mm 幅、25 μ m 厚さの小さなリボン状試料であった⁽¹⁰⁾。その後、Chen によって双ロール法(1970)⁽²⁰⁾が、また増本らによって単ロール法(1975)⁽²¹⁾が開発された。この中で、単ロール法は極めて簡単な原理であり、量産技術として最適であったことから広く世界に普及し、液体急冷実験装置として使用されており、また、企業における本格的な量産方式の基礎技術として利用されている。筆者らによるこの単ロール法の原理は、Allied Chemical 社(旧名)による製法の特許出願(1976)の約半年前に筆者により発表⁽²¹⁾されたものであり、日本においてはすでに一年前から筆者らによって使用されていた公知の方法であった。しかし残念なことに、この技術の詳細についてはほとんど開示しなかったために、Allied Chemical 社(旧)の日本特許が成立してしまい、日本国内では 7 mm 幅以上の薄帯を製造することができな

なくなってしまったのである。現在、我が国においても、この方式による 30 cm 幅程度の広幅薄帯の量産技術はすでに確立されている。

上述の薄帯の製造法の他に、アモルファス金属の細線と粉末の製造法も 1980 年代までに開発されている。細線製造についての初めての試みは Kavesch による水中鋳造法 (1975) ⁽²²⁾ であったが、結局実用化されず、その後大中らによって考案された紡糸法 (1978) ⁽²³⁾ の原理を応用した回転水中紡糸法 (1981) ⁽²⁴⁾ が開発され、0.1~0.2 mm 径のアモルファス金属細線が生産され、実用化されている。粉末の製造としては、双ロール型キャビテーション法 (1981) ⁽²⁵⁾ による粉末の製造法が実用化されている。また、数 10 μm 径の微粉末の製造法として一般のガスアトマイズ法が使用されていたが、しかし、通常の方法では冷却速度が十分でないために、細かい粉末のみがアモルファス化した結晶との混合粉末しか得られなかった。その後、アモルファス金属粉末が実用化されたのは、高圧アトマイズ法 ⁽²⁶⁾ と扁平粉末法 ⁽²⁷⁾ が開発される 1988 年まで待たなければならない。ともかくも、製法に関しては、薄帯を初めとして細線と粉末の製造技術が我が国において開発されたことは注目に値する成果と言える。

(2) 液体急冷法による新たなアモルファス金属の探索

1960 年に Duwez ら ⁽⁷⁾ のグループが Au-Si 合金を見出してから後、彼らのグループは、数種の遷移金属と P, C, B などの半金属との二・三元合金 (金属-半金属系合金) がアモルファス化し易いことを見出し、金属のアモルファス化の経験的法則として、(1) 深い共晶反応を示す合金系であること、(2) 半金属のような共有結合性の強い元素を含むこと、(3) 2 元素あるいはそれ以上の多元系であること、の条件を提案した。そして、Duwez ら ⁽²⁸⁾ によって重要な Fe-P-C 合金 (1967) が、さらに Ray ⁽²⁹⁾ により Zr-Cu, Zr-Ni などの金属-金属系合金 (1968) が新たに見出された。一方、我が国では、1971 年に山内ら ⁽³⁰⁾ が (Fe, Ni)P-B 系合金 (1971) を見出したが、この合金系は 1974 年にカタログ販売された Allied Chemical 社 (旧名) の商品「Metglas」の基本組成となった点で重要である。しかし、この P を含む Fe 系合金は、時効によって徐々に脆くなってしまうために問題となり、これに代わって増本ら ⁽³¹⁾ によって見出された (Fe, Co, Ni)-Si-B 系合金 (1975) が最も重要な組成となった。この合金は、筆者らが半金属元素 B, Si, P, C, Ge の詳細な各効果を調べた結果、鉄族基合金の中で Si-B 系合金が最もアモルファス化し易く、幅広の薄帯が製造でき、しかも材料特性が最も優れていることを見出したもので、現在世界で広く使用されているアモルファス軟磁性合金の基本組成となっている。一例として図 2 には、 $\text{Fe}_{80}\text{M}_{20}$ 二元合金のキュリー温度および飽和磁化におよぼす半金属元素 B, C, Si, P, Ge の効果を調べた結果 ⁽³²⁾ であり、磁性に対しては B, Si が好ましい元素であることを示している。他方、P は磁性には好ましくなく、Ge, C は材料を脆く

図2 アモルファス $\text{Fe}_{80}\text{M}_{20}$ 合金の飽和磁化およびキュリー温度におよぼす半金属元素 M の効果。

する元素である。この結果は、その後 1979 年に、Allied Chemical 社が Metglas の組成を P-B 系から Si-B 系の合金へ変更させることになるのである。

図 3 は初期における日本と米国におけるアモルファス軟磁性合金の組成の歴史的変遷を示している。現在、一般に使用されている合金系としては、(Fe, Co, Ni)-Si-B 系 (1975) ⁽³¹⁾ と (Fe, Co, Ni)-(Nb, Zr) 系 (1979) ⁽³³⁾ の二種類に大別されている。この内、後者の金属-金属系の Co-Nb-Zr 合金は、軟磁性薄膜として広く磁気ヘッド磁心などに多用されている。

(3) アモルファス金属の構造と物性

今日では、アモルファス金属が非平衡準安定状態で存在することが知られているが、前述したように、Duwez のグループが液体を急冷することによってアモルファスが得られることを発表した当時は、アモルファス相を微結晶と明瞭に区別するだけの構造解析技術が無い時代であり、微結晶説に対して反論する確実な証拠を示すことが難しく、この論争は 1970 年後半まで続いたのである。しかし、最近では、新たに開発された X 線回折法、高分解能 TEM, FIM などの高精度構造解析法の発展により、アモルファス相中にはある程度の短範囲秩序性が存在すること、また最近では、強力パルス中性子散乱実験により、短範囲秩序性のみならず中範囲秩序性の構造も存在することが指摘されている ⁽³⁴⁾。この結果、これまで十分でなかった構造と物性との間の密接な関連についてもようやく明らかにされ始めつつあると言える。

一方、1960 年代におけるアモルファス金属の物性に関する

	[日本]	[米国]
1967		Fe-P-C Duwez
1970		
1971	Fe-B-C, Ni-P-B, Fe-P-B, Co-P-B [溝口, 中川]	
1972	Fe-Ni-P-C 増本	アモルファス合金の特許 [Chen]
1973	(Fe, Co, Ni)-(Cr, Mn, V)-P-B 溝口	[Allied Chem. Co.] 商品名: Metglas
1974	Fe-Cr-P-C 奈賀, 増本 Fe-Co-P-C, (Fe, Co)-Si-B 菊地, 増本	Fe-Ni-P-B-Al Met.2826 Fe-P-C-B Met.2615 Fe-Ni-P-B Met.2826A Fe-Ni-P-B-Si Met.2826B Fe-Co-P-B-Al Bell Lab.
1975	Ni-Si-B, Co-Si-B 増本	
1976	Fe-Si-B 増本 Fe-B, Co-B 増本 (Fe, Co, Ni)-Si-B 増本	
1977	Fe-Si-B-C 増本	Fe-B Met.2605
1978	(Fe, Co, Ni)-(Cr, Mo, W)-C 増本	Fe-B-C U. Pennn.
1979	Co-Fe-Cr-Si-B 増本 Co-Fe-Ni-Mo-Si-B 猪股	Co-Fe-Mo-B Met.2705 Fe-B-Si-C Met.2605SC
1980	(Fe, Co, Ni)-(Zr, Nb, Ta) 野瀬, 増本 Fe-Co-Zr 奈賀, 増本 Co-Mn-Fe-Si-B 榊間 Co-Zr-B 大沼, 増本	Fe-Si-B Met.2605S-2 Fe-Co-B-Si Met.2605CO Fe-Si-B Met.2605S-3 Co-Fe-Mo-B-Si Met.2705X
1981	(Fe, Co)-Hf 奈賀, 増本	
1982		

図3 日米におけるアモルファス磁性合金の年代的変遷と競争経過.

る研究は、当時の急冷技術で得られる試料が薄膜か不定形状の微小薄片であったために、X線回折、熱分析、比熱や電気抵抗測定などの少量で試料形状が問題にならない幾つかの物性を定性的に調べることしかできなかったが、この点に着目した筆者らの研究⁽¹⁰⁾により、アモルファス金属の主な機械的性質(弾性、引張強度、伸び、変形過程、破断形式、強度の歪み速度依存性と寸法依存性、結晶化過程と機械的性質の関係など)を総合的に明らかにした。この結果は、1970年に、当時のユーゴスラビアのブラハ市で開催された第1回準安定結晶金属合金に関する国際会議(後に液体急冷金属国際会議として名称が変更)において発表され、高い引張強度と明瞭な塑性変形の証拠が注目された。すなわち、強さがPd結晶(130 MPa)の約10倍である1320 MPaであり、アモルファス金属が高い強度と延性を持つ材料である可能性が示されたことと、結晶でないアモルファス金属においても塑性変形が起こることについて大きな興味もたれた。この結果は、Leamyら⁽³⁵⁾によるほぼ同様な実験によって、再確認されている。次いで、筆者ら⁽³⁶⁾は高温における機械的性質(強度、変形・破壊過程の温度依存性、クリープ挙動など)も明らかにした。

図4は、アモルファスPd-Si合金の引張試験のデータ⁽¹⁰⁾を示してある。ここに示す応力-歪み曲線はアモルファス金属の典型的図形であり、あたかも脆性破壊が起こっているよ

図4 アモルファスPd₈₀Si₂₀合金の引張曲線と破断形式.

うに見える。しかし、ここでは詳しくは述べないが、元来アモルファス金属は歪み硬化を起こさない理想的な弾塑性材料であり、この結果局所に応力集中が起こってその部分で破断するいわゆる不均一変形-破断形式の材料であり、決して脆性材料ではないのである。また、引張試験の場合にはほとんど塑性伸びが見られないが、これはこの材料が脆性材料であることを示すのではなく、図中に模式図で示すように、一軸応力下では応力集中により塑性変形-破断が局所で生じるために、見かけ上伸びが現れないだけであり、事実この材料は50%もの圧延加工や線引加工が可能である⁽⁴²⁾。また、応力-歪み曲線には高応力側で直線からの偏寄が見られるが、これは材料自身が降伏したのではなく、アモルファス材料に特徴である大きな擬弾性効果のためである。この筆者らの研究は、アモルファス金属が驚くほど高い強さを持ち、しかも大きな塑性変形能をもつ強靱性材料であることを明らかにした点で極めて重要な発表であると共に、その後、アモルファス金属が新材料として一躍脚光を浴びるきっかけをつくった点で大きな役割を果たしたと言える。

さらに1973年には、筆者らによって実用的に重要な鉄基アモルファス合金(Fe-P-C, Fe-Si-Bなど)のリボン試料が作られ、多くの共同研究者と共に種々の材料物性の実験が実施された。そして1974年には、Fe基合金の高強靱性、高軟磁性、超耐食性を次々と発表したのである。これらの優れた特性の発見は、後に「アモルファス金属の三大特性」として高く評価されており、図1において1974年を境として急激に論文数が増加する原因となったと言っても過言ではない。すなわち、1975年に増本ら⁽³⁷⁾はFe-P-C合金の降伏強さが約3200 MPaであり、鉄鋼よりも強いことを発表した。また

1974年、藤森ら⁽³⁸⁾と Egami ら⁽³⁹⁾が磁氣的性質を詳細に調べ、ほぼ同時にアモルファス鉄合金が高い飽和磁化と小さい保磁力を有する優れた軟磁性材料であることを発表し、そして1975年には、菊地ら⁽⁴⁰⁾が零磁歪組成の Co-Fe-Si-B 系合金が高透磁率材料であることを見出した。さらに1974年、奈賀ら⁽⁴¹⁾は、Fe-P-C 系合金に Cr 元素を少量添加すると現用の18-8 ステンレスの約100万倍の超耐食性が現れることを発表し、その機構を考察した。このように、当時、アモルファス金属研究において我が国が先行することができたのは、独自の製法によって容易に試料が作製できたためであったと言える⁽³¹⁾。

その後、世界において広い学問分野へと拡大し、精力的な研究が行われ、1980年頃までにアモルファス金属の基礎的物性がほぼ明らかにされた。例えば、靱性、加工性、疲労性、破壊機構、粘弾性、粘性などの機械的性質⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾、磁歪、透磁率周波数特性、鉄損、メスバウアー効果、スピングラスなどの磁氣的性質⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾、腐食機構、水素脆性、応力腐食、触媒などの化学的性質⁽⁴⁷⁾、インバー効果、エリンバー効果など⁽⁴⁸⁾、超伝導性⁽⁴⁹⁾、その他照射効果、臨界冷却速度、粉末固化現象などの物性研究が行われた⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾。なお、当時の激烈な競争時代に記述された解説書⁽¹²⁾⁻⁽¹⁹⁾では、各々著者自身の立場で独自の解説を行っており、必ずしも一致しない点が見受けられる。このような歴史的な経過については、今後次第に明らかにされることであろう。

3. アモルファス金属研究の最近の進展(1980年～現在)

1980年以降のアモルファス金属の研究は、それまでのようなアモルファス相自身に関する研究だけにはとどまらず、図5に示すように、アモルファス相を結晶化させることによって新材料を生み出す研究へと拡がりを見せたのが特徴であろう。また、材料面では、鉄族基合金を中心とした材料から、Al, Mg, Ti を主体とする軽合金がトピックスとなっている。

実は、1980年代中頃は大きな変化の時代であった。1984年に、液体急冷した Al-Mn 2 元系合金に 5 回対称性構造をもつ新しい物質「準結晶」が発見⁽⁵²⁾され、また続いて高い超伝導転移温度を有するペロブスカイト型酸化物が発見⁽⁵³⁾され、材料研究に一大ブームを呼び起こしたために、多くの研究者がこれらの新しい研究課題に興味を移してしまった。このために、アモルファス金属の研究者人口が大きく低下したのである。しかしながら、常温で粉末混合するメカニカル・アロイング法⁽⁵⁴⁾(1983)や水素吸収誘起法⁽⁵⁵⁾(1987)によってアモルファス相が生成することが報告され、続いて新しい観点からのアモルファス金属の研究が開拓されたことにより、再び脚光を浴び始めている。新材料としては、1988年に、アモルファス相を低温加熱することによって得られたナノ結晶合金(Fe-Si-B-Nb-Cu 系)が優れた軟磁性を示すことが

図5 アモルファス金属からナノ結晶相、ナノ結晶分散相、ナノグラニューラー相への展開と実用材料。

発見⁽⁵⁶⁾され、また、新しい高強度 Al 基⁽⁵⁷⁾および Mg 基⁽⁵⁸⁾アモルファス合金が開発され、さらに1988年にアモルファス相中にナノ Al 結晶が均一に分散した 1600 MPa の強度を有する Al 基軽合金⁽⁵⁹⁾が発見され、最近には広い過冷却液体領域をもつ新しい金属ガラス⁽⁶⁰⁾が出現した。これらの先導的研究のほとんどは我が国において行われており、世界から注目を集めている。幾つかの解説⁽⁶¹⁾⁻⁽⁶⁶⁾があるので詳しくはそれらを参照されたい。

アモルファス相を結晶化させることによってナノ結晶が生成することは、1975年すでに増本ら⁽⁶⁷⁾によって報告されており、低温加熱によって約10ナノメートル径の結晶粒集合体が形成されることが明らかにされていた。最近の研究によれば、このナノ結晶は極めて安定であり、数100度にわたってほとんど成長しないことがわかっている。この理由は、アモルファス相中からナノ金属結晶粒が析出することによって、粒子からアモルファス形成元素が排出されて粒子界面に安定なアモルファス層が形成され、ナノ結晶の成長を抑制すると考えられている。したがって、アモルファス結晶化法はナノ結晶を作製する有力な方法と言えよう。図6には、その組織の模式図を示してある。

液体急冷による材料研究の進展に加えて、スパッター法による薄膜の分野でも大きな進展を見せている。例えば、軟磁性薄膜においては、アモルファス単相膜から種々の多層膜へと移行しており、ことに、1985年に唐門ら⁽⁶⁸⁾によって見出された新しい Fe-B-N 磁性薄膜が注目されている。最近ではグラニューラー相と呼ばれているが、この合金は高電気抵抗と強磁性を有し、MHz~GHz 高周波用軟磁性薄膜として期待されているもので、この機構は、図6に示すように、ナノ強磁性粒子間の数ナノ厚みの薄い絶縁層(窒化物、酸化物などのアモルファス層)を通したトンネル効果(強磁性トンネル接合)によると推測されている。このタイプの薄膜としては (Fe, Co)-M-O が有望であり、とくに (Fe, Co)-Al-O 系薄膜⁽⁶⁹⁾が注目されている。

[1] アモルファス単相

[1] アモルファス単相

- (1) 金属 (Fe, Co, Ni)-非金属 (B, C, P, Si···)
- (2) 金属 (Fe, Co, Ni)-IVa~VIa 族金属 (Zr, Hf, Nb···)
- (3) 金属 (Fe, Co, Ni)-希土類金属 (Nd, Gd, Tb, Sm, Y···)

[2] ナノ結晶相

- (1) 金属 (Fe, Co, Ni)-非金属 (B, C, P, Si···)
- (2) 金属 (Fe, Co, Ni)-IVa~VIa 族金属 (Zr, Hf, Nb···)

[3] ナノグラニューラー相

- (1) 金属 (Fe, Co, Ni)-金属 (Hf, Al, Si, 希土類···)-ガス元素 (N, O, F)

[2] ナノ結晶相(Fe-Zr-B 系)

α -Fe α -Fe(B) 強磁性相

Am Zrリッチ Fe-B アモルファス相

[3] ナノグラニューラー相(Fe-Al-O 系)

α -Fe α -Fe 強磁性相

酸化物 Al-O ガラス状相

図6 アモルファス相, ナノ結晶相, ナノグラニューラー相の各組織の模式図と合金組成.

このように次々と生まれた新しい材料の出現によって, アモルファス金属分野の研究は再び大きく注目され始めている. 図7はこの一連の研究の流れを示した図であり, 1980年後半から, アモルファス相の研究からナノ結晶分散型アモルファス相, ナノ結晶相, グラニューラー構造相の研究へと領域が拡大していることを示している. ことに, 金属ガラスの出現は従来のアモルファス金属のイメージを大きく変えた点で画期的であり, 今後の研究の進展が大いに期待される.

4. 実用化を遅らせた日米間のハイテク紛争

アモルファス金属の実用化を大きく遅らせたのは, 不幸にも二度に亘る日米間の紛争である(図7)⁽⁷⁰⁾. 最初は1983年から1986年にかけて続いた特許紛争であり, Allied社(旧名)が米国でもつ特許を侵害し, 製品を輸出して被害を与えたとして, 日本, ドイツの5企業をITC(国際貿易委員会)に提訴した事件であった. 3年にわたるITCの判決結果は, 日本における筆者らの先行研究が認められて, Allied社の申し立てを無効としたのである. ところが, 皮肉にも, このITCの判決が下される直前に, Allied社の合金基本組成に

関する日本特許が成立してしまうという皮肉な結果となった. これは日米間の特許制度の相違に基づくものであり, 米国では我々の先行成果が認められたにもかかわらず, 日本の先願制度と物質特許を認めない制度のために負けたと言える. とにかく, このために日本国内におけるアモルファス軟磁性合金の実用化の勢いが大きくそがれる結果となってしまったのである.

続いて1990年には, 再びAllied社(旧名)が, アモルファス合金の日本への輸出不振を理由に米国政府に訴えを起し, スーパー301条の問題として日米間の経済摩擦の一つに取り上げられた. この問題の解決には, 一緒に提出されていた半導体や米の輸入問題を優先的に検討するために, 日本側がアモルファス合金の輸入を無条件に承認してしまい, 決められた台数の柱上トランス鉄心材料を毎年購入することで結着してしまったのである. この二度にわたる日米間のハイテク戦争は我が国の敗北となり, このために日本におけるアモルファス磁性合金の大型応用製品の開発が大幅に遅れることになったのである. しかしながら, この応用分野は全体から見れば極一部分であり, その他の大部分の応用分野では我が国の優位性が確保されているのが現状である.

- (19) 増本 健, 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二著: アモルファス金属の基礎, オーム社, (1982).
- (20) H. S. Chen and C. E. Miller: Rev. Sci. Instr., **41**(1970), 1237.
- (21) 増本 健: 未来技術—非晶質メタル, 日経産業新聞, 9月28日号, (1976).
- (22) S. Kavesh: *Metallic Glasses*, ASM (1978), 36.
- (23) 大中逸雄, 福迫達一: 日本金属学会誌, **42**(1978), 415.
- (24) T. Masumoto, I. Ohnaka, A. Inoue and M. Hagiwara: Script. Met., **15** (1981), 293.
- (25) H. Ishii, M. Naka and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A29**(1981), 343.
- (26) A. Inoue, T. Masumoto, T. Ekimoto, S. Furukawa, K. Kuroda and H. S. Chen: Met. Trans., **19A**(1988), 235.
- (27) A. Inoue, T. Komura, J. Saida, M. Oguchi, H. M. Kimura and T. Masumoto: Intern. J. Rapid Solidification, **4**(1989), 181.
- (28) P. Duwez and S. C. H. Line: J. Appl. Phys., **38**(1967), 4096.
- (29) R. Ray, H. C. Giessen and N. J. Grant: Script. Met., **2**(1968), 357.
- (30) K. Yamauchi and Y. Nakagawa: Japan. J. Appl. Phys., **10**(1971), 1730.
- (31) T. Masumoto, K. Hasimoto and H. Fujimori: *Recent Developments of Research on Amorphous Metals*, Sci. Rep. RITU, **A25**(1975), 232.
- (32) N. S. Kazama, M. Mitera and T. Masumoto: Proc. on Rapidly Quenched Metals, Ed. by B. Cantor, Metal Society, London, Vol. 2 (1978), 164.
- (33) M. Nose and T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, **A28**(1980), 222.
- (34) 鈴木謙爾: 第42回本多記念講演, アモルファス材料のナノ尺度構造, までりあ, **36**(1997), 446.
- (35) H. J. Leamy, H. S. Chen and T. T. Wang: Met. Trans., **3**(1972), 699.
- (36) R. Mddin and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng., **9**(1972), 153.
- (37) 増本 健, 木村 博: 日本金属学会誌, **39**(1975), 133.
- (38) H. Fujimori, T. Masumoto, Y. Obi and M. Kikuchi: Japan. J. Appl. Phys., **13**(1974), 1889.
- (39) T. Egami, P. J. Flanders and C. D. Graham, Jr.: Appl. Phys. Lett., **26**(1975), 128.
- (40) M. Kikuchi, H. Fujimori, Y. Obi and T. Masumoto: Japan. J. Appl. Phys., **14**(1975), 1077.
- (41) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健: 日本金属学会誌, **38**(1974), 835.
- (42) T. Masumoto and R. Maddin: *Structural Stability and Mechanical Properties of Amorphous Metals*, Mater. Sci. Eng., **19**(1975), 1.
- (43) T. Masumoto: *Mechanical Characteristics of Amorphous Metals*, Sci. Rep. RITU, **A26**(1977), 246.
- (44) H. Fujimori and T. Masumoto: *Soft Magnetic Properties of Amorphous Fe-Co-Ni Base Alloys with Si and B*, Suppl. Sci. Rep. RITU, (1978), 181.
- (45) T. Masumoto: Sci. Rep. RITU, *Amorphous Magnetic Alloys*, Sci. Rep. RITU, **A29**(1981), 265.
- (46) T. Masumoto and T. Egami: *Designing the Composition and Heat Treatment of Magnetic Amorphous Alloys*, Mater. Sci. Eng., **48**(1981), 147.
- (47) T. Masumoto and K. Hashimoto: *Chemical Properties of Amorphous Metals*, Ann. Rev. Mater. Sci., **8**(1978), 215.
- (48) K. Fukamichi, T. Masumoto and M. Kikuchi: *Invar and Elinvar Amorphous Alloys*, IEEE Trans. Magn., **MAG-15**(1979), 1404.
- (49) A. Inoue and T. Masumoto: *Recent Studies of Superconducting Amorphous Alloys*, Sci. Rep. RITU, **A29**(1981), 305.
- (50) 増本 健: 工学的立場から見た非晶質合金の将来性, 応用物理, **47**(1978), 862.
- (51) 増本 健, 深道和明, 溝口 正: アモルファス合金の最近の研究, 応用物理, **50**(1981), 790.
- (52) D. Shechman, J. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: Phys. Rev. Lett., **54**(1984), 1951.
- (53) J. G. Bednorz and K. A. Muller: Z. Phys., **B64**(1986), 189.
- (54) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mackamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43**(1983), 1017.
- (55) K. Aoki, T. Yamamoto and T. Masumoto: Script. Met., **21**(1987), 27.
- (56) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6044.
- (57) A. Inoue, K. Ohtera, A. P. Tsai and T. Masumoto: Japan. J. Appl. Phys., **27**(1988), L280, L479.
- (58) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto: Japan. J. Appl. Phys., **27**(1988), L2248.
- (59) Y. H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**(1988), 747.
- (60) A. Inoue, K. Ohtera, M. Kohinata, A. P. Tsai and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Sol., **117**(1990), 712.
- (61) T. Masumoto: Recent Progress of Amorphous Metallic Materials in Japan, Mater. Sci. Eng., **A179-180**(1994), 8.
- (62) 井上明久, 増本 健: 高強度アモルファス軽合金, 新素材, 11月号, (1991), 59.
- (63) 井上明久: 非晶質およびナノ結晶合金の最近の進歩と新しい展開, までりあ, **36**(1997), 927.
- (64) A. Inoue: *High strength Bulk Amorphous Alloys with Low Critical Cooling Rates*, Mater. Trans., JIM, **36**(1995), 866.
- (65) A. Inoue: *Bulk Amorphous Alloys with Soft and Hard Magnetic Properties*, Mater. Sci. Eng., **A226-228**(1997), 357.
- (66) 井上明久: 大寸法非晶質合金, までりあ, **36**(1997), 989.
- (67) 増本 健, 木村久道: 日本金属学会誌, **39**(1975), 155.
- (68) H. Karamon, T. Masumoto and Y. Makino: J. Appl. Phys., **57**(1985), 3527.
- (69) 大沼繁弘, 三谷誠司, 藤森啓安, 増本 健: 日本応用磁気学会誌, **20**(1996), 489.
- (70) 新展開するアモルファス合金国際特許紛争—本格実用期を控え, 対アライド反攻の動き, NIKKEI NEW MATERIALS, 11月号, (1985), 113.