アモルファス金属とは何か*

新 宮 秀 夫**

Thermodynamics of Amorphous Metals

Hideo SHINGU

1. は じ め に

庭に池を作って川から水を引こうとすれば、池の水面を川のそれより低く設計するために、土地の高低をまず測らねばならない。熱力学は、物質の種々の相の間の平衡の成否を自由エネルギーという目安により測ることを示してくれる。アモルファス金属について考えようとするならば、まずその熱力学的状態、すなわち種々の相との比較におけるアモルファス相（ガラス状態の金属）の自由エネルギー値を知ることが必要である。しかしながらアモルファス金属の解説は多いが、アモルファス金属の熱力学についてはほとんど書かれていない¹⁻³⁾。

アモルファス金属が熱力学的にわかって、物理的意味での理解には程遠い。しかし工学的意味は大きいのであって、たとえば、どんな合金がアモルファスになるのか、という誰もが発する質問には答が出せるはずである。どんな合金が……、という質問に対して自由エネルギー値がどうのこうのと答えるのでは明快でない、自由エネルギーの相対値の最も端的な表現である状態図の形を見て、これはアモルファスになる、これはダメと云えることが望ましい。Duwez⁴⁾ によって Au-Si 合金のアモルファスが作られて以来、状態図の形が深い共晶（共融温度が純物質の融点よりずっと低い）の合金がアモルファス化し易い、いや Cu-Zr 系のように金属間化合物の組成でアモルファス化が容易である⁵⁾、など一見矛盾する説明がなされてきている。本稿では、独断と偏見とをもって、状態図の形とアモルファス化の難易についての明快な解説を書いてみたい。あたり前のことを書くなとのお叱りを受ければ、意図する所をご理解いただけたものと筆者らは考えることにする。

2. アモルファス金属の自由エネルギー

ある物質の融点 T_m を基準として、その自由エネルギー

* 昭和61年11月6日日本会第77回例会において発表

** 京都大学工学部金属加工学教室

アグネ発行「固体物理」Vol. 20, No. 8 (1985) より転載

一の温度 T での値は次式で与えられる⁶⁾、

$$G^i(T) = H_{Tm}^i + \int_{Tm}^T C_p^i d\tau - T \left\{ S_{Tm}^i + \int_{Tm}^T \frac{C_p^i}{\tau} d\tau \right\} \quad (1)$$

添字 i は液相、固相など、相の種類を示す。この式は T_m を融点と限らずに一般の相変態温度と考えれば、変態点からの温度変化に対応する各相間の自由エネルギー差を与えてくれる。(1)式から液相と固相との間の自由エネルギー差 $\Delta G = G^l - G^s$ は、

$$\Delta G(T) = \Delta H_{Tm} - T \Delta S_m + \int_{Tm}^T \Delta C_p d\tau - T \int_{Tm}^T \frac{\Delta C_p}{\tau} d\tau \quad (2)$$

となる。 ΔH_{Tm} は凝固の潜熱、 $\Delta S_{Tm} (= \Delta H_{Tm} / T_m)$ は凝固のエントロピーである。 ΔC_p が温度に依存しないと、融点からの過冷却度を $\Delta T = T_m - T$ と定義すると、(2)式は近似的に次のようになる。

$$\Delta G(T) = -\frac{\Delta H_{Tm}}{T_m} \Delta T - \frac{\Delta C_p}{2T_m} \Delta T^2 \quad (3)$$

次にアモルファス金属にこの式を当てはめて考えてみる。アモルファス金属は液体が大きく過冷却して原子の易動度が低下し、ガラス化温度 T_g （液体の粘性が 10^{12} ポアズ程度に下がる温度とされる）に達して液体の構造が凍結した。いわゆるガラス状態であると考え得る⁷⁾。そこで(3)式における T_m の代わりに T_g を当てはめれば良いことになるが、 T_g では液体とガラス（アモルファス金属）との構造は同じであるから、相変化の潜熱、エントロピーは零である。したがって T_g からの温度のずれ $\Delta T = T_g - T$ と ΔG との関係は、

$$\Delta G = -\frac{\Delta C_p}{\Delta T_g} \Delta T^2 \quad (4)$$

となる。ガラス状態は原子の配置が凍結されているとすれば、自由度のより大きい液体との比熱の差 $\Delta C_p = C_p^l - C_p^g$ は正と見なせる。(4)式はこのため常に負となる。

第1図 アモルファス状態を基準としたアモルファス状態と過冷却液体との相対的な (a) 自由エネルギー, (b) エンタルピー ΔH , および (c) エントロピーの値の模式図

すなわち、ガラス状態は液体（過冷却されている）よりも自由エネルギーの高い状態にあると言える。

過冷却や過飽和状態での相変化について、このような自由エネルギーの高低を種々の相について考えることを Ostwald⁹⁾ は自由エネルギーの順序: Reihenfolge と呼び、Cahn^{9,10)} は序列: hierarchy (ヒエラルキー), と呼んでいる。アモルファス金属の自由エネルギーのヒエラルキーは過冷却液体のそれよりも高く、したがって T_g に近い温度に長時間保温すれば構造緩和を起こして過冷却液体すなわちヒエラルキーの低い状態へと変化する。第1図に、 T_g 近傍での自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーの過冷却液体とガラス状態との相対的な関係を、ガラス状態を基準にして示した。状態の変化は自由エネルギーの低下する方向へ進行する。したがってエンタルピー、エントロピーも図に示された方向に変化することになる。すなわち第1図 (b) に示されるように T_g 以下でアモルファス金属の構造緩和が起こるとエンタルピー減少すなわち発熱反応となる。しかしながら、 T_g 以上に過熱されたアモルファス金属は過冷却液体へと変化（融解）することによりエンタルピー増加

（吸熱）を起こす。アモルファス金属の過熱による吸熱反応を伴う融解の実例を第2図に示す¹¹⁾。このようにアモルファス金属がガラス状態としての熱的特性をはっきり示すことは、アモルファス金属の自由エネルギー値を論ずるときに、構造緩和などのような自由エネルギーのわずかな変化を考える必要のあるとき以外は、その値は過冷却液体のそれとほぼ同じであると考えてよいことを示している。過冷却液体からガラス状態への転移における自由エネルギー変化についての統計熱力学的検討は、最近、藤田らによってなされている。

3. 過冷却と結晶成長速度, T_g 曲線

急速冷却によりアモルファス金属が形成されるためには冷却中に結晶化が十分進まずにガラス温度 T_g まで液相が過冷却される条件が実現されねばならない。第3図にアモルファス化の容易な合金における冷却過程の熱分析結果を示す¹³⁾。この合金では約200 K/秒という遅い冷却速度で T_g 近傍までの過冷却が起こりアモルファス化している。どのような合金において大きな過冷却を実現できるかについては、過冷却された状態での液相中での結晶核の均質核形成の頻度と発生した結晶核の成長速度とを考慮して、冷却過程での相変態の進行について検討することが従来行なわれてきた¹⁴⁾。しかし均質核発生の頻

第2図 構造緩和したアモルファス金属が T_g まで加熱され過冷却液体に戻る際の吸熱現象 (DSC: 示差走査熱分析計による測定) 高温測の発熱は結晶化によるもの。

第3図 冷却曲線から測られた冷却速度と過冷却度の関係。

度は固液間の界面自由エネルギーや体積あたりの自由エネルギー差のわずかな変化により大きく影響を受ける関数であり、また実測も困難な量である。また従来均質核形成は液体の過冷却度が融点の絶対温度の20%程度に達すると起こるものと考えられてきたが^{15,16)}、最近多くの金属では40~50%もの過冷却を安定に実現し得た実験結果が報告されており、均質核形成については信頼できる推定を行なうことが難しいのが現状である。

通常の凝固は融点の近くで不均質に発生した結晶核の成長によって完了するわけであり、アモルファス化の難易も過冷却液体における結晶の成長速度の大小を目安とするのが現実的と考えられる。結晶成長速度と過冷却度との関係についての実測はいくつか報告されているが、合金についての例は少ない。通常、合金化により結晶成長速度は著しく低下するが、その例を第4図に示す^{17,18)}。冷却中に不均質に結晶核が発生してもその成長速度が大きくない場合には、試料の大部分が結晶により覆われるまでに温度が T_g 以下にまで冷却されてアモルファス金属が得られることになろう。そこで、合金の種類による結晶成長速度の大小を平衡状態図から推測しようという考えが Boettinger や Massalski ら^{19,20)} により提言された。すなわち液相と固相との間の T_0 曲線に注目しようという考えである。

T_0 曲線は液相が組成変化なしに均一固相へと変態し得る温度、組成を示すもので、液相と固相の自由エネルギーの交点の軌跡として状態図中に描かれる¹⁾。第5図(a)に示されるように T_0 曲線が小さい過冷却の温度域でつながっている場合には、液相から長距離拡散による元素分離なしに固相が発生成長し得るため結晶成長速度は大きく、したがって大きな過冷却は実現され難いであろう。しかしもし、 T_0 曲線が第5図(b)の如く低温まで交わらずに落ち込んでいる場合には、結晶成長のためには必ず元素の長距離の分離が必要となるため、結晶成長速度が遅くなり、 T_g までの過冷却が生じ易く、アモル

第4図 Sn-Pb 合金における過冷却度と結晶成長速度との関係。合金化による結晶成長速度の低下が認められる。

第5図 共晶合金における液相と固相との間の T_0 曲線の例の模式図。

- (a) 準安定的全率固溶の可能な例。
- (b) 急冷凝固によっては全率固溶体の形成の不可能な例。

ファス化の可能性は大となるであろう。

このようなアモルファス化についての T_0 曲線による考察は、固相の急冷（焼入れ）において、たとえば準安定相であるマルテンサイトの形成に関して γ 相とマルテンサイト相との間の T_0 曲線を考えることが基本的な重要性を持つことを考えれば当然のことであり、自由エネルギーのヒエラルキーの考え方の一例である。具体的には T_0 曲線は自由エネルギー曲線の交点であり、自由エネルギー曲線の共通接線により決まる相境界よりも計算は容易である。最近、急冷凝固に関連して T_0 曲線をも平衡状態図中に描出した報告がなされるようになってきた^{21,22)}。

4. アモルファス金属の結晶化

4.1 オストワルドの step rule, 準安定相の形成条件

アモルファス金属の自由エネルギーは §2. で述べたように過冷却液体のそれとほぼ等しい。したがって安定結晶相との間の自由エネルギー差は大きく、安定相よりも自由エネルギーの高い種々の準安定相がアモルファス金属の結晶化の過程で出現する。結晶化の駆動力は自由エネルギーの差であり、これはアモルファス相と安定相との間の差が最大である。しかしどの相が結晶化に際して出現するかは駆動力の大小のみでは決まらない。これを決めるのは §2. で述べた核形成頻度と結晶成長速度である。

準安定相は本質的に安定相に先んじて発生するという考えが古くあり、オストワルドの step rule (Stufenregel) と呼ばれた^{8,23~28)}。これは、過冷却、過飽和など自由エネルギーの高い状態から変化 自然に生ずるときには、順次エネルギーの高い準安定相から形成していき、最終的に安定相に移るとするもので、オストワルドが多くの実験事実を元に提言した。この法則を安定相、準安定相の核発生頻度の比較から検討することは可能であるが、そ

のためには温度（過冷却度）、界面エネルギーなどの条件を知らねばならない。しかし一般に、過冷却が十分大きくなると駆動力の値は安定相と準安定相ともに大きくなりその差が効かなくなる。一方、界面エネルギーは準安定相の方が安定相のそれより小さいことが一般的であると見なせるため step rule が成立し易くなるという考え方もできる²⁸⁾。しかし核発生の難易について大まかに考えるなら、自由エネルギー値がアモルファス相のそれに近い、したがって、より構造的にも安定度の低い相へとまず変態することが容易な場合は直感的に理解できることであり、大きな過冷却条件でしばしば準安定相が出現することは自然の摂理と言えよう。

4.2 準安定相の予測、準安定平衡状態図

準安定相が存在すれば、大きな過冷却の場合、安定相に先んじて現れる傾向を持つとしても、次にそれでは如何なる準安定性が存在するかを予測することが問題となる。純鉄は bcc の結晶相として 1536°C に融点を持つが、fcc の鉄の準安定的な融点は 1527°C であることが、Fe-Ni 合金において fcc 安定化元素である Ni を濃度零に外挿することにより推定できる³⁰⁾。同様に 3 元合金における安定相の濃度外挿により 2 元合金の準安定性の相境界を描くことができ、また高圧での安定相の圧力外挿によって常圧での準安定相の出現可能温度域を推定することができる。アモルファス金属の結晶化において現れる準安定相の予測を行なうためには結晶化温度近傍の温度範囲での準安定平衡状態図を知ることができれば良いわけである。多元系や高圧における熱力学関数のデータは少なく、実際に外挿によって準安定相の予測を行なうことは容易ではないが、準安定相というものは元来そこに存在して出現すべき相が、より安定な平衡相の存在のために顕在的には現れないだけのことであるから、たとえば価電子濃度の Hume-Rothery 則により予測されながら平衡状態図中に記されていない相の場合を考えるなど、多くの情報を注意深く調べれば、かなりの予測は可能となる。急速凝固により Hume-Rothery 相などが準安定的に見出される例は実際に数多く報告されている³¹⁾。

よく知られている Fe-B 系アモルファス合金については幸い Fe-B-C 3 元合金の熱力学データがあり、準安定状態図を推定することができる。^{32,33)} 第 6 図 (a), (b), (c) はそれぞれ Fe-B 合金の準安定状態図、650 K での自由エネルギーのヒエラルキーおよび結晶化の実験結果の説明図である³⁴⁾。組成により初晶の α 相が出たり共析反応が起こるなどの結晶化過程の変化は準安定平衡状態図により明快に理解できよう。準安定相の Fe_3B は良く知られているが、 Fe_{23}B_6 相についても実験的に得られた報告がいくつかある。また Fe_3B については、orthorhombic と tetragonal の 2 種類の出現が知られているが、Fe-B-

第 6 図 (a) Fe-B 系合金の準安定状態図。
(b) (a) に対応する自由エネルギー関係。
(c) アモルファス Fe-B 合金の結晶化過程の模式図。

C 系での $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{C})$ 相は前者、Fe-B-P 系での $\text{Fe}_3(\text{B}, \text{P})$ は後者であり、第 6 図 (a), (b) に示した Fe_3B は前者である。tetragonal Fe_3B の準安定状態図は Fe-B-P 系の熱力学データ不足のため、ここに示すことはできない。

5. 結晶金属のアモルファス化

5.1 金属の準安定的融解

まず予備知識として純金属および合金の準安定的融解

現象について述べる。金属の融点は熱電対の補正に利用したりすることから、ただ1つの温度であると思っている人が多い。しかしそれは金属の結晶相を指定した場合にのみ言えることであり、前節で触れた鉄の Fee 相の準安定融点の例のように準安定結晶相はそれぞれ固有の融点を持っている。実験的にも最も容易にこれを確かめることのできるのが Ga である³⁵⁾。Ga は微粒化することにより -100°C くらいまで液相が過冷却する(安定結晶 α 相の融点は約 30°C)。このような低温で凝固した Ga は、 β , γ , δ , ϵ などと呼ばれる異なった結晶構造の準安定相を形成するが、これらの準安定相は加熱してゆくと安定相 α へ固相変態することなく、各々の個有の融点に達すると(たとえば β 相は -19°C , γ は -36°C など)準安定的に融けて過冷却液体になる。Bi についても同様に微粒化を利用した過冷却凝固によって作られた準安定的な Bi II 相が安定相の融点 (271°C) より約 80°C 低い温度で融けることが見出されている³⁶⁾。更にこの Bi II 相は高压(約 2 万気圧)での安定相であることも確かめられた。

このような準安定相の融解現象は合金においても観測される。たとえば $\text{In}_{50}\text{Bi}_{50}$ 合金はやはり微粒化による過冷却凝固により準安定相(約 2 万気圧で安定な高压相)である γ 相を形成するが、この相も安定相の融点の約 50°C 下で過冷却液体へ戻る³⁷⁾。準安定結晶相が平衡相の融点よりはるかに低い温度で融解することは、液体をアモルファス(無定形)と呼ぶならば、“結晶金属のアモルファス化”の例と見なせる。これだけの話であれば、

だまされたノとを感じる読者も多いと思うが、次に、準安定な結晶金属がアモルファス固相に変態(融解)する例を述べる。

5・2 固相反応によるアモルファス金属の形成

遠藤ら³⁸⁾は Se-Te 合金に高压をかけて高压相を作り、低温に保ちつつ除圧することにより常圧においてこの高压相を準安定的に保持させることに成功した。ところがこの準安定相を常圧のまま加熱してゆくと、安定結晶相へと変態する前にいったんアモルファスになることを見出した。この現象は熱力学的に見れば、自由エネルギーのヒエラルキーが高压では、

液相(アモルファス) $\rightarrow$ 常圧相 $\rightarrow$ 高压相
であったのが、常圧では、

高压相 $\rightarrow$ 液相(アモルファス) $\rightarrow$ 常圧相
と変化したと見れば良いわけである。すなわち常圧では準安定結晶相よりもアモルファス相の自由エネルギーが低かったことになる。

結晶相が固相のアモルファスに変態する更に明かな実験結果が Johnson ら³⁹⁾によって報告されている。Au-La 系の平衡状態図は第 7 図に示すような高い融点を持ついくつかの金属間化合物を持つものである。この系は液相の急冷凝固によってもアモルファス相が作られるが、Johnson らは純 Au と純 La の各数 100 Å の相を交互に蒸着し(その状態では Au も La もはっきり多結晶の X 線回折線を示す)、その試料を約 200°C に加熱して Au と La とを相互に拡散させたところ、Au と La との結

第 7 図 固相反応によるアモルファス合金形成の報告例のある Au-La の平衡状態図。

晶はなくなり、アモルファス相の形成されることを見出した。このような固相反応による純金属のアモルファス化は、蒸着膜ばかりでなく粉末や薄板の圧着などを用いる方法によっても Ti-Ni, Ni-Zr などの合金において次々と見出されるようになった⁴⁰⁾。

固相反応によるアモルファス相の形成は従来の、たとえば急速凝固法に比較して、そのプロセスがあまりにも異なるので、その解釈は一見困難のようにみえるが、これまで述べてきた熱力学的見方によれば、次節で述べるように、急冷法によるアモルファス化の難易と矛盾なく説明できる。

6. どんな合金がアモルファスになり易いか

6.1 液相線のルール

前節で述べた純金属のアモルファス化を自由エネルギーのヒエラルキーにより説明すると第8図のようになる。この図は純金属が相互拡散によってアモルファス化する温度を考えて描いたものであるが、図中で、相互拡散の起こる前の純金属の混合物の自由エネルギーは、純金属 A, B の自由エネルギーの共通接線上にある。また、この温度では金属間化合物が最も安定であることから、その自由エネルギーは図に示すように鋭く下へ降りているだろう。しかし、純金属の混合物からアモルファス（ガラス状態）が生ずることは、過冷液体の自由エネルギーが、混合物のそれよりは下にあることを意味する。第8図ではアモルファス相と金属間化合物と純金属の自由エネルギーの共通接線より上にあるので、アモルファス相は準安定であるが、純金属の混合物の自由エネルギーから見ればアモルファス相はヒエラルキーが下にある。図中の a と b との間の組成に純金属を混合して拡散させれば、完全な（結晶金属相を残さない）アモルファス相が準安定的に形成される可能性があると言える。

このような自由エネルギーのヒエラルキー図ではまだ直感的な理解は困難かも知れない。前記の Johnson ら

も論文で、固相反応によりアモルファス化の起こる系は両金属元素の混合自由エネルギーが大きな負の値をとる合金である、としながらも、このような系は、§1. で触れた“深い共晶”を持つ合金系とは相反するものであると述べている³⁹⁾。ところ 自由エネルギーのヒエラルキーを状態図そのもので考察して見ると、この点が極めて明快になる。第9図は Au-La, Ni-Ti, Fe-Zr などの金属間化合物を有するアモルファス形成傾向のある合金系の状態図を模式的に描いてある。この図で注目して欲しい所は、両金属の液相線の傾斜と、液相線の外挿線である。いま金属間化合物が何らかの理由（たとえば核形成の困難さ）のために形成されないとすると、これらの合金系は点線で示されるような深い共晶系となっているのである。すなわちこれらの系は“深い準安定共晶合金”と呼ぶことができる。こう見るならばこれらの系の状態図は液体急冷法により初めてアモルファス相形成の報告された Au-Si 系（深い単純共晶合金）にきわめて似ていることに気付く。第8図に示したヒエラルキー図は、第9図の模式図状態図中の温度 T_1 近傍での自由エネルギー関係と見なすことができる。すなわち第9図の中の a, b 点と対応しており、温度 T_1 において A, B 両金属を混合したとき、金属間化合物さえ形成されなければ、a 点と b 点とははさまれた組成範囲であれば、完全な合金化すなわち“融解”現象はアモルファス固体の形成と呼ばれるわけである。

以上の考え方をまとめて述べるならば、安定、準安定を問わず液相が低温まで存在する系はアモルファスになり易いと言える。つまり単純に、平衡状態図における液相線の位置と傾きを見て、その外挿まで考えればおよそアモルファス形成の難易は見当がつく。ここで注意すべき点は、§2. で述べたように、アモルファス相の自由エネルギーがほぼ過冷却液体のそれに準ずるものであることが、平衡状態図の液相線に注目する必然性を生んでいることである。したがって、ここに述べた液相線による

第8図 固相反応によりアモルファス合金が得られる場合の自由エネルギー関係。

第9図 固相反応によりアモルファス合金が得られる場合の準安定状態図。 T_1 の温度での自由エネルギー関係が第8図に示してある。

判断のルールは、アモルファス形成の手段が固相反応、液体急冷、気相急冷（蒸着、スパタリングなど）や更にはメッキ法など、いずれの場合にも当てはまるのである。もちろんアモルファス形成には平衡論的要素だけでなく kinetics が関与する場合も多い。しかし §4. で触れた step rule が考えられるほど準安定反応という現象は、とくに過冷却の大きいときには、起こり易いことを考えれば、平衡状態図を準安定領域まで含めて検討することの有用性が理解できよう。更に付言すれば酸化物がガラスについてはこのような液相線の外挿領域でのガラス化がすでに教科書にとり上げられている⁴¹⁾。

6・2 混合エンタルピーによる分類

以上のようにあまりにも単純明快にアモルファスになり易い合金系について述べてしまったので物足りない読者もおられると思う。そこで少々面倒な熱力学的表現によって蛇足を加えてみよう。

安定、準安定いずれにせよ“深い共晶”の出現する理由は、液相の安定性が低い温度まで保たれるためである。すなわち、液相の自由エネルギーが低い値をとることが必要である。そのためには合金元素の混合の自由エネルギーが大きく負でなければならないが、そのためには混合のエンタルピー（混合熱）が大きく負でなければならない。混合エンタルピーは、A、B 2 元素の混合を考えるならば、異なる A、B 元素の結合エネルギーと同種元素 A、A あるいは B、B の結合エネルギーの差によって生ずる。したがって相互作用のない理想溶液では零であり、A、B 結合が強く混合により発熱する系では負となる。混合エンタルピーの大きさは通常、相互作用パラメータ Ω によって表現されるが、これはたとえば正則溶体近似（混合エントロピーは理想溶液と同じ、混合のエンタルピーは零でない）においては次式で表わされる。

$$\Delta G_{\text{mix}} = X_A RT \ln X_A + X_B RT \ln X_B + X_A X_B \Omega \quad (5)$$

ここに X_A 、 X_B は A、B 元素のモル分率で、右辺の第 1、2 項は混合のエントロピーの寄与を表わし常に負である。

合金が深い共晶を示すためには、第 8 図に示したように、A、B 元素にそれぞれ B、A 元素が固溶した結晶相の自由エネルギーに比較して、液相の自由エネルギーが低い必要がある。すなわち液相、固相両方の Ω を比較しなければならない。しかし大まかに考えて液相における Ω の値によりおよそ液相の安定性の目安は測れると考えることができる。そこで合金における Ω の値を調べて見る必要があるが、幸い遷移金属を含む 2 元合金における Ω の値を実験値と極めて良い一致で与えるような計算式が Miedema⁴²⁾ によって数年前に提案されている。また、現在までに非常に多くの系についてアモルファス相の得られた報告があり、それらはかなりまとめて発表されている³³⁾。

第 1 表 Miedema の式により計算した液相の相互作用パラメータ Ω による遷移金属元素を含む 2 元合金におけるアモルファス形成傾向の分類

Ω (kJ/mol)	系の数	非晶質形成の報告 されている系	割合 (%)
-400以下	24	0	0
-400~-300	77	5	6.5
-300~-200	171	19	11.1
-200~-100	403	53	13.2
-100~0	542	82	15.1
0~100	671	31	4.6
100~200	211	1	0.5
200~300	120	0	0
300~400	33	0	0
400~500	14	0	0
500以上	7	0	0

第 1 表と第 10 図とは、 Ω の値を $X_A = X_B = 0.5$ の組成についてすべての遷移金属を含む 2 元合金について計算し、その中でアモルファス相形成の報告のあった系の割合を Ω の値の大きさにより分類して示したものである。アモルファス形成の手法については液相急冷も気相急冷も含んでおり、難易の別も大きいであろうが、ここではそのような点は考えずに機械的に整理してある。このような大まかな整理法であるにもかかわらず、アモルファス形成傾向の Ω の値依存性は歴然としており、説明するまでもないであろう。 Ω の値が極端に大きく負あるいは正である系にどのような合金系があるか、また具体的にどのような手法でアモルファス形成が試みられたかなど、このような整理法を元に考察すべき点は多いが、それらについては稿を改めて述べたい。

第 10 図 第 1 表に示したアモルファス相形成合金流相の相互作用パラメータ Ω による分類のヒストグラム。

縦軸は Ω を表わし、負の値は合金化により発熱することを示している。横軸は遷移金属元素を含む 2 元合金の数、黒塗りの部分はアモルファス形成が報告されている数を示す。

7. お わ り に

アモルファス金属は、従来は非平衡状態という見方が強過ぎたため、特殊な物質のような受けとり方がなされてきたように思える。しかしここに解説したように熱力学的検討が他の金属材料と同様に重要なことが明らかになってきた。振り返ってみれば、セメンタイト、マルテンサイトや G.P. ゾーンなどといった重要な金属相の多くは準安定相である。準安定相としてアモルファス金属を熱力学的に考えることは、今後この材料をより有効に利用していく上で重要な指針となろう。

参 考 交 献

- 1) 新宮秀夫, 石原慶一: 鉄と鋼, **69** (1933) 1087.
- 2) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一: 材料, **33** (1984) 239.
- 3) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一: 鉄と鋼, **70**(1984) 1828.
- 4) W. Klement Jr., R. H. Willens and Duwez: *Nature* **187** (1960) 869.
- 5) J. M. Vitek, J. B. Vander Sande and N. J. Grant: *Acta Metal.* **23** (1975) 165.
- 6) O. Kubasehewski and C. B. Alcock: "*Metallurgical thermochemistry*", 5th ed. (Pergamon Press, 1979).
- 7) 作花済夫: ガラス非晶質の科学 (内田老鶴圃, 1983).
- 8) W. Ostwald: *Z. Phys. Chem.* **22** (1897) 289.
- 9) J.C. Baker and J.W. Cahn: "*Solidification*" (ASM, 1971) p. 23.
- 10) J.W. Cahn: "*Rapid Solidification Procession II*" (Clator's Publishing Division, 1980) p. 24.
- 11) R. O. Suzuki and P. H. Shingu: *J. Non-Crystal Sol.* **61** & **62** (1984) 1003.
- 12) F. E. Fujita: *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, to be published.
- 13) P. H. Shingu, A. Shimohigashi and K. N. Ishihara: *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals* (1985) p. 35.
- 14) 新宮秀夫, 尾崎良平: 日本金属学会会報, **15** (1976) 171.
- 15) B. Chalmers: "*Principles of Solidification*" (John Wiley & Sons, Inc., 1964).
- 16) A. S. Skapski: *Acta Metal* **4** (1956) 583.
- 17) 小林紘二郎: 日本金属学会会報, **22** (1983) 745.
- 18) K. Kobayashi and P. H. Shingu: *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, Sendai (1983) p. 103.
- 19) W. J. Boettinger, F. S. Biancaniello: "*Rapid Solidification Processing II*" (Clator's Publishing Division, 1980) p. 50.
- 20) T. B. Massalski: *Proc. 4th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*. Sendai (1983) p. 203.
- 21) K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Scripta Metal.* **16** (1982) 837.
- 22) J. L. Murray: *Metall Trans. A* **15A** (1984) 261.
- 23) W. Ostwald: "*Grandriss der Allgemeinen Chemie*" (Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1909).
- 24) I. N. Stranski and D. Totomanow: *Z. Phys. Chem.* **A163** (1933) 339.
- 25) G. Tammann: "*Aggregatzustände*" (Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1922).
- 26) L. Dufour and R. Defay: "*Thermodynamics of Clonds*" (Academic Press, 1963).
- 27) 平野真一: 化学工業, **30** (1989) 1269.
- 28) O. Bostanjoglo: *Phys. Sol. (a)* **65** (1981) 595.
- 29) K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Acta Metal.*, to be published.
- 30) J. H. Perepezko: "*Alloy Phase Diagrams*", *Metallurgical Research Soc. Symposium Proc. vol. 19* (1983) p. 223.
- 31) 阿部秀夫: 金属物理セミナー, **1** (1976) 83.
- 32) 長谷部光弘, 西沢泰二: 日本金属学会誌, **38**(1974) 46.
- 33) K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *J. Mat. Sci. and Eng.* **63** (1984) 251.
- 34) V. Herold and V. Köster: *Proc. 3rd Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, the Metals Society, London (1978) 281.
- 35) A. Defrain: *J. Chim. Phys.* **74** (1977) 851.
- 36) J. H. Perepezko: "*Rapidification Processing II*" (Clator's Publishing Division, 1980) p. 24.
- 37) K. N. Ishihara, K. Mori and P. H. Shingu: *Proc. 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals* (1985) p. 55.
- 38) M. Mushiage, K. Tamura and H. Endo: *J. Non-Cryst. Sol.* **59** & **60** (1983) 887.
- 39) R. B. Schwarz and W. L. Johnson: *Phys. Rev. Let.* **51** (1983) 415.
- 40) K 65, K 69, K 71, K 72; Abstract of 5th Int. Conf. Rapidly Quenched Metals. (1984).
- 41) W. D. Kingery; "*Introduction to Ceramics*" (John-Wiley and Sons, N. Y., 1960) p. 348.
- 42) A. K. Moessen, F. R. de Boer, R. Boon, P. F. de Chael, W. C. M. Mettens and A. R. Miedema: *CALPHAD* **7** (1983) 51
- 43) R. Wang: *Bull. Alloy. Phase Diagram.* **2** (1981) 269.