



Title	金属ガラスの熱安定性
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	京都大学. 博士(工学)
Issue Date	1985
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/20102">http://hdl.handle.net/2115/20102</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	21.thesis.pdf



[Instructions for use](#)

# 金属ガラスの熱安定性

1985年

鈴木亮輔

# 金属ガラスの熱安定性

1985年

鈴木亮輔

# 目 次

第1章 緒 言	1
1.1 本研究の由来	1
(a) ガラスと非晶質	1
(b) ガラスと転移	2
(c) 金属ガラス	3
1.2 本研究の目的と従来の研究との関連	5
(a) 目的	5
(b) 結晶化	5
(c) 構造緩和	9
1.3 本研究の概要	11
参考文献	13
第2章 実験方法	20
2.1 試料の作成	20
(a) 母合金の作成	20
(b) 急冷凝固	21
(b. i) ガン法	21
(b. ii) 片ロール法	22
2.2 組織の同定	23
(a) X線回折および格子定数	23
(b) X線小角散乱法 (SAXS)	23
(c) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察	23
(d) 走査型電子顕微鏡観察 (SEM) およびX線マイクロアナリシス (EPMA)	24
2.3 熱分析	25
(a) 示差熱分析 (DTA)	25
(b) 示差走査型熱分析 (DSC)	25
2.4 熱処理	27
参考文献	28

<b>第3章 アルミニウム合金のガラス化と結晶化</b> .....	29
3.1 序.....	29
3.2 Al-Ge 合金の非平衡相.....	31
(a) 非平衡結晶相 $\gamma_1, \gamma_2$ の形成.....	31
(b) 非晶質相の形成.....	33
(c) 非晶質相の結晶化による組織変化.....	37
(d) 非平衡相の分解過程.....	38
(d. i) 熱分析曲線と組織変化.....	40
(d. ii) 結晶化温度と発熱量.....	43
(d. iii) 急冷条件と熱分析.....	44
(d. iv) 熱分解の速度論.....	46
3.3 Al-Ge 二元合金の非平衡相に関する考察.....	47
(a) 非平衡相形成の熱力学的考察.....	47
(b) 非晶質相の形成と結晶化の速度論.....	50
3.4 Al-Fe-Ge合金の非晶質相.....	54
(a) 非晶質相の形成.....	54
(b) 非晶質相の電子線回折.....	56
(c) 結晶化温度.....	59
(d) 金属間化合物.....	61
3.5 Al-Fe-Si合金の非晶質相.....	62
(a) 非晶質相の形成.....	62
(b) $Al_{69.5}Fe_{13.0}Si_{17.4}$ 非晶質合金の熱分析.....	64
3.6 結論.....	68
参考文献.....	70
<b>第4章 Pd-Au-Si非晶質合金の結晶化</b> .....	75
4.1 序.....	75
4.2 実験結果.....	76
(a) 格子定数.....	76
(b) 透過型電子顕微鏡観察.....	77
(c) SAXS測定.....	78
(d) 示差熱分析.....	82

4.3	考察	85
	(a) 結晶粒の分布	85
	(b) 結晶化の速度論	87
4.4	結論	91
	参考文献	92
<b>第5章 金属ガラスのエンタルピー緩和</b>		94
5.1	序	94
5.2	エンタルピー緩和の熱力学的背景	95
	(a) エンタルピー変化	95
	(b) 仮想温度 (Fictive Temperature, $T_f$ )	97
	(c) $T_f$ を用いた熱力学関数の表現	98
5.3	金属ガラスの熱分析結果	101
	(a) 吸熱ピークの検出	101
	(b) 吸熱ピークの比較	105
	(c) 吸熱量	108
	(d) アップ・クエンチング (up-quenching)	113
	(e) 可逆性	116
5.4	緩和によるエンタルピー変化	119
5.5	エンタルピー緩和による構造変化	123
5.6	結論	125
	参考文献	127
<b>第6章 エンタルピー緩和の速度論</b>		131
6.1	序	131
6.2	エンタルピー緩和の速度論に関する従来の取扱い	131
6.3	JMAの式の適用	136
6.4	自由エネルギー変化を駆動力とする速度論	141
	(a) 速度式	141
	(b) 等温焼鈍の解析	142
	(c) 連続加熱への適用	147
	(d) 連続冷却への拡張	151
6.5	結論	154
	参考文献	155

第7章 低温における構造緩和	158
7.1 序	158
7.2 Fe-P-C合金のエンタルピー緩和	158
(a) 急凝固試料における吸熱現象	158
(b) 焼鈍試料における吸熱現象	160
7.3 Fe-P-C合金の低温における構造緩和	162
(a) 焼鈍した試料のDSC熱分析	162
(b) 発熱現象の速度論の解析	164
(c) Fe-P-C合金のエンタルピー変化	168
7.4 Pd-Cu-Si合金の低温における構造緩和	169
(a) 2つのガラス状態	169
(b) Pd-Cu-Si合金の低温焼鈍	170
7.5 結論	173
参考文献	174
第8章 総括	176
謝辞	180

# 第1章 緒言

## 1. 1 本研究の由来

### (a) ガラスと非晶質

ガラスと呼ばれる材料は古代文明の発祥のころから、人類の知るところとなり、現在まで、さまざまな用途に使われてきた。例えばソーダガラスは典型的なガラスとして実用上の多種多様な工業製品、すなわち板ガラス、ガラス瓶等に用いられ、また美術、工芸品として古くから愛用されてきた。一般に非晶質固体と言えば、このようなガラスを思い浮かべるように、酸化物からなる無機ガラスはその代表的なものである。ところが近年になってガラスの発展はめざましく、新しい性質のガラスが登場してきている。このなかには光通信用ファイバーガラス、ガラスレーザー、結晶化ガラスなどの酸化物の他に、半導体となるカルコゲナイド系ガラスや、本研究でとりあげる金属ガラスのように酸化物ではない組成のガラスが含まれる。<sup>(1, 2)</sup> 金属ガラスは英文では amorphous alloy または metallic glass と表現される。両方の表現がほぼ半々に用いられているが、我が国では非晶質金属（合金）あるいはアモルファス合金と呼ばれており、金属の非結晶固体であるという認識が強く、ガラスであるとの認識に欠けていたきらいがある。本研究は従来非晶質金属、非晶質合金等と呼ばれたこの材料が、ガラスの側面をもつことに注目し、その結晶化挙動ならびに構造緩和について調べたものである。

非晶質 (amorphous, non-crystalline) という言葉は、特有の外形を示し原子が周期的に長範囲にわたって繰り返して整列している結晶質 (crystalline) に対する言葉であり、原子の構造、配置に基づいた分類である。すなわち非晶質固体とは、その固体を総称するものであり、本研究で取り扱う金属ガラスは急冷凝固法によって作成された非晶質固体である。

一方、ガラス状態とは古くには「無機物質の熔融物を結晶化することなく固い状態に冷却したもの」<sup>(3)</sup> という定義が用いられていたが、Jones と Simon<sup>(4)</sup> により「ガラスは過冷却液体ではなく、その分子配置構造の自由度が凍結されたものである」ことが明らかにされた。<sup>(5)</sup> したがって、過冷却液体とガラス状態との間にガラス転移 (glass transition) をもつことが、ガラス状態にある非晶質固体の特徴である。<sup>(6)</sup> 本研究では金属合金液体を急冷凝固することによって、非晶質固体としたものを金属ガラスと呼び、そのガラス転移を含む熱力学的挙動について検討する。なお本論文では金属ガラスという表現を使用するが、従来の慣例に従い、アモルファス、あるいは非晶質合金という表現も用いる。



## (b) ガラス転移

ガラス転移現象を端的に説明するものとして、純物質の体積の温度変化がよく用いられている。関らによって詳しく解説されているが、<sup>(7, 8)</sup> あらためて Fig. 1-1 により概観する。直線的に熱膨張する結晶状態を AB で表すと、この結晶状態は融点  $T_m$  以下で熱力学的な平衡状態にある。融点では多くの場合、潜熱を吸収してより体積の大きな液体状態となる。とくに純元素では液体の熱膨張係数は結晶のそれよりも大きい<sup>(9)</sup> ことから、CD で表せる。一方、液体を冷却すると通常、融点  $T_m$  よりわずかに過冷却したのち結晶核が形成される。その際の潜熱放出により温度は  $T_m$  にもどり、マクロには平衡的に凝固（結晶化）するのが通常の凝固である。しかし結晶化させることなく過冷却する場合、液体は CD 線の延長上の CEF にそって収縮する。このような過冷却液体 (super cooled liquid) は結晶に対しては熱力学的には非平衡であるけれども準安定平衡にある。過冷却液体は温度の低下により原子の運動エネルギーが減少し、その粘性が急激に増大する。E 点では粘性は  $10^{13}$  ポアズにもなり、原子はもはや測定時間内に平衡状態に到達できなくなるため、この過冷却液体状態が凍結され、固体となって EG 線の方へ折れ曲がる。この E 点の温度はガラス化温度、あるいはガラス転移点 (glass transition temperature;  $T_g$ ) と名付けられ、冷却速度に多少の影響を受けるが、物質にほぼ固有の温度である。  $T_g$  以下の固体 (EG) は原子の並進運動 (自己拡散) が凍結された非平衡状態であり、ガラス状態と呼ばれる。ガラス状態はこのように過冷却液体ではなく、固体であるがもちろん結晶状態でもない。ガラス転移の熱力学について考察した Gibbs らは、ガラス状態を液体、気体、結晶状態に次ぐ、「物質の第 4 状態」と呼んでいる。<sup>(7)</sup>

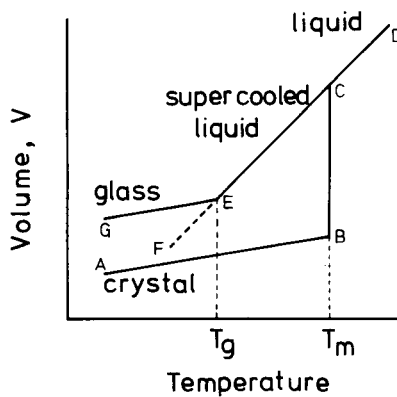


Fig. 1-1 Schematic representation of glass transition phenomena.  $T_m$  and  $T_g$  are melting temperature and glass transition temperature, respectively.

関ら<sup>(7, 8)</sup>によると、ガラス状態は長時間の緩和現象を示す固体であることに本質があるとしている。液体状態では緩和時間は $10^{-12} \sim 10^{-8}$ 秒程度であるが、 $T_g$ では $10^2$ 秒のオーダーとなり、<sup>(6)</sup>さらに低温では緩和時間が急速に長くなる。ガラス状態はこのような観測時間では過冷却液体に遷移する。その相転移過程は熱の出入りを伴うことからエンタルピー緩和、あるいは $\alpha$ -緩和と呼ばれている。<sup>(7, 8)</sup>

本研究はこのように金属ガラスが非平衡なガラス状態である点に注目して、金属ガラスの熱安定性を研究しようとするものである。

### (c) 金属ガラス

真空蒸着<sup>(10-12)</sup>や電解めっき<sup>(13, 14)</sup>によって金属が非晶質固体として得られることは古くから知られていたが、液体を冷却することで非平衡の「非結晶合金」の形成が、1960年に初めてKlementら<sup>(15, 16)</sup>により報告された。報告者の一人、Duwezは当初、非晶質相と呼ぶことに若干の不安をもっていたようである。<sup>(17)</sup>しかし、ひきつづいてPd-Si合金の非晶質相が形成され、<sup>(18, 19)</sup>これはCohenら<sup>(20)</sup>の指摘と一致して共晶組成近傍の組成で非晶質形成が達成されたものであり、非晶質相ができることが明確となった。その後、非金属元素を含まないCu-Zr非晶質合金<sup>(21, 22)</sup>や、強磁性を有する非晶質合金の形成<sup>(23, 24)</sup>が報告され、今日の液体急冷法による金属ガラスの研究の発端となった。

今日、非晶質金属に関する数多くの研究が発表されているが、その成果は非晶質金属の作製技術の発展によるところが大きい。Duwezらによる研究が行なわれた1960年代に、ガン法、<sup>(25)</sup>ピストン・アンビル法<sup>(26)</sup>という液滴を冷却板にたたきつける方法によって $10^8$  K/secに達する冷却速度<sup>(27)</sup>で急冷凝固する方法が開発された。もっともこれらの方法によって得られる非晶質金属は、数10mgであり薄膜として得られるにすぎなかったが、今日では、遠心急冷法、<sup>(28)</sup>単ロール法、<sup>(29)</sup>双ロール法<sup>(30)</sup>などにより液体より直接、連続的に長いテープ状に作成することが可能となった。また大中らの方法<sup>(31, 32)</sup>によれば直径約 $100 \mu\text{m}$ の細線や、粉末状非晶質金属が製造される。

一方、液体以外の状態からも金属の非晶質相が得られ、真空蒸着法やスパッタ法、<sup>(33, 34)</sup>気相化学反応(CVD)法<sup>(35)</sup>によれば気体から、めっき法<sup>(36)</sup>により水溶液から、電子線などの照射<sup>(37)</sup>により固体結晶から、非晶質金属が形成されるようになった。これらの製造法の開発により、これまでに数多くの合金系において非晶質相が形成されるとともに、作られた非晶質合金が優れた材料特性を有することが知られ、実用材料としての関心が高まってきた。

非晶質金属の特徴のうち第一に挙げられるのは、Fe, Co, Niなど強磁性元素を含む非晶質相が示す軟磁気特性であろう。その優れた高透磁率、高磁束密度、低鉄損などのため、変圧器用

鉄芯や磁気ヘッド、高周波コアなどに実用化されている。<sup>(38)</sup> また非晶質金属は高強度、高靱性を有し、Crなどを添加すると高耐食性を示すことから、高強度材料として興味をもたれている。<sup>(38)</sup> 電氣的性質、超電導特性や化学反応での触媒特性<sup>(39, 40)</sup> も注目される分野である。

このような種々の特性は、非晶質金属の構造、すなわち無秩序な原子配列とマクロ的な等方性・均一性によるものと考えられる。完全にランダムであるかについては、多くの構造解析が試みられた。その結果、X線や中性子線回折実験から得られる動径分布関数から、液体には存在しない短範囲の原子配置の規則領域が存在すること、種々のモデルとの対応から局所的には金属間化合物の構造と類似していることなどが明らかにされてきた。<sup>(41-44)</sup> しかし、その規則性に関しては酸化物ガラス等にみられるような強固な化学結合性はなく、またその規則領域はひじょうに小さく、高分解能電子顕微鏡観察<sup>(45, 46)</sup> やX線小角散乱法<sup>(47, 48)</sup> によると、高々1~2 nm程度の大きさにすぎない。金属ガラスが非晶質であるといわれるのはこのような長周期的規則性が欠けているからである。

非晶質金属と呼ばれるこの液体急冷材が、ガラス状態であることを早くよりChenとTurnbull<sup>(49, 50)</sup> は証明している。彼らはAu-Ge-SiおよびPd-Si合金がガラス転移温度 $T_g$ において、比熱が不連続的に変化することを実験的に確かめ、液体より形成されたこれら金属の非晶質相は金属ガラスであると指摘した。ところがその後開発された多くの合金は結晶化温度が比較的低いため、 $T_g$ が容易には観測されず、金属ガラスという名がつけられても、その熱力学的な状態にはあまり注目が払われていなかった。加熱時に結晶化がおこると金属ガラスのもつ優れた材料特性が失われるので、実用材料として利用する場合、結晶化はその寿命を決定する重要な問題であった。

## 1. 2 本研究の目的と従来の研究との関連

### (a) 目的

本研究は金属ガラスが従来知られている酸化物ガラスと類似の熱的性質を持つことに着目し、熱力学的に非平衡な状態である金属ガラスが準安定平衡、あるいは安定な平衡の状態に移る熱安定化の過程を明らかにしようとするものである。

金属ガラスに限らず、一般にガラスは二つの意味で非平衡状態にある。一方は結晶状態に対してであり、他方は過冷却液体状態に対してである。したがって、結晶状態への相転移、すなわち結晶化と、過冷却液体状態への相転移、すなわち非結晶状態のまま、その原子位置を変化させる構造緩和現象という二つの過程が存在する。金属ガラスの熱安定性を明らかにするために、これら二つの過程について研究をすすめた。以下では、この問題についての従来の研究をあきらかにする。なお、各合金に関する詳細については第3章以下の各章で個別に述べることにする。

### (b) 結晶化

金属ガラスの結晶化は、非晶質相を利用する際、その寿命を決定する主要要因であるため、多くの研究者によって精力的に研究がされている。(38, 41, 51-53)

金属ガラスの結晶化は、合金系あるいは組成によってまったく異なるため、その結晶相の同定や、結晶相の晶出機構について、それぞれ個別に詳細に調べられている。その研究内容は、結晶相の組織変化機構に関するものと、結晶化の速度論に関する研究に大別できる。これは、できるだけ高い温度まで、非晶質相を保ちうる金属ガラスの形成をはかろうとすることに関係しているためである。ところが最近、結晶化による組織変化を積極的に利用して、微細結晶粒を分散させたり、準安定相を析出させることによって、機械的性質や超電導特性など望ましい性質を得る試みも報告されるようになった。(54, 55) また結晶化は非晶質体からの結晶の晶出という意味で、液体の凝固現象と類似しており、その関連性が注目されている。(38, 52)

非晶質相からの結晶の晶出は、金属ガラスの場合、核生成、成長の機構によるものが大多数である。結晶化の機構は三つに分類できる。(51-53) ①は母相の非晶質相と生成する結晶相が同一組成の場合で、無拡散凝固ともいえる。②は母相が二つの結晶に同時にわかれて晶出する場合であり、共晶反応(共析反応)と類似する。③は母相と異なる組成の初晶が晶出する場合であり、結晶界面前方において長距離の拡散が必要である。このとき母相の非晶質相の組成は連続的に変化し、第二第三の結晶を晶出させたり、あるいは①に挙げた過程で結晶化するという、多段

階からなる結晶化過程をとる。例えばFe-B合金は組成の相違によりこれら三つの結晶化機構を示すことが知られているが、<sup>(56-66)</sup>このような機構を Köster と Herold は非晶質相と結晶相の自由エネルギー変化を用いて明快に説明している。<sup>(51, 66, 67)</sup>急冷されたガラス状態は自由エネルギーの高い状態であるため、最も安定な結晶相への変態とならんで準安定相に変態することも多い。たとえば前出のFe-B合金では平衡状態図には存在しないFe<sub>3</sub>B (正方晶)、<sup>(47, 57, 60, 66-71)</sup> Fe<sub>3</sub>B (斜方晶)、<sup>(61, 63, 64, 71)</sup> Fe<sub>3</sub>B (単純立方晶)、<sup>(68-70)</sup> Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>、<sup>(61, 69)</sup> Fe<sub>4</sub>B<sup>(72)</sup>などの準安定相に結晶化することが報告されている。これらの相の自由エネルギーの大小関係より準安定相が非晶質相より晶出する可能性を知ることができるが、<sup>(73, 74)</sup>準安定相の自由エネルギーの評価が困難であるため、数多くの非晶質合金について実際どのような相に結晶化するのかについては未知のままである。

結晶化は熱活性化過程と考えられており、結晶化速度の手法は二つに大別される。一つは等温焼鈍中の結晶化率を調べるやり方であり、一つは連続加熱時の結晶化速度に注目する方法である。

前者は、Masumotoら<sup>(75-78)</sup>によって多くの非晶質合金について精力的に調べられ、等温変態図 (T T T 図) としてまとめられた。また等温焼鈍中の結晶化率  $x$  は、時間を  $t$ 、温度を  $T$  とすれば、

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1-1)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1-2)$$

という、いわゆる Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式<sup>(79)</sup>に従うことが示されている。<sup>(52)</sup>  $n$  の値から結晶化速度の律速過程が、反応速度定数  $k$  の温度変化から結晶化の活性化エネルギー  $Q$  が求められる。しかしながら、このような解析は等温焼鈍に多大の労力と時間を必要とする。

他方、連続加熱実験から結晶化温度  $T_x$  と呼ばれる結晶化開始温度が求められる。 $T_x$  を測定することは非常に簡便であり、異なる合金間の「安定性」を比較するのに有益である。もっとも  $T_x$  は結晶の融点のように定まった温度でなく、結晶化は広い温度範囲でおこるため注意を要する。例えば  $T_x$  は加熱の速度  $\alpha$  にも依存し、金属ガラスについては  $T_x$  と  $\alpha$  の間には次に示す Kissinger の近似式<sup>(80)</sup>がよく成り立つことが知られている。

$$\ln\left(\frac{T_x^2}{\alpha}\right) = \frac{Q}{RT} + \text{Const} \quad (1-3)$$

この方法によれば数回の加熱実験により活性化エネルギー  $Q$  が求められる。<sup>(81, 82)</sup> 一般にガラスの結晶化の速度式については、Uzawa の方法<sup>(83)</sup>をはじめ、多くの解析方法が知られているが、<sup>(84)</sup>とくに複数の結晶化反応が競合する場合や、試料表面で優先的に結晶化が生じる場合<sup>(85)</sup>などについては、結晶化機構を十分検討して解析する必要がある。そこで本研究では、アルミニウム基の非晶質合金について、その結晶化挙動をマイクロ組織の観察を行った上で速度論と対応させ

て検討することとした。

アルミニウム合金については、液体を急冷凝固させることによっておこる平衡相Alの固溶限の拡大や非平衡相の形成の研究が数多く報告されている。<sup>(86, 87)</sup> 非晶質相の形成は、Al-Cu,<sup>(88-91)</sup> Al-Ge,<sup>(91-93)</sup> Al-Pd,<sup>(94)</sup> Al-Cr,<sup>(95)</sup> Al-Ni,<sup>(96)</sup> Al-Si<sup>(91, 97)</sup> 合金について知られている。しかしながら、これらのアルミニウム基非晶質合金の急冷凝固による形成は比較的困難とされ、最も冷却速度が大きいとされるガン法を用いて作成された薄膜のうち、とくに透過型電子顕微鏡によって観察できるほど薄い部分について非晶質化しているにすぎなかった。このような非晶質相について、その物性値や熱安定性を求めた報告はなくアルミニウム合金の非晶質相の実用化は、鉄合金等に比べ著しく遅れている。

金属ガラスの結晶化を検出するためには種々の実験方法が用いられている。X線回折法は結晶相の回折線より結晶相の存在とその相の同定が可能であり、最もよく用いられる手法である。電気抵抗測定も組織変化に敏感であることからよく用いられ、多くの場合、結晶化により電気抵抗は減少する。Fe, Ni, Coといった磁性元素を含む金属ガラスでは、磁化測定やメスパワー効果も有力な検出方法であるが、種々の実験方法のなかで透過型電子顕微鏡 (TEM) と示差走査型熱分析計 (DSC) が最も有益な方法と考える。DSCの場合、連続昇温実験によって著しい発熱反応として結晶化をとらえることができる。またその発熱開始温度は結晶化温度、 $T_x$ と定義され、簡便に測定できるため、異なる合金間の安定性を比較するのに用いられる。一方、TEMによれば結晶の形態、同定および組織を直接観察できる。とくにTEM内で試料を加熱すると、in-situ に特定の結晶成長が観測でき、結晶化の機構や速度論に有力情報が得られてきた。<sup>(98, 99)</sup> 本研究では従来、とすれば、一つの実験手法によって解析されることが多かった結晶化過程に関し、X線回折、熱分析 (DSC)、電子顕微鏡 (TEM) の手法を組み合わせることによって、結晶化の機構と同時に、速度論的に結晶化挙動を解析しようとするものである。とりわけ、X線小角散乱法を適用し、結晶化の定量的な解析を試みる。

そこでX線小角散乱法による非晶質合金に関する従来の研究を概説する。X線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering: SAXS) は、試料内に存在する数nmのオーダーの電子密度のゆらぎに起因するもので、高分子材料、生物試験体をはじめ時効析出合金などに検出され、広く用いられているX線回折の手法の一つである。<sup>(100)</sup> SAXS法を非晶質合金に応用した場合、X線回折法による動径分布関数等から得られる数原子距離の情報と、電子顕微鏡観察による数十nm以上の組織に関する情報の、中間領域にわたる数nmの不均一性を検出する手段となり、その大きさや量を定量的に表すので非常に有効な手段となる。現在までにSAXS法を非晶質合金に適

Table 1-1 Reported small angle scattering (SAS) measurements for metallic glasses, where SAXS and SANS mean the SAS intensity of X-ray and neutron, respectively.

Alloy	Authors	Ref. No.	Results
Ni <sub>75.1</sub> P <sub>24.9</sub>	Bagley et al.	101	Very weak SAXS is not due to the presence of P
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub> Pd <sub>80</sub> Au <sub>3.5</sub> Si <sub>16.5</sub> Pd <sub>74</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>18</sub>	Chou et al.	102	SAXS increased a little by crystallization. Composition segregation prior to crystallization; Spinodal decomposition into 2 melts above T <sub>g</sub>
Co <sub>77.5</sub> P <sub>22.5</sub>	Chi et al.	103	Electrodeposited film = ellipsoidal regions
Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub> B <sub>6</sub>	Walter et al.	104	As-quenched tape = 3.2nm diameter regions, the number increase by annealing, decrease by cold rolling
Pd <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	Doi et al.	105, 106	As-quenched = no SAXS, fast neutron, Irradiation = 1~2nm cluster As-quenched = 4nm and 300nm
	Suzuki et al.	107	
Fe <sub>83.3</sub> P <sub>10.4</sub> Ce <sub>6.3</sub>	Osamura et al.	108, 109	As-quenched = 1.8~2.4nm ordering, Crystallization = two phase lamellar structure
Pd <sub>82</sub> Si <sub>15</sub> Sb <sub>3</sub>	Marcus	110	No detectable SAXS
Cu <sub>66</sub> Zr <sub>34</sub>	Flank et al.	111	As-quenched = no SAXS, Sputtered = larger SAXS
Fe <sub>83</sub> B <sub>17</sub>	Osamura et al.	47, 112	As-quenched = 0.8~1.2nm ordering, Crystallization = α-Fe; SAXS increased
Ti <sub>50</sub> Be <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub>	Hirata	113	The number of crystalline phase increased by annealing
Fe <sub>77</sub> B <sub>23</sub> Fe <sub>83</sub> Bi <sub>6</sub>	Fish et al.	114	As-quenched = 40nm Magnetic field = SANS decreased
Cu <sub>80</sub> Zr <sub>40</sub>	Holden et al.	115	As-quenched = no SANS
Co <sub>58</sub> Ni <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub> B <sub>16</sub> Si <sub>11</sub>	Yuming et al.	116	As-quenched = weak SAXS, 0.6nm ordering
TbCu <sub>3.54</sub>	Boucher et al.	117, 118	As-sputtered = several hundreds nm domains

用した研究報告を Table 1-1に示す。これによれば、電析法、スパッター法により作成された非晶質合金には作製条件により、膜厚方向に不均一性が生じる<sup>(101, 103, 111, 117, 118)</sup>けれども、急冷凝固法により作成された非晶質合金は、そのSAXSの強度は非常に弱くほとんど検出されないことがわかる。<sup>(105, 106, 110, 111, 115, 116)</sup> もっとも、精密に測定した報告によれば、1 nm程度の組成のゆらぎが存在することが見出されている。<sup>(47, 48, 104, 107-109)</sup> また焼鈍によって非晶質マトリックスに晶出した結晶相は非常に微細であり、通常 0.1 $\mu$ m のオーダーである。これらは電子顕微鏡 (TEM) 観察では定量的に表現し難いが、SAXS法によれば結晶相の電子密度が母相と大きく異なるためにSAXS強度が著しく増加し、いくつかの合金については、その強度を定量的に解析することにより、結晶相の大きさや数が明らかにされている。<sup>(108, 109, 112)</sup> SAXS法により非晶質相が二相に分離することが報告され、Pd-Au-Si合金についてはT<sub>g</sub>以上の温度域ではスピノーダル分解を生じる可能性が示唆されている。<sup>(102)</sup> 酸化物ガラスは共有結合性が強いいため、このようなスピノーダル分解による相分離が数多く報告されているが、<sup>(119)</sup> 金属ガラスについては相分離挙動の報告例は少なく、Pd<sub>74</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>、<sup>(102)</sup> Pd<sub>80</sub>Au<sub>3</sub>Si<sub>17</sub>、<sup>(120)</sup> Be<sub>20</sub>Nb<sub>15</sub>Zr<sub>65</sub>、<sup>(121)</sup> Zr<sub>36</sub>Ti<sub>24</sub>Be<sub>40</sub>、<sup>(122)</sup> およびFe<sub>80</sub>B<sub>20</sub><sup>(56, 57)</sup> について報告されたのみで、その挙動は特異なものと考えられる。したがって本研究では第4章でPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金について、そのようなスピノーダル分解による相分離の存在を検討し、あわせて結晶粒の大きさ、数などについて定量的な解析を行うこととする。

### (c) 構造緩和

前述のように 10<sup>6</sup> K/sec 程度で急冷された金属ガラスは大きな凍結された自由体積を有し、内部のエネルギー状態は高い。このため、非晶質構造を形成する原子の移動に対する駆動力は大きいと考えられるが、実際ガラス転移温度T<sub>g</sub>より数百度も低い室温近くの温度であっても構造緩和 (structural relaxation) と呼ばれる緩和現象を生じる。これに伴い、原子の拡散定数、<sup>(123)</sup> 粘性、<sup>(124)</sup> 機械的強度<sup>(125-128)</sup> や磁氣的性質、特に磁気異方性<sup>(129, 130)</sup> などに著しい変化が見られる。構造緩和の際の体積変化は 0.1%程度<sup>(131-133)</sup> にしかすぎないが、エンタルピーは数百ないし千数百 J/mol、<sup>(134-137)</sup> キュリー点は十数度、<sup>(138, 139)</sup> ヤング率には約 10%、<sup>(131, 140)</sup> 電気抵抗は数%<sup>(141-145)</sup> の変化があり、内部摩擦<sup>(146)</sup> や磁化曲線<sup>(147)</sup> にも大きな変化が表れる。金属ガラスにおいて構造緩和が問題とされたのは、とくに機械的に強靱な非晶質相が、結晶化が生じないにもかかわらず、焼鈍により非常に脆くなることがわかったためであろう。強磁性をもち、強い機械的強度を有するFe基、Ni基の合金は、実用上有望とみられていたにもかかわらず、比較的低い温度で脆化することが知られたのである。<sup>(126, 127)</sup> 回折実験によれば、高々数%以内の原子位置の変化<sup>(148, 149)</sup> であるが、短範囲の原子構造に起因す



る磁氣的性質は大きく変化する。しかし熱処理を工夫することで、むしろ磁気特性は向上することも可能となった。(38, 41)

このような金属ガラスの構造緩和現象は多くの研究者の興味を呼び、多数の研究成果が報告されてきた。その結果、構造緩和は温度と組成により数種の異なる過程から成り立っていると考えるべく説明できることがわかってきた。とりわけ、Egami<sup>(150)</sup>は、①構造欠陥の拡散、②組成的短範囲規則(Compositional Short Range Order ; CSRO)の形成、および③幾何学的短範囲規則(Topological Short Range Order ; TSRO)の形成の三種類に分類できることを提唱し、その後多くの研究者により支持された。しかし、現在ではその内容について若干の変更が必要であり、以下のようにまとめられると思う。

まず第一は、冷却中に $T_g$ で凍結された自由体積の減少としてとらえられる、構造欠陥の消滅である。この欠陥は低温でも非常に不安定であって短時間の焼鈍で消滅することが、陽電子消滅実験<sup>(151, 152)</sup>により示されている。内部応力の緩和<sup>(153, 154)</sup>や内部エネルギーの放出<sup>(134)</sup>もこの機構によるものであろう。

第二の組成的短範囲規則(CSRO)の形成は、金属ガラスが金属と非金属元素の多成分系であることにより生じるもので、異種原子間に化学的な結合が生じ短範囲に化学量論的化合物に近い原子配置が生ずることを意味する。金属固溶体内に生じる規則-不規則変態に類似し、各温度によってCSROの程度には平衡値が存在する。したがって温度の変化により可逆的に形成と消滅が観測されるものと考えられる。例えば、Fe基の合金ではFe-Fe原子対の数が増加するよう短範囲の原子の位置交換が生じ、近接する原子数がふえるのでキュリー点が高くなる。<sup>(150)</sup>このような化学結合をつくる規則性により、キュリー点の変化、電気抵抗の可逆変化、<sup>(141-145)</sup>などが説明されてきた。

第三の幾何学的短範囲規則(TSRO)の形成は、構成原子の化学的特性には関係なく、各原子の近接原子は変わらず、原子間距離や結合角度などの幾何学的配置が、各原子について少しずつ変化することを意味する。このため多くの原子の協調的な移動が必要で、比較的長範囲におよぶ緩和現象となる。この規則化は原子位置の不均一性を減少させる方向で、不可逆的な変化であるが、ガラス転移点 $T_g$ では液体構造に融解するものと考えられる。

このような分類は現在のところ、必ずしも一意的ではなく、研究者の間で、かなりの混乱もみられる。また物理的性質の変化にはこれらすべてが関与し、互いに他に影響を与えるので明確に分離して議論するには困難が伴っているようである。しかしながら、二種類の短範囲規則性の形成を考えて、多くの実験事実を説明しようと試みられてきた。

従来このように原子の構造論的な立場から構造緩和が論じられてきたが、前述のように金属ガラスがガラス状態であるとの熱力学的視点より構造緩和を論じたものはきわめて少なかった。

そこで本研究は、第5章でエンタルピー（含熱量）という熱力学的な量により構造緩和現象の検討を試みたものである。とくに1.2 (b)章で述べたように、ガラス転移現象のひとつの表れであるエンタルピー緩和現象について第5章で詳細に検討する。

エンタルピー緩和はガラス状態と過冷却液体状態との相転移に基づくものである。高温での液体のもつ乱れた原子配列が凍結されたガラス状態が、焼鈍温度での過冷却液体のもつ均一な乱雑構造へ転移する現象であるから、エンタルピー緩和は原子配置の均質化という面で、幾何学的短範囲規則化(TSRO)に相当する現象と考えられる。従来エンタルピー緩和は酸化物ガラス、有機高分子ガラス等についてはよく知られた現象であった<sup>(2, 7, 8, 155)</sup>が、金属ガラスについては、本研究より先にはPd<sub>48</sub>Ni<sub>32</sub>P<sub>20</sub>について見いだされたという報告しかなかった。<sup>(156, 157)</sup> もっとも、いくつかの研究結果<sup>(102, 158)</sup>にはエンタルピー緩和によるものと思われる実験データが示されているが、何の言及もされていなかったものである。エンタルピー緩和の速度式は従来酸化物ガラス等の材料において数多くの研究がなされたきた。これらの研究は金属ガラスのエンタルピー緩和についても適用できるものであり、第6.2章にまとめて表し、本研究結果と対比して論じることとした。従来の研究は多分に経験的であり、物理的背景に欠けるものが多い。本研究ではこれらの点を検討したのち、自由エネルギー変化を駆動力とする速度式を提案し、その適用を考察する。第7章では金属ガラスの低温焼鈍による構造緩和現象について考察する。エンタルピー緩和はガラス遷移温度 $T_g$ に近い温度での緩和現象であったが、エンタルピー緩和が十分に進行しない低い温度であっても熱分析によって種々の熱の出入りが観察される。一つは室温付近から結晶化温度に至るブロードな発熱現象であり、一つは $T_g$ より100K程度低い温度に表れる吸熱現象である。本研究では $T_g$ より低い温度域に生じる緩和現象についてエンタルピー変化という熱力学的観点より解析を試みる。

### 1. 3 本研究の概要

本章ではこれまで本研究の由来、目的および従来の研究との関連について記してきたので最後に本研究の概要について述べる。

第2章では本研究の実験方法について述べる。

第3章ではアルミニウムを主成分とした非晶質合金の形成とその結晶化について述べる。

Al-Ge二元合金を急冷凝固すると $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  という準安定相が形成されたが、さらに大きな冷却速度では非晶質相となった。その結晶化過程は二通りあり、それぞれについて組織と対応づけた速度論的解析をおこなう。その結果より冷却時における結晶化開始温度を推測し、さらに熱力学的な無拡散凝固の生じる $T_0$ 温度の概念とあわせることにより、Al-Ge合金の非晶質相の形成容易組

成を論じる。またAl-Fe-Ge, Al-Fe-Si合金においてテープ状の形状の非晶質相を得て、これらが、Al-Ge合金に比べ結晶化しがたいことを示す。

第4章では非晶質合金に晶出する結晶粒の定量的な解析にX線小角散乱法を適用する。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金に現れる結晶相MS-Iの大きさは対数正規分布に比較的良好に従うことより、X線小角散乱法によるサイズパラメータを用いて、粒子の大きさ、数、分布を定量的に示し、その成長が拡散律速であることを明らかにする。

第5章では、Pd-Au-Si合金をはじめCu-Zr, Te-Ge合金などに共通してみられるエンタルピー緩和現象について述べる。ガラス転移点 $T_g$ 近傍で等温焼鈍した金属ガラスを示差熱分析すると、ガラス状態と過冷却液体状態との間の相転移による吸熱現象が見られることを示す。これは構造緩和によりエンタルピーが減少することによるもので、金属ガラス一般にみられる現象であることを明らかにする。

第6章ではエンタルピー緩和の速度論について述べる。酸化物ガラス等に報告されている経験式に従うことを確認したのち、新しい速度式を提案する。それにより等温焼鈍、連続加熱等の実験結果を比較的良好に説明することが可能となった。さらに実測の困難な速い冷却の場合に適用を試みる。

第7章では金属ガラスを比較的低温で焼鈍した場合に生じる構造緩和現象について述べる。まずエンタルピー緩和現象の検出手段である吸熱反応が結晶化により検出が困難になることを、とくにFe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金を例にとって示す。また低温から高温にわたって幅広くひろがっている発熱現象について、エンタルピー緩和の速度論を適用し解析を試みる。さらに、ガラス転移点が2つある場合を想定し、それに対応して緩和現象が存在することについて述べ、Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>合金について、その考えが適用できることを示す。

第8章では上記各章の総括を述べる。

以上のように本研究は金属ガラスの熱安定性を結晶化過程と構造緩和現象の二つの側面から検討したもので、金属ガラスの実用化をはかる上での基礎的な知見を得ようとするものである。

## 参考文献

### ●第1章

1. 作花濟夫；“無機アモルファス材料”，化学総説 No. 41, 日本化学会編，（学会出版センター，東京，1983），p. 1.
2. 作花濟夫；“ガラス非晶質の化学”，（内田老鶴圃，東京，1983）。
3. 樋渡保秋；日本結晶学会誌，22（1980）111.
4. G. O. Jones and F. E. Simon；Endeavour（1949）175.
5. 古川和男；日本結晶学会誌，22（1980）128.
6. W. Kauzmann；Chem. Rev., 43（1948）219.
7. 関集三，菅宏；化学総説 No. 5. “非平衡状態と緩和過程”，日本化学会編，（学会出版センター，東京，1974），p. 225.
8. 菅宏；日本結晶学会誌，22（1980）87.
9. “Metals Reference Book”，ed. by C. J. Smithells and E. A. Brandes, 5th ed.,（Butterworths, London, 1976），p. 940.
10. W. Buckel and R. Hilsh；Z. Phys., 138（1954）136.
11. J. Kramer；Annln. Phys., 19（1934）37.
12. J. Kramer；Z. Phys., 106（1937）675.
13. A. Brenner and G. Ridell；J. Res. Nat. Bur. Stand., 39（1947）385.
14. A. Brenner, D. E. Couch and E. K. Williams；J. Res. Nat. Bur. Stand., 44（1950）109.
15. W. Klement Jr., R. H. Willens and P. Duwez；Nature, 187（1960）869.
16. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement；J. Appl. Phys., 31（1960）36.
17. P. Duwez；“Glassy Metals I”，ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck,（Springer-Verlag, Berlin, 1981），p. 19.
18. P. Duwez, R. H. Willens and R. C. Crewdson；J. Appl. Phys., 36（1965）2267.
19. P. Duwez；Trans. Amer. Soc. Met., 60（1967）607.
20. M. H. Cohen and D. Turnbull；Nature, 189（1961）131.
21. R. C. Ruhl, B. C. Giessen, M. Cohen and N. J. Grant；Acta Met., 15（1967）1693.
22. R. Ray, B. C. Giessen and N. J. Grant；Scr. Met., 2（1968）357.
23. S. Mader and A. S. Nowick；Appl. Phys. Lett., 7（1965）57.
24. P. Duwez and S. C. H. Lin；J. Appl. Phys., 38（1967）4096.
25. P. Duwez and R. H. Willens；Trans. Met. Soc. AIME, 227（1963）362.

26. P. Pietrowsky ; *Rev. Sci. Inst.*, 34 (1963) 455.
27. P. Predecki, A. W. Mullendore and N. J. Grant ;  
*Trans. Met. Soc. AIME*, 223 (1965) 1581.
28. R. Pond Jr. and R. Maddin ; *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969) 2475.
29. J. R. Bedell ; U. S. Patent, 3862865 (1975).
30. H. S. Chen and C. E. Miller ; *Rev. Sci. Inst.*, 41 (1970) 1237.
31. 大中逸雄, 福迫達一, 大道徹太郎 ; *日本金属学会誌*, 45 (1981) 751.
32. 大中逸雄, 福迫達一, 堤浩章 ; *日本金属学会誌*, 46 (1982) 1095.
33. 島田寛, 小島浩 ; *日本金属学会会報*, 18 (1979) 413.
34. K. Sumiyama and Y. Nakamura ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Met., Sendai, 1982), p.1549.
35. 平井敏雄 ; *日本金属学会会報*, 17 (1978) 313.
36. T. Watanabe and Y. Tanabe ; *Met. Sci. Eng.*, 23 (1976) 97.
37. W. G. Johnston, A. Mogro-Campero and J. L. Walter ; *Met. Sci. Eng.*, 55 (1982) 121.
38. 増本健, 深道和明編 ; *アモルファス合金, その物性と応用*, (アグネ, 東京, 1981).
39. A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, T. Masumoto and H. M. Kimura ;  
*J. Catalysis*, 68 (1981) 355.
40. A. Yokoyama, H. Yamashita, T. Funabiki and T. Yonezawa ;  
*J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80 (1984) 1435.
41. 増本健, 鈴木謙爾, 藤本啓安, 橋本功二 ; "アモルファス合金の基礎",  
(オーム社, 東京, 1982).
42. Y. Waseda ; "The Structure of Non-crystalline Materials,  
Liquid and Amorphous Solids", (McGraw-Hill, New York, 1980).
43. C. N. J. Wagner ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 31 (1978) 1 and 42 (1980) 3.
44. J. Dixmier and J. F. Sadoc ; "Metallic Glasses", (ASM, Ohio, 1978), p.97.
45. Y. Ishida, H. Ichinose, H. Simada and H. Kojima ;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), p.421.
46. A. Howie ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 31 (1978) 41.
47. K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki, Y. Murakami and S. Takayama ;  
*J. Mat. Sci.*, 16 (1981) 957.
48. K. Osamura, S. Ochiai and S. Takayama ; *J. Mat. Sci.*, 19 (1984) 1917.
49. H. S. Chen and D. Turnbull ; *J. Chem. Phys.*, 48 (1968) 2560.

50. H. S. Chen and D. Turnbull; *Appl. Phys. Lett.*, 10 (1967) 248.
51. U. Köster and U. Herold ; "Glassy Metals I ", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, (Springer-Verlag, Berlin, 1981 ), p.225.
52. 新宮秀夫; *固体物理*, 15 (1980) 491.
53. M. G. Scott ; "Amorphous Metallic Alloys ", ed. by F. E. Luborsky, (Butterworths, London, 1983), p.144.
54. R. Ray; *J. Mat. Sci.*, 16 (1981) 2924 and 2927.
55. B. C. Clemens, W. C. Johnson and J. Bennelt ; *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 116.
56. J. L. Walter and S. F. Bartram; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.307.
57. J. L. Walter, S. F. Bartram and I. Mella; *Mat. Sci. Eng.*, 39 (1978) 193.
58. K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa and T. Masumoto; *Sol. Stat. Comm.*, 23 (1977) 955.
59. R. Ray, R. Hasegawa, C.-P. Chou and L. A. Davis ; *Scr. Met.*, 11 (1977) 973.
60. J. L. Walter, S. F. Bartram and R. R. Russell ; *Met. Trans.*, 9A (1978) 803.
61. U. Herold, and U. Köster; *Z. Met.*, 69 (1978) 326.
62. F. E. Luborsky and H. H. Liebermann ; *Appl. Phys. Lett.*, 33 (1978) 233.
63. R. Hasegawa and R. Ray; *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 4174.
64. T. Kemeny, I. Vincze and B. Fogarassy ; *Phys. Rev.*, B20 (1979) 476.
65. M. Matsuura ; *Sol. Stat. Comm.*, 30 (1979) 231.
66. U. Herold and U. Köster ; *J. Mag. Mag. Mat.*, 19 (1980) 152.
67. U. Herold and U. Köster ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.281.
68. O. T. Inal, L. Keller and F. G. Yost; *J. Mat. Sci.*, 15 (1980) 1947.
69. O. T. Inal, C. V. Robino, L. Keller, F. G. Yost and M. M. Karnowsky ; *J. Mat. Sci.*, 16 (1981) 3183.
70. Y. Khan and M. Sostarich; *Z. Met.*, 72 (1981) 266.
71. E. E. Alp, K. M. Simon, M. Saporoschenko and W. E. Brower, Jr. ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 871.
72. P. Duhaj and F. Hanic ; *Phys. Stat. Sol.*, ( a ) 62 (1980) 719.
73. 新宮秀夫, 石原慶一; *鉄と鋼*, 69 (1983) 1087.
74. K. N. Ishihara and P. H. Shingu ; *Mat. Sci. Eng.*, 63 (1984) 251.
75. T. Masumoto, R. Maddin; *Acta Met.*, 19 (1971) 725.
76. T. Masumoto, Y. Waseda, H. Kimura and A. Inoue;

- Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 26A (1976) 21.
77. 増本健, 井上明久, 木村久道; 日本金属学会誌, 41 (1977) 730.
78. 井上明久, 増本健, 木村久道; 日本金属学会誌, 42 (1978) 303.
79. J. W. Christian; "The theory of transformation in metals and alloys"  
(Pergamon Press, Oxford, 1965).
80. H. E. Kissinger; *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1703.
81. K. Matsusita and S. Sakka, *J. Non-Crys. Sol.*, 38&39 (1980) 741.
82. S. Ranganatan and M. v. Heimendahl; *J. Mat. Sci.*, 16 (1981) 2401.
83. T. Ozawa; *J. Therm. Anal.*, 2 (1970) 301.
84. 稲垣訓宏, 勝浦嘉久次; "熱分析実験技術入門", 真空理工(株)編,  
(科学技術社, 東京, 1979), p.114.
85. U. Köster and U. Herold; *Mat. Sci. Eng.*, 45 (1980) 285.
86. H. Jones; *Aluminium*, 54 (1978) 274.
87. 新宮秀夫, 小林紘二郎; *軽金属*, 31 (1981) 491.
88. H. A. Davies and J. B. Hull; *Scr. Met.*, 6 (1972) 241.
89. H. A. Davies and J. B. Hull; *J. Mat. Sci.*, 9 (1974) 707.
90. H. A. Davies and J. B. Hull; *J. Mat. Sci.*, 11 (1976) 2149.
91. 下村純志; 京都大学博士学位論文, (1980).
92. P. Ramachandrarao, M. Laridjani and R. W. Cahn; *Z. Met.*, 63 (1972) 43.
93. P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki;  
"Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by N. J. Grant and  
B. C. Giessen, (MIT Press, Mass., 1976), Section I, p.45.
94. G. V. S. Sastry, C. Suryanarayana, O. N. Srivastava and H. A. Davies;  
*Trans. Indian Inst. Met.*, 31 (1978) 292.
95. P. Furrer and H. Walimont; *Mat. Sci. Eng.*, 28 (1977) 127.
96. K. Chattopadhyay, R. Ramachandrarao, S. Lele and T. R. Anantharaman;  
"Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by N. J. Grant and  
B. C. Giessen, (MIT Press, Mass., 1976), Section I, p.157.
97. P. Predecki, B. C. Giessen and N. J. Grant; *Trans. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 1438.
98. P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki; *Mat. Sci. Eng.*, 23 (1976) 183.
99. K. Nunogaki, Y. Katao and M. Kiritani;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol. 1, p.509.

100. V. Gerold ; J. Appl. Cryst., 11 (1978) 376.
101. B. G. Bagley and D. Turnbull ; J. Appl. Phys., 39 (1968) 5681.
102. C.-P. P. Chou and D. Turnbull ; J. Non-Cryst. Sol., 17 (1975) 169.
103. G. C. Chi and G. S. Cargill III ; Mat. Sci. Eng., 23 (1976) 155.
104. J. L. Walter, D. G. Legrand and F. E. Luborsky ; Mat. Sci. Eng., 29 (1977) 161.
105. K. Doi, H. Kayano and T. Masumoto ; Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 421.
106. K. Doi, H. Kayano and T. Masumoto ; J. Appl. Cryst., 11 (1978) 605.
107. C. K. Suzuki, K. Doi and K. Kohra ; Japan J. Appl. Phys., 20 (1981) L271.
108. K. Osamura, K. Shibue, P. H. Shingu and Y. Murakami ; J. Mat. Sci., 14 (1979) 945.
109. K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki and Y. Murakami ;  
Suppl. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A28 (1980) 65.
110. M. A. Marcus ; J. Non-Cryst. Sol., 30 (1979) 317.
111. A. M. Flank, M. Harmelin, M. Jaulin and A. Naudon ; Rev. Phys. Appl., 15 (1980) 1427.
112. K. Osamura, M. Shibue, R. Suzuki and Y. Murakami ;  
Colloid & Polymer Sci., 259 (1981) 677.
113. T. Hirata ; J. Non-Cryst. Sol., 41 (1980) 225.
114. G. E. Fish and H. R. Child ; J. Appl. Phys., 52 (1981) 1880.
115. T. M. Holden, J. S. Dugdale, G. C. Hallam and D. Pavuna ; J. Phys., F11 (1981) 1737.
116. W. Yuming and M. Chaofu ; J. Non-Cryst. Sol., 54 (1983) 187.
117. B. Boucher, P. Chieux, P. Convert and M. Tournarie ; J. Phys., F13 (1983) 1339.
118. B. Boucher, P. Chieux, P. Convert and M. Tournarie ;  
J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 511.
119. 守屋喜郎 ; “無機アモルファス材料”, 化学総説 No. 41, 日本化学会編  
(学会出版センター, 東京, 1983), p. 101.
120. H. S. Chen and D. Turnbull ; Acta Met., 17 (1969) 1021.
121. R. Hasegawa and L. E. Tanner ; J. Appl. Phys., 49 (1978) 1196.
122. L. E. Tanner and R. Ray ; Scr. Met., 14 (1980) 657.
123. H. S. Chen, L. C. Kimerling, J. M. Poate and W. L. Brown ;  
Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 461.
124. A. I. Taub and F. Spaepen ; Acta Met., 28 (1980) 1781.
125. J. Logan and M. F. Ashby ; Acta Met., 22 (1974) 1047.
126. F. E. Luborsky and J. L. Walter ; J. Appl. Phys., 47 (1976) 3648.
127. G. C. Chi, H. S. Chen and C. E. Miller ; J. Appl. Phys., 16 (1977) 1715.



128. M. Stubičar ; J. Mat. Sci., 14 (1979) 1245.
129. M. Takahashi and S. Ishio ; Japan J. Appl. Phys., 16 (1977) 2273.
130. H. H. Liebermann, C. D. Graham Jr., and P. J. Flanders ;  
IEEE Trans. Mag., MAG13 (1977) 1541.
131. H. S. Chen ; J. Appl. Phys., 49 (1978) 3289.
132. A. Kuršumović, E. Girt, E. Babić, B. Leontić and N. Njuhović ; J. Non-Cryst. Sol.,  
44 (1981) 57.
133. L. Leonardsson ; "Phase Transformations in Crystalline and Amorphous Alloys ",  
ed. by B. L. Mordike, (Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Oberursel, 1983 ), p. 83.
134. H. S. Chen and E. Coleman ; Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 245.
135. H. S. Chen ; J. Appl. Phys., 52 (1981) 1868.
136. H. S. Chen ; J. Non-Cryst. Sol., 46 (1981) 269.
137. R. Suzuki, K. Shibue, K. Osamura, P. H. Shingu and Y. Murakami ;  
J. Mat. Sci. Lett., 1 (1982) 127.
138. A. L. Greer and J. A. Leake ; J. Non-Cryst. Sol., 33 (1979) 291.
139. H. S. Chen, R. C. Sherwood, H. J. Leamy and E. M. Gyorgy ;  
IEEE Trans. Mag., MAG12 (1976) 933.
140. M. G. Scott and A. Kuršumović ; Acta Met., 30 (1982) 853.
141. C.-H. Lin, J. Bevk and D. Turnbull ; Sol. Stat. Comm., 29 (1979) 641.
142. M. A. Marcus ; Acta Met., 27 (1979) 879.
143. H. S. Chen ; Sol. Stat. Comm., 33 (1980) 915.
144. E. Balanzat ; Scr. Met., 14 (1980) 173.
145. E. Balanzat and J. Hillairet ; J. Phys., F12 (1982) 2907.
146. N. Morito and T. Egami ; J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 973,  
and Acta Met., 32 (1984) 603.
147. L. I. Mendelsohn, E. A. Nesbitt and G. R. Bretts ; IEEE Trans. Mag., MAG12 (1976) 924.
148. T. Egami and T. Ichikawa ; Mat. Sci. Eng., 32 (1978) 293.
149. Y. Waseda, K. T. Aust and T. Masumoto ; Scr. Met., 13 (1979) 187.
150. T. Egami ; Mat. Res. Bull., 13 (1978) 557.
151. H. S. Chen and S. Y. Chung ; Appl. Phys. Lett., 31 (1977) 255.
152. T. Mihara, S. Otake, H. Fukusima and M. Doyama ; J. Phys., F11 (1981) 727.
153. F. E. Luborsky and J. L. Walter ; Mat. Sci. Eng., 35 (1978) 255.
154. D. G. Ast and D. J. Krenitsky ; J. Mat. Sci., 14 (1979) 287.

155. M. Lasocka and H. Matyja ; "Treatise on Materials Science and Technology",  
vol.20, "Ultra Rapid Quenching of Liquid Alloys", ed. by H. Hermann,  
(Academic Press, New York, 1981), p.261.
156. H. S. Chen ; J. Non-Cryst. Sol., 46 (1981) 289.
157. H. S. Chen ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.495.
158. G. Schluckebier and B. Predel ; Z. Met., 72 (1981) 181.

## 第2章 実験方法

### 2.1 試料の作成

#### (a) 母合金の作成

本研究に用いた試料はすべて合金であるので、主に純物質を溶解、混合させて母合金を作成した。母材料（純物質）とその純度、および溶解に用いた炉と雰囲気をもとめて、

母材を目標組成に秤量後、Al系合金およびFe系合金は高純度アルミナるつば内に挿入し溶解した。十分攪拌した後、大気中に取り出し銅製金型に鑄込み、凝固後水冷した。Pd系合金およびTe-Ge合金は排気した石英管内で溶解後、石英管を水中に投入し凝固させた。Cu-Zr合金は、アーク炉内の銅製水冷鑄型を使用し、ボタン状の母合金を得た。母合金は細かく粉碎し、表面の酸化物等を取り除いた後、凝固偏析の影響の少ない部分のみを使用した。なおAl系合金およびCu-Zr合金はX線マイクロアナライザー（EPMA）で定量分析を行い、目標組成とずれていないことを確認後使用した。Pd系合金、Te-Ge合金の場合には作成した母合金の全量を急冷凝固実験の一回の挿入量とした。

Table 2-1 Elements and melting procedures of mother alloys.

Mother Alloy	Elements	Purity	Furnace	Atmosphere
Al-Ge Al-Fe-Ge Al-Fe-Si	Aluminium Germanium Silicon Electrolytic Iron	99.999% 99.999% 99.999%	Electric furnace	High purity Argon
Fe-P-C	Fe-P Carbon Electrolytic Iron	25.0wt% P 99.9%	High frequency induction furnace	Air with Argon flow
Pd-Si Pd-Au-Si Pd-Cu-Si	Palladium Gold Copper Silicon	99.95% 99.999% 99.99% 99.999%	Electric furnace	in evacuated silica tube
Te-Ge	Tellurium Germanium	99.99% 99.999%		
Cu-Zr	Copper Zirconium	99.99% 99%	Arc melting	High purity Argon

## (b) 急凝固

### (b. i) ガン法

ガン法による試料の作成には Duwezら<sup>(1-4)</sup> が最初に発表したと類似の装置で、下村ら<sup>(5, 6)</sup> によって改良されたものを使用した。Fig. 2-1 に装置の概略図を示す。試料は高純度アルミナるつぼに直接、抵抗線（カンタルあるいはモリブテン線）を巻いたもので溶解される。るつぼ下部は直径2mmのノズル穴があいているが、溶湯は表面張力により炉内に保持される。

溶解された試料はアルゴンガスの圧力により噴射される。すなわち試料上部のマイラー膜が50kg/cm<sup>2</sup>の高圧アルゴンガスにより破裂し、その衝撃により溶湯は霧状となって冷却板にたたきつけられる。<sup>(7)</sup> 装置全体は試料および冷却板の酸化、結露の防止のため、約 $2 \times 10^{-5}$  torrの真空とした。なお冷却板上にシャッターをもうけ、炉よりの熱放射による冷却板の温度上昇を防止し、同時に溶湯噴出後に噴出用アルゴンガスが冷却板に吹き付けられるのを防いだ。冷却板としては純銅、純銀、および石英ガラスの三種類を用意し、液体窒素により冷却することのできる銅板上に設置した。冷却板の温度は室温と液体窒素による冷却で得られた約80 Kとした。さらに試料溶解量を50~250mg とし、試料の膜厚を変えることによって冷却条件を変化させた。各冷却条件で、最小限2回の急冷を行い、再現性を確認した。

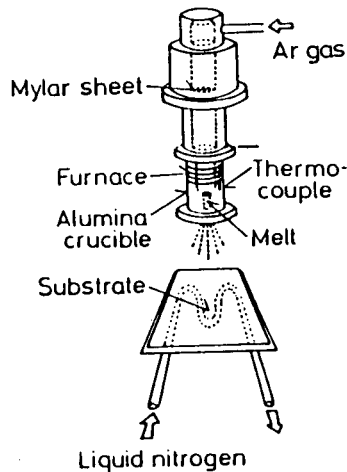


Fig. 2-1 Schematic drawing of gun method.

### (b. ii) 片ロール法

Fig. 2-2 に片ロール法の装置の概略を示す。先端に口径 0.5~1.0mm の円形、または幅 0.8mm 長さ 5mm の長方形のノズルをもつ石英管内に試料を入れ溶解する。石英管内はアルゴンガスで満たされ、試料は電気炉、あるいは高周波誘導加熱炉によって溶解するが、表面張力により石英管内に保持される。石英管は上下に移動が可能であり、噴出位置に下げられた時、アルゴンガスの噴出により、回転するロール表面に溶湯がノズルから押し出される。押し出された溶湯はノズル先端とロール表面の間隙にパドルを形成し、このパドルから液体がロールの回転により引き出され、ロールへの脱熱により、リボン状の試料が凝固する。<sup>(8, 9)</sup>

ロール材質は主としてステンレス製のもの、0.45%炭素鋼製のものを使用した。ロールの直径は 300mm で、ロール周速度は 26.7m/sec から 62m/sec まで変化させることができる。Pd系合金の一部は、ロール直径 750mm のものを使用し、ロール周速度 42m/sec とした。Al系合金には純銅製ロールも使い、とくにパドル内における溶湯の酸化防止と、テープのロール密着性改善のためアルゴンガスをノズル近傍に吹きつけた。Cu-Zr合金は大気中では酸化しやすいため、片ロール急凝固装置全体を高純度アルゴンガス雰囲気チャンバー内にセットし、ステンレス製の直径 100mm、周速度 47m/sec のロールを利用した。

片ロール法で作成された試料は円形の穴のノズル使用の場合、幅 2~4mm、厚さ 15~35 $\mu$ m 長さ数mであった。Pd-Au-Si合金については長方形のスリットをもつノズルを使用し、幅 5~7mm、厚さ 15~25 $\mu$ m のテープ状試料に作成した。

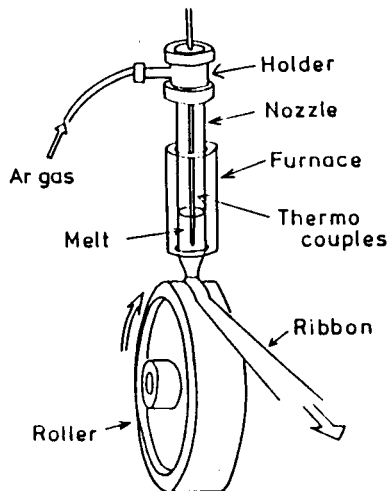


Fig. 2-2 Schematic drawing of single roller method.

## 2. 2 組織の同定

### (a) X線回折および格子定数

X線源としてコバルト、鉄、モリブデンの各ターゲットを用い、それぞれ鉄、マンガ、ジルコニウム薄膜をフィルターとして単色化した $K\alpha$ 線を利用した。ガン法で作成された試料は、冷却板上に付着したままディフラクトメーターに設置し、 $\theta - 2\theta$ の反射条件で測定した。片ロール法で作成された試料は幅数mmのテープ状であるため、ガラス板上に貼り付け、反射法により測定した。冷却板、ガラス板による回折ピークはあらかじめ測定し、解析の際考慮することとした。また、一部の試料についてはテープ状試料の両端を固定することにより、透過力の強い $MoK\alpha$ 線を使って透過条件により測定したが、反射条件により測定したものと大きな相異はみられなかった。なお、回折角のずれは純シリコンの回折角により補正した。

立方晶の格子定数の決定には Nelson-Riley の外挿関数<sup>(10)</sup>を適用し、立方晶以外については最小自乗法を利用した Cohenの方法<sup>(11)</sup>によった。それぞれ数回の測定結果について格子定数を算出し、平均をとることにより求めた。

### (b) X線小角散乱法 (Small Angle X-ray Scattering, (SAXS))

X線は理学電機製RU200PLにより回転対陰極ターゲットを用い50kV、160mAの操作条件で発生させた。40 $\mu$ m厚のジルコニウムフィルターで単色化したのち、鋭い線状ビームを得るためX線ビームをKratky Uスリット系により幅約40 $\mu$ mに絞った。ビーム高さは幅に比十分に高く、無限長と考えられる。<sup>(12,13)</sup> 試料を透過した散乱X線は326mm後方のシンチレーションカウンターで検出される。散乱X線を0.05度から7度まで約30点の回折角で統計誤差が1%以下になるよう計測した。X線の強度の絶対値を求めるため、<sup>(12)</sup>標準試料ポリスチレンの強度を測定の前後に計測した。

### (c) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

ガン法によって作成した試料は形状が一定でなく、また厚さが試料の各部によって異なる。このため冷却板よりナイフ・エッジで試料を剝離させた後、試料の薄膜化処理を行うことなく、直接透過観察することとした。例えば電子線の加速電圧200kVのもとでAl-Fe-Ge合金を観察した場合、試料の約10%の面積に相当する部分において電子線の透過が可能であった。

片ロール法により作成した試料は厚さが20 $\mu$ mないし40 $\mu$ mで一様である。そこで本研究

では電解研磨法により薄膜化して観察した。Table 2-2 に電解条件をまとめた。

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy ; TEM) は日本電子製 JEM 120 および JEM 200CX を使用し、組織観察および電子線制限視野回折を行った。回折強度はフィルムの黒化度をマイクロ・フォト・デンストメトリで読み取った。カメラ長は標準試料として純金および純アルミニウムの薄膜の回折を利用して測定した。

一部の試料については JEM 200CX 付属の加熱試料台を用いて in-situ 加熱をおこない、加熱中の組織変化を直接観察した。試料位置と温度センサーは約 4mm 離れておりました。試料ステージは高真空に保たれていることから試料の正しい温度を計測できないが、加熱装置の表示温度をそのまま使用した。

Table 2-2 Experimental condition of electropolishing the specimens for transmission electron microscopic observations.

Specimen	Electrolytic solution	Temperature
Al-Fe-Si Al-Fe-Ge	Perchloric acid 10% Ethylalcohol 70% Glycerin 20%	253 K
Pd-Au-Si	Perchloric acid 23% Acetic acid 77%	283 K (jet polish)
Cu-Zr	Nitric acid 20% Methylalcohol 60% Glycerin 20%	243 K

#### (d) 走査型電子顕微鏡観察 (SEM) および X 線マイクロアナリシス (EPMA)

アルミニウム合金および Cu-Zr 合金の表面形状および微小部分の化学組成の分析に、日立製 X-650 形走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy ; SEM) および同付属の X 線マイクロアナライザー (X-ray Micro Analyzer ; Electron Probe micro Analyzer ; EPMA) を使用した。試料は樹脂に埋め込み、機械的研磨の後、Al-Fe-Ge 合金は 20vol% 硫酸水溶液で約 30sec 腐食した。定量分析には、標準試料として 99.999% の Al, Ge, 99.9% の Zr, 無酸素銅および電解鉄を用いた。

## 2. 3 熱分析

### (a) 示差熱分析 (DTA)

急冷凝固材の 800 K 以上での相変態や、とくに母合金の融解点、液相線温度を調べるため、示差熱分析 (Differential Thermal Analysis ; D T A) を行った。本研究では理学電機製のマイクロ型示差熱分析計を用いた。これは標準試料と同一条件で加熱、冷却し試料の相変態などに伴う熱の出入りを、両者の温度差として検出するものである。標準試料として十分焼鈍し安定化させたアルミナ粉末を用い、試料は数mm角に切り出し、熱接触抵抗が小さくなるようアルミナ粉末に埋め込んだ。温度は無酸素銅、99.99%のAg、99.999%のAl、Au、Pb等の融解点により補正した。平衡状態図の不明な三元系合金の場合、本方法によって定めた液相線温度をもとに急冷凝固を行った。

### (b) 示差走査型熱分析 (DSC)

ガン法で得られた試料は数mg以下ときわめて少なく、その相変態に伴う熱の出入りはおよそ  $100 \mu J / sec$  の程度となる。そこで、このような微量試料の熱量変化もとらえるため、本研究では示差走査型熱分析計 (Differential Scanning Calorimetry; D S C) を用いた。D S C は理学電機製の内部加熱・熱補償型 D S C、および Dupont Instruments 製 990 D S C システム (外部加熱・熱流束型) を使用した。両者の示す温度、熱量は以下に示す補正を施すことにより同一の値となった。本研究では感度、再現性、ベースラインの安定性に優れる Dupont Instruments 製 D S C を主に使用した。

Dupont 990 D S C システムの測定原理は、Baxter<sup>(14)</sup>により詳述されているようにマイクロ型示差熱分析計 (micro-D T A) であり、狭義の定義の D S C にはあたらない。<sup>(15)</sup>しかし、十分な補正を行い過大な熱流を生じさせない場合には定量化が可能であり、<sup>(16, 17)</sup>本研究では熱流束型の示差走査型熱分析計として D S C と称する。これは試料と標準物質との温度差を熱電対で検出し、示差熱流束として表示できるからである。<sup>(17)</sup>

D S C セル部分の断面の模式図を Fig. 2-3 に示す。試料と標準物質は純アルミニウム製のパンに包まれ、コンスタンタン製のディスク上に幾何学的に対称の位置に設置される。ディスクは銀製のブロックを通してヒーターにより加熱される。試料と標準物質のセットされるコンスタンタン・ディスクの裏面には、クロメル製の小板が接着され、このクロメル板裏面のアルメル・クロメル熱電対で試料温度を、コンスタンタン・ディスクとクロメル板による熱電対で試料と標準物質の温度差を検出する。D S C セル部のコンスタンタンおよび試料の、酸化防止と熱的均一



性保持のため、アルゴンガスで満たされ、本研究では毎分50ccのガス流とした。試料の温度として表示される温度はコンスタンタン製ディスク下部の温度であるから原理的に真の試料温度でない。また示差温度も同様である。そこで標準物質として99.999%の純度の鉛、亜鉛、インジウム、錫、および99.99%のテルルの融点と融解熱量、および純ニッケルのキュリー点を測定することにより補正した。示差熱量は試料の量と加熱速度を考慮して標準物質に対する試料の比熱に換算することが可能である。DSC出力結果を相対比熱に換算した時の相対誤差は、5 mJ/g K以内であった。

試料は数mm角に切り出し、熱接触抵抗ができるだけ少なくなるよう留意して数枚重ねてアルミニウムパンに包んだ。試料量は最大20mgまでとし、標準比較試料として同量の純アルミニウムを用いた。加熱速度は毎分20 K (0.33 K/sec) を標準とし、必要な場合には毎分1 Kから50 Kまで変化させた。

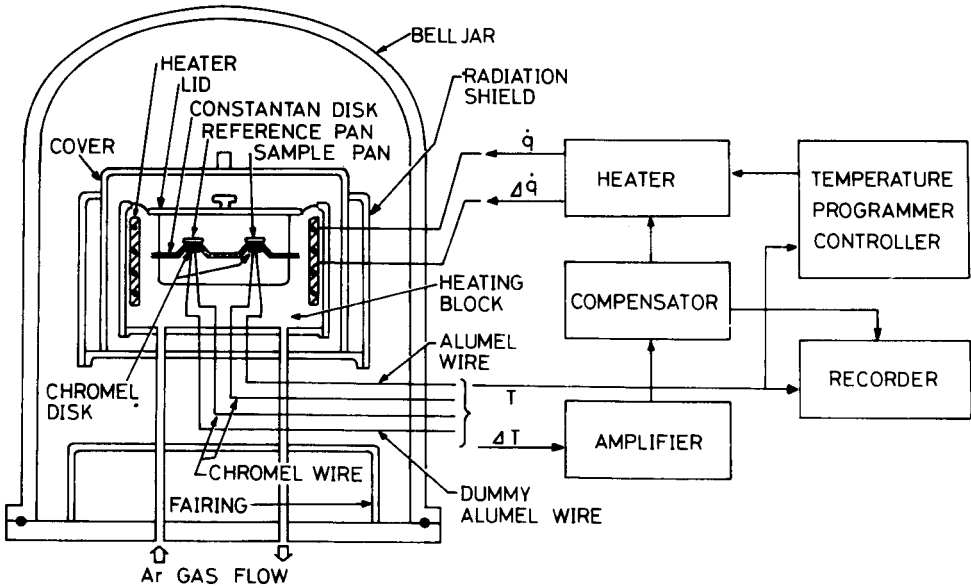


Fig. 2-3 Cross-sectional view of the DuPont DSC cell.

## 2. 4 熱処理

非晶質金属は高温で酸化されやすく、その酸化皮膜は非晶質試料の結晶化を促進することが知られている。<sup>(19-21)</sup> そこで本研究では、試料を $1 \times 10^{-5}$ Torr程度の真空でパイレックス・ガラス管に封入して熱処理を行うこととした。等温焼鈍には、このガラス管を温度制御されたソルト・バスあるいはオイル・バス中に浸漬することによっておこない、焼鈍終了後ただちにガラス管を水冷した。なお、焼鈍中、恒温槽の温度をモニターし、 $\pm 1$  K以内の温度変動におさえた。

等速加熱実験(DSC熱分析など)で得られた情報と対応させるため、所定の温度まで毎分20Kの昇温速度で加熱し、急冷する熱処理を行った。このためには次の二つの方法を用いた。

まず第一は、アルゴンガス雰囲気中で試料を赤外線ヒーターにより加熱した。所定の温度で炉の電源を切り、ただちに強制送風し、冷却した。このときの平均冷却速度は約5 K/secであった。この方法はガン法で得られた試料を冷却板より剝離させることなく冷却板とともに加熱冷却できる点、あるいは、ロール法によるテープを数十mg以上も一度に熱処理できる点で有効である。

第二の方法はDSC熱分析計を利用する方法である。通常の熱測定と同様にアルミニウム製パンに試料を詰め、所定温度まで加熱する。その温度で炉の電源を切り、ただちにDSCセルより試料を詰めたパンを取り出し、アルミニウム板にはさんで急冷した。このときの冷却速度は約100 K/secであった。この方法では細かい温度間隔で最高加熱温度を設定でき、またDSC熱分析曲線で反応を確認しつつ急冷できるので有効である。以上の二つの方法を適宜採用した。

## 参考文献

### ●第2章

1. P. Duwez, R. H. Willens and W. Klement; *J. Appl. Phys.*, 31 (1960) 1136, 1137 and 1150.
2. W. Klement, R. H. Willens and P. Duwez; *Nature*, 187 (1960) 869.
3. P. Duwez and R. H. Willens; *Trans. Met. Soc. AIME.*, 227 (1963) 362.
4. P. Predecki, A. W. Mullendore and N. J. Grant ;  
*Trnas. Met. Soc. AIME*, 233 (1965) 1581.
5. 新宮秀夫, 小林紘二郎, 下村純志, 尾崎良平; *日本金属学会誌*, 37 (1973) 433.
6. 下村純志, 京都大学博士学位論文, (1980).
7. H. Jones; "Rapidly Solidification of Metals and Alloys",  
(The Institute of Metallurgists, London, 1982), p.1.
8. P. H. Shingu, K. Kobayashi, R. Suzuki and K. Takeshita ;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.57.
9. P. H. Shingu and K. Takesita; *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 24 (1983) 529.
10. J. B. Nelson and D. P. Riley; *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57 (1945) 160.
11. B. D. Cullity ; "カリティ新版X線回折要論", 松村源太郎訳, (アグネ, 東京, 1982) p.320.
12. 長村光造, 村上陽太郎; *日本金属学会誌*, 43 (1979) 537.
13. P. W. Schmidt ; *Acta Cryst.*, 19 (1965) 938.
14. R. A. Baxter; "Thermal Analysis", ed. by R. F. Schwenker and D. D. Garn,  
(Academic Press, New York, 1969), vol.1, p.65.
15. 日本化学会; "新実験化学講座2, 基礎技術1, 熱・圧力", (丸善, 東京, 1977), p.87.
16. A. L. Greer ; *Therm. Acta*, 42 (1980) 193.
17. DuPont Instrument, Operation Instruction.
18. "Handbook of Chemistry and Physics", 54th ed., ed. by R. C. West,  
(CRC Press, Ohio, 1974 ), p.D-152.
19. M. Maeda, K. Mukasa and Y. Kudo ;  
*Suppl. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.* A28 (1980) 118.
20. M. Maeda, K. Mukasa and Y. Kudo ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.643.
21. K. Tokumitsu and H. Ino ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.647.

## 第3章 アルミニウム合金のガラス化と結晶化

### 3. 1 序

アルミニウム合金の急冷凝固に関しては、急冷凝固法の発達により、平衡相アルミニウムの固溶限の拡大や、非平衡相の形成について数多くの研究が報告されている。<sup>(1, 2)</sup> また非平衡相の一つとして、非晶質相が形成されることが、Al-Cu,<sup>(3-6)</sup> Al-Ge,<sup>(6-8)</sup> Al-Pd,<sup>(9)</sup> Al-Cr,<sup>(10)</sup> Al-Ni,<sup>(11)</sup> および Al-Si<sup>(6, 12)</sup> 合金について知られている。しかしながら、これらアルミニウム合金の非晶質相の形成は比較的困難であり、最も冷却度の大きいガン法を用いて作成された薄膜のうち、とくに透過型電子顕微鏡によって観察できるほど薄い部分が非晶質化するにすぎなかった。したがってその非晶質相に関する物性値や結晶化温度などの基礎的データも殆ど知られていない。一方、急冷凝固により生ずる非平衡結晶相については、同一合金組成であっても研究者によって異なる結晶構造の準安定相の形成が報告されているアルミニウム合金系も多く、Al-Ge合金はその一つである。<sup>(13)</sup>

Al-Ge合金の平衡状態図には中間相は存在せず、液体を冷却すると共晶反応により平衡相AlとGeに凝固することが知られている。共晶組成はAl-29.5at%Ge、共晶温度は697Kである。<sup>(14, 15)</sup> Al-Ge合金を急冷凝固すると非平衡相が形成されることが、1965年Predeckiら<sup>(12)</sup>により報告されたが、以後急冷速度や合金組成の差異により、少なくとも12ヶの結晶構造の報告された準安定相の存在と、非晶質相の形成が別個の研究者により報告されている。すなわち1970年にSuryanarayanaら<sup>(16-18)</sup>は2つの異なるtetragonal相の形成を報告し、同年にKushnerovaら<sup>(19, 20)</sup>は2つの単純立方晶の形成を、さらにRamachandrarao<sup>(21)</sup>は2つのtetragonal相と1つのhexagonal相、Köster<sup>(22-24)</sup>は異なる4つの相を報告し、Predelら<sup>(25)</sup>も非平衡相の形成を示した。1973~1974年には上述の研究者の間で議論がかわされた。<sup>(15, 26)</sup> その後、1976年に、Shingura,<sup>(8)</sup> Laridjaniら<sup>(27, 28)</sup>の電子線回折、X線回折の詳細な実験によりKösterの報告したrhombohedral相 $\gamma_1$  ( $a = 0.7672\text{nm}$ ,  $\alpha = 96.55^\circ$ )とmonoclinic相 $\gamma_2$  ( $a = 0.6732\text{nm}$ ,  $b = 0.5818\text{nm}$ ,  $c = 0.4282\text{nm}$ ,  $\beta = 88.96^\circ$ )の形成のみが確認され、他の結晶構造の存在は否定された。近年Ramachandraraoら<sup>(29, 30)</sup>は、静的な過冷却によりこの結果を認め、結晶構造に関する論争は決着したように思われた。しかしながら、最近Kaufmanら<sup>(31)</sup>は急冷凝固粉末に以上とは異なるhexagonal構造をもつ非平衡相を見いだしたと報告した。このようにAl-Ge合金は単純な共晶の平衡状態図を持つにもかかわらず、少なくとも2種類以上の非平衡相を有することが、明らかになっている。

このような非平衡相の結晶構造は単位胞が大きく、複雑な原子配置となっているため、冷

却速度がさらに大きくなると、このような結晶に凝固することなく過冷却し、液体はガラス化する可能性がある。実際 Al-Ge合金では液体をガン法で急冷することにより非晶質相が形成されることが報告されている。<sup>(6-8)</sup> しかしそのなかでRamachandraraoらは<sup>(7)</sup> 熱伝導度の高いダイヤモンドを基板に使用しないとガラス化できないと報告し、そのガラス化の困難さの故に、非晶質相形成の事実に疑問さえ出されていた。<sup>(13)</sup> したがって非晶質相の特性の研究は下村ら<sup>(2, 8)</sup> の結晶化の組織変化の観察が唯一のものであり、その結晶化温度すら不明であった。

このようにAl基の非晶質相は形成しがたいとされており、非晶質相の作製が試みられたのは二成分系であった。Al基の三元系あるいは四元系において非晶質相の形成を試みた例は知られていない。一般にFe, Ni, Coなどの遷移金属を主成分とした非晶質合金、<sup>(32, 33)</sup> あるいはAu, Pt, Pdなどの貴金属基の非晶質合金<sup>(35)</sup> では、二元系よりも三元系、四元系と合金元素の種類が多いほど非晶質形成能が向上し、熱安定性も改善されることが経験的に知られている。<sup>(36, 37)</sup> たとえば、 $Fe_{84}C_{16}$ 合金ではガン法により試料のごく薄い部分によりやく非晶質相の形成が見いだされるにすぎないが、<sup>(38-40)</sup> 三元系の $(Fe, M)_{82}C_{18}$  ( $M=Cr, Mo, W$ )合金では、非晶質相の形成が容易となる。<sup>(41-43)</sup> なぜ多成分系になると形成能が向上するのかについては、電気陰性度、<sup>(36)</sup> 共晶温度の低下、<sup>(37)</sup> 過冷却による液体の粘性の低下割合の増大、<sup>(45)</sup> 原子間力の変化、<sup>(46)</sup> 原子半径の差、<sup>(47)</sup> などにより説明が試みられているが、実際の合金開発の見地からは、「試行錯誤の繰り返し」<sup>(48)</sup> という錬金術師の研究が続けられてきた。

本研究ではAl基合金について二元系で得られた知見をもとに、三元系での非晶質形成を予測することにより、試行錯誤の部分を軽減して非晶質相の形成を試みた。本章では①アルミニウムを主成分とした非晶質合金の形成をはかり、②その結晶化過程を熱力学的、速度論的に解析し、③非晶質相の形成条件を検討した結果を述べる。

まず前述のように、非晶質相の形成が知られている Al-Ge合金について、その準安定相の形成と、その際の冷却条件を系統的に整理した。このためにガン法による急冷凝固の操作条件を変えることにより、非晶質相および非平衡結晶相を形成させた。その結果、Al-Ge合金では非平衡結晶相が形成しやすい組成で、その形成に要するよりも大きな冷却速度で急冷するとガラス化しやすいことが判明した。その非晶質相、非平衡結晶相の熱分解過程の速度論を熱分析・組織観察を行なうことにより検討する。さらに過冷却液体からの凝固と、非晶質固相からの結晶化は同一であると仮定することにより、速度論的に非晶質相形成を論じる。

次にAl合金では金属間化合物組成でガラス化しやすいという事実、Fe合金等で三元系にするとガラス形成能が向上するという経験則にしたがって、アルミニウムと多くの金属間化合物を形成するFeを添加し、アルミニウムを主成分とする非晶質金属のテープ状試料の作製を試みた。その結果、Al-Fe-Ge合金で従来得られなかったアルミニウム基の非晶質合金テープの作製に成功

したので、さらにアルミニウム含有量の多い合金をめざすため、Al-Fe-Si合金について研究した。

本章では以上のようにアルミニウム合金のガラス化について検討を行ない実用上有効な寸法のアルミニウム合金ガラスの形成を試みた結果について述べる。

## 3. 2 Al-Ge合金の非平衡相

### (a) 非平衡結晶相 $r_1$ , $r_2$ の形成

本研究では Al-Ge合金の急冷凝固に際し、主としてガン法を用いて急冷凝固試料を作成し、平衡のAl, Ge以外に非平衡結晶相が存在することを認めた。X線回折測定の結果を解析したところ、本研究で得られた非平衡相は、前章 3.1で述べた多くの報告例のうち、Köster<sup>(23, 24)</sup>の報告しているrhombohedral  $r_1$ 相とmonoclinic  $r_2$ 相と考えると、ほとんどすべての回折線を最もよく説明できることがわかった。電子線回折像の解析結果も Al, Ge,  $r_1$ ,  $r_2$ でよく説明できたが、ごくわずかの視野においてKöster<sup>(24)</sup>の報告しているhexagonal  $r_3$ 相と類似の組織が見られ、その回折像は $r_3$ の回折像、あるいはKaufmanら<sup>(31)</sup>の報告したhexagonal相の回折像に類似したが、微量のため結晶構造の同定はできなかった。そこで以下では主として出現する非平衡相は $r_1$ ,  $r_2$ 相であると考え、これらについて議論する。

Al-Ge合金においては、非平衡相の形成は冷却速度により相異すると考えられており、<sup>(16, 21)</sup>研究者によって報告された相が異なるのは、冷却速度および冷却装置が異なるためと考えられた。<sup>(13, 26)</sup>一方、本研究でその形成を確認した $r_1$ ,  $r_2$ 相についてKöster<sup>(23)</sup>は、組成により形成される相が異なるとし、 $r_1$ 相はAl-30at%Ge付近の組成で容易に形成されると報告しているが、冷却速度との関係は明確ではなかった。本節では、ガン法における冷却条件を変化させることにより、形成される相と組成、冷却条件との関係について調べた結果について述べる。

ガン法による急冷凝固においては、溶湯の温度や冷却基板の表面状況が組織形成を左右することが指摘されている。<sup>(21, 26)</sup>まずこれらの操作条件の効果について述べる。①ガン法による溶湯が附着する冷却基板としては、第2.1 (b)節で述べたように、純銅、純銀、石英ガラスを用いたが、銅板と銀板では形成される相には大差がなかった。②溶湯温度を液相線温度直上、およびそれより200K加熱した温度とし、急冷凝固させたところ、得られた試料の組織形成にはあまり相異がみられなかった。これはAl-Cu合金に関する同様の研究<sup>(49)</sup>に一致する。以上①②によりTable 3-1には、組織の形成に差異が認められた冷却条件をまとめ、その急冷凝固試料の組織(得られた相)を示す。すなわち、冷却板を純銅と石英ガラスにした場合について、種々の合金組成において、その液相線温度直上の溶湯を急冷凝固した場合の効果をまとめた。なお、母合金

作成には、第2.1 (a)節に述べたように合金溶湯を純銅製金型に鑄込み、その後水冷した。その際、いくつかの合金組成で非平衡相  $\tau_2$  相の存在が認められたので Table 3-1 に記した。

Table 3-1 には冷却速度が小さいと考えられる条件から大きい方へ順に上から下へと並べた。急冷凝固時の冷却速度の推定については、ガン法によって作成された薄膜は①膜厚に不均一があり、②急冷試料と冷却板の間の熱伝導が不均質となること、③霧状に冷却板に吹き付けられるため、一度凝固した部分が再加熱される、等の問題により、試料の各部分で冷却速度が異なることが、古くより指摘されている。<sup>(50)</sup>ここでは冷却速度を以下のように定性的に見積もることとした。①石英ガラスの熱伝導度が純銅、純銀に比べ、約1/100であること、<sup>(51)</sup>②ガラス板を冷却板とする際、溶湯の量をとくに多くすることにより膜厚を厚くしたこと、の二つによって本研究では冷却速度は Table 3-1 に示したように、純銅を冷却板としたときに比べ、遅いと考えた。また基板温度が室温の場合と液体窒素で 100K 以下に冷却した場合を比較すると、室温に近い温度での冷却速度は後者の方が大きいとした。

Table 3-1 に示した相の同定には X 線回折の結果を主として用いたが、試料が非晶質相と結晶質相の共存組織の場合、非晶質相の存在の確認は X 線回折強度が弱く、困難であった。そこで後述の TEM 観察および DSC 熱分析の結果を考慮した。Table 3-1 で大文字で示した相は試料内で大きな体積分率を有する相であり、小文字で示した相は比較的体積分率が小さいことを示す。

Table 3-1 に示した結果は、非平衡相の形成には冷却速度の大きいことが必要である点で、Al-Ge合金の非平衡相形成に関する他の研究者の結果と一致している。<sup>(13, 16, 21)</sup>しかし、本研究では非平衡相  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  が、ともに組成 Al-20at% から 60at% Ge で形成されやすく、形成容易組成が  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  で異なる<sup>(23)</sup>ことはなかった。 $\tau_1$  相は比較的冷却速度が大きいとき、 $\tau_2$  相は比較的冷却速度が小さいときに形成された。さらに Table 3-1 に示したように、本研究組成では準安定相  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  はともに単相では存在し難く、平衡相の Al あるいは Ge と共存していた。

Table 3-1 Identification of the specimens quenched by various cooling conditions.

Conditions			Composition (at% Ge)										
Substrate	Temp	Method	10	20	30	40	43	50	60	70	80	90	100at%Ge
Cu	RT	Chill cast	Al <sub>10</sub> Ge	Al <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub>	Al <sub>70</sub> Y <sub>20</sub>	Al <sub>60</sub> Ge <sub>40</sub>	-	Al <sub>50</sub> Ge	Ge <sub>50</sub> Al	-	Ge <sub>80</sub> Al	-	Ge
Quartz	RT	Gun	Al <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub>	Al <sub>80</sub> Y <sub>20</sub>	Y <sub>20</sub> Y <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub> Al	Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub> Al	Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub> Al	Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub> Al	Ge <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub>	-	-	-
Cu	RT	Gun	Al <sub>10</sub> Ge	Al <sub>80</sub> Y <sub>10</sub>	Y <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>20</sub>	Y <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Y <sub>20</sub>	Y <sub>10</sub> Y <sub>20</sub> Al <sub>10</sub> Ge	Y <sub>10</sub> Al	Ge <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Ge <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Ge <sub>80</sub> Al	-	-
(Ag)	LN <sub>2</sub>	Gun	Al <sub>10</sub> Ge <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Al <sub>80</sub> Y <sub>10</sub> Ge	Y <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Al	Am <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Al	Am <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Am <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Ge <sub>10</sub> Am	Ge <sub>10</sub> Al	Ge <sub>80</sub> Am <sub>10</sub> Al	Ge <sub>10</sub> Am	Ge
	LN <sub>2</sub>	Gun (thin)	Al <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Am	Al <sub>80</sub> Y <sub>10</sub> Am	Am <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> Al	Am <sub>10</sub> Al	Am	Am <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Ge <sub>10</sub> Am	Ge <sub>10</sub> Am	-	-	-

\* Substrate temperature ; RT=room temperature, LN2=at least below 173K cooled by liquid nitrogen.

\*\* Amorphous phase (Am) was identified by TEM observations and thermal analyses, because it was not detected by X-ray diffraction measurements in the case of the specimen which contained both amorphous and crystalline phases.

\*\*\* Dominant phases are shown in larger characters, and minor phases in smaller ones.

なお、Scott<sup>(52)</sup>によれば、Al-Cu合金の急冷凝固の場合、ソーダガラスを冷却板にすると、純銅の冷却板よりも、溶湯と冷却板の間のぬれ性がよく熱伝達係数が大きくなって、冷却速度が大きくなったと報告している。本研究では、冷却速度の遅い金型鑄込の場合に形成される $\gamma_2$ 相が純銅の冷却板よりもガラスの冷却板を使用した際に多く形成されることから、ガラス板を使った場合の冷却速度は純銅のそれよりも遅かったものと判断した。

## (b) 非晶質相の形成

ガン法によって作成された薄膜は、前述のように各部分で冷却速度が異なるため、電子線透過可能な薄膜部分を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察すると、同一試料でありながら、様々な組織が形成されていることがわかった。たとえば微細な乱れた共晶ラメラ組織、 $\gamma_1$ 相とAl相の共存組織や初晶Alのデンドライト組織などが観察され、下村,<sup>(6)</sup> Suryanarayana ら,<sup>(16)</sup> Ramachandrarao ら,<sup>(21)</sup> Köster<sup>(22, 23)</sup> および Kaufman ら<sup>(53)</sup> の組織観察の結果と一致した。一例として Fig. 3-1に Al-Ge共晶組織を示す。

大きな冷却速度で冷却した試料には非晶質相の形成が認められた (Table 3-1 参照)。第 3.1章で述べたように、Ramachandrarao ら<sup>(7)</sup> が冷却板として熱伝導が純銅の約20倍であるダイヤモンドを用いることによって、Al-30at%Ge合金 (共晶組成) を液体急冷法により非晶質化す

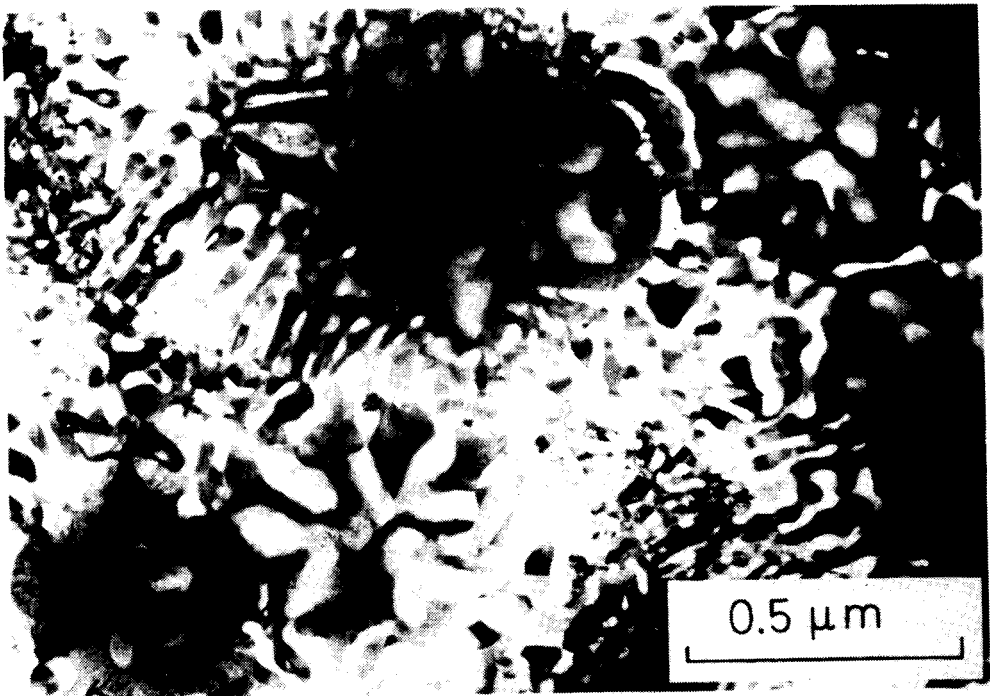


Fig. 3-1 Transmission electron micrograph of rapidly quenched Al-40at%Ge alloy.



ることができる。最初に報告した。しかし、下村,<sup>(6)</sup> Shingura<sup>(8, 54)</sup>は試料と冷却板との間の熱伝達が重要であると指摘し、純銅板であっても Al-30~80at%Ge合金において非晶質相の形成が可能であることを示した。本研究では、下村、Shinguraの手法により、冷却速度の大きい条件（冷却板を液体窒素で冷却）によって詳細に調べたところ、Table 3-1 に示したように Al-10at%~90at%Ge合金において非晶質相の存在をTEM観察で確認した。

とくに40~50at%Ge合金ではガン法で得た試料の全体にX線を照射する条件であっても、その回折像には結晶の存在を示す Bragg反射は見られなかった。さらに Fig. 3-2(a)に示すように TEM観察によれば、その組織は冷却板表面の凹凸に対応する膜厚の不均一さに起因するコントラスト以外、結晶の存在を示すコントラストは見られず、その制限視野回折像（Fig. 3-2(b)）はブロードに広がったヘイロー（halo）を示した。このように40~50at%Ge合金では大きな冷却速度によって試料の全域を非晶質化することが可能であった。

Fig. 3-2(b)の回折像よりマイクロ・フォト・デンシトメトリー（micro-photo-densitometry）によって求めたヘイローのピーク位置は  $s$ （波長ベクトル、 $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ）で表すと、 $19.6 \pm 0.2$ ,  $32.7 \pm 0.2$ ,  $52.0 \pm 0.8 \text{ nm}^{-1}$ であった。これは非晶質ゲルマニウム蒸着膜の構造に近いことから、Al-Ge合金の非晶質相は純Geの非晶質相の構造に近いと報告された。<sup>(6-8, 13, 24)</sup> Geは強固なダイヤモンド型の原子配置傾向をもち、Al-Ge合金の非晶質相内でのAlはGeによってダイヤモンド型の原子位置に配置される可能性がある。AlとGeの電子線に対する原子散乱因子  $f_{\text{Al}}$ ,  $f_{\text{Ge}}$ 、および組成  $C_{\text{Ge}}$ を考慮すると、Al-Ge二元合金の干渉関数  $a(s)$ は、<sup>(55, 56)</sup>

$$a(s) = \{C_{\text{Al}}^2 f_{\text{Al}}^2 a(s)_{\text{Al-Al}} + C_{\text{Al}} C_{\text{Ge}} f_{\text{Al}} C_{\text{Ge}} a(s)_{\text{Al-Ge}} + C_{\text{Ge}}^2 f_{\text{Ge}}^2 a(s)_{\text{Ge-Ge}}\} / \langle f \rangle^2 \quad (3-1)$$

$$\langle f \rangle = C_{\text{Al}} f_{\text{Al}} + C_{\text{Ge}} f_{\text{Ge}} \quad (3-2)$$

$$C_{\text{Al}} + C_{\text{Ge}} = 1 \quad (3-3)$$

として Al-Al, Al-Ge, Ge-Geの各原子対を表す部分干渉関数  $a(s)_{\text{Al-Al}}$ ,  $a(s)_{\text{Al-Ge}}$ ,  $a(s)_{\text{Ge-Ge}}$  の重みつき和として表せる。例えば Al-43at%Ge合金で  $s = 25.1 \text{ nm}^{-1}$  の位置では、これらの重み  $C_i C_j f_i f_j$  ( $i, j = \text{Al, Ge}$ ) は、それぞれ25.8, 32.7, 41.5%となる。したがってこの合金の回折像は Ge-Ge部分干渉関数の寄与が大きいものの、Al-Al, Al-Geの各部分干渉関数の寄与も無視できない。つまり、単にヘイローの位置のみから本合金に形成される非晶質相が純Geの非晶質構造と同一視することはできない。上述のように三種類の原子対による部分干渉関数に分離し定量的に解析する試みは、従来いくつかの非晶質合金について試みられてきた。その際の回折実験には形状の均一で良好な試料が必要であるが、後述のように、室温で熱分解する Al-Ge合金の非晶質相に適用は困難である。したがって上述の問題点は、非晶質相の形成容易組成や、その分解過程を合わせて判断することが有効であると思われる。

非晶質相の形成組成範囲について検討する。高濃度Al合金である Al-10~35at%Ge合金では最も大きい冷却速度で冷却すると、Fig. 3-3に示すようなAlのデンドライト枝の間や、微細なAl結晶の粒界に非晶質相が生成した。これは下村ら<sup>(6, 8)</sup>のTEM観察結果と合致した。Table 3-1に示したように、10~35at%Ge合金では、電子線透過可能な試料のごく薄い部分でも、非晶質単相を得ることはできなかった。

Geに富む Al-60~90at%Ge組成の合金ではダイヤモンド構造の平衡相Geが非晶質母相中に点在し、やはり非晶質単相を得ることはできなかった。一例として80at%Ge合金のTEM観察結果をFig. 3-4に示す。その制限視野回折像Fig. 3-4(b)では、非晶質相の存在を示すヘイローに重なって、ダイヤモンド構造の結晶Geによる回折リングが認められる。

Al結晶へのGeの固溶度は急凝固により拡大するが、後述のように固溶の限界は約7at%Geの程度であり、<sup>(27, 28)</sup> Alと共存する非晶質相の組成は、Al結晶から排出されたGeが濃化し、溶湯時の合金組成よりGeに富んだ組成となっているものと考えられる。同様にGeに対するAlの平衡固溶度は1.544at%Al以下<sup>(14)</sup>と小さく、急凝固によりAlが過飽和に固溶したとしても、その量は多くないと考えられるので、Ge結晶と共存する非晶質相はAlに富む組成であると考えられる。したがって急凝固により、Al-10~90at%Ge合金で非晶質相の存在が確認されたものの、その非晶質相の組成はAl-40~50at%Geであると判断される。

なお、最近 Kaufmanら<sup>(53)</sup>は、電子線加熱により溶解させ、電子顕微鏡内で in-situに凝固させることにより、Al-30.3at%Ge合金粉末を非晶質化させている。彼らは非晶質相がAl結晶と共存することを認め、その組成をエネルギー分散X線分光法により分析したところ、Al-42.6at%Geであったと報告した。これは上述の本研究結果とよく対応している。

冷却基板である銅板の温度が室温のとき、Table 3-1に示したように非晶質相の形成は認められなかった。液体窒素により冷却板温度を100K以下とした場合であっても、溶湯の量を3倍とすることで急凝固試料の厚さを増すと、非晶質相の形成容易範囲は著しく狭くなり、Al-40~50at%Ge合金でも試料全体が非晶質相となることはなかった。この場合、Fig. 3-5に示すように、非晶質母相内に数10nm程度の微細なアルミニウムが多く分散していた。このように溶解量の多い場合、アルゴンガスの衝撃によって小滴にアトマイズされたAl-Ge合金液体が、冷却板に比較的長時間吹き付けられていることから、その組織形成には次の①②の機構が考えられる。①時間的に早く凝固した部分が非晶質化しており、さらに小滴が付着するために再加熱され、アルミニウムが非晶質相より晶出し、Fig. 3-5に示したような組織を形成する。これは後述の結晶化過程の組織変化から推測される。②時間的に早く凝固を始めた部分が、周囲に小滴が付着することにより冷却速度が小さくなるので凝固途中よりAlを晶出する。しかし、完全に結晶相に変態せず、一部分は非晶質相として液体が凍結される。このためFig. 3-5の組織が形成する。①あるいは②の機構によりAl-Ge合金を液体より急冷し非晶質単相を得ることは容易ではなかったと思

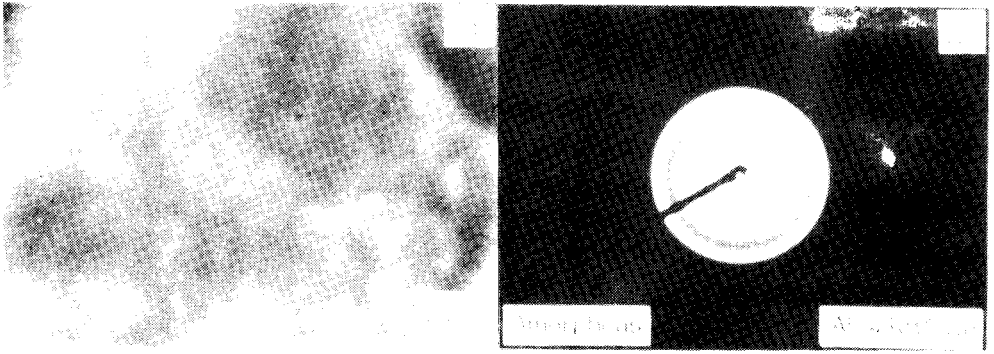


Fig. 3-2 (a): Transmission electron micrograph of Al-43at%Ge alloy quenched by gun method.  
 (b): Electron diffraction pattern of the selected area of (a).

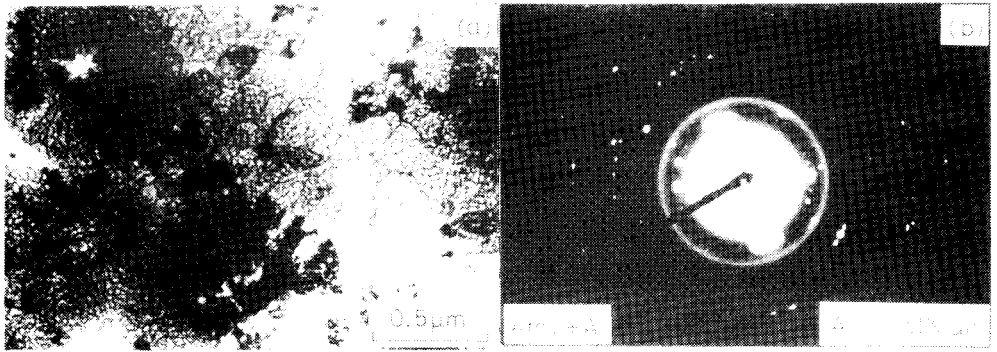


Fig. 3-3 Transmission electron micrograph of Al-30at%Ge alloy.  
 (b) is the selected area diffraction pattern of (a).

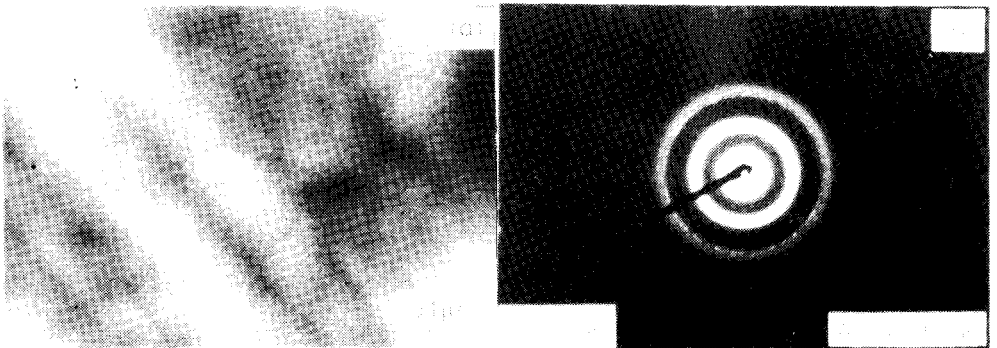


Fig. 3-4 Transmission electron micrograph of Al-80at%Ge alloy.  
 (b) is the selected area diffraction pattern of (a).

われる。

なお、Köster<sup>(24)</sup>は、蒸着法によって得た Al-Ge合金の組織を詳細に調べたが、非晶質相の形成に成功している。とくに、Al-30~50at%Ge合金では、非晶質母相内にAlの微細結晶を含んだ組織が得られることを報告しており、<sup>(24, 57)</sup>本研究で液体より得た組織（例えば Fig. 3-5）とよく一致した。しかしながら、蒸着膜では Al-60at%Ge~純Geの組成で非晶質単相となる点、Al高濃度側で微細Al結晶となる点など<sup>(24)</sup>一致しない点も多い。蒸着膜は気相より凍結された組織を示すのに対し、急冷凝固法により得られた組織は過冷却液体より形成されたものであることから、両者が相違しているのは当然かもしれない。

### (c) 非晶質相の結晶化による組織変化

前述のように Al-Ge合金では急冷凝固法により、非晶質相を形成させることは困難である。また生成した非晶質相は比較的容易に結晶化する。例えば、X線回折により、作成後3時間の時点では、試料全体が非晶質相であることが確かめられた Al-50at%Ge合金を室温に数日間放置すると、 $\gamma_1$ 相とAl相の回折ピークが顕著となり、約1ヶ月後にはほぼ完全に結晶相のみとなった。そこでこのような非晶質相の結晶化過程を詳細に調べた。その結果、Al-Ge合金の非晶質相の結晶化過程には以下に示す二つの異なる過程があることが判明した。

- ① 非晶質相  $\rightarrow$  非晶質相+Al  $\rightarrow$   $\gamma_1$  + Al
- ② 非晶質相  $\rightarrow$  非晶質相+Al  $\rightarrow$  Al + Ge

まず第一の過程について述べる。室温に保持した際の結晶化過程は電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果次のとおりであった。Fig. 3-2 に示される非晶質単相を室温に放置すると、数時間のうちに非晶質母相より微細なAl結晶（約数十nm）が晶出し、Fig. 3-5 と類似の組織に変化する。この過程は電子線照射により促進しやすいため、その詳細な機構は明らかではない。

次に試料の膜厚の厚い部分より非平衡結晶相 $\gamma_1$ 相が大きく成長を開始する。Fig. 3-6 には、Al-40at%Ge合金をガン法により急冷凝固した後約4時間経過した試料に観察された $\gamma_1$ 相の成長形態を示す。非晶質相からすでに微細なAl結晶が晶出しているが、その母相を、試料のいくぶん厚い部分に形成した円板状の $\gamma_1$ 相が同心円状に侵食している様子を電子顕微鏡内で in-situ に連続観察した。Fig. 3-6(b)は Fig. 3-6(a)の黒枠部分の拡大図である。Fig. 3-6(b)で左下方に見られる黒い部分は、先に凝固した膜上に、さらに小滴が落下、付着して形成された二重膜の部分である。非晶質母相中に晶出したAl結晶は時間とともに成長するが、非晶質相が $\gamma_1$ 相に変態する界面では、このAl結晶粒は数百nmの粒まで粗大化することが観察された。

第二の結晶化過程は平衡相であるAlとGeの微細結晶の混合体への変態である。Fig. 3-7は、Al-30at%Ge合金の急冷組織（非晶質母相と微細なAl結晶；Fig. 3-5に類似する組織）が、TEM観察中に200kVの電子線照射により、ほぼ瞬時に結晶化した場合の組織を示す。Fig. 3-7(a)に示されるように、ほぼ円形の結晶粒は微細な組織からなっている。この部分の制限視野回折像（Fig. 3-7(d)）にはヘイロー・リングに重なってGeのリングとAlの回折斑点が見られる。さらにAlの(111)反射により結像した暗視野像（Fig. 3-7(b)）は、Alの微細な結晶が非晶質母相内に均一に分散していること、また円形の結晶粒内では結晶が中心より放射状に伸びていることも示している。同様にGeの(111)反射により結像した暗視野像（Fig. 3-7(c)）によれば、Geの結晶は非晶質母相内にはほとんど存在せず、円形の結晶粒内にのみ微細に存在していることがわかる。このように円形の結晶粒はAlとGeの結晶からなる多結晶体であり、最終的にはFig. 3-7(a)の左側部分のように合体し、AlとGeの乱れた共晶ラメラの組織となり、非晶質相は完全に分解してしまうことがわかった。なお、加速電圧2MeVの超高圧電子顕微鏡内で非晶質相を観察しようとしたところ、試料を約173Kに冷却しても、瞬時にAl+Ge相に結晶化し、非晶質相を観察できなかった。またそのような条件下でも $\gamma_1$ 相+Al相に結晶化することはなかった。しかしながら、電子線照射によるAl+Ge相への結晶化は後述のように加熱時にも観察された。このことは上記の結晶化は電子線による励起を本質的に必要とするのではなく、照射に伴う加熱によっておこされることを示している。

このようにAl-Ge合金の非晶質相の結晶化過程は二つに大別される。第一は、非晶質相より均一にAlの微細粒が晶出した後、準安定相 $\gamma_1$ が成長し、非晶質相が分解する過程であり、第二は、非晶質相より均一にAlの微細粒が晶出した後、平衡相のAlとGeが共晶反動的に成長する過程である。なお、後者の過程は蒸着法によるAl-40~70at%Ge非晶質合金の結晶化にも報告された。<sup>(24)</sup>しかし、Al-50at%Ge合金では準安定相 $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ,  $\gamma_4$ のいずれにも結晶化することを報告しており、本研究結果と相違した。

#### (d) 非平衡相の分解過程

急冷凝固によって得られた準安定相は焼鈍により熱分解し平衡相になる。Scott<sup>(25)</sup>はAl-Ge合金に報告された多くの準安定相の同定に熱分析法を併用することを提案した。熱分解に伴う発熱反応を検出することで、Ramachandrarao,<sup>(21)</sup> Laridjaniら<sup>(26)</sup>は、Al-Ge合金の非平衡相の回折ピークを分離し、その同定を試みた。しかし前者は3段階、後者は2段階の反応を検出し、両者に不一致が見られた。また非晶質相についてはその結晶化温度すら明らかにされていない。本節には、準安定の非平衡である $\gamma_1$ 相と $\gamma_2$ 相、および非晶質相の熱分解過程につ

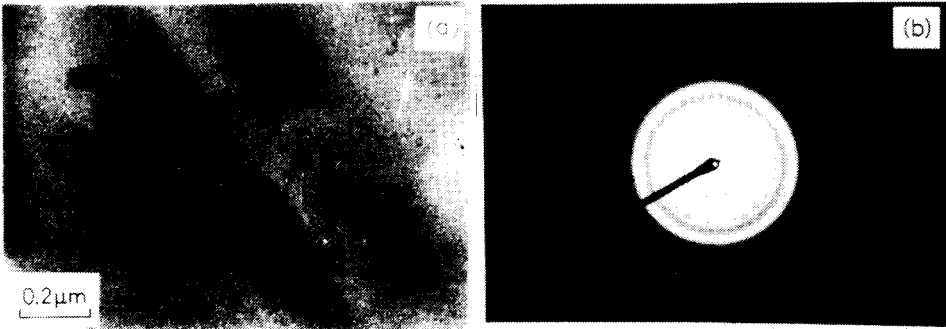


Fig. 3-5 Transmission electron micrograph of Al-40at%Ge alloy. (b) is the selected area diffraction pattern of (a).

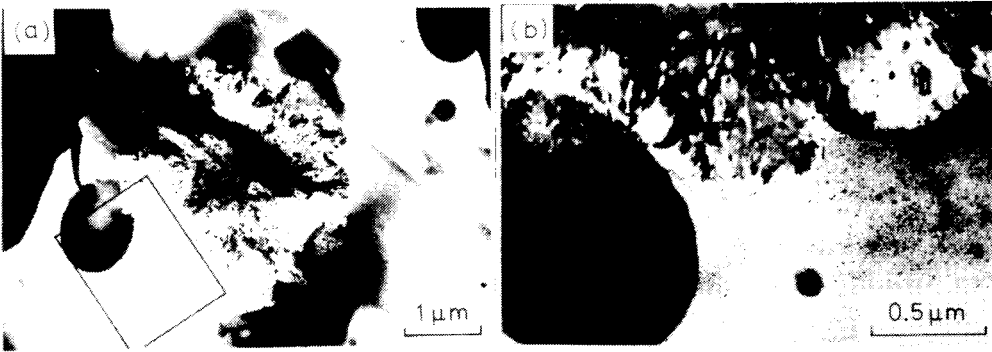


Fig. 3-6 Transmission electron micrograph of Al-40at%Ge alloy, where (b) is the enlarged figure of the framed region of (a).

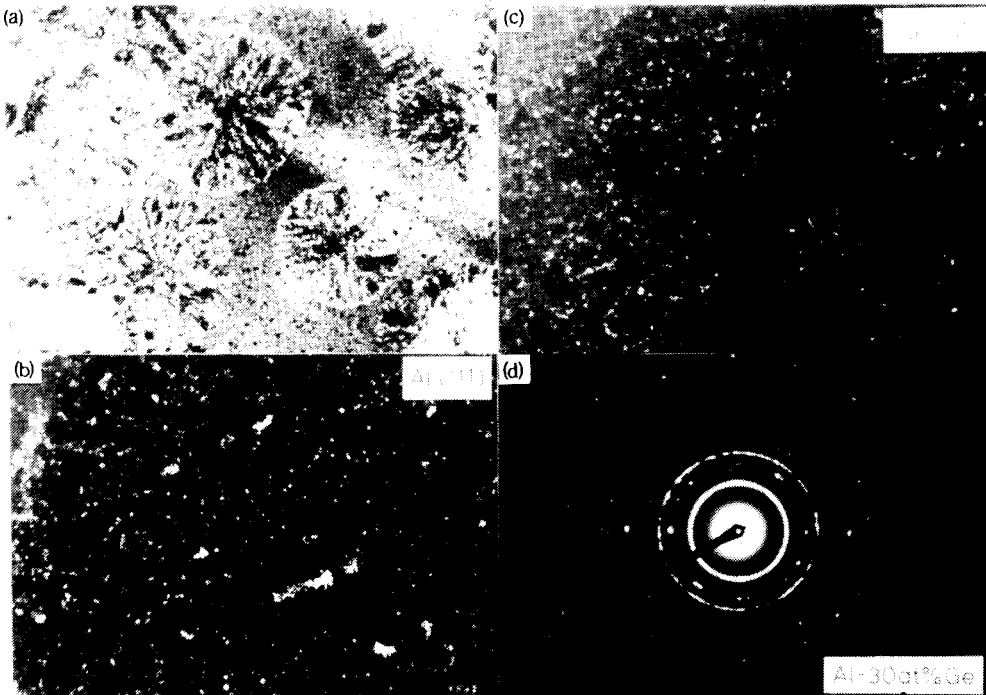


Fig. 3-7 Transmission electron micrographs of Al-30at%Ge alloy, where (a) is the bright field image, (b) and (c) are the dark field images using by  $(111)_{Al}$  diffraction and  $(111)_{Ge}$  diffraction, respectively. (d) shows the selected area diffraction pattern of (a).

いて、示差走査型熱分析計 (DSC) を用い詳細に調べた結果を記す。とくに、非晶質相の結晶化過程と、作成時の冷却条件、組成との関係に注目した。

#### (d. i) 熱分析曲線と組織変化

代表的な実験結果として、Al-50at%Ge合金をガン法 (液体窒素で冷却した純銅の冷却板使用) により急冷凝固した試料の熱分析 (DSC) 曲線を Fig. 3-8 に示す。加熱速度は0.33 K/sec である。Fig. 3-8(a)は、急冷凝固後試料に水蒸気が氷結しないよう冷却基板が室温まで暖まるのを待った後 (約3時間)、真空中より取り出し、直ちにDSC測定を行った結果である。この試料と同一の冷却条件で作成した試料をX線回折測定したところ、Table 3-1 に示したように大部分は非晶質相であったが、わずかに $\gamma_1$ 相の回折ピークと痕跡程度のAlの回折ピークが検出された。Fig. 3-8(a)に示したDSC曲線には391Kにピークをもつ発熱反応と、541Kにピークをもつ比較的ブロードな発熱反応の二つが見られる。これは従来の報告<sup>(21, 28)</sup>と異なった。この発熱反応と相変態との関係を調べるため、以下に示すX線回折とTEM観察を行った。

まず、急冷凝固した試料を基板より剥離させることなく、冷却板とともにAr雰囲気中で、DSC測定と同じ加熱速度、0.33 K/sec で加熱した。Fig. 3-8(a)の二つの発熱反応の終了温度、すなわち473Kおよび623Kまで加熱し、冷却した。この熱処理材についてX線回折測定を行ったところ、473Kまで加熱した試料は、 $\gamma_1$ 相とAlの結晶の回折強度が、熱処理前に比べ著しく

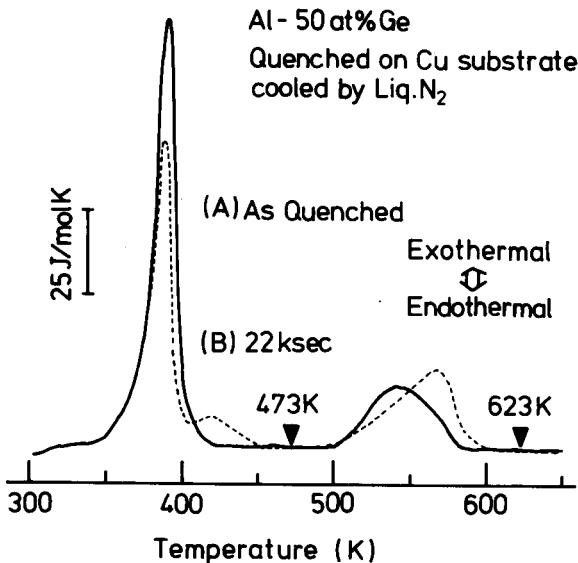


Fig. 3-8 DSC thermograms of Al-50at%Ge alloy rapidly quenched on Cu substrate which was cooled by liquid nitrogen. (A) DSC curve for as-quenched specimen. (B) DSC curve for the specimen annealed at room temperature for 22ksec.

強くなっていた。また 623 K まで加熱した試料は Al と Ge の強い回折のみが観測され、この試料を再び DSC 測定を行うと、Al-Ge 共晶温度 (697 K) での大きな吸熱反応しか検出されなかった。故に Fig. 3-8(a) で低温側の発熱ピークは非晶質が  $\gamma_1$  相と Al 相へ結晶化する反応、第二の発熱ピークは  $\gamma_1$  相が平衡相 Al + Ge に分解する反応に相当すると判断される。

次に上述の一連の反応の組織観察結果について述べる。Al-50at%Ge 合金の急冷凝固後の TEM 観察結果を Fig. 3-9(a) に示す。中央右よりの黒い部分は、Fig. 3-6(b) と同様二重膜の部分である。全体の組織としては、電子線回折像により、Fig. 3-5 に示したと同様非晶質母相に微細な Al の結晶粒を含有した組織であった。このような試料を TEM 内で in-situ に加熱し観察した。加熱による試料のドリフトを避けるため、各温度に昇温後約 1.5ksec 程度保持した後、観察したものである。室温より加熱を始めると、試料の厚い部分にあらかじめ存在していたと思われる  $\gamma_1$  相が成長を始め、視野の全体を覆う。Fig. 3-9(b) および Fig. 3-9(c) はその状況を示す。Fig. 3-9(b) では上方より Al 結晶粒を含む  $\gamma_1$  相が成長しているが、同時に二重膜の部分より Al と Ge のラメラ組織が核生成し、成長を始めた。この組織は Fig. 3-7 に示したと同様の組織であるが、観察時以外は電子線を照射していなかったため、電子線照射による影響ではない。この共晶組織の成長速度は  $\gamma_1$  相のそれに比べ、きわめて遅い。Fig. 3-9 に示した視野では 383 K 7.8ksec で非晶質相は完全に消失し、結晶相となった。さらに昇温し、473 K に保持すると、Fig. 3-9(d) に示したように  $\gamma_1$  相内の Al が球状にわずかに粗大化した。473 K で 7.8ksec 加熱した後、再び昇温し 543 K に保持すると、二重膜になった部分の近傍に形成していたラメラ状の Al + Ge 共晶組織のうち、白く観察される Al 相が、 $\gamma_1$  + Al 組織に向かって成長を始めた。この  $\gamma_1$  相の分解過程は、Köster<sup>(21, 22, 24)</sup> によってすでに観察されているが、Al 相が  $\gamma_1$  相を侵食し、その Al 相内に Ge が拡散し、Al 相内に析出する「包析反応」であった。Fig. 3-9(e), (h) に顕著に見られるように、Ge は成長方向と平行に双晶を多く含み、約 0.5  $\mu\text{m}$  程度に成長した。したがって  $\gamma_1$  相の分解速度は 543 K で約 0.5nm/sec であった。以上の TEM 内 in-situ 加熱の結果によれば、Fig. 3-8(a) の二つの発熱反応のうち、低温側の発熱反応は非晶質 + Al 結晶が  $\gamma_1$  相 + Al 相に結晶化する反応であり、同時にわずかに Al + Ge の共晶組織へ結晶化する部分も存在することがわかった。

Fig. 3-8(a) に DSC 曲線を示した試料を室温に約 6 時間放置すると、前述のように、非晶質相の一部が  $\gamma_1$  相 + Al 相へと結晶化することが X 線回折の結果明らかとなった。この試料の DSC 熱分析結果を Fig. 3-8(b) に示す。低温側の結晶化による発熱反応の温度は変わらないが、発熱量は小さくなった。また発熱ピークの高温側に約 423 K にサブ・ピークが見出された。Fig. 3-8(a) に示した試料と同様に 473 K まで加熱後冷却して X 線回折測定を行ったところ、 $\gamma_1$  相と Al 相の回折ピークは加熱前に比べ強大となった。さらに微弱ながら Ge の回折ピークが現れた。前述のように  $\gamma_1$  相 + Al 相への結晶化は室温でも容易であるのに比べ、Al + Ge 共晶組織への結晶化は加熱時にも遅い。故にこのサブ・ピークは非晶質相の Al + Ge への結晶化過程を表すも



のと考えられる。なお、 $\gamma_1$  相の X 線回折線のうち、数本は、その反射強度が減少したこと、電子線回折像で  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  相では説明のつかない回折線が微弱ながら存在することから、このサブ・ピークは  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  以外の非平衡相の形成と分解による寄与も考えられ、さらに詳しい研究が必要である。

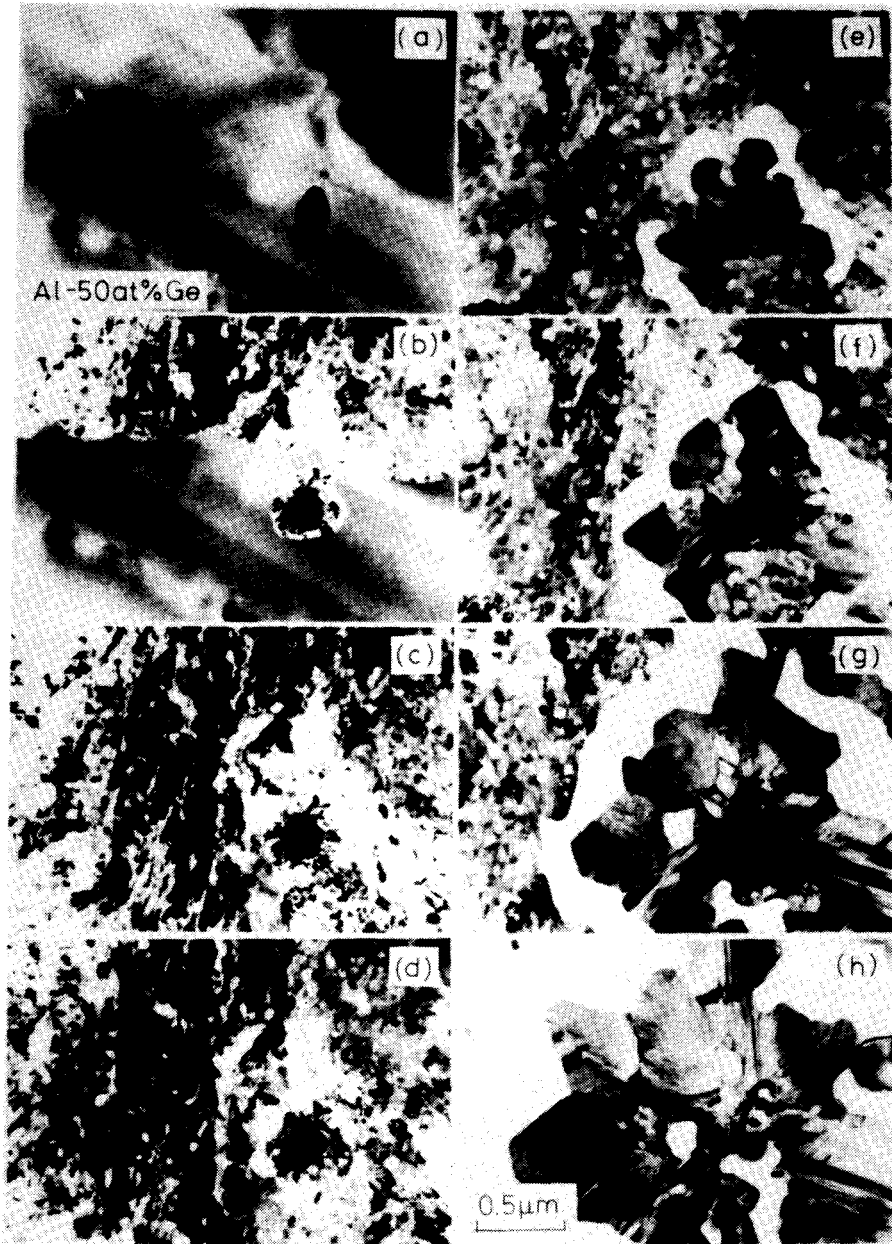


Fig. 3-9 Transmission electron micrographs during in-situ heating of Al-50at%Ge alloy. (a): as-quenched, (b): 383 K 3.6ksec, (c): 383 K 7.7ksec, (d): 473 K 1.8ksec, (e): 543 K 1.4ksec, (f): 543 K 1.9ksec, (g): 543 K 2.5ksec, (h): 543 K 5.4ksec.

(d. ii) 結晶化温度と発熱量

Table 3-2 に Al-Ge合金で形成された非晶質相の結晶化温度  $T_x$  をまとめた。ここでは  $T_x$  は、Table 3-1 に示した最も大きな冷却条件によりガン法で急冷凝固した試料を、凝固後、液体窒素温度より室温になるまで約3時間放置し、加熱速度0.33K/sec で測定したDSC熱分析曲線において、最も低温に見られた発熱ピークの温度を採用した。 $T_x$  は組成にほとんど依存せず、蒸着法によって形成された非晶質膜の  $T_x$  (純Geで  $T_x = 818\text{K}$ , Al-60~85at%Geで  $T_x = 573\text{K}$ )<sup>(58)</sup> に比べ、はるかに低い値であった。

Fig. 3-10に結晶化による発熱量を示す。ここで発熱量はDSC発熱ピークの面積を熱量に換算することによって求めた。その誤差は最大10%程度であり、Fig. 3-10にみられる熱量のばらつきは、同一組成、同一条件であっても形成される非晶質相の体積分率が、冷却速度のわずかな差異により、異なることを示すものと考えられる。Fig. 3-10から発熱量は30~50at%Ge組成で最大値をもつことがわかる。これは、結晶化温度  $T_x$  が組成によらずほぼ一定であることとあわせて考えると、① Al-Ge二元系において形成される非晶質相の組成が約40at%Geで一定であり、②この組成よりAlが多い組成では結晶Alが試料中でかなりの体積分率を有し、Geが多い組成では結晶Geが混在する、と考えるとよく説明できる。これは前節に示した非晶質形成組成範囲とよく対応している。なお蒸着法による純Ge非晶質相の結晶化による発熱量は約11kJ/mol と報告されており、<sup>(58)</sup> 本研究で得た熱量はその約3分の1の値であった。

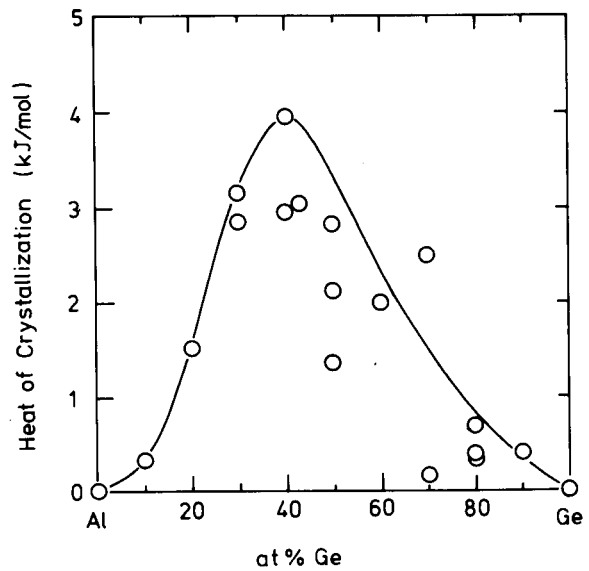
Table 3-2 Crystallization temperature,  $T_x$ , decomposition temperature,  $T_p$ , and activation energies,  $E$ , for the respective processes in rapidly quenched Al-Ge alloys.

		Composition (at%Ge)									
		10	20	30	40	50	60	70	80	90	Ge
Amorphous ↓ $\gamma_1 + \text{Al}$	$T_x$	394	389	382	385	395	390	391	386	393	-
	$E$	-	204	117	107	108	111	-	-	-	-
Amorphous ↓ Al+Ge	$T_x$	410	421	418	414	423	-	413	410	-	-
	$E$	-	136	94	108	-	-	-	-	-	-
$\gamma_1 + \text{Al}$ ↓ Al+Ge	$T_p$	530	531	530	560	541	523	521	519	546	-
	$E$	-	356	100	132	145	138	-	-	-	-
$\gamma_2 + \text{Al}$ ↓ Al+Ge	$T_p$	-	577	576	572	567	-	-	-	-	-
	$E$	-	115	110	115	120	-	-	-	-	-

\*Temperature and activation energy are expressed in the unit of K and kJ/mol, respectively.  $T_x$  and  $T_p$  were taken with the peak temperature of DSC analysis heated up in the rate of 0.33K/sec.

Fig. 3-10

Evolved heat in crystallization of Al-Ge amorphous phases prepared by Gun method using Cu substrate cooled by liquid nitrogen.



### (d. iii) 急冷条件と熱分析

ガン法の急冷凝固条件を変化させると、形成される組織は Table 3-1 に示したように相違する。種々の冷却速度で形成したこれらの組織の熱分解過程につき検討する。Fig. 3-11 に Al-40 at% Ge 合金を加熱速度 0.33 K/sec で熱分析を行った結果を示す。純銅製の冷却板を液体窒素で冷却し、その上に凝固させた試料の熱分析曲線、Fig. 3-11(a) は、Al-50 at% Ge 合金の同一凝固条件で得られた試料の熱分析曲線 Fig. 3-8(a) と類似の曲線となった。しかしながら、冷却板温度を室温とし、冷却板を純銅、ガラス板とすることにより冷却条件を緩くすると、Fig. 3-11(b), (c) に示したように、非晶質相の  $\gamma_1$  相 + Al 相への結晶化による発熱反応は小さくなり、この反応の温度より高温側に非晶質相の Al + Ge 結晶相への分解過程が見られた。これは、Fig. 3-8(b) のサブ・ピークに対応する発熱ピークである。基板温度が室温の場合、500 K 程度から室温までの温度範囲で冷却速度が遅くなり、冷却途中で過冷却液体、あるいは非晶質相の一部に結晶化が起こったためである。Fig. 3-11 の熱分析結果より、非晶質相を得るためには、液体窒素冷却を用いて、室温付近の冷却速度の鈍化を防ぐことが有効であると確認される。

Fig. 3-11(d) の DSC 曲線中の 572 K の発熱ピークは、Al-40 at% Ge 合金の溶湯を間隙約 5 mm の純銅製金型に铸込んだ際に形成された非平衡相  $\gamma_2$  の分解を示す。Fig. 3-11(b), (c) は非平衡相  $\gamma_1, \gamma_2$  を同時に含む試料の DSC 曲線であるから、高温部の発熱ピークはそれらの分解反応を示すものと考えられる。473 K まで加熱した試料の X 線回折測定によれば、 $\gamma_1, \gamma_2$  相が存在し、623 K まで加熱した試料は平衡相 Al + Ge であったことから、Fig. 3-11(b), (c) のそれぞれ 559 K, 553 K にピークを持つ発熱反応は、 $\gamma_1, \gamma_2$  相がほぼ同じ温度域で互いに関連しつつ、Al と Ge に分解する過程である。そこで  $\gamma_1, \gamma_2$  相それぞれ単相の分解温度として、この両者が共存しない試料の DSC 曲線、たとえば、Fig. 3-11(a) と Fig. 3-11(d) より、そのピーク温度を採用し、Table 3-2 にまとめた。

このように、本研究では、4つの発熱反応、すなわち、①非晶質相の $\gamma_1$ 相+Al相への結晶化、②非晶質相のAl+Ge相への結晶化、③ $\gamma_1$ 相のAl+Ge相への分解、④ $\gamma_2$ 相のAl+Ge相への分解、がみられた。Ramachandraraoら<sup>(21)</sup>は3つの発熱反応(355, 455, 575K)を報告しているが、このうち355Kの反応は本研究では全く検出されなかった。Laridjaniら<sup>(24)</sup>はDTA熱分析とX線ギニエカメラ法を併用した実験から455Kが $\gamma_1$ 、570Kが $\gamma_2$ の分解温度(ピーク温度)としている。本研究では455Kに発熱反応はみられなかったが、 $\gamma_2$ の分解温度(約580K)は彼らの結果と合致した。

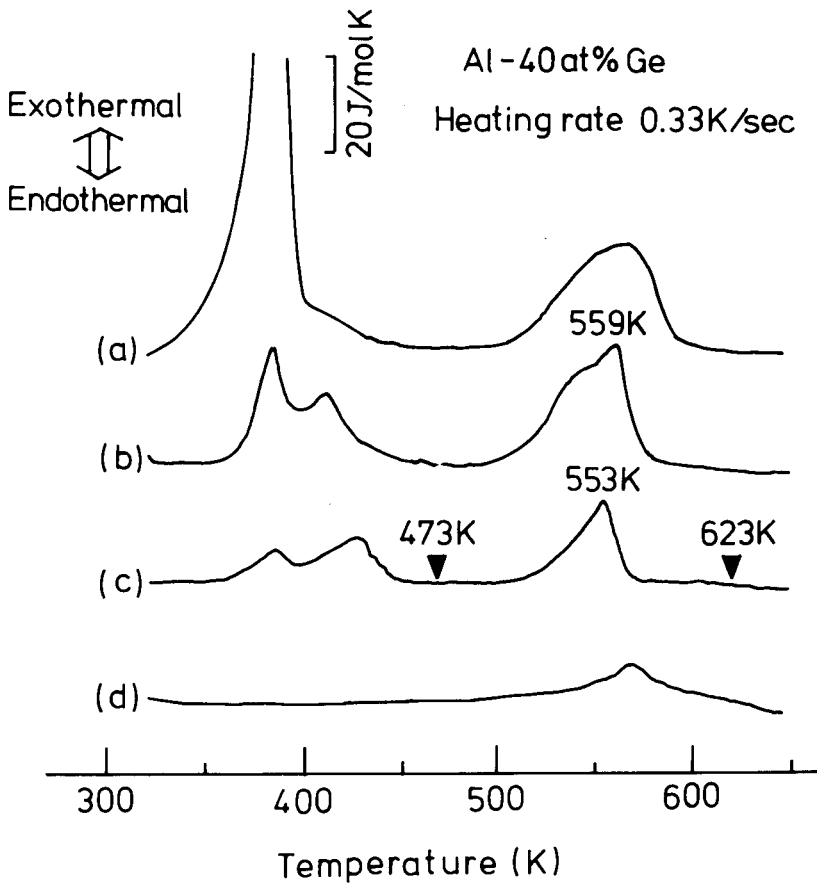


Fig. 3-11 DSC thermograms of Al-40at%Ge alloys, where the condition of preparation and contained phases in the specimens are following ;  
 (a) Cu substrate cooled by liquid nitrogen ; amorphous,  $\gamma_1$ , Al.  
 (b) Cu substrate at room temperature ;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , Al.  
 (c) glass substrate at room temperature ;  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , Al.  
 (d) Cu mould casting ;  $\gamma_2$ , Al, Ge.

(d. iv) 熱分解の速度論

Table 3-2 に示した各非平衡相の分解は、その温度が加熱速度依存性を持つことから熱活性化過程と考えられる。そこで加熱速度を変化して熱分析を行い Kissingerの解析法<sup>(59, 60)</sup>を適用して、各分解過程の活性化エネルギーを求めることを試みた。後述のように反応の加算則を適用すると、反応開始温度、あるいは反応速度が最大となる温度、Tにおいて次式が成り立つ。<sup>(61)</sup>

$$\ln\left(\frac{T^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{R}{\tau_0 E}\right) \quad (3-4)$$

ここで $\alpha$ は加熱速度、Rはガス定数、 $\tau_0$ は時定数である。すなわち  $1/T$  に対し  $\ln(T^2/\alpha)$  をプロットする (Kissinger プロット) と、その傾きより見掛けの活性化エネルギー、E、を求めることができる。Al-40at%Ge合金の急冷凝固試料について、加熱速度 $\alpha$ を変化して得られたDSC曲線より、発熱ピーク温度を読みとり、この Kissingerプロットを行った結果をFig. 3-12に示す。得られた各相の分解反応の見掛けの活性化エネルギーを Table 3-2に示す。ここで $\gamma_1$ 相と $\gamma_2$ 相が共存する試料では、その分解過程が重複するため、発熱ピークを分離できないので、両相が共存しない場合について活性化エネルギーを求めた。

非晶質相から $\gamma_1$ 相とAl相への結晶化、およびAl相とGe相への結晶化の活性化エネルギーは、ともに約 100kJ/mol 程度であるが、多量のAl結晶相と共存する20at%Ge合金を除けば、前者の方が後者に比べ、わずかに大きいようである。第 3.5章で述べる、片ロール法によっても非晶質化が可能なAlFe<sub>13</sub>Si<sub>17.4</sub>合金では微細Al粒の結晶化と、残存非晶質相の $\beta$ -Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>化合物への結晶化の活性化エネルギーはそれぞれ約 210kJ/mol, 310kJ/mol であり、<sup>(61)</sup>同様にAl基の非晶質合金のAl<sub>60</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>合金の場合、310kJ/mol であったことと比較すれば、Al-Ge合金の非晶質相の結晶化の活性化エネルギーの値はきわめて小さい。

なお、Köster<sup>(23)</sup>は電子顕微鏡観察により $\gamma_2$ 相の分解速度の活性化エネルギーは約 120 kJ/mol と報告しており、本研究の結果とよい一致を示した。この値は過飽和 Al-Ge合金からGeの析出の際の活性化エネルギーと一致している。<sup>(23)</sup>

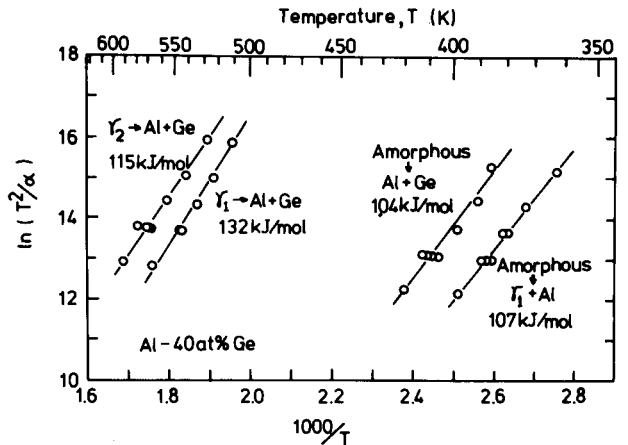


Fig. 3-12  
Kissinger plots for Al-40at%Ge alloys. Values of activation energy for each reaction are also shown in the figure.

### 3. 3 Al-Ge二元合金の非平衡相に関する考察

#### (a) 非平衡相形成の熱力学的考察

一般に液相温度以上にある液体を有限の速さで冷却すると、液相線温度で凝固が始まらず、液体は過冷却する。過冷却した液体が凝固する際、過冷却液体の持つ自由エネルギーが非平衡の準安定相が持つ自由エネルギーよりも大きくなれば、その準安定相が形成される可能性があることを BakerとCahn<sup>(62, 63)</sup> は指摘している。急冷凝固は固液界面での原子移動が熱移動より遅れた状態であり、熱力学的平衡が崩れた非平衡の速度論的な大過冷却凝固であると考えられている。<sup>(64-66)</sup> そこで平衡的な凝固温度以下の温度で、自由エネルギーの大小関係（ヒエラルキー）を考えることによって急冷凝固により形成可能な準安定相が予測される。<sup>(64-66)</sup>

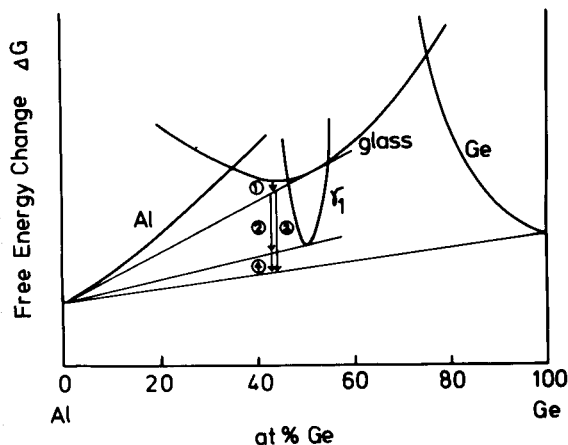
実際の急冷凝固について、Köster<sup>(23)</sup> は、過冷却液体と準安定結晶相の自由エネルギーを考え、Al-Ge合金を例にとって自由エネルギーと組成の関係を示し、過冷却液体からの準安定相の形成の説明を試みている。彼はさらに非晶質相からの準安定相の結晶化についても自由エネルギーのヒエラルキーを考え、蒸着法によるAl-Ge非晶質膜の結晶化、<sup>(24)</sup> Fe-B非晶質合金の結晶化、<sup>(67)</sup> Cu-Zr非晶質合金の結晶化<sup>(68)</sup> について説明を試み、その結果、結晶化の機構と合金組成との関係を定性的に説明できることを示している。

Köster<sup>(23, 24)</sup> の考え方に従って、Al-Ge合金の結晶化過程に関する本章の実験結果より自由エネルギーと組成の関係を推測して、Fig. 3-13に模式的に示す。平衡相Al, Geの自由エネルギー曲線の共通接線にむかって、非晶質相の自由エネルギーは減少する。Fig. 3-13の図中①の反応は非晶質相からAlが晶出する過程、②は準安定相 $\gamma_1$ が晶出する過程、③は $\gamma_1$ がAlとGeに分解する過程、④は非晶質相がAlとGeに直接分解する過程であり、すべて自由エネルギーが減少する自発的な変化である。なお、 $\gamma_1$ 相の組成は不明であるが、後述のようにFig. 3-13ではAl-50 at%Geとして描いた。

Fig. 3-13

Schematic representation of free energy change  $\Delta G$  as a function of germanium concentration, according to Köster, (Ref. 23, 24). The glassy state transforms to the equilibrium crystalline state, Al+Ge, through various crystallization processes.

- ①: glass  $\rightarrow$  glass + Al
- ②: glass + Al  $\rightarrow$   $\gamma_1$  + Al
- ③: glass + Al  $\rightarrow$  Al + Ge
- ④:  $\gamma_1$  + Al  $\rightarrow$  Al + Ge



液相線温度以上での液体の自由エネルギーをもとに、共晶温度以下の 673 K での過冷却液体の自由エネルギーを計算することによって、Köster<sup>(23)</sup>は Al-Ge合金における準安定相  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  両相の形成を議論しているが、急冷凝固によって得られる過冷却度の大きさは冷却速度の大きさに関係し、<sup>(69)</sup>また合金組成によっても過冷却度は異なると考えられている。<sup>(64)</sup>したがって同一の過冷却度で考えるよりも、過冷却度の大きさと組成の関数として自由エネルギーのヒエラルキーを考えるのが实际的であろう。温度と組成の関数として自由エネルギーのヒエラルキーを考える場合、状態図と対応させて考えるのが有意義であり、固相のマルテンサイト変態等において広く用いられる  $T_0$  曲線を利用することが考えられた。<sup>(64-66)</sup>すなわち、液体と固相の自由エネルギーが等しくなる温度と組成の関係 ( $T_0$  曲線) を図中に描くことができる。 $T_0$  曲線により上側では拡散によって液体は凝固するが、 $T_0$  曲線により下側の温度では固相の自由エネルギーの方が小さいので無拡散で固相に凝固する可能性が生じる。このように凝固現象と  $T_0$  曲線の関連を最初に指摘したのは Krishtal<sup>(70)</sup>である。しかし、最近  $T_0$  曲線により金属ガラスの形成領域が議論できることが、Boettingerら、<sup>(71, 72)</sup> Massalski,<sup>(73)</sup> Ishiharaら<sup>(66)</sup>によって指摘されてきた。ここでは、Al-Ge合金について、 $T_0$  曲線により実験結果を考察する。

AlのGe固溶体の自由エネルギー、および Al-Ge合金液体の自由エネルギーは Ansaraら<sup>(74)</sup>による平衡状態のデータを用い、過冷却液体については平衡液体を外挿して求めた。上述の二つの自由エネルギーが等しくなる組成を各温度について数値的に求め、Fig. 3-14に示す。 $T_0$  曲線より高温側では液相の持つ自由エネルギーが、Al固相の持つ自由エネルギーより小さく、液相がその温度で凝固するためには拡散によってAlとGeとの平衡相になる。しかし、 $T_0$  曲線より低温側まで過冷却された場合、自由エネルギーの大小関係は逆転し、液相はその濃度のまま無拡散で、“massive”に fcc構造のAl固溶体に凝固する可能性を有する。

実際、Al-Ge合金の急冷凝固によるAlの固溶度については多くの研究者の報告があり、その結果を Table 3-3にまとめた。平衡状態では共晶温度で最大固溶度  $2.8 \pm 0.2 \text{ at \% Ge}$  である。<sup>(14)</sup>しかし Table 3-3に示すように、最大固溶度は、 $3.1 \text{ at \% Ge}$ <sup>(29)</sup>から  $33 \text{ at \% Ge}$ <sup>(21)</sup>まで拡大すると報告されている。冷却速度が大きいほど、大きな過冷却が可能であるとすれば、Fig. 3-14に示した  $T_0$  曲線によって、液体の過冷却度を見積もることができる。例えば、 $33 \text{ at \% Ge}$ のAl強制固溶体の形成には、少なくとも共晶温度より約 250 Kの過冷却が必要であると理解される。

本研究では Table 3-1に示したように、Geの濃度が最も小さい  $10 \text{ at \% Ge}$ 合金を最大限の冷却条件で凝固した場合においても、完全なAl固溶体単相を得ることはできず、準安定相  $\gamma_1$  相あるいはGe相の形成が見られた。したがって本研究で得た試料では、その過冷却度が大きくなく、 $T_0$  曲線より上側の温度で凝固したものと思われる。しかし、 $T_0$  曲線より下側の温度まで過冷却していたとしても、核生成の頻度や核成長速度などの速度論的な要因によってAl固溶体に massiveに凝固せず、準安定平衡である  $\text{Al} + \gamma_1$  相への凝固が生じる可能性も考えられる。さらに Fig. 3-

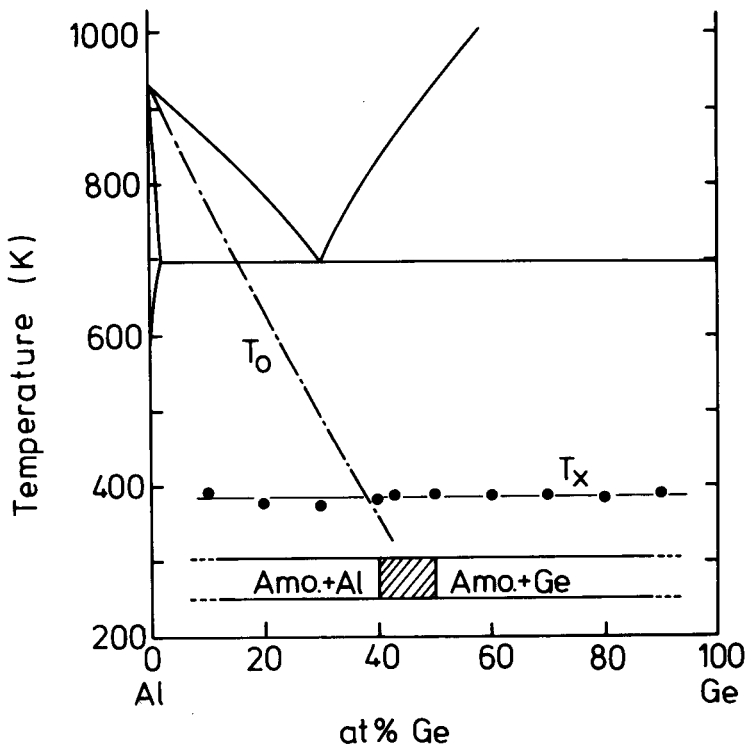


Fig. 3-14  $T_0$  curve and crystallization temperatures in the Al-Ge system.

Table 3-3 Reported solid solubility of rapid solidified Al-Ge system.

Author	Ref. No.	Year	Maximum Solubility	Apparatus
Kushnereva et al.	19	1970	7 at%Ge	X-ray
Suryanarayana et al.	16, 18, 32	1970, 71, 73	7.2	X-ray
Predel et al.	25	1972	13	X-ray
Ramachandrarao et al.	7	1972	30	TEM
Ramachandrarao et al.	21	1972	33	TEM
Laridjani et al.	27	1976	8~10	X-ray
Laridjani et al.	28	1976	3.1	X-ray
Shimomura	6	1980	10	X-ray



14に示したT<sub>0</sub>曲線は、液体とAl結晶相の自由エネルギーが等しくなる温度・組成を示すのみであり、液体と $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ , Geの各相とのT<sub>0</sub>曲線を別に考える必要がある。

まず、準安定相 $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ 相について考える。これらの非平衡相については、その存在と結晶構造の情報しか知られておらず、また本来準安定な非平衡であるため、熱力学的なデータはなく、自由エネルギーを定量的に求めることはできない。本研究より $\gamma_1$ 相、 $\gamma_2$ 相ともに50at% Ge組成までのAl rich側ではAl相と共存し、60at% Ge以上のGe rich側ではGe相と共存することが明らかとなった。そこで $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ 両相には大きな組成の相異はなく、とくに $\gamma_2$ 相については提案されているように、<sup>(23)</sup> AlGe からなる1対1の金属間化合物に相当する可能性がある。Köster<sup>(23)</sup>は、Alと $\gamma_2$ 相は準安定の共晶反応を示すと考えており、原田<sup>(75)</sup>は、その共晶温度はAl-Ge平衡相の共晶温度より、わずかに20Kだけ低いとしている。それ故、Table 3-1に示したように弱い冷却条件でも $\gamma_2$ 相を過冷却液体より形成することができたと思われる。また下村ら<sup>(6,8)</sup>によれば、 $\gamma_1$ 相はAl<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>の化合物組成に相当するとしているが、 $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ 両相とも単相として試料内に存在しないことから、そのT<sub>0</sub>曲線は金属間化合物組成より大きな組成範囲へ伸張してはいないと思われる。

Geについては、Alの固溶量が小さく、<sup>(14,15)</sup> 熱力学的データは報告されていない。状態図<sup>(76)</sup>は、GeへのAlの固溶は逆行溶解度曲線を示している。逆行溶解度曲線をとる合金の場合、最大溶解度温度の液相線組成までT<sub>0</sub>曲線が伸張する可能性があると考えられる。<sup>(77)</sup>この説が正しいとすると、Al-Ge二元合金ではT<sub>0</sub>曲線は純Geの融点より伸び出し、室温では、約70at% Ge組成に至ることになる。したがって室温まで過冷却液体を冷却することができる時、純Geより70at% Ge合金までは、過飽和にAlを含有したGeの固溶体を形成する可能性が存在する。

本研究では、Ge高濃度領域でGeの固溶体が形成されることはなく、非晶質相を形成したことから、熱力学的にT<sub>0</sub>曲線を考えるのみでは実験事実を説明できず、速度論的な要因を考慮する必要があることがわかる。しかし、以上のT<sub>0</sub>曲線に関する検討より、平衡相Al, Geがその固溶限を拡大したとしても、全組成にわたって固溶体をつくるわけではないことが明らかとなった。すなわち室温まで過冷却液体を冷却できた場合、Al側のT<sub>0</sub>曲線、Ge側のT<sub>0</sub>曲線の上側であるAl-40at% GeよりAl-70at% Geの組成範囲では平衡相Al, およびGeの固溶体は形成されないことがわかった。また準安定相 $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ と液相とのT<sub>0</sub>曲線もAl側、Ge側へ、ともに広がっているのではないと思われる。

## (b) 非晶質相の形成と結晶化の速度論

T<sub>0</sub>曲線より高温側では拡散によって平衡相Al + Geの共晶組織、あるいは、準安定相 $\gamma_1$ と $\gamma_2$ という二相が共存する組織に凝固する。急冷によって低い温度まで液体が過冷却された場

合、過冷却液体では粘性の増大により拡散が抑制される。そのため過冷却液体中では結晶の核生成・成長による凝固過程が進行せず、液体状態がそのまま凍結され、非晶質相として固化すると考えられる。したがって非晶質相の形成には自由エネルギーのヒエラルキーに加え、このような速度論的な要因を考慮する必要がある。

第5章で述べるように、急冷凝固による非晶質相（ガラス状態）と過冷却液体状態では熱力学的性質が異なり区別される。しかし同じ不規則な原子構造を持つという意味では、第一近似で、非晶質固体と過冷却液体を同一視して考えることができよう。いま室温で過冷却液体（非晶質固体）が存在したとして、この液体状態が加熱時に結晶に変態する過程を考える。この結晶化過程は通常、核生成・成長の段階に分かれるが、いまこれを区別せず、一つの熱活性化過程で表すことができるとする。すなわち、温度に依存せず、同一の機構で反応が進行するものとし（iso-kinetic）、また途中の状態は結晶化の進行度合に依存しないものとする。このとき、ある温度  $T$  において一定の反応率  $x_0$  ( $0 \leq x_0 \leq 1$ ) に達するまでの反応時間  $\tau$  は、

$$\tau = \tau_1 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3-5)$$

と書ける。<sup>(78)</sup>ここで  $\tau_1$  は定数、 $E$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数である。加熱時における反応率  $x_0$  が各温度  $T_i$  での反応率  $\Delta x_i$  ( $= \Delta t_i / \tau(T_i)$ ) の和で表せるという加算則<sup>(8, 78)</sup>が成り立つとき、

$$x_0 = \sum_i \Delta x_i = \int_0^t \frac{1}{\tau(T_i)} dt \quad (3-6)$$

が成り立つ。  $t$  は温度  $T$  に至るに要する時間で、室温を  $T_0$  とすると、

$$T = T_0 + \alpha t \quad (3-7)$$

の関係がある。ここで  $\alpha$  は加熱速度で一定とする。式(3-5)、(3-7)により式(3-6)の積分を温度  $T$  について実行すると、

$$x_0 = \frac{R}{\alpha \tau_1 E} \cdot \{T^2 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) - T_0^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\} \quad (3-8)$$

を得る。ここで近似式(3-9)を用いた。<sup>(60)</sup>

$$E_i(-y) = \int_{-\infty}^y \frac{\exp(-y)}{y} dy = \exp(-y) \cdot \left(\frac{1}{y^2} - \frac{1}{y}\right) \quad \text{for } y \gg 1 \quad (3-9)$$

式(3-8)で適当な数値を代入すると、第二項が十分無視できるので、

$$\frac{T^2}{\alpha} = \frac{x_0 \tau_1 E}{R} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3-10)$$

$x_0$ 、 $\tau_1$  を  $\tau_0$  とおくと、前出の式(3-4)、Kissingerの表現<sup>(59, 79)</sup>を得る。

$$\ln\left(\frac{T^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT} + \ln\left(\frac{R}{\tau_0 E}\right) \quad (3-4)$$

式(3-4)は、反応率  $x$  の時間微分  $dx/dt$  が、

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (3-11)$$

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3-12)$$

と表せる場合の Kissingerの解に一致する。非晶質金属の結晶化に関する研究のうちで、等温焼

鈍中のkineticsは式(3-11)に従うという報告はまれにしかすぎないが、等速加熱の条件に式(3-4)を適用して解析した研究はきわめて多い。Shingur<sup>(6)</sup>は上記のように加算則を用いることにより式(3-4)の成立を導いた。そこで本研究では式(3-49)を用いて前章3.2(d.iv)でAl-Ge合金の非晶質相の結晶化を解析した。

前章で得た速度パラメータ $\tau_0$ とEより、

$$\tau = \frac{\tau_0}{x_0} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3-13)$$

の関係から、温度Tにおける反応時間 $\tau$ を求めることができる。前節ではDSCのピーク温度から各パラメータを求めたが、ピーク温度までの反応率 $x_0$ は約0.6であった。 $x_0 = 0.6$ として、式(3-13)によりTable 3-2のデータから $\tau$ を求めると、Fig. 3-15に示す等温変態曲線(TTT図)を描くことができる。Fig. 3-15により、例えば、室温300Kにおいて非晶質相から $\gamma_1 + \text{Al}$ への分解時間を求めると、 $7.5 \times 10^5 \text{sec}$ (約9日間)という値となり、前節で例示したように、実際の分解時間(約一週間)とよく対応する。また $\gamma_1$ と $\gamma_2$ 相の分解時間は、接近しているが、これはFig. 3-11に示した $\gamma_1, \gamma_2$ 両相の共存する試料のDSC曲線によく対応している。

さて、温度 $T_1$ まで液体が準安定的に過冷却している場合について考える。この温度 $T_1$ よりさらに過冷却液体が冷却される際、液体が結晶に変態する場合、加熱の際と同じく、加算則が成立すると考える。温度Tでは冷却速度 $\beta$ で低下する。

$$T = T_1 - \beta t \quad (3-14)$$

このとき、式(3-6)の積分を実行し、前述と同一の近似を行うと、

$$\frac{T_1^2}{\beta} = \frac{x_0 \tau_1 E}{R} \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right) \quad (3-15)$$

となる。温度 $T_1$ の液体を冷却するときの結晶化の速度式は、温度 $T_0$ の液体を温度Tまで加熱したときに結晶化する速度式と相似の速度式で表すことができる。過冷却液体とガラス状態を同一とみなすことにより、その結晶化の速度式のパラメータは同一と考える。このとき式(3-15)を温度 $T_1$ について解けば、冷却速度 $\beta$ のとき結晶化反応率 $x_0$ だけ進行するのに必要な過冷却液体の温度 $T_1$ を見積もることができる。

ここでは非晶質相が $\gamma_1$ とAlに分解する過程を、液体が $\gamma_1$ とAlの固相に凝固する過程とみなし、非晶質相がAlとGeに分解する過程を、液体がAlとGeの固相に凝固する過程と同一と考える。このときTable 3-2に示した実験データより、冷却速度 $\beta$ 、 $x_0 = 0.6$ のときの過冷却温度 $T_1$ を式(3-15)により数値的に求めることができる。液体が $\gamma_1$ とAlに凝固を開始する温度 $T_1$ を $\beta = 10^5 \text{K/sec}$ について求め、液体がAlとGeに凝固を開始する温度を $T_2$ として $\beta = 10^3 \text{K/sec}$ について求め、 $T_1$ と $T_2$ を各組成についてFig. 3-16に示した。 $T_1$ 温度と $T_2$ 温度を組成について結んだ曲線を、それぞれ $T_1$ 曲線、 $T_2$ 曲線と呼ぶことにする。

結晶化温度は、Table 3-2に示したように、組成によらず、ほぼ一定であったが、結晶化の活性化エネルギーが組成によりわずかに異なるため、式(3-15)より求めた $T_1$ 曲線、 $T_2$ 曲

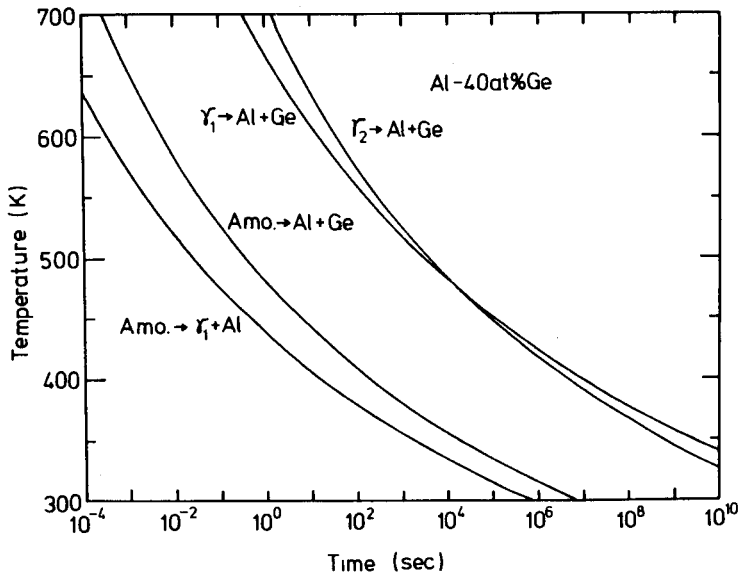


Fig. 3-15 Calculated time-temperature transformation (TTT) diagram drawn on the equation (3-13), where the parameters in equation (3-13) are evaluated by equation (3-4).

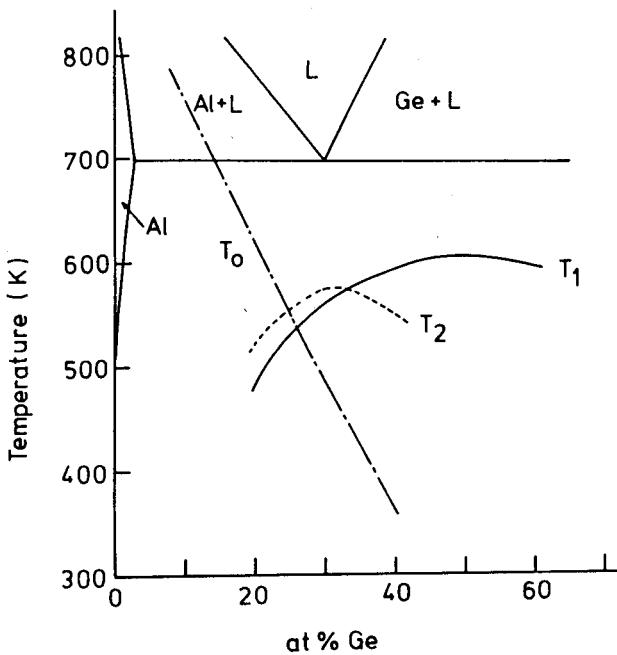


Fig. 3-16 Calculated  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  curves drawn on the phase diagram of Al-Ge binary system.

線は組成に依存性をもつ。自由エネルギーのヒエラルキーを表す  $T_0$  曲線と、速度論にもとづく  $T_1$  曲線、 $T_2$  曲線をあわせて考えると非晶質相形成を次のように説明することができる。 $T_1$  曲線は約27at%Geより高濃度Ge組成では、 $T_0$  曲線より高温側にある。この高濃度組成で、 $T_1$  曲線温度以下に液体を過冷却することができ、さらにその後  $10^5$  K/sec の冷却速度で冷却する場合を考える。このとき過冷却液体は  $T_1$  温度以下で、核生成・成長による結晶の凝固が始まったとしても、その速い冷却速度のため原子の移動度が低減し、凝固界面の進行が著しく抑制される。したがって冷却により液体状態が凍結され、非晶質固体すなわちガラス状態となる。Fig. 3-16に示した  $T_1$  温度から凝固が開始したとすれば、室温では結晶相の割合が 0.6となる。Al-40 at%Geないし Al-50at%Ge組成では、液相線温度から約 200Kの過冷却量で  $T_1$  曲線に到達する。この 200Kの過冷却中に凝固が開始しない場合は、たとえ  $T_1$  温度から凝固（結晶化）が始まったとしても、室温まで冷却した時、試料に含まれる結晶相  $r_1$  + Alの割合は 0.6にすぎず、残部は非晶質相となっている。

$T_2$  曲線は過冷却液体がAlとGeの二相に凝固する場合に関するもので、Fig. 3-16に示した  $T_2$  曲線まで液体が過冷却した場合、AlとGeへの凝固を抑制し、室温において非晶質相を形成するには、 $10^3$  K/sec の冷却速度でよいことを表す。例えば、Al-30at%Ge合金の液体状態を約 550Kまで過冷却したとき、 $10^3$  K/sec の冷却速度で冷却すると、AlとGeの平衡相への凝固を抑制することができるが、 $r_1$  とAlの非平衡相への凝固を抑制するためには、 $10^5$  K/sec 以上の冷却速度が必要なことを示す。このような推論は Table 3-1に示した冷却条件と形成される相の関係をよく説明することができる。

以上により Al-Ge合金の非晶質相の形成には熱力学的条件と速度論的条件の二つが必要なが理解される。すなわち、①無拡散変態が生じないように、 $T_0$  温度以上で液体が凍結されること、②与えられた冷却速度、例えば  $10^5$  K/sec で冷却されるとき、液体の  $r_1$  + Al相への凝固温度（ $T_1$  温度）よりも低い温度にまで液体を過冷却し、準安定相  $r_1$  の形成を抑制すること、の二点が必要である。したがって、液相線、 $T_0$  曲線、および  $T_1$  曲線を考慮すると、非晶質相の形成容易組成は約30at%Geより約50at%Geまでと推測され、これは実験結果とよい一致を示した。

### 3. 4 Al-Fe-Ge合金の非晶質相

#### (a) 非晶質相の形成

前節までに述べた Al-Ge合金では急冷速度が最も大きいガン法により、ようやく非晶質相

の形成が可能であり、非晶質相は熱安定性に欠けていた。本節ではこれらの欠点をおぎない、かつAlを主成分とする非晶質金属の作成を目的として三元系合金の急冷凝固を行った結果について述べる。

前節で、T<sub>0</sub>曲線より上側の温度で過冷却液体状態が凍結され固化すると非晶質相となることを述べた。この際、複雑な結晶構造をもつ非平衡結晶相 $r_1, r_2$ の形成を抑制することが必要である。しかし、Al-Ge合金の非晶質相の形成はこれら化合物組成近傍でむしろ容易となった。これは金属間化合物が存在していても、金属間化合物と液相との間のT<sub>0</sub>曲線に広がりがない場合で、かつ金属間化合物が容易には結晶構造を組み上げることができない結晶相である場合、非晶質相の形成が可能であることを示している。

したがって Al-Ge合金を三元系に拡張するにあたり、Al基の平衡状態図に多くの金属間化合物の形成が記されている Al-Fe系と組み合わせることとした。Al-Fe二元系ではAl側の組成で、Al<sub>3</sub>Fe, Al<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Feの平衡金属間化合物<sup>(80)</sup>と、Al<sub>6</sub>Feの非平衡相<sup>(81)</sup>の形成が知られている。Al-Fe-Ge三元系については研究報告例が見当らず、金属間化合物の存在は不明であるが、実用合金であるAl-Fe-Si三元系については多くの化合物の存在が知られている<sup>(82)</sup>ことから、Al-Fe-Ge合金についても、金属間化合物の存在が類推され、非晶質相手の形成が期待される。

本研究では作成した母合金をガン法により急冷凝固をおこない、試料を作成した。ガン法は Al-Ge合金の急冷凝固と同一の装置を使用した。冷却基板は液体窒素で冷却した純銅板とし、溶湯温度は母合金の示差熱分析(DTA)により決定した液相面温度より約150K高くした。これはDTAでは液相面温度の決定がいくぶん不正確となることを見込んだためである。溶湯温度が高い場合、噴出の際飛散する量が多いため基板付着量が減少するので、Al-Ge合金の場合より溶湯量を多くした。

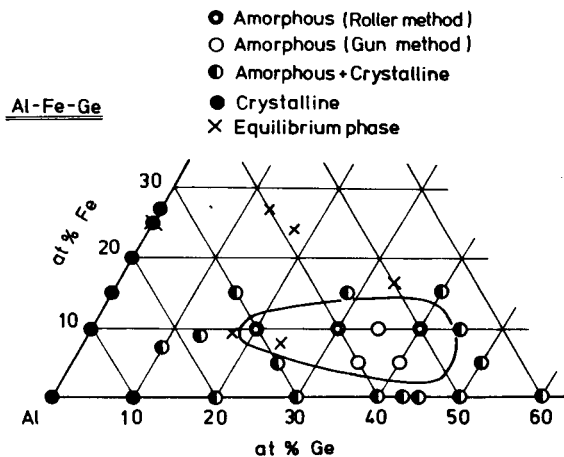


Fig. 3-17 Compositions studied in the Al-Fe-Ge ternary system, where the rapidly quenched phases and equilibrium phases are indicated by symbols.

ガン法によって得られた試料についてX線回折，電子線回折を行った結果より判断した非晶質相の有無をFig. 3-17にまとめて示す。白丸印(○)は，X線回折，電子線回折，ともに結晶相の存在が認められなかった組成を示す。また半月印(◐)は，どちらかの実験方法により結晶相の存在が検出されたが，同時に非晶質相の存在も認められた組成を示す。黒丸(●)は非晶質相の存在が全く認められなかった組成を示す。ここで Al-Ge合金について，40~50at%Ge合金組成では，溶解量が多いため，第4.2章で示した最大の冷却条件よりはやや劣るので，◐印で示した。中間相 Al<sub>3</sub>Feの組成でガン法により非晶質化できる<sup>(83)</sup>と報告されているが，本研究では非晶質相の形成を認めることができなかった。

Fig. 3-17の実線内の3つの組成，Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>20</sub>，Al<sub>60</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>，Al<sub>50</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>40</sub>において，単ロール法，および双ロール法による急冷凝固をおこなったところ，得られた試料は厚さ約20μm，幅約3mm，長さ数十mm程度のリボン状であった。試料はきわめて脆く，電解研磨による薄膜化が困難であり電子顕微鏡観察はできなかった。しかし，X線回折では結晶相の存在を示すブラッグの回折ピークがみられず，ブロードな回折パターンのみが観測されたため，3つの組成では非晶質相のテープが作成できたものと判断した。

## (b) 非晶質相の電子線回折

Al-Fe-Ge合金で得られた非晶質相のX線回折図において結晶相の含有を示す回折ピークは認められない。しかし，非晶質相に特有の散漫なヘイロー(halo)・パターンの強度は小さく，それを分離して干渉関数を算出することはできなかった。そこで，ガン法による試料の透過電子顕微鏡(TEM)観察により視野全体が均質な非晶質相であることが確認された薄膜部分について，その制限視野電子線回折像を比較した。ここで回折像は約1μmの制限視野より得た。Fig. 3-18にその例を示す。Alの多い組成のAl<sub>69.2</sub>Fe<sub>15.4</sub>Ge<sub>15.4</sub>合金においては，強い散乱強度のヘイローリングの内側に弱い散乱強度のヘイローリングが存在している。ところがGeの多いAl<sub>45</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>45</sub>合金では，内側のヘイローリングの方が外側のヘイローリングより強い散乱強度を示した。

マイクロ・フォト・デントメトリによって電子線回折像の写真ネガにおける黒化度を測定した結果より，散乱ベクトル $s (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$ の関数として電子線散乱強度をFig. 3-19に示す。ここではFeの添加量を10at%と一定とした数種の非晶質合金について得られた結果を示した。 $s$ の小さい部分の散乱強度はダイレクト・ビームによるバックグラウンドである。Geの添加量の少ない14at%Ge合金では $s$ の小さい第1ヘイローの強度は， $s$ の大きい第2ヘイローの強度よりも小さいが，Geの添加量の多い45at%Ge合金では，第1ヘイローと第2ヘイローの強度が逆転している。またFig. 3-18では判別しがたい第3ヘイローも検出され，第4ヘイローもわずかに識別できる。



Fig.3-18 Selected area diffraction patterns of  $\text{Al}_{69.2}\text{Fe}_{15.4}\text{Ge}_{15.4}$  and  $\text{Al}_{45}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{45}$  amorphous alloys.

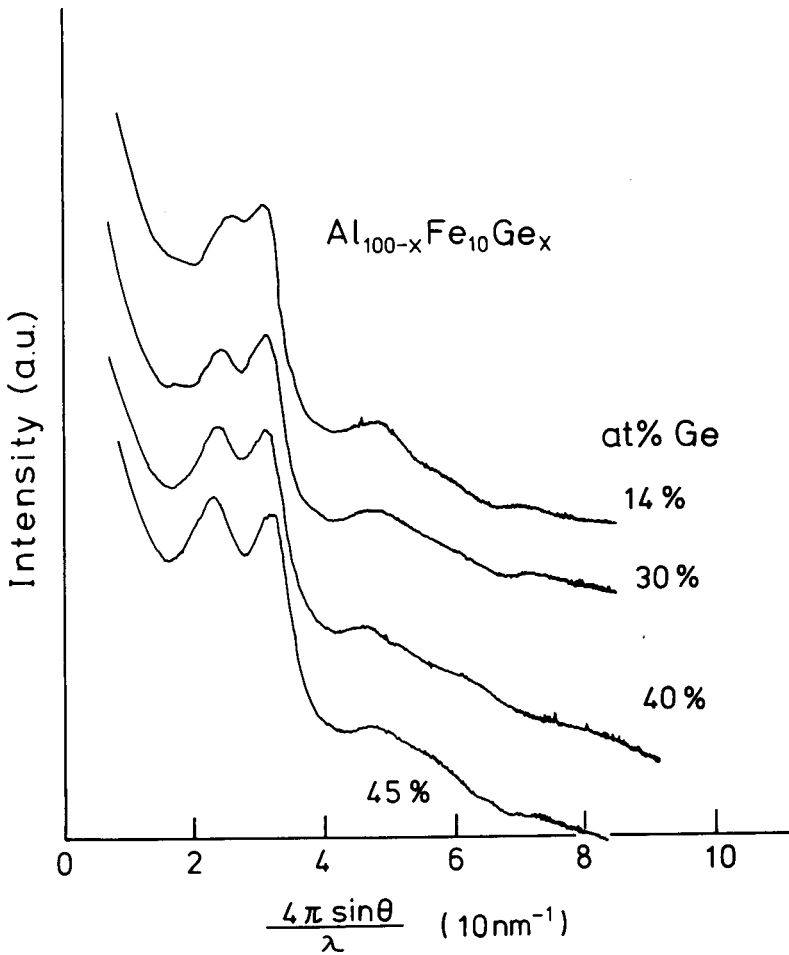


Fig.3-19 Microdensitometric traces of the diffraction patterns of  $\text{Al}_{100-x}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_x$  alloys.



第1ヘイローのピーク位置はGeの添加量増大にともないsの小さい方へ第2ヘイローのピーク位置はsの大きい方へとシフトした。複数の試料の複数の視野より撮影した写真よりヘイローのピーク位置を求め、Fig. 3-20に示す。ここでは Al-Ge合金へのFeの添加という観点から、一定のFe濃度に対し、Geの濃度についてヘイローのピーク位置を示す。第3.2(b)節で述べたようにGeの組成に対して、Al-Ge二元合金ではピークの位置はほぼ一定である。また純Ge蒸着膜より得られたGeのヘイローの位置<sup>(24)</sup>に近かった。同様にFeを添加した合金でもGeの濃度が大きいところでは第1、第2ヘイローの位置はGeに近い。しかし、第3ピークの位置はFe添加の三元合金では約 $48\text{nm}^{-1}$ であり Al-Ge合金のそれ ( $s = 52.0 \pm 0.8\text{nm}^{-1}$ )と異なった。また三元合金でGeの濃度が小さく、Alの濃度が高い組成では、第1、第2ヘイローも Al-Ge二元合金と相違があらわれ、純Al結晶の(111)、(200)面のブラッグ反射位置に近づいた。

これらの電子線回折像を定量的に取り扱うためには、第3.2(b)節で議論したように、電子線に対する原子散乱因子  $f_i$  と組成  $i$  による重み  $C_i$  の関係より、各元素間の部分干渉関数に分離する必要がある。電子線回折像は主として Al-Al, Al-Ge, Ge-Geの各部分干渉関数の和として近似できるが、Al-Fe, Fe-Ge, Fe-Feの各部分干渉関数の三つの寄与が、全体の強度に対し約20

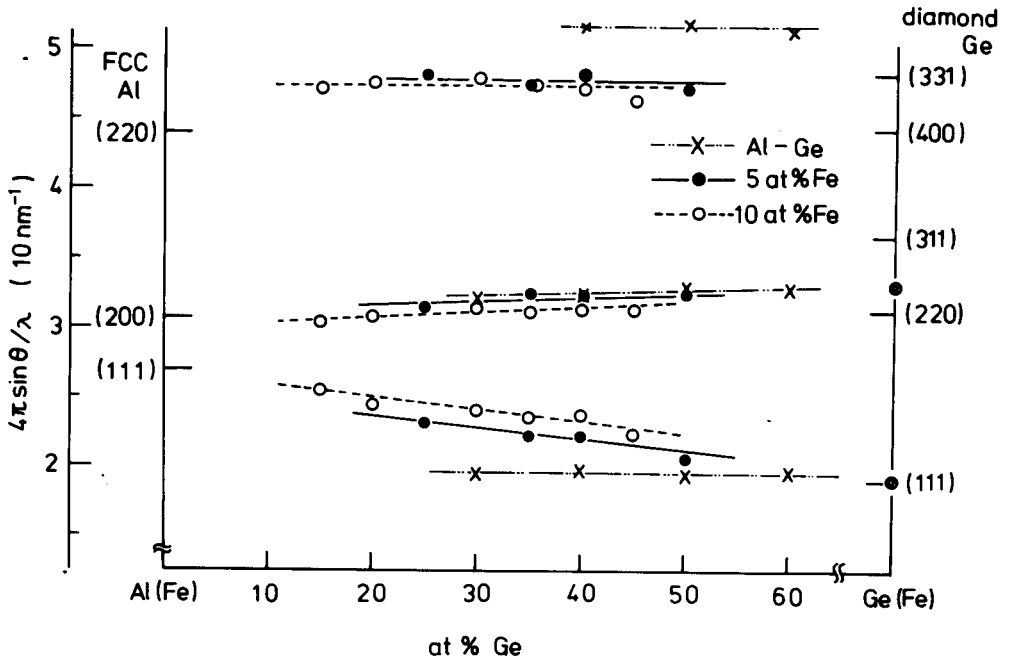


Fig. 3-20 Scattering vectors ( $s = 4 \pi \sin \theta / \lambda$ ) of Al-Fe-Ge alloys as a function of Ge concentration. Diffraction peak positions of crystalline Al and Ge are also shown.  $\odot$  indicate the peak position for the deposited amorphous Ge [Ref. 24]

%程度であり、これらを無視することはできない。AlとGeの相互の位置関係に加え、FeとAl、Geの関係を含めて電子線回折像を検討する必要がある。EXAFS (Extended X-ray Absorption of Fine Structure) や、Feの同位体による Mössbauer効果など、三つの元素の寄与を分離できるような実験手法が、今後三元合金における原子配置構造を明らかにしていくものと思われる。

本研究の電子線回折の結果より定性的に次のように非晶質構造を推測することができる。電子線回折像は原子のまわりの近距離秩序を示すものであるから、Geの多い組成では、ダイヤモンド構造の純Ge結晶に、またAlの多い組成では fcc構造のAlの結晶に似た非晶質構造に対応すると思われる。Al-Ge二元合金では、Alの多い組成であっても、Geの結晶構造に近い原子配置をとるよう束縛されていたAl原子は、Feの添加によって、Al本来の fcc構造に近づくことが可能となる。もっとも、Feの過剰な添加は、Al-Fe-Ge 元系に存在する金属間化合物の原子配置にも近い構造となるようである。これは、後述のいくつかの結晶相の電子線回折点が、非晶質相のヘイローピーク位置に近いところに集まることによって推測された。Al原子は fcc構造に近い原子配置をとるものの、fcc 結晶相とはならず、三元系化合物の原子配置に近い原子配置に近い原子配置でもあるため、急冷凝固により非晶質相となるものと思われる。

### (c) 結晶化温度

本研究で得られた非晶質相の結晶化過程について述べる。試料を純Al製のパンにつめ、DSCに装入し、加熱速度0.33K/sec (20K/min) により、熱分析をおこなった。Fig. 3-21に、DSC曲線の例を示す。比較のために第3.2章で述べた Al-40at%Ge合金のDSC測定結果も示した。Al<sub>50</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>40</sub>合金では、4つの発熱ピークが見られるのに対し、Al<sub>60</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>、Al<sub>70</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>20</sub>合金では、顕著な発熱ピークは1つである。また Fig. 3-21 に示したようにAl<sub>60</sub>Ge<sub>40</sub>合金の694Kの大きな吸熱ピークは Al-Ge二元共晶反応に対応する。ところが、Al-Fe-Ge三元合金にはこの共晶反応のピークはみられず、793Kに鋭い吸熱ピークがみられることから三元系の変態反応がおこるようである。

DSC熱分析曲線上の発熱ピークのうち、最も低温にあるものを非晶質相の結晶化によるものと考え、そのピーク温度を結晶化温度としてFig. 3-22にまとめた。ガン法、単ロール法、双ロール法によって作成した非晶質相の熱分析曲線はほぼ一致したので、Fig. 3-22にはガン法による試料のデータを示した。結晶化温度は Al-Ge合金の約 390Kに比べ、Al-Fe-Ge三元合金ではFeの添加量の多いほど結晶化温度は高くなった。本研究で調べた合金のなかで最も結晶化温度が高いものは、Fig. 3-21にそのDSC曲線を示したAl<sub>60</sub>Fe<sub>10</sub>Ge<sub>30</sub>合金 (結晶化温度、576K) で、その組成はもっとも非晶質化しやすい組成範囲と一致した。このように Al-Ge合金にFeを添加すると非晶質相の熱安定性は向上した。

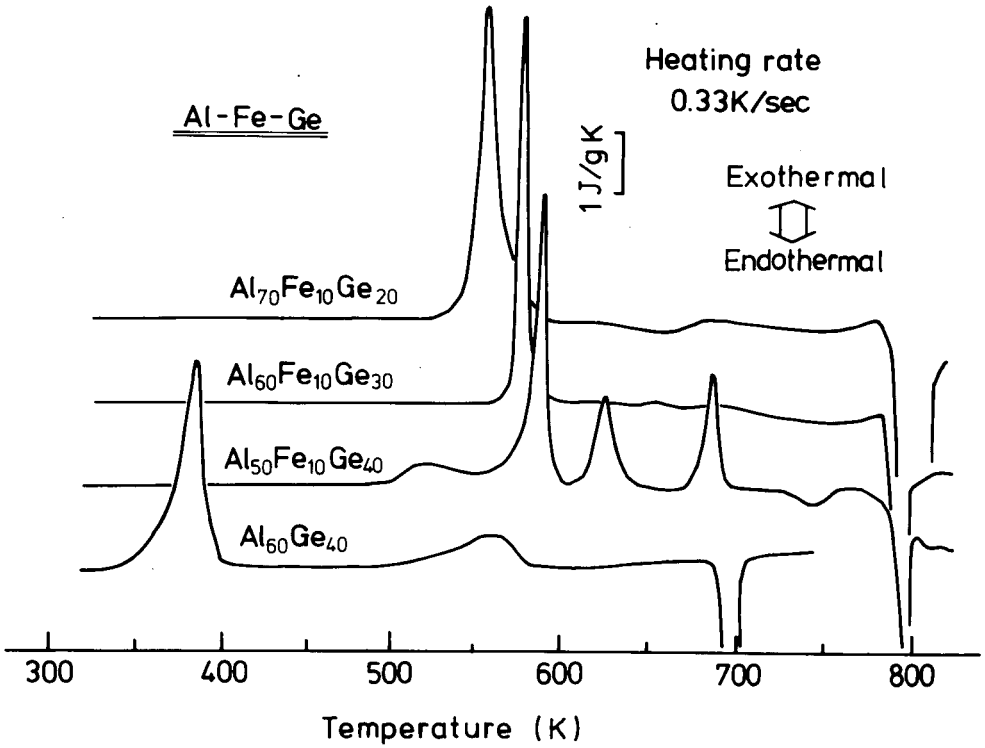


Fig.3-21 DSC thermograms of  $\text{Al}_{60}\text{Ge}_{40}$  alloy and Al-Fe-Ge ternary alloys.

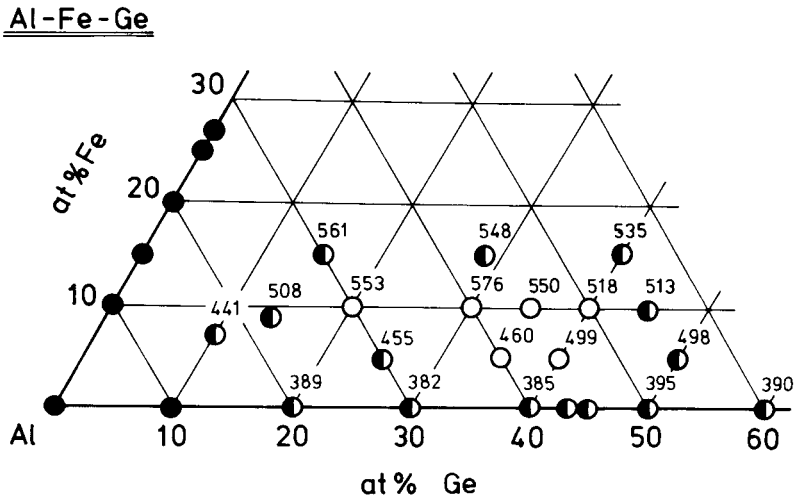


Fig.3-22 Crystallization temperatures of the specimens quenched by gun method in Al-Fe-Ge ternary system, where the symbols representing the obtained phases are the same as Fig.3-15.

#### (d) 金属間化合物

Al-Fe-Ge三元系においては、現在平衡状態図は知られていない。そこで、本研究で用いた母合金をもちいて、本合金系に存在すると思われる三元化合物について検討した。

銅製鑄型に鑄込まれた母合金を Al-Ge二元系共晶温度 (697 K) より24 Kだけ低い 673 K で 600ksec焼鈍した。この焼鈍された試料 (焼鈍材と呼ぶ) の断面にみられる相をX線マイクロアナライザー (EPMA) により定量分析した。非晶質相の形成容易組成であった  $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{30}$  合金の焼鈍材の組織写真 (二次電子像) を Fig. 3-23 に示す。図中の A, B, C, D 各部分を分析した結果を, Table 3-4 に示す。Fig. 3-23 の左側の部分 (B) は Al と Ge の二元共晶組織であり, Ge の一部は粗大化している (A)。また右側 (C, D) は, Al および Ge とは組成の異なる二つの相の包晶あるいは包析組織となっており, 全体としては本試料は 4 つの相からなる非平衡組織であった。

同様に Al-Fe-Ge 三元系の六種類の合金の焼鈍材について, その組織と組成について分析したところ, 供試材はすべて四相共存となり, 焼鈍温度 673 K では非平衡な相を含んでいた。数種の試料に同一組成の相が含まれており, それらの分析値により整理すると, Al-Fe-Ge 三元系合金には, Al および Ge と, 少なくとも六種類の金属間化合物が存在することが明らかとなった。金属間化合物の組成を Fig. 3-17 に X 印で示した。Table 3-4 に例示したように Al は数 at% の Ge を固溶し, Ge は約 1 at% の Al を固溶していた。またほぼ  $\text{Al}_3\text{Fe}$  の組成に近い金属間化合物は数 at% の Ge

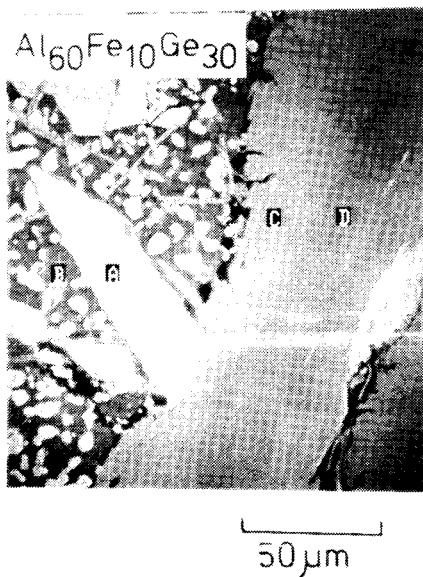


Fig. 3-23 Scanning electron micrograph (SEM) of  $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{30}$  alloy annealed at 673 K for 600ksec.

Table 3-4

Results of the quantitative analysis (EPMA) in  $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{30}$  alloy, where the analyzed regions were shown in Fig. 3-23.

Area	Comp. (at%)	Al	Fe	Ge
	A		0.7	0.5
B		98.0	0.1	1.9
C		67.7	7.1	25.2
D		74.1	23.4	2.5

を含有し、つねに包晶組織の中心部に針状の形態となって存在した。

焼鈍材の粉末X線回折測定を行ったところ、すべての試料について fcc構造のAl、およびダイヤモンド構造のGeが検出された。これは焼鈍材に含まれるAlとGeの二元共晶組織を反映したものである。またいくつかの試料に共通する回折線は、3ないし4タイプの回折線群に分離できる。しかし、これらは  $Al_3Fe$  を含む、すべての二元系金属間化合物の回折位置に一致しなかった。Al-Fe-Ge三元系の金属間化合物の回折線の数が多いことから、立方格子をもつ結晶構造ではないが、単結晶が得られなかったのでその結晶格子を確定することはできなかった。

粉末の示差熱分析(DTA)を行ったところ、5at%FeのAl-Fe-Ge合金には、すべて697KにAl-Ge二元系共晶反応によると考えられる吸熱ピークが認められた。10at%Fe合金では697Kの吸熱ピークは小さく、代わって790Kおよび815Kに三元系不変反応によると思われる吸熱ピークが見い出された。前者は、Fig. 3-21に示した急冷凝固試料の示差走査熱分析(DSC)曲線における793Kの吸熱反応に相当する。この790~793Kの不変反応は三元系金属間化合物の関与するものであると思われるが、その温度はAl-Ge二元共晶温度より高いことから、少なくとも三元共晶反応ではあり得ない。Al-Ge系に対するFeの添加は融点を上昇させると共に、非晶質形成能を向上させる。従来、非晶質形成能が合金添加により向上するのは、融点の低下によるものと考えられていたが、<sup>(84)</sup>本研究結果は逆の傾向を示した。

本研究で得られた非晶質形成域は、Fig. 3-17に示したように、金属間化合物組成では完全な非晶質相が得られないことから、金属間化合物の形成を阻害することが非晶質相の形成に有効であると推測される。金属間化合物の結晶構造が、大きな単位胞の複雑な格子である場合、原子の拡散が遅い過冷却液体中では金属間化合物の結晶化が困難になる。その際、化合物組成からわずかにはずれた合金組成では、原子移動がますます必要になり金属間化合物の形成が阻害されるものと思われる。Al-Fe-Ge合金では多くの金属間化合物の存在することも非晶質相形成に有利に働くと考えられる。なお、非晶質相の電子線回折像が化合物やAl結晶の回折像に類似していたことは上述の推論を裏づけるものと思われる。

### 3. 5 Al-Fe-Si合金の非晶質相

#### (a) 非晶質相の形成

前章 3.4で金属間化合物を有する三元系Al-Fe-Ge合金で非晶質合金テープの作成に成功したことから、本節では、同様に金属間化合物の存在が知られているAl-Fe-Si合金の非晶質化を試みることにした。特にAlの多い組成での非晶質化を目的とする。

Al-Fe-Si 合金は実用工業材料として用いられている合金であり、その平衡相、および平衡状態図に関する研究は多い。<sup>(85-92)</sup> 最近でも化合物組成に議論の余地があり、<sup>(92)</sup> 検討が続けられている。ここではWilley<sup>(82)</sup>とRivlin<sup>(92)</sup>によってまとめられた化合物をFig. 3-24にX印で示した。

ガン法および片ロール法による急冷凝固を行ない、その急冷試料をX線回折、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察した結果をFig. 3-24に示す。ガン法により、多くの組成で非晶質相の形成に成功したが、片ロール法によって非晶質相が得られたのは $Al_{69.6}Fe_{13.0}Si_{17.4}$ 合金のみであった。この組成は金属間化合物 $\beta$ 相 ( $Al_9Fe_2Si_2$ ) [単斜晶,  $a = 0.612\text{nm}$ ,  $b = 0.612\text{nm}$ ,  $c = 4.15\text{nm}$ ,  $\beta = 91^\circ$ <sup>(87)</sup>] よりも、わずかにSiが多くFeの少ない組成である。このように $\beta$ 相の化学量

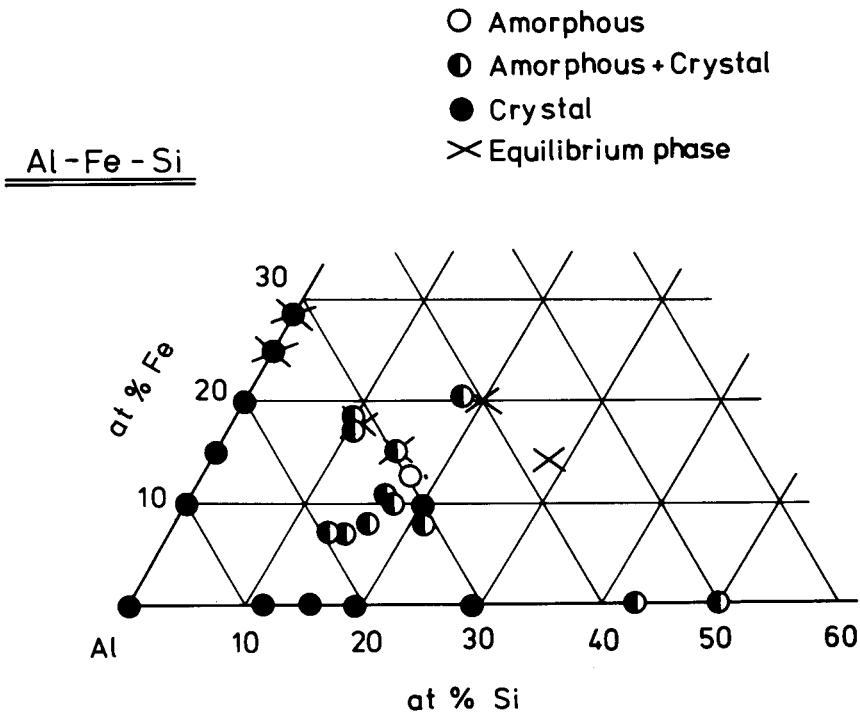


Fig. 3-24 Compositions studied are shown in Al-Fe-Si ternary system, where equilibrium phases are indicated by symbols (×).  
 ○: amorphous state quenched by single roller method,  
 ◐: amorphous state quenched by gun method, but amorphous state with crystalline phases by single roller method,  
 ●: fully crystalline state quenched by gun method.

論的組成からわずかにずれた組成で、片ロール法によって非晶質相の形成が可能であったことは、そのような組成で過冷却液体が結晶相へ massive に変態することが困難であるためである。化学量論的組成からのズレが大きいときには、他の初晶の結晶相が過冷却液体より晶出するため、完全な非晶質相を得ることができなかった。

急冷凝固した  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  合金は結晶相と同様非常にもろいが、その X 線回折測定によれば、ガン法による試料も、片ロール法による試料も、ともに結晶相によるブラッグの回折線は検出できなかった。これらの試料を TEM 観察した結果を Fig. 3-25 に示す。明視野像には表面の凹凸以外に何のコントラストも見られず、その制限視野回折像は散漫なヘイロー図形を示すことから、両試料は非晶質相である。制限視野回折像のヘイローピーク位置は  $s (= 4\pi \sin \theta / \lambda)$  で表わすと、26.7, 31.3, 49, 60, 77  $\text{nm}^{-1}$  であった。これは前章 3.4 で調べた  $\text{Al}_{69.2}\text{Fe}_{15.4}\text{Ge}_{15.4}$  合金のそれ (26.3, 31.4, 49, 60  $\text{nm}^{-1}$ ) にきわめてよく似た値であり、さらに非晶質  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  合金から結晶化して晶出する Al 結晶の (111), (200) 回折線の位置 (26.87 および 31.4  $\text{nm}^{-1}$ ) によく対応していた。遷移金属を主成分とする非晶質合金では一般に、第 1 ヘイローがサブピークのある第 2 ヘイローよりも強い散乱強度を示すのに対し、 $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  合金やいくつかの Al-Fe-Si 合金では内側の二つのヘイローと外側の二つのヘイローという組合せから成り立っている。このように、Al-Fe-Si 合金、Al-Fe-Ge 合金のうち Al の多い組成でその電子線回折像が類似していることから、ともに、その非晶質構造が結晶 Al の原子配置に似ていることを示している。

#### (b) $\text{Al}_{69.5}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$ 非晶質合金の熱分析

ガン法と片ロール法によって得た  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  合金を、加熱速度 0.33 K/sec で DSC 熱分析した結果を Fig. 3-26 に示す。両試料において 2 つの発熱ピークが観測されたがこれらは結晶化によるものである。ガン法によって急冷凝固した試料は、片ロール法によるものと比べ、試料内に冷却条件の不均一性があるために、発熱ピークはブロードで小さい。両試料の二つの発熱ピークの発熱量の平均値を Table 3-5 に示す。

TEM 観察および X 線回折測定により、これらの 2 つの発熱ピークは fcc Al の晶出 (低温側ピーク) および単斜晶  $\beta\text{-Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2$  (高温側ピーク) の結晶化によるものであることがわかった。Fig. 3-27 にガン法によって急冷凝固した  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  合金の熱処理材の TEM 観察結果をしめす。Fig. 3-27(a) は DSC 測定によって見い出された二つの発熱ピークの間温度、603 K まで加熱した試料の組織である。Fig. 3-27(b) は第 2 ピークより高い温度 703 K まで加熱した試料の組織である。ここで加熱は DSC 熱分析と同じ加熱速度でおこなった。603 K まで加熱した試料では微細な Al 結晶が非晶質母相に均一に晶出しているのに対し、703 K まで加熱した試料で

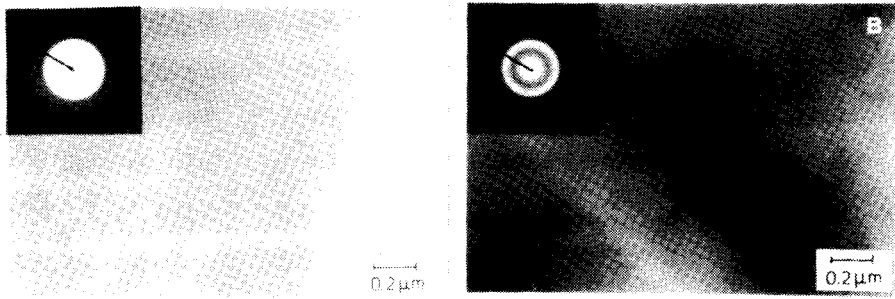


Fig. 3-25 Transmission electron micrographs and their selected area diffraction patterns for rapidly quenched  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  alloys by single roller method (A) and gun method (B).

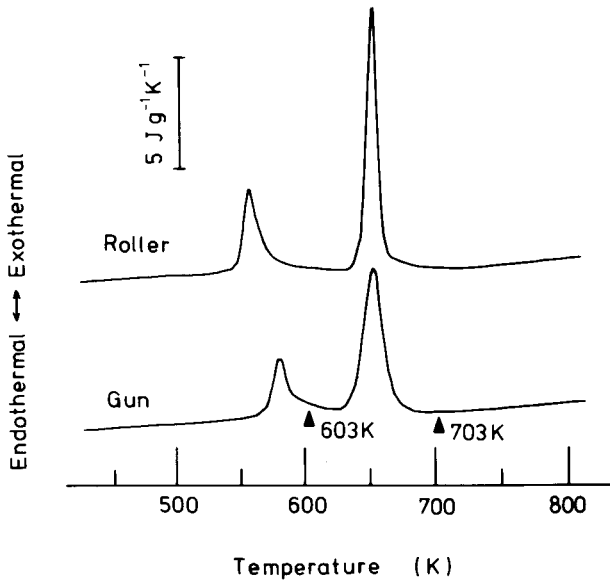


Fig. 3-26 DSC thermographs for alloys of  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  quenched by the gun method and single roller method with the heating rate of  $0.33\text{ K/sec}$ .

Table 3-5 Exothermal heat of crystallization for  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  amorphous alloy determined by DSC analysis.

	First crystallization fcc Al	Second crystallization monoclinic $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$
Gun	1.46kJ/mol	3.89kJ/mol
Roller	2.16kJ/mol	4.30kJ/mol



はAlの結晶粒が粗大化している。母相は  $\text{Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$  に変態している。なおこの変態温度はDSC測定によれば、Fig. 3-26に示したように、ガン法、ロール法による相違がない。これはAl晶出後の母相濃度が化学量論的組成であるため、製造法による結晶化温度の差がないと考えられる。

結晶化温度として発熱ピーク温度 $T_p$ をとり、その加熱測度 $\alpha$ の依存性を調べ、Fig. 3-28に示す。第3.2章で示した Kissingerの連続加熱による相変態の解析法を用いて、結晶化のみかけの活性化エネルギーを算出し、Fig. 3-28に記入した。低温側の発熱ピークの活性化エネルギーは高温側のピークのそれより大きい。このような結晶化の活性化エネルギーの相違は、Al結晶相の形成には長距離の拡散過程が必要なのに比べ、 $\beta\text{-Al}_9\text{Fe}_2\text{Si}_2$ 化合物相の結晶化は in-situの無拡散変態であるためと考えられる。また、Al-Ge二元合金の結晶化温度、活性化エネルギーは、それぞれ約 390 K, 約 110 kJ/mol,  $\text{Al}_{60}\text{Fe}_{10}\text{Ge}_{30}$  合金の場合それぞれ 576 K, 317 kJ/mol であったことと比較すれば、 $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$ 合金はAl-Fe-Ge合金にはほぼ匹敵する熱安定性を有している。

加熱速度0.33 K/sec で求めた結晶化の第1ピーク温度 $T_p$ 、547 KとDTA熱分析で求めた母合金の液相線温度 $T_m$ 、 $1152 \pm 5$  Kの比 $T_p / T_m$ は0.47である。この比はDaviesら<sup>(93, 94)</sup>によれば、ガラス形成の臨界冷却速度と密接な関係がある。Fig. 3-29にその関係を示すが、多くのガラスが二つの実線で示される理論計算の間の領域におさまっている。ここで、 $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$ 非晶質合金の形成に必要な冷却速度はFig. 3-29から $10^6$ ないし $10^7$  K/sec であることが推定される。この冷却速度は片ロール法で非晶質化するのが、かなり困難であったこととよく一致している。

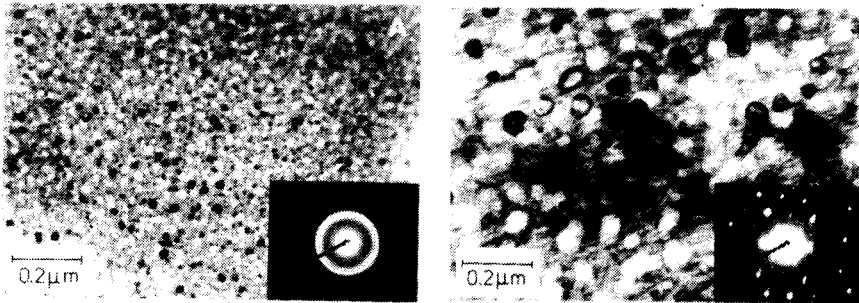


Fig. 3-27 Transmission electron micrographs and their selected area diffraction patterns of  $\text{Al}_{69.5}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  amorphous alloy after heated up to 603 K (A) and to 703 K (B) at the rate of 0.33 K/sec.

また、第 3.3 章で考えた  $T_i$  温度を算出した。すなわち冷却速度  $\beta$  のとき、結晶化が反応率  $x_0$  だけ進行するのに必要な過冷却液体の温度  $T_i$  は、Kissinger の表現と類似の式 (3-15) で表わせた。片ロール法で得られた試料の第一の結晶化による発熱ピーク温度、543 K、その活性化エネルギーを用いると、 $T_i$  温度は 702 K となった。この合金の液相線温度  $T_m$  比較すると、結晶化をさけるために必要な最小限の過冷却量は 450 K と見積ることができる。このような大きな過冷却量はまた、このアルミニウム合金の非晶質化の困難さを物語っている。

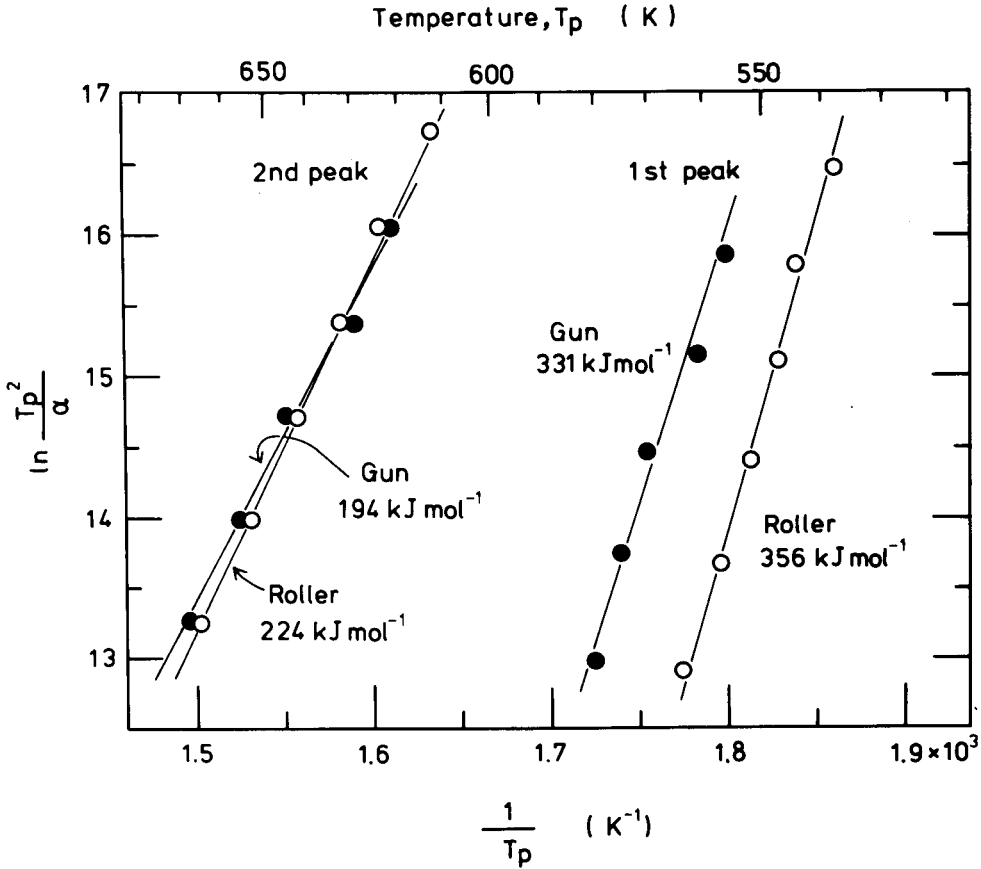


Fig. 3-28 Kissinger plot of exothermal peak temperatures for the determination of apparent activation energies of crystallization processes of  $\text{Al}_{69.6}\text{Fe}_{13.0}\text{Si}_{17.4}$  amorphous alloy.

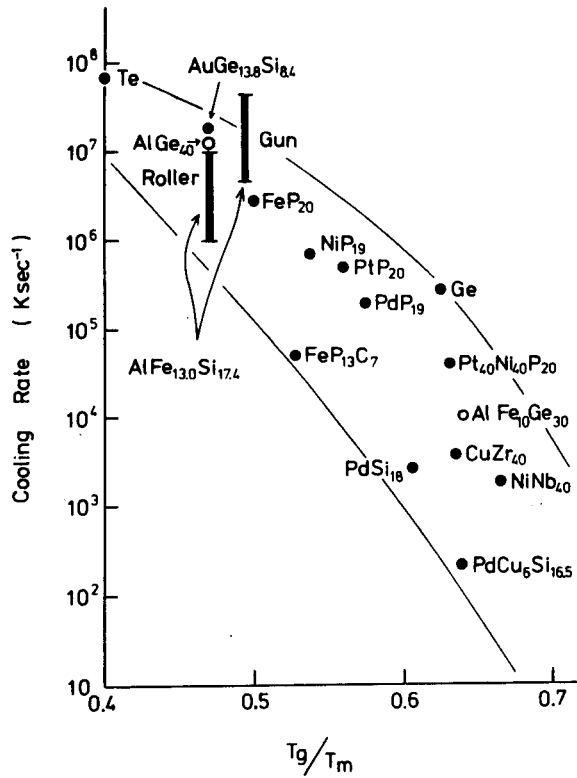


Fig. 3-29 Relationship between the critical cooling rate and the ratio of the glass transition temperature and the melting point ( $T_g / T_m$ ) for various amorphous alloys. Two curves indicate the theoretical estimation by Davies et al (Ref. 93, 94).

### 3. 6 結論

アルミニウム合金は結晶状態では工業用材料として幅広く使用されているにもかかわらず、その非晶質状態に関しては、ほとんど研究されていなかった。そこでアルミニウムを主成分とする非晶質金属の形成を試み、非晶質相の形成およびその結晶化過程について検討した。その結果得られた結論は次のように要約される。

(1) ガン法による冷却条件を変化させることにより、一連の冷却速度で、Al-Ge二元合金溶湯の急冷凝固をおこなったところ、非平衡相 $\gamma_1$ が、冷却速度の大きいときに、非平衡相 $\gamma_2$ が比較的小さな冷却速度のときに、形成された。両相の形成組成範囲には相異はなく、つねに、平衡相AlあるいはGeと共存し、単相領域は見い出せなかった。

(2) Al-Ge合金では、ガン法の最も強い冷却条件により、Al-10at%~90at%Ge組成において、非晶質相が部分的に形成した。とくに40~50at%Ge合金では試料全体にわたり、結晶相の混入のない非晶質単相となった。

(3) Al-Ge合金の非晶質相の結晶化過程には、二つの過程がある。第一は、非晶質母相に微細均一なAl結晶が晶出したのち、 $\gamma_1$ 相の成長により $\gamma_1$ 相とAl相とからなる結晶状態に変態する過程である。第二は、AlとGeの微細結晶がラメラ組織となって球状に成長する過程であって、電子線照射により促進された。また非平衡相 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ はともに500~600Kで平衡相に分解した。非晶質相の結晶化および非平衡相 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ の分解の過程を熱活性化過程として解析した。

(4) Al-Ge合金の非晶質相の形成を、液体と固体の自由エネルギーが等しくなる温度 $T_0$ を用いて考察した。室温まで過冷却液体を冷却できたとしても、無拡散で固溶体が生じる可能性のないのはAl-40at%Geより70at%Geの組成範囲である。この領域での結晶への凝固には拡散が必要であり、拡散が抑制された場合、過冷却液体はさらに過冷し、ついにはガラス状態となる。

(5) 温度 $T_1$ まで過冷却した後、結晶への凝固が始まる場合、冷却速度が速いため結晶化が完了せずに、室温まで冷却される。この温度 $T_1$ は加算則を用い、非晶質相から結晶化と過冷却液体の結晶化が同一の速度式、速度パラメータで表わされるという仮定により、Kissingerの式と同一の式で表現した。

(6) Al-Ge二元系の金属間化合物 $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$ の形成を、速い冷却速度によって抑止すると、非晶質相の形成は容易となった。金属間化合物を多く形成するAl-Fe-Ge、Al-Fe-Si合金では、金属間化合物組成よりわずかに離れた組成で非晶質化が容易であり、ロール法によりテープ状試片の作製に成功した。三元合金の結晶化温度はAl-Ge合金のそれよりも高く、よい熱安定性を示した。また三元合金の非晶質相のうち、Alの多い組成ではその電子線回折像は結晶Alの回折に近く、短範囲にはAlあるいは金属間化合物の結晶構造を基とした規則性の存在が予想された。

## 参考文献

### ●第3章

1. H. Jones ; Aluminium, 54 (1978) 274.
2. 新宮秀夫, 小林紘二郎 ; 軽金属, 31 (1981) 491.
3. H. A. Davies and J. B. Hull ; Scr. Met., 6 (1972) 241.
4. H. A. Davies and J. B. Hull ; J. Mat. Sci., 9 (1974) 707.
5. H. A. Davies and J. B. Hull ; J. Mat. Sci., 11 (1976) 2149.
6. 下村純志 ; 京都大学博士学位論文, (1980).
7. P. Ramachandrarao, M. Laridjani and R. W. Cahn ; Z. Met., 63 (1972) 43.
8. P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki ; "Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by N. J. Grant and B. C. Giessen, (MIT Press, Mass., 1976), Section I, p.45.
9. G. V. S. Sastry, C. Suryanarayana, O. N. Srivastava and H. A. Davies ; Trans. Indian Inst. Met., 31 (1978) 292.
10. P. Furrer and H. Walimont ; Mat. Sci. Eng., 28 (1977) 127.
11. K. Chattopadhyay, R. Ramachandrarao, S. Lele and T. R. Anantharaman ; "Proc. 2nd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by N. J. Grant and B. C. Giessen, (MIT Press, Mass., 1976), Section I, p.157.
12. P. Predecki, B. C. Giessen and N. J. Grant ; Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 1438.
13. C. Suryanarayana and T. R. Anantharaman ; J. Mat. Sci., 5 (1970) 992.
14. M. Hansen and K. Anderko ; "Constitution of Binary Alloys ", (McGraw-Hill, New York, 1958 ), p.96.
15. F. A. Shunk ; "Constitution of Binary Alloys ", 2nd Supplement, (McGraw-Hill, New York, 1969 ), p.26.
16. C. Suryanarayana and T. R. Anantharaman ; Z. Met., 64 (1973) 800.
17. C. Suryanarayana and T. R. Anantharaman ; Metallography, 4 (1971) 79.
18. C. Suryanarayana ; Scr. Met., 5 (1971) 337.
19. A. K. Kushnereva and I. V. Salli ; Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 6 (1970) 1867. (English Translation : Inorg. Mater., 6 (1970) 1644. )

20. I. V. Salli ; Akad. Nauk. Ukr. SSR. Metal., 27 (1970) 189.
21. P. Ramachandrarao, M. G. Scott and G. A. Chadwick ; Phil. Mag., 25 (1972) 961.
22. U. Köster ; FIZIKA 2, Suppl. 2 (1970) Paper 12.
23. U. Köster ; Z. Met., 63 (1972) 472.
24. U. Köster ; Acta Met., 20 (1972) 1361.
25. B. Predel and G. Schluckebier ; Z. Met., 63 (1972) 198.
26. M. G. Scott ; Z. Met., 65 (1974) 563.
27. M. Laridjani and R. W. Cahn ; Mat. Sci. Eng., 23 (1976) 125.
28. M. Laridjani, K. D. Krishnanand and R. W. Cahn ; J. Mat. Sci., 11 (1976) 1643.
29. P. Ramachandrarao, K. Lal, A. Singhdeo and K. Chattopadhyay ;  
Mat. Sci. Eng., 41 (1979) 259.
30. S. N. Ojha, P. Ramachandrarao and T. R. Anantharaman ;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.2, p.1565.
31. M. J. Kaufman and H. L. Fraser ; Mat. Sci. Eng., 57 (1983) L17.
32. 井上明久, 増本健, 菊池紀雄, 峯村哲郎 ; 日本金属学会誌, 42 (1978) 294.
33. M. Hagiwara, A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto ;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.115.
34. M. Naka and T. Masumoto ; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A27 (1979) 118.
35. H. S. Chen ; Acta Met., 22 (1974) 1505.
36. S. Takayama ; J. Mat. Sci., 11 (1976) 164.
37. H. S. Chen and K. A. Jackson ; "Metallic Glasses", (ASM, Ohio, 1978 ), p.74.
38. P. H. Shingu, K. Kobayashi, K. Shimomura and R. Ozaki ; Scr. Met., 8 (1974) 1317.
39. P. H. Shingu, K. Shimomura, K. Kobayashi and R. Ozaki ; Mat. Sci. Eng., 23 (1976) 183.
40. P. G. Boswell and G. A. Chadwick ; J. Mat. Sci., 11 (1976) 2287.
41. A. Inoue, T. Masumoto, S. Arakawa and T. Iwadachi ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly  
Quenched Metals ", ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.337.
42. A. Inoue, T. Masumoto, S. Arakawa and T. Iwadachi ; Trans. JIM., 19 (1987) 303.
43. A. Inoue, T. Iwadachi and T. Masumoto ; Trans. JIM., 20 (1979) 76.
44. T. Minemura, A. Inoue, Y. Kojima and T. Masumoto ; Met. Trans., 11A (1980) 671.
45. Y. Nishi, K. Suzuki and T. Masumoto ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals "  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.217.

46. P. Zielinski ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.337.
47. B. C. Giessen ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), "ol.1, p.213.
48. T. Masumoto and T. Egami ; Mat. Sci. Eng., 48 (1981) 147.
49. M. G. Scott ; J. Mat. Sci., 10 (1975) 269.
50. H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant ; J. Inst. Met., 96 (1968) 30.
51. "Handbook of Chemistry and Physics " ed. by R. C. West ; (CRC Press, Cleveland, 1973), p.E-12.
52. M. G. Scott ; J. Mat. Sci., 9 (1974) 1372.
53. M. J. Kaufman and H. L. Fraser ; Met. Trans., 14A (1983) 623.
54. P. H. Shingu and R. Ozaki ; Met. Trans., 6A (1975) 33.
55. Y. Waseda ; "The Structure of Non-crystalline Materials-Liquid and Amorphous Solids", (McGraw-Hill, New York, 1980 ).
56. P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. B. Pashley and M. J. Whelan ; "Electron Microscopy of the Thin Cystals", (Butterworths, London, 1965), p.490.
57. G. Deutscher, M. Rappaport and Z. Ovadyahu ; Sol. Stat. Comm., 28 (1978) 593.
58. H. S. Randhawa, L. K. Malhotra, H. K. Sehgal and K. L. Chopra ; Phys. Stat. Sol., (a) 37 (1976) 313.
59. H. E. Kissinger ; Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
60. H. S. Chen ; J. Non-Cryst. Sol., 27 (1978) 257.
61. R. O. Suzuki, Y. Komatsu, K. F. Kobayashi and P. H. Shingu ; J. Mat. Sci., 18 (1983) 1195.
62. J. C. Baker and J. W. Cahn ; "Thermodynamics of Solidification", (ASM, Ohio, 1971 ), p.23.
63. J. W. Cahn ; "Proc. 2nd Int. Conf. on Rapid Solidification Processing : Principles and Technology", ed. by R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, (Claitor's Publishing Division, Los Angeles, 1980 ), p.24.
64. 新宮秀夫, 石原慶一 ; 鉄と鋼, 69 (1983) 1087.
65. 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一 ; 材料, 33 (1984) 239.
66. K. N. Ishihara and P. H. Shingu ; Mat. Sci. Eng., 63 (1984) 251.
67. U. Herold and U. Köster ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by B. Cantor, (Metals Society, London, 1978), vol.1, p.281.

68. U. Köster and U. Herold ; "Glassy Metals I", ed. by H.-J. Güntherodt and H. Beck, (Springer-Verlag, Berlin, 1981 ), p.225.
69. J. S. Miroshnichenko and G. P. Brekharya ; Phys. Metals, Metallog., 29 (1970) 233.
70. Y. A. Krishtal ; Izv. Vyssh. Uchebu. Zaved., Chem. Metall., No.3 (1960) 110.
71. W. J. Boettinger, F. S. Biancaniello, G. M. Kalonji and J. W. Cahn ;  
"Proc. 2nd Int. Conf. on Rapid Solidification Processing : Principles and Technology",  
ed. by R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, (Claitor's Publishing Division,  
Los Angeles, 1980 ), p.50.
72. W. J. Boettinger ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.99.
73. T. B. Massalski ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.203.
74. I. Ansara, J. P. Bros and M. Gambino ; CALPHAD, 3 (1979) 225.
75. 原田哲治 ; 京都大学工学部, 特別研究報告書, (1984).
76. Bull. Alloy Phase Diagrams, 1 (1982) 65.
77. S. B. Stephens ; J. Appl. Phys., 49 (1978) 5855.
78. J. W. Cahn ; Acta Met., 4 (1956) 572.
79. H. E. Kissinger ; J. Res. Nat. Bur. Stand., 57 (1956) 217.
80. M. Hansen and K. Anderko ; "Constitution of Binary Alloys",  
(McGraw-Hill, New York, 1958 ), p.90.
81. E. H. Hollingsworth, G. R. Frank, Jr. and R. E. Willett ;  
Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) 188.
82. L. A. Willey ; "Metal Handbook", vol.8, 8th ed. (ASM, Ohio, 1973 ), p.394.
83. 中伊佐夫 ; 京都大学工学部, 特別研究報告書 (1976).
84. 増本健, 鈴木謙爾, 藤本啓安, 橋本功二 ; "アモルファス金属の基礎"  
(オーム社, 東京, 1982), p.7.
85. 武田修三, 六崎賢亮 ; 鉄と鋼, 26 (1940) 1.
86. H. W. L. Phillips and P. C. Varley ; J. Inst. Met., 69 (1943) 317.
87. G. Phragmén ; J. Inst. Met., 77 (1950) 489.
88. J. N. Pratt and G. V. Raynor ; J. Inst. Met., 79 (1951) 211.
89. K. Robinson and P. J. Black ; Phil. Mag., 44 (1953) 1392.
90. 大日方一司, 小松登 ; 日本金属学会誌, 19 (1955) 197.
91. D. Munson ; J. Inst. Met., 95 (1967) 217.



92. V. G. Rivlin and G. V. Raynor ; *Int. Met. Rev.*, 26 (1981) 133.
93. H. A. Davies and B. G. Lewis ; *Scr. Met.*, 9 (1975) 1107.
94. H. A. Davies ; *Phys. Chem. Glasses*, 17 (1976) 159.
95. R. C. Ruhl ; *Mat. Sci. Eng.*, 1 (1967) 313.
96. S. Kavesh ; "Metallic Glasses", (ASM, Ohio, 1978 ), p.36.
97. J. L. Walter ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ",  
ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.30.
98. H. Jones ; "Proc. Int. Conf. on Rapid Solidification Processing ",  
ed. by R. Mehrabian, B. H. Kear and M. Cohen, (Claitor's Publication Division,  
Louisiana, 1978 ), p.28.

## 第4章 Pd-Au-Si 非晶質合金の結晶化

### 4. 1 序

Pd-Si非晶質合金は1965年に Duwezら<sup>(1)</sup>によりその形成が報告されて以来、非晶質金属材料の一つとして数多くの研究がなされてきた合金系である。急冷凝固法により非晶質合金が得られる組成範囲は Pd-Si二元合金においては比較的狭く、16at%Siから22at%Si組成の範囲と報告されている。<sup>(2)</sup> 結晶化過程に関する研究は多くの研究者により、いくぶん異なる結果が報告され、議論されてきた。<sup>(3-8)</sup> そのなかでMasumotoら<sup>(3)</sup>は面心立方晶(face centered cubic, fcc)の準安定相が熱処理により、結晶化することを見出し、MS-I相と名づけている。さらに熱処理を続けるとMS-II相と呼ばれる斜方晶(orthorhombic)の準安定相が形成されることを報告している。<sup>(3)</sup> しかしながら、Pd-Si非晶質相からPd<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>、Pd<sub>5</sub>SiあるいはPd<sub>3</sub>Si結晶相が結晶化することも報告されている。<sup>(5, 6, 9)</sup> さらに三元合金としてPd-Si合金にCu,<sup>(10-12)</sup> Ag,<sup>(10-13)</sup> Au,<sup>(10, 14)</sup> Fe,<sup>(15, 16)</sup> Ni<sup>(17)</sup>あるいはSb<sup>(18)</sup>を添加した合金の非晶質相について結晶化過程が調べられている。

これらの研究の中で結晶化の速度論(kinetics)は、種々の物理量の変化より解析されており、主としてJohnson-Mehl-Avrami (JMA)の式に従がうと報告されている。しかしながら実験的にJMAの式で整理された場合、速度定数nの値は、研究者によりかなりの相異がみられる。<sup>(8, 11, 13, 14)</sup> これは結晶化の際の形態と、結晶化前の熱履歴の相異によるものと解釈される。Pd-Au-Si合金についてはChouとTurnbull<sup>(14)</sup>が次のような結果を得ている。Pd<sub>80</sub>Au<sub>3.5</sub>Si<sub>16.5</sub>非晶質合金ではJMAの式に従ってfccの結晶相の核生成・成長が生じるが、Pd<sub>74</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金をそのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以上に保持すると、スピノーダル分解により、二つの過冷却液体に相分離し、それぞれが順に結晶化すると報告した。

第5章以下で述べるように、Pd-Au-Si非晶質合金をT<sub>g</sub>以下の温度に保持すると、結晶化に先だち、構造緩和現象が生じる。エンタルピー変化の解析より、構造緩和は、ガラス状態から過冷却液体状態に転移する過程であることが明らかとなってきた。<sup>(19, 20)</sup> しかし、その際の原子の配置の変化をミクロ的に研究した例は少なかった。

本章では主としてPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金について、その結晶化の速度論を構造緩和、相分離挙動と関係づけながら研究することとした。このためには微細な組織の変化を検出することが必要であり、透過型電子顕微鏡(TEM)観察と、X線小角散乱(SAXS)法を適用する。SAXSは一般に約1nmから数十nm程度の大きさの電子密度の変動に対して敏感に対応する。したがって非晶質合金内に結晶化する結晶相の大きさや、その体積分率を定量的に把握できると期

待される。

なお、Pd-Si二元合金に第三元素として、Auを添加したのは、非晶質相の形成能や熱安定性、耐食性を向上させることができ、さらにSAXS強度を増加させるので測定精度の向上に有効となるためである。

## 4. 2 実験結果

### (a) 格子定数

Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金の熱分析結果（文献14, 19, 20および第5章に詳述）によればガラス転移温度（ $T_g$ ）は655Kであり、 $T_g$ 以下で等温焼鈍した試料においては結晶化が始まる以前にかなり大きく構造緩和する。さらに長時間焼鈍することにより結晶化が進行する。この試料についてX線回折測定を行なったところ、最初に結晶化するのは面心立方構造（fcc）をもつ結晶相であり、その格子定数は、 $0.3936 \pm 0.0006 \text{nm}$ であった。これはMS-I相と呼ばれる相<sup>(3)</sup>と同一であると考えられる。この結晶相の格子定数は純PdのX線回折測定によって求めた格子定数（ $0.3890 \pm 0.0002 \text{nm}$ ）より大きな値であり、さらにPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金よりSiを取り除いた組成であるPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>（Pd-7.3at% Au合金）を十分に焼鈍して作成した固溶体の格子定数の $0.3905 \pm 0.0001 \text{nm}$ よりも大きな値である。これはMS-I相に第三元素であるAuが濃化されていることを示唆する。なお、本実験での等温焼鈍温度の範囲（633K～653K）では、MS-I相の格子定数は実験誤差内で一定で、時間により変わることは認められなかった。

MS-I相の格子定数の組成依存性を調べるために、Pd<sub>82-x</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>18</sub>（ $0 \leq x \leq 8$ ）非晶質合金を723Kで900sec焼鈍した試料についてX線回折測定をおこなった。その結果をFig. 4-1に示す。MS-I相の格子定数はAuの添加量に比例して増加した。Fig. 4-1に示すようにPd-Au全率固溶合金の格子定数はAuの添加量とともに増加することが知られている。<sup>(21)</sup> Pdに対するSiの固溶限は平衡な結晶状態では無視できるほど小さいことが知られている。<sup>(22)</sup> そこで、Pd<sub>82-x</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金より結晶化したMS-I相のSi含有量は無視でき、格子定数の増加量はPd-Au二元系の結晶相の場合と同様であると仮定する。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金中に晶出するMS-I相の化学式はPd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>であると見積ることができる。

MS-I相の結晶化のあと、複雑な回折像を示す別の結晶相があらわれた。その結晶構造は斜方晶であり、格子定数は $a = 0.575 \pm 0.001 \text{nm}$ ,  $b = 0.755 \pm 0.002 \text{nm}$ ,  $c = 0.525 \pm 0.001 \text{nm}$ であった。これはPd<sub>3</sub>Siの報告値<sup>(23)</sup>に一致した。結晶化段階の連続性から考えると、これはMasumotoら<sup>(3)</sup>によって提案されたMS-II相に対応するものである。本研究では以後MS-

II相と呼ぶことにする。

(b) 透過型電子顕微鏡観察

Fig. 4-2に  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 非晶質合金を 638 Kで焼鈍した場合の試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した結果を示す。12ksecの焼鈍後において、すでに非晶質母相のいくつかの部分で、非常に細かい粒子がごく少量観察された。さらに長い焼鈍により結晶粒子の大きさはより大きくなった。その形状は、例えば24ksecの焼鈍材に見られるように、ほぼ球状であると認められる。結晶粒子がMS-I相であると制限視野回折像より確認できたのは、24ksec以上の焼鈍材においてである。さらに焼鈍時間が長い場合、例えば60ksec焼鈍材に見られるように、各々の粒子の形状は大きさの増加とともに不規則となった。なおMS-II相の結晶化が生じると試料はきわめて脆化し、TEM観察はできなかった。

Fig. 4-1

Lattice constant of the MS-I phase crystallized from the amorphous  $\text{Pd}_{82-x}\text{Au}_x\text{Si}_{18}$  alloys (open circles) and that of well annealed pure palladium and  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6$  (closed circles), where the dashed line indicates the lattice constant for binary Pd-Au alloy after Maeland and Flanagan (Ref. 21).

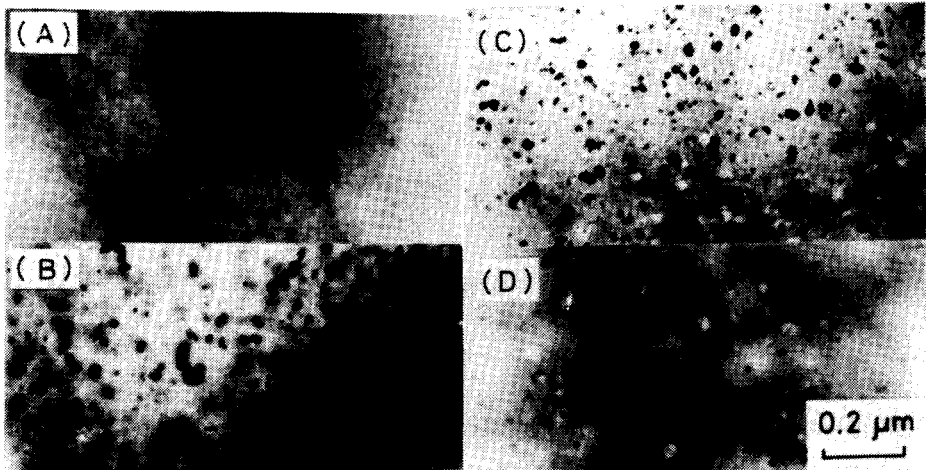
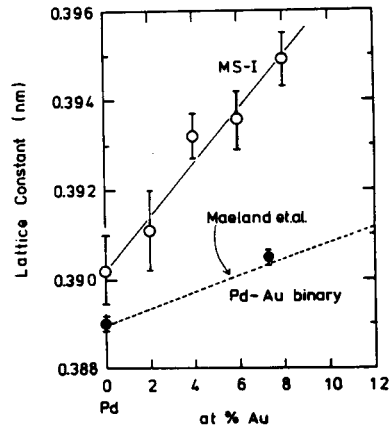


Fig. 4-2 Change in structure of the amorphous  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  alloy annealed at 638 K for (a) 12ksec, (b) 24ksec, (c) 42ksec and (d) 60ksec.

(c) SAXS測定

X線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) 強度はいくつかの散乱体からの強度を合わせて観測する。(24) その主なものは干渉性散乱強度,  $J_{coh}(s)$ , 入射X線である  $MoK\alpha$  線により励起される蛍光X線強度,  $J_{fl}(s)$ , および装置による散乱強度  $J_{BG}(s)$  である。ここで  $s$  は散乱ベクトル  $4\pi \sin \theta / \lambda$  である。計測値  $E(s)$  は標準物質による計測値  $E_0$  により規格化すると, 次のように表わすことができる。(24)

$$\frac{E(s)}{E_0} = tT \{ J_{coh}(s) + J_{fl}(s) \} + T J_{BG}(s) \quad (4-1)$$

ここで  $t$  は試料の厚さ  $T$  は試料のX線透過率である。ルポレンを標準物質として用いることにより, 散乱強度  $J_{coh}(s) + J_{fl}(s)$  を絶対値で求めることができ, (25) その結果を Fig. 4-3 に示す。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金を 638 K で焼鈍したとき, SAXS 強度は, 焼鈍時間とともに増加した。TEM 観察結果と比較すると, 12ksec 以上焼鈍した試料における SAXS 強度の増加は MS-I 相の結晶化に対応することがわかった。蛍光X線強度  $J_{fl}(s)$  は試料の化学組成に依存し, 等温焼鈍によって変化するものではないので, Fig. 4-3 に示した SAXS 強度の変化成分は  $J_{coh}(s)$  の変化によるものである。Fig. 4-3 に示した  $J_{fl}(s)$  は, 十分に焼鈍した Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>合金および純Siからの散乱強度  $J_{fl}(s)$  をそれぞれのモル分率に応じて加重平均する方法(26) により見積ったものである。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金の急冷凝固材について見ると,  $J_{fl}(s)$  に加えて, 弱い  $J_{coh}(s)$  が重なっているのが認められる。線状無限長ビームによる散乱強度  $J_{coh}(s)$  を, 数値的に点光源散乱強度  $J_{coh}(s)$  に変換し, 以後の議論を行なう。

一般に物質による干渉性X線散乱強度は散乱振幅の二乗に比例する。いま位置  $r$  における電子密度を  $\rho(r)$  とすると, 干渉性散乱強度  $I(s)$  は, (27)

$$I(\vec{s}) = I_e \left| \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \right|^2 \quad (4-2)$$

である。ここで  $I_e$  は電子一ヶによる散乱強度である。 $\rho(r)$  を平均密度  $\rho_0$  と, それからのずれ  $\Delta\rho(r)$  の和で表すと式(4-2)は,

$$I(\vec{s}) = I_e \int \left[ \int \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) d\vec{r}_1 \right] \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} + I_e \rho_0^2 V \int \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (4-3)$$

ここで  $V$  は系の体積であり, 第二項は通常無視できる。ここで第一項の積分内を相関関数  $\gamma(r)$  として次式で定義されている。(27)

$$\gamma(\vec{r}) = \int \Delta\rho(\vec{r}_1) \Delta\rho(\vec{r}_1 + \vec{r}) d\vec{r}_1 \quad (4-4)$$

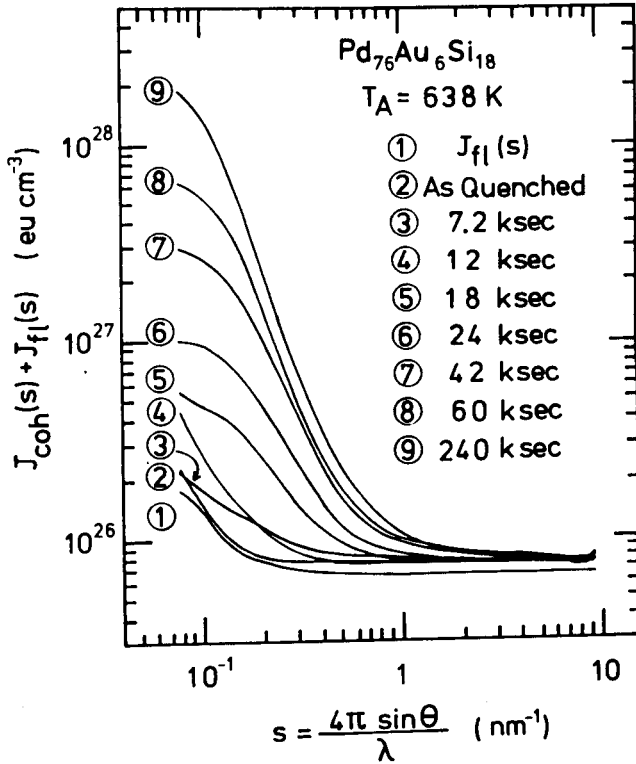


Fig. 4-3 Change of SAXS intensity as a function of scattering vector for the amorphous  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  alloys annealed at 638 K, where  $J_{fl}(s)$  is the fluorescence intensity and  $J_{coh}(s)$  the intensity of coherent scattering.

電子密度のゆらぎ  $\Delta \rho$  が空間的に等方的である場合,

$$I(s) = I_e \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin s r}{s r} dr \quad (4-5)$$

$$\gamma(s) = \frac{1}{4\pi^2 I_e} \int_0^\infty s^2 I(s) \frac{\sin s r}{s r} ds \quad (4-6)$$

とフーリエ変換でむすびつけられる。sの小さい領域ではギニエの近似が成り立つことがよく知られている。(28)

$$I(s) = I_e (\Delta \rho)^2 v \exp \left\{ -\frac{(sR_G)^2}{5} \right\} \quad (4-7)$$

ここでギニエ半径  $R_G$  は SAXS 測定より求められる粒子の大きさのパラメータである。また相関関数  $\gamma(r)$  の原点近傍の傾きより求められる半径  $R^*$  も粒子の大きさを表わすパラメータである。

さらにSAXS測定より求められる積分強度Qは試料内の電子密度のゆらぎにのみ関係する不変量であり、相関関数 $\gamma(r)$ と次の関係がある。

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{\infty} 4\pi s^2 I(s) ds \\ &= 8\pi^3 I_e \gamma(0) \\ &= 8\pi^3 I_e (\Delta\rho)^2 ((1-V_f)V_f) \end{aligned} \quad (4-8)$$

ここで $V_f$ は電子密度のゆらぎが $\Delta\rho$ である領域の体積分率である。本研究では実験的な制約のため、積分強度Qを求める際、積分の上限 $S_{max}$ は $9.25\text{nm}^{-1}$ とした。 $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 非晶質合金をいくつかの温度で等温焼鈍した試料について、積分強度をFig. 4-4に示す。図中には、通常のX線回折法によって、最初に結晶相の晶出が検出された時間を示してある。MS-IIと示した時間より以後、MS-IとMS-IIの両相が共存していた。急冷凝固したままの試料においても積分強度が、ひじょうに小さいながらも見出された。これは急冷凝固時に電子密度のゆらぎが存在することを示唆する。試料を643K以下で等温焼鈍した場合、積分強度はおよそ10ksec以下の時間の経過後増加を示す。Fig. 4-4に示すように、より高い焼鈍温度ほど、早い時間より積分強度は増加した。他方653Kで焼鈍した試料に対する積分強度の挙動は他と異なっていた。この点については第4.3章で述べる。

次にSAXS強度から、式(4-6)によりフーリエ変換を行なうことによって相関関数 $\gamma(r)$ を計算した。 $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 非晶質合金を638Kで焼鈍した場合の $\gamma(r)$ を、Fig. 4-5に示す。一般的に、相関 $\gamma(r)$ は動径 $r$ とともに単調に減少し、また焼鈍時間の長い試料ほど相関距離は長くなった。ここで、動径が1nm以下の領域には小さな振動がみられるが、これはフーリエ交換の際上限として $S_{max}=9.25\text{nm}^{-1}$ を採ったため打ち切り効果であった。このような相関は大きさに分布のある球状粒子の集合体によるものであると仮定すると、この場合、相関関数 $\gamma(r)$ は次のように書けることが知られている。<sup>(25)</sup>

$$\gamma(r) = N_p \Delta\rho^2 \langle V \rangle \left( 1 - \frac{3r}{4R^*} + \frac{r^3}{16\langle R^3 \rangle} \right) \quad (4-9)$$

ここで $N_p$ は粒子の数密度、 $\Delta\rho$ は母相と粒子の電子密度差であり、 $\langle V \rangle$ は粒子の平均体積である。サイズパラメータ $R^*$ は前述のように動径の小さい領域における $\gamma(r)$ の傾きより得られる。

さてFig. 4-2に示したように、結晶相粒子がどのように分布しており、その大きさの分布はどのようなものであるかを知ることは困難である。本研究では、このような粒子の大きさの分布は対数正規分布<sup>(30)</sup>に従うと仮定する。 $\mu$ を幾何平均、 $\sigma$ を標準偏差とするとこの分布 $F(r)$ は、

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi r} \ln \sigma} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln r - \ln \mu}{\ln \sigma}\right)^2\right] \quad (4-10)$$

パラメータ $\mu$ と $\sigma$ は次式によって実験的に決定することができる。<sup>(30)</sup>すなわち、

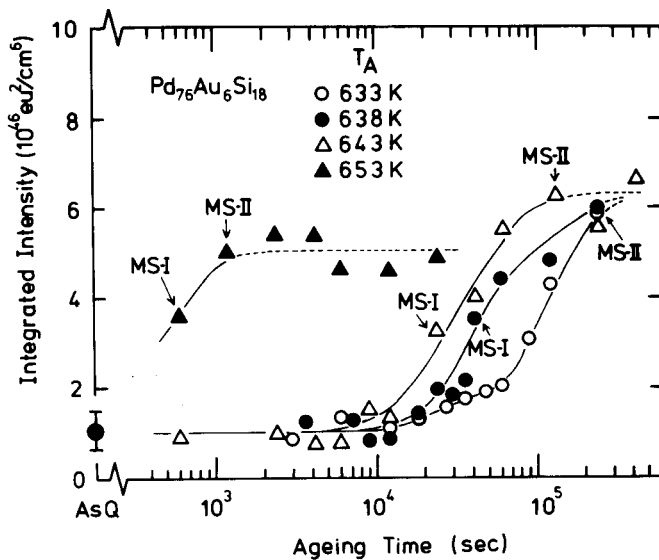


Fig. 4-4 Dependence of the integrated intensity on annealing time. MS-I and MS-II show the time at which the crystalline phase was firstly detected by the large-angle diffraction measurements.

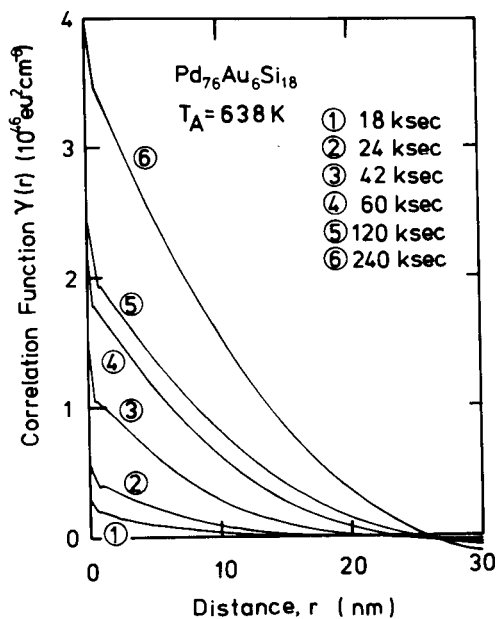


Fig. 4-5 Density-density correlation function as a function of radial distance for the amorphous  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  alloys annealed at 638 K.



$$\ln \mu = \ln R_G - \frac{12}{7} \ln \left( \frac{R_G}{R^*} \right) \quad (4-11)$$

$$(\ln \sigma)^2 = \frac{2}{7} \ln \left( \frac{R_G}{R^*} \right) \quad (4-12)$$

ここでギニエ半径  $R_G$  は式 (4-7) により、いわゆるギニエプロットを行なうことにより算出される。Fig. 4-6にこのようにして求めたサイズパラメータを 638 Kで焼鈍した試料について示した。対数正規分布の仮定の妥当性を検討するため、TEM観察から直接、粒子のサイズ分布を測定した結果を Fig. 4-7に示す。同図には、638 Kで42ksec焼鈍した試料に対してサイズ分布を測定し、対数正規分布と比較してある。ヒストグラムはTEM写真から1.33nmキザミに数えた粒子の分布であり、その相加平均は6.54nmであった。一方、SAXS測定より得られたサイズパラメータ、 $R^*$  と  $R_G$  により式 (4-10) を計算した結果が実線である。対数正規分布の平均値  $\mu$  は6.53nmであり、TEM観察から得られた相加平均と一致した。いくつかの試料のTEM観察より測定した相加平均を Fig. 4-6に示した。このように対数正規分布は結晶相MS-Iの組織上の特徴を表すものと考えられ、以下この分布により解析をすすめることにする。

Fig. 4-8 はいくつかの温度で焼鈍された試料についてその等温焼鈍中のサイズパラメータの変化を示したものである。平均半径  $\mu$  は焼鈍時間とともに増加し、高温ほど大きな結晶粒となる。この傾向は、Chenら<sup>(10)</sup>によるPd<sub>78</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>16</sub>非晶質合金のin-situ TEM観察の結果とよく対応している。他方、標準偏差  $\sigma$  は、粒子の大きさの分布の広がりをおろそかに、焼鈍時間とともに減少し、高温ほどその値は小さくなった。第4.3章で検討する関係を用いることによりSAXS強度に寄与する粒子の数密度を計算し、Fig. 4-9に示す。SAXS強度が著しく増加した後では、つまり解析可能な範囲では、数密度はほぼ一定であり、低温で焼鈍された試料ほど若干大きくなるようである。

#### (d) 示差熱分析

Pd<sub>82-x</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>18</sub> (0 ≤ x ≤ 8) 非晶質合金の示差走査型熱分析(DSC)測定を行なったところ、Chouら<sup>(14)</sup>の報告とよく一致した。Auの添加量が4at%までの場合、結晶化による発熱ピークは一つであり、Au添加量とともに結晶化温度Txは増加した。6at%Auおよび8at%Auの非晶質合金では、結晶化による発熱ピークは二つに分離し、低温側の発熱ピークがMS-I相の結晶化、高温側のそれはMS-II相の結晶化によるものであった。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金についてMS-I, MS-II相の結晶化による発熱ピーク温度を加熱速度αを変えて測定した結果をFig. 4-10に示す。ここで第3.2章で用いたKissingerによる解析法を適用すると、最小二乗法によってFig. 4-10の直線の傾きより、見かけの活性化エネルギーを算出することができる。MS-I,

MS-II相の結晶化による活性化エネルギーはそれぞれ 410kJ/mol, 417kJ/mol であった。なおガラス転移温度  $T_g$  は 655 K (加熱速度 0.33 K/sec<sup>-1</sup> の場合) であり、上述の結晶化は過冷却液体状態から生じている。

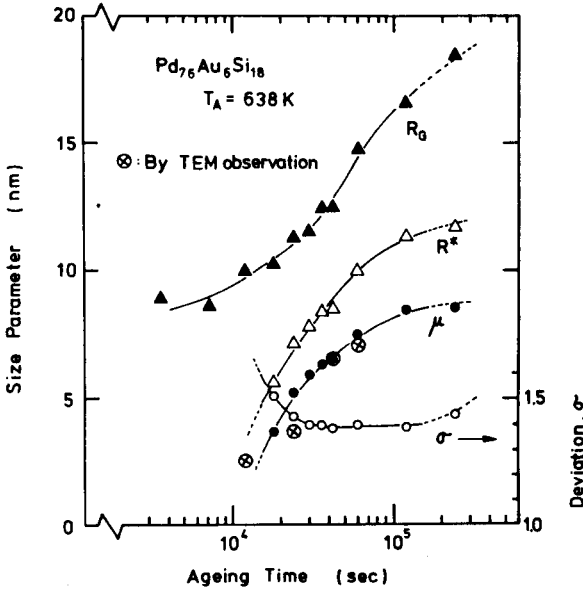


Fig. 4-6 Annealing time dependence of size parameters for the amorphous  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  alloys annealed at 638 K, where  $R_G$ ,  $R^*$ ,  $\mu$  and  $\sigma$  indicate Guinier radius, Porod radius, average radius in the log-normal size distribution and its deviation, respectively.

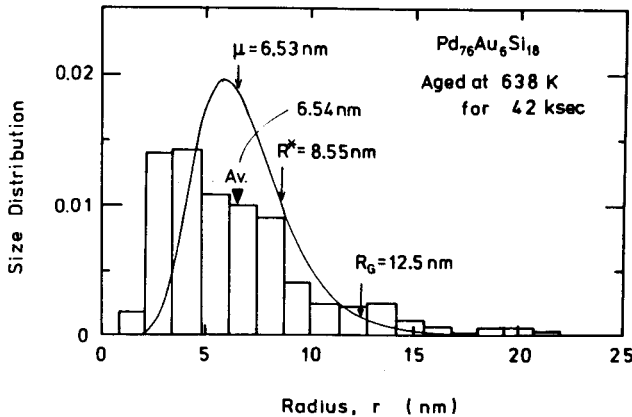


Fig. 4-7 Histogram of the distribution of MS-I particles obtained by TEM observation for the amorphous  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  alloy annealed at 638 K for 42 ksec, where the log-normal size distribution determined by SAXS analysis is shown by the solid curve.

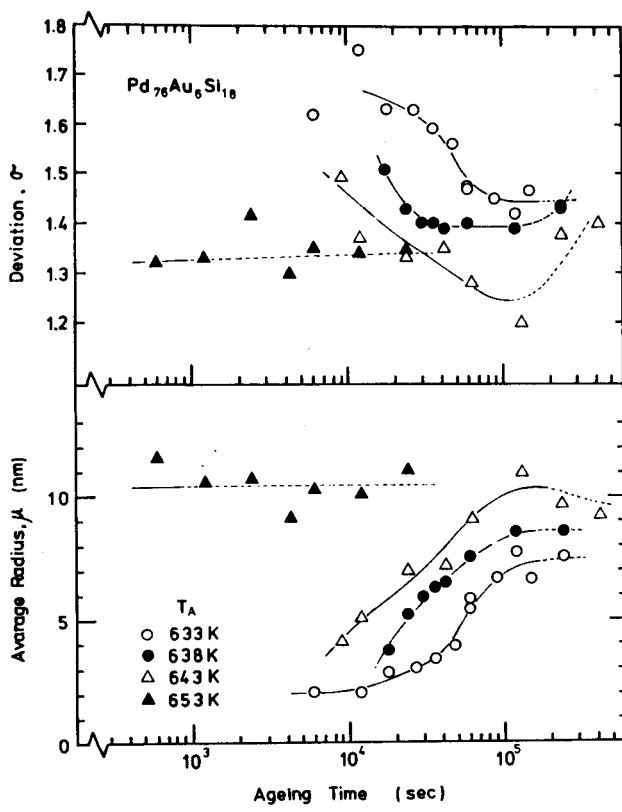


Fig. 4-8 Annealing time dependence of size parameters in log-normal size distribution.

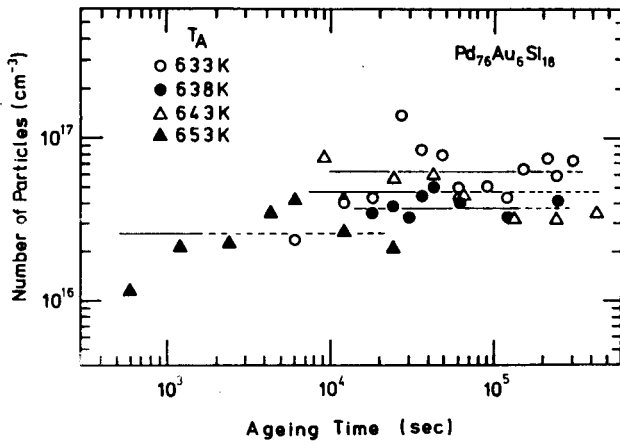


Fig. 4-9 Annealing time dependence of number density of MS-I particles.

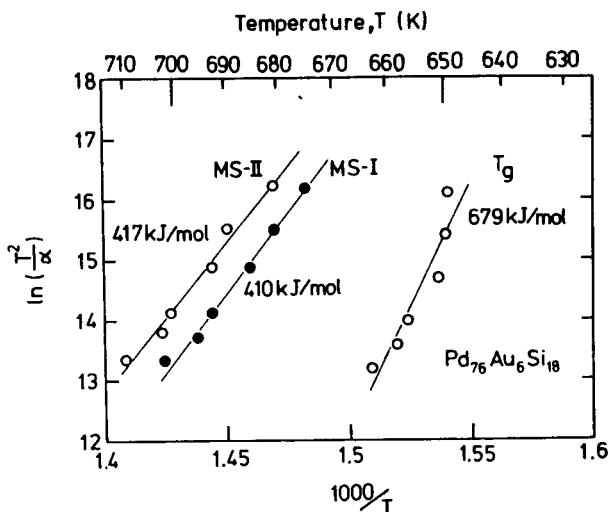


Fig. 4-10 Kissinger plot of the exothermal peak temperatures in Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub> amorphous alloy, which are due to the crystallization of MS-I and MS-II phases. T<sub>g</sub> indicates the glass transition temperature. The apparent activation energies are shown in the figure.

### 4. 3 考察

#### (a) 結晶粒の分布

MS-I相の結晶化過程に関する本実験結果を古典的な核生成、成長理論により考察する。前節 4.2(a)で述べたように、MS-I相の格子定数が等温焼鈍の間変化しなかったことから、MS-I相の組成は推測したようにPd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>であり、焼鈍中には変化しないものと思われる。この組成の位置を三元系組成図 (Fig. 4-11) に示す。合金の初期組成 Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>とPd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>を結び、Pd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>を結び、Pd-Si側に延長すると、Pd<sub>75</sub>Si<sub>25</sub>、すなわちMS-II (Pd<sub>3</sub>Si)相に一致する。このことはSiはMS-I相に含まれず、すべてMS-II相に含まれることを示す。したがって、分解過程を電子密度 $\rho$ で表わすと、Fig. 4-12に示すように簡単に記述することができる。すなわち、電子密度 $\rho_0$ を持つMS-I相が結晶化すると、非晶質母相の電子密度 $\rho_m$ は、急冷時の値 $\rho_0$ から減少する。さらに結晶化が進むと、MS-I相の体積分率 $V_f$ は増加するが、 $\rho_m$ は、Pd<sub>3</sub>Siの電子密度 $\rho_{II}$ まで減少する。MS-I相の結晶化が完全に進行したのち、Fig. 4-4に示したようにMS-II相が結晶化を始める。このとき、MS-II相に対する原子容(atomic volume)が結晶化の前後で変わらないならば、Fig. 4-12から考えられるように、MS-II相の結晶化がSAXS強度に与える影響は無視できることとなる。

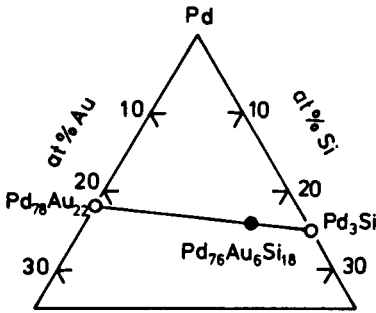


Fig. 4-11 Location of alloy composition in the Pd-Au-Si ternary diagram.

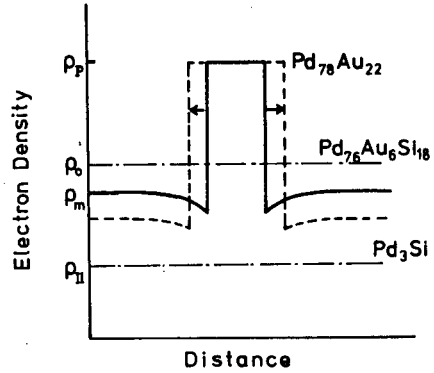


Fig. 4-12 Schematic representation of the change of electron density of partially crystallized specimen, in which the crystalline MS-I phase has a composition Pd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>.

このような不均質な組織に対するモデルにおいて、積分強度  $Q$  は  $r = 0$  での相関関数  $\gamma(0)$  に比例し、

$$\gamma(0) = (\rho_p - \rho_m)^2 V_f (1 - V_f) \quad (4-13)$$

と表わせる。非晶質母相の平均原子容が焼鈍によって、初期と比べあまり変わらないと仮定できるならば、 $\gamma(0)$  は

$$\gamma(0) = \left( \rho_p - \rho_0 + \rho_p \frac{V_p - V_0}{V_0} V_f \right)^2 \frac{V_f}{1 - V_f} \quad (4-14)$$

とあらわせる。ここで  $v_0$  と  $v_p$  は実験的に定めることができ、 $v_0 = 0.0131 \text{ nm}^3$ 、 $v_p = 0.0152 \text{ nm}^3$  であった。Fig. 4-7 に示したように、MS-I 相には大きさに分布があり、半径  $R$  の球状粒子の数を  $n(R)$  とすると、MS-I 相の体積率  $V_f$  は

$$V_f = \int_0^\infty \frac{4}{3} \pi R^3 n(R) dR = \frac{4}{3} \pi \langle R^3 \rangle N_p \quad (4-15)$$

ここで  $n(R) = N_p F(R)$  の関係を用いると

$$\langle R^n \rangle = \int_0^\infty R^n F(R) dR \quad (4-16)$$

である。Fig. 4-9 に示した  $N_p$  は式 (4-14) と (4-15) から算出したものである。Fig. 4-9 に示し

たように、 $N_p$  は焼鈍温度ではほぼ一定であるから、 $n(R)$  は  $F(R)$  に比例する。対数正規分布  $F(R)$  の焼鈍時間依存性を Fig. 4-13 に示す。これは SAXS 測定より得られたサイズパラメータより、式 (4-10) を用いて算出したものである。平均半径の増加にともなって分布が幅広くひろがるようすがわかる。

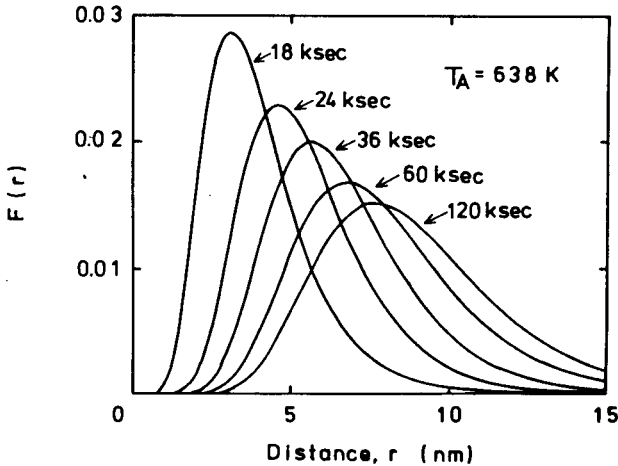


Fig. 4-13 Calculated log-normal size distribution  $F(r)$  for the specimens annealed at 638 K for various times.

### (b) 結晶化の速度論

結晶相 MS - I 相が完全に晶出し終わった際の体積分率を  $V_f^\infty$  と表わすと、ある特定の時刻  $t$  における変態率  $X(t)$  は次式で与えられる。

$$X(t) = \frac{V_f}{V_f^\infty} \quad (4-17)$$

反応率  $X(t)$  と時間  $t$  の関係を表わす速度式は数多いが、ここでは固相より第二相が析出する場合によく用いられる Johnson-Mehl-Avrami の式<sup>(31, 32)</sup>

$$X(t) = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^m \right\} \quad (4-18)$$

を適用する。すなわち、式 (4-14) を用いて積分強度の時間変化から  $V_f$  の時間変化を求め、式 (4-17) から  $X(t)$  を算出し、これを式 (4-18) にあてはめて実験データを整理する。式 (4-18) に基づき  $\ln [1 - \ln(1 - x)]$  を  $\ln t$  に対してプロットした (いわゆる JMA プロット) 結果を Fig. 4-14 に示す。得られた直線の傾きから JMA の指数  $m$  を求めると 1.38 ~ 1.48 で、ほぼ 3/2 に相当していた。この指数値は、核生成が飽和していて焼鈍中におこらず、拡散のみに支配され

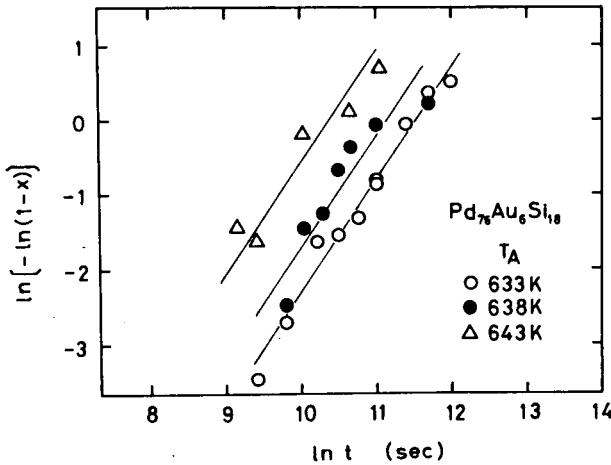


Fig. 4-14 Johnson-Mehl-Avrami plots of fraction transformed to the MS-I phase as a function of annealing time.

る三次元的な結晶相の成長が生じることに対応する値である。<sup>(31, 32)</sup> この場合、式(4-18)における定数 $\tau$ は次式のように表わされる。<sup>(31)</sup>

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2}{3} k N_p^{\frac{2}{3}} D \quad (4-19)$$

ここで

$$k = (48 \pi^2 V_f^{\infty})^{\frac{1}{3}} \quad (4-20)$$

であり、 $D$ は相互拡散係数である。Fig. 4-4に示したように、異なる3つの焼鈍温度での焼鈍に対し、積分強度は同程度の値に飽和している。したがって $V_f^{\infty}$ は定数とみなすことができ、Fig. 4-11に示した相分離の関係によって $V_f^{\infty}$ は0.27と計算できる。したがってFig. 4-9に示した粒子数 $N_p$ から式(4-19)、(4-20)を使って緩和時間 $\tau$ と拡散係数 $D$ を求めることができる。結果をTable 4-1に示す。

本研究で求めた速度定数を他の研究者によって報告されている値と比較する。Table 4-2に示すように、Pd基の非晶質合金の結晶化過程は多くの研究者によってJMAの式(4-18)により解析されている。結晶相の形態により指数 $m$ は変化するが、これに基づいて組織と速度式を対応づけた研究は数少ない。そのなかで、Pd-Ni-P合金の微細な球状粒子の結晶化について、Boswell<sup>(33)</sup>は $m$ が1.5であったと報告しており、本研究とよく一致した。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金では結晶化に先だって構造緩和が生じる(文献19, 20, 本研究第6章に詳述)が、DSC熱分析の解析から構造緩和をJMAの式で整理すると、Avramiの指数 $m$ は0.5である。このことから速度式に基づいて検討した場合、結晶化機構と構造緩和との間に直接的な関係は認められないという

Table 4-1 Analytical results of the relaxation time  $\tau$  and interdiffusion constant D as a function of annealing temperature  $T_A$

$T_A$	$\tau$	D
633K	$1.0 \times 10^5 \text{sec}$	$1.9 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{sec}$
638	$6.9 \times 10^4$	$3.7 \times 10^{-21}$
643	$3.2 \times 10^4$	$7.1 \times 10^{-21}$

Table 4-2 Reported values of the exponent, m, and the activation energy by using JMA analysis. x is the volume fraction of the crystallized region.

alloy	exponent, m	activation energy	Ref.
Pd <sub>83</sub> Si <sub>17</sub>	[ 3.5 (x < 0.25) 2 ~ 2.4 (x ≥ 0.25)	417 (kJ/mol ) -	6
Pd <sub>81.8</sub> Si <sub>18.2</sub>	[ 4.1 (x < 0.5 ) 2.7 (x ≥ 0.5 )	- -	6
Pd <sub>80.5</sub> Si <sub>19.5</sub>	3 ~ 4	303	18
Pd <sub>80</sub> Si <sub>20</sub>	[ 3.9 ~ 4.0 (x < 0.3 ) 2.8 ~ 2.9 (x ≥ 0.3 )	340 -	6
	[ 3 ~ 4 (x < 0.6 ) 1 ~ 2 (x ≥ 0.6 )	270, 300 -	8
Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	2.8 ~ 3.8	400 ± 20	11
Pd <sub>80</sub> Au <sub>3.5</sub> Si <sub>16.5</sub>	[ 2 ~ 2.5 ( MS-I ) 4 ( MS-II )	544 431	14
Pd <sub>78</sub> Ag <sub>4</sub> Si <sub>18</sub>	1.0 ± 0.1	390 ± 10	13
Pd <sub>83.5</sub> Sb <sub>2</sub> Si <sub>14.5</sub>	[ 2.5 3 ~ 4	536 ± 25 ( MS-I ) 370 ± 20 ( MS-II )	18
Pd <sub>41</sub> Ni <sub>41</sub> P <sub>18</sub>	[ 1.5 ( MS-I ) - ( MS-II )	290 ± 20 400 ± 30	33
Pd <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub>	2 ~ 2.5 2.5 ± 0.2	260 212 ± 7	34 35
Pd <sub>72</sub> Be <sub>28</sub>	2.15	254	36
Pd <sub>76</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>18</sub>	1.48 ( 633K ) 1.39 ( 638K ) 1.34 ( 643K )	420 ( MS-I )	this work



ことができる。

結晶相 M S - I の成長機構から求めた拡散係数  $D$  は、Table 4-1 に示したように  $10^{-21} \text{m}^2 \text{sec}^{-1}$  の程度であった。Fig. 4-15 に Pd-Si 系非晶質合金に関する拡散係数  $D$  をそれぞれの合金のガラス転移温度  $T_g$  <sup>(37)</sup> により規格化した温度の関数として示す。本研究で求めた  $D$  は、Pd<sub>74</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>18</sub> 非晶質合金の「スピノーダル分解」の際の拡散係数 <sup>(14)</sup> に一致し、Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> 非晶質合金中の Au の拡散係数 <sup>(29)</sup> に近い。また Pd<sub>81</sub>Si<sub>19</sub> 合金中の Ag <sup>(38)</sup> や Pd<sub>80</sub>Au<sub>7</sub>Si<sub>13</sub> 合金中の Fe <sup>(39)</sup> の拡散係数の外挿値に近い。一方、Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> 合金中の Li <sup>(43)</sup> Ni<sub>59.5</sub>Nb<sub>40.5</sub> 合金中の B <sup>(44)</sup> Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> 合金中の B <sup>(45)</sup> あるいは Fe<sub>82</sub>B<sub>12</sub>Si<sub>6</sub> 合金中の Si <sup>(46)</sup> の拡散係数は上述の拡散係数より 2~3 オーダー大きいことが知られており、本研究で求めた拡散係数は「大きな原子の拡散」<sup>(44, 46)</sup> に相当し、置換型原子の協調過程 (co-operative process) <sup>(44, 46)</sup> によると考えられる。結晶相 M S - I の成長には、Pd と Au の集合と同時に Si の排出が必要であるが、成長を律速しているのは、Pd および Au の拡散であると考えられる。とくに焼鈍後の拡散係数  $D$  は焼鈍前の  $D$  に比べ小さくなると報告されており、<sup>(29)</sup> 本研究で求めた  $D$  は両者の中間の値となった。

本研究で求めた拡散係数の温度依存性は、Fig. 4-14 に示したように、過冷却液体の温度依存性 <sup>(29)</sup> に平行である。また温度依存性を示す活性化エネルギーは、420 kJ/mol であったが、これは D S C 熱分析より求めた過冷却液体状態からの M S - I 相の結晶化の活性化エネルギー、410 kJ/mol によく一致した。これらから、ガラス転移温度  $T_g$  以下で焼鈍した場合、急冷凝固時の非晶質相は過冷却液体状態に変化しており、その状態より結晶相 M S - I が晶出するものと考えられる。これは第 5 章で述べるように構造緩和によるエンタルピー変化から得られた結論に一致する。

Pd-Au-Si 非晶質合金において結晶化過程を説明するもうひとつの機構は、Chou と Turnbull <sup>(14, 47)</sup> によって報告されたスピノーダル分解である。彼らは Pd<sub>74</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>18</sub> 非晶質合金を  $T_g$  以下の温度で焼鈍した際、X 線小角散乱の角度プロファイルよりスピノーダル分解の可能性があることを指摘した。本研究では試料の熱処理の関係上、 $T_g$  より 2 K だけ低い 653 K の焼鈍温度では、Fig. 4-4 に示したようにその結晶化は他の焼鈍温度に比べ早く進行した。前途の J M A の式による解析は 633 K ~ 643 K の範囲で行ったが、この式により 653 K で反応率 60% の場合を算出すると、約 11 ksec の焼鈍を必要とする。ところが、本研究では 0.6 ksec の焼鈍により反応率 60% に達した。もし、このように早い結晶化速度の原因がスピノーダル分解であるならば、スピノーダル分解による濃度の波を反映して、電子密度 - 相関関数  $\gamma(r)$  の動径依存性に振動が生じるはずである。しかし 653 K 0.6 ksec 焼鈍材の相関関数には、Fig. 4-5 に示した相関関数と同様、何の振動成分も検出されなかった。また  $T_g$  より低い温度では、Fig. 4-2 に示したように、結晶相 M S - I 相は周期性を示さず均質に分布していることが観察されたことより、Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub> 非晶質合金に対する本実験範囲ではスピノーダル分解は生じなかったと思われる。

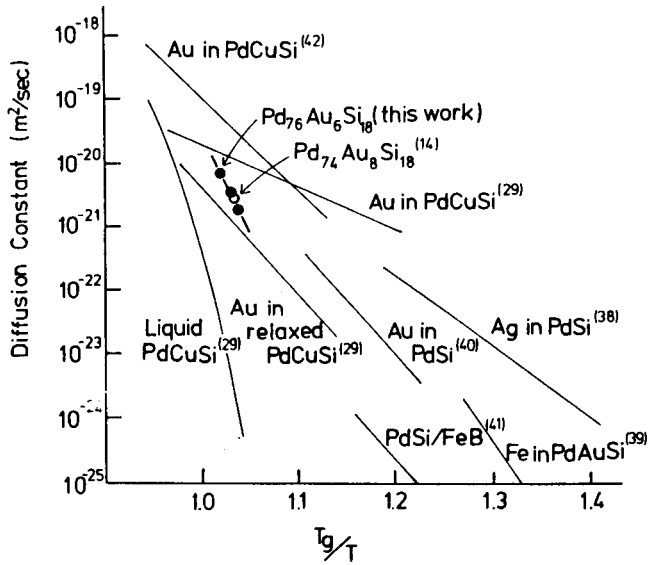


Fig. 4-15 Temperature dependence of diffusion coefficients, where closed circles show the results of this work. Data were taken from the references as following ; Au in PdCuSi<sup>(42)</sup>, Pd<sub>74</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>18</sub><sup>(14)</sup>, Au in PdCuSi<sup>(29)</sup>, liquid PdCuSi<sup>(29)</sup>, Au in relaxed PdCuSi<sup>(29)</sup>, Au in PdSi<sub>20</sub><sup>(40)</sup>, Ag in PdSi<sub>19</sub><sup>(38)</sup>, PdSi<sub>15</sub>/FeB<sub>15</sub><sup>(41)</sup>, Fe/PdAu<sub>7</sub>Si<sub>13</sub><sup>(39)</sup>, where PdCuSi show Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub> alloy.

#### 4. 4 結論

ガラス転移温度  $T_g$  以下での Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub> 非晶質合金の結晶化は二相、すなわち MS-I 結晶相と MS-II 結晶相への結晶化であることが明らかとなった。このうち MS-I 相は Pd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub> の組成をもつ fcc 構造であり、MS-II 相は金属間化合物 Pd<sub>3</sub>Si である。MS-I 相の結晶化の速度を、X線小角散乱 (SAXS) 測定結果にもとづいて Johnson-Mehl-Avrami の式を用いて解析した。その結果、焼鈍初期に、すでに MS-I 相の核が形成されており、等温焼鈍中における SAXS 強度の著しい増加は MS-I 相の成長に対応するものであった。MS-I 相の体積分率は SAXS 積分強度より決定され、MS-I 相のサイズ分布は対数正規分布を用いることにより、かなりよく説明できる。これらより算出した MS-I 相の数の密度はほぼ一定であった。粒子の成長の速度は拡散律速であり、その拡散係数の値は他の研究者による報告値、および熱分析によるものとよい一致を示した。

## 参考文献

### ●第4章

1. P. Duwez, R. H. Willens and R. C. Crewdson; *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 2267.
2. B. G. Lewis and H. A. Davies; *Mat. Sci. Eng.*, 23 (1976) 179.
3. T. Masumoto and R. Maddin; *Acta Met.*, 19 (1971) 725.
4. J. J. Burton and R. Ray; *J. Non-Cryst. Sol.*, 6 (1971) 393.
5. P. Duhaj, V. Sládek and P. Mrafko; *J. Non-Cryst. Sol.*, 13 (1973/74) 341.
6. P. Duhaj, D. Barančok and A. Ondrejka; *J. Non-Cryst. Sol.*, 21 (1976) 411.
7. N. Funakosi, T. Kanamori and T. Manabe; *Japan J. Appl. Phys.*, 17 (1978) 11.
8. K. Tokumitsu, S. Nanao, H. Ino and S. Nishikawa;  
*Trans. Jpn. Inst. Met.*, 22 (1980) 210.
9. T. B. Masalski, Y. W. Kin, L. F. Vassamillet and R. W. Hopper;  
*Mat. Sci. Eng.*, 47 (1981) P1.
10. H. S. Chen and D. Turnbull; *Acta Met.*, 17 (1969) 1021.
11. B. G. Bagley and E. M. Vogel; *J. Non-Cryst. Sol.*, 18 (1975) 29.
12. P. G. Boswell and G. A. Chadwick; *Scr. Met.*, 10 (1976) 509.
13. N. Funakoshi, T. Kanamori and T. Manabe; *Japan J. Appl. Phys.*, 16 (1977) 515.
14. C.-P. P. Chou and D. Turnbull; *J. Non-Cryst. Sol.*, 17 (1975) 169.
15. J. Sitek, M. Prejsa, J. Cirák M. Hucl and J. Lipka; *J. Non-Cryst. Sol.*, 28 (1978) 225.
16. H. Ino, S. Nanao and T. Muto; *J. Phys. Soc. Japan*, 46 (1979) 63.
17. K. Ustumi and K. Kawamura; *Trans. Jpn. Inst. Met.*, 21 (1980) 269.
18. M. A. Marucus; *J. Non-Cryst. Sol.*, 30 (1979) 317.
19. R. Suzuki, K. Shibue, K. Osamura, P. H. Shingu and Y. Murakami;  
*J. Mat. Sci. Lett.*, 1 (1982) 127.
20. R. O. Suzuki and P. H. Shingu; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 1003.
21. A. Maelaud and T. B. Flanagan; *Canad. J. Phys.*, 42 (1964) 2364.
22. M. Hansen and K. Anderko; "Constitution of Binary Alloys",  
(McGraw-Hill, New York, 1958), p.1125.
23. JCPDS card, No.17-369.
24. K. Osamura, K. Shibue, R. Suzuki and Y. Murakami;  
*Colloid and Polymer Sci.*, 259 (1981) 677.
25. 長村光造, 村上陽太郎; *日本金属学会誌*, 43 (1979) 537.

26. K. Osamura, R. Suzuki and Y. Murakami ;  
 "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", by T. Masumoto and K. Suzuki,  
 (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.431.
27. 長村光造 ; 軽金属, 30 (1980) 278.
28. A. Guinier and G. Fournet ; "Small Angle X-ray Scattering",  
 (John Wiley and Sons, New York, 1955 ), p.83.
29. H. S. Chen, L. C. Kimerling, J. M. Poate and W. L. Brown ;  
 Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 461.
30. S. D. Harkness, R. W. Gould and J. J. Hren ; Phil. Mag., 19 (1969) 115.
31. M. E. Fine ; "Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems",  
 (The Macmillan Company, New York, 1965 ), p.53.
32. J. W. Christian ; "The Theory of Transformations in Metals and Alloys",  
 (Pergamon Press, Oxford, 1965).
33. P. G. Boswell ; Scr. Met., 11 (1977) 701.
34. R. C. Budhani, T. G. Goel and K. L. Chopra ; J. Mat. Sci., 18 (1983) 571.
35. A. K. Livesey and E. A. Marseglia ; J. Mat. Sci., 17 (1982) 1103.
36. A. Lucci and G. Venturello ; Gazzetta Chimica Italiana, 113 (1983) 301.
37. H. S. Chen, J. T. Krause, K. Shirakawa and T. Masumoto ;  
 J. Non-Cryst. Sol., 41 (1980) 79.
38. D. Gupta, K. N. Tu and K. W. Asai ; Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 796.
39. M. P. Rosenblum, F. Spaepen and D. Turnbull ; Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 184.
40. P. Gupta, K. N. Tu and K. W. Asai ; Thin Solid Films, 90 (1982) 131.
41. A. L. Greer, C.-J. Lin and F. Spaepen ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched  
 Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982),  
 vol.1, p.567.
42. D. Akhtar, B. Cantor and R. W. Cahn ; Acta Met., 30 (1982) 1571.
43. C. Birac and D. Lesueur ; Phys. Stat. Sol., (a) 36 (1976) 247.
44. M. Kijek, M. Ahmadzadeh, B. Cantor and R. W. Cahn ; Scr. Met., 14 (1980) 1337.
45. R. W. Cahn, J. E. Evetts, J. Patterson, R. E. Somekh and C. K. Jackson ;  
 J. Mat. Sci., 15 (1980) 702.
46. F. E. Luborsky and F. Bacon ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
 ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.561.
47. C.-P. P. Chou and F. Spaepen ; Acta Met., 23 (1975) 609.

## 第5章 金属ガラスのエンタルピー緩和

### 5. 1 序

金属ガラスは前章までに詳述したように、高温で結晶に変態するが、結晶相の晶出以前に非晶質構造を保ちつつ構造緩和現象をおこす。これは非晶質状態のもつ自由エネルギーに連続した分布があり、高い自由エネルギーをもつ状態からより低い自由エネルギーの状態へと原子配置を変化させることによるものである。第1章に述べたように、ガラス状態が過冷却液体状態へとその構造を変化させるエンタルピー緩和現象は、酸化物ガラスや高分子ガラスに広くみられるが、本章では金属ガラスについてもその存在が認められるかどうかについて検討を行う。とくに、ミクロな原子の移動によって系全体としてどの程度のエネルギー変化がおこるかに注目し、熱エネルギーの出入、すなわちエンタルピー変化という熱力学的な視点から構造緩和を検討する。本章ではガラス状態が構造緩和する際のエンタルピー変化を、示差走査型熱分析計(DSC)を用いて定量的に測定する。

第5.2章ではエンタルピー緩和現象の背景となる熱力学的状態について述べる。秩序パラメータ $T_f$ を用いて、構造緩和による熱力学的関数の変化を検討する。次に第5.3章では金属ガラスに対してエンタルピー緩和を検出した例を数種の合金系について示す。合金の選択に際し、金属ガラスとして一般性をもつよう留意し、広い範囲から選んだ。

まず第4章で、その結晶化過程について検討した、Pd-Au-Si非晶質合金についてエンタルピー緩和現象を検討する。とくにPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>の組成の合金についておこなう。次にAuをCuに置換したPd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>非晶質合金について検討する。Pd-Cu-Si合金は、ChenとTurnbull<sup>(1)</sup>によって“Alloy Glasses”と名づけられ、ガラス状態であることが発表されて以来、広く研究されている。代表的な金属ガラスであると言われ、粘性測定の結果では、ガラス転移温度( $T_g$ )で粘度は $10^{12}$ ポアズ程度である。

Pd-Au-Si, Pd-Cu-Si非晶質合金はともにPd基の金属-非金属元素の合金であり、その非晶質相の形成は三元共晶組成に近く、<sup>(3, 4)</sup>非晶質相形成組成は比較的限られている。第3章に述べたAl基の合金のように、金属間化合物組成に近い組成範囲で非晶質形成能が高い非晶質合金も数多く知られている。たとえば、金属-金属の合金であるCu-Zr二元合金は平衡状態図に多くの金属間化合物が存在する<sup>(5, 6)</sup>が、それらの組成を含むCu-25at%ZrからCu-73at%Zrの広い組成範囲にわたり、急冷凝固法によって非晶質相が形成されること<sup>(7-9)</sup>などから、金属-非金属系の非晶質合金とは異なるものとして分類されている。そこでCu-Zr二元合金について、エンタルピー緩和現象の有無を調べることにする。

また比較のために、半金属元素のTeとGeの合金について同様にエンタルピー緩和現象を検討した。Te-Geの合晶質合金はカルコゲナイド系アモルファス材料であり、1970年初頭に研究が数多く行なわれた。これは光や電気、熱のエネルギーを利用して、非晶質化、結晶化の転移が容易な材料であるため、<sup>(10-14)</sup> メモリー素子として応用がはかられたことによる。<sup>(15)</sup> Teの原子配置は二配位に近いとされ、一次元あるいは二次元の網目構造をとっている。<sup>(16-19)</sup> 一方、金属ガラスの原子構造は最密充填に近い配位数11程度であることが知られており、<sup>(20)</sup> 非晶質合金とカルコゲナイド系非晶質半導体とは相異がみられる。急冷凝固法によれば Te-10at%Ge ~ Te-25at%Geの組成で非晶質相が形成されるが、<sup>(21-24)</sup> 本研究では15at%Ge~20at%Ge合金を単ロール法により非晶質相とした。とくに非晶組成であるTe<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>非晶質合金についてエンタルピー緩和現象を詳細に検討する。

エンタルピー緩和現象はガラス転移点 $T_g$ 、近傍での熱の出入によって検出されることから、 $T_g$ 、近傍での熱処理を工夫することによって、より詳細に相転移挙動を検討することとする。またDSC熱分析曲線よりエンタルピー変化を算出し、過冷却液体状態への転移であることを確認する。非晶質金属におけるエンタルピーの変化が、いかなる構造の変化に対応するかについて、従来報告されている研究結果にもとづいて若干の考察を第5.5章で述べる。エンタルピー緩和現象の速度論については第6章で述べる。

## 5. 2 エンタルピー緩和の熱力学的背景

### (a) エンタルピー変化

Fig. 5-1(1)にエンタルピー $H$ と温度 $T$ の関係を模式的に示す。<sup>(25-31)</sup> Fig. 1-1 に示した体積 $V$ と温度 $T$ の関係と同様であるが、結晶状態は融点 $T_m$ 以下で最もエンタルピーの低い熱力学的平衡状態である。Kauzmann<sup>(25)</sup>はグルコースのガラス状態について、 $H$ と $V$ の間には温度 $T$ に対して類似の関係があることを示している。温度の上昇により熱平衡的にエンタルピーは増大するが、これはFig. 5-1(1)ではABCで表わされる。融点 $T_m$ で潜熱を外界より吸収して液体状態に融解し(CD)、液体の温度依存性(DE)を示す。液体が過冷却されるとDFMGの経路によりエンタルピーは減少し、ガラス転移点 $T_g$ で凍結され、GHIで表わされるエンタルピー変化を示す。このガラス状態にある試料を $T_g$ よりも低い温度 $T_A$ で焼鈍すると、エンタルピーの低い状態へと緩和する。(Fig. 5-1(1)ではHK)。この緩和状態は、焼鈍前の比熱とほぼ同じ比熱をもつので、冷却された緩和状態を有限の速度で加熱すると、未緩和状態と同じ温度依存性をもつエンタルピー変化(図中JKL)を示す。L点まで加熱すると、この緩和状態の凍結され

た構造は、原子の大きな熱振動により融解し、LMで示す経路を経て過冷却液体となる。さらに加熱を続けると前章までに述べたように、熱力学的な平衡状態の最も安定な結晶状態へと相変態する。この際エンタルピーはFBと減少する。その後の加熱により結晶はBCDEと液体に融解する。

このようなエンタルピーの増減は、一定速度で加熱し、その間の試料の熱の出入を検出することによって、定量的に把握できる。Fig. 5-1(2)に Fig. 5-1(1)に対応する示差走査型熱分析(DSC)曲線を示した。DSCは単位時間あたりの熱の出入を検出することから、ガラス状態のエンタルピー変化(IHG)はDSC曲線ではihgの平坦な曲線で表される。過冷却液体状態GFはDSC曲線ではgfで示される。同様に結晶化による熱の放出はDSCでは発熱ピークfbとして検出され、融点 $T_m$ での潜熱の吸収はDSCでは吸熱ピークcdである。一方緩和状態のDSC曲線は未緩和のガラス状態とほぼ同様の曲線となるが、エンタルピーの増加LMによる吸熱ピークlmが検出されることになる。実際このような吸熱反応を熱分析によって検出した例が、無機酸化物ガラスや高分子ガラスにおいて数多く報告されており、<sup>(30-36)</sup> エンタルピー緩和現象として知られる現象である。しかし、金属ガラス(非晶質合金)においては、このようなエンタルピー緩和現象は、いくつかの合金に限られる特異な現象(たとえば相分離)によるものと考えられており、<sup>(37-40)</sup> その解析は未だなされていない。非晶質合金が金属ガラスであるならば、そのガラス状態はエンタルピー緩和を示して過冷却液体状態に転移すると予想され、本研究はその定量的把握を試みるものである。

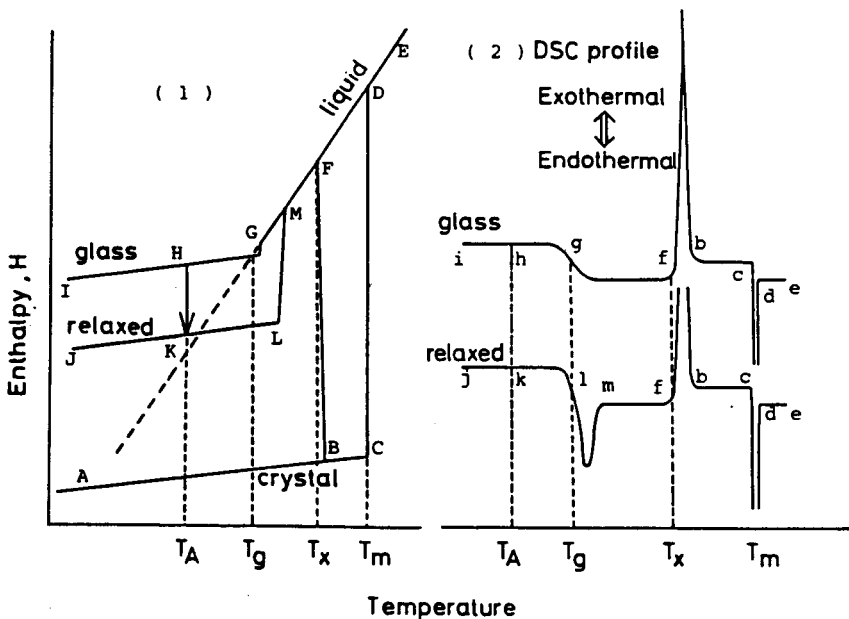


Fig. 5-1 (1) Schematic representation of enthalpy as a function of temperature; (2) Schematic DSC profiles for the as-quenched glassy state and relaxed state.

(b) 仮想温度 (Fictive Temperature,  $T_f$ )

ガラス状態の試料を Fig. 5-1 に示した温度  $T_A$  で焼鈍すると、時間の経過につれエンタルピーは減少するが、その際のエンタルピー変化を、 $T_f$  近傍の温度域について Fig. 5-2 に模式的に示す。温度  $T_A$  で緩和したガラスは、原子配置は若干異なるものの、依然非晶質相であるため、緩和前の比熱とほぼ同程度の比熱を示す、したがって緩和状態のエンタルピーの温度変化は緩和前のそれと平行であり、緩和状態のエンタルピー曲線は過冷却液体のエンタルピー曲線と温度  $T_f$  で交わる。

一般に、ガラス状態は熱力学的に非平衡状態であることから、温度  $T$  と圧力  $P$  の二つの示強変数ではその状態を規定できない。そこで Toolら<sup>(41, 42)</sup> は、温度  $T_f$  を仮想温度 (Fictive Temperature) と呼び、ガラス状態を記述する第三の熱力学的パラメータとみなすことを提案した。焼鈍前のガラス状態では  $T_f$  は  $T$  に一致し、緩和が温度  $T_A$  で十分に進行し、過冷却液体状態となると、 $T_f$  は  $T_A$  に一致する。このように、 $T$  と  $P$  以外の秩序度  $T_f$  を指定すると、ガラス状態が熱力学的に記述され、ガラス転移の際、ガラス状態と過冷却液体の自由エネルギーの温度微分が一致する。このとき、Prigogine-Defay の関係

$$\frac{\Delta\kappa \cdot \Delta C_p}{T V(\Delta\alpha)^2} = 1 \quad (5-1)$$

が成立し、二次の相転移となる。<sup>(43, 44)</sup> ここで  $\Delta\kappa$  はガラス転移による圧縮率の変化、 $\Delta C_p$  は比熱変化、 $\Delta\alpha$  は体膨張率の変化である。しかし有機物ガラスの詳細な実験より式 (5-1) が満足されないことから、ガラス状態を一つの秩序度  $T_f$  のみでは表現できないと指摘されている。<sup>(44)</sup> しかし  $T_f$  によりガラス転移域の挙動を知ることは第一次近似で十分であり、<sup>(28)</sup> 実際多くの酸化ガラス、高分子ガラス等について  $T_f$  によって検討が加えられている。<sup>(45-48)</sup>

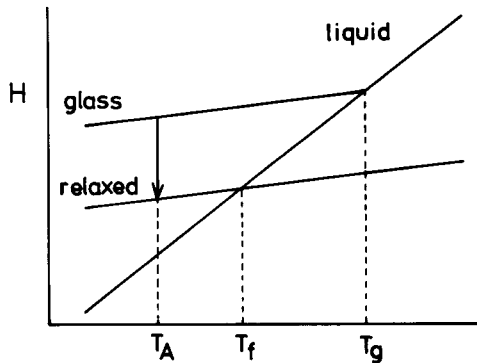


Fig. 5-2 Schematic representation of enthalpy,  $H$ , as a function of temperature, where  $T_A$ ,  $T_f$  and  $T_g$  show the annealing temperature, fictive temperature and glass transition temperature, respectively.



(c)  $T_f$  を用いた熱力学関数の表現

Fig. 5-2 に示したように  $T_f$  を用いて緩和状態のエンタルピーを表現できるならば、未緩和の状態、すなわち急冷凝固時のガラス状態 (as-quenched glass ; 以下AsQ と略す) を基準として、緩和したガラス状態 (relaxed glass ; 以下Relax と略す) へのエンタルピー変化  $\Delta H(\text{Relax-AsQ})$  は次のように書くことができる。

$$\Delta H(\text{Relax-AsQ}) = H(\text{Relax}) - H(\text{AsQ}) \quad (5-2)$$

$$= \int_{T_A}^{T_g} C_p(\text{AsQ}) dT + \int_{T_g}^{T_f} C_p(\text{Liq}) dT + \int_{T_f}^{T_A} C_p(\text{Relax}) dT \quad (5-3)$$

ここで比熱  $C_p(\text{AsQ})$  と  $C_p(\text{Relax})$  は実験的にほぼ等しく、また過冷却液体状態 (Supercooled liquid ; 以下Liq と略す) の比熱  $C_p(\text{Liq})$  は、 $C_p(\text{AsQ})$  より  $\Delta C_p$  だけ大きい。すなわち

$$\Delta C_p = \Delta C_p(\text{Liq}) - \Delta C_p(\text{AsQ}) \quad (5-4)$$

$T_f$  の近傍の温度で、実験的に  $\Delta C_p$  は一定で温度によらない。したがって

$$\Delta H(\text{Relax-AsQ}) = \Delta C_p \cdot (T_f - T_g) \quad (5-5)$$

同様に温度  $T$  の過冷却液体へのエンタルピー変化  $\Delta H(\text{Liq-AsQ})$  は、

$$\Delta H(\text{Liq-AsQ}) = H(\text{Liq}) - H(\text{AsQ}) \quad (5-6)$$

$$= \int_{T_g}^T \Delta C_p dT \quad (5-7)$$

$$= \Delta C_p \cdot (T - T_g) \quad (5-8)$$

と書くことができる。式(5-8)は  $T_f$  で凍結されたガラス状態 (AsQ) が過冷却液体 (Liq) に対してもつ過剰のエンタルピーを示す。この関係を Fig. 5-3 に図示する。温度  $T_f$  よりも低い温度  $T$  にガラス状態 (AsQ) が保持されると、その内部構造は準安定平衡状態である過冷却液体状態へと、その構造を緩和させる。この際  $T < T_f$  であるから式(5-5)により  $\Delta H < 0$ 、すなわち発熱反応となる。逆に温度  $T_f$  よりも高い温度  $T$  にガラス状態 (AsQ) を保持すると、 $T > T_f$  であるから  $\Delta H > 0$ 、すなわち吸熱反応が生じる。

同様に過冷却液体 (Liq) へのエントロピー変化  $\Delta S(\text{Liq-AsQ})$  は、

$$\Delta S(\text{Liq-AsQ}) = \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (5-9)$$

$$= \Delta C_p \ln\left(\frac{T}{T_g}\right) \quad (5-10)$$

と書ける。式(5-10)で表わされる  $\Delta S$  は、凍結されたガラス状態 (AsQ) が過冷却液体 (Liq) に対してもつ過剰のエントロピーに相当する。これは Fig. 5-4 に示す。温度  $T_f$  よりも低い温度  $T$  にガラス状態 (AsQ) を保持すると、過冷却液体状態 (Liq) へとその構造を緩和させる。この際、式(5-10)によってエントロピー変化  $\Delta S$  は負となり、より秩序のある状態へと、変化すること

Fig. 5-3 Relative enthalpy change  $\Delta H$  around  $T_g$ , where as-quenched glassy state is taken as the standard.

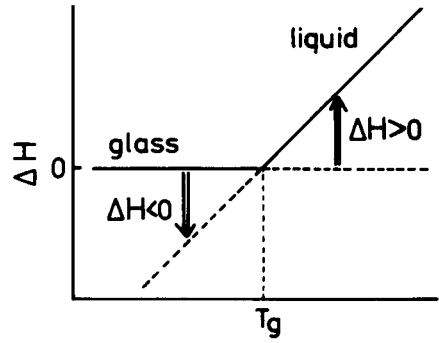
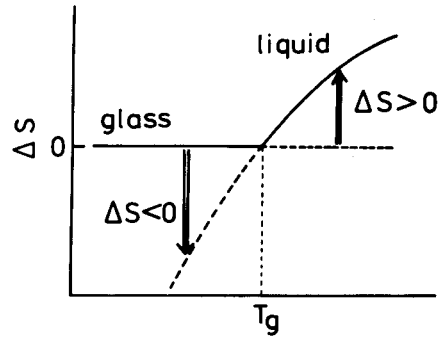


Fig. 5-4 Relative entropy change  $\Delta S$  around  $T_g$ , where as-quenched glassy state is taken as the standard.



が示される。一方、 $T_g$ より高い温度にガラス状態 (AsQ) を保持すると、 $T > T_g$ であるから式 (5-10) によって  $\Delta S > 0$ 、すなわちエントロピーの増大が生じ、より秩序度の低い状態、より乱雑な構造と変化する。

構造緩和の際生じる自由エネルギー変化について考えてみると、前述のエントルピー変化  $\Delta H(\text{Liq-AsQ})$ 、エントロピー変化  $\Delta S(\text{Liq-AsQ})$  を用いて、過冷却液体状態への自由エネルギー変化  $\Delta G(\text{Liq-AsQ})$  は、

$$\Delta G(\text{Liq-AsQ}) = \Delta H(\text{Liq-AsQ}) - T\Delta S(\text{Liq-AsQ}) \quad (5-11)$$

$$= \int_{T_g}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_g}^T \frac{\Delta C_p}{T} dt \quad (5-12)$$

$$= \Delta C_p \left\{ T - T_g - T \ln \left( \frac{T}{T_g} \right) \right\} \quad (5-13)$$

と表わすことができる。ここでさらに、テーラー展開を二次までとった近似式

$$\ln(1+X) = X - \frac{X^2}{2} \quad (X \doteq 0) \quad (5-14)$$

により、 $T \doteq T_g$ の場合について式 (5-13) を近似すると、

$$\Delta G = - \Delta C_p \frac{(T - T_g)^2}{2T_g} \quad (5-15)$$

となり、 $T_g$  以下の過冷度（過熱度） $\Delta T = T - T_g$ 、の二乗に比例して自由エネルギー変化  $\Delta G$  (Liq-AsQ) は減少することがわかる。通常の凝固の際には潜熱が伴うため、このような小さい自由エネルギー変化は無視できる量である。<sup>(49, 50)</sup> 従来、ガラス転移は二次の相転移と見なされていたように、ガラス転移点  $T_g$  では潜熱の出入がないため、この自由エネルギー変化が重要となっている。式 (5-15) によれば  $T = T_g$ 、以外の温度  $T$  において自由エネルギー変化  $\Delta G$  は負となる。これはガラス状態 (AsQ) がいずれの温度でも液体状態 (Liq) より自由エネルギーが大きいことを示している。したがって、緩和時間の長短の差はあっても、ガラス状態は結局は準安定平衡である過冷却液体状態 (Liq) に転移する。Fig. 5-5(a) に式 (5-15) により表わされる自由エネルギー変化  $\Delta G$  を示す。Fig. 5-5(b) は  $T_g$ 、近傍の自由エネルギー  $G$  の模式図である。<sup>(51)</sup>

室温から融点以上の広い温度範囲について、自由エネルギー  $G$  を模式的に書くと Fig. 5-6 のように表すことができる。融点  $T_m$  以上の温度では、自由エネルギーが最も低い液体状態が安定平衡にあるが、融点以下では安定平衡は結晶 I である。さて Baker と Cahn<sup>(49)</sup> によれば、融点以下での準安定平衡を考えることができる。彼らによれば結晶相 I の融点  $T_m$  以下に液体が過冷却すると結晶相 I より液体の方が自由エネルギーが高くなる。さらに過冷却すると結晶相 I より液体の方が自由エネルギーが高くなる。さらに過冷却し、 $T_m$  以下の温度となると準安定非平衡結晶相 II よりも自由エネルギーが高くなる。したがって  $T_m$  以下の過冷却液体からは、結晶相 I はもちろん結晶相 II が晶出することもありうる。このような原理により急冷凝固法は準安定相を生み出すことができると説明されている。<sup>(52-54)</sup> もし、このような結晶相の核生成と成長が抑制されると、過冷却液体はさらに過冷却し、ついには  $T_g$  でガラス転移する。このガラス状態は Fig. 5-5 に示したように過冷却液体状態より高い自由エネルギーをもつことになる。とくに注目すべき点は結晶相の自由エネルギー-温度曲線は凝固の際の潜熱があるため過冷却液体の自由エネルギーと温度曲線と交わるが、ガラス転移の際は接している点である。またこのような自由エネルギー値の高低（ヒエラルキー）から考えると、過冷却液体よりもさらに自由エネルギーの高いガラス状態からの結晶化は、多くの準安定非平衡相の形成の可能性を含んでいることが理解できる。

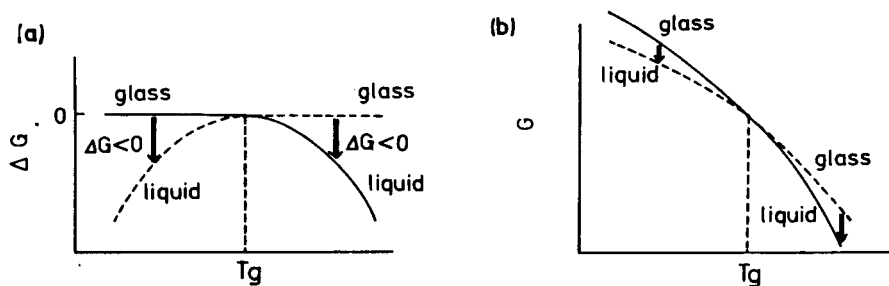


Fig. 5-5 Schematic explanations of the free energy change  $\Delta G$  and the free energy  $G$  near  $T_g$ . The free energy reduction take place above and below  $T_g$ .

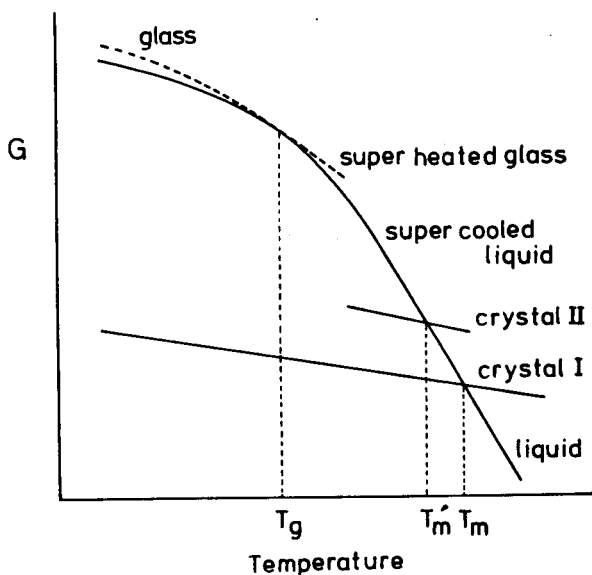


Fig. 5-6 Free-energy-vs-temperature curves, where  $T_m$ ,  $T'_m$  and  $T_g$  show the melting temperatures of the stable crystalline phase I and of the metastable crystalline phase II, and the glass transition temperature, respectively.

### 5. 3 金属ガラスの熱分析結果

#### (a) 吸熱ピークの検出

第4章で述べた  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  非晶質合金のDSC熱分析結果を Fig. 5-7に示す。第4.2章に示したようにガラス転移点 ( $T_g$ ) は加熱速度依存性をもつ (Fig. 4-10参照) が、0.33 K/secでは655 Kであった。液体より片ロール法で作製したこの非晶質合金の試料 (AsQ と略す) のDSC曲線は、ガラス転移によって連続的に吸熱の方向へ屈曲している。これは過冷却液体の比熱が、ガラス状態の比熱より大きいため、試料を同じ加熱速度で加熱するためには、より多くの熱が必要となるためである。664 Kより高温ではDSC曲線は再び平坦となり、完全に過冷却液体に変化したものと考えられる。第4章に述べたように673 Kより結晶相MS-I<sup>(55)</sup>の結晶化による発熱が始まり (ピーク温度 692 K)、続いて、MS-II相<sup>(55)</sup>の結晶化による鋭い発熱ピーク (ピーク温度 700 K) が見られた。

$\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  非晶質合金は以上のように  $T_g$  が明瞭に観察されたことから、金属ガラスと呼ぶことができる。ガラス状態は前節で述べたように非平衡状態であるから、 $T_g$  以下の温度で

は過冷却液体へと緩和することが予想される。Fig. 5-7に示したように、 $T_g$ より17K低い638Kで焼鈍すると、 $T_g$ 直上の温度に急冷凝固試料(AsQ)にはみられなかった吸熱ピークが出現した。これはFig. 5-1に模式的に示したように、試料が焼鈍中にエンタルピーを減少させたために生ずるエンタルピー緩和現象である。638Kで12ksec焼鈍すると吸熱ピークの高温側でDSC曲線は平坦となっており、過冷却液体状態と考えられる。結晶化による発熱ピークの大きさ、温度には変化はみられなかった。しかしながら第4.2節で示したように、638K 12ksecの焼鈍により、 $Pd_{76}Au_6Si_{18}$ 非晶質合金中に、ごくわずかに結晶相が晶出しはじめ、42ksec、60ksecの時間、焼鈍された試料では、結晶相MS-I相の結晶化によるDSC熱分析による発熱はほとんど検出できない。またこの試料ではMS-II相の結晶化温度も低温側にシフトしている。これは $Pd_{78}Au_{22}$ の組成で表わされるMS-I相が結晶化することにより、非晶質母相の組成が変化したためと考えられるが、吸熱ピークは依然として存在した。

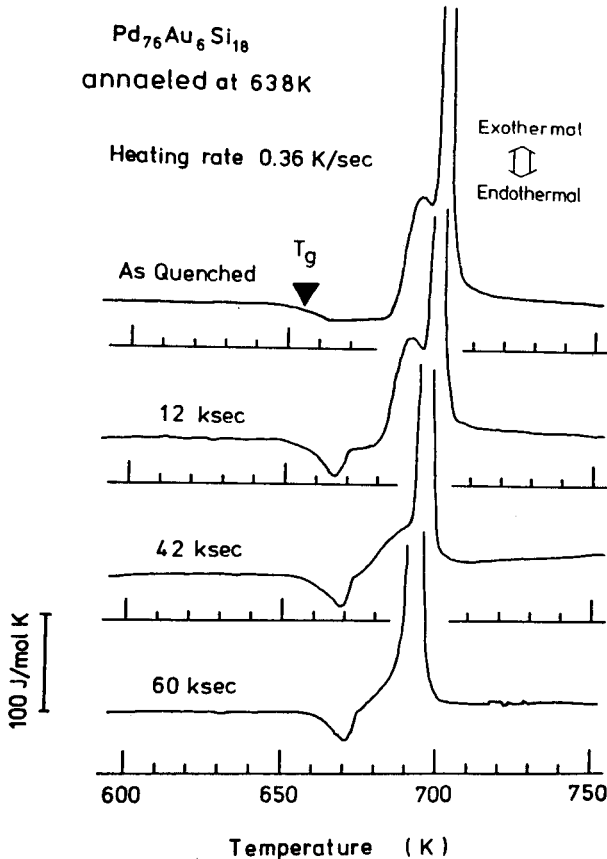


Fig. 5-7 Thermal analysis of the  $Pd_{76}Au_6Si_{18}$  amorphous alloy annealed at 638K for various period.

また同様に片ロール法により作成した $\text{Pd}_{82-x}\text{Au}_x\text{Si}_{18}$  ( $x=2, 4, 8$ ) 非晶質合金を、その $T_g$ 以下で焼鈍した試料についても吸熱ピークが観測された。しかし、これらの合金では $T_g$ が結晶化開始温度に近いので吸熱ピークは結晶化による発熱ピークにマスクされやすく、とくに $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ 合金では焼鈍中の結晶化反応がすみやかに起こるため吸熱ピークは検出できなかった。 $\text{Pd-Au-Si}$ 合金においてはスピノーダル分解による二相分離が生じることが指摘されていたが、<sup>(56)</sup>第4章で述べたように、X線小角散乱測定の結果はこの可能性のないことを示した。したがって二相分離過程が、上述の吸熱ピーク生成の原因とは考えられない。

吸熱ピークが形成される現象が一般に金属ガラスについて認められることを示すため、いくつかの合金について検討をすすめる。まず  $\text{Pd-Si}$ にCuを加えた $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  非晶質合金を片ロール法により作成し、DSC熱分析をおこなった。液体急冷したままの非晶質相(AsQ)の試料、および593Kで焼鈍した試料の熱分析結果をFig. 5-8に示す。加熱速度0.33K/secの場合

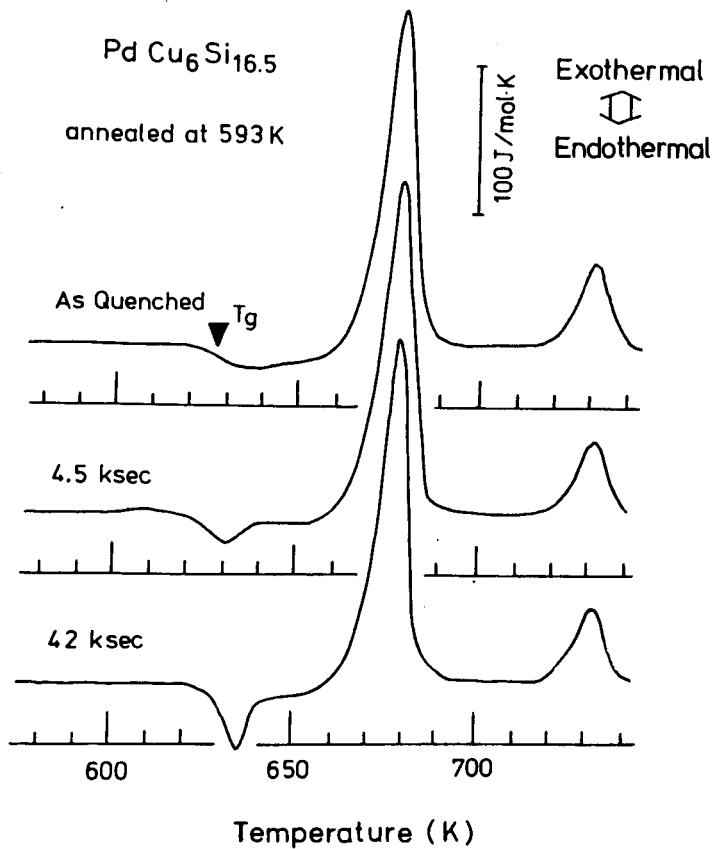


Fig. 5-8 Thermal analysis of the  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  amorphous alloy annealed at 593K for 4.5ksec and 42ksec, where the heating rate was 0.33K/sec.

合、AsQの試料の $T_g$ は626Kであり、二つの結晶化による発熱ピーク温度は676Kおよび730Kであった。 $T_g$ はChen<sup>(11, 57)</sup>の報告値より約15K低いが結晶化温度はほぼ一致した。593Kで焼鈍すると $T_g$ 直上に吸熱ピークが検出され、42ksec焼鈍すると、4.5ksecに比べ吸熱ピークは大きくなった。このような吸熱ピークはPd-Au-Si非晶質合金のそれと同様、エンタルピー緩和現象を表わすものと考えられる。Pd-Cu-Si合金の吸熱ピークは、「Pd-Cu-Si合金ガラスの形成」の発見<sup>(11)</sup>と同時に報告されていたが、エンタルピー緩和現象としての検討はなされていなかった。エンタルピー緩和現象の存在はこの非晶質合金を「ガラス」と名づけるに十分な証拠であると考えられる。

金属元素のみからなる非晶質合金の代表的なものとしてCu-Zr合金についてFig. 5-9に結果を示す。 $Cu_xZr_{100-x}$  ( $x=40, 43, 48, 50, 52, 54, 60$ at%)非晶質合金はArガス雰囲気の中ロール法により作製し、X線回折測定によってすべて非晶質相であることを確認した。とくに $Cu_{40}Zr_{60}$ ,  $Cu_{43}Zr_{57}$ ,  $Cu_{48}Zr_{52}$ 合金については、EPMAによりその組成を定量分析した上、急冷凝固時に不純物(とくにSi)が混入していないことを確認して本研究に用いた。Fig. 5-9に示したように $Cu_{48}Zr_{52}$ の急冷凝固試料(AsQ)のDSC曲線にはガラス転移がみられ、図に示した加熱速度0.33K/secでは $T_g$ は684Kであった。これはすでに報告されている値と比較的よく一致した。DSC曲線は691Kより710Kの温度範囲で平坦となり、過冷却液体状態に転移したものである。710Kより高温に発熱ピークが検出されたが、751Kまで加熱し冷却した試料のX線回折実験より、この発熱は $CuZr_2$ および $Cu_{10}Zr_7$ の晶出によるものであった。これは他の研究者の報告に合致する。<sup>(7, 62)</sup>さらに高温の発熱ピークは結晶相の相変態,<sup>(58, 63)</sup>あるいは試料の酸化反応<sup>(7, 8, 64-69)</sup>によるものと考えられている。本研究では、①DSC熱分析後の試料のX線回折パターンが上述の751Kまで加熱し冷却した試料のそれと変化がないこと、②極度に試料表面が変色した焼鈍材のDSC曲線にはこの発熱ピークが検出されないこと、から後者の考え方が妥当と思われる。

$Cu_{48}Zr_{52}$ 非晶質合金を $T_g$ より41K低い643Kで焼鈍するとFig. 5-9に示したように、Pd-Au-Si非晶質合金の場合と同じく、 $T_g$ 直上の温度に吸熱ピークが検出された。2.4ksecおよび30ksec焼鈍した試料にみられるように吸熱終了後、DSC曲線が平坦になって過冷却液体状態に転移していることから、エンタルピー緩和現象によるものと考えられる。なお1548.6ksec焼鈍した試料は試料表面の酸化が著しく、焼鈍中に酸化物層により結晶化が促進されるため、<sup>(65-67, 69)</sup>DSC熱分析中の結晶化による吸熱ピークは減少し、低温側へシフトした。このためエンタルピー緩和による吸熱ピークは結晶化による発熱にマスクされ、ほとんど検出できないほど小さくなっている。

上述の $Cu_{48}Zr_{52}$ 非晶質合金にみられた吸熱ピークは、 $Cu_{40}Zr_{60}$ ,  $Cu_{43}Zr_{57}$ 非晶質合金を $T_g$ 以下で焼鈍した試料についても明瞭に観察された。したがってCu-Zr非晶質合金は金属元素のみ

からなる合金であるが、エンタルピー緩和はPd基合金と同様に生じ、非晶質合金について、より一般的に見られる現象であることがわかった。

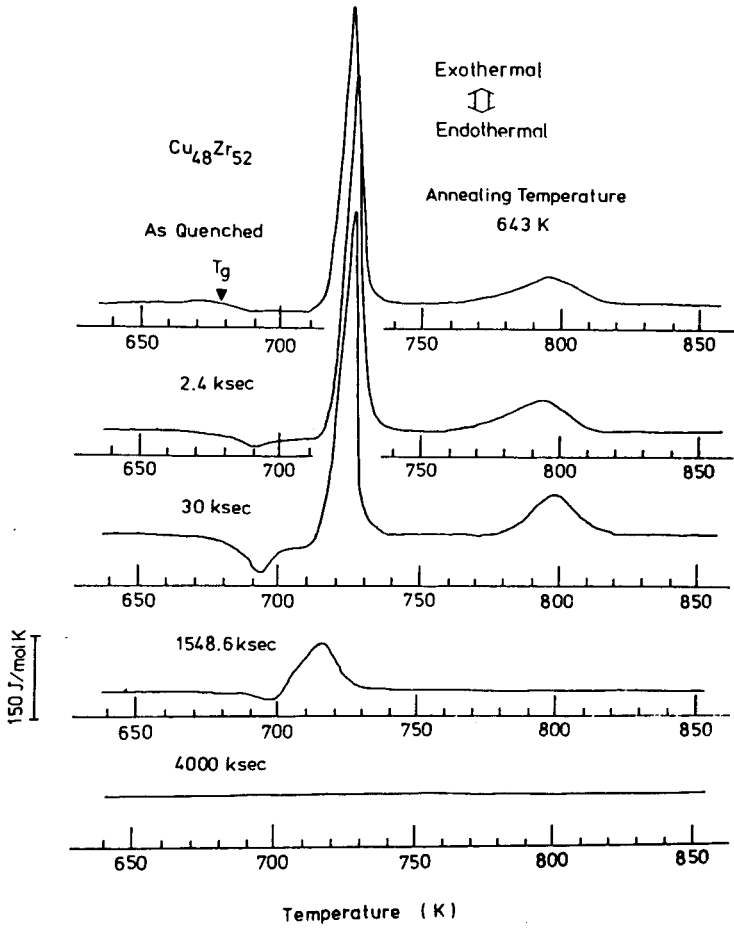


Fig. 5-9 Thermal analysis of the  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$  amorphous alloy annealed at 643K for various period, where the heating rate was 0.33 K/sec.

### (b) 吸熱ピークの比較

以上の金属ガラスにおける吸熱ピークを比較する。試料の量を多くし、熱分析の感度を向上させることにより測定したDSC曲線を、 $T_g$  付近の温度域についてFig. 5-10, Fig. 5-11およびFig. 5-12に示す。ここでは加熱速度を0.33 K/sec と一定にした。  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ ,



Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>, Cu<sub>48</sub>Zr<sub>52</sub> の各非晶質合金において、焼鈍前の未緩和状態(AsQ) の試料にはT<sub>g</sub>直上にごくわずかな吸熱ピークがみられる。これは試料のDSC熱分析による加熱のため、T<sub>g</sub>に至るまでに焼鈍を受けるためである。このようなエンタルピー緩和に起因する小さな吸熱ピークは、詳細なDSC熱分析を行なった研究においてすでに報告されていた。たとえばChen<sup>(1,70)</sup>はPd-Cu-Si合金について、Chouら<sup>(56)</sup>はPd-Au-Si合金について、その急冷凝固材(AsQ)のDSC曲線に吸熱ピークを検出しており、Pd-Ni-P合金、<sup>(36,70)</sup> Cu-Zu合金<sup>(58,64)</sup>についても論文記載のDSC曲線には吸熱ピークがみられるが、とくにこの吸熱ピークに注目して検討を加えることは従来されていなかった。

さらに比較のためにTeと化合物TeGeの共晶組成であるTe<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>非晶質合金のDSC曲線をFig. 5-13に示す。Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>の急冷凝固した試料(AsQ)には、T<sub>g</sub>(407K)よりすこし低い温度で弱い発熱反応がみられた。またT<sub>g</sub>直上には弱い吸熱反応がみられ、約450Kより結晶化による発熱反応が検出された。T<sub>g</sub>および結晶化温度は従来報告されている値と一致した。<sup>(22-24)</sup>

Fig. 5-10ないしFig. 5-13に明瞭に検出される焼鈍試料の吸熱ピークは、T<sub>g</sub>より低い温度で焼鈍した試料すべてについて共通にみられる。これらに共通するピーク挙動は次の二点である。

- ①吸熱ピークは焼鈍により時間とともに増大し鋭くなる。
- ②吸熱ピーク温度は焼鈍初期はT<sub>g</sub>付近にあるが、その後、焼鈍時間の増加により高温へシフトする。

Table 5-1 に本研究で用いた試料と焼鈍温度を示す。焼鈍温度がT<sub>g</sub>より低い場合、Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>合金を除くすべての試料について吸熱ピークが検出され、上述の結果①②を満足していた。

Table 5-1 Studied alloy compositions and their annealing temperatures. Annealed specimens showed the endothermal phenomena above T<sub>g</sub> on DSC thermal analysis.

Alloy	T <sub>g</sub>	Annealing temperature
Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	626 K	543 K, 573 K, 593 K, 603 K
Pd <sub>79</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>15</sub>	630 K	573 K
Pd <sub>82</sub> Si <sub>18</sub>	642 K	523 K, 573 K
Pd <sub>80</sub> Au <sub>2</sub> Si <sub>18</sub>	645 K	623 K, 638 K
Pd <sub>78</sub> Au <sub>4</sub> Si <sub>18</sub>	650 K	638 K
Pd <sub>76</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>18</sub>	655 K	613 K, 623 K, 633 K, 638 K, 643 K, 653 K
Pd <sub>74</sub> Au <sub>8</sub> Si <sub>18</sub>	657 K	638 K
Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	654 K	633 K, 643 K, 653 K
Cu <sub>43</sub> Zr <sub>57</sub>	673 K	633 K, 643 K, 653 K
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>	684 K	643 K, 653 K, 663 K, 670 K, 683 K
Te <sub>85</sub> Ge <sub>15</sub>	407 K	363 K, 377 K, 386 K, 393 K, 418 K
Te <sub>83</sub> Ge <sub>17</sub>	418 K	392 K
Te <sub>80</sub> Ge <sub>20</sub>	436 K	392 K

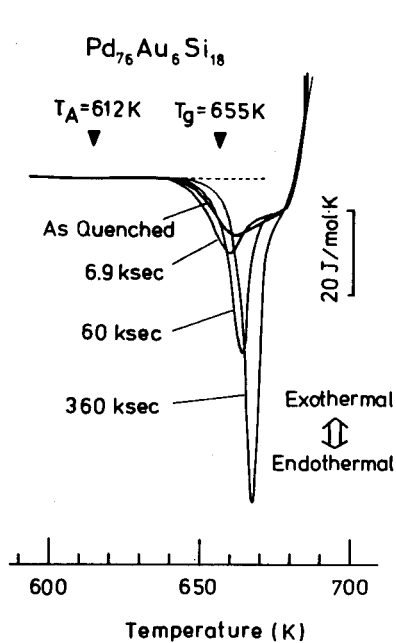


Fig. 5-10 DSC thermograms near  $T_g$  for several  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimens annealed at 612K.

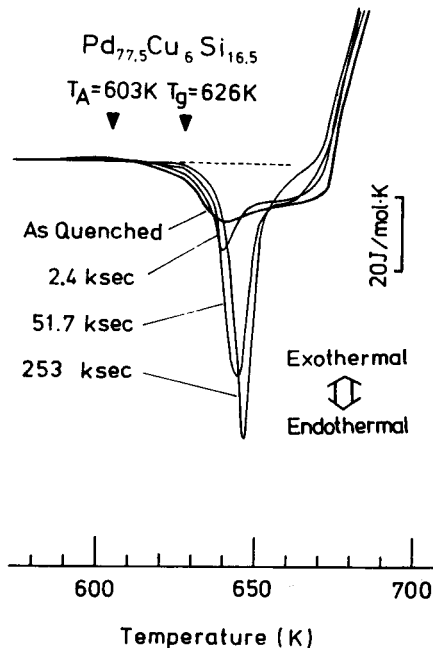


Fig. 5-11 DSC thermograms near  $T_g$  for several  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  specimens annealed at 603K.

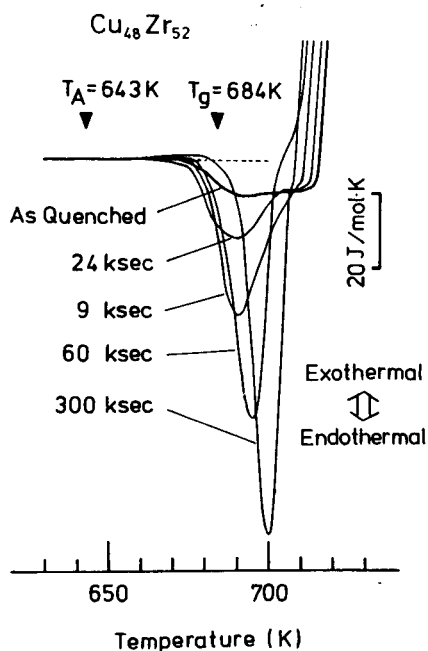


Fig. 5-12 DSC thermograms near  $T_g$  for several  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$  specimens annealed at 643K.

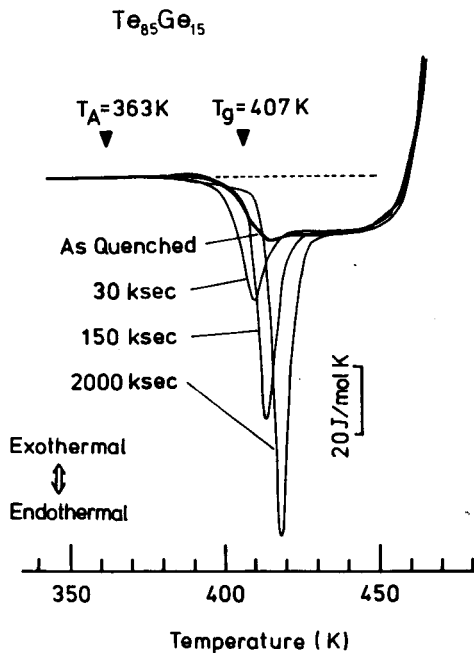


Fig. 5-13 DSC thermograms near  $T_g$  for several  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens annealed at 363K.

Fig. 5-11に示した Pd-Cu-Si 合金や, Fig. 5-12に示した Cu-Zn合金の長時間焼鈍試料では, 焼鈍中に結晶化が進行し, DSC測定における加熱時に結晶化が促進されるため, 結晶化による発熱ピークが低温にシフトし, 吸熱ピークにオーバーラップした. Fig. 5-13に示したTe<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>合金は等温焼鈍による結晶化はX線回折実験では検出されず, 前述の発熱ピークと吸熱ピークの重複は見られない. これはTe<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>合金が結晶化に対し熱的に安定性を有していることを示し, 以後の定量的解析においても好都合であった.

Fig. 5-10ないしFig. 5-13に示した吸熱ピークは, Fig. 5-1 に模式的に示したエンタルピー緩和によるものと考えられる. このような吸熱ピークは純Seの非晶質相<sup>(71, 72)</sup> や, Se-Te,<sup>(73)</sup> Se-As<sup>(74-76)</sup> のようなカルコゲナイド系非晶質半導体に検出されたものと同一の挙動を示しており, さらに酸化物ガラス<sup>(47, 48, 74, 77, 78)</sup> や, ポリスチレン,<sup>(30, 32, 35, 79)</sup> グルコース<sup>(25)</sup> などの有機高分子ガラス<sup>(30, 31, 80, 81)</sup> における吸熱現象と同様の挙動であった. したがって金属ガラスに生じた吸熱現象は広く一般のガラスに共通なエンタルピー緩和現象であると考えられる.

### (c) 吸熱量

T, 直上の温度域に現われるDSC吸熱ピークは, 緩和したガラス状態が, 加熱により平衡相の過冷却液体状態に転移する際, 過熱されることにより生じるものである. DSC曲線は単位時間に試料に出入する熱量qを記録するが, 温度Tが時間tとともに一定速度αで増大するとき, DSC曲線は, 標準試料との比熱の差ΔC<sub>p</sub>を表わす. したがって吸熱ピーク面積Sは

$$S = \int_{t_1}^{t_2} qdt = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta H \quad (5-16)$$

となる. 吸熱ピークの面積Sから算出される熱量は, Fig. 5-1 に示したように, 焼鈍中のエンタルピー減少量ΔH, すなわち構造緩和の程度に対応する.

DSC熱分析装置に起因するベースラインの変動は, 試料を結晶化完了温度以上までDSC熱測定を行った後, 試料を冷却し, DSC測定セルより取出すことなく同一条件下で再加熱し再測定することによって求めた. このベースラインに平行に過冷却液体状態のDSC曲線を外挿した基準線と, 吸熱ピーク部分のDSC曲線とで囲まれた部分 (Fig. 5-14の斜線部分) の面積より熱量を算出した. Fig. 5-10ないし13に示したDSC曲線は装置に依るベースラインの変動を上記の方法により補正して示したものである.

上述の手順により算出した吸熱量を, 焼鈍試料の焼鈍時間の関数として以下に示す. Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub> 非晶質合金の吸熱量をFig. 5-14に, Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>非晶質合金を 603 Kで焼鈍し

た試料の吸熱量をFig. 5-15に示す.  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ ,  $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{57}$ ,  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$ 非晶質合金についてそれぞれFig. 5-16, 17, 18に,  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金についてはFig. 5-19に示す. 吸熱量の焼鈍時間依存性に関する共通点は次の4点に要約できる.

- ①吸熱量は焼鈍時間とともに増大し, ある値で飽和する.
- ②焼鈍温度が高いほど, 吸熱量は時間的に早く増大する.
- ③焼鈍温度が $T_g$ より低いほど, 吸熱量の飽和値(最大値)は大きな値となる.
- ④ $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金以外の非晶質合金では, 吸熱量が最大値に達した後, 減少する.

X線回折測定, およびDSC熱分析による結晶化の発熱ピークの減少から考えると, ④の吸熱量減少は試料の焼鈍中の結晶化によるものである. 第4章で結晶化過程を検討した $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 非晶質合金については, Fig. 5-7にDSC曲線を示したように, fcc構造の $\text{Pd}_{78}\text{Au}_{22}$ 固溶体(MS-I相)が一部にあらわれても吸熱量は増大し続けた. しかし,  $\text{Pd}_3\text{Si}$ 結晶(MS-II相)が発生すると吸熱ピークは消失した.  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金では結晶相の晶出と同時に吸熱量は減少しはじめ, Cu-Zr二元系合金の場合も, Pd-Cu-Si合金と同様であった.  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合

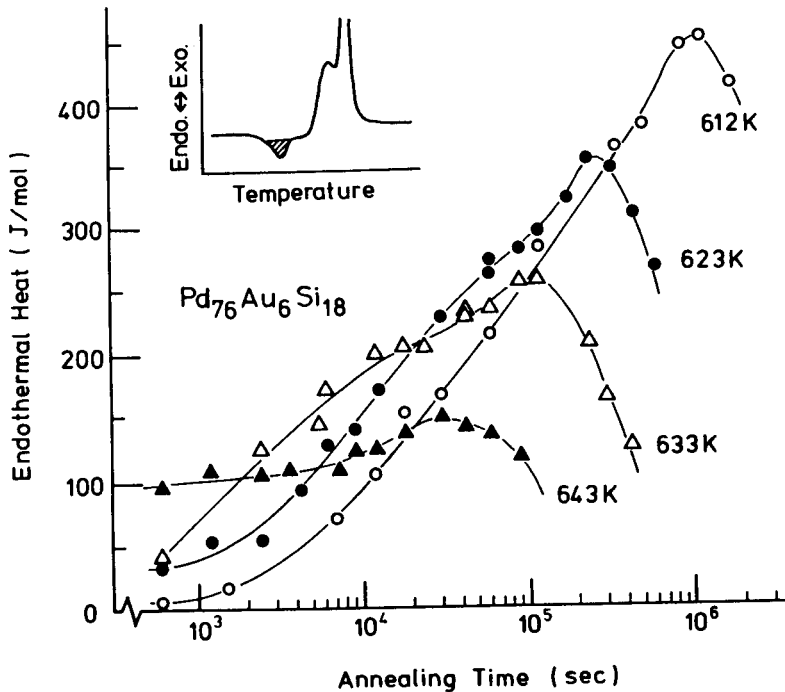


Fig. 5-14 The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimens annealed at various temperatures below  $T_g$ , where endothermal values were evaluated by integrating the hatched area of thermal analysis data.

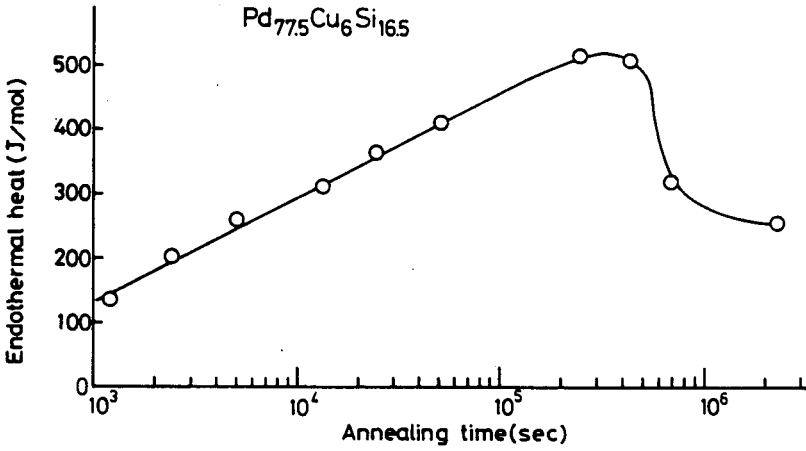


Fig. 5-15 The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$  specimens annealed at 603 K.

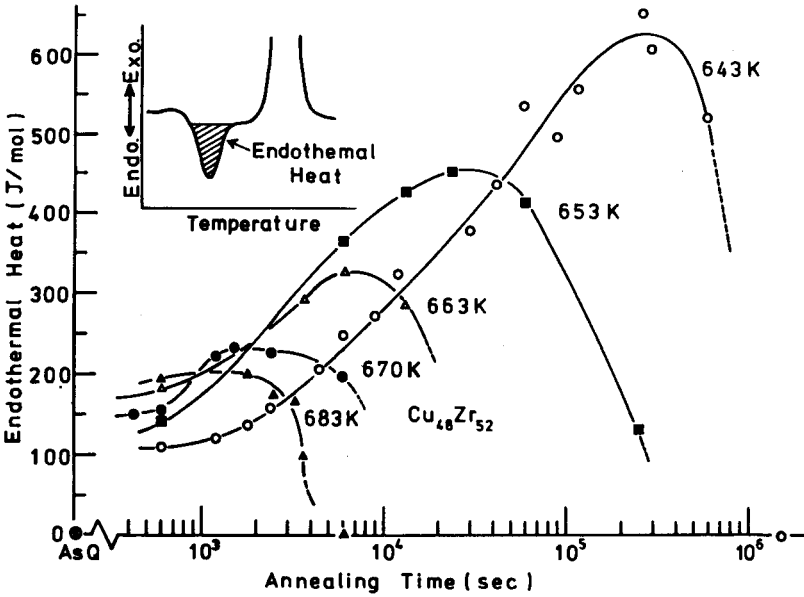


Fig. 5-16 The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $Cu_{48}Zr_{52}$  specimens annealed below  $T_g$ , where endothermal values were evaluated by integrating the hatched area of thermal analysis data.

Fig. 5-17

The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{57}$  specimens annealed below  $T_g$ .

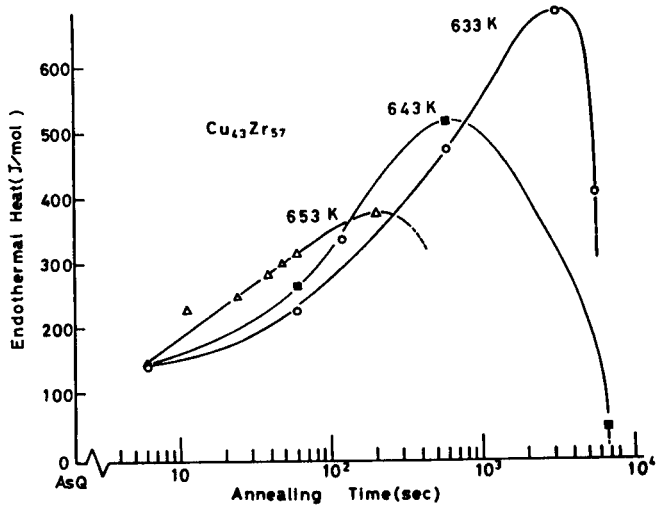


Fig. 5-18

The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{60}$  specimens annealed below  $T_g$ .

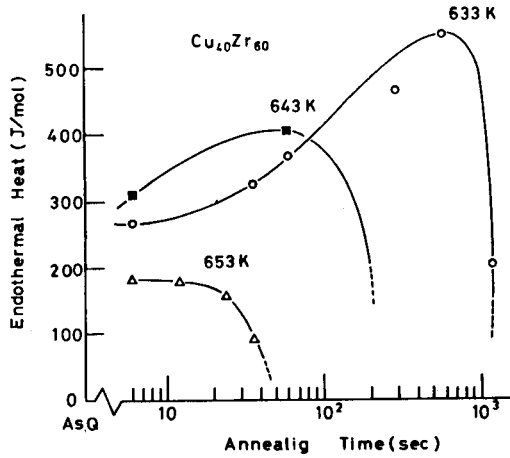
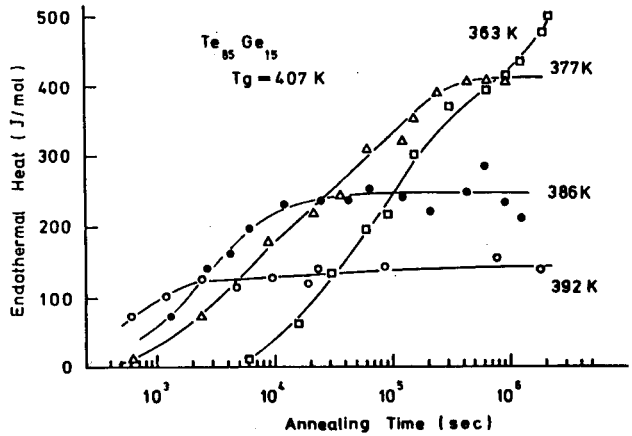


Fig. 5-19

The values of the heat absorption as a function of annealing time for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens annealed below  $T_g$ .



金は焼鈍中に結晶化しないので、Fig. 5-18に示したように明瞭に飽和の傾向（上記①）を示すものと思われる。したがって吸熱ピークを示すようになる構造緩和（エンタルピー緩和現象）は、結晶化とは別個の熱安定化現象である。

Fig. 5-20とFig. 5-21に $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金と $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 合金における吸熱量と吸熱ピーク温度の関係を示す。 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金の場合（Fig. 5-20），急冷凝固試料（AsQ）では、その小さな吸熱ピーク（Fig. 5-13参照）の温度は416Kであったが、短時間の焼鈍によりピーク温度がいったん低下した。その後の焼鈍により、吸熱ピーク温度と吸熱量は比例関係となった。吸熱量が焼鈍時間に対し飽和した後は、吸熱ピーク温度も変化せず吸熱ピーク形状には変化はなかった。Fig. 5-20とFig. 5-21に示されるように、焼鈍温度によらず一つの直線関係があることから、焼鈍温度にかかわらず一連の定まった状態を経て、緩和が進行することが理解できる。なお $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 合金では $\text{Pd}_{78}\text{Au}_{22}$ 組成のMS-I相が晶出すると、非晶質相の組成が変化するため、Fig. 5-21に示される比例関係からはずれて、吸熱ピーク温度が高くなった。さらにMS-II相の発生により吸熱量は減少した。

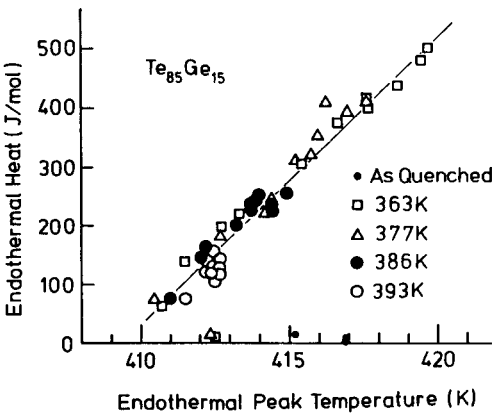


Fig. 5-20  
The values of the heat absorption as a function of the temperature of endothermal peak for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  annealed at various temperatures.

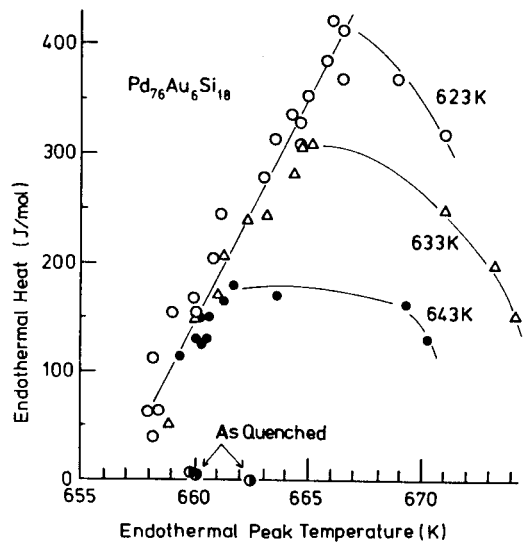


Fig. 5-21  
The values of the heat absorption as a function of the temperature of endothermal peak for  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  annealed at various temperatures.

#### (d) アップ・クエンチング (up-quenching)

前節までに、焼鈍によって吸熱ピークが増大し、焼鈍温度に応じた吸熱量の飽和値に達することが明らかとなった。本節では、低温で長時間焼鈍することにより緩和の程度を大きくし、したがって吸熱量が大きくなった試料を、より高温で再度焼鈍する。この高温再焼鈍の熱処理をアップ・クエンチング (up-quenching) と呼ぶことにすれば、アップ・クエンチされた試料の緩和量は、その焼鈍温度で急冷凝固によって作製されたガラス状態の試料 (以後急冷凝固材 (AsQ) と呼ぶ) を焼鈍したときに得られる最大緩和量より大きい。本節ではアップ・クエンチされた試料 (以後アップ・クエンチ材と呼ぶ) における吸熱ピークの挙動と吸熱量の変化について述べる。

$\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  非晶質合金の急冷凝固材 (AsQ) を 363 K で 906 ksec 焼鈍すると、その DSC 吸熱ピークから求めた吸熱量は 417 J/mol となる (Fig. 5-19 参照)。この焼鈍材を 30 K 高い 393 K で再度焼鈍する (up-quenching)。アップ・クエンチ材の吸熱量は Fig. 5-22 に示したように 417 J/mol より減少した。Fig. 5-22 には比較のために、急冷凝固材 (AsQ) を 393 K で焼鈍した際の吸熱量の時間変化 (Fig. 5-19) を示した。393 K にアップ・クエンチされた試料の吸熱量は減少し、393 K の飽和値に達することがわかる。同様の現象はグルコースの密度変化についてすでに報告されている。<sup>(43)</sup>

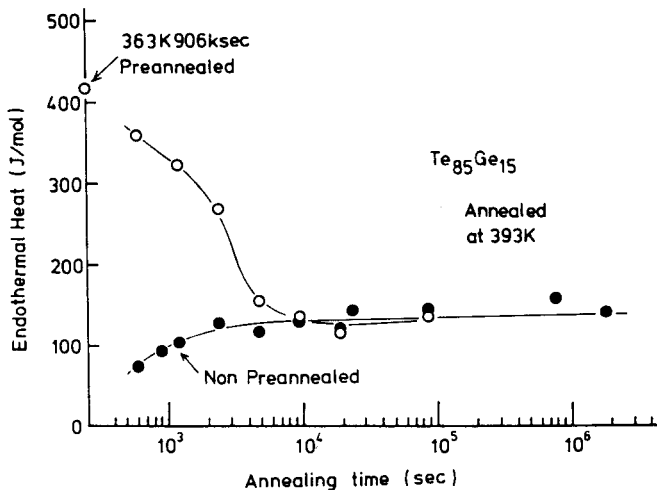


Fig. 5-22 The values of heat absorption as a function of annealing time at 393 K for directly annealed  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens (●) and for preannealed ones (○), where preannealing temperature was 363 K.



Fig. 5-23に  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  非晶質合金の場合を示す。ここでは 623 K で 60 ksec, および 184 ksec 焼鈍した試料を 20 K 高い 643 K にアップ・クエンチした。図に示すように前焼鈍のない  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  合金の 643 K の飽和値に近づいた。このとき前焼鈍の 623 K で焼鈍時間の長い 184 ksec の試料は 60 ksec のそれよりもゆっくりと飽和値に近づいた。これは、大きく緩和した焼鈍材はその原子配置が安定化しているため、新しい飽和値への転移が遅くなるものと考えられる。

$\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ ,  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  の両者とも、アップ・クエンチ後の焼鈍により、吸熱ピークは低温側へとシフトした。吸熱ピーク温度と吸熱量の関係を Fig. 5-24 と Fig. 5-25 に示す。急冷凝固材 (AsQ) についての関係 (Fig. 5-20 と Fig. 5-21) を両図中に直線で示したが、アップ・クエンチ後の吸熱ピーク温度と吸熱量の関係はほぼこれに一致した。したがってアップ・クエンチ後の焼鈍は、急冷凝固材 (AsQ) の緩和過程を時間的に逆に進むものと思われる。

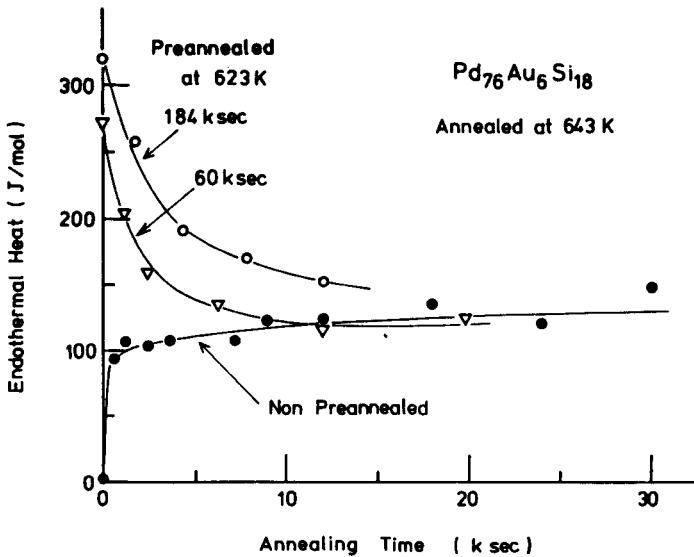


Fig. 5-23 The values of the heat absorption as a function of annealing time at 643 K for directly annealed  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimen and for preannealed ones, where preannealing was applied for 60 ksec and 184 ksec at 623 K.

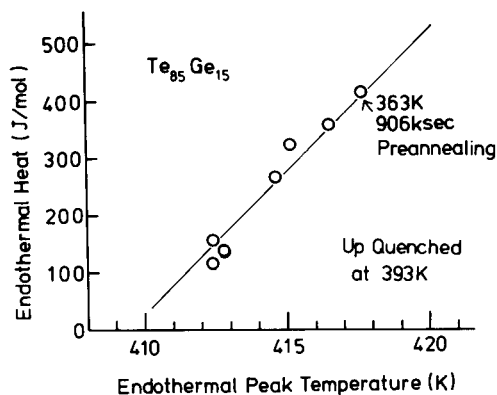


Fig. 5-24 The values of the heat absorption as a function of the temperature of endothermic peak for up-quenched  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens. Samples were up-quenched at 393K after preannealing for 906ksec at 363K. The line shows the relation for the samples directly annealed below  $T_g$  as shown in Fig. 5-20.

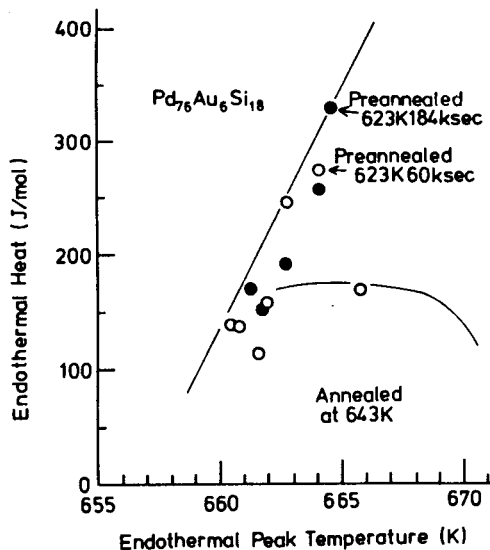


Fig. 5-25 The values of the heat absorption as a function of the temperature of endothermic peak for up-quenched  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimens. Samples were annealed at 643K after preannealing for 60ksec at 623K (open circles) and for 184ksec at 623K (closed circles). The lines show the relation for the samples directly annealed at 643K as shown in Fig. 5-21.

### (e) 可逆性

$\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 非晶質合金をT, より32K低い 623Kで焼鈍すると吸熱ピークが出現する。Fig. 5-26にそのDSC熱分析曲線を示した 623K 30ksecの焼鈍試料を石英管内に真空封入した後、電気炉に装入し、熱分析と同一の加熱速度0.35K/secで671Kまで等速加熱を行った。671Kは吸熱反応が終了する温度である。この後、石英管を水中に投入し、急冷した。この急冷試料を熱処理の模式図、Fig. 5-26(a)、に示すように試料(d)とする。試料(d)のDSC熱分析曲線をFig. 5-26(d)に示す。試料(d)には吸熱ピークは観察されず、結晶化による発熱部分も含め、急冷凝固材(AsQ)のDSC曲線Fig. 5-26(b)と一致した。

上述の実験結果は、623Kの焼鈍によって緩和したガラス状態が、671Kまで加熱されたことによって、過冷却液体となっており、その状態より急冷されたため、急冷凝固材(AsQ)と同じガラス状態に戻ったことを意味している。

上述の熱処理を受けた試料(d)を、T, 以下の焼鈍温度 623Kで再度18ksec焼鈍すると、Fig. 5-26(e)に示すように、吸熱ピークが出現した。この吸熱量、196J/molは、急冷凝固材(AsQ)を623Kで18ksec焼鈍した試料における吸熱量、188J/molとよく一致した。Fig. 5-26(a)の熱処理、すなわち等温焼鈍、等速加熱、そして急冷という操作は、吸熱ピークの出現、消滅という熱処理サイクルの下での可逆性を明らかにしたが、この可逆性は3回まで繰り返すことが実験により確かめられた。

この熱処理法によって、 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ 非晶質合金、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶質合金においても吸熱ピークの出現・消滅が繰り返されることを確認した。Fig. 5-27に $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金の場合を示す。この際、吸熱反応終了後の662Kまで試料をDSC熱分析装置内で加熱し、662Kで試料をセル内よりとり出し、アルミニウム板にはさみつけることにより冷却した。この急冷によってFig. 5-27(3)に示すように、急冷凝固材(AsQ)のDSC曲線と類似の曲線を得ることができた。したがってPd-Cu-Si合金の662Kにおける過冷却液体状態をガラス化するには、融点以上の液体からガラス化する際に必要なほど大きな冷却速度は不要であることが示唆される。

$\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金においても、上述の熱処理法により、吸熱ピークの出現消滅のサイクルが生じることを確認した。これは近年Malinockaら<sup>(82)</sup>によっても報告されている。以上、ガラス状態(AsQ)は焼鈍によって吸熱現象を示すような緩和状態に変化するが、その形成と消滅は、サイクル的な熱処理により可逆性を持つことが明らかである。また吸熱現象は緩和したガラス状態の過冷却液体への転移によるものであることが確認される。

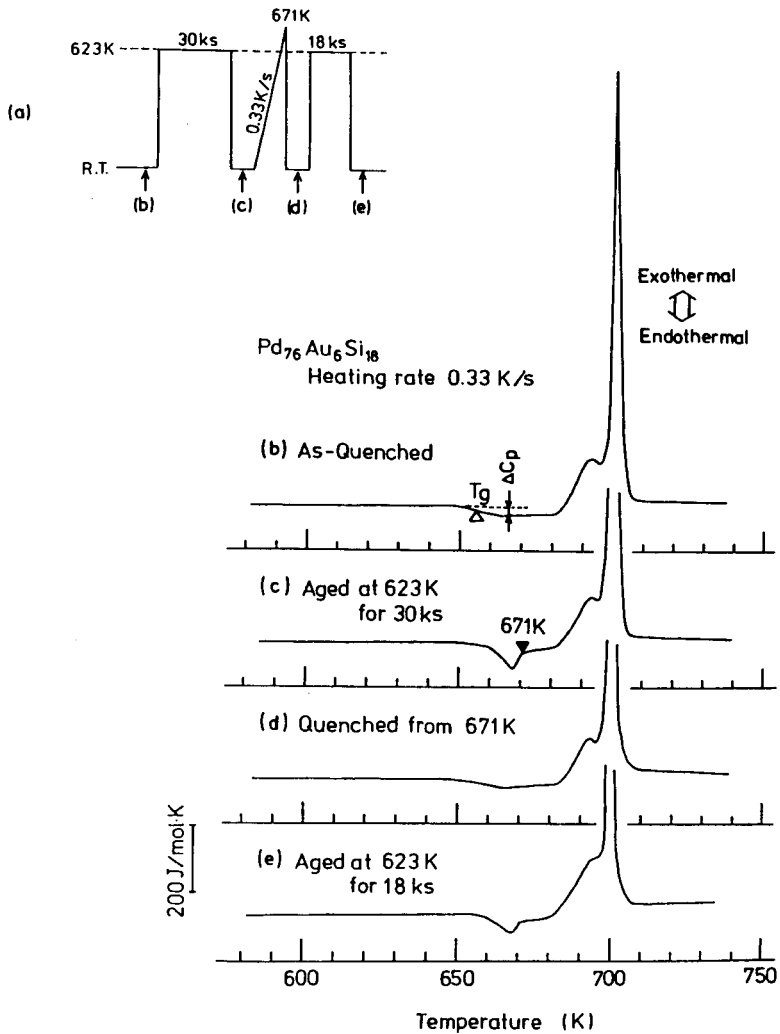


Fig. 5-26 DSC thermal analysis of  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  amorphous alloy at the heating rate of 0.33K/sec.

(a): Schematic diagram of heat treatment.  $\Delta C_p$  shows the difference of specific heat between the amorphous state and the super cooled liquid.

(b): Thermal analysis of the as-quenched specimen.

(c): Thermal analysis of the specimen annealed at 623K for 30ksec.

(d): Thermal analysis of the specimen quenched from 671K after heating (c).

(e): Thermal analysis of the specimen annealed at 623K for 18ksec after heat treatment (d).

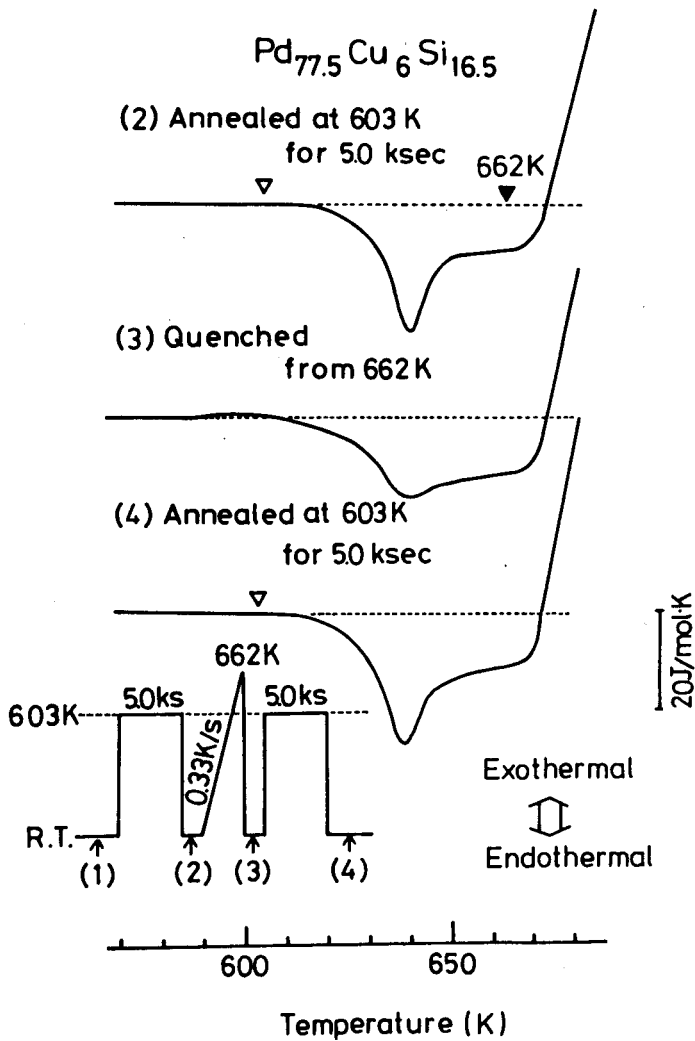


Fig. 5-27 DSC thermal analysis of  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  amorphous alloy and schematic diagram of heat treatment.  
 (2): Thermal analysis of the specimen annealed at 603K for 5ksec.  
 (3): Thermal analysis of the specimen quenched from 662K after heating the specimen (2).  
 (4): Thermal analysis of the specimen annealed at 603K for 5ksec after heat treatment (3).

## 5. 4 緩和によるエンタルピー変化

DSC熱分析は試料に出入する熱量変化を測定するので、加熱中の比熱変化を測定できる。したがって比熱を温度で積分することにより、エンタルピー-温度曲線を求めることが可能である。本節ではFig. 5-1 (a)に模式図として示したエンタルピー-温度曲線を実測のDSC曲線より算出する。なお、DSC熱分析計は比熱の絶対値測定に対しては原理上精度に難点があるが、相対値として比熱を求める際には十分な精度を有する(第2章参照)。本節では、急凝固固材(AsQ)の比熱を基準にとって、定圧比熱変化 $\Delta C_p$ を温度の関数として求め、エンタルピー変化 $\Delta H$ を算出することとした。

$Pd_{76}Au_6Si_{18}$ 非晶質合金を612Kで焼鈍した試料について算出したエンタルピー変化をFig. 5-28に示す。ここで急凝固固材(AsQ)のDSC曲線を基準としたが、Fig. 5-10に示したように、焼鈍した試料のDSC曲線は640K付近まで一致している。よって急凝固固材(AsQ)および焼鈍した試料のエンタルピー変化 $\Delta H$ は温度によらず一定である。T、前後の温度で過冷却液体状態の比熱に変化するため、Fig. 5-28に示すようにエンタルピー変化 $\Delta H$ は温度上昇とともに増加する。急凝固固材(AsQ)はほぼなめらかに $\Delta H$ は増加するが、焼鈍した試料はT、直上に吸熱反応を有することから、その温度で $\Delta H$ は急増する。なお、吸熱反応後は過冷却液体に転移することから、その温度でのエンタルピーは、急凝固固材(AsQ)でも焼鈍した試料でも同一の値である。たとえば612K 60ksecの焼鈍試料は671Kで吸熱現象が終了する(Fig. 5-10参照)から、671Kでは急凝固固材(AsQ)の過冷却液体状態のもつエンタルピー変化 $\Delta H = 383 \text{ J/mol}$ に一致

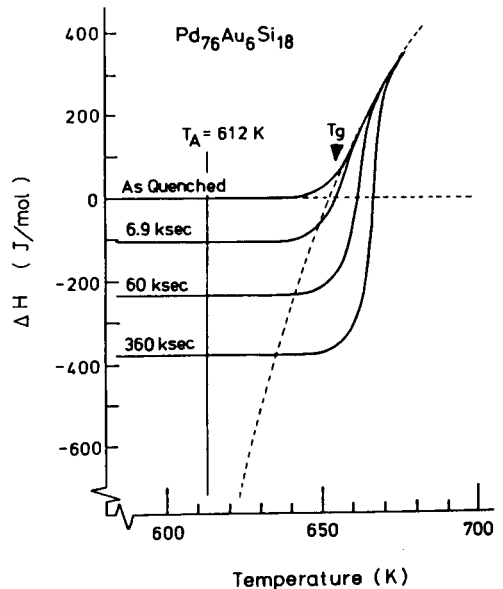


Fig. 5-28

Enthalpy change  $\Delta H$  estimated from DSC thermograms of  $Pd_{76}Au_6Si_{18}$ , which were annealed at 612K for various periods. Broken lines show the extrapolations of the as-quenched glassy state and the supercooled liquid state.

する。Fig. 5-28に示したエンタルピー変化と温度の関係は、このような方法により、過冷却液体状態のもつエンタルピー変化を一致させることにより、DSC曲線の積分から算出されたものである。

焼鈍時間が増すにつれ、DSC曲線は高温へシフトしたが、これに対応して、Fig. 5-28のエンタルピー変化が高温にシフトして急増する。これは焼鈍によって原子の移動度、粘性が増大する<sup>(83)</sup>ことに対応する現象である。焼鈍温度 612Kでのエンタルピー変化をFig. 5-28で比較すると、焼鈍時間の増加とともに 612Kでのエンタルピー変化をFig. 5-28で比較すると、焼鈍時間の増加とともに 612Kでのエンタルピーは減少していることがわかる。この減少量 $\Delta H$ は、DSC曲線の吸熱ピークから算出した吸熱量と一致する。エンタルピーの減少は吸熱量の飽和する焼鈍時間まで続くが、焼鈍温度でエンタルピー減少量が最大となる点を各温度に求め、Fig. 5-29に示す。ガラス転移温度 $T_g$ よりも焼鈍温度が低いほどエンタルピーの最大減少量が大きく、緩和の程度が大きいことを示している。なお結晶化によるエンタルピー減少は約4200 J/molであり、緩和による減少量の約10倍であった。

同様に、緩和量が最大となった試料についてのエンタルピー変化を $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ 、 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金についてそれぞれFig. 5-30、5-31に示す。エンタルピーの温度変化は $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 合金の場合とほぼ同様であった。

Fig. 5-28から31までの図には急凝固材(AsQ)における過冷却液体状態のエンタルピー温度曲線を低温側へ外挿して示した。第 5.2章で述べたエンタルピー緩和の機構により吸熱現象が検出される時、Fig. 5-29から31に示した焼鈍試料のエンタルピー最大減少値は、過冷却液体のエンタルピーに一致することになる。 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金については、実験焼鈍時間内で未だ緩和が飽和していない 363Kを除き、過冷却液体のエンタルピー値によく一致した。しかし、 $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 、 $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$ 合金では一致していない。これは次の二点によるものであろう。①急凝固材(AsQ)のDSC曲線に示されるように、 $T_g$ 直上に弱い吸熱反応が存在する。これはDSC熱測定中に試料が緩和することによるものであるが、この吸熱反応と、結晶化による発熱反応に囲まれる、約10Kの温度範囲の過冷却液体状態の比熱をもとに、エンタルピー変化を算出している。この温度範囲においては比熱はわずかではあるが、温度依存性を示すので、エンタルピー変化は二次曲線で近似した。このような解析方法には大きな実験誤差が含まれる。②第 5.3章で述べたように緩和が進行した試料には結晶化も生じ、さらに組成も変化する。

第 5.3(d)節に示したアップ・クエンチングの熱処理によって生じるエンタルピー変化はFig. 5-32に示した模式図で説明できる。温度 $T_1$ で焼鈍され、過冷却液体状態となった試料(あるいは $T_1$ 以下で焼鈍され、その仮想温度(fictive temperature,  $T_f$ )が $T_1$ であるような試料)が温度 $T_2$ における平衡状態へと変化する。温度 $T_2$ での準安定平衡はエンタルピー $\Delta H_2$ へとエンタルピーを増加させる。したがって $T_2$ にアップ・クエンチされた試料において

DSC熱分析で検出される吸熱量は減少するものと考えられる。このようにアップ・クエンチングという熱処理によって、エンタルピーが過冷却液体状態の上下どちらの値であっても結局は平衡である過冷却液体に近づくことが明らかとなった。

吸熱現象が熱処理によってサイクル的に出現・消失する挙動はFig. 5-33に示した模式図により説明できる。温度 $T_A$ でエンタルピー $\Delta H_A$ に減少した焼鈍試料は、DSCの早い加熱により、 $T_f$ を越えて過熱される。 $T_c$ 直線の温度になると、原子移動速度が大きくなり、過冷却液体に転移できるようになる。この際吸熱反応として検出されるエンタルピーの増大を生じる。 $T_c$ より急冷されると液体よりの急冷凝固材(AsQ)と同じエンタルピーをもつガラス状態となるので、再び $T_A$ で焼鈍されるとエンタルピーは $\Delta H_A$ に減少する。このようにエンタルピーは熱処理によりサイクルを描くことが、Fig. 5-26および27に示した実験結果より理解できる。

Fig. 5-29

Enthalpy change  $\Delta H$  estimated from DSC thermograms of  $Pd_{76}Au_6Si_{18}$ , which were relaxed to maximum value at various annealing temperatures.

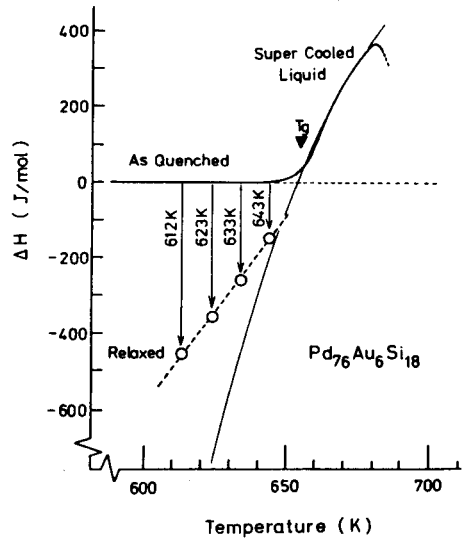


Fig. 5-30

Enthalpy change  $\Delta H$  estimated from DSC thermograms of  $Cu_{48}Zr_{52}$ , which were relaxed to maximum value at various annealing temperatures.

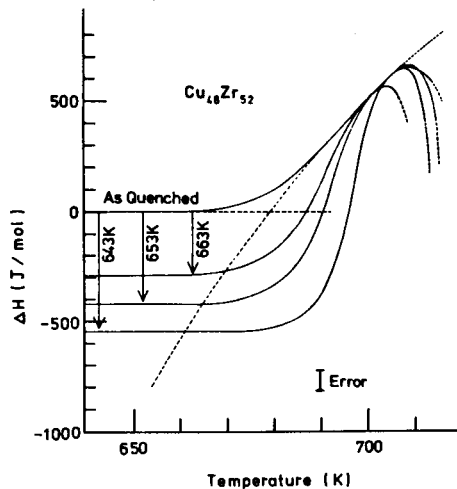




Fig. 5-31

Enthalpy change  $\Delta H$  estimated from DSC thermograms of  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ , which were relaxed to maximum value at various annealing temperatures.  $T_x$  indicates the onset of crystallization.

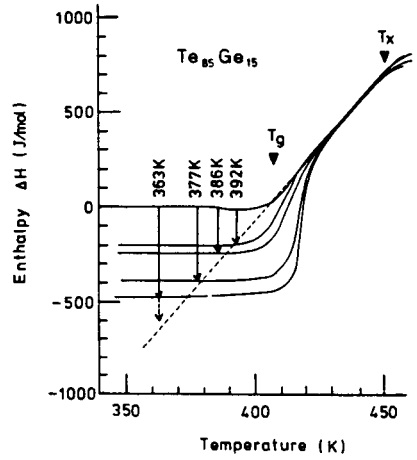


Fig. 5-32

Enthalpy change  $\Delta H$  below  $T_g$ . In annealing at  $T_2$ ,  $\Delta H$  for the as-quenched glass approaches its saturation value  $\Delta H_2$ , while  $\Delta H$  of relaxed glass at  $T_1$  approaches the same value  $\Delta H_2$  when heated up and annealed at  $T_2$ .

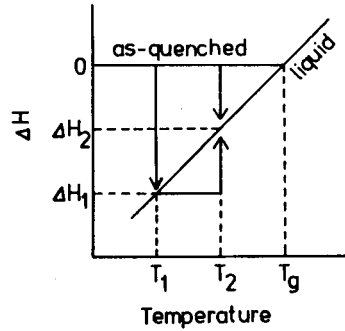
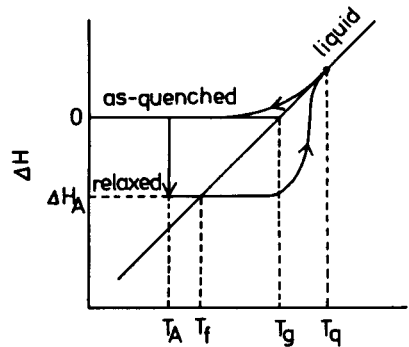


Fig. 5-33

Enthalpy change  $\Delta H$  caused by the cyclic heat treatment, where  $T_A$ ,  $T_r$ ,  $T_f$ , and  $T_q$  are the isothermal annealing temperature, the fictive temperature, the glass transition temperature and the quenching temperature, respectively. Arrows show the direction of the enthalpy change by the heat treatment.



## 5. 5 エンタルピー緩和による構造変化

エンタルピー緩和は熱力学的には、非平衡なガラス状態が準安定平衡である過冷却液体状態に転移する過程である。この際、エンタルピー減少量からみると、急冷凝固材 (AsQ) のガラス状態は  $T_g$  の過冷却液体状態を凍結したものであり、十分に緩和した試料のガラス状態は焼鈍温度  $T_A$  の過冷却液体の凍結状態に相当する。したがって急冷凝固材 (AsQ) と緩和した試料との原子配置 (configuration) の相異は、 $T_g$  の液体と、 $T_A$  の液体との原子配置の相異に等しい。本研究に用いた二三の合金においてこの相異を回折実験により検討した。

通常の X 線回折測定の結果、 $Pd_{76}Au_6Si_{18}$  合金、 $Pd_{77.5}Au_6Si_{16.5}$  合金、 $Te_{85}Ge_{15}$  合金について、急冷凝固材 (AsQ) と緩和した試料とは顕著な相異はみられなかった。また X 線小角散乱 (SAXS) 測定の結果は、 $Pd_{76}Au_6Si_{18}$  合金について Fig. 4-4 に示したように、ごくわずかにその強度および積分強度が減少した。しかし、その変化量は微弱であり定量的な解析は不可能である。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によれば、Fig. 4-2 に示したように、ごくわずかなコントラストの変化がみられるが、明視野像、電子線回折像とも明確な変化としては検出できない。これらの実験結果は焼鈍中に結晶化が生じなかったことを示すが、エンタルピー緩和による構造変化をとらえるほど敏感ではなかったと言えよう。

実際、他の研究者の報告も、エンタルピー緩和による原子構造変化が小さいため研究者により、あるいは材料により結果が異なっている。たとえば Se-10at%Te 合金<sup>(73)</sup> はエンタルピー緩和現象が顕著に検出されるが、X 線回折像は緩和によりまったく変化しない。ところが SAXS 強度は焼鈍初期に比較的大きく減少すると報告された。<sup>(73)</sup> 一方、 $Cu_{40}Zr_{60}$  非晶質合金はエンタルピー緩和現象を示すが、<sup>(84)</sup> その SAXS 測定結果は、急冷凝固材と何の相異も検出されていない。<sup>(88)</sup> 中性子小角散乱も  $Cu_{40}Zr_{60}$  合金について同様な結果を得ている。<sup>(89)</sup> これに反し、Garoche ら<sup>(90)</sup> は  $Cu_{46}Zr_{54}$  合金の焼鈍材は X 線回折像がわずかに強くハローの幅が狭くなったと報告し、Sadoc ら<sup>(91, 92)</sup> は  $Cu_{40}Zr_{60}$  焼鈍材の EXAFS 測定より、急冷凝固材 (AsQ) と比べ、Cu-Cu 原子対の位置、距離には変化はないが、Zr-Zr 原子対の相間には変化が生じることを示した。彼らの研究によれば、Zr-Zr の原子間距離は遠くなるが、Zr 原子のまわりの Zr 原子の配位数が増加し、すべての Zr 原子が同一の配置数をもつようになる。X 線回折による詳細な研究は Egami ら<sup>(93-96)</sup> によって行なわれた。数%以下の回折強度変化を精密に解析することにより、結晶化や、短範囲規則の形成とは逆に、より均一な原子配置をもつ非晶質構造へと緩和すると結論している。有機物ガラスの分野では、エンタルピー緩和現象が明瞭にみられるプロパン- (1, 2) ジオールの加熱中のメスバウワー測定により、緩和は原子間距離を平均化させると指摘されている。<sup>(97)</sup> したがって金属ガラスから、カルコゲナイド半導体、ポリマーにわたる広範囲なガラス材料において検出されるエンタルピー緩和現象は、原子配置としてはより均一された構

造に変化する現象に対応するものであると結論できよう。

熱力学的な観点からは、 $T_g$  で凍結されて形成されたガラス状態が焼鈍温度で平衡となる際、凍結されていた自由度（おそらく並進の自由度）が回復されたことに相当する。したがって系を形成するすべての原子が緩和に関与するので、二次元的に模式図を示すならば、Fig. 5-34に示すような原子移動と考えられる。すべての原子位置を変え、ガラス状態に存在した不安定な原子間の結合を緩和し、より安定な非結晶構造に変化するものと推測される。この際発生するエネルギーをエンタルピーの減少として検出していると考えられる。

吸熱現象を説明するエンタルピー緩和現象とは異なる機構は次のように考えられる。緩和はエンタルピー変化としては過冷却液体の方向に進むけれども、液体状態に予想される均一性のある原子構造に変化するのではなく、局所的に原子が規則性を有し、短範囲秩序 (short-range order) を形成し、焼鈍の際に形成されたこの短範囲秩序がガラス転移点  $T_g$  で融解すると考えるものである。第7章で述べるように、金属ガラスにおいて焼鈍により短範囲秩序が形成されることが多くの研究者によって報告されている。この短範囲秩序はアルミニウム時効硬化性合金等について知られている。G.P. ゾーンと同様、熱力学的に準安定平衡であって、その融解温度（復元温度）はG.P. ゾーンのソルバス (solvus) のように組成によって定まるものと思われる。一方、ガラス転移温度  $T_g$  は後章でも述べるように kinetic な温度であるので、短範囲秩序の融解温度は本来  $T_g$  と無関係に定まるものであろう。本研究での吸熱反応は、すべての合金について  $T_g$  直上に生じており、上述の短範囲秩序の融解によるものと考え難い。実際、短範囲秩序の融解は、金属ガラスについて、 $T_g$  より 100 K 以上も低い温度で生じることが報告されている<sup>(38, 39, 84, 95-97)</sup> ことから、本研究で検出された吸熱現象はエンタルピー緩和による現象と思われる。

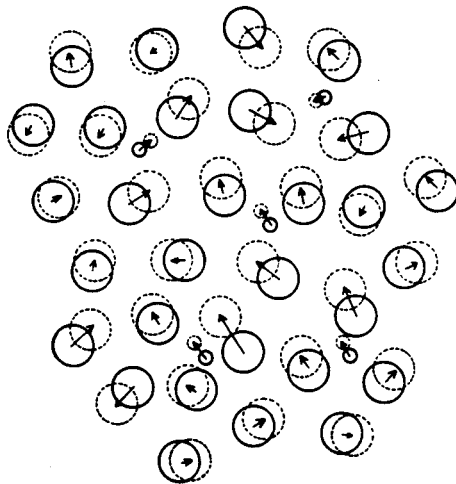


Fig. 5-34 Schematic representation of the atomic motion in relaxation near  $T_g$ .

## 5. 6 結論

本章では非晶質金属がガラス状態から過冷却液体状態へと変化するために生じるエンタルピー緩和現象について述べた。ガラス状態は $T_g$ 以下での焼鈍によってエンタルピーが減少し、焼鈍温度での過冷却液体のエンタルピーに近づく。緩和した試料が早い速度で加熱されると、過冷却液体状態に転移する際、過熱されるので、急激なエンタルピー増大を生じ、吸熱反応として検出が可能となる。このようなエンタルピー緩和現象は、酸化物ガラスや高分子ガラスに知られていたが、金属ガラスについて定量的に検討されていなかった。本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1)  $\text{Pd}_{82-x}\text{Au}_x\text{Si}_{18}$  ( $x=2, 4, 6, 8\text{at}\%$ ),  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ ,  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $x=40, 43, 48\text{at}\%$ ),  $\text{Te}_{100-x}\text{Ge}_x$  ( $x=15, 17, 20\text{at}\%$ ) の各非晶質合金を $T_g$ 以下で焼鈍すると、焼鈍された試料はDSC熱分析によって $T_g$ 直上に吸熱反応を示した。熱分析曲線上の吸熱ピークは、結晶化による発熱ピークに隠されやすいが、吸熱現象は金属ガラスに一般にみられる現象である。

(2) 吸熱ピークは $T_g$ 以下の温度で焼鈍時間とともに増大し、鋭くなり、ピーク温度は高温へとシフトした。ピーク面積から算出される熱量は構造緩和の程度を示すが、この吸熱量は時間とともに増大し、ある値で飽和した。焼鈍温度が高いほど、吸熱量は時間的に早く増大するが、 $T_g$ に近づくほど飽和量は小さい。吸熱量と吸熱ピーク温度にはほぼ直線関係が成り立った。

(3) 低温で長時間焼鈍することにより、緩和の程度を大きくし、したがって吸熱量が大きくなった試料を、より高い温度で再度焼鈍した (up-quenching)。その再焼鈍試料の吸熱量は減少し、再焼鈍温度での飽和値に漸近した。

(4) 焼鈍試料を吸熱反応終了後の温度より急冷すると、急冷凝固試料と同様のDSC熱分析曲線を示す。さらにその試料を焼鈍すれば吸熱ピークが検出された。すなわち、等温焼鈍、等速加熱そして急冷という熱サイクルの下で、吸熱ピークの出現、消滅という可逆性が見いだされた。

(5) DSC曲線を温度積分することにより、エンタルピーと温度の関係を算出したところ、焼鈍温度ではエンタルピーは減少し、その飽和値は、過冷却液体のエンタルピーに近づいた。上述(3)(4)の結果とあわせ考えると金属ガラスにおける吸熱現象はエンタルピー緩和によるものであ

ると結論できる。

(6) ガラス転移の際に熱の出入のないことから、熱力学的にはガラス状態は自発的に過冷却液体に転移し、エントロピーは減少する。構造解析からはエンタルピー緩和を示す原子配置の変化は、より均一な原子配置への変化であると報告されているが、本研究に用いた試料の回折実験では十分な検出はできなかった。これはエンタルピー緩和によって生じる変化は、過冷却液体状態の約50 Kの温度変化にしかすぎないためと思われる。

## 参考文献

### ●第5章

1. H. S. Chen and D. Turnbull; *Acta Met.*, 17 (1969) 1021.
2. H. S. Chen and M. Goldstein; *J. Appl. Phys.*, 43 (1972) 1642.
3. T. B. Massalski, Y.-W. Kim and L. F. Vassamillet; *Mat. Sci. Eng.*, 47 (1981) P1.
4. H. Langer and E. Wachtel; *Z. Met.*, 74 (1983) 535.
5. H. Hansen and K. Anderko; "Constitution of Binary Alloys",  
(McGraw-Hill, New York, 1958), p.655.
6. L. Bsenko; *J. Less-Common Met.*, 40 (1975) 365.
7. Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen; *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 4755.
8. R. C. Budhani, T. C. Goel and K. L. Chopra;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.615.
9. K. H. J. Bushow; *J. Phys.*, F14 (1984) 593.
10. S. R. Ovshinsky; *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968) 1450.
11. H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky; *J. Non-Cryst. Sol.*, 2 (1970) 148.
12. T. Takamori, R. Roy and G. J. McCarthy; *Mat. Res. Bull.*, 5 (1970) 529.
13. S. C. Moss and J. P. deNeufville; *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 45.
14. P. Chaudhari and S. R. Herd; *J. Non-Cryst. Sol.*, 8-10 (1972) 56.
15. S. R. Ovshinsky and H. Fritzsche; *Met. Trans.*, 2 (1971) 641.
16. A. Bienenstock and S. R. Ovshinsky; *J. Non-Cryst. Sol.*, 2 (1970) 347.
17. F. Betts, A. Bienenstock and S. R. Ovshinsky; *J. Non-Cryst. Sol.*, 2 (1970) 554.
18. D. Adler, M. H. Cohen, E. A. Fagen and J. C. Thompson;  
*J. Non-Cryst. Sol.*, 3 (1970) 402.
19. E. Nicotera, M. Corchia, G. De Giorgi, F. Villa and M. Antonini;  
*J. Non-Cryst. Sol.*, 11 (1973) 417.
20. Y. Waseda, "The Structure of Non-Crystalline Materials",  
(McGraw-Hill, New York, 1980), p.87.
21. H. L. Luo and P. Duwez; *Appl. Phys. Lett.*, 2 (1963) 21.
22. T. Takamori, R. Ray and G. J. McCarthy; *Mat. Res. Bull.*, 5 (1970) 529.

23. M. Lasocka, P. Zielinski and H. Matyja ; *Scr. Met.*, 9 (1975) 873.
24. M. Lasocka ; *Mat. Sci. Eng.*, 23 (1976) 173.
25. W. Kauzmann ; *Chem. Rev.*, 43 (1948) 219.
26. 作花済夫 ; “ガラス非晶質の科学”, (内田老鶴園, 東京, 1983).
27. 関集三, 菅宏 ; 化学総説 No.5, “非平衡状態と緩和過程”, 日本化学会編,  
(学会出版センター, 東京, 1974), p.225.
28. 横田良助, 岸井貫 ; “液体・非晶体の物性工学”, 牧島象二編,  
(オーム社, 東京, 1968), p.243.
29. M. Lasocka and H. Matyja ; “Treatise on Materials Science and Technology”, vol.20,  
“Ultrarapid Quenching of Liquid Alloys”, ed. by H. Hermann,  
(Academic Press, New York, 1981), p.261.
30. S. E. B. Petrie ; “Physical Structure of the Amorphous State”, ed. by G. Allen and  
S. E. B. Petrie, (Marcel Dekker, New York, 1977 ), p.225.
31. V. K.-H. Illers ; *Macromol. Chem.*, 127 (1969) 1.
32. S. E. B. Petrie ; *J. Polym. Sci., Part A-2*, 10 (1972) 1255.
33. O. V. Mazurin ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 25 (1977) 129.
34. A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos ;  
*J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, 17 (1979) 1097.
35. H. S. Chen and T. T. Wang ; *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 5898.
36. A. R. Berens and I. M. Hodge ; *Macromolecules*, 15 (1982) 756.
37. G. Schluckebier and B. Predel ; *Z. Met.*, 72 (1981) 181.
38. H. S. Chen ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 46 (1981) 289.
39. H. S. Chen ; “Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals”,  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.495.
40. R. Suzuki, K. Shibue, K. Osamura, P. H. Shingu and Y. Murakami ;  
*J. Mat. Sci. Lett.*, 1 (1982) 127.
41. A. Q. Tool and C. G. Eichlin ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 14 (1931) 276.
42. A. Q. Tool and C. G. Eichlin ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 29 (1946) 240.
43. R. O. Davies and G. O. Jones ; *Proc. Royal Soc. London, Ser. A*, 217 (1953) 26.
44. J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio ; *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 373.
45. R. Gardon and O. S. Narayanswamy ; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 380.
46. M. J. Crochet, J. De Bast, P. Gilard and G. Tackels ;  
*J. Non-Cryst. Sol.*, 14 (1974) 242.

47. M. A. DeBolt, A. J. Easteal, P. B. Macedo and C. T. Moynihan ;  
J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1976) 16.
48. C. T. Moynihan, A. J. Easteal and M. A. DeBolt ; J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1976) 12.
49. J. C. Baker and J. W. Cahn ; "Solidification" (ASM, Ohio, 1971 ), p.23.
50. K. S. Dubey and P. Ramachandrarao ; Acta Met., 32 (1984) 91.
51. B. Wunderlich, D. M. Bodily and M. H. Kaplan ; J. Appl. Phys., 35 (1964) 95.
52. 新宮秀夫, 石原慶一 ; 鉄と鋼, 69 (1983) 1087.
53. 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一 ; 材料, 33 (1984) 239.
54. K. N. Ishihara and P. H. Shingu ; Mat. Sci. Eng., 63 (1984) 251.
55. T. Masumoto and R. Maddin ; Acta Met., 19 (1971) 725.
56. C. P. P. Chou and D. Turnbull ; J. Non-Cryst. Sol., 17 (1975) 169.
57. H. S. Chen and B. K. Park ; Acta Met., 21 (1973) 395.
58. R. L. Freed and J. B. Vander Sande ; J. Non-Cryst. Sol., 27 (1978) 9.
59. A. J. Kerns, D. E. Polk, R. Ray and B. C. Giessen ; Mat. Sci. Eng., 38 (1979) 49.
60. K. H. J. Buschow ; J. Appl. Phys., 52 (1981) 3319.
61. Y. Calvayrac, J. P. Chevalier, M. Harmelin, A. Quivy and J. Bigot ;  
Phil. Mag., B48 (1983) 323.
62. R. Schulz, K. Samwer and W. L. Johnson ; J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 997.
63. J. M. Vitek, J. B. Vander Sande and N. J. Grant ; Acta Met., 23 (1975) 165.
64. D. E. Polk, C. E. Dube and B. C. Giessen ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched  
Metals", ed. by B. Cantor, (The Metals Soc., London, 1978 ), vol.1, p.220.
65. Y. Calvayrac, M. Harmelin, A. Quivy, J. P. Chevalier and J. Bigot ;  
J. de Phys., 41 (1980) C8-114.
66. J. P. Chevalier, Y. Calvayrac, A. Quivy, M. Harmelin and J. Bigot ;  
Acta Met., 31 (1983) 465.
67. B. L. Gallagher, D. Pavuna and W. Calwell ; J. Non-Cryst. Sol., 57 (1983) 251.
68. P. Sen, D. D. Sarma, R. C. Budhani, K. L. Chopra and C. N. R. Rao ;  
J. Phys., F14 (1984) 565.
69. J. Bigot, Y. Calvayrac, M. Harmelin, J. P. Chevalier and A. Quivy ;  
"Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals " ed. by T. Masumoto and K. Suzuki,  
(Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.2, p.1463.
70. H. S. Chen and E. Coleman ; Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 245.
71. R. B. Stephens ; J. Non-Cryst. Sol., 20 (1976) 75.



72. J. P. Larmagnae, J. Grenet and P. Michon ; J. Non-Cryst. Sol., 45 (1981) 157.
73. G. C. Das, M. B. Bever, D. R. Uhlmann and S. C. Moss ; J. Non-Cryst. Sol., 7 (1972) 251.
74. C. T. Moynihan, A. J. Easteal, J. Wilder and J. Tucker ; J. Phys. Chem., 78 (1974) 2673.
75. M. Kuriyama and T. Ohsaka ; J. Non-Cryst. Sol., 18 (1975) 152.
76. M. Abknowitz, D. F. Pochan and J. M. Pochan ; J. Appl. Phys., 53 (1982) 4173.
77. L. Boehm, M. D. Ingram and C. A. Angell ; J. Non-Cryst. Sol., 44 (1981) 305.
78. H. S. Chen and C. R. Kurkjian ; J. Amer. Ceram. Soc., 66 (1983) 613.
79. A. S. Marshall and S. E. B. Petrie ; J. Appl. Phys., 46 (1975) 4223.
80. S. Matsuoka and H. E. Bair ; J. Appl. Phys., 48 (1977) 4058.
81. A. R. Berens and I. M. Hodge ; Macromolecules, 15 (1982) 756.
82. E. Ya. Malinochka, A. M. Durachenko and V. T. Borisov ;  
Russian Metallurgy, No. 3 (1982) 87.
83. H. S. Chen, L. C. Kimerling, J. M. Poate and W. L. Brown ;  
Appl. Phys. Lett., 37 (1978) 461.
84. M. Harmelin, Y. Calvayrac, A. Quivy, J. Bigot, P. Burnier and M. Fayard ;  
J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 931.
85. A. Naudon and A.-M. Flank ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol. 1, p. 425.
86. J. M. Holden, J. S. Dugdale, G. C. Hallam and D. Pavuna ; J. Phys., F11 (1981) 1737.
87. P. Garoche, Y. Calvayrac, W. Cheng and J. J. Veyssie ; J. Phys., F12 (1982) 2783.
88. A. Sadoc, A. M. Flank, D. Raoux and P. Lagarde ; J. de Phys., 43 (1982) C9-43.
89. A. Sadoc, Y. Calvayrac, A. Quivy, H. Harmelin and A. M. Flank ;  
J. Non-Cryst. Sol., 65 (1984) 109.
90. T. Egami and T. Ichikawa ; Mat. Sci. Eng., 32 (1978) 293.
91. T. Egami ; J. Mat. Sci., 13 (1978) 2587, and J. Appl. Phys., 50 (1978) 1564.
92. Y. Waseda and T. Egami ; J. Mat. Sci., 14 (1979) 1249.
93. H. S. Chen, K. T. Aust and Y. Waseda ; J. Mat. Sci. Lett., 2 (1983) 153.
94. F. J. Litterst, R. Ramisch and G. M. Kalvius ; J. Non-Cryst. Sol., 24 (1977) 19.
95. M. Balanzat ; Scr. Met., 14 (1980) 173.
96. M. G. Scott ; Scr. Met., 15 (1981) 1073.
97. A. Van Den Beukel and S. Radelaar ; Acta Met., 31 (1983) 419.

## 第6章 エンタルピー緩和の速度論

### 6. 1 序

金属ガラスの焼鈍試料に検出されたDSC吸熱ピークは、ガラス状態から過冷却液体状態への安定化、すなわちエンタルピー緩和現象の結果現われたものであった。この緩和現象は速度論 (kinetics) 的なものである。実際、吸熱ピークと密接な関係のあるガラス転移点 $T_g$ は、加熱速度依存性を有し、その依存性について速度論的取扱いがなされている。エンタルピー緩和現象は諸性質の変化を生じるので、非晶質金属の実用化をはかる上で工業的にも注目すべき現象である。

本章では、金属ガラスのエンタルピー緩和現象の速度論を検討する。まず、従来酸化物ガラスや高分子ガラスにおいて適用されてきた速度論を概説した上で、これらの速度論が金属ガラスにどのように適用されているかをまとめておく。次に第5章で得られた熱分析結果を従来の速度論により解析した上でその適用限界についてふれる。第5.2章で述べたように、ガラス転移がみかけ上二次の相変態であることに基づく熱力学関数のうち自由エネルギー変化 $\Delta G$ は反応の方向と駆動力の大きさを示す。そこで本章では $\Delta G$ を駆動力とした速度論を提案し、それにより、本研究で得られた熱分析結果を比較検討する。

### 6. 2 エンタルピー緩和現象の速度論に関する従来の取扱い

ガラスの緩和過程を最初に解析したのはTool<sup>(1)</sup>である。第5.2節で述べたように、Toolはガラスの熱力学的状態を規定する規則度パラメータとして、仮想温度 (fictive temperature),  $T_f$ を導入した。彼はガラスの緩和過程は

$$\frac{dT_f}{dt} = \frac{T - T_f}{\tau} \quad (6-1)$$

という微分方程式で書けると考えた。ここで $T$ は温度、 $t$ は時間であり、 $\tau$ は温度に依存する緩和時間である。平衡状態 (過冷却液体) 状態では $T = T_f$ であるから、 $(T - T_f)$ が駆動力と考えられる。 $1/\tau$ はこの反応の抵抗、あるいは、flowに相当する。Tool<sup>(1)</sup>は $\tau$ が単にアレニウス型の温度依存性をもつと考えただけでは実験データをよく表わすことができないことを認め、

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(\frac{T}{g}\right) \exp\left(\frac{T_f}{h}\right) \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-2)$$

という式を提案した。ここでg, hは定数である。Ritland<sup>(2)</sup>は駆動力を2次とし

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(\frac{T}{g} + \frac{T_f}{h}\right) \right] \cdot \left[ (T - T_f) + B(T - T_f)^2 \right] \quad (6-3)$$

とし, Crochetら<sup>(3)</sup>はさらに,

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(\frac{T}{g} + \frac{T_f}{h}\right) \right] \cdot \left[ (T - T_f) + B(T - T_f)^3 \right] \quad (6-4)$$

とすると実験との一致がよくなることを示している。

一方アレニウス型の緩和時間 $\tau$ において活性化エネルギーが系の状態とともに変化すると考えて, Kanaiら<sup>(4)</sup>は

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(-\frac{E_0 - E_1 T_f}{RT}\right) \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-5)$$

を提案した。Narayanaswamyら<sup>(5,6)</sup>はさらに $\tau$ は温度Tと構造によって定まるとして

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left\{\frac{H_g}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T}\right)\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{H_s}{R} - \frac{1}{T_f}\right\}\right] \cdot (T - T_f) \quad (6-6)$$

と書き, Moynihanら<sup>(7-9)</sup>によって定数を簡単に示された。

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(-\frac{x\Delta h^*}{RT}\right) \cdot \exp\left\{\frac{(1-x)\Delta h^*}{RT_f}\right\}\right] \cdot (T - T_f) \quad (6-7)$$

$$\doteq \left[ a \exp(bT) \cdot \exp\{c(T - T_f)\} \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-8)$$

以上の各式で $E_0, E_1, H_g, T_B, H_s, x, \Delta h^*, A, a, b, c$ は定数である。ここで式(6-8)は式(6-2)と同一表現となっている。ところが, 第5.2節で述べたように, 温度Tでその規則度が $T_f$ であるガラス状態を規準とすると, 過冷却液体のもつエンタルピー差 $\Delta H$ は,

$$\Delta H = \Delta C_p (T - T_f) \quad (6-9)$$

であるから,  $\Delta H$ をガラス状態の構造を表わすパラメータと考えることができる。

Petrieら<sup>(10,11)</sup>は式(6-8)を変形して

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \exp(c\Delta H) \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-10)$$

$$\doteq \left[ A \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \cdot \exp(c\Delta H) \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-11)$$

と書いている。ここで式(6-10)はアレニウス型の表現であるが, 式(6-11)はTammann-Hesse<sup>(12)</sup>の式, Williams-Landel-Ferry (WLF)<sup>(13)</sup>型あるいはVogel-Fulcher<sup>(14)</sup>の式と呼ばれる表現である。Marcus<sup>(15)</sup>はさらに上述の表現における温度依存性を自由体積と関係づけることにより, 次式によりPd-Sb-Si非晶質合金の電気抵抗変化を解析している。

$$\frac{dT_f}{dt} = \left[ A \exp \left( \frac{1}{B - CT - DT_f} \right) \right] \cdot (T - T_f) \quad (6-12)$$

このように非線形かつ非アレニウス型の速度式を考えねばならないのは、ガラス状態を唯一の $T_f$ というパラメータで記述することに起因しており、その適用限界は古くから指摘されているところである。<sup>(16)</sup>しかしながら、数多くの実験事実を記述するものとして広く利用されてきた。

ガラスの熱履歴依存性を詳細に記すため、多くのパラメータを使った速度式も提案されている。Moynihanら<sup>(7-9)</sup>は

$$\frac{dT_f}{dt} = \sum_{i=1}^N g_i \frac{T - T_{fi}}{\tau} \quad (6-13)$$

$$T_f = \sum_{i=1}^N g_i T_{fi} \quad (6-14)$$

で表せると考え、一方kovacsら<sup>(17)</sup>は一般の物理量 $\phi$ が線形微分方程式の線形結合で表わせると考えた。これらはChowら<sup>(18)</sup>によって同一の表現であることが証明されている。一般に変化量 $\phi$ が

$$\phi = \sum_{i=1}^N g_i \exp \left( -\frac{t}{\tau_i} \right) \quad (6-15)$$

とかけることから、<sup>(19)</sup>この表現は非晶質金属にも多く適用され、とくに“Cross-over”とよばれる熱履歴記憶現象の解析に用いられている。<sup>(20, 21)</sup>非晶質金属の場合 $N \geq 4$ でよく実験データをフィティングできるとされる。<sup>(20, 23)</sup>式(6-15)は異なる緩和時間 $\tau_i$ をもつ複数の過程の集合であることから、連続的に $\tau$ が分布しているとも考えることもできる。実際、活性化エネルギーが連続的に分布すると考えるモデルがGibbsら<sup>(24-26)</sup>によって提案されている。しかしながらこのように多くのパラメータを使用することは実用上その適用が困難となる。そこでCorsaro<sup>(27)</sup>は式(6-15)における分布 $g$ がlog-Gaussian (lognormal distributionとも呼ぶ)で表わされると考え、

$$\phi = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) \exp \left( -\frac{t}{\tau} \right) d\tau \quad (6-16)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \exp \left[ -\left\{ \frac{\log(\tau/\tau_m)}{\beta} \right\}^2 \right] \quad (6-17)$$

により、 $B_2O_3$ ガラスのデータをフィティングしたところ、 $\beta = 2$ のときよい一致をみている。非晶質合金については、 $\beta = 4 \sim 5$ により磁性<sup>(28)</sup>や電気抵抗の変化<sup>(29, 30)</sup>が表わせると報告されており、最近さらに大きな $\beta$ の値も報告され、<sup>(31)</sup>幅広い分布をしていることが示された。

ガラス状態は自由エネルギーのより低い方向へ緩和する(第5.2章参照)ことから、自由エネルギーの高いレベルと低いレベルの二つの系が局所的に混在しているのがガラス状態と考えたWunderlichら<sup>(32)</sup>は、この二つのレベルにボルツマン分布を適用し、緩和現象を熱力学的平衡

論により議論した。彼らはポリスチレンのエンタルピー緩和について計算し、その比熱曲線を計算した。最近、この“two level theory”は非晶質合金の低温域の比熱曲線の解析に応用されている。(33, 34)

Egami ら<sup>(35, 36)</sup>は、非晶質合金のX線回折実験の解析から構造緩和により物理量 $\phi$ は $\ln t$ に比例して変化することを見いだした。彼らは活性化エネルギーが $\phi$ に比例すると考え、(37, 38)

$$\frac{d\phi}{dt} = A \exp\left(-\frac{\alpha\phi}{RT}\right) \quad (6-18)$$

とした。積分して近似すると

$$\phi = \frac{RT}{\alpha} \ln\left(\frac{t}{\tau_0} + 1\right) \approx \ln t \quad (6-19)$$

$$\tau_0 = \frac{RT}{c\alpha} \exp\left(\frac{\alpha x_0}{RT}\right) \quad (6-20)$$

と書ける。このような速度式は焼鈍初期にあてはまるが、以後の変化の速度は $\ln t$ に比例しない。(39)しかし近似的に、エンタルピー緩和の速度も $\ln t$ に比例することが報告されている。(11, 40, 41)

TurnbullとCohenによる自由体積理論 (free volume theory)<sup>(42-44)</sup>はガラス状態をあらゆる理論の一つとして有名である。金属ガラスのガラス化についてこの理論を適用したものとしてはRamachandraraoの報告がある。(45, 46)しかしながらエンタルピー緩和は彼らの速度論では十分に表わせず、さらに実験値に合わせるためのパラメータが必要であると指摘されている。(47)最近CohenとGrest<sup>(48-50)</sup>は理論的にエンタルピー緩和の経験式が導出できると主張しているが、この理論は今後さらに発展するものと思われる。

Luborskyら<sup>(51)</sup>は非晶質合金の磁性の研究から、緩和の速度式は二次反応でよく表わされることを見いだした。すなわち、

$$\frac{d\phi}{dt} = \nu_0 (1-\phi)^2 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6-21)$$

一般に $n$ 次反応のとき物理変化 $\phi$ は

$$\frac{d\phi}{dt} = \nu_0 (1-\phi)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6-22)$$

と書ける。これは一次反応において $E$ に分布があることに近似できるとされている。(52)しかし、とくに $n$ が1より大きいとき、多数の原子の協調的な動きが必要なことを表わすので緩和過程の表現として適切な速度式の一つとされる。(51, 52)

以上いくつかの速度論を要約したが、エンタルピー緩和の速度式として、最も多く利用さ

れる経験的な表現は,

$$\frac{d\phi}{dt} = A (1-\phi) t^m \quad (6-23)$$

である. この積分形は  $n = m + 1$  とおきかえると

$$\phi = \phi_0 \{ 1 - \exp(-kt^n) \} \quad (6-24)$$

である. ここで指数  $n$  を 0.5程度と 1より小さな値にとり,  $k$  をアレニウス型の温度依存性をもつ定数とすると, 非常に多くのガラスの緩和現象に適用できることが, 古くから経験的に知られていた. 酸化物ガラス ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  など) については, その結果を Mazurin<sup>(53)</sup> がまとめている. 式 (6-24) はパラメータが少なく, 実験データとの合致もよい. エンタルピー変化のみならず, 体積変化, 屈折率, 誘電率など多くの物性値が式 (6-24) の形に整理されている. Table 6-1 に  $n$  の値をまとめて示す. ここで金属ガラスについてのデータ<sup>(21, 57)</sup> はエンタルピー緩和とは無関係であるが, 金属ガラスに式 (6-24) を適用した数少ない例である. 前出の多くの速度式は, 式 (6-24) と比較検討しており, 理論的な速度論が経験式としての式 (6-24) を如何に再現できるかを議論している.

Table 6-1 The exponent  $n$  in eq. (6-24) for various property changes of glasses.

Glass	Property	$n$	Ref.
$\text{SiO}_2$	viscosity	0.95	53
$(\text{SiO}_2)_{77} (\text{K}_2\text{O})_{23}$	refraction	0.58	53
$(\text{SiO}_2)_{76} (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})_{24}$	enthalpy	0.66	53
Soda-lime-silica	volume	0.68	53
Soda-lime (commercial)	volume	0.54	3
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$	electric field	0.47	54
commercial sheet glass	volume	0.62	55
$\text{B}_2\text{O}_3$	refraction	0.83	8
	enthalpy	0.65	8
	"	0.2 ~ 0.3	56
	volume	0.82, 0.60	19, 27
$\text{As}_2\text{Se}_3$	enthalpy	0.67	53
	volume	0.80	53
Polystyrene	enthalpy	0.34	18
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$	sound velocity	0.40	21
$(\text{Co}_{52.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Ni}_{40})_{73} (\text{Si}_{40}\text{B}_{60})_{27}$	electrical resistivity	0.40	57

### 6.3 JMAの式の適用

一般に合金の析出について Johnson-Mehl-Avramiの式 (JMAの式) がよく適用されており, <sup>(58)</sup> 非晶質合金の結晶化についても適用した例が数多く, 数十件におよぶ. <sup>(59-61)</sup> 反応率を  $x$  として, 反応が起こっていないとき  $x = 0$ , 反応が終了したときを  $x = 1$  とすれば,  $0 \leq x \leq 1$  の範囲で  $x$  が時間とともに変化する. このとき,

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (6-25)$$

とあらわすのが JMA の式である. <sup>(58)</sup> ここで  $\tau$  は緩和時間であり, 通常アレニウス型の温度依存性をもつとされる.

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{Q}{RT} \right) \quad (6-26)$$

ここで  $\tau_0$  は定数,  $T$  は温度であり,  $Q$  は活性化エネルギーである. また (6-25) 式において,  $n$  は Avrami の反応指数と呼ばれ, 反応の機構を表わすものである.

本節では第5章で述べたエンタルピー緩和に JMA の式 (6-25) 式を適用することを試みた. 第5.3章に示したように DSC 曲線より求めた吸熱量は, 等温焼鈍温度におけるエンタルピーの減少量  $\Delta H$  に対応する. 各焼鈍温度での飽和値 (結晶化するものは最大値) を  $\Delta H_s$  とすると実験で得たエンタルピー変化  $\Delta H$  を  $\Delta H_s$  で規格化することができる. したがって

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_s} = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^n \right\} \quad (6-27)$$

と書ける. 第5.3章の吸熱量のデータを (6-27) 式で整理して以下に示す. ここでは (6-27) 式のと対数をとることによって

$$\ln \left\{ - \ln \left( 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_s} \right) \right\} = n \ln t - n \ln \tau \quad (6-28)$$

と変形し,  $\ln \left\{ - \ln \left( 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_s} \right) \right\}$  と  $\ln t$  を両軸にとって示す (いわゆる JMA プロット). Fig. 5-14 より  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  合金の場合を JMA プロットし, Fig. 6-1 に示す. 同様に Fig. 5-15 の  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  合金について Fig. 6-2 に, Fig. 5-16 の  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$  合金について Fig. 6-3 に, Fig. 5-19 の  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  合金について Fig. 6-4 に示す. ここでデータ数が少なく, また結晶化によって飽和値  $\Delta H_s$  が定め難い焼鈍温度, 合金は省略した. Fig. 6-1 ないし Fig. 6-4 に示した実験値は各焼鈍温度についてよい直線関係を示す. 式 (6-28) によれば JMA プロットの傾きから Avrami の指数  $n$  を求めることができ,  $y$  軸との切片は  $-n \ln \tau$  となる. そこで最小二乗法により指数  $n$ , および  $-n \ln \tau$  を求め, 図中, ならびに Table 6-2 に示す.

ここで  $n$  は 1 より小さく 0.4~0.66 の値となっている. 一般に非晶質合金の結晶化につい

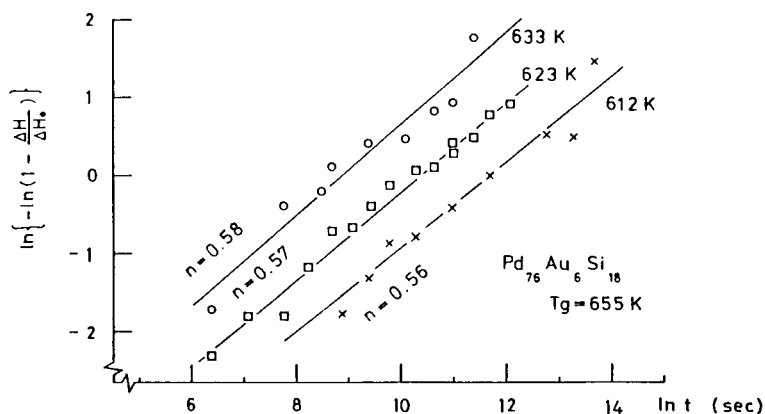


Fig. 6-1 Johnson-Mehl-Avrami plots for the  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimens annealed at 612, 623 and 633 K.  $n$  is the Avrami's exponent.

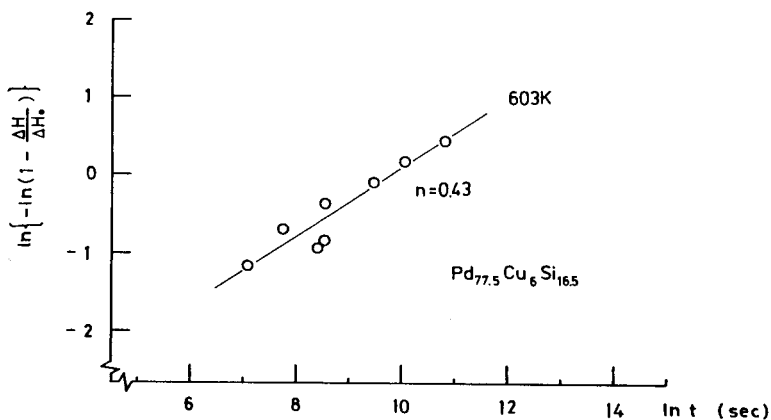


Fig. 6-2 Johnson-Mehl-Avrami plots for the  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  specimens annealed at 603 K. Avrami's exponents,  $n$  is evaluated to be 0.43.

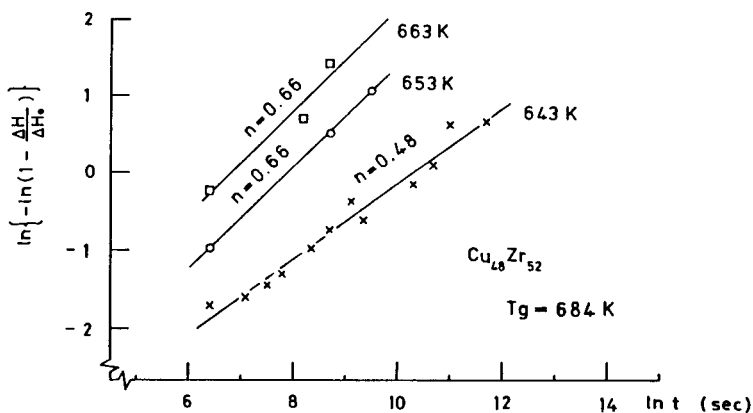


Fig. 6-3 Johnson-Mehl-Avrami plots for the  $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{52}$  specimens annealed at 643, 653 and 663 K.  $n$  is the Avrami's exponent.



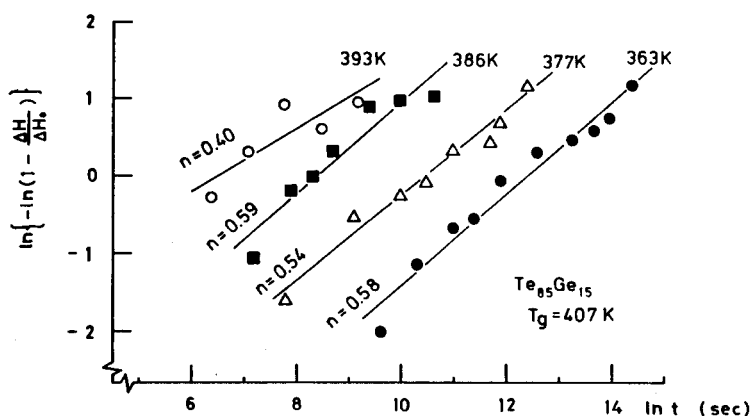


Fig. 6-4 Johnson-Mehl-Avrami plots for the  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens annealed at various temperatures.  $n$  is the Avrami's exponent.

てJMAの式を適用した場合、指数 $n$ は1より大きく、<sup>(59-61)</sup> 本解析結果のように1より小さい指数 $n$ を報告した例は非晶質金属については知られていなかった。<sup>(62-64)</sup> Christian<sup>(58)</sup>によれば $n$ が1より小さい機構は、拡散律速で、非常に大きな平板の厚みが増加する場合の $n = 1/2$ と、転位上に析出する際の初期過程( $n \approx 2/3$ )の二種類だけである。これらの機構を非晶質合金の緩和過程に適用することは、もちろん妥当ではない。むしろ、第6.2章で述べたガラス材料のエンタルピー緩和の経験則、式(6-24)、と比較されるべきである。本研究で得られた指数 $n \approx 0.5$ はTable 6-1にあげた指数とよく合致している。すなわち、酸化物ガラス、カルコゲナイドガラス、高分子ガラスと共通の経験式で、金属ガラスの緩和現象を記述することができる。これにより、金属ガラスで見られる緩和現象は、広くガラスに共通な現象であることが再確認された。

JMAの式で指数が $n = 1/2$ となるような構造変化はどのような原子配置の変化によるのであろうか。前章5.5にも述べたように、現在のところ実験的には十分な理解がされていない。モデル計算によれば、コンピューター内で作った非晶質固体模型を幾何学的に緩和させるとき、その原子移動距離は $n = 1/2$ のJMAの式で近似できることが報告されている。<sup>(65)</sup>この報告によれば、すべての原子がそのまわりの原子から受けるポテンシャルのうち、最も低い方向へ少しづつ移動するとき、 $n = 1/2$ の機構が実現する。

Table 6-2に示した緩和時間 $\tau$ には温度依存性がみられる。 $1/\tau$ をアレニウス型の式であらわすには不十分な測定数であるが、最小二乗法により整理すると $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$ 合金について

Table 6-2 Variables in Johnson-Mehl-Avrami's equation for enthalpy relaxation of studied alloys, which were annealed at T<sub>A</sub>.

Alloy	T <sub>A</sub>	n	- n ln τ
Pd <sub>77.5</sub> Cu <sub>6</sub> Si <sub>16.5</sub>	603 K	0.43	-4.27
Pd <sub>76</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>18</sub>	612 K	0.56	-6.55
	623 K	0.56	-5.86
	633 K	0.58	-5.15
Cu <sub>48</sub> Zr <sub>52</sub>	643 K	0.48	-4.98
	653 K	0.66	-5.18
	663 K	0.66	-4.50
Te <sub>85</sub> Ge <sub>15</sub>	363 K	0.58	-7.24
	377 K	0.54	-5.70
	386 K	0.59	-4.95
	392 K	0.40	-2.62

$$\ln \tau = -77.3 + \frac{451 \text{ k J/mol}}{R T} \quad (6-29)$$

またTe<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>合金については

$$\ln \tau = -63.9 + \frac{229 \text{ k J/mol}}{R T} \quad (6-30)$$

の表現を得た。ここでRはガス定数であり、右辺第二項の定数はみかけの活性化エネルギーに相当する。

第4章でPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金について、その結晶化の体積分率はn = 3/2のJMAの関係式に従うことを述べた。このときτは、

$$\ln \tau = -63.1 + \frac{384 \text{ k J/mol}}{R T} \quad (6-31)$$

で表せた。式(6-29)と比較すると、緩和の活性化エネルギー415kJ/molは結晶化のそれ、384kJ/molより大きい。式(6-29)、および式(6-31)に表わしたτを用いてJMAの式(6-25)により緩和率と結晶化率を623K焼鈍の場合について算出し、Fig. 6-5に示す。このとき結晶化過程のτは361ksecであり、緩和過程のτは18.3ksecと小さな値となった。第4.2章および第5.3章に示したように、Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金においては結晶化と緩和が焼鈍中に並列して進行する。Fig. 6-5によって、等温焼鈍中には構造緩和が先行し、引き続き結晶化が起こることが定量的に示される。

すでに述べたように、JMAの式(6-25)をガラス状態の緩和過程に適用することは経験的なものであり、現在のところ、理論的な背景が明瞭ではない。また結晶化過程のように温度が違って最終状態には変化はないというJMAの式の適用条件は、緩和過程の場合、満たされない。エンタルピー緩和の飽和値は温度によって異なるからである。さらにJMAの式は反応率  $x = 0$  を定めなければならないが、ガラス状態にはそれができない。とくに過冷却液体状態より過熱されたガラス状態については反応率の定義が困難である。JMAの式を連続加熱実験の場合に適用する試みは、相変態一般について、また金属ガラスについてはその結晶化挙動について多くの研究例が報告されている。(66-74) これらは第3章でも用いた加算則を利用して反応率を算出するものであるが、構造緩和の場合、上述のように反応率の決め方に矛盾点が生じる。

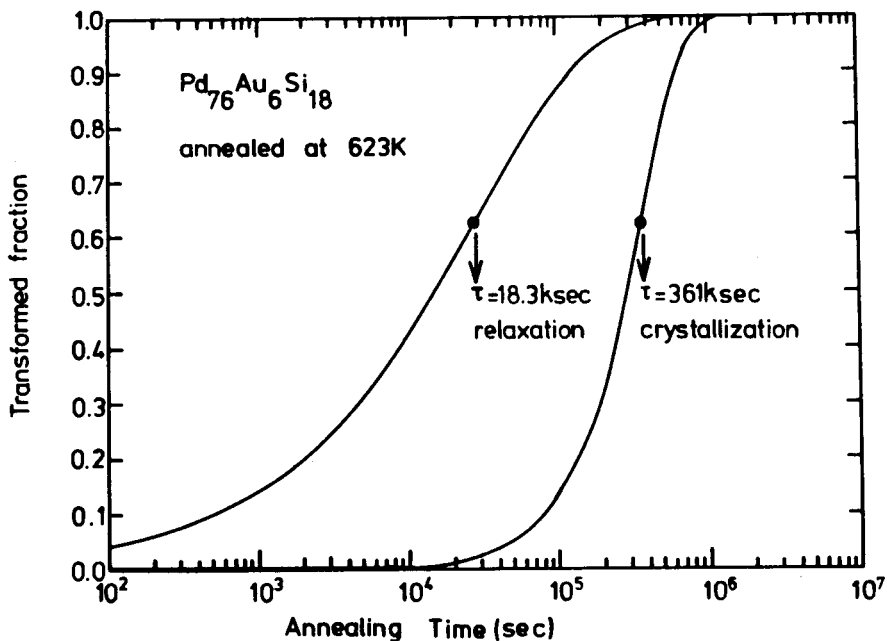


Fig. 6-5 Calculated transformed fraction of the relaxation and of the crystallization for Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub> alloy annealed at 623K, where Johnson-Mehl-Avrami's equations are applied for both phenomena. Avrami's exponent,  $n$ , is equal to 0.56 for the relaxation and to 1.50 for the crystallization. The characteristic time  $\tau$  are given in equations (6-29) and (6-31).

## 6. 4 自由エネルギー変化を駆動力とする速度論

### (a) 速度式

Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式 (6-25) でエンタルピー緩和の速度を解析すると指数  $n = 1/2$  となった。しかし、ガラス状態のエンタルピーが過冷却液体のそれより小さい場合、JMAの式の適用は適切ではなく矛盾が生じる。その理由は前章に述べたように等温焼鈍の緩和過程に適用する根拠がないためである。ここでは反応の進行にともなって反応の駆動力が減少する速度式を考え、JMAの式に代わる簡明な速度式を提案する。

第 6.2 章にまとめた従来の速度論を検討すると次の 3 点が有効であった。まず第一は反応速度は駆動力とそれに対する抵抗の積に比例すると考える点である。第二はガラス状態を仮想温度、 $T_f$  という一つのパラメータで記述する点であり、第三は駆動力および抵抗がガラス状態自身の構造を反映する点である。これらの点を取り入れて新しい速度式を考える。一般に化学反応の進行はその自由エネルギー変化  $\Delta G$  の負の方向に自発的に進む。その進行の程度は駆動力の大きさに比例する。ガラス状態が、過冷却液体に転移する緩和過程についても同様と仮定すると、 $\Delta G$  が緩和の駆動力に相当すると考えられる。一方実験的には DSC 熱分析から求めた吸熱量が、急冷凝固されたままのガラス状態 (急冷凝固材あるいは as-quenched glassy state; AsQ と呼ぶ) からエンタルピーがどの程度減少したかを指し示している。したがってエンタルピーの減少量  $\Delta H$  を緩和の程度を測るパラメータとし、その時間変化を表す速度式の表現が実験の過程を表わすので都合がよい。

その場合、速度式は次のようになる。

$$\frac{d\Delta H}{dt} = k \Delta G \quad (6-32)$$

ここで  $t$  は時間であり、左辺の  $d\Delta H/dt$  はエンタルピー差の時間変化、すなわち緩和速度を表わす。  $k$  は自由エネルギー変化  $\Delta G$  と緩和速度を結びつける定数である。  $\Delta G$  を駆動力と考えると、  $k$  は緩和に対する抵抗に相当し、温度に依存する。

式 (6-32) をパラメータ  $T_f$  で表わす。第 5.2 節に示したように、ガラス転移温度  $T_g$  でみかけ上二次の相転移を示すことより熱力学的関数は  $T_f$  で以下のように表わすことができる。過冷却液体とガラス状態の比熱の差  $\Delta C_p$  を用いると、急冷凝固材 (AsQ) から過冷却液体状態 (Liq) へ遷移する際の自由エネルギー変化  $\Delta G$  (AsQ-Liq) は

$$\Delta G(\text{AsQ} - \text{Liq}) = \Delta C_p \left\{ T - T_g - T \ln\left(\frac{T}{T_g}\right) \right\} \quad (6-33)$$

であった (第 5.2 章参照)。緩和したガラス状態に対しては  $T_g$  を  $T_f$  におきかえることにより、

過冷却液体状態に対してもつ自由エネルギー変化は

$$\Delta G(\text{relax} - \text{Liq}) = \Delta C_p \left\{ T - T_f - T \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \right\} \quad (6-34)$$

で与えられる。一方観測されるエンタルピーの減少量 $\Delta H$ は急冷凝固材(AsQ)を規準としているから、式(6-35)で表わされる。

$$\Delta H(\text{relax} - \text{AsQ}) = \Delta C_p(T_f - T_g) \quad (6-35)$$

式(6-34), (6-35)を式(6-32)に代入すると $\Delta C_p, T,$  は定数であるから

$$\frac{dT_f}{dt} = k \left\{ T - T_f - T \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \right\} \quad (6-36)$$

と書くことができる。ここで温度 $T$ は $T_f$ に近い値であるので、式(5-13)の近似によって

$$\frac{dT_f}{dt} = -k \frac{(T - T_f)}{2T_f} \quad (6-37)$$

右辺は $T = T_f$ 以外でつねに負の値となる。すなわち、 $T_f$ は急冷凝固材(AsQ)において $T_f = T_g$ であるが、 $T_f$ は過冷却液体状態まで緩和したとき $T_f = T$ と減少する。 $(T - T_f)^2$ に比べ $T_f$ の変化は小さいから、式(6-37)は近似的に $(T - T_f)^2$ に比例して緩和速度 $dT_f/dt$ が変化することを示す。したがって $(T - T_f)^2$ が駆動力と考えることもできる。第6.2章に述べたように、Tool,<sup>(1)</sup> Ritland,<sup>(2)</sup> Crochetら<sup>(3)</sup>は $(T - T_f)$ が駆動力と考えている点で、本研究で提案する速度式(6-36)は相違する。この点ではLuborskyら<sup>(5,11)</sup>の提案に一致する。後述のように速度定数 $k$ についてはToolらの表現<sup>(1)</sup>あるいはMoynihanら,<sup>(7-9)</sup> Petrieら<sup>(10,11)</sup>の表現を用いた。

## (b) 等温焼鈍の解析

前節で提案した速度式

$$\frac{d\Delta H}{dt} = k \Delta G \quad (6-32)$$

$$\frac{dT_f}{dt} = k \left\{ T - T_f - T \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \right\} \quad (6-36)$$

により等温焼鈍によるエンタルピーの減少を解析する。式(6-36)は解析解が得られないので数値的に解く。積分きざみ幅を十分小さくにとって、ルンゲ・クッタ・ジル法<sup>(75)</sup>により、 $T_f$ を時間の関数として算出し、

$$\Delta H = \Delta C_p(T_f - T_g) \quad (6-35)$$

によって観測されるエンタルピーの減少量 $\Delta H$ を求める。

第5章に述べたように結晶化の影響がない $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 非晶質合金についての結果と比較，検討することとする。 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金については，Fig. 5-13のDSC熱分析曲線より，過冷却液体状態とガラス状態の比熱差 $\Delta C_p = 18.1 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)}$ であるから， $T_g$  (407K)の近傍での自由エネルギー変化 $\Delta G$ は急冷凝固材 (AsQ) については次式

$$\Delta G = \Delta C_p \left\{ T - T_g - T \ln \left( \frac{T}{T_g} \right) \right\} \quad (6-38)$$

によって Fig. 6-6のように算出される。このような駆動力 $\Delta G$ によって，急冷凝固材のガラス状態 (AsQ) が緩和するとして，式 (6-36) を計算する。

Fig. 5-19に示したエンタルピーの減少量 $\Delta H$ の時間変化を式 (6-36) により再現するためには，反応速度定数 $k$ がアレニウス型の温度依存性

$$k = \exp \left( A - \frac{B}{T} \right) \quad (6-39)$$

をもつと仮定することによって表わすことができず， $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金については，

$$k = \exp \left( 77 - \frac{31000}{T} + 2 \frac{\Delta H}{T} \right) \quad (6-40)$$

とすると，Fig. 6-7 に計算結果を示すように，実験データを再現することができた。式 (6-40) で  $\exp$ の中の第1項，第2項は式 (6-39) と同一表現であるが，第3項は緩和した状態の関与を示す。未緩和状態では $\Delta H = 0$ であるが，緩和がすすむと $\Delta H < 0$ となるので，第3項は $k$ を小さくする効果がある。これは緩和により，ガラス状態のもつ原子配置がより密となり，原子の移動がより困難となることを表わす。Fig. 6-7 のように実験データを再現できるとき，反応速度定数 $k$ の時間変化を Fig. 6-8に示す。等温焼鈍温度が低いほど緩和量が大きいのので， $k$ は大きく減少し，363Kでは Fig. 6-8に示すように焼鈍前に比べて $k$ はおおよそ1オーダー小さくなった。

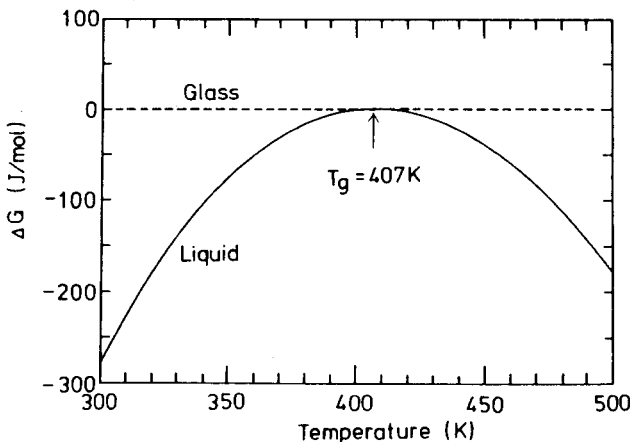


Fig. 6-6 Free energy change  $\Delta G$  around  $T_g$  for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  calculated by equation (6-38), where the as-quenched glassy state was taken as the standard ( $\Delta G = 0$ ).

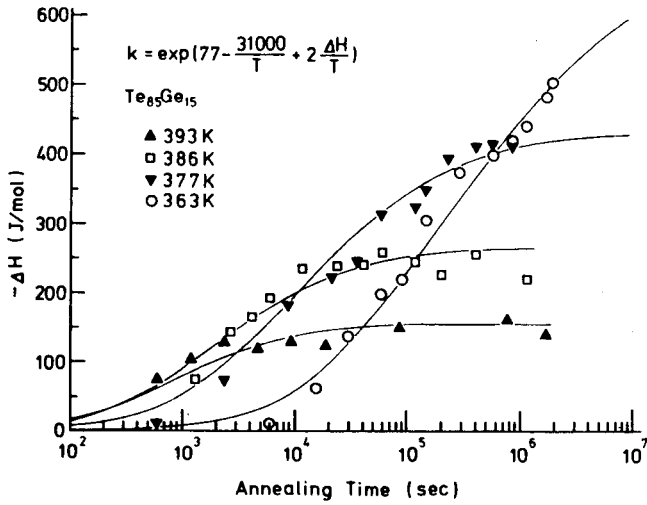


Fig. 6-7 Enthalpy change  $\Delta H$  as a function of annealing time for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens annealed at 393, 386, 377 and 363K. The solid lines were calculated by using equations (6-35), (6-36) and (6-40).

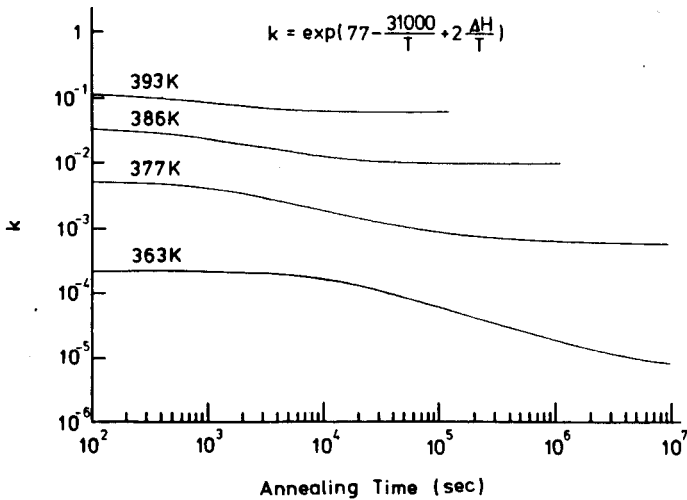


Fig. 6-8 Kinetic constant,  $k$ , as a function of annealing time for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  specimens annealed at 393, 386, 377 and 363K. The calculation is made as  $k = \exp\left(77 - \frac{31000}{T} + 2 \frac{\Delta H}{T}\right)$  using the  $\Delta H$  in Fig. 6-7.

式(6-40)を $T_r$ を用いた表現とすると、 $\Delta C_p$ を用いて

$$k = \exp\left(77 - \frac{45700 - 36T_r}{T}\right) \quad (6-41)$$

と書き換えることができる。これは第6.2章に示した従来の速度式と比較すれば、Tool<sup>(1)</sup>が提案した反応速度定数 $k$ の表現や、Kanaiら<sup>(4)</sup>の表現に一致する。 $(45700 - 36T_r)$ をみかけ上の活性化エネルギーと見なすと、緩和によって増大する。これは第4章に述べたように、緩和したガラス状態では原子移動に関する活性化エネルギーが大きいという実験結果によく対応している。<sup>(76)</sup>

Fig. 6-7に示したエンタルピー減少の計算値を、第6.3章で用いた経験式(Johnson-Mehl-Avramiの式)を用いて形式的に整理して、その指数 $n$ を検討する。第6.3章で取扱ったと同様、緩和の反応率 $x$ とすると、JMAの式(6-25)が成立するとき、 $\ln\{-\ln(1-x)\}$ と $\ln t$ に直線関係が得られる。この二つの対数を両軸にとったJMAプロットに、Fig. 6-7に示した計算結果を図示するとFig. 6-9が得られる。JMAの式で整理した緩和の実験データは、傾きが約0.5の直線で表されるが、計算結果は曲線となった。もっともJMAのプロットの縦軸で-2から+1の範囲(反応率では12.7%から93.4%)では、平均の傾きが0.5に近く、この反応率の範囲ではJMAの式で $n=0.5$ と近似できると考えられる。

$\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  非晶質合金のエンタルピー緩和について、同じ速度式により解析した。Fig. 5-14に示した $T_g$ 以下での等温焼鈍中のエンタルピーの減少をよく再現する反応速度定数 $k$ は

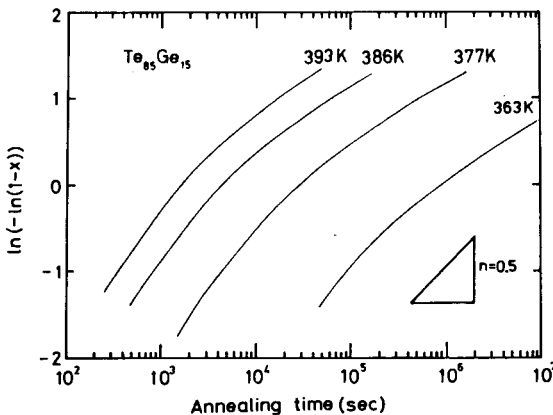


Fig. 6-9 Johnson-Mehl-Avrami plots for the calculated enthalpy change  $\Delta H$ . The calculation was applied with various annealing temperatures and the normalized enthalpy change  $x$  are shown in the figure.  $n=0.5$  shows the slope of the empiric kinetic equation in the relaxation of glasses.



$$k = \exp \left( 107 - \frac{70000}{T} + 3.5 \frac{\Delta H}{T} \right) \quad (6-42)$$

であった。式(6-42)を用いて式(6-36)を解いた結果をFig. 6-10に示す。前章に述べたように本合金では結晶化によりエンタルピー減少量は小さくなるが、計算には結晶化の効果を考慮していないので焼鈍時間が長い部分では、計算結果は実測のエンタルピー変化を再現できなかった。

反応速度定数  $k$  を

$$k = \exp \left( A - \frac{B}{T} + C \frac{\Delta H}{T} \right) \quad (6-43)$$

と表わしたとき、各パラメータは次のように等温焼鈍中のエンタルピー減少量の時間依存性を変化させる。

- ①  $A$  を大きくすると各温度において  $k$  が大きくなり、エンタルピー減少量の時間変化は低時間側へ全体にシフトする。
- ②  $B$  が大きい値のとき、エンタルピー減少量の時間変化は温度によってあまり変わらず、結果的に、高温での変化は遅く、低温での変化は早くなる。
- ③  $C$  の値が大きいつき、エンタルピー減少量は時間に対してゆっくりと変化し、飽和値に達するまでにより長い時間を要する。駆動力が二次関数で近似されるのにもかかわらず、JMA の式で  $n=0.5$  となるのは、 $C$  の値がある適切な値をとるときであった。
- ④ 経験的に  $B/A$  はほぼ  $T_0$  の値に等しく、 $B/C$  は  $1 \sim 2$  万の数値とすると実験結果をよく表わすことができた。

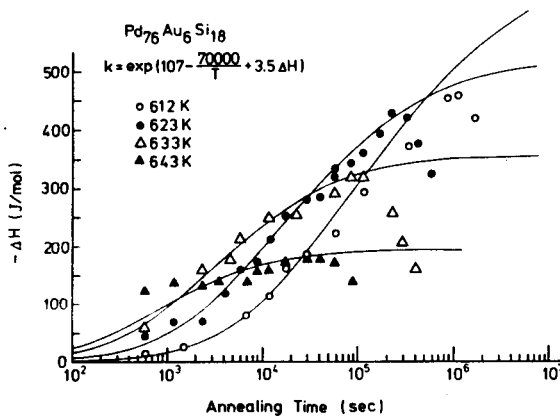


Fig. 6-10 Enthalpy change  $\Delta H$  as a function of annealing time for  $\text{Pd}_{76}\text{Au}_6\text{Si}_{18}$  specimens annealed at various temperatures. The solid lines were calculated by using equations (6-35), (6-36) and (6-42).

### (c) 連続加熱への適用

前節での速度式をDSC熱分析測定のような等速連続加熱の場合について解く。温度Tは時間tの関数となり、

$$T = T_0 + \alpha t \quad (6-44)$$

で表される。ここで $\alpha$ は加熱速度であり、一定とする。この条件の下で、

$$\Delta H = \Delta C_p(T_f - T_g) \quad (6-35)$$

$$\frac{dT_f}{dt} = k \left\{ T - T_f - T \ln\left(\frac{T}{T_f}\right) \right\} \quad (6-36)$$

を解くことにより、エンタルピー変化 $\Delta H$ を温度Tの関数として求めることができる。前節と同じくルンゲ・クッタ・ジル法により、時間tで数値積分したが、この際積分のキザミは温度に換算して0.05Kで十分であった。

Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>合金について等温焼鈍中のエンタルピー変化を最もよく表わす反応速度定数k(式(6-40))と、Fig. 6-7に表した363Kでの焼鈍によるエンタルピー減少量を初期値として上式を解いた結果をFig. 6-11に示す。ここで過冷却液体状態のエンタルピー変化を破線で表わしてある。

この破線よりエンタルピー $\Delta H$ の大きい状態では、過冷却液体状態へと緩和するので、式(6-36)における反応定数kは正にとった。逆に、 $\Delta H$ が過冷却液体状態の $\Delta H$ より小さい場合、kの符号は負にとった。式(3-40)で表わされるkは急凝固固材(AsQ)をT<sub>g</sub>以下の温度で焼鈍したときのエンタルピー変化を再現するよう選んだ定数であり、ガラス状態の $\Delta H$ が、過冷却液体状態の $\Delta H$ よりも大きい際によく緩和挙動を示す定数であった。このように実験的に限られた範囲で成立した式(3-40)で表わされるkを用いて、Fig. 6-11のエンタルピー温度曲線は計算された。

Fig. 6-11は実験的な加熱速度0.33K/secの場合について算出したものである。初期条件T<sub>f</sub> = T<sub>g</sub>で与えられる急凝固固材(AsQ)に相当するエンタルピー曲線は、T<sub>g</sub>以下の温度で、加熱中の緩和によりわずかに下方に曲がっている。また過冷却液体状態のエンタルピー変化 $\Delta H$ に一致した後も、準安定平衡である過冷却液体への移行が生じず、約15K過熱された後過冷却液体へと転移した。

Fig. 6-11の他の3本の $\Delta H$ 曲線は緩和した試料の加熱の際のエンタルピー変化を示す。その初期エンタルピー値は、363Kで30ksec、150ksecおよび2000ksec焼鈍した際に減少するエンタルピー変化に対応するものとした。これらの値はFig. 6-7に示した計算値を用い、-135J/mol、-265J/mol、-470J/molとした。このように緩和した状態から加熱すると、過冷却液体状態を表わすFig. 6-11の破線に至るまで、エンタルピーはほとんど減少しない。また過冷却液

体状態よりも過熱される量が増え、過冷却液体に転移する際のエンタルピーの増加量が大きくなっている。本解析では過熱されたガラス状態は十分高温域で、すべて過冷却液体に漸近した。このようなエンタルピーの変化挙動は第 5.4 章で実験より算出したエンタルピー変化とよく対応している。

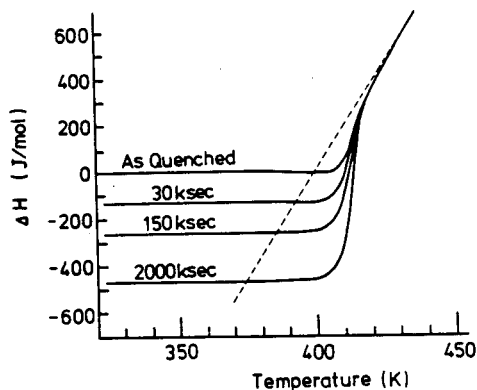


Fig. 6-11 Calculated enthalpy change for  $Te_{85}Ge_{15}$  annealed at 363 K using equations (6-35), (6-36), (6-40) and (6-44). Broken line shows supercooled liquid state.

等温焼鈍時の緩和速度をよく再現する  $k$  を用いて算出した等速昇温の際の緩和挙動を、実験と比較検討する。Fig. 6-11に示したエンタルピー変化  $\Delta H$  を温度  $T$  で微分すると、 $d\Delta H/dT$  は比熱の変化、すなわち DSC 熱分析曲線を表わす。Fig. 6-11に示した 4 本の曲線についてエンタルピーの温度微分を計算し、Fig. 6-12(a)に示す。この結果を、第 5.3 章 Fig. 5-13に示した  $Te_{85}Ge_{15}$  合金の 363 K で焼鈍した試料の DSC 熱分析曲線を Fig. 6-12(b)に再度示し、Fig. 6-12 (a)と(b)を比較する。以下に示すような類似点と相違点が認められる。

- ① 実験結果も、計算結果もガラス状態および過冷却液体状態での比熱が、4 本の曲線でそれぞれ一致し、その比熱差  $\Delta C_p$  は同一である。
- ② 実験結果では吸熱ピーク温度は焼鈍のごく初期に低温シフトした後、焼鈍とともに高温へシフトする。計算結果においてもこの傾向が認められるが、そのシフトの程度は少ない。
- ③ 吸熱ピーク高さは両者に著しい相違はないが、ピークの形は計算結果の方がいくぶん鋭い。これは、DSC 熱分析では鋭い発熱、吸熱の反応は装置の応答特性により平滑化され、滑らかなピークとして検出されるが、計算にはこの効果を取り入れていないためである。
- ④ 急冷凝固材 (AsQ) についての計算結果は、 $T_g$  直上に吸熱ピークを示すが、実験結果には弱い吸熱反応が検出されるにすぎなかった。

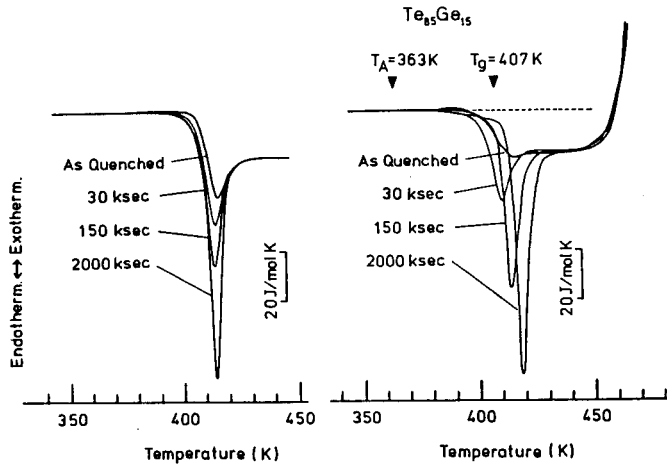


Fig. 6-12 (a): Calculated DSC curves using the derivative  $d\Delta H/dT$  obtained from the isothermal annealing data for  $Te_{85}Ge_{15}$  alloys at 363 K.  
 (b): Experimental DSC curves for  $Te_{85}Ge_{15}$  alloys annealed at 363 K. This figure was also shown in Fig. 5-13.

以上の結果、本研究で提案した速度式により、DSC熱分析における吸熱ピークの、検出される温度やピークの高さに関しては、かなりよく再現できたものと考えられる。これは、 $T_c$ 以下の温度域での等温焼鈍の際のエンタルピー減少を再現する速度定数  $k$  を用いて算出されたものであることを考えると、比較的良好一致であると思われる。

次に加熱速度  $\alpha$  の効果を速度式 (3-36) により計算し、実験結果と比較する。 $Te_{85}Ge_{15}$  非晶質合金を 386 K 900ksec 焼鈍した試料を例にとって計算する。Fig. 6-7 に示されるように、DSC熱分析実験から求めたこの試料のエンタルピー減少量は  $-230 \text{ J/mol}$  であり、速度式から算出した減少量は  $-264 \text{ J/mol}$  であった。ここでは計算値を初期値として式 (6-36) を前述の数値解法により解く。加熱速度  $\alpha$  を変化させて解いた結果を、エンタルピー変化  $\Delta H$ 、およびその温度微分  $d\Delta H/dt$  (DSC曲線に相当) に変換して図示したのが、Fig. 6-13である。

Fig. 6-13に示すように、加熱速度  $\alpha$  が小さいほど、そのガラス状態の過熱量は小さく、より低い温度より過冷却液体に転移する。これに対応してDSC吸熱ピークは低温側へシフトし、そのピーク高さも小さくなる。加熱速度が大きいくほど吸熱ピークが高温にシフトする傾向は実験と一致した。計算した吸熱ピーク温度の加熱速度依存性を、Kissingerの方法(第3章、第4章参照)により整理し、検討する。Fig. 6-14に吸熱ピーク温度をプロットした。計算値はよい直線関係を示しており、その傾きより求めた見かけの活性化エネルギーは  $381 \text{ kJ/mol}$  となった。一方実測のピーク温度の依存性から求めたそれは  $240 \text{ kJ/mol}$  となっており、計算と実測では相違した。したがって、本解析に用いた速度定数  $k$  についてはさらに検討が必要である。

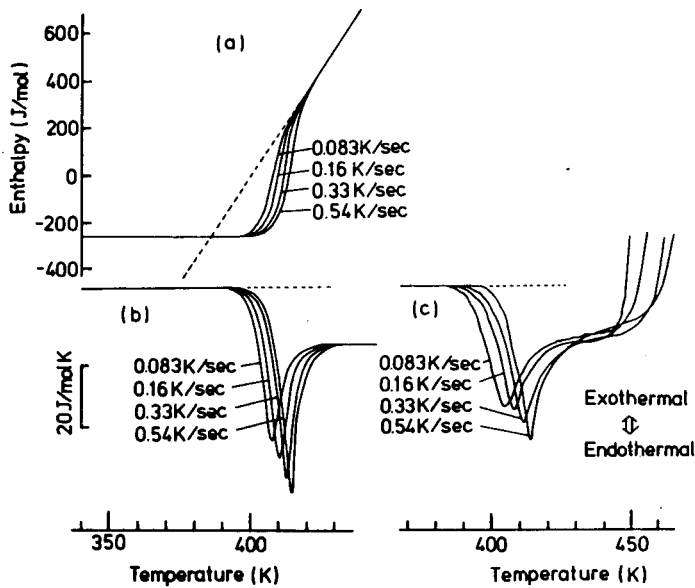


Fig. 6-13 (a): Calculated enthalpy change for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  annealed at 386 K for 900ksec at the various heating rate. Broken line shows the supercooled liquid state.  
 (b): Calculated DSC curves using the derivatives  $d\Delta H / dT$ .  
 (c): Experimental DSC curves for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  alloys annealed at 386 K for 900ksec.

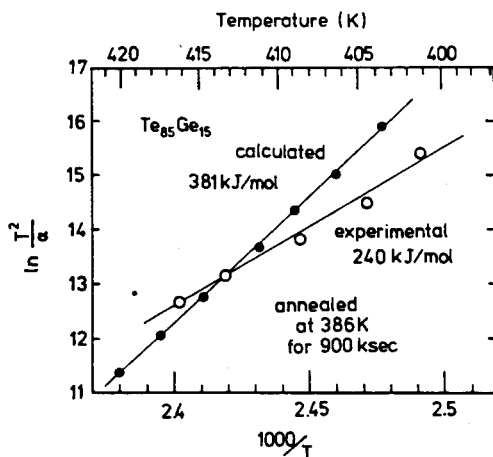


Fig. 6-14 Kissinger plots of the temperatures for the experimental and calculated endothermal peaks for DSC curves of  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  alloys annealed at 386 K for 900ksec. The apparent activation energy are 240kJ/mol and 381kJ/mol for the experimental and calculated peaks, respectively.

#### (d) 連続冷却への拡張

本節では、急凝固の際の冷却過程について、速度式(6-36)の適用を試みる。融点 $T_m$ より大きく過冷却され、液体がその原子位置を変化させて自由度の大きい準安定平衡状態をとり続けることが、もはや不可能となる場合、すなわち、ガラスの形成過程について考える。

融点以上のある温度 $T_0$ より一定の冷却速度 $\beta$ で冷却する場合、温度 $T$ は、

$$T = T_0 - \beta t \quad (6-45)$$

により時間 $t$ の関数として表わされる。上式(6-45)を用い速度式(6-36)を、前節と同一の定数を用いて解き、計算結果を前節と同じく式(6-35)によりパラメータ $T_f$ をエンタルピー変化 $\Delta H$ に直して表わす。本節では数値的に解く際、発散を防ぎうる範囲で初期条件 $T_0$ を定め、積分きざみを温度に換算して0.05 Kとした。

Fig. 6-15に図示するように、冷却速度 $\beta = 10^6 \text{ K/sec}$ のとき、エンタルピー $\Delta H$ は過冷却液体状態より約500 Kから偏移を始め、約430 Kでガラス状態として凍結されることが算出された。冷却速度 $\beta$ が小さくなるほど凍結温度が低くなり、凍結されるエンタルピー $\Delta H$ も小さくなる。冷却速度 $\beta$ が $10^{-1} \text{ K/sec}$ のとき凍結されたエンタルピー $\Delta H$ は室温で $\Delta H \approx 0$ となった。すなわち、本研究で熱力学的状態の基準とした急凝固時のガラス状態(AsQ)は、約 $10^{-1} \text{ K/sec}$ で冷却された際のガラス状態であったと推定される。片ロール法で作製された $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ 合金は、ロールとの接触時間が短く、フレーク状に飛散したことを考えると、ガラス転移温度約400 Kの近傍の温度域での冷却速度としては、上述の冷却速度 $\beta \approx 10^{-1} \text{ K/sec}$ は妥当な冷却速度と考えることができる。なお、冷却速度 $\beta = 10^6 \text{ K/sec}$ のとき、室温に凍結されたガラス状態は $10^{-1} \text{ K/sec}$ でのガラス状態(AsQ)に比べ、約1150 J/molの過剰なエンタルピーを含有していると推定された。

Fig. 6-15に示したエンタルピーを温度 $T$ で微分すると比熱曲線が得られる。これは冷却につれて、過冷却液体の比熱から、ガラス状態の比熱へと滑らかに変化した。比熱が両者の中間の値となる温度を冷却時のガラス転移温度 $T_{gc}$ と定義する(これは加熱時のガラス転移温度の定義としてmidpoint法としてよく採用される定義である)。 $T_{gc}$ を計算したところ、 $T_{gc}$ は室温でのガラス状態を定めるパラメータ $T_f$ と $\pm 0.5 \text{ K}$ の誤差で一致した。 $T_{gc} = T_f$ の関係は、パラメータ $T_f$ が過冷却液体の凍結温度を表すとの仮定が妥当なものであり、 $T_f$ をパラメータとして使用することの有用性を示すものであろう。

過冷却液体の凍結時のガラス転移温度 $T_{gc}$ は冷却速度 $\beta$ が大きいほど高くなり、Fig. 6-16に示すように $T_{gc}$ は $\beta$ の対数に対し直線関係を示した。

以上に算出した結果を用いて、速い冷却速度 $\beta$ で冷却されたガラス状態を、DSC熱分析

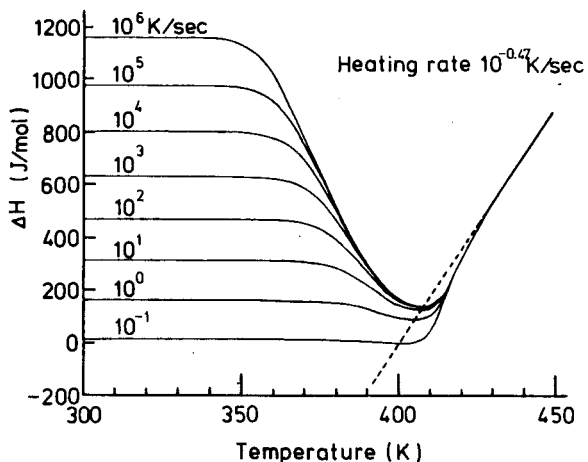


Fig. 6-15 Calculated enthalpy change  $\Delta H$  during cooling at the various rate, using equations (6-35), (6-36), (6-40) and (6-45). Broken line shows the supercooled liquid state for  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$ .

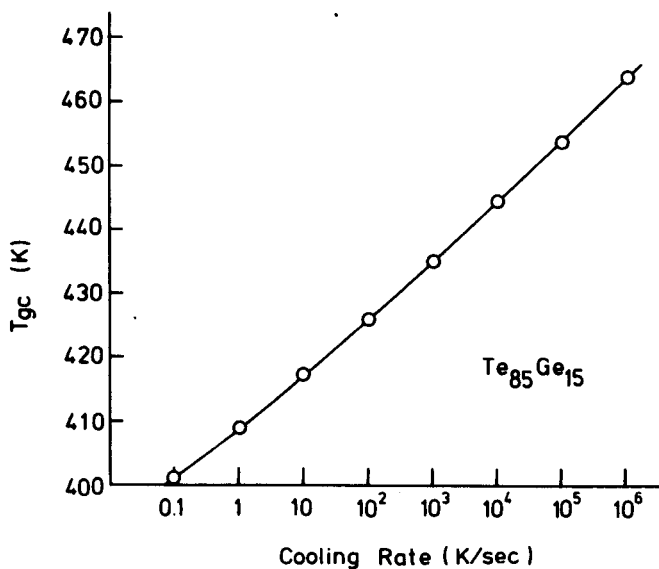


Fig. 6-16 Glass transition temperature,  $T_{gc}$ , on continuous cooling as a function of cooling rate.  $T_{gc}$  was evaluated by midpoint method in the DSC thermogram calculated on equations (6-35), (6-36), (6-40) and (6-45).

測定の加熱速度  $\alpha = 0.33 \text{ K/sec}$  で等速加熱する際に生ずるエンタルピー変化を前節 6.4(c)と同様の方法により算出する。反応速度定数  $k$  は等温焼鈍の際に得られた式 (6-40) で表わせるとする。速度式 (6-36) を積分することによりエンタルピー変化  $\Delta H$ 、およびその  $\Delta H$  を温度  $T$  で微分した比熱曲線  $d\Delta H/dT$  を Fig. 6-17(a), (b) にそれぞれ示す。過冷却液体の  $\Delta H$  の温度依存性より高い方へ偏移して固化したガラス状態 (Fig. 6-15 参照) は、実験加熱速度毎分  $20 \text{ K}$  ( $= 10^{-0.47} \text{ K/sec}$ ) では、逆にエンタルピーの低い方へ屈曲するエンタルピーの温度変化を示した後、過冷却液体に転移している。これは定性的によく知られたガラスの熱履歴を表現している。<sup>(10, 15, 53, 61)</sup> 冷却速度  $\beta$  の大きいガラス状態は、加熱の際に過冷却液体に遷移するまでに余分に含有するエンタルピーを放出するので、Fig. 6-17(b) に示すように、発熱反応として検出される。 $\beta$  の大きいガラス状態ほど放出熱量は大きくなった。なお  $405 \text{ K}$  付近にみられる DSC 曲線のクリックは、加熱の際ガラス状態のエンタルピー変化  $\Delta H$  が過冷却液体状態の  $\Delta H$  を横切るが、式 (6-32) で駆動力  $\Delta G$  が二次関数的に変化するために生じたものと思われる。

Fig. 6-18 に  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  合金の急冷凝固した際のガラス状態 (AsQ) に対する DSC 熱分析曲線を示す。図に示した 4 本の曲線は 4 つの異なる試料の DSC 曲線を表わしており、急冷条件のわずかな相違により、ガラス転移温度  $T$ 、直前の温度域に生じる発熱現象が著しく異なることを示す。Fig. 6-17(b) と比較すれば、これらの試料において、 $500 \sim 400 \text{ K}$  での冷却速度は、高々、 $10 \text{ K/sec}$  であったと推定することができる。またこのように推定すれば計算結果は実験曲線の傾向 (発熱温度や発熱量について) をよく表しているものと考えられる。

Fig. 6-17

(a): Calculated enthalpy change  $\Delta H$  in heating at the rate of  $10^{-0.47} \text{ K/sec}$  for the alloys cooled at the various rate.  
 (b): Corresponding DSC curves.

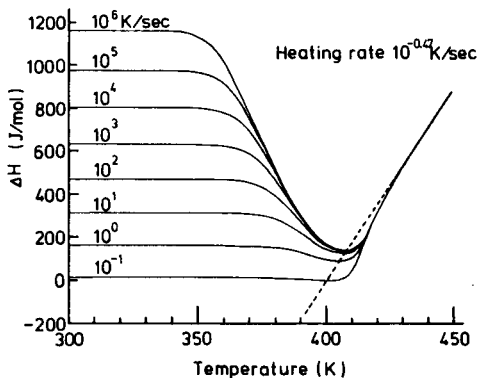
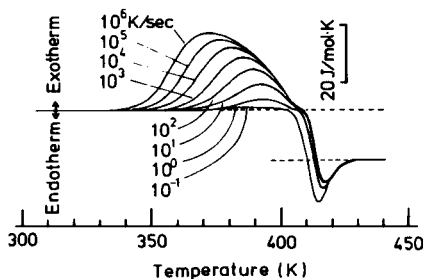


Fig. 6-18

DSC curves of the as-quenched  $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  alloys, which were rapidly solidified by the single-roller method.





## 6. 5 結論

本章ではエンタルピー緩和の速度論について考察した。従来、酸化物ガラスや高分子ガラスのエンタルピー緩和に適用され、経験式として Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式で指数  $n = 0.5$  となる速度式が、本研究で実験した金属ガラスについてもよい実験式であった。しかし、その理論的根拠がなく、DSC熱分析曲線の解析には不適切である。本章では、駆動力として自由エネルギー変化 $\Delta G$ をとり、緩和に対する抵抗との積で表わされるエンタルピー緩和の速度式を提案した。本章で得られた結果を総括すると次のとおりである。

(1) エンタルピー緩和現象によって生じるDSC熱分析における吸熱ピークの面積が、等温焼鈍中のエンタルピー緩和によるエンタルピーの減少量に対応すると考え、吸熱量についてJMAの式を適用した。Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金やPd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>合金を始め、Cu<sub>48</sub>Zr<sub>52</sub>合金、Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>合金について、JMAの式における指数 $n$ は約0.5となり、酸化物ガラス等について得られた指数に一致した。この指数は金属ガラスの結晶化機構では説明できない値である。

(2) 第5章で考察した熱力学的関数のうち、自由エネルギー変化 $\Delta G$ は、緩和の方向を示すと同時に緩和の駆動力になると考え、新しい速度式を提案した。緩和速度は駆動力と緩和抵抗の積で表現されると考えることにより、パラメータ $T_f$ を用いた微分方程式、式(6-36)を導き、従来提案されている速度式と比較、検討した。

(3) 新しい速度式を、本研究で実験に用いた金属ガラスについて適用したところ、等温焼鈍に対しては、反応速度定数 $k$ に緩和進行による原子移動が困難となる効果を取り入れたパラメータを導入することより、よく実験データを説明できることがわかった。

(4) 等温焼鈍に関する実験データをよく表現できる速度式を用いて、連続加熱時に生じるエンタルピーの変化が算出できることを示した。エンタルピーの温度微分は比熱であり、実験で得られるDSC熱分析曲線に相当することから、両者を比較したところ、熱分析曲線が速度式より再現されることがわかった。計算された吸熱ピークは焼鈍時間の増大により高温にシフトしつつ、ピークが大きくなり、また加熱速度によりピーク温度がシフトした。これらの現象は実験結果とよく一致する。しかしピークの形状や加熱速度によるピーク温度依存性などについては不一致点も認められた。

(5) 連続冷却によって過冷却液体がガラス化される場合にも速度式を拡張して適用を試み

た。その結果、早い冷却速度ほど高温で凍結されることが算出された。さらに冷却中のエンタルピー変化と、その加熱時のエンタルピー変化を計算したところ、 $T_c$ 、直下の温度に生じる発熱現象が算出され、実際の急凝固材は  $0.1 \sim 10 \text{ K/sec}$  程度の冷却速度で冷却されたものと推定された。

## 参考文献

### ●第6章

1. A. Q. Tool; J. Amer. Ceram. Soc., 29 (1946) 240.
2. H. N. Ritland; J. Amer. Ceram. Soc., 37 (1954) 370.
3. M. J. Crochet, J. DeBast, P. Gilard and G. Tackels; J. Non-Cryst. Sol., 14 (1974) 242.
4. E. Kanai and T. Satoh; J. Phys. Soc. Japan, 9 (1954) 417.
5. R. Gardon and O. S. Narayanaswamy; J. Amer. Ceram. Soc., 53 (1970) 380.
6. O. S. Narayanaswamy; J. Amer. Ceram. Soc., 54 (1971) 491.
7. C. T. Moynihan, A. J. Easteal, M. A. DeBolt and J. Tucker; J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1976) 12.
8. M. A. DeBolt, A. J. Easteal, P. B. Macedo and C. T. Moynihan; J. Amer. Ceram. Soc., 59 (1976) 16.
9. C. T. Moynihan, A. J. Easteal and J. Wilder; J. Phys. Chem., 78 (1974) 2673.
10. S. E. B. Petrie; J. Polym. Sci., A-2, 10 (1972) 1255.
11. A. S. Marshall and S. E. B. Petrie; J. Appl. Phys., 46 (1975) 4223.
12. G. Tammann and W. Hesse; Z. Anorg. u. Allg. Chem., 156 (1926) 245.
13. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry; J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3701.
14. H. Vogel; Z. Phys., 22 (1921) 645.  
and G. S. Fulcher; J. Amer. Ceram. Soc., 6 (1925) 339.
15. M. A. Maucus; Acta Met., 27 (1979) 879.
16. H. N. Ritland; J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956) 403.
17. A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos; J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17 (1979) 1097.
18. T. S. Chow and W. M. Prest, Jr; J. Appl. Phys., 53 (1982) 6568.
19. C. T. Moynihan and P. K. Gupta; J. Non-Cryst. Sol., 29 (1978) 143.
20. A. L. Greer, J. A. Leake; J. Non-Cryst. Sol., 33 (1979) 291.

21. M. G. Scott and A. Kuršumović ; *Acta Met.*, 30 (1982) 853.
22. J. R. Cost and J. T. Stanley ; *Scr. Met.*, 15 (1981) 407.
23. J. R. Cost and J. T. Stanley ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 799.
24. M. R. J. Gibbs and J. E. Evett ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.479.
25. M. R. J. Gibbs, J. E. Evett and J. A. Leake ; *J. Mat. Sci.*, 18 (1983) 278.
26. M. R. J. Gibbs, D. W. Stephens and J. E. Evetts ;  
*J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 925.
27. R. D. Corsaro ; *Phys. Chem. Glasses*, 17 (1976) 13.
28. W. Chambron and A. Chamberod ; *Sol. Stat. Comm.*, 33 (1980) 157.
29. M. Balanzat ; *Scr. Met.*, 14 (1980) 173.
30. E. Balanzat and J. Hillairet ; *J. Phys.*, F12 (1982) 2907.
31. W. Chambron, F. Lancon and A. Chamberod ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 895.
32. B. Wunderlich, D. M. Bodily and M. H. Kaplan ; *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 95.
33. H. S. Chen and A. Inoue ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 805.
34. P. G. Zielinski and D. G. Ast ; *J. Non-Cryst. Sol.*, 61&62 (1984) 1021.
35. T. Egami and T. Ichikawa ; *Mat. Sci. Eng.*, 32 (1978) 293.
36. T. Egami ; *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 2587.
37. T. Egami ; *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 1564.
38. Y.-N. Chen and T. Egami ; *J. Appl. Phys.*, 50 (1979) 7615.
39. M. L. Theye, A. Gheorghiu, M. Gandais and S. Fisson ;  
*J. Non-Cryst. Sol.*, 37 (1980) 301.
40. H. S. Chen ; *J. Appl. Phys.*, 49 (1978) 4595.
41. H. S. Chen and T. T. Wang ; *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 5898.
42. D. Turnbull and M. H. Cohen ; *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1049.
43. M. H. Cohen and D. Turnbull ; *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1164.
44. D. Turnbull and M. H. Cohen ; *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 120.
45. P. Ramachandrarao ; "Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals",  
ed. by B. Cantor, (The Metals Society, London, 1978), vol.1, p.392.
46. P. Ramachandrarao, B. Cantor and R. W. Cahn ; *J. Mat. Sci.*, 12 (1977) 2488.
47. M. Hillert ; "Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys",  
ed. by B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen,  
(Elsevier Science Publishing, New York, 1982), p.3.

48. M. H. Cohen and G. S. Grest ; Phys. Rev., B20 (1979) 1077.
49. M. H. Cohen and G. S. Grest ; Phys. Rev., B26 (1982) 2664.
50. M. H. Cohen and G. S. Grest ; J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 749.
51. F. E. Luborsky and J. L. Walter ; Mat. Sci. Eng., 28 (1977) 77.
52. R. M. Kimmel and D. R. Uhlmann ; J. Appl. Phys., 41 (1970) 592.
53. O. V. Mazurin ; J. Non-Cryst. Sol., 25 (1977) 129.
54. C. T. Moynihan, L. P. Boesch and N. L. Laberge ; Phys. Chem. Glasses, 14 (1973) 122.
55. M. Hara ; J de Phys., 43 (1982) C9-431.
56. H. S. Chen and C. R. Kurkjian ; J. Amer. Cer. Soc., 66 (1983) 613.
57. R. Yokota, M. Takeuchi, T. Komatsu and K. Matsusita ; J. Appl. Phys. 55 (1984) 3037.
58. J. W. Christian ; "The Theory of Transformations in Metals and Alloys",  
PART I, 2nd Ed., (Pergamon Press, Oxford, 1975).
59. 新宮秀夫 ; 固体物理, 15 (1980) 491.
60. 新宮秀夫 ; "アモルファス合金, その物性と応用", 増本健, 深道和明編,  
(アグネ, 東京, 1981), p.11.
61. H. S. Chen ; Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 353.
62. R. O. Suzuki and K. Osamura ; J. Mat. Sci., 19 (1984) 1476.
63. D. R. Uhlmann and R. W. Hopper ; "Metallic Glasses", (ASM, Ohio, 1978 ), p.128.
64. H. S. Chen ; "Amorphous Metallic Alloys ", ed. by F. E. Luborsky,  
(Butterworths, London, 1983), p.169.
65. K. Suzuki and T. Fukunaga ; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., 27A (1979) 110.
66. J. W. Cahn ; Acta Met., 4 (1956) 572.
67. H. E. Kissinger ; Anal. Chem., 29 (1957) 1702.
68. P. G. Boswell ; Scr. Met., 11 (1977) 701.
69. D. W. Henderson ; J. Non-Cryst. Sol., 30 (1979) 301.
70. K. Matsusita and S. Sakka ; Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 59 (1981) 159.
71. K. Matsusita, T. Komatsu and R. Yokota ; J. Mat. Sci., 19 (1984) 291.
72. A. Marotta, S. Saiello, F. Branda and A. Buri ; J. Mat. Sci., 17 (1982) 105 and 3067.
73. J. Morales, L. Hernan, L. V. Flores and A. Ortega ; J. Therm. Anal., 24 (1984) 23.
74. L. V. Meisel and P. J. Cote ; Acta Met., 31 (1983) 1053.
75. 小島紀男, 町田東一 ; "パソコンBASIC 数値計算", (東海大学出版会, 東京, 1982), p.186.
76. H. S. Chen, L. C. Kimerling, J. M. Poate and W. L. Brown ;  
Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 461.

## 第7章 低温における構造緩和

### 7.1 序

前章までに金属ガラスに生じるエンタルピー緩和現象について述べ、このような緩和現象が金属ガラスについて一般的に見いだされる性質であることを明らかにした。その中で、エンタルピー緩和現象は、①ガラス転移温度 $T_g$ に比較的近い、高い温度で長時間焼鈍することにより進行するものであり、② $T_g$ を越える温度まで加熱された際に生じる吸熱反応によって検出される性質を持っていることが明らかとなった。ところが、このような性質は、結晶化反応によって検出が阻害される場合が多い。すなわち、第5章でも示されたように、① $T_g$ に近い高温での長時間焼鈍は、結晶化を進行させるため、非晶質母相の体積分率が減少し、また② $T_g$ を越す温度まで加熱すると原子の移動が活発化し結晶化が促進されるので、それによる発熱反応のために、吸熱反応がマスクされるなどの結果を生じる。このように低い温度より生じる結晶化反応の故に、金属ガラスにおけるエンタルピー緩和現象が従来報告されなかったものと考えられる。

本研究では、結晶化温度 $T_c$ が低いために急冷されたままのガラス状態では $T_g$ が検出されないFe-P-C合金の急冷されたままのガラス状態には、低い温度から $T_c$ まで幅広い温度域にわたって発熱現象が見いだされた。第6章で検討したように、エンタルピー緩和の速度式の計算によれば、非常に速い冷却速度で冷却されたガラスは、熱分析による加熱中に発熱反応を生じることが示された。本章ではFe-P-C合金に見い出された発熱反応がエンタルピー緩和によるものであるか否かについて速度論的に解析を試みる。

さらに、ガラス転移点 $T_g$ が二つ以上存在するガラス状態につき、構造緩和による熱力学的状態変化について考察する。エンタルピー緩和現象とそれによる吸熱現象がガラス転移に基づくものであるので、二つの $T_g$ が存在するとき、二つの吸熱ピークが存在すると考えられる。これについてはPd-Cu-Si合金について解析を試みる。

### 7.2 Fe-P-C合金のエンタルピー緩和

#### (a) 急冷凝固試料における吸熱現象

Fe-P-C合金は現在知られている数多い非晶質合金のなかで、歴史的に最初に強磁性を有することが発見された合金であり、<sup>(1)</sup> 比較的広い組成範囲で非晶質状態を液体より急冷すること

により得ることができる。(2) 本研究では単ロール法により、Fig. 7-1に示す組成の非晶質合金テープ状試料を作製した。X線回折によって判断した本合金系の非晶質相形成範囲はNakaら(2)の報告に一致した。

作製された試料のDSC熱分析結果をFig. 7-2に示す。図中、T<sub>c</sub>で表わしたのはキュリー一点による吸熱ピークである。約700Kにみられる発熱反応は非晶質相の結晶化によるもので、結晶化温度T<sub>x</sub>やDSC曲線の形状は、大むね従来の報告に合致した。(3-7) Fig. 7-2に示したように、Fe<sub>78</sub>P<sub>15</sub>C<sub>7</sub>およびFe<sub>76</sub>P<sub>16</sub>C<sub>8</sub>合金では、結晶化による発熱ピークよりわずかに低い温度に吸熱反応がみられる。これはガラス転移による比熱の変化によるものと考えられる。第5章に示したようにガラス状態が完全に過冷却液体となった後は、比熱の温度変化はほぼ一定となる(DSC曲線が平坦となる)が、Fe-P-C合金では結晶化が生じるため完全には過冷却液体に転移せず、DSC曲線はなだらかに吸熱方向へ屈曲するのみとなる。このような吸熱への屈曲はFig. 7-1で破線で囲んだ組成の合金について認められた。この範囲にあるFe<sub>77</sub>P<sub>15</sub>C<sub>8</sub>合金の熱膨張の測定において、結晶化直前の温度で粘性の低下による異常な伸びが報告されているが、(6)この伸びはガラス状態が軟化し過冷却液体となることを示唆している。

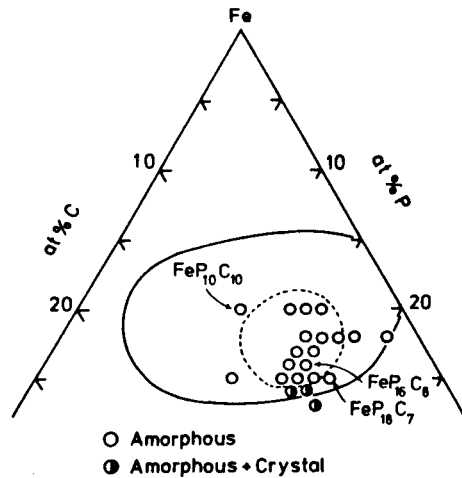


Fig. 7-1 Compositions studied are shown in Fe-P-C ternary system. The solid line indicates the composition range for formation of amorphous phase reported by Naka et al. (Ref. 2). The specimens in the area enclosed by the broken line showed the glass transition phenomena as the endothermal peak in DSC curves.

## (b) 焼鈍試料における吸熱現象

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$ 非晶質合金の急冷凝固時の試料（以下急冷凝固材と呼ぶ）と、その結晶化温度  $T_x$  より低い 633K で焼鈍した試料の DSC 熱分析曲線を重ねて、Fig. 7-3 に示した。これらの DSC 曲線は Fig. 7-2 に示したものに比べ、20倍の高感度測定の結果である。急冷凝固材ではガラス転移による吸熱反応は見られず結晶化するが、とくに 50ksec および 100ksec 焼鈍した試料においては、 $T_x$  よりわずかに低い温度域に吸熱現象がみられた。

このように焼鈍した試料にのみ検出される吸熱現象は、第 5 章で示した模式図 (Fig. 5-1) では、結晶化温度  $T_x$  がガラス転移温度  $T_g$  よりも高い場合を示したが、 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  合金は  $T_x$  が  $T_g$  よりも低い場合に相当する。このとき急冷凝固材は過冷却液体へのガラス転移によってエンタルピーの温度依存性が変化するはずであるが、Fig. 7-4 に示したように、 $T_x$  で結晶化が始まるため、エンタルピーの急激な減少（発熱反応）を生じる。一方、焼鈍した試料（焼鈍材と呼ぶ）の場合、焼鈍中にエンタルピーが減少しており、DSC 熱分析による加熱の際にはエンタルピー増大（吸熱反応）となる。この吸熱現象が結晶化による発熱の一部と打ち消し合うため、Fig. 7-4 に示したように吸熱ピークが DSC 熱分析により記録されることになる。このように見かけ上、ガラス転移を確認できない非晶質合金についても、エンタルピー緩和現象が存在し、その吸熱反応を検出することでガラス転移の存在を推測できる場合もある。以上に示したように急冷凝固材にみられる吸熱現象、あるいは緩和材のエンタルピー緩和現象による吸熱ピークによ

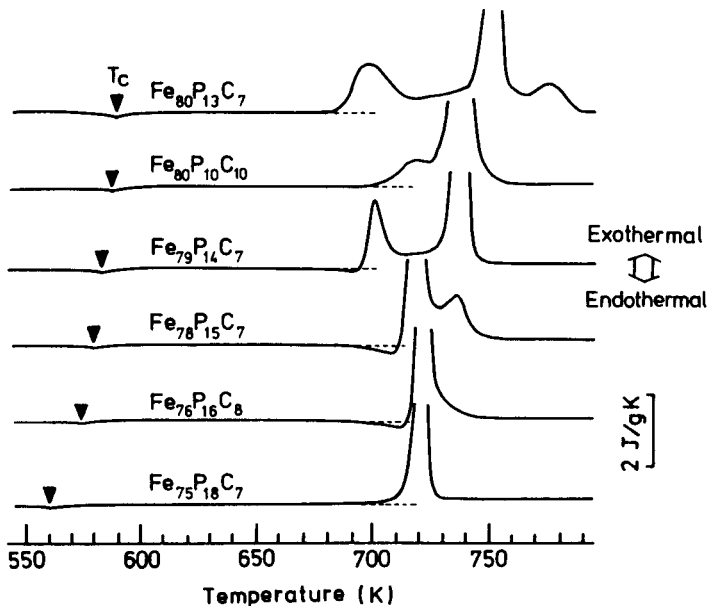


Fig. 7-2 DSC thermograms of Fe-P-C amorphous alloys. "▼" indicate the Curie temperature. Heating rate was 0.33K/sec.

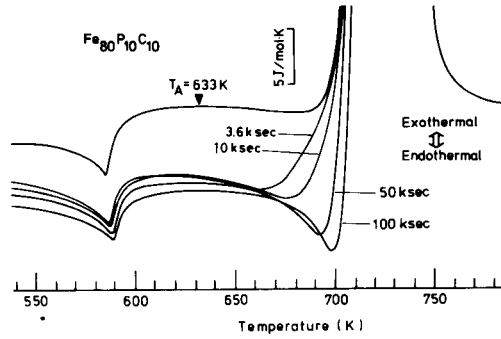


Fig. 7-3 DSC thermograms for several  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  specimens annealed at 633K.

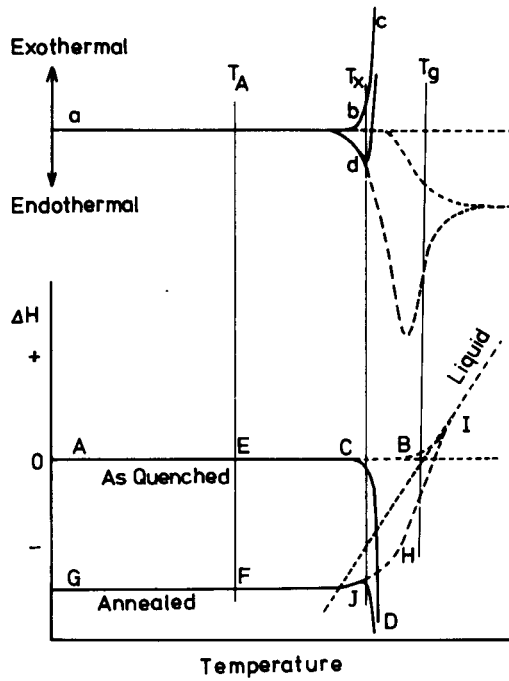


Fig. 7-4 Schematic representation of enthalpy change  $\Delta H$  and corresponding DSC curves near the glass transition temperature,  $T_g$ .



てFe-P-C三元系非晶質合金はガラス状態であり、過冷却液体との間にガラス転移が存在することを確認できた。

## 7. 3 Fe-P-C合金の低温における構造緩和

### (a) 焼鈍した試料のDSC熱分析

Fig. 7-3 に示した $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金の熱分析結果は、結晶化終了後の比熱が同一であると考えて、その温度領域のDSC曲線を重ね合わせることによって示したものである（これらは約400K以下でも重なっている）。焼鈍材のDSC曲線をもとに考えると、急冷凝固材は、約400Kから結晶化温度に至る広い温度範囲で加熱中に熱を外界に放出していることになる。本節ではこのような幅広い温度域で生じる構造緩和現象について述べる。

Fig. 7-5 に、 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金を603K（Fig. 7-3 に示した焼鈍温度633Kより30K低い）で焼鈍した試料についてのDSC熱分析曲線を上述のように重ね合わせて示す。非常に短時間の焼鈍であっても急冷凝固材にみられる発熱現象は減少しており、150ksecの焼鈍では前節で述べたようなエンタルピー緩和現象による吸熱反応が発熱反応にかわって検出されるようになった。

同様に $Fe_{76}P_{16}C_8$ および $Fe_{75}P_{18}C_7$ 非晶質合金についての熱分析結果をFig. 7-6, Fig. 7-7 にそれぞれ示す。ともに急冷凝固材では幅広い発熱反応が検出され、Fig. 7-7 に示した $Fe_{76}P_{16}C_8$ 合金は前述のように、急冷凝固材においてガラス転移の存在によるDSC曲線の吸熱方向への屈曲が検出される。 $Fe_{76}P_{16}C_8$ 合金の603Kにおける焼鈍材のDSC曲線は、 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金と類似の挙動を示し、発熱現象が焼鈍により消失する。Fig. 7-7 に示した $Fe_{75}P_{18}C_7$ 合金でも同様に発熱現象は小さくなる。この合金の急冷凝固材にはガラス転移による吸熱現象が検出できず、また623K、653Kで長時間焼鈍しても、エンタルピー緩和による吸熱ピークも検出できなかった。焼鈍中に結晶化が生じる（X線回折により確認した）ことにより、結晶化の発熱ピークが低温側へシフトし、これらの吸熱現象がマスクされたものと考えられる。

以上、Fe-P-C合金において、ガラス転移現象やエンタルピー緩和現象による吸熱反応に加えて、急冷凝固材にはブロードな発熱現象が検出された。これは結晶化温度より低い温度での焼鈍により温度と時間の関数として消失した。なお、すべての合金についてキュリー点は焼鈍により高温側へシフトした。

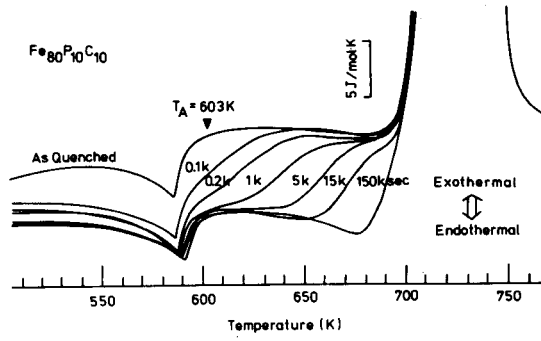


Fig. 7-5 DSC thermograms for several  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  specimens annealed at 603K.

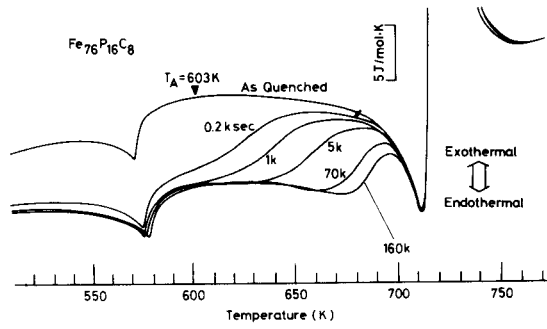


Fig. 7-6 DSC thermograms for several  $\text{Fe}_{76}\text{P}_{16}\text{C}_8$  specimens annealed at 603K.

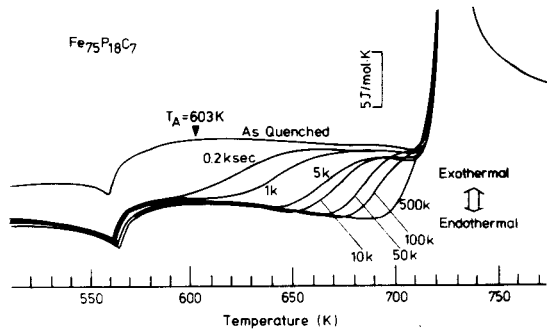


Fig. 7-7 DSC thermograms for several  $\text{Fe}_{75}\text{P}_{18}\text{C}_7$  specimens annealed at 603K.

## (b) 発熱現象の速度論の解析

Fe-P-C非晶質合金において検出された低温から高温まで低い温度範囲にわたる発熱現象は、急冷凝固時に凍結されたエンタルピーの放出によるもので、非晶質金属の構造緩和を反映するものである。ChenとColeman<sup>(8)</sup>によってPd-Ni-PおよびPd-Cu-Si合金にこのような発熱現象の存在が報告されて以来、多くの非晶質合金に見られることが報告されてきた。<sup>(8-24)</sup>しかしこの緩和現象が原子配置のどのような変化に起因するものであるかについては不明の部分が多い。初期の研究では、非晶質構造をつくる原子配置が化学結合性を有する短範囲秩序を形成するためにエンタルピーの放出が生じると考えていた<sup>(8-12, 19, 21)</sup>が、機械的強度の劣下との対応<sup>(10, 19, 23)</sup>や、熱サイクルに対する不可逆性<sup>(11-13, 18, 19, 23)</sup>より応力緩和による自由体積の減少機構<sup>(18)</sup>も関与している。

本研究では速度論的観点より発熱現象を解析し、その緩和機構の検討を試みる。Fig. 7-3に示したFe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金の633K焼鈍において見られたように、ブロードな発熱現象が焼鈍により検出されなくなった後、引き続きエンタルピー緩和による吸熱現象が生じる。発熱・吸熱という一見異なる挙動は、最近Chen,<sup>(11, 25)</sup> Harmelinら<sup>(22)</sup>によっても報告されたが、その関連性は不明のままであった。そこで本節ではエンタルピー緩和機構によって発熱現象の解析を試みる。

前章 6.4(d)において、エンタルピー緩和現象により、ガラス転移点T<sub>g</sub>、近傍に発熱反応が生じる可能性があることを述べた。これは、10<sup>5</sup>~10<sup>6</sup>K/secの急速冷却によってT<sub>g</sub>付近の温度を通過するとき、比較的高温の過冷却液体がガラス状態に凍結されている(この試料を急冷凝固材と呼ぶ)ことにより、DSC熱分析による遅い加熱速度では、加熱中にエンタルピーが減少するために生ずる。この考え方をFe-P-C合金のガラス状態に適用する。第6.4章で提案した速度式をFe-P-C合金に適用し解析を試みる。

速度式はパラメータT<sub>f</sub>を用いて次のように書ける。

$$\frac{dT_f}{dt} = k \left\{ T - T_f - T \ln \left( \frac{T}{T_f} \right) \right\} \quad (7-1)$$

$$k = \exp \left( A - \frac{B}{T} + C \frac{\Delta H}{T} \right) \quad (7-2)$$

$$\Delta H = \Delta C_p (T_f - T_g) \quad (7-3)$$

$$T = T_0 + \alpha t \quad (7-4)$$

ここでtは時間、kは速度定数で、温度Tの関数であり、第6.4章での考察により式(7-2)のように三つのパラメータA、B、Cで記述する。求めるエンタルピー変化ΔHは式(7-3)で与えられ、比熱の差ΔC<sub>p</sub>は温度によらず一定とする。温度Tは一定の加熱速度αで時間tとともに

に高くなる。さらに次の①②③の仮定の下に第 6.4 章に述べた手法によりエンタルピーの温度変化と、その温度微分である DSC 熱分析曲線を算出し、実験曲線の再現を試みる。

①  $T_g$  は、 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$  合金の場合、結晶化による発熱反応のため検出できないが、第 7.2 (b) 章に示したようにエンタルピー緩和による吸熱現象の存在により結晶化温度よりわずかに大きな値と予想されることから、本解析では  $T_g = 700\text{ K}$  と推定した。②式 (7-1) の積分に際し、初期値としてガラス状態のもつエンタルピー  $\Delta H_0$  が必要である。 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$  合金の急凝固固材が示す発熱量が、急凝固固時のガラス状態が有する過剰のエンタルピー  $\Delta H_0$  であると考え、Fig. 7-3 および Fig. 7-5 に示した熱分析曲線を温度積分することにより発熱量  $1400\text{ J/mol}$  を求めた。この  $400\text{ K}$  から結晶化温度  $692\text{ K}$  までの積分値は、従来報告させている Fe 基非晶質合金の発熱量とほぼ同程度であった。<sup>(10, 21, 23, 24)</sup> ③ガラス状態と過冷却液体状態との比熱の差  $\Delta C_p$  は結晶化により実験的に決定できない。 $\Delta C_p$  は DSC 曲線の算出にあたりその形状は変えずに大きさのみを与えるため、パラメータとした。

実験結果を最もよく再現するようパラメータを選び、計算した結果を Fig. 7-8 および Fig. 7-9 に示す。これらの結果は  $\Delta C_p = 18\text{ J/mol}\cdot\text{K}$  とし、

$$k = \exp\left(38 - \frac{28000}{T} + 6 \frac{\Delta H}{T}\right) \quad (7-5)$$

と表わした時の解であった。Fig. 7-8 で  $300\text{ K}$  におけるエンタルピー変化  $\Delta H_0$  が  $1400\text{ J/mol}$  である曲線が  $Fe_{80}P_{10}C_{10}$  合金の急凝固固材に対応し、Fig. 7-9 では発熱量最大の曲線に相当する。焼鈍した試料 (焼鈍材) のエンタルピー曲線、比熱曲線は初期値  $\Delta H_0$  を  $1400\text{ J/mol}$  より  $200\text{ J/mol}$  ずつ減少させることにより算出し、Fig. 7-8 および Fig. 7-9 にそれぞれ示した。

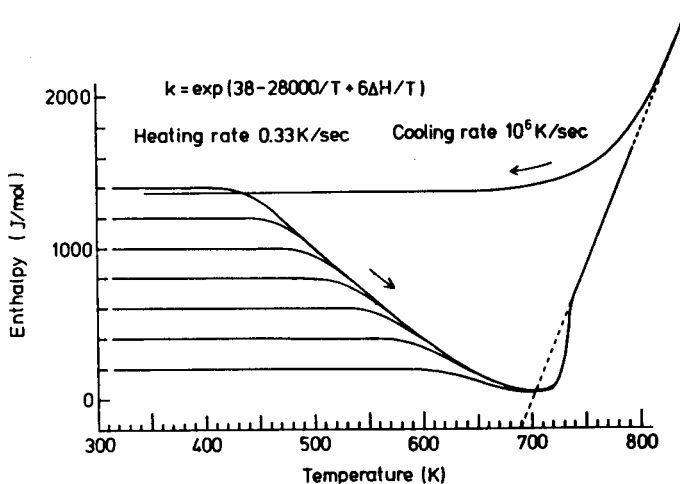


Fig. 7-8 Calculated enthalpy change  $\Delta H$  for as-quenched and relaxed  $Fe_{80}P_{10}C_{10}$  specimens using equations (7-1), (7-2), (7-3) and (7-4). Heating and cooling rate are with  $0.33\text{ K/sec}$  and  $10^6\text{ K/sec}$ , respectively. The broken line indicates the supercooled liquid state.

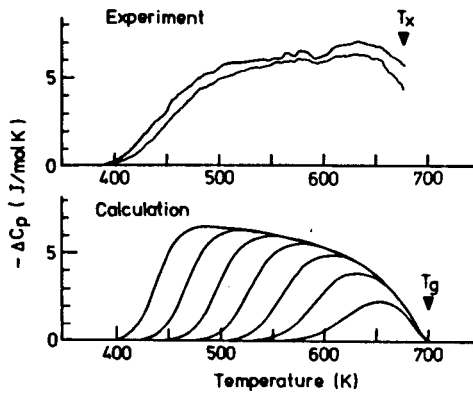


Fig. 7-9 Specific heat for  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  glass. The experimental curves were evaluated by the DSC curves for two different as-quenched  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  specimens, where the anomalous specific heat at Curie temperature are omitted. The calculated curves were obtained by the temperature derivative of Fig. 7-8.  $T_x$  and  $T_g$  show the crystallization temperature and glass transition temperature, respectively.

Fig. 7-8 に示されるように急冷凝固材のエンタルピーは、加熱速度  $0.33 \text{ K/sec}$  の連続加熱によって約  $400 \text{ K}$  より減少を始め、 $T_g (= 700 \text{ K})$  で過冷却液体より過熱した後、約  $730 \text{ K}$  で過冷却液体に転移する。緩和材のエンタルピー変化もおおむね類似の傾向を示す。Fig. 7-9 の比熱曲線では、緩和材が示す発熱ピークは小さくなり、高温にシフトした。この傾向は前節で示した Fe-P-C 合金に共通の性質であった。

計算により求めた比熱曲線を実験曲線と比較する。Fig. 7-9 に示した 2 本の実験曲線は、 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  合金の異なる 2 つの急冷凝固材に対する DSC 熱分析曲線より算出したものである。その際、キュリー点による比熱の変化を適切な基準線を描くことにより補正し、構造緩和による発熱ピーク部分のみ取り出した。2 本の実験曲線の形状はほぼ一致しているが、わずかに相違するのは急冷時の冷却速度に違いがあったことによると考えられる。<sup>(21)</sup> 計算結果と実験結果を比較すると、発熱開始温度や発熱ピークの高さ、発熱量、等について計算結果が実験結果をよく再現している。しかし発熱ピークの形状に関しては計算結果は低温側で発熱が大きく高温側では小さく、実験結果とは逆の傾向を示した。

このように自由エネルギー変化を駆動力とするエンタルピー緩和の速度論で  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  合金の発熱現象を解析すると、比較的良好に加熱時の発熱現象を再現できた。この際の各パラメータを用いて冷却の場合を第 6.4(d) 章と同一の手法で解析した。冷却速度  $\beta = 10^\circ \text{ K/sec}$  の場合のエンタルピー変化を Fig. 7-8 に示す。この時凍結されるエンタルピー変化  $\Delta H_0$  は  $1370 \text{ J/mol}$  となり、実験結果  $1400 \text{ J/mol}$  に近い値となった。したがって  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$  合金は冷却速度約  $10^\circ \text{ K/sec}$  で冷却されガラス状態となったと推定することができる。

本解析より最もよく実験結果を再現するパラメータ  $\Delta C_p$  および  $k$  を第 6.4 章に述べたエンタルピー緩和現象の解析に用いたパラメータと比較する。Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金における  $\Delta C_p$  ( $=18 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ) は、Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>、Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金の解析に用いた値とほぼ一致した。反応定数  $k$  は第 6.4 章で述べたように、アレニウス型の温度依存性の他に、構造緩和の程度にも依存する。本解析では構造緩和の進行にともなう  $k$  の減少を式 (7-2) で表現し、みかけ上の活性化エネルギー (式 (7-2) では  $B - C \Delta H$  に相当) が構造緩和により増大すると考えた。未緩和状態でのみかけ上の活性化エネルギーを  $E_0$ 、緩和後のそれを  $E$  とし、その差を  $\Delta E$  とすると、増大の割合  $\Delta E / E_0$  は Table 7-1 に示すように、Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金では 43% となり、他の二つの合金の  $\Delta E / E_0$  の約 10 倍となった。これは Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金では低温でも  $k$  が大きく、原子が移動しやすいが、緩和の進行によって  $k$  が著しく減少し、原子の移動が困難となることを表している。緩和の速度定数  $k$  は式 (7-2) に示したようにパラメータ  $A$ 、 $B$ 、 $C$  で記述されるが、Table 7-1 に示したように、Te<sub>85</sub>Ge<sub>15</sub>、Pd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金の場合、 $B/A$  は経験的に各合金の  $T_g$  に近い値となる。これは温度  $T$  が  $T_g$  に近づくとき速度定数  $k$  が 1 のオーダーまで大きくなることを示すものである。ところが、Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金の場合、 $B/A$  は  $T_g$  の値よりも大きくなり、エンタルピー緩和現象を表わす  $k$  と相違した。

Table 7-1 Comprison of kinetic parameter  $k$ , which is shown as the following formula.

$$k = \exp \left( A - \frac{B - C \Delta H}{T} \right)$$

Alloy	$\ln k$	$T_g$	$B/A$	$E/E_0^*$
Fe <sub>80</sub> P <sub>10</sub> C <sub>10</sub>	$38 - \frac{2800 - 6 \Delta H}{T}$	$\sim 700 \text{ K}$	737	43%
Pd <sub>76</sub> Au <sub>6</sub> Si <sub>18</sub>	$107 - \frac{70000 - 3.5 \Delta H}{T}$	655 K	654	2.5%
Te <sub>85</sub> Ge <sub>15</sub>	$77 - \frac{31000 - 2 \Delta H}{T}$	407 K	403	3.2%

\*  $E_0$  and  $\Delta E$  Show the apparent activation energy ( $B - C \Delta H$ ) at the as-quenched state and the change of that after the structural relaxation.

このようにエンタルピー緩和現象を表わす速度式で、Fe-P-C合金の発熱現象を解析すると、定性的にはDSC熱分析曲線を再現することができたが、その際の実速度定数 $k$ はエンタルピー緩和現象を表わす $k$ とは異なった。したがってFe-P-C合金に生じた低温から高温に至る発熱現象はエンタルピー緩和とは異なる機構によるものと考えられる。

最近BeukelとRadelaar<sup>(18)</sup>は自由体積理論を金属ガラスの構造緩和に適用し、急冷凝固時に凍結された過剰な自由体積が、緩和によって過冷却液体状態に近づくことにより消滅し、その際発熱現象が生じると考え、その速度論を示した。しかしChenら<sup>(11, 24-26)</sup>は発熱現象の緩和速度を解析したところエンタルピー緩和の速度とは異なることを指摘している。発熱現象は熱サイクルに対し不可逆で、一度消滅するとその後の熱処理により再び発生することがないこと<sup>(8, 11, 15-26)</sup>や、冷間加工、<sup>(24)</sup>急冷凝固条件の変化<sup>(12, 21)</sup>などの実験より、急冷時に導入された内部応力や欠陥が焼鈍により消滅する過程を発熱現象として検出しており、多くの原子の協調的移動によるエンタルピー緩和現象とは異なる機構であると考えられる。したがって本研究Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub>合金に生じた発熱現象も内部応力の除去や凍結欠陥の消滅の過程に対応するものと考えられる。

### (c) Fe-P-C合金のエンタルピー変化

Fe-P-C合金の構造緩和と結晶化につき、熱分析法により検討した結果は、Fig. 7-10に示すようにまとめることができる。液体は約  $10^6$  K/sec の冷却速度で冷却されており、過冷却液体状態がガラス状態に凍結される。このように形成されたガラス状態では、その非晶質構造内に多くの内部応力や欠陥を含有しているため、原子は比較的動きやすい。熱分析による  $0.33$  K/sec

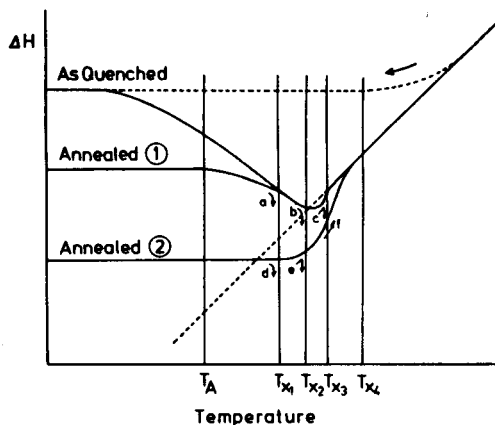


Fig. 7-10 Summary of schematic representation of relaxation phenomena for Fe-P-C amorphous alloys.

程度の加熱速度での加熱によって、400 K程度より、これらの欠陥が消滅し、エンタルピーが減少する。この際原子の移動度は緩和の進行によって低下するので、温度 $T_A$ で焼鈍すると、初期には緩和が早く進むが、長時間焼鈍しても十分には安定状態に到達しない。

結晶化による急激なエンタルピー減少と構造緩和によるエンタルピー減少との関係は次のように考えられる。Fig. 7-10に示すように結晶化温度 $T_{x1}$ のとき急冷凝固材にも緩和材にも過冷却液体状態への相転移によるエンタルピー増大 (Fig. 7-10の矢印 c, f) は、結晶化によるエンタルピー減少 (同図の矢印 a, d) により検出できない。結晶化温度が $T_{x2}$  ( $T_{x2} > T_{x1}$ ) の場合、急冷凝固材はエンタルピー増大は検出できず、結晶化による減少 (矢印 b) となるが、緩和材ではわずかにエンタルピー増大が検出される (矢印 e)。結晶化温度 $T_{x3}$  ( $T_{x3} > T_{x2}$ ) のときガラス転移点 $T_g$ が実験的に検出することができる。もっとも完全に過冷却液体に転移するまでに結晶化を生じ、エンタルピーが減少する。

本研究で検討した $Fe_{75}P_{10}C_7$ 合金は結晶化温度が $T_{x1}$ であったと推定され、Fig. 7-3 および Fig. 7-7にDSC曲線を示した $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金は $T_{x2}$ 、Fig. 7-1で破線で囲んだ組成の合金は $T_{x3}$ であったと考えることができる。

## 7. 4 Pd-Cu-Si合金の低温における構造緩和

### (a) 2つのガラス状態

ガラス状態はその転移温度 $T_g$ で過冷却液体の原子移動に関する自由度が凍結されたものである。一般に非晶質合金は多くの元素を含む多成分からなる合金であることから、原子の移動の自由度としては長距離の並進の移動の自由度 (たとえば原子間の結合距離や結合角に関する自由度) が存在する。したがって並進の自由度が凍結される温度を $T_{g1}$ とすれば、このような化学結合に関する自由度の凍結される温度 $T_{g2}$ が存すると予想される。実際、関ら<sup>(27-29)</sup>はエタノール、シクロヘキセンなど有機物ガラスにおいて、その詳細な熱分析結果から、分子運動と分子配列のうち凍結される自由度に相違があり、複数のガラス状態とそのガラス転移温度が存在することを示している。

$T_{g1}$ と $T_{g2}$ が存在するガラス状態のエンタルピー変化を考える。Fig. 7-11に模式的に示すように、過冷却液体は $T_{g1}$ で凍結され、ガラス状態Iとなる。しかし、さらに冷却されることにより、残っている自由度も凍結し、 $T_{g2}$ でガラス状態IIとなる。同様にガラス状態III, IV等の存在を考えることも可能である。ガラス状態Iを $T_{g1}$ 近傍で焼鈍すると過冷却液体状態へと緩和するが、その緩和相の過熱を利用して、DSC熱分析により吸熱反応として検出できた (第5章、



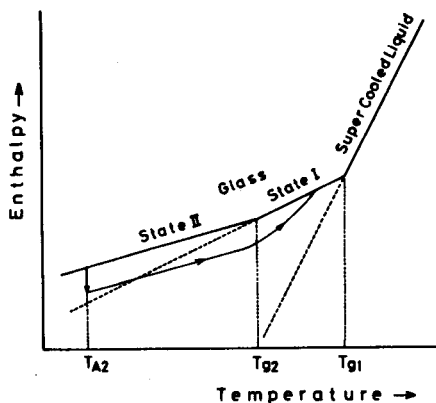


Fig. 7-11 Schematic representation of enthalpy for supercooled liquid, glassy state I and II. Arrows indicate the enthalpy change during isothermal annealing at  $T_{A2}$  and that during heating up the relaxed state.

エンタルピー緩和). 同様に考えるとガラス状態IIは焼鈍により, 自由エネルギーの小さいガラス状態Iへと緩和するものと考えられる. エンタルピー緩和現象と同様とすれば,  $T_{g2}$ の存在, ひいては様々な自由度が存在することを確認できると期待される.

実際,  $T_g$ における比熱の変化によって PbSe-GeAsSe<sup>(30)</sup>, Zr-Ti-Be<sup>(31)</sup>において2つの $T_g$ が見いだされており, またTe-Ge-Se,<sup>(32)</sup> Te<sub>80</sub>Ge<sub>12.5</sub>Pb<sub>7.5</sub>,<sup>(33)</sup> Te-Si-Pb,<sup>(34, 35)</sup> Te<sub>77</sub>Al<sub>23</sub>,<sup>(36)</sup> Pd-Ni-P<sup>(37, 38)</sup>では結晶化による発熱反応に隠されているが, 2つの $T_g$ が存在すると報告されている. しかし, 関ら<sup>(27-29)</sup>の研究以外は多成分系であり, 2つの $T_g$ の存在の原因は, 液体の相分離, あるいは, 結晶化による組成の変化によるものである.

### (b) Pd-Cu-Si合金の低温焼鈍

前節で述べた2つの $T_g$ の存在について, Pd-Cu-Si合金系について検討する. Pd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>合金は $T_g = 626$ Kであり, 第5章で述べたように $T_g$ より83K低い543K以上でかつ $T_g$ よりも低い温度で焼鈍した場合, エンタルピー緩和現象による吸熱反応が $T_g$ 直上に検出されている. このPd<sub>77.5</sub>Cu<sub>6</sub>Si<sub>16.5</sub>合金を $T_g$ より113K低い513Kで焼鈍し, その焼鈍材をDSC熱分析した結果をFig. 7-12に示す. Fig. 7-12は室温近傍と, 結晶化による発熱ピーク終了後のDSC曲線を重ねて示したものである. 焼鈍材のDSC曲線は, 焼鈍温度513Kより徐々に吸熱の方向にずれ, ブロードな吸熱ピークは焼鈍時間とともに高温にシフトし, 吸熱の量も増加した. このような吸熱ピークは573K以上の焼鈍では検出できず, 543Kでは後述のように吸熱量はFig. 7-12に比べ小さくなった.

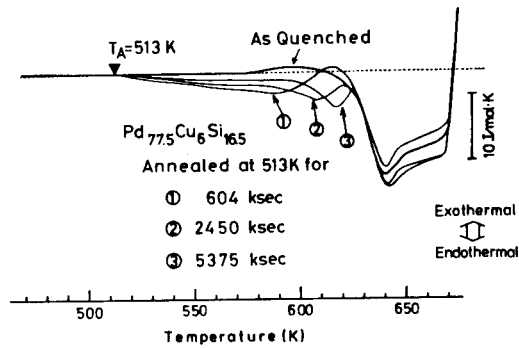


Fig. 7-12 DSC thermograms near  $T_{g2}$  for several  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  specimens annealed at 513K.

この吸熱現象は、第5章に述べたエンタルピー緩和現象の場合との類推から、ある自由度の凍結されたガラス状態Ⅱからガラス状態Ⅰへの緩和現象によるものと考えられる。高分子ガラスでは $\beta$ -緩和と呼ばれる<sup>(39, 40)</sup>この現象に対応させるならば、エンタルピー緩和現象はガラス状態Ⅰから過冷却液体への緩和であり、これを $\alpha$ -緩和と呼ぶことにする。 $\alpha$ -緩和の $T_g$ を $T_{g1}$ とし、 $\beta$ -緩和の $T_g$ を $T_{g2}$ とすれば、 $T_{g1} = 626\text{K}$ であり、 $T_{g2}$ は上述の実験結果から約570Kと推定される。

エンタルピー緩和( $\alpha$ -緩和)現象により生じる吸熱ピークは、第5.3(e)章に述べたように、サイクル的な熱処理により可逆的に形成と消滅を繰り返した。 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金についてはFig. 5-27に示した通りである。本研究では $\beta$ -緩和現象による吸熱ピークについても同様の可逆性が存在することを見いだした。513Kの焼鈍と加熱、急冷の熱処理をFig. 7-13に示す。ブロードな吸熱を示す513K 604ksec焼鈍材(2)をDSCセル内で加熱し、吸熱反応終了後の621Kでセルより取り出し急冷した。この試料(3)は、Fig. 7-13(3)に示すようにブロードな吸熱ピークは検出されず、急冷凝固材のDSC曲線(Fig. 7-13(1))と類似する。試料(3)を再び513K 604ksec焼鈍すると、試料(2)と同様の吸熱ピークが検出された(Fig. 7-13(4)参照)。これは、緩和したガラス状態Ⅱ'はガラス状態Ⅰに融解するが、急冷によりガラス状態Ⅰはガラス状態Ⅱとなり、再度513Kで焼鈍すると緩和したガラス状態Ⅱ'になることを表わしているものと考えられる。これは $\alpha$ -緩和として、ガラス状態Ⅰと過冷却液体間に見られたと同質の可逆性である。

次に $\alpha$ -緩和と $\beta$ -緩和の関連について述べる。焼鈍温度をFig. 7-12, Fig. 7-13における513Kよりも、30K高い543Kとした場合の $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 非晶質合金焼鈍材のDSC曲線をFig. 7-14に示す。51ksec焼鈍した場合、先述のブロードな吸熱ピークが認められるが、さらに焼鈍時間を長くすると、吸熱ピークは高温へシフトし、やがて $T_{g1}$ での吸熱ピークに重なった。Fig. 7-14に示した2441ksec焼鈍材はこのような吸熱ピークを示している。このように長時間焼鈍では $\beta$ -緩和は $\alpha$ -緩和に合致し、過冷却液体状態に融解することがわかった。

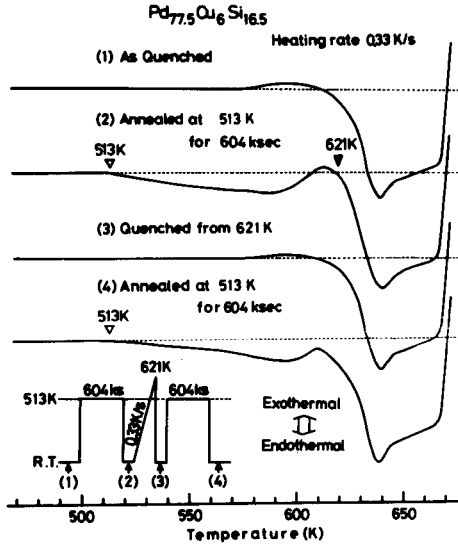


Fig. 7-13 (1): DSC thermograms of the as-quenched  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  amorphous alloy.  
 (2): DSC thermograms of the specimen annealed at 513K for 604ksec.  
 (3): DSC thermograms of the specimen quenched from 621K after heating (2).  
 (4): DSC thermograms of the specimen annealed at 513K for 604ksec after heat treatment (3).  
 Schematic diagram of heat treatment is shown in the figure.

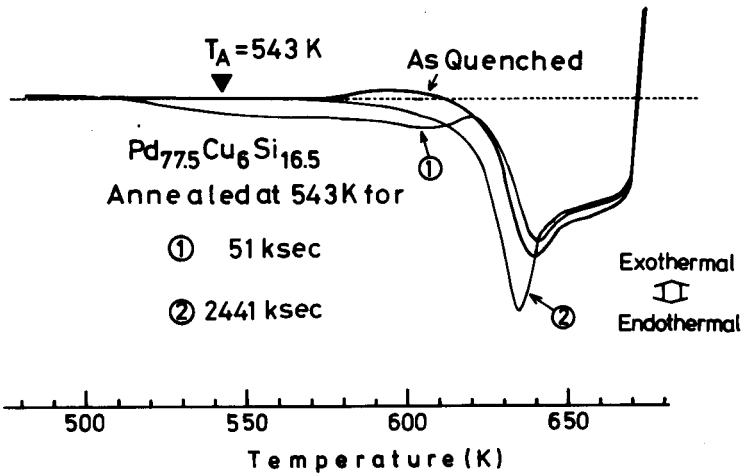


Fig. 7-14 DSC thermograms for several  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  specimens annealed at 543K.

## 7. 5 結論

本章では金属ガラスを比較的低温で焼鈍した場合に生じる構造緩和現象について述べた。本章では①エンタルピー緩和が結晶化によって検出しがたい場合において、熱分析曲線をどのように解釈すべきかについて述べ、さらに②低温から高温にわたって幅広くみられる発熱現象について、エンタルピー緩和の観点から検討を加えた。③ガラス状態は自由度が凍結されたものであるから、複数の自由度が存在すれば、複数のガラス転移点が存在し、それに対応して緩和現象が存在することを述べた。得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) エンタルピー緩和現象は過冷却液体と緩和したガラス状態との間の相転移に伴う吸熱現象により検出されるが、結晶化反応による発熱によって $T_g$ の検出が困難となるFe-P-C合金ではエンタルピー緩和現象も検出が困難となる。結晶化温度 $T_x$ が $T_g$ よりわずかに低い $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金ではガラス転移による比熱の変化は検出できなかったが、エンタルピー緩和現象によって生じる吸熱反応が、結晶化反応による発熱に打ち勝ち、結晶化温度 $T_x$ 直下の温度に検出された。このようなガラス転移の存在の確認により、 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金はガラス状態であると結論される。

(2)  $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金は約 400 K から結晶化温度 $T_x$ にわたる幅広い温度域で発熱反応が認められ、この発熱量 $1400 \text{ J/mol}$ は焼鈍により減少した。前章でエンタルピー緩和により $T_g$ 直下の温度に発熱が生じることが示されたことから、発熱反応を前章で提案した速度式を用いて再現を試みた。その結果 $Fe_{80}P_{10}C_{10}$ 合金は $10^6 \text{ K/sec}$ 程度で冷却されガラス状態に固化し、加熱時に過剰のエンタルピーを放出すると考えることにより、加熱時のDSC曲線を再現することができた。しかし反応速度定数 $k$ の構造依存性はエンタルピー緩和の場合に比べて強いこと等、Pd-Au-Si合金やTe-Ge合金のエンタルピー緩和現象の速度論と異なることが明らかとなった。

(3) 本研究ではガラス状態と過冷却液体の転移を考えてきたが、本章では、ガラス状態同士に転移が生ずる可能性について論じた。自由度の異なるガラス状態間にガラス転移点 $T_{g2}$ を考えることによって、 $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ 合金を低温で焼鈍した試料が、 $T_g$ より低い温度域に示すブロードな吸熱反応を説明した。このブロードな吸熱反応はサイクル的熱処理に対し可逆性を示し、長時間の焼鈍によりエンタルピー緩和による吸熱反応と合致した。なお $T_{g2}$ は約 570 Kと見積もることができた。

## 参考文献

### ●第7章

1. P. Duwez and S. C. H. Lin ; J. Appl. Phys., 38 (1967) 4096.
2. M. Naka and T. Masumoto ; Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A27 (1979) 118.
3. P. K. Rastogi and P. Duwez ; J. Non-Cryst. Sol., 5 (1970) 1.
4. 増本健, 木村博 ; 日本金属学会誌, 39 (1975) 273.
5. M. G. Scott and P. Ramachandrarao ; Mat. Sci. Eng., 29 (1977) 137.
6. P. H. Shingu, K. Shimomura, R. Ozaki, K. Osamura and Y. Murakami ;  
“Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ”, ed. by B. Cantor,  
(The Metals Society, London, 1978), vol.1, p.315.
7. H. L. Yeh and R. Maddin ; Met. Trans., 10A (1979) 771.
8. H. S. Chen and E. Coleman ; Appl. Phys. Lett., 28 (1976) 245.
9. H. S. Chen, R. C. Sherwood, H. J. Leamy and E. M. Gyorgy ; IEEE Trans. Mag., MAG 12  
(1976) 933.
10. H. S. Chen ; Scr. Met., 11 (1977) 367.
11. H. S. Chen ; J. Appl. Phys., 52 (1981) 1868.
12. M. G. Scott ; Scr. Met., 15 (1981) 1073.
13. G. Duddek, F. Sommer and B. Predel ; Z. Met., 73 (1982) 710.
14. E. Ya. Malinochka, A. M. Durachenko and V. T. Borisov ;  
Russian Metallurgy, No.3, (1982) 87.
15. G. Hunger and B. L. Mordike ; Met. Sci., 16 (1982) 203.
16. H. Kimura and D. G. Ast ; “Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ”,  
ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.475.
17. G. Schluckebier and B. Predel ; Z. Met., 74 (1983) 569.
18. A. Van Den Beukel and S. Radelaar ; Acta Met., 31 (1983) 419.
19. H. Ruppertsberg, C. Gorlitz and B. Heck ; J. Phys., 14 (1984) 309.
20. R. Braun, M. F-. Knipmeier, H. Haas, F. Sommer and N. Wanderka ;  
Z. Met., 75 (1984) 222.
21. L. Battezzati, G. Riontino, M. Baricco, A. Lucci and F. Marino ;  
J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 877.
22. M. Harmelin, Y. Calvayrac, A. Quivy, J. Bigot and P. Burnier ;

- J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 931.
23. P. G. Zielinsky and D. G. Ast ; J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 1021.
24. H. S. Chen and A. Inoue ; J. Non-Cryst. Sol., 61&62 (1984) 805.
25. H. S. Chen ; "Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals ", ed. by T. Masumoto and K. Suzuki, (Japan Inst. Metals, Sendai, 1982), vol.1, p.495.
26. H. S. Chen ; J. Non-Cryst. Sol., 46 (1981) 289.
27. 関集三, 菅宏 ; 化学総説, No.5, "非平衡状態と緩和過程", 日本化学会編 (学会出版センター, 東京, 1974), p.225.
28. 菅宏 ; 日本結晶学会誌, 22 (1980) 87.
29. H. Suga and S. Seki ; J. Non-Cryst. Sol., 16 (1974) 171.
30. C. T. Moynihan, P. B. Macedo, I. D. Aggarwal and U. E. Schnaus ; J. Non-Cryst. Sol., 6 (1971) 322.
31. L. E. Tanner and R. Ray ; Scr. Met., 14 (1980) 657.
32. D. J. Sarrach and J. P. DeNeufville ; J. Non-Cryst. Sol., 22 (1976) 245.
33. M. Lasocka ; J. Mat. Sci., 13 (1978) 2055.
34. M. Leonowics and M. Lasocka ; J. Mat. Sci., 15 (1980) 1586.
35. M. Leonowics and M. Lasocka ; J. Mat. Sci., 16 (1981) 2290.
36. J. Colmenero and J. M. Barandarian ; J. Non-Cryst. Sol., 30 (1979) 263.
37. H. S. Chen ; Mat. Sci. Eng., 23 (1976) 151.
38. G. Schluckebier and B. Predel ; Z. Met., 72 (1981) 181.
39. V. K.-H. Illers ; Makromol. Chem., 127 (1969) 1.
40. A. R. Berens and I. M. Hodge ; Macromolecules, 15 (1982) 756.

## 第8章 総括

金属ガラスは金属合金の液体を急冷凝固することによって非晶質固体となったもので、酸化物ガラスや高分子ガラスなど従来知られているガラス材料のうちのひとつである。金属ガラスは液体急冷技術の著しい発展に伴って多量に生産することが可能となり、無秩序な原子配置とマクロ的な等方性、均一性により新しい工業材料として注目されるようになった。例えば、Fe, Ni, Co等を含む金属ガラスは高透磁率、高磁束密度、低鉄損など優れた軟磁気特性を有するため、変圧器用鉄心や磁気ヘッドなどに実用化されるようになってきた。

ところが、開発されてきた多くの金属ガラスは比較的低い温度で結晶相へ変態し、非晶質物質としての特性が消失する。また結晶化に先だち、構造緩和現象と呼ばれる非晶質構造における原子配列の変化が生じ、多くの物性値が変化することが明らかとされてきた。例えば急冷凝固時には高い強度と靱性をもつ金属ガラスが、構造緩和により著しく脆化し、実用上支障が生じる。

このように金属ガラスが結晶化および構造緩和現象を示す理由は、熱力学的に金属ガラスが非平衡状態にあることから説明される。金属ガラスに限らず、一般にガラスは結晶状態に対して非平衡であるが、さらに過冷却液体状態に対しても非平衡な状態である。したがってガラスの平衡状態への移行に際して、結晶状態への相転移、すなわち結晶化と、過冷却液体状態への相転移、すなわち構造緩和現象の二つの過程が存在する。

本研究は、金属ガラスが従来知られている酸化物ガラス等と類似の熱的性質を持つことに着目し、熱力学的に非平衡な状態にある金属ガラスが、準安定平衡ならびに安定な平衡状態に転移する熱安定化の過程を明らかにしようとしたものである。得られた結論は各章ごとに以下のよう要約される。

第1章では上記に概説した本研究の目的とその背景について述べた。

第2章では本研究に用いた実験方法について述べた。

第3章では、アルミニウム合金を非晶質化する試みについて述べ、得られた非晶質相についてその結晶化挙動を明らかにした。アルミニウム合金は結晶状態では工業用材料として幅広く使用されているにもかかわらず、その非晶質状態の形成についての報告はなく、非晶質形成能や熱安定性については、従来ほとんど研究がなされていなかったものである。

アルミニウム合金のうち、Al-Ge合金を急冷凝固したところ、冷却速度の大きい時に非平衡相 $\gamma_1$ が、冷却速度の比較的遅い時には非平衡相 $\gamma_2$ が形成されたが、つねに平衡相であるAl

あるいはGeと共存した。さらに強く冷却した場合、Al-10at%~90at%Ge組成において非晶質相が部分的に形成された。とくにAl-40at%~50at%Ge合金では非晶質単相となった。その結晶化過程は、直接平衡相AlとGeに分解する場合と、準安定相 $\gamma$ とAlに結晶化した後、平衡相に変態する場合の二つの過程が存在することが明らかとなり、それぞれの過程を熱活性化過程として解析した。

Al-Ge合金における非晶質相の形成を、液体と固体の自由エネルギーの大小関係と、過冷却液体の結晶化速度により考察した。熱力学的にはAl-40at%Geより70at%Geの組成では無拡散による固溶体形成の可能性はなく、速度論的には平衡相よりも非平衡相の凝固を抑制すれば過冷却液体を室温まで冷却することが可能である。

金属間化合物を数多く形成するAl-Fe-Ge、Al-Fe-Si合金では、金属間化合物組成よりわずかにずれた組成で非晶質化が容易となり、ロール法によりテープ状試片の作製に成功した。両合金ともAl-Ge合金の非晶質相の結晶化温度よりも高い結晶化温度を有する非晶質相を形成した。三元合金のうち、アルミニウムの多い組成ではその電子回折像はfcc構造のAlに近く、短範囲には秩序度の高い原子配列の存在が予想された。

第4章ではPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>合金における結晶化初期段階を定量的に解析した。ガラス転移温度T<sub>g</sub>以下でのPd<sub>76</sub>Au<sub>6</sub>Si<sub>18</sub>非晶質合金の結晶化は二相、すなわちMS-I相とMS-II相への結晶化であることが明らかとなった。このうち、MS-I相はPd<sub>78</sub>Au<sub>22</sub>の組成をもつfcc(面心立方)構造であり、MS-II相は金属間化合物Pd<sub>3</sub>Siである。

MS-I相の結晶化の速度をX線小角散乱(SAXS)測定により定量的に解析した。その結果、焼鈍初期にはすでにMS-I相の核がかなり多量に形成されていることがわかった。等温焼鈍中における小角散乱強度の著しい増加はMS-I相の成長に対応しており、その強度プロファイルの解析より、MS-I相の数密度はほぼ一定であった。また同時にMS-I相の体積分布が決定され、これらから求めたMS-I相のサイズ分布は、対数正規分布を用いることによりかなりよく説明できた。成長の速度は拡散律速であり、その拡散定数の値は他の研究者による報告値とよい一致を示し、熱分析による見かけ上の活性化エネルギーとよい一致を示した。

第5章では金属ガラスにおけるエンタルピー緩和現象について述べた。ガラス状態は焼鈍によりエンタルピーが減少し、より安定なガラス状態に緩和する。この緩和した試料はガラス転移温度T<sub>g</sub>、直上で過冷却液体に融解するが、その際エンタルピーは増大し吸熱反応となる。このようなエンタルピー緩和現象が酸化物ガラス等に見られることは従来知られていたが、金属ガラスについてはほとんど研究されていなかった。これは金属ガラスの結晶化温度T<sub>x</sub>がT<sub>g</sub>より低いことが多いため検出が困難であったことによる。第5章ではT<sub>x</sub>がT<sub>g</sub>より高く、結晶化の効果を



無視できる下記の合金について述べた。

$\text{Pd}_{82-x}\text{Au}_x\text{Si}_{18}$  ( $x=2, 4, 6, 8\text{at}\%$ ),  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ ,  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $x=40, 43, 48\text{at}\%$ ),  $\text{Te}_{100-x}\text{Ge}_x$  ( $x=15, 17, 20\text{at}\%$ ) の各非晶質合金を  $T_g$  以下で焼鈍すると、試料が連続的に昇温されるとき、 $T_g$  直上に吸熱反応を示すことを DSC 熱分析によって見いだした。吸熱量は焼鈍時間とともに増加するが、焼鈍温度で定まった飽和値に近づいた。この飽和値は焼鈍温度が高いほど小さく、 $T_g$  以上では吸熱反応は検出されない。熱処理を温度についてサイクル的に行うと、吸熱現象は可逆的に形成・消滅した。焼鈍した試料の DSC 曲線より実験的にエンタルピー変化を算出すると、緩和した非晶質相のもつエンタルピーは、その焼鈍温度で過冷却液体がもつエンタルピーに近づくことが示された。

第 6 章ではエンタルピー緩和の速度論について考察した。第 5 章で定量的に測定した吸熱ピークの面積 (吸熱量) は緩和の程度を表わすと考えられることから、これを Johnson-Mehl-Avrami (JMA) の式で整理したところ、金属ガラスの場合、指数  $n$  が約 0.5 となった。これは結晶化機構では説明できない値であるが、従来酸化物ガラスや高分子ガラスについて緩和過程について報告された値に等しい。

エンタルピー緩和の速度式として自由エネルギー変化が緩和の駆動力となる式を提案した。これは駆動力と、温度に依存する原子の移動度  $k$  との積に緩和速度が比例すると考えたものである。パラメータ  $T_f$  を用いた表現に書き直すことによって、従来一般のガラス物質に適用された速度式と比較した。金属ガラスの等温焼鈍によるエンタルピーの減少は、反応速度定数  $k$  に、緩和進行による原子移動が困難となる効果を取り入れることによって、実験データをよく説明できることがわかった。この速度定数  $k$  を用いて連続加熱時に生じるエンタルピー変化を算出し、DSC 熱分析曲線を計算したところ、提案した速度式により吸熱ピークをよく再現することができた。

連続冷却によって過冷却液体がガラス化される場合にも速度式を拡張して適用を試みた。その結果、速い冷却速度ほど高温で過冷却液体が凍結され、そのガラス状態を再加熱すると、 $T_g$  直下の温度に発熱現象が生じることが算出された。これに基づき実験結果と対応させると、 $\text{Te}_{85}\text{Ge}_{15}$  合金の急冷凝固材は 0.1~10 K/sec 程度の冷却速度で冷却したものと推定された。

第 7 章では金属ガラスを比較的低温で焼鈍した場合に生ずる構造緩和について述べた。Fe-P-C 合金では結晶化反応による発熱がエンタルピー緩和現象による吸熱反応の検出を困難とする。Fe<sub>80</sub>P<sub>10</sub>C<sub>10</sub> 合金では結晶化温度  $T_x$  が  $T_g$  よりわずかに低く、ガラス転移による比熱変化は検出できない。焼鈍によりエンタルピー緩和が生じると、緩和した試料に吸熱反応が生じるため、結晶化反応による発熱に重なるけれども、 $T_x$  直下の温度に吸熱ピークがわずかながら DSC 熱

分析により検出できるようになった。

$\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$ 合金では約 400 K から  $T_x$  に至る広い温度範囲で発熱反応が検出され、焼鈍により発熱量が減少した。本研究では第 6 章で提案した速度式を用いてこの発熱反応の解析を行った。その結果、 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{10}\text{C}_{10}$ 合金液体は約  $10^6 \text{ K/sec}$  で冷却されガラス状態に固化したと推定された。その DSC 熱分析曲線を比較的良好に再現するよう選んだ反応速度定数  $k$  は、エンタルピー緩和の場合と相違が見られたことから、大きな急冷速度で凍結された応力の緩和や凍結欠陥の合体消滅などの機構によるものと推論した。

ガラス転移は自由度の凍結、解除によるものと考えられることから、金属ガラスに異なる自由度が存在する場合、それぞれの自由度の凍結、解除によって、二つ以上のガラス転移温度  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $\dots$ , が存在する可能性がある。この考え方に基づいて  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 合金を低温で焼鈍した試料が、 $T_g$  より低い温度に吸熱反応を示すことを説明した。この吸熱現象はエンタルピー緩和による場合と同様に、サイクル的な熱処理に対し可逆性を示した。長時間焼鈍した場合、この吸熱現象は、エンタルピー緩和による  $T_g$  直上の吸熱反応に重複するようになった。このように低い温度域での焼鈍で進行する構造緩和は、エンタルピー緩和現象や応力緩和現象などと異なる緩和機構によるものと考えられ、金属ガラスには数種類の緩和機構が存在することを示唆するものである。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始変わらぬ御指導ならびに御鞭撻を賜り、かつ本論文をとりまとめるにあたっては御懇篤なる御指導をいただきました京都大学工学部 新宮秀夫教授に深く感謝の意を表わします。

また本研究を遂行するにあたり、たえず御指導と暖かい御援助をいただきました京都大学工学部 長村光造助教授、小林紘二郎助教授に厚く感謝いたします。さらに終始変わらぬ御支援をいただきました関西大学工学部 村上陽太郎教授に心より御礼申し上げます。本論文に適切な御助言と御指導をいただきました京都大学化学研究所 作花濟夫教授に深く御礼申し上げます。

実験を行うにあたり惜しみなき御協力と御援助をいただいた京都大学工学部 藤本正治技官、山中肇男技官、木村訓技官、畦崎輝義技官を始め、京都大学工学部金属加工学科 鑄造加工学研究室に在籍された下村純志博士、中堂益男、小松喜美、中川泰仁、石原慶一、喜多隆介、門野義樹、沖正典、田口功平、西谷滋人、久保田淳一の各氏、ならびに卒業生、在学生の皆様に謝意を表わします。本研究に物心より援助いただいた両親と妻 有代に感謝します。