

Title	アモルファス合金の結晶化
Author(s)	新宮, 秀夫; 鈴木, 亮輔; 石原, 慶一
Citation	鉄と鋼, 70(15), 1828-1832 https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.70.15_1828
Issue Date	1984-11-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/74855
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Туре	article
File Information	tetsu 7.pdf





アモルファス合金の結晶化

新宮 秀夫\*・鈴木 亮輔\*2・石原 慶一\*3

# Crystallization of Amorphous Alloys

Paul Hideo SHINGU, Ryosuke O. SUZUKI and Kei-ichi N. ISHIHARA

### 1. はじめに

アモルファス合金という言葉の定義は人によつて様々 であるが、ここでは通称として、主に液体を急速凝固し て得られる非晶質固体を指すことにする.

アモルファス合金の結晶化は再結晶現象よりも、むし ろ液相から結晶相の現れる凝固現象に近い、すなわちこ れは相変態であつて、同一相を保つての粒寸法変化であ る再結晶とは異なる.しかし凝固に近いといつても,ア モルファス合金は固体であるから、固相反応における結 晶粒の形成という意味では再結晶に近いとも言える.

まずこれら二つの現象の 駆動力について 考えてみよ う. 再結晶の駆動力は歪みエネルギー, アモルファス合 金の結晶化のそれは相変化による自由エネルギー差であ る、それらの大きさについて考えると、材料によりむろ ん大きく異なるであろうが、 歪み エネルギーを数 100 cal/mol と考えると、相変化の自由エネルギー差は、融 点 Tm,結晶化温度 Tx,凝固(結晶化) 潜熱 L により  $L\frac{T_m-T_x}{T}$ で表されるとして, 歪みエネルギーの 10 倍  $T_m$ 程度以上大きいであろう.

再結晶であれ、結晶化であれ、我々はこのような自由 エネルギーの高い状態から、より低い安定な状態への変 化を観察しているわけである. すなわち昇温による原子 の易動度の増大に伴つて起こる状態変化は、加工状態→ 回復→1次再結晶→2次再結晶,アモルファス→構造緩 和→準安定結晶→安定結晶、というように自由エネルギ ー状態の高低の序列(ヒエラルキー)の変化と見ればよ い、もちろんこの序列の変化は順次起こるとは限らず、 例えばアモルファス状態から直接安定結晶が晶出する例 も多い.

本稿では先に書いた急速凝固についての解説 1)~3) と視点を変えて、再結晶との比較をできるだけ考えつつ アモルファス合金の結晶化を考えてみたい.

# 2. アモルファス合金の結晶化に対する加工 歪みの効果

アモルファス合金は温度を上げてゆくと結晶化温度,

T<sub>x</sub> と呼ばれるほぼ決まつた温度で結晶化が起こる.加 工による  $T_x$  の変化については 多くの研究が なされて いる4). 結論は出ていないが、結晶化が歪みにより促進 されたという報告もあるが、全く影響されなかつたとい う報告が多い.いずれにせよ加工歪みは Tx に顕著な変 化は与えないと見て良いであろう. もちろんアモルファ ス合金も 加工により 歪み エネルギーを 蓄積するととも に、構造も変化することは、例えば加工による保磁力の 大きな変化<sup>5)</sup> などから明らかである. なぜ加工歪みが結 晶化を促進しないかを考えるためには、アモルファス合 金内での歪みの発生する機構を知らねばならない、しか しアモルファス合金の構造そのものが明らかと言えない 現状ではこれは困難な問題である.

@ 1984 ISU

アモルファス 合金は 熱力学的には 過冷却液体の 構造 が、 ガラス化温度、 $T_g$ 、において凍結したものと解釈 されている.このことは低温 ( $T_g$  以下) での加工や放 射線損傷、あるいはその後の熱処理などにより何らかの 構造変化を与えても, Tg 温度以上まで温度を上げれば 液体状態に戻つてそれらの記憶は消え去り、 Tg 以上か ら再冷却すれば再び元どおりのガラス状態になると考え 得る. すなわち Tg 以上の温度では合金の構造が, 過冷 却液体という熱的平衡(準安定平衡)状態になるというこ とである. 事実, 加工により増大した保磁力が, 加熱に より元のレベルまで下がることが 確かめられている5). アモルファス合金では多くの場合温度が Tg に達するま でに結晶化が起こるが、その場合にも $T_x$ は $T_g$ に近 い温度であつて、 $T_x$ 付近にまで温度が上がると、結晶 化が起こるまえに、低温でアモルファス合金中に加えら れた構造変化が回復,消失してしまう. ここで注目した いことは、再結晶の場合は、回復過程でのポリゴン化等 の構造変化が再結晶核の発生を促すのに対して、アモル ファス合金での回復現象はそのような効果を持たない点 である.しかしアモルファス合金は元素の組み合わせに より多くの異なる構造のものがあり、加工による構造変 化やその結晶化への効果も異なる. また  $T_g$  と  $T_x$  と の温度差も材料により著しく異なる. 更に多くの実験結 果を得て、加工の結晶化過程への効果を明らかにしてい

昭和 59 年 6 月 4 日受付 (Received June 4, 1984) (依頼解説)

京都大学工学部 Ph. D. (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku 606) \*2 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University) \*3 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University)



(a)  $Fe_{\$0}C_{1\$}B_{1}$ , (b)  $Fe_{\$0}C_{1\$}B_{5}$ , (c)  $Fe_{\$0}C_{5}B_{15}$ Photo. 1. Change in morphology of bcc crystals, which grow in the amorphous matrix, as function of boron to carbon ratio in  $Fe_{\$0}(BC)_{20}$  alloys.

かねばならない.

#### 3. 集合組織,結晶の形態

アモルファス合金は少なくとも 1~10 nm 程度以上の 寸法に おいては 原子の並びに 規則性がなく 等方的であ る. このことは結晶化の核が発生してもその方位はラン ダムであつて集合組織は形成されないはずである.しか し結晶がアモルファス材料の表面や割れ目等に不均質に 発生、成長するときには結晶方位に偏りが見られる。そ の例を Photo. 1, (a)~(c)に示す. これらは Fe-B-C 合金のアモルファス状態からの結晶化の電子顕微鏡写真 であるが、BとCの濃度比の違いによる著しい結晶形態 の変化を示している、とくに(b)に示された  $Fe_{so}B_sC_{15}$ の試料に見られる結晶は試料表面に平面的に成長してい ることが電子線回折により確かめられている6). これら の結晶に見られる十字型の回折模様から結晶が時計皿状 に湾曲しており(001) 面が試料表面と平行な集合組織と なつていることがわかる. B濃度の低い Fe-B<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>の 試料では(a)に示されたように 試料内部に 均一に 球状 の結晶が現れ、 集合組織は無い. また、 B濃度の高い Fe80B15C5 の試料も,結晶は試料内部に発生して集合組 織は示さないが、結晶形態は成長異方性の強い歪みの大 きい結晶となつている.

組成の差による結晶形態の変化の別の例を Fe-C-P と Fe-C-Si 合金について Photo. 2 (a),(b)に示す. Fe-C 系にBが加わることにより結晶成長に異方性が強 くなつた Photo. 1 の例と同様に,Pあるいは<sup>SSI</sup>の添 加によつても結晶成長はやはり異方性を示す傾向が強く なり、デンドライト状の結晶となるが、Pを含む場合 Photo. 2 (a) に示すようにアモルファス相と結晶相と の界面が凹凸の激しい複雑な界面であるのに対して,Si を含む合金では Photo. 2 (b) に見られるようにアモ ルファス-結晶の界面は滑らかである.

このような結晶形態の変化が合金組成の比較的わずか な差により起こる理由もよくわかつていないが,晶出結 晶中への第2,第3元素の固容量の差や,アモルファス 基地中でのこれらの元素の拡散速度の差などが原因であ ろう.また表面で結晶が湾曲している点などからアモル ファス相と結晶相との間に何らかの原子配列の連続性の



(a)  $Fe_{\$0}C_{1\$}P_{\$}$ , (b)  $Fe_{\$4}C_{12.5}Si_{3.5}$ Photo. 2. Difference in the morphology of bcc crystals in amorphous Fe-C-P and Fe-C-Si alloys.



Photo. 3. Cooperative growth of bcc crystal and metastable compound  $Fe_3P$  in  $Fe_{77}P_{15}C_8$  alloy.

ある可能性も考え得る.

合金組成によつては結晶化が共析反応によつて進行す る場合もある。その例を Photo. 3 に示す。この例の場 合,共析反応により現れる結晶は αFe と準安定相 Fe<sub>3</sub>P とである。

### 4. 結晶化温度

前述のごとく加工などの処理はアモルファス合金の結 晶化温度  $T_x$  にあまり影響を与えないが、 $T_x$  は加熱速 度には大きく依存する. Fig. 1 にその例を示す.  $T_x$ の 温度依存性は、反応速度の温度による変化として、種々 の解析法により解析されている<sup>7</sup>. 加熱速度  $\alpha \ge T_x$ との関係を  $\alpha$  の大きい値にまで外挿することができれ ば液体を急速冷却してアモルファス相を作り出すに必要 な臨界の  $\alpha$  の値を推定することもできる. しかし実験



Fig. 1. Change in crystallization temperature as function of heating rate for several amorphous alloys.

的な  $\alpha$  の値の範囲である  $10^{-2} \sim 10^{4}$  K/s からアモルフ  $_{7}$ ス相形成に必要な  $10^{5} \sim 10^{6}$  K/s にまで外挿して高い  $T_{x}$  の場合を考えるには多少の無理があろう.

実際上で重要な事はそのような連続加熱の場合よりも むしろ,等温,長時間保持によつて起こる結晶化の時期 の問題である.温度と結晶化率の時間変化との関係は実 験的にある程度正確に測定できる.この関係を使つて, 実験の実際上不可能な(反応速度の遅い)低温での結晶 化時期の予測をすることができる.たとえば,JOHNSON-MEHL-AVRAMIの式,

ln(-ln(l-x)) = n ln t + ln k ......(1)によつて、結晶化率 x, 定数 n と k とを実験により測 定しておけば、結晶化時間 t を推定できる. しかし、こ の場合にも、実験により観測した特定の結晶相とは異な る結晶相が低温保持の途中に出現しないという保障は無 いので、その点も注意する必要があろう.

## 5. 結 晶 粒 度

アモルファス合金は 構造 そのものが 解明 されておら ず,完全にランダムな原子配置というのではなく, 1 nm 程度以下の 微結晶の 集合体であると 考える 研究者もあ る.事実,X線,電子線回折ではアモルファスとされる 試料にも超高分解能電子顕微鏡による格子像観察によつ て 1 nm~数 nm の大きさの原子の規則的配位は観察さ れる場合がある<sup>9</sup>. しかしこれがすべてのアモルファス 合金において認められるわけではない.またこのような 規則性が果たして  $T_{\pi}$  において現れる結晶相に近い構造 を持つか否かについても解明されていない.

したがつてアモルファス合金そのものが,結晶粒度という観点からは超微細結晶粒の材料とも言えるかも知れないが,その議論はさておくとして,加熱により現れる結晶の粒度も,条件によつては非常に微細となる.しかし,先述のように合金の種類,組成により現れる結晶の種類も粒度も著しく異なる場合があり注意を要する. Fig. 2 に熱処理温度と現れる結晶相についての実験結



Fig. 2. TTT diagrams for the crystallization of several amorphous alloys<sup>9)</sup>.



Photo. 4. Growth of metastable phase into the fine grain super-saturated solid solution phase in  $Al_{50}Ge_{40}$  alloy (aged at room temperature).



Photo. 5. Phase transformation of metastable phase into stable Al and Ge crystals in  $Al_{50}Ge_{50}$  alloy.

果の1 例を示す<sup>9)</sup>. この図において SS と記されている 結晶相は溶質原子を過飽和に固溶した均一相で微細な結 晶粒から成るものである. MS-I 及び MS-Ⅱ は準安 定相 I 及び準安定相 II である. このように, とくに低い 温度で, 拡散が十分起こりにくい条件の下では, 電子顕 微鏡観察によつても, アモルファス状態と見分けがつき にくいほど微細な結晶粒度となる場合もある. その例を Photo. 4 に示す<sup>10)</sup>.

このような微細な結晶粒度を持つ過飽和固溶体は、準 安定結晶相よりもいまだ自由エネルギーの高い状態にあ り、Photo. 4 に示されるように 準安定相が 微結晶域へ と侵入しつつ成長していくことが可能である. こうして 形成される準安定相は、Photo. 5 に示すように更に、安 定相へと相変態を起こす. Photo. 5 における 安定相は Al-α 相と Ge 相であるが、2 次再結晶により形成され る結晶粒のように大きく、欠陥の少ない結晶である.

数 nm 程度の微細結晶粒は凝固における微細化処理 や、1次再結晶粒の粒寸法のオーダーよりはるかに小さ い.しかもこのような粒子の集合体の回折線は集合組織 を示さず、配向もほぼランダムと考え得る.このような 場合には粒界の面積も大きなものとなり、粒界の持つ性 質の材料に与える効果も著しいと考えられるが、その研 究は今後の課題である.

#### 6. 進安定相の形成

アモルファス合金の結晶化を,液相が大きく過冷却さ れた状態での凝固(結晶化)と見なすと,その際に準安 定相の形成される可能性の大きいことが納得できる.準 安定相発生のために必要な最小の過冷却量は個々の準安 定相に固有の値である.周知のように Fe-C 系におけ るセメンタイト共晶は,安定平衡である黒鉛共晶より5 ~10K 低い温度で初めて起こる.すなわち,これが必 要な最小の過冷却量であつて,それ以上の大きな過冷却 が起これば常にセメンタイト凝固の可能な領域にあるわ けである.アモルファス合金は液相が平衡凝固温度より も数 100K 過冷却している状態と見なせば,現れ得る 準安定相の種類も多様であるのは当然であろう.

アモルファス合金の結晶化に際してどのような準安定 相が出現可能であるかを推測することに関しては、それ らの相の自由エネルギーの高低の序列から考え得ること を先の解説 (2,3) に述べた.しかし、そこで述べたアモ ルファス相と準安定相、安定相との自由エネルギー差は、 相変態の駆動力の大小を示しているだけである.このよ うな駆動力が存在する場合に、どの相が結晶化に際して 最も出現する可能性が高いかは、駆動力の大小だけでは 決まらない.このことは、駆動力の最も大きい安定相が 現れず、駆動力から言えばより小さい準安定相が形成さ れることの多いことからも納得できよう.

アモルファス合金の結晶化において出現する相は,結 晶核の発生が最も容易な相と考えることができる.結晶 化温度は融点よりもかなり低く,原子の易動度も小さい から,長距離拡散を必要とするような相は核形成されに くいであろうし,また,不均質核形成の場があればその 核形成場に適した相が優先的に形成されるであろう.し かし,基本的には均質核形成における臨界核の持つ余分 の自由エネルギー値の大小による古典核形成論的見方 により,特定の結晶相出現の難易を論ずることができ る<sup>11)12)</sup>.

古典核形成論によれば結晶核の発生頻度は,

 $I = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad \dots \quad (2)$ 

で示される. K は速度因子,  $4G^*$  は臨界核の持つ余分 の自由エネルギーで,

で表される.  $\sigma$  はアモルファスと結晶との界面エネルギ ー, *AH* は結晶化の潜熱, *AT*<sub>r</sub> はその結晶相の融点 *T*<sub>m</sub> と結晶化温度 *T*<sub>x</sub> との差を *T*<sub>m</sub> で割つた値, すなわち *AT*<sub>r</sub> =  $\frac{T_m - T_x}{T_m}$ である.

界面エネルギーは潜熱 4H と関連づけることができ,



Fig. 3. Schematic explanation of the temperature dependence of the excess free energy of the critical nuclei for the stable and metastable crystalline phases.

The temperature 1-A refers to the melting point of the metastable phase, where A is the ratio of the melting temperature of the stable and metastable phases,  $T'_m/T_m$ .

 $\sigma \simeq \Delta HV^{-2/3}$  (ただし V は モル 体積) と 表せるから, (3)式は,

$$\Delta G^* \cong \frac{16V}{3} \Delta H \frac{1}{\Delta T_r^2} \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots (4)$$

となる. この 4G\* の値を安定相の臨界核の余分の自由 エネルギーとし、準安定相結晶化潜熱 AH', 融点 Tm' により与えられるそれを  $4G^{*'}$  とすると, (2)式の速度 因子 K を安定相,準安定につき等しいと見れば, AG\* <4G\*' の条件では安定相が形成されやすく 4G\*>4G\*' となれば準安定相の形成が起こるであろう.

Fig. 3 に  $\Delta G^*$  と  $\Delta G^{*'}$  との 相対的な値を 模式的に 描いた 説明図を示す.  $A = T_m'/T_m$ ,  $B = \Delta H'/\Delta H$  と 置くとき、準安定相の融点は安定相のそれより小さいか らA<1,また結晶化の温度が低ければ(大きな過冷却状 態では)自由エネルギーをエンタルピに近いと見なすこ とにより、B < 1 とも置ける. このとき  $\Delta G^* = \Delta G^{*'}$  と なる条件は(4)式より,

となり、過冷却が大きい時には必ず準安定相が安定相よ りも形成されやすい温度域が存在することになる.

このような見方は、アモルファス合金の結晶化だけで

なく、単に過冷却液体の凝固に際しての準安定相の形成 についても当てはまる. もちろん相によつて異なる不均 質核形成の可能性や、拡散を含む結晶核発生における動 的因子等、複雑な核形成の機構がこのような単純な考え 方で説明し尽くせるものでは無いが、過冷却状態からの 結晶化において準安定相の形成されやすい事実の本質の 一端はここにあると考え得よう.

#### 7. む す び

再結晶もアモルファス合金の結晶化も自由エネルギー の低下に伴う構造変化という点では類似している. 再結 晶現象は、結晶粒度の調整、集合組織の利用等において 実用上の重要な 手段として 広く 利用されている. しか し、アモルファス合金の結晶化を利用して新しい材料を 作るという手法はいまだ実用化には至つていない、しか し自由エネルギー差から言えば、アモルファス合金と結 晶相とのそれは再結晶による自由エネルギー低下よりは るかに 大きい. 今まで未知の, あるいは 知られていて も、高圧相であつたり高価な添加元素により初めて安定 化する相であつたりする結晶相を、アモルファス合金の 結晶化を利用して準安定的に作るということも今後の新 材料開発の一つの道であろう.

#### 文 献

- 1) 新宮秀夫: 固体物理, 15 (1980), p. 491
- 2) 新宮秀夫,石原慶一: 鉄と鋼,69 (1983), p.1087
- 3) 新宫秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一: 材料, 33 (1984), p. 239
- 4) U. Köster and U. Herold: Glassy Metals ], ed. by H. J. GÜNTHERODT and H. BECK (1981), p. 255 [Springer Verlag]
- 5) F. E. LUBORSKY, J. L. WALTER and D. G. LEGRAND: IEEE Transaction on Magnetics, MAG-12 (1976), p. 930
- 6) K. SHIMOMURA, P. H. SHINGU and R. OZAKI: J. Mat. Sci., 15 (1980), p. 1175
- 7) 前薗明一, 村上行正: 熱分析実験技術入門(長崎 誠三編) (1979), p. 119 [科学技術社] 8) 井野博満: 金属, 54 (1984) 2, p. 7
- 9) 增本 健, 早稲田嘉夫: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 175
- 10) R. O. SUZUKI and P. H. SHINGU: J. Mat. Sci. 投稿予定
- 11) T. F. KELLY and J. B. V. SANDE: Chemistry and Physics of Rapidly Solidified Materials, ed. by B. J. BERKOWITZ and R. O. SCATTER-GOOD (1983), p. 49 [AIME]
- 12) P. GRESSIN, N. EUSTATHOPOULS and P. DESRE: Scripta Met., 17 (1983), p. 711