



HOKKAIDO UNIVERSITY

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	https://hdl.handle.net/2115/74855
Rights	著作権は日本鉄鋼協会にある
Type	journal 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、材料によりむしろ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 T_m 、結晶化温度 T_x 、凝固 (結晶化) 潜熱 L により $L \frac{T_m - T_x}{T_m}$ で表されるところとして、歪みエネルギーの 10 倍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_x 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 T_x 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⁵⁾ 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。

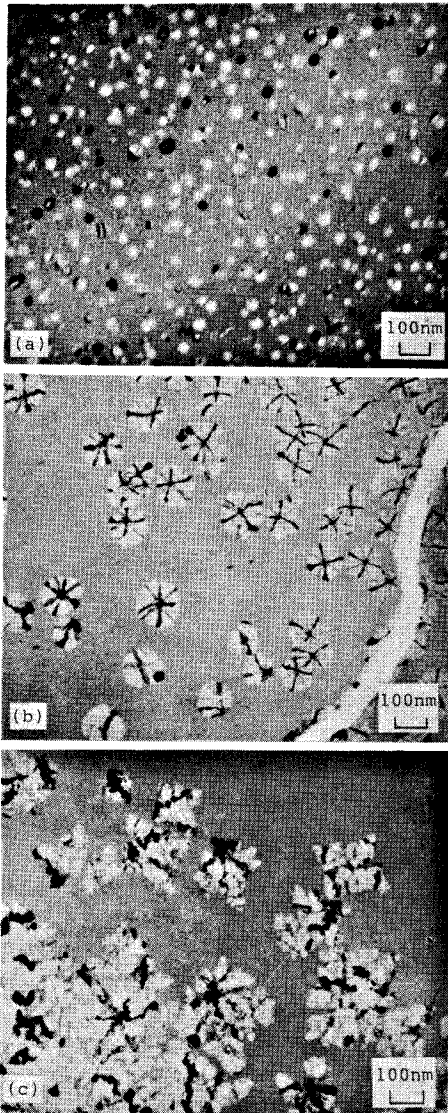
アモルファス合金は熱力学的には過冷却液体の構造が、ガラス化温度、 T_g 、において凍結したものと解釈されている。このことは低温 (T_g 以下) での加工や放射線損傷、あるいはその後の熱処理などにより何らかの構造変化を与えても、 T_g 温度以上まで温度を上げれば液体状態に戻つてそれらの記憶は消え去り、 T_g 以上から再冷却すれば再び元どりのガラス状態になると考え得る。すなわち T_g 以上の温度では合金の構造が、過冷却液体という熱的平衡 (準安定平衡) 状態になるということである。事実、加工により増大した保磁力が、加熱により元のレベルまで下がるのが確かめられている⁶⁾。アモルファス合金では多くの場合温度が T_g 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つて、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) $\text{Fe}_{80}\text{C}_{19}\text{B}_1$, (b) $\text{Fe}_{80}\text{C}_{15}\text{B}_5$, (c) $\text{Fe}_{80}\text{C}_5\text{B}_{15}$

Photo. 1. Change in morphology of bcc crystals, which grow in the amorphous matrix, as function of boron to carbon ratio in $\text{Fe}_{80}(\text{BC})_{20}$ alloys.

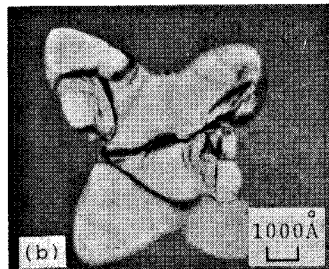
かねばならない。

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 $\text{Fe}_{80}\text{B}_5\text{C}_{15}$ 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-C_{19} 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 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{15}\text{C}_5$ 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「Si」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元素の固溶量の差や、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) $\text{Fe}_{80}\text{C}_{15}\text{P}_5$, (b) $\text{Fe}_{84}\text{C}_{12.5}\text{Si}_{3.5}$

Photo. 2. Difference in the morphology of bcc crystals in amorphous Fe-C-P and Fe-C-Si alloys.

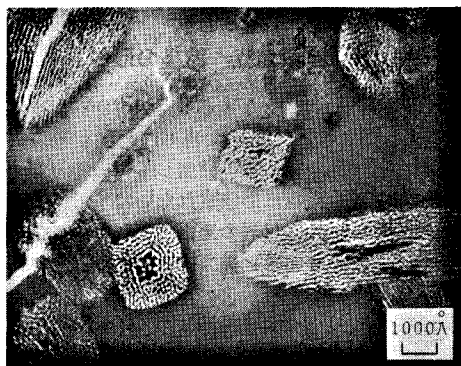


Photo. 3. Cooperative growth of bcc crystal and metastable compound Fe_3P in $\text{Fe}_{77}\text{P}_{15}\text{C}_8$ alloy.

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_3P 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⁷⁾。加熱速度 α と T_x との関係を α 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 α の値を推定することもできる。しかし実験

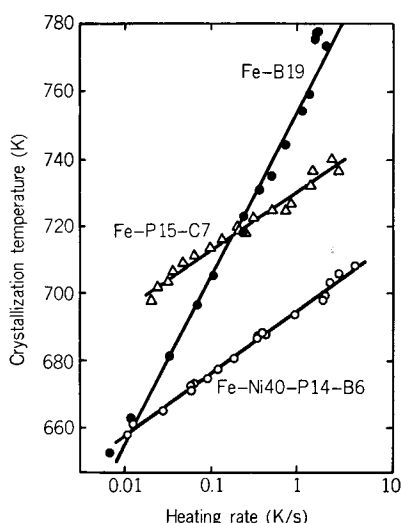


Fig. 1. Change in crystallization temperature as function of heating rate for several amorphous alloys.

的な α の値の範囲である $10^{-2} \sim 10^1$ K/s からアモルファス相形成に必要な $10^5 \sim 10^6$ 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、

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln t + \ln k \dots\dots\dots (1)$$

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る。

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られる研究者もある。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⁸⁾。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_x 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、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

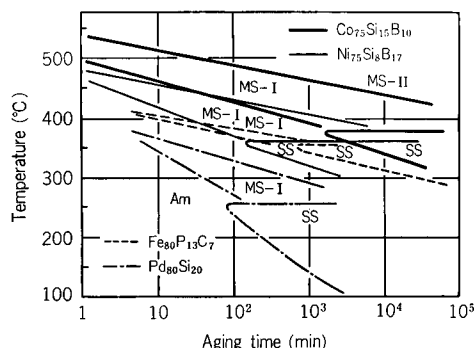


Fig. 2. TTT diagrams for the crystallization of several amorphous alloys⁹⁾.

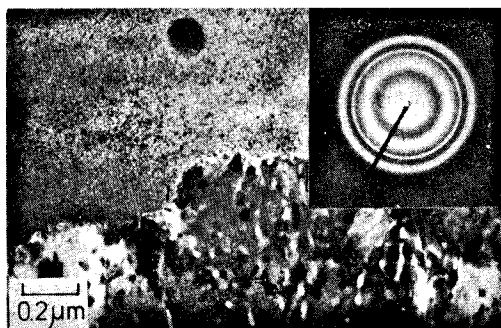


Photo. 4. Growth of metastable phase into the fine grain super-saturated solid solution phase in $\text{Al}_{50}\text{Ge}_{50}$ alloy (aged at room temperature).

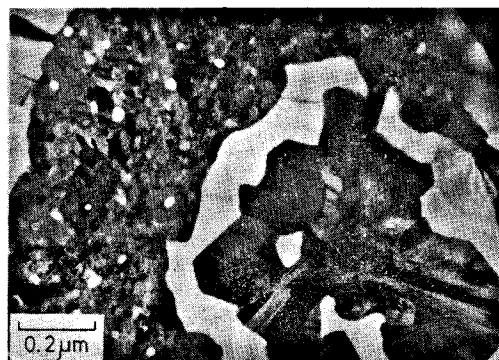


Photo. 5. Phase transformation of metastable phase into stable Al and Ge crystals in $\text{Al}_{50}\text{Ge}_{50}$ alloy.

果の1例を示す⁹⁾。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¹⁰⁾。

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. 準安定相の形成

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 5～10 K 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 100 K 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、不均質核形成の場合で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の見方により、特定の結晶相出現の難易を論ずることができる¹¹⁾¹²⁾。

古典核形成論によれば結晶核の発生頻度は、

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

で示される。 K は速度因子、 ΔG^* は臨界核の持つ余分の自由エネルギーで、

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \left(\frac{\sigma^3}{\Delta H^2} \right) \frac{1}{\Delta T_r^2} \dots \dots \dots (3)$$

で表される。 σ はアモルファスと結晶との界面エネルギー、 ΔH は結晶化の潜熱、 ΔT_r はその結晶相の融点 T_m と結晶化温度 T_x との差を T_m で割った値、すなわち $\Delta T_r = \frac{T_m - T_x}{T_m}$ である。

界面エネルギーは潜熱 ΔH と関連づけることができ、

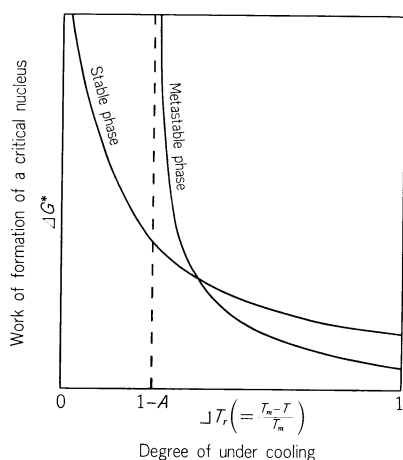


Fig. 3. Schematic explanation of the temperature dependence of the excess free energy of the critical nuclei for the stable and metastable crystalline phases.

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 .

$\sigma \approx \Delta H V^{-2/3}$ (ただし V はモル体積) と表せるから、(3)式は、

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

となる。この ΔG^* 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 $\Delta H'$ 、融点 T'_m により与えられるそれを $\Delta G^{*'}$ とすると、(2)式の数値因子 K を安定相、準安定につき等しいと見れば、 $\Delta G^* < \Delta G^{*'}$ の条件では安定相が形成されやすく $\Delta G^* > \Delta G^{*'}$ となれば準安定相の形成が起こるのである。

Fig. 3 に ΔG^* 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、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ーに近いと見なすことにより、 $B < 1$ と置ける。このとき $\Delta G^* = \Delta G^{*'}$ となる条件は(4)式より、

$$\Delta T_r = \frac{1-A}{1-\sqrt{BA}} \dots \dots \dots (5)$$

となり、過冷却が大きいたま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ないが、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はまだ実用化には至っていない。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らう。

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) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一: 材料, 33 (1984), p. 239
- 4) U. KÖSTER and U. HEROLD: Glassy Metals I, 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) 前田明一, 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) 増本 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. SCATTERGOOD (1983), p. 49 [AIME]
- 12) P. GRESSIN, N. EUSTATHOPOULS and P. DESRE: Scripta Met., 17 (1983), p. 711