

アメリカにおける最近の非晶質合金の研究開発*

高山新司**

Recent Research Development of Amorphous Alloys in the U.S.A.

Shinji TAKAYAMA

1. 緒 言

20世紀後半の金属材料の技術革新は非晶質合金の出現にあるといつても過言でない。1960年に Splat Quenching 法による最初の非晶質合金 $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$ ¹⁾ が、また 1967年には最初の非晶質磁性合金 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{12.5}\text{C}_{7.5}$ ²⁾ がカリフォルニア工科大学の Duwez 等のグループより発表されて以来、現在では数えきれぬ程の非晶質合金組成の報告がある。これらのほとんどの合金組成は組成式が TM-X で表される金属-非金属系で、ここで TM は遷移金属 (Fe, Ni, Co 等) X はガラス化元素と呼ばれる非金属元素 (主に B, Si, C, P 等) であり、X を 15~30 at% 含む共晶点付近の組成を持つことを特徴としている。一方 1968年にマサチューセッツ工科大学 (M.I.T.) の GRANT, GIESSEN らのグループにより Zr や Ti を約 40 at% 以上含み残りが遷移金属からなる Cu-Zr, Ni-Zr, Cu-Ti 等³⁾で、組成式が M-M' で表される金属-金属系非晶質合金が発表された。しかし (1)作製がやや困難なこと、(2)ごく限られた共晶点付近の組成範囲しか非晶質化できないこと、(3)非磁性体であること等々の理由により上記の金属-非金属系非晶質合金ほどは多くの注目を集めなかつた*。現在のところ、作製が容易でしかも強磁性体が得られる金属-金属系非晶質合金の研究開発が主流となつている。

2. 製造法開発の背景と研究機関

上記のいずれの合金組成でもその当時はこれら液体構造に似た非晶質構造の合金を Gun 法あるいは Piston and Anvil 法⁴⁾で熔融金属を超急冷することにより作成していた。そのため作製された試料の形状も irregular で量も少なく、物理的性質測定もおのずから制約を受け

ていた。しかしその後 1969年にはペンシルバニア大の MADDIN 研究室でドラムの内壁を利用した遠心急冷法 (図1(a)参照)により、また 1970年にはハーバード大の TURNBULL 研究室で二つのロールの間隙を利用した双ロール法⁷⁾ (図1(b)参照)によつて形状均質な長い帯状の非晶質合金製造法が発表されるにおよび、この新しい材料の研究は急速に加速度を増し、その優れた物理的諸特性も多くわかつてきた。そして 1973年には米国アライドケミカル社がロールの外壁を利用した片ロール法 (図1(c)参照)で大量生産に成功し商業ベース⁸⁾に乗せて売り出すにおよび、新しい実用材料としてしだ

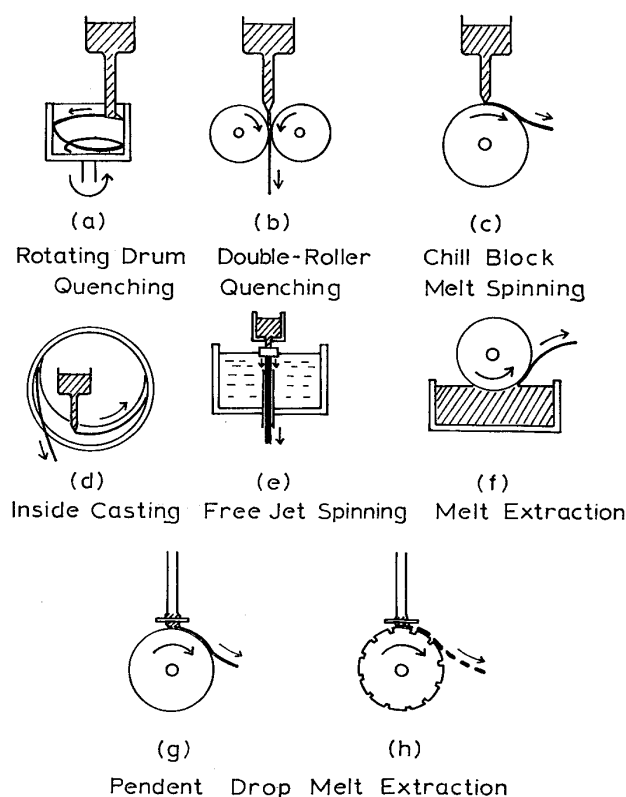


図1 連続超急冷法

* ごく最近東北金属材料研究所の増本グループら¹⁴⁾により金属-金属系でも広い組成範囲で強磁性非晶質合金ができることが発表され一躍脚光を浴びてきている。

* 昭和 55 年 4 月 25 日受付 (Received Apr. 25, 1980) (依頼技術トピックス)

** (株)日立製作所中央研究所 Ph. D (Central Laboratory, Hitachi Ltd., 1-280 Higashikoigakubo Kokubunji 185)

いに脚光を浴びるようになってきた。筆者が 1974 年にペンシルバニア大学の MADDIN 研究室を卒業後アライドケミカル社の Materials Research Center に入所しこの非晶質合金開発のプロジェクトに参加した当時は、研究員も実験装置もなく、商業ベースといつても実験室で作製したものを注文販売するといった状態であつた。実際当時、我々スタッフ仲間の間でさえもこの材料の工業化に半信半疑だつたのだが、アライドケミカル社ではその年早くも研究開発費として約百万ドル以上の年間予算を計上し、“Go”のサインを出している。その同じ年に研究所ではドラムの内壁を利用したインサイドキャスティング法(図1(d)参照)と真空中製造法の研究開発も行われていた。当時は作成された試料形状はせいぜい2 mm 幅以下の厚さの薄い薄帯に限られていたが、その後水冷をうまく利用することにより(図1(e)参照)、径が約 100 μm 以下のステンレス系の非晶質線材⁹⁾もできるようになり、さらに 1976 年後半には約 5 cm 幅の広幅非晶質リボンが作製され、1977 年に入ると 2.5 cm 幅の非晶質リボンを重量にして約 5 kg 連続的に製造することが可能になってきた。

このアライドケミカル社と前後して、アメリカでは他の企業もこの新しい材料の実用化に興味を示していた。なかでも Battel 研究所ではスパッタリング法による肉厚の非晶質材料の作製ならびに熔融金属から連続的に結晶質線材を作成する melt extraction method (溶湯抽出法¹⁰⁾) (図1(f)参照)などの研究に早くから取り組んでいた。その後アメリカ空軍の委託研究をうけ航空宇宙材料の応用に Ti-6Al-4V 合金の線材あるいは小片をノズルを用いない Pendant Drop Melt Extraction Method (溶湯滴下抽出法)¹¹⁾ (図1(g), (h)参照)で作製し新合金材料の開発を行つている。また Bell 研究所(Murray Hill)では非晶質合金を双ロール法、後にはインサイドキャスティング法で作ることにより幅広い基礎研究を続けている。さらに I B M Watson 研究所

では現在は少し下火になつたがスパッタリング法で作製することによりバブルのメモリ素子材料としての応用研究が進められている。G.E. 研究所(Schenectady)でも 1975 年には双ロール法、後に片ロール法で非晶質帯状合金を作製することにより、おもにその磁氣的性質に着目して活発に研究活動を始めようになつた。そのほかに Pratt & Whitney(ユナイテッド・テクノロジー社)では非晶質合金粉末を作製し粉末冶金法により、タービンブレード、ボールベアリング等の試作が試みられている。またウェスティングハウス社、U.S. ステール、アレギーニー社等でもこの新しい材料の実用化の研究に関心を寄せている。一方アメリカの大学関係は上記の4校の他にノースイースタン大、コロンビア大、イリノイ大、コーネル大、コネティカット大、イェール大、スタンフォード大、ジョンホプキンス大等々と枚挙にいとまがないほど多くの大学の研究室でこの材料の研究がとりあげられている。

3. 物理的諸特性とその応用

このように今では多くの研究室で多くの研究者の努力によつて次々に未知であつたこの材料の物理的諸特性が明らかにされ、それにより実用材料としての様々な応用も考えられるようになってきた。今までに明らかにされた非晶質合金の主な物理的特性とその応用を図2に示す。筆者の知る限り、非晶質合金が実用材料として一躍脚光を浴びだした最初の理由はその機械的特性として高い強度と高い靱性を兼ね合わせていた点にあつたと思われる¹²⁾¹³⁾。その優れた機械的性質に着目してまず実用的応用面に高分子材料、コンクリート等の補強材として考えられた。特にタイヤコードとしての応用には今でも多くの実験が繰り返されている。また Cr と P を含むステンレス系の非晶質材料は従来の結晶質ステンレス材料と比べてはるかに耐食性にすぐれている¹⁴⁾という事実から、例えば刃物の刃としてカミソリ刃への応用研究が早

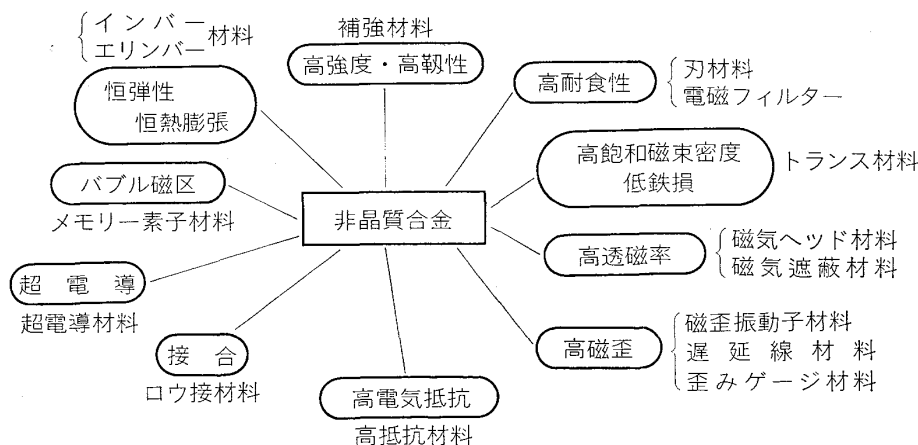


図2 非晶質合金の特性とその応用

くからアライドケミカル社で取り組まれていた。最近ではテフロンコーティングに耐える高い熱安定性を示す非晶質材料が開発され、また寸法精度のよい広幅非晶質リボンを大量に製造する技術も克服されつつあり実用化へ一歩近づいたが、高強度であるため刃を打ち抜く高価なダイスの寿命が極端に短くなる等の問題がまだ残っている。一方その磁氣的性質に着目すると、急冷状態のままでは比較的小さい保磁力と高透磁率、高飽和磁束密度が容易に得られることから優れた軟磁性材料として注目されるようになった⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。その高透磁率、高飽和磁束密度に着目して 1977 年にはアライドケミカル社から急冷状態の 2~3 mm 幅非晶質リボンを織物状に編むことにより最初の磁氣的応用製品として磁気遮蔽板が売り出された。また最近ではその優れた軟磁気特性を生かした面白い応用としてリボン状非晶質磁性材料の小片を本や商品等の Pilfer-Proof Security System (盗難防止) に用いる試みがなされている。また硬度も従来の磁性材料に比べてはるかに高く、摩耗量も少ないと期待されることから、その優れた軟磁性の特性も生かして磁気ヘッド材料としての応用も脚光を浴びてきた (特にこの応用研究はアメリカよりも日本の方が積極的に進められている)。さらにアライドケミカル社と同じ頃に G. E. 社でも磁化曲線の角型特性がよい、高い飽和磁束密度が得られる、電気抵抗が高く、鉄損が従来のケイ素鋼板と比べて 1/3 以下である等の事実に着目し、早くからトランスの鉄芯材料としての応用研究に積極的に乗り出していた⁽¹⁷⁾。さらに 1978 年にはアライドケミカル社・ウェスティングハウス社が Electric Power Research Institute (EPRI, アメリカ 96 の電力会社により設立された開発事業団) の委託研究のもとに 4 年間で 6 百万ドルの予算で非晶質材料を用いた大型トランス材料の研究開発を開始している。この大がかりな委託研究ではアライドケミカル社は約 15 cm 幅非晶質合金リボンを連続的に製造する技術の確立と材料探索を、ウェスティングハウス社はアライドケミカル社の材料の実装トランス評価を受けもち実用トランスの研究開発を目下進めている。このプロジェクトと並行してペンシルバニア大でも EPRI の委託のもとにトランス材料の研究開発を 1977~1979 年にわたって行っていた⁽¹⁸⁾。1979 年には G. E. 社もこのプロジェクトに加わりアライドケミカル社の材料の実装トランス評価を開始したが、アライドケミカル社製材料はまだ (1) 占積率が悪く、(2) 特性のばらつきが大きいこと等々の理由により日本へも材料供給の打診をしてきている。最近ではアメリカ鉄鋼メーカーの一つであるアレギーニー社が Battel 研究所に約 25 cm 幅非晶質リボンの製造技術とトランス材料の材料研究開発の委託契約を結んでいる。このようにアメリカの各社が非晶質合金のトランス鉄芯材への応用に非常に積極的である背景には最近のアラブ産油国の相次ぐ石油価格値上げによるエネ

ルギ供給問題があることも見逃してはならない。事実、もし現在のアメリカのトランス鉄芯材料を非晶質磁性合金でおきかえるとその鉄損によるエネルギー散逸量の差で年間実に 2 億ドルの巨費の節約を見込むことができる⁽¹⁹⁾。この省エネルギー時代の要望に加えてトランス材料の応用のマーケットが極めて大きいこと (アメリカでの磁性材料の年間売り上げは 6 億ドル以上) と、トランスメーカーにとつてユーザーがトランスを買う場合、売値の他に維持費をも含めた全価格を重要視するようになってきた事情がある。このことは将来のアメリカにおけるトランス設計には損失による稼働費 (鉄損+負荷損失) と売値を加算した全負担費としての費用を軽減しなければならないことを意味している。特に稼働費は最近の石油の値上がりとともに急速に上昇し全体的にはもはや売値を追い抜いている。その中でも鉄損による費用は負荷損失によるその 2 倍以上になっている事実から鉄芯材料の鉄損を下げるのがより一層これからのトランス材の要求として強くなってきた。この問題は遅かれ早かれ日本のトランスメーカーも直面する問題であり、日本でも非晶質合金のトランス鉄芯材料への実用化研究開発が 30 億円をかけて新技術開発事業団の委託研究として 1980 年末から新日鉄を中心として始まろうとしている。最近 (1980 年 1 月)、アライドケミカル社がマサチューセッツ工科大学のリンカーン研究所から最初の非晶質磁性材料の鉄芯を用いた中型トランス (1 万 5 千ワット) を受注したことにより、このトランス材料の研究開発は一層拍車がかかったものと思われる。

非晶質合金の軟磁気特性を利用した他の応用としては非晶質合金の高磁歪の特性を利用しソナーとしての磁歪素子の応用研究が海軍研究所で行われている。一方 Ni 基非晶質合金の合金組成は高級特殊鋼を接合する従来の粉末状 Ni 基結晶質ろう接材 (Brazing) のそれに近いことから Ni 基非晶質リボンをろう接材として用いる応用研究もアライドケミカル社で早くからなされていた。この商業用非晶質ろう接材は現在 Pratt & Whitney で航空宇宙材料の接合に試験的に使用されている。またカリフォルニア工科大学では超急冷法で作製された非晶質超電導材料の研究が進められており、常電導から超電導への遷移幅が小さい、放射線損傷がなく特性も変化しない、高強度、高靱性のリボンが得られること等々により最近多くの関心を集めつつある。

4. む す び

以上、上記した応用だけをとつてみてもこの非晶質合金にかかる社会の期待は非常に大きなものがあると言える。最近ではこの材料の最も大きな欠点である熱不安定性による物理的諸特性の経時変化も合金組成あるいは熱処理の最適化を計ることにより克服されつつあり、この 20 世紀に誕生した新材料はしだいに工業的実用材料

としての評価をかも得てきている。

さて、これまでは非晶質構造のみに注目した研究なり応用を述べてきたが、この液体急冷法の技術を用いることにより新しい特性を持った結晶質新材料の合成の研究も活発化してきている。実際この超急冷法の出現により(1)合金の溶質原子の固溶限を容易に拡げることができる、(2)結晶粒を超微細化できる、(3)加工工程なしに薄帯化ができる等々により新しい特性を持った新材料作製の可能性が無限に拡がったといつても過言でない。この無限の可能性により今後多くの技術革新がこの世にもたらされるものと期待される。

文 献

- 1) W. KLEMENT, Jr., R. H. WILLENS, and P. DUWEZ: *Nature*, 187(1960), p. 869
- 2) P. DUWEZ and S. C. H. LIN: *J. Appl. Phys.*, 38 (1967), p. 4096
- 3) R. RAY, B. C. GIESSEN, and N. J. GRANT: *Scripta Met.*, 2 (1968), p. 357
- 4) 大沼繁弘, 白川 究, 野瀬正照, 増本 健: 日本金属学会予稿集, (1979) 10 月, p. 341
- 5) P. DUWEZ: *Trans. Met. Soc. AIME* 60(1967), p. 605
- 6) R. POND, Jr. and R. MADDIN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 245 (1969), p. 2475
- 7) H. S. CHEM and C. E. MILLER: *Rev. Sci. Instrum.* 41 (1970), p. 1237
- 8) J. J. GILMAN: *Allied Chemical Mat. Res. Rep.* (1973) Nov. 9
- 9) S. KAVESH "Metallic Glasses", (1978), p. 36 [ASM]
- 10) R. B. POND: U. S. Pat, 2, 825, 108, (1958) Mar. 4
- 11) R. E. MARINGER, C. E. MOBLEY, and E. W. COLLINGS: "Rapidly Quenched Metals", ed. by N. J. GRANT and B. C. GIESSEN: (1976) Sec. I. p. 39 [MIT Press, Boston]
- 12) T. MASUMOTO and R. MADDIN: *Acta. Met.* 19 (1971), p. 725
- 13) S. TAKAYAMA and R. MADDIN: 同上, 23 (1975), p. 943
- 14) K. HASHIMOTO and T. MASUMOTO: ref. 11, Sec. II, p. 285
- 15) T. EGAMI, P. J. FLANDERS, and C. D. GRAHAM, Jr.: *Appl. Phys. Lett.* 26 (1975), p. 128
- 16) H. FUJIMORI, M. KIKUCHI, Y. OBI, and T. MASUMOTO: *Sci. Repts, Research Inst., Tohoku Univ.*, A26 (1976), p. 36
- 17) F. E. LUBORSKY, J. J. BEKER, and R. O. MCGARY: *IEEE Trans. on Magnetism*, MAG-11 (1975), p. 1644
- 18) S. HATTA and T. EGAMI: *J. Appl. Phys.* 50 (1979), p. 1589
- 19) F. E. LUBORSKY: *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), p. 1769