



気相急冷 Fe 合金の非平衡状態図と物性

隅 山 兼 治*・中 村 陽 二*2

Nonequilibrium Phase Diagram and Physical Properties of Vapor Quenched Fe Alloys

Kenji SUMIYAMA and Yoji NAKAMURA

1. 緒 言

ピンポン玉と竹串を組み合わせて金属合金の構造模型を制作するように、原子、分子を積み重ねることができれば、任意の点群、空間群に属する結晶構造の物質を作成することも可能である。このように合金・化合物は潜在的にはさまざまな相をとり得るにもかかわらず、溶解、焼結など通常の方法で作成すると、平衡状態に近い構造が実現されるにすぎない。しかし、凝縮相の凝集エネルギー（孤立した原子の状態を基準としたときの凝縮物質のエネルギー利得）を見積もると、その絶対値が極めて大きいものに対して、各相の間の差は比較的小さい場合が多い。一定の温度、圧力の下では、各相間のわずかな自由エネルギーの差異により安定相が決まるので、エネルギーの高い高温状態から急冷して合金を作成すると種々の非平衡相が形成される可能性がある。まず固体急冷法により作成されるマルテンサイトや過飽和固溶体などは比較的平衡状態に近い準安定相であり、これらの研究は現在も金属学の中心課題の一つである。つぎに、非晶質合金の作成、結晶粒の微細化、脆い物質の薄帯化に有効なスプラットクエンチなどは固体状態よりエネルギーの高い液体状態からの急冷法である。この考えを推し進めて、更にエネルギーの高い気相状態から急冷すると、非平衡相形成の可能性はより高くなるであろう。

蒸着、スパッタリングなどの物理的気相急冷法は古く

から電子、磁気材料の作成方法として利用されてきた。最近では、MBE、クラスティオンビームなどの物理的気相急冷法、プラズマ CVD などの化学的気相急冷法の進歩も著しい。気相急冷法は金属材料の分野にも急速に浸透しつつあり、作成される物質は

- (1) 強制固溶体、不規則合金など非平衡ランダム合金
- (2) 高温超伝導合金など非平衡金属間化合物
- (3) 多層膜あるいは超格子合金

に大別される。筆者らはスパッタリング法を用いこの分類の(1)に属する多数の Fe 合金を作成してきた¹⁾。これらの非平衡合金は(3)と異なり、3次元人工物質であるが、Fe 合金はつぎのような点で興味を持たれる。

(a) 温度、圧力、磁場などの変化や合金化によつて、いろいろな結晶構造が得られることから類推して、気相急冷法で作成した時にも非平衡相実現の可能性が高い。

(b) 純鉄の低温安定相が fcc 相より密度の低い bcc 相であるのは、強磁性的にバンド分極して磁気エネルギーの得が大きくなることと関係している²⁾。このように Fe 合金の磁性と結晶構造が強く相関しており、非平衡合金においてもさまざまな磁性を示すことが期待される。

(c) 鉄は資源的に豊富で、機能的にも優れているので、21 世紀においても依然として金属の王者であろう。

各論に入る前に、気相急冷法によりどのような構造のランダム合金が作成されるかを概観しておく。Table 1

Table 1. Nonequilibrium phases in vapor quenched Fe alloys*.

Type	Alloy system	Equilibrium phase diagram	Vapor quenched alloy
1	Fe-Ag, Fe-Cu, Fe-La	Two phase separation	Wide range solid solution ^{3,4)}
2	Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Zn	Narrow range primary solid solution	Wide range primary solid solution ⁵⁾⁻⁷⁾
3	Fe-Ti, Fe-Zr, Fe-Hf, Fe-Mo, Fe-V	Intermetallic compound*2	Amorphous phase ⁸⁾⁻¹¹⁾
4	Fe-Al, Fe-Co	Ordered phase	Disordered phase ¹²⁾
5	Fe-Cr	Intermetallic compound	Intermetallic compound ¹³⁾

* Fe alloys sputter-deposited on water-cooled substrates

*2 Topologically close packed structure phase

昭和 62 年 2 月 20 日受付 (Received Feb. 20, 1987) (依頼解説)

* 京都大学工学部助手 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

*2 京都大学工学部教授 理博 (Faculty of Engineering, Kyoto University)

Key words: iron alloys; sputtering; rapid quenching; phase constitution; crystal structure; amorphous state; magnetic property; metastable phase; Mössbauer effect; non-equilibrium state.

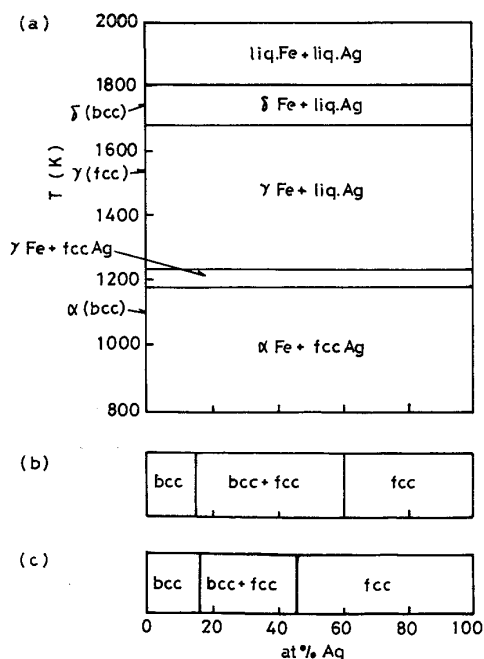
は水冷基板上に作成した厚さ数 μm の気相急冷合金の非平衡相を、平衡状態図を基準に分類したものである。タイプ 1 は 2 相分離型合金であるが、気相急冷法を用いると広い組成域で非平衡単相合金が作成される^{3,4)}。タイプ 2 の合金の平衡状態図は fcc 解放型で、Fe 高濃度側の bcc 1 次固溶体の単相領域は狭い。しかし、気相急冷法によれば bcc 単相領域が拡張される⁵⁻⁷⁾。タイプ 3 の合金は平衡状態で充填率の高い金属間化合物を形成するが、気相急冷法によれば、非晶質相が作成できる⁸⁻¹¹⁾。タイプ 4 の合金は平衡状態で安定な規則相を有し、FeAl などは液体急冷法でも不規則化できない。しかし、気相急冷法を用いると不規則合金が作成される¹²⁾。タイプ 5 の合金も平衡状態で金属間化合物を形成するが、気相急冷法で作成すると非晶質相は得られず、作成条件に依存していろいろな金属間化合物相が得られる¹³⁾。

Table 1 は、バルク合金の平衡状態図に関する膨大なデータが¹⁴⁾、気相急冷合金の非平衡相を予測する際にも有用であることを示唆している。本稿では、タイプ 1, 2 および 3 の合金を例に取り気相急冷非平衡 Fe 合金の構造、磁性などの特徴を紹介したい。

2. 気相急冷 Fe 合金の非平衡状態図と物性

2.1 非固溶合金の均一固溶体化

Fig. 1(a) の Fe-Ag 合金の平衡状態図をみると¹⁴⁾、Fe と Ag は室温はもとより 2300 K の高温液体状態で



(a) Equilibrium alloys¹⁴⁾ (b) Vapor quenched alloys (on water-cooled substrates)⁴⁾ (c) Vapor quenched alloys (on liquid-nitrogen-cooled substrates)¹⁶⁾

Fig. 1. Phase diagrams of Fe-Ag alloys.

も水と油のように非混合であり、従来の金属学の常識では広範囲の均一固溶体を作成することは不可能とされていた。ところが、スパッタリング法を用いて水冷基板上に Fe-Ag 合金を作成すると、Fig. 1(b) に示すように、Fe 高濃度側で bcc 単相、Ag 高濃度側で fcc 単相が広がることがわかった^{3,4)}。液体窒素冷却基板上に Fe-Ag 合金を堆積させると、非晶質相が得られるとの報告もあるが¹⁵⁾、我々のスパッタリング装置では液体窒素冷却

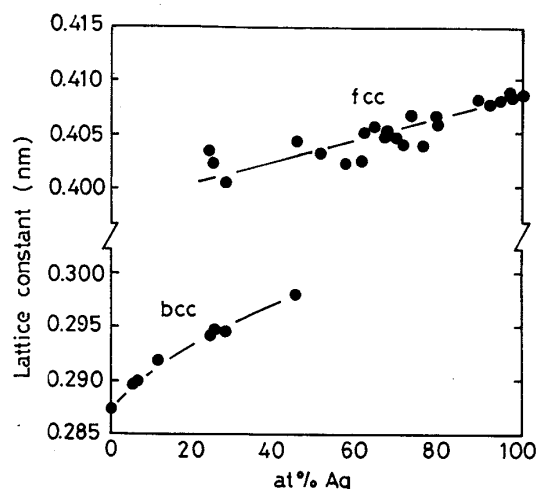
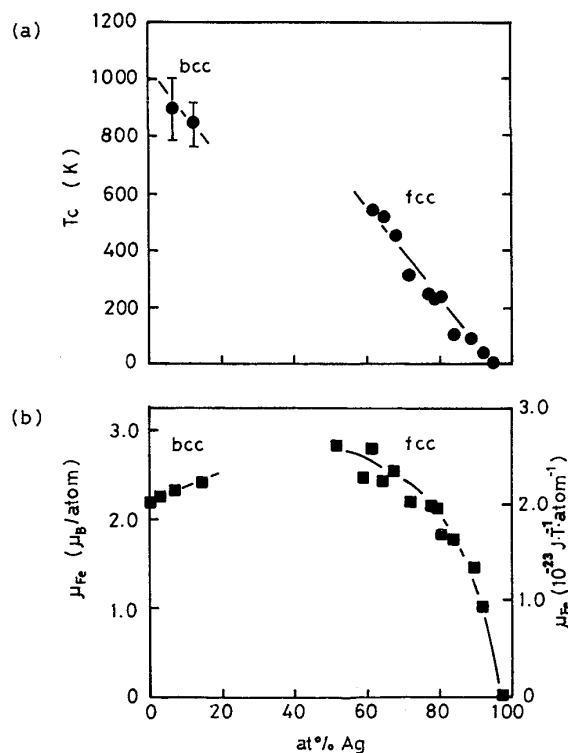


Fig. 2. Lattice constants of vapor quenched Fe-Ag alloys⁴⁾.



(a) Curie temperature, T_c (b) magnetic moment of Fe atom at 4.2 K, μ_{Fe}

Fig. 3. Magnetic properties of vapor quenched Fe-Ag alloys⁴⁾.

基板を用いた場合, Fig. 1(c) に示すように均一固溶体領域がいつそう拡張される¹⁶⁾.

X線回折の結果から求めた各相の格子定数を Fig. 2 に示す. Fe に比べて Ag の GOLDSCHMIDT 半径が大きいことを反映して¹⁷⁾, 格子定数は Ag 濃度が増すと著しく増加する. 気相急冷 Fe-Ag 合金は 0-95 at% Ag の組成範囲で強磁性体となり, Fig. 3 はそのキュリー温度と Fe 原子の磁気モーメントの Ag 濃度依存性を示している. Fig. 3(a) に示すように, キュリー温度は bcc 相から fcc 相へと急激に低下する. 磁化測定の結果より, Ag の磁気モーメントを 0 と仮定して求めた Fe 原子磁気モーメント μ_{Fe} の組成変化を Fig. 3(b) に示す⁴⁾. bcc 相の μ_{Fe} は Ag 濃度が増すと漸増するが, fcc 相の μ_{Fe} は Ag 濃度が増すと急激に減少する. ここで fcc Fe-60 at% Ag 合金の μ_{Fe} の値は約 $2.7 \mu_B$ であり fcc 構造中の Fe 磁気モーメントの飽和値に近い. 原子体積が増加するにつれて μ_{Fe} も大きくなり, 特に fcc 相においてその傾向の著しいことが, 実験ならびにバンド理論により確かめられている²⁾¹⁸⁾. したがって, Fe-Ag 合金の大きな μ_{Fe} の値は, 原子半径の大きな Ag 原子による Fe 原子体積の膨張, すなわち Fe 原子間距離の増加によると考えられる (Fig. 2 参照).

Fig. 4 は気相急冷 Fe-Ag 合金のメスバウエースペクトルの例である¹⁹⁾. 強磁性状態 (4.2 K) においては 6 本の吸収線が観測される. 純 Fe のスペクトルに比べて bcc 相のスペクトルの線幅が少し広く, また, fcc 相の線幅がより広くなっており, Fe 原子の周りに Ag 原子がランダムに配置され, Fe 原子核位置の内部磁場が分布することを示している. メスバウエースペクトルの内部磁場分布解析より求めた平均内部磁場 $\bar{H}_{hf}$ は, bcc 相において Ag 濃度とともに漸増する. fcc 相の $\bar{H}_{hf}$ も 60

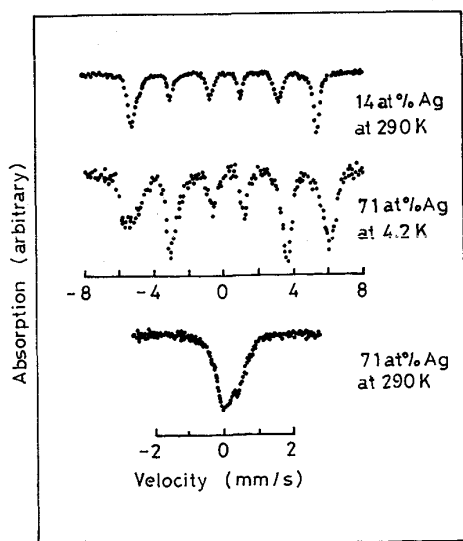
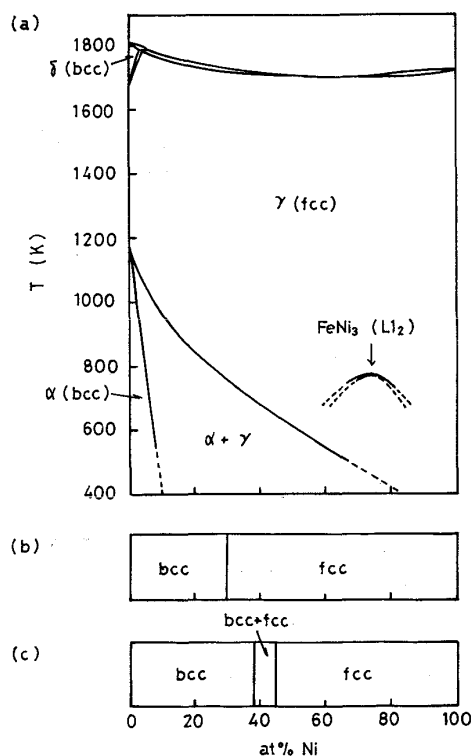


Fig. 4. Mössbauer spectra of vapor quenched Fe-Ag alloys¹⁹⁾.

at% Ag の付近では約 355 kOe となり純 Fe に比べて大きい, Ag 濃度が増すと漸減する. このように $\bar{H}_{hf}$ と μ_{Fe} の組成変化はよく対応しているが, Ag 濃度 80 at% で $\bar{H}_{hf}$ は約 330 kOe もあり, 急激に減少する μ_{Fe} と様相が異なり, Fe 原子磁気モーメントがスピングラスのようにランダムに配向していると考えられる. さらに, fcc Fe-Ag 合金の常磁性状態 (室温) において, 非対称な 2 本の吸収線 (電気 4 重極分裂 QS) が観測される. これは Fe 原子核の周囲の立方対称性が破れて電場勾配が生じ, しかもそれが分布することを示している. QS およびアイソマーシフトが Fe 原子の最隣接位置の Fe 原子の個数に依存すると仮定してスペクトル解析すると, ミクロに見ても気相急冷合金中に顕著な偏析は無いと推定される¹⁹⁾.

2.2 1 次固溶体領域の拡張

Fig. 5(a) に示す Fe-Ni 合金の平衡状態図は, fcc 解放型である¹⁴⁾. しかし, 固体急冷 Fe-Ni 合金では, マルテンサイト変態が生じ, Fig. 5(b) のように室温の bcc 相準安定領域は約 30 at% Ni まで広がるので, 拡散によりバルク Fe-Ni 合金の平衡状態図を作成するには, 数年間熱処理する必要がある. そこで, いん石のように天文学的タイムスケールで時効された Fe-Ni 合金ならびに電子線や中性子線を照射して格子欠陥を多数導入し低温拡散を促進させた Fe-Ni 合金について, 構造, 磁



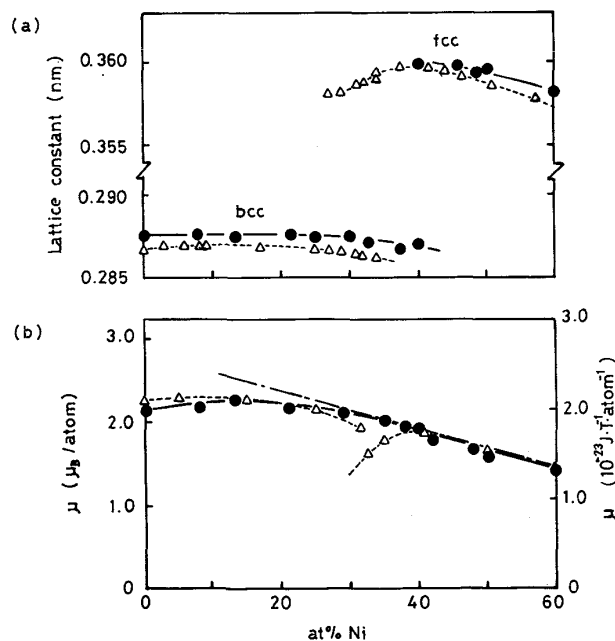
(a) Equilibrium alloys¹⁴⁾ (b) Solid quenched alloys (at room temperature)¹⁴⁾ (c) Vapor quenched alloys (on water-cooled substrates)⁵⁾

Fig. 5. Phase diagrams of Fe-Ni alloys.

性が研究され新しい状態図も提案されている²⁰⁾²¹⁾。一方, Fig. 5(c) の気相急冷 Fe-Ni 合金の非平衡状態図においては, bcc 単相域が約 40 at%Ni まで広がり, fcc 単相域も平衡状態図と比べて広がる⁵⁾。また, 液体急冷 Fe-Ni 合金の場合, マルテンサイト変態が抑制され, fcc 相が Fe 高濃度側まで広がるとの報告がある²²⁾。これらの結果から, Fe-Ni 合金各相間の自由エネルギー差は非常に小さく, 作成法の相違により形成される準安定相も変化すると考えられる。

Fig. 6 は Fe-Ni 合金の格子定数と磁化 μ の組成依存性を示している。Fig. 6(a) からわかるように気相急冷合金の bcc 相の格子定数は組成依存性が小さく, 約 20 at%Ni 以上の領域で漸減する⁵⁾。fcc 相の格子定数も Ni 濃度の増加に伴い漸減する。また, 気相急冷合金の格子定数は, 固体急冷合金のそれに比べて約 0.4% 膨張している²³⁾。純 Fe 膜について, スパッタリング中の Ar ガス圧が低下するにしたがい格子定数が大きくなり, 同時に膜中の Ar 濃度も増加することが観測されている²⁴⁾。このように Ar が合金中に混入し格子が膨張すると考えられるが, 基板に入射する高速粒子の釘打ち (Peening) 効果による格子間原子の増加も格子膨張の原因と考えられる²⁵⁾。

さて, Fe-Ni 合金の磁化 μ の組成変化を Fig. 6(b) に示す⁵⁾。固体急冷合金においては, fcc 相の磁化は Ni 濃度の減少に伴い SLATER-PAULING 曲線に沿って増加するが, 40 at%Ni 以下でこの曲線より下にずれる²⁶⁾。こ



(a) Lattice constants of vapor quenched alloys (●)⁵⁾ and those of solid quenched alloys (△)²³⁾ (b) Average magnetic moments, μ , of vapor quenched alloys at 78 K (●)⁵⁾ and those of solid quenched alloys at 4.2 K (△)²⁶⁾ The dash-dotted line indicates the Slater-Pauling curve

Fig. 6. Lattice constants and average magnetic moments of Fe-Ni alloys.

のことを反映して, 35 at%Ni 以下の組成の合金のメスバウースペクトルにおいて²⁷⁾, 6本の吸収線以外に速度軸の中心付近に1本の吸収線が観測され, 強磁性相の他に常磁性相あるいは反強磁性相が共存することが示唆される²⁷⁾。これらの現象は fcc Fe 合金の強磁性の不安定性と関連しており, インバー問題の一つに数えられている。さらに Ni 濃度が減少し bcc 相が出現すると磁化は不連続に大きくなり, 10 at%Ni 付近で極大値をとる。一方, 気相急冷合金の磁化は Ni 高濃度の fcc 相側から単調に増加し約 15 at%Ni (bcc 相) で極大値をとり, fcc-bcc 相境界においても連続的に変化する。また, 気

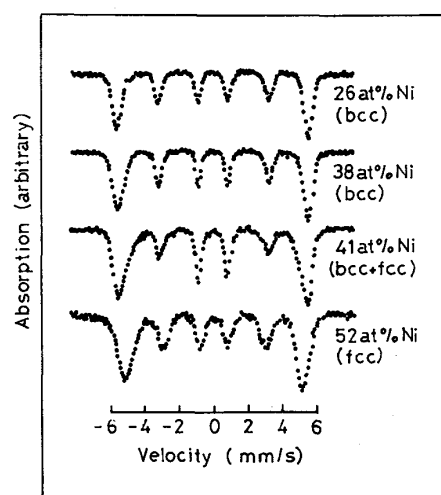
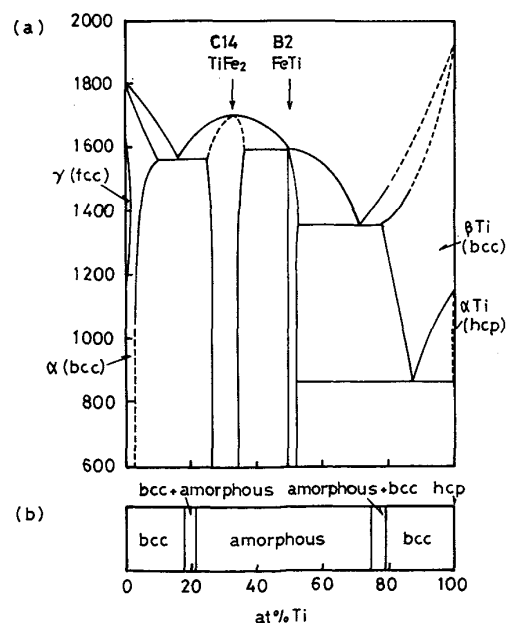


Fig. 7. Mössbauer spectra of vapor quenched Fe-Ni alloys at 290 K⁵⁾.



(a) Equilibrium alloys¹⁴⁾ (b) Vapor quenched alloys (on water-cooled substrates)⁹⁾³⁰⁾

Fig. 8. Phase diagrams of Fe-Ti alloys.

相急冷合金のメスバウエースペクトルは Fig. 7 に示すように 30-40 at%Ni の組成域においても単純な 6 本の吸収線からなり、非磁性相共存の可能性はない⁵⁾。この特徴は磁化の大きい bcc 単相領域が約 40 at%Ni まで広がり、インバー領域が覆い隠されたことと対応している。

2.3 非晶質合金

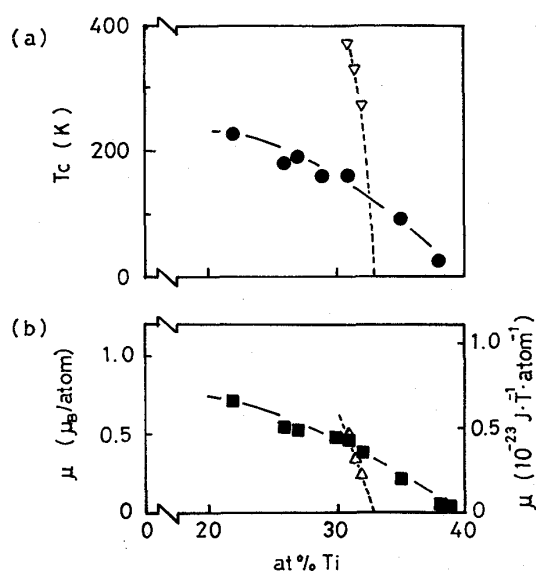
Fe-Ti 合金の平衡状態図 Fig. 8(a) において、Ti 組成約 33 at% に LAVES 相 TiFe_2 (C14)、約 50 at% に規則相 TiFe (B2) が存在する¹⁴⁾。また、Fe-Ti 粉末焼結体に準安定相 Ti_2Fe (E9₃) が見いだされている²⁸⁾。液体急冷法では、非晶質相は得られず、Ti 高濃度域で β -Ti

相 (高温の bcc 平衡相) が形成される²⁹⁾。一方、気相急冷法によれば、非晶質相が広い組成範囲で実現される (Fig. 8(b) 参照)⁹⁾³⁰⁾。Fe 高濃度側で α -Fe タイプの bcc 相が、Ti 高濃度側で β -Ti タイプの bcc 相が得られる。ここでは、これらのうち非晶質相の性質について説明する。

非晶質相は強磁性体となる⁸⁾⁹⁾。そのキュリー温度ならびに磁化は、Fig. 9 に示すように Ti 濃度が増すと漸減し、平衡相 (LAVES 相) の急激な組成変化と異なる。非晶質 Fe-Ti 合金は 4.2 K において極めて線幅の広い強磁性的なメスバウエースペクトルを示す (Fig. 10(a) 参照)⁹⁾。明瞭な 6 本の吸収線が観測される LAVES 相と異なり、内部磁場の分布が著しいことを示唆している。内部磁場分布解析を行って求めた平均内部磁場 $\bar{H}_f$ は Ti 濃度とともに漸減し、磁化の組成変化と対応している。なお、Ti 組成約 33 at% の非晶質相の $\bar{H}_f$ は約 90 kOe であり LAVES 相の $\bar{H}_f$ とほぼ等しい。

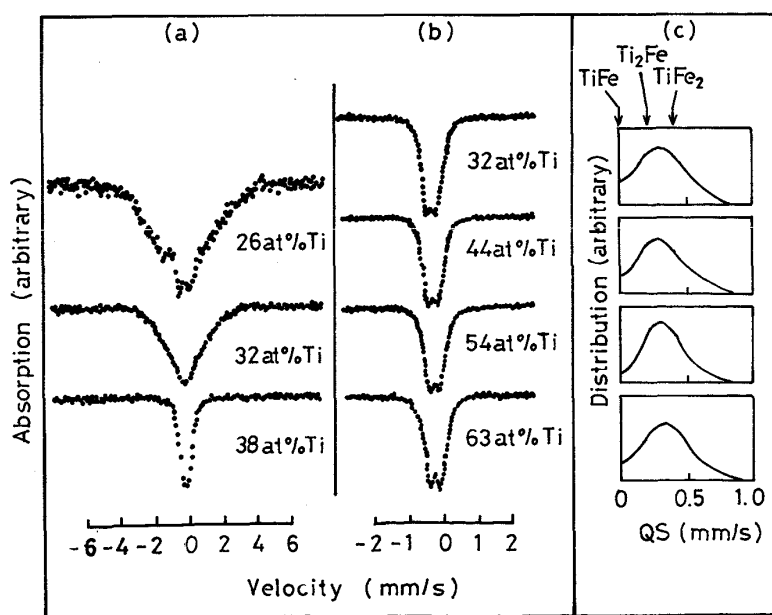
TiFe_2 組成ならびに Ti 過剰な LAVES 相合金は反強磁性体である。結晶学的に異なる三つのサイトのうち二つ (6h および 2a) を Fe 原子が占め、6h サイトの Fe 原子は磁気モーメントを持ち原子層内で平行、層間で反平行に配列するが、2a サイトの Fe 原子は磁気モーメントを持たない。ところが、Fe 過剰な LAVES 相合金の場合、Ti サイトに過剰な Fe 原子が入り強磁性クラスターの核を形成し Fe 濃度が増すと、強磁性クラスターが急激に成長し合金全体が強磁性体となる⁹⁾。後述するように非晶質相と LAVES 相の局所原子配列が類似していると仮定すると、ランダム度の高い非晶質相の中では Ti サイトを Fe 原子が占有する確率が高くなり、より Ti 高濃度域でも強磁性を示すことが理解される。

290 K (常磁性状態) においては、Fig. 10(b) に示す



(a) Curie temperature, T_c , of the amorphous (●) and Laves phase (▽) alloys (b) Average magnetic moment at 4.2 K, μ , of the amorphous (■) and Laves phase (△) alloys

Fig. 9. Magnetic properties of Fe-Ti alloys⁹⁾.



The arrows indicate the QS values of TiFe, Ti_2Fe and TiFe_2 phases

Fig. 10. Mössbauer spectra of amorphous Fe-Ti alloys (a) at 4.2 K⁹⁾, (b) at 290 K³⁰⁾ and (c) distribution of quadrupole splitting, QS³⁰⁾.

ように、電気4重極分裂 QS による2本の吸収線が観測されるが、吸収線の分離は LAVES 相に比べ不明瞭である。アイソマーシフトが QS に比例して変化すると仮定して求めた QS の分布曲線 (Fig. 10(c)) は、非晶質相中の Fe 原子の周囲の配位数、原子間距離や角度が広く分布することを示している³⁰⁾。ただし、分布曲線は金属間化合物 $\text{TiFe}_2(\text{C14})$ 、 $\text{TiFe}(\text{B2})$ 、 $\text{Ti}_2\text{Fe}(\text{E9}_3)$ の QS の値を中心に広がっている。気相急冷法で非晶質相が得られる合金は、平衡状態図の対応する組成で、高充填率の金属間化合物 (TCP 相) を形成する場合が多い³¹⁾。TCP 相は局所的に高配位数を取るることによる結合エネルギー利得が大きいと言われているが、多数の原子を含む大きな単位胞を有するため、気相急冷合金のように多くの格子欠陥や格子歪みが導入された場合、対称性が失われた非晶質的な構造が実現される可能性が高い。また、TCP 相においては、Fe 原子は主として正 20 面体の中心 (12 配位) に位置しているが、剛性球稠密充填非晶質模型 (DRPHS モデル) においても、歪んだ正 20 面体が最も頻度の高い配位多面体である³²⁾。したがって、Fig. 10(c) の結果は、非晶質相が金属間化合物相と類似した局所原子配列を有することを暗示している。

Fig. 11 に非晶質 Fe-Ti 合金の電気抵抗の温度変化を示すが、抵抗温度係数 (TCR) は負になる³³⁾。液体金属の電気伝導に関する ZIMAN の自由電子近似のモデルを非晶質合金に拡張すると、干渉関数およびその温度変化が FERMI 面付近の電子の散乱を支配するため、TCR が負になると考えられる³⁴⁾。Fig. 11 のような複雑な電気

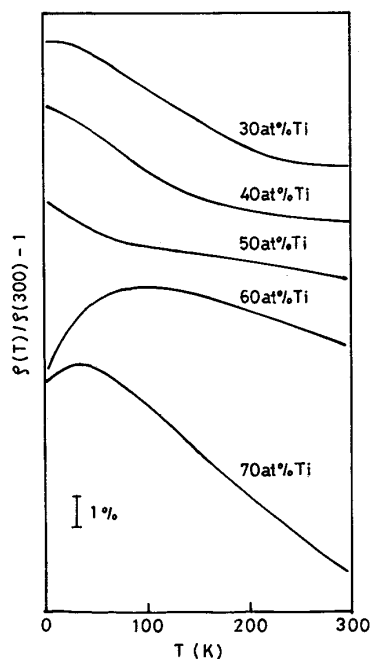


Fig. 11. Relative change of electrical resistivity, $\rho(T)/\rho(300)-1$ for amorphous Fe-Ti alloys³³⁾.

抵抗の温度変化を説明することは難しいが、低温での電子-格子相互作用の変化、遷移金属合金における d 電子の電気伝導への寄与、磁気的散乱なども考慮する必要がある。

なお最近、液体急冷法で作成された Fe-67 at%Ti 合金において、5 回対称性を有する準結晶が $\text{Ti}_2\text{Fe}(\text{E9}_3)$ 相と共存すると報告されている³⁵⁾。しかし、非晶質 Fe-Ti 合金を熱処理すると、準結晶相は出現せず中間相として $\text{Ti}_2\text{Fe}(\text{E9}_3)$ 単相が形成される³⁶⁾。Fe-Ti 合金系においても、自由エネルギーのわずかな幅の範囲に、潜在的な相が多数存在すると考えられる。

3. 気相急冷合金における非平衡相の成因

気相急冷法で合金が形成されるプロセスは、気体状態における金属原子の混合、金属原子の基板への衝突、基板表面上での拡散、他の原子との結合による膜形成からなっている。そこで基板温度が低く、拡散が抑制されると、平衡相が核生成成長せず、最初に形成された均一固液体相が凍結されるものと考えられる。また、不十分な拡散しか起こらない場合、OSTWALD のステップ則から予想されるように、エネルギーの高い過飽和固溶体から直接平衡相が出現せず、中間のエネルギー序列に属する準安定相が出現すると考えられる³⁷⁾³⁸⁾。気相急冷合金において1次固溶体域が広がることを熱力学的に理解するため、非固溶型の平衡状態図を有する Fe-Cu 合金の自由エネルギー (ΔG) 組成曲線を Fig. 12 に示す³⁹⁾。bcc 相と fcc 相の ΔG が交差する Cu 濃度を境にして Fe 高濃度側で bcc 相、Cu 高濃度側で fcc 相が準安定となり得ることを示唆している。実際 Fe-Cu 合金は他の方法でも非平衡相が作成されており、Fig. 13 に示すように³⁾、固相<液相<気相と合金が形成される直前のエネルギーが高くなり、急冷速度が $10^3 < 10^6 < 10^{12}$ K/s と上昇するにつれて均一固溶体の存在領域が広がっていく³¹⁾。特に、スパッタリングによる成膜過程においては、基板に入射する金属原子の運動エネルギーは数 eV であり、真空蒸着の場合の熱エネルギーに比べて1桁高い。

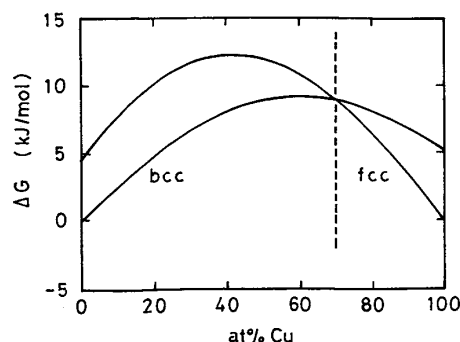
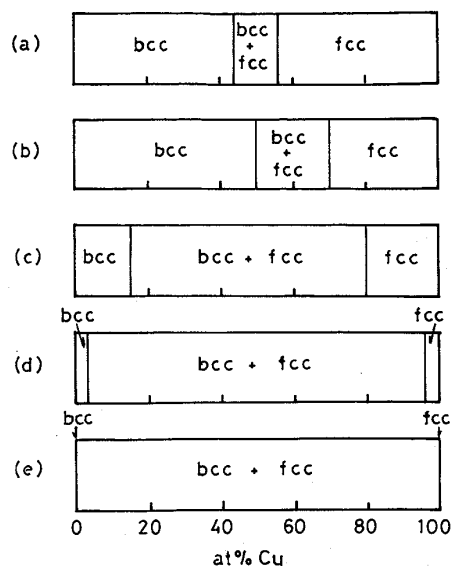


Fig. 12. Free energy, ΔG , versus Cu concentration of Fe-Cu alloys at 300 K³⁹⁾.



(a) The sputter deposited alloys (b) The thermally evaporated alloys in ultrahigh vacuum (c) The liquid quenched alloys (d) The solid quenched alloys (e) The equilibrium alloys

Fig. 13. Phase boundaries of Fe-Cu alloys³⁾.

また、ターゲットから放出された電子によるミキシング、Ar 原子による再スパッタリング効果が生じるため、スパッタリング法は過酷な条件下での成膜法である²⁵⁾。それにもかかわらず、超高真空中の蒸着法と類似した非平衡状態図が得られる事実は、非平衡相を形成する上で、気相からの急冷凝縮過程が重要であることを示している。

ところで、非凝縮粒子系が過冷却され固相が核生成成長する過程は、分子動力学の計算により可視化できる。LENNARD-JONES ポテンシャルで結合した数百個の粒子系を高温状態で基本セルに平衡分布させた後、系の運動エネルギーを取り去ると緩和過程で固相が生じる。MANDRELL らの計算によれば⁴⁰⁾、周期的境界条件の下では、等方的で周期性の高い fcc 波数ベクトルの結晶相（実空間では bcc 構造）が生じるが、結晶成長が抑制されると歪んだ正 20 面体を含む非晶質相が生じる。一方、周期的境界条件を除いて緩和させると fcc 相が生じる。これと関連して LANDAU の 2 次相転移論にもとづき、液相-固相変態の際の自由エネルギー変化を密度波の FOURIER 成分で展開した議論がなされている⁴¹⁾。液相に隣接した準安定相の単位胞として、3 次展開の範囲で並進対称性を考慮すると bcc 8 面体、それを考慮しないときは正 20 面体を得られ、4 次以上の展開を行つてはじめて、他の対称性を持つ単位胞が得られる。気相状態から冷却基板上に凝縮しつつある金属原子の集団にこれらのモデルが適用できると仮定すると、気相急冷合金において非晶質相や bcc 相が形成されやすいことも定性的に理解できる。

熱力学的考察から一歩進んで、潜在的な非平衡相の形成の可能性を議論することは、結局、平衡相をも含めた合金形成能の問題に帰着される。例えば、HUME-ROTHERY が提唱した原子サイズ、電気陰性度、価電子濃度などを基準にして⁴²⁾、気相急冷合金の非平衡相の形成能が定性的に理解できる¹⁾。また、MIEDEMA らによれば、各元素の仕事関数、WIGNER-SEITZ セル表面の電子密度など、少数のパラメーターで合金の生成エンタルピーを見積もることができる。計算値は平衡相の実測値とかなりよく一致しており、更に非晶質相など非平衡相の形成能も半定量的に説明されている¹⁾⁴³⁾。

上記の経験的な議論に対して、第 1 原理から合金の形成能を予測する計算機物理学も活発になってきた⁴⁴⁾。基底状態の合金の凝集エネルギーはいわゆるバンド計算で求められている。この場合構成元素の原子番号だけが入力パラメーターであるが、計算された単体金属、規則合金の凝集エネルギーは実測値に極めて近い。コヒーレントポテンシャル近似を用いると不規則合金の凝集エネルギーが計算可能であるし、バンド計算とクラスター変分法とを組み合わせると、配置エントロピーを考慮した有限温度の自由エネルギーを見積もることもできる。こうした理論的研究は今後いつそう盛んに行われ、複雑な構造の合金の形成能も議論できるようになるであろう。しかし、現実の Fe 合金においては、各相間の凝集エネルギー差が極めて小さく、温度、圧力、体積、磁気状態などのパラメーターのわずかな変化によつて、構造が左右される可能性が高く、急冷合金の非平衡相を第 1 原理から予想することは困難である。したがって、平衡状態図にもとづき非平衡状態図を推定したり、気相急冷法により核生成成長機構を制御して潜在的な非平衡相を実験的に見いだす研究が重要となる。

4. 気相急冷 Fe 合金の応用と展望

本稿で述べた気相急冷合金を応用的な見地から眺めてみると、つぎのような点が挙げられる。

(1) Fe の原子体積を変えバンド分極 (Fe 原子磁気モーメント) を変化させることができることは、合金の磁気的性質を制御する上で重要である²⁾⁻⁴⁾。

(2) 非固溶型 Fe-Ag, Fe-Cu 合金の磁気特性について見ると、気相急冷した均一固溶状態では保磁力が小さいのに対して、低温熱処理すると保磁力が大きくなる。このように一つの組成の合金で軟磁性体から硬磁性体まで制御できる可能性がある⁴⁵⁾。

(3) 気相急冷法はドライめつき法として有用で、例えばステンレス鋼膜で被覆して耐食性を高めることが考えられる。しかし、Fe-Ni の項で述べたように、気相急冷合金では bcc 相 (強磁性) が準安定となりやすいので、非磁性材料の被覆には合金組成を十分に検討する必要がある⁴⁶⁾。

(4) 水素吸蔵材料として有望である結晶質 Fe-Ti 合金と同様、非晶質 Fe-Ti 合金も優れた水素吸収、放出特性を示す⁴⁷⁾。この他非晶質 Fe 合金は触媒など機能材料として応用される可能性がある。

(5) 気相急冷法の中でもスパッタリング法は、溶解過程が不要であり、W や Ta など高融点金属を含む合金も容易に作成できる。このことは非平衡相の熱的安定性を高める上で重要である。

さらに、液体急冷法で作成できる非晶質合金の試料厚さは数十 μm が限界であり、それ以上の板状試料を得るには非晶質合金粉末を圧縮、焼結させる必要がある。従来、スパッタリング法は真空蒸着法などに比べて成膜速度が遅いと言われていたが、多種類の高速スパッタリング装置が開発されてきており、Fe などの強磁性体でも数百 nm/s の堆積速度で作成できる⁴⁸⁾。基板との付着力が強いので、少し時間をかければ 1 mm 程度の試料も作成可能であり、スパッタリング法は薄膜作成法からバルク材料の作成方法へと応用範囲が広がるものと推察される。

以上、我々の最近の実験結果を中心に気相急冷合金の特徴を概観した。紙面の都合上、磁性以外の性質や熱的安定性について述べるができなかつた。しかし、本稿を通して、いささかでも気相急冷法の有用性をご理解いただければ幸甚である。本稿をまとめるに当たり、研究協力者である大学院、学部学生諸君、ならびに研究上ご支援を受けた教室内外の諸先生、諸兄に御礼申し上げる。

文 献

- 1) 隅山兼治: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 615
- 2) O. K. ANDERSEN, J. MADSEN, U. K. POULSEN, O. JEPSEN and J. KOLLÁR: *Physica*, **86-88B** (1977), p. 249
- 3) K. SUMIYAMA, T. YOSHITAKE and Y. NAKAMURA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53** (1984), p. 3160
- 4) N. KATAOKA, K. SUMIYAMA and Y. NAKAMURA: *J. Phys. F, Metal Phys.*, **15** (1985), p. 1405
- 5) K. SUMIYAMA, M. KADONO and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1983), p. 190
- 6) K. SUMIYAMA, N. OHSHIMA and Y. NAKAMURA: *Phys. Status Solidi*, (a) **98** (1986), p. 229
- 7) 隅山兼治, 中村陽二: 日本応用磁気学会誌, **10** (1986), p. 271
- 8) K. FUKAMICHI and R. J. GAMBINO: *IEEE Trans. Magnetics*, **17** (1981), p. 3059
- 9) K. SUMIYAMA, Y. HASHIMOTO and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24** (1983), p. 61, p. 66
- 10) K. SUMIYAMA, H. EZAWA and Y. NAKAMURA: *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987), p. 225
- 11) N. KATAOKA, K. SUMIYAMA and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **27** (1986), p. 823
- 12) 志賀正幸, 紀川 健, 隅山兼治, 中村陽二: 日本応用磁気学会誌, **9** (1985), p. 187
- 13) K. SUMIYAMA, N. OHSHIMA and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **28** (1987), p. 699
- 14) M. HANSEN and K. ANDERKO: *Constitution of Binary Alloys* (1958), R. P. ELLIOTT: *Constitution of Binary Alloys*, 1st Suppl. (1965), F. A. SHUNK: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Suppl. (1969) [McGraw-Hill, New York]
- 15) C. L. CHIEN and K. M. UNRUH: *Phys. Rev.*, **B28** (1983), p. 1214
- 16) N. KATAOKA, K. SUMIYAMA and Y. NAKAMURA: *J. Phys. F, Metal Phys.* 投稿中
- 17) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: *Physical Chemistry of Metals* (1953), p. 50 [McGraw-Hill, New York]
- 18) M. SHIGA: *Solid State Commun.*, **10** (1972), p. 1233
- 19) N. KATAOKA, K. SUMIYAMA and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **26** (1985), p. 703
- 20) J. F. ALBERTSEN, J. M. KNUDSEN, N. O. ROY-POULSEN and L. VISTISEN: *Physica Scripta*, **22** (1980), p. 171
- 21) A. CHAMBEROD, J. LAUGIER and J. M. PENISSON: *J. Magn. & Magn. Mater.*, **10** (1979), p. 139
- 22) Y. INOKUTI and B. CANTOR: *Scr. Metall.*, **10** (1976), p. 655
- 23) R. P. REED and R. E. SCHRAMM: *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), p. 3453
- 24) K. SUMIYAMA and Y. NAKAMURA: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **23** (1982), p. 108
- 25) 金原 榮: スパッタリング現象 (1984) [東京大学出版会]
- 26) J. CRANGLE and G. C. HALLAM: *Proc. R. Soc. (London)*, **A272** (1963), p. 119
- 27) Y. NAKAMURA, M. SHIGA and N. SHIKAZONO: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964), p. 1177
- 28) P. DUWEZ and J. L. TAYLOR: *Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, **188** (1950), p. 1173
- 29) R. RAY, B. C. GIESEN and N. J. GRANT: *Metall. Trans.*, **3** (1972), p. 627
- 30) K. SUMIYAMA, H. EZAWA and Y. NAKAMURA: *Phys. Status Solidi*, (a) **93** (1986), p. 81
- 31) D. TURNBULL: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), p. 695
- 32) J. A. BARKER, M. R. HOARE and J. L. FINNEY: *Nature*, **257** (1975), p. 120
- 33) C. L. CHIEN and S. H. LIU: *J. Non-Cryst. Solids*, **61 & 62** (1984), p. 1119
- 34) 水谷宇一郎: 固体物理, **20** (1985), p. 625
- 35) C. DONG, Z. K. HEI, L. B. WANG, Q. H. SONG, Y. K. WU and K. H. KUO: *Scr. Metall.*, **20** (1986), p. 1155
- 36) K. SUMIYAMA, H. EZAWA and Y. NAKAMURA: *Acta Metall.*, **35** (1987), p. 1221
- 37) J. A. THORNTON: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **7** (1977), p. 239
- 38) 新宮秀夫, 石原慶一: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 16
- 39) N. SAUNDERS and A. P. MIODOWNIK: *CALPHAD*, **9** (1985), p. 283
- 40) M. J. MANDELL, J. P. MCTAGUE and A. RAHMAN: *J. Chem. Phys.*, **66** (1977), p. 3070
- 41) S. ALEXANDER and J. MCTAGUE: *Phys. Rev. Lett.*, **41** (1978), p. 702
- 42) W. HUME-ROTHERY: *The Structure of Alloys of Iron* (1966) [Pergamon Press, New York]
- 43) A. R. MIEDEMA, P. F. de CHÂTEL and F. R. de BOER: *Physica*, **100B** (1980), p. 1
- 44) L. H. BENNETT, T. B. MASSALSKI and B. C. GIESSEN: *Alloy Phase Diagrams* (1983) [Elsevier Science Publ., New York]
- 45) M. TAKAO and H. SENNO: *J. Magn. & Magn. Mater.*, **31-34** (1983), p. 949
- 46) S. D. DAHLGREN, E. D. MCCLANAHAN, J. W. JHONSTON and A. G. GRAYBEAL: *J. Vac. Sci. Technol.*, **7** (1970), p. 398
- 47) K. NAKAMURA: *Scr. Metall.*, **18** (1984), p. 793
- 48) 直江正彦, 山中俊一: 応用物理, **48** (1979), p. 557