

氏名	にし 西	よし 義	たけ 武
授与学位	工学博士		
学位授与年月日	昭和58年7月13日		
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項		
最終学歴	昭和51年3月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 博士課程前期2年の課程修了		
学位論文題目	液体急冷による金属-非金属系合金の非晶質形成能 に関する研究		
論文審査委員	東北大学教授 増本 健	東北大学教授 井垣 謙三	
	東北大学教授 白石 裕	東北大学教授 鈴木 謙爾	

論 文 内 容 要 旨

非晶質金属は、原子配列が長範囲規則性を有する結晶金属とは異なり、液体構造に類似した原子の無秩序配列に近い状態で存在する。このような非晶質金属は、従来、材料として用いられている結晶金属とは異なる興味ある種々の性質を示すことが多い。このため、最近では、この金属を工業材料として使用することが試みられ、高透磁率材、高強度材、超耐食材、電極材、超伝導材などとしての応用開発研究が盛んになっている。

この非晶質金属として、これまでに数多くの種類の合金が見い出されている。しかし、これらの合金は主として実験的に見出されたもので、合金が非晶質になり易いか否かの明確な一般則は未だ知られていない。もし、非晶質金属の組成を予測する一般則が判れば、一層多くの新しい合金系を見つけることができると期待される。

本研究は、以上の考えを基本として、金属-非金属系合金の非晶質形成能を実験および理論の両面から検討を加え、その一般則を見出すことを目的としている。この目的のために非晶質形成の臨界冷却速度を測定する装置の試作を行い、これを用いて種々の金属-非金属系合金の臨界冷却速度を実測した。一方、正確な臨界冷却速度を熱力学的に計算する際に必要な物性値である合金液体の粘度および密度を測定した。そして、この計算値と実測値とを比較すると共に、非晶質形成能を支配する因子を明らかにすることを試みた。最後に、支配因子の一つである粘度の重要性を検討し、液体構造について考察した。本論文は、これらの結果を全八章にわたってまとめたもので、各章は

次のように要約される。

第一章は序論であり、従来の研究状況を概観し、本研究の目的と概要を述べた。

第二章は実験方法である。臨界冷却速度を測定するために試作した低速急冷装置と高速急冷装置を概説し、その測定方法を述べた。これらの装置により、およそ 10Ks^{-1} から 10^5Ks^{-1} の範囲の冷却速度の測定が可能となった。さらに、臨界冷却速度を計算する際に必要な液体の密度と粘度の測定を行なった。密度測定には静滴法と最大泡圧法を、また粘度測定には振動法と減圧型細管法を用いたが、それぞれ試作した装置および測定方法を説明した。

第三章では、ピストン・アンビル法、水焼入れ法およびガス冷却法で得られたPd-SiおよびPd-Cu-Si合金の臨界冷却速度の測定結果について述べ、非晶質形成能とその支配因子に対するSiおよびCuの組成依存性を検討した。Pd-Si二元合金の15から20at%のSi組成において、16at%Siで最も非晶質形成能が大きくなり、その臨界冷却速度は約 $3 \times 10^4\text{Ks}^{-1}$ である。また、図1はSiを16at%と一定としたPd-Cu-Si三元合金のCuを0から10at%まで変化させた際の臨界冷却速度の測定結果である。この図から、Cuの添加に伴ない臨界冷却速度は低下し、6at%Cuの組成で最小となる。なお、この最小の臨界冷却速度は約 $6.3 \times 10^2\text{Ks}^{-1}$ である。

次に、これら合金の融点以上の高温での粘度を振動法により実測し、その結果から過冷液体の粘度を算出した。この粘度を核発生および成長の理論式に代入し、T-T-T曲線を計算し、さらにそれを用いて臨界冷却速度を求めた。その結果、計算値は実測値とほぼ一致した。

以上のようにして得た結果を用いて、臨界冷却速度におよぼすSiおよびCu添加による効果を検討した。SiとCuの臨界冷却速度におよぼす組成依存性はほぼ同一である。しかし、支配因子への効果はSiとCuで異なり、Siは主に液相線温度とガラス遷移温度に対して、またCuは主に粘度に対して大きな影響を与える。

第四章では、Ni-Pd-P合金の臨界冷却速度をピストン・アンビル法とガス冷却法を用いて測定し、

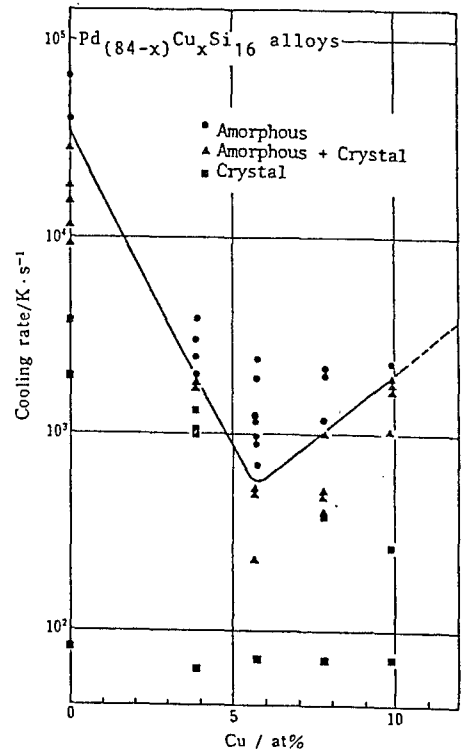


図1 Pd-Cu-Si合金の非晶質形成のための臨界冷却速度におよぼすCu添加の効果。実線は臨界冷却速度を示す。

とくに非晶質形成能の重要な支配因子の一つである過冷液体の粘度について検討した。Ni-Pd-P三元合金においてPを20 at%一定とし、0から80 at%までPdを変化させた際の臨界冷却速度は図2に示すように40 at%Pdの組成で最小値を示し、約 $6.3 \times 10^2 \text{ Ks}^{-1}$ である。さらに、Ni-Pd-P合金においてPdを16 at%一定とし、Pを16から22 at%までに変化させたところ、20 at% Pの組成のところで非晶質形成能が最も大きかった。

次にこれら合金の液体の粘度測定から過冷液体の粘度を算出し、過冷液体の粘度と液相線温度の組成依存性を検討した。その結果、過冷液体の粘度の組成依存性は臨界冷却速度の組成依存性とほぼ一致し、液相線温度とともに過冷液体の粘度も非晶質形成能の大きな支配因子であることがわかった。なお、Pは主に液相線温度に影響を与え、臨界冷却速度を低下させるが、NiとPdは主に粘度に影響を与えて臨界冷却速度を低下させる。

第五章では、ピストン・アンビル法を用いたFe-(P, B, C)合金の臨界冷却速度の測定結果について述べ、とくに臨界冷却速度の非金属による組成依存性を検討した。Fe-PおよびFe-B二元合金の臨界冷却速度は非金属元素濃度が約20 at%附近の組成で最小となり、それぞれ $8 \times 10^4 \text{ Ks}^{-1}$ と $2.5 \times 10^5 \text{ Ks}^{-1}$ となることを示した。さらに、非金属元素濃度を20 at%と一定にし、B, PおよびCの濃度を変化させて臨界冷却速度を調べた。その結果、Pを含有している三元合金は一般に臨界冷却速度が小さいことが判った。なお、最大の非晶質形成能を持つ13 at%Pと7 at%Cを含むFe基合金の臨界冷却速度は約 $6.3 \times 10^4 \text{ Ks}^{-1}$ であった。

非晶質形成能の重要な支配因子である過冷液体の粘度の寄与を調べるために、液体状態の粘度を算出した。その結果と液相線温度を用いて臨界冷却速度を計算により求め、実測値との対応を調べたところ良好な一致がみられた。

次に、臨界冷却速度とその支配因子への非金属元素の効果を検討した。液相線温度の低下へのPの組成依存性はBやCのそれに比べやや大きい。一方、液相線温度近傍における粘度の組成依存性はPもCもほぼ同一であるが、過冷液体においてはCよりもPの方が大きい。なお、Fe-P-C三元合金ではFe-PおよびFe-C二元合金に比べて液相線温度が低く、過冷液体における粘度が高い。これらの結果はFe-P-C三元合金の非晶質が容易に形成されることを説明している。

第六章では、非晶質形成能を解明するために速度論的考察を行った。まず相変態過程を検討する

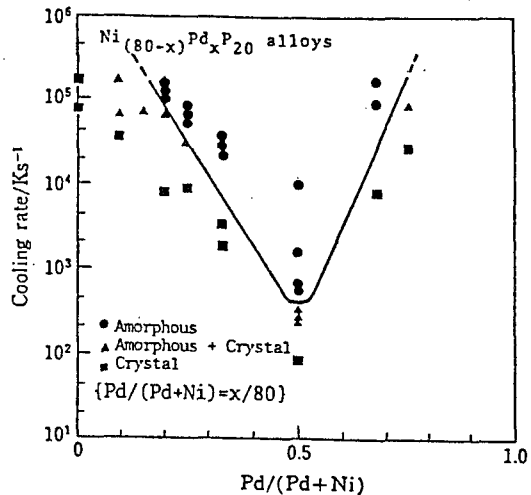


図2 Ni-Pd-P合金の非晶質形成のための臨界冷却速度におよぼすPdとNiの組成比の効果。実線は臨界冷却速度である。

審査結果の要旨

最近、非晶質合金は新しい工業材料として注目され、応用開発研究が盛んになっている。しかし、これらの合金は主として経験的に見いだされたもので、合金が非晶質になり易いか否かを判定する一般的指導原理は未だ知られていない。

本論文は金属-非金属系合金の非晶質形成能について実験および理論の両面から検討を加え、その一般則を見出すことを目的として展開された研究の成果をまとめたもので、全編8章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では実験方法について述べている。とくに、非晶質形成の臨界冷却速度を測定するために試作した急冷装置とその測定方法、および臨界冷却速度を計算する際に必要である液体の密度と粘度を実測する装置と測定方法を詳述している。

第3、4および5章では、Pd-Si, Pd-Si-Cu, Ni-Pd-P, Fe-(P, B, C)合金の臨界冷却速度とその支配因子およびこれらの組成依存性を検討している。その結果、臨界冷却速度におよぼす遷移金属と非金属の効果はほぼ同じであるが、支配因子への効果は異なり、遷移金属は主に粘度に対して、また非金属は主に液相線温度とガラス遷移温度に対して大きな影響を与えることを明らかにしている。

第6章では、非晶質形成の難易と関連する結晶生成過程を速度論的に考察し、臨界冷却速度の算出法を検討している。さらに、過冷液体の粘度の概算式を提案し、未知の合金の臨界冷却速度が簡単に算出できることを示している。

第7章では、非晶質形成能を支配する因子を詳細に検討し、支配因子として粘度と液相線温度の役割が大きいことを定量的に明らかにしている。また、種々の支配因子と臨界冷却速度と相関性を調べた結果、臨界冷却速度と液相線温度、ガラス遷移温度、換算ガラス遷移温度の間の関係は合金の種類に依存するが、一方、ノーズ温度および液相線温度における粘度と臨界冷却速度との間には合金の種類に依存しない一般的相関性が存在することを明らかにしている。すなわち、液体急冷による合金の非晶質形成能は主として過冷液体の粘度によって支配され、その上昇によって増大することを実証している。

第8章は総括である。

以上要するに、本論文は金属-非金属系合金を用いて非晶質形成のための臨界冷却速度の測定法と計算法を確立し、非晶質形成能を支配する因子を総合的に調べて、非晶質形成に関する一般則を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。