

アモルファス合金の応用に関する研究

— 高耐熱 Ni 基, Fe 基アモルファス合金の特性 —

斎藤 和哉* 鴨志田 武* 高萩 泰*

1. 緒言

アモルファス合金は非結晶構造をとることから高耐食性や高強度などの優れた特徴を持ち、現在国内外において様々な応用化研究が進められている。

その中で電気・電子分野への幅広い応用を考えた場合、特性的に次の2点を満足しなければならない。まず、高温部への適用を想定し高い耐熱性を持つこと、即ちアモルファスから結晶への転移点である結晶化温度が高いことが挙げられる。次に、接合材として一般的に使用されているはんだとの相性が良いことが必須となる。過去、以上の2点を満足するようなアモルファス合金は存在せず、開発に成功すれば利用範囲も広がると思われる。

はんだ濡れ性に優れる金属元素としては周期律表の8族元素がある。この8族元素でアモルファス合金の組成の大半を占めればある程度の濡れ性が得られるのではないかと考え、その中でも比較的安価である Ni と Fe に注目した。

Ni 基, Fe 基アモルファス合金については過去様々な報告例があるが、それらの結晶化温度は500°C前後というのが最高値であった。

そこで、本研究ではこれらのアモルファス合金に、高融点元素を添加し、結晶化温度の上昇を狙い、はんだ濡れ性と高耐熱性の双方を満足するアモルファス合金の開発について検討した。

2. 実験方法

2.1 アモルファス薄帯の作成

まず目的とする組成になるよう秤量した各元素を Ar ガス雰囲気中でアーク溶解し、母合金を作成する。次に母合金を石英製のノズルに入れ図1に示す真壁技研社製の液体急冷装置内にセットした後、Ar ガス雰囲気中においてRFコイルにより加熱し、溶解する。その熔融合金を Ar ガスによりノズルの先端孔から噴出させ、高速で回転する Cu 製の冷却用ロールの表面に接触、凝固しアモルファス化させる。凝固した合金は、ロールの回転方向に沿って飛行し、リボン状の薄帯となる。(図2)

作成薄帯は幅約2 mm、厚さ20 μmで、従来の Ni 基および Fe 基アモルファス合金に数種類の高融点元素を5~15at%添加し、Ni基薄帯14種類、Fe基薄帯を10種類作成しそれらの特性について検討した。

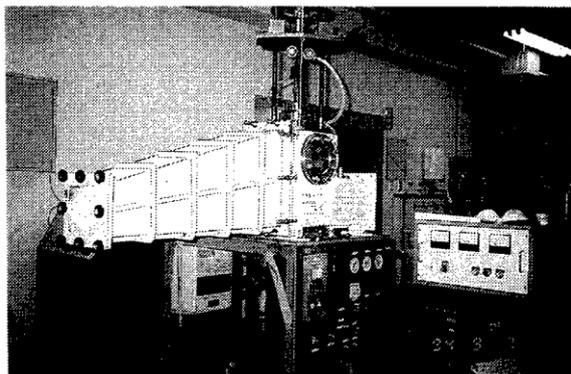


図1 液体急冷装置(単ロール法)

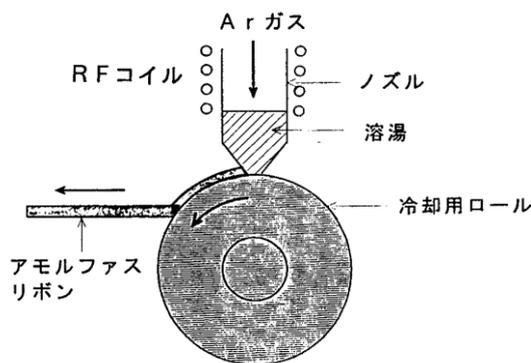


図2 液体急冷装置の原理図

2.2 アモルファス基本特性の評価

1) アモルファス化の確認

作成した薄帯が全てアモルファス化するとは限らない。そこで、X線回折装置(XRD)により、作成薄帯の結晶構造を観察し、アモルファス化の確認を行った。アモルファス単相(内部組織がアモルファス相のみで構成)の薄帯では、結晶材料ではみられないゆるやかな単一ピーク(ハローピーク)が確認される。

2) 結晶化温度の測定

アモルファス合金は、ある温度以上になると結晶化が始まりアモルファス本来の特徴を失うため、結晶化温度を測定しておく必要がある。測定装置には示差走査熱量計(DSC)を使用する。測定は20mgの薄帯をAr中において昇温しつつ結晶化にともなう発熱ピークを検出し、そのピークの開始温度を結晶化温度Txとした。

測定器にはマックサイエンス社製のDSC3300を用い、常温から700°Cまで20deg/minの速度で昇温した。

2.3 応用化のための評価試験

1) はんだ濡れ性の測定

作成薄帯とはんだとの相性を見るためはんだ濡れ性試験を行った。試験器にはレスカ社製のSAT-5000を使用し、同一薄帯につき3回の試験を行い、その平均値を採用した。試験法および試験条件を表1に示す。

表1 はんだ濡れ性試験条件

試験法	ウェットングバランス法 MIL-STD-883C 2022に準ずる
試験条件	
はんだ	Sn 60 P b 40
温度	230°C
フラックス	RM
侵せき深さ	2 mm
侵せき速度	10mm/sec
保持時間	10 sec

2) 耐熱性試験

アモルファス薄帯を結晶化温度以下で保持し、結晶化の有無を観察した。試験は Ni 基アモルファス薄帯を、400°C から550°C の air 中で 1h 保持後、XRD による組織解析を行うという手法をとった。

3. 結果および考察

3.1 基本特性の評価結果

1) アモルファス化の確認

従来のNi基にある元素を5at%添加した薄帯と、Fe基にある元素を5at%添加した薄帯のXRD測定結果をそれぞれ図3および図4に示す。いずれも回折角 $2\theta = 45^\circ$ 付近にハローピークが確認され、それらの結晶構造がアモルファス相のみで構成されていることが分かる。

一方、図5はFe基にある元素を10at%添加した薄帯のXRD測定結果である。図3や図4で見られたハローピークに加え図中の矢印部で示したFeの結晶ピークが観察されたことより、この薄帯はアモルファス相と結晶相が混在した状態であることが確認された。この様な混相試料はFe基薄帯に多く見られた。

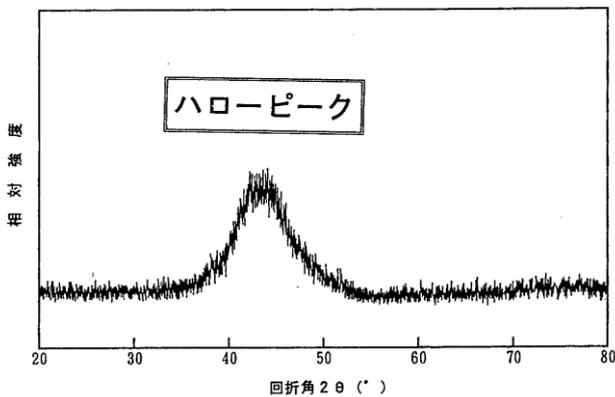


図3 Ni基のXRD結果(アモルファス)

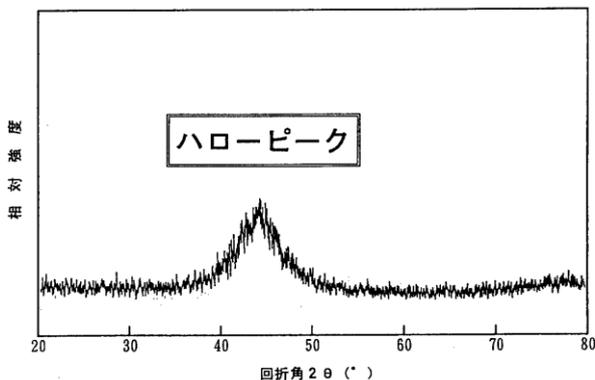


図4 Fe基のXRD結果(アモルファス)

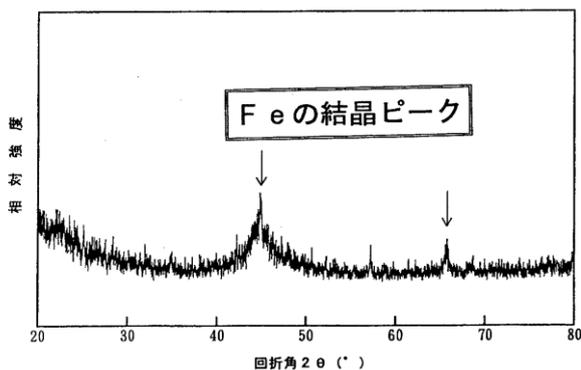


図5 Fe基のXRD結果(混相)

2) 結晶化温度 T_x の測定

図6にNi基薄帯のDSC結果を示す。570°C付近に急峻な発熱ピークがあり、その開始部を解析した結果、 $T_x = 568^\circ\text{C}$ であることが判明した。全ての作成薄帯について T_x の測定を行い、その結果を次項で報告する。

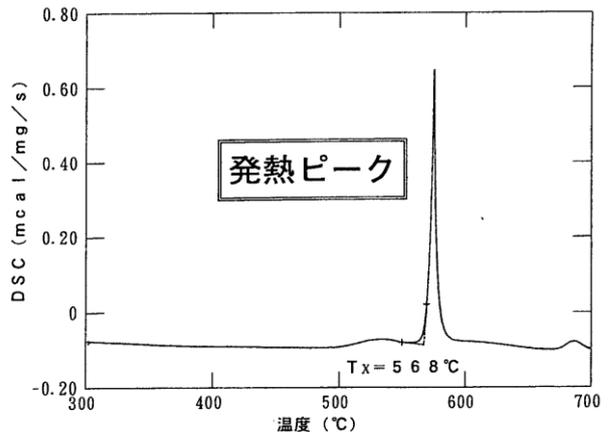


図6 Ni基のDSC結果

3.2 結晶化温度 T_x に及ぼす添加元素の影響

1) Ni基薄帯について

従来のNi基アモルファス合金($T_x \approx 500^\circ\text{C}$)にa~eの5種類の高融点元素のいずれかを5at%添加し T_x の高温化を試みた。添加元素と T_x の関係を図7に示す。添加元素の種類により T_x は大きく変化し、作成薄帯の半分以上が T_x の高温化に成功した。その中でも元素a添加時が $T_x = 568^\circ\text{C}$ と最高値を示した。

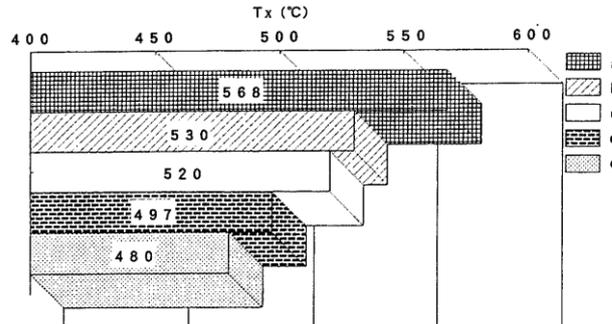


図7 Ni基における添加元素5%時の T_x の変化

Ni基に6種類の元素のいずれかを10at%添加した場合の T_x の変化を図8に示す。図7と同様に T_x が最高だったのは元素a添加時で、その値は5%添加時よりも 60°C 近く高い 627°C であった。

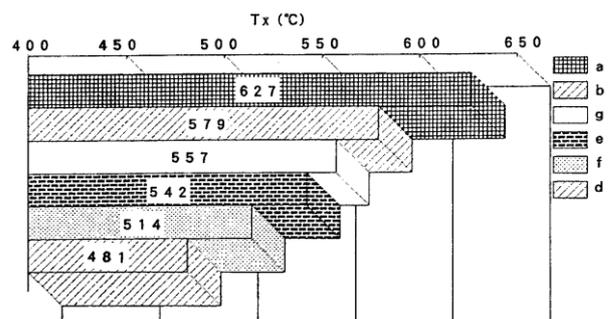


図8 Ni基における添加元素10%時の T_x の変化

以上の結果より、Ni基アモルファス合金のTx上昇には元素aの影響が最も大きいことが判明した。そこで元素aに注目し、その添加率とTxの関係を図9に整理した。図よりTxは元素a 12%添加時の643°Cをピークに減少する傾向にあることが確認された。また12%以上の添加薄帯は構造的にもろくなることから、アモルファス形成能が低下したと思われる。

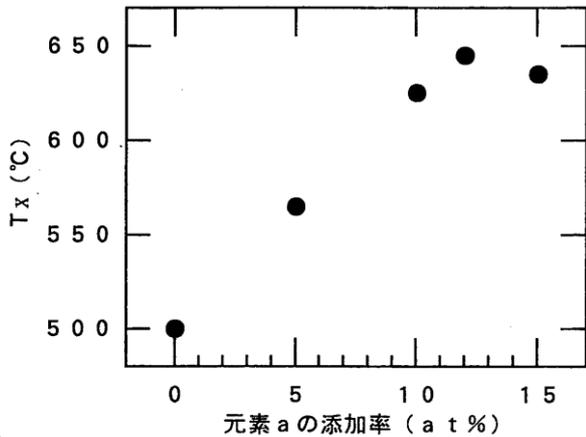


図9 Ni基における元素aの添加率によるTxの変化

2) Fe基薄帯について

図10にFe基に f, b, e, d のいずれかを10%添加した場合のTxの変化を示す。図より元素f添加時がTx=639tと最高を示すことが分かる。

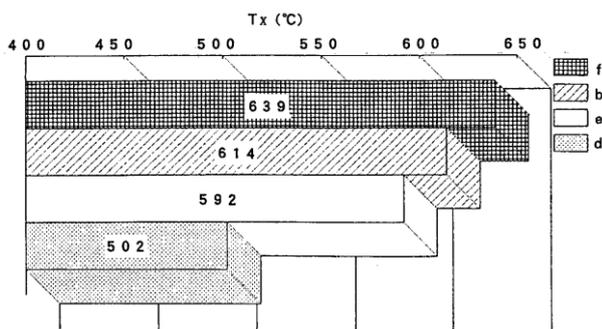


図10 Fe基における添加元素 10%時のTxの変化

3.3 濡れ性試験結果

元素aを5%添加時のNi基薄帯の濡れ曲線を図11に示す。濡れ時間が短く、濡れ力も大きい良好な濡れパターンであることが確認された。

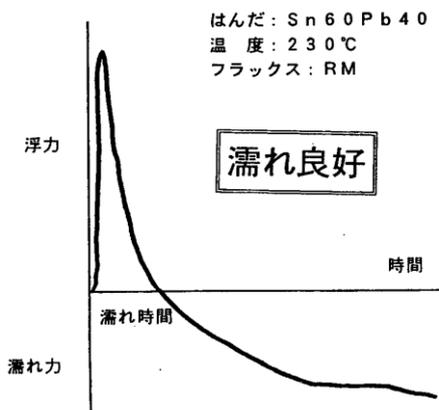


図11 Ni基の濡れ性試験結果

図12にFe基の濡れ性試験結果を示す。この薄帯は全く濡れず、濡れ力はマイナスとなった。

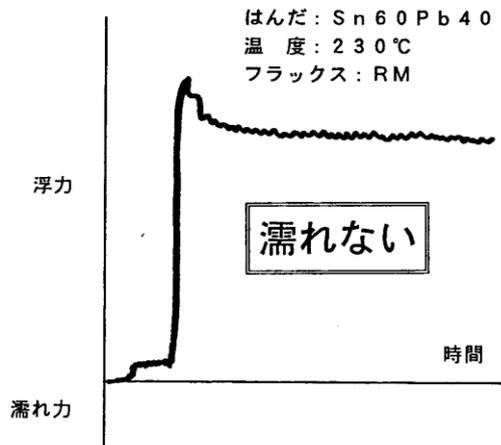


図12 Fe基の濡れ性試験結果

表2に主な薄帯の濡れ性結果の一覧を示す。Ni基においては、添加元素の種類に関わらずその割合が増加していくと濡れ性が悪化していく傾向にあり、その様子を図13に示す。図より元素aの添加率が増加するにつれ、濡れ時間も増加し、濡れ力が減少していくことが分かる。

表2 濡れ性試験結果

薄帯種類	組成		濡れ性		
	添加率 (at%)	添加元素	最大浮力 (10 ⁻² mN)	t1 (sec)	濡れ力 (10 ⁻² mN)
Ni基	0	無	5	0.10	5.3
	5	a	5.3	1.77	2.0
	↓	b	4.1	1.67	2.0
	↓	c	2.0	0.23	3.6
	↓	d	5	0.13	5.2
	↓	e	7.5	0.53	4.7
	↓	a	5.5	3.10	2.0
	↓	b	8.8	濡れない	3
	↓	d	6.1	0.5	5.7
	↓	e	8.6	1.57	3.3
	↓	f	3.9	0.53	9
	↓	a	12	8.1	1.0
↓	a	12	4.6	5.83	7
Fe基	0	無	3.7	0.17	6.5
	5	a	6.5	濡れない	-5.8
	↓	c	5.8	↓	-4.7
	↓	a	6.8	↓	-6.4
	↓	b	6.6	↓	-5.7
	↓	f	5.4	↓	-4.9

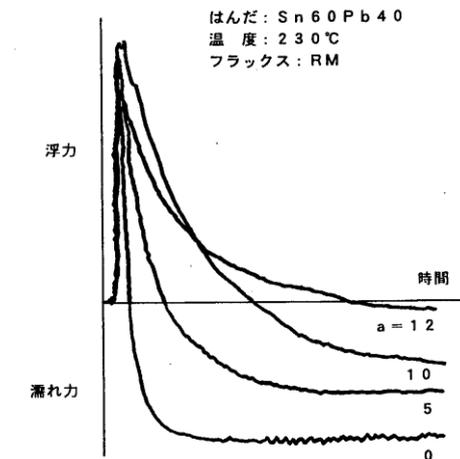


図13 Ni基の濡れ力に及ぼす添加元素aの影響

3.4 Ni基薄帯の耐熱性試験

図14に添加元素5%時のNi基薄帯について400°Cで1hの耐熱性試験を行った後のXRD測定結果を示す。元素c, d, e添加薄帯が結晶化していることが確認された。Txの高い元素aやb添加薄帯は結晶化の兆候が現れなかった。しかし、元素e添加薄帯よりもTxの高い元素c添加薄帯の方がピークのくずれが大きいことより酸化膜等も耐熱性に影響を及ぼすものと思われる。

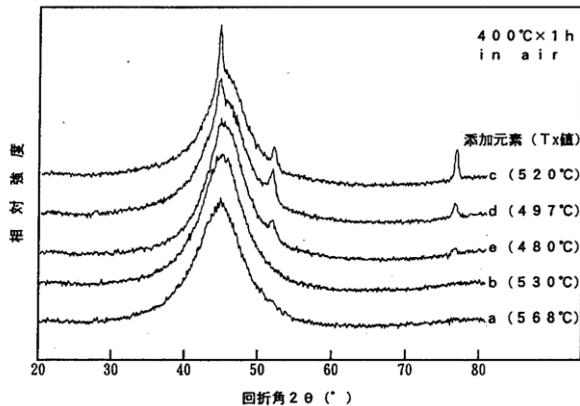


図14 添加元素5%時のNi基薄帯の耐熱性試験(400°C×1h)後のXRD結果

400°Cの耐熱性試験で結晶化の兆候が現れなかった元素aおよびbを5%添加したNi基薄帯と、元素aを10%添加したNi基薄帯の3種について、460°C×1hの耐熱性試験を行い、試験後XRD試験を行った。試験結果を図15に示す。

図15よりb5%添加薄帯はかなり結晶化し、またa5%添加薄帯についてもハローピークが鋭角的に変化していることより結晶化の兆候が確認された。a10%添加薄帯は試験前のXRD結果と変わらなかった。

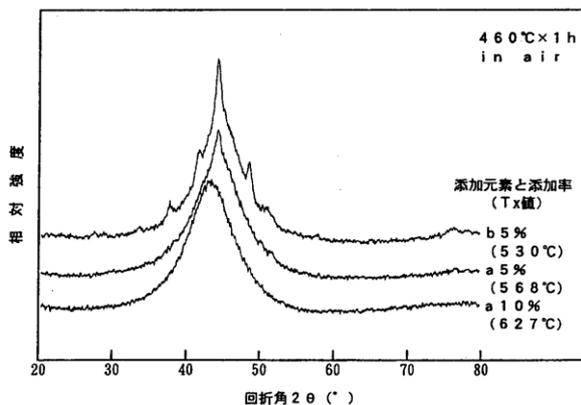


図15 Ni基の耐熱性試験(460°C×1h)後の XRD結果

次に、元素aを5%および10%添加したNi基薄帯を500°C×1hの耐熱性試験後、同様にXRD試験を行った。結果、5%添加薄帯は460°C時のそれに比べピークの変化がより大きくなり、より結晶化が進んでいることが分かった。一方10%添加薄帯はハローピークに変化が見られなかったため、550°C×1hの耐熱性試験を行った。試験後のXRD結果を、460°Cおよび500°Cでの耐熱性試験後の結果と共に図16に示す。

図より、460°C、500°Cでは見られなかったピークの変化が550°Cにおける耐熱性試験後に起こっていることが確認された。

以上の試験結果より、Tx以下であってもある程度の時間で保持すると結晶化することが判明した。よって今後製品への応用化を進めて行くには、個々の使用環境下での実機試験を繰り返す必要があると思われる。

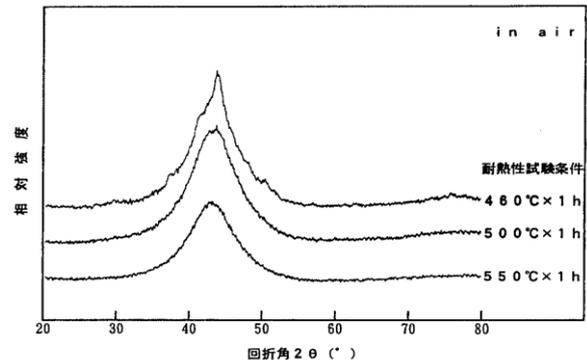


図16 元素a10%添加Ni薄帯の耐熱性試験後の XRD結果

4. 結言

高耐熱Ni基、Fe基アモルファス合金について検討した結果、既存のNi基アモルファス合金よりもTx値が150°C近く高く、しかもはんだ濡れ性のある新たなNi基アモルファス合金の開発に成功した。また、研究を進めるうちに以下のようなことが判明した。

- 1) 高耐熱Ni基アモルファス合金について
 - 添加元素を数種変えたが、Tx上昇に関しては元素aが最適であり、12%添加時にTx=643°Cを得た。
 - 元素aの添加率を増加すると試料が脆くなり、またははんだ濡れ性が悪化した。
 - Tx以下でもその近傍温度で長時間保持すると、結晶化が起こることが確認された。
 - しかし本研究において開発したNi基アモルファス合金は、500°C×1hの耐熱性試験後もアモルファス状態を保ち、高耐熱性素子への応用に関して大きな可能性があることが判明した。
- 2) 高耐熱Fe基アモルファス合金について
 - アモルファス単相の作成が困難であり、そのためか作成薄帯のほとんどが構造的にかなり脆かった。
 - 元素fを10%添加した薄帯(アモルファスと結晶の混相構造)のTxが639°Cと最高であった。
 - 濡れ性試験結果はNi基に比べかなり悪く、濡れ性が全く無いものもあった。

以上の結果をもとに今後はスパッタリング装置を使用したアモルファス薄膜の作成を行い、より実用化に近い形での評価試験を重ねて行く予定である。

本研究を進めるにあたりアモルファス薄帯作成やその評価に関しご協力いただいた東北大学金属材料研究所の井上明久教授ならびに木村久道助手に謝意を表します。

参考文献

- 1) 井上ら:アモルファス合金の最近の進歩,表面技術, Vol140, No3, (1989)
- 2) 水谷ら:アモルファス合金作成の手引き, アグネ
- 3) MIL-STD-883Cマイクロエレクトロニクスの試験方法及び手順, 日本規格協会, p380-383