

今 中 利 信*

アモルファス合金 (a-合金) は機械的, 熱的, 電磁氣的に結晶質合金 (c-合金) にはない特異な性質 (強靱で粘りがあり, 高透磁率, 高い耐蝕性, 触媒作用) を示し, 磁気ヘッドやトランスなどの磁気材料, さらには薄膜として磁気バルブなどの高密度メモリーなどに優れた特性を示す. これらの特性は, 短距離秩序性は存在するが, 長距離秩序性を失った状態, すなわち,

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th														
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th														
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th														
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																	

図1. アモルファス合金の分類

- ①遷移金属に20～30原子%の非金属を加えたもの
- ②左右の遷移金属どうしを加えた合金
- ③希土類金属と金属系の合金

アモルファス状態に特異なものであり、欠陥が均一に分布していると推定され、図1に示したように、金属-非金属系、金属-金属系、希土類-金属系などがある¹⁾。

その構造は Bernal が提案した稠密無秩序充填モデル²⁾が最も一般的である。これは7994個のボールベアリングを不規則形状の容器に入れ、これに振動を繰り返した後、これを固めて一つ一つの空孔を選び出して図2のような空孔の存在することを実験的に確めたモデルである。これらの Bernal 空孔内に非金属原子のような付加原子がくさびのように入り込み、結晶化を妨げ、アモルファス状態を保持すると考えられている。特に図2の a, b, c のような大きな空隙を15~24%程度の付加原子が埋め尽したときに、最も安定なアモルファス状態になる

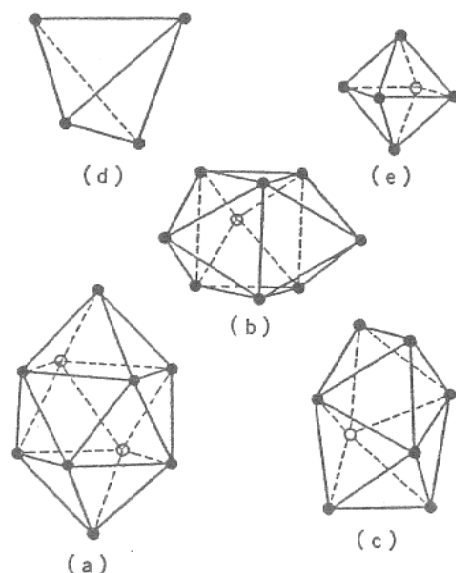


图 2. Bernal 空孔

- a) 2 個の半 8 面体がついたアルキメデス反プリズム
- b) 3 個の半 8 面体がついた 3 角プリズム
- c) 4 角形の 12 面体
- d) 4 面体
- e) 8 面体

と考えられている。

アモルファス状態は熔融液体が結晶化する前の過冷却状態であり、結晶よりも液体に近い準安定状態で存在する³⁾。Au-La, Ni-Ti, Fe-Zrのa-合金系などは、液相の安定性が低温まで保たれている深い準安定結晶系であり、液相の自由エネルギーが低い値を取ることに対応する。このことは合金元素の混合の自由エネルギーが大きく負であり、混合のエントルピーも大きく負（発熱）であることになる⁴⁾。以上のように、親和力の大きい金属間化合物を生じやすい系は、アモルファス状態になりやすいことがわかる。また、アモルファス状態は準安定状態であるから温度が高くなると結晶化するが、融液を冷却する速度はガラス化温度に関係し、冷却速度が速いほどガラス化温度は高く、比熱もガラス化温度で急激に変化する⁵⁾。a-合金のX線の散乱実験から得られる動径分布関数（中心原子からある距離の位置に他の原子を見出す確率を表わす）が結晶や液体とは異なる変化を示し、図3のように第1ピークは液体よりも鋭くしかも高く、第2ピークは分裂する⁶⁾。

2. 物理・化学的特性

a-合金の力学的特性は添加金属の種類により著しく異なり、合金の金属原子1個あたりの4s, 3d外殻電子の平均濃度を表わす平均外殻電子数 e/a と密接に関係していて、添加原子からの電子移動によって生ずる共有結合性が重要であり、d電子準位が空になるほど力学的に

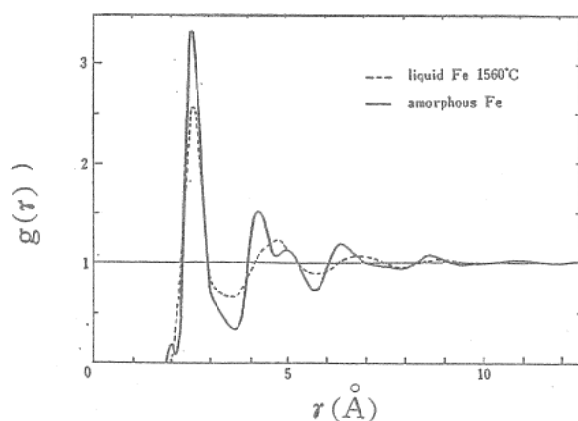


図3. Feアモルファス膜および融点直上のFe液体との分布関係 $g(r)$ の比較

強くなる²⁾。また、電気抵抗は結晶や融液合金よりも大きく、電気抵抗の温度係数は結晶の約10~100倍少さくなっていて液相に近い値を示す。伝導電子の平均自由行程は結晶より2桁ほど小さく数Åであり、このため電気抵抗は大きくなる²⁾。

Fe, Coなどの3d遷移金属に15~25%のⅢA, ⅣA, ⅤA族などのメタロイド原子を添加したa-合金は、メタロイド原子の電子が遷移金属の3d空孔へ入り、アモルファス構造を安定化するが、そのため磁気モーメントは減少する。希土類-金属系a-合金は、2種の原子の持つ磁気モーメントが互いに逆向きに並んだ構造を有するフェリ磁性を示し、その飽和磁化は双方の磁気モーメントの和の大きさによって決まるので、化学組成に敏感である²⁾。a-合金は構造上磁気異方性を持たないため、交流磁界がかかったときに消費するエネルギーが小さく、トランスなどの材料に適している。一般に磁性体に磁界がかかると歪が生ずるが、これも合金組成によって変化し、磁歪が零に近い合金はノイズの少ない磁気ヘッドに利用される。特に磁歪の大きい合金を用いて、超音波振動子として利用されている。さらに、磁化の方向の変化に伴う負の膨張が熱膨張を打消すときには、熱膨張係数が非常に小さくなるインバー効果を示すので、各種の測定機器に利用されている²⁾。

a-合金は結晶粒界はなく、転移、積層欠陥はなく均一で、異相析出物もなく、偏析もなく、乱れた構造でありながら理想に近い均一性を示す。このため孔蝕などの腐蝕に対して高い耐性を持つ。また、a-合金の表面はダングリングボンドを有し、結晶表面には存在しない配位不飽和性の高い原子あるいは原子集団が存在し、そのため化学反応性に富み、各種の化学反応に優れた触媒作用を示す。

3. 反応特性

3-1. 耐蝕性

一般に金属の腐蝕は結晶粒界から発生する粒界腐蝕、機械的な力により発生する応力腐蝕、孔状のくぼみを生じる孔蝕などの局部腐蝕、さらに金属表面全体が腐蝕する全面腐蝕がある。

a-合金は乱れた構造でありながら、理想に近い均一性を有し、結晶相にみられるような粒界、転移、積層欠陥などがないため高い耐蝕性を示す。Fe, Co, Ni を含む金属-非金属 (P, C) a-合金に各種の第2金属元素 (Cr, Mo, Ti, Zr, ……) を添加すると耐蝕性が著しく改善される。特に Cr と Mo を同時に添加すると沸騰した濃硫酸中でも安定な皮膜が形成され、自己不動態化し殆んど腐蝕されない。HCl 中における a-Fe-(P, C) 合金の場合も添加金属の影響を受けるが、この際、表面にオキシ水酸化クロム水和物 $\text{CrO}_x(\text{OH})_{3-2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を主体とした不動態皮膜が均一に形成される。この現象は a-合金の溶解速度が c-合金よりも速く、そのために有効元素が合金と溶液の界面に迅速に濃縮されるためと推定される。これらの耐蝕性合金は P が有効に働くことも知られている²⁾。

3-2. 触媒作用

a-合金は c-合金とはわずかに異なる原子間距離、結合角、配位状態を取り、この構造を安定に保持するために、くさびとして付加原子が入り込み、欠陥が均一に合金全体にわたって分布しているので、準安定状態とはいえ意外に安定にその構造を保っている。このため電子状態も結晶相とは異なっていて、部分的に配位不飽和な原子などのダングリングボンドのため、a-合金表面の反応性は c-合金のそれよりも高いと推定される。

期待される通り、オレフィン^{7,8)}や CO 水素化反応^{9,10)}において、a-合金はその結晶性母合金よりも高活性であり、ときには数百倍にもなる。これは a-合金触媒の最も優れた特性と云える。しかしながら、Zr を含む a-合金系では CO 水素化反応^{10,11,12)}にみられるように、反応物が酸素を含む場合、Zr が酸化され、 ZrO_2 が生成して亀裂が入り、多孔性となり表面積が増大する。その結果は ZrO_2 上に担持した金属触媒となる。この現象は、Zr のように酸化物の生成熱の大きい成分を含む合金系では必ず起ると推定され、高分散型担持触媒の調製法としては注目される。

一般に a-合金が結晶化すると活性は低下するが、ときには反応中に a-合金が部分的に結

晶化し、活性が増大することも認められている。

液体急冷合金はそのまゝでは表面が酸化膜で被われているため反応性が低く、不活性であるが、HF や希硝酸処理あるいは酸素や水素を用いた酸化還元処理などによって、表面酸化膜を除くと活性となる。a-Cu-Zr の HF 処理にみられるように、Zr が抽出されてラネー型となり、多孔質で表面 Cu 濃度が増大して活性となる。この a-合金系は Zr が 25~65% の組成領域以外では極めて低活性であり、a-合金の可能な安定領域で特に高活性となる¹³⁾。

a-合金による CO 水素化反応においては、生成物は c-合金に適用される Schulz 分布に従わず、これより偏奇し、a-合金では長鎖炭化水素側へシフトし、CO 圧が増大すると、より長鎖側へ移行し、滞留時間が長くなると、生成物中のオレフィンの減少が観測される¹⁴⁾。このことは CO の酸素が合金表面で奪われ、原子状の炭素が生成し、この表面炭素種が増加する結果と考えられる。

表面の乱れた a-合金の表面は、c-合金表面よりもテラスに欠けていて、ステップやキンクの表面での出現割合の高いことが反応生成物の割合から示された¹⁵⁾。

Ar を含む雰囲気中でグロー放電により作成された a-薄膜合金は、液体急冷法による a-合金よりも約 10^6 倍も急冷速度が速いので、多くの準安定相を作成できる。そのうえ、あらゆる金属を用いて、液体急冷法では作成できない組成領域でも薄膜として調製できる。しかも放電雰囲気や基板の温度などを調節することにより、薄膜の特性を制御することができるので、新しい相が出現しやすく、新しい薄膜触媒を生み出す可能性が高い。さらに、薄膜の厚さはオンゲストローム単位で自由に制御できるので、Pt などの貴金属でも広い表面を被覆でき、作成法を工夫すると a-薄膜合金触媒で反応容器を被覆し、表面積を大きくするとともに、触媒と反応生成物との分離を極めて容易にすることができるので、薄膜法は有効な新しいプロセスとなり得ると考えられる¹⁶⁾。

a-Ni-(B, P) 合金の薄膜は殆んどあらゆる組成でアモルファス状態となり、a-Ni-

B¹⁷⁾ではBからNiへ部分的に電子が移行し、a-Ni-P¹⁸⁾ではP濃度約25%まではPからNiへ電子が移行するが、それ以上では、逆移行することをXPSのサテライトピークを用いて、図4のように明らかにすることができる。このように、a-薄膜合金では金属原子の分散

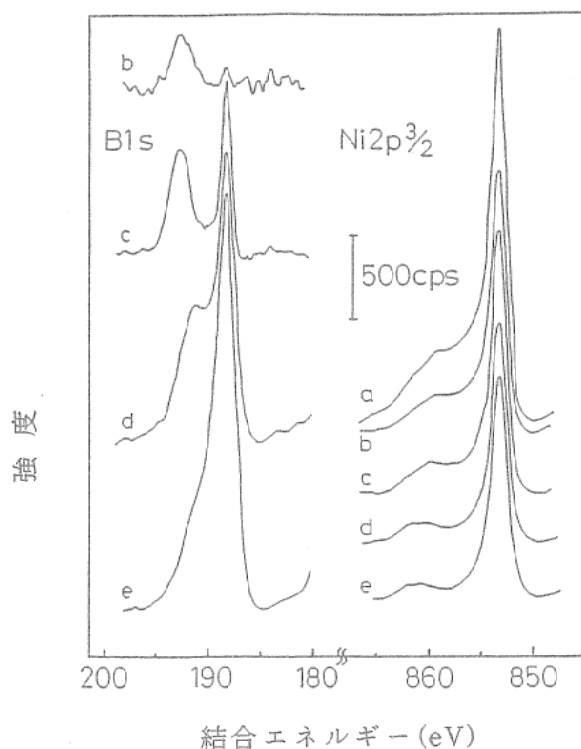


図4. アモルファスNi-B薄膜合金のXPSスペクトル

a) Ni b) Ni₉₂B₈ c) Ni₇₄B₂₆
d) Ni₂₁B₇₉ e) Ni₁₁B₈₉

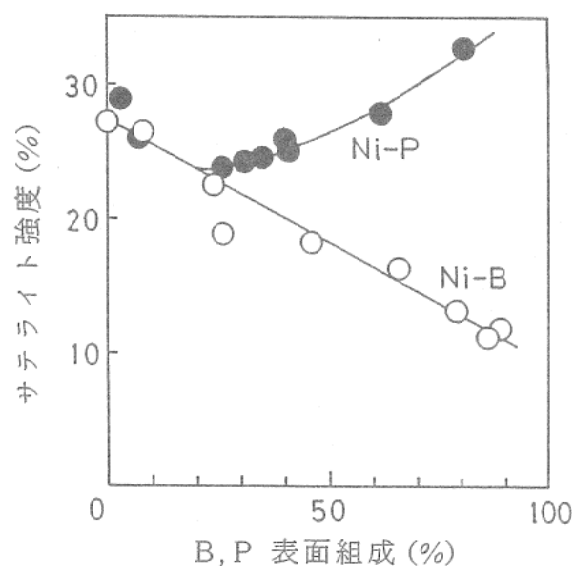


図5. Ni 2P_{3/2} サテライト強度とBあるいはPの表面組成との関係

のみでなく電子状態も制御できる。

これらの薄膜のオレフィン水素化反応性は液体急冷法で調製された触媒と異なり、前処理を必要とせず、高い反応性を持っている^{17,18,19)}。また、a-Pd-B薄膜ではアセチレンからエチレンへの部分選択性は極めて高い²⁰⁾。これらの薄膜はArスパッタリングで作成されるので、基板との密着性が良く、アモルファス状態であるから均質で、孔蝕などのような腐蝕の問題もなく、優れた耐蝕材料としての利用も考えられる。

4. おわりに

以上のようにa-合金触媒は反応性に富み、安定なアモルファス相の表面が高活性である点に特徴があり、この系をいかにして実現するかが重要である。結晶化による活性低下の問題はあるが、酸素を含まない化合物の水素化反応では予想以上に安定であり、反応中に殆んど活性は変化しない。しかも、高活性であれば低温で使用できるので、より安定な高活性触媒プロセスが可能となる。選択性に関しては、電子状態を制御することができるので、適当な条件を選べば優れた系が得られる可能性もある。特にa-薄膜はあらゆる金属に適用可能であり、薄膜触媒や高耐蝕薄膜として注目されるであらう。

文 献

- 1) 桑野幸徳, “アモルファス”, 講談社 (1985).
- 2) J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc., A 280, 299 (1964).
- 3) 増本 健, 深道和明 “アモルファス合金” アグネ (1981).
- 4) 新宮秀夫, 鈴木亮輔, 石原慶一, 固体物理, 20, 593 (1985).
- 5) H.S. Chen, J. Appl. Phys, 49, 3289 (1978).
- 6) a) T. Ichikawa, Phys. Status Solidi (a) 19, 707 (1973).
b) Y. Waseda, M. Ohtani, ibid (b), 62, 535 (1974).
- 7) A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, J. Catal., 68, 355 (1981).
- 8) A. Yokoyama, H. Komiyama, H. Inoue, Scripta Metallurgica, 15, 365 (1981).
- 9) S. Yoshida, H. Yamashita, T. Funabiki, T. Yonezawa, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 80, 1435 (1984).
- 10) H. Yamashita, M. Yoshikawa, T. Funabiki, S.

- Yoshida, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81, 2485 (1985).
- 11) Y. Shimogaki, H. Komiyama, H. Inoue, Chem. Lett., 1985, 661.
- 12) a) M. Shibata, Y. Ohbayashi, N. Kawata, T. Masumoto, K. Aoki, J. Catal., 96, 296 (1985).
b) M. Shibata, N. Kawata, T. Masumoto, H. Kimura, Chem. Lett., 1985, 1605.
- 13) 山下弘巳, 吉川正人, 上撫忠広, 船引卓三, 吉田郷弘, 触媒, 27, 117 (1985).
- 14) 横山明典, 小宮山広, 井上博愛, 増本 健, 木村久道, 日化, 1982, 199.
- 15) a) G. V. Smith, O. Zahraa, A. Molnar, M. M. Khan, B. Rihter, W. E. Brower, J. Catal., 83, 238 (1983).
b) W. E. Brower, J. M. S. Matyjaszczyk, T. L. Pettit, G. V. Smith, Nature, 301, 497 (1983).
- 16) T. Imanaka, J. Tamaki, S. Teranishi, Chem. Lett., 1984, 449.
- 17) 今中利信, 玉置 純, 寺西士一郎, 日化, 1985, 1064.
- 18) J. Tamaki, T. Imanaka, Chem. Lett., 1986, 679.
- 19) a) 今中利信, 玉置 純, 中山 茂, 寺西士一郎, 触媒, 27, 112 (1985).
b) T. Imanaka, J. Tamaki, Proc. 10th. Symp. ISIAT, Tokyo, 1986, 437.
- 20) 玉置 純, 中山 茂, 今中利信, 第58回触媒討論会 (A), 4 連A19 p.86, (1986).

