解 説

金属ガラスの構造と基礎物性 (A02 班)

弘津 禎彦

大阪大学産業科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1.

Structures and Physical Properties of Metallic Glasses (A02 Research Division)

Yoshihiko Hirotsu

Inst. Sci. Ind. Res., Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki 567-0047.

Received November 21, 2005

SYNOPSIS

Investigations of atomic and electronic structures in amorphous solid and liquid states of metallic glasses are important to understand the reason for the stability of metallic glasses. For this purpose, a research division A02 was organized in the program of Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas "Materials Science of Bulk Metallic Glasses". This research division consists of four sub-groups to investigate (1) as-formed and annealed structures, (2) liquid and super-cooled liquid atomic structures, (3) liquid-solid phase transformation and (4) electronic structures and physical properties of metallic glasses. Researches of our division achieved in these three years are summarized in the following.

KEY WORDS

metallic glass, atomic structure, physical property, glass transition, supercooled liquid

1 緒 言

最近, Zr-Cu-Al 系で代表される広い過冷却液体温度域 (結晶化温度-ガラス化温度間の温度域) を有する金属ガラスが次々と見出され, 広い過冷却液体温度域を利用したバルク形状成型や超精密成型, 低い弾性率, 高耐食性などを利用した機能性部材への応用などが注目を浴び, 金属材料分野の大きな流れを形成しつつある. 一方で, 金属ガラスの構造, 物性, 熱的, 機械的性質などに関する基礎的研究の立ち遅れが懸念されはじめ, このような時期に, 東北大学井上明久教授を研究代表とする科学研究費特定領域研究「金属ガラスの材料科学」が立ち上がり, 5 計画研究班, 公募研究班が組織化され平成 15 年度より研究が開始されている. 17 年度夏には中間報告が行われ, 金属ガラスの基礎的研究は多くの成果を生みつつある. この「解説」では, 当特定領域研究の「金属ガラスの構造と基礎物性」研究に関する研究班 (A02 班) のこれまでの成果について解説することを目的としている. 内容は, 金属-金属系および金属-非金属系金属ガラスに関する「X 線・電子線構造解析」, 「中性子線構造解析」, 「電子構造の解析」, 「液体-ガラス相転移の動観察」, 「液体構造解析」, 「ガラス転移に

関する物性測定」について記述されている. 本班の研究分野は, Fig.1 に示すように 4 つの分野からなり, 「金属ガラスの相安定性, 形成過程の理解」を共通認識とし, 優れたバルク金属ガラス実現の基礎付けを行うことを目的とするものである. 紙面の関係で内容説明が不十分ではあるが, 各研究のねらいとこれまでの成果の概要について知ることができる.

2 X 線・電子線による金属ガラス構造解析

弘津禎彦^{☆1}, 松原英一郎^{☆2}, 市坪 哲^{☆2},
石丸 学^{☆1}, 平田秋彦^{☆1}
(^{☆1} 阪大産研, ^{☆2} 京大工)

当グループは, 先端電子顕微鏡・電子線構造解析手法および放射光構造解析法などを利用し, 主として「急冷金属ガラスの精密構造解析」, 「過冷却液体温度域での構造観察・解析」を行うことにより, 「金属ガラス相安定性の構造的要因」についての知見を得ることを目的としている.

平成 15-17 年度までに, 主として Fe 系合金 (FeNbB), Zr 系合金 (ZrCu, ZrNi, ZrNiAl) の急冷構造の観察・解析, Pd 系合金 (PdNiP, PdNiCuP) の過冷却液体構造および急冷構造の観察・

Fig.1 Research fields and aims of the A02 research division.

解析を行った。バルク金属ガラス過冷却液体域での構造変化については、PdNiCuPとPdNiP金属ガラスを対象に超音波照射による結晶化挙動、析出する結晶相などについて詳しく調べ、マクロ構造モデルを構築し、それに基づいて結晶化誘起のメカニズムと金属ガラスの構造安定性のメカニズム解明の研究を展開した¹⁾。また、PdNiPについて、球面収差補正電顕による超高分解能観察を行い、(PdNiP)-fccクラスターとNiP化合物クラスターがアモルファス母相中に共存し、ナノスケールでの一種の相分離構造を形成し、局所的構造安定化(PdNiP金属ガラス相安定化)が起きていることを示した²⁾。また、放射光X線回折³⁾、電子回折⁴⁾によって、 $\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 、および $\text{Zr}_{66.7}\text{Ni}_{33.3}$ 、 $\text{Zr}_{66.7}\text{Cu}_{33.3}$ 、 $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{15}$ 構造について詳細に調べ、ガラス相安定化に寄与する局所構造がFe系では3角プリズム主体の構造、Zr系では20面体クラスターが主体であることを見出した。特にZr系に関しては、中性子回折福永グループとの共同による構造モデル作製を行った(Zr系については次章参照)。ここでは、以下に、Fe系でガラス転移を示す合金系であるFe-Nb-B合金のX線、電子線精密構造解析と、金属ガラスの相安定化要因についての成果を紹介する。

X線構造解析の結果、Fig.2(a)に示すように、この合金系では、B組成の増加に従ってFe-B相関が強まり、局所構造としてのFe-B三角プリズム構造の割合が増加し、一方でFe組成の増加に従ってbcc-Feクラスターの割合が増加することが判明した。X線、および電子線構造解析データを再現する構造モデル作製をリバースモンテカルロ計算により行い(Fig.2(b))、構造モデル中のB周り、Fe周りの配位多面体構造を調べた結果、特徴的な局所構造(三角プリズム、20面体のクラスター、bcc-Fe的クラスター)の現れる頻度は、Fig.2(c)に示されるような傾向($\text{Fe}_{70}\text{Nb}_{10}\text{B}_{20}$ 、 Fe_3B とではほぼ同様な傾向を示し、 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ での場合と異なる)があることが判明した。Fe-Nb、Fe-Fe、Fe-B距離、Nb、Fe、B周り配位構造の考察によ

り、Fe-Nb-B系では三角プリズムクラスターの相互連結にはNbが介在し、サイズ効果によりプリズムを歪ませ、スムーズな連結を阻害することによりアモルファス構造を安定化させていることが予測された。

文 献

- 1) T.Ichitsubo, E.Matsubara, T.Yamamoto, H.S.Chen, N.Nishiyama, J.Saida and K.Anazawa: "Microstructure of Fragile Metallic Glasses Inferred from Ultrasound-Accelerated Crystallization in Pd-based Metallic Glasses", Physical Review Letters, in press.
- 2) A.Hirata, Y.Hirotsu, T.Ohkubo, T.G.Nieh and N.Tanaka: "Local Atomic Structure of Pd-Ni-P Bulk Metallic Glass Investigated by High-resolution Electron Microscopy and Electron Diffraction", Intermetallics, (2005) in press.
- 3) T.Ichitsubo, E.Matsubara, J.Saida and H.S.Chen: "Local Structure and Glass Transition in Zr-Based Binary Amorphous Alloys", Materials Transactions, 46(2005)2282-2286.
- 4) Y.Hirotsu, T.Hanada, T.Ohkubo, A.Makino, Y.Yoshizawa and T.G.Nieh: "Nanoscale Phase Separation in Metallic Glasses Studied by Advanced Electron Microscopy Techniques", Intermetallics, 12(2004)1081-1088.

3 中性子線による金属ガラス構造解析

($\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$, $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ の構造的特徴)

福永俊晴^{*1}、伊藤恵司^{*1}、大友季哉^{*2}

(^{*1} 京大原子炉, ^{*2} KEK)

金属ガラスの構造と安定性の関係を明らかにし、バルク金属ガラスの創製に構造学的見地から関与することは重要である。バルク金属ガラスで常に観察されるガラス化温度(T_g)は金属ガラス形成能と深く関連していると考えられている。そ

Fig.2 (a) Phase-composition diagram of Fe-Nb-B. Typical structural units are schematically shown in the figure. (b) Structure modeling by means of reverse Monte-Carlo simulation using diffraction data. (c) Typical structural polyhedra found in the structure models with different compositions.

れ故、 T_g が通常観察されないNi-Zr系金属ガラスと T_g が観察されるCu-Zr系金属ガラスの構造学的特徴を知る研究が精力的に行われるようになった。ここでは中性子回折実験によって得られた $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ と $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスの構造因子 $S(Q)$ を基にして、リバースモンテカルロ(RMC)法により3次元構造モデルの構築し、得られたそれぞれの金属ガラスの構造学的特徴を紹介する。

リバースモンテカルロ(RMC)計算により得られた $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ と $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスの構造モデルの部分構造因子 $S_{i-j}(Q)$ は、Fig.3に示すように過去に報告されている実験結果^{1,2)}をよく再現していることが分かる^{3,4)}。この3次元構造モデルにおける多面体解析を行い、それぞれの金属ガラスを構成する多面体の分布を示すとFig.4のようになる^{4,5)}。

Zr原子周りの多面体は $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ ならびに $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスで良く似ており、二十面体もしくはそれに類似な多面体が多く存在する。それに対して、NiとCu原子周りの環境は $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスと $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスで大きく異なっている。すなわち、 $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスのNi原子周りはブリズム関連の多面体で構成されていることが理解される。特に、(028000)で示されるアルキメデス反ブリズムは NiZr_2 結晶のNi原子周りに存在する多面体である。一方、 $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ 金属ガラスのCu原子周りの環境は、 CuZr_2 結晶のそれとは大きく異なり、二十面体もしくはそれに類似な多面体が多く存在することが分かる。

このようなNiならびにCu原子周りの多面体の違いが、この2種類の金属ガラスの形成能や安定性に影響を及ぼしていると考えられる。

文 献

- 1) A.Lee, G.Etherington and C.N.J.Wagner: "Partial Structure Functions of Amorphous $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ ", J. Non-Cryst. Solids, **61&62** (1984)349-354.
- 2) T.Kudo, T.Mizoguchi, N.Watanabe, N.Niimura, M.Misawa and K.Suzuki: "Partial Structure Factor of Amorphous $\text{Cu}_{0.57}\text{Zr}_{0.43}$ Alloy Determined by TOF Pulsed Neutron Diffraction", J. Phys. Soc. Japan Letters, **45**(1978)1773-1774.
- 3) T.Fukunaga, D.Touya, K.Itoh, T.Otomo, K.Mori, H.Kato and M.Hasegawa: "Structural Observation and RMC Modeling for Ni-Zr and Cu-Zr Metallic Glasses", J. Metastable & Nanocrystalline Materials, **24-25**(2005)217-220.
- 4) T.Fukunaga, K.Itoh, T.Otomo, K.Mori, M.Sugiyama, H.Kato, M.Hasegawa, A.Hirata, Y.Hirotsu and A.C.Hannon: "Voronoi Analysis of the Cu-Zr and Ni-Zr Metallic Glasses", J. Intermetallics, (2005)in press.
- 5) T.Fukunaga, K.Itoh, T.Otomo, K.Mori, M.Sugiyama, H.Kato, M.Hasegawa, A.Hirata, Y.Hirotsu and K.Aoki: "Topological Characterization of Metallic Glasses by Neutron Diffraction and RMC Modeling", Physica B, (2005)in press.

Fig.3 Partial structure factors, $S_{ij}(Q)$, derived by the neutron diffraction experiments and the Reverse Monte Carlo (RMC) simulations for $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ and $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ metallic glasses..

Fig.4 Fractions of Voronoi polyhedra around Zr, Ni and Cu atoms for $\text{Ni}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ and $\text{Cu}_{33.3}\text{Zr}_{66.7}$ metallic glasses.

4 電子構造解析による金属ガラスの相安定化機構の解明

水谷宇一郎^{☆1}, 竹内恒博^{☆2}, 長谷川正^{☆3},
曾田一雄^{☆4}, 佐藤洋一^{☆5}

(^{☆1} 豊田理研, ^{☆2} 名大エコトピア, ^{☆3} 東北大金研,
^{☆4} 名大工, ^{☆5} 愛知教育大)

本研究グループでは、Zr系金属ガラスを研究対象として選択し、実験と理論の両面から電子構造を解析することで、金属ガラスの相安定化機構を解明する研究を推進している。紙面の制約上全てを説明することができないことから、ここでは、それぞれの手法により得られた結果の一部を簡単に紹介する。詳細は参考文献を参照して頂きたい。

4.1 熱分析による相安定性と関連化合物の解明^{1,2)}

Zr-M-Al (M=Co, Ni, Cu)系金属ガラスの熱的安定性をDSC熱分析によって明らかにした。上記の合金系での相安定性の違いは原子半径や混合のエントルピーといったパラメータでは説明がつかないことを明らかにし、電子系のエネルギー(例えばフェルミレベル近傍の電子構造の違い)が相安定性に影響していることを指摘した。

4.2 高分解能光電子分光による電子構造の解明³⁾

Zr-TM-Al (TM=Cu, Ni) バルク金属ガラスの価電子帯電子構造について放射光を用いた光電子分光法により研究した。スペクトル形状から、擬ギャップ形成がZr-Cu-Al金属ガラスの大

きなガラス形成能力に関与していることを明らかにした(Fig.5).

4.3 クラスター計算による電子構造の解明⁴⁾

遷移金属の共有結合性が金属ガラスの安定性に寄与しているという予想に基づき、金属ガラスと同様に共有結合性がその安定性に寄与する関連結晶相の局所構造を用いて、クラスター計算により電子構造の解析を行った。共有結合の発達に伴う内部エネルギーの低下と、エントロピーの寄与を考察することで、Zr-Ni-Al系金属ガラスが最も安定化する組成を定性的に見積もることに成功した。

4.4 バンド計算による電子構造の解明^{2,5)}

Zr-M-Al (M=Ni,Cu)金属ガラスに関連する化合物のLMTO-ASA法によるバンド計算を行い、相安定性には電子構造の擬ギャップによる利得が関与していることを明らかにした。さらに、実験とリバースモンテカルロ法によって明らかにしたバルク金属ガラスの局所構造を用いリカージョン法によって電子構造を計算することで、バルク金属ガラスにおいてフェルミレベル上に擬ギャップが形成されることを証明した。

文 献

- 1) M.Hasegawa, T.Taketomi, H.Kato, T.Takeuchi, U.Mizutani and

A.Inoue: "Comparative Study on Glassy Phase Stabilities of Zr-Co-Al and Zr-Ni-Al Metallic Glasses", Mater. Trans., 46 (2005)2785-2790.

- 2) M.Hasegawa: "Kinzoku-Garasu No Sou-Anteisei To Densiron", Kinzoku, 75(2005)101-106.
- 3) K.Soda, K.Shimba, S.Yagi, M.Kato, T.Takeuchi, U.Mizutani, T.Zhang, M.Hasegawa, A.Inoue, T.Ito and S.Kimura: "Electronic Structure of Bulk Metallic Glass $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ " J. Electron Spectroscopy Related Phenomena, 144-147(2005) 585-587.
- 4) T.Takeuchi, S.Nakano, M.Hasegawa, K.Soda, H.Sato, U.Mizutani, K.Itoh and T.Fukunaga: "Free-Energy Estimation of the Zr-Ni-Al Bulk Metallic Glass from the Local Atomic Arrangements of the Relevant Crystals", Mater. Trans., 46 (2005)2791-2798.
- 5) M.Hasegawa, K.Soda, H.Sato, T.Taketomi, T.Takeuchi, H.Kato and U.Mizutani: "Stability and Electronic Structure of Zr-Based Ternary Metallic Glasses and Relevant Compounds", Submitted to J. Alloys and Compd.

5 合金ナノ粒子における熱力学的に安定なアモルファス相形成

森博太郎, 李 正九 (阪大超高圧電顕センター)

金属ガラスの熱的安定性に及ぼす粒子サイズの影響を調べることは興味深い。このような観点から本研究グループはその場電顕法を用いてナノサイズの金属ガラス粒子の熱的安定性を調べている¹⁾。これまでの一連の実験結果から粒子サイズが直径約数ナノメートルまで小さくなるとアモルファス相が「熱力学的に安定な相」として形成されることが明らかになった。ここで「熱力学的に安定な相」とは、加熱しても結晶化せずに融解し、また室温に冷却しても結晶化せずにアモルファス相に戻る相を意味する。この「熱力学的に安定なアモルファス相」は、共晶系合金の共晶温度(T_{cu})がサイズ低下とともに大幅に低下することに起因すると考えられる。これまで調べた共晶温度の粒子サイズ依存性をFig.6に示す。比較のため純物質の融点の粒子サイズ依存性も示されている。Fig.6で横軸は粒子サイズの逆数を、縦軸はバルク物質の融点(もしくは共晶温度)で規格化した融点(もしくは共晶温度)を示している。Fig.6から合金の共晶温度は純物質の融点に比べて、より大きな粒子サイズ依存性を持つことがわかる。その一つの理由としては、共晶合金の異相界面の効果が見られる。表面エネルギーに加えて異相界面エネルギーの効果のために共晶温度は純物質の融点に比べてより大きな粒子サイズ依存性を示す。その結果、合金粒子サイズが直径約10ナノメートルより小さくなると共晶温度はガラス遷移温度(T_g)および室温(RT: 観察温度)以下にまで低下する。このために、 T_{cu} , T_g , RTの相対的な位置関係により室温で「熱力学的に安定な」液相あるいはアモルファス相が形成される。これまで前者の例はSn-X (X=In,Pb)系で後者の例はSn-X (X=Au,Bi)

Fig.5 Photoemission spectra of the Zr-based bulk metallic glasses. Measured spectra (A-C) at the lower-half of the panel are divided by the Fermi-Dirac distribution function (E). The resulting spectra, which clearly show the shape of the pseudogap, are presented at the upper-half of the panel. Arrows indicate the onset-energy of the pseudogap.

Fig.6 The size dependence of melting temperature of pure materials and of the eutectic temperature of alloy materials.

Fig.7 A sequence from a video recording of the alloying process of lead atoms into nanometer-sized tin particles at RT.

系で確認されている。例えば Fig.7 は室温における Sn 粒子への Pb の合金化過程を示す²⁾。Fig.7 (a) は、グラファイト基板 (上部) の表面に形成されたままの直径約 5 nm (A) と 7 nm (B) の 2 つの Sn ナノ粒子を示す。Pb 蒸着後の同じ粒子を Fig.7 (b) に示す。Pb 蒸着にもかかわらず粒子は単結晶を保っており、固溶体が形成されたことを示している。Pb の蒸着を続けると、Fig.7 (c) および (d) に示すように 5 nm の Sn 固溶体 (A) は結晶から液体 (C→L) へと遷移したが 7 nm の Sn 固溶体 (B) は結晶を保った。このことは直径が 5 nm まで小さくなると Pb-Sn の共晶温度は室温以下まで低下することを意味する。

文 献

- 1) J.Lee, H.Mori and H.Yasuda: "In Situ High Resolution Electron Microscopy Observation of Phase Change in Nanometer-sized Alloy particles", *Journal of Material Research*, 20(2005)1709-1721.
- 2) H.Mori and J.Lee: "Alloy Phase Formation in Isolated Nanometer-sized Particles in the Sn-Pb System", *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 24-25(2005)565-570.

Fig.8 Temperature dependence of the structure factors of liquid $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ alloy at eutectic composition.

Fig.9 Visual picture of atomic arrangements for liquid $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ at 800°C reproduced from experimental results and RMC analysis.

6 IV 属一貴金属合金の過冷却液体及びガラス状態におけるマイクロ構造とダイナミクス

武田信一, 川北至信 (九大理)

Au-Si 合金系の共晶組成近傍の液体のマイクロ構造とガラス形成との関係調べる研究を行ってきた。Fig.8 は共晶組成における液体合金 $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ について SPring-8-BL04B2 で測定した構造因子の温度変化である。共晶組成の構造因子では第 1 ピークの大きな温度変化が観測されるが、温度が上昇しても振動が 200 nm^{-1} 付近の高波数領域まで明瞭に観測される結果が得られた。

共晶組成の Au-Si 合金液体の 800°C において測定された結果を再現する液体構造のモデルが RMC 法により Fig.9 の様に

得られた。この結果から液体合金中でのSiのクラスター形成あるいは分離傾向を示唆する結果が得られた。また温度の降下と共に二体分布関数の第2ピークが分離してくるが、これは第2近接のAu-Auの距離が温度の降下と共に一様でなくなってくることで、共晶組成の液体では温度の降下と共により密な液体になることを推測させる結果が得られた。

また、共晶組成よりSi組成の多い液体合金ではより原子間の隙間が多く、ゆらぎの多い液体となる結果が得られ、それがガラス形成に大きく関係している結果が得られた。

文 献

- 1) S.Takeda, H.Fujii, Y.Kawakita, Y.Kato, S.Fujita, Y.Yokota and S.Kohara: "Structure of Liquid Au-Si Alloys Around the Eutectic Region", Submitted to Materials Science and Engineering.

7 ガスジェット浮遊装置および高エネルギーX線を用いた $Zr_{70}Cu_{30}$ 金属ガラス融液の構造解析

小原真司^{☆1}, 水野章敏^{☆2}, 渡辺匡人^{☆2}, 高田昌樹^{☆1}
(^{☆1}ASRI/SPRING-8, ^{☆2}学習院大理)

ガスジェット浮遊法は、ガス流により球状試料を浮遊させたままレーザー加熱により無容器で融解させることが可能であるため、高温融液の過冷却状態を安定に実現することができる。本研究では、ガスジェット浮遊装置および高エネルギーX線を組み合わせることにより、Zr基金属ガラス合金融液の精密構造解析を実施し、過冷却域を含めた液相の微視的構造の情報からガラス形成機構のモデル構築を目的とする。本目的のもと、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 融液の高エネルギーX線回折実験を実施した¹⁻³⁾。

合金試料は、アーク融解により直径2mm程度の球として作製した。ガスジェット浮遊装置をSPRING-8のBL04B2ビームラインに設置し、高エネルギーX線回折実験を実施した。銅製ノズルを用いて浮遊させた試料を融解後、X線(113 keV)

を入射させ、Ge半導体検出器を使用して回折パターンを得た。

Fig.10に1453Kにおいて得られた $Zr_{70}Cu_{30}$ 融液の構造因子 $S(Q)$ を示す。 $S(Q)$ の第二ピークの高波数側にショルダーが存在することがわかる。これは、 $Zr_{70}Cu_{30}$ ガラスの $S(Q)$ に見られる特徴と一致する。さらに逆モンテカルロ法を援用した構造解析により、融液中に比較的安定な短距離秩序をもつ局所構造が存在することが示唆された。

文 献

- 1) S.Kohara, Y.Ohishi, M.Takata, Y.Yoneda and K.Suzuya: "The Disordered 3-Dimensional Structure Visualized by a Combination of High-energy Synchrotron X-rays and Computer Simulations", Journal of the Crystallographic Society of Japan, 47 (2005) 123-129.
- 2) S.Kohara, M.Takata, A.Mizuno and M.Watanabe: "High-energy Synchrotron X-ray Diffraction Study of High-temperature Levitated Liquids", Molten salts XIV, in press.
- 3) A.Mizuno, S.Matsumura, M.Watanabe, S.Kohara and M.Takata: "High-energy X-ray Diffraction Study of Liquid Structure of Metallic Glass Forming $Zr_{70}Cu_{30}$ Alloy", Mat. Trans., 46(2005) 2799-2802.

8 XAFSによるZr基, Ni基, Cu基バルク金属ガラスの局所構造解析とEXAFS Debye-Waller因子

松浦 真^{☆1}, 今野一弥^{☆1}, 浅田 格^{☆1},
櫻井雅樹^{☆2}, 張 偉^{☆2}, 井上明久^{☆2}
(^{☆1}宮城高専, ^{☆2}東北大金研)

EXAFSから求められるDebye-Waller因子の温度変化は特定原子の熱振動による揺らぎを示す。この熱的揺らぎの大きさからその原子のmobilityを知ることができる。本研究では代表的な3つのバルク金属ガラスのXAFS測定を行い、主成分元素について、EXAFS Debye-Waller因子の温度変化を求めた。試料は液体急冷法により作製した $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$, $Ni_{60}Nb_{20}Ti_{15}Zr_5$, $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ で、Zr, Ni, Nb, CuのK吸収端EXAFSを20 K, 100 K, 200 Kおよび298 Kの温度で測定した。Fig.11は主成分元素のEXAFS Debye-Waller因子の結果をまとめたものであり、縦軸は原子間距離の揺らぎ σ^2 [nm²]を示す。この結果が示すように原子半径が最も大きなZrの σ^2 [nm²]が絶対値および温度変化ともに最も大きい。このことは原子半径が大きな原子が必ずしも動きにくいとは限らないことを示している。また、上記の3つのバルク金属ガラスとその組成に近い2元系アモルファス合金 $Zr_{60}Ni_{40}$, $Ni_{60}Nb_{40}$, $Cu_{60}Zr_{40}$ のEXAFSを比較した。その結果、Zr基およびCu基においてはいずれもバルク金属ガラスの方が短範囲規則度が低く、よりランダムな構造となる。この傾向はZrに比べNiおよびCu原子周囲の方が顕著である。一方 $Ni_{60}Nb_{20}Ti_{15}Zr_5$ と $Ni_{60}Nb_{40}$ ではNi, Nd K吸収端ともその差はほとんどなかった¹⁾。

Fig.10 The structure factor $S(Q)$ of $Zr_{70}Cu_{30}$ Liquid (1453 K).

Fig.11 Temperature dependence of the EXAFS Debye-Waller factors for the main constituents of the three bulk metallic glasses.

文 献

- 1) M.Matsuura, K.Konno, K.Asada, M.Sakurai, W.Zhang and A.Inoue: "Embrittlement and Local Structures for the Cu-, Ni- and Zr-Based Bulk Metallic Glasses", Proceedings of the Rapidly Quenched Metals & Metastable Materials, August 21-26, (2005) Jeju, Korea, Mater. Sci. & Eng. A, in press.

- 9 CuHfTi バルク金属ガラスの T_g 点近傍における弾性特性
垂水竜一^{★1}, 荻 博次^{★1}, 平尾雅彦^{★1}, 市坪 哲^{★2},
松原英一郎^{★2}, 才田淳二^{★3}, 加藤秀実^{★4}
(^{★1} 阪大基礎工, ^{★2} 京大工,
^{★3} 東北国際高等研究センター, ^{★4} 東北大金研)

9.1 背景と目的

固体の弾性定数は、構成原子の配列と結合力を直接反映した基礎物理量である。そのため、金属ガラスのガラス転移温度 (T_g) 近傍において弾性率計測を行えば、ガラス転移、結晶化、さらにはガラス相の相安定性の起源について、力学・熱力学的な立場からの定量解析が可能となる。本研究では、電磁超音波共鳴法(EMAR法)を用いてバルク金属ガラスの高温弾性率計測を行うとともに、 T_g 点近傍で生じた弾性異常について理論解析を試みた。

9.2 結果と考察

試料には直径 2 mm, 高さ約 3.6 mm, 密度 9.4595 g/cm³ の Cu₆₀Hf₂₅Ti₁₅ バルク金属ガラスを使用し、室温での弾性定数はそれぞれ C_{11} = 167.8 GPa, C_{44} = 37.96 GPa, 音響デバイ温度 Θ_D = 267 K であった。Fig.12 に一定昇温速度試験 (1 K/min) で得ら

Fig.12 Temperature dependence of resonance frequency for the A_g -6 vibration mode.

れた A_g -6 振動モードに対する共振周波数の温度依存性を示す。約 700 ~ 720 K および 720 K 以上における共振周波数の急激な減少と増加は、それぞれガラス転移と結晶化に起因している。ガラス相および過冷却液体相のグリーナイズン定数は 2.2 および 10.0 であった。これは、過冷却液体相が高い非調和性を持つことを意味している。状態方程式および微視力学を用いた理論解析の結果、 T_g 点近傍での局所融解を仮定することで、本実験を定量的に説明することができることを明らかにした¹⁾。

文 献

- 1) R.Tarumi, T.Ichitsubo, J.Saida, E.Matsubara and M.Hirao: Preparing for submission.

10 金属ガラス合金の軽元素周辺の局所構造と結合状態

花田 貴^{★1}, 加藤秀実^{★1}, 長谷川 正^{★1},
八木伸也^{★2}, 喬 山^{★3}

(^{★1} 東北大金研, ^{★2} 名大工, ^{★3} 広大放射光科学研究センター)

金属ガラス合金が高いガラス形成能を示すとき、主構成元素の原子半径が 12% 以上異なっていることが経験則の一つとして知られている。原子半径の小さな原子は骨格となる大きな原子のランダム配列の間隙を埋めることによって、充填率と結合強度を上げる繋ぎの役割を果たすと考えられる。従って、バルク金属ガラスの高いガラス形成能の起源を探るうえで軽元素の役割を理解することは重要であるが、通常の X 線や電子線の散乱・回折では軽元素の散乱因子が小さいうえに、一般に金属ガラスの軽元素濃度が低いことから、軽元素の原子位置に関する評価は不確かさを伴いやすいと考えられる。拡張 X 線吸収微細構造(EXAFS)測定で軽元素の吸収端を測定すれば軽元素周辺の局所構造が直接観測できるが、軽元素の吸収端は大気などによって吸収される軟 X 線領域になるため原子番号 20 以上の元素に比べ EXAFS 測定が一般化していない。そこで、Pd₇₈Cu₆Si₁₆ 金属ガラスの軽元素 Si の K 吸収端

Fig.13 (a) Si-Kedge EXAFS function measured from $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ metallic glass (solid line) and its fitting curve obtained by optimizing inter-atomic distances around a Si atom (dashed line). (b) 11 Pd atoms (atomic pairs closer than 0.3 nm are indicated by bonds) and 3 Si atoms around a Si atom in the Pd_9Si_2 crystal.

EXAFS 測定を広島大学放射光科学研究センター HiSOR の BL3¹⁾で行った。Fig.13 (a) は室温で He 雰囲気中に置いた試料の EXAFS 振動の測定結果(実線)と Si 周辺の原子間距離を最適化した計算結果(破線)である²⁾。ここで Si 周辺構造は Fig.13 (b) に示すような組成に近い Pd_9Si_2 結晶の配置³⁾を初期値として原子間距離を最適化した。Si-Pd 原子間距離は結晶に比べ約 0.01 nm 小さくなっている。このことからガラス状態では静的にランダムに揺らいだ配置をとる Pd によって Si が圧迫されて押しつぶされていると見ることができる。k が約 60 nm⁻¹ 以上になると測定と計算がずれてくるが、これは EXAFS 振動を抽出する前の吸収スペクトルの S/B 比が吸収端から離れるに従って小さくなり測定誤差が大きくなってしまったためである。入射光強度と検出感度が今後さらに改善されることを考えると、軟 X 線 EXAFS は金属ガラスで重要な役割を果たしている軽元素の周辺局所構造を観測する手段として期待できる。

文 献

- 1) S.Yagi, G.Kutluk, T.Matsui, A.Matano, A.Hiraya, E.Hashimoto and M.Taniguchi: "Design and Performance of a Soft X-ray Double Crystal Monochromator at HSRCS", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 467-468(2001)723-726.
- 2) T.Hanada, S.Yagi, S.Qiao, H.Kato, M.Hasegawa, E.Matsubara, T.Yao, and A.Inoue: "Local Atomic Structure around Si in $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_6$ Bulk Metallic Glass Studied by Soft X-ray Absorption Fine Structure", HiSOR Activity Report, 2004-A-12, in press.
- 3) Y.Andersson: "The Structural-Properties of Pd_9Si_2 ", Chemica Scripta, Stockholm, 28(1988)125-127.

11 Pd-Cu-Ni-P バルク金属ガラスにおける P の著しく遅い拡散

山崎仁丈 (東北大工)

バルク金属ガラスは従来のアモルファスに比べて高い熱的

Fig.14 Plot of self-diffusion coefficients of Cu, Ni and P at 580 K in Pd-Cu-Ni-P glass vs. atomic and covalent radii.

安定性を有している。しかし、熱力学的には準安定相であるため、温度上昇に伴って構成原子は拡散し、その結果、構造緩和、相分離および結晶化などの再配列現象がおきる。バルク金属ガラスの熱的安定性を理解するためには、構成元素の拡散挙動が極めて重要となる。

Fig.14 は Pd-Cu-Ni-P バルク金属ガラス中の Ni, Cu および P の拡散係数を原子サイズに対してプロットしたものである¹⁾。金属元素である Ni および Cu の拡散係数はほぼ同程度であるが、半金属元素である P の拡散係数は Ni および Cu のものより 2 桁小さい。従来のアモルファスおよび Zr 系バルク金属ガラスにおける構成元素の拡散はサイズ効果で説明されてきた。すなわち、原子サイズが大きいほど拡散は遅く、構成元素の拡散係数は原子サイズに対して直線的にプロットできる。一方、Pd 基バルク金属ガラスにおける Ni, Cu および P の拡散係数は直線で表されず、P の拡散はサイズ効果で説明できない。このことは、P 原子のサイズよりも P の周りの局所的な化学結合が重要であることを示唆しており、Pd 基金属ガラスの熱的安定性を理解する上で重要な知見であると思われる。

文 献

- 1) Y.Yamazaki, T.Nihei, J.Koike and T.Ohtsuki: "Self-Diffusion of P in Pd-Cu-Ni-P Bulk Metallic Glass", Proceedings of The 1st International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, DSL-2005, Aveiro, (2005)831-834.

12 結 言

当特定領域研究の3年目までの A02 班各グループの成果をそれぞれ簡単に記述いただいた。金属ガラス形成に重要な局所構造が、金属-金属系、金属-非金属系とは異なることが考えられていたが、前者は Zr-Cu, Zr-Ni-(Al) 系などをはじめと

する種々の合金系の研究により、後者はFe-Nb-B, Pd-Cu-Si, Pd-(Cu)-Ni-P系の研究によって次第に明らかになってきた。また、前者の系では、ガラス構造の安定性と電子構造の安定性が議論された。今後は合金系をさらに広げ、これらに関する統一的な解釈を求めていく必要があり、更なる原子構造、電子構造の解析が望まれる。一方で、液体状態での原子構造の形態が、ガラス転移(過冷却液体→固化)での原子移動・原子

拡散にどのように影響し、ガラス相安定化にどのように寄与するのかについては、液体構造および過冷却液体からの固化過程の構造の変化を原子レベルで詳細に追跡する必要がある。これらの研究は、放射光、中性子などを利用した動的構造解析ならびに高分解能電顕による動的観察法、そして、光電子分光測定、超音波測定、弾性率測定、拡散係数測定などの物性測定に基づいた多面的な実験によって調べて行く計画である。