研 究

金属ガラスの構造に関する新しい概念の提案

松原英一郎

京都大学工学研究科, 〒 606-8501 京都市左京区吉田本町.

A Proposal for the New Concept of Structures of Metallic Glasses

Eiichiro Matsubara

Department of Materials Science & Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan.

Received July 23, 2009

SYNOPSIS

Structural analyses of conventional amorphous alloy Zr-Ni and metallic glass Zr-Al-Ni have been studied in combination of measurements by neutron diffraction and x-ray diffraction, and their structural models have been built with the reverse-Monte Carlo method by Fukunage et al. The structural models provided us some important results. Firstly, the density of icosahedron-like polyhedra increases in the metallic glass in comparison with the conventional amorphous alloy. Secondly, the structures of amorphous alloys which include the conventional amorphous alloys as well as the metallic glasses would be characterized by the three distinct polyhedra, that is, the icosahedron-like polyhedra (I), the trigonal prism-like polyhedra (P) and the polyhedra (W) which do not belong to either. As mentioned above, the 'I' polyhedra are commonly found in the metallic glasses. The 'P' polyhedra resemble the local atomic configurations of the primary crystalline phase precipitated in the amorphous matrix. Thus, the glass formability has been determined by the competition between 'I' and 'P'. The 'W' polyhedra appear in the metallic glass with increase in the fraction of 'I'. They show large coordination numbers more than 13. Taking into consideration of the atomic sizes of the constituents, W is a polyhedron consisting of weakly bonded atoms in comparison with I and P. A spatial distribution of W controls the inhomogeneity of the metallic glass and is profoundly related with the fragility and other physical properties.

KEY WORDS

metallic glass, amorphous alloy, Zr-based alloy, Pd-based alloy, structure

1 緒 言

アモルファス金属を作製するには液体を超急冷する必要がある。ところが1990年代初めに、東北大金研井上らのグループによって、ある特定の合金系で比較的ゆっくりした冷却速度でもアモルファス化することが見出された。通常のアモルファス金属を加熱すると結晶化するが、この新たに見出されたアモルファス金属を加熱するとガラス転移を示し、数10 K程度の温度幅の過冷却液体領域を示した後、結晶化する。井上らは、この新しいアモルファス金属を通常のアモルファス金属と区別し「金属ガラス」と名付けた。平成15~19年度まで文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「金属ガラスの材料科学」(<http://glasmet.imr.tohoku.ac.jp>)では、この金属ガラスの構造安定化機構と変形メカニクスの解明について重点

的に研究が行われた。その結果、本来アモルファス金属の一種である金属ガラスがなぜ従来型のアモルファス金属に比べて安定であるか、また金属ガラスは極めて高い弾性強度を示すが、延びはほとんど示さず破断し、これらの機械的特性が金属ガラスの内部構造に極めて敏感であることなどが明らかになった。これらの知見に基づいて、阪大渋谷、大阪府大東らとの議論を通して、金属ガラスの構造に関する新たな考え方に至った。本稿では、この考え方について、その経緯と共に紹介する。

2 アモルファス金属安定性の起源

金属ガラスは、従来型アモルファス金属と異なり、可逆的なガラス転移を示し、数10 K以上の大きい温度幅の過冷却液

体領域が存在する。金属元素を主成分としているにもかかわらず、従来型アモルファス金属に比べて、金属ガラスがなぜ優れた構造安定性を示すのか。その起源は、アモルファス金属の結晶化温度とガラス転移温度の加熱速度依存性を系統的に測定することで理解できる。Fig.1に示したのは、 $Zr_{70}Ni_{30}$ と $Zr_{70}Cu_{30}$ 二元系アモルファス金属のガラス転移温度と結晶化温度の加熱速度依存性である。ガラス転移温度および結晶化温度が、加熱速度の対数に対して直線関係を示すのは、Chenら²⁾が指摘した金属ガラスのガラス転移と結晶化過程が、ガラス固体あるいは過冷却液体の粘性流動の熱活性化過程であることによって説明できる。これら直線の傾きは、それぞれの現象の活性化エネルギーの逆数に比例する。それぞれの合金の結晶化温度およびガラス転移温度を、それぞれの液相温度で規格化し、両方のアモルファス金属の挙動を比較すると次のようなことが分かる。これら2つの合金の規格化されたガラス転移温度はほぼ同じ温度域にあるにもかかわらず、 $Zr_{70}Cu_{30}$ の規格化された結晶化温度は $Zr_{70}Ni_{30}$ のそれに比べ、高温側に大きくシフトしている³⁾。すなわち、アモルファス金属の安定性は、結晶化を如何に抑制するかで変わってくることが明瞭に示されている。液相やアモルファス相からの結晶化をできるだけ抑制することによって、比較的ゆっくりした冷却速度や加熱速度でも明瞭なガラス転移が観察され、大きな過冷却液体領域を示す金属ガラスと呼ばれるアモルファス金属が出現する。金属ガラスにおいて結晶化を抑制するアモルファス金属の構造はどのようなものであるか、詳細についてははまだ多くの議論を必要とするが、局所構造については、ほぼ明らかになっている。

福永ら⁴⁾は中性子回折とX線回折によるデータを組み合わせ、リバースモンテカルロ(RMC)法を用いてアモルファス金属 $Zr_{70}Ni_{30}$ と金属ガラス $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ の構造モデルを実験的に決定した。これらの構造モデルにボロノイ多面体解析を適用し、最近接原子周りの配位数が11から12の20面体的クラスターの密度が、Fig.2に示すように、アモルファス相の構造安

Fig.1 Heating-rate dependence of reduced glass transition and crystallization temperatures for $Zr_{70}Cu_{30}$ and $Zr_{70}Ni_{30}$ amorphous alloys.

定性が良好な金属ガラス $Zr_{70}Ni_{20}Al_{10}$ では、従来型アモルファスである $Zr_{70}Ni_{30}$ に比べて、飛躍的に増大することを示した。アモルファス金属 $Zr_{70}Ni_{30}$ の構造解析を行うと、Zr-Ni原子ペアの原子間距離が原子半径から予想される原子間距離に比べて5%ほど短くなっており、ZrとNi原子間に強い化学結合が存在することが分かる⁵⁾。この強いZr-Ni結合の存在は、アモルファスの構造だけでなく、アモルファスが結晶化する際の初期結晶相 Zr_2Ni の構造にも影響を与え、アモルファス相と初期結晶相の最近接原子配列は、お互いに似た構造を示す。そのため $Zr_{70}Ni_{30}$ の場合は、超急冷をして結晶化を抑制することによって初めてアモルファス化する。これに対して、Alの添加によってこのような傾向が部分的に解消され、20面体的クラスター密度が上昇し、原子が密に詰まった局所構造が生まれ結晶化が抑制されて、ガラス構造が安定化される。次に問題となるのは、これら20面体的クラスターが集合してできる構造がどのようなものであり、どの程度の大きさを持つのかということである。結論からいうとまだ明らかではない。しかし、その不均一構造の大きさのオーダーは、内部摩擦を利用した構造緩和実験やX線非弾性散乱測定などから明らかになってきている。

3 金属ガラスの不均一構造

金属ガラス $Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ の場合、ガラス転移近傍で、サブMHz程度の超音波振動を与えて内部摩擦を測定すると、 β 緩和と呼ばれる構造緩和が観察される⁶⁾。この β 緩和は、Pd基金属ガラス中の非金属Pと金属元素との間の共有結合的な強い化学結合に対して、金属元素同士の相対的に弱い結合での構造緩和であると考えられる。実際、ガラス転移温度近傍の β 緩和を起こす領域で、サブMHz程度の超音波振動を試料に与えて、緩和による原子の移動を促進し、その結果アモルファス相が部分的に結晶化することを用いて、金属ガラス中で β 緩和を起こしている部分を観察することができる。この部分結晶化した組織は、アモルファス母相中に結晶相が析出するアモルファス相を部分結晶化させた組織と異なり、アモルファス相を取り囲むように結晶相が存在する。したがって、

Fig.2 Distribution of center atoms of icosahedron-like clusters in the structural models constructed from the reverse Monte-Carlo simulation using x-ray and neutron diffraction data.

この結晶相が取り囲むアモルファス相の大きさから、金属ガラス $\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ では構造不均一の大さは約数 nm 程度であることが分かる。金属ガラス中にこのような構造不均一が存在すると、金属ガラス中を伝播するフォノンの波長が、構造不均一の大さに比べて十分大きい場合には影響を受けないが、フォノンの波長が構造不均一の大さと同程度の大きさになると、構造不均一による減衰の影響を受ける。このことを利用し、X線非弾性散乱を用いて、非弾性散乱のピーク位置とピーク幅からそれぞれフォノンの伝播速度とフォノンの減衰時間を実験的に見積もり、金属ガラス中のフォノンの伝播距離を計算することができる⁷⁾。Fig.3に示したのは、Pd基およびZr基金属ガラスについて実験的に求めたフォノンの伝播距離を波数の関数でプロットした図である。これらの図から分かるように、フォノンの伝播距離がある特定の波数で急激に増加する。伝播距離が大きく変化する波数の臨界値は、上で述べたように金属ガラス中を伝播するフォノンの波長が、金属ガラスの不均一構造のサイズとほぼ同じになる波長に対応すると考えられる。すなわち、臨界値を与える波数から不均一構造の平均サイズを見積もることができる。このことを使ってPd基およびZr基金属ガラスにおいて、不均一構造の平均サイズは、それぞれ約4.3 nm, 2.1 nmとなる。Pd基金属ガラス中の特徴的なクラスター構造はP原子を中心にしたアルキメデス型のプリズム構造であり、Zr基金属ガラスではCu原子周りに形成された20面体的クラスター構造であることが知られている。したがって、Pd基金属ガラスの局所構造の方がZr基金属ガラスのそれに比べて若干大きいことが予想される。すなわち、これら局所構造が集まってできていると考えられる構造不均一のサイズにも、局所構造の大きさがある程度反映されている可能性がある。このような構造不均一を考慮して、もう一度福永ら⁴⁾が解析した構造モデルを見ると、重要なことに気づく。

Fig.3 Propagation distances of phonons in some metallic glasses, which are calculated from the sound velocities and decay times in the inelastic X-ray scattering measurements as a function of wavenumbers.

4 構造不均一を考慮した金属ガラスの構造モデル

Fig.4は福永ら⁸⁾による中性子線回折とX線回折データにリバースモンテカルロ(RMC)法を適用し求めたアモルファス金属 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ と金属ガラス $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27}\text{Al}_8$ の実験構造モデルのボロノイ多面体解析結果である。これら多面体解析の結果を、3つの種類に大別する。まず一つめは、先にも述べた金属ガラス構造を特徴付ける20面体的多面体である。この多面体は配位数が11から12であり、原子が最密充填した構造を示す。次に、従来型アモルファス中で多く見られるアモルファス相から析出する結晶相の局所構造に似た多面体構造である。この多面体に分類されるのは、三角プリズムを基本構造とする配位数が10以下の多面体である。この20面体的多面体をI、三角プリズム多面体をPと説明のために名付けると、三番目は、これらIにもPにも属さないそれ以外の多面体である。この三番目の多面体をWと名付けるとすると、このWは配位数が13以上の比較的大きい配位数を示す多面体となる。このような分類に基づいて、Fig.4の黒棒グラフで示した結果を見ると、アモルファス金属 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ では、20面体的多面体Iよりも三角プリズム的多面体Pが多く存在するのが分かる。すなわち、アモルファス金属を作製する場合、Pが再配列し結晶核を形成するのを阻止するために液体を超急冷する必要がある。一方、金属ガラス $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27}\text{Al}_8$ では、Fig.4の灰色棒グラフに示すように、Pの割合は相対的に大幅に減少し、Iの割合が著しく増加する。すなわちPとIとの競合においてIの割合が増加する。これにより結晶化が抑制されアモルファス相が安定化

Fig.4 Voronoi analyses of the structures of conventional $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ amorphous alloy (grey bar chart) and $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27}\text{Al}_8$ metallic glass (black bar chart).

される。これは上で述べた議論である。このようなこれまで提唱されてきた構造的な違いに加え、Iの割合が増加した金属ガラス中には、アモルファス金属ではほとんど存在しなかった、Iよりさらに大きな配位数の多面体Wが出現する。これは20面体の多面体では、三次元空間を完全に埋めることができないために多面体Wが必要になるとして理解することができる。Fig.4に示したように金属ガラス $Zr_{65}Cu_{27}Al_8$ において、Zrより小さい原子半径の原子(Cu, Ni, Al)の周りで、極めて大きな配位数を示す多面体Wが存在することは、多面体PやIに比べ隣接原子との原子間距離が長く、結合が弱い領域が形成されていると考えられる。このような領域は、Pd基金属ガラスにおいて β 緩和をを起こした領域に対応すると考えられる。アモルファス金属や金属ガラスなど金属非晶質固体の構造を、特徴的な3種類の基本構造P(アモルファス相から晶出する結晶相の構造に似た原子配列を示す多面体)、I(金属のガラス相を安定化させる充填原子配列を示す20面体の多面体)、W(I, P以外の原子配列を示す多面体)に分割し、系統的に調べ整理する「基本構造(P, I, W)の概念」は、従来型アモルファス金属や金属ガラスの構造安定性を包括的に理解する上で有効であると考えられる。

5 ま と め

アモルファス金属の構造安定性は、結晶化を効果的に抑制することによって改善される。したがって、大きさの異なる原子をできるだけ密に詰め、それに付加的な要素として、より複雑な結晶化過程を実現する合金系を選択することによって金属ガラスが形成されることを提案した「井上の三原則」が示していることと矛盾しない。本稿で紹介したZr-Niのように、構成元素のある特定元素間の結合に極めて強い結合が存在する場合やPなどの非金属元素を含む系の場合、強い結合は初期結晶相にも反映され、結晶化を容易にし、ガラス構造安定化の障害になる。しかしZr-NiにAlやPd-Ni-PにCuなどの元素を添加して、ある特定の元素間の強い化学結合を部分的に置換し、緩和することによって、アモルファス構造の安定性は改善される。

金属ガラス中には、大きく分けてP(アモルファス相から晶出する結晶相の構造に似た原子配列を示す多面体)、I(金属のガラス相を安定化させる充填原子配列を示す20面体の多面体)、W(I, P以外の原子配列を示す多面体)の3種類の役割の異なる多面体が存在することが実験的に示される。これら3種類の多面体の割合が変化することで安定性や、粘性、フラジリティなどの物性が変化すると考えられる。さらに、こ

れらの多面体が組み合わされてできている金属ガラス構造中には構造不均一が存在しており、合金系によってその不均一構造の大きさは異なっていることが実験的に示される。Zr基金属ガラスでは約2nmであり、Pd基金属ガラスでは約4nm程度である。これらのサイズがどのようにして決まるのかは明らかではない。また、これらの構造不均一のサイズが、フラジリティなどの金属ガラスの物性とどのように関係するかは、今後の課題である。

なお、本稿で紹介した研究結果は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「金属ガラスの材料科学」および基盤研究A「X線回折・非弾性散乱と粘弾性周波数解析による金属ガラス不均一構造の発達過程」で得られた研究成果である。

文 献

- 1) A. Inoue: "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys", *Acta mater.*, **48**(1)(2000)279-306.
- 2) H.S. Chen: "Method for Evaluating Viscosities of Metallic Glasses from the Rates of Thermal Transformation", *J. Non-Cryst. Solids*, **27**(1978)257-263.
- 3) E. Matsubara, T. Ichitsubo, J. Saida, S. Kohara, and H. Ohsumi: "Local Structure and Glass-Forming Ability in Zr-Based Amorphous Alloys", *J. Alloys Comp.*, **434-435**(2007)119-120.
- 4) A. Hirata, T. Morino, Y. Hirotsu, K. Itoh, and T. Fukunaga: "Local Atomic Structure Analysis of Zr-Ni and Zr-Cu Metallic Glasses using Electron Diffraction", *Materials Transactions*, **48**(2007)1299-1303.
- 5) T. Ichitsubo, E. Matsubara, J. Saida, and H.S. Chen: "Local Structure and Glass Transition in Zr-Based Binary Amorphous Alloys", *Mater. Trans.*, **46**(2005)2282-2286.
- 6) 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", *Phys. Rev. Lett.*, **95**(2005)245501.
- 7) T. Ichitsubo, E. Matsubara, K. Miyagi, W. Itaka, K. Tanaka, and S. Hosokawa: "Low-temperature elastic moduli of a Pd-based metallic glass showing positive phonon dispersion", *Physical Review B*, **78**(5)(2008)052202.
- 8) T. Fukunaga, K. Itoh, T. Otomo, K. Mori, M. Sugiyama, H. Kato, M. Hasegawa, A. Hirata, Y. Hirotsu, A.C. Hannon: "Voronoi Analysis of the Structure of Ni-Zr-Al Ternary Metallic Glass", *Mater. Trans.*, **48**(2007)1698-1702.