CHEMICAL ATOMIC ARRANGEMENT OF AMORPHOUS ALLOYS

アモルファス合金の化学的原子配列

Toshiharu FUKUNAGA

Department of Crystalline Materials Science, Nagoya University

Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01, Japan.

Tel:052-789-4462, Fax:052-789-3724

(Received 27, June 1994 Accepted 21, September 1994)

ABSTRACT

Amorphous structure has been investigated from not only the topological viewpoint but also the chemical one. Especially, the neutron diffraction allows one to observe directly the concentration-concentration correlation functions of the neutron zero scattering amorphous alloys. The chemical short-range order (CSRO) of Ti-Cu and Ti-Ni neutron zero scattering amorphous alloys differs from each other, even though Ni, being located next to Cu in the Periodic Table, has an atomic size which is almost the same as that of Cu. The CSRO of Ti-Ni-Cu ternary neutron zero-scattering amorphous alloys is found to increase rapidly with increasing Ni content. The results indicate that an increase of the CSRO by alloying with Ni element is ascribed to the stronger affinity of a Ni atom with a Ti atom than that of a Cu atom. Moreover, the CSRO strongly affects with the thermal properties, i.e., the crystallization temperature and the enthalpy of crystallization.

Key words : amorphous alloy, neutron diffraction, structure, chemical short range order

1. 緒 言

アモルファス合金は結晶と異なり構造学的に長距離範囲で規則的な配列を持たないもの、すなわち乱れた状態にあるものと認識されている。この見方は幾何学的な観点からのもので、通常原子の配列はこの幾何学的観点から観察され、議論されることになる。ところが構造はもう一つの視点から眺める必要がある。それは化学的構造¹⁻⁴である。化学的な原子配列という言葉はあまり耳慣れないかもしれない。この言葉は1種類のみ原子からなるアモルファス、例えばアモルファスシリコンにはこの言葉は無いのである。この言葉が有効になるのは2元系以上すなわち2種類以上の原子が

混ざり合っている場合のみである。これで想像がつくであろう。ここで用いる化学的原子配列とはお互い異なる種類の原子がどのような分布で混ざりあうかということを意味している。すなわち、ある種類の原子の隣には同じ種類の原子が位置し易いのか、それとも異なる種類の原子が位置し易いのか、そしてその異なる種類の原子の中でもどのような種類の原子が隣に位置し易いのかということである。この問題は種類の異なる原子同士の親和性(affinity)と関係しており、アモルファスを研究する上で非常に重要である。よって、本文ではその化学的な原子配列という観点からアモルファス構造を眺めていくことにする。

2. 構造の観察

アモルファス合金の構造を記述する方法として、通常Faber-Ziman⁵によって定義された構造因子 $S^{FZ}(Q)$ が用いられる。この $S^{FZ}(Q)$ はA-B 2元系のアモルファス合金を例にとると構成成分のA,B原子同士の相関、すなわちA-A、A-BそしてB-B相関を表す各部分構造因子の重み付き和で表される。

$$S^{FZ}(Q) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \{ C_A^2 b_A^2 S_{AA}(Q) + 2C_A C_B b_A b_B S_{AB}(Q) + C_B^2 b_B^2 S_{BB}(Q) \} \quad (1)$$

ここで $b_A(b_B)$ そして $C_A(C_B)$ はA(B)原子の干渉性散乱振幅ならびに濃度であり、そして $\langle b \rangle = C_A b_A + C_B b_B$ である。

もう一つよく用いられる構造因子としてはBhatia-Thornton¹によって定義された $S^{BT}(Q)$ である。この $S^{BT}(Q)$ は密度揺らぎを表す部分構造因子 $S_{NN}(Q)$ と濃度揺らぎを表す部分構造因子 $S_{CC}(Q)$ 、そしてその交差項である密度-濃度相関を表す部分構造因子 $S_{NC}(Q)$ の重み付き和で表される。

$$S^{BT}(Q) = \frac{1}{\langle b^2 \rangle} \{ \langle b \rangle^2 S_{NN}(Q) + 2\langle b \rangle \Delta b S_{NC}(Q) + \Delta b^2 S_{CC}(Q) \} \quad (2)$$

ここで $\langle b^2 \rangle = C_A b_A^2 + C_B b_B^2$ そして $\Delta b = |b_A - b_B|$ である。

これらFaber-Ziman型の部分構造因子($S_{AA}(Q)$, $S_{AB}(Q)$, $S_{BB}(Q)$)とBathia-Thornton型部分構造因子($S_{NN}(Q)$, $S_{NC}(Q)$, $S_{CC}(Q)$)は異なった定義によって導出されるが、お互い次式のように関連づけられるものである。

$$\left. \begin{aligned} S_{AA}(Q) &= \{ C_A^2 S_{NN}(Q) + 2C_A S_{NC}(Q) + S_{CC}(Q) \\ &\quad - C_A C_B \} / C_A^2 \\ S_{AB}(Q) &= \{ C_A C_B S_{NN}(Q) - (C_B - C_A) S_{NC}(Q) \\ &\quad - S_{CC}(Q) + C_A C_B / C_A C_B \} \\ S_{BB}(Q) &= \{ C_A^2 S_{NN}(Q) - 2C_B S_{NC}(Q) + S_{CC}(Q) \\ &\quad - C_A C_B \} / C_B^2 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

構造因子は逆空間での情報であるが、フーリエ変換によって実空間上の原子分布関数に変換される。Faber-Ziman型の部分2体分布関数は次式で結ばれる。

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q \{ S_{ij}(Q) - 1 \} \sin Q \cdot r dQ \quad (4)$$

他方、Bhatia-Thornton型の部分分布関数は次式で定義される。

$$\left. \begin{aligned} G_{NN}(r) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty Q (S_{NN}(Q) - 1) \sin Q \cdot r dQ \\ G_{NC}(r) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty Q S_{NC}(Q) \sin Q \cdot r dQ \\ G_{CC}(r) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty Q \left\{ \frac{S_{CC}(Q)}{C_A C_B} - 1 \right\} \sin Q \cdot r dQ \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

本解説ではBhatia-Thorntonによって定義された構造因子ならびに原子分布関数を用いてアモルファス合金の化学的原子配列を議論することにする。特にこの方法を通して化学的原子配列を観察するために中性子零散乱アモルファス合金を用いる。この中性子零散乱アモルファス合金とは中性子に対する平均の干渉性核散乱振幅が零になる合金を意味している。すなわち、Bhatia-Thornton型 $S^{BT}(Q)$ において $\langle b \rangle = 0$ になる合金を意味しているのである。この時、 $S_{NN}(Q)$ および $S_{NC}(Q)$ の重み因子は零になるので、 $S_{CC}(Q)$ のみすなわち原子レベルの濃度揺らぎ分布関数のみを直接観察することが出来るのである。なお、ここで示す中性子零散乱アモルファス合金は液体急冷(LQ)もしくはメカニカルアロイング(MA)法によって作製されたものである。

3. 2元系アモルファス合金

アモルファス合金の化学的短範囲構造はその系によって大きく異なっている。とくに金属-非金属系と金属-金属系に分類すると、金属-非金属系では化学的短範囲規則性の観点からみてその規則性は非常に高く⁶、しかも構成原子の種類にあ

まり依存していないことが報告されている。これは金属と非金属の間の化学的結合力が大きいことに起因しているものと考えられている。ところが、金属-金属系においては同じアモルファス状態においてもその金属の種類によってはその化学的原子配列が大きく異なっている。Fig.1ならびにFig.2はTi70Cu30ならびにTi76Ni24中性子零散乱アモルファス合金⁷⁻⁹の濃度揺らぎ部分分布関数 $R_{CF}(r)=rG_{cc}(r)$ を示している。これらの中性子零散乱アモルファス合金はTi原子が中性子に対して負の干渉性核散乱振幅 ($b_{Ti}=-0.335 \times 10^{-12} \text{cm}$) を持つことを利用して、Cu原子 ($b_{Cu}=0.7718 \times 10^{-12} \text{cm}$) そしてNi原子 ($b_{Ni}=1.03 \times 10^{-12} \text{cm}$) との合金割合を調整することにより平均の散乱振幅 $\langle b \rangle$ を零にして作製している。これらのアモルファス合金の化学的構造はNiならびにCuの原子サイズがほぼ同じで、しかも周期表で隣合わせに位置するにもかかわらず大きく異なっている。すなわち、Ti70Cu30アモルファス合金では $R_{CF}(r)$ の最隣接原子を表すピークは正のピーク($r \approx 2.4 \text{\AA}$)で、これは同種原子すなわちCu原子のまわりにCu原子が最隣接位置に存在していることを表している。それに対し、Ti76Ni24アモルファス合金の $R_{CF}(r)$ の最初の $r=2.54 \text{\AA}$ 位置にあるピークは負であり、これは異種金属原子同士すなわちNi原子のまわりにはTi原子が集まっていることを示しているのである。この $r=2.54 \text{\AA}$ に位置するの第1近接Ni-Ti対がその合金の近傍組成に存在するTi2Ni化合物結晶にも存在していることから、その化学的短範囲構造は類似していること示唆している。ところが、Ti70Cu30アモルファス合金の $R_{CF}(r)$ とTi2Cu化合物結晶の原子分布の比較ではTi-Ni系で見られたような類似は観察されず、Ti-Ni系とTi-Cu系アモルファス合金の化学的原子配列は本質的に異なっているものと考えられるのである。

この化学的原子分布の形態の定量的な評価は、Warren¹⁰によって定義された化学的短範囲規則度パラメータ(α)で行なわれる。

$$\alpha = \frac{1}{Z} \int_{\Delta r} r G(r) dr \quad (6)$$

Fig. 1. Reduced concentration correlation function $G_{cc}(r)=4\pi r\rho_{cc}(r)$ for the Ti70Cu30 neutron zero scattering amorphous alloys prepared by MA, and Ti-Ti, Cu-Ti and Cu-Cu correlations in Ti2Cu crystalline compound.

Fig. 2. Reduced concentration correlation function $G_{cc}(r)=4\pi r\rho_{cc}(r)$ for the Ti76Ni24 neutron zero scattering amorphous alloys prepared by MA and LQ, and Ti-Ti, Ni-Ti and Ni-Ni correlations in Ti2Ni crystalline compound.

ここで、 Z はある原子のまわりに存在する第1隣接原子数であり、 Δr は第1隣接原子の分布幅を表している。計算される α の値が $0 < \alpha < 1$ の場合は同種原子同士が集まりやすく、 $\alpha = 0$ の場合は統計的に無秩序な分布を表す、そして $-CA/CB < \alpha < 0$ の場合は異種原子同士が集まりやすいことを表している。ここで $-CA/CB$ ($CA < CB$)はある原子の回りには完全に異なった種類の原子が集まった状態すなわち完全な化学的規則性を持った状態を表している。この方法でTi-Ni系とTi-Cu系アモルファス合金の化学的短範囲規則度を評価するとTi70Cu30アモルファス合金ではその α の値は-0.029、そしてTi76Ni24アモルファス合金のその値は-0.091となる。これらの値はTi76Ni24アモルファス合金の化学的短範囲規則性がTi70Cu30アモルファス合金と比べて良い、すなわち最隣接位置に異種原子同士が集まりやすいことが示しているのである。

このような化学的短範囲規則構造が組成を変えても存在するかどうかは興味ある問題である。Fig. 3に3種類のTi-Ni系の中性子零散乱アモルファス合金の $G_{cc}(r)^8$ を示している。3種類の中性子零散乱アモルファス合金はTi原子、天然のNi原子そして同位体の ^{60}Ni ($b_{60\text{Ni}} = 0.28 \times 10^{-12} \text{ cm}$)を組み合わせて作製している。 $r = 2.54 \text{ \AA}$ に位置する負のピークの面積からNi原子に近接するTi原子の配位数を計算するとFig. 4^{8,9}で示すようになる。アモルファス合金のNi原子まわりのTi原子の配位数は無秩序配列の場合のそれよりも多く、むしろTi₂NiおよびTiNi化合物結晶の値を結ぶ直線に良くのっている。これらの実験事実はTi-Ni系のアモルファス合金の原子配列が化学的に無秩序ではなく、対応する化合物の化学的短範囲秩序と類似していることを示している。

4. 3元系アモルファス合金

前述したようにTi-Cu系ならびにTi-Ni系のアモルファス合金の化学的構造は大きく異なっており、この要因はTiとNi原子そしてTiとCu原子同士の親和性の違いと考えられている。もしNiとCu原子が共に存在するTi-Ni-Cu系アモルファス合金における化学的構造はそしてその規則度はどのような

であろうか。これは多元系のアモルファス合金の構造の情報を得ることができるばかりではなく、アモルファス合金の特異な性質の発現の起源や熱的安定性の要因を知る上でも重要なことと考えられる。

Fig. 5に(Ti76Ni24)_x(Ti70Cu30)_{1-x}中性子零散乱アモルファス合金の中性子回折によって観察された $\text{Scc}(Q)$ を示す^{11,12}。またFig. 6はフーリエ変換によ

Fig. 3. Reduced concentration correlation functions $G_{cc}(r) = 4\pi r \rho_{cc}(r)$ for the Ti76Ni24, Ti67Ni33 and Ti60Ni40 neutron zero scattering amorphous alloys

Fig. 4. Coordination numbers of Ti atoms around a Ni atom in Ni-Ti amorphous alloys prepared by MA and LQ, and crystalline Ti₂Ni and TiNi compound. The solid line gives the coordination number of Ti atoms around a Ni atom in the case of a statistically random distribution under the total coordination number of 12 atoms.

Fig. 5. Structure factors for the $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ ($X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$) amorphous alloys

って得られたRCF(r)を示している。前述したようにTi70Cu30アモルファス合金のRCF(r)は $r \sim 2.4 \text{ \AA}$ に正のピークそして $r \sim 2.7 \text{ \AA}$ に負のピークが観察される。ところがTi76Ni24アモルファス合金のRCF(r)は最初 $r=2.54 \text{ \AA}$ に負のピークが観察される。正のピークは同種金属原子同士、また負のピークは異種金属原子同士の相関を表していることから、Ti70Cu30アモルファス合金では最隣接原子位置にCu-Cu相関の同種原子が位置していることを示しているのである。これに対して、Ti76Ni24アモルファス合金では最初に負のピークが存在することから、Ti-Ni相関である異種原子が位置していることとなる。そのRCF(r)から $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ アモルファス合金の構造の組成依存性を眺めてみると、Cu原子がNi原子に置き変わるにつれて最隣接原子位置にみられた同種原子相関の正のピークはなくなり、50%置換にいたるとその痕跡は全く見られなくなっている。これはCu原子のNi原子による置換により、その短範囲構造が大きく変化していることを意味している。

Fig. 7に $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ アモルファス合金における α 値の組成依存性^{11,12}を示している。Ti70Cu30アモルファス合金の α 値は非常に零に近い負値であり、Ti76Ni24アモルファス合金のそれ

Fig. 6. Radial concentration functions for the $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ ($X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$) amorphous alloys.

Fig. 7. Warren chemical short range order parameter α as a function of X for the pseudo-binary $(\text{Ni}_{24}\text{Cu}_{30}(1-X))\text{Ti}_{70+6X}=\text{TM}_{30-6X}\text{Ti}_{70+6X}$ ($\text{TM}=\text{Ni}$ and Cu) ($X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$) amorphous alloys

はTi70Cu30アモルファス合金のそれと比べるとより大きな負の値となっている。その間の α 値の組成依存性を見てみると、全組成において実験から得られた α 値はTi76Ni24とTi70Cu30アモルファス合金の平均の α 値（点線）よりもより負の方向にshiftしている。少量のNi原子がCu原子と置き換えることによって α 値は急激に負の方向に変化した後、

Fig. 8. The crystallization temperature and the enthalpy of crystallization for the $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ ($X=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9, 1$) amorphous alloys

その割合が50at%をこえるとTi76Ni24アモルファス合金とほぼ同じ値を示すようになる。このように化学的規則性はNiの添加によってTi76Ni24アモルファス合金と同じ程度となるという結果はNi原子がCu原子の周りの環境を変え、系全体の化学的短範囲規則性を良くしているものと解釈される。

次に、化学的規則性と熱的安定性の関係を眺めてみる。Fig.8に示差熱分析装置(DSC)によって測定されたアモルファスから結晶への変化する温度と、その時生じる発熱量を示している¹²。 $(\text{Ti}_{76}\text{Ni}_{24})_x(\text{Ti}_{70}\text{Cu}_{30})_{1-x}$ アモルファス合金の熱的性質(Fig.8)と化学的規則度(Fig.7)の組成依存性を比較すると、結晶化温度は化学的規則性の高いTi76Ni24アモルファス合金の方が高いが、結晶化にともなう発熱量はTi70Cu30アモルファス合金のそれに比べて少ないことが明らかとなる。これは化学的結合の強い方が強固にそのアモルファスの形態を保とうとするため結晶化が遅れ、そしてその化学的規則性が結晶のそれと類似しているため結晶化にともなう原子の動きは少なく、それ故に原子の動きと関連する結晶化発熱量は少なくなるものと考えられるのである。また逆に、Ti70Cu30アモルファス合金のように化学的結合力が弱く化学的に無秩序配列に近いと熱的に不安定であるため比較的低い温度で結晶化が生じ、化学的に規則

性の高い結晶相へ変化するためには原子を移動させ、異種原子の位置関係を大きく変化させる必要があるためその発熱量は大きくなるものと考えられるのである。

5. 結 言

Ti-Ni系ならびにTi-Cu系アモルファス合金を用いて化学的短範囲構造についてこれまでのデータを基にしてまとめてみた。化学的短範囲構造は幾何学的短範囲構造に対して異なった側面からアモルファス構造を眺めるということで非常に有用であると考えられる。特に、化学的原子配列は異種原子間の相関を明確にすることが出来るので、そのアモルファス合金がかもしれない特異な性質やその熱的安定性と関連づけることが可能になると考えられる。その中でも化学的秩序性と熱的安定性については本文中で示したように密接な関係が明らかにされつつある。今後このように構造と物性との関係を明らかにすることは非常に重要であり、是非行なわなければならない研究であると考えている。

References

- A.B.Bhhatia and D.E.Thornton, Phys. Rev., B2,3004(1970).
- C.N.J.Wagner, J.Non-Cryst.Solids,42,3(1980).
- M.Sakata, N.Cowlam and H.A.Davies, Proc.4th Int.Conf.on Rapidly Quenched Metals (Sendai,1981)p.327.
- T.Fukunaga, K.Kai, M.Naka, N.Watanabe and K.Suzuki, Proc.4th Int.Conf. on Rapidly Quenched Metals (Sendai,1981)p.347.
- T.E.Fabar and J.M.Ziman, Phil.Mag.,11,153(1965).
- G.S.Cargill III and F.Spaepen, J.Non-Cryst.Solids,43,91(1981).
- T.Fukunaga, N.Watanabe and K.Suzuki, J.Non-Cryst.Solids 61&62,343(1984).
- T.Fukunaga, N.Hayashi, K.Kai, N.Watanabe and K.Suzuki, Physica 120B,352(1983).
- T.Fukunaga, M.Misawa, K.Suzuki and U.Mizutani, Mat.Sci.Forum,88-90,325(1992).
- B.E.Warren, B.L.Aberbach and B.W.Roberts, J.Appl.Phys.,22, 1493(1951).
- T.Fukunaga, K.Okasaka and U.Mizutani, J.Non-Cryst. Solids,156-158,120(1993).
- T.Fukunaga, K.Okasaka and U.Mizutani, J.S.P.M.40,307(1993).

著者紹介 福永利晴

1973年 名古屋工業大学卒、1979年東北大学大学院工学研究科博士課程終了。現名古屋大学工学部助教授。専攻、材料物性、特にアモルファス金属、アモルファス半導体そして酸化物ガラスといったランダム構造物質の構造や、物性の研究。