アモルファス合金

鈴木 謙 爾*

1. はじめに

アモルファス合金の研究は1970年代に入り材料科学の立場から広範に注目されるようになり、1980年代の前半には国内外において爆発的にピークに達した。この熱狂的ブームは1980年代後半には落ち着いたが、1990年代に入ると増本井上グループによるバルク・アモルファス合金の発見を契機として再び活況を呈するようになった。最近の10年間におけるアモルファス合金の研究のなかで、バルク・アモルファス合金は最も画期的な業績であるが、発見者自身が「材料プロセス」の歴史的展望のなかで詳述しているので、ここではその研究内容には立ち入らないことにする。また、応用を目指すアモルファス合金の材料特性の開発研究は、この10年間極めて多岐にわたって展開されており、それぞれの総合分科において重要事項が記述されている。したがって、本稿ではアモルファス合金の構造とそれに関連する基礎的物性に話題を限定することにする。

2. 多元アモルファス合金の短範囲構造

A-B-C 3元アモルファス合金では、A-B, A-CそしてB-C原子対の3種類の異種原子間結合の形成が可能である。このことは、例えば、A原子はB原子と結合するかあるいはC原子と結合するかを選択できることを意味する。2元系と異なり、3元以上の多元系アモルファス合金は化学的短範囲

秩序を質的に制御できる自由度を有するので、有用な物性を引き出す材料設計の興味深い対象となる。経験的によく知られているように、バルク・アモルファス合金あるいはその前駆体である準安定過冷却液体合金はいずれも3種類以上の元素からなる複雑な多元系である。

最近の10年間に、複雑な構造解析に利用できる中性子源、X線源ならびに関連する測定技術が急速に進歩し、High-Q測定、EXAFSあるいはAXS(異常X線散乱)などの手法を用いて、不規則構造をもつ多元系の中の原子-原子対相関の相互分離ならびに高分解能観察が飛躍的に可能になった。

Fukunagaら⁽¹⁾は、Ti-Zr-Cu, Ti-Zr-Si, Ti-Ni-V, Ti-Ni-Cuなどの一連の中性子零散乱(干渉性散乱振幅の組成平均が零： $\langle b \rangle = 0$) 3元アモルファス合金の化学的短範囲秩序の合金組成依存性を測定し、少量の添加元素によって特定の異種原子間の化学的秩序が顕著に増大することを見出している。例えば、Ti-Ni-Mアモルファス合金において、M=Vの場合はTi-Ni原子対の化学的秩序は強められるが、M=Cuでは逆に弱められる。

一般に多元系に含まれる特定元素のまわりの局所構造を検出するには、放射光をX線源とするEXAFSあるいはAXSが強力な手段である。Wasedaら⁽²⁾のグループは、この分野における先駆的業績をあげ、内外から高い評価を受けている。この手法によりMatsubaraら⁽³⁾は、過冷却液体が二つのガラス遷移温度をもつ $Zr_{33}Y_{27}Al_{15}Ni_{25}$ 4元アモルファス合金のZr, YそしてNi原子まわりの3種類の環境構造をAXSにより選択的に観察し、二重ガラス遷移温度の出現

* 東北大学教授；金属材料研究所所長(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Amorphous Alloys; Kenji Suzuki (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: multicomponent amorphous alloy, chemical short-range structure, low energy excitation, poly-amorphous structure, structure relaxation, crystal-to-amorphous solid state amorphizing transformation, cyclic crystal-amorphous solid state transformation, amorphous nickel, amorphous cobalt

1997年6月18日受理

は Zr 原子のまわりの局所構造と Y 原子まわりの局所構造の熱的安定性が大きく異なることに起因することを突き止めている。

結晶と異なり構造的に自由度が大きい多元アモルファス合金では、構成原子間の化学結合力の差異により空間的原子配列の階層性が出現する。Fukunaga-Suzuki⁽⁴⁾は、Ni-Zr-V アモルファス合金では粒界に V が析出した Ni-Zr アモルファス合金ナノ・クラスター集合組織すなわち「ポリ・アモルファス構造」が生じていると考えている。短範囲構造のみならず中距離構造の観点からも一層の研究が期待される課題である。

3. 低エネルギー励起

酸化物ガラスならびにアモルファス有機高分子の低温における比熱や熱伝導が、対応する結晶には見られない特異な挙動を示すことはよく知られている。この特異挙動は、1 K 以下の極低温領域で観測される異常ならびに 10~30 K の低温領域に現われる異常の二つのカテゴリーに分けられる。前者は、2 準位系のトンネル・モデルにより説明されている。後者は、デバイ比熱に付加される過剰比熱あるいはこれに対応してラマン散乱あるいは中性子非弾性散乱スペクトルに出現する低エネルギー励起 ($E=2\sim3$ meV) として観測されている。しばしばボゾン・ピークと呼ばれるこの低エネルギー励起の発現機構については不明な点が多いが、有力なモデルとしてアモルファス構造を構成する基本ユニット (例えば SiO_2 ガラスにおける $[\text{SiO}_4]$ 4 面体) 集合体の集团的局在運動の寄与が提案されている⁽⁵⁾。

最近 Shibata ら⁽⁶⁾は、Pd-Si, Pd-Ge, Pd-Ni-P などの一連の金属-非金属系アモルファス合金にも低エネルギー励起が存在することを中性子非弾性散乱実験により見出し、これらのアモルファス合金を構成する 3 角プリズム基本構造ユニットが稜を共有して「蝶番」のように振動する集团的原子運動が低エネルギー励起の起源であると推定している。Gil ら⁽⁷⁾により提案されたソフト・ポテンシャル・モデルによれば、金属-非金属系アモルファス合金の低エネルギー励起の発現機構は酸化物ガラスなどと共通であると考えられる。

$\text{Ni}_{40}\text{Pd}_{40}\text{P}_{20}$ アモルファス合金は 450 ならびに 550 K の異なる温度で 2 段階の構造緩和をする⁽⁸⁾。液体急冷直後の $\text{Ni}_{40}\text{Pd}_{40}\text{P}_{20}$ アモルファス合金の原子振動エネルギー状態密度には $E=4$ meV を中心にしてブロードなピークをもつ過剰な低エネルギー励起が存在するが、450 K 焼鈍により金属-金属構造緩和を起こさせると $E<3$ meV の低エネルギー領域の原子振動エネルギー状態密度がかなり減少する。550 K 焼鈍により金属-非金属構造緩和が生起すると、原子振動エネルギー状態密度の減少は $E=8$ meV の高エネルギー領域まで拡張される⁽⁹⁾。このように、構造緩和による低エネルギー励起の変化はかなり顕著かつ敏感である。

Suck⁽¹⁰⁾は、典型的な金属-金属系アモルファス合金である $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ 液体急冷ガラスの動的構造因子の温度変化を測定して、低エネルギー励起の原子振動モードがトンネリングのような非調和振動ではなく、デバイ型の調和振動であると結論している。しかし最近、Luchnikov ら⁽¹¹⁾により行われた原子振動モードの空間分布に関する計算機実験は、低エネルギー励起が乱れの激しい短範囲構造の領域が集合した低い規則度をもつ中距離構造の原子振動モードからの寄与であることを示している。

アモルファス合金の中で、集团的原子運動が起きやすい低密度-低秩序中距離構造が構造緩和により rigid な高密度-高秩序中距離構造に変化すると考えれば、たとえば、劇的に出現するアモルファス合金の Ductile→Brittle 遷移が短範囲構造の急激な変化を伴わずに中距離構造のダイナミクスに集中的に反映されることが理解できる。アモルファス合金のみならず多くの不規則系固体では、縮退が解けて多様な空間的ならびにエネルギー的階層構造が顕在化する。その中の一つである中距離低エネルギー励起は、アモルファス合金のユニークな挙動を解明する鍵として、今後の一層の研究が期待される分野である。

4. 結晶-アモルファス固相構造遷移

最近、ボール・ミリング、圧延、水素吸蔵、化学拡散、粒子線照射などの方法により、固体状態のまま結晶の長周期規則構造を破壊してアモルファス構造に変換するプロセスが盛んに行われるようになった。比較的低温でゆっくり進行する結晶-アモルファス固相構造遷移は、原子的尺度ではかなり均一な反応であるので、アモルファス構造の形成機構を調べるのに好都合である。

Finney-Wallace⁽¹²⁾の計算機実験によれば、アモルファス金属の最も簡単な構造モデルである軟体球の高密度無秩序充填は専ら 4 面体を構造単位として構成されている。最密規則充填である fcc 格子では 4 面体構造単位と 8 面体構造単位が 2:1 の割合で存在している。したがって、結晶中の 8 面体構造単位を 4 面体構造単位に変換できれば、気相あるいは液相を経ることなく固相のまま結晶から直接アモルファス固体をつくることができる筈である。

Fukunaga ら⁽¹³⁾は、Ni と V 金属混合粉末をメカニカル・アロイングして Ni_4V_6 アモルファス合金が形成される過程を中性子回折により観察し、動径分布関数の第 2 ピークと第 5 ピークが他のピークに比べて急激に減少することを見出した。Ni fcc 格子における任意の中心原子のまわりの第 2 ならびに第 5 隣接に位置する原子の大部分は 8 面体の頂点を占めているので、fcc→アモルファス固相構造遷移が 8 面体→4 面体構造変換によって惹起されていることがわかる。ここで、干渉性中性子散乱振幅が零に近い V 原子の存在は無視できる。この実験は、アモルファス金属の形成における

4 面体構造単位の本質的重要性を実証したものとして興味深い。

Fukunaga-Mizutani ら⁽¹⁴⁾のグループは、熱力学的平衡状態では生成エンタルピーが正である Cu-Ta ならびに Cu-V 非混合系がメカニカル・アロイングにより 8 面体→4 面体構造遷移を経てアモルファス合金を形成することを確認している。これまで、機械的エネルギーによって誘起される結晶-アモルファス固相構造遷移の熱力学的機構として、局所的な急冷凝固、過剰欠陥の蓄積、非対称的固相化学拡散、融点降下、過飽和固溶体の相分離、弾性不安定化などのモデルが提案されているが、構造的視点に立脚した検討はほとんど手がつけられていない。前述したアモルファス固体構造において特徴的に出現する中距離低エネルギー励起の発現機構との関係が次の重要な研究課題であろう。

メカニカル・アロイングにより作製されるアモルファス合金粉末は、多くの欠陥を内蔵するナノ粒子集合組織構造をもつので、本来化学的に極めて活性である。この特徴に着目して、Makhlouf ら⁽¹⁵⁾は、メカニカル・アロイングにより合成した Co-Al ならびに Ni-Al アモルファス合金粉末を KOH 水溶液中に浸漬し、Al を選択的に溶出させてアモルファス Co ならびに Ni の作製に成功している。理論的予想の通り、アモルファス Co は強磁性体であるが、hcp-Co に比べてモーメントもキュリー温度も低下している。アモルファス Ni は常磁性体である。このような topotactic leaching を用いて、同じ研究者のグループは bcc-Ni ならびに bcc-Co 非平衡結晶の作製も行っている。

さて、メカニカル・ミリングにより形成されたアモルファス合金をさらにミリングすると結晶化することがあることはよく知られている。El-Eskandarany ら⁽¹⁶⁾は、Co-Ti ならびに Zr-Al 系のメカニカル・ミリングを適当な条件の下で続行すると結晶→アモルファス→結晶→アモルファス……の循環構造変化が生起することを見い出した。アモルファス→結晶の過程で形成される結晶は必ずしも安定平衡結晶ではなくしばしば準安定結晶である。たとえば、Co₇₅Ti₂₅ 系では平衡状態図に記載されている fcc-Co₃Ti ではなくて、記載されていない準安定相である bcc-Co₃Ti が結晶化する。メカニカル・ミリングの難点はミリングによる容器ならびにボールからの不純物の混入である。この循環構造変化が第 3 元素による汚染効果ではないことは確かめられているが、原子尺度の詳細な機構は今後の興味深い研究課題である。

5. お わ り に

アモルファス合金における金属-非金属転移あるいは化合

物形成のような電子物性を原子構造の変化と実験的に結び付けて観察する突破口の研究が Mizutani-Fukunaga ら⁽¹⁷⁾のグループによりはじめられている。Homma-Sumiyama ら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は、不規則構造下における価数揺動、重い電子、高濃度近藤効果、スピン・ガラスなどの強相関電子系の挙動を U 系を含む一連の f 電子系アモルファス合金について調べている。また、バルク・アモルファス合金の出現により過冷却液体ならびにガラス転移の精緻な原子尺度機構の研究が本格化しつつある。紙数の都合でこれらの先駆的研究について言及できなかったが、21 世紀に向けてアモルファス合金の構造は基礎応用両面からますますチャレンジングな研究課題でありつづけると思われる。

文 献

- (1) T. Fukunaga, K. Suzuki and U. Mizutani: Science Reports RITU, **A42**(1996), 39.
- (2) Y. Waseda: *Novel Application of Anomalous X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*, Springer-Verlag, Heidelberg, (1984), 75.
- (3) E. Matsubara, K. Sugiyama, A. H. Shinohara and Y. Waseda: Mat. Sci. and Eng., **A179/A180**(1994), 444.
- (4) K. Suzuki: *Structure Characterization of Solid-State Amorphized Materials by X-Ray and Neutron Diffraction*, Springer Series in Materials Science, Vol. 27, Ed. by F. E. Fujita, Springer-Verlag, Heidelberg, (1994), p. 35.
- (5) U. Buchenau, M. Prager, N. Nucker, A. J. Dianoux, N. Ahmed and W. A. Phillips: Phys. Rev., **B34**(1986), 5665.
- (6) K. Suzuki, K. Shibata and H. Mizuseki: J. Non-Cryst. Solids, **156/158**(1993), 58.
- (7) L. Gil, M. A. Ramos, A. Bringer and U. Buchenau: Phys. Rev. Letters, **70**(1993), 182.
- (8) A. P. Tsai: Master Thesis, Tohoku University, (1987).
- (9) T. Otomo, M. Arai, K. Shibata, H. Mizuseki and K. Suzuki: Physica, **B213/214**(1995), 544.
- (10) J.-B. Suck: J. Non-Cryst. Solids, **205/207**(1996), 592.
- (11) V. A. Luchnikov, N. N. Medvedev, Yu. I. Naberukhin and V. N. Novikov: Phys. Rev., **B51**(1995), 15569.
- (12) J. L. Finney and J. Wallace: J. Non-Cryst. Solids, **43**(1981), 165.
- (13) K. Suzuki and T. Fukunaga: J. Alloys and Compounds, **194**(1993), 303.
- (14) T. Fukunaga, M. Mori, K. Inou and U. Mizutani: Mat. Sci. and Eng., **A134**(1991), 863.
- (15) S. A. Makhlouf, K. Sumiyama and K. Suzuki: J. Alloys and Compounds, **199**(1992), 119.
- (16) M. Sherif El-Eskandarany, K. Aoki, K. Sumiyama and K. Suzuki: Scripta Materialia, **36**(1997), 1001.
- (17) T. Fukunaga, H. Sugiura, N. Takeichi and U. Mizutani: Phys. Rev., **B54**(1996), 3200.
- (18) Y. Homma, M. Oku, K. Sumiyama, T. Hihara, H. Amano and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan, **66**(1997), 1378.
- (19) Y. Homma, K. Sumiyama, H. Yamauchi and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Japan, **66**(1997), 1457.