

『金属ガラスの構造と相変態の特異性』

過冷金属構造グループ 今福宗行
(現 新日本製鐵(株)先端技術研究所)

1. はじめに

過冷金属グループは、金属ガラスの合金組成および結合性とその原子配列構造との因果関係を研究することにより、過冷却液体状態の異常安定化機構を解明することを使命とする。本研究の遂行のために、様々な金属ガラス成分系についてガラス相、過冷却液体および結晶（あるいは準結晶）の普遍的な構造的特徴を解明した。

2. 金属ガラスの構造と相変態の特異性

本節では種々の金属ガラスの局所構造や中長距離構造の構造的特徴や、相変態に伴う構造変化の特異性についての研究成果を報告する。

2. 1 Fe 基金属ガラス

実験室 X 線源を利用した Total RDF 解析法や放射光を利用した Environmental RDF 解析法を駆使し、Fe-Co-RE-B (RE=Nd, Sm, Tb, Dy) および Fe-M-B (M=Cr, W, Ta, Nb, Hf, Zr) 系金属ガラスの局所構造の研究を行った。

その結果、Fe-Co-RE-B (RE=Nd, Sm, Tb, Dy) 系金属ガラスでは (Fe,Co)-B 三角プリズムのランダムネットワーク間に RE 原子が挿入された構造となっていること^{1), 4), 22)}、Fe-M-B (M=Cr, W, Ta, Nb, Hf, Zr) 系金属ガラスでは M 元素の種類によって ΔT_x が大きく変化するにも関わらずいずれも (Fe,M)-B 三角プリズム的局所構造が M 原子を介して辺共有的に繋がったランダムネットワーク構造であること^{5), 7), 11), 13), 20)}、が明らかとなった。図 1 に後者の局所構造モデル

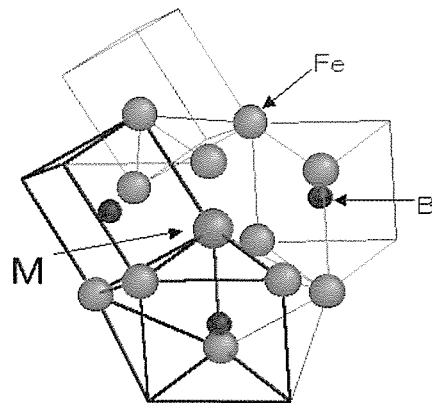


図 1. Fe-M-B 過冷金属の局所構造モデル。

図を示す。本図では理想的に描いているが、実際には M 原子と Fe 原子の原子半径差により (Fe,M)-B 三角プリズムは歪んだ構造となっていると考えられる。Fe-M-B 金属ガラスの結晶化温度 (T_x)、

過冷却液体温度域幅 (ΔT_x)、混合エンタルピー ($\Delta H(M-B)$ および $\Delta H(M-Fe)$)、M原子の原子半径 (R) との相関を整理することにより、M-B ペアおよびM-Fe ペアの結合力が強いほど、また Fe 原子と M 原子の原子半径差が大きいほどこのような特異な局所原子配列のネットワーク構造が安定となり、その結果過冷却液体の熱安定性が増大することが明らかとなった¹¹⁾。

表 1. Fe-M-B 金属ガラスの結晶化温度 (T_x)、過冷却液体温度域幅 (ΔT_x)、混合エンタルピー ($\Delta H(M-B)$ および $\Delta H(M-Fe)$)、M 原子の原子半径 (R) 一覧。

Fe ₇₀ M ₁₀ B ₂₀	ΔT_x (K)	$\Delta H(M-B)$ (kJ/mol)	$\Delta H(M-Fe)$ (kJ/mol)	R (nm)
Cr	--	-16	-1	0.128
V	(29)*	-27	-7	0.136
Ti	(46)*	-43	-17	0.145
Mo	(35)*	-19	-2	0.140
Nb	53	-39	-16	0.147
Zr	87	-56	-25	0.160
W	41	-16	0	0.141
Ta	43	-39	-15	0.147
Hf	89	-51	-25	0.159

* The values for Fe-(Co,

Ni)-M-B alloys

さらに Fe-M-B(M=W, Ta, Nb)金属ガラスの結晶化過程において準安定相として (Fe,M)₂₃B₆ 相の特異なナノ結晶準安定相を見出した^{6), 10), 18)}。図 2 に (Fe,M)₂₃B₆ 相の原子配列構造を示す。本構造はボロン原子周りのねじれ四角柱構造が整然と並んだ構造である。従って、Fe-M-B 系ではガラス状態の局所構造と準安定相の構造は大きく異なる。結晶化に伴う広範囲な原子配列の組替えの必要性が本金属ガラスの異常安定化の一因であると考えられる。

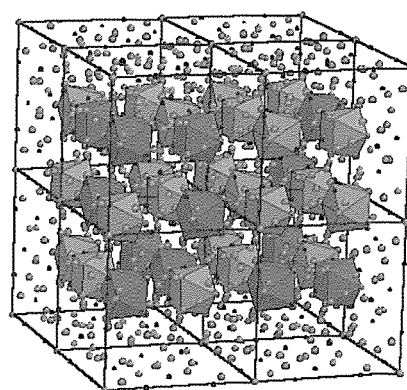
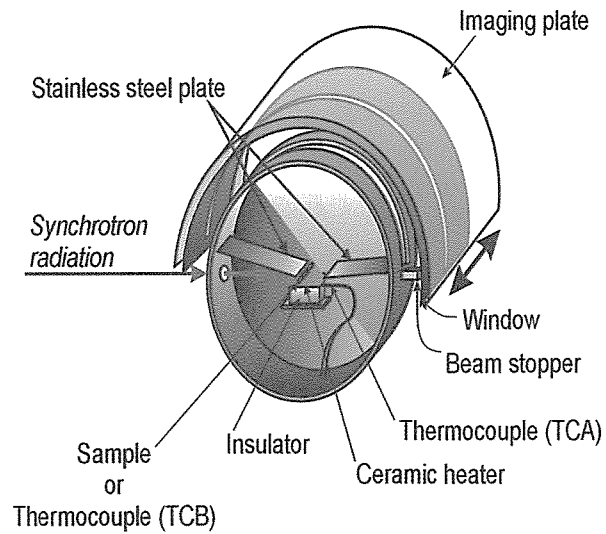


図 2. (Fe,M)₂₃B₆ 相の原子配列構造。

2. 2 Zr 基金属ガラス

局所構造解析にはX線回折法が有力な手段であるが、通常のX線回折測定実験の測定時間には数日間を要するため、高温で変化していく過冷状態の構造を評価するのは困難である。この問題を解決し、過冷状態の局所構造を明らかにするため、「迅速X線回折装置」を開発した。図3に本プロジェクトで開発した迅速X線回折装置の概略図を示す。本装置と強力X線源である放射光を利用することにより、Zr-Al-Ni系金属ガラスの高温での熱的安定性に関するその場観察実験が初めて可能となった^{2),3)}。図4に、 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 金属ガラスのTTT線図上に本研究での高温その場実験条件を示す。高温でのその場X線異常散乱実験の結果、ガラス状態から過冷却液体への相変態ではZr-Al原子相関がやや増加するものの局所構造全体の大きな変化はないが、過冷却液体から結晶への相変態ではZr原子周りの同種原子相関が大きく減少し異種原子相関が大きく増加することが明らかとなった(表2参照)。すなわち、結晶化過程では局所構造の大きな組み替えが必要となるが、本系のような合金組成の三原則を満たす高稠密無秩序充填構造では原子再配列が困難であることが、過冷却液体域発現および異常安定化の原因であると考えられる。



The geometry of Debye-Scherrer Camera

図3. 迅速X線回折装置の概略図。

TTT diagram of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ bulk metallic glass

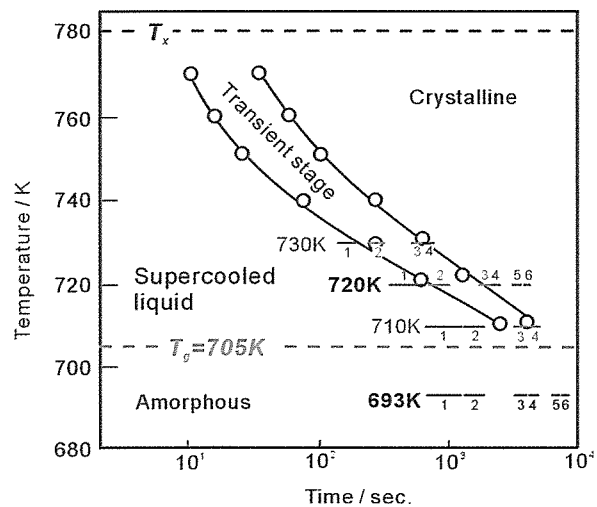


図4. TTT線図上に図示した $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 金属ガラスのその場観察実験条件。

表 2. $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 金属ガラスにおける Zr-Ni, Zr-Zr, Zr-Al ペアの原子間距離、配位数の変化。

		Glass	Supercooled liquid	Crystal
		693K ($<T_g$) No.1	720K ($>T_g$) No.1	720K ($>T_g$) No.6
Zr-Ni	r	0.270nm	0.268nm	0.276nm
	N	2.5 (19.1%)	2.4 (17.8%)	3.8 (31.9%)
Zr-Zr	r	0.321nm	0.320nm	0.329nm
	N	10.3 (78.6%)	10.2 (75.6%)	7.1 (59.7%)
Zr-Al	r	0.303nm	0.303nm	0.303nm
	N	0.2 (2.3%)	0.9 (6.7%)	1.0 (8.4%)

Zr-Al-Cu-NM (NM=Pd, Pt) 系金属ガラスでは、液体急冷温度 T_L が低いほど、ナノ結晶析出開始温度が低くなる。その原因をガラス状態の局所構造および中長距離構造の観点から調べた^{8), 15)}。図 5 に $Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$ 金属ガラスの X 線小角散乱強度の T_L 依存性を示す。本図より、 T_L が低いほど電子密度の不均一ゆらぎが増大していることがわかる。また、局所構造解析により T_L が低いほど Zr-NM の原子相関が大きくなることも明らかとなった。すなわち、Zr-NM ペアに起因する不均一ゆらぎがナノ結晶化に対する quenched-in 核となっているものと思われる。本結果は、高温液体状態での構造がその温度に依存することを明らかとするともに、これを制御することによりガラス状態の構造、特性を制御できる可能性を示唆するものである。

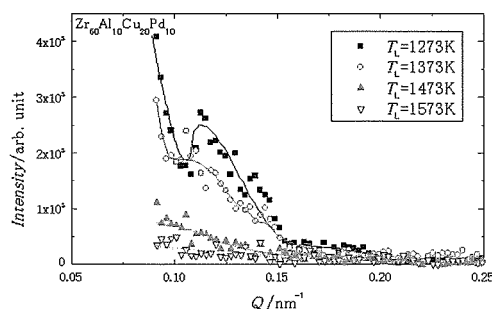


図 5. $Zr_{60}Al_{10}Cu_{20}Pd_{10}$ 金属ガラスの X 線小角散乱強度の T_L 依存性。

Zr-Ni-NM, Zr-Cu-NM, Zr-NM(NM=Pd,Pt,etc)系では準安定相として正20面体準結晶相が析出する。これら合金系での相変態挙動を局所構造の観点から研究した^{9), 12), 16), 17), 21), 23)}。例えば、図6にZr₇₀Pd₃₀金属ガラスの相変態に伴う動径分布関数(RDF)の変化を示す。本結果を解析することにより、ガラス状態ですでに20面体クラスターが存在し、準結晶化相変態に伴い20面体クラスター内の原子配列が変化することを明らかにした¹⁶⁾。

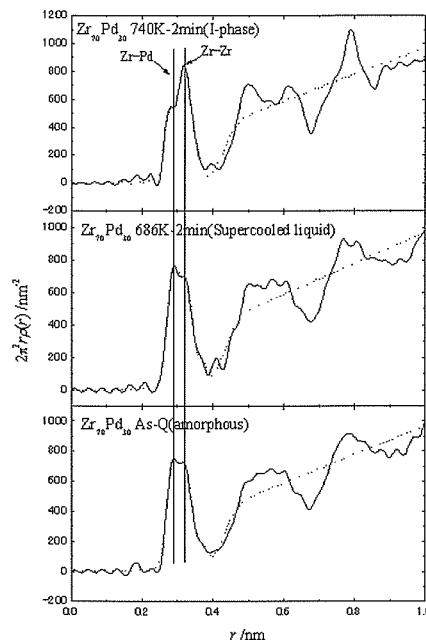


図6. Zr₇₀Pd₃₀金属ガラスの相変態に伴う動径分布関数(RDF)の変化。

また、これら合金系のX線回折強度プロファイルには第一ピークよりも低波数側にpre-peakが出現する²³⁾。X線異常散乱実験により、これはガラス状態での貴金属の周りの強い相関に起因していることを明らかにした。一例として、図7にZr₇₀Cu₂₀Ir₁₀金属ガラスのZr-KおよびIr-L_{III}吸収端近傍でのエネルギー差分強度を示す。本図より ΔI_r のみにpre-peakが観察されることがわかる。

これらの研究成果は金属ガラスからの準結晶生成メカニズムを明らかにする上での重要な知見であり、今後もさらなる研究の発展が望まれる。

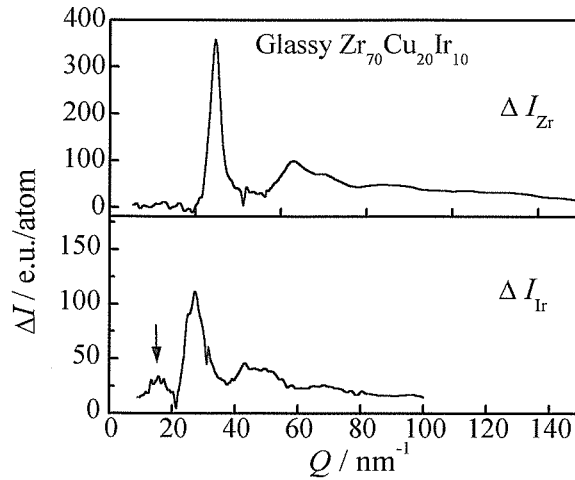


図7. $Zr_{70}Cu_{20}Ir_{10}$ 金属ガラスの Zr-K および Ir-L_{III} 吸収端近傍でのエネルギー差分強度

金属ガラスの構造解析には X 線異常散乱法が有力な実験手法である。X 線異常散乱法は特定の元素の吸収端近傍での X 線散乱強度の差を利用するために通常は放射光が用いられる。従って、実験場所およびマシンタイムが限定されるという制約があった。構造グループでは、このような制約を解消するために、実験室規模の X 線装置を利用した新たな X 線異常散乱法を開発した。本手法を $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 金属ガラスの構造解析に適用し、図8に示すように、従来の放射光と同等の干渉関数を得ることに成功した¹⁴⁾。

Differential interference function for Zr of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy

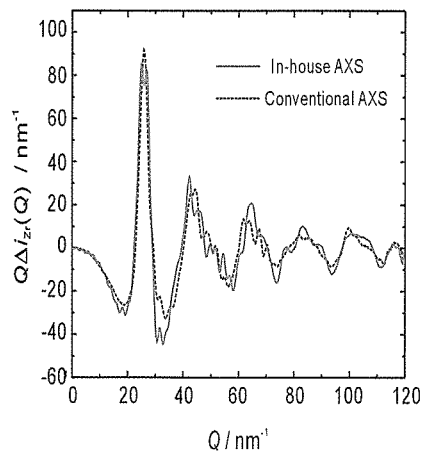


図8. 新手法と従来の X 線異常散乱法によって得られた $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 金属ガラスの Zr 周りの環境干渉関数 ($Q\Delta I_{Zr}(Q)$) データの比較。

2. 3 Pd 基金属ガラス

前項で開発した「迅速X線回折装置」を実験室系に発展させ、100 秒程度で RDF 解析が十分可能なデータ収集に成功した。さらに本装置を Pd-Cu-Ni-P 系金属ガラスの過冷状態での局所構造解析に適用し、Pd-Cu-Ni-P 系金属ガラスの高温安定性を実証した¹⁹⁾。

参考文献

1. M. Imafuku, K. Yaoita, S. Sato, W. Zhang and A. Inoue: “ Effect of Lanthanide Element on Glass-forming Ability and Local Atomic Structure of Fe-Co-(Ln)-B Amorphous Alloys “, Mater. Trans., JIM, **40** (1999) 1144-1148.
2. S. Sato, E. Matsubara, S. Tanaka, M. Imafuku, Y. Waseda, T. Zhang and A. Inoue: “ Structural Evolution of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ Bulk Metallic Glass in Supercooled Liquid Region “, JIM Proc. Vol.12(JIMIC-3), Proc of Intern. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation '99 (Kyoto, Japan 1999) 1211-1214.
3. S. Sato, E. Matsubara, S. Tanaka, M. Kimura, M. Imafuku, T. Zhang and A. Inoue: “ In-situ Observation of Structural Evolution of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ Bulk Metallic Glass in Supercooled Liquid Region “, High Temp. Mater. & Processes, **19** (2000) 299-305.
4. M. Imafuku, K. Yaoita, S. Sato, W. Zhang, A. Inoue and Y. Waseda: “ Local Atomic Structure of Fe-Co-Ln-B (Ln=Sm, Tb or Dy) amorphous alloys with supercooled liquid region “, Mater. Sci. & Eng., **A304-306** (2001) 660-664.
5. E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: “ Anomalous X-ray Scattering Study of Amorphous Fe₇₀M₁₀B₂₀ (M=Zr, Nb, and Cr) Alloys ”, Mater. Trans., JIM, **41** (2000) 1379-1384.
6. M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara and A. Inoue: “ Crystallization Behavior of Amorphous Fe_{90-x}Nb₁₀B_x (x=10 and 30) Alloys “. Mater. Trans., JIM, **41** (2000) 1526-1529.
7. E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, T. Nakamura, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: “ Structural Study of Amorphous Fe₇₀M₁₀B₂₀ (M=Zr, Nb, and Cr) Alloys by X-ray Diffraction ”, Mater. Sci. & Eng., **A312** (2001) 136-144.
8. C. Fan, M. Imafuku, H. Kurokawa and A. Inoue: “ Influence of the liquid Temperatures on Nanocrystal-forming Zr-based Metallic Glasses “, Scr. Mater., **44** (2001) 1993-1997.
9. E. Matsubara, M. Sakurai, T. Nakamura, M. Imafuku, S. Sato, J. Saida and A. Inoue: “Environmental Structural Studies in Amorphous and Quasicrystalline Zr₇₀Al₆Ni₁₀Pt₁₄ Alloys”, Scr. Mater., **44** (2001) 2297-2301.
10. M. Imafuku, S. Sato, H. Koshiba, E. Matsubara and A. Inoue: “ Structural Variation of Fe-Nb-B Metallic Glasses during Crystallization Process ”, Scr. Mater., **44** (2001) 2369-2372.
11. M. Imafuku, S. Sato, T. Nakamura, H. Koshiba, E. Matsubara and A. Inoue:

- “ Structural Study of Fe-Based Glassy Alloys with a Large Supercooled Liquid Region”, *Mat. Res. Symp. Proc. Vol.644* (2001) L1.6.1-L1.6.11.
12. E. Matsubara, S. Sato, M. Imafuku, J. Saida and A. Inoue: “ Local Atomic Structures in Amorphous and Quasicrystalline $Zr_{70}Ni_{10}Pt_{20}$ and $Zr_{80}Pt_{20}$ Alloy by the Anomalous X-ray Scattering Method “, *Mat. Res. Symp. Proc. Vol.644* (2001) L1.1.1-L1.1.12.
 13. T. Nakamura, E. Matsubara, M. Imafuku, H. Koshiba, A. Inoue and Y. Waseda: “ Structural Study of Amorphous $Fe_{70}M_{10}B_{20}$ (M=Cr, W, Nb, Zr and Hf) Alloys by X-ray Diffraction”, *Mater. Trans.*, **42** (2001) 1530-1534.
 14. S. Sato, M. Imafuku, E. Matsubara, A. Inoue and Y. Waseda: “ In-House Anomalous X-ray Scattering Analysis of Amorphous $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy ”, *Mater. Trans.*, **42** (2001) 1977-1980.
 15. C. Fan, M. Imafuku, H. Kurokawa, A. Inoue and V. Haas: “ Investigation of short-range order in nanocrystal-forming $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ metallic glass and mechanism of nanocrystal formation “, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1792-1794.
 16. M. Imafuku, J. Saida and A. Inoue: “ Change in Local Atomic Structure during Formation of Icosahedral Quasicrystalline Phase in $Zr_{70}Pd_{30}$ Glassy Alloy “, *J. Mater. Res.*, **16** (2001) 3046-3049.
 17. M. Imafuku, K. Kitada, J. Saida, E. Matsubara and A. Inoue: “ Structural Study of Quasicrystallization in Zr-Pd and Zr-Pt Binary Glassy Alloys “, *Proc. 4th Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials and Processing*, Ed. S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright (The Japan Institute of Metals, 2001) pp59-61.
 18. M. Imafuku, C. Li, M. Matsushita and A. Inoue: “ Formation of τ -phase in $Fe_{60}Nb_{10}B_{30}$ Amorphous Alloy with a Large Supercooled Liquid Region “, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1*, **41** (2002) 219-221.
 19. S. Sato, T. Nishi, E. Matsubara, M. Imafuku, N. Nishiyama, Y. Waseda and A. Inoue: “ Development of In-House Fast X-ray Diffraction Apparatus and its Application to the Supercooled Liquid $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$ Alloy ”, *Sci. & Tech. Adv. Mater.*, **3** (2002) 69-73.
 20. M. Imafuku, S. Sato, E. Matsubara and A. Inoue: “ Structural Study of $Fe_{90-x}Nb_{10}B_x$ (x=10, 20 and 30) Glassy Alloys “, *accepted for publication in J. Non-Cryst. Solids*.
 21. M. Kitada, M. Imafuku, J. Saida and A. Inoue: “ Structural Study of Quasicrystallization in Zr-NM (NM=Pt and Pd) Metallic Glasses “, *accepted for publication in J. Non-Cryst. Solids*.
 22. M. Imafuku, W. Zhang and A. Inoue: “ Local Atomic Structures in (Fe,Co)-Nd-B and Fe-Nb-B Glassy Alloys Studied by X-ray Diffraction ”, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **27** (2002) 7-12.
 23. T. Nakamura, E. Matsubara, M. Sakurai, M. Kasai, A. Inoue and Y. Waseda: “ Structural Evolution during Crystallization in Amorphous Zr-Noble Metal Alloys “, *accepted for publication in J. Non-Cryst. Solids*.