

非晶質金属構造の特性評価と回折実験

鈴木 謙爾*

はじめに

非晶質金属は気体、液体あるいは固体状態を経由してTable 1に示すように種々様々な方法を用いてかなり

Table 1. 非晶質金属の作製方法

固体から	放射線照射 イオン注入 強加工
液体から	急速冷却 電気メッキ 化学メッキ
気体から	蒸着 スパッタリング 気相分解反応(グロー放電、CVD)

以前から作られている。最近、非晶質金属が結晶金属には見られない優れた磁氣的、機械的あるいは化学的性質を有することが見出され、将来の有望な工業材料として多くの注目を集めるようになった。ところが、非晶質金属は熱力学的平衡状態ではないので、作製の方法や条件さらには作製後おかれた環境などの違いに応じて著しく異なった挙動を示す。例えば、有名なGd-Co非晶質膜は高周波スパッタリング法により作製すると膜面に垂直な磁化をもつので磁気バルブ記憶素子としての応用が検討されたが、蒸着法で作られた同じGd-Co非晶質合金膜では磁化は膜面に平行に向いてしまう。また、回転ドラムの内側表面へ射出して作られた液体急冷Fe₄₀Ni₄₀B₂₀非晶質合金リボンは230°Cに保持して脆くなるには約50年を要するが、回転ドラムの外側表面に射出された同じ組成の非晶質合金リボンでは45分保持するだけで柔軟性が完全に失なわれてしまうと報告されている。

このような大きな性質の差異の存在は非晶質金属の安定性、形成能、構造緩和、結晶化などの固有の基本的諸問題に直接かかわっているのみならず、工業材料

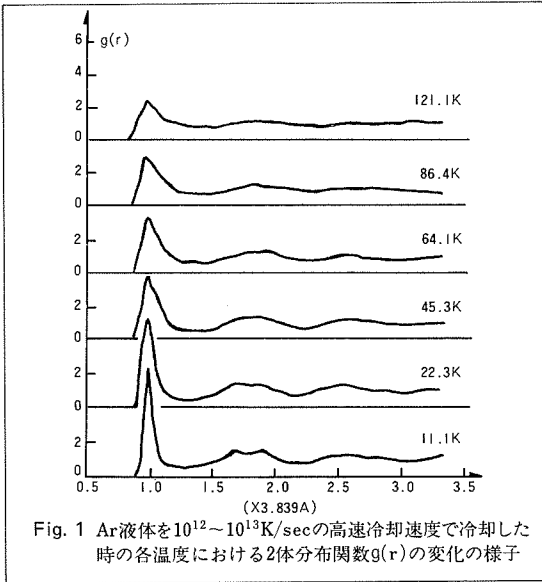
としての応用の面からも極めて重要であり、解明されなければならない重要課題である。しかし、終局的にはこれらの問題は作られた非晶質金属試料がどのような原子配列をとるのか、またこの原子配列が温度、圧力、磁場などの外界条件の変化にしたがって時間的空間的にどのように変化して行くのかという原子的尺度における原子構造と原子輸送の問題に帰着される。この意味で非晶質金属の構造の研究は極めて重要であり、本稿では、このような観点に立脚して、主として液体急冷による非晶質金属の構造についての最近の話題を概観する。

1. 液体金属のガラス化過程における構造変化

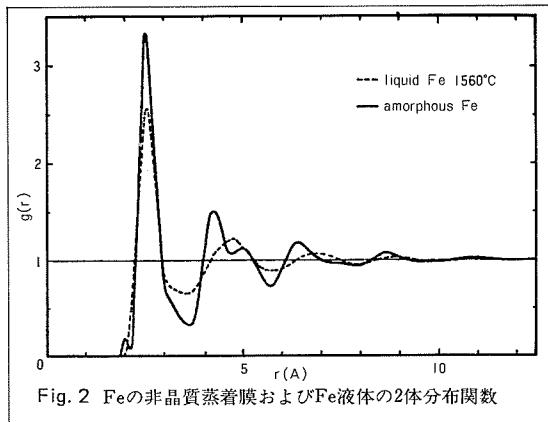
液体は十分ゆっくり冷却されると凝固温度 T_m で結晶になる。しかし、昔からよく知られているように、急冷によって結晶核の生成成長を抑止すれば T_m 以下でも結晶化しないで準安定な過冷却液体が実現される。さらに温度をさげて過冷却をすすめて行くと、液体中の原子の移行速度は著しく低下し(粘性の増大あるいは拡散定数の減少)、ついには原子運動が凍結され、周期的に原子を配列すること、すなわち結晶化することができなくなって過冷却液体の原子配列のまま固体となる。この非平衡固体状態をガラス状態といい固化する温度 T_g をガラス化温度(ガラス転移点)と呼ぶ。ガラス化温度 T_g では、体積や熱容量等の熱力学量に不連続変化は生じないで曲折が現われるのみであるが、それらの微分量である熱膨張率や比熱には不連続な変化が認められる。そのために、ガラス転移を2次相転移とみなすことができそうであるが、 T_g の値は著しく冷却速度に依存するので、いわゆる熱力学的な秩序—無秩序相転移と同一視することはできない。

さて、液体→ガラス状態の過程においてどのような原子配列の変化が生じているのかは極めて興味のある問題であるが、純金属については未だ実測されていない。Kristensenは電子計算機の中で液体Arを $10^{12} \sim 10^{13}$ K/secの高速で冷却して、途中の各温度で2体分布関数 $g(r)$ が変化する様子を追跡した。Fig. 1にその結果を示す。 $g(r)$ の物理的意味は、液体Ar試料中に存在す

* 東北大学金属材料研究所 教授



る任意のAr原子から距離 r だけ離れた位置に他のAr原子を見出す確率に相当する。温度が低下するに従い $g(r)$ の第1ピークは鋭くなり、第2ピークが大小2つのサブピークに分裂する。特に、 $T \leq 22.3$ Kの温度領域における $g(r)$ の第2ピーク挙動は、非晶質合金においてしばしば実際に見い出されているものに極めて近い。比較のためにFig. 2に液体急冷ではなくて極低温蒸



着により作られたFe非晶質膜の $g(r)$ と融点直上のFe液体の $g(r)$ を示す。このFe蒸着非晶質膜にはかなりの量の酸素および窒素が混入していると考えられるが、Fig. 2はFig. 1のAr液体急冷の電子計算機実験の結果によく対応している。非晶質状態の $g(r)$ に現われる各ピークの相対的位置 r_n/r_1 (r_n : n 番目のピーク位置)は、Table. 2に示すように、fccやbccのような典型的な結晶状態のみならず融点近傍の液体状態において見い出される値に比べても著しく異なった特徴を有している。特に第2ピークの分裂に関連した $r_2/r_1 = 1.6 \sim 1.7$ の存在は非晶質金属の短範囲構造に独特のものである。

Table. 2

液体、非晶質および結晶状態における2体分布関数 $g(r)$ の相対的ピーク位置(r_n/r_1)と空間占有率(η)

	r_2/r_1	r_3/r_1	r_4/r_1	η
実験				
Fe蒸着非晶質膜 (市川、1973)	1.67	1.96	2.51	—
Fe液体 (早稲田、大谷、1974)	1.85	—	2.73	—
DRPHS構造モデル				
Finney (1970)	1.73	2.00	2.65	0.637
Sadocら (1973)	1.65	2.00	2.60	0.52
山本ら (1979)	1.66	1.97	2.48	0.66
結晶構造				
fcc	1.41	1.73	2.00	0.74
bcc	1.15	1.63	1.91	0.68

2. 非晶質金属の構造模型

Fig. 1あるいはFig. 2に示した非晶質状態における $g(r)$ の特徴は実際どのような原子配列が非晶質金属の中で生じていることを意味するのであろうか？この問題は如何に精度良く $g(r)$ を回折実験から求めてもこれだけからでは解明できない。そこで、非晶質金属の構造をいろいろなモデルを用いてシミュレーションすることが試みられている。これらの構造シミュレーションの基本的な手法は先ず剛体球の高密度無秩序集合体(Dense Random Packing of Hard Spheres)を作り、次にDRPHS構造モデルの平均密度および $g(r)$ が実験値に収斂するように適当な2体ポテンシャルを用いるか、あるいは適当な幾何学的束縛条件の下で原子配列を局所的に変位させ、DRPHS構造モデルの安定化をはかるものである。

この安定化過程は構造緩和と呼ばれ、非晶質金属をガラス化温度以下の低温に放置しておくで絶えず徐々に進行している。Fig. 3にDRPHS構造モデルの幾何学的構造緩和による $g(r)$ の変化の過程を示す。電子計算機による緩和のくりかえし回数 t の進行にともない $g(r)$ の挙動がFig. 1あるいはFig. 2の非晶質状態のそれに近づいていることが分る。若し、緩和のくりかえし回数 t が時間に比例すると仮定すれば、緩和による原子の平均変位 $d(t)$ と t の間にはJohnson-Mehl-AvramiのKineticsに従う $\ln d(t) \sim t^{1/2}$ の関係が存在することが見い出される。

次に、こうして得られたDRPHS構造モデルの中にもどのような形状種類の多面体がどの程度存在し、これがどのように連結してDRPHS構造モデルが構成されているが解析されなければならない。この試みはDRPHS構造モデルを最初に提案したBernal(1960)およびFinney(1970)によりはじめられたが、最近山本ら(1979)により $g(r)$ および平均密度の実験値を極めて良く再現する

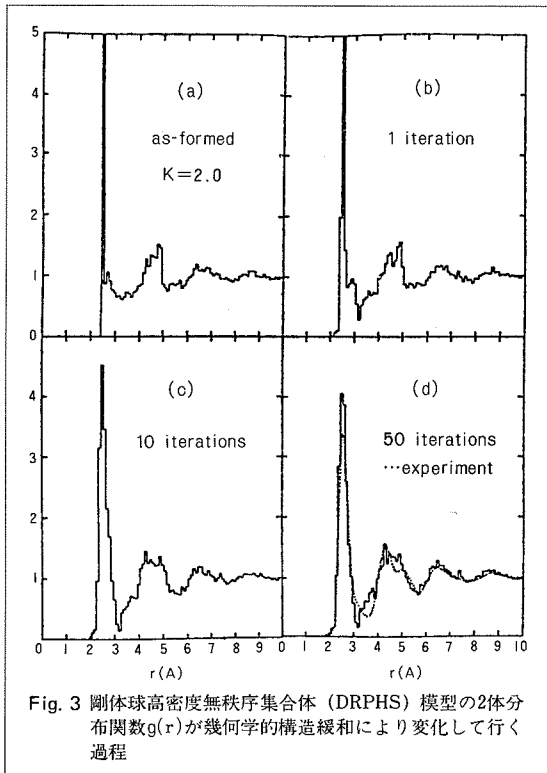


Fig. 3 剛体球高密度無秩序集合体 (DRPHS) 模型の2体分布関数 $g(r)$ が幾何学的構造緩和により変化して行く過程

Fe非晶質およびFe液体の構造モデルが作られ、これらの詳細な多面体解析が行われている。

Bernal(1964)は、DRPHS構造がFig. 4に理想的な

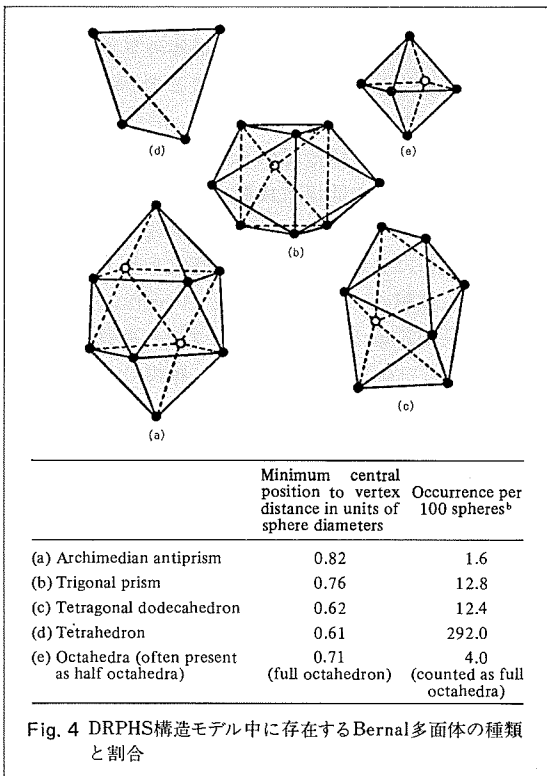


Fig. 4 DRPHS構造モデル中に存在するBernal多面体の種類と割合

形で示めされている5種類の基本的な多面体により構成されており、これらの多面体は或る一定の割合で存在することを見出した。大変興味があることは(a)、(b)、(c)のような大きな体積すなわち、大きな中心空隙をもつ多面体はかなり多数存在することである。

最近の山本らによる電子計算機によるシミュレーションは、Bernal構造モデルにおいて得られている結論を基本的には支持しており、非晶質構造は結晶状態に存在する多面体と結晶状態では存在していない多面体がモザイク状態に連なって作りあげられていることを図形的に示した。これらの興味ある結果の一例をFig. 5

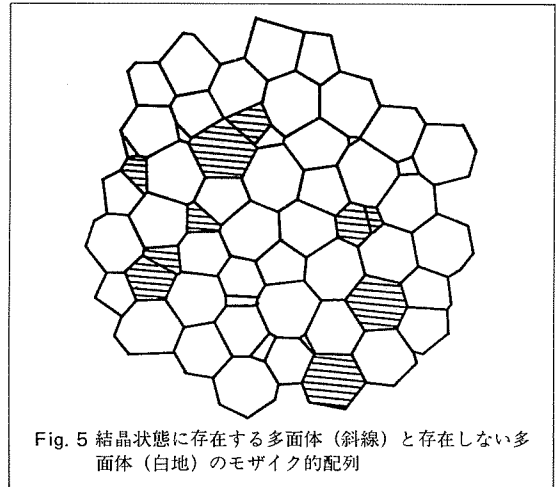


Fig. 5 結晶状態に存在する多面体 (斜線) と存在しない多面体 (白地) のモザイク的配列

に示す。非晶質構造を作りあげている多面体を構成する多角形面の中で5角形の存在確率が最も大きいことは非常な特徴である。

3. 回折実験による短範囲構造の観察

よく知られているように2体分布関数 $g(r)$ は回折実験により直接測定される干渉関数 $S(Q)$ のフーリエ変換として次のように定義されている。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_c} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin Q r dQ \quad (1)$$

ところで、非晶質金属の場合(1)式に関して2つの困難な問題がある。一つは、たとえ $S(Q)$ の測定精度が十分であっても実験的に測定可能な散乱ベクトル Q の範囲が限定されているために、得られる $g(r)$ の分解能が低く時には余分の振動が重畳して誤差の原因を生み出すことである。他の一つは実際の非晶質金属試料が多元素合金であることに帰因する。すなわち、最も簡単なA-B2元素合金の場合でも、 $g(r)$ は(2)式のように構成成分間の3つの部分2体分布関数 $g_{AA}(r)$ 、 $g_{AB}(r)$ および $g_{BB}(r)$ の重みつき和となっている。

$$g(r) = \{C_A^2 f_A g_{AA}(r) + 2C_A C_B f_A f_B g_{AB}(r) + C_B^2 f_B^2 g_{BB}(r)\} / (C_A f_A + C_B f_B)^2 \quad (2)$$

ここで、(2)式の C_i および f_i は i 種原子に関する濃度および散乱振幅である。非晶質合金の物理化学的諸性質と構造の関連を見出すためには少なくとも構成元素間の部分構造まで分解して構造を論ずることが必要となる。

回折実験により測定されるA-B 2元系非晶質合金の $g(r)$ から(2)式に従って3種類の $g_{ij}(r)$ ($ij=A$ or B)を導き出すには、 f_A あるいは f_B の値は異なるが化学的には同一の3種類のA-B合金の $g(r)$ を測定し、3種類の(2)式からなる3元1次連立方程式の解として $\{g_{AA}(r), g_{AB}(r), g_{BB}(r)\}$ の組を原理的に計算することができる。中性子回折では同位体置換を行って f_A または f_A の値を変化させる方法がよく用いられているが、特定の原子核に対しては異常散乱を利用したり、強磁性合金に対しては偏極中性子による磁気散乱を利用して部分干渉関数を分離することが可能である。X線回折では異常散乱がもっぱら用いられている。ここで、 f_A または f_B の値は用いるradiationsの種類を変えることによって変化させることができるので、X線-電子-中性子回折の組み合わせ、あるいはX線-中性子核散乱-中性子磁気散乱回折の組み合わせ等を用いることにより部分干渉関数を分離することが可能である。

著者の知る限りでは、上述の諸手順が適用されて実際に部分構造の相互分離が行われた2元系非晶質合金は数種類に過ぎない。Fig. 6はX線-電子-中性子回

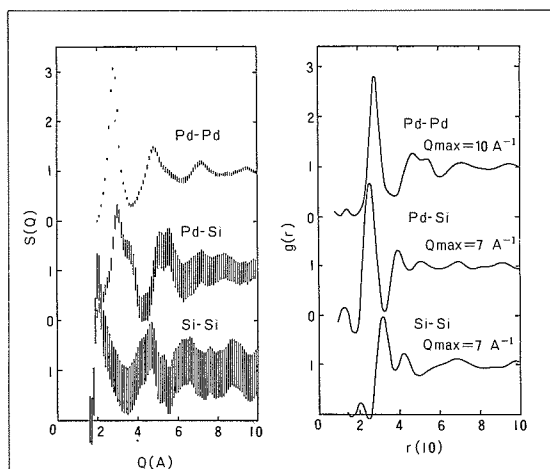


Fig. 6 X線-電子-中性子回折の組み合わせにより分離されたPd-19.8at%Si非晶質合金の部分相関関数

折の組み合わせにより求められたPd-19.8at%Si非晶質合金の3つの部分干渉関数および部分2体分布関数である。これから、Si原子同士は互に接触する位置には存在していないので、Si-Si間に化学結合が生起していないことが分る。

これらの部分構造の相互分離の方法は非晶質構造を解明する正攻法であり、その手順や結果の判定基準に

ついて種々の工夫がなされているが、現時点では種々の制約のため得られた結果の精度が低いのは避け難い。この欠点を克服する方法として最近の二つの新しい試みが実施されている。一つはEXAFSにより着目する特定原子のまわりの短範囲局所構造を選択的に観測する試みであり、他の一つは短波長熱外中性子を用いて散乱ベクトル $Q (= 4\pi \sin\theta/\lambda, 2\theta$: 散乱角, λ : 中性子波長)の非常に高い波数領域($Q \geq 50 \text{ \AA}^{-1}$)まで干渉関数 $S(Q)$ を測定し、そのフーリエ変換である $g(r)$ の r -空間における分解能を格段に向上させて最近接原子相関の分離を行うものである。EXAFSについては理学電機ジャーナル10巻2号(1979)に細谷資明氏による優れた解説があるので省略することにし、後者の短波長熱外中性子回折について紹介する。

Fig. 7はPd-19.8at%Si合金の液体状態および液体

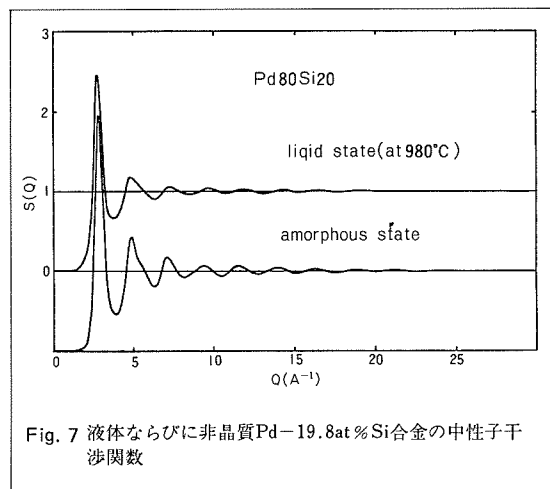
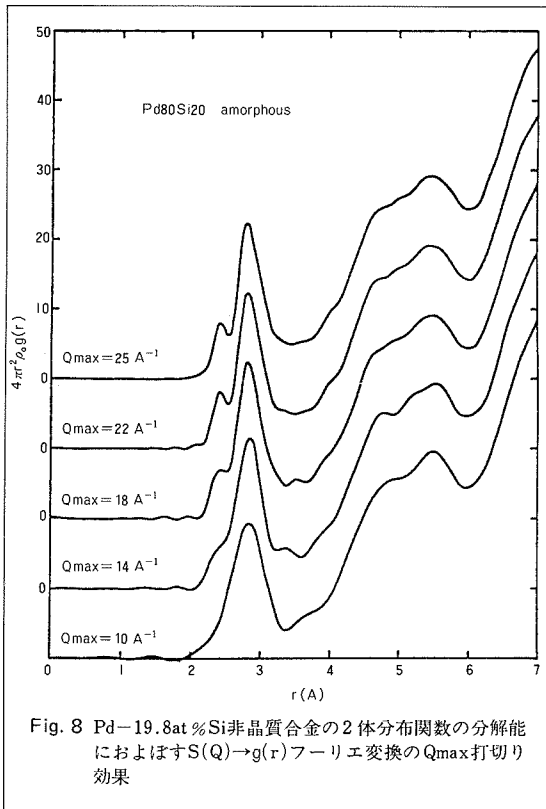


Fig. 7 液体ならびに非晶質Pd-19.8at%Si合金の中性子干渉関数

急冷により作られた非晶質状態の $S(Q)$ の比較である。非晶質状態の $S(Q)$ は $Q \sim 25 \text{ \AA}^{-1}$ で振動はほぼ完全に減衰してしまっている。動径分布関数 $RDF (= 4\pi r^2 \rho \cdot g(r))$ は(1)式に示すように $S(Q)$ のフーリエ変換として定義されるが、実際には(1)式の積分は或る上限 Q_{max} で打ち切れ、 Q_{max} の値に応じて得られる RDF の挙動に著しい変化が現れる。すなわち、Fig. 8に示すように $Q_{max} > 20 \text{ \AA}^{-1}$ では r -空間の分解能が向上し、 RDF の第一ピークがSi-PdおよびPd-Pd対に、また第2ピークがPd-Pd、Pd-SiそしてPd-Pd対の3つにそれぞれ明瞭に分離して観測される。

FukunagaらはPd-Si非晶質合金の高分解能 RDF の第1ピークの位置および面積をSi濃度の関数として詳細に求めた。得られた結論の中で特に興味深いのは配位数の組成依存性である。Pd原子のまわりのPd原子の数(N_{Pd-Pd})は20at%Si近傍までほぼ一定値 $N_{Pd-Pd} = 10.6$ を保つが、それを過ぎると減少しはじめ、 Pd_3Si 結晶(セメント型結晶構造)のそれに近づく。Si



原子のまわりのPd原子の数(N_{SiPd})はSi濃度零における $N_{SiPd} = 9$ からPd₃Si組成の $N_{SiPd} = 6$ まではほぼ直線的にSi濃度に比例して変化する。

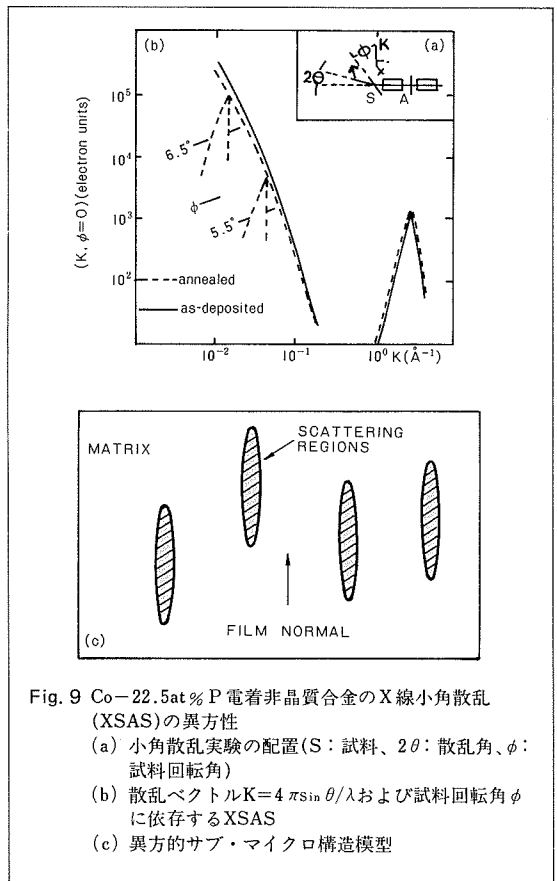
この事実は6個のPd原子により作られる3角プリズムの中心をSi原子が占める原子配置を要素として、Pd-Si非晶質合金の構造が組み立てられていると考えるGaskellならびにTaniguchiの提唱するDefined Local Coordination模型を支持する。Polkの主張するように金属原子によって構成されているBernal構造モデルの中の比較的中心空隙の大きい多面体 (Fig. 4の(a)、(b)、(c))の中心が非金属軽元素によって占められているとする模型では、実験結果を説明することができない。すなわち、Si添加により、Pd原子が作るDernal多面体の構造は大きく変形されPd原子の再配列が生起している。この原子の尺度における変化の機構は大きさの異なる2種類の剛体球を高密度に充填して、これに幾何学的構造緩和を施すことにより、詳細に調べられている。

4. 非晶質金属における異方性と長範囲構造

これまで、非晶質金属は空間的に均一かつ等方な原子分布をもつ物質であるという前提に基づいて話をすすめて来た。しかし、強磁性非晶質合金に磁気異方性が存在し、バブル磁気記憶素子などへの応用が志向さ

れている事実は、非晶質金属があたかも気体状態のような微視的にも巨視的にも完全な均一等方構造を有するものではないことを示している。この種の異方性は、例えば、液体を急冷する過程で冷却凝固が均一に進行するのではなく、異方的不均一に行われることに帰因している。したがって、非晶質合金中の原子分布、密度、組成あるいは内部応力などが作製方法やおかれた環境条件の違いに対応して局所的に異なっていると考えねばならない。このような構造のゆらぎの大きさは原子の尺度のものから数百Å以上の長範囲にわたるものまでさまざまであり、これらが複雑な緩和過程とからみ合って非晶質合金の諸性質に微妙な効果をおよぼしている。

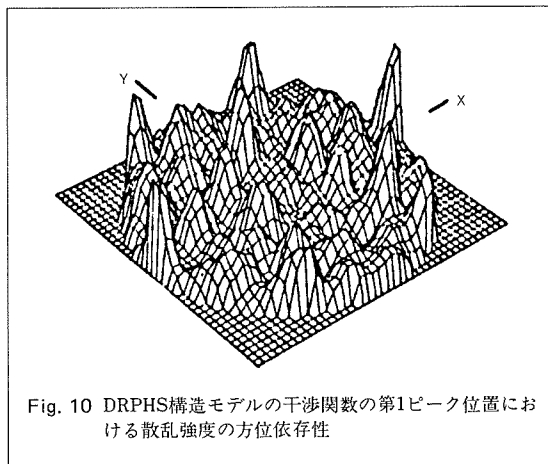
非晶質合金中に存在する数十～数百Åのサブ・ミクロ領域にわたる長範囲の密度あるいは組成のゆらぎは、小角散乱 (SAS) 実験により直接観察される。Chi-Cargillは電気メッキより作られたCo-22.5at%P非晶質合金膜のX線SASを測定し、Fig. 9に示すように、



膜面に垂直方向に伸びた長さ2000～3000Å、直径100～300Åの異方的不均一組成領域が存在すると報告している。同じくCargillはAr RFスパッタリングにより作られるGd-Co非晶質合金膜についても、バイアス電圧を

かけない場合には、膜面にほぼ垂直に延びたボイドあるいは組成ゆらぎが発生するという極めて異方性の大きいサブ・マイクロ構造を提案している。

液体から急冷凝固された直後の非晶質合金膜では多くの場合SAS強度は観測されないが、最近Windsorらは、特殊な方法で冷却凝固して作られた厚み0.1mmのPd_{0.8}-Si_{0.2}非晶質合金膜が、中性子の散乱ベクトルQを膜面に垂直にとるか平行（膜の長さ方向に垂直あるいは平行の2種類の方向が存在する）にとるかによって、第2ピーク以後の高いQ領域に有意の差異を有する干渉関数S(Q)を示すことを見出している。このことはPd_{0.8}-Si_{0.2}非晶質合金膜の短範囲規則度が膜内の方位によって異なることを意味する。Boudreaux-Gregorは2種類の大きさの剛体球から成るDRPHS模型を用いてPd-Si非晶質合金の短範囲構造をシミュレーションし、Pd-Si相関の部分2体分布関数が異方性をもつことおよびこの異方性は適当な構造緩和を施すことにより大部分消失し、等方的構造が得られることを示している。またAlbenらはBennettのDRPHS構造模型の中心部を占める890個の原子からのS(Q)の第1ピーク位置における散乱強度の方位依存性を計算し、Fig. 10に示すように、数個の著しく強度の高い方位が



存在することを確かめている。彼らは、このような散乱強度の異方性はDRPHS模型中の微小領域に平面状周期構造が存在することに帰因していると考えているが、実際、DRPHS構造模型中には「そった板」状の原子配列が部分的に生じていることはよく知られている。

おわりに

非晶質金属における原子配列の幾何学的構造や原子間距離の乱れ、あるいは組成のゆらぎ等の特徴は、最近接原子間の相関に関しては或る程度の知識が蓄積されているが、非晶質金属の示す諸性質との関連に関しては体系的知識はほとんど得られていない。非晶質金

属を将来の有用な工業材料として育てあげるには、従来行われて来た構造研究の精度を飛躍的に向上させると共に、第2、第3近接以上の比較的長範囲にわたる非晶質構造の静的のみならず動的振舞についても適確な知識が得られるような研究を押しすすめることが肝要である。

参考文献

- (1) W.D.Kristensen: J. Non-Cryst. Solids **21**(1976) 303.
- (2) T. Ichikawa: Phys. Status Solidi(a) **19**(1973), 707.
- (3) Y. Waseda and M. Ohtani: Phys. Status Solidi (b) **62** (1974), 535.
- (4) K. Suzuki and T. Fukunaga: Sci. Rep. RITU **27A** (1979), 110.
- (5) J.D. Bernal: Proc. Roy. Soc. London **A280**(1964) 299.
- (6) J.L. Finney: Proc. Roy. Soc. London **A319**(1970) 479.
- (7) R. Yamamoto and M. Doyama: J. Phys. **F9** (1979) 617.
- (8) 福永俊晴: 博士学位論文(東北大学, 昭和54年).
- (9) K. Suzuki, T. Fukunaga, M. Misawa and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. **23** (1976), 215.
- (10) T. Fukunaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto and K. Suzuki: Rapidly Quenched Metals III Vol.2 (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 325.
- (11) P.H. Gaskell: J. Non-Cryst. Solids **32**(1979) 207.
- (12) 谷口哲: 非晶質材料の生成過程の理論的考察(日本金属学会セミナーテキスト「非晶質材料の特性と応用」, 昭和54年) p. 11
- (13) D.E. Polk: Acta Met. **20** (1972), 485.
- (14) G.C. Chi and G.S. Cargill III: Mater. Sci. Eng. **23** (1976), 155.
- (15) G.S. Cargill III: Rapidly Quenched Metals III (edited by B. Cantor, The Metals Society, London, 1978) p. 364.
- (16) C.G. Windsor, D.S. Boudreaux and M.C. Narasimhan: Phys. Letters **67A**(1978) 282.
- (17) D.S. Boudreaux and J.M. Gregor: J. Appl. Phys. **48** (1977), 5057.
- (18) R. Alben, G.S. Cargill III and J. Wenzel: Phys. Rev. **B13** (1976), 835.
- (19) J.F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier: J. Non-Cryst. Solids **12** (1973), 46.