

# 熔融金属および合金の微細構造\*

早稲田 嘉 夫\*\*

## 1. はじめに

物質の状態は、固体、液体および気体のいずれかに、かつ固体は、原子が規則正しく並んだ「結晶」と不規則な「ガラス(非晶質)」に大別されてきた。また、固体には1978年に D. Shechtman ら<sup>(1)</sup>によって発見された「準結晶」が加わっている。

通常扱う液体およびガラス状態(1気圧下)の原子配列は、結晶の特徴である長範囲の規則性(Long Range Order: LRO)が失われているが、気体のような無秩序分布の近似が適用できない。すなわち、原子配列の特徴という点で、液体は中途半端で扱い難い要素を持っていた。1960年代になり、X線回折装置の急速な進歩、中性子回折の利用ならびに比較的単純明快で汎用性のある理論<sup>(2)</sup>、モデル<sup>(3)(4)</sup>の提案などに伴って、液体とくに熔融金属の構造と物性研究が国際的にも急速な展開期を迎えた。この経緯は、1972年から4年ごとに Liquid Metal に関する国際会議(略称 LM)が開催されたことから容易に理解できる。さらに、1970年代の非晶質金属(アモルファス金属=金属ガラス)研究の進展とともに、Liquid and Amorphous Metals に関する国際会議(1980年から略称が LAM と変更され3年毎に開催)となった。

筆者は、このような液体および非晶質金属研究の大きな流れの中で、主として構造研究に携わる機会を得る幸運に恵まれた。ここでは、1970~90年代に得られた「熔融金属および合金の微細構造」に関する主要事項を、筆者の視点でまとめるとともに、熔融合金のガラス形成能との関係について、一つの考え方を紹介する。

## 2. 熔融金属の構造の一般的特徴

液体の X 線散乱強度を測定すると、図1の模式図のように、非常にブロードで連続的な曲線が得られる<sup>(5)</sup>。同じスケールで比べると、液体構造の強度は、第1ピークでも高さは結晶の1/10程度である。

物質は融解すると、原子配列における周期性の消失に伴って原子の位置が特定できなくなる。すなわち、結晶状態における空間的に不連続な原子分布ではなく、どの位置にも原子を見いだすことができる「原子分布の均一化」という特徴を生ずる。さらに融解に伴う自由度の増加は、無秩序分布を基本とする原子配列への移行を促進する。このため、金属、塩、化合物などほとんど例外なく、融解後の X 線回折強度曲線は「比較的鋭い第1ピークとそれに続く2,3のピーク」という、図1に示す共通性を生ずる。また、一般に扱う温度や圧力の範囲では、融解に伴う体積変化は5~10%以下なので、液体における原子配列は、通常原子サイズの2~3倍以内の近距離領域で、平均数密度で記述される分布から顕著な「ずれ」を示す。この近距離領域の原子配列は「短範囲規則性(Short Range Order: SRO)」と呼ばれ、液体の《個性》を生ずる重要な要素となる。とくに短範囲規則性は、どのような原子の組み合わせを有する単位で、その単位は系全体にどのように分布しているかが重要な情報である。言い換えると、「短範囲規則性」の定量的解明が、液体の構造解析の基本である。X線回折や中性子回折を用いて、多くの純金属の融体構造が調べられ、熔融金属の一般的特徴が以下のように整理されている。

(1) 融点近傍の温度における金属の融体構造を表す干渉関

\* 2009年3月28日、東京工業大学大岡山キャンパスにおける第144回本会春期大会において講演

\*\* 東北大学多元物質科学研究所；教授・フェロー(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

The Structure of Liquid Metals and Alloys; Yoshio Waseda (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai)

Keywords: atomic structure, liquid, metals, alloys, valence electrons

2008年12月8日受理

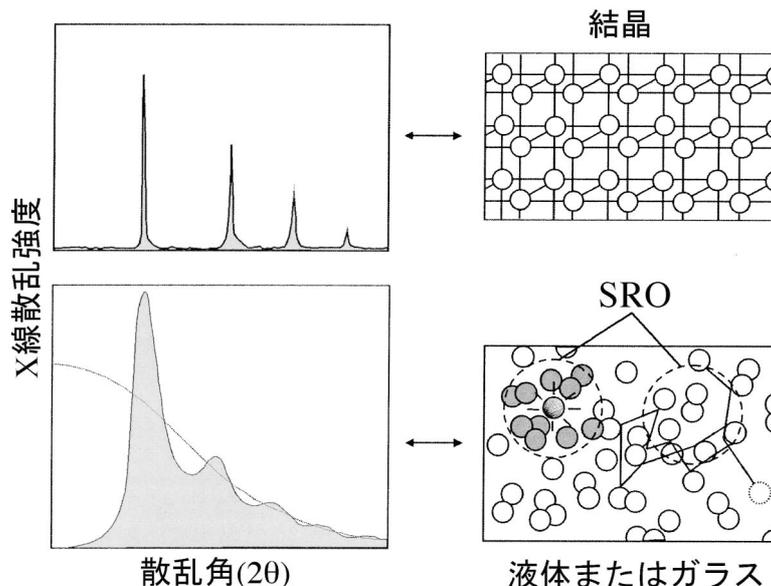


図1 結晶系および非晶質系のX線散乱強度曲線と原子配列の模式図。

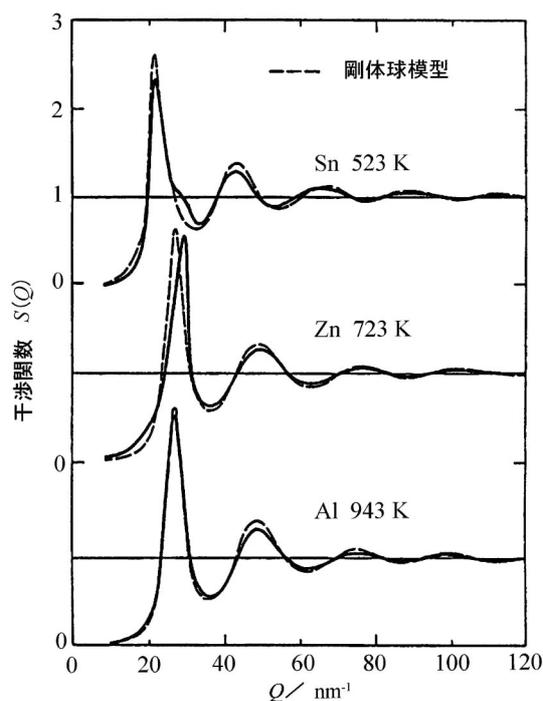


図2 融点近傍の温度における溶融Al, ZnおよびSnの干渉関数, 破線は剛体球模型。

数(Interference function: 構造因子と呼ぶ場合も多い)の基本的挙動は、有効電荷を考慮した剛体球模型、とくに Percus-Yevick 方程式による剛体球模型<sup>(3)</sup>によって、再現できる。

(2) 剛体球模型の干渉関数を基準に、融点近傍の温度における多くの純金属の干渉関数の実験結果を整理すると、図2に例示するように、剛体球模型との一致がよいAl型、第1ピークの非対称性が顕著なZn型、そして、第1ピークの高

角度側にサブピーク(humpと呼ばれることが多い)が認められるSn型の3種類に分類できる<sup>(5)</sup>。なお、Zn型融体構造に認められる特異な挙動は、温度依存性が小さくかなりの高温まで残存するが、Sn型の融体構造に認められるサブピークは融点から300K程度上昇すると消失し、Al型の融体構造に近づく。

(3) 現在までに報告されている純金属の80%は、比較的単純なAl型である。

これらの実験事実は、大部分の溶融金属の構造の特徴は、「寸法因子(ペアポテンシャルの斥力部分の影響を強く受ける)のみに依存する剛体球の無秩序分布」で近似できることを示唆している<sup>(5)(6)</sup>。これは、等方的(方向性をもたない)金属結合の特徴と、融解に伴う自由度の増加にも関連付けられる。

### 3. 溶融金属におけるイオンの周囲の価電子分布

X線の散乱は電子を媒介にイオンの中心位置を検知しているのに対し、中性子の散乱はイオンの中心(原子核)そのものを検知する。このことは、X線と中性子という2種類の回折実験結果には、散乱機構の差が観測できることを示唆している。この散乱機構の違いを積極的に利用して、溶融金属のイオン-電子相関の情報を導出する手法が、1974年に Egelstaffらにより提案された<sup>(7)</sup>。この試みは、1980年代後半に計測機器の発展に伴って溶融金属の回折実験における実験誤差が減少、とくに中性子回折実験の精度向上に伴い、例えば図3に示す液体Znの干渉関数のように、有意な差異が認められるようになって実現した<sup>(8)</sup>。イオン-電子相関関数を実験的に求める具体的な方法の基礎は、以下の通りである。

溶融金属を、 $N$ 個のイオンと $zN$ 個の価電子( $z$ :原子1個あたりの価電子数)からなる2成分系と考えると、X線の干

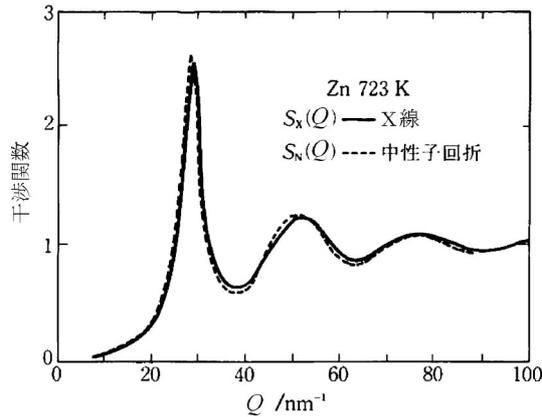


図3 X線および中性子回折で得られた熔融 Zn の干渉関数の比較.

渉性全散乱強度  $I_X^{\text{oh}}(Q)$  は、次式で与えられる<sup>(8)(9)</sup>.

$$I_X^{\text{oh}}(Q) = N[f_i^2(Q)S_{ii}(Q) + zS_{ee}(Q) + 2z^{1/2}f_i(Q)S_{ie}(Q)] \quad (1)$$

ここで、 $S_{ii}(Q)$ 、 $S_{ee}(Q)$  および  $S_{ie}(Q)$  は、それぞれ、Ashcroft-Langreth 型<sup>(4)</sup>で表したイオン-イオン、電子-電子およびイオン-電子の構造因子、 $f_i(Q)$  はイオン内電子の空間的広がりを表すイオンの散乱因子である。

イオン間の相関を表す  $S_{ii}(Q)$  は、中性子回折実験で得られる干渉関数  $S_N(Q)$  で置き換えられる<sup>(7)</sup>。一方、X線回折実験によって得られる干渉関数  $S_X(Q)$  は、いわゆる原子散乱因子  $f_a^2(Q)$  を用いて、 $S_X(Q) = I_X^{\text{oh}}(Q) / Nf_a^2(Q)$  で表される。したがって、イオン-電子相関の構造因子  $S_{ie}(Q)$  について整理すると、次式の関係を得る。

$$S_{ie}(Q) = \frac{1}{2z^{1/2}f_i(Q)} [f_a^2(Q)S_X(Q) - f_i^2(Q)S_N(Q) - zS_{ee}(Q)] \quad (2)$$

一方、金属中の電子-電子相関、 $S_{ee}(Q)$ 、に関する研究は数多くあり、伝導電子球の半径とフェルミ波数ベクトルを与えれば、 $S_{ee}(Q)$  を理論的に求めることは容易である<sup>(10)(11)</sup>。したがって、実験結果  $S_X(Q)$  および  $S_N(Q)$  と、理論的に求めた  $S_{ee}(Q)$  を式(2)に適用すれば、 $S_{ie}(Q)$  が算出できる。また、 $S_{ie}(Q)$  に次式の Fourier 変換を適用すれば、実空間におけるイオン-電子相関の分布関数  $g_{ie}(r)$  を得る。

$$g_{ie}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_e r} \int_0^\infty z^{-1/2} Q S_{ie}(Q) \sin(Qr) dQ \quad (3)$$

ここで  $\rho_e$  は単位体積あたりの平均価電子数密度である。これらの関係式を利用する場合の詳細は、関連する文献を参照されたい<sup>(12)(13)</sup>。

この手法により X 線と中性子回折実験から求めた熔融 Al, Zn および Sn のイオン-電子相関の構造因子  $S_{ie}(Q)$  とその分布関数  $g_{ie}(r)$  を、それぞれ図 4(a) および図 4(b) に示す<sup>(9)</sup>。 $S_{ie}(Q)$  の縦軸に認められる幅は実験誤差に対応し、Fourier 変換には平均値を用いている。 $S_{ie}(Q)$  の基本的な挙動は、X 線と中性子回折の渉性散乱強度の差に依存するが、図 4(a) の結果から明らかなように、3 種類の金属とも、ある種

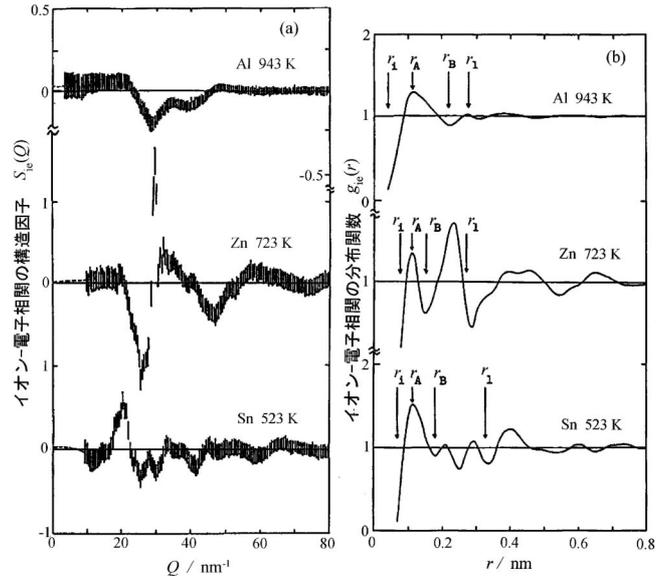


図4 熔融 Al, Zn および Sn のイオン-電子相関の構造因子(a)  $S_{ie}(Q)$ 、分布関数(b)  $g_{ie}(r)$ 。

表1 回折実験で求められた熔融金属のイオン-電子相関の情報(単位 nm)。

|                  | $r_i$ | イオン半径 (Pauling) | $r_A$ | $r_B$ | $r_1$ | $n_{ve}$ |
|------------------|-------|-----------------|-------|-------|-------|----------|
| Na <sup>+</sup>  | 0.105 | 0.095           | 0.165 | 0.225 | 0.381 | 0.7      |
| Zn <sup>2+</sup> | 0.074 | 0.074           | 0.110 | 0.141 | 0.268 | 1.7      |
| Al <sup>3+</sup> | 0.045 | 0.050           | 0.115 | 0.225 | 0.282 | 2.8      |
| Ga <sup>3+</sup> | 0.070 | 0.062           | 0.118 | 0.156 | 0.282 | 2.2      |
| Tl <sup>3+</sup> | 0.080 | 0.095           | 0.110 | 0.143 | 0.328 | 0.9      |
| Sn <sup>4+</sup> | 0.072 | 0.071           | 0.096 | 0.167 | 0.323 | 2.7      |
| Pb <sup>4+</sup> | 0.080 | 0.084           | 0.108 | 0.160 | 0.333 | 1.9      |
| Bi <sup>5+</sup> | 0.075 | 0.074           | 0.094 | 0.172 | 0.338 | 1.5      |

$n_{ve}$ : イオンに局在する価電子数

の規則性を示唆する振動的挙動が認められる。他の数種類の熔融金属についても、同様な結果が報告されている<sup>(14)(15)</sup>。

分布関数  $g_{ie}(r)$  は、3 種類の金属とも特定の距離 0.05 ~ 0.07 nm 付近でゼロを切り、急激に大きな負の値をとる。例えば、熔融 Zn では 0.074 nm でゼロとなるが、この距離  $r_1$  は、各金属のイオン半径に相当する。表 1 の結果は、Pauling<sup>(16)</sup> が理論的に提案し、これまで汎用されてきたイオン半径の値が、熔融金属におけるイオン-電子相関の研究によって、実験的に確認されたことを示している<sup>(8)(9)</sup>。 $g_{ie}(r)$  関数の第 1 ピーク位置  $r_A$  が、熔融 Al, Zn および Sn いずれの場合も 0.10 nm 付近に認められる。これは、原点 ( $r=0$ ) にあるイオンのすぐ近くに集まる電子雲の極大値を示す位置に対応する。イオンの中心位置(最近接距離  $r_i$ ) は、中性子回折実験により配位数を含めて正確に決定できるので、これらの情報から熔融金属におけるイオンの周囲の価電子分布 (= 等電荷密度分布) の図を描くことができる。

例えば、最近接配位数が約 11 個とかなり密な熔融 Zn については、fcc 構造の [111] 方向から見た場合に相当する等電荷

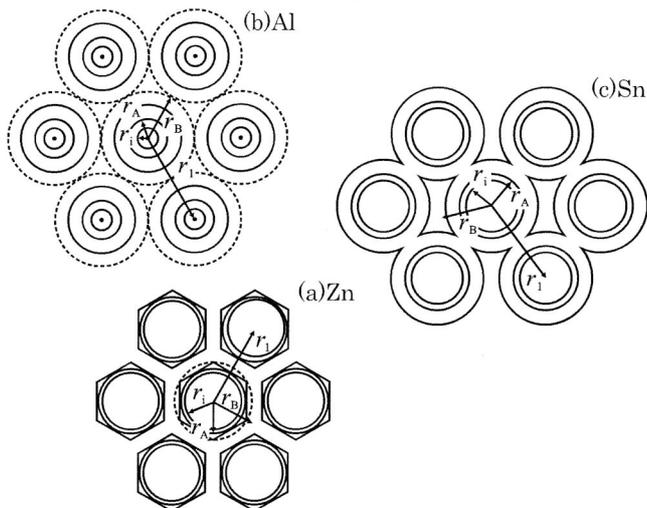


図5 溶融 Al, Zn および Sn におけるイオン周囲の等電荷密度分布.

密度分布を、図5(a)のように描くことができる。図中の $r_B$ は、価電子密度が疎であることを示す $g_{ie}(r)$ 曲線の極小位置で、溶融 Zn では $r_B=0.141$  nm であり、隣接イオンの中間距離( $r=0.14$  nm)付近になる(表1参照)。また、溶融 Zn では、イオンの直径(0.148 nm)と最近接イオン間距離(0.268 nm)との差が、他の金属に比べて小さい。したがって、溶融 Zn 中の価電子の充填密度はかなり高く、図5(a)のようにイオンの最も外側における価電子分布が、球面から歪んだ形にならざるを得ない。この溶融 Zn に固有の状況が、X線回折の干渉関数 $S_X(Q)$ に認められる第1ピークの非対称性(図2参照)の起源かもしれない。また、 $g_{ie}(r)$ 曲線を用い距離 $r_B$ までの積分値としてイオンの周囲の価電子数を見積ると、一般に考えられている価電子数2に近い1.7が得られる。これは溶融 Zn 中で大部分の価電子はイオンの近くに分布し、残りがイオン間の隙間に分布することを示唆している。このイオンに密着して挙動すると考えられる価電子数は、常に一定値とは限らない。例えば、表1に示すとおり、同じ3個の価電子数を持つ Ga と Tl の場合、Ga は3個の価電子のうち約2個がイオンの周囲に、残り1個がイオン間の隙間に分布するのに対して、Tl は逆に、イオンの周囲に1個、イオン間の隙間に2個が分布する。価電子数4個の溶融 Pb では、2個づつがイオンの周囲とイオン間の隙間に分布する。このような情報は、イオン-電子相関関数の解析によって始めて明らかになった。

同様な方法を用いて幾つかの溶融金属の等電荷密度分布図が求められているが、ここでは、図2に対応する溶融 Al および Sn の結果について述べる(図5(b)および図5(c)参照)。これらの結果では、それぞれの溶融金属で観測されたイオンの配位数の値から、溶融 Al では fcc 構造の[111]方向、Sn は bcc 構造の[110]方向から見た場合に相当する等電荷密度分布を描いている。図中の破線は、 $g_{ie}(r) \leq 1$  (疎な密度分布)に対応する。溶融 Al の場合、極めて等方的な等電荷

密度分布が得られている。この等方的な性質は、溶融 Al の干渉関数が剛体球模型との一致がよく、第1ピークの非対称性や第1ピークの高角度側に認められるサブピークのような、特異な構造を示さないことと対応している。このような等電荷密度分布の挙動は、Al型に分類される Na や Tl で共通して認められる<sup>(15)(17)</sup>。これに対して、液体 Sn の場合、価電子密度はイオンの周りの距離 $r=0.10$  nm 付近に極大をもち、隣接イオンの中間付近 $r_B=0.17$  nm で疎になっている。さらにイオンから離れた0.21 nm および0.30 nm 付近に価電子密度が少し高くなることを示すサブピークが認められる。また、イオンの直径(0.144 nm)は $Zn^{2+}$ イオンとはほぼ同じであるが、最隣接イオン間距離(0.323 nm)との差が大きく、かつ平均イオン数密度も小さいので図5(c)のように、隣接イオンの間隙部分の一部に価電子密度の高い領域が生ずる。イオンの周囲の価電子数は2.7で、4個の価電子のうち約3個がイオンのごく近い狭い領域に分布してイオンとともに動き回り、残りの1個がイオンの隙間に分布することを示唆している。このように隣接イオンの間隙部分の一部に価電子密度の高い領域(あるいは低い領域)が生ずる等電荷密度分布の挙動は、Sn型に分類される Ga や Bi で共通して認められる<sup>(8)(15)</sup>。

X線および中性子回折の実験精度の向上に伴って明らかになりつつある結果は、イオンの大きさ、数密度のみでなく、イオン周りの価電子分布が、大なり小なり溶融金属の原子分布に反映することを裏付けている。

#### 4. 溶融合金の構造の特徴および複雑な配列を暗示する兆候

複数の金属元素、例えば2元合金の溶融構造の基本的な特徴は、2種類の大きさの剛体球を無秩序に分布させるモデル<sup>(4)(5)</sup>で記述できる。その理由は、結晶状態における原子配列の周期性が融解で消失、さらに融解に伴う自由度の増加によって、「原子分布の均一化」が生ずる点、全ての物質に共通するからである。しかし、合金は、大きさ以外に価電子数、電気陰性度などの性質が異なる成分の混合物なので、系統的な研究が展開された結果、無秩序混合からの顕著な「ずれ」が認められる場合も明らかになっている。一方、液体中に、ある種の規則領域(クラスター)を考える議論は多くあり、しかも、それぞれの研究者が描くクラスターのイメージには差があることも事実である。典型的な例は、融解後も残存する固体のかけら、あるいは融点近傍50~100 K 近くの温度領域の粘性係数の値が、いわゆるアレニウス型の変化から急激にずれる現象=凝固前駆現象として生成するエンブリオがある<sup>(18)</sup>。しかし、例えば近年多くの研究者の関心を集めている「バルク金属ガラス」を形成するような溶融合金の構造については、エンブリオなどではない、合金固有の「局所構造配列」が指摘されている。

成分元素の無秩序分布では説明できない原子分布の存在が予測される溶融合金の代表例に、干渉関数の第1ピークの

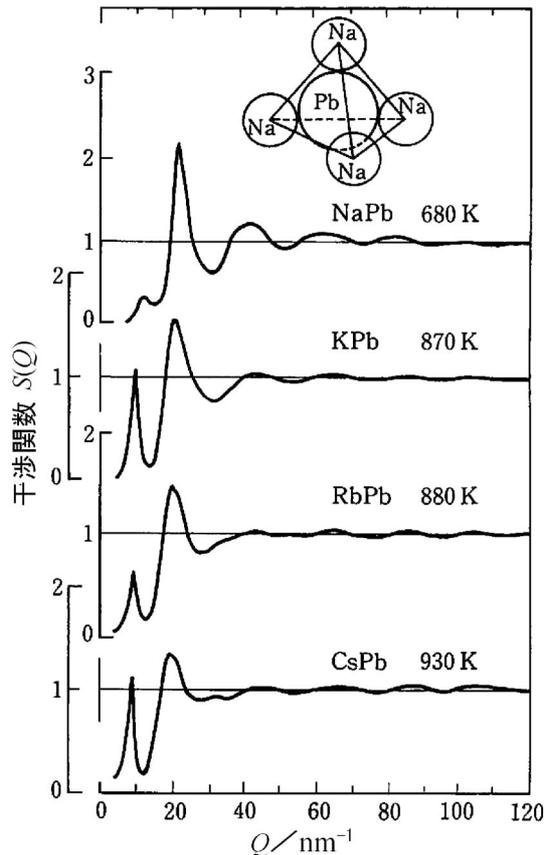


図6 溶融アルカリ金属-鉛系合金の干渉関数とモデル<sup>(20)(21)</sup>.

低角度側に小さなピーク(プレピーク)が観測される, Bi-Zn合金のような2液相分離型<sup>(19)</sup>,あるいはNa-Pb合金のような化合物形成型<sup>(20)</sup>が認められる.一例として,4種類のアルカリ金属-鉛系合金液体の干渉関数を図6に示す<sup>(21)</sup>.この溶融合金の構造関数の特徴は,2種類の大きさをもつ成分元素の混合だけでは説明できない.例えば,Na-Pb系ではNa-Na, Pb-PbおよびNa-Pbからなる3種類のペア相関以外に,ほぼ球形として扱えるようなNa<sub>4</sub>Pbのクラスター(図6中に挿入)が存在し,これらの構造要素が無秩序分布していると想定すれば,プレピークを含む干渉関数の基本的挙動を再現できる<sup>(20)</sup>.このようなプレピークは,バルク金属ガラスの形成が確認されている全ての合金構造に,必ず観測されるわけではないが,Al<sub>80</sub>Y<sub>10</sub><sup>(22)</sup>やMg<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>La<sub>20</sub><sup>(23)</sup>などのガラス試料でも観測されている.ただし,大きなガラス形成能を示す合金の原子配列には,単純な成分元素の無秩序分布ではなく,比較的大きなサイズの局所構造配列の存在が指摘されていることは,興味深い<sup>(24)(25)</sup>.このような局所構造配列は,結晶状態で認められる規則性と関連性がある場合と,関連性がない場合の双方があることに留意すべきである.

## 5. 溶融合金のガラス形成能と構造との相関

溶融状態から10<sup>2</sup> K/s程度の比較的遅い速度で冷却しても

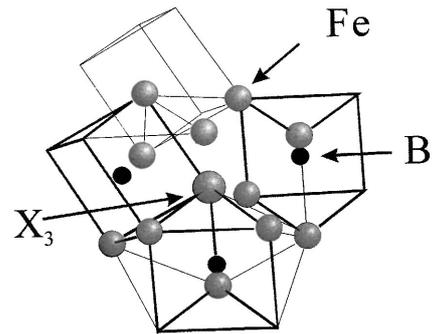


図7 Fe<sub>70</sub>M<sub>10</sub>B<sub>20</sub>(M=Hf, Zr, Nb, W)系ガラスで示唆されているクラスター<sup>(25)</sup>.

ガラス相が得られる合金について,例えば,構造関数の第1ピークの低角側にプレピークは観測されないが, Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub>合金では, Cuを中心にPdが周囲を囲む正方12面体クラスター<sup>(24)</sup>, Feにボロン(B)を含み,かつZrやNb等を第3の添加元素として含むFe<sub>70</sub>M<sub>10</sub>B<sub>20</sub>(M=Hf, Zr, Nb, W)系合金では,三角プリズム構造の頂点にある6個の鉄の1個をM元素で置換し,複数の三角プリズムが,辺や頂点を共有して連結したクラスター(図7参照)<sup>(25)</sup>の存在が示唆されている.これらの実験結果は,合金の液体あるいはガラス構造中に,複数の短範囲規則性(SROに相当)が認められるとともに,これらの複数のSROが連携して安定な集合体(SC: Stable Clusterや中範囲規則性=MRO: Middle Range Order,例えば数nm)を形成することを強く示唆している.このような溶融合金の構造安定化に働く微細構造にプラスして,液体(の原子配列)から結晶(の原子配列)核が発生・成長する過程を阻害する要因が備われば,ガラス形成能が高まると予想される.最近,第2および第3元素の添加とその量(組成)が及ぼす溶融合金の微細構造への影響について,(1)新SROの形成と複数のSROの共存,(2)稠密ランダム充填配列の安定化,(3)特定の添加元素を中心に複数のSROが連携し,より安定な新SRO(=SCやMRO)の形成および(4)合金液体の構造を特徴づけるSROと析出結晶相のSROとの相違<sup>(26)</sup>という「4つの因子」を考慮することで,合金のガラス形成能を検討する試みが報告された<sup>(27)</sup>.この要点を以下に紹介する.

金属元素(M)単体が構成する液体構造は,元素Mの剛体球による稠密ランダム充填配列で,基本的に記述できる.この液相環境では,常に離合・集散を繰り返しているが,時間平均・空間平均すれば最近接距離付近の領域に平均10~12個程度の集合体=SRO<sub>0</sub>が認められる.

第2元素の添加は, PdへのSiの添加のような,母金属Mに比べて第2元素(X<sub>2</sub>)のサイズがかなり小さい場合,主として第2元素はMが構成する多面体の空隙を占めて,新たなSROを形成する.母金属Mのみの場合と区別するためSRO<sub>2</sub>とする(新SRO形成効果).第2元素濃度の希薄領域では,SRO<sub>0</sub>とSRO<sub>2</sub>との共存状態となる.第2元素の添加量が増加すれば,溶融合金中の添加元素同士の距離は急速

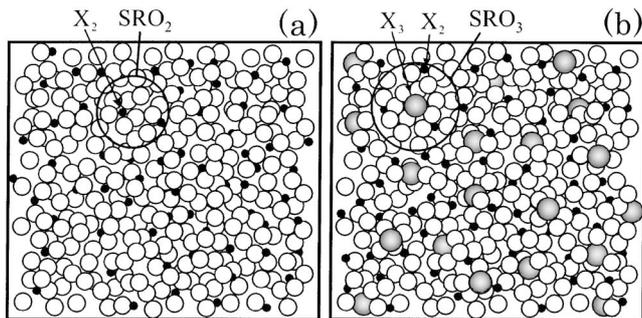


図8 溶融合金の構造模型(a)M-X<sub>2</sub>系, (b)M-X<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>系<sup>(27)</sup>.

に近づくので、ガラス形成が報告されるような溶融合金の構造は、第2元素を含むSRO<sub>2</sub>で特徴づけられる(図8(a)参照)。また、一般的に第2元素として負の混合熱を示す組み合わせを選択するので、X<sub>2</sub>の周囲にMが配置したSRO<sub>2</sub>は、母金属Mで認められるSRO<sub>0</sub>に比べ相対的に安定な集合体と考えられる。

CuへのZrの添加のような、第2元素(X<sub>2</sub>)のサイズが母金属Mと大きく変わらない場合、添加されたX<sub>2</sub>はMの一部を置換し、2種類(MおよびX<sub>2</sub>)の元素の稠密ランダム充填配列が構造の基本となる。(母金属Mが構成するSRO<sub>0</sub>は、第2元素の添加量がごく少ない領域に限定される)。そして、ガラス形成が報告されている溶融合金の構造は、主として第2元素を含むSRO<sub>2</sub>(新SRO形成効果)で特徴づけられる。また、通常、X<sub>2</sub>はMと互いに引き合う傾向(負の混合熱)の元素を選択するので、X<sub>2</sub>を含むSRO<sub>2</sub>は、Mのみで構成されるSRO<sub>0</sub>に比べ相対的に安定な集合体と考えられる点は同様である。このように、第2元素の添加に伴って新SRO(ここではSRO<sub>2</sub>)が形成し、母金属の幾何学的に不規則な配列が安定化すると考え方は、母金属と添加元素とのサイズの差、あるいは金属-非金属系、金属-金属系を問わない共通概念として整理できる。また、どちらの場合も、ガラス形成に最小限必要なX<sub>2</sub>の添加量(Cm<sub>2</sub>)が存在するが<sup>(28)</sup>、このCm<sub>2</sub>の値は、「溶融合金の構造を安定化し、結晶核の発生・成長を阻害するに十分な数のSRO<sub>2</sub>を形成する濃度」と言い換えることができる。

M-X<sub>2</sub> 2元系に第3元素(X<sub>3</sub>)を添加した場合、図8(b)の例のように、例えば、第3元素が2元系を特徴づけるSRO<sub>2</sub>の複数をつなぐような「SRO連携効果」を果たす可能性が大である。これは、より安定な集合体(安定な新SRO=SRO<sub>3</sub>)の形成を促し、結果的に溶融合金中にSCあるいはMRO(通常、数nm)を形成する。すなわち、第3元素の添加は、「安定な新SRO形成効果」を発揮させるのに有効である。言い換えると、サイズも化学的性質もMおよびX<sub>2</sub>と異なる第3元素X<sub>3</sub>の添加は、溶融合金の構造に認められる幾何学的に不規則な配列の安定化に大きく寄与する。また、Mと互いに引き合う傾向(負の混合熱)の第2および第3元素の添加は、揺らぎによって生成された幼核と液体環境相と

の間の原子のやり取りを、母金属でSRO<sub>0</sub>のみ、あるいは2元系でSRO<sub>2</sub>のみ存在する場合に比べて阻害されるので、ガラス化が容易になると考えることは不自然でない。なお、溶融合金中に新たに形成する「より安定な集合体」は、X線構造解析結果<sup>(26)</sup>などを参考に、結晶化で現れる析出相のSROと異なると考えている。

前述のとおり、第2元素X<sub>2</sub>のサイズの大小に依らず、溶融合金の構造は、希薄な領域を除けばSRO<sub>2</sub>で特徴づけられる。しかし、X<sub>2</sub>量に単調に比例してガラス形成能が向上するとは考え難い。例えば、Cu-Zr 2元系で、CuサイドではZrを10 at% (予測値11 at%)以上、ZrサイドではCuを25 at% (予測値21 at%)以上添加すればガラス形成が認められる<sup>(28)</sup>。しかし、更に添加量を増加させても単純にガラス形成能の向上が認められるわけではない。むしろ、AlやGdなどの第3元素を微量添加すると、合金のガラス形成能が著しく向上する結果が得られている<sup>(29)</sup>。合金のガラス形成能には、一定量の第2元素の添加が不可欠であるが、さらなるガラス形成能の向上には、むしろ第3元素(X<sub>3</sub>)の添加が効果的である。これは、多数の3元系合金のガラス形成能が、2元系合金に比べ格段に増大する結果と符合する。母金属Mに対しガラス形成に最小限必要な第2元素(X<sub>2</sub>)の添加量と、ガラス形成能を各段に向上させる第3元素(X<sub>3</sub>)の適量(組み合わせ)に関する定性的な指針は、以下のとおりである<sup>(27)</sup>。

(1) ガラス形成に効果的な第2元素(X<sub>2</sub>)の添加量は、例えばSRO<sub>2</sub>同士が接触する程度にSRO<sub>2</sub>数が増えるような、ガラス形成に最小限必要なCm<sub>2</sub>が基準となる。その上で、溶融合金における稠密ランダム充填配列を安定化し、かつ溶融合金中で原子の移動条件についても、結晶核の発生・成長の阻害を最大限にするX<sub>2</sub>量が最適となる。

(2) 第3元素(X<sub>3</sub>)の最適添加量は、複数のSRO<sub>2</sub>をつなぎ、より安定な集合体形成する役割を効果的に果たすこと、すなわち、第3元素の添加は、「複数のSRO連携効果=安定な新SRO形成効果」を最大限発揮させる量が好ましい。もちろん、M-X<sub>2</sub>-X<sub>3</sub>の組み合わせにより、ガラス形成能に及ぼす効果の詳細は異なる。しかし、図8(b)の場合に即して一例を挙げれば、すべての第2元素X<sub>2</sub>が、安定な集合体それぞれに3個含まれる混合比で、同時にすべての第3元素X<sub>3</sub>が、辺を共有する複数の三角プリズム構造の頂点にある6個のM(図7ではFe)のうちの一つを置き換える割合の場合、第3元素(X<sub>3</sub>)の添加に伴うガラス形成能の増大効果を最大にする。

## 7. おわりに

本稿は、いわゆる画期的な特性が期待できる先端材料の研究結果が記されているわけではない。しかし、溶融合金および合金に関わる「材料プロセス」は少なくない。しかも最近では、原子レベルでの制御が求められる時代である。その意味で、本稿の内容も材料プロセスの基礎の基礎として、何らか

