

希土類系金属ガラスにおける 動的緩和挙動の支配因子

山崎 由勝*

1. 緒 言

(1) 金属ガラス

ガラス物質の歴史は古く、紀元前4,000年より前から製造が始まったとされている。酸化ガラスやポリマーなど、金属を除いた無機・有機物質の分野においては決して珍しいものではない。しかし、金属においては従来、ガラス状態は得られないと考えられてきた。ところが、1960年に Duwez らによって、Au-Si 共晶合金の液体を超急冷(冷却速度: 10^6 K/s 以上)することで、金属ガラスが得られることが初めて見出された⁽¹⁾。1990年頃になると、Inoue らによって、Mg 基や La 基、Zr 基など、過冷却液体における熱的安定性が高い金属ガラスが相次いで開発された⁽²⁾。これにより、現在では金属ガラスの研究が飛躍的に進んでいる。

(2) 金属ガラスにおける動的緩和現象

ガラス形成過程は、液体構造が冷却過程で準安定平衡状態まで緩和せず、非平衡状態においてキネティクスが凍結される現象と理解される。過冷却液体及びガラス固体における緩和現象を深く理解するということは、ガラス構造の理解やその制御方法の確立などに繋がり、これまで“物性物理学における主要な未解決問題”とされてきたガラス科学にブレークスルーをもたらす切っ掛けになるかもしれない。

金属ガラスにおける過冷却液体状態は、他のガラス物質と比べて熱的安定性が低く、比較的短時間で結晶状態へと変態してしまうため、金属ガラスにおける緩和現象の研究のほとんどは、ガラス転移温度以下のガラス固体温度領域で行われてきた。特に、Pelletier らが、 $\text{Pd}_{43}\text{Cu}_{27}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 金属ガラスにおいて観測される動的ガラス転移及び $\text{sub-}T_g$ 緩和がそれぞれ、他のガラス物質においても観測される α 緩和及び β

緩和に対応することを指摘して⁽³⁾以降、金属ガラスの動的緩和現象の解釈が大きく進んだ。

ほとんどの金属ガラスは共通して α 緩和が観測される一方で、 β 緩和が α 緩和の低温側又は高周波側に Peak や Shoulder として明瞭に観測される合金系は限られている。 β 緩和が明瞭に観測されない合金系の代表として、Zr-Cu 系金属ガラスが挙げられる。Rösner らは、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$ 金属ガラスにおいて、 α 緩和ピークの低温側に Excess wing と呼ばれる別の緩和モードが存在することを示すと共に、Excess wing と β 緩和との関係について言及した⁽⁴⁾。Ngai らは、カップリングモデル解析により、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$ 金属ガラスの Johari-Goldstein (J-G) 緩和⁽⁵⁾が Excess wing の観測された温度・周波数領域で発生し得ることを示し、Excess wing と β 緩和が同一の現象であるとする Rösner らの考えを支持した⁽⁶⁾。これにより、 α 緩和及び β 緩和は金属ガラスにおいて普遍的に存在し、Excess wing は β 緩和が α 緩和に一部埋没しているために明瞭に観測されないとの見方が一般的になった。

(3) α 緩和と β 緩和のカップリング度

金属元素のみから構成される、いわゆる金属-金属系の金属ガラスのほとんどは、 β 緩和が α 緩和の低温側又は高周波側に Excess wing として観測される⁽⁷⁾。これは α 緩和と β 緩和の活性化エネルギーの差が小さいことを意味しており、ガラス構造が共有結合と比較して異方性の小さい金属結合による均質な構造で形成されていることを考えると、一見自然であるように思える。ところが、同じく金属-金属系に分類される RE-TM 系(RE: 希土類元素, TM = Ni, Co) 金属ガラスにおいては、 β 緩和が α 緩和から明瞭に分離して Peak として観測され⁽⁸⁾⁽⁹⁾、これは直感的には理解し難い挙動である。

* 宇部工業高等専門学校; 助教(〒755-8555 宇部市常盤台 2-14-1)

Dominant Factor of Dynamic Relaxation Behaviors in Rare-earth-based Metallic Glasses; Yoshikatsu Yamazaki* (*Research Group, Department of Mechanical Engineering, Ube National College of Technology, Ube)

Keywords: metallic glass, amorphous alloy, dynamic relaxation, α -relaxation, β -relaxation

2017年6月28日受理[doi:10.2320/materia.56.604]

これまでの研究を鑑みると、金属ガラスにおける α 緩和と β 緩和のそれぞれの緩和時間分布の重なり度合い、つまり、カップリング度の大小には、構成元素濃度よりも構成元素種の方が大きく影響しているように思える⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。例えば、 $Y_{60}TM_{15}Al_{25}$ (TM=Ni, Co, Cu, Fe)系⁽⁹⁾や $La_{70}TM_{15}Al_{15}$ (TM=Ni, Co, Cu)系⁽⁸⁾金属ガラスにおいて、添加する遷移金属の種類によって、 α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小が顕著に変化することが報告されている。Yuらは、このような α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小における合金組成依存性について、“異種元素間の混合エンタルピーが全て似たような値であり、かつ、それらの値が負に大きいほど、 α 緩和と β 緩和のカップリング度は小さくなる”という経験則を見出している⁽¹¹⁾。一方で、 $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ 金属ガラスにおいて、 α 緩和は構成元素中で最も原子半径が大きいPdの拡散、 β 緩和は構成元素中で最も原子半径が小さいPの拡散が密接に関係していることが実験的に示されている⁽⁷⁾。この結果は、構成元素間の原子サイズのミスマッチも、 α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小に影響を与えていることを示唆している。

ところで、これまで金属ガラスの合金設計には、①構成元素数、②原子半径比、③混合エンタルピー、④換算ガラス化温度 T_g/T_1 (T_g : ガラス転移温度, T_1 : 液相線温度)といった因子がしばしば用いられてきた⁽²⁾。これらの因子は簡便であるという利点をもつ。 α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小を支配する因子についても、このような簡便な因子によって説明ができれば、合金設計指針として即座に展開可能になる。以降、著者らが、①原子半径比、②混合エンタルピー、③構成元素の融点といった各因子と、 α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小との関係について検討した結果⁽¹²⁾を紹介する。前述したように、ガラス形成の本質は緩和現象にあるため、本結果はガラス構造の不均質性やガラス形成能、塑性変形能など様々な性質の理解において、重要な手掛かりになると著者らは考えている。

2. La 基金属ガラスを用いた α , β 緩和カップリング度の支配因子の検討

前述したように、希土類基金属ガラスにおける α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小は、添加する遷移金属の種類に敏感であることが報告されている。これまでガラス形成することが報告されているLa-Al系金属ガラスは、La-TM-Al (TM=Ni, Cu, Co, Pd, Au)である⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。著者らは、新たにLa-TM-Al (TM=Ag, Pt, Rh, Ir)においてもガラス形成することを見出している⁽¹²⁾。これらは、Laの原子半径が1.88 Å (0.188 nm), Alの原子半径が1.43 Å (0.14 nm)であり、遷移金属TM(Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir)は原子半径が1.25~1.45 Å (0.125~0.145 nm)と幅広い値を持つ⁽¹⁶⁾。構成元素間の混合エンタルピーは、La-Al間が-38 kJ/molであり、Cu-Al間の-1 kJ/molからLa-Pt間の-80 kJ/molまで幅広い値を持つ⁽¹⁷⁾。構成元素の融点は、Laが1193 K, Alが933 Kであり、Cuの1358 KからIrの2739 Kまでこれも幅広い値を持つ。従って、 α 緩和と β 緩和のカ

ップリング度の大小と、①原子半径比、②混合エンタルピー、③構成元素の融点といった各因子との関係を系統的に調査する上で最適な合金系だと言える。また、調査対象をLa-Al系金属ガラスに限定することで、汎用性は欠くが議論の複雑性を排除することができる。よって、差し当たりLa-Al系金属ガラスを調査対象として絞り、導出した結果の一般性は後に議論することにした。

(1) 混合エンタルピー差が動的緩和挙動に及ぼす影響

図1(a)~(d)に $La_{60}TM_{10}Al_{30}$ (TM=Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir)金属ガラスの動的緩和挙動を示す。定速加熱(3 K/min)・定周波数(1 Hz)下での動的な応力緩和挙動を測定しており、横軸は温度 T を α 緩和のピーク温度 T_α で規格化した値 T/T_α 、縦軸は損失弾性率 E'' を α 緩和のピーク強度 E''_α で規格化した値 E''/E''_α である。図1(a)に示されるように、 $La_{60}(Ni, Co)_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおいては β 緩和が α 緩和の低温側にPeakとして観測され(Peak型)、 $La_{60}Cu_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおいては β 緩和が α 緩和の低温側にShoulderとして観測された(Shoulder型)。この傾向は従来の結果と一致している⁽⁸⁾。Ni, Co, Cuは原子半径がそれぞれ1.25, 1.25, 1.28 Å (0.125, 0.125, 0.128 nm)⁽¹⁶⁾と比較的近く、Yuらが指摘するように合金中の混合エンタルピー環境の差異が α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小に影響を与えていると考えられる⁽¹¹⁾。Yuらの経験則⁽¹¹⁾は、“各異種原子ペアの混合エンタルピー ΔH_{ij}^{mix} の差が小さい”と言い換えることができる。今、La-TM-Al系金属ガラスにおいて遷移金属TMのみを変えているため、TM周りの混合エンタルピー環境のみに着目すればよい。つまり、構成元素間の混合エンタルピー差として、 $|\Delta H_{TM-La}^{mix} - \Delta H_{TM-Al}^{mix}|$ をパラメータとして導入する。ここで、 ΔH_{ij}^{mix} は元素i-j間の混合エンタルピーを表す。 $La_{60}Ni_{10}Al_{30}$ 及び $La_{60}Co_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおける混合エンタルピー差 $|\Delta H_{TM-La}^{mix} - \Delta H_{TM-Al}^{mix}|$ はそれぞれ、5及び2 kJ/molと求まる。一方、 $La_{60}Cu_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおいては20 kJ/molと求まる。ここで、構成元素間の混合エンタルピーには、Takeuchiらによって報告されている計算値を用いた⁽¹⁷⁾。

β 緩和Peak型である $La_{60}(Ni, Co)_{10}Al_{30}$ 金属ガラスと混合エンタルピー環境が似ている合金として $La_{60}Rh_{10}Al_{30}$ 金属ガラスが挙げられる。 $La_{60}Rh_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおける混合エンタルピー差 $|\Delta H_{Rh-La}^{mix} - \Delta H_{Rh-Al}^{mix}|$ は4 kJ/molであり、 $La_{60}(Ni, Co)_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおよそ近い値を有する。従って、 $La_{60}Rh_{10}Al_{30}$ 金属ガラスは、 α 緩和と β 緩和のカップリング度は小さく、 β 緩和Peak型を示すと予測される。また、 β 緩和Shoulder型である $La_{60}Cu_{10}Al_{30}$ 金属ガラスと混合エンタルピー環境が似ている合金として $La_{60}(Ag, Ir)_{10}Al_{30}$ 金属ガラスが挙げられる。 $La_{60}Ag_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおける混合エンタルピー差 $|\Delta H_{Ag-La}^{mix} - \Delta H_{Ag-Al}^{mix}|$ は23 kJ/mol、 $La_{60}Ir_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおける混合エンタルピー差 $|\Delta H_{Ir-La}^{mix} - \Delta H_{Ir-Al}^{mix}|$ は18 kJ/molであり、これらは $La_{60}Cu_{10}Al_{30}$ 金属ガラスにおよそ近い値を有する。従って、 $La_{60}(Ag, Ir)_{10}Al_{30}$ 金属ガラスは α 緩和と β 緩和のカップリング度は中程度であり、 β 緩和Shoulder型を示すと予測され

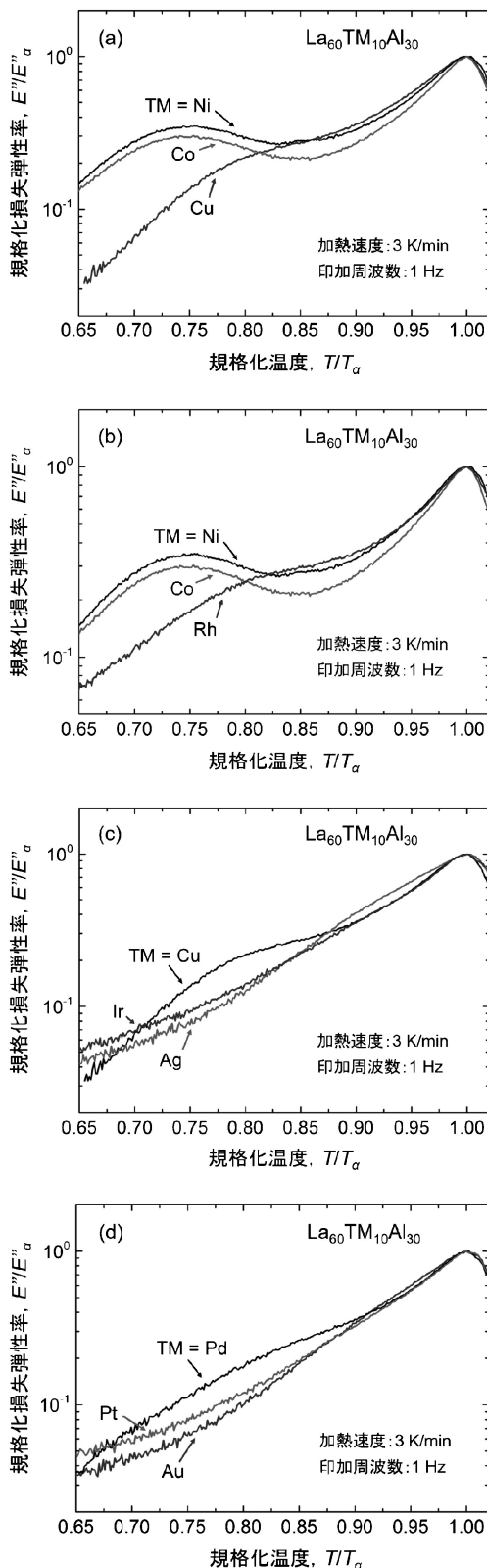


図1 $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM: 遷移金属) 金属ガラスにおける α 緩和のピーク強度で規格化した損失弾性率 E''/E''_{α} の温度依存性. 温度 T は α 緩和のピーク温度 T_{α} で規格化した. このときの印加周波数は 1 Hz, 加熱速度は 3 K/min とした. (a) $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Ni, Co, Cu), (b) $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Ni, Co, Rh), (c) $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Cu, Ir, Ag), (d) $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Pd, Pt, Au).

る. しかし, 図 1 (b), (c) に示されるように, $\text{La}_{60}\text{Rh}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスは β 緩和 Shoulder 型, $\text{La}_{60}(\text{Ag}, \text{Ir})_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスは β 緩和 Excess wing 型であった. 従って, La-TM-Al 系金属ガラスにおいて, 構成元素間の混合エンタルピー差だけでは, α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小は説明できない. しかし, 金属ガラスにおける α 緩和と β 緩和のカップリング度の大小は, Yu らの経験則⁽¹¹⁾ で概ね説明できるため, 構成元素間の混合エンタルピーが主要な因子の一つであることには間違いのないであろう.

(2) 原子半径比が動的緩和挙動に及ぼす影響

第二の因子として, 構成元素間の原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ を導入し検討する. ここで, R_{TM} は溶質元素である遷移金属 TM の原子半径 ($R_{\text{TM}} = 1.25 \sim 1.45 \text{ \AA}$), R_{La} は主成分元素である La の原子半径 ($R_{\text{La}} = 1.88 \text{ \AA}$) を表しており, 原子半径は文献値⁽¹⁶⁾ を用いた. 表 1 に, $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Cu, Ag, Ni, Co, Rh, Ir) 金属ガラスにおける, 構成元素間の混合エンタルピー差 $|\Delta H_{\text{TM-La}}^{\text{mix}} - \Delta H_{\text{TM-Al}}^{\text{mix}}|$ 及び原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ を示す. β 緩和 Peak 型である $\text{La}_{60}(\text{Ni}, \text{Co})_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスと β 緩和 Shoulder 型である $\text{La}_{60}\text{Rh}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスは, 構成元素間の原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ が $\text{La}_{60}\text{Rh}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスの方が大きい ($R_{\text{Ni}}/R_{\text{La}} = R_{\text{Co}}/R_{\text{La}} < R_{\text{Rh}}/R_{\text{La}}$). そして, β 緩和 Shoulder 型である $\text{La}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスと β 緩和 Excess wing 型である $\text{La}_{60}(\text{Ag}, \text{Ir})_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスは, 構成元素間の原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ が $\text{La}_{60}(\text{Ag}, \text{Ir})_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスの方が大きい ($R_{\text{Cu}}/R_{\text{La}} < R_{\text{Ir}}/R_{\text{La}} < R_{\text{Ag}}/R_{\text{La}}$). 従って, 構成元素間の原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ が小さくなる, つまり原子サイズのミスマッチが大きくなるほど, α 緩和と β 緩和のカップリング度は小さくなる傾向にあると言えそうである.

ところが, 図 1 (d) に示されるように, $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Pd, Pt, Au) 金属ガラスは, 構成元素間の混合エンタルピー差 $|\Delta H_{\text{TM-La}}^{\text{mix}} - \Delta H_{\text{TM-Al}}^{\text{mix}}|$ 及び原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$ が β 緩和 Excess wing 型である $\text{La}_{60}\text{Ir}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスよりも大きい, $\text{La}_{60}\text{Pd}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスが例外的に β 緩和 Shoulder 型を示した. ただ, $\text{La}_{60}\text{Pd}_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスで見られる β 緩和は $\text{La}_{60}(\text{Cu}, \text{Rh})_{10}\text{Al}_{30}$ 金属ガラスよりも不明瞭であり, α 緩和と β 緩和のカップリング度は比較的大きいと言える. 従って, La-TM-Al 系金属ガラスにおける α 緩和と β 緩和のカップリング度は, 構成元素間の混合エンタルピー差及び原子半径比によりほとんど説明でき, 別に第三の因子がマイナーな因子として働いていると考えられる. 著者らは, この第

表 1 $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Ni, Co, Rh, Cu, Ir, Ag) 金属ガラスにおける構成元素間の混合エンタルピー差 $|\Delta H_{\text{TM-La}}^{\text{mix}} - \Delta H_{\text{TM-Al}}^{\text{mix}}|$, 原子半径比 $R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$. ここで, $\Delta H_{\text{TM-La}}^{\text{mix}}$ は元素 i-j 間の混合エンタルピー, R_i は元素 i の原子半径を表す.

$\text{La}_{60}\text{Al}_{30}\text{TM}_{10}$	$ \Delta H_{\text{TM-La}}^{\text{mix}} - \Delta H_{\text{TM-Al}}^{\text{mix}} [\text{kJ/mol}]$	$R_{\text{TM}}/R_{\text{La}}$
Ni	5	0.66
Co	2	0.66
Rh	4	0.72
Cu	20	0.68
Ir	18	0.72
Ag	23	0.77

