

氏名	やまざき よしかつ 山崎 由勝
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成28年9月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	遷移金属添加効果に基づく希土類系金属ガラスの 動的緩和機構の考察
指導教員	東北大学教授 加藤 秀実
論文審査委員	主査 東北大学教授 加藤 秀実 東北大学教授 吉見 亨祐 東北大学教授 陳 明偉 東北大学教授 才田 淳治

論文内容要旨

緒言(第1章)

金属ガラスは、長範囲秩序をもたない非晶質構造を有し、金属結晶と比較して高強度・低ヤング率などの優れた性質を示す。一方で、ガラス形成過程の本質は緩和現象であるため、緩和現象を論じることにより、金属ガラスの構造や諸物性の実態を解明することができると考えられる。しかし、金属ガラスを含めたガラス物質全般において、緩和現象の詳細な機構は明らかになっていない。

本論文では、希土類系(Rare Earth, RE)系金属ガラスを用いて、(1)β緩和挙動(発現温度、及び、強度)と、(2)α, β緩和のカップリング度(発現する相対温度位置)において、これらを支配する因子を調査し、主にβ緩和の機構について考察した。RE-Ni/Co(-Al)系金属ガラスは、Peakとしてβ緩和が観測される合金系であり、β緩和のピーク温度や強度を特徴付けしやすい。また、遷移金属の種類をCuやFeに置換することで、それぞれShoulderやExcess wingとしてβ緩和が観測されるようになり、これはα, β緩和のカップリング度が顕著に変化することに対応する。従って、希土類系金属ガラスは、本研究の目的に最も適した合金系である。

実験方法(第2章)

本研究で用いた試料及び実験方法についてまとめた。アーク溶解法により母合金を作製した後、単ロール式液体急冷法により急冷リボン状試料を得た。作製した試料は、X線回折法により非晶質性を確認した後、示差走査熱量測定により試料の熱的安定性を評価した。作製した金属ガラスの緩和測定には、強制振動法による、動的応力緩和測定法が用いられた。

希土類系二元金属ガラスのβ緩和機構(第3章)

単純な系としてGd-TM(TM = Ni, Co, Cu)系二元金属ガラスを用いて、動的応力緩和測定によりβ緩和挙動を測定し、β緩和の発現温度と強度を支配する因子を調査した。Gd_xNi_{100-x}(x = 60 ~ 70 at. %), Gd_xCo_{100-x}(x = 50 ~ 70 at. %), Gd_xCu_{100-x}(x = 60, 65 at. %)系二元金属ガラスを作製し、定速加熱下で、印

加周波数 1 Hz での $\tan\delta$ の温度依存性を測定した。その結果、 β 緩和の発現温度 T_β は平均融点 $\langle T_m \rangle$ と線形の関係にあり、 $T_\beta = 0.24(\pm 0.01)\langle T_m \rangle$ の関係が成り立つことが分かった。更に、Egami らのモデルを用い、局所体積歪みが 7% 程度に達したとき、 β 緩和が生じることが分かった。また、パーコレーション理論に基づく考察から、 β 緩和の強度が構成原子の半径比と線形の関係にあることを見出し、異なるサイズの原子が混合することによる充填密度の増加が、 β 緩和サイトの濃度を減少させ、 β 緩和強度の減少をもたらすことを明らかにした。

そして、 $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ 二元金属ガラスにおいて、 β 緩和発現温度 T_β の周波数依存性から、活性化エネルギー Q_β は $0.92(\pm 0.01)$ eV、振動数因子 $f_{0,\beta}$ は $2.2(\pm 1.0) \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ を得た。振動数因子 $f_{0,\beta}$ はデバイ振動数のオーダー ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) であるため、 $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ 二元金属ガラスの β 緩和過程は、構成原子の単原子ジャンプだと考えられる。また、Flynn 及び Miedema らのモデルを用いて、 $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ 結晶合金中における Ni の空孔拡散の活性化エネルギーを見積もった。そして、これは β 緩和の活性化エネルギー Q_β を同程度の値であるため、 β 緩和は結晶における空孔拡散と類似した機構であると考えられる。つまり、 $\text{Gd}_{65}\text{Ni}_{35}$ 二元金属ガラスの β 緩和は、熱膨張に伴う自由体積の拡大によって局所体積歪みが 7% に達し、構成元素の中で比較的小さい Ni が、隣接するケージへジャンプする過程だと考えられる。

希土類系三元金属ガラスの β 緩和機構 (第 4 章)

第 3 章で得られた知見の一般性を調査するために、 $\text{Gd}_{60}\text{TM}_{20}\text{Al}_{20}$ (TM = Co, Cu) 系三元金属ガラスを用いて、三元合金における β 緩和の発現温度 T_β の支配因子について検討した。動的応力緩和測定を行い、定速加熱下で、印加周波数 1 Hz での $\tan\delta$ の温度依存性を測定した。その結果、希土類系三元金属ガラスにおいては、 T_β は平均融点 $\langle T_m \rangle$ と明瞭な線形関係を示さず、 $T_\beta/\langle T_m \rangle$ が合金の混合エンタルピー ΔH_{mix} が負に大きくなるほど上昇する傾向を示した。これは、異種原子間の Ordering 又は Clustering によって充填密度が増加する結果、 β 緩和が生じるのに、より大きな熱膨張が必要になることに起因すると考えられる。

そして、 $\text{La}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{30}$ 三元金属ガラスにおいて、 β 緩和発現温度 T_β の周波数依存性から、 β 緩和の活性化エネルギー Q_β は $0.80(\pm 0.02)$ eV、振動数因子 $f_{0,\beta}$ は $2.0(\pm 1.3) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ となった。また、 $\text{La}_{60}\text{Co}_{10}\text{Al}_{30}$ 三元金属ガラスにおいては、 β 緩和の活性化エネルギー Q_β は $0.87(\pm 0.02)$ eV、振動数因子 $f_{0,\beta}$ は $7.4(\pm 5.0) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ であった。 β 緩和の振動数因子 $f_{0,\beta}$ はデバイ振動数のオーダー ($\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$) と比較して 1 桁程度小さな値であるが、これは凍結されている自由体積がガラス構造中で再分配される際に生じる遅延過程に起因すると解釈される。従って、 $\text{La}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{30}$ 、 $\text{La}_{60}\text{Co}_{10}\text{Al}_{30}$ 三元金属ガラスの β 緩和過程は、構成原子の単原子ジャンプだと考えられる。また、Flynn 及び Miedema らのモデルを用いて、 $\text{La}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{30}$ 、 $\text{La}_{60}\text{Co}_{10}\text{Al}_{30}$ 三元結晶合金中における、各構成原子の空孔拡散の活性化エネルギーを見積もった。その結果、 β 緩和の活性化エネルギー Q_β は、結晶合金における溶質原子 Ni, Co, Al の空孔拡散の活性化エネルギーと同程度であった。従って、 $\text{La}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{30}$ 、 $\text{La}_{60}\text{Co}_{10}\text{Al}_{30}$ 三元金属ガラスの β 緩和は、結晶の空孔拡散過程に類似しており、ガラス構造中の自由体積を介して、溶質元素である Ni, Co, Al が隣接するケージへジャンプする過程だと結論付けられる。

希土類系三元金属ガラスにおける α 、 β 緩和のカップリング度 (第 5 章)

$\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe) 系三元金属ガラスを用いて、動的応力緩和測

定により α 及び β 緩和挙動を測定し、 α 、 β 緩和のカップリング度の強弱の支配因子に関して調査した。これらの La 系金属ガラスは、遷移金属 (TM) の種類に依存して、 α 、 β 緩和のカップリング度の強弱が顕著に変化した。そして、 α 、 β 緩和のカップリング度ダイアグラムを作成し、構成元素間の混合エンタルピー差、凝集エネルギー差、原子半径比、の 3 つのパラメータで記述できることを示した。

更に、原子半径比が変化する結果、 α 及び β 緩和の活性化エネルギーが変化することをモデル計算により示した。これは、構成元素間の原子半径比が α 、 β 緩和のカップリング度の強弱に影響を与えると、いう本実験結果を支持する。また、構成元素間の混合エンタルピー差、及び、凝集エネルギー差が小さいことは、中範囲 (数 nm) 以下での化学組成的な均一性に寄与し、活性化エネルギーにおける原子半径比効果を高めることに繋がっていると考えられる。

加えて、上記の α 、 β 緩和のカップリング度ダイアグラムが、Zr 系や Pd 系金属ガラスといった、他の合金系にも適用できるかを議論した。その結果、金属-金属系である Zr 系金属ガラスにおいては、希土類系金属ガラスと同様に、構成元素間の混合エンタルピー差、凝集エネルギー差、原子半径比、の 3 つのパラメータで記述できることが分かった。しかし、金属-半金属系である Pd 系金属ガラスにおいては、これらのパラメータでは記述できないことが分かり、本知見は金属-金属系金属ガラスにおいて十分に成り立つことを示した。金属-半金属系金属ガラスの動的緩和機構は、金属-金属系金属ガラスのような、構成元素間の原子サイズのミスマッチを起源とする機構とは異なっていると推測される。

原子間ポテンシャルの非調和性と緩和挙動の関係 (第 6 章)

前章までに見出した緩和挙動を支配する 3 つの因子が、平均ポテンシャル場の非調和性に包括できると考え、非調和性パラメータを定義し、 α 緩和挙動 (ガラス形成液体の Fragility 係数 m 、及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW}) との関係を調査した。第 5 章において、 α 緩和と β 緩和の関係を明らかにしており、 α 緩和挙動と原子間ポテンシャルの非調和性の関係を明らかにすることで、前章までで重要視してきた β 緩和との関係性を議論できると考えられる。金属ガラス以外のガラス物質においては、原子間ポテンシャルの非調和性と α 緩和挙動が密接に関係することが報告されており、金属ガラスにおいても同様の相関を示すことが予期される。

本論文では、金属で一般的に用いられる 4-8 Lennard-Jones ポテンシャルに基づいて非調和パラメータ ξ を定義し、弾性率から様々な金属ガラスにおける値を算出した。しかし、ガラス形成液体の Fragility 係数 m 、及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW} と、非調和パラメータ ξ との間には明瞭な相関は見られなかった。更に、別の非調和パラメータとして、Grüneisen パラメータ γ を導入し、同様の調査を行ったが、やはり明瞭な相関は見られなかった。この結果は、高分子や酸化物ガラスなどの他のガラス物質における結果と一致しない。

金属ガラスの緩和挙動が、他のガラス物質のように平均ポテンシャル場の非調和性の観点では説明できず、原子サイトごとの非調和性の差異や揺らぎなど、中範囲 (数 nm) 以下の局所的な情報が重要であることを示唆している。

総括 (第 7 章)

希土類系金属ガラスを用いて、(1) β 緩和挙動と、(2) α 、 β 緩和のカップリング度において、これらを支配する因子を調査し、主に β 緩和の機構について考察した。

β 緩和の発現温度 T_β は、単純な系である二元金属ガラスでは、各構成元素の融点から求まる平均融点 $\langle T_m \rangle$ と線形の関係が成り立つことが分かった。そして、この知見の一般性を調査するために、三元金属ガラスについて調査し、 β 緩和発現温度 T_β は、平均融点 $\langle T_m \rangle$ だけでなく、合金の混合エンタルピー ΔH_{mix} も支配因子となることが分かった。これは、異種原子間の Ordering 又は Clustering によって充填密度が増加する結果、 β 緩和が生じるのに、より大きな熱膨張が必要となると考えられる。

更に、 β 緩和発現温度の周波数依存性から、活性化エネルギー、及び、振動数因子を求めた。モデル計算値との比較により、 β 緩和は、ガラス構造中の自由体積を介して、Ni, Co, Al など構成元素中で比較的サイズの小さい原子が、隣接するケージへ単ジャンプする過程であることを示した。

また、 α , β 緩和のカップリング度の強弱の支配因子を調査するために、 $\text{La}_{60}\text{TM}_{10}\text{Al}_{30}$ (TM = Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe) 系三元金属ガラスにおける動的緩和挙動を測定した。これらの La 系金属ガラスは、遷移金属 (TM) の種類に依存して、 α , β 緩和のカップリング度が顕著に変化した。そして、 α , β 緩和のカップリング度ダイアグラムを作成し、構成元素間の混合エンタルピー差、凝集エネルギー差、原子半径比、の3つのパラメータで記述できることを示した。加えて、このダイアグラムは Zr 系金属ガラスにおいても成り立ち、希土類系金属ガラスのみならず、他の金属-金属系合金でも成り立つことを示した。

最後に、平均ポテンシャル場の非調和性と α 緩和挙動 (ガラス形成液体の Fragility 係数 m , 及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW}) との関係を調査した。前章までに見出した緩和挙動を支配する3つの因子 (原子半径比, 混合エンタルピー, 凝集エネルギー) が、平均ポテンシャル場の非調和性に包括できると考え、4-8 Lennard-Jones ポテンシャルに基づいて非調和パラメータを定義した。そして、弾性率から様々な金属ガラスにおける値を算出した。しかし、ガラス形成液体の Fragility 係数 m , 及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW} と、非調和パラメータ ξ との間には明瞭な相関は見られなかった。この結果は、高分子や酸化物ガラスなどの他のガラス物質における結果と一致しない。従って、金属ガラスの緩和挙動が、他のガラス物質のように平均ポテンシャル場の非調和性の観点では説明できず、原子サイトごとの非調和性の差異や揺らぎなど、中範囲 (数 nm) 以下の局所的な情報が重要であると考えられる。

論文審査結果の要旨

本論文は、希土類系金属ガラスを用いて、(1) β 緩和挙動（発現温度と強度）と、(2) α , β 緩和のカップリング度（発現する相対温度位置）において、これらを支配する因子を調査し、主に β 緩和の機構について考察したものである。本論文は、7つの章で構成される。

第1章では、本研究の背景に触れ、これを踏まえて研究の目的について述べている。

第2章では、本研究で用いた試料、および、実験方法について述べている。

第3章では、単純な系として Gd-TM (TM = Ni, Co, Cu) 系二元金属ガラスを用いて、 β 緩和の発現温度 T_β の支配因子について検討した。その結果、 T_β が平均融点 $\langle T_m \rangle$ と線形の関係にあり、 $T_\beta = 0.24 (\pm 0.01) \langle T_m \rangle$ の関係が成り立つことが分かった。更に、Egami らのモデルを用い、局所体積歪みが 7% 程度に到達したとき、 β 緩和が生じることを示した。また、パーコレーション理論に基づく考察から、 β 緩和の強度が構成原子の半径比と線形の関係にあることを見出し、異なるサイズの原子が混合することによる充填密度の増加が、 β 緩和サイトの濃度を減少させ、 β 緩和強度の減少をもたらすことを明らかにした。

第4章では、第3章で得られた知見の一般性を調査するために、 $Gd_{60}TM_{20}Al_{20}$ (TM = Co, Cu) 系、 $La_{60}TM_{10}Al_{30}$ (TM = Ni, Co) 系三元金属ガラスを用いて、三元合金における β 緩和の発現温度 T_β の支配因子について検討した。その結果、 T_β は平均融点 $\langle T_m \rangle$ と明瞭な線形関係を示さず、 $T_\beta / \langle T_m \rangle$ が合金の混合エンタルピー ΔH_{mix} が負に大きくなるほど上昇する傾向を示した。これは、異種原子間の Ordering 又は Clustering によって充填密度が増加する結果、 β 緩和が生じるのに、より大きな熱膨張が必要になると考えられる。

第5章では、 $La_{60}TM_{10}Al_{30}$ (TM = Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe) 系三元金属ガラスを用いて、動的緩和測定により、 α 及び β 緩和挙動を測定し、 α , β 緩和のカップリング度の強弱の支配因子に関して調査した。これらの La 系金属ガラスは、遷移金属 (TM) の種類に依存して、 α , β 緩和のカップリング度の強弱が顕著に変化し、構成元素間の混合エンタルピー差、凝集エネルギー差、原子半径比、の3つのパラメータで記述できることを示した。更に、その物理的な解釈を行った。

第6章では、前章までに見出した緩和挙動を支配する3つの因子が、平均ポテンシャル場の非調和性に包括できると考え、非調和パラメータ ξ を定義し、 α 緩和挙動（ガラス形成液体の Fragility 係数 m , 及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW} ）との関係を調査した。第5章において、 β 緩和と α 緩和の関係を明らかにしており、 α 緩和挙動と原子間ポテンシャルの非調和性の関係を明らかにすることで、前章までで重要視してきた β 緩和との関係性を議論できると考えられる。今回、Lennard-Jones ポテンシャルを用いて、弾性率から様々な金属ガラスに対して非調和パラメータ ξ を算出した。しかし、ガラス形成液体の Fragility 係数 m , 及び、 α 緩和の Kohlrausch 指数 β_{KWW} と、非調和パラメータ ξ の間には明瞭な相関は見られなかった。この結果は、金属ガラスの緩和挙動は、他のガラス物質とは異なり、平均ポテンシャル場の非調和性の観点では説明できず、原子サイトごとの非調和性の差異や揺らぎなど、中範囲（数 nm）以下の局所的な情報が重要であることを示唆している。

第7章では、本論文で得られた成果が総括されている。

以上の研究成果は、金属ガラスの構造や諸物性の実態を解明する上で必要不可欠な緩和現象に関する重要な知見を与え、ガラス材料全般の本質的理解に大きく寄与するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。