

非晶質金属の α および β 緩和

奥村 展^{*} 井上 明久 増本 健

東北大学 金属材料研究所

^{*}東北大学 大学院生

I. 緒言

非晶質物質に特有な緩和過程である α および β 緩和は、力学緩和または誘電緩和などの動的な試験において実際に観測される。 α 緩和とはガラス転移に相当し、 β 緩和は同一周波数では低温側、同一温度では高周波数側に現れる緩和である⁽¹⁾。今回、我々は非晶質金属に動力学試験を適用し、力学緩和を調べた結果について報告する。非晶質金属の分野では、緩和挙動の研究は主に熱分析や構造解析を中心に進められてきており、今まで力学緩和の研究は余り盛んではなかった。その原因としては、(1)昇温過程において明瞭なガラス転移を示す合金系が少なく、Pd-Ni-Pなどの貴金属-半金属系合金⁽²⁾に限られていたこと、および(2)測定周波数が正確には求まらず、原理上等温での周波数分散の測定ができない共振型の測定方法が一般に用いられていたこと⁽³⁻⁵⁾、などが挙げられる。これらの問題に対処するため、試料としては明瞭なガラス転移と広い過冷却液体域を示す典型的なガラス物質であるLa₅₅Al₂₅Ni₂₀金属-金属系非晶質合金⁽⁶⁾を用い、測定方法としては任意の周波数で測定可能な非共振型強制振動法を用いた。

II. 実験方法

アーク溶解炉によりLa(55 at%), Al(25 at%)およびNi(20 at%)を溶製した母合金をAr雰囲気単ロール型急冷装置により急冷してリボン状試料(0.03×1 mm)を得た。構造はX線回折より調べ、熱分析は示差走査熱量計(DSC)により行った。

物体に正弦振動歪を加えるとき、応力は粘性により角度 δ の遅れを伴って発生する。応力と歪の比として複素弾性率(E^*)が与えられる。 E^* の実数部は貯蔵弾性率($E' = E^* \cos \delta$)と呼ばれる弾性項であり、虚数部は損失弾性率($E'' = E^* \sin \delta$)と呼ばれるエネルギー損失項である。 E'' と E' の比を損失正接($\tan \delta$)と呼び、これもエネルギー損失を表す。いまマックスウェル要素で表される緩和機構が働くとき、 E^* 、 E' および E'' は(1)式によって示される⁽⁷⁾。

$$E^* = E' + iE'' = E\omega^2\tau^2 / (1 + \omega^2\tau^2) + iE\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2) \quad (1)$$

ここで ω は周波数であり、 E および τ はマックスウェル要素の弾性率および緩和時間である。したがって $\omega\tau=1$ のとき、 E' は変曲点を、 E'' はピークを示す。 E'' のピーク幅は τ の分布を表し、 τ の分布が(2)式で表されるガウス分布に従うとき⁽⁸⁾、

$$\phi(z) = \beta^{-1} \pi^{-1} \exp\{-(z/\beta)^2\} \quad (2)$$

β の大きさが分布の広さを示す($\beta=0$ のときが単一緩和)。

本実験での動力学的性質の測定条件は、温度分散においては周波数62.8, 6.28および0.628 rad/s、昇温速度0.083 K/sであり、周波数分散においては周波数 $5 \times 10^{-2} \sim 10^2$ rad/sの範囲であった。初期引張歪は $0.08 \sim 3 \times 10^{-3}$ の範囲であった。

III. 結果および考察

1. β 緩和⁽⁹⁻¹²⁾

図1⁽⁹⁾は $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶質合金の E' , E'' および $\tan \delta$ の、0.083 K/sおよび62.8 rad/s(10 Hz)における温度分散を示す。 E' は温度上昇に伴い、低温域では緩やかに減少するが、約480 K以上の温度ではガラス転移により急激に減少する。一旦 E' の減少は収まるものの、再び503 Kより激しく減少し、523 K以上では結晶化により増大する。 E'' は394, 483, 507および535 Kにピークを示す。 $\tan \delta$ は 10^{-2} 程度の小さな値では、 $\sin \delta \approx \tan \delta$ より $E''(T)$ と同じ挙動を示し394 Kにおいてピークを示す。しかしガラス転移温度(T_g)以上の温度域では、 $\tan \delta$ は 10^{-1} 以上の値となりもはや近似は成り立たず、 $E''(T)$ における三個のピークが合わさった形⁽¹²⁾のピークを522 Kに示す。

$E''(T)$ および $\tan \delta(T)$ において T_g 以下の温度である394 Kで観測されたブロードなピークは、明瞭な周波数依存性を示し^(9,10)、他の非晶質物質で見られる β 緩和であることが示唆される。 β 緩和は自由体積に関連した原子の局所的な運動であり、非晶質物質に特有な異常(T に比例した)低温比熱の原因となるトンネル効果を生む、一様な分布を有した二準位系^(13,14)における熱活性化ジャンプとして説明されている⁽¹⁵⁾。その特徴としては、(1)比較的小さな活性化エネルギー(Q)、(2)広い τ の分布、および(3)仮想温度⁽¹⁶⁾の低下(エンタルピー緩和の進行)に伴う強度低下、が挙げられている。本合金では、図2⁽¹⁰⁾に示した E'' の周波数分散の結果に基づくと、 τ の温度変化はArrhenius則に従い⁽¹⁷⁾ $Q=97$ kJ/mol(1.0 eV)であり、 τ の分布は $\beta=5.0$ で表される。また $\tan \delta(T)$ のピーク値は、短範囲規則性の増大を表すエンタルピー緩和の進行に伴い減少する⁽¹⁰⁾。

本合金の β 緩和ピークは、 α 緩和のそれと分離されて明瞭に現れているが、 $\text{La}_{55}\text{Al}_{45}$ 二元系非晶質合金⁽¹¹⁾の β 緩和ピークはあまり明瞭でない。またNi原子を他の原子に置換した $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{20}$ ⁽¹²⁾、 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Pd}_{20}$ および $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Au}_{20}$ 非晶質合金の β 緩和ピークは、Ni, Cu, Pd, Auと原子半径が大きくなり、Alのそれに近づくにつれ不明瞭になる。従って、異種原子相関の多さからくる非晶質相の短範囲構造の異方性の大きさが β 緩和に反映されていると思われる。力学的なエネルギー損失は応力下で原子のポテンシャルジャンプ⁽¹⁸⁾が起り、構造が変化することに起因している。このときより小さな原子は動き易いと考えられ⁽¹⁹⁾、本合金ではNiの寄与が示唆される。また本合金のX線構造解析の結果⁽²⁰⁾によれば、La-LaおよびLa-Ni原子対

はともに熱処理後には、配位数には大きな変化は見られないが、原子間距離が若干のびることが知られている。

2. α 緩和^(11, 21-23)

図1において、535 Kに見られる E'' のピークは結晶化に起因する相変態型のピークであるが、483および507 Kのピークは両方とも周波数依存性を示す緩和型のピークである^(11, 21)。この結果は熱分析からは明らかにされなかったが、本合金ではガラス転移において、異なる二種類の活性化過程が存在することを意味する。これらの緩和ピークはそれぞれ独立でなく、互いに関連性を有している。熱処理後の試料の $E''(T)$ では、低温度側のピークは高温度側に、高温度側のピークは低温度側にそれぞれ移動する。このとき両ピークともピーク高さは増大し、二個のピークは融合する傾向にある⁽²¹⁾。昇温速度を減少させた場合も熱処理と同様な効果を示し、 $E''(T)$ において二個のピークは融合する^(22, 23)。従ってこれらのピークは、多元系であることに起因する中範囲的な濃度ゆらぎ⁽²⁴⁾あるいは分相現象⁽²⁵⁾に伴う二種類の α 緩和が現れたものと考えられる。またこれが応力誘起現象である可能性も考えられる。以後、高温側および低温側の緩和をそれぞれ α_1 および α_2 緩和と呼ぶ。ところで本合金に見られるこの特異な α 緩和挙動は、La系⁽¹¹⁾、Pd系⁽²³⁾およびZr系⁽²⁶⁾などの他の広い過冷却液体域を示す非晶質合金においても共通的に観察されている。

図3⁽²¹⁾は α_1 、 α_2 緩和が測定周波数範囲に現れる温度域での E'' の周波数分散を示す。低周波数側に見られる主なピークが α_1 緩和であり、高周波数側に矢印で示した不明瞭なサブピークが α_2 緩和である。測定中高温で保持されることにより、二個のピークは融合している。測定温度が上昇するのに伴い、 α_1 および α_2 緩和ピークは高周波数側に移動し、その結果より求めた Q は α_1 および α_2 緩和では、それぞれ550および400 kJ/mol(5.7および4.1 eV)である。また α_1 緩和ピークの幅は単一緩和のそれより若干広い $\beta=1.25$ である。

α 緩和(ガラス転移)は原子の並進的な協調運動に基づく液体の自己拡散、緩和時間、粘性の変化に起因している動的な現象である^(1, 27)。 α 緩和ピークの幅は、その協調的な性格が反映されているものと考えられている⁽²⁸⁾。 T_g において過冷却液体の緩和時間は発散し、液体の原子運動は凍結されるので、 T_g 以下の温度域では、局所的な原子の運動の現れである β 緩和が独立して観測される。 β 緩和が短範囲的な現象であるのに対して、 α 緩和は長範囲的な現象であり、その Q は比較的大きな値を示す。 T_g 近傍(粘性係数が 10^{13} P前後)の温度域で粘性流動⁽²⁾や比熱⁽²⁹⁾により求められた他の非晶質合金の活性化エネルギーは400~700 kJ/mol程度の値を示しているが、本合金の α_1 および α_2 緩和の Q の値もその範囲内にある。

IV. 結言

明瞭なガラス転移と広い過冷却液体域を示す $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶質合金の力学緩和挙動を調べ

研究会報告

た結果、以下の結論を得た。

1. 本合金の E'' および $\tan \delta$ の温度分散において、 T_g 以下の温度で明瞭な緩和ピークが観察された。この緩和は小さな活性化エネルギー(97 kJ/mol)と広い緩和時間の分布($\beta=5.0$)を有しており、非晶質物質に特有な β 緩和であった。本合金の力学緩和における β 緩和ピークの明瞭な現れは、異なる半径を有する複数の金属元素から構成されることに起因する、非晶質相の短範囲構造の異方性の大きさを反映しているものと考えられる。
2. 本合金の E'' の温度分散において、 T_g 以上の温度で二個の緩和ピーク(α_1 および α_2 緩和)が観測された。 α_1 および α_2 緩和の活性化エネルギーはそれぞれ550および400 kJ/molであり、 α_1 緩和ピークの幅は比較的狭い($\beta=1.25$)。 α_1 および α_2 緩和の存在は、ガラス転移における中範囲的な不均質性に起因していると考えられる。

V. 文献

- 1) 関集三, 菅宏: 非平衡状態と緩和過程, 化学総説, No. 5, 日本化学会編, (学会出版センター, 東京, 1974), p. 225.
- 2) H.S. Chen: J. Non-Cryst. Solids, 29(1978), 223.
- 3) H.S. Chen and N. Morito: J. Non-Cryst. Solids, 72(1985), 287.
- 4) N. Morito and T. Egami: Acta Metall., 32(1984), 603.
- 5) H.-R. Sinning and F. Haessner: Mater. Sci. Engng, 97(1988), 453.
- 6) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 30(1989), 965.
- 7) 小野木重治: 化学者のためのレオロジー, (化学同人, 京都, 1982), p. 53.
- 8) A.S. Nowick and B.S. Berry: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, (Academic Press, New York, 1972), p. 94.
- 9) H. Okumura, H.S. Chen, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991), 2553.
- 10) H. Okumura, H.S. Chen, A. Inoue and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Solids, 130(1991), 304.
- 11) H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A36(1991/92), 239.
- 12) H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, 32(1991), 593.
- 13) P.W. Anderson, B.I. Halperin and C.M. Varma: Philos. Mag., 25(1972), 1.
- 14) W.A. Phillips: J. Low-Temp. Phys., 7(1972), 351.
- 15) S. Brawer: Relaxation in Viscous Liquids and Glasses, (Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, 1985), p. 83.
- 16) A.Q. Tool and C.G. Eichlin: J. Am. Ceram. Soc., 29(1946), 240.

- 17) G.P. Johari and M. Goldstein: J. Chem. Phys., 53(1970), 2372.
- 18) F. Speapan: Acta Metall., 25(1977), 407.
- 19) B.S. Berry: Metallic Glasses, eds. J.J. Gilman and H.J. Leamy, (Am. Soc. Met., Ohio, 1978), p. 161.
- 20) E. Matsubara and Y. Waseda: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A36(1991/92), 187.
- 21) H. Okumura, H.S. Chen, A. Inoue and T. Masumoto: J. Non-Cryst. Solids, 142(1992), 165.
- 22) H. Okumura, H.S. Chen, A. Inoue and T. Masumoto: Proc. 5th Int. Conf. the Structure of Non-Crystalline Materials, Sendai, 1991, J. Non-Cryst. Solids, (1992), 印刷中.
- 23) H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Acta Metall. Mater., 印刷中.
- 24) K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, 117/118(1990), 1.
- 25) J.E. Shelby: J. Non-Cryst. Solids, 49(1982), 287.
- 26) H. Okumura, A. Inoue and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992), 3403.
- 27) G.H. Fredrickson: Ann. Rev. Phys. Chem., 39(1988), 149.
- 28) S. Brawer: 文献15), p. 75.
- 29) H.S. Chen: J. Non-Cryst. Solids, 46(1981), 289.

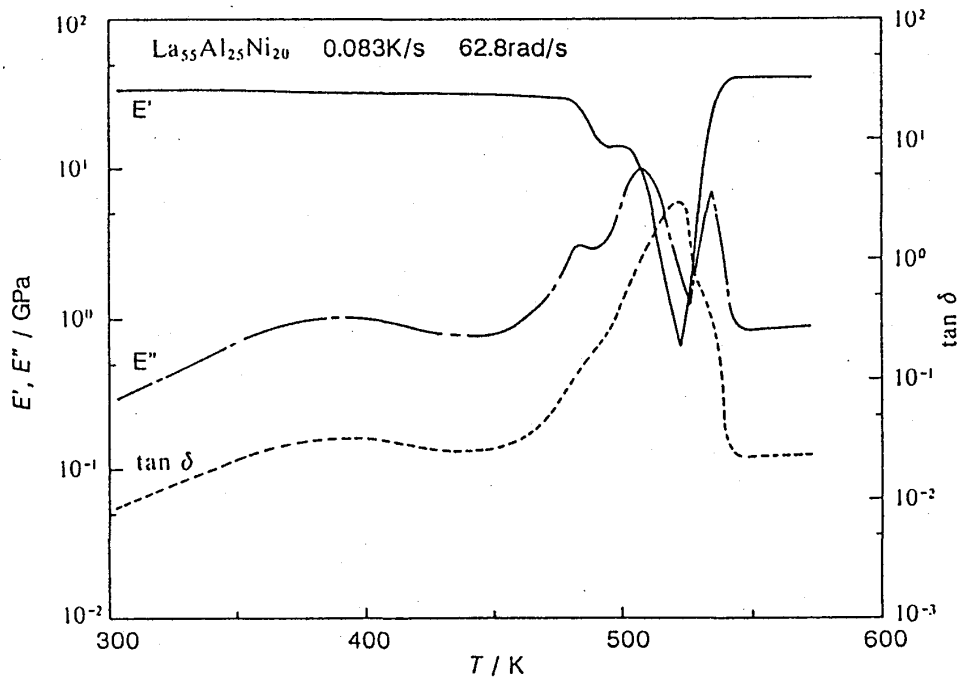


図1. $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶質合金の62.8 rad/sにおける
 E' , E'' および $\tan \delta$ の温度分散⁽⁹⁾

研究会報告

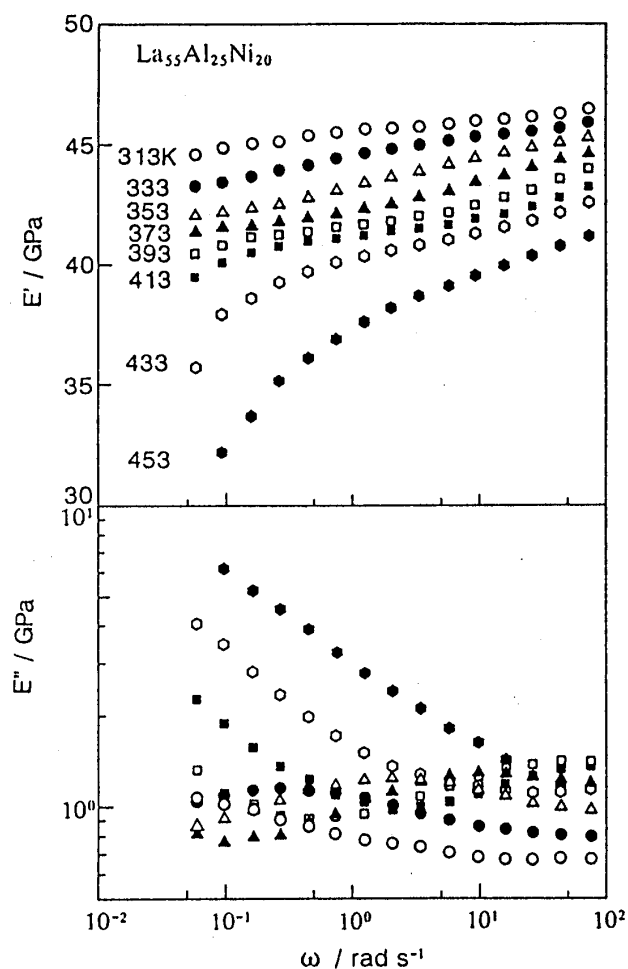


図2. $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶質合金の
 β 緩和が観測される温度域での
 E' および E'' の周波数分散⁽¹⁰⁾

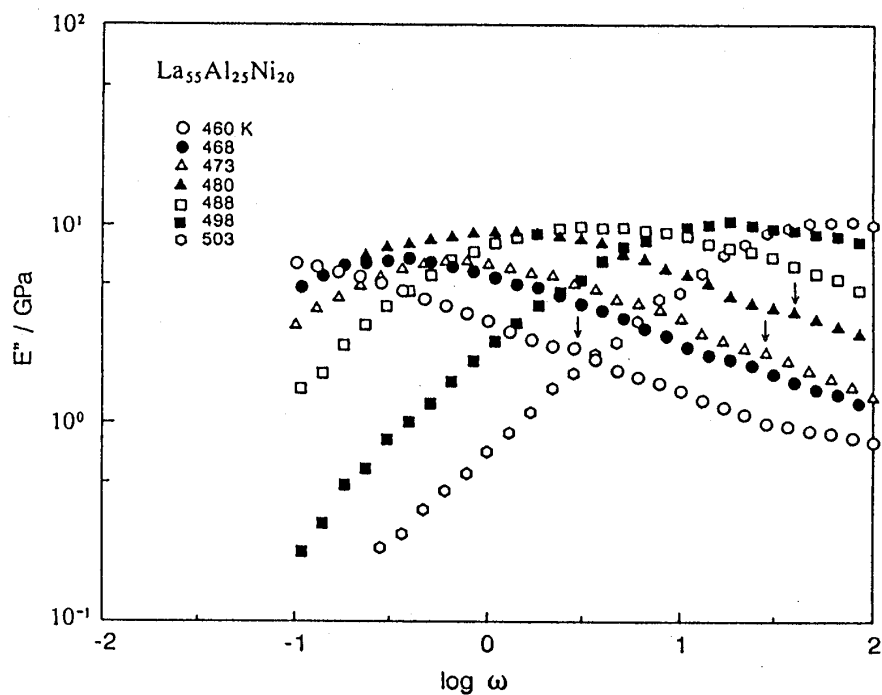


図3. $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_{20}$ 非晶質合金の α_1 および α_2 緩和が
観測される温度域での E'' の周波数分散⁽²¹⁾