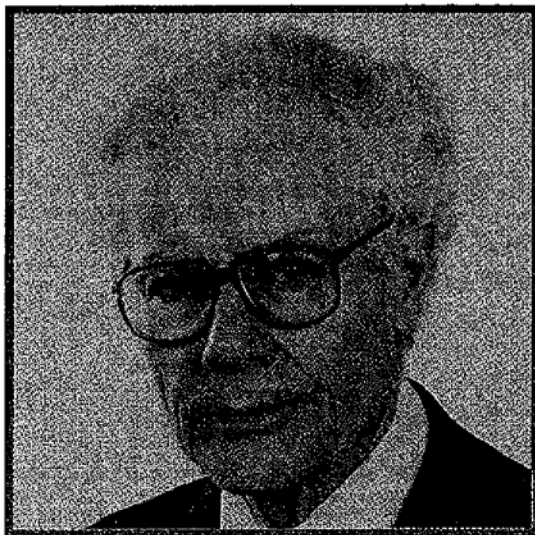


デビッド・ターンブル博士



David Turnbull

ハーバード大学応用物理学教授。
アモルファス状態への転移に関する
理論的予見を行ない、金属(合金)、ポリマ
セラミックス、半導体を含めて
アモルファス材料の生成条件とその安定性
あるいはその構造と性質に関する指導理論を
展開した。協同研究者との実験的裏付けと
相まって、アモルファス材料の
製造に対して、測り知れない貢献を
果たした。1915年生まれ。

主要論文

Turnbull, D.: Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. *Journal of Applied Physics* 21(10):1022-1028, October 1950.

Turnbull, D. and Cohen, M. H.: Concerning Reconstructive Transformation and Formation of Glass. *Journal of Chemical Physics*, 29(5):1049-1054, November 1958.

Turnbull, D. and Cohen, M. H.: On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition. *Journal of Chemical Physics*, 52(6):3038-3041, March 1970.

Spaepen, F. and Turnbull, D.: Atomic Transport and Transformation Behavior, "Metallic Glasses, pp. 114-127, Metals Park, Ohio: American Society of Metals, 1978.

Kui, H. W.; Greer, A. L. and Turnbull, D.: Formation of Bulk Metallic Glass by Fluxing. *Applied Physics Letters*, 45(6): 615-616 (1984).

アモルファス材料の特性

[なぜアモルファスが注目されるのか] アモルファス固体に関する研究は、この30年の間に急速な進展をみた。このような発展をもたらした要因はいくつか考えられる。第1に、秩序立った固体、すなわち結晶固体についての理解がめざましい進歩を遂げた結果、無秩序な形態の解明という問題が、科学における大きなテーマとなったことである。第2に、かつてはガラス状態（アモルファス状態）として存在できるとは考えられなかった材料（たとえば金属合金）が、実際に存在することがわかったからである。第3に、これらの新材料の中に、技術的にみてきわめて重要なものが含まれていたからである。

[アモルファス固体は凝集力の種類によらず存在可能である] 故ポール・デュエと、彼の弟子たちは、ある種の金属を溶かして急冷すると、それがガラス状態になることを発見した。現在では、アモルファス固体の形成にとって本質的に重要なものが、いわゆる凝集力ではないことが明らかになっている。したがって、凝集力が、共有結合、イオン結合、ファン・デル・ワールス結合、金属結合のいずれであっても、アモルファス状態を実現できることがわかっている。

[アモルファスは結晶より不安定] これまでの経験から、すべての物質は、均質あるいは相分離した結晶状態よりも、アモルファス状態の方が安定性が低いことがわかっている。したがって、アモルファス固体を形成して、それを持続させておくためには、熱力学的に安定な結晶化への過程を避け、結晶になることを抑えこまなくてはならない。

[アモルファス作製の基礎的過程] アモルフ

アス固体のように、原子や分子の配列がいわば“凍結された”状態を作るには、次のような3つのステップが必要になる。(1)まず、融解、溶解、高周波加熱、冷間加工などによって、材料をエネルギーの高い状態にする。(2)次に、その材料を、急冷、あるいはある種の凝縮過程によって、エネルギーの低い状態にする。(3)そして、準安定な状態が形成されたならば、今度は運動学的にも準安定な状態にとらえておくため、さらにエネルギーの低い状態へと移してやる。

このような方法でエネルギーを下げていくと、系のとりうる状態はただ1つではなく、いくつかの可能性が生じる。このとき、運動学的には、より安定な状態よりも準安定状態の方をとりやすい、という状況が生まれる。実際、これまでの経験から、通常は運動学的に準安定状態の方をとる場合が多いことが判明しており、そのような準安定状態は、エントロピーが最初の状態と非常に近いものであることが確かめられる。

なぜかという、このような準安定状態へ移行する際、原子の並べかえは最小限にすませることができ、したがって、それに伴うエントロピー変化も最小限でよいからである。つまり、上で述べたような準安定状態が、運動学的にも最も起こりやすい状態となるのである。このように考えると、“原子の並べかえを最小限にすませる”という原則が、原子構造の変化における運動学的な方向を決めるカギになる、との見方をしてもよいだろう。

アモルファス固体は、結晶構造をこわすことによっても作られる。逆にいうと、結晶はアモルファスの中の原子の並べかえによって

原子間の短距離秩序をとり戻すことにより、作られるわけであるが、“原子の並べかえを最小限にすませる”という原則によれば、運動学的にはアモルファスの方が結晶より起こりやすいということになる。しかし、実際にアモルファスを作るといって、なかなかむずかしい問題が起こってくる。というのは、原子を運動学的にとらえておくことが困難であったり、また、結晶化を進めてしまうような熱力学的な要因が大きすぎることもあるからである。

[アモルファスに対する理論的モデル] 共有結合物質、半導体、金属など、さまざまなアモルファス固体の構造を説明するため、各種のモデルが提案されているが、それらは驚くほど似かよっている。こうしたモデルには3つのタイプがある。すなわち、微結晶モデル、連続ランダム・モデル——たとえば連続ランダム・ネットワーク (CRN) や稠密ランダム充填 (DRP) ——、アモルファス・クラスター・モデルである。

微結晶モデルが受け入れられない大きな理由は、溶融物やガラスの結晶化が、常に、結晶粒の粗大化ではなく、結晶核の形成と成長によって起こるからである。さらにいうなら、ガラス形成物質では、過冷却を十分行なわない限り、結晶核が測定にかかるほどの大きさにまで育たないのである。これにひきかえ、結晶成長は、普通、ほんのわずかな過冷却で簡単に測定可能な速度になってしまう。溶融物は、たとえそれが単原子組成のものであっても、結晶核の形成に対して強い抵抗を示す。このことから、3次元の結晶は、一般に、溶融物やガラスにおける原子の短距離秩序性に

関して、何らかの本質的な並べかえが伴わなければならないことがわかる。

このことは、連続ランダム・モデルやアモルファス・クラスター・モデルの結晶についても同じことがいえる。また、X線回折のデータから推定されるガラスの対分布関数は、一般に、微結晶モデルよりも、連続ランダム・モデルやアモルファス・クラスター・モデルの方にうまく合っている。

[ガラス転移温度についての考察] レオロジ-的、熱的、容量分析的に示される構造緩和や溶融物-ガラス転移についても、アモルファス固体の多くのタイプについて非常に似かよっている。結晶化に対する溶融物の運動学的な抵抗が、溶融物-ガラス転移温度とともに急速に増加することは理論的に示されているし、経験的にも確認されている。この場合、温度は $T_{rg} = T_g/T_i$ と定義され、 T_g は実際の転移温度、 T_i は熱力学的な結晶点である。 T_i と T_g の間の準安定な範囲では、結晶成長率は通常の場合、かなり高い。したがって、溶融物を冷却してガラスにするには、この範囲内で、結晶核形成の頻度を無視できる程度にすることが、本質的に重要である。

ケイ酸ガラスやカルコゲン・ガラスのような普通のガラスでは、大量の溶融物をゆっくりと冷却しており、 T_{rg} は0.65あるいはそれ以上になる。これとは対照的に、金属ガラスを形成する溶融物は、結晶化に対してずっと敏感であり、溶融物の T_{rg} の値がずっと低いことを示している。報告されたものでは、0.45から最高0.67の範囲にある。

さらに、溶融・冷却過程によるにせよ凝縮によるにせよ、金属アモルファス固体を形成

するには、非金属ガラスとは対照的に、かなりの程度の均質相不純物が混合していることが、絶対に必要である。純粋なアモルファス金属では、結晶成長を抑制することができない、という証明は多数ある。

ところが不純物の入った金属の場合には、急冷を上手にすれば不純物が並びそろってしまうというような事態を避けることができ、したがって全系がアモルファスのままにとどまることが可能になる。このように金属アモルファスを作るには、不純物の存在が不可欠なのである。また、こうした不純物の添加によって、液化温度が大きく下がり、金属ガラス形成はよりしやすくなる。液化温度の低下をもたらす一般的な効果は、 T_{rg} を上昇させることである。というのは、 T_g は普通、不純物の濃度にはほんのわずかしき依存していないからである。

[アモルファス材料の技術的利用] アモルファス固体のきわ立った特徴は、タイプの異なる材料でも非常によく似ているが、アモルファス固体の技術的利用となると、材料の種類によってかなり違ってくる。共有結合絶縁ガラスが広く使われるのは、絶縁作用だけでなく、透明度がきわめて高い理由による。カルコゲン化合物やアモルファス・シリコンのようなアモルファス半導体では、光電子（オプトエレクトロニクス）的な反応がきわめて有用である。鉄ベースのアモルファス金属は、優れた軟磁性を示し、トランスの芯材としてきわめて重要になっている。またアモルファス金属の中には、きわめて高い耐食性を示すものがあるが、それは、おそらく、アモルファス金属が構造的にも組成の上でも、きわめ

て均質だからであろう。

こうした特性は、ほとんどのアモルファス合金にみられる機械的な強さとあいまって、金属ガラスの技術的重要性が今後とも増大し続けるであろうことを示唆している。