

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06418

研究課題名(和文)非晶質合金中のひずみ緩和温度記憶現象の構造的起源

研究課題名(英文)Origin of temperature memory effect of stress releasing in amorphous alloys

研究代表者

大沼 正人 (Ohnuma, Masato)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：90354208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：応力熱処理を行ったアモルファス合金リボンでは一軸弾性ひずみが導入される。この弾性ひずみは無心力下での再加熱により解放され、異方性は消失する。このとき、ひずみ解放量が最大となる温度が第1段目の熱処理温度を記憶しているという「温度記憶効果」について検討し、凍結ひずみ量は第1段目の熱処理温度が高くなるほど多くなること、1段目の保持時間を変化させるとひずみ解放が最大となる温度がずれることなどから、粘性係数の温度および時間依存性が空間的に不均質に分布しているモデルを構築した。さらにナノインデンテーションの結果から不均質性のサイズは意外なほど大きく、数10nm以上の可能性があることを示した。

研究成果の概要(英文)：Temperature memory effect of stress releasing in amorphous ribbons was studied by transmission XRD, thermal expansion, and nano-indentation. The amount of quenched strain becomes large with increasing annealing temperature. The deviation to higher temperature occurs with increasing the holding time in the first stage, while the opposite happens with decreasing the holding time. Those results can be explained by newly proposed model with hetero-structure of viscosity in the amorphous ribbons. The predicted size of those heterostructure can be relatively large, in the scale from a few 10 to a few 100 nm, suggested by nano-indentation results.

研究分野：散乱・回折、非晶質合金、金属材料

キーワード：凍結弾性ひずみ 非晶質構造の不均質性 熱膨張 粘性の空間不均質性

### 1. 研究開始当初の背景

鉄やコバルトを主成分とする非晶質合金は強磁性を示し、原子構造のランダム性ゆえ結晶磁気異方性を持たず、良好な軟磁気特性を示すため、磁気ヘッドやトランス材料などに利用されてきた。実用に供されるこれらの軟磁性非晶質合金の多くは磁場中熱処理などにより、非晶質リボン作成中に発生する内部ひずみを除去し、使用目的に適した方向に容易軸を付与することが多い。非晶質合金量産法(単ロール法)が開発された直後からすでに注目されてきた応力印加熱処理法は、このような、容易軸制御方法の一つであり、その量産化技術が最近になって確立されてきた

(Herzer et al, US patent#6,645,314 B1)。一方で、その構造的起源については印加応力と磁気異方性エネルギーの関係から磁気弾性効果が有力視されてきたものの、飽和磁歪との相関からは磁気弾性効果では説明できない要素も指摘され、最終的な結論は得られてこなかったが、本研究開始以前に我々のグループにおいて透過X線回折法(t-XRD)を用い、構造異方性の直接観察に成功した(Ohnuma et al, Acta Mater., 60, 1278-1286(2012))。この論文では観測された構造異方性がポストアニーリングにより緩和し、消失することも明らかにされた。以上のことから磁気異方性の起源となっている構造異方性は応力下熱処理により凍結された弾性ひずみによるものであり、ポストアニーリングによりそれが解放(緩和)することを明らかにした(同上論文)。さらに、この緩和量が最大になる温度が応力印加時の熱処理温度を記憶する現象を発見し、このことから非晶質合金内の粘性係数 $\eta$ が空間的に異なっているとに着想に至り、研究を開始した。

### 2. 研究の目的

上述の凍結弾性ひずみの緩和温度が、応力を付与するために行う第一段目の熱処理温度とほぼ同じとなる「熱処理温度記憶現象」の構造的起源について、より深く理解するために、緩和温度のポストアニーリング時の加熱速度や初段の熱処理における保持時間を変えるとどのような変化が起きるのかを熱膨張測定を中心とした種々の手法で調べることで、非晶質合金中の構造不均質性として局所的な粘性係数 $\eta$ の不均質性が存在すること、また、その空間的なサイズがどの程度であるかを検討することを目的とした。

### 3. 研究の方法

種々の組成や応力、温度、保持時間を変えた非晶質合金リボン(Ni基, Co基のリボン)をドイツパキウムシュメルツ社のHerzer博士の協力の下で作成する。これを、北海道大学の透過X線回折装置、熱機会測定装置

(TMA)で温度記憶現象の熱処理条件依存性を調べた。また、連携研究者である物材機構大村博士の協力の下で、ナノインデンテーションにより、機械特性の空間的な不均質性を調べることにした。前者が局所的粘性係数 $\eta$ における温度と時間の効果を、後者が空間分布の効果を検討するための情報を得る目的である。あわせて、大阪大学尾形教授のグループに分子動力学法により、初期的な検討をいただいたものの、現象を再現するには至らず、計算科学的なアプローチは本研究機関内では行わないこととした。

### 4. 研究成果

初年度においては、初段の熱処理温度の異なる試料について検討を行い、図1に示した通り、熱処理温度が高いほど付与可能な凍結ひずみ量が増えることをt-XRDおよび熱膨張測定により見出した。この結果は温度 $T$ が上がることにより一定時間内に粘性的に動ける距離が伸び、粘性的に振る舞う糊付け領域となる領域が増加し、弾性体に振る舞う弾性ひずみを蓄積する領域を効果的にピン留めできるようになったと解釈できる。この解釈の下では、粘性的に動ける距離を伸ばすために、緩和時間 $t$ を長くすることも有効である可能性を示している。この点を検討する目的

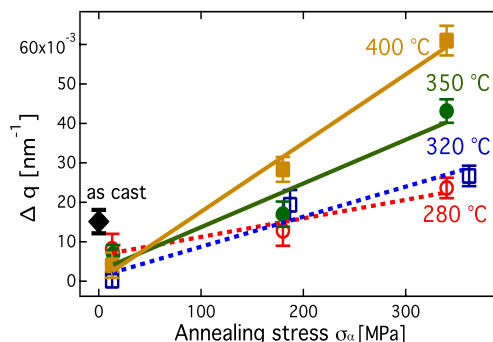


図1 熱処理温度が構造異方性 $\Delta q$ (応力印加方向とそれに垂直な方向のハローピーク位置の差)に及ぼす影響(CoFeMnSiB合金)

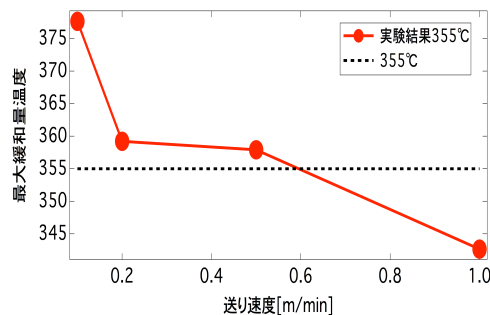


図2 熱処理保持時間(送り速度の逆数)がひずみ緩和の温度記憶特性に及ぼす影響。保持温度は355 °Cの例。(CoFeMnSiB合金)

で、バキュームシュメルツ社の応力負荷を行いながら連続的にリボン熱処理を行えるシステムを用いて、初段の熱処理温度だけではなく、保持時間（リボンの送り速度）も異なる試料を作成し、その弾性ひずみの緩和過程を調べた。その結果、保持時間の長い試料（送り速度が遅い試料）の緩和過程は、一定割合で加熱する等速度加熱実験を行うと、ひずみ緩和が最大となる温度が1度目の熱処理より高温側にシフトし、保持時間の短い試料（送り速度の速い試料）では反対に低温側にシフトする（図2）ことが明らかとなった。これはある距離以上の長さを粘性的動くためには温度の効果に加え、高温におかれている時間が重要になることを示している。したがって、熱処理保持時間を記憶していることに他ならない。以上の結果から、非晶質合金の局所的粘性分布モデルを図3のように構築した。すなわち、局所的粘性係数  $\eta(\mathbf{T}(\mathbf{r}), t(\mathbf{r}))$  は位置ベクトル  $\mathbf{r}$  により緩和温度  $\mathbf{T}$  および時間  $t$  の依存性が異なっている。この原因には局所的な原子配列に起因するものであるが、その差は小さく、直接観察や小角散乱などの散乱手法でもとらえられない程度であると考えている。その結果として物性値の不均質性

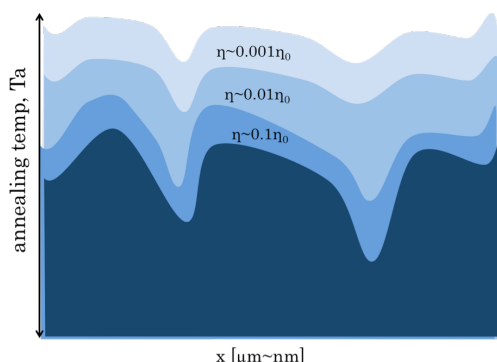


図3 得られた結果から導かれた構造モデル。濃い色は弾性的な領域。薄い色は粘性的な領域

も  $\eta$  の値も含め、観測可能付近質は室温ではごく小さい。しかし、これを加熱すると、ガラス物質の特徴である急激な粘性係数の変化、すなわちガラス遷移が生じる。この時、ガラス遷移温度  $T_g$  付近では粘性が急激に変化する（例えば  $0.8T_g$  から  $T_g$  では粘性係数が10桁以上変化することが知られている）ため、緩和温度および緩和時間依存性のわずかな差により、粘性的に振る舞う領域と弾性的に振る舞う領域とに分かれてくる。検討しているNi基やCo基合金は結晶化前には明瞭な  $T_g$  を示さないタイプの非晶質合金である。本研究では熱処理温度として結晶化が生じない温度を設定しており、最も熱処理温度が高い場合でも、粘性領域の割合は弾性領域のそれに比較して少ないと考えられる。したがって、低めの熱処理温度では弾性ひずみをピ

ン留めする役割の粘性領域の量が少なく、凍結されるひずみ量も少ない。一方、加熱温度が上昇するにつれ、より多くの粘性領域が糊付けとして機能するため、観測される構造異方性は増加すると考えられる。

ここまでの実験結果とそれに基づく構造モデルでは不均質性の大きさについては全く不明である。この不均質性は温度と応力の両方を負荷して初めて顕在化するものであり、これまでの室温での散乱手法や直接観察では空間分布に関する知見を得ることができない。温度と応力の両方を変化させた **in-situ** 実験も今後重要となってくるが、まずは第1段階として室温での応力応答の不均質性について検討した。図4に先端が  $1 \mu\text{m}$  以下の圧子を押し込んだ時の応力と押し込み量との関係を測定するナノインデ

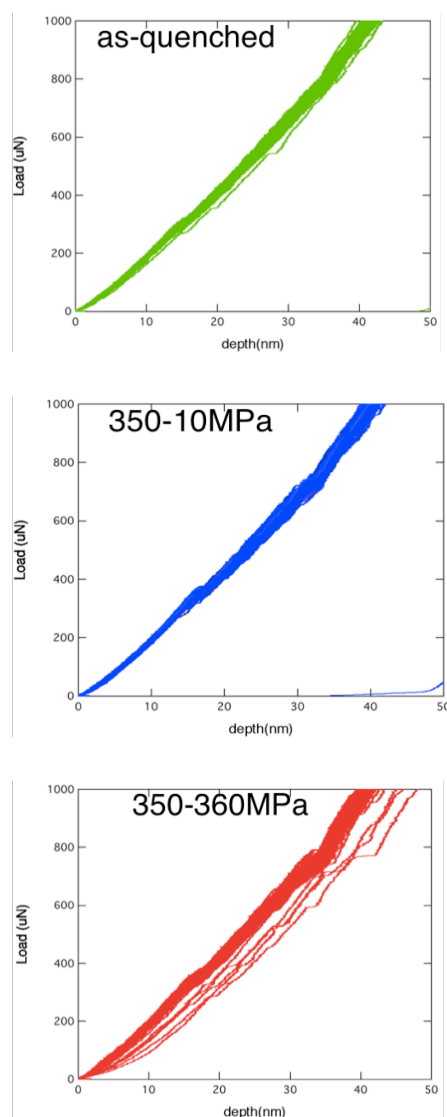


図4 種々の熱処理条件のナノインデレーション測定結果。凍結ひずみ量が最も大きい応力印加熱処理で場所ごとのばらつきが大きくなる

ションを  $\text{Co}_{72.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_4\text{SiB}$  のに対して行った結果を示す。概ね100箇所の異なる場所について測定した結果を合わせて示している。このように、ナノインデンテーション測定 of 応答差が応力なしの熱処理状態で最も小さく、応力を負荷して凍結弾性ひずみを導入した応力熱処理試料で最も大きくなっている。リボン作成ままの **as-Quench** 試料はその中間に来ている。実際に凍結ひずみは応力熱処理試料で最も大きく、リボン作成時の凍結ひずみが含まれている **as-Quench** は応力なしの熱処理試料よりもひずみ量よりも多いことが磁気特性から自明であるとともに、著者らの研究からも明らかとなっている ( **Kozikowski, Scripta materia. 67, (2012), 763-766**). すなわち、この応答差のばらつきのは大きさは局所的な凍結ひずみ量の差による可能性が高い。この結果は弾性ひずみが蓄えられる領域の大きさは原子レベルの大きさではなく、もっと大きなスケール、数 **10~100 nm** の領域に広がっている可能性を示している。研究期間終了後の現在も不均質性のサイズが自明なナノ結晶合金との比較を進めており、不均質性の空間的なサイズを絞り込める可能性がある。また、温度を上げてナノインデンテーションを測定することで、粘性係数の不均質性の空間分布を直接捉えることを目指した研究を進めている。これらにより、ランダムさゆえに均質であると捉えられてきた非晶質合金の空間不均質性について、本研究により明らかになった事実に基づくモデルを深化させていく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. J. Saida, R. Yamada, P. Kozikowski, M. Imafuku, S. Sato, M. Ohnuma, "Characterization of nano-quasicrystal formation in correlation to the local structure in Zr-based metallic glass containing Pd", *Journal of Alloys and Compounds*, 707(2017), 46-50 (査読あり)

2. S. Lan, Y. Ren, X. Wei, B. Wang, E. Gilbert, T. Shibayama, S. Watanabe, M. Ohnuma, X-L. Wang, "Hidden Amorphous Phase and Reentrant Supercooled Liquid in Pd-Ni-P Metallic Glasses", *Nature Communications*, 8:1476(2017), 1-8 (査読あり)

3. P. Kozikowski, M. Ohnuma, M. Ohta, Y. Terakado, Y. Yoshizawa, S. Koppoju, M. Lewandowska, "Small Angle X-ray Scattering Studies of F-Si-Cu-B Melt Spun Ribbons", 58(2017), 981-985 (査読あり)

[学会発表] (計 8 件)

1. Masato Ohnuma, Temperature Memory Effect of soft magnetic amorphous ribbons, nano 2018 (招待講演, 国際学会), 2018

2. Masato Ohnuma, Temperature memory effect of amorphous ribbons and their structural origin, International Symposium on metastable, amorphous and nanostructure materials (国際学会), 2017

3. 橋本龍一、大沼正人、Giselher Herzer、ナノ結晶軟磁性合金におけるクリープ磁気異方性の熱処理温度依存性、日本金属学会 春期講演大会、2016

4. Masato Ohnuma, Structural origin of creep induced magnetic anisotropy of amorphous alloys, the 16th Czech and Slovak Conference on Magnetism (招待講演, 国際学会), 2016

5. 大沼正人, 応力誘起構造異方性の緩和過程から見た非晶質合金中の構造不均質性, 平成 28 年度金属ガラス・ナノ金属結晶材料合同講演, 2016

6. Masato Ohnuma, Ryu-ichi Hashimoto, Pawel Kozikowski, Giselher Herzer, "Structural Anisotropy in amorphous and nanocrystalline alloys annealed under stress", Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology (招待講演, 国際学会), 2015

7. Ryuichi Hashimoto, Masato Ohnuma, Giselher Herzer, Correlation between Structure and Magnetic Anisotropy and their temperature dependence in Fe-based Nanocrystalline alloys, Donostia International Workshop on Energy, Materials and Nanotechnology (国際学会), 2015

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
特になし。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大沼 正人 (OHNUMA, Masato)  
北海道大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：90354208

研究者番号：

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )