

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18227

研究課題名(和文) 残留アモルファス構造評価による結晶化メカニズムの新規解明

研究課題名(英文) Clarification of crystallization mechanisms through evaluating a residual amorphous state

研究代表者

山田 類 (Yamada, Rui)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：40706892

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：急冷装置機構を新たに構築し、それを用いて様々な段階のランダム構造を有する金属ガラスバルク試料の作製に成功した。Zr系、Pd系試料を過冷却液体温度域で熱処理後、TEMを用いて核生成/成長段階を確認し、それらの残留アモルファス構造を粘弾性測定により評価した。当初の目的であったガラス内部のどの領域で核生成/成長が生じるかを特定することはできなかったが、残留アモルファス状態の厳密な評価から、エネルギー/体積的にみて一見相反する方向の現象(結晶化/構造若返り)がガラス内部で同時に存在し得る可能性を初めて明らかにした。

本研究課題を通じてガラス状態と結晶化との関係性に関する新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Rapid cooling system for bulk metallic glassy samples was constructed and Zr, Pd based samples with various random structures were successfully prepared. TEM observations were conducted to observe the initial nucleation and crystal growth stages in metallic glasses and viscoelastic measurements were performed to evaluate the residual amorphous states. It was difficult to clarify which relaxation regions relates to each crystallization step, but we got another new findings concerning the crystallization of metallic glasses. We revealed for the first time that the crystallization and rejuvenation area, which are apparently opposite energy state regions, can be coexisted in the glassy structure.

Our findings will provide beneficial information for the crystallization studies of metallic glasses.

研究分野：金属ガラス

キーワード：残留アモルファス構造 結晶化

1. 研究開始当初の背景

金属ガラスの研究分野において結晶化挙動の理解は必要不可欠であり、その解明は、金属ガラスのバルク化や実用化に直接関わるため、非常に重要である。これまでの研究では、結晶化はそれ以前の金属ガラスのアモルファス構造状態に影響され得ることが示唆されている^{1, 2)}。しかしながら、**アモルファス構造制御は非常に困難**であり、**ガラス状態と結晶化との関係性は十分に明らかにできていない**。

過去に、金属ガラスの内部構造は完全なランダムではなく、一種の動的不均一性が存在することが示されている³⁾。ランダム構造内に原子が**”密な領域”**と**”疎な領域”**が存在し、それぞれ **緩和**、**緩和領域に相当**すると考えられている。金属ガラスの結晶化は主に原子拡散に起因すると考えられており、**結晶化の起源(核生成)は原子配列が”疎な領域”から起こるものと一般には予想されるが、これまでそれを明確にした例はほとんどない**。また、**結晶化成長(核成長)においても、ガラス内部のどの領域で進行するかは依然不明**である。従来から行われている直接的な観察手法では、結晶化領域がガラス内部のどの領域に対応しているかを議論することができず、その特定が困難であることが主な理由である。

そこで我々は、**残留アモルファス状態を評価することで結晶化の起源がどの領域に起因するのかを明らかにできるのではないかと考えた**。従来から行われてきた粘弾性測定手法は、ガラスの内部構造を大きく反映したデータが得られるため⁴⁾、結晶化させる前と後の残留アモルファス状態を比べることで、結晶化のメカニズムを解明できるものと考えた。また、**同様の評価から、結晶化の成長段階においても、どの領域が核成長に大きな影響を及ぼすかを調査できるものと予想した**。

本研究課題では、バルク試料の急冷により様々な段階のランダム構造を有する試料を初め準備し、粘弾性測定手法を通じた残留アモルファス状態の精密な調査から、金属ガラスのガラス状態と結晶化との関係性の解明、さらには最終的に結晶化抑制につながる知見を得ようとすることを目指す。

2. 研究の目的

結晶化の核生成及び核成長が金属ガラス試料内のどの領域で起こるかを、**残留アモルファス構造状態評価というこれまでにない全く新しい概念**を通じて明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

初めにバルク試料を対象とした急冷装置機構を新たに開発した。高周波加熱による高速昇温及び He ガス噴射による急冷ユニットを兼ね備えた装置を構築し、それを用いて

Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラス ($T_g=702$ K, $T_x=784$ K) バルク試料(リボン, ロッド材等)の熱処理を行った。まず、過冷却液体温度域内の 740 K ($1.05T_g$) を熱処理温度に選択し、そこから徐冷 (20 K/min) (緩和試料) 及び急冷 (200~250 K/min) (急冷試料) を行うことで異なる段階のアモルファス構造形成を試みた。また、DSC 熱分析によりあらかじめ作成した TTT 曲線をもとに、緩和試料に対して、再度、過冷却液体温度域内の 740 K まで加熱後、急冷を施した試料(回復熱処理試料)も準備した。各試料に対して粘弾性測定を行い、内部構造状態を検討した。また、各試料の TEM 観察を行い、結晶相析出の有無を確認した。結晶化成長過程に関しては、過冷却液体の熱的安定性のより高い Pd 系試料を用いた。Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 金属ガラス ($T_g=567$ K, $T_x=648$ K) のバルク試料を 2 種類の過冷却液体温度域 (593 K = $1.05T_g$, 620 K = $1.09T_g$) まで加熱し、20 K/min で徐冷(緩和試料)を行った。その後、それら緩和試料に対して再度、過冷却液体温度域内の各温度まで加熱後、急冷 (~200 K/min) を施した。各試料に対して TEM 観察により結晶相の有無を確認し、X 線により析出相の相同定を行った。また、DSC 熱分析から得られる結晶化発熱エンタルピーにより結晶化分率を算出した。残留アモルファス状態は粘弾性測定により評価した。

4. 研究成果

【平成 28 年度】

(1) バルク材を対象とした急冷装置機構の構築

バルク材を数百 K/min で精密に制御しながら急冷できる装置は、我々の知る限りこれまで存在していない。そこで数 cm 長さのリボン材及びロッド材が急冷可能となるよう、ある一定の容積を有する炉に高周波加熱ユニット及び He ガス冷却機構を兼ね備えた急冷装置を新たに構築した。それにより、過冷却液体温度域からおおよそ 200~250 K/min の速度の冷却を達成し、急冷履歴を経たバルク試料を準備することに成功した。

独自に構築した本装置によって、**アモルファス構造を精密に制御・統一することが可能となった**。またロッド材を対象とした熱膨張測定や、リボン材を対象とした粘弾性測定等、**ガラス状態の評価手法も大幅に広がった**。

(2) 様々な段階のランダム構造を有する Zr 系金属ガラスの試料準備・評価

Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラスを対象として、過冷却液体温度域内の 740 K で熱処理後、20 K/min で徐冷した緩和試料、並びに 250 K/min で急冷した急冷試料の粘弾性測定結果を図 1 に示す。両試料において、おおよそ 720 K、600 K 辺りにピーク及び肩が見受けられたが(ここではピーク温度 T_{peak} で規格化したデータを載せる)、これらはそれぞれ **緩和**、**緩和に相当するシグナル**であると考えられる。ここ

で両曲線を比べてみると、緩和のシグナルに大きな変化が見られないのに対し、緩和にはそれぞれの試料で大きな違いが見受けられた。徐冷試料と比べて急冷試料ではそのシグナルが大きくなっており、緩和領域の異なるガラスを形成することに成功した。

過冷却液体温度域からの冷却速度を変化させることで、様々な段階のランダム構造を有する Zr 系金属ガラス試料を作製できる可能性を示した。

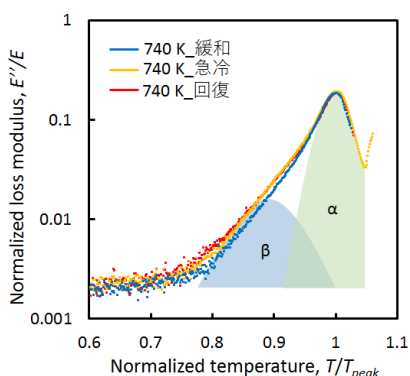


図 1 各試料の粘弾性測定結果

(3) 微細結晶析出のための熱処理条件の検討

アモルファス母相内に微細結晶を析出させる条件を検討するために、結晶化の TTT 曲線を初め作成した。その後、その図をもとに、緩和試料を再度、過冷却液体温度域内の 740 K で 2 min 保持後、おおよそ 250 K/min の急冷を施した回復熱処理試料を準備した。その試料に対して TEM 観察を行ったところ、イメージ図及びディフラクションパターンからはアモルファス相単相からなっていることを示唆する結果が得られたが、収差補正 TEM を用いた観察では、数 nm スケールで原子が規則化している領域が存在することを示す痕跡を確認した(図 2)。これは結晶化の起源であると考えられ、**精密な熱処理によって、核生成初期段階の試料を準備することに成功した。**

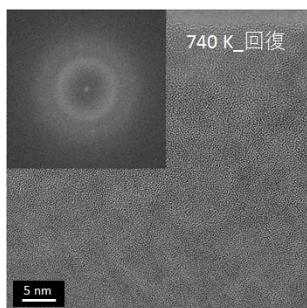


図 2 収差補正 TEM 観察結果

【平成 29 年度】

(4) 残留アモルファス構造の評価及び析出相

の同定

(3)の手順で得られた回復熱処理試料の析出相を収差補正 TEM により観察し、その同定を試みたが、そのサイズが小さかったために、相を特定するまでには至らなかった。また、同試料の残留アモルファス状態を検討するために、粘弾性測定を行ったが(図 1)、アモルファス状態を完全に維持した急冷試料と比べて、粘弾性のシグナルにそこまで大きな違いは見られなかった。緩和シグナルの低温側の裾野($T/T_{peak} \sim 0.8$)においてわずかな違いがあるようにも見て取れるが、それが規則化が生じたことによる差異であるかは明確ではない。

(5) 結晶成長後の残留アモルファス構造評価及び結晶相の同定

金属ガラスの結晶化成長速度は一般に早く、そのため、結晶相を成長させると同時にアモルファス相を試料内に残留させることはしばしば困難である。そこで、そのような組織を比較的容易に形成する目的から、当初の予定とは少し変更して、過冷却液体がより安定な Pd 系金属ガラスを用いて⁵⁾、結晶化成長の過程について議論することとした。Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ 金属ガラスを用いて、593 K 及び 620 K の各温度で 2 min 保持後、20 K/min の冷却速度で徐冷を行い、再度各温度で熱処理後、おおよそ 200 K/min の冷却速度で急冷を行った。図 3 に各試料の TEM 観察結果を示すが、593 K で熱処理を行った試料はアモルファス相単相から成っていた一方、620 K で熱処理を行った試料ではおおよそ 1 μm サイズの結晶相がアモルファス母相中に析出していることが確認された。これは Zr 系で見られた規則化のスケール(~数 nm)と比べて非常に大きく、既に結晶成長段階に入っていると言える。また、DSC 熱分析により 693 K で熱処理を行った試料の結晶化分率を見積もったところ、それはおおよそ 13%と算出され、アモルファス母相が依然多く残留していることも確認することができた。X 線を用いて析出相の相同定を行ったところ、本合金と似た組成の試料において既に報告されている Pd₁₅P₂ が析出していることを示唆するピーク

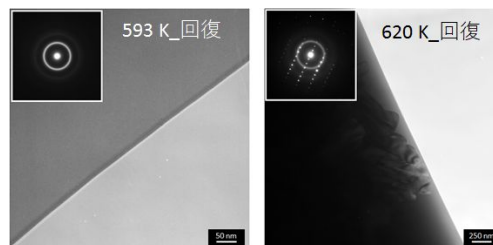


図 3 TEM 観察結果

が見られた⁶⁾。

以上の結果から、厳密な熱処理によって、**アモルファス母相を残留させつつ核成長段**

階に至った試料を準備することに成功した。そこで、各試料の粘弾性測定を行ってみたが(図4)、両曲線ともほぼ重なり合い、この結果からも結晶化成長がガラスのどの領域に参与しているかを特定することはできなかった。

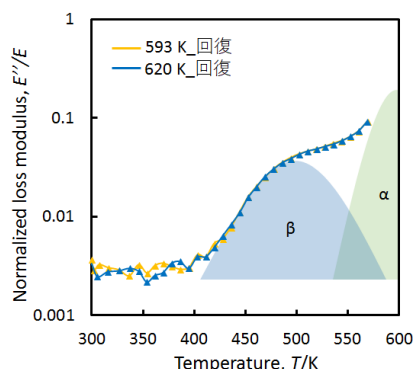


図4 各試料の粘弾性測定結果

(6) ガラス状態と結晶化との関係性

残念ながら、当初の目的であった「金属ガラスの結晶化の核生成及び核成長がいったいどの領域で起こるのか」という疑問に対する明確な答えを出すことはできなかった。ただ、本研究課題を通じて、これまで解明されていなかったガラス状態と結晶化との関係性に関して新たな知見を得ることができたので以下に示す。

Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラスの急冷試料及び回復熱処理試料に対して、比熱測定、熱膨張測定、粘弾性測定を行ってみたが、それらの曲線は両試料においてほぼ重なりあうことが確認された。両者は過冷却液体温度域からの最終の冷却速度が同じであるために、ほぼ同等のガラス状態を示したと考えられる。しかしながら、結晶化の TTT 曲線では、回復熱処理試料の結晶化の潜伏時間が緩和試料のそれよりも短くなっており、ガラス状態がほぼ同等であると考えられたにも関わらず、結晶化に対する抵抗力は両試料で大きく異なることが示唆された。収差補正 TEM 観察においても、急冷試料と回復熱処理試料とではその様子が異なり、急冷試料ではアモルファス相単相からなっていることが確認されたが、回復熱処理試料では、既に述べたように規則化領域が存在していることが確認された(図2)。

これまで、**過冷却液体温度域で熱処理を施すと、過去の熱履歴が消去され、そこから熱履歴が新たに書き換えられていく**と考えられていた。しかしながら**本研究課題を通じて我々が明らかにしたことは、過冷却液体温度域での熱処理を施した後も、依然として過去の熱履歴を記憶している**ということである。また、回復熱処理試料は緩和試料と比べてエネルギー/体積的に高い/大きい状態にあることを比熱測定、熱膨張測定、粘弾性測定結果から確認したが、結晶化の潜伏時間及び収差補正 TEM 観察結果からはそれとは逆

方向である結晶化へと向かう現象が生じていることを示唆する結果を得た。**回復熱処理手法を通じて、ガラス内部に、“熱の蓄積による規則化領域(エネルギー/体積が低い/小さい方向に向かう現象)”と“過冷却液体温度域からの急冷により形成された若返り領域(エネルギー/体積が高い/大きい方向に向かう現象)”がガラス試料内部に同時に存在し得ることを世界で初めて明らかにした。**

以上の成果は、**ガラスの熱履歴に対するこれまでの常識を覆す**ものであり、さらに今後、金属ガラスの結晶化挙動を考察する上で、**結晶化が原子拡散におおむね支配されると考えられてきた過去の見解に新たな知見を与え得る**ものである。本研究成果は、最終的に論文としてまとめ報告した。

<引用文献>

- 1) Mater. Trans., JIM 41, (2000), 1379-1384.
- 2) Scripta Mater. 44, (2001), 2369-2372.
- 3) J. Chem. Phys. 125, 154502, (2006).
- 4) National Science Review 1, (2014), 429-461.
- 5) Intermetallics 10, (2002), 1141-1147.
- 6) Material Science Forum 386-388, (2002), 105-110.

5. 主な発表論文等

【雑誌論文】(計 1 件)

Crystallization Behavior of Thermally Rejuvenated Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ Metallic Glass, **R. Yamada**, N. Tanaka, W. Guo, J. Saida: Materials Transactions 58 (2017) 1463-1468, 査読有。

(第 28 回 日本金属学会若手講演論文賞 受賞)

【学会発表】(計 2 件)

[国内会議]

第 160 回 日本金属学会春期講演大会 (東京, 2017), 回復熱処理を利用した金属ガラスのガラス状態と結晶化との関係性の検討, **山田 類**, 田中 直行, 郭 威, 才田 淳治。

[国際会議]

2016 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, 2016), Rejuvenation mechanism and crystallization behavior of Zr-based metallic glass, **R. Yamada**, N. Tanaka, W. Guo, J. Saida.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 類 (YAMADA, Rui)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号: 40706892

(2) 研究協力者

田中 直行 (TANAKA, Naoyuki)

東北大学・大学院工学研究科・院生

郭 威 (GUO, Wei)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・
教育研究支援者

才田 淳治 (SAIDA, Junji)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・
教授