

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06882

研究課題名(和文)バルク金属ガラス形成における非金属元素の微量添加効果の解明

研究課題名(英文) Effects of Minor Addition of Non-metallic Elements on Bulk Metallic Glass Formation

研究代表者

水野 章敏 (MIZUNO, Akitoshi)

函館工業高等専門学校・一般系・准教授

研究者番号：10348500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属元素を主成分とするバルク金属ガラスについて、ガラス形成能に及ぼす非金属元素の微量添加効果を巨視的および微視的観点の双方から解明することを目的とした。構成元素数の最も少ない二成分系バルク金属ガラスであるCu-Zr系バルク金属ガラスについては、試料中に含有する酸素量を0.2 at.%程度から0.3 at.%程度までわずかに増加させることよりガラス形成能が向上することを示した。これらのガラス形成能の向上については、Zr融体への酸素の溶解度が高いこと、酸素の溶解により粘性が増加することと関連付けて定性的な説明を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来はバルク金属ガラスを作製することが困難であった二成分系合金を対象として、非金属元素の微量の添加がガラス形成能を高める要因について明らかにした。特に、ガラス形成能を妨げる代表的な元素である酸素の量について、一定程度までは逆にガラス形成能を高めることを無容器凝固法を利用した実験により直接的に示した。本成果によりバルク金属ガラスの形成に高価な金属元素が必要な合金についても、代替の元素として微量の酸素を用いることでバルク金属ガラス形成の可能性を示唆した。

研究成果の概要(英文)：Effects of oxygen content on the glass forming ability of bulk metallic glass-forming alloys have been investigated by the in situ observation of the cooling process during the containerless solidification using an aerodynamic levitation technique. The oxygen content of approximately 0.3 at.% enhanced the glass forming ability and led to the formation of bulk metallic glass when compared to the alloy containing approximately 0.20 at.% of oxygen. The effect of oxygen on glass forming ability has been qualitatively described in terms of reducing the critical cooling rate of the alloy due to the increase in viscosity.

研究分野：金属融体

キーワード：二成分系バルク金属ガラス 無容器凝固 ガラス形成能

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

超急冷を用いずに直径 1mm を超えるバルク金属ガラスとなる合金が約 30 年前に見出されて以来、数百種類以上の合金および合金群が開発されてきた。現在では、構造材料として優れた機械的性質をはじめとして軟磁性や半導体的特性などにより、一部の合金は実用化されており、さらに応用の範囲を広げるべく研究が進んでいる。一方、物性物理学に残された最後のフロンティアとも言われるガラス転移の本質を探るため、放射光や中性子を用いた回折実験に加え、分子動力学法などを駆使することにより原子スケールの視点からも精力的に研究が進められている。近年では、金属ガラス形成物質の液体構造とその構造の壊れやすさを示すフラジリティとの関連を中心に注目が集まっている。ガラス形成能を考察するにあたって、過冷却液体の熱力学的安定性の要因を解明することが最も重要である。このバルク金属ガラスの生成プロセスにおいて、酸素をはじめとした金属と化合物を形成しやすい元素の存在は、結晶核形成を促進するためにガラス形成能を下げると考えられている。ところが近年では、幾種かのバルク金属ガラスについて、酸素あるいは窒素をごくわずかに (0.1 at.% オーダー) 含有する場合、ガラス化の困難であるはずの組成においてもガラス化が可能との報告がなされている。これらの報告では、融体中に含まれる微量の化合物が結晶初相の析出を抑制し、過冷却液体状態が安定化するとしている。実際、申請者らも 2 成分系の Cu-Zr 合金を対象として含有酸素量の違いによりガラス形成能が異なることを確認した。したがって、バルク金属ガラス形成における非金属元素の添加効果について明らかにする必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、金属元素を主成分とするバルク金属ガラスを対象とし、ガラス形成能に及ぼす非金属元素の微量添加効果を巨視的および微視的観点の双方から明らかにすることである。特に、構成元素数の最も少ない 2 成分系バルク金属ガラスについて、酸素や窒素などの微量添加元素がガラス形成能に与える効果を過冷却液体の熱力学的性質および局所構造の知見をもとに明らかにする。具体的には、1) 無容器凝固法による微量元素添加二成分系バルク金属ガラスの創製、2) 金属ガラス形成合金の過冷却液相における幾何学的原子配置と熱力学的諸物性との関連解明、そして、3) 過冷却液相において微量非金属元素が金属ガラス形成能へ果たす役割の解明を目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、2 成分系バルク金属ガラス作製に実績のある無容器凝固法を用い、ガラス形成過程における微量添加元素の影響を詳細に調べた。直径 2mm 以上のバルク金属ガラス形成のために重要な雰囲気制御を特化した無容器ガス浮遊装置を完成した。また、金属ガラス作製のための条件を整理し、条件の最適化を行った。既に製作済みのステンレス製真空チャンバーを用い、特に雰囲気ガスに含まれる不純物ガスの影響を取り除くため、真空度の向上および不純物ガスの除去を実施した。試料としては、既にバルク金属ガラスの作成に成功している Cu-Zr 系合金をはじめとして、Hf-Cu 系や Ni-Nb 系などの高融点合金を中心に無容器凝固によるバルクガラス化を試みた。合金材料中に含まれる元素分析は、不活性ガス融解ガスクロマトグラフを中心とした定量分析を実施し、熱分析や X 線回折法を利用してガラス転移温度や結晶化温度をはじめとしたガラス形成能と関連のある特性を評価した。さらに、放射光 X 線回折による融体からガラスへ変化する際の構造情報から、ガラス化の際に晶出する結晶相との関連も含めて過冷却構造の安定性について知見を得た。

### 4. 研究成果

従来はバルク金属ガラスを作製することが困難であった二成分系合金を対象として、非金属元素の微量の添加がガラス形成能を高める要因について明らかにした。特に、ガラス形成能を妨げる代表的な元素である酸素の量について、一定程度までは逆にガラス形成能を高めることを無容器凝固法を利用した実験により直接的に示した。本成果によりバルク金属ガラスの形成に高価な金属元素が必要な合金についても、代替の元素として微量の酸素を用いることでバルク金属ガラス形成の可能性を示唆した。

具体的には、構成元素数の最も少ない二成分系バルク金属ガラスである Cu-Zr 系合金を対象として、試料中に含有する酸素量を 0.2at.% 程度から 0.3at.% 程度までわずかに増加させること

よりガラス形成能が向上することを示した。特に無容器凝固法を用いることでガラス形成過程の冷却速度を任意に変化させ、ガラス形成が可能な臨界冷却速度の見積もりを可能とした。臨界冷却速度の見積もりおよび熱分析により Cu-Zr 系合金のガラス形成能の向上について確認した。また放射光 X 線を使用した時分割 X 線回折実験を実施することにより、合金が含有する酸素量のちがいにより、凝固過程におけるガラス形成およびガラス母相に析出する結晶相を直接観測することに成功した。Cu-Zr 系合金のガラス形成能向上における酸素の効果としては、Zr 融体への酸素の溶解度が高いことからガラス形成を妨げる酸化物が形成されにくいこと、酸素の溶解により合金液体の粘性が増加することと関連付けて定性的に説明した。Cu-Zr 系以外の合金として、Ni-Zr 系合金、Cu-Hf 系合金、Ni-Nb 系合金、Fe-B 系合金について、酸素量あるいは窒素量を変化させて無容器凝固法を用いたバルクガラス化を試みたが、残念ながらバルクガラス化には至らなかった。今後は Cu-Zr 系合金以外の合金系について、非金属元素の微量添加効果について明らかにすることにより、より容易にバルクガラスの作製を実施することが可能な合金群が発見されることを期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 水野章敏, 増野敦信, 岡田純平, 石川毅彦	4. 巻 52
2. 論文標題 無容器浮遊法を用いたガラスおよび高温融液の構造と物性	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 349-351
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Mizuno Akitoshi, Harada Takeshi, Watanabe Masahito	4. 巻 257
2. 論文標題 Effect of Minor Addition of Oxygen on Bulk Metallic Glass Formation of Binary Cu <sub>2</sub> Zr Alloys via Containerless Processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (b)	6. 最初と最後の頁 2000140-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssb.202000140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Ohara, Y. Onodera, S. Kohara, C. Koyama, A. Masuno, A. Mizuno, J. T. Okada, S. Tahara, Y. Watanabe, H. Oda, Y. Nakata, H. Tamaru, T. Ishikawa, and O. Sakata	4. 巻 37
2. 論文標題 Accurate Synchrotron Hard X-ray Diffraction Measurements on High-Temperature Liquid Oxides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Microgravity Science and Application	6. 最初と最後の頁 370202-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15011/jasma.37.2.370202	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 尾原幸治, 水野章敏, 岡田純平, 小原真司, 石川毅彦	4. 巻 33
2. 論文標題 放射光X線散乱と無容器浮遊法による液体の構造・物性研究～高温1～	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本放射光学会誌	6. 最初と最後の頁 112-119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 A. Mizuno , T. Harada , M. Watanabe
2. 発表標題 Bulk metallic glass formation of binary Zr-Cu Alloys promoted by containerless processing and oxygen content
3. 学会等名 14th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野章敏
2. 発表標題 二成分系Zr-Cu合金の無容器凝固によるバルク金属ガラス形成過程の時分割X線回折および微量酸素の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	尾原 幸治  (OHARA Koji)  (00625486)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・放射光利用研究基盤センター・主幹研究員   (84502)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------