

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006 ~ 2008

課題番号：18560649

研究課題名（和文）低温における金属ガラス中の超音波異常伝播と構造不安定性

研究課題名（英文）Abnormal Propagation and Structural Instability of Metallic Glasses in Low Temperature

研究代表者

深見 武 （FUKAMI TAKESHI）

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20037261

研究成果の概要：

金属ガラスの As-grown 試料と T_g 直下の温度で熱処理した試料を用いて、縦波および横波の音速から、縦弾性定数（圧縮弾性定数） c_{11} と横弾性定数（ずり弾性定数） c_{44} を求め、構造変化と緩和現象が機械定数に及ぼす効果を調べた。また、これらの機械定数の温度依存性を室温から液体窒素温度までの範囲で測定し、低温領域での構造の安定性を調べた。

研究対象の金属ガラス材料として、Zr 基金属ガラスの中で、構成成分比が最適化され、また優れた機械的性質を持つ $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ 、これまで見出された金属ガラスの中で、最大の金属ガラス生成能を持つ、Pd 基金属ガラス、これらに加えて、これまで発見された金属ガラスの中で、最低のガラス転移温度を有する Ca-Mg-(Cu,Ag)系金属ガラスを選んだ。最近発見された $Ca_{57}Mg_{19}Cu_{24}$ をはじめとする Ca-Mg-(Cu,Ag)バルク金属ガラスの特徴は種々の金属ガラスの中で（1）低密度、（2）低ヤング率、（3）低ガラス遷移温度、（4）広い過冷却液体領域を持つことである。このような特性を持つ Ca 基金属ガラスは比較的低温（過冷却液体領域）でプラスチック金型により形状を転写することが可能であり、被転写材料として、また、骨と同程度のヤング率を持つため、生体材料への利用も期待されている材料である。しかし、発見されて間もないので弾性定数等の機械的性質は明らかにされていない。

密度増加率と静的機械特性値とは線形の相関を示した。As-grown 試料と熱処理試料の静的機械定数を比較すると、ヤング率、剛性率及び体積弾性率は密度増加率に比例して増加し、一方、ポアソン比は Ca 基金属ガラスでは比例して減少傾向にあったが、Zr 基金属ガラスと Pd 基金属ガラスでは試料に依存して、わずかに増減し、明確な傾向は得られなかった。また、ヤング率、剛性率及び体積弾性率は密度の変化率に比べて 10~20 倍程度大きく変化することが明らかとなった。試料の静的機械定数は、構造緩和による密度変化に対して敏感であると考えられる。また結晶化することにより、機械定数はその変化率が格段に大きく変化し、金属ガラスの特性が失われることを示している。

縦波音速変化より c_{11} の温度変化 $c_{11}(T) = (c_{11}(T) - c_{11}(288K)) / c_{11}(288K)$ と横波音速変化より、 c_{44} の温度変化 $c_{44}(T) = (c_{44}(T) - c_{44}(288K)) / c_{44}(288K)$ を得た。それぞれの温度依存性においては、定量的には異なる振る舞いが観測されたが、（1）温度降下とともに 200 K 以下で音波伝播が不能になる、（2）温度上昇に伴い約 200 K 近傍で音波伝播が復活する、（3）260 K 以上の温度では温度依存性に履歴がないことは共通に観測された。200 K から 260 K までの温度領域の音速の振る舞いは、試料ごとに異なる振る舞いを示した。熱処理によって、温度依存性の異常性は、定性的にはよく似た振る舞いを示した。これらの異常温度依存性については、原因の究明ができず、今後の課題として残された。全体的に弾性定数の温度依存性における変化率は、熱処理によって上昇した。原因として低温側における試料の熱収縮の効果に起因するのではないかと考えられる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,400,000	0	1,400,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	600,000	4,000,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：力学物性

1. 研究開始当初の背景

金属ガラス合金は、結晶金属合金では実現できない優れた特性、高い引張強度と低ヤング率、過冷却状態での低粘度が寄与する高易加工性、高耐食性を持つ。融液からの急冷で形成される準安定状態、アモルファス状態は、本質的に準安定状態であるので、時間経過と共に安定状態へ緩和する。この緩和現象は、急冷過程で内包された過剰自由体積の拡散と移動を伴う。金属ガラスの緩和の機構と緩和に起因する諸性質の変化を調べることは、金属ガラスの構造の理解に不可欠であるために、最近、活発に研究されている。

これまで、金属ガラスの緩和現象、構造の安定性の研究は、ほとんどがガラス転移温度近傍で行われてきた。緩和時間は、温度低下とともに、指数関数的に長くなるので、室温以下では実用上緩和は無視される。従って、室温以下では、安定したアモルファス構造を維持すると考えられる。

構造緩和は原子の結合の変化と深く結びつい

ているので、構造緩和の前後では、弾性定数やヤング率、ポアソン比等の静的機械定数が変化し、構造緩和の程度と静的機械定数の変化の度合いとは深く相関することが予想される。この方面の系統的な研究は進んでいない。

また、最近、我々は、室温以下の温度領域で、超音波音速の温度依存性と電気抵抗の温度依存性に、構造変態を示唆する履歴現象を見出した。この履歴現象は、ガラス転移温度 T_g 直下で熱処理した試料では著しく弱くなる。この履歴現象が構造の不安定によるものと仮定すると、室温以下の低温で、構造が不安定になる要因とその実態を明らかにしなければならない。この現象の本質を明らかにすることは、金属ガラスの構造を理解するために不可欠と考える。

2. 研究の目的

上記研究の背景を踏まえて、Zr 基金属ガラスの中で、構成成分比が最適化され、また優れた機械的性質を持つ $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ 、これまで見出された金属ガラスの中で、最大の金属ガラス生成

能を持つ、Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀ 金属ガラスや Pd_{42.5}Ni₃₀Cu_{7.5}P₂₀ 金属ガラス、これらに加えて、これまで発見された金属ガラスの中で、最低のガラス転移温度を有する Ca-Mg-(Cu,Ag)系バルク金属ガラスを主な研究対象とする。Ca₅₇Mg₁₉Cu₂₄をはじめとするCa-Mg-(Cu,Ag)バルク金属ガラスの特徴は、種々の金属ガラスの中で(1)低密度、(2)低ヤング率、(3)低ガラス遷移温度、(4)広い過冷却液体領域を持つことである。このような特性を持つCa基金属ガラスは比較的低温(過冷却液体領域)でプラスチック型により形状を転写することが可能であり、被転写材料として、また、骨と同程度のヤング率を持つため、生体材料への利用も期待されている材料である。しかし、発見されて間もないので弾性定数等の機械的性質は明らかにされていない。これらのバルク金属ガラスを対象に、

(1) As-grown 試料と T_g 直下の温度で熱処理した試料を用いて、緩和現象と機械定数との相関を調べる。具体的には、縦波および横波の音速測定から、縦弾性定数(圧縮弾性定数) α_1 と横弾性定数(ずり弾性定数) α_4 を求め、これらの値を用いて、ヤング率、ポアソン比、体積弾性率等の機械定数を計算し、構造緩和に伴うこれらの機械定数の変化を定量的に調べる。

(2) 室温から液体窒素までの温度領域において、これらの機械定数の温度依存性を測定し、低温での金属ガラスの構造の変化を調べる。

これらを総合し、Zr基金属ガラスにおいて、観測された低温で生じる音速の温度依存性の履歴現象が類似の金属ガラスにおいても観測されるかどうか、また、その原因は何かを探る。

3. 研究の方法

(1) 金属ガラス試料

この研究課題では、Zr基金属ガラスについては、これまでの研究結果を踏まえ、過冷却状態の温度領域が広く、機械的性質も優れている成分比を持つ Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ を主な研究対象にする。金属ガラス試料作製には、それぞれの金属元素をAr雰囲気中で融解し、母合金を作製する。母合金からバルク状の金属ガラスを作製する方法として、傾角鋳造装置を使用した。

Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀ 等のPd基金属ガラスは東京理科大学から提供を受けた試料を用いた。

Ca-Mg-(Cu,Ag)系バルク金属ガラスは、まず、構成元素を秤量し、高周波溶解法により母合金を

作製し、銅鋳型鋳造法により、バルク金属ガラスを作製した。

いずれの試料についてもX線回折測定(XRD)により非晶質を確認し、アルキメデス法により密度を測定した。また、ガラス転移温度 T_g 、結晶化温度 T_x 等の熱特性を調べるため、示差熱分析(DTA)や、示差走査熱量測定(DSC)を行った。

この研究課題に使用する試料については、熱処理による過剰自由体積の変化量と機械定数の変化量との相関を調べるために、同一インゴットから2種の試料を切り出し、1個をAs-grown 試料として、他の試料は、Ar雰囲気中で、 T_g 以下の一定温度で熱処理を行った。

Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ は、 $T=673$ K ($< T_g = 711$ K) で1時間熱処理された。

Pd基金属ガラスは熱処理時間1000分間行い、処理温度として、それぞれPd₄₄Ni₈Cu₃₁P₁₇、Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀、Pd_{42.5}Ni₃₀Cu_{7.5}P₂₀ に対して549 K、529 K、549 K が用いられた。結晶化試料(ATC-1)は782 Kで3日間の処理で得られた。

Ca_{48.2}Mg_{27.2}Cu_{24.6} バルク金属ガラスについては、393K ($< T_g = 402$ K) で12h、24h、48h、96hと順次処理時間を延ばした。各時間の処理が終わった後、音速測定を行い、測定終了後に、引き続き熱処理を行った。最後に T_x 以上に温度上げて結晶化した試料を得た。上記熱処理後の試料の密度を測定して、過剰自由体積を計算した。この熱処理により、過剰自由体積を段階的に減少させることができた。

(2) 超音波音速測定 - 連続波超音波機械共鳴法

この研究課題では、室温から液体窒素温度までの範囲で音速の変化を測定する方法として、自動測定を容易にシステム化できる連続波超音波の機械共鳴を用いる方法を採用した。この方法のもう一つの特徴は、音速変化を機械共鳴周波数の変化として検知するため、精度の高い測定が可能であることである。図1に、電気信号を音波に変えるトランスジューサ、試料の測定系を模式的に示す。

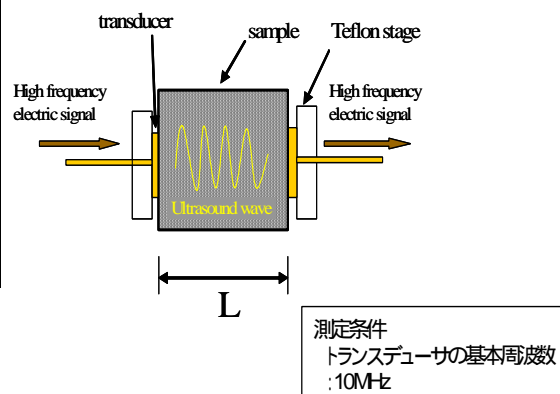


図1 連続波超音波共鳴法におけるトランスジューサと試料系の概略図

試料の長さを L 、音波の波長を λ 、振動数を f 、試料中の音速を V 、 m を正数とする時 ($\lambda = V/f$)、機械共鳴の条件は、 $L = m\lambda/2 = Vm/2f$ となるので、 m 次の機械共鳴角周波数を f_m する時、 $f_m = Vm/2L$ となる。 m 対 f_m のデータから音速の絶対値が求められる。音速の変化 ΔV は、

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta f_m}{f_m} + \frac{\Delta L}{L}$$

として求められるので、試料の長さ L の変化が分かれば、共鳴周波数の変化を測定して、音速変化を計算できる。音波の周波数として 10MHz 程度を使用し、高精度の高周波信号発振機を使用すると 10^{-5} の精度で音速変化を検知できる。

(3) 弾性定数等

縦波音速を V_l 、横波音速を V_t 、試料の密度をとするとき、弾性定数はそれぞれ、 $c_{11} = \rho V_l^2$ 、 $c_{44} = \rho V_t^2$ の関係式を用いて計算される。金属ガラスは音波の波長のオーダーのスケールでは等方体と見なせる。このため、静的機械定数は c_{11} 、 c_{44} と $c_{12} = c_{11} - c_{44}$ の関係を用いて、次式で計算できる。

$$\text{ヤング率 } E = (c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12}) / (c_{11} + c_{12})$$

$$\text{ポアソン比 } \nu = c_{12} / (c_{11} + c_{12})$$

$$\text{剛性率 } n = c_{44}$$

が計算できる。金属ガラスの構造安定性と構造緩和を E, V, n の変化の側面から評価できる。

(4) 超音波音速測定

Zr 基金属ガラス、Pd 基金属ガラス及び Ca-Cu-Mg 系金属ガラスの複数の As-grown 試料とガラス転移温度直下で熱処理した試料を用いて、室温での音速を測定し、構造緩和に伴う機械定数の変化を調べた。また音速の温度依存性を室温と液体窒素温度間で測定し、履歴現象や低温での構造の安定性を調べた。

これまでの研究では、 $T = 673 \text{ K} (< T_g = 711 \text{ K})$

で時間熱処理した Zr-Al-Cu 系の金属ガラスに対しては、縦波音速の温度依存性の履歴はほぼ完全に消滅したが、横波のそれでは、弱くなったものの、履歴は残っていた。上記 3 種の金属ガラスについて、熱処理により構造緩和を制御し、履歴の強弱との相関を調べる。

4. 研究成果

4-1. X線分析

作製した試料がアモルファスであることを確認するため、すべての試料について CuK 線を使って、X線解析を行った。



As-grown 試料 (AP-3) と熱処理後の試料 (AT-3) の X線回折 (XRD) の結果を図 2 示す。

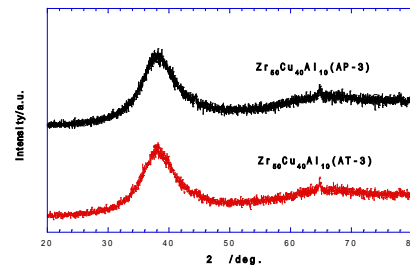


図2 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀のX線回折パターン

XRD パターンは熱処理前後において各試料ともブロードなパターンを示していることから非晶質であると同定できた。熱処理した試料の非晶質は失われていない。実験に使用した他の試料についても同様の結果を得た。

Pd 系金属ガラス

Pd 基金属ガラス試料 Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀ と Pd_{42.5}Ni₃₀Cu_{7.5}P₂₀ の XRD パターンをそれぞれ図 3、図 4 に示す。

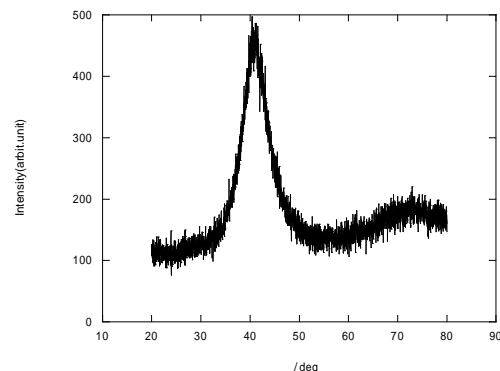


図3 Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀ の XRD パターン

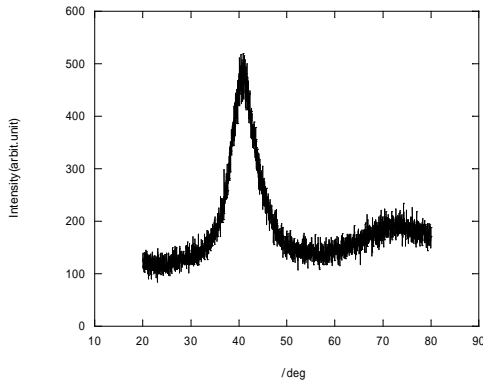


図4 Pd_{42.5}Ni₃₀Cu_{7.5}P₂₀のXRDパターン

それぞれ非晶質特有のパターンを示し、金属ガラスの状態であることがわかる。



Ca系の金属ガラスでは、構造緩和の度合いと機械定数との相関を調べた。この目的のため、処理温度は一定にし、処理時間を変化させて、構造緩和の進行度を制御した。熱処理時間ごとにXRDパターンを調べた。一例として、用いられたPd基試料の一つMP-4のXRDの結果を図5示す。熱処理温度393Kとして、処理時間を12、24、36、48時間と変えた。この時間範囲では、非晶質構造が保たれている。

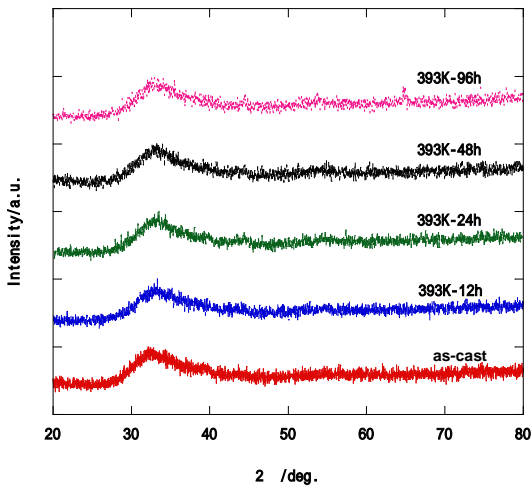


図5 試料MP-4を処理温度393Kで処理時間を変えた場合のXRDパターン

4-2. 熱測定

金属ガラスの熱的性質を調べるため、DTAまたはDSCを用いて、ガラス転移温度 T_g 、結晶化開始温度 T_x を求めた。

Zr基金属ガラス

図6にZr基金属ガラス $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{37.5}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{7.5}$ 、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{47.5}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{10}$ のAs-grownの試料のDTAの結果を示す。DTA結果から得られた T_g 、 T_x および $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ を表1にまとめて示す。

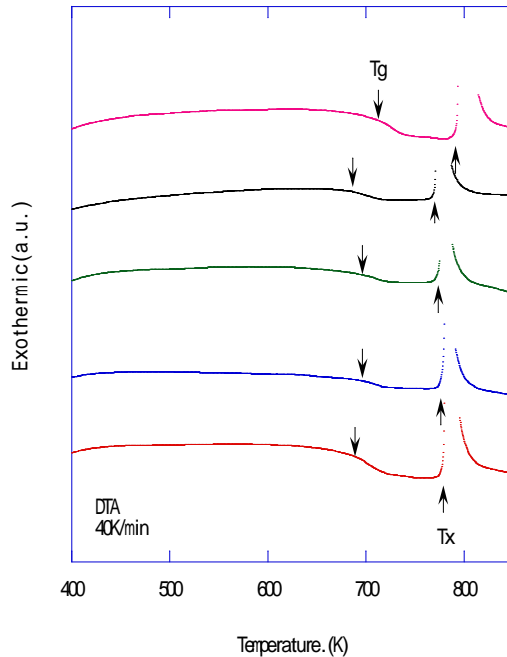


図6 Zr基金属ガラスのDTA結果。下から、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{37.5}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{7.5}$ 、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{47.5}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{10}$ の結果を示す。

表1 Zr基金属ガラスの T_g 、 T_x および $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ 。

Sample	T_g (K)	T_x (K)	ΔT_x (K)
$\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$	689.2	779.2	90.0
$\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{37.5}\text{Al}_{10}$	695.0	778.3	83.3
$\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{42.5}\text{Al}_{7.5}$	695.0	774.2	79.2
$\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$	687.5	769.2	81.7

Zr _{47.5} Cu _{42.5} Al ₁₀	712.5	792.5	80.0
--	-------	-------	------

ここに挙げた Zr 基金属ガラスはすべて過冷却温度領域を持つ金属ガラスであることがわかる。

Pd 系金属ガラス

DTA を用いて, Pd₄₀Ni₃₀Cu₁₀P₂₀ と Pd₄₄Ni₈Cu₃₁P₁₇ の特性温度を求めた。前者に対して $T_g = 562$ K, $T_x = 664$ K を, 後者に対して $T_g = 582$ K を得た。

Ca_{48.2}Mg_{27.2}Cu_{24.6}

超音波音速測定に用いる作製ロッドの異なる 4 個の試料について, DSC 測定を行った。その結果を図 7 に示す。これらの DSC 曲線より得られた T_g , T_x および $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ を表 2 にまとめ示す。試料はすべて金属ガラスと判断できた。

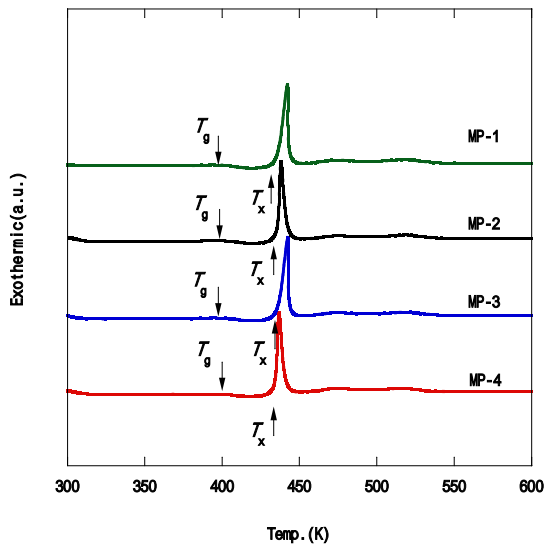


図 7 作製ロッドの異なる 4 個の試料の DSC 特性

表 2 熱特性定数

	T_g (K)	T_x (K)	T_x (K)
MP-1	401	433	32
MP-2	402	434	32

MP-3	401	433	32
MP-4	405	435	30

4 - 3 . 室温での機械定数

ガラス転移温度 (T_g) 直下での熱処理による構造緩和が機械的性質に及ぼす効果を調べるために, 熱処理前後の試料について, 縦波, 横波の音速を測定した。以下に, それらの結果を示す。

Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀

Zr 基金属ガラスの中でガラス形性能が最も優れている Zr₅₀Al₁₀Cu₄₀ について, 構造緩和による機械的定数の変化を調べるため, As-grown 試料 AP - とそれと同じロッドの試料を熱処理した試料を用意した。作製時期の異なる 3 種の試料について, 質量密度の変化を測定した。その結果を表 3 に示す。熱処理することにより構造緩和が起こり, 密度が増加した。

表 3 As-grown 試料 AP - と熱処理試料 AT - の密度の測定値。記号の後の番号は作製ロッドの違いを示す。

AP - 3 密度(g/cm ³)	AT - 3 密度(g/cm ³)	体積変化率 V/C (%)
6.853	6.862	0.133
AP - 4 密度(g/cm ³)	AT - 4 密度(g/cm ³)	
6.840	6.852	0.175
AP - 5 密度(g/cm ³)	AT - 5 密度(g/cm ³)	
6.840	6.859	0.267

これらの試料について, 室温において, 縦波, 横波の超音波音速を測定した。用いた音波の周波数は 10 MHz である。それぞれの音速と密度

を用いて、縦弾性定数 C_{11} (圧縮弾性定数) および横弾性定数 C_{44} (ずり弾性定数) を計算した。 C_{11} , C_{44} , を用いて、 C_{12} , ヤング率 E , ポアソン比 ν 剛性率 G を計算した。3種の試料について求めたこれらの結果を表4に示す。これらの結果から分るるように、 ν の値の変化には明確な方向性はなかったが、 C_{11} , C_{44} , C_{12} , E , G の値は上昇しており、熱処理によって $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスは変形しにくくなったと言える。また、熱処理による密度の増加率(単位質量当りの体積の減少率=体積減少率)と機械的諸量の増加率の相関は、ポアソン比を除くと、定性的には正の相関があった。今回測定した金属ガラス $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ の機械定数と構成元素の文献値を比較すると、 C_{11} , C_{44} の値は Zr の値に近く、ヤング率は Zr と Al の値に、ポアソン比は Cu の値に近い値を示した。最近の研究によると、用いた金属ガラスには、金属結晶には見られない特有の Zr-Al 結合のネットワークが存在することが報告されているので、自由体積を含むことによりこの Zr-Al 結合のネットワークが形成され、機械的特性に影響を及ぼしているのではないかと考えられる。

表4 作製ロッドの異なる3種のZr基金属ガラスの熱処理に伴う機械的定数の変化

	AP-3	AT-3
$V_{II}(\times 10^3 \text{ m/s})$	4.613	4.697
$C_{II}(\text{GPa})$	145.8	151.4
$V_{44}(\times 10^3 \text{ m/s})$	2.213	2.250
$C_{44}(\text{GPa})$	33.59	34.75
$C_{12}(\text{GPa})$	78.62	81.90
$E(\text{GPa})$	90.72	93.90
ν	0.3503	0.3510

$G(\text{GPa})$	33.59	34.75
-----------------	-------	-------

	AP-4	AT-4	AP-5	AT-5
V_{II}	4.561	4.660	4.526	4.623
C_{II}	142.3	148.8	140.1	146.6
V_{44}	2.204	2.271	2.215	2.259
C_{44}	33.23	35.34	33.56	34.99
C_{12}	75.84	78.12	72.98	76.62
E	89.57	95.01	90.11	94.00
ν	0.348	0.344	0.343	0.343
G	33.23	35.34	33.56	34.99

Pd 基金属ガラス

Pd 基金属ガラスについても、As-grown 試料と熱処理試料を準備し、構造緩和と機械定数との相関を調べた。 T_g 以下での熱処理は 1000 分間行い、処理温度はそれぞれ $Pd_{44}Ni_8Cu_{31}P_{17}$, $Pd_{40}Ni_{30}Cu_{10}P_{20}$, $Pd_{42.5}Ni_{30}Cu_{17.5}P_{20}$ に対して 549 K, 529 K, 549 K が用いられた。また、結晶化試料(ATC-1)は 782 K で3日間の処理で得られた。Pd-基金属ガラスの熱処理前後における密度変化を表5に示す。

表5 Pd 基金属ガラスの熱処理前後の密度変化。AP-, AT- はそれぞれ As-grown 試料, 熱処理試料を, ATC-1 は結晶化させた試料を表す。

	密度 $\rho(\text{g/cm}^3)$	体積変化率 V.C.(%)
--	-----------------------------	------------------

$\text{Pd}_{44}\text{Ni}_8\text{Cu}_{31}\text{P}_{17}$ (AP-1)	9.525	- 0.189
$\text{Pd}_{44}\text{Ni}_8\text{Cu}_{31}\text{P}_{17}$ (AT-1)	9.543	
$\text{Pd}_{44}\text{Ni}_8\text{Cu}_{31}\text{P}_{17}$ (AP-1)	9.525	- 0.407
$\text{Pd}_{44}\text{Ni}_8\text{Cu}_{31}\text{P}_{17}$ (ATC-1)	9.564	
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{10}\text{P}_{20}$ (AP-2)	9.256	- 0.355
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{10}\text{P}_{20}$ (AT-2)	9.289	
$\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{7.5}\text{P}_{20}$ (AP-3)	9.344	- 0.078
$\text{Pd}_{42.5}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{7.5}\text{P}_{20}$ (AT-3)	9.352	

また, Pd 系金属ガラスの熱処理前後での機械定数も同様に測定された. 機械定数の値の変化を表 6 に, また, 体積の変化率と機械定数の変化率を表 7 に示す. それぞれの値を比べると, 団制定数, ヤング率, 剛性率は共に上昇している. また, ガラス転移温度 (T_g) 直下での熱処理による構造緩和量が大いほど, 機械的性質のそれぞれの値の増加率も高かった. これは構造緩和により減少した过剩自由体積が機械的性質に強い影響を及ぼすことを示している. また結晶化することにより, 機械的定数は大幅に変化し, 金属ガラスの特性が失われることを示している.

表 6 Pd 基金属ガラスの熱処理前後の機械的定数の実験値.

	C_{11} (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{12} (GPa)
AP-1	185.2	33.89	117.4
AT-1	189.3	35.09	119.1
ATC-1	266.0	62.02	141.9

AP-2	187.7	34.41	118.9
AT-2	199.2	35.99	127.2
AP-3	198.7	34.39	129.7
AT-3	207.1	35.50	136.1

	E (GPa)	ν	G (GPa)
AP-1	94.08	0.3880	33.89
AT-1	97.29	0.3862	35.09
ATC-1	167.2	0.3480	62.02
AP-2	95.51	0.3877	34.41
AT-2	100.0	0.3897	35.99
AP-3	96.23	0.3950	34.49
AT-3	99.15	0.3966	35.50

表 7 熱処理前後における体積変化率と機械定数の変化率. 体積減少率が大きくなる順に配置してある.

V.C.(%)	E (%)	ν (%)	G (%)
AP-3 AT-3 -0.078	+3.0	+0.4	+2.9%
AP-1 AT-1 -0.189	+3.4	-0.5	+3.5%
AP-2 AT-2 -0.355	+4.7	+0.5	+4.6%

AP1 ATC-1	+77	-12	+83%
-0.407			



最近発見された Ca-Mg-Cu 系金属ガラスは、ガラス転移温度が 100 近くにあり、現在までに発見された金属ガラスの中で、最も低い T_g を持つ金属ガラスである。このため、低い温度で緩和現象が進行する。また、過冷却状態が、これまで発見された金属ガラスの中で最も低い温度領域にあるので、過冷却状態での低い粘性を利用した加工が低い温度で可能である。このため、応用上、注目されている金属ガラスの一つである。しかし、発見されて日が浅いので構造緩和や機械定数等の基礎物性に関するデータは得られていなかった。超音波音速測定を用いて、構造緩和と機械定数の相関について調べた。

試料 MP-4 を用いて、As-grown の試料の音速測定を行い、測定終了後順次、温度 393 K において処理温度を 12 時間ごと増やしながら熱処理時間と音速との相関調べた。熱処理時間と密度、機械定数との相関を図 8 に示す。試料の密度は熱処理時間の増加に伴い増加し、熱処理時間 24 時間まで急激に上昇し、その後増加が緩やかになっていることが分かった。図 9 に密度変化率と機械定数の変化率の関係を示す。密度増加率と機械定数の変化率とは線形の相関を示した。また表 8 に熱処理前の試料 (MP-4) と熱処理時間 96 時間の試料 (MT-4) の機械的定数の変化率を示す。これらの値は密度の変化率に比べて 10 ~ 20 倍程度大きく変化することが明らかとなった。試料の静的機械特性は、構造緩和による密度変化に対して敏感であることを示している。

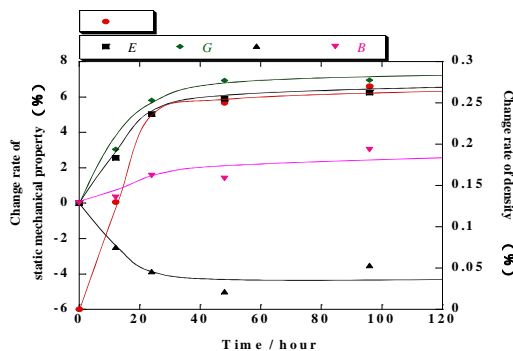


図 8 熱処理時間と密度、機械定数との相関。

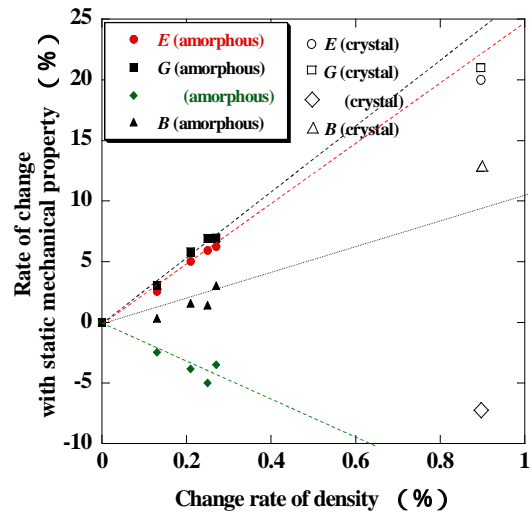


図 9 密度と機械定数との相関。

表 8 As-grown 試料 MP-4 と熱処理時間 96 時間の試料 MT-4 の機械定数の変化率

	MP-4	MT-4 (96h)	変化率 (%)
C_{11} (GPa)	34.8	36.5	4.89
C_{44} (GPa)	12.1	12.9	6.61
C_{12} (GPa)	10.7	10.7	0
E (GPa)	29.8	31.7	6.38
G (GPa)	12.1	12.9	6.61
	0.235	0.227	-3.40
B (GPa)	18.7	19.3	3.21

4 - 4 . 音速の温度依存性

金属ガラスの機械定数の低温での特性を調べるため、室温から液体窒素温度まで温度を下げ、その温度から温度を上げるプロセスで、音速の温度依存性を測定した。



金属ガラスの低温での超音波伝播の異常性と過剰自由体積の量との相関を調べるために、熱処理前後の試料を用いて、室温 (288 K) から液体窒素温度 (93 K) までの範囲で超音波音速の温度依存性を調べた。音速変化から、密度を一定として、縦波音速変化より c_{11} の温度変化

$$c_{11} = (c_{11}(T) - c_{11}(288\text{K})) / c_{11}(288\text{K})$$

と横波音速変化より、 c_{44} の温度変化

$c_{44} (= (c_{44}(T) - c_{44}(288K)) / c_{44}(288K))$ を得た。

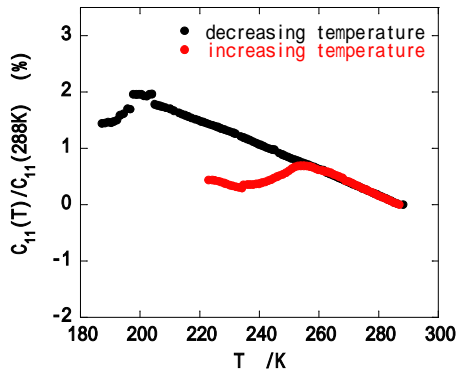


図10(a) As-grown 試料の縦弾性定数の温度依存性。

図10(a)に $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ 試料 AP-4 に対する縦弾性定数の温度依存性の測定結果を示す。温度降下に伴い、190 K 近傍で音波伝搬が不安定になり、音波伝搬が不能になった。温度上昇においては、220 K 近傍で音波伝搬が復活し、260 K 以上の温度領域では可逆的なふるまいをした。金属ガラスにおいて観測された異常性は、構造の不安定さを示していると考えられるが、現在のところその原因ははっきりしない。

次に、同じ試料について、横波の音速の温度依存性が測定された。その結果を図10(b)に示

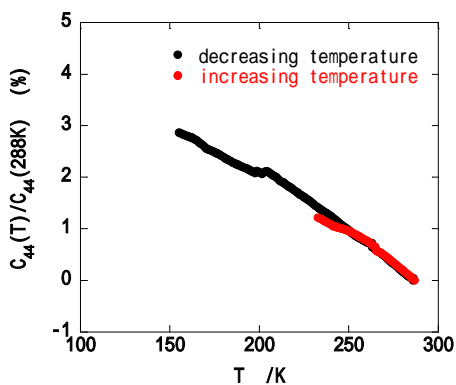


図10(b) As-grown 試料の横弾性定数の温度依存性。

す。この場合、温度降下に伴い、150 K 近傍で音波伝搬が不能になり、温度上昇で、230 K 近傍で復活した。それぞれの温度依存性においては、定量的に異なる振る舞いが観測されたが、(1) 温度降下とともに190~150 K 以下で音波伝

播が不能になる、(2) 温度上昇に伴い約 220~230 K 近傍で音波伝播が復活する、(3) 260 K 以上の温度では温度依存性に履歴がないことは共通に観測された。200 K から 260 K までの温度領域の音速温度依存性の振る舞いは、試料ごとに異なる振る舞いを示した。

金属ガラスの音速の温度依存性と結晶金属における音速の温度依存性との相関を見るため、低温領域で結晶構造が安定している単結晶 Bi の 3 回対称軸方向に縦波を伝搬させた縦波音速の温度依存性を測定した。結果を図11に示す。室温と 90 K の温度範囲では、その結晶構造安定性を反映して、ほぼ可逆的な温度依存性を示した。

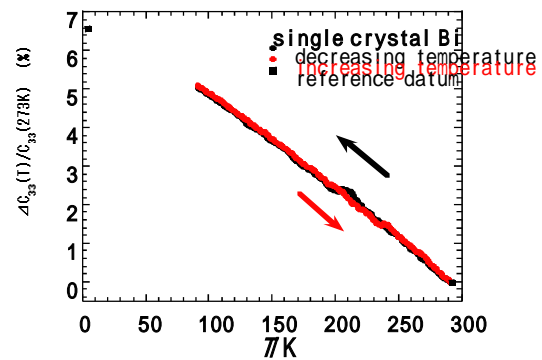


図11 単結晶 Bi の c_{33} の温度依存性。

次に、熱処理後の試料 AT-4 について、縦波音速の温度依存性を測定した。このデータより、縦弾性定数の温度依存性を計算した。その結果を図12(a)に示す。図10(a)に示した結果と比較して、履歴の程度が顕著に表れているものの変化が起こる温度はほぼ同じであった。

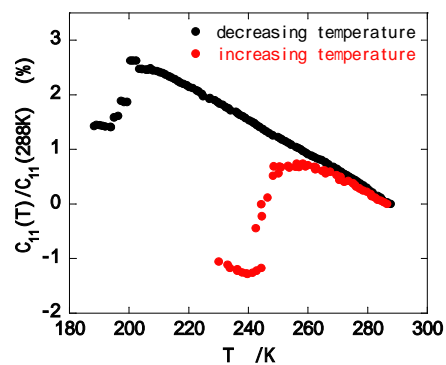


図12(a) 熱処理後の試料の縦弾性定数の温度依存性。

横弾性定数の温度依存性を図 1 2 (b) に示す．温度降下に伴う音波伝搬は，より低い温度まで観測された．温度上昇に伴う音波伝搬の復活は，図 1 0 (b) の場合に比べて若干増加したものの，その後の温度依存性は酷似している．

図 1 0 , 1 2 から分かるように，熱処理の有無にかかわらず，縦弾性定数の温度依存性，横弾性定数の温度依存性ととも酷似したふるまいを示した．定性的には縦弾性定数と同様な履歴現象が観測された．このような履歴は，これまでに，結晶の構造相転移に観測されているので，金属ガラスにも似たような現象が生じているのかもしれないが，詳細は解明できなかった．熱処理によって，弾性定数の温度降下に伴う変化率が大きくなることは共通して観測された．

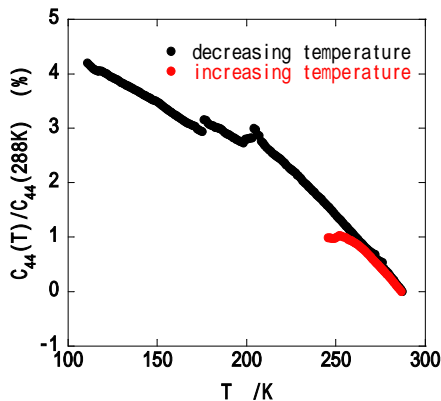


図 1 2 (b) 熱処理後の試料の横弾性定数の温度依存性．

Pd 基金属ガラス

Pd 金属ガラスに対しても，Zr 基金属ガラスに対して行った縦，横音波の音速の温度依存性を測定した．図 1 3 (a) に，熱処理前試料 AP-2 における縦弾性定数の温度依存性を示す．温度降下に伴い約 180 K 近傍で音波の伝搬が不能になる．一方，液体窒素温度から温度を上昇させて測定した場合，230 K 近傍で音波伝搬が復活し，温度降下で得たデータを辿った．図 1 3 (b) に横弾性定数の温度依存性を示す．温度降下に伴い，

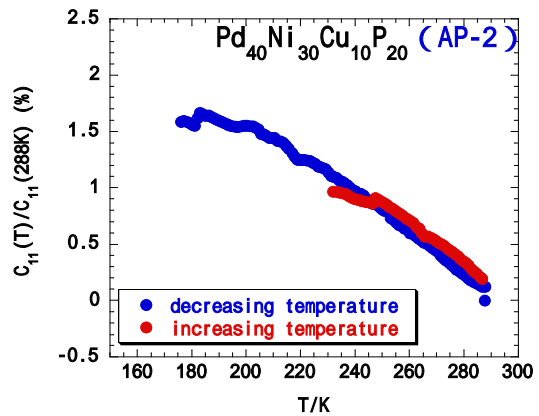


図 1 3 (a) As-grown 試料 AP-2 の縦弾性定数の温度依存性．

約 210 K で不連続な増加があり約 180 K 近傍で音波の伝搬が不能になった．一方，液体窒素温度から温度を上昇させて測定した場合，220 K 近傍で音波伝搬が復活し，240 K 近傍で不連続な減少が起こり，その後，温度降下で得たデータを辿り，明瞭な履歴現象を示した．

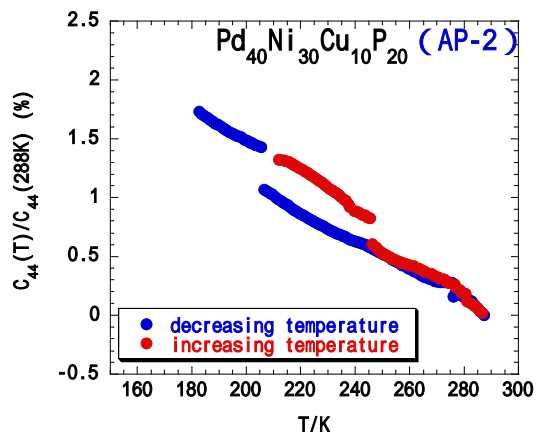


図 1 3 (b) AP-4 の横弾性定数の温度依存性．

次に熱処理を行った試料について同様の測定を行った．図 1 4 (a) に AT-2 の縦弾性定数の温度依存性を示す．図 1 3 (a) に示した AP-2 の縦弾性定数の温度依存性と比較すると，定性的に酷似した温度依存性が観測されている．

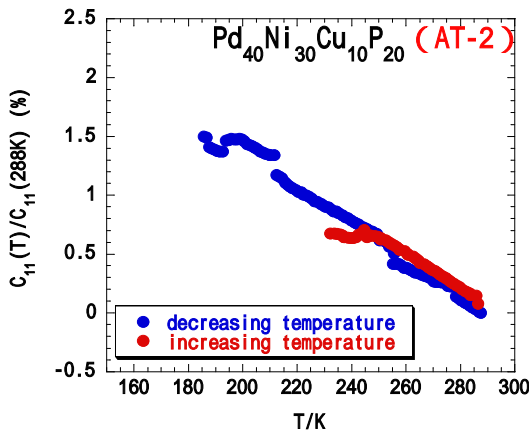


図 1 4 (a) 熱処理後の試料 AT-2 の縦弾性定数の温度依存性 .

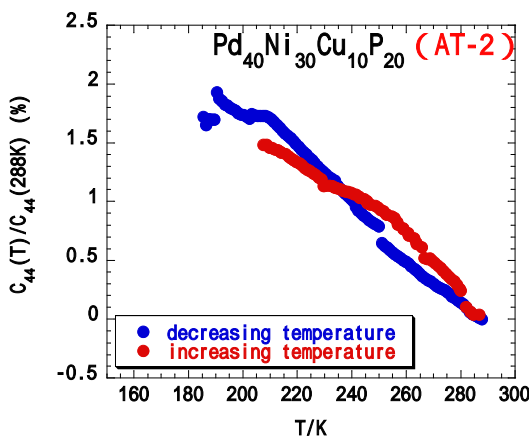


図 1 4 (b) 熱処理後の試料 AT-2 の横弾性定数の温度依存性 .

図 1 4 (b) に AT-2 の横弾性定数の温度依存性を示す . 図 1 3 (b) に示した AP-4 の横弾性定数の温度依存性と比較すると , 不連続な変化が消えているものの定性的によく似た依存性が観測されている .

Pd 基金属ガラスに対しても , 温度降下に伴い低温で音波が伝播しなくなり , 共鳴曲線が消滅するという異常が見られた . さらに温度の上昇と下降において , 過去に我々の研究グループで行った Zr 系金属ガラスにおいて観測された音速の温度依存性の履歴現象に酷似した , 履歴現象が観測された .

4 - 6 まとめ

これまで発見された代表的な 3 種の金属ガラスについて , それぞれの試料の As-grown 試料とガラス転移温度 (T_g) 直下での熱処理した試料を用いて , 縦波および横波の音速を測定し , それらのデータから , 縦弾性定数 (圧縮弾性定数) α_1 と横弾性定数 (ずり弾性定数) α_4 を求め ,

ヤング率 , ポアソン比 , 体積弾性率等の機械定数を計算し , 構造緩和がこれらの定数に及ぼす効果を調べた .

それぞれの値を比べると , 弾性定数 , ヤング率 , 体積弾性率は共に構造緩和量が大きいくほど増加率も高かった . これは構造緩和により減少した過剰自由体積が機械的性質に強い影響を及ぼすことを示している . 一方 , ポアソン比は Ca 基金属ガラスでは比例して減少傾向にあったが , Zr 基金属ガラスと Pd 基金属ガラスでは試料に依存して , わずかに増減し , 明確な傾向は得られなかった . また , 弾性定数 , ヤング率 , 体積弾性率は密度の変化率に比べて 10 ~ 20 倍程度大きく変化することが明らかとなった . 試料の静的機械特性は , 構造緩和による密度変化に対して敏感であると考えられる . また結晶化することにより , 機械定数は著しく変化し , 金属ガラスの特性が失われることを示している .

縦波音速の温度依存性より α_1 の温度依存性を , 横波音速の温度依存性より , α_4 の温度依存性をそれぞれ計算した . その結果 , (1) 温度降下とともに 200 K 以下で音波伝播が不能になる , (2) 温度上昇に伴い約 200 K 近傍で音波伝播が復活する , (3) 260 K 以上の温度では温度依存性に履歴がないことは共通に観測された . 200 K から 260 K までの温度領域での履歴現象は , 試料ごとに異なる振る舞いを示した . (4) 熱処理によって , 全体的に弾性定数の温度依存性における変化率は上昇した . 原因として低温側における試料の熱収縮の効果に起因するのではないかということが考えられる .

音速の温度依存性における履歴現象は , これまで , 結晶の構造相転移に伴って観測されているので , 金属ガラスにも何らかの構造変化の現象が生じているのかもしれないが , 詳細は解明できなかった .

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 1 9 件)

[I] 研究課題の成果 (5 件)

- (1) T. Fukami , A. Nanbu , M. Fukatani , D. Okai , Y. Akeno , Y. Yokoyama , T. Yamasaki and A. Inoue ,
Structure Instability of Metallic Glass Zr₅₀Cu₃₀Al₁₀ in Low Temperature , Mater. Sci. Forum , **539-543** , 2100-2105 (2007) .
- (2) T. Fukami , D. Okai , M. Yokota , K. Kakei , T. Yamasaki , T. Zhang and A. Inoue ,
Temperature Dependence of Longitudinal Elastic Constant of Zr-Al-Cu-Ni Glassy Metals by Ultrasonic Measurement , J. Non-crystalline Solids , **353** , 3772-3776 (2007) .

- (3) T. Fukami, M. Fukatani, D. Okai and T. Yamasaki,
Comparison of Mechanical Properties between As-quenched and Annealed Metallic Glass Pd₄₄Cu₃₁Ni₈P₁₇, Mater. Sci. Forum **561-565**, 1303-1306 (2007).
- (4) T. Fukami, M. Fukatani, D. Okai, Y. Yokoyama, Y. Akeno T. Yamasaki and A. Inoue,
Anomalous temperature dependence of sound velocity in Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ with different excess free volume, Rev. Adv. Mater. Sci., **18**, 177-179 (2008) .
- (5) D. Okai, M. Inoue, T. Mori, T. Fukami, E. Kobayashi, T. Yamasaki, H. M. Kimura and A. Inoue, Static mechanical properties for Ca₄₈Mg₂₇Cu₂₅ bulk metallic glass by ultrasonic velocity measurement, J. Physics: Conf. Ser. **144**, 12029-12032 (2009)
- [II] 研究課題に関連する成果 (14 件)
- (1) T. Fukami, H. Yamamoto, D. Okai, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue, Composition dependence of crystal growth and its time evolution in supercooled liquid of Zr-Al-Cu glassy metals, Mater. Sci. Eng. B, **131**, 1-8 (2006).
- (2) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue,
Viscosity measurements of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ supercooled liquid alloys, Intermetallics, **14**, 1102-1106 (2006).
- (3) N. Oda, T. Okada, M. Sonobe T. Yamasaki and T. Fukami,
Formation of high nano-micro duplex structures in electrodeposited Ni-based alloys, J. Alloys and Compounds, **434-435**, 283-285 (2007).
- (4) T. Yamasaki, S. Maeda, D. Okai, T. Fukami, Y. Yokoyama, N. Nishiyama, H. M. Kimura and A. Inoue,
VISCOSITY MEASUREMENTS OF Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ SUPERCOOLED LIQUID ALLOY UNDER HIGH-SPEED HEATING CONDITIONS, Mater. Sci. Forum, **539-543**, 2071-2076 (2007).
- (5) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue, Annealing Effects on Viscosity of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Supercooled Liquids, Mater. Trans. JIM, **48**, 1834-1837 (2007).
- (6) D. Okai, T. Fukami, M. Asada, I. Noda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue, Comparison of Crystallization Process of Amorphous Zr₂Ni Alloy and Metallic Zr₂Cu Glass, Mater. Trans. JIM, **48**, 1689-1693 (2007).
- (7) T. Yamasaki, N. Oda, H. Matsuoka and T. Fukami,
High-strength Nanocrystalline Ni-W Electrodeposits and Their Plastic Deformations, Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, 833-835 (2007).
- (8) H. Matsuoka, T. Yamasaki, Y. J. Zheng, M. Terasawa and T. Fukami,
Microstructure and Mechanical Properties of Neutron Irradiated Ultra-fine Grained SUS316L Stainless Steels, Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, 790-793 (2007).
- (9) S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue,
Viscosity measurements of liquid and supercooled liquid Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ alloys by using a penetration viscometer with a cylindrical indenter, Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, 203-206 (2007).
- (10) H. Yokoyama, T. Yamasaki and T. Fukami,
Plastic Deformation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys at High Temperature, Mater. Sci. Forum, **561-565**, 1295-1298 (2007).
- (11) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue,
Annealing Effects on Viscosity of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ Supercooled Liquids, Mater. Sci. Forum, **561-565**, 1271-1274 (2007).
- (12) T. Fukami, I. Noda, M. Asada, D. Okai

- and T. Yamasaki,
Crystal Growth in Amorphous Binary
Alloys of Zr-Ni System,
Advanced Material Research **26-28**,
675-678 (2007).
- (13) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto,
H. M. Kimura and A. Inoue,
Viscous Flow Behaviors of Supercooled
Liquids of Pre-annealed $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$
Bulk Metallic Glasses,
Materials Science Forum **561-565**,
1271-1274 (2007).
- (14) T. Yamasaki, S. Maeda, D. Okai, T. Fukami, Y. Yokoyama, N. Nishiyama,
H. M. Kimura and A. Inoue,
VISCOSITY MEASUREMENTS OF
 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ SUPERCOOLED
LIQUID ALLOY UNDER HIGH-SPEED
HEATING CONDITIONS
Materials Science Forum **539-543**,
2071-2076 (2007).

〔学会発表〕(計17件)

I) 研究課題の成果 (7件)

- (1) 深谷幹郎, 岡井大祐, 横山嘉彦*, 明野康則,
山崎 徹, 深見 武, 井上明久,
 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスの超音波伝播の異常温
度依存性と熱処理との相関,
日本金属学会 2006 年秋期大会, 新潟大学,
2006 年 9 月.
- (2) T. Fukami, D. Okai, M. Fukatani, T.
Yamasaki, Y. Yokoyama, H. M. Kimura
and A. Inoue,
Mechanical Constants of Metallic
Glasses $Zr_{50}Al_{10}Cu_{40}$ by Ultrasonic
Measurement, International Symposium
on Metastable and Nano Materials
(ISMANAM) August 2007, Corfu ,
Greece.
- (3) T. Fukami, M. Fukatani, D. Okai, T.
Yamasaki, O. Haruyama and A. Inoue,
Comparison of Mechanical Properties
between As-quenched and Annealed
Metallic Glass $Pd_{44}Cu_{31}Ni_8P_{17}$,
The Sixth Pacific International
Conference on Advanced Materials and
Processing (PRICN 6), November 2007,
Jeju Island, Korea.
- (4) D. Okai, T. Fukami, T. Shigeta,
T. Yamasaki, O. Haruyama and

- A. Inoue ,
Mechanical Constants for As-quenched
and Annealed Metallic Glasses
 $Pd-Cu-Ni-P$ by Ultrasonic Velocity ,
13th Inter. Conf. Rapidly Quenched &
Metastable Materials (RQ13), August
2008, Dresden, Germany.
- (5) D. Okai, M. Inoue, T. Mori, T. Fukami,
E. Kobayashi, T. Yamasaki,
H. M. Kimura and A. Inoue,
Static Mechanical Properties for
 $Ca_{48}Mg_{27}Cu_{25}$ Bulk Metallic Glass by
Ultrasonic Velocity Measurement,
13th Inter. Conf. Rapidly Quenched &
Metastable Materials (RQ13), August
2008, Dresden, Germany.
- (6) 井上雅登, 深見 武, 岡井大祐, 森 毅,
木村久道, 井上明久,
Ca - Mg - Cuバルク金属ガラスの静的機械的
特性,
日本金属学会 2008年秋期大会, 熊本大学,
2008年9月.
- (7) 岡井大祐, 井上雅人, 森 毅, 深見 武,
山崎 徹, 福原幹夫, 横山嘉彦, 木村久道,
井上明久,
超音波法による金属ガラスの弾性定数測定,
日本金属学会 2009年春期大会, 東京工業
大学, 2009年3月.

II) 研究課題に関連する成果 (10件)

- (1) 前田 悟, 山崎 徹, 深見 武, 横山嘉彦,
木村久道*, 井上明久*,
 $Zr_{50}Cu_{40-x}Al_{10}Pd_x(x=0\sim 7at.%)$ 過冷却液体の粘度
の組成依存性,
日本金属学会 2006 年秋期大会, 新潟大学,
2006 年 9 月.
- (2) 朝田美沙, 野田一成, 岡井大祐, 山崎 徹,
深見 武,
金属ガラス Zr_2Cu の過冷却状態およびアモ
ルファス Zr_2Ni における結晶成長,
日本金属学会 2006 年秋期大会, 新潟大学,
2006 年 9 月.
- (3) 岡井大祐, 野田一成, 朝田美沙, 山崎 徹,
深見 武,
二元合金 $Zr-Ni$ 系のガラスアモルファス
状態における結晶核生成と結晶成長,
粉体粉末協会 春期大会 2007 年 6 月, 東京

早稲田大学。

- (4) T. Fukami, I. Noda, M. Asada, D. Okai, and T. Yamasaki,
Crystal Growth in Amorphous Binary Alloys of Zr-Ni System Measurement,
The Sixth Pacific International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICN 6), November 2007, Jeju Island, Korea.
- (5) 岡井大祐, 志水祐介, 井上雅登, 小林郁夫, 深見 武, 山崎 徹,
Ca - Mg - Cu金属ガラスの過冷却液体からの結晶核生成とその成長,
日本金属学会 春期大会, 東京 武蔵野工業大学, 2008年3月.
- (6) T. Fukami, D. Okai, T. Yamasaki, and A. Inoue, Crystal growth and time evolution in Zr-Al-Cu-Ni glassy metals in supercooled liquid,
Korea-Japan Basic Scientific Cooperation Program (Development of High-strength Metallic Materials by Nano-and Micro-scale Structural Control), Yonsei University, Korea, September 2008.
- (7) 志水祐介, 岡井大祐, 小林郁夫, 山崎 徹, 深見 武,
Zr - Cu二元系金属ガラスの過冷却領域における結晶核生成とその成長,
日本金属学会 2008年秋期大会, 熊本大学, 2008年9月.
- (8) 柴田祐貴 奥林和樹, 岡井大祐, 小林郁夫, 深見 武,
型 Ti-Fe 二元系合金の力学的特性と耐食性, 日本金属学会 2009年春期大会, 東京工業大学, 2009年3月.
- (9) 麻 博厚, 砂山雄太, 佐藤 尚, 渡辺義見, 深見 武, 埴 隆夫, 小林郁夫,
Ti- TCP 複合材料からの TCP 溶出と弾性定数の変化,
日本金属学会 2009年春期大会, 東京工業大学, 2009年3月.
- (10) 岡井大祐, 志水祐介, 深見 武, 山崎 徹, 元山 岳, 住山昭彦, 木村久道, 横山嘉彦, 井上明久,
r - Co - Alバルク金属ガラスの磁気的特性,
2009年春期大会, 東京工業大学, 2009年3月.

〔図書〕(計 1件)

金属ガラスの基礎と産業への応用, 監修
井上明久 (深見 武 分担執筆) 株式会社
テクノシステム.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

深見武 (FUKAMI TAKESHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20037261

(2) 研究分担者

岡井大祐 (OKAI DAISUKE)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60336831

様式 C-19 (記入例)

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 年月日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2004～2007

課題番号：16000000

研究課題名 (和文) に関する研究

研究課題名 (英文) AAAAAAAAAAAAA

研究代表者

研究成果の概要：

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2005年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2006年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2007年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
年 度			
総計	40,000,000	12,000,000	52,000,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

| (1)

(2)

(2)

2. 研究の目的

(1)

(2)

(3)

3. 研究の方法

(1)

(2)

(4)

4. 研究成果

(1)

(5)

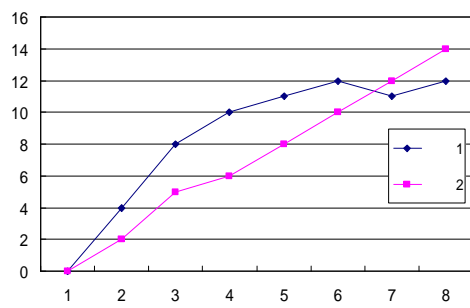


図1

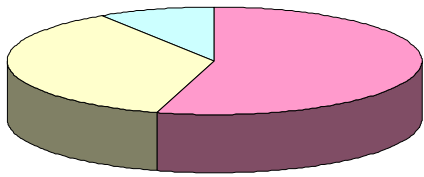


図2

(6)

(7)

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10件)
学振太郎, 半蔵門一郎, 学振花子, 論

文名,掲載誌名,巻,最初と最後の頁,
発表年(西暦),査読の有無
学振太郎,論文名,掲載誌名,巻,最
初と最後の頁,発表年(西暦),査読の
有無
学振花子,論文名,掲載誌名,巻,最
初と最後の頁,発表年(西暦),査読の
有無

〔学会発表〕(計5件)

〔図書〕(計2件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 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 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
<http://>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

学振 太郎 (GAKUSHIN TARO)

大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:

(2) 研究分担者

学振 花子 (GAKUSHIN HANAKO)

大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:

学振 次郎 (GAKUSHIN JIRO)

大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:

学振 三郎 (GAKUSHIN SABURO)

大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号:

(3) 連携研究者

学振 四郎 (GAKUSHIN SHIRO)

大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: