科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22年 5月 13日現在

研究成果の概要(和文):

銅鋳型鋳造法においてチャンバー雰囲気を変えることで過冷却液体の低温領域での核生成制 御が可能であることを示し、PdやNbを含有する優れた塑性変形能を有する新しいZr基バルク 金属ガラスの作製に成功した。変形機構として、変形帯の移動にともなって動的な微細構造変 化が起きることを確認した。また動的微細構造変化と金属ガラスの局所およびナノ構造制御に よる相乗効果が機械的性質、特に変形能の向上に有効であることを見出した。

研究成果の概要(英文):

We observed that the nucleation mode in supercooled liquid can be controlled by changing atmosphere in the Cu mold casting technique. Zr-based bulk metallic glasses containing Pd or Nb exhibit a good plasticity. It is due to the deformation-induced dynamic nanostructure change. We also investigated that the synergy effect of dynamic nanostructure change and glassy structure control is very important on the improvement of mechanical properties such as plasticity in metallic glasses.

交付決定額

			(金額単位:円)
	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	9, 200, 000	2, 760, 000	11, 960, 000
2008 年度	4, 100, 000	1, 230, 000	5, 330, 000
2009 年度	2, 300, 000	690, 000	2, 990, 000
年度			
年度			
総計	15, 600, 000	4, 680, 000	20, 280, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:材料工学 ・ 構造・機能材料 キーワード:金属ガラス、微細構造、核生成、機械的性質、相変態

1. 研究開始当初の背景

低い冷却速度下でも結晶化しないバルク金 属ガラスの高いガラス形成能すなわち高い過 冷却液体の安定性は、特異な局所構造による ことが知られていた。代表者らはこれまでの 研究において、このような特異局所構造の代 表例として Zr を主たる成分とする合金系で の二十面体局所構造を見いだしていた。また このような局所構造を基本とし、金属原子同 士がクラスターのように強固に結びついてい る領域と原子間の結合性の比較的弱い領域に よって構成される安定化局所不均質構造モデ ルが提唱されていた。

本モデルは金属ガラスの構造安定性を説明 するだけでなく、応用化を大きく妨げている 塑性変形能改善の可能性を示す理論的な裏付 けとなるものであった。すなわち、金属ガラ スでは変形が局所すべり帯(変形帯)による ものであり、一旦これが発生すると均一構造 のため、抑制する機構がなく最終破断に至る ことになる。従って不均質構造を制御するこ とで変形帯の発生や伝搬をコントロールする ことが可能になることが期待された。

2. 研究の目的

本研究では、安定化局所不均質構造を生成 する新金属ガラスの合金系(組成)の探索と 作製条件を検討し、得られた安定化局所不均 質構造新金属ガラスの機械的性質(変形等) の調査により、動的ナノ構造変化などの特異 現象が発現するかどうかの見極めをナノスケ ールの解析によって行うことを目的とする。

3. 研究の方法

安定化局所不均質構造を生成する新金属 ガラスの作製においては、不均質性を誘導す る適正な添加元素の選択(合金設計)とガラ ス形成能を維持させるための銅鋳型鋳造法 によるチャンバー雰囲気制御を基本とする。 得られたガラス構造の評価は通常の構造解 析(X線または電子顕微鏡観察)に加えて、 ガラスの緩和状態を測定することによって も行う。このような安定化不均質構造金属ガ ラスの機械的性質を評価し、すぐれた変形能 を示したものについては透過電子顕微鏡等 によるナノスケール解析を実施した。

4. 研究成果

(1) チャンバー雰囲気制御による冷却挙動の変化とガラス形成能

⊠ 1 lt Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x (x=0~17.5) 合金をチャンバー雰囲気を大気圧 Ar (10⁵Pa) (a) および真空中 (10⁻³Pa) (b) として 種々の直径で銅鋳型鋳造した試料の構造を XRD と TEM で調べた結果をまとめたものであ る。表中の"G"はガラス相を、"QC"は正 二十面体準結晶相(I-Phase)を、またそれぞ れの化学式は該当する化合物相の構造を有 していることを示している。これまで一般に 金属ガラスの作製に用いられてきた条件と 近い真空雰囲気(b)では、Pd の含有量が増大 するのに従い、ガラス形成能は急激に低下し ている。本条件ではガラス単相が得られるの は Pd が 10at%までで、その最大直径は 2mm で ある。それ以上の Pd 量では準結晶または化 合物相が生成した鋳造材が得られている。Pd はZr 基金属ガラス合金系ではいわゆる Inoue の3原則を阻害する元素として知られ、その 添加によってガラス形成能は急激に低下す ることが報告されており、本結果はこれと一 致するものである。一方、大気圧 Ar 雰囲気 (a)の結果を見ると、Pd 量が増大しても高い ガラス形成能を保持しており、これまでガラ ス単相の作製報告がなかった高 Pd 含有合金 (~12.5at%)でも 6mm 程度のバルク金属ガラ スが得られている。この結果は大気圧 Ar 中 での鋳造においては冷却速度の向上が起き ていることを示唆するものであるが、低 Pd 含有合金(例えば Pd 量が 0 や 5at%)では期 待される顕著なガラス形成能の向上は認め られていない。

(a)

· ·								
	dia. (mm)	x = 0	x = 5	x = 7.5	x = 10	x = 12.5	x = 15	x = 17.5
	2							G
	3							G
	4							G
	5							G
	6		G + Zr ₂ Cu + fcc-/t-Zr ₃ Ni			G		QC
	7	G + (Zr ₂ Cu, fcc-/t-Zr ₂ Ni)	(Zr ₂ Cu + Zr ₂ Ni)	G (+ Zr ₂ Cu /fcc-Zr ₂ Ni)		G (+QC)		QC
	8		Zr ₂ Cu + fcc-/t-Zr ₂ Ni					
	9	Zr ₂ Cu + fcc-/t-Zr ₂ Ni				QC+Zr2Cu+ t-/fcc-Zr2Ni		QC + t-/fcc-Zr ₂ N
(b)								
	dia. (mm)	x = 0	x = 5	x = 7.5	x = 10	x = 12.5	x = 15	x = 17.5
	2				G	G + (QC)	QC	QC
	3	G	G	G	t-/fcc-Zr2Ni + Zr2Cu (?)	t-Zr ₂ Ni (+QC)	t-Zr ₂ Ni	QC
	4			G		t-Zr ₂ Ni + fcc-Zr ₂ Ni		t-Zr ₂ Ni
	5		G + (Zr ₂ Cu, fcc-/t-Zr ₂ Ni)	G + (Zr ₂ Cu, fcc-/t-Zr ₂ Ni)				
	6		Zr ₂ Cu + fcc-/t-Zr ₂ Ni					

図1 銅鋳型鋳造時のチャンバー雰囲気を大 気圧 Ar (10⁵Pa) (a) および真空中 (10⁻³Pa) (b) とした時の種々の直径における Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x (x=0~17.5) 合金の構造

そこで Pd 含有量が 5at%と 17.5at%の2種 類の合金を種々の直径および雰囲気下で鋳 造し、連続冷却変態曲線を実測した。その結 果を図2に示す。(a)は 5at%Pd、(b)は 17.5at%Pd の結果であり、縦軸は液相線温度 (T₁)で規格化している。(a)図中の直径 4mm で 真空(vac)、Ar 圧 1kPa、大気圧 Ar(10⁵Pa)の 3種類の冷却曲線を比較すると(いずれも作 製試料はガラス単相)、比較的高温領域(T/T)> 約 0.65)ではほとんど差異がないことがわか る。しかしながらそれ以下の温度域では、Ar 圧力の上昇につれて勾配が急になって冷却 速度が増大していることがわかる。つまり、 雰囲気の効果は比較的低温領域(本合金系の 場合、ガラス遷移温度(Ta)から 150~200K 高 い温度付近まで)での冷却速度の向上に寄与 していることがわかった。これは、冷却過程 の変化は高温域では溶湯と銅鋳型の接触が 支配しているが、低温域では溶湯の一部固化 によって体積収縮が起きる結果、鋳型との間 に隙間(キャビティ)が生成するため、雰囲気 を介した冷却に遷移することが原因である と考えられている。試料直径が増大するのに

従って、冷却速度は低下し、化合物相の析出 にともなう発熱(リカレッセンス)も観察さ れている。得られたバルク体の構造と発熱ピ ークをもとに化合物相の析出領域をプロッ トした結果を見ると、低 Pd 含有合金では高 温領域に Zr₂Cu や Zr₂Ni の析出が認められる が、低温域にはこの時間スケールでは特に析 出物は現れていない。

一方、(b)に示した高 Pd 合金では基本的な 冷却過程は(a)で述べたとおりであるが、雰 囲気の影響が強く現れる低温領域に準結晶 相の析出領域が存在しており、これがガラス 形成能の雰囲気依存性をもたらしているも のと考えることができる。

このように、雰囲気圧力を変えることで従 来から知られた合金系においても核生成挙 動を制御することが可能であり、特に低温域 に(準)結晶相の析出領域を有する合金系に おいては、新バルク金属ガラスの創製が期待 される。また冷却速度を向上させることによ って自由体積の多い未緩和なバルク金属ガ ラスの作製に寄与できることも考察される。



図2 Pd 含有量が 5at%(a)と 17.5at%(b)の2 種類の合金を種々の直径および雰囲気下で 鋳造した時の連続冷却変態曲線

(2) 核生成制御されたバルク金属ガラスの安定化不均質構造の評価

一般に、Pd や Nb のように構成元素と正の 混合熱を有する元素は、いわゆるガラス形成 能を阻害する働きをすることが知られてい る。しかしながら、このような原子はそれ故、 他に負の混合熱をもった元素との強固なペ アとそれにもとづくクラスターを形成する ことが考えられ、本課題の目標である安定化 局所不均質構造の生成に好適であるとも考 えられる。従って、本作製方法はこのような 不均質化促進元素を添加しつつも、ガラス形 成能を維持できる手法として重要であると 考えることができる。

不均質ガラス構造の安定性を評価する一 つの手法として緩和状態が挙げられる。マク ロ的には同じガラス構造であっても、作製さ れる際の冷却速度によって原子レベルでの 構造が異なることが知られている。一般に急 冷されるほどガラス構造は"乱れた"状態に あり、結晶析出というガラス構造の崩壊の観 点からは安定性が高いと考えて良い。ガラス 固体の緩和状態は精密な熱分析装置を用い てガラス遷移温度直下までの比熱曲線を、作 製ままの状態から2度測定し、その差を積分 すること(これを構造緩和量と呼ぶ)で評価 することができる。 図3は、真空、大気圧 Ar、大気圧 He の3種類のチャンバー雰囲気 で作製した Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Pd₅ バルク金属ガ ラスのガラス遷移直下までの比熱曲線を比 較したものである。図中の Cp.g がそれぞれの 作製ままの状態での比熱であり、C_{p,r}が一旦 ガラス遷移温度までスキャンした後、もう一 度室温からスキャンしたものである(これは いずれの試料でもほぼ一致するので図には 代表的な一つの曲線のみ表示)。構造緩和量 は大気圧 Ar ならびに He で作製のものはそれ ぞれ 8.2J/g、9.8J/g であり、両者にあまり 大きな差異はないが、ともに真空中作製のも の(4.4J/g)に比べて顕著に大きくなってい ることがわかる。実測した平均の冷却速度は、 145K/s (真空)、940K/s (Ar)、1040K/s (He) であることから、構造緩和量と作製雰囲気 (冷却速度)の間には明瞭な相関があると判 断される。さらに、本方法はより未緩和なガ ラスすなわち不均質構造の安定化に有効で あることが結論される。



図3 真空、大気圧 Ar、大気圧 He の3種類 のチャンバー雰囲気で作製した Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Pd₅バルク金属ガラスのガラ ス遷移直下までの比熱曲線

(3) 核生成制御された不均質構造安定化バルク金属ガラスの機械的性質

表1は大気圧 Ar 中で作製した Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x (x=0~17.5) バルク金属 ガラスの室温圧縮変形における降伏応力(σ y)、破断応力(σ_{max})、ヤング率(E) および塑性 変形量(ε _{pl})をまとめたものである。Pd 含有 量が変化しても強度やヤング率にはあまり 大きな変化はなく、いずれのバルク金属ガラ スでも破断応力は 1650MPa 前後でヤング率は 85GPa 程度である。一方塑性変形量は Pd を含 まない合金が 1.4%であるのに対し、Pd を含 む合金は 5~7%にもなり、大幅に向上してい ることがわかる。一般にガラス単相材料にお ける塑性変形量は、ほとんど0に近いことを 考えると、Pd を含む試料は非常に優れた塑性 変形性を示すものと考えられる。なお、デー タは示さないが、Nb についても同様の効果を 確認した。1.背景でも述べたように、構造 的に均質なガラス合金では応力下で発生す る変形帯の移動を阻害する要因がないため 大きな塑性変形量は期待できない。このため ナノ結晶析出や中長距離秩序といった不均 質性を意図的に導入することで塑性変形能 を改善する試みが行われている。しかしなが ら、ここで示した Pd を含有する合金の作製 ままの試料を高分解能 TEM で観察したが、ナ ノ結晶や中長距離秩序等を示すクラスタリ ングは認められず、均一なガラス構造を有し ていた。従って、本方法で核生成制御された Pd 含有バルク金属ガラスの塑性変形特性は 特異な現象として注目することができる。

表 1 大気圧 Ar 中で作製した Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x (x=0~17.5)バルク金属 ガラスの室温圧縮変形における機械的性質



図4 真空、大気圧 Ar、大気圧 He の3種類 の雰囲気で作製した Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{12.5}Pd₅バル ク金属ガラスの室温圧縮変形曲線

作製時の雰囲気の違いによる機械的性質 を調べた結果を図4に示す。この図では、真 空、大気圧 Ar、大気圧 He の3種類のチャン バー雰囲気で作製した Zr₆₅Al_{7 5}Ni₁₀Cu_{12 5}Pd₅バ ルク金属ガラスの室温圧縮変形における応 カー歪み線図を示している。Ar や He 中で作 製した試料に比べて真空中で作製した試料 は明らかに塑性変形能が低下していること がわかる。具体的には、Ar や He 雰囲気で鋳 造した試料では約6%の塑性変形量であるの に対し、真空中で作製したものは 2%程度で ある。Pd を含有する同じ組成のバルク金属ガ ラスにおいても、作製時の雰囲気による塑性 変形性の違いが現れることは非常に興味深 い結果であり、これは上述した緩和状態の違 いによるものである。

以上述べたように、Pd を含有したバルク金 属ガラスの作製時の雰囲気制御によって不 均質構造を安定化させることで、塑性変形能 を大幅に向上できたことは、金属ガラスの機 械的特性改善に新たな知見を与えるものと 考えることができる。

(4)核生成制御された不均質構造安定化バルク金属ガラスの塑性変形機構①変形誘起動的微細構造変化

(3) で報告した Pd を含有するバルク金属ガ ラスにおいて大きな塑性変形伸びが発現す る機構を解明することは、現在塑性変形能改 善研究が世界的な規模で進められている点 を考慮すればきわめて重要である。これまで の金属ガラスの塑性変形性改善には変形帯 の移動を妨げ、またその数を増やす作用があ るナノ結晶、中長範囲規則性、空孔、異種材 料分散といった不均一性を導入する手法が 主流であることは述べた。事実図5に示した Pd含有量が0at%(a)と10at%(b)の破断面近傍 の側面に現れる変形帯を比較すると、塑性変 形がほとんど認められない Pd=0 ではわずか しか変形帯が観察されないのに対し、 Pd=10at%では多重変形帯(Multi-shear band) が現れている。このことは Pd 含有合金では 変形帯の移動を妨げる機構が働いているこ とを示唆しており、かつ変形帯の移動阻害と 多重化が塑性変形能と密接に相関している ことが推察される。



図5 Pd 含有量が 0at%(a)と 10at%(b)の破 断面近傍の SEM 像

しかしながら本試料は作製ままの状態では いずれも均一なガラス単相であった。しかし圧縮 変形時の破面近傍を薄片化し、TEM で組織観 察を行ってみると、図6 (Pd=0(a), 5at%(b), 10at%(c), 17.5at%(d)) に示すように Pd を 含まない試料は均一な組織を有しており、作 製ままの組織とほぼ同じである。また制限視 野回折においても構造変化を示すスポット は現れておらず、典型的なガラス構造のパタ ーンである。一方、Pd を含有する試料におい てはバンド(帯)状のコントラストが観察さ れている。詳細に観察すると、コントラスト の明るい部分はガラス特有の均一構造であ ったが、暗い部分は(e)に示すようにフリン ジコントラストが観察され、直径 2~4nm の 非常に微細な結晶が析出していることがわ かった。この微細結晶は非平衡 fcc-Zr₂Ni 構 造を有していると同定された。この析出は不 均質ガラス固体中に存在する二十面体局所 構造と相関があると推測される。



図 6 Pd=0(a), 5at%(b), 10at%(c), 17.5at%(d)の破断面近傍の高分解 TEM 像

②自由体積 (Free volume)

次に作製時の雰囲気にともなう自由体積 等のガラス構造の影響について検討する。作 製時の雰囲気を Ar や He にすることで冷却速 度が向上することは述べた。このような効果 はガラスの緩和状態に影響を与え、速く冷却 されるほど未緩和な状態となり、構造不均一 性とも相関する自由体積の増大をもたらす。 近年、自由体積は変形帯の前駆段階(核生成) のサイト(Shear Transformation Zone, STZ) として働くことが指摘され、このようなサイ トが多いほど多重変形帯が生じやすくなり、 塑性変形能が向上することが報告されてい る。しかしながら、これまで緩和状態と変形 能の相関にはあまり関心が向けられていな かった。本研究課題では作製雰囲気を制御す ることで種々の緩和状態を作り出せるとい う特徴を活かして、この観点からも解析を行 った。

図7は種々の構造緩和量(ΔH_{relax})を有する $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Pd_x$ (x=0,5)バルク金属

ガラスの室温圧縮変形における破断応力(σ max)と塑性変形量(ϵ_{pl})をまとめたものである。両合金ともに構造緩和量が変化しても強度にはあまり大きな変化はないが、詳細に観察すると未緩和なガラスではわずかに低下が認められる。一方塑性変形量は緩和状態に大きく依存し、両合金ともに完全緩和状態に(すなわち構造緩和量が 0)においてはほとんど0であるのに対し、緩和量が増大するのに(すなわち未緩和になる)のにつれて塑性変形性は著しく改善されている。特に、変形 誘起微細構造変化が生じ、より局所不均質ガラス構造を有すると推察される Pd 含有合金において、構造緩和量の依存性が大きいことも特筆される。



図7 種々の構造緩和量 (ΔH_{relax}) を有する $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5-x}Pd_x$ (x=0,5) バルク金属ガラ スの室温圧縮変形における破断応力(σ_{max})と 塑性変形量(ε_{n1})

以上述べたように、本研究課題では局所不 均質構造の安定化と機械的性質とりわけ延 性とは強い依存性があり、変形誘起局所構造 変化および自由体積(未緩和度と相関)の2 つの機構またはその相乗効果が重要である ことを明らかにした。このような知見はこれ までの金属ガラスの塑性変形性改善のため の取り組みとは異なる新しい手法を提供す るものである。言い換えれば、最近のガラス 研究の潮流であったナノ組織制御に加えて、 局所不均質構造の安定化というガラス構造 そのものを制御する概念を提唱し、それによ って特性の改善がもたらされることを示し、 今後の研究の重要性を結論づけた。

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 22件) 1. <u>J. Saida</u>, A.D. Setyawan, M. Matsushita, A. Inoue, "Effect of Nb on the transformation kinetics and mechanical properties in Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses", Mater. Trans., 査 読有, 2010年, 印刷中.

- A.D. Setyawan, J. Saida, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, "Deformation -induced structural transformation leading to ductility in Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀ Cu_{12.5}M₅ (M=Nb, Pd) glassy alloys", J. Mater. Res., 査読有, 2010 年, 印刷中.
- J. Saida, <u>H. Kato</u>, A.D. Setyawan, K. Yoshimi, A. Inoue, "Nanostructure controlling in Zr-based metallic glasses using icosahedral local structure", J. Alloys Compd., 査読有, 483 巻, 2009 年, 231-234.
- J. Saida, K. Itoh, S. Sato, M. Imafuku, T. Sanada, A. Inoue, "Evaluation of the local environment for nanoscale quasicrystal formation in Zr₈₀Pt₂₀ glassy alloy using Voronoi analysis", J. Phys. Condens. Matter, 査読有, 21 卷, 2009 年, 375104 1-6.
- J. Saida, A.D. Setyawan, <u>H. Kato</u>, M. Matsushita, A. Inoue, "Tailoring thermally induced nano-quasi -crystallization and deformation assisted nanocrystallization for mechanical property improvement in Zr-Al-Ni-Cu-Pd bulk metallic glass", Mater. Trans., 査読有, 50 巻, 2009 年, 2079-2086.
- H. Suzuki, <u>J. Saida</u>, <u>H. Kato</u>, A.D. Setyawan, M. Imafuku, "Evaluation of residual stress and deformation behavior on Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass containing ZrC particles using neutron diffraction", Scripta Mater., 査読有, 60 巻, 2009 年, 725-728.
- L.Y. Chen, A.D. Setyawan, <u>H. Kato</u>, A. Inoue, G.Q. Zhang, <u>J. Saida</u>, X.D. Wang, Q.P. Cao, J.Z. Jiang, "Free-volume -induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature", Scripta Mater., 査読有, 59 巻, 2008 年, 75-78.
- A.D. Setyawan, <u>H. Kato</u>, <u>J. Saida</u>, A. Inoue, "Glass formation dependence on casting-atmosphere pressure in Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5-x}Pd_x (x=0 17.5) alloy system: A resultant effect of quasicrystalline phase transformation and cooling mechanism during mold-casting process", J. Appl. Phys., 査読有, 103 巻, 2008 年, 044907 1-8.

〔学会発表〕(計 29件)

- J. Saida A.D. Setyawan, <u>H. Kato</u>, M. Matsushita, A. Inoue, "Cooling process and cast structure of Zr-Al-Ni-Cu-Based BMGs produced in various atmospheres", 139th TMS Annual Meeting, 14-18 February 2010, Seattle, USA.
- J. Saida, A. D. Setyawan, <u>H. Kato</u>, A. Inoue, "Mechanical properties of dynamic nanostructure controlled Zr-Al-Ni-Cu-based bulk metallic glasses", International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, THERMEC 2009, 25-29 August 2009, Berlin, Germany.
- J. Saida, "Plastic deformation via in-situ nanostructure change in Zr-Al-Ni-Cu-based BMGs", 16th Inter -national Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 5-9 July 2009, Beijing, China.

〔図書〕(計 2件)

- 1. <u>才田淳治</u>、シーエムシー出版、「バルク金 属ガラスの材料科学と工学」、2008、 10-21, 35-84, 125-158, 277-315.
- <u>才田淳治</u>、テクノシステム、「金属ガラス の基礎と産業への応用」、2009、24-38, 139-161.

〔産業財産権〕
○出願状況(計0件)
○取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等 http://www.cir.tohoku.ac.jp/j/2research /prof.htm#saida

6.研究組織
(1)研究代表者
才田 淳治(SAIDA JUNJI)
東北大学・学際科学国際高等研究センター・准教授
研究者番号: 20359540

(2)研究分担者
加藤 秀実(KATO HIDEMI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 80323096