

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：12604

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14372

研究課題名(和文)超高密度セリウム系金属ガラスの開発

研究課題名(英文)Development of super high-density Cerium-based bulk metallic glasses

研究代表者

Zhao Yong (ZHAO, Yong)

東京学芸大学・教育学部・研究員

研究者番号：20866230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではセリウム系金属ガラス中のガラスマトリックス中に分布する高密度領域に焦点を当てた。とりわけ金属ガラスに不純物を僅かに導入することによって発現あるいは消滅する高密度ガラス状態の起源を明らかにすることを目的とした。一連の陽電子消滅実験により、0.38%純度の低いセリウムを用いて作成された金属ガラスでは、高密度セリウムガラス状態が消滅し、ナノボイドが生成することが示された。このようなガラスマトリックスの不純物感受性は、軌道の混成効果と化学的親和性によって説明された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ガラスの高密度化は多岐にわたる分野への用途拡大が期待される反面、アモルファスという構造の特殊性から実現が困難である。ガラス中の高密度領域という概念すらも明確になっていなかった。セリウム系金属ガラスのガラスマトリックス中に高密度セリウムガラス領域のような第二のガラス状態の存在を実験的に明確にしたことは意義がある。特筆すべきは、主要なガラス構成元素であるセリウムの純度を僅か0.13重量パーセント変化させただけで、高密度セリウムガラス状態が発現、あるいは消滅することが示されたことである。本研究成果は学術的独創性が高いだけでなく、高密度化を視野に入れた材料設計の観点からも有望である。

研究成果の概要(英文)：Ce-based bulk metallic glasses with the slightly different purities of Ce atoms were studied by means of positron annihilation spectroscopy to highlight the high density glass region. It is found that the densely-packed Ce-agglomerated state in the amorphous matrix disappears upon employing the 0.38% lower purity of Ce and nanovoid is alternatively formed. The local structures susceptible to the purity of Ce atoms were explained based on the bonding nature of solvent Ce with the impurity elements of Al and Si together with hybrid interaction between Al-3p, Si-3p, and Ce-4f orbits.

研究分野：物性物理学

キーワード：金属ガラス セリウム 高密度ガラス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質を材料として扱う際に、単位体積当たりの質量(質量密度)は基礎的な物理量である。物資の質量密度を増加させる作業は高密度化であり、高密度化は多岐にわたる分野で材料の機能特性を向上させる。金属あるいは金属間化合物を例に考えると、高密度化された材料は高い比重を持つため、機械加工が容易になる。機械的強度が向上し、高温領域で低熱膨張となるため、建築構造物などの構造材料や耐熱材料への利用が期待される。放射線の遮へい能力にも優れているため、原子炉内作業や宇宙空間での船外作業といった過酷な環境下での使用が可能になる。このように高密度化された材料は様々な恩恵をもたらす。高密度化による機能特性向上は、プラスチックとして知られている高分子材料については実践されている。高分子は主としてガラス構造であるため、ガラスマトリックス(ガラス構造の領域)の一部を密度の高い結晶にすれば、高密度化することができる。例えば、食品用ラップにしばしば用いられるポリエチレンの密度は $0.900 \sim 0.909 \text{ g/cm}^3$ であるが、一部結晶化された高密度ポリエチレンの密度は 0.942 g/cm^3 以上に増加する。その用途は、包装材、容器、コンテナ材にまで拡大する。ジルコニウムや鉄などの金属元素で構成される金属ガラスは、周期性を持たないことに起因する機械的特性、磁性金属元素に起因する磁気特性など、近年様々な分野で注目されているガラス材料である。金属ガラスは合金であるため、高密度化が実現されれば、プラスチックを凌駕する機能発現が期待できる。金属ガラスは熱的に準安定状態にあるため、熱処理によりガラスマトリックス中に結晶化した領域を導入しようとするると即座に結晶化し、ガラス構造を維持することができない。ガラス状態を維持しながら高密度化を実現することは困難である。

2. 研究の目的

本研究では金属ガラスのガラスマトリックス中の一部を結晶化することにより高密度化を目指すのではなく、密度の高い第二のガラス凝集体に着目する。申請者らは、セリウム系金属ガラスのマトリックス中には密度 10 g/cm^3 を超える第二のガラス凝集体が存在することを見出している [1-3]。このガラス凝集体の密度は本来であれば間隙を多量に有するガラス構造であるにも関わらず、細密充填構造をとる面心立法結晶のものよりも 40 パーセントも高い。申請者らは、この凝集体がセリウム原子の $4f$ 軌道混成効果によって 8 パーセントだけサイズ収縮することによって発現することを第一原理計算によって明らかにしている [1]。さらに申請者らは、溶質原子のサブナノスケール空間占有の観点から、この凝集体が発現するための some rules の整備も行っている [4]。このような知見を基にセリウム系金属ガラス中のガラスマトリックス中に分布する高密度領域に焦点を当てる。とりわけ金属ガラスに不純物を僅かに導入することによって発現あるいは消滅する高密度ガラス状態の起源を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

溶媒元素としてセリウムを用いたセリウム系金属ガラスを採用する。具体的には純度 98.51 重量パーセントのセリウムを用いて作成された 6 種類の金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_6\text{Cu}_{24}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{10}\text{Cu}_{20}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{11}\text{Cu}_{19}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{12}\text{Cu}_{18}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{13}\text{Cu}_{17}$ 、純度 98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ について調べる。純度 98.51 重量パーセントのセリウムを用いて作成された 6 種類の金属ガラスでは、ガリウムの chemical pressure が非局在化したセリウム $4f_0$ 軌道を誘起することによってセリウム間距離が減少し、セリウム凝集体が第二のガラス状態として発現することを見出している [1-3]。凝集体を構成するセリウム原子の半径は約 1.71 \AA であり、これは面心立法結晶を構成するセリウムの半径よりも 8 パーセント小さい。この原子サイズ減少の効果により、凝集体の質量密度は結晶中よりも約 41 パーセントも高くなる。さらにこの凝集体は金属ガラスの構成元素と組成に強く依存して発現し、ガリウム成分が 8 重量パーセントのときに、局所的な密度が最大となることがわかっている [1]。このような背景から、上で述べた候補材料の母合金をアルゴン雰囲気中でアーク溶解により作成した。作成した複数の母合金を液相から急冷し、金属ガラスを作成した。ガラス状態の生成は、X 線回折法(XRD)を用いて確認した。ガラス転移温度と結晶化温度は示差走査熱量(DSC)測定により調べた。ガラスマトリックス中局所構造は陽電子寿命測定法および同時係数ドップラー広がり測定法により調べた。

4. 研究成果

表 1 にセリウム系金属ガラスについて得られた陽電子寿命測定の結果を示す。他の元素から構成される金属ガラスの結果、単体金属のマトリックス(defect-free region)および単原子空孔における陽電子寿命も併せて示す。純度 98.51 重量パーセントのセリウムを用いて作成された 6 つの金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_6\text{Cu}_{24}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{10}\text{Cu}_{20}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{11}\text{Cu}_{19}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{12}\text{Cu}_{18}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{13}\text{Cu}_{17}$ については、二成分の陽電子寿命(第一成分 τ_1 : ~ 130 ピコ秒、第二成分 τ_2 : ~ 260 ピコ秒)が得られた。第一成分と第二成分の相対強度はそれぞれ ~ 18 パーセント、 ~ 82 パーセント程度である。上の 6 つのセリウム系金属ガラスについて得られた陽電子寿命の第一成分は、面心立方セリウム結晶の defect-free region の陽電子寿命 197 ピコ秒よりも遙かに短い。このことは

面心立方セリウム結晶よりも高密度な状態がガラスマトリックス中に存在していることを示唆している。セリウム系金属ガラスについて得られた陽電子寿命の第二成分 (~260 ピコ秒) は面心立方セリウム結晶の defect-free region の陽電子寿命よりも長く、単原子空孔の陽電子寿命よりも短い。セリウム結晶の単原子空孔よりも小さい自由体積がガラスマトリックス中に分布していることが推測される。このようなガラスマトリックス中の自由体積は他の金属ガラスでも主要な構成要素としてしばしば見出されており (表 1 のジルコニウム系, ニッケル系, 鉄系金属ガラスなどの第二成分 τ_2 参照), 原子のランダムパッキングに起因する局所構造に相当する。

表 1 セリウム系金属ガラスについて得られた陽電子寿命第一成分 τ_1 , 第二成分 τ_2 , 第三成分 τ_3 およびそれらの相対強度 I_1, I_2, I_3 . 比較のため, 他の元素から構成される金属ガラスの陽電子寿命, 単体金属のマトリックス (defect-free region) および単原子空孔における陽電子寿命 ($\tau_{\text{defect-free}}, \tau_{\text{monovacancy}}$) も併せて示す。

Glasses	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_3 (ps)	I_3 (%)
Ce ₇₀ Ga ₆ Cu ₂₄ Ce Purity: 98.51 wt%	129.8	16.9	261.0	83.1	-	-
Ce ₇₀ Ga ₈ Cu ₂₂ Ce Purity: 98.51 wt%	130.8	18.3	260.1	81.7	-	-
Ce ₇₀ Ga ₁₀ Cu ₂₀ Ce Purity: 98.51 wt%	129.1	19.2	261.0	80.8	-	-
Ce ₇₀ Ga ₁₁ Cu ₁₉ Ce Purity: 98.51 wt%	130.3	18.4	262.2	81.6	-	-
Ce ₇₀ Ga ₁₂ Cu ₁₈ Ce Purity: 98.51 wt%	128.8	17.4	262.2	82.6	-	-
Ce ₇₀ Ga ₁₃ Cu ₁₇ Ce Purity: 98.51 wt%	129.6	15.8	261.6	84.2	-	-
Ce ₇₀ Ga ₈ Cu ₂₂ Ce Purity: 98.13 wt%			262.3	94.8	606.3	5.2
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀ [5]	-	-	163.0	100	-	-
Zr _{46.7} Ti _{8.3} Cu _{7.5} Ni ₁₀ Be _{27.5} [6]	-	-	173.5	100	-	-
Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5} [7]	-	-	186.4	100	-	-
Zr _{52.5} Ti ₅ Al ₁₀ Cu _{17.9} Ni _{14.6} [8]	-	-	177.0	100	-	-
Ni ₃₆ Nb ₂₄ Zr ₄₀ [9]	-	-	172.1	100	-	-
Fe ₃₅ Co ₅₂ V ₁₃ [10]	-	-	161.0	100	-	-
Fe ₈₀ B ₂₀ [11]	-	-	142.0	100	-	-
Ni ₈₁ P ₁₉ [11]	-	-	166.0	100	-	-
Cu ₅₇ Zr ₄₃ [11]	-	-	175.0	100	-	-
Fe ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃ [12]	-	-	170	97	500	3
Ni ₇₅ P ₁₆ B ₆ Al ₃ [12]	-	-	170	97	500	3
Fe ₇₈ B ₁₃ Si ₉ [13]	-	-	153.4	92.9	399.9	7.1
Pd _{77.5} Cu ₆ Si _{16.5} [14]	-	-	169.0	97.5	410	2.5
Pure metal		$\tau_{\text{defect-free}}$ (ps)			$\tau_{\text{monovacancy}}$ (ps)	
Ce [15]		197			315	
Ga [15]		165			238	
Cu [15]		105			178	

Fe [15]	101	181
Ni [15]	96	169
Zr [15]	156	269

純度 98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ については二成分の陽電子寿命が得られた。陽電子寿命の長さから便宜上、第二成分 τ_2 、第三成分 τ_3 とした。第二成分 τ_2 は~ 260 ピコ秒程度であり、セリウムの純度 98.51 重量パーセントを用いて作成された金属ガラスの第二成分 τ_2 と類似している。従って、ガラスマトリックス中に分布している自由体積における陽電子寿命と推測される。第三成分 τ_3 は~ 600 ピコ秒程度であり、面心立方セリウム結晶の単原子空孔の陽電子寿命よりも遙かに長い。そのため、ナノポイドにおける陽電子寿命と考えられる。ガラス中のナノポイドは、急凝固や塑性変形によってしばしば導入されることがある [16-17]。第二成分と第三成分の相対強度はそれぞれ~ 95 パーセント、~ 5 パーセント程度であり、ガラスマトリックス中に分布している自由体積が主な成分として計測されていることがわかる。

図 1 に純度 98.51 重量パーセント、98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ の同時係数ドップラー広がり測定の結果を示す。ここでは消滅ガンマ線光子の運動量分布に対するドップラー広がりスペクトルが示されている。単体金属のセリウム、ガリウム、銅のドップラー広がりスペクトルも併せて示している。元素依存性があるスペクトルの形状の差を詳細に調べるために、全てのスペクトルがセリウムのもので規格化されている。純度 98.51 重量パーセント、98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された二つの金属ガラスのスペクトルは、元素依存性がある高運動量領域（内殻電子運動量領域）で類似しており、さらにセリウムのものとはほぼ同様である。このことは陽電子寿命測定によって確認された高密度セリウムガラス状態とナノポイドがセリウムリッチであることを示唆している。純度 98.51 重量パーセントのセリウムを用いて作成された $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ 以外の 5 つの金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_6\text{Cu}_{24}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{10}\text{Cu}_{20}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{11}\text{Cu}_{19}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{12}\text{Cu}_{18}$ 、 $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_{13}\text{Cu}_{17}$ についても、当グループの過去の研究で同様の傾向が得られている [1]。

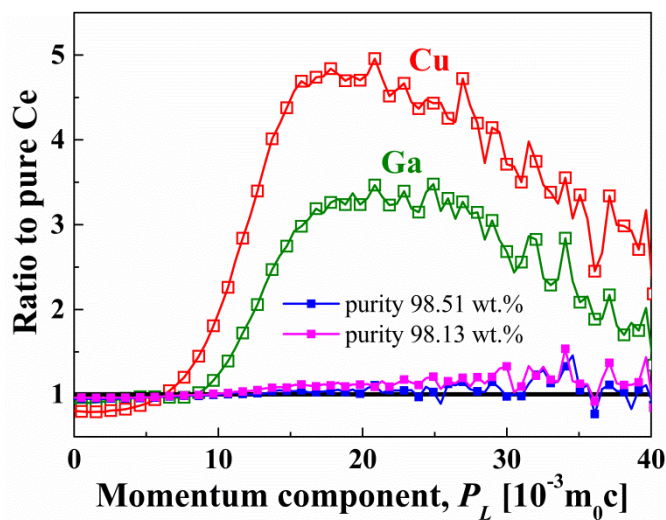


図 1 純度 98.51 重量パーセント、98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ の同時係数ドップラー広がりスペクトル。単体金属のセリウム、ガリウム、銅のドップラー広がりスペクトルも併せて示している。全てのスペクトルがセリウムのもので規格化されている。

表 2 に純度 98.51 重量パーセント、98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ について高周波誘導結合プラズマ分析法により求められた不純物元素量を重量パーセントで示す。代表的な不純物元素としてアルミニウム、鉄、ランタン、シリコンが得られた。純度 98.51 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス $\text{Ce}_{70}\text{Ga}_8\text{Cu}_{22}$ の不純物元素の中で、アルミニウムとシリコンが純度 98.13 重量パーセントのものよりも高い。その一方で鉄とランタンは低い。

表 2 純度 98.51 重量パーセント, 98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス Ce70Ga8Cu22 の不純物元素量 .

Ce Purity	Al	Fe	La	Si
[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]
98.51	0.610	0.180	0.410	0.110
98.13	0.210	0.460	0.540	0.040

純度 98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成されたセリウム系金属ガラスでは高密度セリウムガラス状態が消滅していることは興味深い . このことは純度を僅か 0.13 重量パーセント低下させただけで , ガラスマトリックスの局所構造が敏感に変化することを示している . 先述したように , 高密度セリウムガラス状態はガリウムの chemical pressure が非局在化したセリウム $4f_0$ 軌道を誘起することによってセリウム間距離が 8% サイズ収縮することに起因する . 不純物元素の僅かな導入による高密度セリウムガラス状態の消滅は , 構成原子間には第一原理計算に考慮されていない化学的親和性 (chemical affinity) の効果があることを示唆している . そのため , 以下では混合エンタルピー (mixing enthalpy) を用いて議論する . 溶媒元素であるセリウムと不純物元素であるアルミニウムとシリコンの原子対の混合エンタルピーはそれぞれ -38 kJ/mol and -73 kJ/mol であることが知られている [18] . これらの負の値は他の原子対と比較して大きい . このような強い化学的親和性のため , ガラスマトリックス中でセリウム - アルミニウム , セリウム - シリコン原子対の実効的な原子間距離の収縮を引き起こしている可能性がある . 反対に純度 98.13 重量パーセントのセリウムを用いて作成された金属ガラス Ce70Ga8Cu22 では , ガラスマトリックス中でセリウム - アルミニウム , セリウム - シリコン原子対の実効的な原子間距離が増加していることが考えられる . そのためガラスマトリックス中に不均一な局所構造が発現し , 結果としてナノボイドが生成している可能性がある . 加えて純度 98.13 重量パーセントでは , アルミニウム-3p, シリコン-3p, そしてセリウム-4f 軌道の混成作用が弱くなっていることが推測される . 以上より , 高密度セリウムガラス状態が消滅したと結論される .

参考文献

- [1] Y. Zhao, D. D. Li, B. Y. Qu, R. L. Zhou, B. Zhang, K. Sato, *Intermetallics* 84, 25 (2017).
- [2] Y. Zhao, B. Zhang, K. Sato, *Intermetallics* 88, 1 (2017).
- [3] Y. Zhao and K. Sato, *Intermetallics* 114, 106603 (2019).
- [4] Y. Zhao, P. F. Liu, L. Wu, B. Zhang, K. Sato, *Intermetallics* 100, 112 (2018).
- [5] A. Ishii, F. Hori, A. Iwase, Y. Fukumoto, Y. Yokoyama, T.J. Konno, *Mater Trans.* 49, 1975 (2008).
- [6] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer, F. Faupel, *Phys. Rev. B* 57, 10224 (1998).
- [7] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel, W. Ulfert, *Phys. Rev. B* 60, 9212 (1999).
- [8] P. Asoka-Kumar, J. Hartley, R. Howell, P. A. Sterne, T. G. Nieh, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1973 (2000).
- [9] M. Fukuhara, *Appl. Phys. Lett.* 100, 093102 (2012).
- [10] V. Sreeramalu, V. Ravindrachary, H. R. Sreepad, A. Chandrashekara, S. Gopal, H. Sanjeevaiah, B. Viswanathan, *Phys. Stat. Sol. (a)* 117, 53 (1990).
- [11] P. Hautojärvi, J. Yli-Kauppila, *Nucl Instrum Methods Phys Res.* 199, 75 (1982).
- [12] H. S. Chen, S. Y. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* 31, 255 (1977).
- [13] K. Sato, H. Murakami, W. Sprengel, H. -E. Schaefer, Y. Kobayashi, *Appl. Phys. Lett.* 94, 171904 (2009).
- [14] H. S. Chen, S. Y. Chuang, *J. Electron Mater.* 4, 383 (1975).
- [15] J. M. C. Robles, E. Ogando, F. Plazaola, *J. Phys. Condens Matter* 19, 176222 (2007).
- [16] Y. Z. Lu, Y. J. Huang, W. Zheng, and J. Shen, *J. Non-cryst. Solids* 358, 1274 (2012).
- [17] Q. D. Zhang, L. F. Wang, Y. Zhao, Y. Jiang, and F. Q. Zu, *Mater. Lett.* 164, 348 (2016).
- [18] A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.* 46, 2817 (2005).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yong Zhao and Kiminori Sato	4. 巻 9
2. 論文標題 Positron Annihilation Studies for Ce70Ga8Cu22 Bulk Metallic Glasses with Different Solvent Purity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys. conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.56646/jjapcp.9.0_011105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yong Zhao, Kiminori Sato
2. 発表標題 The role of Ce packing state in glass-forming ability for Ce-based bulk metallic glasses
3. 学会等名 III International Conference and School <Synthesis, structure and properties of high-entropy materials>（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------