

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23656418

研究課題名（和文）不規則性の導入と緩和状態制御による金属ガラスの再生

研究課題名（英文）Rejuvenation of metallic glasses by disordering and relaxation controlling

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

研究成果の概要（和文）：金属ガラスの緩和状態は機械的性質などの種々の重要な物性に大きな影響を与える。一般に金属ガラスの有用な特性を発現させるにはできるだけ未緩和な状態が望まれるが、加工等によって緩和が進行することが懸念される。本研究では、緩和させた金属ガラスを再度ガラス遷移温度直上で熱処理後急冷することによって緩和状態を復元させることに成功した。またこのような現象をシミュレーションによっても説明することができた。

研究成果の概要（英文）：Relaxation of glassy alloys is generally regarded as one of the important phenomena originating from the intrinsic random structure. Due to a strong correlation with structure, transformation, mechanical and magnetic properties of metallic glasses, we have to control the relaxation state carefully for industrial use. Relaxation state depends on a cooling rate just above glass transition temperature, T_g . We have investigated the recovery of the less relaxation state by low temperature annealing just above T_g and various cooling conditions in several glassy alloys by experimental and molecular dynamics (MD) simulation studies. The enthalpy of relaxation increases by such low temperature annealing at higher cooling rates with a significant mechanical softening. The MD simulation clearly indicates that the glassy alloys can be rejuvenated in the case of higher cooling rates than the initial one (*i.e.*, cooling rate in the initial preparation of glass) by annealing over T_g . Such rejuvenation is saturated in the temperature range over 150 K above T_g . The result is consistent with the experimental one using Cu mold casting. The present study on recovering and controlling relaxation state provides useful information on the application of metallic glasses.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

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：金属ガラス、構造緩和、不規則性、機械的性質、構造制御、相変態、シミュレーション

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金属ガラスは、その高いガラス形成能（過冷却液体の安定性）によるバルク化が可能であり、次世代の高機能・構造材料として注目されていることは周知の事実である。一般に金属ガラス

は結晶材料に比べ、高い弾性限界、高強度、低ヤング率である特徴を有している。しかしながらほとんどの金属ガラスは、室温付近での塑性変形能が非常に乏しく、実用化の大きな障害になっている。また加工や熱処理によってガラス構造に局所的な変化が起き、これ

が著しい脆化をもたらすことも問題となっていた。報告者らは近年の研究においてガラス構造の乱雑性（未緩和状態とも言い、定量的には構造緩和量 ΔH_{relax} で評価され、大きい程未緩和である）と塑性変形能に強い相関があることを世界に先駆けて見出し、2010年2月の米国 TMS での招待講演で報告した上、以下のように論文発表をしていた。

・種々の雰囲気で作製した Zr-Al-Ni-Cu 基バルク金属ガラスの冷却過程と構造 (Metall. Mater. Trans. A, 42A (2010) 1450-1455)

本研究はガラス構造において人為的に未緩和状態を導入することができれば、塑性変形性を改善できることを示唆した結果であり、本研究を着想するに至った重要な知見である。

2. 研究の目的

本研究は報告者が提案してきた「安定化局所不均質構造モデル」とそれに関する知見を基にし、未緩和状態や機械的な不規則性を人為的に導入し、ガラス構造を再生 (Rejuvenation) させることで機能改善を目指すという極めて斬新かつ独創的な課題に取り組むことを目的とする。このことはこれまで本分野の世界の研究者がガラスの脆化現象を不可逆過程ととらえ、それを回避するための手法を模索してきた流れに対し、発想を根本的に変えることを意味している。本課題を遂行することで、「局所不均質構造制御」とそれによる延性等の特性改善という新概念・新手法を提案し、ランダム構造材料科学の新たな展開 (新機軸) を内外に示すことを目標としており、極めて大きな意義を有するものである。

ガラス構造では、変形は結晶金属の転位による機構と異なり、応力下での局所的な粘性低下 (粘性流動) にもなうすべり (せん断帯 (Shear band)) の進展によって起こることが知られている。マクロ的に均一な金属ガラスでは、一旦せん断帯が生じるとその移動を抑制する機構が働かないため最終破断に至るケースがほとんどで、これが延性 (塑性変形性) に乏しい要因である。現在の延性改善研究ではせん断帯移動制御 (抑制) が大きな方向であり、そのために異種粒子またはナノ結晶析出等が提案されている。これらはほとんどがガラス作製法や材料設計、マクロまたはナノ組織制御の段階での対策であり、いわば対症的な措置である。しかしながら近年、ガラス構造そのものの制御によって延性改善を目指す試みも行われようとしている。その一つが自由体積の導入である。自由体積とはガラス中に導入される原子間の隙間 (空隙) で急冷速度が速い未緩和な構造で多く含まれる。ガラス構造において応力下でのせん断帯形成は、自由体積を中心に周囲の原子群が集団的な運動を行う領域 (Shear Transformation Zone, STZ) が起源であると定量的に説明されている。従って自由体積が多い (未緩和な) ほどせん断帯の発生が起こり、互いの進行を阻害することで塑性変形性を改善できることになる。報告者はこれらの研究

のきっかけとなる下記の論文を 2008 年に発表している。

・自由体積の導入によるバルク金属ガラスの室温延性の改善 (Scripta Mater., 59 (2008) 75-78.)

本報告では、急冷速度を変えた金属ガラスではマクロ的には構造の差異がないのに延性に違いが現れ、これが自由体積の含有量 (緩和度) の違いに起因することを考察した。

本課題は、加工や熱履歴による緩和によって失われた弾性・塑性変形能をガラス遷移現象を利用した再ガラス化等の局所不均質構造制御によって再生 (復元) させるという極めて斬新かつ挑戦的なテーマを遂行することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究は以下のような課題を設定し、遂行した。

(1) 局所不均質構造金属ガラスにおける原子スケールでの自由体積導入手法の開発とそれによる動的ガラス構造遷移の評価

非ニュートン粘性流動等により原子配列を制御する技術を開発する。またガラス構造が動的にどのように変化するかについて、構造緩和量測定による定量的評価を行う。

(2) ガラス遷移現象を利用した未緩和ガラスの再生とその機構解明

脆化または塑性変形能に乏しい金属ガラスに対し、均一または局部的熱処理によってガラス遷移を強制的に起こさせ、急冷することで未緩和ガラス構造を再生させる技術開発を行う。

(3) 動的シミュレーションと中距離範囲モデリング

(1)および(2)で得られた知見を計算機シミュレーションによってモデリングすることで理論構築し、機構解明に役立てる。

4. 研究成果

(1) 緩和状態を決定する冷却速度についての考察 (非ニュートン粘性流動の影響の考察)

図1は本研究課題を推進する時点で報告者が明らかにした Zr65Al7.5Ni10Cu12.5Pd5 ガラス合金のガラス遷移温度 (T_g) 直上での冷却速度と構造緩和量の関係である。

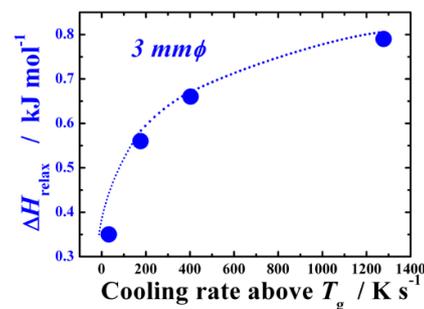


図1 T_g 直上での冷却速度と構造緩和量の関係 (Appl. Phys. Lett., 99(2011)061903)

両者には明らかに相関があり、緩和状態が上記の温度領域での冷却速度によって決定されることを意味している。(ちなみに、さらに高温(融点直下)での冷却速度と構造緩和量には明瞭な相関が見られない。)

このような粘性流動状態の凍結に関する実験結果をシミュレーションによって検証した。図2は計算に用いた冷却パターンである。Zr47Cu53合金を融点直上から 10^{12} K/sによって冷却した後、種々の温度 T^* で 10^{13} K/sに冷却速度を増大させた時のガラス固体の体積変化を表したのが図3である。

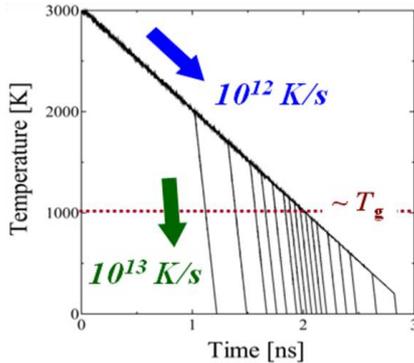


図2 シミュレーションに用いた冷却パターン

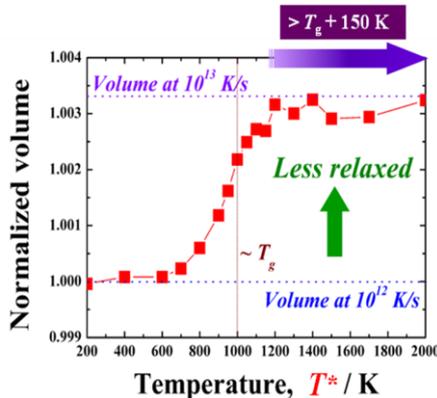


図3 T^* とガラス固体の体積の関係 (体積は 10^{12} K/sで冷却した場合で規格化)

本図からガラス遷移(T_g)より高い温度から冷却した場合に体積が増大しており、その体積は T^* の増大に従って融点から 10^{13} K/sで冷却した時の体積に近づいている(T^* がガラス遷移+150K付近で体積はほぼ一定になっている)。体積はガラスの緩和度と対応していることから、本結果は T_g 直上での冷却速度が緩和状態を決定する因子であることをシミュレーションでも明らかにしたものである。

(2) ガラス遷移温度直上での熱処理によるガラスの再生についての考察

(1)の考察から、いったん緩和されたガラスにおいても、再度ガラス遷移温度直上で熱処理することで緩和状態がリセットできる可能性が示唆される。そこで図4に示すような熱処理をZr55Al10Ni5Cu30バルク金属ガラス(直径3mm)に対して行った。

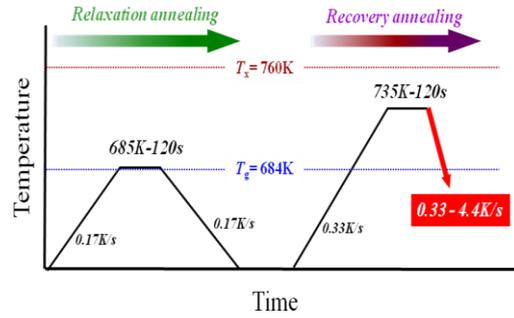


図4 金属ガラス再生熱処理パターン

すなわち、試料に対して685K-120sの熱処理を0.17K/sの昇温および降温速度で行い、緩和状態を統一した後0.33K/sで昇温し、735K-120sでの緩和状態の再生熱処理を行う(ガラス遷移温度は684K)。この後種々の冷却速度(V_c)でガラス遷移以下の温度まで冷却して、その時の速度と緩和状態を評価した。図5にその結果を示す。

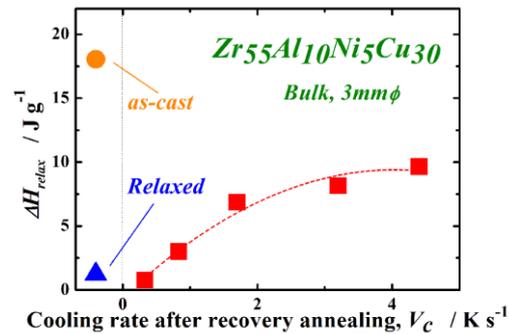


図5 再生熱処理時の冷却速度 V_c と構造緩和量の関係

本結果から、 V_c が増大するのに従って構造緩和量(ΔH_{relax})も増加することがわかり、ガラスの緩和状態を元に戻せることを示している。作製状態の緩和量(as-cast)と比べると、本実験の範囲では図6に示すように、最大約50%の回復(recovery)が可能であることが明らかとなった。

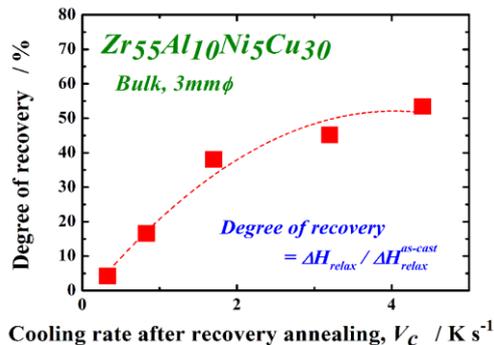


図6 V_c と回復率の関係

この実験結果をシミュレーションによって検証した結果が図7である。

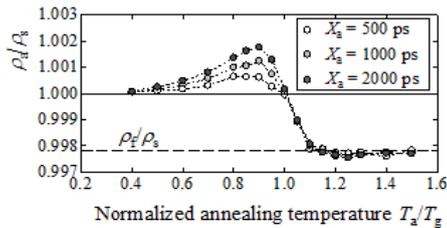


図7 再生熱処理温度と密度の関係

本シミュレーションでは、Zr47Cu53合金を融点直上から 10^{12} K/s によって冷却してガラス固体を作製した後、種々の温度 T_a で再生熱処理を行った。この際の昇温および降温速度は 10^{13} K/s である。なお熱処理時間 X_a は 500 ~ 2000 ps である。密度が小さいほど未緩和な状態を示すので、本結果は熱処理温度が高いほど、未緩和状態に移行することが明らかである。最終的に密度は融体から 10^{13} K/s で冷却した場合の密度に漸近しており、ほぼその密度に到達するのはガラス遷移温度の 1.1 ~ 1.2 倍の熱処理温度である。

以上検討のように、実験およびシミュレーションによって緩和した金属ガラスをガラス遷移温度直上での熱処理によって未緩和状態に再生できることが明らかとなった。さらに再生熱処理の条件と再生度の関係も実験的に考察することができた。

(3) 再生金属ガラスの機械的性質

(2) によって再生された金属ガラスの機械的性質を微小ビッカース硬度を用いて評価した結果が図8である。

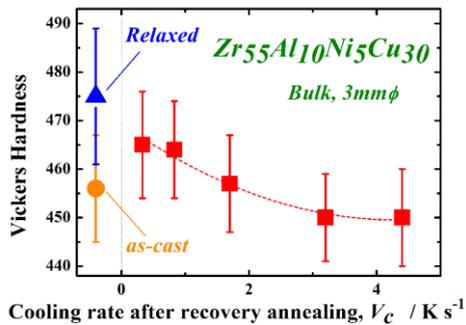


図8 Vc と微小ビッカース硬度の関係

図から明らかなように、再生熱処理時の冷却速度 V_c が增大するのに従って、硬度は低下している。一般に緩和が起きると硬度の上昇が認められるので、本結果は緩和と逆の現象、すなわちガラスの再生 (Rejuvenation) が特性面でも起きたことを示す有力な証拠となるものである。

以上報告したように、本研究課題を遂行することで、これまで不可逆現象として認識されていたガラスの緩和状態を再生できるという新しい概念を提案できた。このことは、本課題の当初目標を達成できたことを示している。また、この結果は「緩和状態制御によるガラスの特性改善」という新しい方法を

示すことを意味しており、金属ガラスの実用化においてきわめて重要な知見を与えるものであると考えられる。

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 件)

- J. Saida and A. D. Setyawan: Met. Mater. Trans. A : 44A (2013) 1998-2003. (査読有)
Primary transformation kinetics in Zr-Al-Ni-Cu-Pd bulk metallic glass correlated with relaxation state
DOI: 10.1007/s11661-012-1321-3

[学会発表] (計 6 件)

- M. Wakeda, J. Saida, S. Ogata: 142nd TMS Annual Meeting, 3-7 March 2013, San Antonio, USA.
Molecular dynamics study on a thermal rejuvenation of amorphous metals
- J. Saida, A.D. Setyawan, M. Wakeda: 5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN5), 24-27 October 2012, Szeged, Hungary.
Control of relaxation state for nanostructure formation based on glassy alloys
- M. Wakeda, J. Saida, S. Ogata: 6th International Conference on Multiscale Materials Modeling, 15-19 October 2012, Biopolis, Singapore.
An atomic study on the structural relaxation dynamics of amorphous metals
- J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato, M. Wakeda: IUMRS International Conference in Asia 2012, 26-31 August 2012, Busan, Korea.
Preparation and transformation behaviors of relaxation-controlled Zr-based metallic glasses
- J. Saida, A.D. Setyawan: 141st TMS Annual Meeting, 11-15 March 2012, Orland, USA.
Primary transformation kinetics and mechanical properties of Zr-Al-Ni-Cu-based metallic glass in various relaxation states
- 才田淳治、A.D. セトヤワン: 第55回日本学術会議材料工学連合講演会, 19-21 October 2011, 京都.
Zr 基金属ガラスにおける緩和状態制御と核生成および粒成長

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 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 0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

東北大学研究者紹介

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/>

東北大学学際科学フロンティア研究所

<http://www.cir.tohoku.ac.jp/j/>

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

譚田 真人 (WAKEDA MASATO)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：00550203

(3) 連携研究者

()

研究者番号：