

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420759

研究課題名(和文) 二成分系バルク金属ガラスの創製と過冷却液体からの凝固相選択

研究課題名(英文) Formation of binary bulk metallic glasses and phase selection from undercooled liquid

研究代表者

水野 章敏 (Mizuno, Akitoshi)

函館工業高等専門学校・一般理数系・准教授

研究者番号：10348500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、従来作製が困難であった2成分系バルク金属ガラスを創製し、過冷却金属液体の熱力学的特性とガラス形成能との関連を明らかにすることである。したがって、本研究では、1)無容器凝固法による2成分系バルク金属ガラスの創製手法の確立、2)金属ガラス形成合金の幾何学的原子配置とガラス形成能との関連解明を試みた。

本研究で構築した装置により、Zr-Cu系のバルク金属ガラスについて、放射光X線回折を利用したガラス化過程のその場観察に成功した。また、試料中に含まれる酸素量によりガラス形成能が変化することが判明し、酸素量を適切に制御することにより、ガラス形成能が改善することを示した。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we have fabricated binary Zr-Cu bulk metallic glass (BMG) by using an aerodynamic levitation (ADL) technique. In addition, we have investigated the influence of oxygen content on the glass-forming ability (GFA) of Zr-Cu alloys in the containerless solidification process. The critical cooling rate for producing BMG by containerless processing was reduced when the oxygen content increased. To obtain more insight into the GFA of Zr-Cu BMGs, we conducted in-situ synchrotron x-ray diffraction experiments during containerless processing using the ADL technique.

研究分野：金属融体物性

キーワード：バルク金属ガラス ガラス形成能 無容器浮遊法 放射光X線回折

1. 研究開始当初の背景

ジルコニウムや銅などを主成分としたガラス形成能の高い合金系が見いだされて以来、多くのバルク金属ガラス形成合金の報告がされており、構造材料として優れた機械的特性や熱力学的物性だけでなく、回折実験や分子動力学法を駆使することにより微視的構造についても精力的に研究が進められている。

バルクガラス形成において重要な過冷却液体の熱力学的安定性の要因については、20面体型やプリズム型などの多面体の形成を中心に、多くの推論が提案されている。特に、5回対称性をもつ20面体型の原子配置をとることは結晶核形成のエネルギー障壁となるため、そのことがガラス形成能を高めることの大きな要因であるとの考え方が広まりつつある。

近年、直径2mm以上のバルクガラス作成法として無容器浮遊法が注目されており、申請者らは、ガス浮遊法を用いることにより、3成分系バルク金属ガラスの作製に成功している。さらに、従来作製が困難と考えられていた2成分系バルク金属ガラスについて、Zr-Cu系を選択することにより10 at.%程度の広い組成範囲においてバルクガラス化に成功した。したがって、2成分系バルク金属ガラスの創製手法を確立し、そのガラス形成過程における構造解析を詳細に実施することにより、過冷却液体における局所構造と凝固相選択、さらにガラス形成能との関連を明らかにすることを研究目的とした。

2. 研究の目的

本研究の目的は、構成元素数が最小である2成分系バルク金属ガラスを創製し、過冷却金属液体の熱力学的特性とガラス形成能との関連を幾何学的原子配置の知見により明らかにすることである。金属元素を主成分とする金属ガラス形成合金は、金属結合が支配的にもかかわらずガラス形成能が高いことが最大の特徴であるが、従来は3成分以上の合金であることが必要条件とされてきた。したがって、本研究では、1)無容器凝固法による2成分系バルク金属ガラスの創製手法の確立、2)金属ガラス形成合金の幾何学的原子配置とガラス形成能との関連解明、そして、3)過冷却液相における局所構造と凝固相選択との関連解明を試みた。

3. 研究の方法

本研究で最も重要な課題は、2成分系バルク金属ガラスの無容器凝固による作製を実現し、ガラス形成過程における液体の微視的構造を精確に取得することである。したがって、バルク金属ガラス創製に特化したガス浮遊装置の製作を最優先とした。また、SPRING-8のシンクロトロン放射光X線の利用を想定して進めた。

直径2mm以上のバルクガラス形成のため、

図1に示すような雰囲気制御を重視したガス浮遊装置を製作した。特に雰囲気ガスに含まれる酸素の影響を取り除くため、 10^{-4} Pa程度まで真空度を向上したステンレス製真空チャンバーを製作した。また、高精度ガスフィルターを組み込むことにより、浮遊ガスに使用する高純度アルゴン、冷却速度を調整するための高純度ヘリウムの酸素分圧を 10^{-20} Pa程度まで下げることが可能とした。

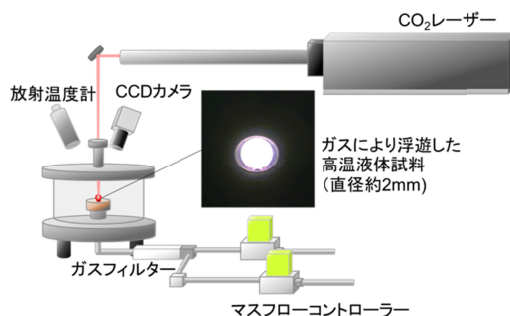


図1 バルク金属ガラス作製用ガス浮遊装置

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Zr-Cu系合金をはじめとした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。

放射光実験は非晶質専用ビームラインであるBL04B2ビームラインを利用して実施した。高エネルギー(113keV)X線を利用し、エネルギー分解の可能なGe半導体検出器を用いた高精度X線回折データを取得した。さらに、高速2次元検出器を用いることにより、高精度の時分割回折データを取得し、凝固過程における構造情報を取得した。

4. 研究成果

本研究で構築した装置により、Zr-Cu系のバルク金属ガラスについて、図2に示すように、放射光X線回折を利用したガラス化過程のその場観察に成功した。

本研究を進める中で、試料中に含まれる酸

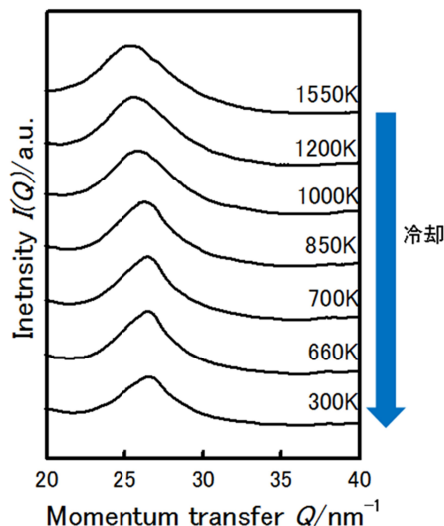


図2 Zr-Cu合金のガラス化過程における時分割X線回折パターンの変化

素量によりガラス形成能が変化することが判明し、酸素量を適切に制御することにより、ガラス形成能が改善することを示した。無容器法を用いることにより、合金組成と臨界冷却速度との関連を示し、混合による熱力学的諸量とガラス形成能との関連を示した。

Zr-Cu 系以外の合金系については、バルクガラス化には至らなかったため、Fe-B 系をはじめとした高温融体の物性測定により、ガラス形成能との関連を考察した。

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6件)

N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno, J. H. Han, O. Fabrichnaya, M. Richter, S. Kohara, Experimental and thermodynamic assessment of the La-Ti and La-Zr systems, CALPHAD, 査読有, 52, 8-20 (2016)
doi: 10.1016/j.calphad.2015.10.015.

S. Kohara, K. Ohara, H. Tajiri, C. Song, O. Sakata, T. Usuki, Y. Benino, A. Mizuno, A. Masuno, J. T. Okada, T. Ishikawa, S. Hosokawa, Synchrotron X-ray Scattering Measurements of Disordered Materials, Z. Phys. Chem., 査読有, 230, 339-368 (2016)
doi: 10.1515/zpch-2015-0654

S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Itou, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe, T. Usuki, Atomic and electronic structures of an extremely fragile liquid, Nature Communications, 査読有, 5, 5892-1-8 (2014)
doi: 10.1038/ncomms6892.

A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada, M. Watanabe, Concentration dependence of molar volume of binary Si alloys in liquid state, ISIJ International, 査読有, 54(9), 2120-2124 (2014)
doi:10.2355/isijinternational.54.21

20.

N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno, J.H. Han, O. Fabrichnaya, T. Harada, S. Kohara, J. Eckert, Experimental and thermodynamic assessment of the Nd-Ti system, CALPHAD, 査読有, 47, 136-143 (2014)
doi: 10.1016/j.calphad.2014.08.002.

N. Mattern, Y. Yokoyama, A. Mizuno, J.H. Han, O. Fabrichnaya, H. Wendrock, T. Harada, S. Kohara, J. Eckert, Experimental and thermodynamic assessment of the Ce-Zr system, CALPHAD, 46, 213-219 (2014)
doi:10.1016/j.calphad.2014.05.002.

[学会発表](計7件)

水野章敏, 河内大弥, 福山博之, 渡邊匡人, Si-M (M=Ge, Fe, Ni, Cu)二元系融液の原子間相関とモル体積, 日本金属学会, 2017年春季講演大会, 首都大学東京 (2017年3月15日)

A. Mizuno, D. Aoshima, T. Harada, M. Watanabe, Containerless processing of BMG-forming binary alloys, 16th International Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Sep.6, 2016, Bonn-Bad Godesberg, Germany

青島大地, 水野章敏, 渡邊匡人, 渡邊学, 東英生, 福山博之, 静磁場印加型電磁浮遊装置を用いた Fe-B 合金液体の密度測定, 日本熱物性学会, 第36回日本熱物性シンポジウム, 東北大学 (2015年10月19日)

水野章敏, 原田剛, 渡邊匡人, 二成分系 Zr-Cu 合金の無容器凝固における溶存酸素の影響, 日本金属学会, 2015年秋季講演大会, 九州大学 (2015年9月17日)

A. Mizuno, T. Harada, M. Watanabe, Containerless processing of binary Zr-Cu BMG-forming alloys, 22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2015), Jul.15, 2015, Paris, France

水野章敏, 無容器浮遊法を用いた高温融体の構造変化その場観察, 日本マイクログラフィティ応用学会, JASMAC-28, イーグレひめじ (2014年11月26日)

A. Mizuno, H. Kawauchi, M. Tanno, K. Murai, H. Kobatake, H. Fukuyama, T. Tsukada, M. Watanabe, Density measurement and molar volume analysis for liquid binary Si alloys, ECTP 2014, Sep. 2, 2014, Porto, Portugal

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

水野章敏(MIZUNO, Akitoshi)
函館工業高等専門学校・一般理数系・准教授
研究者番号: 10348500

(2)連携研究者

小原真司(KOHARA, Shinji)
物質・材料研究機構・主幹研究員
研究者番号: 90360833

(3)連携研究者

渡邊匡人(WATANABE, Masahito)
学習院大学・理学部・教授
研究者番号: 40337902