#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 4 年 6 月 2 0 日現在

機関番号: 55501

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2017~2021

課題番号: 17K06779

研究課題名(和文)非アフィン熱歪み現象を用いた金属ガラスにおける構造不均一性の解明

研究課題名(英文)Investigation of structural imhomogeneity in metallic glasses using non-affine

thermal strain phenomena

### 研究代表者

山崎 由勝 (YAMAZAKI, Yoshikatsu)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・助教

研究者番号:00794463

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):Nd及びLa系金属ガラスを対象として,低温熱サイクル法が動的応力緩和挙動に及ぼす影響を検討した.低温熱サイクル処理が進行しても緩和領域ではピーク温度に顕著な変化は見られなかった.更に,ABS樹脂に対して低温熱サイクル法が引張強さ及び塑性伸びに及ぼす影響を検討した.ABS樹脂において低温熱サイクル処理は引張強さ及び塑性伸びに顕著な変化を与えないことが分かった.これらの結果は低温熱サイク ル法による延性向上がガラス構造の不均一性を起源しないことを示唆している.

研究成果の学術的意義や社会的意義 金属ガラスに限らずガラス物質の構造や形成過程は長い歴史の中で十分に理解されてこなかった経緯がある.本 研究成果はガラス構造と機械的性質の関係性について一定の知見を与えると考えている.

研究成果の概要(英文): The effect of low-temperature thermal cycling method on dynamic stress relaxation behavior was investigated for Nd- and La-based metallic glasses. No significant changes in peak temperature were observed in the relaxation region as the low-temperature thermal cycling treatment progressed. Furthermore, the effects of low-temperature thermal cycling on the tensile strength and plastic elongation of ABS resin were investigated. It was found that low-temperature thermal cycling did not significantly change the tensile strength and plastic elongation of ABS resin. These results suggest that the ductility enhancement by the low-temperature thermal cycling method does not originate from inhomogeneity in the glass structure.

研究分野: 非平衡物質

キーワード: 金属ガラス アモルファス合金 緩和現象 構造若返り 構造不均一性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

# 1.研究開始当初の背景

金属ガラスは主として金属結合から構成されるガラス物質であるが,金属結合は指向性が低く原子間結合力が弱いため,そのガラス構造は巨視的及び微視的に均一だと考えられてきた.ところが近年,金属ガラスの構造中に nm スケールで弾性率の不均一性が存在することが実験的に示された.一方で,内在する弾性不均一性の実態は明らかではなく,様々な構造モデルが提唱され議論が分かれている.金属ガラス中で弾性不均一性がどの様に発達しているかに関しては,定性的及び定量的に十分に理解されていないのが現状である.金属ガラスの詳細な構造モデルを確立することは,ガラス形成の実態把握や諸物性の制御方法の確立など,学術的・工業的な観点からその波及効果は非常に大きい.

研究代表者である山崎らは,緩和挙動の合金組成依存性の観点から弾性不均一性の経験的な組成制御指針を提唱している。この指針は動的応力緩和法を用いて  $La_{60}TM_{10}Al_{30}$  (TM=Cu,Ag,Au,Ni,Pd,Pt,Co,Rh,Ir,Fe) 金属ガラスの緩和挙動を系統的に調査した結果、添加する遷移金属 TM の種類に依存して $\alpha$  緩和と $\beta$  緩和の緩和速度差が顕著に現れ、この傾向が構成元素間の原子半径比・混合エンタルピー差・凝集エネルギー差の三つの因子によるものであることを示したものである(図2)。ガラス形成の本質は、熱力学な相転移ではなく、構造の緩和現象( $\alpha$ 及び $\beta$ 緩和)であることは既によく知られており、弾性不均一性が複数の緩和モード間の速度差から生じることは容易に想像できる。ガラス形成過程における緩和状態を組成により制御することで、弾性不均一性を制御することが可能である。しかし、金属ガラスの構造モデルを確立するには至っておらず、その点が残された重要な課題である。

最近,金属ガラスの残留エンタルピーが増加する,所謂"構造若返り"が室温と液体窒素温度(約77 K)の間で温度を上下させる練るサイクル法で生じることが見出された.更に,この熱サイクル処理を施した金属は,一軸圧縮試験において塑性変形能が向上することを報告している.金属ガラスは高強度・高弾性限を特徴とする材料であるが塑性変形能が乏しく,これまで構造材料としての応用が制限されてきた経緯がある.一方,この新奇な現象は金属ガラス中において局所的な熱膨張係数に差異がなく均一的な構造を仮定すると説明できない.著者らは弾性不均一性による局所的な熱膨張係数の差異が非アフィン熱歪みを誘起し,構造若返りが生じたと述べている.この新奇な構造若返り現象は弾性不均一性を直接的に反映した現象である可能性を秘めており,これまで十分に理解されてこなかった金属ガラスの弾性不均一性の実態を明らかにする有用な方法だと期待される.

# 2.研究の目的

本研究は構造若返りを誘起する熱サイクル法を用いて,金属ガラスにおける構造不均一性の 実態を解明することが目的である.

## 3.研究の方法

代表的な合金系である RE-(Ni,Cu) 系 (RE:希土類元素) 金属ガラスを対象に低弾性領域の実態に焦点を当てて調査を行う.高弾性率領域は局所的に規則度が高い領域であり,これまで走査型透過型電子顕微鏡や X 線回折測定などにより指摘されてきた局所クラスター構造領域(例えば二十面体構造)に対応すると考えられる.一方で,低弾性率領域は局所的に規則度が低い領域であり,そのような構造解析手法では捉えることはできない.低弾性率領域に関する知見は特に少なく,本研究ではこの実態の解明に焦点を当てる.低弾性率領域はガラス転移温度以下での粘弾性挙動に寄与する.低弾性率領域の構造はガラス転移温度以下の応力緩和挙動を詳細に解析することで達成が可能であると考えられる.ここで,熱サイクル処理材と未処理材を比較することで,その差異から低弾性率領域に関する知見が得られる.実験的な観点から低弾性率領域の体積分率や同領域内での不均一度合いなどを定性的・定量的に解明する.また,有限要素法を用いて熱サイクル処理で導入される内部歪みの解析を行う.実験及びシミュレーションの結果を総合して,金属ガラスの詳細な弾性不均一モデルを提唱する.

# 4. 研究成果

Nd-Ni-Al, Nd-CuAl, La-Ni-Al, La-Cu-Al 金属ガラスを対象として,低温熱サイクル法が動的応力緩和挙動に及ぼす影響を検討した。定速加熱・定周波数下で動的緩和挙動を測定した結果,低温熱サイクル処理が進行しても  $\alpha$  及び  $\beta$  緩和領域ではピーク温度に顕著な変化は見られなかった。ピーク温度は素過程の活性化エネルギーに対応しており,低温熱サイクル処理による延性向上には緩和現象以外の要因が支配的だと推測され,これまで仮定されてきた低温熱サイクル法による延性向上機構が異なる可能性が示唆された。

更に,ABS 樹脂に対して低温熱サイクル法が引張強さ及び塑性伸びに及ぼす影響を検討した.その結果,ABS 樹脂において低温熱サイクル処理は引張強さ及び塑性伸びに顕著な変化を与えないことが分かった.低温熱サイクル処理による延性向上がガラス構造の不均一性に起因していれば,ガラス物質の種類に関わらず延性が向上するはずである.つまり,本結果は低温熱サイク

ル法による延性向上がガラス構造の不均一性を起源せず,別の要因による可能性を示唆している。

この結果を異なる視点から調査するために,有限要素法による解析を実施した.低温熱サイクル処理によって残留歪みが発生するには局所的な塑性変形が生じなければならないが,室温から液体窒素温度まで下げた際に内部に生じる局所歪みが金属ガラスの塑性変形に必要な2%の歪みに達していないことが分かった.従って,"低温熱サイクル処理による延性向上がガラス構造の不均一性に起因している"という仮説がもし正しいなら,サイクル数が増加するに従って"疲労現象"的な機構により残留歪みが蓄積すると考えられる.

# 5 . 主な発表論文等

4.発表年 2020年

【雑誌論文】 計3件(うち査読付論文 3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 Y. Yamazaki, E. Takami and R. Hamasaki	4 . 巻
2.論文標題 Complex Creep Phenomenon in Zr55Cu30Ni5AI10 Metallic Glass	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6.最初と最後の頁 218-220
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.68.218	 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
1 . 著者名 YAMAZAKI Yoshikatsu、TAKAMI Eiji、HAMASAKI Ryogo	4 . 巻
2.論文標題 Complex Creep Phenomenon in Zr <sub>55</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Metallic Glass	5 . 発行年 2019年
3.雑誌名 Journal of the Society of Materials Science, Japan	6.最初と最後の頁 218~220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.68.218	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 . 著者名   山﨑由勝 	4.巻
2 . 論文標題 希土類系金属ガラスにおける動的緩和挙動の支配因子	5 . 発行年 2017年
3.雑誌名 Materia Japan	6.最初と最後の頁 604-607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
_〔学会発表〕 計9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)	
1.発表者名   梶山斉彦,山﨑由勝 	
2.発表標題 原子半径差が等原子分率合金の硬さに及ぼす影響	
3.学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会	

7 77 15 15 15
1.発表者名 穂積将輝,山﨑由勝
2 . 発表標題 パーコレーション理論に基づく二次元ガラス転移シミュレーションの開発
3.学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 穂積将輝,前迫恒希,山崎由勝
2.発表標題 低温熱サイクル法がABS樹脂の引張特性に及ぼす影 響
3.学会等名 第5回材料WEEK
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 山崎由勝,高見英志,濱崎亮吾,西村拓郎
2 . 発表標題 Zr55Cu30Ni5Al10 金属ガラスにおける複雑クリープ現 象
3.学会等名 第5回材料WEEK
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 濱崎亮吾 , 山﨑 由勝
2 . 発表標題 低温熱サイクル法による若返り処理が金属ガラスの動的緩和挙動に及ぼす影響
3 . 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 西村 拓朗,濵崎亮吾,高見英志,山﨑 由勝
2.発表標題 Zr55Cu30Ni5Al10金属ガラスにおけるクリープ発現特性およびクリープ発現機構の検討
3 . 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4 . 発表年 2019年
1. 発表者名 山崎由勝,未廣 健一郎,梶山斉彦,井丸 魁人
2 . 発表標題 多成分化が等原子分率合金の固溶強化挙動に及ぼす影響
3.学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 濵﨑亮吾,速水豊真,藤田和孝,加藤秀実,山﨑由勝
2 . 発表標題 低温熱サイクル法による若返り処理が金属ガラスの動的緩和挙動に及ぼす影響
3.学会等名 日本金属学会
4 . 発表年 2017年
1.発表者名 山﨑由勝,加藤秀実
2 . 発表標題 遷移金属種がLa基金属ガラスの動的緩和挙動に及ぼす影響
3 . 学会等名 日本金属学会
4 . 発表年 2017年

(	図書〕	計0件
•		H 1 - 1 1

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6.研究組織

	・ K(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
研究公	藤田 和孝	宇部工業高等専門学校・機械工学科・嘱託教授	
分担者	(FUJITA Kazutaka) (10156862)	(55501)	
	山崎徹	兵庫県立大学・工学研究科・教授	
研究分担者	(YAMASAKI Tohru)		
	(30137252)	(24506)	

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
共同顺九伯子国	行子力が元後度