

令和 7 年 6 月 23 日現在

機関番号：13904

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2022～2024

課題番号：22H05042

研究課題名（和文）金属ガラスのレオロジー：アナンケオン動力学と弾塑性変形

研究課題名（英文）Rheology of Metallic Glasses: Anankeon Dynamics and Elastoplastic Deformation

研究代表者

足立 望 (Adachi, Nozomu)

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：00758724

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 41,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、構造不規則系の代表である金属ガラスの変形を支配する素励起（アナンケオン）の活性化に寄与する組織因子の解明に向けた研究を行った。研究代表者の有する技術により延性が付与された金属ガラスは、従来研究で延性発現に重要と指摘されている原子間の空隙である自由体積に加えて、安定構造よりも密な構造である反自由体積が多量に有することが明らかになった。さらに、構造緩和過程を詳細に調査することによって、マイクロスケールに弾性応力場が分布していることが明らかになった。これらの新たに発見された組織因子は、金属ガラスの延性の傾向とよく対応しており、金属ガラスの延性付与に向けて重要な成果といえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

構造不規則系材料は、ガラスやゲル、泡状物質など様々な分野で活用されている。本研究は、構造不規則系材料の中でも金属ガラスを対象とし、その変形機構や変形の制御に関する重要な成果が得られ、学術的意義は大きい。本研究で得られた成果を深化させることで、金属ガラスの変形機構の理解につながると期待される。これは、金属ガラス分野のみならず、他の構造不規則材料にも波及し、我々の身の回りに存在する様々な材料の開発に寄与し、社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, the structural factors that contribute to the activation of fundamental excitations (ananeons), which govern the deformation behavior of structurally disordered materials such as metallic glasses was investigated. Using a technique developed by the principal investigator, ductility was successfully introduced into metallic glasses. It was found that, in addition to free volume (atomic-scale voids previously identified as important for ductility in earlier studies); the ductile metallic glasses also contain a substantial amount of anti-free volume, a structure denser than the stable configuration. Furthermore, detailed investigation of the structural relaxation process revealed the presence of microscale elastic stress fields. These newly discovered structural factors correlate well with the observed ductility of metallic glasses and represent a significant advance toward enhancing the ductility of these materials.

研究分野：金属材料

キーワード：金属ガラス 構造不規則系 塑性変形 変形機構

1. 研究開始当初の背景

構造不規則系材料の一つである金属ガラスは、高強度、疲労特性、耐食性等に優れ、構造材料として有望視されながら、降伏後の脆性的な破壊挙動が障壁となり、応用に至っていない。これは、単一のすべり帯が試料を横断するように形成し、ひずみが局在化することによる。金属ガラスに延性を付与するには、ひずみを担うすべり帯(せん断帯)を協調的に多数導入することで、ひずみの局在化を避けることが鍵となる。金属ガラスの変形機構として有力視されている仮説(STZ, Shear transformation zone モデル)では、(図1上図)、原子集団励起現象(STZ)の発生頻度がすべり帯形成に重要な要素となる。しかしながら、STZがどのような原子構造によってもたらされるかは、明らかでない。過去にモデル計算により、自由体積(原子間の隙間)等の静的な欠陥を定義することでSTZ形成サイトとの対応が試みられてきたが、特定には至っていない。これは、非晶質材料においては、結晶材料における転位等に代表される静的な構造欠陥が発見されていないことを意味する。そもそも、非晶質材料は結晶性材料の観点から見ると、無限の欠陥を有するとも言え、静的な欠陥を不規則構造に求めること自体に無理があるとも考えられる。従って、非晶質材料(金属ガラス)の塑性変形能の制御を実現するためには、金属ガラスにおける静的欠陥に関するさらなる調査に加えて、応力の印加に伴い、時々刻々と偶発的に生じる動的素励起すなわちアナンケオンによる局所構造遷移とそれらの相互作用、アナンケオン動力学の理解が必要不可欠である。

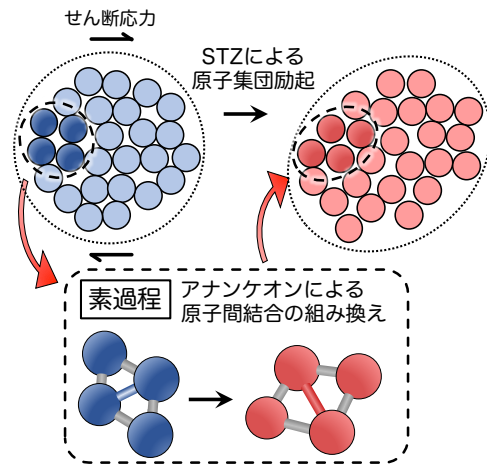


図1 金属ガラスの変形機構を説明する従来モデルと、本研究で着目するアナンケオンの関係。

(上図)金属ガラスにおける変形機構として有力視されているSTZモデルの模式図。STZモデルの変形機構は、不規則構造中に存在する弱結合部において、数十~数百個程度のせん断による原子集団励起(STZ)に起因した軟化によってひずみが局所化し、せん断帯形成が形成される。(下図)せん断応力下において活性化したアナンケオンにより生じる局所状態遷移。原子結合の破壊・再結合を伴いながら塑性ひずみを生む。アナンケオン活性化による局所状態遷移が雪崩のように協調して生じることでSTZに発達する。この局所状態遷移は、原子結合の異方性を伴うことが実験・計算両面から確認されている。

2. 研究の目的

STZの素励起であるアナンケオンは、金属ガラスをはじめとした構造不規則系の変形挙動制御にとって重要である。申請者は、金属ガラスに塑性加工および熱処理プロセスを組み合わせることで、非晶質を保ったまま延性を制御することに実験的に成功している。これは、アナンケオンの活性化を促進する静的・動的欠陥を有する材料組織を、加工・熱処理により実験的に制御可能であることを意味している。しかしながら、アナンケオンの活性化に重要な組織因子を実験的に特定するには至っていない。本研究では、「金属ガラスの組織はアナンケオンの活性化挙動にどのような影響を及ぼすのか」また、「アナンケオンの構造起源は何か?」を根幹をなす学問的問いとし、研究を行った。

アナンケオンの特定を困難にしている原因として、一般的な金属ガラスは3元系以上の複雑な合金系であることから、X線散乱測定により構造関数を求めても構造が一意に決まらない点が挙げられる。研究代表者は、巨大ひずみ加工法に精通しており、巨大ひずみ加工法を活用したメカニカルアロイングやバルク化に関する知見を有する。そこで本研究では、アナンケオン特定のためのモデル材料作製のため、2元型バルク金属ガラスの創製を実現に取り組んだ。また、上述の通り、研究代表者は、金属ガラスに延性を付与することにすでに成功していることから、延性が付与された金属ガラスの構造緩和過程およびそれに伴う力学挙動の変化を詳細に調査することによって、アナンケオンの活性化に重要な組織因子を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 2元系バルク金属ガラスの創製

構造不規則系におけるアナンケオンの活性化に伴う構造変化を実験的に捉えるためには可能な限り単純な系の金属ガラスを用いる必要がある。一般に、2元系バルク金属ガラスはガラス系性能が低くバルク形状の試料作製は困難である。そこで、独自手法を用いて2元系バルク金属ガラスの創製を試みた。が、本研究では、機械的に合金化することが可能な高圧下ねじり(HPT)加工(図2)を適切に用いることによって、溶製法では実現できない2元型バルク金属ガラスを創製する。作製する試料の組成は、A02班との比較を可能とするため、金属ガラスのシミュレ

ーションおよび実験に一般に用いられる  $Zr_{50}Cu_{50}$  を選択した。母合金をアーク溶解により作製した後、単ロール法により  $20\mu\text{m}$  厚程度の非晶質急冷薄帯を得た。急冷薄帯は直径  $10\text{mm}$  の円板状に切り出し、総厚さ  $1\text{mm}$  となるように積層した後、高圧下ねじり (HPT) 加工により巨大ひずみ加工を施すことでバルク化した。

(2) 加工・熱処理による 2 元系バルク金属ガラスの組織制御

(1) により作製した 2 元系バルク金属ガラスは、作製過程で HPT 加工により強加工を施されるため、金属ガラスの塑性変形に重要とされる静的欠陥 (自由体積など) が多量に導入されており、アナンケオンの活性化が容易な状態 (延性付与) である。作製した 2 元系金属ガラスに熱処理を施し構造緩和させることで、定量的に静的欠陥量 (組織) を制御することが可能である。本研究では、巨大ひずみ加工した 2 元系バルク金属ガラスにおける組織を密度測定および熱分析により評価した構造緩和挙動を通じて評価した。また、2 元系金属ガラスに加えて、作製が容易な  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスについても、同様に構造緩和挙動の詳細な評価を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 2 元系バルク金属ガラスの作製

図 3 に、単ロール法により作製した  $Zr_{50}Cu_{50}$  急冷薄帯の XRD 曲線を示す (As-prepared)。結果より、非晶質構造を有していることが分かる。本試料を積層し、 $5\text{GPa}$  の圧縮応力下で HPT 加工を行った結果を示している。図中の  $N$  は、HPT 加工によるねじり回転回数を示す。HPT 加工後に試料は、直径  $10\text{mm}$ 、厚さ  $0.5\text{mm}$  程度であり、引張試験等が実施可能なバルク形状である。何れの試料も HPT 加工後も非晶質構造を保っており、バルク形状の 2 元系金属ガラス試料が作製出来たことがわかる。

##### (2) 加工熱処理による金属ガラスの組織制御

(1) にて作製した 2 元系金属ガラスの構造緩和挙動を密度測定および熱分析により評価した。図 4 は、熱分析により構造緩和挙動を評価した代表的な結果を示している。低温度域からガラス転移温度までの広範な温度域において顕著な発熱反応を示していることが分かる。HPT 加工による顕著な密度低下も認められた。これは、HPT 加工によって顕著に組織変化が生じたことを示しており、アナンケオンの活性化が容易な組織変化が生じたことを示唆している。この密度変化率および発熱量は、鋳造で作製したバルク試料を出発材として高圧ねじり加工した場合と比較して、顕著に大きかった。研究代表者によるこれまでの研究で、高圧ねじり加工による密度変化率や発熱量は、金属ガラスの延性、すなわちアナンケオンの活性化と関係があることが示されている。したがって、急冷薄帯を出発材として高圧ねじり加工した 2 元系金属ガラスは、単純系でありながら、アナンケオンの活性化が容易な構造を有していると言える。しかしながら、本試料は引張試験において低応力で破断した。これは、本試料が、薄帯の積層により作製したことで、薄帯間の界面が破壊起点となっているためと考えられる。このことから、2 元系金属ガラスの引張試験中その場 X 線散乱による構造解析には至らなかったが、金属ガラスを容易に組織制御するための重要な知見を得た。今後微小力学試験などを通して、2 元系バルク金属ガラスの変形挙動などを評価する予定である。

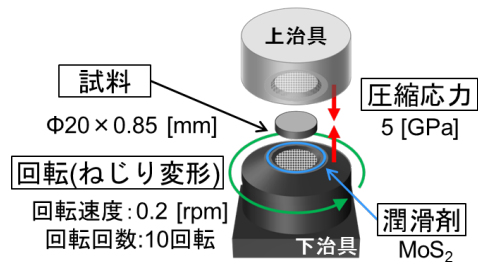


図 2 2 元系バルク金属ガラス試料作製に用いる HPT 加工の概略図。上下治具で試料を拘束しながら下治具の回転により、試料にせん断ひずみを導入する。

HPT 加工は、理論上無限大のひずみを試料に導入することが可能であり、合金系によってはひずみ導入に伴って非晶質化し、2 元系バルク金属ガラスを得ることが可能。

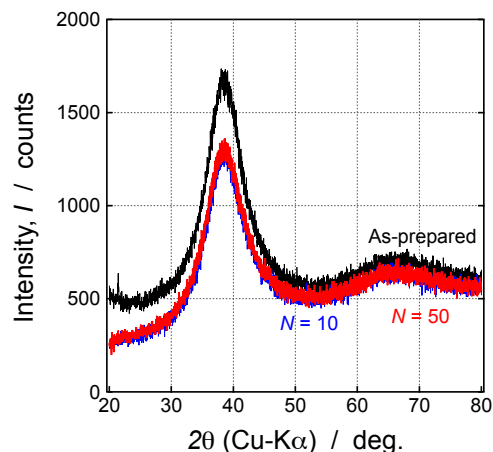


図 3 単ロール法により作製した急冷薄帯に HPT 加工を施すことにより作製した 2 元系バルク金属ガラス試料の XRD 結果。 $N$  は、HPT 加工によるねじり回転回数 (ひずみ量) を示す。何れも非晶質構造を保っており、バルク形状試料が作製できたことを示す。

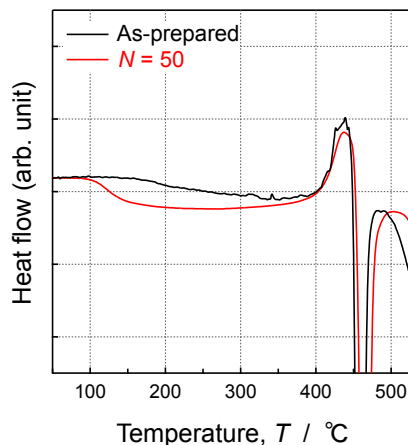


図 4 図 3 に示した試料における DSC による熱分析結果。単ロールまま材 (As-prepared) と比較して  $100\sim 400^\circ\text{C}$  の広範な温度域において発熱反応が認められる。

### (3) 金属ガラスの延性に重要な組織因子の調査

サブテーマ(2)にて認められた密度変化や発熱反応は、金属ガラスのアモルファス構造中に存在する自由体積に起因していると報告されている。本研究では、HPT加工により発現した密度低下や発熱ピークの熱処理に伴う緩和挙動を詳細に調査することによって、HPT加工した金属ガラスに生じた組織変化を調査した。高圧ねじり加工した  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスにおいて、HPT加工による密度低下量と比較して、その構造緩和に伴う発熱量は非常に大きいことが明らかになった。この特異な緩和挙動について詳細に調査するため、密度測定から得られる比体積変化  $\Delta V$  と熱分析により得られる緩和エンタルピー  $\Delta H$  の比を単位原子あたりの緩和エンタルピーとして評価した。一般金属における空孔形成エネルギーが  $2-3eV$  であることを考慮すると、金属ガラス中の欠陥として存在する因子が自由体積のみならば、単位原子あたりの緩和エネルギーは、 $2-3eV$  程度となると予想される。図5に示すように、HPT加工を施していない铸造まま材(As-cast材)においては、この値に近い、緩和エネルギーを示した。図5に、HPT加工した金属ガラスの低温熱処理に伴う緩和エネルギーと引張延性の変化を構造緩和開始温度の関数として示した。熱処理の進行に伴って構造緩和開始温度は上昇するため、最も開始温度が低いデータがHPT加工まま材である。HPT加工まま材の緩和エネルギーは、 $6 eV/atom$  と、铸造材の2倍程度高い値を示した。これは、安定構造よりも疎な構造である自由体積に加えて、密な構造(反自由体積)が欠陥として導入されていることを示唆している。両欠陥は、熱分析においては発熱ピークとして観測される。一方、密度変化から得られる比体積  $\Delta V$  では、自由体積、反自由体積は、緩和によりそれぞれ体積収縮、膨張することから、比体積変化は両欠陥の差分を反映している。従って、HPT加工によって相当量の反自由体積が導入された結果、材の発熱量が密度変化に対して非常に大きく、単原子あたりの緩和エネルギーが高くなったことが説明できる。これは、延性を示さない金属ガラスには認められない特徴である。

したがって、金属ガラスの延性向上には、従来研究において指摘されている自由体積に加えて、反自由体積が共存していることが重要であることが示唆された。金属ガラスの変形機構であるSTZの活性化に伴う局所領域のせん断変形は、その周囲に応力の四重極を形成する。この応力場は、次なるSTZの形成を促し、STZが連結することによってせん断帯を形成し、破壊に至ると考えられる。HPT加工材に認められた自由体積・反自由体積が延性発現にどのように寄与しているのか不明であるが、STZ周囲に存在する自由体積・反自由体積が応力場の緩和に寄与し、脆性的破壊につながるせん断帯の形成を抑制している可能性が考えられる。

図5に示した引張延性は、必ずしも延性の大小と相関しない。図6にHPT加工材の構造緩和に伴う緩和エンタルピーおよび比体積の変化を示した。緩和エンタルピー  $\Delta H$  においては、構造緩和の進行とともに線形的に低下した。これは、HPT加工によって導入した欠陥(自由体積、反自由体積)が緩和していることを意味する。一方で、比体積は構造緩和の進行過程初期において、不連続に変化していることが明らかになった。この、発熱反応を伴わない密度変化と連動して、HPT加工材の延性は低下したことから、延性発現に重要な因子であるといえる。この密度変化は、金属ガラス中にマイクロメートルスケールで分散している残留応力に起因することが示唆されており、金属ガラスの延性に重要な組織因子として注目している。この残留応力が試料中にどのように分散しているのかや、付与されるメカニズムは不明であるが、マルチスケールな応力分布を活用することによって金属ガラスの力学特性を制御できる可能性を示す重要な成果が得られた。これらの成果は近日中に論文として発表する予定である。

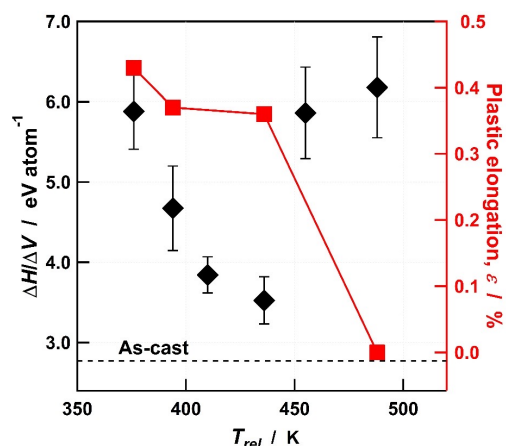


図5 HPT加工した  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスにおける単位原子あたりの緩和に要するエネルギー  $\Delta H/\Delta V$  および引張延性と構造緩和開始温度の関係。図中点線は、铸造まま材の値を示している。

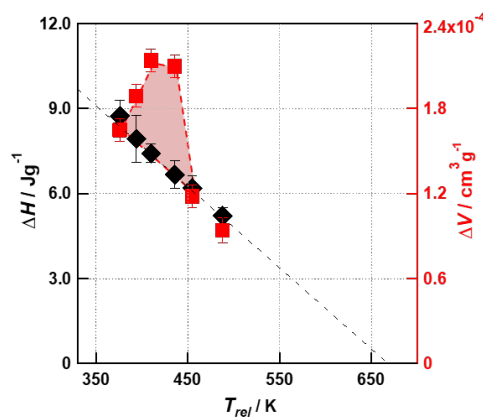


図6 HPT加工した  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスの構造緩和に伴う、緩和エンタルピーおよび比体積変化。

## 5. 主な発表論文等

〔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 0件）

|                                                                                                          |                               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Pomes Silvia, Adachi Nozomu, Wakeda Masato, Ohmura Takahito                                    | 4. 巻<br>237                   |
| 2. 論文標題<br>Probing pre-serration deformation in Zr-based bulk metallic glass via nanoindentation testing | 5. 発行年<br>2023年               |
| 3. 雑誌名<br>Scripta Materialia                                                                             | 6. 最初と最後の頁<br>115713 ~ 115713 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.scriptamat.2023.115713                                             | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

|                                                                                                                   |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Pomes Silvia, Adachi Nozomu, Wakeda Masato, Ohmura Takahito                                             | 4. 巻<br>65              |
| 2. 論文標題<br>Temperature Dependence of Nanoindentation-Induced Deformation Dynamics in Zr-Based Bulk Metallic Glass | 5. 発行年<br>2024年         |
| 3. 雑誌名<br>MATERIALS TRANSACTIONS                                                                                  | 6. 最初と最後の頁<br>481 ~ 486 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.2320/matertrans.MT-MBW2023002                                                      | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>-               |

|                                                                                                                                                      |                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Pomes Silvia, Adachi Nozomu, Wakeda Masato, Ohmura Takahito                                                                                | 4. 巻<br>168                   |
| 2. 論文標題<br>Comparative analysis of nanoindentation-induced incipient deformation of zirconium-based bulk metallic glass in various structural states | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>Intermetallics                                                                                                                             | 6. 最初と最後の頁<br>108269 ~ 108269 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.intermet.2024.108269                                                                                           | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

|                                                    |  |
|----------------------------------------------------|--|
| 1. 発表者名<br>足立 望                                    |  |
| 2. 発表標題<br>金属ガラスの構造若返りによる力学的高機能化                   |  |
| 3. 学会等名<br>日本材料学会 第2回マルチスケール材料力学部門委員会公開部門委員会（招待講演） |  |
| 4. 発表年<br>2025年                                    |  |

|                                                     |
|-----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立 望, 鈴木隆之, 榎園知弥, 藤井洸太, 安部洋平, 石井裕樹, 戸高義一 |
| 2. 発表標題<br>高压ねじり加工によるLa系金属ガラスの構造若返り                 |
| 3. 学会等名<br>本金属学会2025年春季(第176回)講演大会                  |
| 4. 発表年<br>2025年                                     |

|                                             |
|---------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立 望, 鈴木 隆之, 藤井 洸太, 榎園 友弥, 戸高 義一 |
| 2. 発表標題<br>金属ガラスの機械的構造若返りに及ぼす圧力の影響          |
| 3. 学会等名<br>一般社団法人粉体粉末冶金協会 2024年度春季大会        |
| 4. 発表年<br>2024年                             |

|                                               |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立 望, 鈴木隆之, 榎園知弥, 藤井洸太, 安部洋平, 戸高義一 |
| 2. 発表標題<br>高压ねじり加工による金属ガラスの構造若返りに及ぼす加工条件の影響   |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会2024年春季(第174回)講演大会           |
| 4. 発表年<br>2024年                               |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立 望, 戸高 義一              |
| 2. 発表標題<br>構造若返りしたZr系金属ガラスの不均一構造評価  |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会2023年秋季(第173回)講演大会 |
| 4. 発表年<br>2023年                     |

|                                                          |
|----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立 望                                          |
| 2. 発表標題<br>微小力学応答に基づく金属ガラスの変形挙動解析                        |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会研究会No.82 微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング(招待講演) |
| 4. 発表年<br>2023年                                          |

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>足立望, 戸高義一, 濱名亮太, 大村孝仁  |
| 2. 発表標題<br>構造若返りしたバルク金属ガラスの力学応答解析 |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 第172回春期講演大会     |
| 4. 発表年<br>2023年                   |

|                                                     |
|-----------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>濱名亮太, 足立望, 戸高義一, 大村孝仁                    |
| 2. 発表標題<br>HPT加工を施したZr基バルク金属ガラスの力学挙動に及ぼす構造不均一性の影響   |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会研究会 "微小領域の力学特性評価とマルチスケールモデリング2022" |
| 4. 発表年<br>2022年                                     |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

構造不規則系のレオロジー: アナケオン動力学の確立(本領域のホームページ)  
<https://www.anankeon.com/>  
 材料機能制御研究室HP(代表者研究室のホームページ)  
<https://martens.me.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)       | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|-------|---------------------------------|----------------------------------|----|
| 研究協力者 | 戸高 義一<br><br>(Todaka Yoshikazu) | 豊橋技術科学大学・機械工学系・教授<br><br>(13904) |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |