

平成 21年 5月 1日現在

研究種目： 基盤研究（B）
 研究期間： 2006-2008
 課題番号： 18360301
 研究課題名（和文）非晶質合金におけるパルス通電結晶化とパルス通電再非晶質化に関する研究
 研究課題名（英文）Study on Electropulsing-Induced Crystallization and Amorphization
 研究代表者 水林 博（MIZUBAYASHI・HIROSHI）
 筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
 研究者番号：40114136

研究成果の概要：コンデンサ放電法により非晶質合金におけるパルス通電結晶化とパルス通電非晶質化を調べた。非晶質合金中には容易結晶化構造領域が含まれており、パルス通電では格子振動の光学モードに相当する原子の集団運動励起によりそれが無拡散的に結晶化する。液相には固相高温域の安定相に対応する容易結晶化構造領域を含むこと、対応組成に安定固相が存在しない系の非晶質合金には容易結晶化構造領域の体積割合が低く熱的安定性が高いことが示唆された。結晶化後の非晶質化は集団運動の励起振幅が大きい場合に見られ、小励起振幅時に結晶化したナノ結晶は非晶質に戻り、新たに、大励起振幅での結晶化が起きることが示唆された。関連研究として、ナノ結晶では結晶粒単位の集団運動の存在及び準安定非晶質相とも言える結晶粒界面層の存在を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
年度			
年度			
総計	15,900,000	4,770,000	20,670,000

研究分野： 金属工学

科研費の分科・細目： 材料工学・金属物性

キーワード： 拡散・相変態・状態図

1. 研究開始当初の背景

動的弾性率が 10^2 - 10^3 Hz 域で大きく低下する現象は原子の集団運動の励起を示唆する。時定数 τ のコンデンサー放電によるパルス通電のフリーリエ主成分の振動数 f_p は $1/2\pi\tau$ になる。初期電流密度を i_{a0} と置くと、非晶質合金中で原子の集団運動が励起される時定数域でパルス通電を行うと i_{a0} が 10^9 A/m² 域のある閾値 i_{a0c} を越すと、単パルスで結晶化

が起きる。当初は、密度揺らぎの高密度部分が集団運動する結果、周囲の低密度部分の原子移動が促進されて結晶化すると推測していた。しかし、生成結晶粒の方位が揃っていることを見だし、高密度部分が無拡散的に結晶化していると考えざるを得ない。加えて、「パルス通電非晶質化」現象が見いだされ、ナノ構造における原子の集団運動の普遍性を示唆すると共に、非晶質合金の中距離構造

に関する知見獲得を期待させた。

2. 研究の目的

「非晶質合金のパルス通電結晶化」および「パルス通電非晶質化」は、熱活性化による相変態過程と異なり、単発のパルス通電で励起される原子の集団運動により引き起こされる協調的過程が重要な役割を果たしている。これは、ナノ構造における本質的な動的性質を反映している可能性があり、その解明は非晶質を含めたナノ構造の理解に資する。また、非晶質と結晶を相互に行き来する現象の解明は非晶質合金の中距離構造に関する知見獲得につながることを期待される。これらの観点から実験により研究を進める。

3. 研究の方法

パルス通電結晶化と非晶質化が見いだされた $Zr_{50}Cu_{50}$ 、この組成近傍の $Zr_{55}Cu_{45}$ 、 $Zr-Cu$ 基多元系及び結晶相が単純な $Ti_{50}Cu_{50}$ について、単ロール急冷法非晶質リボンを作成し試料とした。コンデンサー放電パルス通電は試料を BN/AlN 基板に挟みジュール熱除去を図り行い、電気抵抗 (R) 変化を測定した。結晶相の同定はX線回折により行い、一部の試料については透過電顕観察を行った。図1は $Zr_{50}Cu_{50}$ のTTT図にパルス通電時の試料温度測定例を示したものであり、図では試料最高温度は ~ 500 K、持続時間は ~ 10 msであり、拡散による原子移動は起きないと言える。

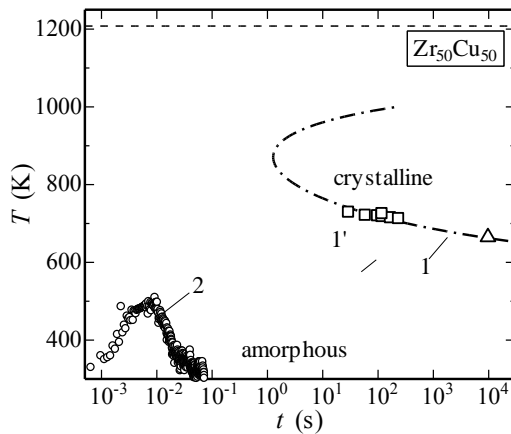


図1 $Zr_{50}Cu_{50}$ のTTT図にパルス通電時の試料温度測定例(図中2, $\tau \sim 4$ ms, $i_{d0} = 2.1 \times 10^9$ A/m²)を示した。

4. 研究成果

(1) パルス通電結晶化

図2(a)に、 $Zr_{55}Cu_{45}$ について時定数 τ と i_{d0} の両者を固定してパルス通電を繰返した例を示した。 i_{d0} を更に大きくすると結晶化は進展しなくなり、結晶化が起きる i_{d0} 領域は限られている。また、繰返し実験では電気抵抗

の低下量は飽和し、かつ、飽和値は τ と i_{d0} の関数である。図2(b)は電気抵抗変化の対数値を繰返回数に対して示したもので、初期に潜伏期間が見られ、その後は指数関数的減少を示す。また、X線回折線半値幅で評価した平均結晶粒径は一定である。以下ではパルス通電で結晶化する領域の局所構造を容易結晶化構造と呼ぶ。各 i_{d0} での結晶化量が飽和すること、結晶成長しないこと、パルス通電一回あたりの結晶化量が指数関数的減少を示すことは、非晶質合金中に存在する容易結晶化構造領域の中で、 τ と i_{d0} で決まる結晶化可能領域の結晶化が完了することを示唆しており、いわば容易結晶化構造領域という潜像の現像に相当する。また、高密度部分が無拡散的に結晶化する機構は、格子振動の光学モードに相当する原子の集団運動の励起であると考えられる。

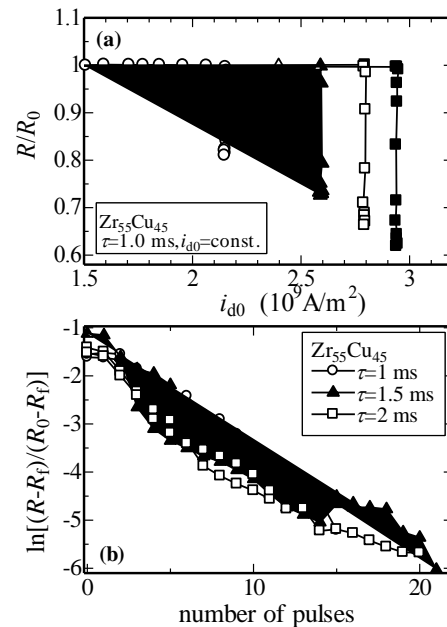


図2 $Zr_{55}Cu_{45}$ の(a)パルス通電実験例(室温)、(b)電気抵抗変化の繰返回数依存性

図3は $Zr_{50}Cu_{50}$ と $Zr_{55}Cu_{45}$ でパルス通電結晶化で主に生成する立方晶(c-)ZrCu(B2)の(110)反射から評価した原子面間隔を文献値で規格化して示した。 $Zr_{50}Cu_{50}$ では縮み $Zr_{55}Cu_{45}$ では伸びている。また、パルス通電結晶化では τ と i_{d0} 域によっては稠密な α -Zrと低充填率の単斜晶(m-)ZrCuが生成するが、 α -Zrは $Zr_{50}Cu_{50}$ で、m-ZrCuは $Zr_{55}Cu_{45}$ で観測される例が多い。Zr-Cu系の $Zr_{50}Cu_{50}$ 近傍ではc-ZrCuが固相高温域の安定相である。上記の結果は、液相においても固相に対応する容易結晶化構造領域を含むことを示唆している。また、図2(a)で述べた潜伏期間では容易結晶化構造が構造緩和により乱れ度が低下していると推測される。

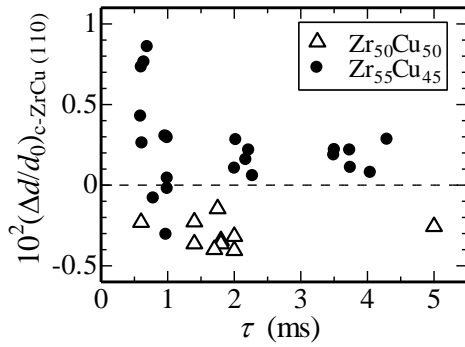


図3 Zr₅₀Cu₅₀及びZr₅₅Cu₄₅のパルス通電結晶化で生成したc-ZrCu(110)原子面間隔

図4(a)はZr₅₀Cu₅₀のプレス応力下でのパルス通電実験例、図4(b)はXRD測定例である。試料は薄帯であるからプレス応力下では試料内部応力は静水圧に近いと推測される。図4(a)に見られるように、応力が高くなると結晶化開始閾電流値*i*_{d0c}は上昇しているが、両者の関係は線形ではない。図4(b)のXRD測定では、応力下で生成するのはc-ZrCu単相に近く、充填率の低いm-ZrCuは殆ど生成しない。このことは、m-ZrCu生成の*i*_{d0c}の上昇はc-ZrCu生成の*i*_{d0c}の上昇より大きいことを推測させる。

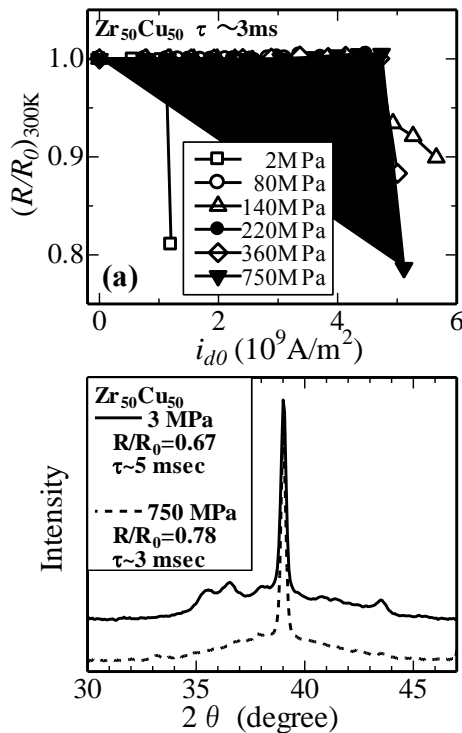


図4 Zr₅₀Cu₅₀の(a)プレス応力下でのパルス通電実験例、(b)XRD測定例。

図5はTi₅₀Cu₅₀、Zr₅₀Cu₅₀及びZr-Cu基多元系の*i*_{d0}を順次増大した例で、パルス通電結晶化が進行するτ域での実験である。電気抵抗変化から、Ti₅₀Cu₅₀やZr₅₀Cu₅₀では一回のパルス通電により体積割合で最大50%が結晶化し、それぞれの固相高温域の安定相が生成する。一方、安定性の高い金属ガラスのZr₅₀Cu₄₀Al₁₀とZr₅₀Cu₃₅Al₁₀Ni₅では、パルス通電結晶化量は少なく、容易結晶化構造の体積割合が低いことを示唆する。昇温時の拡散促進による結晶化の場合、容易結晶化構造の存在の有無は結晶核生成速度を支配する重要な因子である。本研究結果は、容易結晶化構造を含む割合の低いことが金属ガラスの安定性の要因の一つであることを示唆しており、それには、対応組成で固相高温域の安定相が存在しない共晶系あるいはSiのように液相は金属結合、固相では共有結合と電子状態が大きく変化する系が考えられ、金属ガラスの組成設計指針として有用である。

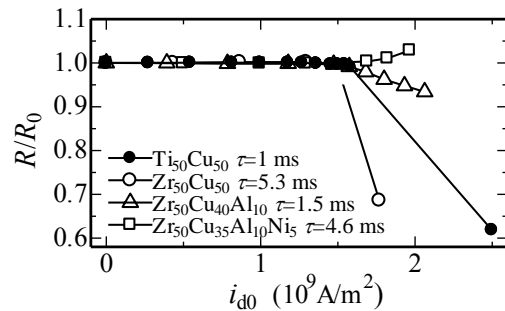


図5 Ti₅₀Cu₅₀、Zr₅₀Cu₅₀及びZr-Cu基多元系のパルス通電実験例

(2) パルス通電非晶質化

図6(a)はZr₅₀Cu₅₀及びZr₅₅Cu₄₅についてパルス通電結晶化が大きく進行するτ域で*i*_{d0}を順次増大すると、まず顕著な結晶化が起き、続いて、非晶質化が起きる例である。τはZr₅₀Cu₅₀とZr₅₅Cu₄₅で異なるが、*i*_{d0}増大に伴う電気抵抗変化の様相はよく似ている。また、Zr₅₅Cu₄₅について、図2(a)の*i*_{d0}を固定してパルス通電を繰返した例での*i*_{d0}が3×10⁹ A/m²を越すと結晶化が進行しなくなる領域は図6(a)で非晶質化が起きる領域と対応していると推測される。図6(b)は図6(a) Zr₅₀Cu₅₀の1-3について非晶質からのX線回折強度割合を電気抵抗変化に対して示したものである。3では非晶質からのX線回折強度が増大している。

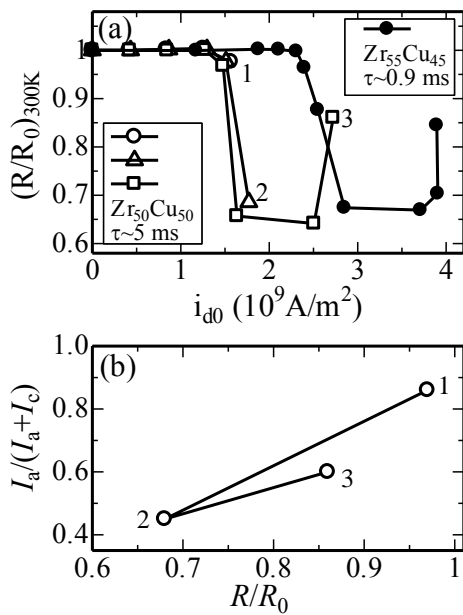


図6 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ 及び $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ について、(a) i_{d0} を順次増大した例、(b) $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ についての非晶質からの X線回折強度割合

図7(a)及び(b)は、図6(a)の2及び3の $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ 試料の TEM 観察である。最初の結晶化時には数 nm の結晶粒が一樣に生成している。図7(b)の非晶質化が起きた後では、結晶粒は大きく成っているが試料内に一樣に分散していることがわかる。図2(a)で述べたように、作成ままの $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ 試料にこの領域の i_{d0} のパルス通電を行うと結晶化が起きない。また、図4(a)で述べたように、プレス圧下では i_{d0c} が上昇する。前者は、励起される格子振動の光学モードに相当する原子の集団運動の振幅が大きすぎるので結晶化が起きない、また、後者は、プレス圧力下では集団運動の励起振幅が小さくなるかと説明できる。この考えが非晶質化にも適用できるとすれば、図7(a)から(b)への変化は結晶粒の合体や成長ではなく、図7(a)の最初に生成した結晶が集団運動の励起振幅が大きいために非晶質の容易結晶化構造へ戻り、それとは別の非晶質相中に残っていた乱れ度が大きな容易結晶化構造が結晶化したことが推測される。詳細は不明であるが、原子の集団運動の励起が重要な役割を果たしていることは確実である。

(3) ナノ結晶金属・薄膜

関連研究としてナノ結晶金属・薄膜における結晶粒界面の擬弾性及び結晶粒の運動について調べた。金ナノ結晶のクリープ変形は結晶粒単位の運動により進行する。図8は、金ナノ結晶 (n-Au) を室温、引張応力 150MPa でクリープ試験中の試料表面の STM 観測例で

ある。結晶粒が試料表面に現れ(b)、それが内部へ潜り込んでゆく(c)。n-Au 試料内部での変形は結晶粒の回転により進行し、変形の前後では結晶成長はしない。また、fcc 金属 (Al, Cu, Ag, Au) のナノ結晶中の結晶粒界面は 200 K 以上では大きな擬弾性歪を発現し、非晶質に近いと推測される。fcc 金属のナノ結晶では、結晶成長温度以下では、結晶粒と結晶粒界面が 2 相共存状態にあると言える。本研究から、非晶質合金は密度揺らぎが物性に重要な役割を果たしていることは明らかであり、ナノ結晶の結晶粒と粒界面はその顕著な例と言える。両者に共通する面が見えてきており、これらの統一的理解は今後の研究課題である。

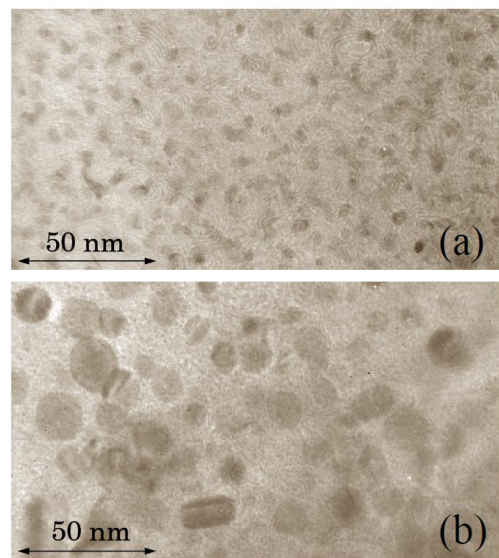


図7 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ について、(a)図6(a)の2、(b)図6(a)の3の TEM 観察

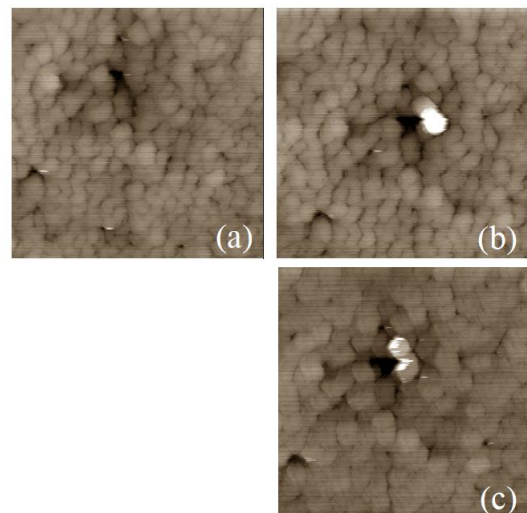


図8 n-Au, 150MPa クリープ試験中のSTM観測例, (a-c)はそれぞれ0.9, 10, 14 ks後. 写真スケールは1000x1000 nm².

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 11件)

1. H. Tanimoto, A. Fujiwara, K. Yamaura, and H. Mizubayashi, “Anomalous Large Internal friction observed for nm-Thick Ag Film below Room Temperature”, Materials Science and Engineering A, in press (2009) (4 pages). 査読有り
2. H. Tanimoto, K. Mutou, Y. Hosonuma, K. Yamamoto and H. Mizubayashi, “Anelasticity Study on Interfaces of Nanocrystalline Au and Nanoporous Au”, Materials Science and Engineering A, in press (2009) (4 pages). 査読有り
3. H. Mizubayashi, T. Takahashi, K. Nakamoto and H. Tanimoto, “Nanocrystalline transformation and inverse transformation in metallic glasses induced by electropulsing”, Materials Transaction 48 (2007) 1665-1670. 査読有り
4. H. Mizubayashi, I. Nakamura, K. Yamagishi and H. Tanimoto, “Characterization of Zr-Cu base metallic glasses by means of hydrogen internal friction peak”, Materials Transaction 48 (2007) 1822-1827. 査読有り
5. H. Mizubayashi, K. Yamagishi and H. Tanimoto, “High Damping Performance of Hydrogenated Bulk Metallic Glasses”, Key Engineering Materials 319 (2006) 133-138. 査読有り
6. N. Yagi, A. Rikukawa, H. Mizubayashi, and H. Tanimoto, “Elementary mechanism responsible for creep deformation in nanocrystalline gold”, Phys. Rev. B 74 (2006) 144105 (7 pages). 査読有り
7. H. Mizubayashi, K. Goto, T. Ebisawa and H. Tanimoto, “Anelasticity study on electromigration effect in Cu thin films”, Materials Science and Engineering A, 442 (2006) 342-346. 査読有り
8. T. Takahashi, H. Tanimoto and H. Mizubayashi, “Elasticity study on collective motion in metallic glasses”, Materials Science and Engineering A,

442 (2006) 297-301. 査読有り

9. K. Yamagishi, H. Tanimoto and H. Mizubayashi, “Hydrogen induced structural relaxation in bulk metallic glass”, Materials Science and Engineering A, 442 (2006) 292-296. 査読有り

10. N. Yagi, A. Rikukawa, H. Mizubayashi, and H. Tanimoto, “Deformation by grain rotations in nanocrystalline fcc-metals”, Materials Science and Engineering A, 442 (2006) 323-327. 査読有り

11. K. Fujiwara, H. Tanimoto and H. Mizubayashi, “Elasticity study of very thin Cu films”, Materials Science and Engineering A, 442 (2006) 336-341. 査読有り

[学会発表] (計 16件)

1. 吉川裕樹、松島健二、水林 博、谷本久典、「パルス通電結晶による金属ガラスの中距離秩序の検討」、日本金属学会 2009年春期大会 (東工大、2009.03.29)
2. 武藤和也、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶の結晶粒界層の応力誘起相転移の可能性について」、日本金属学会 2009年春期大会 (東工大、2009.03.29)
3. 吉川裕樹、松島健二、谷本久典、水林 博、「パルス通電結晶化によるZr-Cu系金属ガラスの評価」、日本金属学会 2008年秋期大会 (熊本大、2008.09.25)
4. 細沼祐介、武藤和也、谷本久典、水林 博、荒木秀樹、白井泰治、「金ナノ結晶の結晶粒界層の相転移」、日本物理学会 2008年秋期大会 (岩手大、2008.09.22)
5. 武藤和也、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶材のクリープ変形中表面トポ変化と変形機構II」、日本金属学会 2008年秋期大会 (熊本大、2008.09.24)
6. 水林 博、谷本久典、基調講演「ナノ構造化金属で観測される特異な現象と原子集団運動」日本金属学会 2008年春期大会 (武蔵工大、2008.03.26)
7. 松島健二、吉川裕樹、谷本久典、水林 博、「金属ガラスの昇温結晶化におよぼすパルス通電効果」、日本金属学会 2008年春期大会 (武蔵工大、2008.03.27)
8. 武藤和也、細沼祐介、谷本久典、水林 博、「金ナノ結晶の粒界層の200K転移の可能性

について」、日本物理学会 2008 年春期大会
(武蔵工大、2008.03.27)

9. 松島健二、谷本久典、水林 博、「パルス
通電結晶化による金属ガラスの評価」、
日本金属学会 2007 年秋期大会 (岐阜大、
2007.09.21)

10. 高橋 亨、松島健二、谷本久典、水林 博、
「金属ガラスのパルス通電結晶化に及ぼす
圧力効果」、日本金属学会 2007 年春期大会
(千葉工大、2007.03.29)

11. 武藤和也、谷本久典、水林 博、「金ナノ
結晶材のクリープ変形中表面トポ変化と変
形機構」、日本金属学会 2007 年秋期大会 (岐
阜大、2007.09.19)

12. 八木信頼、谷本久典、武藤和也、喜多英
治、水林 博、「金ナノ結晶の粒界状態につ
いて (II)」、日本物理学会 2007 年春期大会
(鹿児島大、2007.03.20)

13. 藤原章裕、谷本久典、水林 博、「Ag 薄
膜の 210 K 内部摩擦ピークの原因機構」、日
本金属学会 2006 年秋期大会 (新潟大、
2006.09.18)

14. 八木信頼、谷本久典、喜多英治、水林 博、
「金ナノ結晶の変形機構の温度依存性」、日
本物理学会 2006 年秋期大会 (千葉大、
2006.09.25)

15. 中村一郎、谷本久典、水林 博、「Zr₅₀-Cu
基非晶質合金の水素誘起構造緩和に及ぼす
添加元素の効果」、日本金属学会 2006 年秋期
大会 (新潟大、2006.09.17)

16. 高橋 亨、谷本久典、水林 博、「Zr-Cu
基非晶質合金のパルス通電結晶化に及ぼす
添加元素の効果」、日本金属学会 2006 年秋期
大会 (新潟大、2006.09.17)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水林 博 (MIZUBAYASHI・HIROSHI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号 40114136

(2) 研究分担者

谷本 久典 (TANIMOTO・HISANORI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教
授
研究者番号 70222122