

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04992

研究課題名(和文) 高温高压合成による超高密度金属ガラスの新規創製

研究課題名(英文) Synthesis of super-dense bulk metallic glasses under high-pressure and high-temperature conditions

研究代表者

柴崎 裕樹 (Shibazaki, Yuki)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特別助教

研究者番号：10730830

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高圧力下での金属ガラスの熱処理について研究を行った。Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀金属ガラスに関して高温高压下でX線回折測定を行ったところ、5.5万気圧での熱処理では、約800Kにおいて構造変化が確認され、さらに高温で加熱したところ、約870Kにて部分ナノ結晶化が確認された。約800Kでの構造変化は、Zr原子とCu原子がより化学的に均質に分布することで引き起こされ、約870Kでの部分ナノ結晶化はCu原子に富んだ結晶相が晶出することで引き起こされていた。また、部分ナノ結晶化による硬度、強度、塑性変形能の向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ガラスは、結晶金属にはない優れた機械的・磁気的特性を有する実用金属材料である。この金属ガラスを高圧熱処理することで、機械的性能が向上することが今回明らかになった。希少金属を添加することで部分ナノ結晶化を誘発し、機械的性能が向上することは、これまでも分かっていたが、高圧熱処理が同様の効果をもたらす、より効果的に性能を向上させることが本研究によって明らかになった。これにより、希少金属に頼らない、新たな性能向上のプロセス確立が期待される。

研究成果の概要(英文)：Pressure-induced structural changes in metallic glasses have been of great interest as they are expected to open new ways to synthesize novel materials with unexpected properties. We investigated the effect of simultaneous high-pressure and high-temperature treatment on the structure and properties of a Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ metallic glass by in situ X-ray structure measurement and property analysis of the final material. We found the unusual formation of Cu-rich nanocrystals at high pressure and temperature, accompanied by significant strength and hardness enhancement. Based on reverse Monte Carlo modeling and molecular dynamics simulations, the structure of the metallic glass changed to a densely packed, chemically uniform configuration with high short-range and medium-range ordering at high pressure and temperature. These results show that high-pressure annealing processes provide a new way to improve and control properties without changing their composition.

研究分野：高圧力科学

キーワード：金属ガラス 高温高压 局所構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) “金属ガラス”とは、文字通り、ランダム原子配列構造を有する非晶質金属のことである。その特異な非晶質構造のため、通常の結晶金属と比べ、高強度、軟磁性、高耐食性など優れた機械的・磁気的特性を持ち、様々な応用研究が行われ実用化もされている。これまで、ガラス形成能の高さなどから Pd 系、Zr 系、Fe 系金属ガラスなどが精力的に研究され、様々な特性を持った金属ガラスが開発されてきた(e.g., Inoue, 2000)。しかしながら、従来の金属ガラスは Pd 等の希少金属を多く含むものが多く、その優れた性能にもかかわらず、実用的でないものも多い。金属ガラスの幅広い実用化のためには、希少金属に頼らず、材料的に入手しやすく取り扱いやすい、Zr をベースにした既存の金属ガラスの性能を向上させる新たなプロセスの確立が必要となる。

(2) 最近、我々は金属ガラスを高圧力下で結晶化温度直下まで熱処理することで、従来の報告(Dmowski et al, 2017)とは異なる構造的な変化が起こることを見出した。興味深いことに、これは 5 万気圧以上でのみ合成可能にもかかわらず、1 気圧室温下に回収可能である。金属ガラスの優れた性能は、最近接原子間距離などの短・中距離の規則的な原子配列(局所構造)と密接な関わりがあり、この非晶質体特有の局所構造の制御が、金属ガラスの特性を変化させる鍵となる。我々が見出した高圧熱処理による局所構造変化は、金属ガラスのミクロな局所構造を高圧力で制御することが可能であることを示唆し、同一組成での性質改良という新たな開発手法にもなりえる可能性がある。

(3) 高圧熱処理した金属ガラスの密度を測定したところ、これまで報告がないほどの超高密度化も伴うことが分かった。一般的に原子間距離が短く、高密度な物質は高硬度特性を示すことが多い。その一方で、硬い物質は粘りを示す塑性変形能が乏しく、脆さも併せ持つ。しかしながら高圧処理した金属ガラスは、内部に微小な剪断帯が無数に導入されることで、バルク体として塑性変形能が向上するとの報告がある(e.g., Miyazaki et al., 2016)。高圧熱処理は、金属ガラスの長所である硬度・強度と、短所である塑性変形を同時に、組成を変えることなく向上させることができる可能性を秘めている。以上のように、“高圧熱処理”は既存の金属ガラスの超高密度化を促し、金属ガラスの性能向上に有効な手段となりえるが、その効果やメカニズムについては不明な部分が多すぎる。

2. 研究の目的

(1) “高圧熱処理”の理解を深めるために、以下の問いに対してアプローチすることが、本研究の目的となる。

高圧熱処理による金属ガラスの高密度化によって、機械的性能(硬度・強度・変形能)が、どれ程向上するか? ……(機械的性能への影響の定量化)

高圧熱処理による局所構造変化(高密度化)の起源は何か? ……(メカニズムの解明)

3. 研究の方法

(1) 本研究では、我々の先行研究によって 5 万気圧での“高圧熱処理”により高密度化が達成された $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスについて研究を進めていく。

(2) 高密度化実験

ベルト型高温高圧発生装置(物質・材料研究機構)を用いて様々な温度圧力を負荷し、高密度化の最適条件を探索する。この装置は物性測定に十分なサイズ(長さ・直径: ~十数 mm)の試料に約 10 万気圧、2300K まで負荷可能である。

(3) 高密度金属ガラスの機械的性能評価

特に強度・硬度・変形能に対する高密度化の影響を評価する。

・密度: アルキメデス法

・硬度: ビッカース硬度

・強度(弾性的性質): 超音波法(超音波の反射を用いて試料の弾性波速度を測定し、弾性定数(体積弾性率・剛性率・ヤング率)を求める)

・変形能: 圧縮試験

(4) 高温高圧下での局所構造測定

大型施設の放射光 X 線(KEK PF-AR NE5C, APS Sector16BM-B) さらに、設置されている大型プレスを用いて、高密度化に伴い局所構造がどの様に変化するか、高温高圧条件下で直接調べる。

(5) 数値モデリング (逆モンテカルロ法)

得られた X 線回折データを用いて、局所構造の数値モデリングを行い、高密度化に伴い各原子 (元素) 位置がどのように変化したかを知る。これによって高密度化のメカニズムを可視化する。

4 . 研究成果

(1) 図 1 に、高温高压下で局所構造測定を行った結果を示す。5.5 万気圧では、約 700K までは特に目立った構造変化は見られなかったが、約 800K で二体分布関数 $g(r)$ の第 1 ピーク (最近接原子間距離) に変化が見られ、さらに約 870K ではより長距離まで構造が変化することが分かった。900K 以上に加熱すると完全に結晶化した。先行研究(Dmowski et al, 2017)に従い、800K-870K の状態を High Pressure Quenched (HPQ) state とし、870K-900K の状態は post HPQ (pHPQ) state とする。pHPQ state は常温常圧に回収可能であった

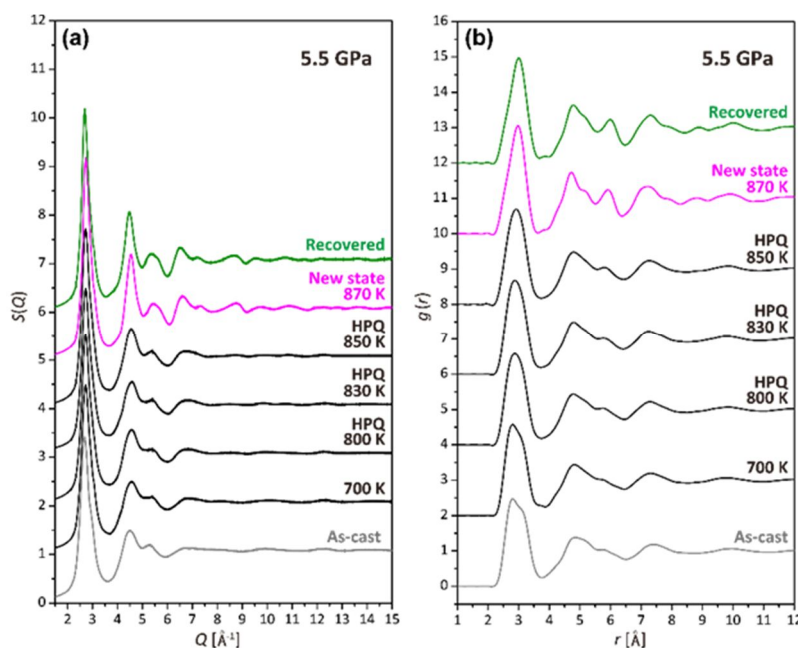


図 1. 5.5 万気圧下での(a)構造因子 $S(Q)$ と (b)二体分布関数 $g(r)$ の温度変化

(2) 得られた X 線データを用いて逆モンテカルロモデリングを行った。表 1 は HPQ へ変化する際の Zr 原子と Cu 原子の配位数変化と、Cargill-Spaepen short-range order parameter(η)の変化を示したものである。これを見ると、HPQ に変化する際、 η_{ZrCu} は増加する一方で、 η_{ZrZr} と η_{CuCu} は減少するのが分かる。これは Zr 原子 (Cu 原子) の周辺に Cu 原子 (Zr 原子) がより存在するようになっていることを示している。つまり、HPQ では Zr 原子と Cu 原子がより化学的に均質に分布することで、高密度化を達成していると考えられる。

	CN _{Zr}	CN _{Cu}	CN _{ZrZr}	CN _{ZrCu}	CN _{CuCu}	CN _{CuZr}	η_{ZrCu}	η_{ZrZr}	η_{CuCu}
As-cast	13.5	12.9	6.9	5.3	5.0	6.7	0.007	-0.005	-0.009
5.5 GPa, 700 K	13.5	12.8	6.9	5.5	4.9	6.6	0.006	-0.005	-0.008
5.5 GPa, 850 K	13.5	12.8	6.7	5.5	4.7	6.8	0.042	-0.032	-0.055

(3) 図 2 は常温常圧に回収した pHPQ を TEM 観察した結果である。これを見ると、部分的にナノ結晶化していることが分かる。組成分析を行った結果、このナノ結晶は Cu 原子に富んだ相であることが分かった。常圧下で $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスを熱処理した場合、結晶相としては Zr 原子に富んだ Zr_2Cu などが初相として晶出するのが一般的であり、Cu 原子に富んだ相が初相として晶出することはない。また Zr_2Cu は成長速度が速く、ナノ結晶化させるには Pd, Au, Nb などの微量元素の添加が不可欠である(Inoue et al., 1994)。

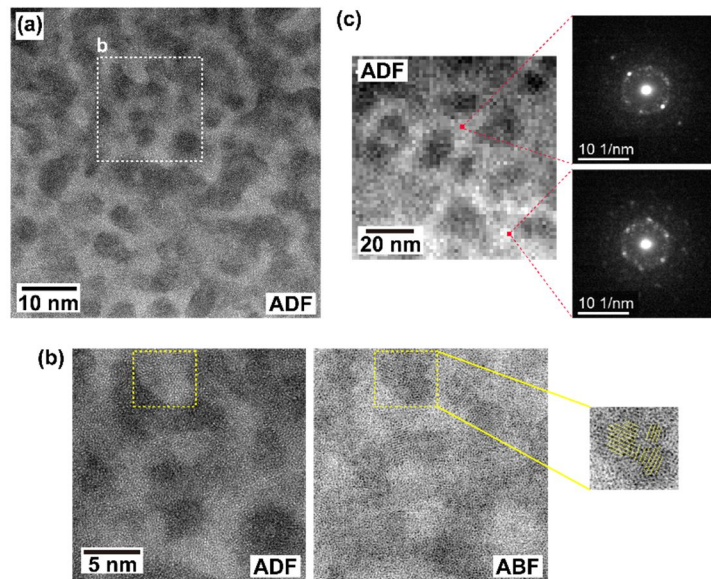


図 2. pHPQ の TEM 像。(a)ADF-STEM 像。(b)高倍率像。黄色領域は典型的な Cu-rich 領域。(c)Cu-rich 相の電子線回折パターン。

(4) 今回、5.5 万気圧での熱処理により、無添加で Cu 原子に富んだ相によるナノ結晶化が起きたが、HPQ の段階で Zr 原子と Cu 原子がより化学的に均質に分布した構造に変化していることが、その原因となっていると考えられる。おそらく、HPQ で Zr 原子周辺の Zr 原子の数が減少したことで Zr 原子に富んだ相の晶出が抑制され、代わりに、原子サイズが小さく移動能が高い Cu 原子が移動し、Cu 原子に富んだ結晶相がナノ結晶化したものと考えられる。

(5) 図 3 は、高圧熱処理した $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラスの機械的性能を示した図である。部分ナノ結晶化している pHPQ で高い性能を示す一方で、完全に結晶化するとその値が減少することが分かる。塑性変形能もナノ結晶化により向上している。

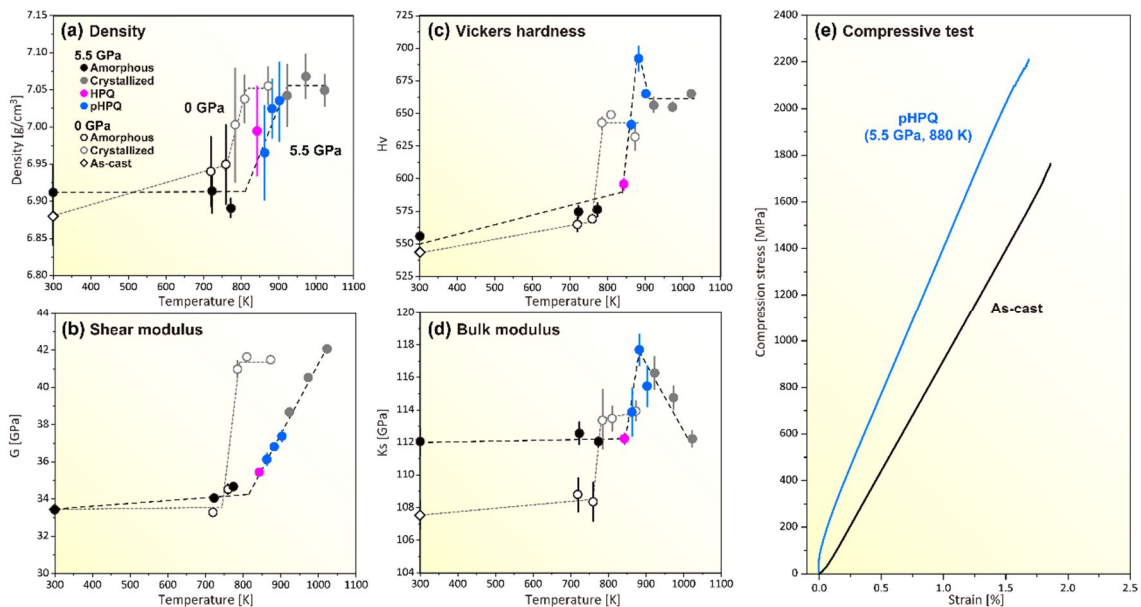


図 3. 高圧熱処理による(a)密度、(b)剛性率、(c)ビッカース硬度、(d)体積弾性率、(e)圧縮試験。

(6) 高圧熱処理によって組成を変えずに局所構造を変化させることで、部分ナノ結晶化を誘発し、機械的性能の向上を達成することが出来た。今後は、他の金属ガラス種についての研究を進め、高温高圧下での金属ガラスの振る舞い、および高圧熱処理の可能性の探求を進めていきたいと考えている。

<引用文献>

Inoue, A., Fan, C, Saida, J., & Zhang, T. High-strength Zr-based bulk amorphous alloys containing nanocrystalline and nanoquasicrystalline particles. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **1**, 73–86 (2000).

Dmowski, W., Gierlotka, S., Wang, Z., Yokoyama, Y., Palosz, B., & Egami, T. Pressure induced liquid-to-liquid transition in Zr-based supercooled melts and pressure quenched. *Sci. Rep.* **7**, 6564 (2017).

Miyazaki, N., Wakeda, M., Wang, Y. J., & Ogata, S. Prediction of pressure-promoted thermal rejuvenation in metallic glasses, *npj Comput. Mater.* **2**, 16013 (2016).

Inoue, A., Kawase, D., Tsai, A. P., Zhang, T., & Masumoto, T. Stability and transformation to crystalline phases of amorphous Zr-Al-Cu alloys with significant supercooled liquid region. *Mater. Sci. Eng. A* **178**, 255–263 (1994).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shibazaki Yuki, Yamada Rui, Saida Junji, Kono Yoshio, Wakeda Masato, Itoh Keiji, Nishijima Masahiko, Kimoto Koji	4. 巻 1
2. 論文標題 High-pressure annealing driven nanocrystal formation in Zr50Cu40Al10 metallic glass and strength increase	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s43246-020-00057-3	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 Yamada Rui, Shibazaki Yuki, Abe Yasuto, Ryu Wookha, Saida Junji	4. 巻 10
2. 論文標題 Breakdown of One-to-One Correspondence in Energy and Volume in a High-Pressure Heat-Treated Zr-Based Metallic Glass During Annealing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-64442-1	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 Yamada Rui, Shibazaki Yuki, Abe Yasuto, Ryu Wookha, Saida Junji	4. 巻 11
2. 論文標題 Unveiling a new type of ultradense anomalous metallic glass with improved strength and ductility through a high-pressure heat treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 NPG Asia Materials	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41427-019-0175-1	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 Kono Yoshio, Higo Yuji, Greaux Steeve, Shibazaki Yuki, Yamada Rui, Kuwahara Hideharu, Kondo Nozomi	4. 巻 41
2. 論文標題 Continuous measurement of ultrasonic elastic wave velocities, X-ray radiography and X-ray diffraction of Zr50Cu40Al10 metallic glass at high pressure and high temperature conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 High Pressure Research	6. 最初と最後の頁 219-232
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/08957959.2021.1941000	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 柴崎裕樹、山田類、才田淳治、河野義生、譯田真人、伊藤恵司
2. 発表標題 高压熱処理によるZr50Cu40Al10金属ガラスの組織変化
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 Yuki Shibazaki, Rui Yamada, Junji Saida, Yoshio Kono, Masato Wakeda, Keiji Itoh, Masahiko Nishijima, Koji Kimoto
2. 発表標題 Unusual nanocrystallized Zr50Cu40Al10 metallic glass composite by high-pressure annealing
3. 学会等名 Thermec'2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------