

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：50101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02496

研究課題名(和文) 金属ガラス主成分元素をターゲットとした超高温液体の高精度構造解析

研究課題名(英文) Accurate structure analysis of high-temperature melts for the primary elements of metallic glasses

研究代表者

水野 章敏 (MIZUNO, Akitoshi)

函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授

研究者番号：10348500

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属ガラスの主成分となる高融点金属元素を主な対象とし、液体構造とガラス形成能との関連を調べるため、1500℃を超える高温液体について、液体構造解析を実施した。本研究で対象とした元素の中で融点が高いHf(融点：2233℃)については、2130℃の過冷却液体状態から2330℃までの構造データの取得に成功した。構造解析の結果、金属ガラスの主成分となる元素は単成分においても充填率の高い構造をとることが判明した。しかし、単成分では充填率の高さが不十分のため、これらの元素に、異なる元素を添加することにより、充填率が高くなるのがガラス形成能を高める要因となると結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、機械学習を援用した材料開発が急速に進展している。機械的強度が高く、特有の物性を示す金属ガラスについても同様であり、液体金属の物性や理論モデルを入力としたマテリアルズ・インフォマティクス的手法を取り入れた発表が続々と行われている。本研究により、従来取得が困難であった高融点金属の液体構造の高精度データを取得することに成功しており、今後は液体金属の構造データを入力とした材料開発に寄与できる。

研究成果の概要(英文)：In the present study, the relationship between liquid structure and glass-forming ability was investigated mainly for high-melting-point metallic elements, which are the main constituents of metallic glasses. To obtain high-precision data on liquid structure factors for high-temperature liquids above 1500 °C, we utilized the containerless levitation technique and synchrotron radiation X-rays. For Hf (m.p. 2233 °C), which has the highest melting point of all the elements in this study, structure data were successfully obtained from the supercooled liquid state at 2130 °C to the liquid temperature range of 2330 °C. The structure analysis revealed that the main constituent elements of metallic glasses have a dense packing structure, including icosahedral short-range order, even on monatomic liquids. Therefore, we conclude that the addition of different elements further increases the packing fraction, which is a factor that increases the glass-forming ability.

研究分野：材料科学

キーワード：金属ガラス 液体構造 放射光X線 無容器浮遊法 高温融体

1. 研究開始当初の背景

1960年代にAu-Si系アモルファス合金が発見されて以来、金属ガラス形成能と液体構造との関連は長らく取り込まれている課題である。近年では、量子ビームを用いた実験や大規模シミュレーションにより、ガラス状態の構造については多くの知見が得られつつある。一方、液体構造については、融点が1000℃を超えるために化学的活性が高い合金が多いことから、ガラス構造に比べて実験データはきわめて少ない。しかし、実用的なバルク金属ガラスの多くは3成分以上の合金であり、その液体構造を数多くの組成や温度の実験条件の下に決定するにはきわめて多くの時間とコストがかかる。また、液体構造解析では原子同士の相関を求める必要があり、多成分になるほどその組み合わせの数が飛躍的に増加するため、液体構造を知ることは著しく困難になる。

近年、液体合金の物性や理論モデルを入力として機械学習を援用した金属ガラス材料開発が急速に進んでいる。したがって、機械学習において液体構造を訓練データとしてガラス形成能を予測することが将来的に重要になる。しかし、金属ガラスを形成する合金の液体構造データはもとより少ないうえに、主成分元素は融点が2000℃を超える金属が多いため、単成分においてさえ液体構造データの整備が不十分である。また、高融点金属の液体構造情報は、金属ガラス形成だけでなく、結晶成長や凝固現象の研究における理論やシミュレーション結果の確証を得る上でのニーズがある。

2. 研究の目的

本研究では、機械学習を用いた材料開発において、単成分元素の液体構造情報がいずれは入力データとして用いられることを想定し、現状で整備が不十分である高融点元素の液体構造を系統的に解析する。特に金属ガラスの主成分元素である高融点遷移金属を主な対象とし、高精度液体構造解析により特徴的な局所構造を抽出することで、単成分のバルク金属ガラス形成能が著しく低くなることとの関連を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究手法の概略を図1に示す。本研究で対象としたほとんどの元素の融点は1500℃を超えるため、無容器浮遊法のひとつであるガスジェット浮遊法を用い、超高純度の不活性ガス雰囲気中でレーザー加熱を用いて融解することにより高温液体状態を保持した。加えて、大型放射光施設であるSPring-8において113 keVの高エネルギーX線回折実験を実施することにより、融点直上から過冷却液体状態における高精度液体構造データを取得した。実験で取得した液体構造データについては、逆モンテカルロ(RMC)法を援用して液体構造の3次元原子配置を再現し、ポロノイ多面体解析やパーシステントホモロジー(PH)をはじめとした幾何学的解析手法を適用して液体構造の特徴抽出へ活用した。さらに、X線回折実験により得られた液体構造因子をフーリエ変換することにより得られる二体分布関数を用い、理論的に定式化された関係式を用いてエントロピーを算出し、構造と物性との関連について考察した。

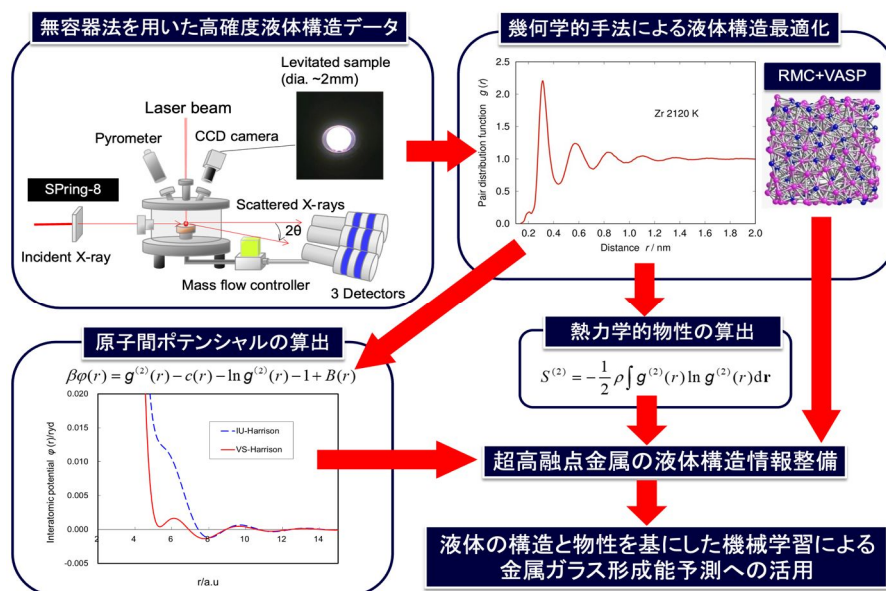


図1.本研究手法の概略図

4. 研究成果

本研究で X 線回折データの取得に成功した元素は、原子番号順で Ti (1668 °C), V (1910 °C), Fe (1538 °C), Ni (1455 °C), Zr (1855 °C), Pd (1555 °C), Hf (2233 °C), Si (1410 °C) の 8 元素である。これらの元素の中で融点が最も高い Hf については、2130 °C の過冷却液体状態から 2330 °C の液体の温度領域までの構造データの取得に成功した。

取得した液体構造因子に対して RMC 法を用いて 3 次元原子配置を再現し、ポロノイ多面体解析、ポイド解析、パーシステントホモロジー解析を実施した結果、金属ガラスの主成分となる元素は単体においても正二十面体をはじめとした充填率の高い構造をとることが判明した。しかし、単体では充填率の高さが不十分なため、これらの元素に、原子半径が大きく異なり、比較的強い元素を添加することにより、充填率が高くなることガラス形成能を高める要因となると結論づけた。

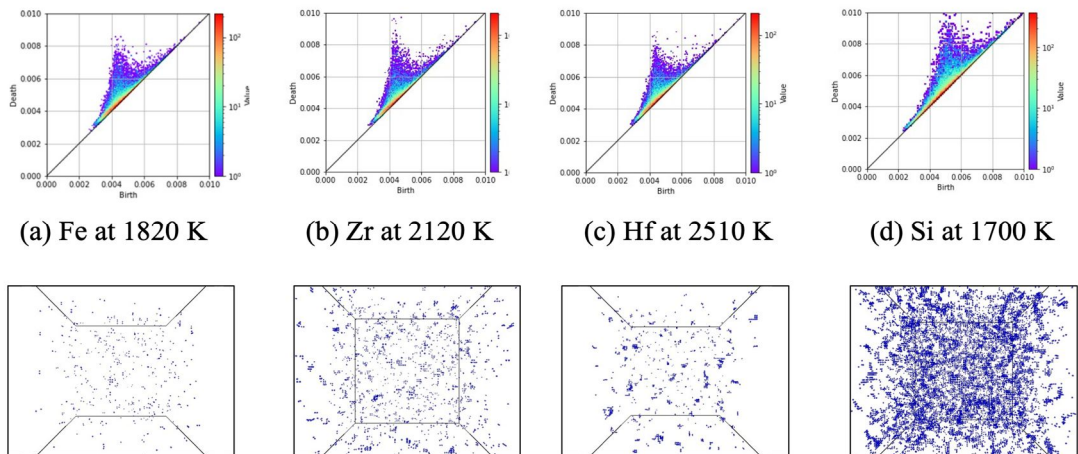


図 2. 本研究で取得した元素の液体構造解析の結果。上段は液体中の空孔の大きさや数を表すパーシステント図であり、下段は実験を再現するように決定した原子座標から空孔を可視化した分布図。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0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 中野 彩花, 寺門 修, 永峰 史琉, 渡邊 学, 尾原 幸治, 水野 章敏	4. 巻 43
2. 論文標題 高融点遷移元素の融体構造解析	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 A221-1-3
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 無
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 水野章敏, 寺門修, 鎌田アハメッド, 尾原幸治, 正木匡彦, 小原真司	4. 巻 43
2. 論文標題 金属ガラス主成分元素の融体構造と熱物性との関連	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本熱物性シンポジウム講演論文集	6. 最初と最後の頁 A222-1-3
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 無
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5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 小原 真司, 金子 智昭, 袖山 慶太郎, 小野寺陽平, 小山 千尋, 増野 敦信, 志賀 元紀, 岡田 純平, 水野 章敏, 渡邊 勇基, 仲田 結衣, 尾原 幸治, 織田 裕久, 石川 毅彦
2. 発表標題 量子ビーム回折実験、熱物性計測、コンピューターシミュレーションによる高温酸化物液体の構造物性研究
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 水野章敏, 寺門修, 鎌田アハメッド, 尾原幸治, 正木匡彦, 小原真司
2. 発表標題 金属ガラス主成分元素の融体構造と熱物性との関連
3. 学会等名 第43回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野 彩花, 寺門 修, 永峰 史琉, 渡邊 学, 尾原 幸治, 水野 章敏
2. 発表標題 高融点遷移元素の融体構造解析
3. 学会等名 第43回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akitoshi Mizuno, Osamu Terakado, Ahmed Kamada, Ayaka Nakano, Daichi Aoshima, Koji Ohara, Tadahiko Masaki, Shinji Kohara
2. 発表標題 Liquid structural features derived from X-ray diffraction and topological data analysis of iron and silicon
3. 学会等名 The 9th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (9 IDMRCS) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 A. Mizuno, O. Terakado, A. Kamada, A. Nakano, K. Ohara T. Masaki, S. Kohara
2. 発表標題 Link between Structures and Thermophysical Properties of Melts for the Primary Elements of Metallic Glasses
3. 学会等名 22nd European Conference on Thermophysical Properties (国際学会)
4. 発表年 2023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
研究 分担者	正木 匡彦 (Masaki Tadahiko) (00360719)	芝浦工業大学・工学部・教授 (32619)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	尾原 幸治 (Ohara Koji) (00625486)	公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・主幹研究員 (84502)	
研究分担者	小原 真司 (Kohara Shinji) (90360833)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・独立研究者 (82108)	
研究分担者	寺門 修 (Terakado Osamu) (90402487)	函館工業高等専門学校・物質環境工学科・准教授 (50101)	

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