

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

● 平成25年5月31日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2012

課題番号：21246094

研究課題名（和文）X線回折・非弾性散乱と粘弾性周波数解析による金属ガラス不均一構造の発達過程

研究課題名（英文）Development of structure inhomogeneity of metallic glasses analyzed by X-ray diffraction, inelastic X-ray scattering and viscoelastic

研究代表者

松原 英一郎 (MATSUBARA EIICHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90173864

**研究成果の概要（和文）:**アモルファス金属や金属ガラスなど金属非晶質固体の構造を、特徴的な3種類の基本構造 [P(アモルファス相から晶出する結晶相の構造に似た原子配列を示す多面体)、I(金属のガラス相を安定化させる充填原子配列を示す20面体的多面体)、W(I、P 以外の原子配列を示す多面体)] に分割し、系統的に調べ整理する「基本構造(P、I、W)の概念」によって、ガラス相の構造安定化の機構、緩和、ガラス転移、粘性(フラジリティ)などの諸現象を包括的に理解する学理の確立を目的とする。

**研究成果の概要（英文）:**We discussed their physical properties, such as the thermal stability, the structure relaxation, the glass transition and the fragility, by constructing the structural model based on the three fundamental structures, i.e. the area (P) where the local atomic arrangements are similar with those of the crystals precipitated in the amorphous matrix, the area (I) consisting of densely packed icosahedral clusters, and the area (W) belonging to neither of them.

### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,600,000	4,080,000	17,680,000
2010年度	10,200,000	3,060,000	13,260,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	3,400,000	1,020,000	3,420,000
総計	31,300,000	9,390,000	40,690,000

研究分野：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・金属ガラス

### 1. 研究開始当初の背景

図1は福永ら<sup>1)</sup>による中性子線回折とX線回折データにリバースモンテカルロ(RMC)法を適用し求めたアモルファス金属( $Zr_{67}Ni_{33}$ )と金属ガラス( $Zr_{65}Cu_{27}Al_8$ )の実験構造モデルのボロノイ多面体解析結果である。アモルファス金属では(図1黒棒グラフ)、熱処理を施した際に晶出する結晶相に似た原子配列を示す多面体(三角プリズムの多面体、「P」と呼ぶ)が主に存在する。し

たがって、アモルファス金属を作製する場合、Pが再配列し結晶核を形成するのを阻止するために液体を超急冷する必要がある。一方、金属ガラスでは(図1灰色棒グラフ)、Pの割合は大きく減少し、20面体的多面体(「I」と呼ぶ)の割合が著しく増加する。すなわちPとIとの競合においてIの割合を増やすことで、結晶化を抑制しガラス相が安定化することが分かる。そのため金属ガラスの特徴的な構造が20面体的多面体(「I」)

であるといわれる。このようなこれまで提唱されてきた構造的な違いに加え、I の割合が増加した金属ガラス中には、アモルファス金属ではほとんど存在しなかった、Iよりさらに大きな配位数の多面体(「W」と呼ぶ)が存在する(図1参照)。これは、Iで空間を埋め尽くすことができないという事実で定性的には理解できる。Zrより小さい原子半径の原子(Cu, Ni, Al)周りで極めて大きな配位数を示す多面体Wは、PやIに比べ隣接原子との原子間距離が長く、結合が弱い領域を形成していると考えられる。我々は電磁超音波共鳴法を使って、Pd-Ni-Cu-P金属ガラス中で相対的に弱い(金属-金属)間結合での $\beta$ 緩和を促進させ結晶化を誘起し、得られた組織を高分解能電子顕微鏡で観察することによって、金属ガラス中の構造の不均一を検証し、その形状やサイズの解析を行った<sup>2)</sup>。その結果、図2に示すように、アモルファス中で原子間結合が弱く結晶化した領域に囲まれた、原子間結合が強固でアモルファス構造が維持されている領域が、平均数 nm の大きさで分布している構造が金属ガラス中に存在することが分かる。

参考文献

- 1) T. Fukunaga, et al., "Voronoi Analysis of the Structure of Ni-Zr-Al Ternary Metallic Glass", *Materials Transactions*, 48 (2007), 1698-1702.
- 2) T. Ichitsubo, E. Matsubara, et al., "Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses", *Physical Review Letters*, 95 (2005), 245501.

## 2. 研究の目的

上述した背景に基づいて本研究では、アモルファス金属や金属ガラスなど金属非晶質固体の構造を、特徴的な3種類の基本構造 [P(アモルファス相から晶出する結晶相の構造に似た原子配列を示す多面体)、I(金属のガラス相を安定化させる充填原子配列を示す20面体的多面体)、W(I、P 以外の原子配列を示す多面体)] に分割し、系統的に調べ整理する「基本構造(P、I、W)の概念」によって、ガラス相の構造安定化の機構、緩和、ガラス転移、粘性(フラジリティー)などの諸現象を包括的に理解することを目的とした。そのために、以下の3つの項目の解明を実施した。

### (1) 基本構造 P, I, W の解明

アモルファス金属および金属ガラスを包括的に記述するために、3つの構造要素の具体的な多面体形状を明らかにする。X線回折実験に3次元構造モデリング(リバースモンテカルロ法)と構造モデルの単位構造解析(ボロノイ多面体解析)を適用し、構造モデルを作製し、基本構造(P、I、W)と、これら基本構造が連結して形成するクラスター構造を解析し、金属非晶質固体の構造安定化機構を明らかにする。

### (2) 緩和に伴う基本構造(P, I, W)で構成される構造の変化の解明

ガラス近傍での熱的緩和に伴って3種類の基本構造が作る構造が変化する。この構造変化をガラス転移近傍での音響スペクトロスコピーによ

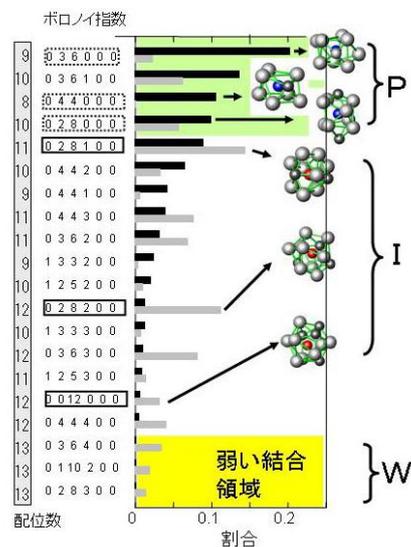


図1 アモルファス金属( $Zr_{67}Ni_{33}$ , 灰色)と金属ガラス( $Zr_{65}Cu_{27}Al_8$ , 黒)の実験構造モデルの Ni および Cu と Al 原子周りのボロノイ指数。

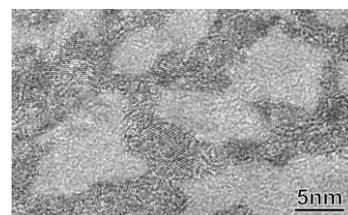


図2 超音波(0.35MHz)下で焼鈍(290°C ( $< T_g$ ), 10h)し、 $\beta$  緩和を起こした弱い結合での結晶化を誘起した  $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$  金属ガラス<sup>2)</sup>。

動的粘弾性と(1)の解析で得られる構造とを比較し、熱活性化による緩和に伴う基本構造(P、I、W)の変化を明らかにする。

### (3) 金属非晶質固体の緩和の包括的理解

(1)と(2)の研究結果に基づいて、基本構造(P、

I, W)の概念を使い、金属非晶質固体の構造安定性、緩和、ガラス転移、粘性(フラジリティ)などを包括的に理解する。

### 3. 研究の方法

本申請研究では、回折手法と X 線非弾性散乱スペクトロスコピー、透過電子顕微鏡観察を組み合わせ金属ガラス中の基本構造の解析とそれらが連結してできるマクロ構造の解析を行った。また、ガラス転移近傍で音響スペクトロスコピーを使って、金属ガラスの動的粘弾性を測定し、同領域での構造変化と比較し、ガラス転移近傍での基本構造の発展過程を解析した。

これらの回折やスペクトロスコピーを用いた手法に加え、フェーズフィールド法による計算機シミュレーションも活用し、PとIの競合関係とガラス構造の安定性についての検討を行い、実験的に得られた知見との比較を通して、アモルファスおよび金属ガラスの物性発現について考察を実施した。

### 4. 研究成果

(1) Zr基アモルファスおよび金属ガラスにおける熱安定性と基本構造(P,I,W)分布の関係

ガラス転移温度および結晶化温度の加熱速度依存性を用いたアモルファスの熱安定性評価の手法を提案し、図3に示すような直線関係に基づくガラス化および結晶化の活性化エネルギーの比較と、アモルファスのリバースモンテカルロ(RMC)法によるクラスター解析の結果から、基本構造の相対的な割合の変化と熱安定性の関係について明らかにした。

(2) 金属ガラス中の不均一構造と金属ガラスのフラジリティ、ポアソン比の関係

Zr基やPd基などの極めて安定なガラス構造を形成する合金系を対象に、X線非弾性散乱によるナノスケールでの構造不均一の評価、温度依存性、さらに粘弾性特性の評価を行い、金属ガラス中の構造不均一と金属ガラスのフラジリティの系による変化、高いポアソン比についてその原因を明らかにした。X線非弾性散乱実験から得られる金属ガラス中の弾性不均一とフラジリティ ( $m$ )の関係(図4(a))、弾性不均一とポアソン比( $\nu$ )の関係(図4(b))、構造不均一のドメインサイズ( $\lambda_c$ :crossover wavelength)とフラジリティの関係(図4(c))から、金属ガラスが通常の固体

物質に比べて高いポアソン比を示す原因について考察した。その結果、Pd基金属ガラスでは、弾性不均一が大きく、基本構造Wで表される弱い結合の部分が多く存在する結果、体積変化しない液体に近い高いポアソン比を示すと結論することができた。一方、Zr基金属ガラスでは、Pd基金属ガラスに比べて弾性不均一は小さく、より密に詰まった基本構造Iの領域が多く存在する結果、ポアソン比はPd基金属ガラスに比べて小さい値を示すことが明らかになった。

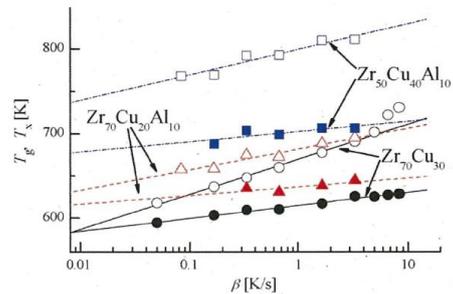


図3 Zr基アモルファスにおけるガラス転移温度  $T_g$ 、結晶化温度  $T_c$  の加熱速度依存性。(J. Alloys Comp., 483 (2009),8-13)

(3) Zr-Al-Ni-Cu金属ガラスにおける添加元素の局所構造への影響

添加元素によって、局所構造が大きく変化する Zr-Al-Ni-Cu について、添加元素の局所構造に及ぼす影響について高分解能電子顕微鏡を用いて調べた。これらの結果を、マクロな熱安定性、結晶化挙動などと比較して調べることで、Zr 基金属ガラスにおける基本構造の理解を深めると共に、これら基本構造と構造安定性の関わりについて明らかにした。例えば、図5に示すように、Nb の添加により、金属ガラス中に 20 面体クラスターの原子配列を示す領域が増大することを見出した。ここでの研究成果に基づいて、以下に述べる金属ガラスの機械的特性改善の議論がなされた。

(4) Zr 基金属ガラスにおける基本構造単位 (P,I,W)の分布と機械特性

(3)で述べた Zr 基金属ガラスへの貴金属元素などの添加による 20 面体クラスターの構造を持った領域の導入による機械的特性の評価や、20 面体クラスターに起源を持つと考えられる準結晶の導入による機械的特性の変化の観察を通して、基本構造単位と

機械的特性の関係についての考察を実施した。図6に示したのは、Zr-Al-Ni-Cu 基金属ガラスにおいて、溶湯からの冷却条件を制御することで、金属ガラスに異なる構造緩和をさせた状態を実現し、圧縮試験を行った場合の応力-歪み曲線である。構造緩和による基本構造単位の変化が、機械特性に大きな影響を及ぼすことが分かる。

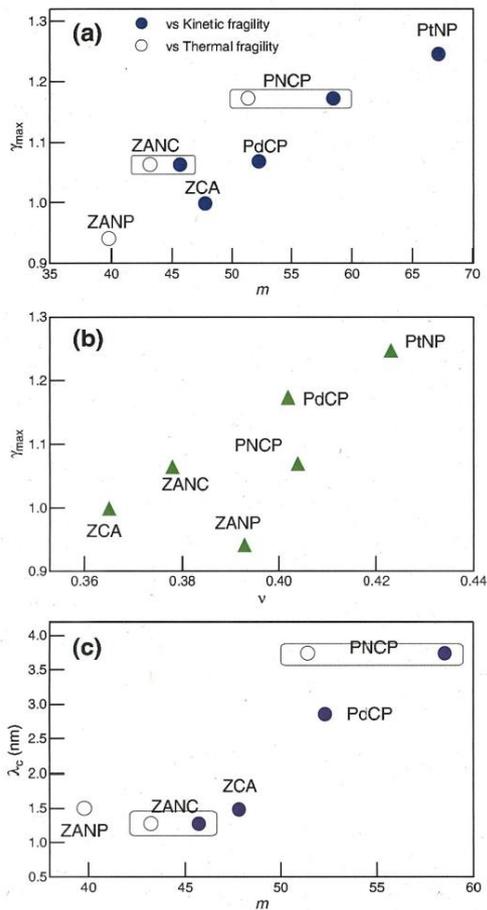


図4 様々な金属ガラス中の弾性不均一とフラジリティー、ポアソン比、構造不均一のドメインサイズの関係。(J. Non-Cryst. Solids, 357 (2011), 494-500)

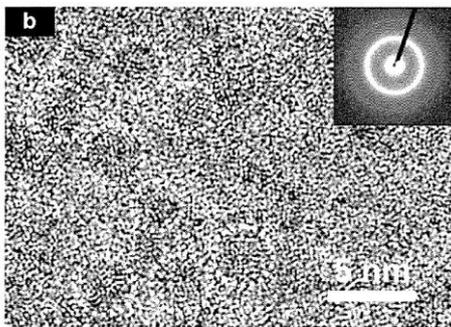


図5  $Zr_{85}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Nb_5$  金属ガラスの高分解能電子顕微鏡写真。(A.D.Setyawan, et al., Intermetallics 18(2010), 1884-1888.)

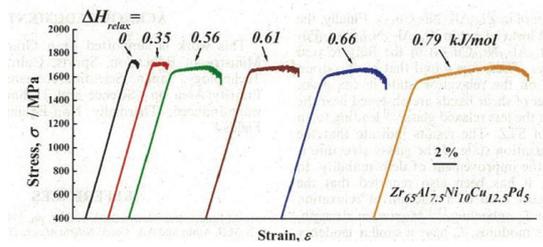


図6 異なる構造緩和 ( $\square H_{relax}$ :緩和のエンタルピー) をさせた  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$  金属ガラスの圧縮応力-歪み曲線。(Metall.Mater.Trans.A,42A (2011),1450-1455)

## 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 24 件)

- (1) J.Saida and A.D.Setyawan, Primary transformation kinetics in Zr-Al-Ni-Cu-Pd bulk metallic glass correlated with relaxation, State, Met. Mater. Trans. A, 査読有, Vol.44A, 2013, 1998-2003, DOI: 10.1007/s11661-012-1321-3
- (2) H. Suzuki, J. Saida, T. Shobu, J. Katsuyama, H. Kato, M. Imafuku and S. Sato, Evaluation of compressive deformation behavior of  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  bulk metallic glass containing ZrC particles by synchrotron X-ray diffraction, Scripta Mater., 査読有, Vol.55, 2012, 801-804, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.016
- (3) 市坪 哲, 雪谷 俊介, 松原 英一郎, 加藤 秀実, 金属ガラスの複雑緩和挙動と弾性不均質構造の相関関係に関する研究, 材料, 査読有, 62 巻, 2012, 167-171, DOI:dx.doi.org/10.2472/jsms.62.167
- (4) J.Saida, T.Sanada, S.Sato, M.Imafuku, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono and E. Matsubara, Change in local environment upon quasi-crystallization of Zr-Cu glassy alloys by addition of Pd and Pt, J. Phys.: Condensed Matter, 査読有, Vol.23, 2011, 175303, DOI:10.1088/0953-8984/23/17/175303
- (5) J.Saida, K.Itoh, T.Sanada, S.Sato, M.Imafuku, M. Ohnuma, and A. Inoue, Atomic structure of nanoscale quasicrystal-forming Zr-noble metal binary metallic glasses, J. Alloys Compound, 査読有, Vol.509S, 2011, S27- S33, DOI:10.1016/j.jallcom.2010.12.076

- (6) J.Saida, A.D.Setyawan, H.Kato and A.Inoue, Cooling Process and Cast Structure of Zr-Al-Ni-Cu-Based Bulk Metallic Glasses Produced in Various Atmospheres, *Met. Mater. Trans. A*, 査読有, Vol.42A, 2011, 1450-1455, DOI:10.1007/s11661-010-0444-7
- (7) J.Saida, A.D.Setyawan and E.Matsubara, Effect of relaxation state on nucleation and grain growth of nanoscale quasicrystal in Zr-based bulk metallic glasses prepared under various cooling rates, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, Vol.99, 2011, 061903-1-61903-3, DOI:10.1063/1.3622117
- (8) T. Ichitsubo, H. Kato, E. Matsubara, S. Biwa, S. Hosokawa, K. Matsuda, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, Static heterogeneity in metallic glasses and its correlation to physical properties, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, Vol.357, 2011, 494-500, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.056
- (9) Ichitsubo T, Kato H, Matsubara E, Biwa S, Hosokawa S, Matsuda K, Uchiyama H, Baron AQR, Static heterogeneity in metallic glasses and its correlation to physical properties, *JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS*, 査読有, Vol.357, 2011, 494-500
- (10) J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, Cooling process and cast structure of Zr-Al-Ni-Cu-based bulk metallic glasses produced in various atmospheres, *Met. Mater. Trans. A*, 査読有, Vol.10, 2011, 1450-1455, DOI: 10.1007/s11661-010-0444-7
- (11) Ichitsubo T, Itaka W, Matsubara E, Kato H, Biwa S, Hosokawa S, Matsuda K, Saida J, Haruyama O, Yokoyama Y, Uchiyama H, Baron AQR, Elastic inhomogeneity and acoustic phonons in Pd-, Pt-, and Zr-based metallic glasses, *PHYSICAL REVIEW B*, 査読有, Vol.81, 2010, 172201, DOI: 10.1103/PhysRevB.81.172201
- (12) J.Saida, A.D.Setyawan, H.Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Plastic deformation by glassy structure control in Zr-Al-Ni-Cu-based BMGs, *J. Alloys and Compounds*, 査読有, Vol.504, 2010, S52-S55, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.049
- (13) A.D. Setyawan, J. Saida, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Deformation-induced structural transformation leading to compressive plasticity in Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12.5</sub>M<sub>5</sub> (M=Nb, Pd) glassy alloys, *J. Materials Research*, 査読有, Vol.25, 2010, 1149-1158, DOI: 10.1557/JMR.2010.0153
- (14) J. Saida, A.D. Setyawan, M. Matsushita, A. Inoue, Effect of Nb on transformation kinetics and mechanical properties in Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses, *Mater. Trans.*, 査読有, Vol.51, 2010, 1188-1193, DOI: 10.2320/matertrans\_M2010054
- (15) A. D. Setyawan, J. Saida, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Comparing the origin of ductility in the Zr-Al-Ni-Cu-M (M=Nb, Pd) metallic glasses, *Intermetallics*, 査読有, Vol.18, 2010, 1884-1888, DOI: 10.1016/j.intermet.201002.041
- (16) J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Plastic deformation by glassy structure control in Zr-Al-Ni-Cu-based BMGs, *J. Alloys and Compounds*, 査読有, Vol. 504, 2010, S52-S55, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.02.049
- (17) A.D. Setyawan, J. Saida, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Deformation-induced structural transformation leading to ductility in Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>12.5</sub>M<sub>5</sub> (M=Nb, Pd) glassy alloys, *J. Materials Research*, 査読有, Vol.25, 2010, 1149-1158, DOI:10.1557/JMR.2010.0153
- (18) 松原英一郎, 金属ガラスの構造に関する新しい概念の提案, 粉体および粉末冶金, 査読有, 56巻, 2009, 679-682, DOI:10.2497/jjspm.56.679
- (19) S. Hosokawa, H. Sato, T. Ichitsubo, M. Nakatake, N. Happo, JF. Berar, N. Boudet, T. Usuki, WC. Pilgrim, E. Matsubara, N. Nishiyama, Inhomogeneity and glass-forming ability in the bulk metallic glass Pd<sub>42.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Cu<sub>30</sub>Pd<sub>20</sub> as seen via x-ray spectroscopies, *Physical Rev. B*, 査読有, Vol.80, 2009, 174204, DOI: 10.1103/PhysRevB.80.174204
- (20) T. Ichitsubo, E. Matsubara, Structural inhomogeneity of metallic glass observed by ultrasonic and inelastic X-ray scattering measurements, *Mater. Sci. & Eng. A*, 査読有,

Vol.521, No.22, 2009, 236-242, DOI:

10.1015/j.msea.2008.09149

(21) S. Zhang, T. Ichitsubo, Y. Yokoyama, T.

Yamamoto, E. Matsubara, A. Inoue,

Crystallization Behavior and Structural Stability of  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  Bulk Metallic Glass, Mater. Trans.,

査読有, Vol.50, 2009, 1340-1345,

DOI:10.2320/matertrans.MBW200833

(22) A. Hirata, Y. Hirotsu, E. Matsubara,

Crystallization behaviours around the glass transition temperature in an amorphous Fe-Nb-B alloy, Intermetallics, 査読有, Vol.17, 2009,

796-801, DOI:10.1016/j.intermet.2009.03.007

(23) J. Antonowicz, DV. Louzguine-Luzgin, AR.

Yavari, K. Georganakis, M. Stoica, G. Vaughan,

E. Matsubara, A. Inoue, Atomic structure of

Zr-Cu-Al and Zr-Ni-Al amorphous alloys, J.

Alloys and Compounds, 査読有, Vol.471, 2009,

70-73, DOI:10.1016/j.jalcom.2008.03.092

(24) E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T.

Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A.

Inoue, Heating Rate Dependence of Tg and Tx in

Zr-based BMGs with Characteristic Structure, J.

Alloys and Compounds, 査読有, Vol.483, 2009,

8-13, DOI:10.101/j.jalcom.2008.07.225

[学会発表] (計 6 件)

(1) J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato and M.

Wakeda, Preparation and transformation behaviors of relaxation-controlled Zr-based metallic glasses, IUMRS International Conference

in Asia 2012 (招待講演), 2012年08月26日～

2012年08月31日, Pusan (Korea)

(2) 松原英一郎, コヒーレント回折による金属ガラス構造緩和の実験的測定, 第54回日本学術

会議材料工学連合講演会, 平成22年10月26日,

ハートピア京都

(3) 松原英一郎, 渋谷陽二, 東 健司, 金属ガラスの特徴的構造, 第53回日本学術会議材料工

学連合講演会, 平成21年10月20日, 京大会館

(4) 雪谷俊介, 位高渉, 市坪哲, 松原英一郎,

X線非弾性散乱を用いた過冷却状態におけるアモルファス金属の緩和現象, 第53回日本学術

会議材料工学連合講演会, 平成21年10月20日, 京大会館

(5) 山本篤史郎, 横山嘉彦, 市坪哲, 木村久道, 松原英一郎, 井上明久, 急速加熱・冷却により

Zr基金属ガラス中に析出するB2相とC11b相の格子定数, (社)日本金属学会秋期大会, 平成21年9月16日, 京都大学

(6) 劉 斐, 市坪 哲, 松原 英一郎, フェイズフィールド法による金属ガラスのドメイン形成シミュレーション, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 関西支部, 材料物性工学談話会, 平成21年12月18日, 大阪大学

[その他]

ホームページ等

京都大学教育研究活動データベース

<https://www.tam2.adm.kyoto-u.ac.jp/kyouindb/j/fW3bV>

市坪哲のページ

<https://www.tam2.adm.kyoto-u.ac.jp/kyouindb/j/fW3bV>

研究者紹介

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/5b425fc3f01f3154b0fb2ff3184a4800.html>

研究者詳細AIMR

<http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/research/researcher/a-hirata.html>

yagi laboratory

[http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl\\_lab/s\\_yagi/](http://www.nanosq.21c.osakafu-u.ac.jp/ttsl_lab/s_yagi/)

6. 研究組織

(1)研究代表者

松原 英一郎 (MATSUBARA EIICHIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 90173864

(2)研究分担者

市坪 哲 (ICHITSUBO TETSU)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40324826

才田 淳治 (SAIDA JUNJI)

東北大学・学際科学国際高等研究センター・

准教授

研究者番号: 20359540

平田 秋彦 (HIRATA AKIHIKO)

東北大学・原子分子材料化学高等研究機

構・准教授

研究者番号: 90350488

(3)研究分担者

八木 駿介 (YAGI SHUNSUKE)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師

研究者番号: 60452273