

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 24 年 4 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560715

研究課題名（和文）柔粘性結晶モデルによる金属ガラスの局所原子構造の解明と新規バルク金属ガラスの創製

研究課題名（英文）Clarification of Local Atomic Arrangements of Metallic Glasses by Plastic Crystal Model and Fabrication of New Bulk Metallic Glasses

研究代表者

竹内 章（TAKEUCHI AKIRA）

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：40250815

研究成果の概要（和文）：

金属ガラスの原子スケールの構造の分子動力学シミュレーションおよび新規バルク金属ガラス（BMG）の開発を行った。液体と固体の中間相として知られる分子性物質の一種の柔粘性結晶の性質に着目した MD モデルでシミュレーションを行った。その結果、BMG は臨界パーコレーション状態のクラスター充填構造であることが分かった。さらに、計算結果の検討により、新型のバルク金属ガラスとして臨界直径 10nm の $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ 高エントロピー-BMG の創製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The present study dealt with molecular dynamics (MD) simulations to analyze the atomic-scale structure of metallic glasses and the development of a new bulk metallic glass (BMG). A MD simulation model by referring to a plastic crystal was performed where the plastic crystal is known as an intermediate phase between a liquid and solid phase in a class of molecular materials. Simulation results revealed that BMGs possess critically-percolated, cluster-packed structure. Furthermore, considerations of the simulation results make it possible to produce a high-entropy bulk metallic glass with a critical diameter of 10 nm in a $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ alloy as a new type of bulk metallic glass.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	900,000	270,000	1,170,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012 年度	0	0	0
2013 年度	0	0	0
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：アモルファス材料、金属ガラス、柔粘性結晶、分子動力学シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

最近、金属ガラスおよびバルク金属ガラス（BMG: Bulk Metallic Glass）中の局所原子構造として中距離規則（MRO: Medium Range

Order）が存在することが実験的、理論的、計算機科学および実験的見地から検証されている。本研究では、この BMG 中の MRO に関する研究の一環として、BMG の特徴的な局所

原子構造を解析するための新規手法を開発することを目指して、分子性物質のひとつである柔粘性結晶の特徴を導入した分子動力学(MD)シミュレーションを開発するとともに、得られた研究成果を実験にフィードバックさせることにより、新規バルク金属ガラスを創製することを研究計画として立案するに至った。

2. 研究の目的

本研究計画は、以下に記す3つの研究項目を実施することを全体構想に掲げる。3つの研究項目は、(1)金属ガラス相の生成およびその局所原子構造の解析に対して、柔粘性結晶の特徴として挙げられる「分子の配列秩序および配向無秩序」状態を応用させた「柔粘性結晶」型モデル(PCM: Plastic Crystal Model)の構築、(2)MDシミュレーションの実行ならびに解析などの計算機科学および(3)シミュレーション結果の実験的検証およびシミュレーション予測による新規金属ガラスの開発、である。これら3つの研究項目の機能的な連携により、金属ガラスの生成および局所原子構造に関する新しい知見を導出するとともに、金属ガラスの熱力学および物理的な性質と現象の発現機構を解明する。さらに、新規バルク金属ガラスの開発を指向した新しい金属ガラス開発プロセスを確立することを全体構想に据える。

3. 研究の方法

これまでにBMGを含め金属ガラスの生成が報告されている合金を対象として、本研究で提唱する柔粘性結晶モデルによる金属ガラス生成の有無、生成条件の確立を調査した。MDシミュレーションに関しては、現有ソフトウェアのMaterials Explorer 5.0 Ultra (Fujitsu)を使用した。さらに、このMDソフトウェアの解析機能を最大限に利用することにより、二体相関関数・積算配位数、干渉関数、ボロノイ多面体に関する解析を行い、クラスター回転により非結晶化する際の相状態の変化と非結晶化の機構を調査した。計算は研究代表者の竹内が担当し、金属ガラスの局所原子構造の関連結晶相を含む化合物相の結晶学的特徴は研究分担者の湯蓋が解析した。実験的検証は、研究分担者の横山が中心となり実験計画を立案し、遂行に導いた。

4. 研究成果

本研究の主要な成果としては、(1)シミュレーション結果および(2)実験結果として以下の二点を挙げる事ができる。具体的な成果としては、(1)BMGにおける臨界パーコレーション状態のクラスター充填構造の立証および(2)世界初の高エントロピーバルク金属ガラス(HE-BMG)の創製である。以下に、この

2つの主要研究成果について、その概略を述べる。

(1) BMGにおける臨界パーコレーション状態のクラスター充填構造の立証

金属ガラスの局所原子構造の特徴を解析した結果、臨界パーコレーション状態のクラスター充填構造を呈していることを見出した。代表的なBMGの合金組成を調査した結果、黄金分割(黄金比): $\phi \sim 1.618$ を用いた負のべき乗で表現できることを見出した(5. 主な発表論文等の〔雑誌論文〕の1)。この知見に基づき、BMGの局所原子構造に関する数学的解析を行った結果、フィボナッチ数で表される数、例えば、5、8、13等の原子で構成される2種類の原子集団(クラスター)を考へることにより、 ϕ の負のべき乗で表現される合金組成を記述可能であることが分かった。さらに、この際の2種類のクラスターの中で、小さな寸法のクラスターの数密度、もしくは体積分率を計算した結果、0.27となり、ランダム構造の臨界パーコレーションの濃度に一致することを見出した(図1および5. 主な発表論文等の〔雑誌論文〕の1)。実際に、実存するBMGとして、 $Zr_{65}Al_{15}Ni_{20}$ お(〔雑誌論文〕の1および〔学会発表〕の2)

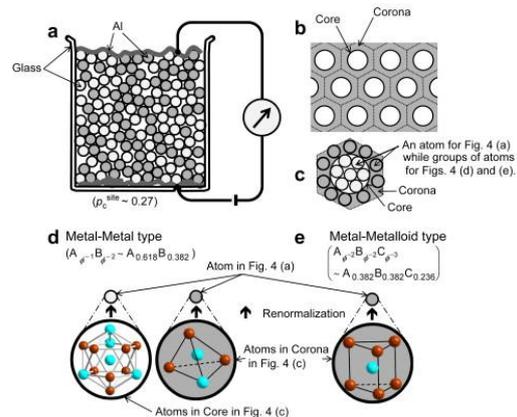


図1 (a)ランダム構造相の臨界パーコレーションのデモンストレーション、(b)コア-コロナモデル、(c)金属ガラスの局所原子構造へのコア-コロナモデルの適用の概念図、(d)金属元素のみで構成される金属-金属(Metal-Metal)系およびP、Si等の半金属を含む金属-半金属(Metal-Metalloid)系金属ガラスにおけるコアおよびコロナ成分ならびに図(a)との対応関係。金属-金属系金属ガラスでは、正20面体クラスターと正4面体クラスターが要素となり、後者の体積分率が0.27の時に臨界パーコレーションが生じる。この際の合金の組成が、例えば、 $Cu_{62}Cu_{38}$ 等のBMG組成に対応することを見出して、分子動力学シミュレーションを実行した。

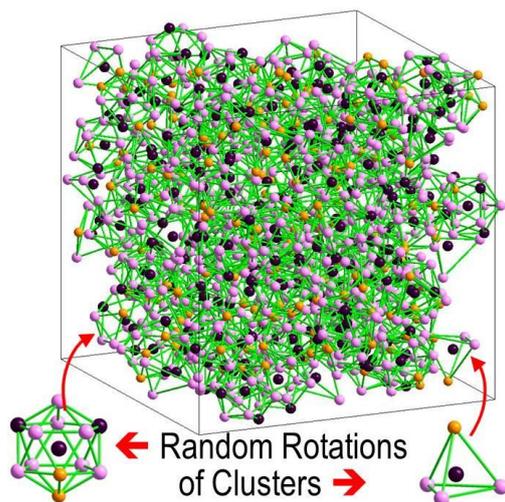


図2 液体からの急速冷却により仮想的な $Zr_{73}Cu_{27}$ 金属ガラスを作成したのち、Zr および Cu を正 20 面体クラスターおよび正 4 面体クラスターにランダム回転を与えながら置き換えて構造緩和を行う PD-PCM の計算方法を示す原子配置図(〔雑誌論文〕の4)。

よび $Cu_{62}Zr_{38}$ (〔雑誌論文〕の10 および〔学会発表〕の1)に対して MD シミュレーションを行い、代表的な金属-金属系 BMG でこの臨界パーコレーション状態のクラスター充填構造が再現されることを確認した。

(2) 世界初の高エントロピーバルク金属ガラス (HE-BMG) の創製

新型のバルク金属ガラスとして $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ 高エントロピーバルク金属ガラスを創製に成功した(図2、5. 主な発表論文等の〔雑誌論文〕の8および〔学会発表〕の6)。同じ金属系先端材料でありながら、BMG と合金相、合金成分・組成などで全く素性の異なる高エントロピー (H-E) 合金の性質を BMG に取り入れた新規合金の開発に成功した。H-E 合金の名前の由来は、多元系の

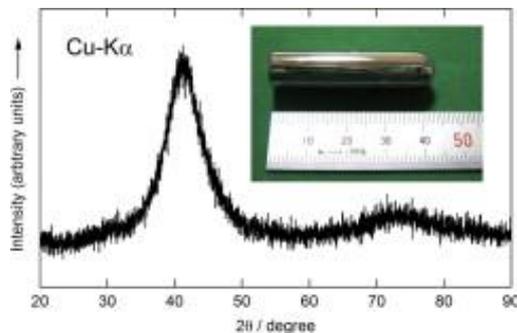


図3 臨界直径は 10mm の世界初のセンチメートル級 $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ 高エントロピーバルク金属ガラス (HE-BMG) の X 線回折図形。挿入写真は外観図。

等原子分率組成において、原子の配置に関するエントロピーが最大になることに由来しており、合金設計上問題が残されている BMG の合金組成決定に利用して、きわめて効率的に新規 BMG の開発に成功した。

これらの主要研究成果を含め、本研究では金属ガラスの局所原子構造ならびに性質に関する多彩な研究成果が得られており、それらは下記の主な発表論文等で公表されている。

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9件)すべて査読有

1. A. Takeuchi and A. Inoue: Molecular Dynamics Simulations Based on Plastic Dynamics Simulations with Introducing United Atom Scheme Demonstrated for Zr_2Ni Metallic Glass, Mater. Sci. Forum, 706-709(2012), 1337-1342.
2. A. Takeuchi and A. Inoue, Critically-Percolated, Cluster-Packed Structure in Cu-Zr Binary Bulk Metallic Glass Demonstrated by Molecular Dynamics Simulations based on Plastic Crystal Model, Materials Transactions, 53 (2012), in press.
3. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue and J.-W. Yeh: $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ High-Entropy Alloy as a Bulk Metallic Glass in the Centimeter, Intermetallics, 19(2011), 1546-1554.
4. A. Takeuchi, K. Yubuta, A. R. Yavari and A. Inoue: $Zr_{60}Al_{15}(Ni, Cu)_{25}$ Noncrystalline Alloys Created by Referring to Ionic Arrangements of a Garnet Structure with Molecular Dynamics Simulations Based on a Plastic Crystal Model, Intermetallics, 18(2010), 330-341.
5. A. Takeuchi, H. Kato and A. Inoue: Vogel-Fulcher-Tammann Plot for Viscosity Scaled with Temperature Interval between Actual and Ideal Glass Transitions for Metallic Glasses in Liquid and Supercooled Liquid States, Intermetallics, 18(2010), 406-411.
6. A. Takeuchi, K. Yubuta, M. Ogata and A. Inoue: Molecular Dynamics Simulations of Critically Percolated, Cluster-Packed Structure in Zr-Al-Ni Bulk Metallic Glass, J. Mater. Sci.,

- 45(2010), 4898-4905.
7. A. Takeuchi and A. Inoue: Mixing Enthalpy of Liquid Phase Calculated by Miedema's Scheme and Approximated with Sub-Regular Solution Model for Assessing Forming Ability of Amorphous and Glassy Alloys, *Intermetallics*, 18(2010), 1779-1789.
 8. A. Takeuchi and A. Inoue: Local Atomic Arrangements of Pd-Based Bulk Metallic Glasses of the Metal-Metalloid Type Demonstrated by Molecular Dynamics Simulations, *Mater. Sci. Forum*, 654-656(2010), 1038-1041.
 9. A. Takeuchi, M. Ogata and A. Inoue: High Entropy State of Orientationally-Disordered Clusters in Zr-Based Bulk Metallic Glass, *Prog. Mat. Sci.*, 20(2010), 87-96.
 10. A. Takeuchi, A.R. Yavari and A. Inoue: Golden Mean Analysis of Bulk Metallic Glasses with Critical Diameter over Half-Inch for their Mole Fractions of Compositions, *Intermetallics*, 17(2009), 696-703.

[学会発表] (計6件) 招待講演のみ記載

1. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue and J.-W. Yeh, Alloy Design for High-Entropy Bulk Glassy Alloys, 12th IUMRS International Conference in Asia (IUMRS-ICA2011), September 20, 2011, Taipei, Taiwan.
2. A. Takeuchi and A. Inoue, Compositional Features of Bulk Metallic Glasses Analyzed with Tetrahedral Composition Diagram from s-, p-, d- and f-Blocks, The 14th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ 14), September 1, 2011, Salvador, Brazil.
3. A. Takeuchi and A. Inoue, Molecular Dynamics Simulations Based on Plastic Crystal Model with Introducing United Atom Scheme Demonstrated for Zr₂Ni Metallic Glass, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS (THERMEC' 2011), August 2, 2011, Quebec, Canada.
4. A. Takeuchi, M. Ogata and A. Inoue, High Entropy State of Orientationally-Disordered Clusters in Zr-Based Bulk Metallic Glass, 11th IUMRS International Conference in Asia

(IUMRS-ICA 2010), 2010年9月26日, Qingdao, China.

5. A. Takeuchi, K. Yubuta and A. Inoue, Critically-Percolated Cluster-Packed Structure in Zr-Al-Ni Bulk Metallic Glass Created with Molecular Dynamics Simulations Based on Plastic Crystal Model, 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM2009), 2009年9月21日, Rio de Janeiro, Brazil.
6. A. Takeuchi and A. Inoue, Critically-Percolated Cluster-Packed Structure in Cu-Zr Binary Bulk Metallic Glass, International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2009年7月6日, Beijing, China

[図書] (計3件)

1. A. Takeuchi, D.V. Louzguine and U. Carow-Watamura, Springer-Verlag, "Physical Properties of Ternary Amorphous Alloys, Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys, Systems from Ag-Al-Ca to Au-Pd-Si", 2011, 1-383.
2. A. Takeuchi, D.V. Louzguine and U. Carow-Watamura, Springer-Verlag, "Physical Properties of Ternary Amorphous Alloys, Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys, Systems from B-Be-Fe to Co-W-Zr", 2011, 1-450.
3. A. Takeuchi, D.V. Louzguine and U. Carow-Watamura, Springer-Verlag, "Physical Properties of Ternary Amorphous Alloys, Phase Diagrams and Physical Properties of Nonequilibrium Alloys, Systems from Cr-Fe-P to Si-W-Zr", 2011, 1-420.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 章 (TAKEUCHI AKIRA)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号: 40250815

(2) 研究分担者

横山嘉彦 (YOKOYAMA YOSHIHIKO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 00261511

湯蓋邦夫 (YUBUTA KUNIO)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00302208