

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04899

研究課題名(和文) ランダム構造異方性のデザインを通じたアモルファス相単相での高靱性化

研究課題名(英文) Achievement of high toughened metallic glass with single amorphous phase through designing of anisotropy of random structure

研究代表者

山田 類 (Yamada, Rui)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40706892

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではランダム構造の異方性・ガラス状態傾斜を金属ガラス一試料内に熱的に導入し、それを通じて金属ガラスの脆性改善を試みた。

急冷装置機構ならびに試料を種々の方向に保持させることが可能な治具を開発し、Zr50Cu40Al10金属ガラスロッド試料を過冷却液体温度域まで加熱後、液体窒素で間接的に冷却した銅板に試料の1部分を選択的に接触させることで、熱的にガラス状態傾斜を形成することに成功した。また圧縮試験結果から破断直前においてわずかに伸びが発現していることが分かった。破面観察ならびにDIC解析結果より、破断時にガラス状態傾斜に沿って亀裂進展が屈曲することで伸びが発現しているものと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はランダム構造の異方性という新しい概念に基づいてアモルファス相単相での脆性改善を試みたものであり、実際に提案する熱的手法を通じて1試料内にガラス状態傾斜を形成することに成功した。またそれを通じて亀裂の進展を制御できる可能性を示しかつそれによって脆性特性が改善され得ることを明らかにすることができた。このことは今後非晶質材料全般の強度設計に新たな指針を提示するとともに、これまで主に結晶材料の範疇で議論されてきた傾斜機能材料への非晶質材料の新たな展開も今後大いに期待される。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we attempted to improve the brittleness of metallic glass through thermally introduced anisotropy of random structure and glassy state gradient in a monolithic metallic glass.

We developed a rapid cooling machine and jigs that can hold the sample in various directions. After heating a Zr50Cu40Al10 metallic glass rod sample to the supercooled liquid region, we selectively cooled one part of the sample by attaching a copper mesh stage which was indirectly cooled with liquid nitrogen. To do so, we successfully introduced a glassy state gradient through the process. The compression test results showed that a slight plasticity was observed just before the final fracture in the sample. From the fracture surface observation and DIC analysis results, it was considered that the appearance of plasticity was caused by the deflection of the crack propagation along the glassy state gradient during fracture.

研究分野：非晶質材料、金属ガラス

キーワード：金属ガラス ガラス状態傾斜 高靱性化

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属ガラスはその特異なランダム原子配列に起因して室温において高強度特性を示し、またガラス転移温度以降に発現する過冷却液体温度域において優れた精密成形性を示すため、工業用材料への応用が今日期待されている。一方で、応力負荷時の最終段階において突発的な破断を示し、このことがこれまで金属ガラスの実用化を妨げてきた大きな要因の一つとなっている。これまでに行われてきた主流の脆性改善手法として、アモルファス母相内に結晶相を第二相として添加・析出させる方法が行われているが、これは言わば結晶とのコンポジットであり、アモルファス相単相での優れた特性が失われてしまうといった懸念があった。そこでアモルファス相単相での脆性改善が今日望まれてきた。

我々の過去の研究において、金属ガラス試料を過冷却液体温度域まで加熱し、その後さまざまな速度で冷却を行うことで、各冷却速度に見合ったガラス状態が過冷却液体温度域からの冷却によっても再形成できることを明らかにしてきた。この知見を応用させ、過冷却液体温度域からの冷却時に、1 試料内に温度・冷却速度勾配をうまく形成させることができれば、ランダム構造の異方性、ガラス状態傾斜を試料内に熱的に形成でき、そのことが脆性改善につながるものと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、ランダム構造の異方性といった新しい概念を通じて、それを金属ガラス 1 試料内に導入することで脆性改善を図る。

過冷却液体温度域からの冷却時に、金属ガラス 1 試料内に温度、冷却速度の勾配を形成することを図り、それを通じてガラス状態傾斜を熱的に導入することを試みる。また、その試料の機械的特性評価を行い、脆性改善の達成ならびにそのメカニズムについて明らかにすることを目的とした。さらにガラス状態の傾斜の度合いが脆性特性に及ぼす影響や、圧縮方向に対する最適なガラス状態傾斜方向を明らかにすることを目指す。

### 3. 研究の方法

はじめ、金属ガラスの中でも代表的な組成である  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  の母合金をアーク溶解により作製し、その後、傾角鍛造により直径 4 mm の金属ガラス棒状試料を作製した。それを高さ 8 mm に切断することで、ガラス状態傾斜形成試料を準備した。

今回、金属ガラスロッド試料を水平面に対して様々な方向に保持することが可能となるベリリウム銅製のサンプルホルダーを新たに開発した。また独自に構築した急冷装置を用いて、直径 4 mm の金属ガラスロッド試料をホルダーごと設置し、それをヒーターを通じて過冷却液体温度域まで加熱後、ホルダーの下側の部分を液体窒素で間接的に冷却された銅メッシュに押し付けることで下側のみを選択的に急冷した。本研究では、水平面に対して、 $0^\circ$  ならびに  $24^\circ$  傾斜させて熱処理を行い、ロッド 1 試料内に異なる方向にガラス状態傾斜を形成させることを行った。

ガラス状態傾斜形成評価として、熱処理を施した試料の各位置(急冷ならびに徐冷部)において X 線測定、比熱測定、インデンテーション試験を行った。またガラス状態傾斜形成試料の機械的特性評価として圧縮試験を行い、その後破面観察を行った。さらに As-cast(未熱処理)試料、ガラス状態傾斜形成試料のロッドを半面にしたものを準備し、その表面に塗布されたマーカーをカメラで撮影しながら圧縮試験を行うことで、DIC 解析を行った。

### 4. 研究成果

#### ガラス状態傾斜形成の評価

水平面に対して  $0^\circ$  傾斜させて保持できる試料ホルダーを用いてロッド試料をはじめ過冷却液体温度域まで加熱し、その後急冷を行った。ロッドの直径方向に対して上部と下部において熱電対を用いて温度を測定したところ、ホルダーの下側のみを急冷した時点以降、それらにおいて大きな温度、冷却速度差が生じていることが分かった。また、X 線測定より、上部、下部いずれにおいてもアモルファス相単相を示していることが確認された。比熱測定より、それらにおいて異なるエネルギー状態にあることが分かり、さらにインデンテーション試験結果から、急冷部において硬さが柔らかい一方、徐冷部に向かって硬さが硬くなっていくことが明らかとなった。さらにこの硬さ分布の推移は、冷却方向と概ね一致していることも分かった。これらの結果から、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスロッド 1 試料内に熱的に 2 次元のガラス状態傾斜を形成することに成功した。

#### ガラス状態傾斜形成のメカニズムの考察

ガラス状態傾斜が形成された要因として、1 試料内に大きな温度差、冷却速度差が形成さ

れたことが考えられるが、そのような大きな温度、冷却速度勾配が形成されるためには試料自身の熱伝導率が低いことが必要であると思われる。そこで本研究では実際に金属ガラス試料の熱伝導率を測定した。熱伝導率は熱拡散率と密度ならびに比熱の掛け合わせで得られることから、それぞれの温度依存性をレーザーフラッシュ、熱膨張測定ならびに比熱測定を通じて求めた。最終的に  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  金属ガラスの熱伝導率はおおよそ  $5 \sim 18 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であることが明らかとなった。この値は一般の金属の値と比べても低い値を示しており、よって金属ガラス自身の低い熱伝導率が、温度、冷却速度勾配の形成やガラス状態傾斜形成に大きく関わっていることが分かった。確認のため、直径  $4 \text{ mm}$  で熱伝導率が  $\sim 390 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  の無酸素銅のロッド試料を用いて、ロッドの断面方向に対し上部、下部において温度プロファイルを測定したところ、それらにおいて大きな温度、冷却速度勾配が形成されていないことが確認された。この結果は、金属ガラス自身の熱伝導率の低さが、熱的手法によるガラス状態形成と関連していることを裏付けるものである。

#### 機械的特性の評価と脆性改善のメカニズムの考察

As-cast (未熱処理) 試料ならびにガラス状態傾斜を形成した試料において圧縮試験を行った。その結果、As-cast 試料においては予想通り、最終破断時に脆性的に破断していることが確認された。一方、ガラス状態傾斜を形成した試料において、わずかながら伸びの発現が見られた。そこでこの伸びが発現した要因を明らかにするために、破面観察を行った。破面における X 線測定より、圧縮試験後も試料はアモルファス相単相を維持していることが確認された。また、試料の側面には As-cast 試料には見られなかったシアバンドのブランチが形成されていることが分かり、よってこのマルチシアバンドの発現は、ガラス状態傾斜形成試料において伸びが発現したものを裏付ける結果となっている。また、ガラス状態傾斜形成試料において、メインのシアバンドが進展する際に屈曲が生じていることが明らかとなった。このシアバンドの屈曲が伸びの発現に関連しているものと考えられた。そこで次に、DIC 解析を通じて、圧縮試験時の試料内に生じるひずみ分布を可視化し、その伸びの発現のメカニズムの考察を行った。DIC 解析結果から、破面観察に見られたようなメインのシアバンドの屈曲が見受けられ、さらにそれに付随したマルチシアバンドの発現も観察された。以上の結果から、破断直前の亀裂進展時に、ガラス状態に沿ってそれが進展することで屈曲が生じ、その間マルチシアバンドが形成されることで伸びが発現しているものと考えられた。

#### 3次元ガラス状態傾斜の形成

水平面に対して  $24^\circ$  傾斜させて保持できる試料ホルダーを用いて同様に熱処理を行い、そのガラス状態評価を行ったところ、試料の斜め方向にガラス状態傾斜が形成されていることが明らかとなった。この結果は、冷却方向を変化させることでガラス状態傾斜方向を制御できることを表している。当試料ホルダーを用いて、2次元のみならず3次元的にガラス状態傾斜を形成させることにも成功した。

以上より本熱的手法を通じて、1試料内にランダム構造の異方性、ガラス状態傾斜を形成することに成功し、それによって金属ガラスの脆性特性が改善され得ることを明らかにすることができた。今後は、ガラス状態の傾斜の度合いが脆性特性に及ぼす影響や、圧縮方向に対する最適なガラス状態傾斜方向を明らかにしていきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔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 Rui Yamada
2. 発表標題 Creation of Three-Dimensional Relaxation State Gradient in Zr50Cu40Al10 Metallic Glass Through a Thermal Process
3. 学会等名 Lam18, 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田 類
2. 発表標題 熱的手法を通じたZr系金属ガラスの3次元緩和状態傾斜の形成
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉澤 真生
2. 発表標題 熱的手法を通じたガラス状態の多次元制御とその特性評価
3. 学会等名 第9回材料WEEK_2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masaki Sugisawa
2. 発表標題 Creation of a gradient of glassy state in Zr-based metallic glass through a thermal process
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 才田淳治
2. 発表標題 Zr基金属ガラスの傾斜緩和制御と変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会 2024年春期
4. 発表年 2024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	才田 淳治  (Saida Junji)  (20359540)	東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授    (11301)	

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