

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 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360263

研究課題名（和文）

内在的ナノスケール不均質性に支配される金属ガラス力学特性に関する研究

研究課題名（英文）

Intrinsic nanoscale inhomogeneity in metallic glass and its relation to mechanical properties

研究代表者

加藤 秀実（KATO HIDEMI）

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80323096

研究成果の概要（和文）：金属ガラスにおけるフラジリティー（粘性率の温度依存性）、遅い β 緩和とナノスケール不均質性について強い相関関係が生じている事実を Pd 基および Zr 基金属ガラスを用いて明らかにした。また、低加速電圧の Ar イオン照射によって、金属ガラス内の弱結合（低密度領域）に Ar が凍結されることが HAADF-STEM 観察より明らかにされた。この Ar 凍結組織を解析することにより、金属ガラス内のナノスケール不均質性を把握できることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Strong relationship among fragility (= temperature dependence of viscosity in supercooled liquid state, magnitude of the slow beta relaxation and nanoscale inhomogeneity in metallic glasses is confirmed by investigating relaxation behavior of Pd- and Zr-based alloys. By HAADF-STEM observation, it is newly found that Ar atom can be frozen in weakly bonded region of metallic glass by low energy Ar ion implantation. By analyzing dependence of size and distribution of the frozen Ar nanoparticles on the alloy system and thermal history, we can understand the nanoscale inhomogeneity in metallic glass more clearly.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2012年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

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：金属ガラス、緩和、ガラス遷移、内部摩擦、力学物性

1. 研究開始当初の背景

ガラス材料の緩和現象は、そのガラス自体の構造や組織に密接に関連し、小さく動きやすいセグメントの運動に起因する緩和ほど、活性化エネルギーが低いためより低い温度か

ら観測される。例えば、側鎖を有する主鎖構造が複雑に絡む一般的な高分子を例に挙げると、側鎖エステル基内のメチル基の運動に起因する δ 緩和が観測され、次に主鎖に直結したメチル基の運動に起因する γ 緩和が生

じ、更に側鎖全体の運動が活性化されたβ緩和が続き、遂には、主鎖全体のマイクロブラウン運動に起因するα緩和によってゴム状化する。これらの緩和現象が高分子の諸性質を支配し温度依存性を与える。

金属ガラスは指向性の低い金属結合で成立つため、構造的に均質で、そのことが高いガラス形成能を発揮する要素であると信じられてきた。ところが2000年に、現在までに開発された金属ガラスの中で最も高いガラス形成能を有することで知られるPd-Ni-Cu-P系金属ガラスに対して、ガラス遷移温度直下で超音波を印加した場合、ガラス母相内に動的部分結晶化相が網目状に発達する結果がIchitsuboらによって報告された¹⁾。均質ガラスの筆頭例であるべきこの金属ガラス内に、元々、強結合領域(SBR)と弱結合領域(WBR)によって構成される数nm程の不均質構造が発達していたことが明らかになり、金属ガラスの不均質性と諸特性との関係に国の内外を問わず注目が集まっている。

2. 研究の目的

金属ガラスの・靱性・延性(ポアソン比)と過冷却液体粘性率の温度依存性(フラジリティ)が密接な関係を有し、いずれも内在的不均質性に支配されることを種々の金属ガラスを用いて実験的に証明し、金属ガラスにおける力学的物性の発生機構の本質を浮き彫りにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1)HAADF-STEM観察と動的緩和測定により、金属ガラス内に凍結されたナノスケール内在的不均質性の実体と、これに対応して発生する種々の緩和機構を明らかにする。

(2)金属ガラスの室温靱性・延性を決めるせん断誘起軟化領域(STZ)の実体と考えられる弱結合領域は・緩和を発生すると考えられる。従って、このβ緩和の強度・分布・活性化エネルギーと靱性・延性との相関を明らかにする。更に、金属ガラス過冷却液体の粘性率温度依存性は、強結合領域と弱結合領域のガラス遷移が重なって決定されると考えられる。従って、これらに対応する・緩和および・緩和の重なり状態とフラジリティとの相関を明らかにする。

(3)以上の結果を総括し、金属ガラスの力学物性が、その状態に依らずにナノスケール内在的不均質性に本質的に依存していることを明らかにする。

4. 研究成果

フラジリティ係数 $m = 58.5$ と金属ガラスの中では粘性率温度依存性が大きいことが知られるPd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀金属ガラスにおい

て、緩和を観測し、それらの温度依存性から得られた活性化エネルギーと頻度因子 ω_0 は、それぞれ7.98 eVと 5.1×10^{68} s、1.39 eVと 1.0×10^{14} s、および、0.25 eVと(1×10^{14} s)であった。よって、それぞれの緩和は、5原子程度の原子間協調運動、単原子ジャンプ、および、ラトリングにそれぞれ起因すると考察される。温度時間換算則に基づき、角周波数 $\omega = 10^{-4} \sim 10^{12}$ rad/sの16桁に渡る貯蔵弾性率ならびに損失弾性率の合成曲線を作成した。α緩和、slow β緩和、および、fast β緩和のそれぞれに、拡張緩和指数 β_{kww} によって緩和時間分布を考慮したマックスウェル要素の動的緩和モデルを当てはめることによって、動的貯蔵弾性率 E' および損失弾性率 E'' に関する合成曲線をフィッティングすることが出来た(図1)一方、 $m = 40$ 近傍でアレニウスの熱活性の強いZr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀金属ガラスでは、α緩和の活性化エネルギー5.64 eVが観測されたが、先述のPd-Ni-Cu-P系で観測された明瞭なslow β緩和やfast β緩和は観測されなかった(図2)。Pd-Ni-Cu-P系金属ガラスは、slow β緩和を励起しながら熱処理することによってナノスケール部分結晶化が生じたことから、元々、強結合と弱結合領域からなるナノスケール不均質性を有することが市坪らによって示されている。よってslow β緩和は弱結合領域に起因すると考えれば、slow β緩和の明瞭なPd-Ni-Cu-P系金属ガラスは不均質性が高いが、同緩和の不明瞭な

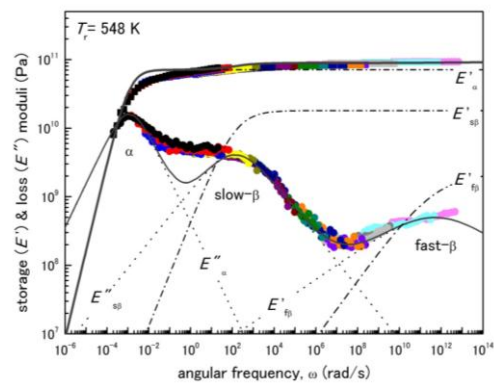


図1 Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀金属ガラスの548 Kにおける動的損失弾性率合成曲線

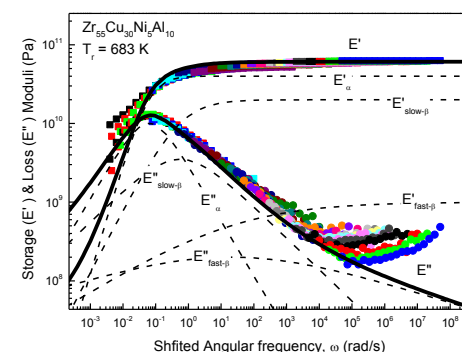


図2 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀金属ガラスの683 Kにおける動的損失弾性率合成曲線

Zr-Al-Ni-Cu 系は均質性が高いことになる。フラジリティーとの関連においては、不均質性が高い場合は、弱結合領域の軟化が全体の粘性を支配して非アレニウスの的に変化し、高いフラジリティーを呈するが、均質性高い場合は、試料全体の粘性がほぼ同等に変化するためアレニウスの的になって低いフラジリティーとなる。

HAADF-STEM 観察を用いて、金属ガラスの不均質性に関する新たな実験結果を得たので下記する（本成果は APL に投稿中）。Pd-Ni-P 系金属ガラスに Ar イオンを照射することによって、ナノスケールの Ar が試料に凍結されることが、本科研費研究に基づく HAADF-STEM 観察によって初めて明らかになった（図 3a）。種々の結晶性金属に数十～数百 keV で加速した Ar イオンを照射することによって Ar が試料内に凍結されることがしばしば報告されている。しかし、金属ガラスにおいては、数 keV と結晶金属の 10-100 分の 1 程度の低加速電圧で凍結されるところが大変興味深い。Pd-Ni-P 系金属ガラスも Pd-Ni-Cu-P 系金属ガラスと同様にその弱結合領域は低弾性率・低密度であるため、Ar イオンが侵入・凍結しやすいことに起因すると考えられる。この金属ガラスを T_g 近傍の 553 K において熱処理を施した試料において、同様の Ar 照射を行った結果、Ar 凍結領域のサイズとコントラストが減少したことから、この熱処理に伴って Pd-Ni-P 金属ガラス中の不均質構造に不可逆的な変化が生じていたと考えられる（図 3b）。また、同様の実験を均質性が高いと考えられる Zr 基に行ったところ、明瞭な Ar の凍結は観測されなかったこともこの考察をサポートしている。従って Ar イオン照射により、金属ガラス中の密度不均質性の特徴を可視化することができると考えられるため、今後、熱履歴、フラジリティーやポアソン比などの異なる金属ガラスを用いて同様の試験を行い包括的な観察を行うことにより、更に、金属ガラスの不均質性と特性の関連について議論を深めることができるとの結論に達した。

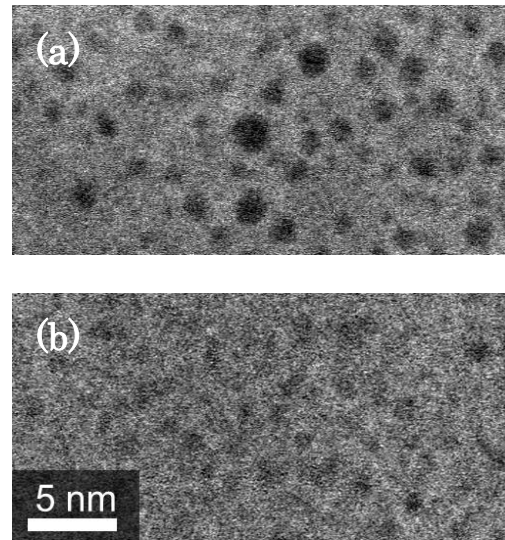


図 3 加速電圧 4 keV の Ar イオン照射した Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ 金属ガラスの透過電子顕微鏡写真(急冷試料(a), 553 K, 7 日間の緩和試料(b)) 本成果に基づく論文を投稿中である(Miyauchi, Abe, Kato)

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. 加藤秀実, Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu₃₀P₂₀ 金属ガラスの動的緩和挙動、粉体および粉末冶金、60 巻、2013、印刷中
2. Ketov, SV; Inoue, A; Kato, H; Louzguine-Luzgin, DV, Viscous flow of Cu₅₅Zr₃₀Ti₁₀Co₅ bulk metallic glass in glass-transition and semi-solid regions, SCRIPTA MATERIALIA, Vol. 68, 2013, 219-222, 10.1016/j.scriptamat.2012.10.037.
3. Chu, ZH; Kato, H; Xie, GQ; Yuan, GY; Lu, C; Ding, WJ, Correlation between the enhanced plasticity of glassy matrix composites and the intrinsic mechanical property of reinforcement, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A-STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING, Vol. 560, 2013, 40-46, 10.1016/j.msea.2012.08.118.
4. Joo, SH; Kato, H; Gangwar, K; Lee, S; Kim, HS, Shear banding behavior and fracture mechanisms of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass in uniaxial compression analyzed using a digital image, INTERMETALLICS, Vol. 32, 2013, 21-29, 10.1016/j.intermet.2012.08.013.

5. 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、62巻、2013、167-171.
6. Wang, JQ; Liu, YH; Imhoff, S; Chen, N; Louzguine-Luzgin, DV; Takeuchi, A; Chen, MW; Kato, H; Perepezko, JH; Inoue, A, Enhance the thermal stability and glass forming ability of Al-based metallic glass by Ca minor-alloying, INTERMETALLICS, Vol.29, 2012, 35-40, 10.1016/j.intermet.2012.04.009.
7. Hosokawa, S; Berar, JF; Boudet, N; Kohara, S; Pilgrim, WC; Joester, M; Stellhorn, J; Zeidler, A; Maruyama, K; Nasu, T; Zhang, W; Kato, H, A partial structure factor investigation of the bulk metallic glass $Zr_{63}Ni_{25}Al_{12}$ as studied by using a combination of anomalous X-ray scattering and reverse Monte Carlo modeling, INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, Vol.103, 2012, 1108-1112, 10.3139/146.110774.
8. Jun, HJ; Lee, KS; Kato, H; Kim, HS; Chang, YW, Constitutive model for high temperature deformation behavior of Ti-Zr-Ni-Be bulk metallic glass in supercooled liquid region, COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, Vol. 61, 2012, 213-223, 10.1016/j.commatsci.2012.04.006.
9. Huang, H; Kato, H; Chen, CL; Wang, ZC; Yuan, GY, The effect of nanoquasicrystals on mechanical properties of as-extruded Mg-Zn-Gd alloy, MATERIALS LETTERS, Vol. 79, 2012, 281-283, 10.1016/j.matlet.2012.04.018.
10. Chu, ZH; Kato, H; Xie, GQ; Yuan, GY; Ding, WJ; Inoue, A, Consolidation and mechanical properties of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ metallic glass by spark plasma sintering, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, Vol. 358, 2012, 1263-1267, 10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.027.
11. Chu, ZH; Kato, H; Wada, T; Xie, GQ; Yuan, GY; Ding, WJ, Relationship between the Reinforcement Size and Mechanical Properties of Zr-Based Glassy Matrix Composites, MATERIALS TRANSACTIONS, Vol. 53, 2012, 879-884, 10.2320/matertrans.MF2011367.
12. Suzuki, H; Saida, J; Shobu, T; Katsuyama, J; Kato, H; Imafuku, M; Sato, S, 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 MATERIALIA, Vol.66, 2012, 801-804, 10.1016/j.scriptamat.2012.02.016.
13. Louzguine-Luzgin, Dmitri V.; Seki, I.; Wada, T; et al. Structural Relaxation, Glass Transition, Viscous Formability, and Crystallization of Zr-Cu-Based Bulk Metallic Glasses on Heating, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, Vol.43A, 2012, 2642-2648, 10.1007/s11661-011-1005-4.
14. X. Li, H. Kato, K. Yubuta, A. Makino, A. Inoue, Improved plasticity of iron-based high-strength bulk metallic glasses by copper-induced nanocrystallization, J. Noncryst. Solids, Vol.357, 2011, 3002-3005, 10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.004
15. X. Li, C. Qin, H. Kato, A. Makino, A. Inoue, Mo microalloying effect on the glass-forming ability, magnetic, mechanical and corrosion properties of $(Fe_{0.76}Si_{0.096}B_{0.084}P_{0.06})_{100-x}Mo_x$ bulk glassy alloys, J. Alloys and Compounds, Vol. 509, 2011, 7688-7691, 10.1016/j.jallcom.2011.04.081.
16. X. Li, A. Makino, H. Kato, A. Inoue, K. Yubuta, $Fe_{76}Si_{9.6}B_{8.4}P_6$ glassy powder soft-magnetic cores with low are loss prepared by spark-plasma sintering, Mater. Sci Eng A, Vol.176, 2011, 1247-1250, 10.1016/j.mseb.2011.06.017.
17. J. Saida, AD. Setyawan, H. Kato, A. Inoue, Cooling Process and Cast Structure of Zr-Al-Ni-Cu Based Bulk Metallic Glasses Produced in Various Atmospheres, Metall. and Mater. Trans. A-Phys. Metall. and Mater. Sci., Vol.42A, 2011, 1450-1455, 10.1007/s11661-010-0444-7.
18. O. Haruyama, T. Watanabe, K. Yuki, M. Horiuchi, H. Kato, N. Nishiyama, Thermodynamic approach to glass-forming ability of water-quenched Pd-P-based and Pd60Ni15P25 bulk metallic glasses, Physical Review B, Vol. 83, 2011, 064201(1-9), 10.1103/PhysRevB.83.064201.
19. T. Ichitsubo, H. Kato, E. Matsubara, S. Biwa, S. Hosokawa, K. Matsuda, H.

- Uchiyama, AQR. Baron, Static heterogeneity in metallic glasses and its correlation to physical properties, J. Noncryst. Solids, Vol.357, 2011, 494-500, 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.056.
20. K. Fujita, Y. Kawamura, S. Kimura, H. Tokunaga, Y. Yokoyama, H. Kato, A. Inoue, Creep Deformation Behavior at Temperature Less than Glass Transition Temperature in Zr-Based Bulk Metallic Glass, J. Japan Inst. Met., Vol.74, 2011, 614-621, 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.056.
 21. T. Ichitsubo, H. Kato et al., Static heterogeneity in metallic glasses and its correlation to physical properties, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.357, 2011, 494-500, 10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.056.
 22. T. Ichitsubo, H. Kato et al., Elastic inhomogeneity and acoustic phonons in Pd-, Pt-, and Zr-based metallic glasses, Physical Review B, Vol.81, 2010, 172201, 10.1103/PhysRevB.81.172201.
 23. AD. Setyawan, J. Saida, H. Kato, M. Matsushita, A. Inoue, Deformation-induced structural transformation leading to compressive plasticity in $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}M_5$ (M= Nb, Pd) glassy alloys, J. Mat. Res, Vol.25, 2010, 149-1158, 10.1557/JMR.2010.0153.
 24. S. Sato, H. Suzuki, T. Shobu, M. Imafuku, Y. Tsuchiya, K. Wagatsuma, H. Kato, AD. Setyawan, J. Saida, Atomic-Scale Characterization of Elastic Deformation of Zr-Based Metallic Glass under Tensile Stress, Mater. Trans., Vol.51, 2010, 1381-1385, 10.2320/matertrans.M2010052.

[学会発表] (計 10 件)

1. 加藤秀実, PdNiCuP 金属ガラスの動的緩和と擬弾性挙動、日本材料学会金属ガラス部門委員会、2012年12月17日、京都。
2. 加藤秀実、金属ガラスの動的緩和と擬弾性挙動、(社)粉体粉末冶金協会平成24年度秋季大会(招待講演)、2012年11月20日、草津市。
3. H. Kato, Dynamic Study of Primary and Secondary Relaxations in Pd-Ni-Cu-P Glass, International Union of Materials Research Society -

- International Conference in Asia 2012, Aug 26-31, 2012, 釜山 (韓国) .
4. 加藤秀実、金属ガラスの緩和現象、第15回日本材料学会 金属ガラス部門委員会、2011年11月29日、京都市。
 5. 宮内達矢 阿部英司 加藤秀実、TEM/STEM 直接観察による Pd 基金属ガラスの局所構造解析Ⅲ、日本金属学会 2011年秋期講演 (149) 大会、2011年11月7日、沖縄市。
 6. H. Wang, H. Kato, A. Inoue, Strain Recovery and Structural Inhomogeneity in Metallic Glass, IUMRS-ICA2011, Sep. 21, 2011, Taipei (Taiwan).
 7. H. Wang, H. Kato, A. Inoue, Anisothermal Creep Recovery Indicating the Structural Inhomogeneity and Relaxation Distribution, The 14th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ14), Aug 30, 2011, Salvador (Brazil)
 8. H. Oka, T. Wada, H. Kato, A. Inoue, A Novel Processing Method for Bulk Metallic Glass Composite, International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Aug, 2, 2011, Quebec (Canada).
 9. H. Oka T. Wada, H. Kato et al., A Novel Preparation Method for Mg-based BMG Matrix Composite with the In-Situ Ti Dispersoids, TMS 2011, Mar. 3, 2011, San Diego (U. S. A)
 10. H. Oka T. Wada, H. Kato et al., Novel Preparation Method for Mg-based BMG Matrix Composite with the In-Situ Ti Dispersoids, MRS Fall Meeting, Dec. 3, 2010, Boston (USA).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 秀実 (KATO HIDEMI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：80323096

(2) 研究分担者

和田 武 (WADA TAKESHI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：10431602

(3) 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

(4) 研究分担者

阿部 英司 (ABE EIJI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：70354222