別紙(作成書式)

金属ガラスにおける原子移動のダイナミクスの研究

京大・エ 沼倉 宏

1. はじめに

バルク金属ガラス (Bulk Metallic Glass, BMG) は、従来のアモルファス合金に比して著しく非晶質状態が安定な 合金で、その優れた力学特性などを生かしてさまざまな実用材料への応用が期待されている.本研究では、代表的な BMG である Zr-Al-Ni-Cu 合金をとりあげ、ガラス状態の安定性と相変態挙動を解明するための基礎として、力学緩和 実験(メカニカル・スペクトロスコピー)をおこなって、ガラス状態における構造緩和、および動的ガラス転移のカ イネティクスを定量的に調べた.

2. 研究経過

実験には東北大学グループより提供された組成 Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀の直径 1.5 mmの丸棒試料を用いた.まず準静的温度 変化のもとで行う力学緩和実験におけるガラス転移温度を見積もるために、東北大学金属材料研究所(松原研究室) において、円板状に切り出した試料を用いて通常よりも低い1-10℃/minの昇温速度で示差走査熱分析を行った.ガラ ス転移温度はおよそ 400℃ であった.次に京都大学において、捩り振り子型メカニカル・スペクトロスコピー装置を 用いて、サブレゾナンス強制振動法によって室温から 410℃ までの温度範囲で、10⁻⁴ Hz から 10 Hz の振動数範囲にお ける動的剪断弾性率を測定した.

3. 研究成果

室温から200℃付近までの温度においては、剪断弾性率(実数部)は30 GPa 程度の大きさで温度変化は小さく、また振動減衰能に対応する虚数部は10⁻⁴のオーダーで、弾性エネルギー損失が小さい材料であることがわかった.

250℃から350℃においては、等温保持することにより弾性率が2-3%上昇することが見出された.これはガラス固体の構造緩和に起因すると考えられる.その時定数は10⁴ s 程度で、活性化エネルギーは0.1 ないし1 eV のオーダーであった.構造緩和は個々の原子が隣接サイトにジャンプすることにより起こることが示唆される.

ガラス転移温度近傍(390-410°C)においては、一定温度で振動数を走査する測定において低振動数領域で弾性率が 顕著に低下することが見出された.これは、他のガラス物質で「α緩和」として知られている動的ガラス転移現象で あると考えられる.その緩和時間の活性化エネルギーは0.5 eV、頻度因子は10⁵⁰ s であった.このような異常に大き な値は、この過程が個々の原子の単独なジャンプではなく、数個の原子の集団的な(ただし相関はない)運動により 律速されていることを示している.

4. まとめ

上述のように、弾性率の時間変化の時定数、あるいは力学緩和の緩和時間を測定することにより、その律速過程の を特徴づけるパラメタが求められ、微視的メカニズムを推定することができた。今後、より詳細な実験を行ってこれ らのパラメタをより精密に決定する.また、もう一つの代表的な金属ガラス材料である Pd-Ni-Cu-P 合金における原 子移動のカイネティクスを、同様な手法によって検討する予定である.

5. 発表(投稿)論文

なし

(参考) 口頭発表

沼倉 宏, Low-frequency dynamic elasticity and anelasticity of Zr-based bulk metallic glass, 日本金属学会 2004 年秋期大会, 2004.9.30 (秋田大学).

北條美穂, 沼倉 宏, Glass transition of Zr-based BMG studied by low frequency shear modulus measrurements, 日本金属学会 2005 年春期大会, 2005.3.29 (横浜国立大学).

CaSiO3 - MgSiO3系ガラスの衝撃圧縮

金沢大 奥野正幸、下田景士、泉谷健介、 東北大・金研 阿藤敏行、福岡清人、菊地昌枝、川崎雅司

1. はじめに

地球深部のマントルの主要な部分は、CaSiO₃ - MgSiO₃ 組成であると考えられている。この組成を持つ物質の 衝撃圧縮時の挙動ならびにその構造の変化についての研究は、類似組成を持つ隕石によるクレータ形成ならびにマン トルにおける珪酸塩メルトの挙動を知る上で非常に重要である。本研究では、14、15 年度に CaSiO₃ 及び CaMgSi₂O₆ 組成ガラスの衝撃圧縮を行い、ラマン分光法ならびに X線回折法などで調べている。今年度は、得られた結果をまと め CaSiO₃ - MgSiO₃ 系ガラスの衝撃圧縮過程を明らかにした。

2. 研究経過

溶融急冷法で作成した、CaSiO₃及び CaMgSi₂O₆組成ガラスを、金属材料研究所の一段式衝撃波発生装置を用いて、最大約 38GPa まで圧縮をした。得られた圧縮症料について、密度測定ならびにX線回折及びラマン分光測定を行い、その構造変化を明らかにした。

3. 研究成果

衝撃圧縮による密度増加は、CaSiO₃ ガラスでは0.14%、CaMgSi₂O₆ ガラスで0.38%であり、SiO₂ ガラス(11%) NaAlSi₃O₈ ガラス(4.2%) CaAl₂Si₂O₈ ガラス(2.2%)に比べ非常に小さく、密度はほとんど変化していない。 X 線回折強度曲線のFSDP(First Sharp Diffraction Peak)の位置より、これらのガラスではシリカガラスなどに比 ベ中距離構造単位が小さく、非圧縮の状態ですでににコンパクトな構造を持っていることが明らかとなった。また、 FSDPの位置が衝撃圧力の変化に伴い、わずかしか変化せず、これらのガラスの構造の圧力変化は非常にわずかで あると思われる。他方、測定したラマンスペクトルを解析した結果、そのプロファイルの圧力変化は小さいが、Si-O - Siの偏角振動を示すv=640cm⁻¹付近のバンドの波数が、20から 30GPaの圧力で約6 cm⁻¹増加していることがわ かった。これは、Si-O-Siの角度が減少していることを示している。しかし、この変化は、シリカガラスの 45 cm⁻¹に比べると非常に小さい。

以上の結果は、約38GPaまでの衝撃圧縮で CaSiO₃及び CaMgSi₂O₆組成ガラスは、ほとんど構造変化しないことを示している。このことは、CaSiO₃及び CaMgSi₂O₆組成ガラスの構造が、SiO₄四面体の鎖状構造や小さなリング構造が基本となり3次元ネットワーク構造が優位でないことから、圧縮された構造が、圧力の解放と残留熱により圧縮前の構造にもどってしまったものと考えられる。つまり、SiO₄四面体の重合度が、ガラスの密度増加に直接関連していることが明らかになった。

4. まとめ

本研究では、CaSiO₃及びCaMgSi₂O₆組成ガラスの衝撃実験を行い、密度測定を行うとともに、その構造変化をX線 回折測定ならびにラマン分光測定の結果に基づいて明らかにした。その結果、CaSiO₃及びCaMgSi₂O₆組成ガラスで は、シリカガラスなどのSiO₄四面体の3次元ネットワーク構造を持ったテクト珪酸塩ガラスとは大きく異なり、衝撃 圧縮によってもその密度や原子レベルの構造がほとんど変化しないことが明らかにした。これらの結果は、CaSiO₃ 及びCaMgSi₂O₆組成ガラスが重合度の小さいSiO4四面体の鎖状構造や小さなリング構造を基本としていること、な らびに衝撃圧縮の残留熱の影響によるガラス構造の緩和と密接に関連していると考えられる。

- 5. 発表論文
- "Structurral evolutions for an obsidian and its fused glass by shock-wave compression" K.Shimoda, M.Okuno, Y.Syono, M.Kikuchi, K.Fukuoka, M.Koyano, S.Katayama, J.Phys.Chem.Minerals 31 (2004) 532-54

金属ガラスの変形・破壊のその場観察

東北大•金研 井上明久、大阪府大•工 東 健司

1. 緒言

本研究の目的は、「室温から過冷却液体温度域に至る金属ガラスの変形と破壊プロセスのその場観察によるメカニクスの解明」である。本研究課題での具体的な研究内容は以下の通りである。

- (1) 金属ガラスの室温における均一変形および不均一変形から破壊に至る過程を、先端的電子顕微鏡(透過型、走査型) を駆使したマルチスケールによる"その場観察"技術によってモニターリングする事で、変形・破壊に及ぼす材料の 局所構造と全体平均構造との影響を同時解析する。
- (2) 局所変形の極限状態としての衝撃破壊における不均一変形領域の金属ガラスの局所構造を先端的電子顕微鏡技術と、 迅速X線回折法による動経構造解析技術を用いて調査し、かつ均一変形領域の局所構造と比較することで、均一変 形から不均一変形への遷移および破壊開始極初期におけるアトムスコピックな構造緩和あるいは構造変化(変態)の 有無とそのダイナミックスを検討する。

この一連の調査により、金属ガラスの構造とメカニクスの関係を明確にし、組織学的因子を考慮した金属ガラスの変形に関する構成式を構築することを最終目的とする。

2. 実験経過

初年度では、この Zrss-Alio-Niio-Cuis 金属ガラスを制作し、その過冷却液体温度域における引張り特性を調査し、粘性挙動(超塑性)を示すことを明らかにした。さらに、この温度域での固相接合に関する理論的検討を行い、拡散接合構成式を理論的に構築し、実験的に確認した。本年度は、金属ガラスの超塑性変形特性に及ぼす予備加熱(結晶化レベル)の影響について検討した。

3.研究成果

今年度は、以下のような研究成果を得ることができた。

- (1) 本研究で作製した Zr₆₅-Al₁₀-Ni₁₀-Cu₁₅金属ガラス材料において、673 K、10² s⁻¹の変形条件において、550%もの大きな伸び値が得られた。また、変形後においても本材料がアモルファス構造を有していることを確認した。
- (2) 同一サンプルを予備加熱(673 K, 1.8 ks)した場合、同一試験条件において1100%もの大きな超塑性伸び値を得ることができた。
- (3) XRD解析より、試験片の変形部では準結晶の生成が確認された。一方、未変形部(掴み部)ではこうした準結晶は観察 されなかった。

4.まとめ

Zr₆₅Al₁₀-Ni₁₀-Cu₁₅ 金属ガラスが過冷却液体温度域で超塑性を示すが、その超塑性特性は素材の結晶化レベルに大きく 依存することが明らかになった。XRD 解析より、この過冷却液体温度域では変形中に準結晶の生成がひずみに誘起さ れて加速され、この動的析出(アモルファスからの結晶化)が試験片の加工硬化を引き起こし、巨視的な変形を安定化す ることが理解された。

5. 発表(投稿)論文一覧

- Superplastic and Diffusion Bonding Behavior on Zr-Al-Ni-Cu metallic glass in supercooled liquid region, H. Somekawa, A. Inoue and K. Higashi, Scripta Materialia. 50, 1395-1399 (2004).
- High-Temperature Plastic Flow in Pre-Annealed Zr-Al-Ni-Cu Bulk Metallic Glass in a Supercooled Liquid Region, Y. Takigawa, H. Somekawa and K. Higashi. Materials Transactions JIM, 46-2, 199-202 (2005).

Zr基金属ガラスの靭性改善に関する研究

兵県大・工 横山嘉彦明野康剛深浦健三東北大・金研 井上明久

1. はじめに

昨年度は靱性改善を目的とした冷間圧延加工を行った。しかしながら、得られたガラス合金 によっては冷間圧延をすることは難しく、圧延の途中で割れてしまうことがあった。得られた ガラス合金が圧延可能かどうか、そして圧延できるとすればどのくらい圧延が出来るのか予測 が出来るようなパラメータを考案するための研究を今年度は行った。

2. 研究経過

ガラス合金は作成方法や、その形状によって構造緩和することを余儀なくされる。よく知ら れているようにガラスは融体からガラス転移点において固化するが、その時の冷却速度によっ てガラス転移点は変化をし、ガラスの体積(膨らみ具合)は変化する。すなわち、大きなガラス を作ろうと思えば緩和してしまうことになり脆化することが懸念される。さらに金属ガラスで は構造緩和以外にも結晶粒子が混在することもあるために試料の個体差による脆化の問題は大 きな課題として考えられる。

3. 研究成果

強靱なアモルファス合金のすべり帯は図1に示すように緩やかに湾曲していることが挙げら れる。この湾曲の度合いについて曲率を求めることで見積もり、熱処理に伴う変化を求めた結 果を図1に示す。



図1. 圧延で導入されたすべり線の写真と、すべり線の曲率の求め方

図2に熱処理をした圧延組織の側面のすべり帯模様を示す。熱処理温度がTg以上の723Kで は熱処理時間が長いためか結晶化しており著しく脆化し、数%圧延しただけで破損した。それ 以外の熱処理条件の試験片については概ね冷間圧延加工を施すことが出来た。こうして得られ た圧延加工組織のすべり帯の密度と曲率について求め、熱処理温度に対して整理した物を図3



Cold Rolled Structure Change by Annealing

図2. 各熱処理温度で一時間処理した Zr50Cu30Ni10Al10アモルファス合金の20%圧延組織

に示す。このように、すべり帯の密度については熱処理温度の上昇に伴い緩やかに増加しやが て減少する傾向が見られた。一方、すべり帯の曲率については、熱処理温度の上昇に伴って直 線的に減少している。



すべり帯の曲率が減少して直線的になる原因は不明であるが、鉄の公差すべりとよく似ている。 蛇行するすべり線が、温度低下などで直線的になると鉄は脆化する。すべり線が蛇行する原因 についても不明であるが、分子動力学法におけるシミュレーション結果でも蛇行することが知 られており、ランダム構造を有するアモルファス合金の本質的な変形機構に起因することが考 えられる。

4. まとめ

金属ガラスの冷間圧延が可能かどうかを見極めるために、圧延したガラス合金の加工変形組 織の観察を行った。高密度に導入されたすべり帯は全て湾曲しており、熱処理して構造緩和が 進むにつれて直線的に変化し、ガラス転移温度以上の熱処理では結晶化していなくても圧延は 出来なかった。 バルク金属ガラスの表面構造化によるトライボロジ特性の向上

大阪府大・エ 辻川正人、東 大輔、 岡山県工業技術センター 日野 実 東北大・金研 木村久道、井上明久

1. はじめに

アモルファス金属は、その強さ、硬さから、耐摩耗性材料としても大きな期待がかけられてきた。 しかし、これまでの研究では、アモルファス金属のトライボ特性(摩擦と摩耗)は結晶化した材料を 下回ることが示されている。また、ナノ結晶-アモルファス混合組織の機械的性質が最良との報告もあ る。この研究では、バルク金属ガラスでの実験に先駆けて、アモルファス合金最表面をレーザ照射す ることにより、組織制御することで、表面の機能的な構造化をめざし、低摩擦、高耐摩耗性を得るこ とを目的とした。

2. 研究経過

非晶質合金として無電解 Ni-P 合金メッキ皮膜を用いた。この試料を種々の条件でレーザ照射することによって、非晶質/微結晶複合材を得た。この試料とメッキのままの非晶質状態および 673 K 3.6 ks 焼なましした完全結晶化試料の摩擦摩耗特性を、乾燥無潤滑状態でのピンオンプレート型摩擦摩耗試 験機によって評価した。

3. 研究成果

Figure 1 に試料の組織を示す。レーザ照射によって複合組織となった。 Ni-P 非晶質メッキの硬さ は 600HV 程度であるが、完全に結晶化させることで 1100HV 程度に向上する。これは硬い Ni₃P 相の 形成による硬化である。適切なレーザ照射によって複合化された非晶質合金の硬さは、この焼きなま し結晶化状態に匹敵することが明らかとなった。

これら3種の組織を持つ試料の摩擦係数は、非晶質状態とレーザ照射複合化状態の試料がどちらも

Fig.1 Microstructure of Ni-P platings, (a) as deposit, (b) laser irradiated and (c) fully annealed at 673 K.

0.2 程度の低い値を示した。しかし、完全結晶化試料は2倍の0.4 仁摩で摩擦係数が上昇した。一方、 摩耗量は、非晶質合金が最も多く、ついで完全結晶化試料、レーザ照射試料と耐摩耗性は向上した。 非晶質状態での耐摩耗性が劣ることが確認された。すなわち、非晶質/微結晶複合化試料は低い摩擦 係数と高い耐摩耗性を示すことが示された。

4. まとめ

非晶質合金に YAG レー座を照射することによって、非晶質/微結晶複合組織を作製しその摩擦摩耗 特性を明らかにした結果、複合組織を持つ材料が低い摩擦係数と高い耐摩耗性を持つことが明らかと なった。

5. 発表論文

"Friction and Wear of Laser irradiated Amorphous Metal", M.Tsujikawa, D. Azuma, M. Hino, H. Kimura, A. Inoue, 11th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, ISMANAM2004, Aug. 22, 2004, Sendai, Japan.

金属ガラス形成合金の液体から過冷却液体領域における粘度の連続測定法の開発

兵庫県立大学大学院: 山崎 徹, 岡井大祐、横山嘉彦, 深見 武 東北大学金属材料研究所:木村久道, 笹森賢一郎, 井上明久

1. はじめに

近年、多くの多元系合金において、金属ガラスの形成が可能であることが明らかとされている。これらの合金の持つ、巨大な過冷却能は液体構造に由来すると考えられており、液体状態での粘性測定や、金属ガラスを加熱した時の、 Tg温度前後での粘性引張伸び試験等が種々実施され、液体構造およびその力学的特性の解析がおこなわれている。しかしながら、液体状態からの融点を挟んだ過冷液体状態および凝固過程中に、冷却速度に依存してどのように粘性や合金構造が変化するのかといった研究は未だに行われていない。この理由として、合金の融点以上の高温域から極めて短時間の内に過冷却温度領域まで冷却するにあたって、液体粘度と温度との関係をダイナミックに測定する適当な方法が見いだされていないことによる。本研究では、金属ガラスの形成が可能な合金系を用いて、試料への一定荷重条件でのマイクロピンの押し込み深さを精密に計測し、合金の融点以上の高温域から急速冷却中による過冷却領域まで冷却する過程で、液体粘度と温度との関係をダイナミックに測定する方法を開発することを目的とした。

2. 研究経過

著者らはこれまでに、逆懸垂型るつぼ振動法を用いて、Fe-Ni-B系合金に原子半径の大きなAIもしくはLaを添加 し、これら合金の液体粘度と液体急冷凝固時の結晶核生成挙動との相関性についてしらべてきた。その結果、液体状 態において、短範囲規則構造のクラスターが発達することにより、クラスター界面の結合力の低下による粘性流動の 活性化エネルギーの低下すること、このクラスターの形成がガラス形性能に大きく影響していると考えた。一方、 Zr-Cu-AI-Ni 系合金は巨大な大過冷却能を有し、バルク状金属ガラスの形成が可能であるが、雰囲気からの酸化の影 響により、液体及び過冷却液体状態の粘度を測定することは極めて困難である。本研究では、酸化の影響を極力排除 し、極短時間で粘度測定が可能なマイクロピン貫入式の粘度測定法の開発を目指した。粘度測定は圧子貫入式の液体 粘度測定装置を用いた.標準試料はすでに粘度の既知のSi0, Al₂0, NaO, K₂0を主成分とする無機ガラス(NIST SRM 710a)を使用した.測定試料は、Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金を用いた.測定雰囲気はヘリウムガス1気圧で行い, 荷重は5g(6.3×10⁴Pa)で行った.測定温度範囲は、ガラス遷移温度(T₆)から融点(T₀)を超えて1000℃までとし、昇温 速度を20℃及び100℃/minで測定した。目的の温度に到達後、7℃/minで急冷処理を行った.測定した液体粘度につ いては、液体粘度と温度の依存性を調べた.

3. 研究成果

Fig.1 に $Zr_{55}Cu_{36}Al_{10}Ni_5$ 金属ガラス合金中への加熱中の圧子貫入深さの変化示す。昇温速度 20℃/min では、融点で 圧子は貫入したが、850℃付近で圧子の貫入が停止した。その後 1000℃まで昇温し、7℃/min で急冷処理を行うと、試 料の収縮が 750℃付近まで見られ、約50℃の過冷温度が確認できた。昇温速度 100℃/min では、融点到達後、圧子は 測定限界である 300・m まで落ち込んだ。昇温速度 20℃/min での圧子の貫入の停止は、試料表面に強固な酸化膜が形 成されたためと考えられる。100℃/min で圧子の貫入の停止が見られなかったのは、昇温速度の増加により酸化の影 響が減少したためと考えられる。2r₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金におけるガラス遷移温度(T₄)直上の過冷却液体の粘度 は、7.7×10¹¹ (cP = mPa・s)となり、結晶化温度(T₄)直前の粘度は、1.6×10¹⁰ (cP = mPa・s)となった。耐点(T₄)直上 の粘度は 3.9×10⁷ (cP = mPa・s)となった。Fig.2 に加熱速度を 20℃/min から 400℃/min まで変化させたときの Tg 及び Tx の変化を示す。加熱速度の増加と共に。Tx が上昇し、ΔTx は最大 8 0K まで増加した。それに伴い、Fig. 3 に示すように、Tg 温度付近の過冷却液体における粘度の測定可能な範囲は大きく拡大している。

Fig. 4に加熱速度が400℃/minのときのZr₃₅Cu₃Al₁₀Ni₅金属ガラス合金の粘度の測定結果を用いて、Fulcherの関係 式から推定した ln η と 1/T の関係を示す. Johnson らによって報告された Zr-Ti-Cu-Ni-Be 系金属ガラス合金と類似 の粘度の温度依存性が見られたが、これに比べると、全体に高粘度側にあり粘度の温度依存性は小さいことが認めら れた. Be 添加材においては、比較的測定時間のかかる平板回転法等により測定されているが、Be を含む強固な酸化被 膜の形成により、酸化が内部に浸透することを防いでいると考えられる。一方、本研究で測定した Zr-Cu-Al-Ni 系合 金の場合は、酸化の影響が激しく、貫入式が有効であると言えるが、融点近傍に置いて測定された粘度は、Tg 付近か ら Fulcherの関係式を用いて推定した値と比較すると大きいことから、酸化の影響が除去できていないと考えられる。 4. まとめ

Zr-Cu-Al-Ni 系金属ガラス合金の粘度測定においては、酸化の影響を除去することは重要で、測定時間の短い貫入 法は有効であると言える。しかしながら、融点近傍の粘度測定に置いては依然として酸化の影響が除去できておらず、 今後の検討が必要とされる。

Fig. 1 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金中への 加熱中の圧子貫入深さの変化。

Fig. 2 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金の加熱速 度の変化に伴う、Tg, Tx, ΔTx の変化。

 $\ln \eta = 12.44 + 1445 / (T - 583.5)$

Zr55Cu30Al10Nis

40

35 30 (1 / cP) 25 T_m 20 Ż 15 5 h 8 10 5 Zr46.75 Tis 25 Cu7.5 Ni10 Be27.5 0 5 10 15 1/T/10-4 ·K-1

Fig. 3 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金の加熱速度の変化に伴う Tg付近の圧子貫入挙動の変化。

Fig. 4 Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅金属ガラス合金の粘度曲 線。Zr-Ti-Cu-Ni-Be 合金のデータは R.Bisch, A.Masuhr, W.L.Johnson *Materials Science and Engineering* A<u>304-306</u> (2001)97-102 より引用。

4. 発表(投稿)論文 1) T. Yamasaki et.al.. *Materials Science and Engineering A* <u>375-377</u> (2004), 705-708. 2) T. Yamasaki, H. Ushio, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura, K. Sasamori and A. Inoue, Materials Science Forum (2005) in press.

超伝導相分散バルク金属ガラスの超伝導特性

兵庫県立大院工 岡井大祐、深見 武、山崎 徹 東北大金研 沈 宝龍、木村久道、井上明久

1. はじめに

近年、我々は結晶分散 Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスが約2.7K で超伝導特性を示すことを見いだしている。 バルク金属ガラスは高強度材料として期待されているが、その超伝導特性を利用した省エネルギー材料としても可能 性がある。結晶分散 Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ の超伝導現象には金属ガラス中の晶出相、Zr₂Ni、Zr₂Cu 超伝導合金が関与して いることを明らかにしている。本研究では、金属ガラス中の超伝導相を制御し、超伝導特性の優れた超伝導相分散金 属ガラスの作製を試みることを目的とする。

2. 研究経過

Zr-Al-Cu-Ni 系金属ガラスに Nb 元素を添加するとナノ結晶が分散した金属ガラスができることを報告している ⁽¹⁾。バルク金属ガラスができる条件は、(1)3成分以上の多元系合金、(2)主要3成分の原子寸法差が互いに12% 以上、(3)主要3成分の混合熱が互いに負であること、である。**Zr** に対する Nb 元素は正の混合熱を有している。 このことが、金属ガラスのナノ結晶化を生じさせる。本研究では, **Zr**₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅バルク金属ガラスに Nb 元素を添加することで、金属ガラス中に超伝導相を晶出させ, 超伝導性 **Zr**₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x バルク金属ガラスの可能性を探ることとした。

Ar 雰囲気中でアーク溶解した母合金を型締め鋳造法を用いて Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x (X=0, 1, 3, 5 at.%) 金属 ガラスを作製した。試料の電気抵抗測定には四端子法を用いた。また、四端子法を用いた電気抵抗測定は約2K~300 Kの温度範囲で行った。

3. 研究成果

図1に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{(30-x)}Ni_5Nb_x$ 合金のX線回折パターンを示す。X=0,1,3 の合金においてはブロードなハローリングが確認できた。一方、X=5 の合金においてはナノ結晶化が生じていることを示唆するX線回折パターンであった。これらの結果より、Nb 元素の添加量が増加するにしたがい、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{(30-x)}Ni_5Nb_x$ 合金はアモルファス単相から結晶化が促進されることが確認できた。

図2にZr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x合金の示差熱分析の結果を示す。全ての合金において、ガラス転移を示すガラス転移温度(Tg)が確認できた。これにより、Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x合金は金属ガラスであることがわかる。

図3に Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x バルク金属ガラスの電気抵抗の温度依存性を示す。X=0の Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅金属ガラスはアモルファス単相であるため、2K までアモルファス特有の高抵抗を示していることがわかる。一方、X=1,3,50 Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x金属ガラスは約2.2K~2.7K の温度範囲で急激に電気抵抗が減少した。この電気抵抗の急激な減少は、Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x金属ガラスが超伝導相を含んでいることを示唆している。Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x 金属ガラスが超伝導相を含んでいることを示唆している。Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x (X=1,3,5)金属ガラスに混在する超伝導相としては、臨界温度Tc=2.2KのZr₂Cu,Tc=2.7KのZr₂Niであると考えられる。また、Nb元素の添加量が増加するにしたがって、Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x金属ガラスの電気抵抗の急激な減少が始まる温度(臨界温度Tc)が、高温側にシフトしていくことがわかる。これは、Nb元素の添加量が増加するにしたがって、Zr₅₅Al₁₀Cu_(30-x)Ni₅Nb_x金属ガラス中に晶出する超伝導相がTc=2.2KのZr₂Cu合金からTcの高いZr₂Ni 合金へと変化していることを示している。

4.まとめ

本研究により、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに Nb 元素を添加することで、超伝導相分散 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{(30\times)}Ni_5Nb_x$ バルク金属ガラスを作製することができた。また、添加する Nb 元素量をコントロールすることで、金属ガラス中の超伝導相を制御できることがわかった。これにより、超伝導性 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{(30\times)}Ni_5Nb_x$ バルク金属ガラスの臨界温度 Tc を向上させることができた。

参考文献

Y. Yokoyama K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue, "Nanocrystalline Zr-Based Bulk Glassy Alloys with High Flexural Strength", Mater. Trans., JIM, 9(1999), 1015.

図3 Zr55Al10Cu(30x)Ni5Nbxバルク金属ガラスの電気抵抗の温度依存性

金属ガラスのナノ成形加工特性に関する研究

東北大・金研 井上明久 群馬大・大学院工学研究科 早乙女 康典

1. はじめに

マイクロ/ナノデバイスの創製において、シリコン以外の材料の諸特性が必要とされるようになって きたことに加えて、生産効率や形状精度の管理、さらには生産設備とそのプロセス管理などの観点から、 超微細・精密成形加工用材料と形状転写加工法の重要性が見直されている。本研究では、明瞭なガラス 遷移挙動を示し、広い温度範囲で過冷却液体状態を呈する金属ガラスを用いたナノ形状転写加工特性を 明らかにする。とくに、集束イオンビーム加工によるナノ形状金型の創製法と金型材料、成型加工法に 関する特性を把握し、マイクロ/ナノデバイス創製への応用可能性を調べることを目的とした。 2.研究経過

ナノ形状転写加工では、ナノ成形の可能な材料技術と金型創製法が重要である。大きなアモルファ ス形成能と広い過冷却液体域を有するアモルファス合金、すなわち金属ガラスにおいては、低応力下の ニュートン粘性を利用した成形加工が可能であり、さらに極めて良好な微細成形性を示すことが明らか になっている。本研究では、主に Pt 基金属ガラスを用いた。ナノメートル・オーダーの金型の創製法 については、金属材料研究所に導入されている集束イオンビーム加工装置を利用し、代表寸法、数十ナ ノメートル以下のナノ金型を創製した。使用した FIB 装置は(株)日立ハイテクノロジーズ製 FB-2100 型で、Ga 液体金属をイオン源とし、加速電圧 40keV、ビーム電流 0.08~0.01nA の条件下で加工を行 った。金型用材料としては、ナノメートルオーダーでの等方均質材料であるガラス状カーボンと Zr 基 金属ガラス(Zr55Al10Cu30Ni5)を用いた。まず、FIB加工装置の設定加工寸法と実際に得られる加工寸法 の関係を調べた。µmオーダーの加工では、設定加工寸法に対して相対精度(%)から見ると、ビーム照 射時間に影響されることなく、良好な加工が行われた。しかし加工寸法が 200nm 以下の場合には、加 工寸法がビーム加工条件に依存した。すなわち、設定加工寸法 20~100nm の場合には、加工幅が増加 するにつれて加工深さも増加する傾向があり、また、ビーム走査回数・照射時間の増加に伴って、加工 深さが線形的に増加するが、Zr 基金属ガラスの場合には、走査回数と加工深さに対数的な関係がある ことがわかった。また加工によって排出された材料が加工部周辺約100nmの範囲に堆積した。この影 響により、FIB 除去凹凸加工間隔には微細加工限界があることがわかった。 そこで、FIB デポジショ ンと反応性イオンエッチングの複合プロセスによって 100nm 以下のナノ金型を創製し、金型形状転写 性能を調べた。また、成形材料としての金属ガラスと金型材料とが成形特性に及ぼす効果とくに両者の 濡れ性の特性とその効果を明らかにした。

3. 研究成果

ナノ金型の加工では、加工に用いる材料に対する FIB 加工特性を十分考慮して加工する必要がある。 Pt 基金属ガラスを用いたナノ成形加工においては、ガラス状カーボンと比較して Zr 基金属ガラス製金 型の成形性が良いことが明らかになった。FIB 除去加工では、加工間隔に限界があったため、FIB デ ポジション・反応性イオンエッチングの複合プロセスによって、SiO2 基板上にトラックピッチ 50nm、 データピット幅 22nm の次々世代 DVD データピットパターンを創製し、Pt 基金属ガラスのナノイン プリント成形加工を行った。その結果、良好な結果が得られた。

4. まとめ

集束イオンビーム加工によって、間隔 170nm のナノドット、トラックピッチ 50nm、データピット幅 22nm の次々世代 DVD 金型を創製し、金属ガラスを用いたナノ形状転写加工に良好な結果を得た。

5. 発表論文.

 "Nanoforming of metallic glass with nano-scale die fabricated by focused ion beam", Y. Saotome, S.Okaniwa, T. Zhang, A. Inoue, Abst. of 11th International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials(ISMANAM), (2004)

・"FIB 加工によるナノ金型の創製と金属ガラスのナノ成形加工", 岡庭 傑, 早乙女 康典, 木村久道, 井上明久, 日本機械学会,第12回機械材料・材料加工技術講演会,(2004), ISSN 1348-0278 別紙(作成書式)

クラスターの固相一固相構造転移の研究

東北大学・金研 川添 良幸、 独立法人産業技術総合研究所 池庄司 民夫

1. はじめに

超微粒子は、気体や液体からの固相変態あるいは、固体-固体の相変態などで形成される。そのような微粒子形成 は、実用的な材料合成においてもその組織制御の観点から重要な役割をしている。また、高密度磁気記憶媒体では、 ナノオーダーの微粒子形成が重要である。しかし、そのような組織を作るプロセスについては十分にはわかっていな い。

最も良く知られた理論的な考えは、均一核生成理論における臨界核であるが、それも明確に確認されたものではない。そこで、本研究では計算科学的に相変態の原始オーダーでの挙動を明らかにすることで、超微粒子形成過程を解析することを目的とする [1]。昨年度は、実験的に、生成温度、アニール温度を制御した正確な結果について考察を加えた [2]。この実験は、数千個のクラスターを高解像度の電子顕微鏡で観察して、サイズと構造およびアニール温度との関係を、統計的に求めたものである。すなわち、金微粒子のアニール前の生成物は、ほとんどが正 20 面体 (Ih)構造であることから、小さなクラスター (Ih が安定)から、構造変化することなく個相成長していることがわかった。微粒子固有の融解温度の低下を考慮した融解温度以下でアニールすると Ih は正 10 面体 (Dh)構造への変化、Ih->Dhの固体-固体の相変化(正確には相とはいえないが)が起ることがわかった。今年度はこの固体-固体相変化の機構について、分子動力学計算で考察を加えた。

2. 研究経過

金属結晶のように面の間で滑りやすいクラスターでは、分子動力学計算でよく用いられる Lennard-Jones ポテンシャルは適当ではなく、本研究では金属のポテンシャルをよく表す Embedded Atom Model (EAM)ポテンシャルを用いた。まず、これまで作成したプログラムの関係で、Pt を表す EAM ポテンシャルを用いた。

Ih-->Dhの固体一固体の相変化の機構として文献[2]では、Ihの5回回転軸を軸に上側の5個の単位結晶と下側の 5個の単位結晶が互いに反対方向に回転すると、Dhになることを提案しているので、これを確認する。(Ihはfccの 結晶が1個の原子を中心に20個集まったと、見ることができる。)

3. 研究成果

まず、最小の Ih 構造の 13 原子クラスター (層数 n=1) であるについて、角度 $2\pi/10$ 回転すると、Dh になるが、この構造は安定構造ではなく、ポテンシャルの極大にある。55 原子クラスター (n=2) の Ih では、角度 $2\pi/10$ 回転でポテンシャルエネルギーは極小になるが、Dh ではなく新たにできた横の表面の原子は、再構成している。n=3 クラスターでは、角度 $2\pi/10$ 回転で、ポテンシャルエネルギーは極大を示し、構造は不安定である。n=8 では、極小を示すが、表面は再構成を示す。以上の計算では、温度は入れてない。

4. まとめ

表面原子が再構成した構造はこれまで知られていないと思われ、今後は Ih の回転で生成した構造のさらなる検討 と、温度効果をいれることが必要であろう。

5. 発表(投稿)論文

 "Surface Tensions and Stress Tensors of Liquid and Solid Clusters by Molecular Dynamics" T.Ikeshoji, G.Torchet, and K. Koga, Euro.Phys.J.D,24, 211-214(2004)

[2] "Size-and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles" K.Koga, T.Ikeshoji, and K.Sugawara, Phys.Rev.lett., 92, 115507(2004)

強相関型希土類アモルファス合金の物性

室蘭工大工 村山茂幸、浅野克彦、雨海有佑 東北大金研 小尾俶久

1. はじめに

ー昨年度より我々はMn-Ce系アモルファス合金系について、磁性、電気抵抗、比熱、熱膨 張等の測定により電子相関の強い系としての特徴を見いだしてきた。強相関電子系としての 所謂高濃度Kondo格子を形造る元素としてはCe、Yb、U等が挙げられる。それらはいずれもf 電子が少ない(またはholeが少ない)ため内殻に安定せず、合金を作った時に合金中で形成 されるconduction bandと結合して1重項束縛状態を作り易い。これらの所謂Kondo効果を起 こした電子系は極低温度領域でorderingをおこし重い電子系を形成する事がある。この重い 電子系を形成するかどうかは一つには格子系(結晶構造)と深く関わっている。合金が構造 不規則性を取った時(ここではアモルファス化)重い電子系を形成するかどうかはこれまで 研究がなく従って見いだされていなかった。ここで我々はアモルファスMn-Ce系に於いて初 めてこの特徴を持った系を見いだした。即ち $Mn_{100x}Ce_x$ では xが60より大きくなると低温で の電気抵抗にT²に依存する電気抵抗の振る舞いがみられ、これらの組成領域では高濃度 Kondo系としての強相関電子系の振る舞いを示す事が解ってきた。これらの電気抵抗の結果 をこれまでに測定を行ってきた比熱の結果(電子比熱係数も100mJ/molK²を越す値を持つ) と対応させて電気抵抗のT²の係数Aと比熱の一次の係数γの対比から、重い電子系である事 の一つの指標であるKadowaki-Woods relationが成立する事が解った。

以上我々がこれまで研究をしてきたMn-Ce系においては、Ce元素の高濃度Kondo効果の振 る舞いの構造不規則性によって及ぼされる影響を見るためには相手元素としてのMnは反強 磁性的志向及びlocalize的志向が強いためCeの振る舞いを見る上では適切な元素とは言い難 い。そこで我々は、今年度新たにCeを基とし相手元素としてlocalized momentを持ちにくい 元素を選んだいくつかのアモルファス合金系、Ce-Ge、Ce-Al、Ce-B、Ce-Ru、Ce-Rh、Ce-Pt、Ce-In 等を作製し、これらについて重い電子的振る舞いを示すかどうかを電気抵抗測 定、比熱測定、磁化測定等により調べていく。

2. 研究経過

今年度はこれまで以下に示すような試料を作製した。作製はアーク溶解して作った母合金 ターゲットを直流高速スパッタ装置を用いCu基板上にスパッタして作製した。スパッタ条 件は、初期真空度が凡そ2×10⁻⁷ torr、スパッタ中はAr圧がおよそ4×10⁻² torrでsputter rateはおよそ1000Å/min である。現在までに作製した試料は、Ce_xGe_{100-x} (x=33, 50, 67)、 Ce_xAl_{100-x} (x=25, 50)、Ce_xB_{100-x} (x=20, 50, 75)、Ce₃₃Rh₆₇等である。またCe-Ruについては Ce_xRu_{100-x}においてxを20から80迄変えた一連の試料を作製した。出来た試料はXRDによりア モルファス単相である事を確かめた。電気抵抗測定は通常の4端子測定法により2KからRT迄 行った。また磁化測定はSQUID磁束計により行った。熱膨張測定、比熱測定は現在実験が 進行中である。

3. 研究成果

Ce-Ge, Al, B系については全ての試料で低温で孤立系Kondo効果を表していると見られる 電気抵抗のlogTの振る舞いが見られたが、極低温度領域においてT²に従う抵抗の減少は見ら れなかった。これらの系及びCe-Rhでは、低温でspin glassを示す磁化の振る舞いがCe₅₀Ge₅₀、 Ce₆₇Ge₃₃で見られた他はいずれも磁化率は低温で急上昇しており、いずれの系においても Ceのlocal momentが現れていると思われる。ただCe₂₅Al₇₅では低温で自発磁化の発生による と思われる強磁性的振る舞いがみられるがこの理由はまだ解らない。いずれにせよ、低温に おいてCeは一部Kondo効果を起こしてはいるもののcoherentな状態にはなっておらず、かな りのf電子はlocalizeしているものと思われる。それに対してCe-Ru系では以前Sumiyama等に よってやられたようにRu-rich側では超伝導になる事がかなりの組成範囲で見いだされた。 またCe-rich側では低温での電気抵抗にT²に乗る傾向があらわれcoherentなKondo状態に移行 していく事が認められた。図.1(a)にCe₅₀Ru₅₀とCe₈₀Ru₂₀の ρ -T²の様子を、また図.1(b)に Ce₂₀Ru₈₀、Ce₂₇Ru₇₃とCe₃₃Ru₆₇の超伝導転移の様子を ρ -T曲線により示した。このCe-Ru の 超伝導に関しては結晶においてはCeRu₂に現れた超伝導がBCSで説明できるのか、それとも 重い電子系特有のものか現在もまだ確定しておらず議論のあるところであり、アモルファス Ce-Ruで現れた超伝導に関しても今後更に考察が必要である。

4. まとめ

Ceを基とした構造不規則性合金(アモルファス合金)Ce-X (XはB、Al、Ge、Rh等)に おいては孤立系のKondo効果に特徴的なlogTの振る舞いが電気抵抗の温度変化に現れたが、 Ce-Ru合金ではCe側において電気抵抗の温度依存性にT²に依存する係数Aの大きな値が現れ た。この事はCe-Ru系ではcoherent Kondo stateが低温で実現していると言える。更にRu側に おいては、最初Sumiyama等によって発見されたように低温で超伝導が現われる事が解った。 この超伝導はRu組成の比較的広い範囲(60at%以上)で現れる事が確認できた。この超伝導 状態が通常のBCS状態なのかまたは重い電子系に特徴的なものなのかは非常に興味有る問題 であるが、現在まだ断定できず今後研究していく予定である。また今後さらにPt、In等の置 換を始めとして3元系アモルファス合金についても研究の幅を広げ、重い電子としての振る 舞い、特に超伝導について調べていく。

Fig.1 Electric resistivity of $Ce_x Ru_{100-x}$. (a) x=50, 80, (b) x=20, 27, 33.

金属ガラスの環境脆化

東北大・金研大洗センター川嶋朝日、栗下裕明東北大・金研木村久道、井上明久

1.はじめに

バルク金属ガラス合金が実用材料として用いられる場合の大きな問題の一つは、水素脆化、応 力腐食割れ、腐食疲労破壊などの環境脆化である。環境の効果を調べる前に、大気中における破 壊靱性値(KIC)を明確にする必要がある。文献に報告されている KIC は、ZrTiCuNiBe 金属ガ ラスで、18~68 MPa√m と大きくばらついており、Zr55Al10Ni5Cu30 金属ガラスでは、コンパク トテンション(CT)試験法を用いて調べた1報だけであり、その値は 27~41 MPa√m である。

昨年までの研究の問題点は、導入した疲労予き裂が引張応力に垂直な方向に進展せず、進展しても、き裂先端が不明瞭となり、破壊靱性を精度よく評価することは困難であった。そこで、今回は適正な疲労予き裂導入条件を検討し、破壊靱性を評価するとともに、切欠きのみの試料の結果と比較した。本研究の目的は CT 試験法に比べ簡便な3点曲げ(3PB)試験法を用いZr55Al10Ni5Cu30金属ガラスの破壊靭性を詳細に評価することである。

2.研究経過

試料:アルゴン雰囲気アーク溶解法を用いて Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ (at%)母合金を溶製した後、型締 め鋳造法により厚さ 25~3.2mm の板状バルク状アモルファス合金を作製した。これにノッチ (幅 0.1mm)を入れた長さ 25、幅(W) 5、厚さ(B) 2.0~2.9mm の曲げ試験片に加工した。試料 のアモルファス化の確認は Cu Kα線を用いた X線回折法により行った。ノッチ長さ(a)は a/W=0.5 とした。疲労予き裂導入条件は、応力比 (R) 0.095,周波数 20Hz,初期および最終 K 値をそれぞれ 12~6 および 2.5~6 MPa√m とした。全き裂長さを 0.50-0.54W とした。

破壊靱性の測定:特製のクリップゲージ(ストロークを 2mm)により、開口変位を精密に測定した。三点曲げ治具はスパン約 20mm(= 4W)の特製のものを用いた。三点曲げ治具を島津製作所製の疲労試験機(サーボパルサーE型、容量 50kN、使用ロードセル 5 kN)に設置し、室温、大気中にて変形速度 0.005 mm/s で変形させ荷重 -開口変位曲線を測定し、ASTM の平面ひずみ破壊靱性試験法 E-399 に準じて破壊靱性値を評価した。破面を光学顕微鏡および SEM で観察した。

3.研究成果

疲労予き裂導入条件: ノッチ底から引張応力方向に垂直で、真っ直ぐな疲労予き裂を試験片に導入することは結晶質合金に比べ困難であったので、まず、疲労予き裂導入条件を検討した。き裂 導入時において ΔK 値が小さい方が平滑で、かつ先端が明瞭なき裂を導入できることが判明した。 ただし初期 K 値(ΔKi)が小さい条件では、き裂は引張応力に垂直な方向に進展しない場合が多 い。したがって最適なき裂導入条件は ΔKi をある程度高くし(12-9 MPa \sqrt{m})、最終 K 値(ΔKf) を 2.5-3 MPa \sqrt{m} と低くすることである。

破壊靭性試験結果:主な結果は以下のようである。

3.1 34 個の試験片から計算した条件付き K_Qの値は 35.9 ~ 76.2 MPa√m(平均値,51.8 MPa√m) の範囲にある。

3.2 予き裂導入試験片とノッチ試験片(ノッチ底半径 0.06 および 0.13 mm)の Kq値の間には 大きな差異は認められなかった。11 個のき裂導入試験片では Kq値は 35.9~67.7 MPa√m(平 均値,52.7 MPa√m) 23 個のノッチ試験片の Kq値は 39.1~76.2 MPa√m(平均値,50.5 MPa√m) である。

3.3 したがって $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスの K_{IC} 値はノッチ試験片の結果から推定できるものと考えられる。

3.4 K_{IC}条件を満足する 20 個の試験片から求めた K_{IC} 値は 35.9~50.3 MPa√m (平均値, 43.3 MPa√m)の範囲にある。

3.5 破壊靭性試値はロットにより、また同じロットの板の場所により変化した。このことはバ ルク金属ガラス製造プロセスに導入されると考えられる微視的構造における不均一性の存在を 示唆している。

3.6 破面は2種類の模様、Vein 模様と花柄模様、で特徴づけられる。破面全体が Vein 模様の 場合、Kq値は 70.0~76.2 MPa√m と非常に高い値を示した。破面に花柄模様が占める割合が増 大すると Kq値は低下する傾向を示した。

5. 発表(投稿)論文

" Fracture Toughness of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ Bulk Metallic Glass by 3-Point Bend Testing ", A. Kawashima, H. Kurishita, H. Kimura, T. Zhang and A. Inoue, Mater. Trans. submitted.