

研究の概要と今後の展望

井上過冷金属プロジェクト
総括責任者 井上明久

はじめに

人類が金属を使用し始めて以来数千年が経過しているが、この間に使用されてきたバルク形状（厚さや直径が数 mm 以上の 3 次元形状）の金属材料は原子が長範囲に規則的に配列した結晶相に限られていた。これは、金属材料は高温では原子が容易に再配列する金属結合様式であるために、融点以下に冷却された過冷却液体が最も結晶に変態しやすい臨界温度域で保持できる時間が通常の金属では 10^{-6} 秒以下のきわめて短時間となり、過冷却液体は容易に結晶相に変化することに原因している。この結晶への相変態が抑制され、過冷却液体がそのまま固化して非晶質（アモルファス）相が得られることが見出されたのは 1960 年であった。このアモルファス化は Au-Si 共晶合金をガン法により約 10^6 K/s 以上の高速で冷却凝固させ、ポーラスな小円状薄片を得ることにより達成された。これを契機としてその後の約 30 年間きわめて活発にこの新しい構造相が生成する合金系の探索、アモルファス構造の特徴および新規構造に固有の特性を解明する研究が行なわれた。その間の大きな成果として、1960 年代に Au-Ge-Si 系でガラス遷移現象が、Pd-Ni-P 系ガラス合金が見出されたこと、さらに Fe-P-B 系の強磁性アモルファス合金が作製されたこと、続いて 1970 年に遠心急冷法を適用して Pd-Si 系のアモルファス相がテープ形状材として作製され、物性、特に機械的性質の研究が進展したことがあげられる。その後、Fe-P-C, Fe-P-B, Fe-Si-B 系アモルファス合金で優れた軟磁性が、Fe-Cr-Mo-P-C 系アモルファス合金で高耐食性が、Zr 基、Nb 基、Mo 基アモルファス合金で超伝導性が見出された。さらにアモルファス相作製技術として、約 10^5 K/s 以上の高冷却速度が得られる単ロール急冷法、プラナー鑄造法、回転液中紡糸法、高圧ガス噴霧法などが開発され、リボン、薄帯、細線、粉末形状のアモルファス合金が作製された。しかし、作製される材料形状は、リボン材の厚さは通常 $50 \mu\text{m}$ 以下であり、細線の直径は約 $100 \mu\text{m}$ 、粉末直径は $40 \mu\text{m}$ 以下であり、薄帯や小物形状に限られていた。これは 1960 年以降 1990 年近くまで見出されていた合金のアモルファス形成能が低く、過冷却液体からの結晶の析出を抑えるためには約 10^5 K/s 以上の高冷却速度が必要であったためである。この間にもバルク形状のアモルファス金属の作製については材料科学上および工学上の強い要請があり、急速凝固したアモルファスリボンや粉末さらにはメカニカルアロイング法により作製したアモルファス合金粉末を種々な固化成形法によりバルク化する研究が行なわれたがアモルファスリボン材と同等な特性を示すバルク材は作製されなかった。また、スパッター法や強度

の冷間加工法により作製した多層膜を200～350℃に加熱し、バルク形状のアモルファス相を得る試みも活発に行なわれたが、アモルファス単相を得るには至らなかった。1980年代にバルクアモルファス相を得るためにこのような種々な試みが行なわれた事実は、通常の凝固法ではバルク金属ガラスを作製することは不可能であると考えられていたことを物語っている。

このような状況下において、1988～1990年の数年間にこれまでの数千年間の金属材料の常識であった“バルク金属材料は結晶相に限られる”という原則が打ち破られた。それはこの間に、Ln（希土類金属）基、Mg基、Zr基の100種類以上の合金系で結晶化温度以下に80～120Kもの大きな過冷却液体域をもち、銅鑄型への鑄造法によっても10mm近くのバルク金属ガラスが生成することが見出されたことによる。その後“井上過冷金属プロジェクト”が開始する1997年までの間に、他のZr系、Fe系、Co系、Pd系などの合金系で大きなガラス形成能をもつバルク金属ガラスが作製された。

文明が著しく発達した今日においても、人類社会を構築する基盤材料は金属であり、この金属分野での数千年の歴史を打ち破った現象、すなわち特定成分の合金系で生じる過冷却金属液体の安定化の原因を探り、この機構に基づいて多くの高機能バルク金属ガラス材料を作製し、人類生活をより豊かにすることは材料科学分野の研究者の夢多い研究テーマのひとつとなっている。このことは、この分野の研究が急速に世界規模で拡大していることから確認される。

研究プロジェクトの内容

上記の基本理念に基づき、井上過冷金属プロジェクトは、安定化した過冷却液体を持つことができる新金属の構造や変態の特徴および安定化機構と支配因子を解明することを主眼に研究を進めてきた。過冷却液体の安定化の極限と安定化因子、安定化金属の成分や構造の特徴、過冷却液体のガラス相への変態挙動、得られるバルク金属ガラスの性質と変形加工性、さらにバルク金属ガラスの加熱に伴う結晶や準結晶への変態挙動の解明と得られるナノ結晶分散金属ガラスやナノ準結晶分散金属ガラスの特性を解明することに挑戦してきた。

過冷却液体の安定性が5～8桁も向上した合金系が見出されたことによって、過冷却液体の構造の温度・時間による変化およびガラス相、結晶、準結晶への相変化をX線回折、高分解能透過電顕、走査型レーザー顕微鏡などを用いて、その場解析やその場観察手法により初めて調査できるようになった。また、広範な合金系でバルク形状のガラス構造金属ガラスが得られ、結晶金属と同じ寸法材料を用いて諸物性を直接比較することが初めて可能となったために、ガラス構造金属に固有の物性の特徴を解明することを目指した。さらに、過冷却液体を塊状として使用することが初めて可能に

なったことにより、ニュートン粘性流動の精緻な測定とこれに基づいた機構解明が可能になると共に、種々な3次元・複雑形状材への加工性の基礎を明らかにするための研究を行なった。このために、過冷却金属液体やバルク金属ガラスの構造と生成支配因子、相変態、制御因子および諸物性を解明することが可能になり、またこれらの成果に基づいて安定性のより高いバルク金属ガラスの創製と新しいバルク金属ガラスの成分探索を行なえるようになってきた。そこで、我々は次の5つの切り口が重要であると考へ研究を進めてきた。

- 1) 安定化過冷却金属液体の成分の特徴の解明ならびに成分系と形成能の計算論予測法
- 2) 安定化過冷却金属液体の原子配列の成分、温度、時間による変化の高分解精度X線その場解析法
- 3) 安定化過冷却液体の結晶や準結晶への相変態の特徴と変態前後での構造相関性の解明を行なう高分解能電子顕微鏡その場観察法
- 4) 過冷却金属液体の安定化極限の支配因子を見極めるための制御因子の実験的調査
- 5) 新しい安定化過冷却金属液体の探査研究と有用物性の実測
 - (1) 今日までに見出されている安定化過冷却金属液体は必ず3成分以上の多成分系から構成されているが、これらの成分の特徴の計算論的解明を行なう。またバルク金属ガラスが生成する合金系とその組成範囲およびガラス形成能の計算論予測法の確立を目指す。
 - (2) 種々な合金系の安定化過冷却液体を用いて局所原子配列構造の合金成分による変化を調べ、成分の必要性と安定化要因との関係を調べる。また、過冷却液体の原子配列の結晶変態への前駆段階、核生成段階、成長段階での変化を異なった温度でその場X線解析法で調べ、安定化の支配因子の解明を目指す。
 - (3) 過冷却液体の高い安定性ならびに特別な元素を添加して意図的に安定性を低下させたバルク金属ガラスにおいて最初に析出する結晶あるいは準結晶相の合金成分や組成による変化を相構造や核生成・成長の速度理論的観点より調べる。また、ガラス相の局所原子配列と結晶や準結晶の原子配列との対応性を調べ、ガラス相や過冷却液体の安定性を相変態の立場から解明を行う。
 - (4) 金属過冷却液体が結晶化をおこす臨界冷却速度が最も小さい極限に安定化した過冷却液体を探索する。また、それを用いてできる限り大形状のバルク金属ガラスを作製し、その構造や相変態を調べることにより、安定化を高めるための支配因子の解明を行なう。
 - (5) これまでに得られている過冷却液体の安定化因子に基づいて、新しい高安定性過冷却液体金属系を見出すための探査研究を行い、得られたバルク金属ガラ

スの特性を調査し、バルク金属ガラスの共通する固有特性と合金組成に依存する特性を調査し、工業材料として有用な新構造バルク金属を創出するための基礎的データを得る。

各研究グループの概要

本プロジェクトでは、前項で解説した (A) 計算論的アプローチ、(B) 高分解精度 X線回折によるその場構造解析実験、(C) 高分解能 TEMによるその場相変態観察実験、(D) 安定化制御因子の実験的究明、(E) 新しい金属ガラス創出と有用特性の探査的研究の 5つの研究手法を有機的に組み合わせ、3 研究グループに分かれ研究を進めた。3 グループはそれぞれ (A) と (B) と (D)、(B) と (C) と (D)、(C) と (D) と (E) の研究手法を重点としたものになっている。各グループの主な研究テーマとメンバー構成を下記に示す。

1) 過冷金属構造グループ

研究テーマ

1. Fe 基金属ガラスの局所構造と相変態
2. Zr-Al-Ni 金属ガラスのガラス遷移点から過冷却液体域での局所構造変化
3. In-house X線異常散乱法および迅速 X線回折法による連続冷却相変態挙動の解明
4. 貴金属添加 Zr 基金属ガラスのガラス相からのナノ準結晶化過程における短距離局所構造変化
5. 金属ガラス組成域の計算予測とガラス形成能支配因子

研究員

今福宗行、進藤卓嗣、笠井正之、中山正雄、北田信、黒川浩史、佐藤成男、矢尾板憲一

2) 過冷金属変態グループ

研究テーマ

1. 高いガラス形成能を有する Zr 基金属ガラスにおけるナノ準結晶相の生成と核生成・成長解析
2. Zr 基金属ガラス中の二十面体局所構造の直接観察と解析に基づく過冷却液体の安定性と二十面体局所構造の相関
3. メカニカルアロイングによる広い過冷却液体領域を有する新しい金属ガラスの創製と非平衡結晶相への相変態の解析

4. Hf 基バルク金属ガラスの生成とナノ準結晶変態

研究員

才田淳治、モハメッド・シェリフ、松下光英、李春飛、木南昌也

3) 過冷金属制御グループ

研究テーマ

1. Pd 基大型バルク金属ガラスの創製ならびに過冷却液体の支配因子と安定化の力熱学的考察
2. Pd 基金属ガラスの組成最適化と結晶化の速度論的検討
3. 高分解能 TEM および走査型レーザー顕微鏡による Pd 基合金過冷却液体の結晶化その場観察
5. 鉄基、銅基およびニッケル基バルク金属ガラスの創製と性質
6. 高いガラス形成能を有する Mg 基および Ca 基金属ガラスの生成とその作製方法
7. Pd 基合金の液相、過冷却液体相、結晶相およびガラス相の比容積
8. Zr-Al-Ni-Cu 金属ガラスの粘性流動に及ぼす準結晶相析出の影響
9. Ti と Ni 基金属ガラス合金の作製、熱的安定性、結晶化挙動および機械的性質
10. 鉄基バルク金属ガラスの開発と磁気特性
11. Microstructure and Mechanical Properties of Pd-Ni-Cu-P Glassy Alloys with and without alloying additions
12. 長周期構造を有する急速凝固 Mg 基結晶質合金

研究員

西山信行、網谷健児、石原知、馬朝利、張偉、王立民、範滄、金星圭、小柴寿人、堀野まき、曹鍾虎、金志薫、沈宝龍

研究成果

この5年間を通じ、Journal of Applied Physics, Applied Physics Letters, Physical Review, Philosophical Magazine Letters, Acta Materialia, Journal of Materials Research, Metallurgical and Materials Transactions, Materials Science and Engineering, Materials Transactions, Scripta Materialia 等に論文が掲載された。

具体的には、金属—半金属系の代表系である Fe 基金属ガラスや金属—金属系の代表系である Zr 基金属ガラスの局所原子配列の解明、Zr 基金属ガラスの過冷却液体から結晶や準結晶の初期析出段階での局所構造変化の解明、迅速 X 線回折や In-house X 線異

常散乱技術開発による過冷却金属液体の連続冷却相変態挙動の解明、金属ガラス組成域の計算論予測とガラス形成能支配因子の決定、Ti 基、Zr 基、Hf 基バルク金属ガラスからの結晶や準結晶の析出の速度論的解明と各相析出の支配因子解明、Zr 基金属ガラス中の 20 面体局所構造の直接観察と計算論解析、Pd 基過冷却液体の全温度域での熱力学物性の実測とそれに基づいた安定化の支配因子の決定、高分解能 TEM および走査型レーザー顕微鏡による核生成および結晶析出のその場観察解明、過冷却液体の粘性流動の機構解明、また、計算論予測や安定化機構を実証するために、Pd 基合金において 0.06K/s にも達する高ガラス形成能の創出、新しい Fe 基、Co 基、Ni 基、Ti 基、Hf 基、Zr 基、Mg 基、Ca 基などの金属ガラスの創出、粘性流動機構に基づいたナノスケール高精度表面印形や Fe 基合金のバルク材への固化成形化と優れた磁気特性の発現に成功した。さらに高ガラス形成能の実証として直径 72mm φ、高さ 80mm の円柱や直径 40mm φ、長さ 200mm の丸棒状バルク金属ガラスが作製できることを実証した。

今後の展望

過冷却金属液体の安定化に関する計算論予測と実験データを基礎にして、過冷却液体が安定化をおこすための原子配列、安定化液体の結晶や準結晶への相変態、および安定化の制御を解き明かす機構が構築できた。具体的には、安定化液体を得るためには、互いに 12%以上の原子寸法差をもち、且つ負の混合熱をもった 3 成分以上の合金でおきること、Zr 基、Hf 基、Ti 基の金属 - 金属系では 20 面体原子配列を有していること、Fe 基の金属 - 半金属系では 3 角プリズムが連結したネットワーク構造となっており、高稠密充填、新局所原子配列および長範囲引力相互作用の特徴を有しているとまとめられる。この成分ルールの有効性が構造、相変態、制御、計算論予測の立場からも実証されたことにより、今後このルールに基づいて、新しいバルク金属ガラスの開発を続けていく。また、新バルク金属ガラスの有用な特性の研究を続けて、新金属材料としての工業化を果たしていきたいと考えている。さらに最近の 1 年間に続々と見出されている Cu 基、Ni 基、Ti 基、Hf 基、Ca 基などの新しいバルク金属ガラスにおいても構造、相変態、支配因子を調査し、本プロジェクトで見出した安定化の機構と概念をさらに補強し、より確証の高いものにしていきたいと考えている。さらに、ごく最近（半年以内）見出した Fe-Si-B-Nb、Fe-Si-B-Ta や Co-Fe-Si-B-Ta 系のバルク金属ガラスは、これまでの如何なるアモルファス合金や金属ガラスでも得れなかった高バルクガラス形成能、高飽和磁束密度、高透磁率、粘性流動加工性を同時に有しており、新しい工業材料として有望視されている。この例に見るように、従来ガラス遷移現象を示さないアモルファス合金で生成にも約 10^6 K/s の冷却速度を必要とし、小物の薄帯しか得られていなかった合金系に過冷却液体の安定化の成分ルールを適用することにより、バルク金属ガラスとして生まれ変わらせる研究は緒についたばかりであり、

今後多くの合金系でバルク金属ガラス化を図ることが出来、より高い価値をもった工業材料を創出していきたいと考えている。最後に、金属ガラスは金属材料でニュートン粘性を示す唯一の材料であり、ナノスケールな表面平滑加工成形用の金属材料として究極の材料とみなすことができ、ナノスケールな表面印形賦与技術の開発により、数百ギガビットからテラビット級の光ディスク高記録密度材料としての広範な用途も期待でき、バルク金属ガラスのナノ精密成形加工技術の開発も今後継続していきたいと考えている。いずれにしても、バルク金属材料として、数千年は結晶構造材料のみであったが、1990年前後よりガラス構造のバルク金属材料を我々は創出しており、日本で生まれ出たこの根本的に新しい金属材料の革新的成果を出来る限り多くの分野で社会に役立つ材料に仕上げていくことは我々の責務と捉えており、今後もこの材料の最新成果を世界に発信し続ける中核拠点としての役割を果たせるよう務めていく決意である。