

金属は熱処理された温度を記憶していた！

～金属ガラス構造の不均一性に迫る～

ポイント

- ・ 金属ガラスの温度記憶現象を世界で初めて発見。
- ・ 金属ガラスに熱処理時に導入された弾性応力凍結現象のメカニズムを解明。
- ・ 均質と考えられがちなガラス構造に存在する不均質性を探る新たなツールとして期待。

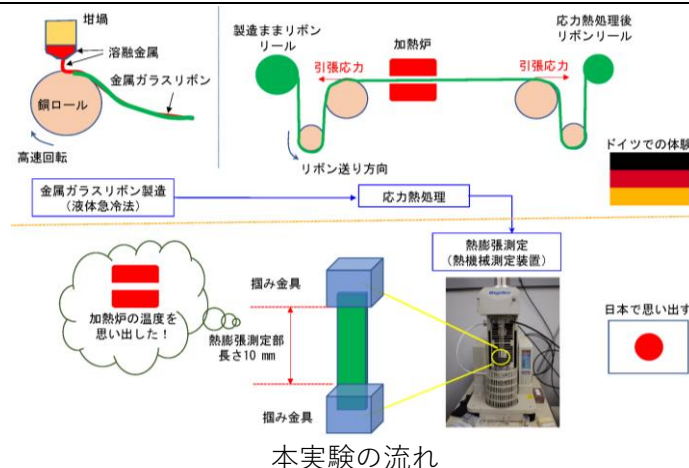
概要

北海道大学大学院工学研究院の大沼正人教授らの研究グループは、応力^{*1}下で熱処理した金属ガラスが熱処理を施された温度を記憶していることを世界で初めて発見しました。

強磁性金属ガラス（アモルファス合金）リボンは、磁気応答性に優れた軟磁性合金として既に応用が進んでおり、ロスが少ない変圧器や高性能モーターへの応用など、低環境負荷を実現する材料としても期待されています。バキュームシュメルツ株式会社（ドイツ）では、この材料に利用目的に合わせた磁気異方性を付与する目的で連続応力熱処理法を開発し、より付加価値の高い材料を製造しています。同社との国際共同研究グループでは、この応力熱処理による磁気異方性の構造的起源を研究し、金属ガラス中に弾性ひずみが凍結されていることをこれまで明らかにしてきました。今回、280～400℃の範囲で熱処理されたリボンの熱膨張測定を行ったところ、凍結された弾性ひずみが解放される温度が初めに行った応力熱処理の温度とほぼ一致するという温度記憶現象を発見しました。金属ガラスは非平衡状態にあるため、熱処理により不可逆的な変化を起こすのが普通ですが、結晶化温度（480℃程度）より十分に低い温度では、最初の熱処理温度を記憶していたのです。さらに、研究グループではこの記憶現象の記憶量や活性化エネルギーの温度依存性から、ガラス構造に特有の空間的不均一構造を起源とするβ緩和現象と関連づけて説明することにも成功しました。

得られた結果は、ガラス構造の重要な要素であるものの実験的な観測が難しい残留ひずみやβ緩和を検討する新たな手法としても有効であり、今後の金属ガラスの特性改善を進める上で重要な知見を提供するものと期待されます。

なお、本研究成果は、2020年9月25日（金）公開の *Physical Review Materials* 誌に掲載されました。



【背景】

強磁性金属ガラス（アモルファス合金）は 1970 年代に東北大学の増本 健名誉教授の研究グループにより、連続的なリボンの生産技術が確立され、基礎・応用両面で様々な研究が行われるなど材料科学分野を日本がリードしてきた大きな原動力となった材料の一つです。また、種々の金属ガラスの中でも変圧トランスやチョークコイル、磁気ヘッド、万引き防止用センサーなど、日常生活の幅広い分野で既に実用材料として浸透しています。

これら軟磁性アモルファス合金は通常、磁場中熱処理などにより目的に合わせた磁気異方性の制御が行われます。応力下熱処理もその一つであり、磁場中熱処理と比べ、印加応力の制御により磁気異方性の大きさを自由に制御可能であるという特徴を有しています。バキュームシュメルツ株式会社の G.Herzer 博士らの研究グループでは、リボンを連続的に熱処理炉内に送り込み、短時間で応力熱処理を行う方法を開発し実用化しています。応力熱処理による磁気異方性（誘導磁気異方性）の誘導は 1970 年代から知られていましたが、その構造的な発現機構は不明でした。

本研究グループでは、2012 年に透過 X 線回折と熱膨張測定により、弾性ひずみが金属ガラス中に凍結されていることを解明しており、今回、この凍結ひずみが再加熱により解放される温度が最初の応力熱処理温度と一致する温度記憶現象を新たに発見しました。さらに、金属ガラスが過去の経験を記憶しているともいふべきこの現象を説明できる構造的起源を提示することに成功しました。

【研究手法】

周期的な構造を持たないガラス構造（アモルファス構造）では、わずかな弾性ひずみを捉えることは一般的には困難です。本研究グループでは、前述のとおり金属ガラス中への弾性ひずみの凍結と再加熱による解放を熱膨張測定で議論できることを指摘しましたが、今回は凍結弾性ひずみ解放過程と応力熱処理温度との関係を熱膨張により検討しました。試料はバキュームシュメルツ株式会社で製造し、応力熱処理にはドイツで本学の研究者も参加して行いました。検討した試料は、応力熱処理を 280～400°C の範囲で行った $\text{Co}_{72.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Mn}_4\text{Si}_5\text{B}_{17}$ 金属ガラスリボンです。本学でこの試料の熱膨張測定を行い、凍結弾性ひずみの解放温度、凍結ひずみ量、活性化エネルギーを検討しました（実験の流れは p.1 図参照）。

【研究成果】

結晶性の材料では、熱膨張測定でほぼ直線的な温度依存性が得られます（図 1（点線））が、測定した金属ガラスリボンではこの直線性からずれ、最も顕著なずれは結晶化による収縮です（図 1（Tx（結晶化温度）））。これは金属ガラスの組成に依存し、製造時の応力熱処理にかかわらず一定です。一方、応力熱処理を行った金属ガラスリボンの熱膨張測定では、点線で示した結晶性材料と比較し、より低温側に顕著なずれが観測されます。図 1 のとおり、このずれが出現する温度は応力熱処理温度ごとに異なり（黒、緑、青、赤の矢印）、これが凍結されたひずみ（伸びひずみ）の解放による収縮です。このことから、熱膨張曲線の温度微分を取ることで 1°C あたりの解放凍結ひずみ量がわかります（図 2）。図 2 のピークは 1°C あたりのひずみ解放量が最大となる温度に対応します。このピーク温度を最初の熱処理である応力熱処理温度に対してプロットしました（図 3）。図 3 のとおり、応力熱処理温度とひずみ解放のピーク温度にはほぼ直線的な関係が観測され、金属ガラスリボンが温度を記憶していることがわかります。このように、金属ガラスはドイツでの体験を日本でも記憶していたのです。

さらに、この解放過程について再加熱時の加熱速度を変化させて活性化エネルギーを見積もったところ、高温で応力熱処理を行った試料ほど大きな活性化エネルギーを示すことがわかりました。以上

の現象は、ガラス構造の特徴の一つである β 緩和現象のモデルを用いて説明できます。すなわち、 β 緩和ではガラス構造中に周囲と比べて密度が低い領域（図4（赤で示した原子で構成される領域））が埋め込まれており、この密度の低い領域が協調運動を起こすと考えられます。温度記憶現象は、この密度が低い領域が周囲の密度が高い領域（図4（青で示した原子で構成される領域））の弾性変形に対して、低密度領域内の原子の再配列により形状を馴染ませることで、試料を冷却し、応力を取り除いた状態でも周囲の弾性変形を支える柱状の役割を果たします。低密度領域を越えた原子の移動が起きない状態では、領域内の粒子が再び協調運動を起こすための活性化エネルギーは変わらないため、観測された温度記憶現象が出現すると考えられます。このように、ガラス構造に特有の緩和現象である β 緩和を生じる微細構造と共通のメカニズムでこの温度現象を説明することにも成功しました。

【今後への期待】

ガラス構造に内在する弾性ひずみは微量であり、非結晶性というガラス特有の構造から実験的に測定することは困難であったため、これまでは分子動力学シミュレーションなどの計算科学的アプローチによる検討に限られてきました。しかし、今回発見した温度記憶現象を利用することで、 β 緩和領域のサイズ分布やそれに伴う弾性ひずみ量について、実験的な検討が進むことが期待されます。実用的には温度記憶させたりポンを各種機器中の接続部分に利用することで、温度が設計許容値以上に上昇した場合、温度記憶現象による収縮で物理的な接続を切断するというような安全装置として利用できる可能性があります。また、温度記憶現象が β 緩和に起因していれば、金属ガラスに限らず幅広いガラス材料でも出現すると予想され、応用範囲が酸化ガラスやポリマー材料までさらに拡大することも期待されます。

論文情報

論文名	Temperature memory effect of stress annealing-induced anisotropy in metallic glasses (金属ガラスの応力熱処理誘起異方性の温度記憶効果)
著者名	Pawel Kozikowski ¹ , Masato Ohnuma ¹ , Ryuichi Hashimoto ¹ , Kodai Takano ¹ , Giselher Herzer ² , Markus Kuhnt ² , Christian Polak ² (¹ 北海道大学大学院工学研究院, ² Vacuum Schmelze GmbH & Co.KG (バキュームシュメルツ株式会社 (ドイツ)))
雑誌名	Physical Review Materials (材料物理学の専門誌)
DOI	10.1103/PhysRevMaterials.4.095604
公表日	2020年9月25日(金)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 大沼正人 (おおぬまさと)
TEL 011-706-6650 メール ohnuma.masato@eng.hokudai.ac.jp
URL <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/qbmat/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092 メール kouhou@jimu.hokudai.ac.jp

【用語解説】

*1 応力 … 物体が外から力を受けた時、物体の内部に発生する力のこと。

【参考図】

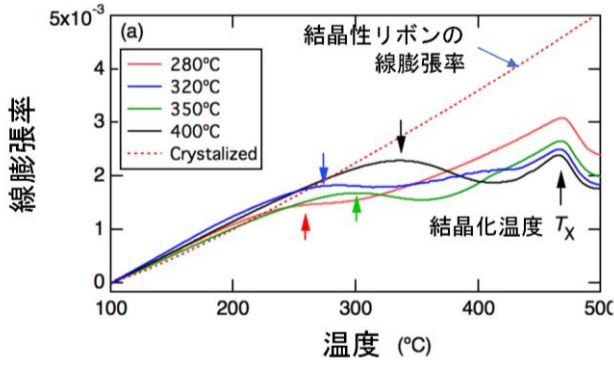


図 1. 種々の温度で応力熱処理したリボンの熱膨張測定結果。

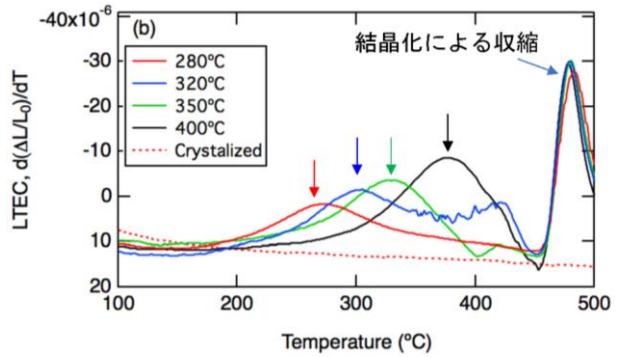


図 2. 種々の温度で応力熱処理したリボンの線膨張係数（図 1 の温度微分）の温度依存性

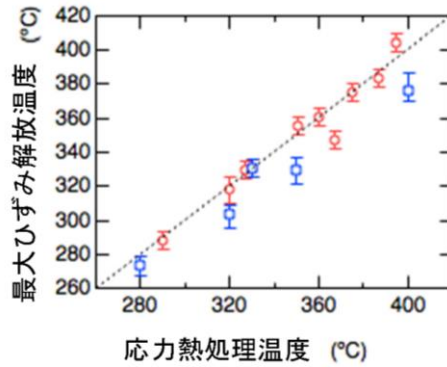


図 3. 応力熱処理とひずみ解放率が最大となる温度（図 2 のピーク温度（↓に対応））の関係。

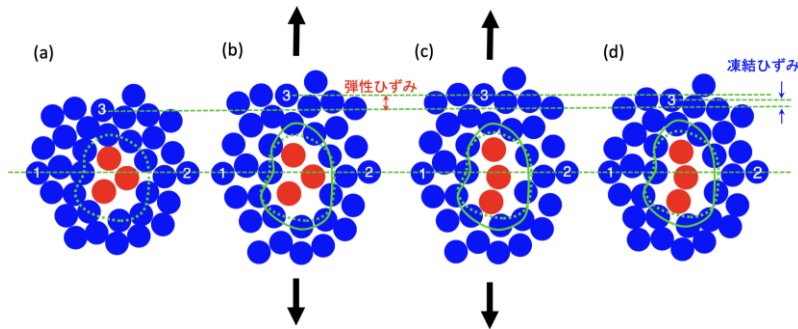


図 4. 温度記憶現象発現のメカニズム。

- (a) β 緩和の構造的起源モデル。点線で囲まれた領域内の低密度領域に含まれる原子を赤色、高密度領域を構成する原子を青色で示した。
- (b) この構造に室温で印張応力を印加した状態。破線は原子 1 と 2 を結び、かつ印加応力と垂直な線。この直線と各原子の距離から弾性ひずみを表現できる。ここでは原子 3 を代表として示し、赤原子・青原子ともに室温では弾性伸びひずみを生じる。
- (c) 応力熱処理を表す。この時、高密度領域の弾性変形に馴染むように低密度領域の原子が協調的運動により再配列する。応力を印加したまま室温に戻した後、応力を除化すると再配列した低密度領域の原子配列が周囲の弾性応力を支える柱の役割を果たす。一連の変化で低密度領域の原子数密度に変化はなく、 β 緩和の活性化エネルギーは変化しない。このため、応力なしで再加熱すると (b) の応力熱処理温度付近において周囲の高密度領域の弾性ひずみを解放するように赤原子の再配列が生じ、温度記憶現象が発現する。
- (d) 応力を印加したまま室温まで冷却した状態。赤で示した原子により応力除化後も弾性ひずみが凍結。