



令和3年6月23日

報道機関 各位

東北大学金属材料研究所
東北大学材料科学高等研究所

ガラス形成の謎に迫る 金属ガラスのハイエントロピー化に伴う 2つのガラス遷移温度のデカップリング現象を観測

【発表のポイント】

- ハイエントロピー化を意図的に促進した金属ガラスにおいて、熱量変化と粘性変化でそれぞれ測定される2つのガラス遷移温度の密接な対応関係が崩壊する「デカップリング現象」を確認しました。
- この研究成果は、ガラス遷移現象の根本的な解明に大きなヒントを与えるものです。

【概要】

固体物理・材料科学における未解決問題として知られるガラス遷移現象は、急冷中の過冷却液体が熱力学的に安定な結晶固体へ凝固せず、長範囲規則性を持たないガラス固体に凍結する現象であり、その根本的な理解に向けて世界中で研究が進められています。金属ガラスは、高強度、高靱性、優れた軟磁性などで知られる一方で、構成原子が異方性の少ない金属結合によって、ほぼ無秩序に凝集した簡単な構造モデルで表されるため、ガラス遷移に関する基礎研究の対象材料としても大いに注目されています。

東北大学金属材料研究所のジャン・ジン特任助教と加藤秀実教授らの研究グループは、米国ジョンス・ホプキンス大学の陳明偉教授（東北大学材料科学高等研究所・主任研究者を兼任）らのグループと共同で、金属ガラスのハイエントロピー化を意図的に促進すると、比熱（熱力学）と粘性率（動力学）の変化から検出される2つのガラス遷移温度の間に存在する密接な対応関係が崩壊する“デカップリング現象”が生じることを初めて明らかにしました。これまでの常識に収まらない今回の実験結果は、ガラス遷移現象の根本的な理解に向けて重要なヒントを与えると考えられます。

この研究成果は、英国科学雑誌「Nature Communications」に英国時間6月22日に掲載されました。

【詳細な説明】

○研究背景

人類は異種金属を混ぜ合わせて合金化することによって優れた材料を見出し生活に役立ててきました。この合金開発の長い歴史において、2004年にハイエントロピー合金(High Entropy Alloy: HEA)という画期的な新概念が提唱されました。これは5種類以上の元素を等モル比かその近傍組成で混ぜ合わせることで配置エントロピー(※1)を意図的に高め、本来、高温域で形成する性能に優れた固溶体相などを、室温近傍まで安定化して手に入れるとした熱力学的戦略に基づいています。この新概念によって、低温で非常に強度が高く、しかも、同様に靱性も高いCantor合金(CrMnFeCoNi)や、逆に、高温域においても強度が低下し難いSenkov合金(VNbMoTaW)等、数々の優れたHEAが見出されています。当初、この概念は面心立方格子(FCC)、体心立方格子(BCC)や六方最密充填格子(HCP)などの結晶系の合金開発に用いられていましたが、近年、非結晶系の金属、すなわち、金属ガラスに適用する研究も進められています。配置エントロピーの増大は、固体のみならず液体(過冷却液体)をより低い温度域まで安定化し得るため、多成分化はガラス形成にとっても有利であるとともに、得られるハイエントロピー金属ガラス(High Entropy Metallic Glass: HE-MG)には、従来の金属ガラスにない新たな性質が見出される可能性があります。

ガラス遷移は、ガラス形成の本質であり、ガラス材料に特有の性質です。ガラス遷移の物理と得られるガラス固体の性質を正しく理解することは困難であり、自然科学における重大未解決課題の一つと位置付けられています。急冷過程は“一瞬”であるため、ガラス遷移温度の検出は容易ではないことから、昇温過程において金属ガラス固体が過冷却液体に遷移する際に、比熱のジャンプが生じる温度を熱力学的ガラス遷移温度 T_g (※2)、また、粘性率が減少して約 10^{12} Pa s に緩和する温度を動力的ガラス遷移温度 T_α (※3)とそれぞれ定義してきました。測定方法は異なるものの、いずれもガラス固体が過冷却液体に遷移した際に生じる物性の変化を検出しており、複数の金属ガラスでガラス遷移温度を比較する場合、他と比べて T_g の高い金属ガラスは T_α も同様に高いため、これらは密接に関連(カップリング)していると考えられてきました。

○成果の内容

本研究では、典型的金属ガラスとして知られる $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG (以降、組成はモル%で表記)と $\text{Ce}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG を等モル比で合金化して急冷することによって $\text{La}_{27.5}\text{Ce}_{27.5}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ HE-MG を作製しました。同様に、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{10}$ と $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{10}$ をベースにして $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{10}$ HE-MG を、更には、 $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{17.5}\text{P}_{20}$ と $\text{Pt}_{57.5}\text{Cu}_{14.7}\text{Ni}_{5.3}\text{P}_{22.5}$ をベースとして $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ HE-MG をそれぞれ作製しました。

図1aは、 $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MGと $\text{Ce}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG および $\text{La}_{27.5}\text{Ce}_{27.5}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ HE-MG を 20 K/min で昇温して得られる示差走査熱量(DSC)分析曲線を示しています。それぞれの熱力学的ガラス遷移温度 T_g が 477 、 469 および 464 K であることから、 $\text{La}_{27.5}\text{Ce}_{27.5}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ HE-MG の T_g は、合金化する前の $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG と $\text{Ce}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG の T_g の間に位置

することが分かります。図 1b は、これら 3 種類の金属ガラスに 1 Hz の強制振動を付与しながら 20 K/min で昇温して得られた損失弾性率曲線を示しています。それぞれの曲線において最も損失弾性率が高いピーク温度が、ガラス固体から過冷却液体に遷移し、粘性率が約 10^{12} Pa s に減少したことを示す動学的ガラス遷移温度 T_{α} に対応しています。La_{27.5}Ce_{27.5}Ni₂₀Al₂₅ HE-MG の T_{α} は、合金化する前の La₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG と Ce₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG のそれぞれの T_{α} よりも高い温度であることが分かります。

図 1b 内の挿入図にまとめたように、比熱変化から検出したガラス遷移温度 T_g の大小関係は、Ce₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG < La_{27.5}Ce_{27.5}Ni₂₀Al₂₅ HE-MG < La₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG の順番であり、粘性率変化から検出されるガラス遷移温度 T_{α} にも同様の大小関係が予想されますが、実際には、Ce₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG < La₅₅Ni₂₀Al₂₅ MG < La_{27.5}Ce_{27.5}Ni₂₀Al₂₅ HE-MG となって、ハイエントロピー化した La_{27.5}Ce_{27.5}Ni₂₀Al₂₅ HE-MG の T_{α} のみが高温域にシフトするデカップリングが確認されました。このようなデカップリングは、Zr₅₀Cu₂₀Ni₂₀Al₁₀ と Ti₅₀Cu₂₀Ni₂₀Al₁₀ と、これらを基に作製した Ti₂₅Zr₂₅Cu₂₀Ni₂₀Al₁₀ HE-MG の間にも、Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{7.5}P₂₀ と Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5} と、これらを基に作製した Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ HE-MG の間にも同様に生じることを実験的に明らかにしました。

当モル分率組成近傍のハイエントロピー金属ガラスには、比較的均質性が高く細やかなドメイン構造が発達していることが組織観察によって判明しました。これは、高い配置エントロピーによって熱力学的安定性を増した過冷却液体において、動的不均質性が低減され、そのままガラス固体に凍結したことに起因すると考えられます。平均約 2 nm の領域サイズは、せん断誘起変態領域 (Shear Transformation Zone: STZ) として働き、粘性流動 (α 緩和) の素過程となる局所緩和 (β 緩和) を引き起こすと考えられます。温度上昇に伴ってこの STZ の数密度と大きさが増大して臨界状態に達し、複数の STZ 同士が繋がる結果、明瞭な α 緩和に発展して粘性流動が生じます。図 2b と図 2c は構造とエネルギーの視点に基づいて、 β 緩和とこれらが連結して得られる α 緩和の関係を模式的に示しています。HE-MG の小さな STZ は、これが α 緩和に資する臨界サイズに成長する迄により多くの熱エネルギーを必要とし、更には、ハイエントロピー合金特有のスラギッシュ拡散は、これら STZ の広範囲に及ぶ連結をさらに困難にするため、 α 緩和の活性化エネルギーが増大する結果、 T_{α} が高温側にシフトしたものと予想されます。

○意義・課題・展望

5 成分以上の等モル分率組成近傍といった「ハイエントロピー合金」の概念は結晶系金属材料の開発に適用されて研究開発が進められてきました。最近、この新概念を非結晶系金属材料、すなわち、「金属ガラス」に適用し、これら 2 つの概念を併せ持つ新たな合金を開発し、新奇な性質を見出す研究に注目が集まっています。本研究の実験結果によって、比熱(熱力学)と粘性率(動力学)の変化から検出される 2 つのガラス遷移温度に見られた密接な対応関係が、ハイエントロピー化を意図的に進めることによって崩れることが初めて示されました。この現象は、ハイエントロピー金属ガラスの組織観察から、そのより均質化したガラス構造に起因し、ハイエントロピー合金のコア効果の一つとして知られるスラギッシュ拡散も関与している

と考えられます。しかしながらこれらの要因以外にも、異種原子同士の化学的または幾何学的な相互作用の影響なども考えられるため、更に、多くの種類の金属ガラスを用いて系統的に研究を重ね、その一般性を検証する必要があります。いずれにしても今回実験的に示された熱力学的および動力学的ガラス遷移温度のハイエントロピー化に伴うデカップリング現象は、物質のガラス遷移を根本的に理解する上で重要なヒントを与えていると考えられます。

○発表論文

雑誌名: Nature Communications

英文タイトル: Decoupling between calorimetric and dynamical glass transitions in high-entropy metallic glasses

全著者: Jing Jiang, Zhen Lu, Jie Shen, Takeshi Wada, Hidemi Kato & Mingwei Chen

DOI: 10.1038/s41467-021-24093-w

○専門用語解説(注釈や補足説明など)

※1 配置エントロピー

系が取り得る原子配置の場合の数に関係づけられる熱力学的状態量。多くの元素が等モル比で混ぜ合わされるほど大きな値をとる。

※2 熱力学的ガラス遷移温度 T_g

昇温されたガラス固体が、過冷却液体に遷移するガラス遷移温度を、比熱が急激に増大する温度から定義したもの。

※3 動力学的ガラス遷移温度 T_α

昇温されるガラス固体が、約 10^{12} Pa s の粘性率にまで減少して過冷却液体に遷移するガラス遷移温度を、強制振動を付与した動的機械試験で得られる最大内部摩擦ピーク温度から定義したもの。付与する振動の周波数によって、ピーク時の粘性率が異なる。1 Hz を付与した本研究の場合、実際には粘性率が固体と液体の境界とされる 10^{12} Pa s よりも小さい 10^{10} Pa s 程度まで緩和が進行した温度を検出し、異なる合金間でその大小を比較している。

○共同研究機関および助成

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」“ハイエントロピー合金: 元素の多様性と不均一性に基づく新しい材料の学理”(領域番号 6006 代表: 乾晴行)の計画研究課題の 1 つである“ハイエントロピー効果に基づく新材料創製と新機能創出”(18H05452 代表: 加藤秀実)に基づいて進められました。

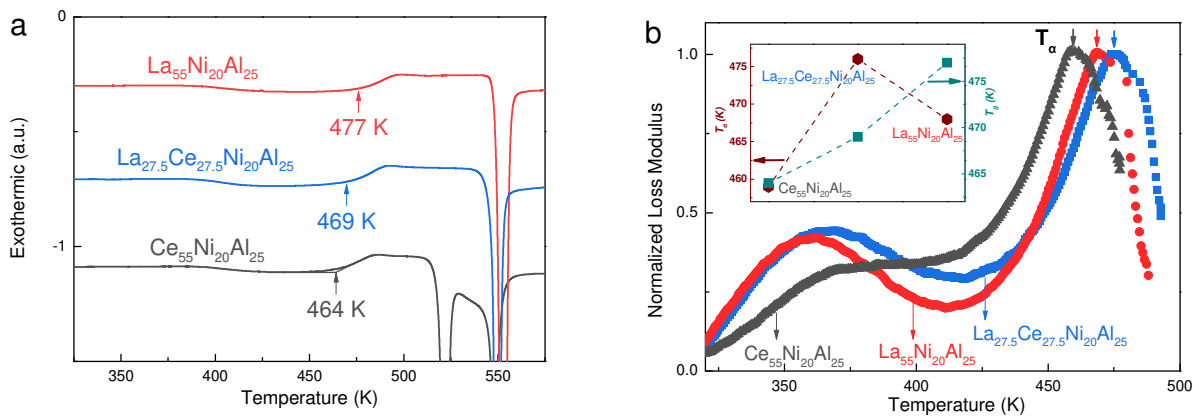


図 1a : $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG と $\text{Ce}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG および $\text{La}_{27.5}\text{Ce}_{27.5}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ HE-MG を 20 K/min で昇温して得られた示差走査熱量分析 (DSC) 曲線 (熱力学的ガラス遷移温度 T_g を矢印で示した)

図 1b : $\text{La}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG と $\text{Ce}_{55}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ MG および $\text{La}_{27.5}\text{Ce}_{27.5}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{25}$ HE-MG に 1 Hz の強制振動を付加し、3 K/min で昇温して得られた損失弾性率曲線(それぞれ最大値で規格化し、動力学的ガラス遷移温度 T_α を矢印で示した。また、挿入図は組成変化に伴う T_g と T_α の変化を示している)

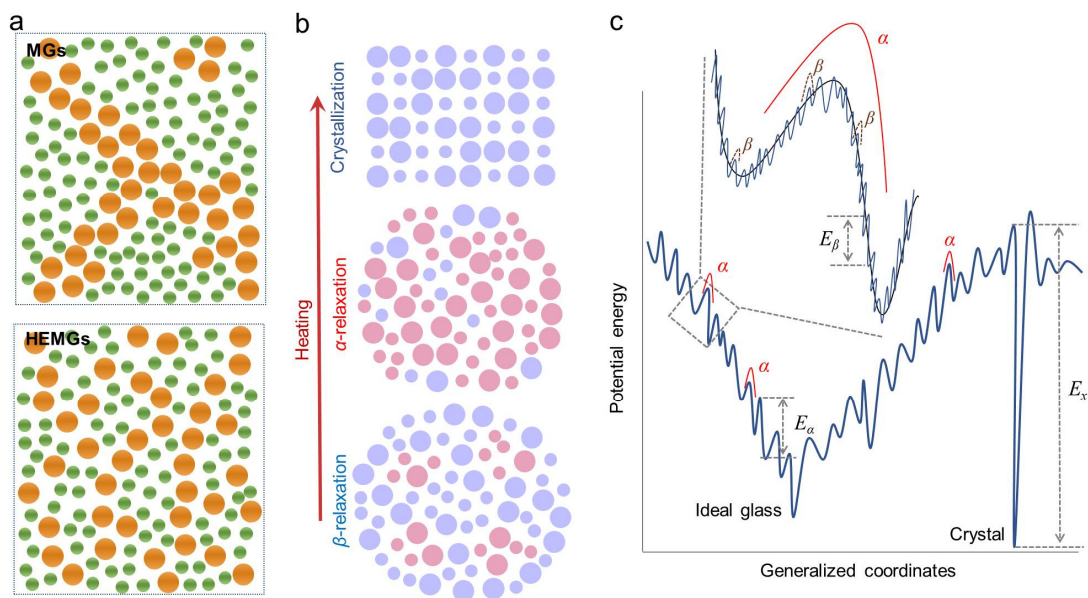


図 2a : 従来の金属ガラス (上) とハイエントロピー金属ガラス (下) の構造の違いを示す模式図。エネルギー分散型 X 線分光解析 (EDS) によって、ハイエントロピー金属ガラスは、比較的均質性の高い組成分布を有することが分かりました。これは多元素・当量率近傍組成による高配置エントロピー化に起因すると考えられます。

図 2b : 温度上昇に伴うせん断誘起変態領域 (STZ) の成長と緩和挙動との関係を示す模式図。

図 2c : 金属ガラスのエネルギーランドスケープを示す模式図。β 緩和は固有の大型活性化エネルギーを要する α 緩和の可逆的なホッピングイベントに対応し、α 緩和は、異なる大型活性化エネルギー間を跨ぐ不可逆的なホッピングイベントに対応することを示しています。

本件に関するお問い合わせ先

◆研究内容に関して

東北大学金属材料研究所

非平衡物質工学研究部門

教授 加藤 秀実(カトウ ヒデミ)

TEL:022-215-2110 FAX:022-215-2111

Email:hikato@imr.tohoku.ac.jp

◆報道に関して

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL:022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email:imr-press@imr.tohoku.ac.jp

東北大学材料科学高等研究所 広報戦略室

TEL:022-217-6146

Email:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp