

研究課題名

メゾスケール構造制御による高強度ナノ結晶合金および金属ガラスの開発

研究代表者名

兵庫県立大学大学院工学研究科・山崎 徹

研究分担者名

宇部工業高等専門学校・藤田和孝, 徳永仁夫, 東北大学金属材料研究所・横山嘉彦, 加藤秀実
 兵庫県立大学大学院(院生)・荻野洋行, 森毅, 辻芳学, 島田祐貴, 上野 景子, 高島佐衣, 平山恵里,
 宇部工業高等専門学校(専攻科生)・新田勇平, 三隅孝祐, 水津泰士, 河村祐平, 笹原祐一

1. はじめに

ナノ結晶合金や金属ガラス合金は優れた機械的特性を有するとともに極めて均質な材料であり、次世代のナノ・マイクロマテリアルとして注目されている。しかしながら、これら材料は硬質材料であり、一般に、塑性変形中の加工硬化は生じない。このため、これら材料は引張変形中には Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形を生じて、脆性的に破壊する。このため、ナノ結晶材料中に粗大な延性のある粒子を分散させたり、金属ガラス中にデンドライド状の延性のある金属析出相等をマイクロスケールで析出させ、高強度と高延性を同時に発現させる方法が提案されており、Prof. E. Ma や Prof. D. H. Kim らを先駆者として、多くの試みが報告されているが¹⁻⁴⁾、これらの組織制御では圧縮試験下では一定の効果が見られるものの、母相の劣化を招き、引張条件下での脆性的挙動の防止には至っていない。また、マイクロオーダーの材料の不均質性が生ずることから、マイクロマテリアルとしての利用には不向きとなる。さらに、従来からのマイクロマテリアルは主として Si のみが実用材料として利用されているが、本質的に脆いため、延性のある金属材料の開発が望まれている。

本研究では、電解析出法及び液体急冷法を利用して、ナノ結晶合金や金属ガラス合金中に、「メゾスケールの偏析構造」を形成させるとともに、大きな塑性変形性能を発現させるためのメゾスケール構造の最適化と、その塑性変形機構を明らかにする。

2. 研究経過

本申請者の山崎らは、電解析出法を用いた高強度 Ni-W 系ナノ結晶合金を開発し⁵⁻⁸⁾、Ni 含有量を増加させていくと、4000GPa に迫る超高引張強度を示しつつ、加工硬化を伴う塑性変形の発現を見出している。TEM 観察によると、平均粒径が 5~10nm のナノ粒子が集合しサブミクロンレベルの 2 次粒子を形成している。このナノ粒子集合体の界面部分は厚さ 20~30nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ界面組織が形成されており、メゾスケールの網目状偏析構造が形成されている。このような、「メゾスケールの網目状偏析構造」の形成により、軟質の Ni-rich ナノ界面層が変形パスとして作用し、引張塑性変形能と加工硬化性能を発現させると推定している。一方、高強度の金属ガラスについても、引張試験条件下では塑性変形を殆ど示さないが、横山、山崎らにより、Zr 基金属ガラスの合金組成を、亜共晶組成側にシフトさせると、構造緩和中の脆化が大きく抑制されること、また、藤田、横山らにより、引張条件下での塑性変形の発現も観察されている⁹⁻¹⁰⁾。最近の研究からも、金属ガラス中に弾性率の高い領域と低い領域がメゾスケールに混在していることが推定されており、合金組成の亜共晶化により、金属ガラス中にもメゾスケールの不均一組織が形成されている可能性が考えられる。

3. 研究成果

3-1. 電解析出 Ni-W 合金の組織¹¹⁾

Fig. 1 に、電解析出法により作製した Ni-W 合金の表面形状の SEM 観察結果を示す。ここでは、電析基板となる Cu 板の表面粗さをエッチング処理により変化させ、電析 Ni-W 合金の表面形状に与える影響をしらべた。Ra=4.5nm の光沢 Cu 基板表面上にアモルファス Ni-22.3 at. % W 合金を電析すると光沢な表面形状の電析膜の形成が観察されたが、Ra=3.0nm の光沢 Cu 基板であってもナノ結晶組織を有する Ni-16.9 at. % W 合金を電析すると、網目状の表面組織が観察され、その粒径は約 0.5 μm 程度であった。Cu 基板表面粗さを大きくすると、その表面に電析した Ni-W 合金の表面の網目状組織も大きくなるのが観察され、Cu 基板表面粗さを Ra=65 nm まで大きくすると、Ni-W 合金表面に現れる網目状構造も粒径 5μm 程度まで拡大した。

Fig. 2 に、電解析出 Ni-W 合金の高分解能 TEM 観察結果を示す。アモルファス Ni-22.3 at. % W 電析合金の制限視野電子線回折図形においては、Fig. 2 (a), (b) に示すように、ブロードなデバイリングが認められ、明視野像もアモルファス構造特有の無特徴な組織が観察される。一方、Ni 含有量が増加し、Ni-16.9 at. % W 合金の場合では、Fig. 2 (c), (d) に示すように、サブミクロンレベルの粒組織が見られるようになり、その界面部分は、厚さ 20~30nm 程度の Ni が高濃度に偏析したナノ界面組織の形成が見られ、

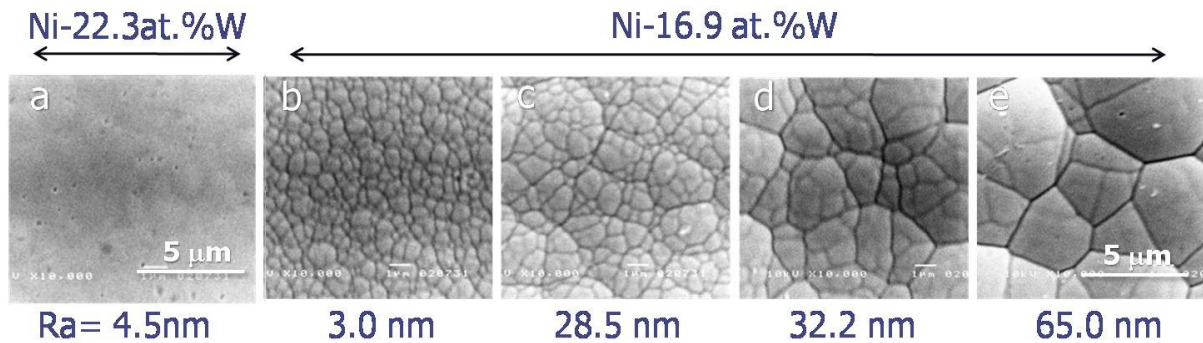


Figure 1 Scanning electron micrographs of surface morphologies of amorphous and nanocrystalline Ni-W electrodeposits. R_a -values indicate the average surface roughness of the Cu-substrate before electrodeposition.

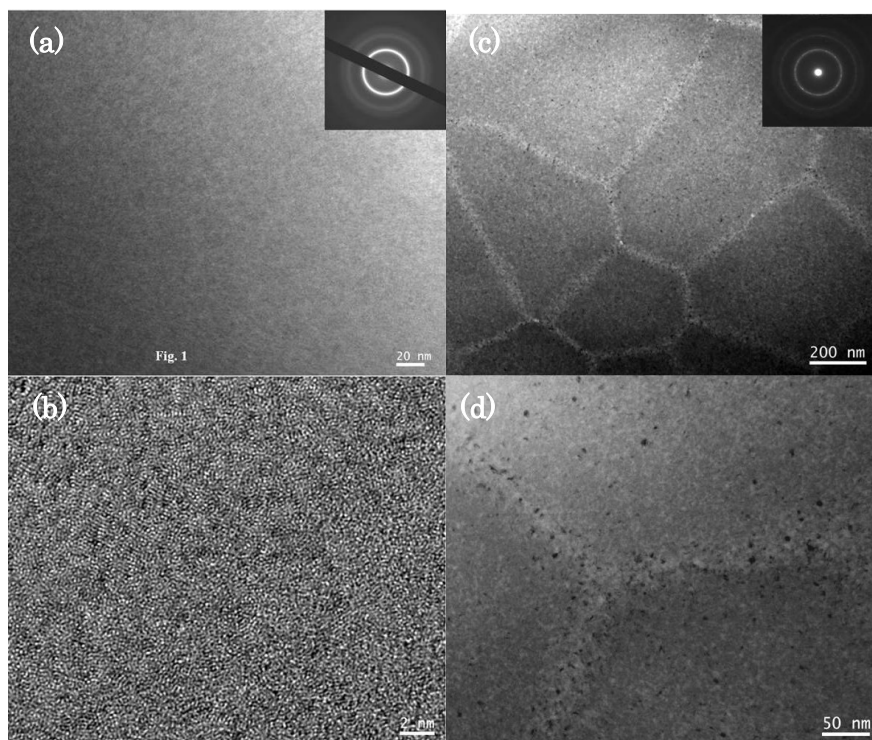


Figure 2 Transmission electron micrographs showing the amorphous Ni-22.3 at. % W (a, b) and the nanocrystalline Ni-16.9 at. % W electrodeposited alloys (c, d). In the nanocrystalline Ni-W alloy, mesoscale grain structure with the grain size of about 500 nm was observed and quite thick grain boundary with 30-50 nm in width was observed.

そのサブミクロン粒子内部は、数ナノメートルサイズのナノ結晶粒子の集合体構造となるメゾスケールの網目状偏析構造が形成されていた。

3-2 電解析出 Ni-W 合金の引張試験¹²⁾

Fig. 3 にアモルファス Ni-22.3 at. % W およびナノ結晶 Ni-16.9 at. % W 電析合金の引張試験により得られた応力-歪線図を示す。両合金ともに、公称破断応力値は、約 2.8 GPa 程度であったが、最終破断までの塑性変形量に大きな差が認められ、アモルファス Ni-22.3 at. % W 合金においては、約 0.2 %程度であったが、ナノ結晶 Ni-16.9 at. % W 合金においては、顕著な加工硬化を伴って約 0.8 %程度の塑性変形が認められた。最終破断面の断面収縮率から、破断時の真応力を求め、図中に×印で示した。アモルファス Ni-W 合金においては、断面収縮率は小さく、破断時の真応力は 3.4 GPa であったが、ナノ結晶 Ni-W 合金においては 30 %の断面収縮率が観察され、破断時の真応力は 4.1 GPa にまで達した。

ナノ結晶 Ni-W 電析合金において観察された顕著な加工硬化を伴う塑性変形能の改善は、Fig. 2 に示した「メゾスケールの網目状偏析構造」の形成により、軟質の Ni-rich ナノ界面層が変形パスとして作用し、引張塑性変形能の改善に寄与したものと考えられる。

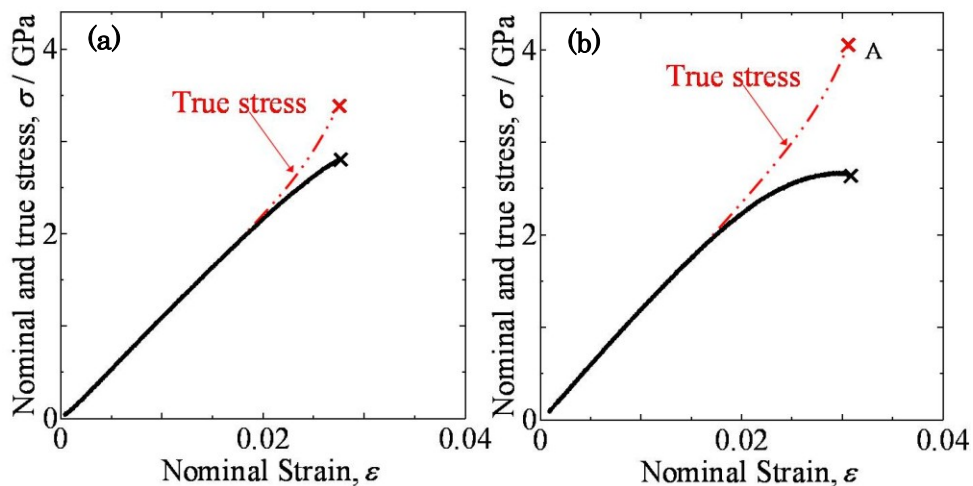


Figure 3 Stress-strain curves obtained by the tensile tests for (a) amorphous Ni-22.3 at. % W and (b) nanocrystalline Ni-16.9 at. % W electrodeposits.

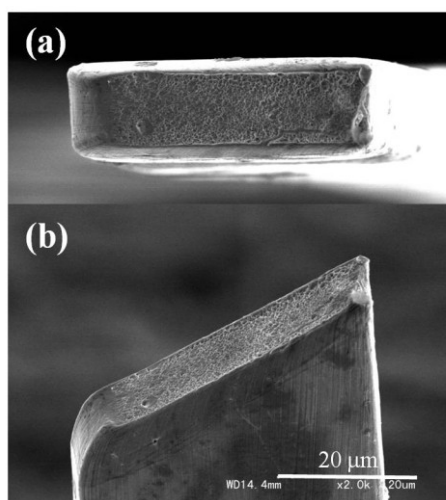


Figure 4 SEM micrographs of the Ni-16.9 at. % W tensile test specimen after fracture, showing the large necking near the fracture surface.

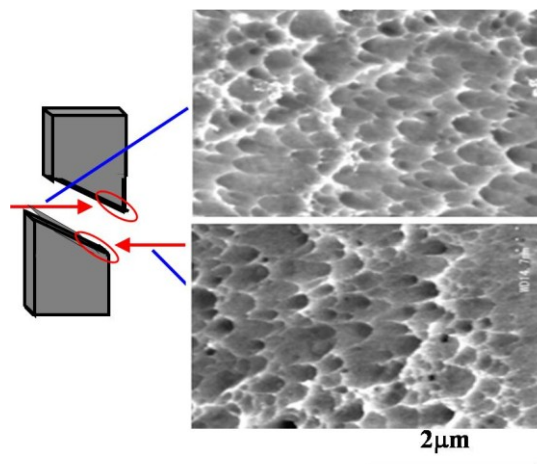


Figure 5 SEM micrographs of fractured surface of the Ni-16.9 at. % W tensile test specimen.

Fig. 4 に、メソスケールの網目状偏析構造を有するナノ結晶組織 Ni-16.9 at. % W 電析合金の引張試験後の試験片形状の SEM 観察結果を示す。破面近傍で大きな塑性変形が生じていることが観察され、最終破断面における断面収縮率は約 30%にも達していた。しかしながら、このような大きな塑性変形は破断面から垂直方向に約 5 μm の距離まで限定されていた。このような塑性変形領域を拡大させることができれば、さらなる引張時の塑性変形伸びが発現できると考えられる。

Fig. 5 に、同試料の引張破断面の SEM 拡大写真を示す。図から明らかなように、破面には延性なディンプルパターンが観察される。この原因として、硬質なナノ結晶合金においても、局所的な塑性変形が生ずることにより、局所的な温度上昇が生じて、破面近傍においては、大きな軟化が生じていることが考えられる。今後は、引張試験における、ひずみ速度と加工硬化発現との関係を検討するとともに、温度上昇による軟化現象との相関性を検討することが必要と考えられる。

3-3 Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と機械的性質

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは優れた機械的性質を示すが、上述のナノ結晶材料と同様に塑性変形時に加工硬化を生じないことから、局所的なせん断帯を発生させて脆性的に破壊する。この変形挙動はせん断帯内部に生ずる過冷却液体の粘度に依存していると考えられ、過冷却液体の粘度を上昇させることにより、金属ガラスのせん断変形を抑制できると考えられる¹³⁻¹⁵。一方、Zr-Cu-Ni-Al 系合金に貴金属元素 (Pd, Pt, Ag, Au) を添加すると過冷却液体中にナノスケールの正 20 面体準結晶相 (I 相) が析出することが知られており、過冷却液体粘度の大幅な増加が期待できる。著者らのこれまでの研究においても、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラスは、約 120K に及ぶ広い過冷却液体温度領域 (ΔT_X) を示すが、この合金に Pd 等の貴金属を微量に添加すると、過冷却液体中にサブミクロンサイズの準結晶を析出し、粘度が大幅に増加することを見出している。

本研究では、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金を基準組成として、種々の貴金属 (Pd, Pt, Ag, Au) を添加した合金を作製し、過冷却液体粘性および I 相析出挙動との関係についてしらべた。また過冷却液体粘度と局所的なせん断帯の形成挙動および機械的性質との関係について検討した。

Fig. 6 に $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ および $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) 合金の DSC 測定結果を示す。ここでは、加熱速度は 40K/min とした。 $Zr_{55+x}Cu_{30-x}Ni_5Al_{10}$ (X=0, 5, 10) 金属ガラスにおいて、Zr 含有量の増加に伴って T_g は連続的に低下し、Zr 含有量が 55 at.% から 65 at.% に増加すると ΔT_x は約 86 K から 119 K にまで拡大した。それに伴って結晶化時の主な析出相は準安定な fcc- Zr_2Ni から安定な Zr_2Cu に変化した。これら合金に Pd, Pt, Ag, Au 等の貴金属元素を 3 at.% 添加したところ、Zr が 65 at.% では過冷却液体領域に I 相の析出がみられたが、60 at.% 以下では I 相の析出はみられなかった。

一方、Zr 含有量の増加に伴って T_g は大きく低下し、 ΔT_x が大きく上昇した。 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスに貴金属を添加すると、発熱ピークの分離を伴った ΔT_x の大幅な減少が確認された。貴金属添加合金の第一ピークは I 相の析出に対応しており、これら I 相は第 2 発熱ピーク温度までに平衡相である Zr_2Cu や Zr_6Al_2Ni 等に変態することを XRD 測定により確認した。

Fig. 7 に各種金属ガラスの過冷却液体の粘度測定結果を示す。過冷却液体領域における粘度の温度依存性は、圧子貫入法により一定荷重条件下で測定した。加熱速度は 400K/min とした。試料形状は $\phi 8$ mm 厚さ約 2mm の円盤状とした。DSC によりガラス転移温度 (T_g) および結晶化温度 (T_x) を測定した。 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金の粘度は温度の上昇とともに大きく減少し、結晶化の開始に伴って上昇した。最低粘度は 8.8×10^5 Pa·s と低い値を示した。一方、貴金属添加による T_g の変化はほとんど観察されず、軟化開始温度は $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金と近い値を示したが、貴金属添加により I 相の析出が生じ、温度上昇に伴う粘度の低下は大きく抑制された。

これら貴金属の添加によって過冷却液体粘性の増加した金属ガラスは、大きな圧縮変形伸びを示すとともに、引張試験結果においても塑性変形伸びが観察された。Fig. 8 に、 $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG の引張試験結果を示す。ひずみ速度が $5 \times 10^{-1}/s$ と速い場合には、約 1500MPa で降伏を生じ、その後は加工軟化を伴って、大きな塑性変形伸びが観察された。一方、ひずみ速度を $5 \times 10^{-4}/s$ まで遅くすると、約 1500MPa 付近の降伏強度付近で僅かな加工硬化を生じるとともに、大きな加工軟化を伴わずに塑性変形を生じていた。

金属ガラスを構造用材料として利用するとき、加工軟化現象の防止は最も重要な課題であり、上述の結果は、この課題を解決する糸口になるものと考えられる。Fig. 8 において、高ひずみ速度においては顕著な加工軟化現象が認められたが、低ひずみ速度において加工軟化の程度が大きく軽減されている。この原因として、塑性変形時に形成された Shear Band 内の過冷却液体が、ひずみ速度が低いほど I 相等の析出に必要な時間的余裕が生じて、過冷却液体の粘度の上昇が生じていることが考えられる。

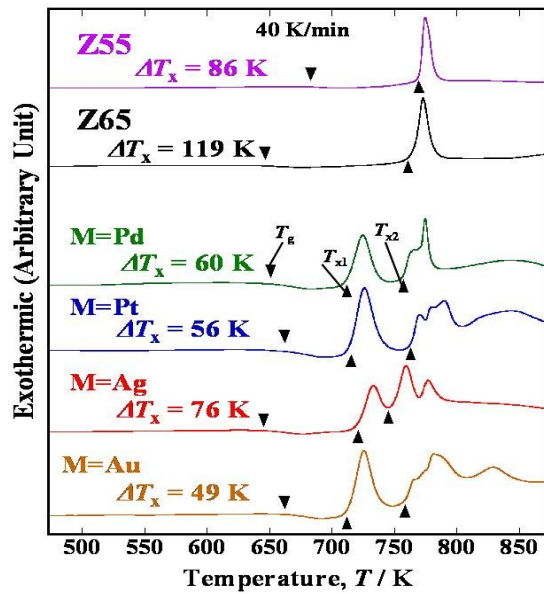


Figure 6 DSC curves of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) BMGs at the heating rate of 40 K/min.

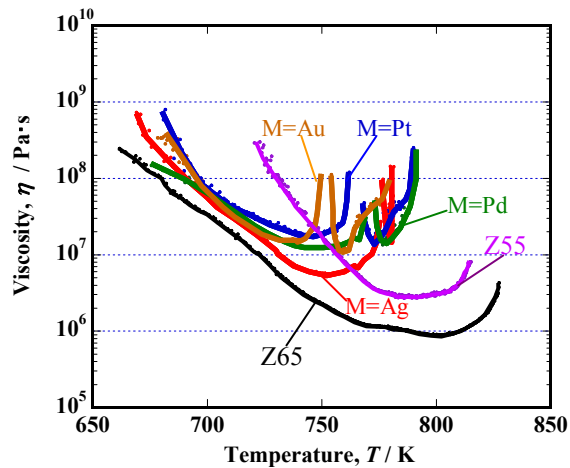


Figure 7 Viscosity of the supercooled liquids of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}M_3$ (M=Pd, Pt, Ag, Au) BMGs at the heating rate of 400 K/min.

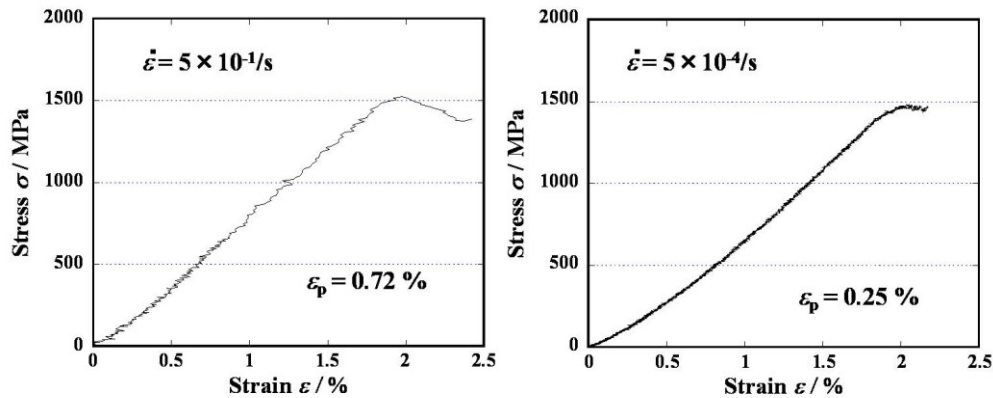


Figure 8 Stress-strain curves obtained by the tensile tests under various strain rates for the $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMGs.

4. まとめ

ナノ結晶合金および金属ガラスは、引張破壊において、一つの貫通した主せん断帯ですべる極めて不均一な変形により塑性変形を生じる。ここで、ナノ結晶合金においては、破断面は延性なディンプルパターンを示し、主せん断帯近傍の数 μm の領域まで大きな塑性変形を拡大させることができ、加工硬化を伴った1%程度の塑性変形を発現させることができた。これは、局所変形時の温度上昇による軟化現象と関係していると考えられ、今後は、ひずみ速度や雰囲気温度と引張時の塑性変形量との相関性を検討することが必要である。一方、金属ガラスにおいては、引張変形時のせん断帯中の過冷却液体の粘度が上がると加工硬化が生じることが期待され、貴金属を添加することにより過冷却液体中に準結晶相が析出しやすくなることにより、粘度を上昇させたところ、顕著な塑性変形の発現と、加工軟化の抑制を実現することができた。今後は、過冷却液体中で準結晶相の析出挙動を制御することにより、明瞭な加工硬化の発現を目指す。

参考文献

- [1] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou and En Ma: Nature: 419, (2002) 912-915.
- [2] S. Cheng, E. Ma, Y. M. Wang, L. J. Kecskes, K. M. Youssef, C. C. Koch, U. P. Trociewitz and K. Han, Acta Mater.: 53, (2005) 1521-1533.
- [3] Y. C. Kim et al., Mat. Sci. & Eng. A: 375-377, (2004) 749-753.
- [4] J. M. Park, H.J. Chang, K.H. Han, W. T. Kim, D. H. Kim: Scripta Materialia: 53, (2005) 1-6.
- [5] T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich and Y. Ogino, NanoStructured Materials, 10, 375-388 (1998).
- [6] T. Yamasaki, Scripta Materialia, 44, 1497-1502 (2001).
- [7] 山崎 徹, 表面技術, 55, 242-247 (2004).
- [8] H. Yokoyama, T. Yamasaki, T. Kikuchi et. al., Materials Science Forum, 561-565, 12965-1298 (2007).
- [9] Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, A. Inoue, Acta Materialis 56, 6097-6108 (2008).
- [10] Y. Yokoyama, K. Fujita, A. Inoue et. al., Philosophical Magazine Letters, (2008), in press.
- [11] T. Yamasaki and K. Fujita, Extended abstract book of the Int. Symp. on Giant Straining Process for Advanced Materials (GSAM 2010), 4 pages.
- [12] K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, Materials Science Forum, 654-656, (2010) 1118-1121.
- [13] T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim, Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1046-1049.
- [14] 山田昌弘、谷本陽佑、山崎 徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久, 材料, 59, 124-129 (2010).
- [15] 城田明典, 徳永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎 徹, 井上明久, 材料, 59, 118-123 (2010).