

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560644

研究課題名（和文） 腐食性水溶液中および低温下で優れた機械的性質を有する金属ガラスの創製

研究課題名（英文） Fabrication of bulk metallic glasses with improved mechanical properties in corrosive aqueous solutions and in cryogenic temperatures

研究代表者

川嶋 朝日（KAWASHIMA ASAHI）

東北大学・金属材料研究所・特別教育研究教員

研究者番号：50005964

研究成果の概要（和文）：

金属材料に引張応力と腐食環境が同時に作用すると、脆性的破壊が生ずる。これを応力腐食割れ（SCC）と呼ぶが、これは安全設計上重要な問題である。そこで金属ガラス（BMG）の SCC 特性を調べた結果、 $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ BMG は食塩水中で SCC を生じないことが判明した。これは世界で初めての発見である。また、低温域（77K）における BMG の機械的性質の測定も試みた。その結果、低温で高強度と高延性が両立するという新しい成果を得た。

研究成果の概要（英文）：

In general, metallic materials suffer brittle fracture when they are under the combined reactions of tensile stress and specific environments. This phenomenon is called stress corrosion cracking (SCC) and very important from the standpoint of safe designing. Accordingly, we investigated SCC properties of bulk metallic glasses (BMGs) in NaCl solutions. It was found for the first time that $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ BMG showed no susceptibility to SCC. The mechanical properties for CuZr- and Ni-based BMGs were also examined at cryogenic temperature (77K). We obtained the new results in which the BMGs possess both high strength and improved plastic train at cryogenic temperatures.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：金属ガラス、機械的性質、応力腐食割れ、低温、塑性ひずみ

1. 研究開始当初の背景

金属ガラスを実用材料として更に広い分野で用いる場合、腐食性水溶液環境での応力腐食割れ、さらには低温における機械的性質の評価が重要である。最近これらの評価が行われ始めているが、問題点も多く十分とはいえない。

（1）応力腐食割れ

我々が報告したりボン状 Fe 基アモルファス合金以外には文献は非常に少なく、特にバルク金属ガラスを扱った例は我々の知る限り報告されていない。金属ガラスの実用化にとって浸潤環境における破壊特性を調べることは不可欠なことである。

(2) 低温における機械的性質

一般に bcc あるいは hcp 構造を有する多結晶金属では温度が低下すると、低温脆性を示すことが知られている。転位を持たない金属ガラスが液体窒素温度(77K)のような低温で脆性を示すのか、これまでのところあまり明確ではない。最近低温における圧縮強度に関する報告が一部 Zr 基金属ガラスを用いて国外で行われているが、研究者により結果が異なっており、国内においては、この種の研究結果は、これまでのところ我々以外の報告はない。したがって Zr 基以外の金属ガラスも含め、圧縮強度のみならず引張強度など、低温における金属ガラスの機械的性質に関する系統的な研究を行い、構造との関連性を明らかにすることは、きわめて重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的はバルク金属ガラスの機械構造部材および生体材料など機能性材料への実用化を念頭に置き、腐食性水溶液環境における応力腐食割れ特性を調べ、その破壊機構を明らかにすることである。これらの結果から、水溶液環境で脆性破壊感受性の低い新しい金属ガラスの開発のための指針を得ることを目標とする。さらに低温における金属ガラスの機械的性質に関する系統的な研究を行い、その構造との関連性を明らかにすることも本研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 試験片

①Zr 基金属ガラス：Zr 量が 50at% の Zr-Cu-Al、Zr-Cu-Al-Ni および Zr 量が 70at% の Zr-Cu-Al-Ni バルクガラス合金を傾角鋳造法により作製した。

②Cu₄₅Zr₄₅Al₅Ag₅ 金属ガラス：①と同様な方法で作製した。

③Ni 基金属ガラス：Ni₆₀Pd₂₀P₁₇B₃ 母合金を B₂O₃ でフラックス処理した後、銅鋳型鋳造法によりバルク材を作製した。

(2) 試験溶液

脱イオン水、0.001~0.5M NaCl および塩化物イオンを含まない 0.5M の Na₂SO₄、NaNO₃ およびリン酸緩衝溶液を作製し、応力腐食割れ試験溶液とした。

(3) 分極曲線の測定

上記溶液中の金属ガラスの電気化学的挙動に関しポテンショスタットを用いて調べた。

(4) 応力腐食割れ試験

低速ひずみ速度引張試験 (SSRT) 機を用いて、上記溶液中、自然浸漬状態で初期ひずみ速度が $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ で引張試験を行った。大気中の破断強度に対する溶液中の強度比を応力腐食割れ感受性として評価した。

(5) 低温における機械的性質の評価

①圧縮および引張試験

島津製作所製の疲労試験機 (サーボパルサー容量 50kN、使用ロードセル 5kN) に特製の真空断熱低温槽と圧縮および引張試験治具を設置して行った。試験温度は 295, 223, 173 および 77K と変化させ、ひずみ速度は $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と変化させた。

②超音波法による弾性率の測定

超音波計測装置を用い、室温から液体窒素温度まで縦波・横波音速、体積弾性率、ヤング率、剛性率、ポアソン比、デバイ温度等を測定し、低温における機械的性質との対応を検討した。

(6) 破面および表面観察

応力腐食割れおよび低温での破壊時の破面の特徴を、SEM を用いて観察した。また同様な方法で試料側面観察を行い、破断面の角度、せん断帯の有無、腐食の特徴を調べた。

(7) 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

低温における塑性ひずみ量の増加の原因を調べるため、せん断帯および破面付近を TEM (JEOL, JEL-2010) 観察した。

4. 研究成果

主な成果は 2 つあり、その一つは耐応力腐食割れに優れた金属ガラスの発見である。他の一つは低温域において強度と延性が同時に発現する事であり、これは金属ガラスの新しい性質である。応力腐食割れおよび低温領域の機械的性質については、それぞれに主として発表論文 [3] と [7] に基づき説明する。

(1) 応力腐食割れ (SCC)

①50Zr 金属ガラスの種々の環境中における SCC 挙動

図 1 に低ひずみ速度試験 (SSRT) 法 (初期ひず

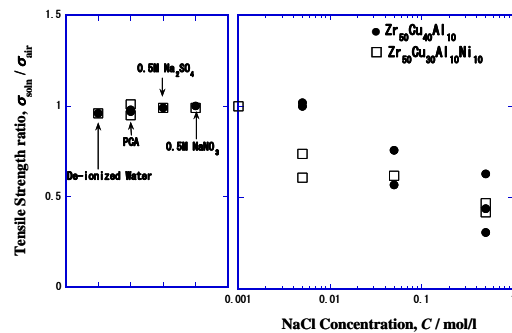


図 1 50Zr 金属ガラスの種々の環境中における SCC 感受性

み速度: $5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) により試験した種々の水溶液中における Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ および Zr₅₀Cu₃₀Al₁₀Ni₁₀ (以下 50Zr と記す) 金属ガラスの SCC 感受性をまとめて示す。大気中を基準とした引張強度比で SCC 感受性を評価した。50Zr 合金は脱イオン水、りん酸塩、硫酸塩および硝酸塩のような塩化物イオンを含まない水溶液中

では SCC 感受性をまったく示さないが、塩化物中では SCC 感受性が高く、その明瞭な塩化物濃度依存性が認められる。破断後の SEM を用いた破面観察によると、0.5M NaCl 中で SCC を生じた 50Zr 合金は大気中での破断角度(約 53°)と破面模様(Vein)とは著しく異なり、引張軸に対し、約 90° で破断し、破面には明瞭なき裂発生点および脆性破面に特徴的な粒状、擬へき開および Chevron 模様が認められた。このき裂発生点は孔食と密接に関連しているようである。

②70Zr 金属ガラスの 0.5M NaCl 水溶液中における SCC 挙動

NaCl 中における SCC 抵抗性を高めるため Zr 量をさらに増加させた亜共晶 $Zr_{70}Cu_6Al_8Ni_{16}$ 金属ガラスを作製し、その SCC 感受性を測定した。図 2 にその結果を示す。70Zr 金属ガラスは 0.5M NaCl 水溶液中

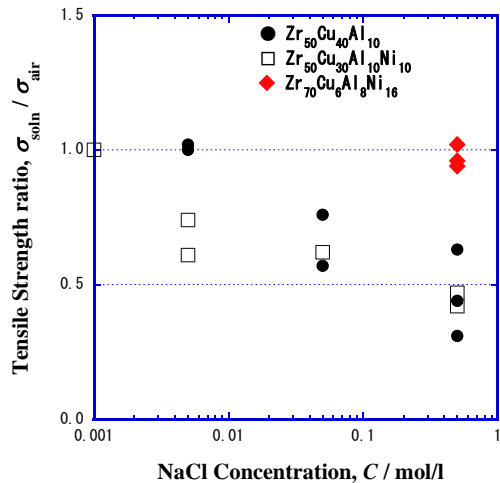


図 2 70Zr 金属ガラスの SCC 感受性

でも耐 SCC を有することが判明した。大気中と同様引張軸に対し約 53° で破断し、また破面には発達した vein 模様が観察された。

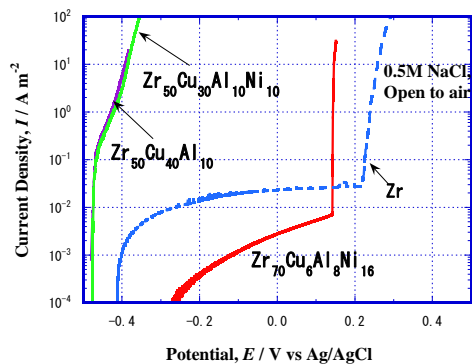


図 3 70Zr 金属ガラスのアノード分極曲線

70Zr 合金の SCC 挙動をより深く理解するために、動電位アノード分極曲線を測定した。その結果を図 3 に示す。70Zr 合金は自己不働態化し、孔食電位も高く、腐食電位では高耐食性を有することが推定される。その不働態保持電流密度はこの環境で安定な純 Zr よりさらに低いことが注目される。一方、SCC 感受性の高い 50Zr 合金はわずかなアノード電位を印加しただけで孔食による電流密度の急激な上昇を示す。実際、腐食電位において 50Zr 合金では多数の孔食が認められたが、70Zr 合金では長時間浸漬しても、ほとんど腐食が認められず、金属光沢を保ったままであった。このように 70Zr 合金の優れた耐食性が耐 SCC 性をもたらしたものと考えられる。したがって、70Zr 金属ガラスは生体・医療材料としての候補材になるものと考えられる。今後の課題として Ni および Cu フリーで耐 SCC 性を兼ね備えた Zr 基金属ガラスの開発が望まれる。

(2) 低温域における機械的性質

①機械的性質におよぼす温度の影響

図 4 に $Ni_{60}Pd_{20}P_{17}B_3$ ガラス合金の種々の温度における応力-ひずみ曲線を示す。最大圧縮

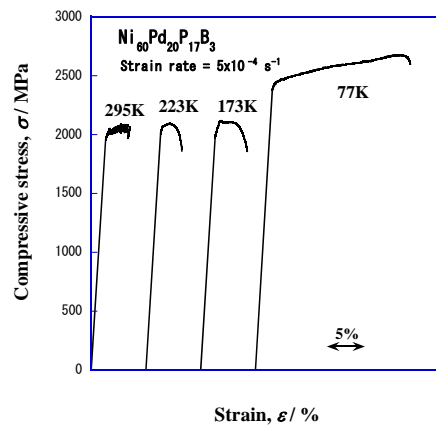


図 4 Ni 基金属ガラスの応力-ひずみ曲線の温度依存性

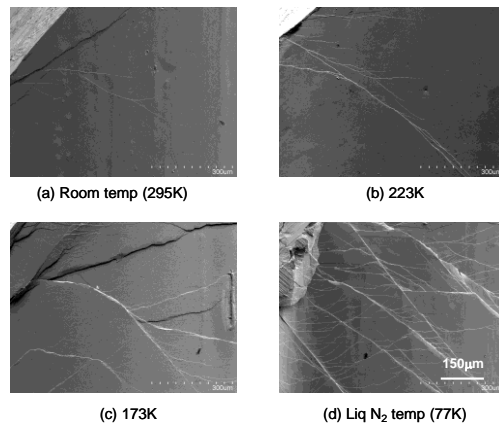


図 5 主き裂近傍の外周面の SEM 像

応力 (σ_m) と塑性ひずみ (ϵ_p) とともに温度の低下とともに明らかに増加する。特に液体窒素温度 (77K) で ϵ_p が顕著に増加しているのは興味深い。すなわち室温では ϵ_p が約 2.6% (平均) であるが 77K では 9.9% (平均)、最大で 17.6% に達した。低温で破断した試験片側面には多数の明瞭なシアバンドが認められた (図 5)。 ϵ_p の著しい増加はこのマルチシアバンドの生成が原因と考えられる。

②低温における弾性パラメータ

低温における機械的性質の変化をより深く理解するために、超音波法を用い低温における弾性パラメータを求めた。その結果、縦・横波音速とも温度の低下とともに増加した。これは低温において金属結合力が高くなることを示唆する。図 6 にヤング率 (E)、剛性率 (G)、体積弾性率 (K)、ラーメパラメータ (λ)

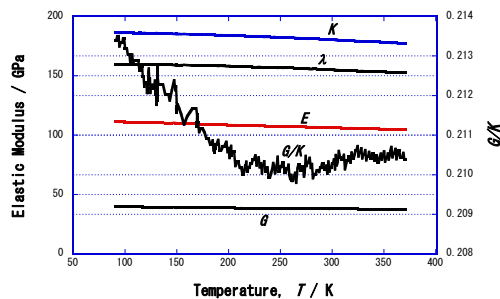


図 6 ヤング率、剛性率、体積弾性率、ラーメパラメータおよび G/K の温度依存性

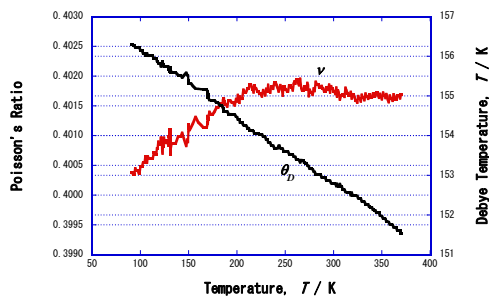


図 7 ポアソン比およびデバイ温度の温度依存性

および G/K の温度依存性を示す。ヤング率および剛性率は温度の減少とともに単調に増加する。すなわち、低温では原子間結合の stiffness が増加し、自由体積の合体がしづらくなり、シアバンドの形成にはより高い荷重が必要となる。その結果、降伏強度および最大強度が増加するものと考えられる。図 7 にポアソン比 (ν) およびデバイ温度 (θ_D) の温度依存性を示す。デバイ温度は温度の低下と

ともに単調に上昇し、一方、ポアソン比は減少する。すなわち、低温では平均原子間距離は減少し、金属ガラスは rigid になる。したがって低温では自由体積は収縮凍結され、この凍結された自由体積の移動度は低下する。その結果、シアバンドの伝播が抑制され、低温で塑性ひずみが増大するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

1. A. Kawashima, Y. Q. Zeng, G. Xie, N. Nishiyama, A. Inoue, Microstructure in a $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ metallic glass compressively fractured at cryogenic temperature, Mater. Sci. Eng. A, 528 (2010) 391-395. (査読有)
2. D. V. Louzguine-Luzgin, A. Vinogradov, S. Li, A. Kawashima, G. Xie, A. R. Yavari and A. Inoue, Deformation and fracture behavior of metallic glassy alloys and glassy-crystal composites, Metall. Mater. Tran. A, published online 17 August 2010. (査読有)
3. A. Kawashima, Y. Yokoyama and A. Inoue, Zr-based bulk glassy alloy with improved resistance to stress corrosion cracking in sodium chloride solutions, Corros. Sci. 52 (2010) 2950-2957. (査読有)
4. M. Matsuura, T. Fujita, A. Kawashima, Y. Q. Zeng, 他 6 名, Local atomic structure of $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{20}$ and $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ bulk metallic glasses and the origin of glass-forming ability, J Alloys Comp., 496 (2010) 135-139. (査読有)
5. A. Kawashima, Y. Yokoyama, I. Seki, H. Kurishita, M. Fukuhara, H. Kimura and A. Inoue, Enhanced tensile strength and plasticity of Zr-Cu-Al bulk glassy alloys at cryogenic temperatures, Mater. Trans., 50 (2009) 2685-2690. (査読有)
6. T. Okuno, A. Kawashima, H. Kurishita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue, Influences of temperature and strain rate on the mechanical behavior of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ bulk glassy alloy, Mater. Trans., 49 (2008) 513-517. (査読有)
7. A. Kawashima, Y. Q. Zeng, M. Fukuhara, H. Kurishita, N. Nishiyama, H. Miki, A. Inoue, Mechanical properties of a $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{17}\text{B}_3$ bulk glassy alloy at cryogenic temperatures, Mater. Sci. Eng. A 498 (2008) 475-481. (査読有)
8. M. Fukuhara, A. Kawashima, W. Zhang, A. Inoue, F. Yin, Low temperature dependence of elastic parameters and internal frictions of glassy alloy $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$, J. Appl. Phys., 103 (2008) 013503. (査読有)

[学会発表] (計 11 件)

1. A. Kawashima, Y. Yokoyama, A. Inoue, Zr-based bulk glassy alloy with low susceptibility to stress corrosion cracking in sodium chloride solutions, ISMANAM 2010, July 6, 2010, Zurich, Switzerland.
2. 郭海、張偉、川嶋朝日、潘登、陳明偉、井上明久、Au 基バルク金属ガラスの低温域における機械的性質、日本金属学会、2010 年 9 月 25 日、北海道大学
3. 川嶋朝日、横山嘉彦、井上明久、Zr 基ガラス合金の応力腐食割れ挙動、日本金属学会、2010 年 3 月 30 日、つくば
4. A. Kawashima, Y. Q. Zeng, M. Fukuhara, H. Kurishita, N. Nishiyama, A. Inoue, Ni-based bulk glassy alloy with enhanced compressive strength and plasticity at cryogenic temperatures, THERMEC'2009, Aug. 27, 2009, Berlin.
5. 松浦 真、川嶋朝日、曾宇喬、木村久道、藤田武志、陳明偉、井上明久、今野一弥、浅田格、金属ガラス $\text{Ni}_{60}\text{Pd}_{20}\text{P}_{20-x}\text{B}_x$ ($x=0-5$) 合金の Pd, Ni 局所構造の温度変化、日本金属学会、2009 年 9 月 17 日、京都大学.
6. 川嶋朝日、曾宇喬、謝国強、西山信行、井上明久、低温で圧縮変形した Ni 基ガラス合金の微細構造観察、日本金属学会 2009 年 9 月 17 日、京都大学.
7. 川嶋朝日、曾宇喬、福原幹夫、栗下裕明、張偉、木村久道、西山信行、井上明久、CuZr および Ni 基ガラス合金の低温域における機械的特性、粉体粉末冶金協会、2009 年 6 月 3 日、京都工芸繊維大学.
8. 川嶋朝日、横山嘉彦、関一郎、栗下裕明、福原幹夫、木村久道、井上明久、Zr 基ガラス合金の低温における引張特性、日本金属学会 2009 年 3 月 30 日、東京.
9. A. Kawashima, T. Okuno, H. Kurishita, M. Fukuhara, W. Zhang, H. Kimura, A. Inoue, Mechanical behavior of $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ bulk glassy alloy at cryogenic temperatures, IUMRS-ICA 2008, December 12, 2008, Nagoya.
10. 川嶋朝日、曾宇喬、栗下裕明、西山信行、三木寛之、井上明久、Ni 基ガラス合金の低温における機械的および超音波特性、日本金属学会 2008 年 9 月 24 日、熊本大学.
11. 福原幹夫、川嶋朝日、張偉、井上明久、殷福星、金属ガラス $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5\text{Ag}_5$ の低温弾性パラメータと内耗、日本金属学会 2008 年 9 月 24 日、熊本大学.

[図書] (計 1 件)

1. 川嶋朝日、低温強度 (新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用、監修 井

上明久) テクノシステム (2009 年) pp. 313-317.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川嶋 朝日 (KAWASHIMA ASAHI)

東北大学・金属材料研究所・特別教育研究
教員

研究者番号 : 50005964

(2) 研究分担者

栗下 裕明 (KURISHITA HIROAKI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号 : 50112298