

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760472

研究課題名 (和文) ワイヤー化形態制御法による金属ガラスの脆性克服

研究課題名 (英文) Improvement of the bending ductility of metallic glasses by the preparation of metallic glass wire.

研究代表者

永瀬 丈嗣 (NAGASE TAKESHI)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・講師

研究者番号：50362661

研究成果の概要 (和文)：

金属ガラス実用化における最大の障害である脆性を克服するため、ワイヤー化形態制御法に脆性を克服した新規金属ガラスワイヤの作製を試みた。その結果、Ni-Nb-M (Zr, Ti, Ta) 合金系において、2GPa を超える引張破断応力と 180° 曲げ可能な優れた曲げ延性をあわせ持つ金属ガラスワイヤの作製に達成した。この Ni 基金属ガラスワイヤは、その優れた機械的性質だけでなく、高いガラス転移温度と耐酸化耐腐食性をも有することから、構造材料用金属ワイヤとして実用化が期待される。

研究成果の概要 (英文)：

Ni-Nb-based binary and ternary metallic glass wires with superior bending ductility and extremely high tensile strength exceeding 2 GPa were prepared by the arc-melt-type melt-extraction method. Continuous metallic glass wires without a thick oxide layer and surface roughness were obtained from $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{M}_{20}$ (M = Ti, Zr, and Ta) alloys. Ni-Nb-M metallic glass wire shows high glass transition temperature as well as superior bending ductility.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：アモルファス材料、金属ガラス、ワイヤ、ファイバー、液体直接紡糸法、熔融抽出紡糸法

1. 研究開始当初の背景

金属ガラスは、従来の金属結晶材料に比べ、同じ合金系であれば約3倍の高強度を有する。しかし、金属ガラスは、高強度構造材料候補

と目されるセラミックス材料・金属間化合物材料と同様、「脆い」という一面も持ち合わせている。「脆性の克服」こそが、金属ガラスの実用化・金属ガラス開発研究成果の社会

還元に対する命題である。しかし、現状の組織制御を中心とした脆性克服法では、根本的な解決法とはならず、結果として、金属ガラスは「高強度ではあるが脆い」という範疇を脱することの出来ない停滞状況にあった。

一方、酸化物ガラスや黒鉛は、バルク材のままでは「高強度であるが脆い」材料ではあるが、ガラスファイバー・炭素繊維に形状を変えると鉄鋼材料を凌ぐ高強度材料へと変貌する。ワイヤー化により、変形モードが「単一シェアバンドからマルチシェアバンド」へ移行し、良好な曲げ延性が発現するためである。さらに、材料の寸法効果による高強度化が達成される。ワイヤー化は、「内部組織を変化させずとも、形状変化による応力場変化により、延性化と高強度化を同時発現させる」手法(図 1)とも言える。金属ガラスのような脆性材料であっても、ワイヤー化によってガラスファイバー・炭素繊維にとって変わる新たな構造材料が生まれる可能性がある。

これまでも回転液中紡糸装置を用いた Fe-Si-B 系金属アモルファスワイヤーの研究・実用化は報告されている。しかし、回転液中紡糸法を用いた場合、高融点・高活性金属ガラスワイヤーの作製は不可能であった。研究申請者は、ワイヤー化による曲げ靱性発現効果に注目し、生体材料として実用化が期待される Ni-Free Zr 基金属ガラスワイヤーの開発を、アーク溶解型溶融抽出紡糸法を用いて、世界に先駆けて達成してきた。アーク溶解型溶融抽出紡糸法を用いれば、回転液中紡糸法では作製不可能な、Ni および Co 系といった高融点・高活性金属ガラスワイヤーの作製が達成できると考えられた。

2. 研究の目的

従来まで金属アモルファスワイヤーの作製に用いられてきた回転液中紡糸法ではなく、アーク溶解型溶融抽出紡糸法を用いて、高強度と高い曲げ延性をあわせ持つ金属ガラスワイヤーの作製を試みた。合金系は、Ni-Nb-M 三元合金とした。

3. 研究の方法

$Ni_{60}Nb_{20}M_{20}$ (Y, Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Cr, Fe, Co, Cu, Al, Si, Sn) 合金において金属ガラスワイヤーの作製を試みた。組成は原子分率である。母合金は、酸素ゲッターとしてチタンを用いた高純度 Ar 雰囲気下におけるアーク溶解法により作製した。溶融抽出紡糸ワイヤーは、アーク溶解型溶融抽出紡糸装置により作製した。図 1 に、アーク溶解型溶融抽出紡糸装置 (NISSIN-GIKEN, NEV-AT3) の装置模式図 (a) と写真 (b) を示す。銅ロールの直径は 200mm であり、60 度のテーパがついている。ロール回転速度は、1000rpm あるいは 2000rpm とした。ロール回転速度 2000rpm の

場合、銅ロールの周速度は 21ms⁻¹ となる。母合金は、Ar 雰囲気下にて、水冷銅ハースの上でアーク溶解にて溶融状態とした。本装置は、回転している Cu ロールの位置の上下方向への移動が可能である。溶融合金の抽出は、回転している Cu ロールの位置を下げ、Cu ロールと溶融合金を接触させることにより行った。溶融抽出紡糸ワイヤーの構成相は、Cu-K α 線を用いた X 線回折法 (XRD)、加熱速度 0.67Ks⁻¹ の示差走査熱分析 (DSC)、光学顕微鏡 (OM) により評価した。表面形態は、OM と走査電子顕微鏡 (SEM) により評価した。引張試験は、インストロン型試験機を用いて、大気中にて、 $4.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ にて行った。引張試験において、応力-ひずみ曲線において、明らかにワイヤーチャック部分でのすべりが観察された場合には、解析から除外した。ワイヤーの延性は、単純な曲げ試験により評価した。180 度曲げ試験可能なワイヤーを、延性を有するワイヤーとした。

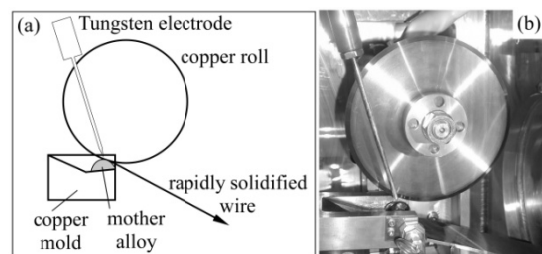


図 1 アーク溶解型溶融抽出紡糸法模式図 (a) と外観写真 (b)。

4. 研究成果

図 2 に、2000rpm で作製された Ni-Nb-Zr 溶融抽出紡糸ワイヤーの外観図を示す。メタリックシルバーの金属光沢を示す、長距離連続細線の作製が可能であった。M=Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Fe, Si において、連続ワイヤーの作製を達成した。



図 2 アーク溶解型溶融抽出紡糸法により作製した Ni-Nb-Zr 溶融抽出紡糸ワイヤー

アモルファス相および金属ガラスの形成について調べるため、XRD および DSC 測定をおこなった。その結果を、図 3 および図 4 に示す。その結果より、M=Ti, Zr, Nb, V, Hf, Ta で

アモルファス相の形成が認められた。また、M=Zr, Ti, Ta では、金属ガラス単相であることが確認された。

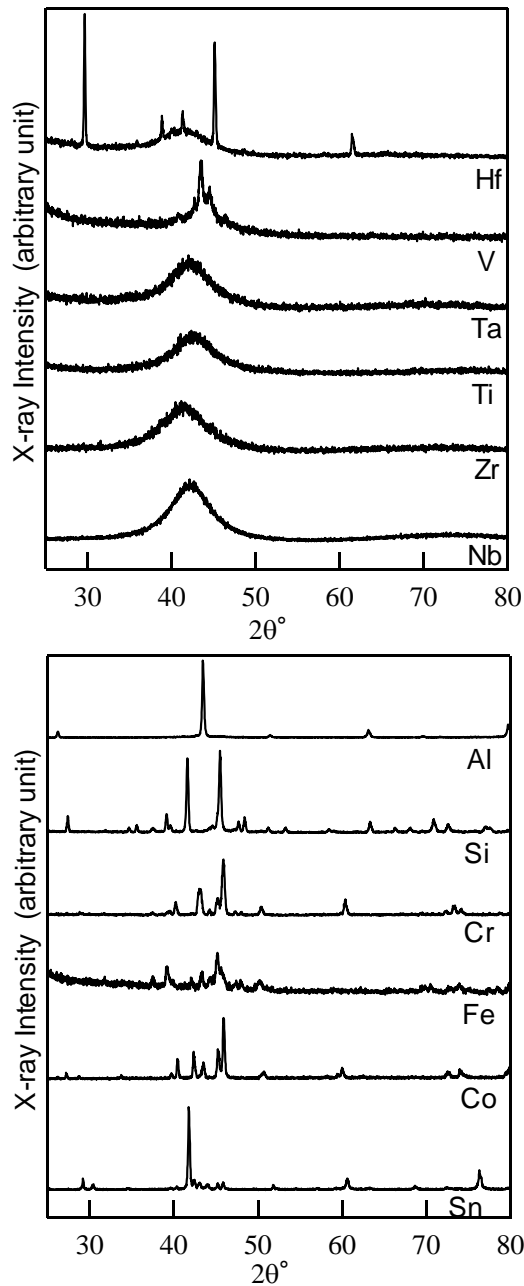


図3 溶融抽出紡糸ワイヤーのXRDパターン

溶融抽出紡糸ワイヤーの表面形態について調べるため、SEM 組織観察を行った。その結果を図5に示す。Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤー(a)では、鏡面構造を有している。一方、アモルファスが形成されない合金系(Ni-Nb-Co)では、結晶析出にともなう表面凹凸の形成が見られる。金属ガラスワイヤーにおける鏡面構造は、ワイヤーのクラック形成起点が存在しないことを意味しており、これは高強度・高曲げ延性の発現に極めて有効である。図6に、Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤー

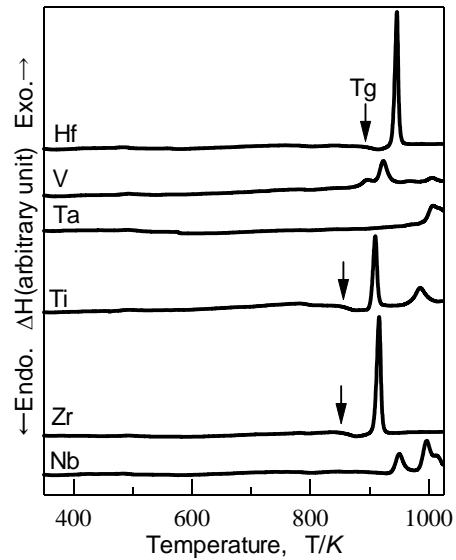


図4 溶融抽出紡糸ワイヤーのDSC測定結果

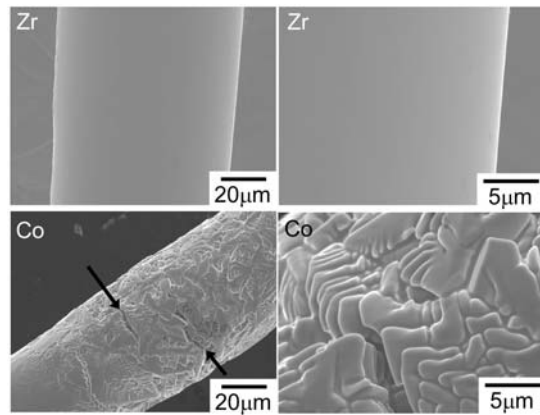


図5 Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーと、Ni-Nb-Co 結晶ワイヤーの表面SEM組織

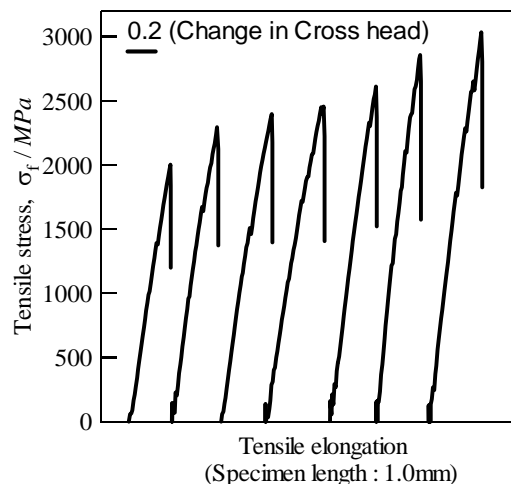


図6 Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーの公称応力-公称ひずみ曲線

の引張試験結果を示す。金属ガラスワイヤーは、塑性変形域を示すことなく破断した。しかし、金属ガラス特有の極めて大きな弾性域

を示した。引張破断強度は、Ni-Nb 二元合金で 2.3GPa、Ni-Nb-Ti で 2.0GPa、Ni-Nb-Zr で 2.4GPa に達した。また、2GPa を超える高い引張破断応力を有するにも関わらず、Ni-Nb 基金属ガラスワイヤーは 180 度曲げが可能であり、高い曲げ延性をも合わせてもっていた。図 7 に、Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーにおける結び目の SEM 写真を示す。矢印の部分に屈曲が存在するものの、高い曲げ延性に起因して、結び目を作製することが可能であった。屈曲部の拡大図では、多数のシエアバンドの存在が確認された。シエアバンドは、単一方法のみでなく、複数の方向に存在しており、また曲りやブランチングの存在も確認される。このようなマルチシエアバンドの存在が、高い曲げ延性の発現の要因であると考えられた。

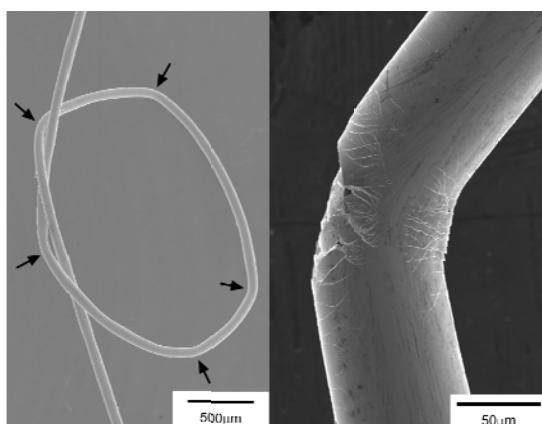


図 7 Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーにおける結び目イメージ

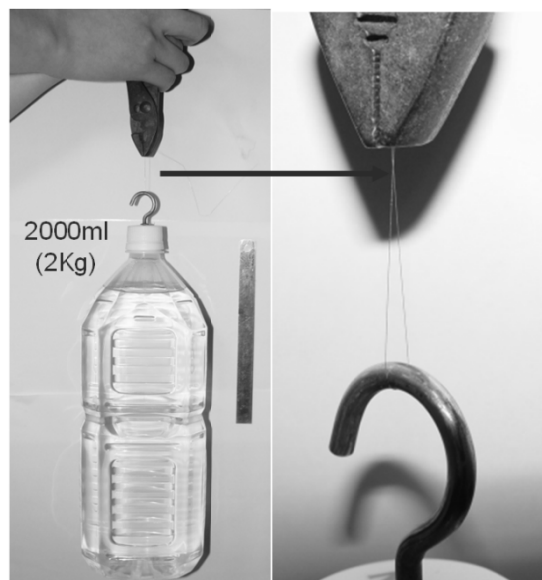


図 8 Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーの高強度・高曲げ延性デモンストレーション実験

図 8 に、Ni-Nb-Zr 金属ガラスワイヤーの高強度・高曲げ延性デモンストレーション実験結果を示す。180 度曲げされた部分において、約 2Kg の重りをワイヤーで持ち上げても、ワイヤーは破断することはなかった。また、ラジオペンチで強くはさみこんでも、このワイヤーの破断は認められない。本研究で作製が達成された Ni-Nb 基金属ガラスワイヤーは、高強度・高い曲げ延性を有し、かつハンドリングが極めて容易な構造材料用ワイヤーとしての実用化が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

[1] Takeshi Nagase, Koichi Kinoshita, Takayoshi Nakano and Yukichi Umakoshi: Materials Transactions, 50 (2009) 872-878., "Fabrication of Ti-Zr binary metallic wire by arc-melt-type melt-extraction method"(査読有り)

[2] Takeshi Nagase, Koichi Kinoshita, Takayoshi Nakano, Yukichi Umakoshi and Mitsuo Niinomi: Materials Science Forum, 638-642 (2010) 2127-2132. "Preparation of Ti-based and Zr-based bio-metallic wires by arc-melting type melt-extraction method"(査読有り)

[3] Takeshi Nagase, Masayuki Ueda and Yukichi Umakoshi: Journal of alloys and compounds, 485 (2009) 304-312. "Preparation of Ni-Nb-based Metallic Glass Wires by Arc-Melt-Type Melt-Extraction Method"(査読有り)

〔学会発表〕(計 2 件)

[1] (Invited, Oral) Takeshi Nagase, Koichi Kinoshita, Takayoshi Nakano, Yukichi Umakoshi and Mitsuo Niinomi: Thermec 2009, Berlin, (2009). 28 August., "Preparation of Ti-based and Zr-based bio-metallic wires by arc-melting type melt-extraction method"

[2] 永瀬丈嗣, 上田真之, 馬越佑吉: 第 146 回日本金属学会講演大会, つくば, (2010), 3 月 29 日. "Ni-Nb 基金属ガラスワイヤーの作製"

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永瀬 丈嗣 (NAGASE TAKESHI)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・講師

研究者番号: 50362661