

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21246112

研究課題名（和文）

メゾスケール構造制御による高強度金属系ナノ・マイクロマテリアルの創製

研究課題名（英文） Synthesis of High Strength Nano-Micro Metallic Materials by Controlling Mesoscale Structure

研究代表者

山崎 徹 (YAMASAKI TOHRU)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30137252

研究成果の概要（和文）：

電析法により作製したナノ結晶 Ni-W 合金の構造と塑性変形挙動との関係をしらべた。電析 Cu 基板の表面粗さをコントロールすることにより、メゾスケールの Ni が偏析したネットワーク構造が形成された。ナノ結晶 Ni-14～18at. % W 合金の引張強度は、いずれも 3 GPa に達し、破断までの全伸びは 3～5% で、0.5～3% の大きな塑性伸びを示した。これらの結果から、Ni が偏析したメゾスケール構造の存在は、ナノ結晶合金の塑性変形の改善に有効と判断された。これら合金は加工硬化を伴って変形していた。FIB を用いた引張破面近傍の組織観察の結果、ナノ結晶 Ni-W 合金において、引張変形時の局所的な塑性変形部分でダイナミックに結晶粒成長が生じており、逆ホールペッチ則に従う硬化現象が発現したと考えられた。これが硬質ナノ結晶合金において大きな塑性変形を発現させたと考えられた。

研究成果の概要（英文）：

Structure and tensile plastic deformation behaviors of electrodeposited nanocrystalline Ni-W alloys have been examined. By controlling the surface roughness of the Cu-substrate, the Ni-W alloys with mesoscale Ni-segregated network structure has been prepared. Tensile strengths of the Ni-14～18 at. % W alloys were attained to about 3 GPa with the total strains of 3～5 % containing the large plastic strain of about 0.5～3 %. These results have suggested that the Ni-segregated mesoscale structure is effective for improvement of the tensile plasticity. Work hardening was also observed. By using the FIB-milling technique, local grain growth was observed near the fractured surface. It may be suggested that the local grain growth is occurred during local plastic deformation, resulting the work hardening according to the inverse Hall-Petch strengthening law.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2010年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2012年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
総計	35,100,000	10,530,000	45,630,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：結晶・組織制御、ナノ結晶合金、金属ガラス

### 1. 研究開始当初の背景

高強度ナノ結晶合金は、結晶粒の超微細化により極端に硬質化しており、一般に、塑性変形中の加工硬化は生じない。このため、大きな曲げ変形能を有するナノ結晶材料においても、引張変形中には塑性伸びは殆ど伴うことなく、Shear Band と呼ばれる局所的な塑性変形模様を生じて、脆性的に破壊する。同様の現象は、高強度のアモルファス合金や金属ガラス合金にも広く認められており、これら高強度合金の実用化への大きな障害となっている。これらの問題を解決する方法として、延性のある第2相を微細に複合化させることや、塑性変形中の加工硬化性を発現させるための組織制御が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、電解析出法によりナノ結晶構造を有する高強度 Ni-W 合金を作製するとともに、基板の表面粗さ制御によりナノ結晶組織の中に Ni の偏析したメゾスケールの網目状構造を形成させるとともに、合金組成を制御することにより材料組織の熱安定性を制御して、塑性変形誘起のナノ結晶粒の成長により、逆ホールペッチ則に従った加工硬化の発現を試み、超高強度ナノ結晶合金に高い延性を発現させることをい目的とした。さらに、これら高強度・高延性材料のナノ・マイクロマテリアルとしての応用について検討した。

### 3. 研究の方法

電解浴は硫酸ニッケル及びタンゲステン酸ナトリウムを主成分とし、錯化剤としてクエン酸と硫酸アンモニウムを用いた。W 含有量は電解浴温度を 35~50 °C の範囲とすることで制御した。微小引張試験片(幅 0.5mm, 厚さ約 15 μm, 標点間距離 4 mm) の作製にはフォトリソグラフィ技術を用いた。試験片形状は平行部長さ 4 mm, 幅 0.5 mm とし、引張試験時の初期ひずみ速度は  $4.2 \times 10^{-4}$  /sec とした。引張破面観察は SEM により行った。引張破面近傍の結晶粒サイズは、FIB 加工により破面近傍から切り出した試料を TEM により観察した。

また、大型放射光施設 SPring-8 の BL46XU を用いて、局所変形が生じた引張試験片平行部にビームを照射し(30keV, ビームサイズ:  $20 \times 35 \mu\text{m}$ ), 組織観察を行った。引張変形時の動的組織変化観察を行うために、試験片平行部にビーム( $0.4 \times 0.4\text{mm}$ )を連続照射し、時間分解能を 3 sec, ひずみ速度を  $4.2 \times 10^{-4}$  / sec とし引張試験を行い、その場 X 線回折測定を行った。

### 4. 研究成果

電析温度を低下させ、電流密度を増加させると、W 含有量が減少する傾向を示し、W 含有量が 23.6 at. % から 14.4 at. % の範囲で合金を作製することができた。また、XRD 測定と TEM 観察の結果から、Ni-23.6 at. % W 合金はアモルファス構造を示し、Ni-18.2 at. % W 合金および Ni-14.4 at. % W 合金ではナノ結晶組織を含み、結晶粒サイズはそれぞれ約 3 nm、約 5 nm であった。

Fig. 1 に、種々の組成を有する Ni-W ナノ結晶合金の応力-ひずみ曲線を示す。いずれの組成においても引張強度が約 3,000 MPa となり、非常に高い引張強度を示した。アモルファス構造を有する Ni-23.6 at. % W 合金では、約 2 % の弾性変形の後脆性的な破壊を示したのに対し、W 含有量が低下してナノ結晶化すると、Ni-18.2 at. % W 合金においては約 0.8 % の加工硬化を伴う塑性伸びが観察され、Ni-14.4 at. % W 合金においては加工硬化の後、加工軟化が生じ、破断時の塑性伸びは約

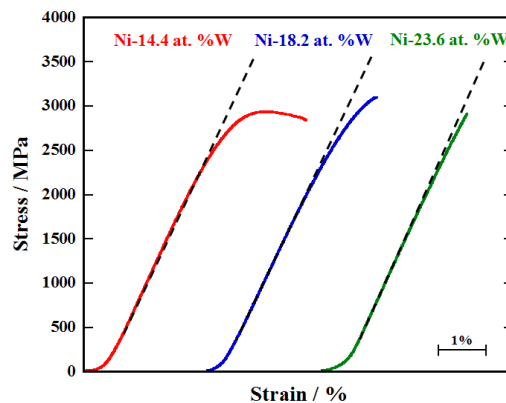


Fig. 1 ナノ結晶 Ni-W 合金の引張試験結果。

2%に達した。Ni-23.6 at. % W アモルファス合金と Ni-14.4 at. % W ナノ結晶合金の引張破断面の SEM 観察の結果、Ni-23.6 at. % W 合金では小さなディンプルとベインパターンが確認されたが断面収縮はほとんど観察されなかった。

Fig. 2 の TEM 観察の結果に示すように、W 含有量が 18. %以下の電析合金には、メソスケールの Ni が偏析したネットワーク構造が形成された。引張変形時の延性改善に寄与しているものと考えられた。

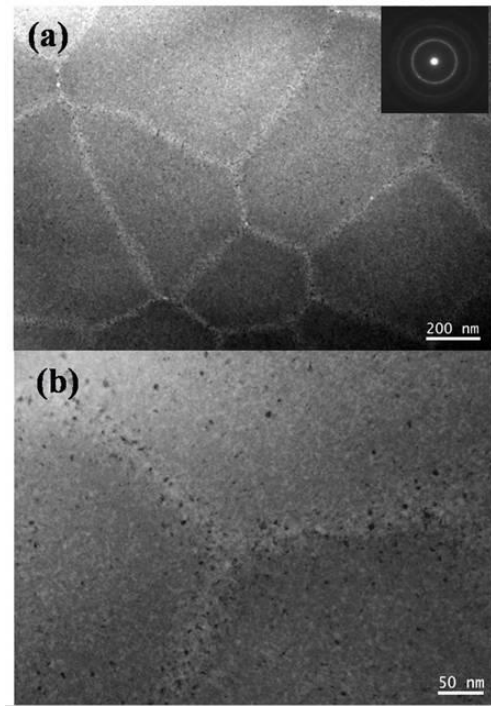


Fig. 2 ナノ結晶 Ni-14.4 at. % W 合金の引張破断面近傍の FIB-TEM 組織観察結果。

一方、Ni-14.4 at. % W 合金では破面近傍で大きな断面収縮がみられ、破面ではディンプルが確認された。この合金の引張破面から FIB 加工により薄片を切り出し、TEM 観察を行うと、Fig. 2 に示すように、引張破面付近では 30~40 nm 程度まで粒成長が認められた。これらの結果から、引張試験時の加工硬化および加工軟化現象は、局所的な塑性変形領域における動的な結晶粒成長が生じ、逆ホールペッチ則に従った硬化が原因であると考えられた。

次に、Spring-8 の放射光を用いた局所変形領域の組織観察を行った結果を示す。Fig. 3

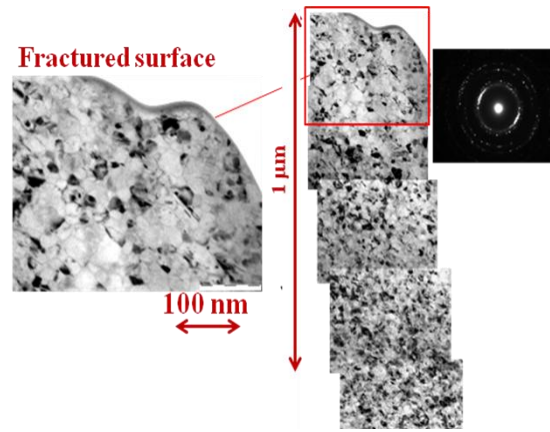


Fig. 2 ナノ結晶 Ni-16.9 at. % W 合金の TEM 組織観察結果。メソスケールの Ni が偏析したネットワーク構造が観察される。

に Ni-W ナノ結晶合金の応力-ひずみ曲線と、その引張試験時に発生した試験片平行部のせん断帯を示す。応力低下とともに、せん断帯の発生が認められた。このせん断帯を横切るように 20 μm 間隔でマイクロビームを照射し、局所変形領域と局所変形を生じていない平行部における組織の違いを観察し、その結果を Fig. 4 に示す。局所変形領域では、局所変形を生じていない平行部より fcc(111) および(200)のピーク強度が大きくなった。また、シェラー式より結晶粒サイズは 3.0nm から 4.2nm へと増加していることが確認された。したがって、本電析合金は局所変形領域において結晶粒成長が生じ、逆ホールペッチ則に従った加工硬化が生じていると考えられる。

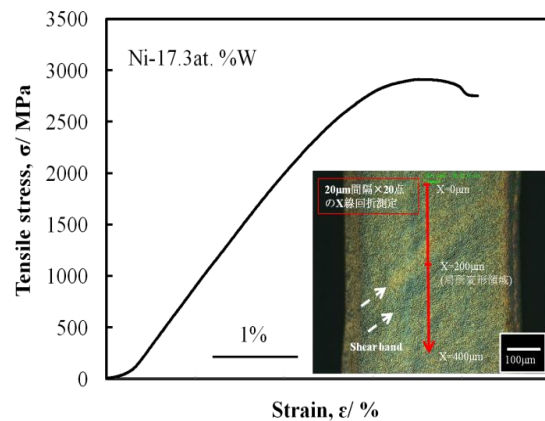


Fig. 3 Ni-W ナノ結晶合金の応力-ひずみ曲線と引張試験後の平行部のせん断帯

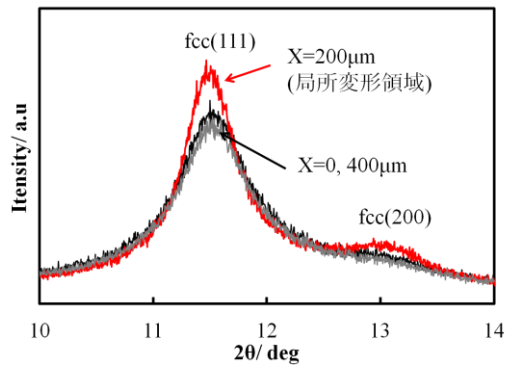


Fig. 4 局所変形領域における組織変化観察

以上のことから、高強度ナノ結晶合金においても、メゾスケールの延性のあるネットワーク構造の導入と、結晶粒サイズを 10nm 以下に制限することにより、塑性誘起の結晶粒成長が生じ、逆ホールペッチ則に従った加工硬化を生じさせることにより、大きな延性を発現させることができ、実用的な構造材料としての今後の応用が期待される。

#### 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 15 件)

① 藤田和孝、長岡健太、水津泰士、鍋島隆幸、山崎 徹 : 「電解析出ナノ結晶 Ni-W 合金の疲労特性」日本金属学会誌, Vol77, (2013), 192-197.

Doi:10.2320/jinstmet.J2012067

② M. Komaki, T. Miura, S. Tsuji, K. Amiya, Y. Saotome and T. Yamasaki: “Influence of Substrate Temperature on Structure and Cohesive/Adhesion Strength of Fe-Co-Si-B-Nb Metallic Glass Coating Films Produced by Thermal Spraying.” Materials Transactions, Vol. 53 (2012), Issue 12 pp2151-2155.

Doi:10.2320/matertrans.M2012282

③ M. Komaki, T. Miura, R. Kurahasi, H. Odahara, K. Amiya, Y. Saotome and T. Yamasaki: “Influence of Substrate Temperature on Structure and Adhesion Strength of Fe-Cr-P-C Amorphous Coating Films Produced by Thermal Spraying Technique.” Materials Transactions, Vol. 53 (2012), Issue 4, pp.681-689.

Doi:10.2320/matertrans.M2011261

④ Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari,

M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, A. Inoue, “Viscous flow in sliding shear band formed during tensile deformation”, Intermetallics, Vol. 19 (2011), 1683-1687.

⑤ K. Fujita, T. Suidu and T. Yamasaki, “Tensile Properties in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W alloy”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 6 (2011) 348-354.

⑥ Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, T. Kawamata, T. Yamasaki, K. Fujita, K. Sugiyama, P. K. Liaw and A. Inoue, “Ductile Hypoeutectic Zr-Based Bulk Metallic Glasses”, Metallurgical and Materials Transactions A, 42A, (2011), 1468-1475.

⑦ M. Komaki, T. Miura, R. Kurahasi, M. Kouzaki and T. Yamasaki, “High Chromium Fe-Cr-Mo-P-C Amorphous Coating Films Produced by Thermal Spraying Technique”, Materials Transactions, Vol. 52, (2011), 474-480.

⑧ H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue, “Mechanisms of Tensile Plastic Deformation in Zr70Ni16Cu6Al8 Bulk Metallic Glass”, J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, (2011), 569-574.

⑨ T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim, “Viscous Flow Behaviour of Supercooled Liquids and Mechanical Properties in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses”, Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1046-1049.

⑩ K. Fujita, \*T. Suidu and T. Yamasaki, “High Strength and High Ductility in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloy”, Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1118-1121.

⑪ M. Komaki, \*T. Mimura, \*Y. Kusumoto, \*R. Kurahasi, \*M. Kouzaki and T. Yamasaki= Development of the technology for the amorphous-alloy film fabrication by the rapid cooling thermal spraying method” Materials Science Forum, Vol. 654-656 (2010), 1090-1093.

- ⑫ M. Komaki, T. Mimura, Y. Kusumoto, R. Kurahasi, M. Kouzaki and T. Yamasaki, “Formation of Amorphous Fe-Cr-P-C Alloy Coating Films by Thermal Spraying Technique”, *Materials Transactions*, **51**, (2010), 1581-1585.
- ⑬ 山田昌弘、谷本陽佑、山崎 徹、菊池丈幸、横山嘉彦、井上明久, “Zr-Cu-Al系金属ガラス合金の過冷却液体領域における年度の組成依存性”, *材料*, **59**, 124-129 (2010).
- ⑭ 城田明典, 徳永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎 徹, 井上明久, “Zr<sub>70</sub>Ni<sub>16</sub>Cu<sub>6</sub>Al<sub>8</sub> パルク金属ガラスの引張・圧縮塑性変形に及ぼすひずみ速度の影響”, *材料*, **59**, 118-123 (2010).
- ⑮ 徳永仁夫, 新田勇平, 城田明典, 藤田和孝, 横山嘉彦, 山崎徹, 井上明久, “Zr<sub>70</sub>Ni<sub>16</sub>Cu<sub>6</sub>Al<sub>8</sub> パルク金属ガラスの低温下における引張塑性変形挙動”, *日本金属学会誌*, 第73巻, 第12号 (2009) 919-923.

[学会発表] (計 44 件)

- ① 【Invited Presentation】  
T. Yamasaki, K. Fujita, H. Adachi and E. F. Miura, “Plastic Deformation of Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Alloys IUMRS-ICA2012, Busan, Korea 2012. 8. 26-31
- ② 【Invited Presentation】  
S. Takashima, ○T. Yamasaki, K. Fujita, A. R. Yavari, A. Inoue and Y. Yokoyama, “Micro-Scale Moldability and Mechanical Properties of Hypoeutectic Zr-Based Metallic Glasses”, TMS2012, Orland, USA 2012. 3. 11-15
- ③ 【Invited Presentation】  
T. Yamasaki and K. Fujita, “Work Hardening of High Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys, TMS2012, Orland, USA 2012. 3. 11-15
- ④ 中山翔太、鍋島隆行、足立大樹、三浦永理、山崎徹, 「電析Ni-Wナノ結晶合金の引張延性に及ぼす合金組成の影響」, 日本金属学会2012年秋期講演大会 愛媛大学 2012. 9. 17-19
- ⑤ 村岡和尚、足立大樹、山崎徹、堀田善治 「HPTにより強ひずみ加工された析出強化型 Al-Zn-Mg合金の微細組織と機械的性質」  
日本金属学会2012年秋期講演大会 愛媛大学 2012. 9. 17-19

- ⑥ 山崎徹、鍋島隆行、足立大樹、三浦永理、藤田和孝, 「ナノ結晶Ni-W電析合金の引張変形時の塑性変形挙動」, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 愛媛大学, 2012. 9. 17-19
- ⑦ 山田昌弘, 山崎 徹, 藤田和孝, 横山嘉彦 「高Zrを含有するZr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの作製と圧縮変形挙動」, 日本金属学会2012年秋期講演大会, 愛媛大学, 2012. 9. 17-19
- ⑧ 吉田慎二, 神里 良, 山田昌弘, 山崎 徹, 藤田和孝, 横山嘉彦 「Zr<sub>65-x</sub>Cu<sub>17-x</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub> (X=0~3)金属ガラスの圧縮変形特性に及ぼす熱処理の影響」日本金属学会2012年秋期講演大会 愛媛大学, 2012. 9. 17-19
- ⑨ 稲川真一郎, 網谷健児, 早乙女康典, 山崎 徹, 「Ni-Cr-P-B-X(X=Mo, Ta, Nb, Ga, Al)金属ガラスの作製と評価」, 日本金属学会2012年秋期講演大会 愛媛大 2012. 9. 17-19
- ⑩ T. Yamasaki, M. Yamada, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kato and A. Inoue “Effects of Noble Metal Additions on Mechanical Properties of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses” PM2012, Yokohama 2012. 8. 14-18
- ⑪ M. Yamada, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, H. Kurishita and A. Inoue, “Viscosity of the Supercooled Liquids and Impact Strength in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses”, PM2012, Yokohama, 2012. 8. 14-18
- ⑫ 吉田慎二, 山田昌弘, 山崎 徹, 藤田和孝, 横山嘉彦, 「Zr<sub>65-68</sub>Cu<sub>14-17</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>Au<sub>3</sub>系金属ガラスの過冷却液体粘性と圧縮変形特性」  
粉体粉末冶金協会 平成24年度秋季大会 立命館大学 滋賀 2012. 11. 20-22
- ⑬ M. Yamada, H. Ogino, Y. Yokoyama and T. Yamasaki, “Compressive deformation of Zr-Cu-Ni-Al-(Pd, Pt, Au or Ag) bulk metallic glasses”  
NIMS conference 2012 Tsukuba, 2012. 6. 4-6
- ⑭ M. Yamada, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and H. Kurishita, “Viscosity of Supercooled Liquids and Impact Fracture Behaviors in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses”, IUMRS-ICA 2012 Busan, Korea 2012. 8. 26-31
- ⑮ T. Yamasaki, M. Yamada, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kato and A. Inoue “Effects of Noble Metal Additions on Mechanical Properties of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses”, PM2012 Yokohama 2012. 8. 14-18

⑩ 【Invited Presentation】 T. Yamasaki, M. Sonobe, K. Fujita, T. Kikuchi and D. H. Kim, “High Strength Amorphous and Nanocrystalline Ni-W Electrodeposits”, Abstracts of TMS2011, p. 70, Feb. 27-Mar. 3, 2011 San Diego, California, USA.

⑪ 【Invited Presentation】 T. Yamasaki, H. Ogino, T. Mori, Y. Yokoyama, A. Inoue, D. H. Kim, “Viscous Flow Behaviours of Supercooled Liquids and Mechanical Properties in Zr-Cu-Ni-Al-(Pd, Pt, Au, Ag) Bulk Metallic Glasses”, Abs of THERMEC-2011, p. 321 (MGP-2-10), August 1-5, 2011, Quebec Canada.

⑫ 【Invited Presentation】 T. Yamasaki and K. Fujita, “Formation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloys and Their Mechanical Properties”, Abs of ATEM-11, JSME-MMD, p. 95, Sep 19-21, 2011, Kobe.

⑬ 【Invited Presentation】 K. Fujita, T. Suidu, T. Yamasaki, “Fatigue Properties in Electrodeposited Nanocrystalline Ni-W Alloy”, Abs of ISMANAM 2011, p. 34, 6/26-7/1, 2011 Gijón, Spain

⑭ 高島佐衣, 鍋島隆行, 三浦永理, 足立大樹, 山崎徹, 嶋敏之, 横山嘉彦, 井上明久  
Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの形状転写特性  
日本金属学会 2011 年秋期講演大会 沖縄  
2011. 11. 7-9

(21) 山崎 徹, 高島佐衣, 三浦永理, 横山嘉彦, 井上明久, 「Zr<sub>55-70</sub>Cu<sub>30-15</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> 金属ガラスの過冷却液体粘性との機械的特性, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 沖縄 2011. 11. 7-9

(22) 上野景子, 菊池丈幸, 鍋島隆行, 三浦永理, 足立大樹, 山崎徹, 「高強度 Ni-W ナノ結晶合金の機械的性質に及ぼす電析条件の影響」, 日本金属学会 2011 年秋期講演大会 沖縄, 2011. 11. 7-9

(23) 平山恵里, 鍋島隆行, 足立大樹, 三浦永理, 山崎徹, 「電析ナノ結晶 Ni-W 合金の複合化による引張特性の改善」日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011. 11. 7-9

(24) 山崎 徹, 荻野洋行, 森 毅, 横山嘉彦, 井上明久, 「Zr-Cu-Ni-Al (Pd, Pt, Ag, Au) 系金属ガラスの過冷却液体粘性との機械的性質」, 粉体粉末冶金協会, 平成 23 年度春季大会, 2-8A, 2011/5/30-6/1, 東京

(25) T. Yamasaki, K. Fujita, T. Nabeshima and T. Mochizuki, “Electrodeposited

Nanocrystalline Ni-W Alloys and Applications to Nano-Micro Metallic Molds, “, HARMST 2011, Himeji, 2011, 6/12-18

(26) T. Yamasaki, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama and Akihisa Inoue, “Effects of Noble Metal Additions on Viscosity of Supercooled Liquids and Mechanical Properties in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses”, 14th Int. Conf. on RQ 14, Salvador, BA, Brazil, 1\_021, 2011, 8/28-9/2 他 18 件

〔図書〕 (計 2 件)

① T. Yamasaki; Book Series on Complex Metallic Alloys-Vol. 4, Chapter 8: Mechanical Properties of Complex Intermetallics”, Editor: E. B.-Ferre, World Sci. Pub. Co Ltd., France, (2010), pp. 273-316.

② 山崎 徹; 「新機能材料・金属ガラスの基礎と産業への応用」第 4 章, 第 2 節 金属ガラス転移と過冷却液体状態, 金属ガラスの粘性」監修 井上明久, 株式会社テクノシステム, pp97-103, (2009).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/info/staff/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 徹 (YAMASAKI TOHRU)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30137252

### (2) 研究分担者

藤田 和孝 (FUJITA KAZUTAKA)

宇部工業高等専門学校・機械工学科・教授  
研究者番号: 10156862

### (3) 研究分担者

菊池 丈幸 (KIKUCHI TAKEYUKI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50316048

### (4) 研究分担者

三浦 永理 (MIURA ERI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 70315258

### (5) 連携研究者

横山 嘉彦 (YOKOYAMA YOSHIHIKO)

東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 00261511