

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630363

研究課題名(和文) 塑性変形による構造制御に基づく金属ガラスの力学的高機能化

研究課題名(英文) High-functionalization of mechanical properties in bulk metallic glasses by microstructural controlling through plastic deformation

研究代表者

戸高 義一 (TODAKA, YOSHIKAZU)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50345956

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、塑性加工プロセスを利用したバルク金属ガラス(BMG)の組織制御を通じて、BMGの脆性的な力学特性を改善すると共に、その機構を明らかにすることを目的とした。高圧下ねじり(HPT)加工法をBMGの塑性加工プロセスとして採用することで、脆性的な破壊挙動の原因である加工軟化を示すことなく、安定した引張延性を示すBMGの作製に成功した。この引張変形は、HPT加工によって誘起される緩和の量および活性化エネルギーと密接な関係があることが分かった。量子ビームによる解析から、BMGにHPT加工により形成した、組成ゆらぎと多量の自由体積を有する組織が緩和を誘起し、延性の発現に至ったと推察される。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to improve brittle mechanical properties of bulk metallic glass (BMG) through the microstructural approach using plastic deformation process and to reveal its origin. By employing high-pressure torsion (HPT) process as plastic deformation process, the HPT processed BMG showed stable tensile elongation without work-softening, which is primal cause of brittle mechanical behavior of conventional BMGs. It was found that the plastic deformation behavior of the HPT processed BMG is closely related to amount and activation energy of the α -relaxation induced by the HPT process. From the structural analysis using quantum beam techniques, it can be expected that the inhomogeneous microstructure where a compositional fluctuation and a large amount of free volume are induced simultaneously caused α -relaxation and consequently lead to plastic elongation.

研究分野：金属材料工学

キーワード：バルク金属ガラス 引張延性 自由体積 緩和 巨大ひずみ加工 High-Pressure Torsion加工

1. 研究開始当初の背景

金属ガラス (BMG) は、一般的な結晶金属と比較して理想強度に近い高強度を示し、構成元素の持つポテンシャルを最大限活かした材料と言える。しかし、弾性変形直後にマクロな延性を示さず脆性的に破壊する欠点から、構造材料としての利用が困難である。これは、結晶金属における転位に相当するような、BMG の変形を支配する因子が明らかにされておらず、力学特性の制御手法が確立されていないためである。Argon により提唱された STZ モデルから、BMG の塑性変形には、アモルファス構造内に存在する結合が弱い局所領域におけるせん断変形が起点となると考えられていることから、自由体積 (原子間の隙間) の量が重要な要素であると考えられてきた。BMG の自由体積量の制御手法として、過去に圧延加工等のプロセスが提案されているが、塑性加工の進行に伴って試料内にクラックが形成するため、その後の試験ではクラックの影響が無視できないという問題がある。以上のことから、自由体積量を制御する手法は未だ確立されておらず、自由体積量の力学特性に及ぼす本質的な影響は明らかになっていない。

2. 研究の目的

本研究では、金属ガラスのような脆性材料に対しても塑性加工を施すことが可能な新規なプロセスを利用した塑性加工を通じて、BMG の構造制御手法を確立すると共に、構造変化に伴った BMG の力学的高機能化とそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、供試材として傾角鋳造法により作製した $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (at%) BMG を用いた。この組成の BMG は作製が比較的容易で安定した試料供給が可能であること、また、これまでに多くの研究が行われているために基礎データが揃っていることから選定した。

BMG の構造制御手法として、新規な塑性加工プロセスである高圧下ねじり (High-pressure torsion, HPT) 加工を採用した。HPT 加工は、GPa オーダーの高圧で試料を拘束した状態で塑性ひずみを付与出来ることから、脆性材料の塑性加工をクラックの形成無しに施すことが可能であり、塑性変形による構造変化に伴う特性変化の調査に最適な加工法と言える。

本研究では、BMG の力学特性に重要とされる自由体積の量のみならず、そのエネルギー状態、構造等の性質にも着目した点が特徴である。HPT 加工に伴う自由体積量の評価には、かさ密度測定と DSC による熱分析により行った。熱分析を詳細に行うことにより自由体積の安定度の評価も行った。また、自由体積まわりの構造評価法として陽電子消滅法も利用した。さらに、BMG に生じるバル

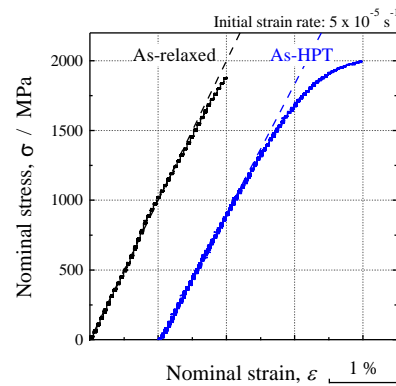


Fig.1 HPT 加工を施した試料 (As-HPT) の引張応力-ひずみ曲線。比較材として HPT 加工前の試料 (As-relaxed) の曲線も示した。

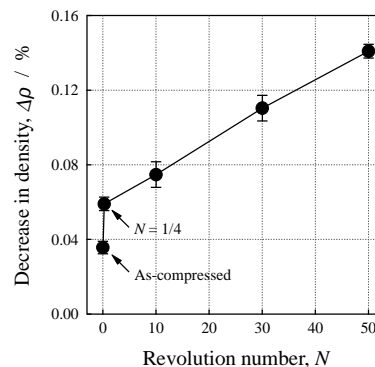


Fig.2 HPT 加工による N 増大に伴うかさ密度低下量 $\Delta\rho$ の変化。As-compressed は 5 GPa の圧縮応力を負荷したのみの試料である。

ク平均的な構造変化を調査できる小角散乱法を用いた構造解析も行った。

4. 研究成果

Fig.1 に、HPT 加工を圧縮応力 5 GPa、ねじり回転速度 0.2 rpm でねじり回転 N を 50 回転施した試料の引張応力-ひずみ曲線を示す。HPT 加工を施していない As-relaxed 材は 1800 MPa 程度で降伏後、塑性変形をほとんど示さず脆性的に破断していることが分かる。一方、HPT 加工を施した As-HPT 材は、約 1% の塑性変形を示しており、HPT 加工に伴う構造変化により延性が付与されたことが分かる。As-HPT 材は、従来の BMG における欠点である加工軟化を示さず、安定した塑性変形挙動を呈した。また、降伏応力が As-relaxed 材と比較して低下している点も特徴である。

As-HPT 材に引張延性が付与された機構を調査するために、かさ密度の低下率 $\Delta\rho$ を調査した (Fig.2)。HPT 加工により付与されるひずみ量の増加 (N の増加) に比例して $\Delta\rho$ が増加していることから、自由体積量が増加していることが分かる。従って、HPT 加工により付与された自由体積が延性向上に寄与していると予想される。

熱力学的な観点から HPT 加工により付与された自由体積の性質を調査するために、DSC を用いた熱分析を行った。As-HPT 材 (N

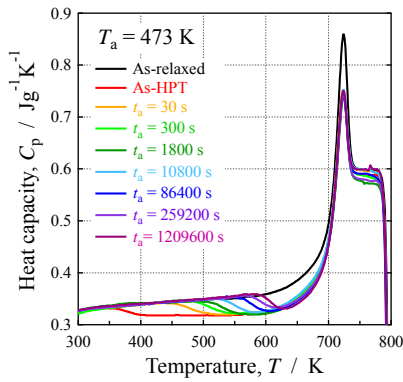


Fig.3 HPT 加工前後の試料の比熱 C_p 曲線．HPT 加工材に対して熱処理温度 $T_a = 473$ K で時間 t_a 熱処理を施した試料の C_p 曲線も示す．

= 50) の比熱 C_p 曲線を Fig.3 に示す．As-relaxed 材と比較すると As-HPT 材は非常に明瞭な発熱ピークを示していることが分かる．この発熱ピークは、BMG 内の自由体積が消滅する際（構造緩和）の発熱であると考えられている．HPT 加工材における構造緩和の特徴として、発熱ピーク面積が通常材と比較して大きいこと、反応開始温度が通常材と比較して 100 K 以上小さいことが挙げられる．前者は、As-HPT 材が、多量の自由体積を有していることを示しており、Fig.2 に示したかさ密度の測定結果と対応した結果である．後者は、HPT 加工により形成した自由体積が、より不安定な状態であり、低いエネルギーで緩和することを示唆している．これをより詳細に評価するために、As-HPT 材に対して熱処理温度 T_a ($T_a = 423 \sim 523$ K) で様々な熱処理時間 t_a ($t_a = 30 \sim 1209600$ s) 熱処理を施し、構造緩和の温度・時間依存性を調査した．その結果、HPT 加工材の構造緩和は、Arrhenius 型の温度依存性を示し、Arrhenius の関係から求められる平均の活性化エネルギー E_A と頻度因子 A はそれぞれ 164 kJ/mol, $2.13 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた．この値は、原子拡散の E (Zr 中の Cu の拡散: 155 kJ/mol), A は Debye 振動数と同等である．従って、原子拡散に類似したアモルファス材料の構造緩和過程の一つである β 緩和が、BMG に HPT 加工を施すことによって顕著に誘起されることが明らかとなった．さらに、As-HPT 材に特徴的な低い温度で生じる β 緩和を評価するため、DSC における構造緩和開始温度の昇温速度依存性から Kissinger プロットを作成し、HPT 加工材における構造緩和の最小の E_K を見積もった．得られた E_K は 101 kJ/mol の低い値であった．これらのことから、HPT 加工材における β 緩和の活性化エネルギー E_β は広範な分布を持つことが分かった．

β 緩和は、アモルファス構造内に島状に存在する弱結合領域において生じることが、Johari によって報告されている．さらに、上述した BMG の塑性変形機構と考えられている STZ のエネルギーバリア W_{STZ} と E_β が等価で有ることが Yu らによって示されたことが

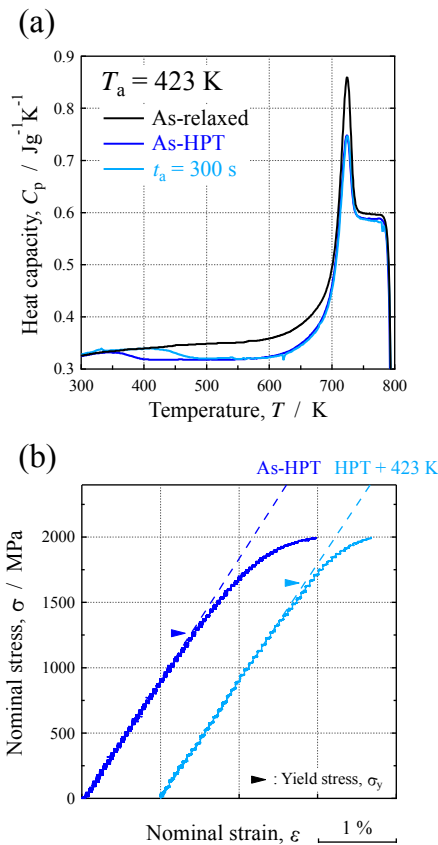


Fig.4 As-HPT 材および HPT 材に熱処理 ($T_a = 423$ K, $t_a = 300$ s) を施した試料の (a) 比熱曲線および (b) 引張応力-ひずみ曲線．▶印で示した点は降伏応力 σ_y を示す．

ら、STZ は力学的に活性化される β 緩和であることが示唆されている．従って、As-HPT 材において観られた引張延性は、HPT 加工によって高密度に導入された β 緩和を示す領域によるものと推察される．また、最も低い応力で STZ が活性化した点が BMG の降伏点であると考えれば、熱分析で明らかになったように HPT 加工を施すことによって低い E_β で活性化される β 緩和領域が形成し、HPT 加工前より低い降伏応力を示したと考えられる．

引張塑性変形に対する β 緩和の影響を調査するために、 $T_a = 423$ K, $t_a = 300$ s で熱処理を施した試料 (HPT+A 材) の構造緩和挙動および引張特性を調査した．Fig.4(a) に両試料の C_p 曲線を示す．低温度で短時間熱処理を施すことによって、 E が低い β 緩和が消滅していることが分かる．この試料に対して引張試験を行った結果を Fig.4(b) に示す．各試料の降伏強度は図内に ▶印で示している．HPT+A 材において、降伏強度の上昇が明瞭に観察されたことから、 E_β の最小値が BMG の σ_y を決定していることが分かる．また、引張塑性伸びは β 緩和の総量（発熱ピーク面積）に依存していることが見受けられる．そこで、As-HPT 材の塑性変形挙動のひずみ速度依存性を調査することによる、塑性変形の律速過程の調査を行った．Fig.5 は、As-HPT 材を種々のひずみ速度 (1×10^{-3} , 1×10^{-4} , $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) で引

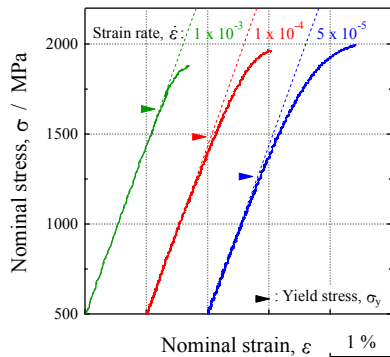


Fig.5 種々のひずみ速度により行った As-HPT 材の引張応力-ひずみ曲線. Fig.4 と同様に降伏強度を印で示している.

張試験を行った際の引張応力-ひずみ曲線である. ひずみ速度の増加に伴って, 引張延性は低下した. また, ひずみ速度に依存して降伏強度が変化していることから, HPT 加工を施した BMG の塑性変形は熱活性化過程であることが分かる. 従って, 塑性変形のひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は以下のように表すことが出来る.

$$\dot{\epsilon} = v_0 \exp\left(-\frac{E - v^* \sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

ここで, v_0 , E , v^* , k , T はそれぞれ 活性化エネルギー, 活性化体積, ボルツマン定数, 絶対温度を示す. さらに, 2 つの異なる $\dot{\epsilon}$ で引張変形を加えた場合を考えると, v^* は

$$v^* = kT \frac{\ln(\dot{\epsilon}_1 / \dot{\epsilon}_2)}{\Delta\sigma} \quad (2)$$

と表すことが出来ることから, T と応力 σ を計測することで, v^* を見積もることができる. 一般には, ひずみ速度急変試験により同一試料の流動応力の変化から $\Delta\sigma$ を計測するが, 本試料では困難なため, 同条件で作製した試料の σ_y の変化 $\Delta\sigma_y$ を用いて v^* の見積もりを行った. 見積もられた HPT 加工材における塑性変形の v^* は, $15 \sim 60 \text{ \AA}^3$ と見積もられた. この体積は, 実測した比体積から求めた本試料の原子体積を考慮すると, 原子 $1 \sim 4$ 個程度の大きさであり, β 緩和のそれと近い値である. 従って, HPT 加工材における塑性変形は, β 緩和が素過程となっていると推察される.

以上のような HPT 加工材における特徴的な β 緩和の起源を調査するために, 陽電子消滅法および小角散乱法を用いて, 金属ガラスの HPT 加工に伴う構造変化を調査した.

本研究では, 陽電子 e^+ を用いたドップラーブロードニング法 (Coincidence Doppler Broadening, CDB) を用いて自由体積まわりの構造変化を調査した. 試料に入射された陽電子 e^+ は, 試料内の電子と衝突して対消滅を起こす際に 511 eV のエネルギーを有する γ 線が発生する. 対消滅時に電子が運動エネルギーを持つ場合, 運動量保存則が適用されることから, ドップラー効果により γ 線エネルギーにズレが生じる. このズレを測定することによ

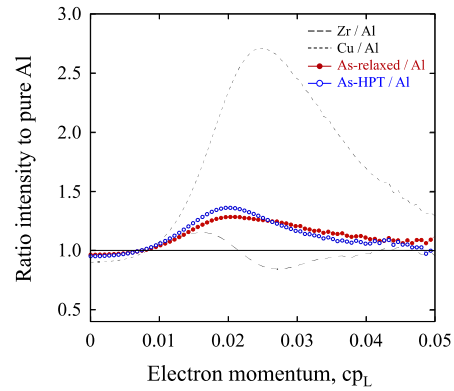


Fig.6 HPT 加工前後の試料におけるドップラーブロードニング (CDB) プロファイル. また, 点線で示したプロファイルは, 純 Zr および純 Cu のプロファイルである. CDB 強度は純 Al における強度で規格化した.

って e^+ の消滅サイトの電子状態を測定することが可能である. e^+ は正の電荷を持つため原子核と反発し, 空孔等の欠陥に捕捉され, 捕捉サイトの大きさに依存した寿命を経て対消滅する. また, e^+ - 元素間の親和力に基づいた元素選択性を有する. この現象を利用することで, e^+ が捕捉された場所の欠陥種 (サイズ) ならびに欠陥まわりの元素を同定することが可能である. BMG においては自由体積に e^+ が捕捉され, 自由体積まわりの構造の同定が可能である. Fig.6 は, As-relaxed 材および As-HPT 材 ($N=50$) の BMG の CDB プロファイルである. 基準材となる純 Cu, 純 Zr のプロファイルも示している. CDB 強度は純 Al の強度で規格化して示した. As-HPT 材と As-relaxed 材のプロファイル形状を比較すると, ピーク運動量やピーク強度に明瞭な差があることが分かる. これは, e^+ の対消滅が生じた自由体積まわりの構造が HPT 加工により変化したことを示している. Hori らは, 作製した BMG に対して熱処理を施すことによって, 自由体積のサイズは変化する一方で, CDB プロファイルに変化は生じないと報告していることを考慮すると, HPT によって導入された自由体積は, 特異な構造を有していると考えられる.

HPT 加工によって BMG に生じる平均構造の評価として, 本研究では小角散乱法を採用した. 小角散乱法は, $10 \mu\text{m}^3$ 程度の局所情報が得られる透過型電子顕微鏡 (TEM) と比較して 100 万倍以上の体積の平均構造が評価出来る点が特長である. 実験には, X 線と中性子線の 2 種類のプローブを用いて解析を行った. 母相に 1 種類の不均一物質 (析出物など) が分散した 2 相材料における小角散乱強度 $I(Q)$ は, 以下の式で表せる.

$$I(Q) = \Delta\delta^2 d \int_0^R N(r) [V(r)F(Q, r)]^2 dr \quad (3)$$

ここで, Q , $\Delta\delta$, d , $N(r)$, $V(r)$, $F(Q, r)$ はそれぞれ 散乱ベクトルの大きさ, 母相-不均一物質間の散乱長密度差, 不均一物質の数密度, サ

イズ分布, 体積, 形状因子 である. X 線および中性子線の異なる 2 種類のプローブで同一試料の $I(Q)$ を測定した場合, 不均一物質に関するパラメーターは同一のため, $I(Q)$ の比は

$$\frac{I_X(Q)}{I_N(Q)} = \frac{(\delta_{X,i} - \delta_{X,m})^2}{(\delta_{N,i} - \delta_{N,m})^2} = \frac{\Delta\delta_X^2}{\Delta\delta_N^2} \quad (4)$$

となる. $\Delta\delta^2$ の値は, 組織を仮定することで算出できるため, 算出した理論強度比と実測した強度比を比較することによって, 試料内に生じた組織変化を推定することが可能である. Fig.7 は, As-relaxed 材, HPT 加工材, HPT+A 材 の中性子小角散乱 (SANS) プロファイルである. HPT 加工によって散乱強度が増加していることから不均一物質が HPT 加工によって形成していることが分かる. また, 熱処理温度の上昇に伴って, 散乱強度は低下し, As-relaxed 材の強度と一致していることが分かる. この挙動は, 密度測定 (Fig.2) および DSC 測定 (Fig.3) により得られた, β 緩和の熱処理に伴う挙動と良く対応しているため, 小角散乱法によって β 緩和を示す構造が捕らえられていると考えられる. この傾

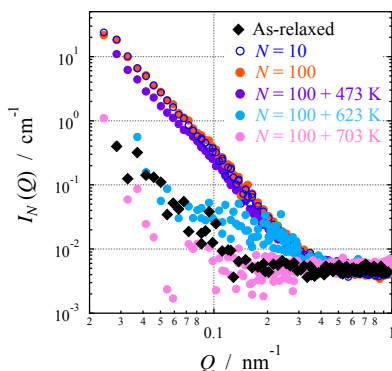


Fig.7 As-relaxed 材, As-HPT 材 (回転回数 $N = 10, 100$) および種々の熱処理温度で熱処理を施した HPT 材 ($N = 100$) の中性子小角散乱プロファイル.

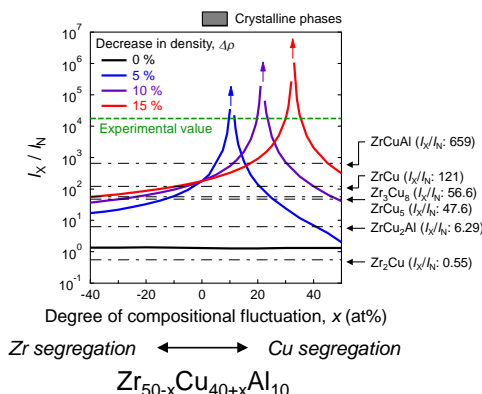


Fig. 8 塑性加工によって生じると予想される組織変化を仮定して算出した理論小角散乱強度比. 横軸 x は, 母相内に分散不均一物質の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ からの組成の変化の程度を示している. 母相の密度および組成は不変とした. 緑の点線で示した値は本研究で得られた実測値である.

向は, X 線小角散乱 (SAXS) でも同様であった. SANS, SAXS 共通の Q 範囲 ($0.15-0.32 \text{ nm}^{-1}$) における $I_X(Q)/I_N(Q)$ は 1.75×10^4 であった. これまでに TEM によって調査されている塑性加工に伴う BMG の構造変化を考慮すると, HPT 加工による構造変化は, ナノ結晶の析出, 密度低下 (自由体積増加), ナノポイドの形成, 組成変化 の 4 つが考えられる. Fig.8 に, 以上の 4 つの構造変化を仮定して算出した理論強度比を示した. 横軸は分散している不均一物質の組成の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ からのズレの程度を示している. 母相は HPT 加工前後で組成と密度は不変と仮定した. 一点鎖線で示した値は, 種々の結晶相の析出した際の理論強度比であり, 最大でも 6.6×10^2 程度の大きさであった. 黒い太線では, 組成変化のみを仮定した場合には, 強度変化はほとんど見受けられない. 青, 紫, 赤線で示した曲線は, 不均一物質において密度が 5, 10, 15 % 低下した場合を仮定した強度比である. 密度変化が無い場合には, 密度低下量に依存せずに 1.8×10^2 の強度比であるが, 密度低下と同時に Cu の濃化 ($x > 0$) が生じた場合には, 強度比が急峻に増加し, 実測強度比を説明できることが分かった. 以上の結果より, HPT 加工によって誘起される特異な β 緩和領域は, 多量の自由体積を有すると同時に, 母相と比較して Cu が濃化した組織を有していると考えられる.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) N. Adachi, Y. Todaka, Y. Yokoyama, M. Umemoto, 'Improving the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass by controlling the activation energy for β -relaxation through plastic deformation' Applied Physics Letters 105 (2014) 131910.
- (2) N. Adachi, Y. Todaka, Y. Yokoyama, M. Umemoto, 'Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ after high-pressure torsion' Materials Science and Engineering A 627 (2015) 171-181.
- (3) 戸高義二, 足立望, '巨大ひずみ加工した金属材料における力学的高機能化メカニズム解明への量子ビーム解析の適用' Isotope News 739 (2015) 21-26.

[学会発表] (計 12 件)

- (1) N. Adachi, Y. Todaka, K. Shintani, M. Umemoto, Y. Yokoyama, 'Pronounced β -relaxation in Severely Deformed Bulk Metallic Glass by High-pressure Torsion - Straining' 13th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA13), 2014.9.2, Prague, Czech Republic.
- (2) 足立望, 川西良典, 山本康次郎, 戸高義二, 梅本実, 横山嘉彦, '巨大ひずみ加工した Zr 系バルク金属ガラスにおける引

- 張応力緩和挙動' 日本金属学会, 2014.9.26, 名古屋大学 東山キャンパス.
- (3) 足立望, 戸高義一, 梅本実, '塑性変形に伴うバルク金属ガラスの組織変化と力学的高機能化' 第6回小角散乱解析法研究会, 2015.3.2, 東京.
- (4) 足立望, 戸高義一, 大沼正人, 大場洋次郎, Joachim Kohlbrecher, 横山嘉彦, 梅本実, '巨大ひずみ加工した金属ガラスの小角散乱を用いた不均一構造解析' 日本金属学会, 2015.3.18, 東京大学 駒場キャンパス.
- (5) 三浦翔, 戸高義一, '巨大ひずみ加工したZr系金属ガラスの構造緩和に及ぼす組成の影響' 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第25回学生による材料フォーラム, 2015.11.19, 豊橋明豊ビル.
- (6) 山本康次郎, 戸高義一, 'HPT加工を施したZr系金属ガラスに形成される不均一構造と引張特性へ及ぼす影響' 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第25回学生による材料フォーラム, 2015.11.19, 豊橋明豊ビル.
- (7) 川西良典, 戸高義一, '巨大ひずみ加工したZr系バルク金属ガラスにおける塑性変形と構造緩和の関係' 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第25回学生による材料フォーラム, 2015.11.19, 豊橋明豊ビル.
- (8) 佐藤建, 戸高義一, '巨大ひずみ加工したZr系バルク金属ガラスの引張特性に及ぼすひずみ速度の影響' 日本金属学会・日本鉄鋼協会 東海支部 第25回学生による材料フォーラム, 2015.11.19, 豊橋明豊ビル.
- (9) 足立望, 戸高義一, 梅本実, '巨大ひずみ加工したZr系金属ガラスにおける β 緩和と塑性変形' 平成27年度金属ガラス・ナノ金属結晶材料合同講演会, 2015.12.18, 東北大学.
- (10) 佐藤建, 戸高義一, 足立望, 山本康次郎, 川西良典, 横山嘉彦, '巨大ひずみ加工したZr系バルク金属ガラスの塑性変形に及ぼす β 緩和の影響' 日本金属学会, 2016.3.23, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- (11) 足立望, 戸高義一, 山本康次郎, 梅本実, '巨大ひずみ加工したバルク金属ガラスにおける塑性変形挙動のひずみ速度依存性' 日本金属学会, 2016.3.25, 東京理科大学 葛飾キャンパス.
- (12) Y. Todaka, N. Adachi, Y. Yokoyama, M. Umemoto, 'Mechanical property evolution of Zr-based bulk metallic glasses induced by high-pressure torsion straining' Thermec 2016.5.31, Graz, Austria.

〔その他〕

ホームページ等

豊橋技術科学大学 機械工学系 材料機能制御研究室: <http://martens.me.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

戸高 義一 (TODAKA, Yoshikazu)
豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50345956