

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13904

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18267

研究課題名(和文)組織制御に伴うバルク金属ガラスの力学的高機能化機構の解明

研究課題名(英文)Origin of mechanical property improvement in bulk metallic glasses through microstructural control

研究代表者

足立 望 (Adachi, Nozomu)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00758724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、塑性加工プロセスおよび熱処理を駆使することによって、金属ガラスの力学的高機能化に重要な組織因子と考えられている「自由体積」および「緩和」が顕在化した試料の作製に成功し、引張延性を有する金属ガラスの創製に成功した。また、力学挙動に基づく塑性変形の活性化体積を引張試験およびナノインデンテーション試験により求めることで、緩和が引張延性に重要な役割を果たしていることを明らかにしたとともに、量子ビームを用いた組織解析を行うことで、HPT加工材は自由体積と組成ゆらぎを有したナノ-マイクロメートルオーダーの不均一構造を有しており、これが顕著の緩和の発現に寄与していることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded to fabricate a bulk metallic glass having tensile plastic elongation with pronounced free volume and beta relaxation, which is thought to be an important structural factor for ductility improvement by employing plastic deformation and annealing processes. From a perspective of plastic deformation behavior in both tensile and nanoindentation tests, it was found that the activation volume for plastic deformation is close to that for beta relaxation, implying that the plastic deformation in the sample is governed by the beta relaxation. Furthermore, it was suggested that inhomogeneous structure with nano to micrometer size having free volume and compositional fluctuation, which is closely related to beta relaxation, through microstructural analysis using quantum beams.

研究分野：金属材料組織学

キーワード：アモルファス 金属ガラス 巨大ひずみ加工 延性 活性化体積

1. 研究開始当初の背景

アモルファス構造を有する金属ガラス (BMG) は、一般金属材料と比較して理想強度に近い高強度を示す一方で、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。近年の研究により、結晶構造を持たないアモルファス構造において、「自由体積 (原子間の隙間)」や「 β 緩和 (アモルファス構造中の弱結合領域で生じる構造緩和)」の量が、アモルファス材料の力学的高機能化に組織因子となり得ることが明らかになりつつある。しかしながら、アモルファス構造中の上記の組織因子を増やす手法は確立されていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、BMG を含むアモルファス材料の組織制御に基づいた力学的高機能化を実現するために、アモルファス材料の塑性変形の支配因子を明らかにするとともに、その制御手法を解明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、上述した組織因子「自由体積」および「 β 緩和」の量が非常に少ないことが知られており、後述する本研究にて実施する組織制御手法の効果が顕在化する材料であ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 オーダーの超高压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によって、金属材料の組織制御が可能なるプロセスである。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、活性化エネルギー、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、精密密度測定を用い、 β 緩和量の変化は、DSC による熱分析により評価した。熱分析を詳細に行うことによって β 緩和の活性化エネルギーの評価も行った。これらの組織因子の導入に伴う力学特性の変化は引張試験により行い、変形の支配因子を明らかにするために、引張ひずみ速度依存性を評価した。また、ナノインデンテーション試験における塑性変形挙動を詳細に解析することによっても、塑性変形の支配因子の解析を行った。組織の評価としては、自由体積まわりの構造評価法として陽

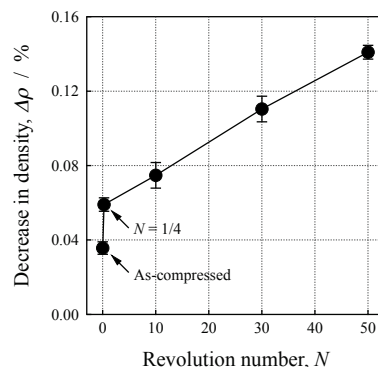


Fig.1 HPT 加工による N 増大に伴うかさ密度低下量 $\Delta\rho$ の変化. As-compressed は 5 GPa の圧縮応力を負荷したのみの試料である。

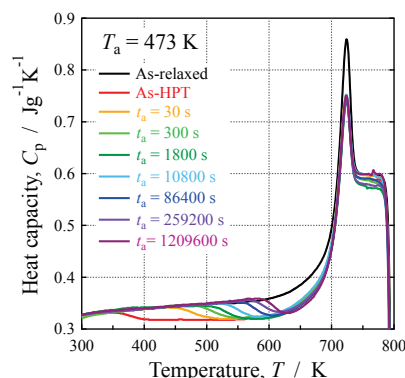


Fig.2 HPT 加工前後の試料の比熱 C_p 曲線. HPT 加工材に対して熱処理温度 $T_a = 473$ K で時間 t_a 熱処理を施した試料の C_p 曲線も示す。

電子消滅法を用いるとともに、BMG に生じるナノメートルオーダーの組織変化は小角散乱法を用いて解析を行った。

4. 研究成果

Fig.1 に HPT 加工に伴う密度の低下率 $\Delta\rho$ の変化を示す。密度の低下は、自由体積の増大を意味しており、HPT 加工により付与されるひずみ量の増大 (N の増大) に比例して自由体積量が増加していることが分かる。従ってアモルファス材料の組織因子である自由体積は加工プロセスによるひずみ量で制御出来ることが示された。

HPT 加工による β 緩和挙動の変化を調査するために、DSC を用いた熱分析を行った。As-HPT 材 ($N=50$) の比熱 C_p 曲線を Fig.2 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.1 に示した密度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, 2.13×10^{12} 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。以上の結果から、HPT 加工を施すことにより自由体積が多量に導入されることにより、形成された自由体積を介した β 緩和が顕著に生じたと推察される。は、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 $E(E_K)$ を見積もった。得られた E_K は 101 kJ/mol の低い値であり、HPT 加工材は β 緩和の活性化エネルギー E_β に広範な分布を持っていることが分かった。

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 によって明らかにされている。BMG の塑性変形機構と考えられている Shear Transformation zone (STZ) 活性化のエネルギーバリア W_{STZ} と β 緩和の活性化エネルギー E_β が等価で有ることが Yu らによって示されたことから、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 材は、HPT 加工によって高密度に導入された β 緩和によって延性が発現する期待される。

Fig.3 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に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、従来の BMG では得られない約 1% の塑性変形を示していることが分かる。これは、HPT 加工により導入された β 緩和領域によると推察される。降伏応力が As-relaxed 材と比較して低下している点も HPT 材が β 緩和による延性を発現したことを示唆している。上述の通り、HPT 加工材の非常に低い E_β のために W_{STZ} が低く、降伏強度が低下したと解釈できる。

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

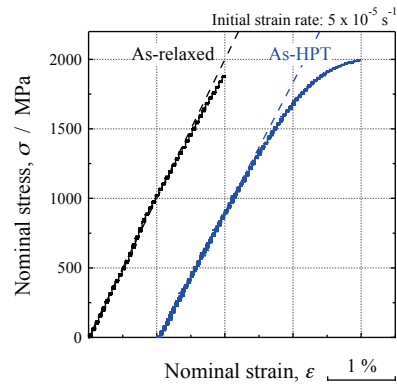


Fig.3 HPT 加工を施した試料 (As-HPT) の引張応力ひずみ曲線.比較材として HPT 加工前の試料 (As-relaxed) の曲線も示した。

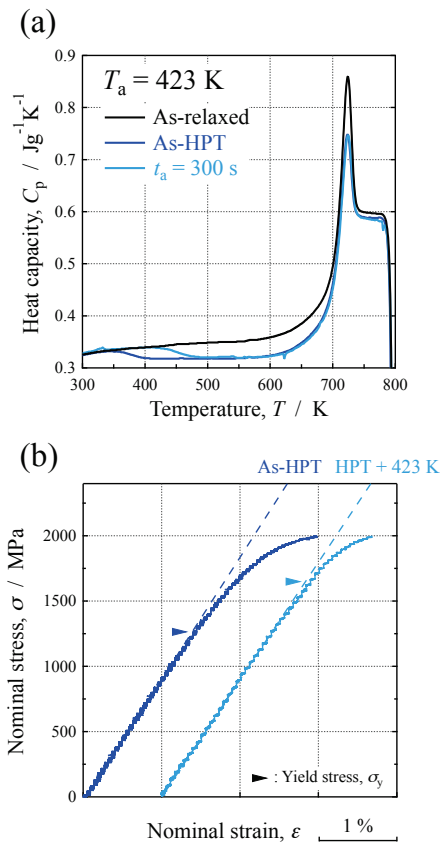


Fig.4 As-HPT 材および HPT 材に熱処理 ($T_a = 423$ K, $t_a = 300$ s) を施した試料の (a)比熱曲線および (b)引張応力歪曲線.▶印で示した点は降伏応力 σ_y を示す。

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確認できる。また、引張塑性伸びは β 緩和の総量 (発熱ピーク面積) に依存していると思受けられる。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} , 1×10^{-5} s $^{-1}$) で引張

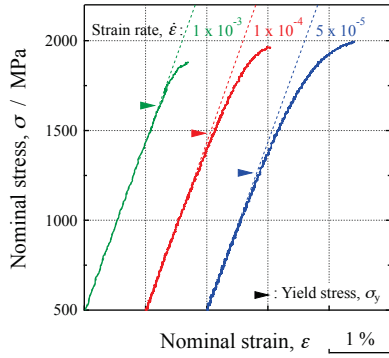


Fig.5 種々のひずみ速度により行ったAs-HPT材の応力ひずみ曲線. Fig.4と同様に降伏強度を▶印で示している.

試験を行った際の応力ひずみ曲線である. ひずみ速度の上昇に従って, 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増大していることから, 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, $15\text{--}60 \text{ \AA}^3$ 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1-4個程度の大きさであり, β 緩和のそれと近い値である. ナノインデンテーション試験により測定されたHPT加工前後の試料の降伏強度から見積もった v^* についても同程度の値が得られた. 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 緩和を示すアモルファス材料の組織を調査するために, 陽電子消滅法および小角散乱法を用いた金属ガラスの組織解析を行った調査した.

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) を用いて自由体積周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

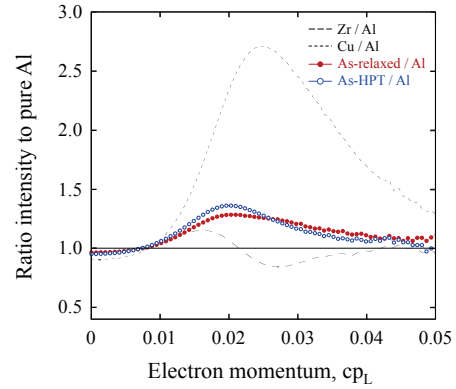


Fig.6 HPT加工前後の試料におけるドップラーブロードニング (CDB) プロファイル. また, 点線でしめしたプロファイルは, 純Zrおよび純Cuのプロファイルである. CDB強度は純Alにおける強度で規格化した.

生ずる. 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. 従って, このズレを測定することによって 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強長である. 実験には, X線と中性子線2種のプローブを用いた解析を行った. 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、

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

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材および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

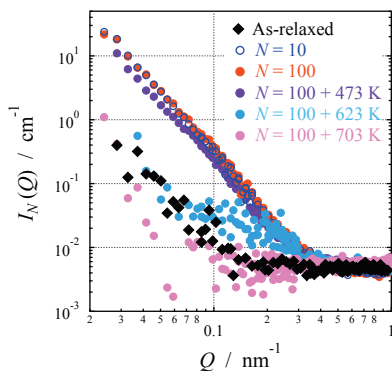


Fig.7 As-relaxed材, As-HPT材(回転回数 $N = 10, 100$) および種々の熱処理温度で熱処理を施したHPT材($N = 100$)の中性子小角散乱プロファイル。

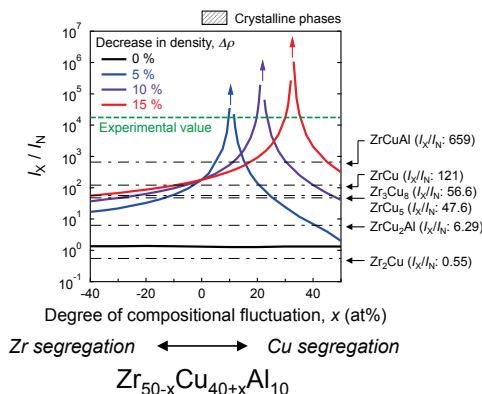


Fig. 8 塑性加工によって生じると予想される組織変化を仮定して算出した理論小角散乱強度比。横軸 x は、母相内に分散する不均一物質の $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ からの組成の変化の程度を示している。母相の密度および組成は不変とした。緑の点線で示した値は本研究で得られた実測値である。

ていることが分かる。この挙動は、密度測定 (Fig.1) および DSC 測定 (Fig.2) 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 ($0.15\text{--}0.32 \text{ nm}^{-1}$) 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)、ナノボイドの形成、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 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、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

[学会発表] (計4件)

- (1) Nozomu Adachi, Yoshikazu Todaka, 'Relation between tensile plastic elongation and beta relaxation in severely deformed bulk metallic glass.' JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2017.11.7, Kyoto, Japan.
- (2) Nozomu Adachi, Yoshikazu Todaka, 'Impact of beta relaxation on tensile elongation in severely deformed bulk metallic glasses.' EMN meeting on Metallic glasses 2017, 2017.8.9, Berlin, Germany.
- (3) 佐藤建, 足立望, 戸高義一, 鈴木拓哉, 大村孝仁, '巨大ひずみ加工した Zr 系金属ガラスの塑性変形挙動と活性化体積の関係' 日本金属学会春季講演大会, 2017.3.16, 首都大学東京.
- (4) 足立望, 戸高義一, 佐藤建, '巨大ひずみ加工した Zr 系金属ガラスの力学挙動解析' 日本材料学会 材料 WEEK, 2016.10.11, 京都テルサ

〔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

足立 望 (ADACHI, Nozomu)

豊橋技術科学大学

大学院工学研究科・助教

研究者番号：00758724