

平成 22 年 5 月 12 日現在

研究種目: 基盤研究(C)

研究期間: 2007 ~ 2009

課題番号: 19560689

研究課題名(和文) 凝固制御法によるナノ結晶粒子分散型銅基大寸法バルク金属ガラスの創製と高延性の実現

研究課題名(英文) Synthesis of large-size nanocrystal-toughened Cu-based bulk metallic glasses with excellent plasticity by controlling solidification

研究代表者 張 偉 (Wei Zhang)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 20400400

研究成果の概要(和文):

- 1) 高いガラス形成能を持つ Cu-Zr-Al-Ag 合金を用いて、Ta 粒子 ( $40\mu\text{m}$ ) が均一に分散したガラス棒材 (直径 2-5mm) を作製できた。この複合材料が 1600MPa 以上の圧縮降伏強度と最大 30% 以上の塑性変形を示した。その超大塑性変形を発現するメカニズムを解明した。
- 2) Zr-Cu-Al-Fe 合金において、ナノ結晶粒子の分散した大寸法のガラス棒材の作製に成功した。この複合材において、大きな塑性変形を示すことが確認され、その塑性変形の機構を解明した。

研究成果の概要(英文):

- 1) Glass-forming ability of Cu-Zr-Al-Ag alloys was significantly enhanced by the composition optimum. The Ta particles ( $40\mu\text{m}$ ) homogeneously distributed the Cu-Zr-Al-Ag bulk glassy alloys with diameters of 2-5mm were synthesized. The composites showed high strength and unusual plasticity. Ta particles seed the initiation of multiple shear bands and block the shear band propagation, leading to a net-like homogeneous distribution of the shear bands.
- 2) The large-size Zr-Cu-Al-Fe bulk glassy alloys containing nanocrystals with size of 5-10 nm were obtained by copper mold casting. The composites exhibited a combination of high yield strength and large plasticity. The mechanism for the large plasticity of the new bulk glassy composites is elucidated.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: 材料工学・複合材料・物性

キーワード: 複合延性、金属ガラス

## 1. 研究開始当初の背景

金属ガラスは数々の優れた特性を持って

いるので、工業的な応用に期待されている。  
近年、過冷却液体金属の合金組成安定化理論

に基づいて、多くの合金系で大きなガラス形成能を有するバルク金属ガラスが実現され、金属ガラスの研究と実用化が新たな段階に進展した。金属ガラスの機械的性質の特徴は、超高強度、高靱性、低ヤング率および大きな弾性率を示していることである。一方、転位のような欠陥が存在していないため、明瞭な延性が示されず、超高強度機能材料としての応用が制限されている。延性の改善は金属ガラス材料科学の重要な課題の一つである。

通常、金属ガラス相における結晶相の存在は、その機械的性質を劣化させる。しかし、特定の微細な結晶物質、とくにナノスケールの結晶相が金属ガラス相に均一に分散することにより、その強度特に延性を大幅に向上させることができる。1999年井上グループが熱処理法でZr基金属ガラスを結晶化させて、ナノ粒子分散型のバルク金属ガラスを創製し、強度と延性を明瞭に増加させることを実現し、塑性伸びが3%に達した[1]。最近、我々は casting プロセスによりCu-Zr二元金属ガラス相に直径約5nmのin situの結晶粒子が均一に分散したバルク材の創製に成功し、高強度および45%以上の超大塑性伸びを持つことを世界ではじめて示した。その後、ドイツと中国のグループはZr-Cu-AlとPd-Si合金系においても、超大塑性伸びを示すin situのナノ結晶粒子分散型バルク金属ガラスの作製を再現した。この研究成果の波及効果として、in situのナノ結晶粒子分散した金属ガラスの高延性の研究は、現在世界10ヶ国以上で行われている。しかし、現在、高延性を示すin situのナノ結晶粒子分散型バルク金属ガラスの生成は、特定の合金系における小寸法（直径2mm以下）試料に限られている。この複合材料の生成機構および超大塑性伸び発現のメカニズムはまだ解明されていない。

## 2. 研究の目的

これまでに我々が開発した実用上重要な大きなガラス形成能および高強度・高靱性を有するCu基金属ガラス合金において、合金組成設計と過冷却液体の凝固制御の手法を併用し、均質の核生成・低核生長速度の結晶方式で過冷却液体金属の一部をナノ結晶化凝固させて、in situのナノ結晶粒子が均一に分散したバルク金属ガラス材の作製プロセスを確立し、大寸法のナノ結晶粒子分散型バルク金属ガラス材を創製することを目指すと同時に、その生成機構を解明することを目指している。また、このin situのナノ結晶粒子分散型バルク金属ガラスの組織、機械

的性質および変形挙動を調査して、機械的性質特に延性がナノ粒子の結晶構造、サイズ、体積分率、分布状態との依存性を明らかにするとともに、高延性を示す大寸法金属ガラス基複合材料を創製することを目的とする。その金属ガラス/ナノ結晶複合材の高延性の発現メカニズムを解明することも目的の一つである。

## 3. 研究の方法

核生成・核成長理論および熱処理での結晶化プロセスによるナノ結晶粒子分散型金属ガラスの生成の知見に基づいて、我々が開発したCu基金属ガラスをベースにして、合金組成設計と過冷却液体金属の凝固制御（ casting 温度制御、冷却速度制御、 casting 雰囲気制御、過冷却金属液体のフラックス処理など）の手法を併用し、過冷却液体金属の安定性の維持しながら、均質の核生成・低核生長速度の結晶方式で、過冷却金属液体の一部をナノ結晶化凝固させて、in situのナノ結晶粒子が均一に分散したバルク金属ガラス材を作製する。その組織を解析すると共に、in situのナノ結晶分散型バルク金属ガラスの形成条件を明確する。in situのナノ結晶分散型バルク金属ガラスの機械的性質を評価し、その延性の合金組成、組織（結晶粒子の構造、サイズ、体積分率、分布状態など）依存性を調査し、高延性を示す試料の組織特徴を究明する。また、in situのナノ結晶分散型バルク金属ガラスの作製プロセスを確立した上で、その生成機構を解明する。さらに、in situのナノ結晶粒子分散型大寸法バルク金属ガラス材を作製する。その組織と機械的性質を調査するとともに、組織および延性の試料寸法依存性を究明する。

## 4. 研究成果

1) 組成の最適化および合金元素添加により、Cu-Zr基のCu-Zr-Al-Ag合金のガラス合金のガラス形成能を大幅に増大させ、水焼入れ法と銅鑄型 casting 法で直径15mm-30mmのバルク金属ガラス材が作製出来た。これらの合金が超大ガラス形成能を示す原因を解明した。Ta微粒子(40 $\mu$ m)を添加することにより、直径2-5mmのTa粒子が均一にガラス相に分散したCu-Zr-Al-Agバルク金属ガラス基複合材料を創製した。このバルク複合材が1600MPa以上の圧縮降伏強度と最大30%を超える大塑性変形を示した。その機械的性質のTa微粒子の体積分率依存性を明らかにした上、高延性の発現メカニズムを解明した。また、この複合材料の延性が金属ガラス/Ta

粒子の界面には析出したナノ結晶粒子の有無により大きく影響されることがわかった。2) 核生成の理論に基づいて、Cu と正の混合熱を有するFeをZrCuAl ガラス合金に添加することにより、銅鑄型鑄造法でのナノ結晶粒子分散型の大寸法バルクガラス材の作製に成功した。このナノ結晶粒子分散型のバルクガラス材は大きな塑性変形を示すことが確認され、塑性変形が発現するメカニズムを解明した。3) 過冷却液体の冷却速度の制御により、FCC 構造のナノ結晶粒子が均一にガラス相に分散した新たな超大塑性変形を示すZrCuA バルク金属ガラス複合材料を開発した。この金属ガラス複合材料は 50%以上の塑性歪および 1670MPa の高圧縮降伏強度を示した。この超大塑性歪は、ガラス/ナノ結晶界面でのせん断すべり帯の発生およびナノ結晶粒子によるせん断すべり帯の伝播の抑制の相乗効果に起因すると解明されている。

#### 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 14 件)

1. Q. S. Zhang, W. Zhang, G. Q. Xie and A. Inoue, Synthesis, structure and mechanical properties of the Zr-Cu-based bulk metallic glass composites, INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERALS METALLURGY AND MATERIALS, 査読有, 17 (2010) 208-213
2. Q. S. Zhang, W. Zhang, G. Q. Xie, Dmitri and Akihisa Inoue, Stable flowing of localized shear bands in soft bulk metallic glasses, Acta. Mater., 査読有, 58 (2010) 904-909.
3. Z. Zhu, H. Zhang, Z. Hu, W. Zhang and A. Inoue, Ta-particulate reinforced Zr-based bulk metallic glass matrix composite with tensile plasticity, Scripta Mater., 査読有, 62 (2010), 278-281.
4. W. Zhang, Q. S. Zhang, C. L. Qin, and A. Inoue, Formation and properties of new Cu-based bulk glassy alloys with critical diameters up to 1.5 cm, J. Mater. Res., 査読有, 24, (2009) 2935-2940.
5. W. Zhang, Q. S. Zhang and A. Inoue, Formation and mechanical properties of new Cu-rich Cu-Zr-Al-Ag glassy alloys with high glass-forming ability, Mater. Trans, 査読有, 50 (2009), 679- 682.
6. A. Inoue, Q. S. Zhang, W. Zhang, K. Yubuta, K. S. Son and X. Wang, Formation, Thermal Stability and Mechanical Properties of Bulk Glassy Alloys with a Diameter of 20mm in Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu System, Mater. Trans. 査読有, 50, (2009) 388-394.
7. Q. S. Zhang, W. Zhang, A. Inoue, Ni-free Zr-Fe-Al-Cu bulk metallic glasses with high glass-forming ability, Scripta. Mater. 査読有, 61 (2009) 241-244.
8. W. Zhang, Q. S. Zhang and A. Inoue, Fabrication of Cu-Zr-Ag-Al glassy alloy samples with a diameter of 20 mm by water quenching, J. Mater. Res., 査読有, 23, (2008), 1452-1456.
9. Q. S. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Y. Yokoyama, K. Yubuta, and A. Inoue, Structure, thermal stability and mechanical properties of Zr<sub>65</sub>Al<sub>7.5</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>17.5</sub> glassy alloy rod with a diameter of 16 mm produced by tilt casting, Mater. Trans. 査読有, 49 (2008), 2141-2146.
10. W. Zhang, Q. Zhang, C. Qin and A. Inoue, Synthesis and properties of Cu-Zr-Ag-Al glassy alloys with high glass-forming ability, Mater. Sci. Eng. B. 査読有, 148 (2008) 92-96.
11. W. Zhang, F. Jia, Q. S. Zhang and A. Inoue, Effects of additional Ag on the thermal stability and glass-forming ability of Cu-Zr binary glassy alloys, Mate. Sci. Eng. A. 査読有, 459 (2007) 330-336.
12. Q. S. Zhang, W. Zhang, G. Q. Xie and A. Inoue, Unusual plasticity of the particulate reinforced Cu-Zr-based bulk metallic glass composites, Mater. Trans. 査読有, 48 (2007), 2542-2544.
13. J. B. Qiang, W. Zhang, G. Q. Xie, A. Inoue, Unusual room temperature ductility of a Zr-based bulk metallic glass containing nanoparticles, Appl. Phys. Lett. 査読有, 90 (2007), 231907-1-3.
14. Q. S. Zhang, W. Zhang and A. Inoue, Transition from plasticity to brittleness in Cu-Zr-based bulk metallic glasses, Mater. Trans., 査読有, 48 (2007), 1272-1275.

[学会発表] (計3件)

1. W. Zhang, TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition, “Synthesis and properties of new Cu-Zr-based glassy alloys with unusual glass-forming ability”, New Orleans, LA, USA. March 9-13, 2008. (招待講演)
2. W. Zhang, The Sixth International Conference on Bulk Metallic Glasses (BMG-VI), “Glass-forming ability and properties of Cu-Zr-Ag-Al glassy alloys”, Xi’an, CHINA. May 11-15, 2008. (招待講演)
3. W. Zhang, International Symposium of Amorphous Alloys, “Synthesis and properties of Zr-Cu-based bulk glassy alloy composites”, Hangzhou, CHINA. Nov. 19-22, 2008. (招待講演)

[図書] (計2件)

1. W. Zhang and A. Inoue, “Synthesis, thermal stability and mechanical properties of Cu-based bulk glassy alloys”, [The World of Bulk Metallic Glasses and Their Composites], edited by Dr. Cang Fan. RESEARCH SIGNPOST, (2008), pp. 201-230.
2. 張 偉, 井上明久, “デンドライト”, 「新機能材料 金属ガラスの基礎と産業への応用」, 井上明久 監修, 株式会社テクノシステム. 第1編 金属ガラスの基礎, 第4章(第3節), (2009), pp. 162-166.

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: Zr 基非晶質合金  
発明者: 井上明久, 張 偉, 張慶生、孫根株  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2008-325910  
出願年月日: 2008年12月2日  
国内外の別: 国内

名称: Cu 基非晶質合金  
発明者: 張 偉、井上明久, 張慶生  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2009-35967  
出願年月日: 2009年2月18日  
国内外の別: 国内

名称: Cu 基非晶質合金

発明者: 井上明久, 張 偉, 張慶生  
権利者: 東北大学  
種類: 特許  
番号: 特開 2009-107331  
出願年月日: 2009年11月5日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/46bdfae9d39a6a2dbac0f996ece3d260.html>

## 6. 研究組織

- (1) 研究代表者 張 偉 (Wei Zhang)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 20400400
- (2) 研究分担者 湯蓋 邦夫 (Yubuta Kunio)  
東北大学・金属材料研究所・助教  
研究者番号: 00302208
- (3) 連携研究者  
( )