

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月25日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656416

研究課題名（和文） パラジウム基アモルファスナノワイヤのナノ機械的特性評価

研究課題名（英文） Nanomechanical characterization of Pd based amorphous nanowire

研究代表者

中山 幸仁 (KOJI NAKAYAMA)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：50312640

研究成果の概要（和文）：

学術的観点から原子レベルにおける剪断破断のメカニズムを解明することにより、アモルファス合金の実用化における最大の問題点である塑性加工性に新たな知見を得ることを目的とし、SEM/FIB(Dual beam)装置を用い、ナノ機械試験の準備のためアモルファスナノワイヤを切断、デポ固定を実施して、これに対して原子分解能を有する透過電子顕微鏡を用いて引張応力下のアモルファスナノワイヤの構造的変化を観測することを予定していた。ところが平成23年3月11日に発生した東日本大震災により、Dual beam装置、透過電子顕微鏡に甚大なダメージを受けたため、目的としていたナノ機械試験の研究に大幅な遅延が生じた。従って、アモルファスナノワイヤの大量生産に関する研究にフォーカスを定め研究を推進した結果、Pd系、Zr系、Fe系、Co系など様々なアモルファス合金からナノワイヤを大量生産する手法を見出すことに成功した。

研究成果の概要（英文）：

We investigate the plastic deformation processes of amorphous alloys and tried to reveal the mechanism of the shear fracture at atomic scale. The plan was the atomic scale observation of structural changes in amorphous nanowires under tensile stress with transmission electron microscopy (TEM). To accomplish this, we do need the preparation of the nanowire by cutting and depositing in the dual beam SEM/FIB machine. However, the Great East Japan Earthquake on March 11, 2012 caused the damage to both TEM and SEM/FIM machines and delayed the experimental schedule of the nanomechanical tests. Therefore, we have switched over to focus the mass production of the amorphous alloy nanowires and have succeeded to invent the way to produce nanowires from the variety of amorphous alloys such as Pd, Zr, Fe, and Co based.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：ナノワイヤー、アモルファス合金、ナノ機械試験

1. 研究開始当初の背景

一般的にアモルファス合金には転位がないため塑性変形に対する抵抗が強く、その強度は理論値限界に近い超高強度を示し、更には

高弾性伸びや高耐食性をも兼ね備えており、こうした優良な機械的特性が着目され精密機械やマイクロマシン部品の構造部材としてその実用化が近年急速に進みつつある。一

方、転位の不在は諸刃の剣であり、通常の金属変形の際に見られる転位運動がないので塑性加工性が欠如しており、破壊は剪断帯発生を起因とする剪断破壊である。近年、この剪断帯発生に必要な体積サイズが 100 nm³ 程度であることが分子動力学計算から試算されており、ナノサイズの試料では剪断帯が発生せず、均一的な原子拡散を要因とする「くびれ」の発生を伴う破断モードへと転換することが予測されている。この理論計算に刺激されるように実験結果も徐々に報告されており、ジョンポプキンス大の Ma グループは、FIB を用いてアモルファス合金を加工し一次元ナノ構造を作製して、このナノ引張試験の様子を透過 TEM で観測している。カリフォルニア工科大の Greer グループも同様に FIB を用い T 字状にナノ構造を作製し、そこへ先端がカギ状のナノマニピュレータを用いて引張試験を行い、直径に依存した引張強度の測定に成功している。この報告では直径が 100 nm まで減少すると破壊強度が 2.8 GPa まで増大することが報告され、これはバルク試料の破壊強度 (1.7 GPa) と比べ 1.6 倍の増大に相当する。ところが FIB 加工では高エネルギーの Ga ビームが試料表面へ照射されるので、これらのナノ構造には表面損傷が避けられず、その結果、こうした表面効果がナノ構造の機械的特性に多大な影響を与える可能性がある。

これまでのナノテクノロジー研究分野では、カーボンナノチューブやシリコンナノワイヤーなどナノ細線構造に関する数多くの優れた研究成果が世界中から報告されている。ところがこうしたナノ細線は、結晶質材料から構成されており、一般的に結晶質材料では、例えナノサイズであっても転位、点欠陥、双晶、結晶粒界など様々な欠陥サイトが存在するため、このようなサイトに応力集中が起これば破壊の起点となってしまう、長いナノワイヤーの作製が困難だった。一方、アモルファス合金にはこのような転位欠陥や結晶粒界が存在せず、従って、これを用いると非常に長く、超高強度のナノワイヤーの作製が可能になり、また、アモルファス合金の様々な機能性をナノスケールで発揮できる道も開け、ナノテクノロジーが活用できる新たな材料部材として期待されている。

2. 研究の目的

本研究者がこれまで独自に開発を行ってきたアモルファスナノワイヤーにはこうした表面損傷がなく、また Pd 基アモルファス合金から構成されるナノワイヤーは表面酸化に強い特徴を持ち、更にこれらのナノワイヤーは試料処理工程なしに直接 TEM で観測することが可能なので、本質的なナノ機械的特性を検証する上で最適な構造である。本研究

は、これまでの表面損傷の問題を解決するため、本研究者が開発したアモルファスナノワイヤーを用いて引張変形のその場 TEM 観測、原子レベルにおける STZ 発生の検証、ならびにナノスケールにおける応力歪み曲線を求め、アモルファス材料の塑性変形に関する本質的な原理を見出す。こうしたアモルファス材料の破壊過程を検証する上で本研究者が独自に開発を行ってきたアモルファスナノワイヤーは最適な構造であり、これまでバルク材では不可能であった STZ 発生の起源を TEM で直接観測することが期待でき、更に、材料強度計測の最も基本的な応力歪み曲線をナノレベルで求めることにより、アモルファス材料の本質的な材料特性を見出すという極めて斬新なものである。

3. 研究の方法

本研究は、高輝度で干渉性が高くエネルギー幅が狭い ZrO/W エミッタで構成される電界放出形電子銃を搭載した TEM (日本電子製・JEM-2010F・WPI 設備) を用いる。電子線は加速電圧が 200 kV においてプローブ径 1.0 nm、プローブ電流 0.5 nA が得られ原子レベルの高分解能像が観測でき、また X 線分析装置も備えているため微小領域の元素成分分析も可能となっている。引張試験機は市販の Gatan 社製・Model 654 を用いる。これは TEM ホルダー内に内蔵され歪み速度がモーター駆動により最大で 2.0・m/s まで制御できる。この TEM 用引張試験機のホルダーは、厚さ 0.1 mm の Cu 製ホルダーの中心には電子線が通過する観測穴があり、その穴を横切るようにナノワイヤーを固定する。この固定は FIB 装置内で W(CO)₆ ガスを用いた Ga ビーム解離法で行うが、Ga 照射をワイヤー両端の固定位置のみにとどめ、TEM 観測領域内においてはナノワイヤーの Ga ビーム損傷は起こらないよう留意する。

また、本研究ではナノ引張試験機を SEM/FIB 装置 (日本電子製・JIB4600F) 内に構成して研究を実施する。ナノワイヤーは、SEM/FIB 装置の FIB モードにおいて W(CO)₆ ガスが Ge ビーム照射で解離され、その照射位置において解離した W が堆積することによって固定される。また、ナノワイヤーへの Ga ビーム照射は最低限に留め表面損傷による影響がないナノ機械的特性評価を実施する。

このように準備された試料一式に対して SEM/FIB 装置の SEM モードにおいて、バネ定数が校正されたカンチレバーの屈曲変位とマニピュレータの移動距離を精密に観測し、これらの相対位置を記録しながらナノワイヤーの破断点までマニピュレータを駆動させることにより、各々の位置から応力歪み曲線を求める。

4. 研究成果

平成 23 年 3 月 1 日に発生した東日本大震災により、本研究遂行に主力の実験装置である Dual beam 装置、透過電子顕微鏡 (X 線分析装置は全損) に甚大なダメージを受けたため、目的としていたナノ機械試験の研究に大幅な遅延が生じた。従って、これまでのアモルファスナノワイヤの作製には非効率であり、これを大量に生産する手法の開発も本研究の重要な課題でもあるため、ワイヤ製造に関する研究にフォーカスを定め研究を推進した。尚、ワイヤ製造装置の購入に関しては、JST、イノベーション推進本部、研究シーズ探索プログラム (震災支援措置) より研究助成を受けた。

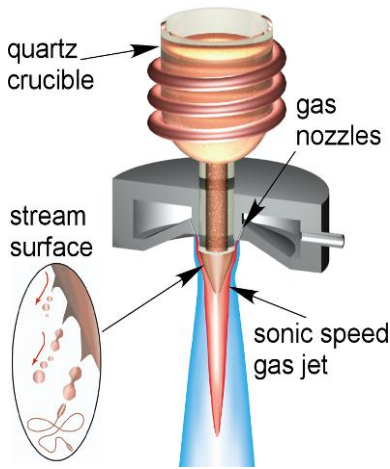


図 1 ガスアトマイズ法の概略図。

このワイヤ製造に用いられるガスアトマイズ法は、粉末冶金の研究分野において熔融技術に基づく粉体製造の重要な手法として確立されおり、不活性ガスで充満された容器内で、図 1 に示すように多数個のノズルからガスジェットを溶湯流状態の金属や合金に対して射出して、これを粉砕することにより粉末を作製する手法である。

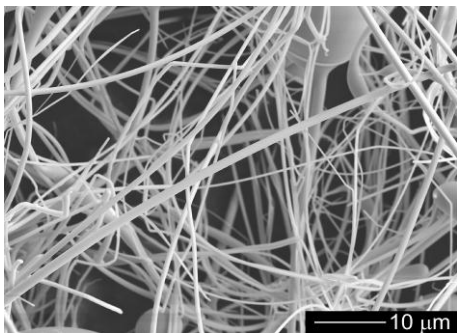


図 2 アモルファス合金ナノワイヤの SEM 像。

一般的に微細な粉体を作製する場合は、その溶湯温度を融点よりも更に高い温度で加熱することで溶湯粘度を極端に減少させて球状化を容易にしているが、試料を融点以上に一端加熱した後、溶湯を融点以下に過冷却した状態でガスアトマイズを行うと、粘性が指数関数的に増大し、曳糸性が増大して球状の粉体よりもむしろ大量のナノワイヤ (図 2) を作製できることを見出した。

この曳糸性に基づくワイヤ形状のアスペクト比 (L/D) は、ワイヤの長さを L 、直径を D 、曳糸速度を V 、表面張力を $\gamma(T)$ 、溶湯の粘性を $\eta(T)$ とすると次式で求められる。

$$L/D = V \times h(T) / g(T) \quad (1)$$

一般的に表面張力 $\gamma(T)$ はエトベッシュの法則より、 T_c を臨界温度、 V_m を体積とすると

$$\gamma(T) = k_\gamma \cdot V_m^{-2/3} (T_c - T) \quad (2)$$

である。ここで k_γ はエトベッシュ定数である。また、アモルファス合金の粘性は、ヴォルグ・フレッチャー・タンマン (□□□) の関係式より導かれ次式で求められる。

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp \left\{ D^* T_0 / (T - T_0) \right\} \quad (3)$$

ここで、 η_0 は無限大温度、 D^* は動力学的分ラジリテーター、 T_0 は VFT 温度である。ここで着目すべき点は、表面張力は温度の一次関数である一方、粘性は指数関数的に増大する点にある。

(2) (3) 式を (1) 式に代入するとアスペクト比 (L/D) は、次式のように求められる。

$$L/D = \frac{V \cdot \eta_0 \cdot \exp \left\{ D^* T_0 / (T - T_0) \right\}}{k_\gamma \cdot V_m^{-2/3} (T_c - T)} \quad (4)$$

アモルファス合金組成に依存する各定数を (4) 式に代入すると図 3 に示すように融点 (T_m) 近傍におけるワイヤのアスペクト比が求められる。融点付近において SiO_2 は非常に大きなアスペクト比を持つことが明確に示されており、アモルファス合金は 100~1000 程度である。青丸は実際のガスアトマイズ法により作製されたワイヤの実験値であり、理論値と比較的良好な一致を示している。

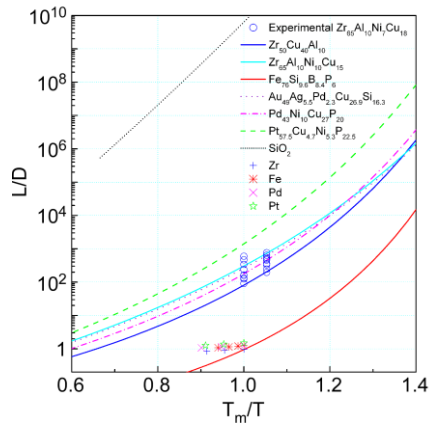


図3 曳糸性をベースとしたワイヤのAspect比 (L/D) と温度の関係。温度は各合金の融点で規格化されている。

ガスアトマイズを用いた製造法の特徴は、ナノインプリントやリソグラフィなどの高価な手法を用いずとも容易にナノワイヤが作製できる点にあり、今後、軟磁性のアモルファス合金からナノワイヤを作製できれば高感度の磁気センサーとして利用できる可能性や、白金を用いたアモルファス合金から大量のナノワイヤ、即ちナノファイバーが作製できれば高活性な触媒材料、燃料電池電極材料、高密度フィルターとして利用することが期待できる。

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3件)

1. K. S. Nakayama, Y. Yokoyama, T. Wada, N. Chen, and A. Inoue, Formation of metallic glass nanowires by gas atomization, *Nano Lett.* 12, 2404-2407, 2012. 査読有
DOI: 10.1021/nl3003864
2. D. V. Louzguine-Luzgin, K. Georgarakis, V. Zadorozhnyya, N. Chen, K. Nakayama, G. Vaughan, A. R. Yavari, A. Inoue, Atomic structure changes and phase transformation behavior in Pd-Si bulk glass-forming alloy,” *Intermetallics*, 20, 135-140, 2012. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.022>
3. D.V. Louzguine-Luzgin, G. Q. Xie, S. Gonzales, J. Q. Wang, K. Nakayama, J. H. Perepezko, and A. Inoue, “Nano-crystallization behavior of

Zr-Cu-Al bulk glass-forming alloy,” *Journal of Non-Crystalline Solids* 358, 145-149, 2012. 査読有
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.026>

[学会発表] (計4件)

1. K. S. Nakayama, “Formation of metallic glass nanofibers,” Thermec 2013, 2013年12月2日～2013年12月6日, Las Vegas, USA (招待講演)
2. K. S. Nakayama, “Formation of metallic glass nanofibers,” IVC-19/ICN+T 2013, 2013年9月3日～2013年9月13日, Paris, France
3. 中山幸仁, アモルファス合金ナノファイバーの開発、ナノファイバー学会第3回年次大会、2012年10月12日、仙台 (招待講演)
4. 中山幸仁, 金属ガラスナノワイヤの創製と機械的特性評価、日本材料学会、2012年7月27日、京都 (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 金属ガラスナノワイヤの製造方法、製造方法により製造された金属ガラスナノワイヤ、及び金属ガラスナノワイヤを含む触媒

発明者: 中山幸仁、横山嘉彦

権利者: 中山幸仁、横山嘉彦

種類: 特許

番号: 、2011-102056

出願年月日: 2012年4月23日

国内外の別: 外国

[その他]

1. 日経産業新聞(2012年4月24日)金属製極細糸の量産技術
2. 日本経済新聞電子版(2012年4月22日)極細の金属糸、量産技術を開発 東北大、センサーに応用
3. 日刊工業新聞電子版(2012年4月20日)ナノワイヤを非晶質合金から大量合成
4. 仙台放送ニュース(2012年4月20日)東北大で「ナノワイヤ」大量生産に成功

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 幸仁 (KOJI NAKAYAMA)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号: 50312640