

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820340

研究課題名(和文) 強力光とナノコンポジット

研究課題名(英文) Intense light and nanocomposite

研究代表者

G コンスタンティノス(GEORGARAKIS, KONSTANTINOS)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：30526794

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：様々な焼結法を用いて、金属ガラスファイバーで強化した軽量金属マトリクス複合材料を合成した。この新たなナノ複合材料の合成プロセスは、a) 結晶マトリクス粉末とガス噴霧法による金属ガラスファイバー(ナノワイヤーとミクロン粒子)のボールミルでの混合、およびb) 焼結による粉末混合物の圧縮から構成される。異なる焼結法について調査した。a) 放電プラズマ焼結(SPS)またはb) 誘導加熱ホットプレス(IH-HP)に基づく粉末冶金的な合成法により、多孔性が少なく機械特性を大幅に高めた複合材料を生成できることが判明した。

研究成果の概要(英文)：Lightweight metal matrix composites reinforced with metallic glass fibers have been synthesized using different sintering techniques. The synthesis process of the novel nano-composites consists of a) mixing of powders of the crystalline matrix with metallic glass gas atomized fibers (nanowires and micron size particulates) using ball milling and b) compaction of the mixture of powders by sintering. Different sintering methods have been investigated. It was found that the powder metallurgy synthesis routes followed by either a) Spark Plasma Sintering (SPS) or b) induction heated - hot pressing (IH-HP), can produce composites with eliminated porosity and significantly enhanced mechanical behavior.

研究分野：材料科学

キーワード：ナノ材料

1. 研究開始当初の背景

機械強度や耐食耐摩耗性など優れた工学特性を持つ軽量複合材料は、交通機関の省エネ、費用効率、CO²排出量削減に大きな可能性を示す。近年のナノテクノロジーの進歩に伴い、ナノ複合材料が材料分野で興味深い発展を見せている。金属やミクロンスケール強化材を含む材料の限界を克服する特性を備えた、ナノ複合材料が構想され、開発が進められている。大半の研究はポリマーマトリクスナノ複合材料を対象とし、この種の多数の材料が既に様々な応用分野で使用されている。ナノ粒子を含む金属複合材料は、材料本来の高い温度安定性、高強度、高弾性、耐摩耗性、金属マトリクスによる熱伝導性・電気伝導性のため、ポリマー複合材料に比して明確な強みを提供できる。だが金属マトリクスナノ複合材料(MMNC)の開発は、まだ揺籃期にある。

金属マトリクス複合材料は従来、金属マトリクス相とセラミック強化相を組み合わせ合成されてきた。望まざる界面反応、粒子凝集、多孔性などこれらの複合材料に共通する短所は、強化材のセラミック質に起因することが多い。そこで我々は近年、従来のセラミック強化材の欠点を克服できる金属マトリクス複合材料の新たな強化相として、金属ガラスを提案している。非晶質構造のため、金属ガラスは金属マトリクス複合材料の合成に適した独自の特性を持つ。金属ガラスは機械強度が最大5GPaと非常に高く、軽量合金マトリクスの数倍の強度を有する。従って、複合材料に高い強度を与えられる。加えてガラス転移点を超えると急激に柔らかくなる。この性質により柔軟な結合相として作用し、軽量マトリクス粉末の圧縮・焼結時における多孔性を防ぐことができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、軽量金属マトリクスと金属ガラスを用いて、機械特性を高めた新たな複合材料を合成し、その構造と特性の関係性を調査して、根底にある強化の機構を理解することである。ナノメータ規模の金属ガラスファイバーと粒子を強化材に使用することで、金属マトリクス複合材料の機械特性が大幅に高まる可能性がある。放射光などの最新技術の使用を通じて、強化相としての金属ガラスおよび合成された複合材料自体の構造特性を、大幅に高められる。

3. 研究の方法

各合金の特性と焼結力に基づき、マトリクス材料に適した低密度結晶性合金と、強化相に適した非晶質合金を選定した。ガス噴霧法を用いて金属ガラスファイバーを合成した、この金属ガラスファイバーは主にナノワイヤーとマイクロワイヤーを含むが、ミクロン粒子も含まれる。合成の過程を分析的に検討した。主な合成経路として、結晶マトリクス相の粉末と金属ガラスナノワイヤーをボールミルで混ぜ、誘導加熱ホットプレス(図1a)と放電プラズマ焼結(SPS)(図1b)により混合物を焼結した。

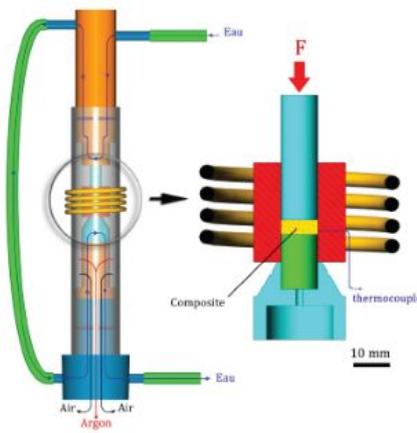


Figure 5.2. Schéma descriptif du dispositif utilisé pour le compactage des composites

1a: 誘導加熱ホットプレス (IH-HP) 焼結

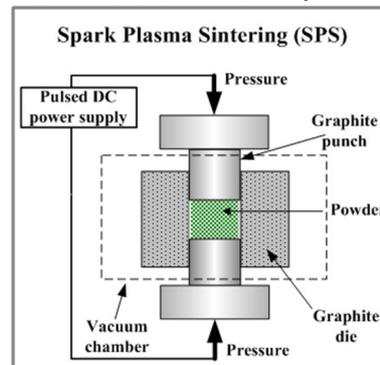


図 1b: 放電プラズマ焼結 (SPS)

ナノ複合材料の多孔性と機械特性にとって、焼結工程の十分な管理(温度・時間)が極めて重要であると判明した。焼結温度 T_{sint} は、ガラス転移点 T_g と結晶化温度 T_x の間でなければならない。この温度帯で金属ガラスは、ニュートン流体に近い特性を示し、マトリクス合金の融解点 T_m に近づく(ただし融解点より低い)ため、多孔性の抑制に資する熱軟化を示す。合成されたナノ複合材料の構造と温度安定性を、電子顕微鏡、X線回析、熱量測定法で分析した。微小硬度測定と圧縮試験を用いて、複合材料の機械特性を調査した。マトリクスの分散強化相に関し、構造と機械特性の関係性を評価した。放射光 X線回析などの強力な手法を用いて、新たな複合材料の構造と特性の関係を分析した。マイクロ機械

的な機構と直接荷重伝達法による強化モデルが、示唆された。

4. 研究成果

様々な焼結法を用いて、金属ガラスファイバーで強化した軽量金属マトリクス複合材料を合成した。新たなナノ複合材料の合成工程は、a) 結晶マトリクス粉末とガス噴霧法による金属ガラスファイバー（ナノワイヤーとミクロン粒子）のボールミルでの混合、および b) 粉末焼結による粉末混合物の圧縮から構成される。異なる焼結法について調査した。a) 放電プラズマ焼結（SPS）または b) 誘導加熱ホットプレス（IH-HP）に基づく粉末冶金的な合成法により、多孔性が少なく機械特性を大幅に高めた複合材料を生成できることが判明した。

試験結果から、ナノ複合材料の特性には焼結工程の十分な管理が極めて重要であることも示唆される。焼結温度 T_{sint} は、ガラス転移点 T_g と結晶化温度 T_x ($T_g \leq T_{sint} < T_x$) の間とすべきである。この温度帯（過冷却液体領域 ΔT_x ）で、金属ガラス強化相はニュートン流体に近い特性を示し、これが複合材料の多孔性の抑制に重要な役割を果たす。加えて焼結温度は、マトリクス合金の融解点 T_m にも近い温度でなければならない。融解点近くで結晶マトリクス合金は軟化し、これも多孔性の抑制を促す。

特にホットプレス焼結に関しては、 T_g (金属ガラス) $\leq 0.8 * T_m$ (マトリクス) $\approx T_{sint} < T_x$ (金属ガラス) という、マトリクス相と強化ガラス相の新たな選定基準を確立することができた。この基準で T_g (reinf) と T_x (reinf) は各々、金属ガラスのガラス転移点と結晶化温度であり、 T_m (マトリクス) は結晶マトリクス相の融解点、 T_{sint} は焼結温度である。加えて研究の結果、焼結中に金属ガラスワイヤーの結晶化を避けることの重要性が明白になった。焼結中に結晶化したガラスファイバー強化材を含む複合材料は、脆弱な特性を示し低負荷で破損しやすいことが示されているからだ。

合金選定と焼結温度に関する上記の基準は、基本的にホットプレス焼結法に適用されるが、放電プラズマ焼結（SPS）など他の生成法でも柔軟性は高いものの、同様の傾向が示唆される。放電プラズマ焼結（SPS）は、短い焼結時間で非晶質相の結晶化を抑制しつつ高密度の非晶質合金を生成したり、または結晶材料で最小限の結晶粒子成長を実現する上で大きな可能性を秘めた、急速焼結法である。高い電気パルスが粉末粒子間の界面に瞬間的にプラズマを発生させ、固化粉末の接

着強度を高める可能性がある」と論じられている。本研究の枠組み内で、放電プラズマ焼結（SPS）は機械的特性の高い金属マトリクス複合材料の合成に優れた能力を持つことが示された。金属ガラスファイバーで強化された微細構造の例を、図2に示す。比較のため、ガラスファイバー、ボールミルで混合した複合粉末、Al 焼結合金マトリクス（ガラス強化材なし）の微細構造を、各々図 2a、2b、2c に示す。

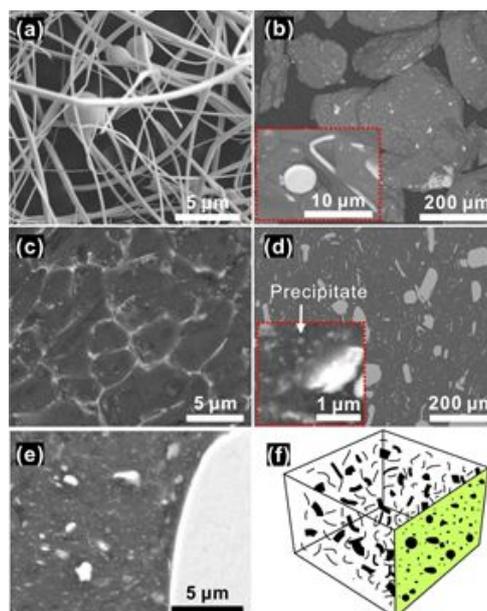


図 2: a) ガス噴霧法で生成した未処理の亜鉛系金属ガラスファイバー、b) Al7075 粉末とガラスファイバーのボールミルでの混合物、c) ガラス強化材なし Al7075 焼結試料の微細構造、d) 低倍率で見た複合材料試料 (Al7075+ガラスファイバー・粒子) の微細構造、挿入画像は沈殿物の大きさを高倍率で示したものの、e) 高倍率で見た複合材料試料 (Al7075+ガラスファイバー・粒子) の微細構造の走査電子顕微鏡写真、および f) Al7075 マトリクスにおけるガラスファイバーのランダム配向性を示す図。

図 2d、2e に示す複合材料の断面を観察すると、高倍率の画像のみ小孔が認められ、複合材料の高密度化が示唆される。図 2d、2e の白い部分が、亜鉛系金属ガラスファイバー・粒子に対応する。Al7075 合金マトリクス (黒い部分) 中に、ガラス相は非常に均質的に分散しているように見える。ガラス相と Al7075 マトリクスの界面近くに、孔や他の相形成は認められない。ナノスケールファイバーに比べ、粗繊維 ($> 1 \mu m$) の数は少ないが、その領域区画は図 2d に見るように比較的広い。予想通り、図 2d、2e の断面図でガラスファイバーの形状を明確に観察するのは容易ではない。図 2f で図解するようにガラスファイバーの分布がランダムなため、断面の形状は球状から縦長まで様々である。ガラス相に加え、Al

固溶体相マトリクスには第二の相が沈殿している。X線回析分析(図3)から、沈殿相は六方晶 η -MgZn₂ と示唆される。強化材なしの Al7075 焼結合金(図2c)の場合と異なり、複合材料(図2d、2e)では MgZn₂ は粒界に沿って沈殿せず、むしろマトリクス中に均質に分散している。沈殿物の平均的なサイズは100nm程度である。

Al7075 合金粉末、複合材料粉末、圧縮複合材料(Al7075+ Zr-MG ファイバー)、Al7075 焼結試料の X線回析パターンを図3に示す。

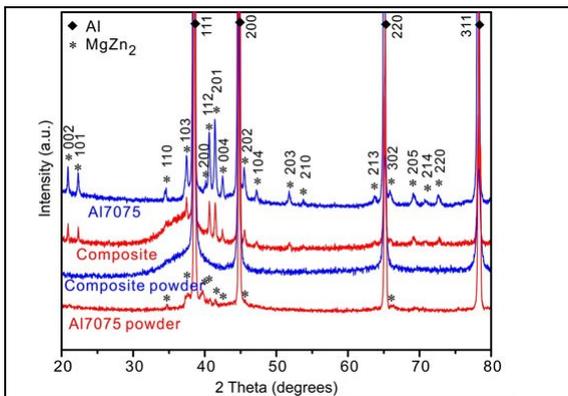


図3: 未処理の Al7075 粉末、ボールミル投入後の混合粉末(85 vol.%が Al7075、15 vol.%がガラス強化材なしの亜鉛系ガラスファイバー)、圧縮複合材料試料(放電プラズマ焼結後)、ガラス強化材なしの Al7075 焼結試料の X線回析パターン。

未処理の(ガス噴霧後) Al7075 合金粉末の結晶構造は、主に fcc-Al 固溶体、 η -MgZn₂ およびまたは η -MgZn₂ 沈殿物の副次分画を含んでいる。しかし複合材料粉末の X線回析パターンでは、fcc-Al 固溶体に相当するブラッグピークと、非晶質相に相当する最大回析ピークしか見られず、ミリング中にガラスファイバーの結晶化は起きていないと示唆される。ガス噴霧後の粉末の X線回析パターンと比較して、新たなブラッグピークが消失していることから、沈殿相のブラッグピークは、ミリング中の重度の塑性変形を理由として Al マトリクスでは消失したと示唆される。SPS 後の圧縮複合材料の X線回析パターンは、Al (fcc) に相当するブラッグピークと、ガラスファイバー・粒子が焼結中も非晶質構造を維持したことを示す最大回析ピークから構成される。加えてブラッグピークが比較的小さいことから、焼結中の η -MgZn₂ 沈殿が示唆される。

図4aは、非強化の Al7075 焼結合金と比較した場合の、ガラスファイバー強化 Al7075 マトリクス複合材料の一軸圧縮試験による室温での圧縮応力-歪み曲線を示す。~366 MPa の複合材料の降伏応力 σ_y (0.2 % オフセット)

ト)は、~168MPa の Al7075 焼結合金の2倍以上に達する。同様に最終的な圧縮強度は、Al7075 合金の~326MPa から複合材料の~471MPa まで高まっている。複合材料は、広い破断塑性ひずみ(~25%)も維持している。図3bは、圧縮試験後の複合材料の外側面(荷重軸と並行な面)の形態を示す。最大せん断応力面に沿って、亀裂が形成されている。ガラス強化相(短繊維・粒子)が亀裂を阻む障害として機能し、亀裂のたわみと鈍化をもたらす亀裂の伝播を遅らせていることが、明確に見てとれる。図4bの赤い矢印が示すように、ガラス強化材の存在がマトリクスの変形に有意な影響を与えているようだ。圧縮試験後にマトリクス中のガラス相に分離が全く観察されず、ガラス相と Al 合金マトリクスとの良好な接着状態が示唆される点も興味深い。

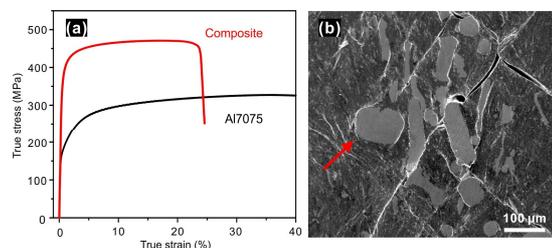


図4: a) 複合材料(Al7075 マトリクスの15vol.%が亜鉛系ガラスファイバー強化材)と比較用 Al7075 焼結試料の圧縮応力-歪み曲線。b) 圧縮試験後の複合材料側面の走査電子顕微鏡写真。

金属ガラスファイバーで強化された軽量合金マトリクス複合材料の機械特性が改善したのは、様々な強化機構の結果とみなされる。様々なケースで観察された降伏応力の増加幅は、複合則で想定される上限に近いかそれを上回る。

$$\sigma_{cy} = V_r \cdot \sigma_{ry} + V_m \cdot \sigma_{my}$$

この式で V は体積分率、 σ_{my} は降伏応力、添字の c, r, m はそれぞれ複合材料、強化材、マトリクスを意味する。この強化機構には主に、a) オロワン強化(オロワンループとマトリクス内での移動を妨げる粒子による転位の置換に必要な応力) b) マトリクスと強化相(金属ガラス)の熱膨張率の違いにより発生する、生成過程での転位増殖に起因するマトリクスの転位強化(別名テイラー強化) c) 生成過程の結果であるマトリクスの粒微細化に起因する強化(ホール・ペッチ強化効果)が含まれる。結晶質のマトリクス粉末とガラス強化材をボールミルで混合する過程で、粒微細化が生じる。マトリクスの微細構造を通じて複合材料の強化に間接的に寄与するマイクロ機械的な機構に加え、マトリクスから強化材のファイバー・粒子への荷重伝達が生じ、マトリクス相の機械的な降伏応力が高まっている可能性もある。

結論として、(非晶質性)金属ガラスファイバーで強化した軽量ナノ複合材料は、機械強度の大幅な向上と高い破断塑性ひずみを示す。軟性のある結晶質マトリクス相は破断前の変形性がかなり大きいのに対し、金属ガラスの強力な非晶質相は、複合材料の機械強度の増強に有意な役割を果たしていることが判明した。この結果から、高い技術性能を持つ金属マトリクスナノ複合材料の合成に際し、金属ガラスファイバーおよびナノワイヤーが強化材として高い可能性を持つことが強く示唆される。

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 1 件)

K Georgarakis, L Hennem, G Evangelakis, J Antonowicz, V Honkimaki, M Chen, A.R. Yavari, Probing the structure of a liquid metal during vitrification, Acta Materialia, 89 (2015 年 1 月 5 日) 174-186

DOI:10.1016/j.actamat.2015.01.005

査読有

[学会発表](計 7 件)

K. Georgarakis 「金属ガラス強化金属マトリクス複合材料」2015 年米国鉱物金属材料学会 (2015 年 3 月 15 日 ~ 19 日、米国オーランド) (招聘講演)

K. Georgarakis 「ガラス化における液状金属の構造調査」AIMR 国際シンポジウム (AMIS-2014) (2015 年 2 月 17 日 ~ 19 日、仙台) (ポスター発表)

K. Georgarakis 「金属ガラス強化材を用いた金属マトリクス複合材料」AIMR 国際シンポジウム (AMIS-2014) (2014 年 2 月 17 日 ~ 19 日、仙台) (ポスター発表)

K. Georgarakis 「ガラス形成合金の in-situ でガラス化」AIMR 国際シンポジウム (AMIS-2014) (2014 年 2 月 17 日 ~ 19 日、仙台) (ポスター発表)

K. Georgarakis 「シンクロトン放射 X 線と中性子回析で観察したガラス化におけるバルク金属材料の原子構造の変化」THERMEC-2013、国際先端材料学会 (2013 年 12 月 2 日 ~ 5 日、米国ラスベガス) (招聘講演)

K. Georgarakis 「バルク金属ガラスのガラス化における構造的変化」国際非晶質・ナノ構造磁性材料学会 (2013 年 10 月 22 日 ~ 24 日、仙台) (招聘講演)

K. Georgarakis 「シンクロトン放射で観察した亜鉛系バルク金属ガラスの in-situ でのガラス化」国際準安定・非晶質・ナノ構造材料シンポジウム (ISMANAM 2013) (2013 年 6 月 30 日 ~ 7 月 5 日、伊トリノ) (招聘講演)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

(研究に関するサイトがあれば URL を以下に記載)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

G コンスタンティノス (GEORGARAKIS, KONSTANTINOS)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 30526794