

東北大学金属材料研究所 平成 20 年度採択 所内助成研究成果報告会 予稿集

平成 22 年 7 月 2 日(金)

東北大学金属材料研究所 COE 棟 2 階セミナー室 1

東北大学金属材料研究所



－目次－

○ナノマテリアル機能創製研究事業に係る研究プログラム助成

<10:05～11:05>

1. 近接場光と高速電子の融合によるナノ機能創製
（大野 裕 准教授） . . . P 1

<11:05～12:05>

2. 三次元トモグラフィー法を活用した形状記憶チタン合金のマル
テンサイト変態の解明 （今野 豊彦 教授） . . . P 3

<13:15～14:15>

3. 高温・放射線場での耐照射溶融シリカ光ファイバのナノ結晶成
長制御（四竈 樹男 教授） . . . P 5

○金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクトに係る 研究プログラム助成

<14:15～15:15>

1. 引張伸びを示す高延性バルク金属ガラスの開発
（横山 嘉彦 准教授） . . . P 7

<15:30～16:30>

2. ポーラス金属ガラスの開発（和田 武 助教） . . . P 9

近接場光と高速電子の融合によるナノ機能創製

結晶欠陥物性学研究部門 大野 裕、米永 一郎、太子 敏則

In-situ near-field optics in a TEM to explore novel functions in nanospace

Physics of Lattice Defects Division Y. Ohno, I. Yonenaga, T. Taishi

局所的な光学応答(電子励起による原子構造・電子状態変化および付随する光学的特性変化)を透過電子顕微鏡法と分光(フォトルミネセンス・ラマン分光など)測定法で評価するための、透過電子顕微鏡観察(高速電子照射)下で観察領域中に任意波長を持つ高輝度な局在近接場光(数10nm以下)を形成する装置を開発しました。3次元構造変化と光学応答との相関に関するデータを同時に同一条件で得ることで、ナノ領域における光学応答機構を原子・電子レベルで解明し、新奇ナノ機能創製の応用につなげます。

透過電子顕微鏡内での近接場光形成機構

透過電子顕微鏡用 STMホルダーと透過電子顕微鏡用顕微光分光機構(西進商事社製特注品・東北大学)、および超長作動ズームマイクロスコープ(ユニオン光学社製特備品・東北大学)を利用して、電子顕微鏡内に設置された試料上の任意位置で、先鋭化させた(曲率半径数100nm以下)金属探針と試料とを数nmオーダーの任意距離に固定して、その領域に顕微鏡外部からレーザー光照射できるようにしました。レーザー光は、分光機構に設置された放物面鏡と光学窓により、強度をほとんど減少させず(装置の透過率約90%)、直径約10 μ mの領域に集光されます。これにより、集光位置において、従来の透過電子顕微鏡内その場光分光装置[Rev.Sci.Instrum.**66**(1995)4866]に比べて3桁高いレーザー光強度が実現されました。透過電子顕微鏡観察(高速電子照射)下で、電子照射により観察領域からカソードルミネセンス光が放射されます。放射位置とレーザー光の集光位置は2つの輝点としてズームマイクロスコープで観察できます。集光位置は放物面鏡の移動により精度1 μ m以下で調整できます。集光位置の調整により2つの輝点位置を一致させて、電子顕微鏡の観察領域にレーザー光を集光できるようにしました(図1)。先鋭化した金属探針に光を照射すると、探針の先端に局在した近接場光が形成されます。本研究では光源にナノ秒波長可変パルスレーザ(購入備品・東京インストルメンツ社)、探針に銀コートタングステンワイヤーを用いて形成された、励起光の数10倍の強度の近接場光を用いました(図2)。

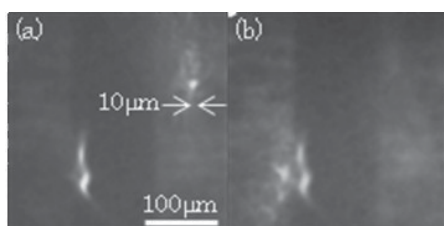


図1 透過電子顕微鏡内でのその場光照射実験例。(a)ズームマイクロスコープで見たレーザー光(右上の輝点)とカソードルミネセンス光(左下)。(b)放物面鏡の位置調整で接近した2つの輝点。

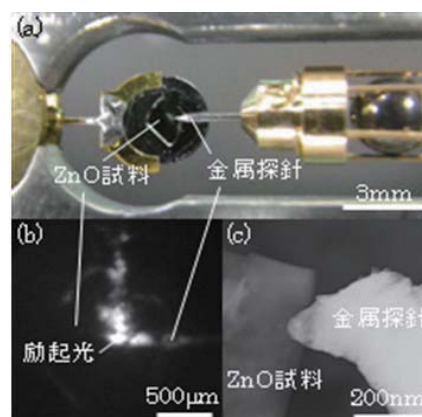


図2 透過電子顕微鏡内での近接場光照射の実験例。(a)透過電子顕微鏡用 STMホルダーにおける試料配置。顕微鏡内で光照射された探針と試料の(b)マイクロスコープ像と(c)透過電子顕微鏡像。

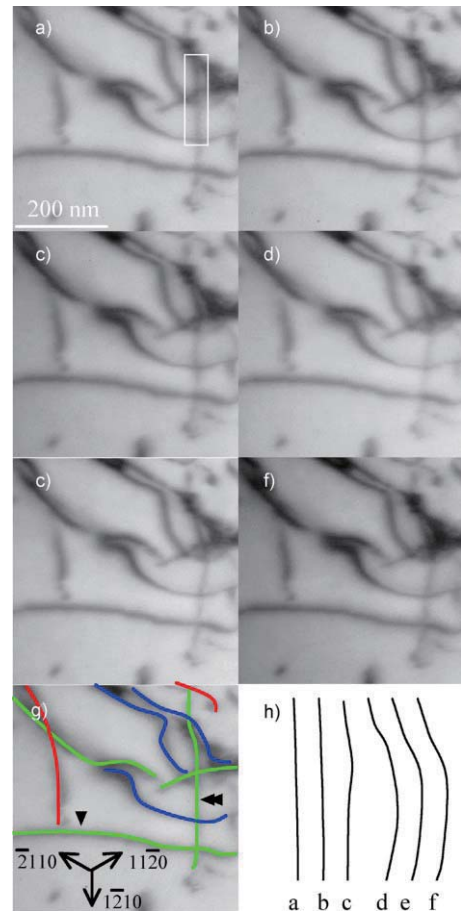
透過電子顕微鏡観察下での高輝度光照射などにより、研究目的に関連する以下の研究成果を得ました。

ZnO 中の転位の電子状態評価 [1]

ワイドギャップ半導体 ZnO における、光学的特性に対する転位の影響を調べました。光のエネルギーをバンドギャップエネルギー (約 3.4 eV) より十分低い値から段階的に増加させると、約 2.5 eV でらせん転位がすべり運動しました (図3)。転位に関連した局在準位を介して光が吸収され、そのエネルギーにより転位がすべり運動すると解釈しました。このモデルで吸収される光のエネルギーは局在準位とバンド端のエネルギー差に一致します。らせん転位に関連する局在準位はバンド端から約 2.5 eV (あるいは $3.4 - 2.5 = 0.9$ eV) に存在すると結論されました。

マクロなフォトルミネセンス測定解析より、ZnO 中の転位は深さ 0.3 および 0.05 eV の局在準位を持ち、その準位の関与する電子遷移によりエネルギー 3.100 および 3.345 eV の光を照射することが分かりました[2]。このうち 3.100 eV 光の発光強度は刃状転位とらせん転位の光誘起すべり運動前後で変化しないことから、この準位は混合転位に関連すると結論されました。

図3 光照射によるらせん転位のすべり運動。光のエネルギー； (a) 2.25, (b) 2.36, (c) 2.48, (d) 2.61, (e) 2.76, (f) 2.92 eV。 (g) 転位の構造的特性； バーガースベクトルは $[1\bar{2}10]$ (緑線), $[11\bar{2}0]$ (青線), $[2\bar{1}10]$ (赤線)。 (h) (a)の四角で囲った転位線の光照射形状変化。



シリコンナノ物性変換 [3, 4]

1 次元ナノ構造体のシリコンナノチェーン (絶縁体)[4]および炭化シリコンナノワイヤ (半導体)[2]に高電界を印加するとカーボンナノチューブ (金属)に変換するのを見出しました。印加による発熱によりナノ構造体の表面に付着した炭素不純物を原料としてナノチューブが形成され、ナノ構造体自身は蒸発することで変換が生じると説明しました。本研究成果は絶縁体から伝導体に至るまでナノ構造体の電気伝導特性を局所的に制御する新しい手法の可能性を提案します。

1) In-situ analysis of optoelectronic properties of dislocations in ZnO by TEM observations,

Y. Ohno, T. Taishi, and I. Yonenaga, physica status solidi (a) **206** (2009) 1904–1911.

2) Optical properties of dislocations in wurtzite ZnO single-crystals introduced at elevated temperatures,

Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, and I. Yonenaga, Journal of Applied Physics **104** (2008) 073515/1–6.

3) Transformation of a SiC nanowire into a carbon nanotube,

H. Kohno, Y. Mori, S. Ichikawa, Y. Ohno, I. Yonenaga, and S. Takeda, Nanoscale **1** (2009) 344–346.

4) Converting an insulating silicon nanochain to a conducting carbon nanotube by electric breakdown,

T. Nogami, Y. Ohno, S. Ichikawa, and H. Kohno, Nanotechnology **20** (2009) 335602/1–5.

三次元トモグラフィー法を活用した形状記憶チタン合金のマルテンサイト変態の解明

先端分析研究部門

今野豊彦、木口賢紀、佐藤和久

Three dimensional tomographic technique applied to martensitic transformations in Ti alloys

Laboratory for Advanced Analysis of Materials

T.J. Konno, T. Kiguchi, K. Sato

1. 緒言

近年、透過電子顕微鏡（TEM）を取巻く周辺技術は (1) 原子分解能を有する走査型透過電子顕微鏡の進歩、(2) 球面収差の補正による空間分解能の飛躍的改善、(3) 高輝度単色電子線源と分光器の改良による組成分析機能の向上、(4) 三次元可視化技術の実現等に現れているように急速な進展を見せている。百万ボルト電子顕微鏡室では 300kV-TEM としては国内で最初に対物レンズに収差補正機能のついた電顕を導入し、本学における材料の開発研究を強力に進めている。今回、ナノマテリアル創成事業において導入した三次元トモグラフィーホルダーは三軸機能を有するこれまでにないホルダーで、当該電顕と組みあわせることにより材料中の形状可視化という観点から新しい知見を提供するポテンシャルを有するものである。本報告では我々が行ってきた三次元可視化技術の現状をまとめるとともに、形状記憶効果を有する β 型チタン合金を設計・開発する上で必須の α'' マルテンサイト相の挙動を応用例としてあげながら今後の課題について述べる。

2. 実験方法

電子顕微鏡は FEI 社製 Titan80-300 を用いた。本電顕は CEOS 社の球面収差補正器が対物レンズに対して搭載されており、位相コントラストの分解能として 0.10nm 以下、走査型電子顕微鏡（STEM）としても 0.14nm の分解能を有する。このような高分解能を有していながらポールピースのギャップが 5.2mm と広く高角まで試料を傾斜可能である。また、三次元ホルダーとしては Mel-Build 社製 High-Angle Triple-Axis (HATA) Specimen Holder 等を用いた。

3. 結果と考察

3.1 三次元観察法および再構築手法の検討

転位を含む金属組織の三次元可視化は透過電子顕微鏡による三次元トモグラフィー法が有効である。この手法の原理はいわゆる CT スキャンと同様に対象となるサンプルの二次元像を様々な方向から取得し三次元情報を再構築するものであるが、透過電子顕微鏡による三次元サンプルの場合、薄膜試料の観察となるためミッシングウェッジと一般に呼ばれる二次元情報の欠損する領域が発生し、再構築された三次元構造は無視できない誤差が生じる。このためデータ取得の精密化、再構築の方法の最適化が必要であることが知られている。ここでは代表的再構築方法である WBP (weighted back projection) ならびに SIRT (simultaneous iterative reconstruction technique) に関して当研究室で作成した Fe-Pd 微粒子の結果を用いて紹介する。

図 1 は両方法を用いて再構築した結果である。WBP に比べ SIRT は表面の凹凸等、ノイズの少ない結果が得られている一方、z 方向に伸びた形状を呈していることがわかる。三次元布の定量的評価のためにはこの誤差を適正に評価しておくことが極めて重要であり、我々はホログラフィー法等の他の手法で求めたサイズ分布と STEM-HAADF 三次元トモグラフィー法によるサイズとの比較を行い三次元定量化に関する一定の

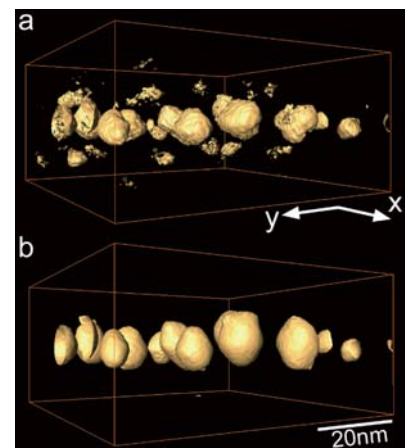


図 1 再構築方法による三次元形状の相違 (Fe-Pd 微粒子):
(1) WBP 法, (2) SIRT 法

成果を得た。(図2) この図のように SIRT ではトモグラフィー法によるミッシングエッジの効果により、実際よりも z 方向に被対象物体が過大に評価されることを定量的に確認した。

3.2 チタン合金の相界面の観察

形状記憶効果を示す Ti-Nb-Sn 系合金 (bcc) では Sn の添加とともにマルテンサイト変態点が低下し、4wt%Sn で室温程度に到達する。一方、形状記憶効果をもたらすためには対称性の低いマルテンサイト相による変形の自由度の確保が必須であるが、本合金系においてその役割を担う α'' 相は対称性の比較的高い斜方晶系に属し、またマトリックスとの整合性もよい。そこでこの α'' 相の形状と母相との方位関係や晶癖面に関する情報を三次元観察により得ることを本研究の目的とした。

図3(a) は Ti-35wt%Nb 合金を 1323K において3時間保持後、焼入れした材料*の $\langle 110 \rangle$ 明視野像 (BF 像) および制限視野回折パターンである。後者からわかるように 002 等の反射が分裂しており、マトリックスならびに α'' 相の存在を確認できる。図3(b) はこのうちマトリックス側からのスポットにより撮影した暗視野像で暗い領域が α'' 相である。二つのバリエーションの存在とともにマトリックス中に変態により誘起されたとされる転位が多数存在していることがわかる。本電顕の STEM 観察において最適な試料入射角は 10mrad 程度であり、STEM-BF 像には動力学的効果が反映されることが考えられる。そこで本研究においても STEM-BF モードで三次元観察を行い、また高角における回折パターンから2波条件と転位のコントラストの関係を吟味することとした。その結果、これまで観察することができなかった変態転位の三次元的な分布を可視化できることが判明した。

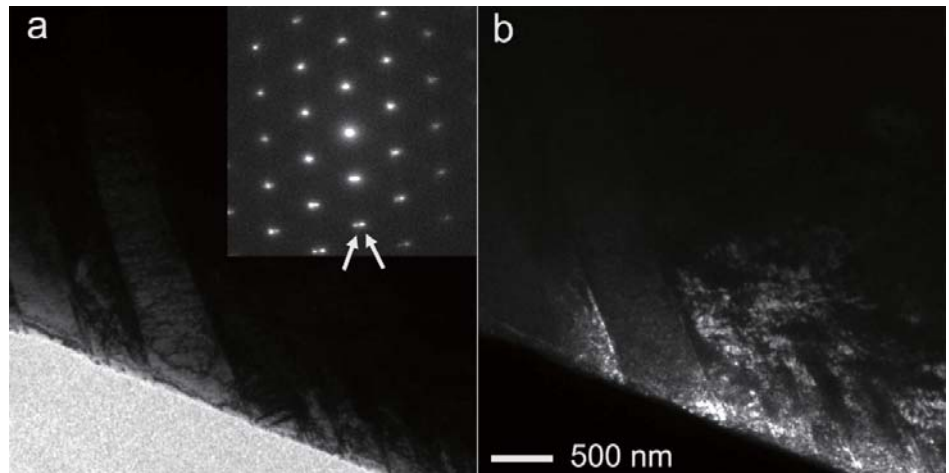


図3 Ti-35 wt%Nb 合金の α'' 相 ($\langle 110 \rangle_{\text{bcc}}$ 入射): (a) 明視野像と制限視野回折パターン、(b) 暗視野 (bcc マトリックス) 像

4. 結言

三次元トモグラフィー

のデータ取得を三軸ホルダーを用いて行えることを示し、データを再構築する際のミッシングウェッジに起因するアーティファクトを定量的に評価した。また Ti-Nb 系合金における α'' 相と母相観察に本手法を応用し、変態転位の三次元構造の可視化が可能であることを示した。

参考文献

- [1] "In-Situ Transmission Electron Microscopy Observation on the Phase Transformation of Ti-Nb-Sn shape memory alloys", S. Semboshi, T. Shirai, T.J. Konno, S. Hanada, *Met. Mat. Trans. A* **39A** 2820 (2008).
- [2] "Three-dimensional shapes and distribution of FePd nanoparticles observed by electron tomography using high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy", K. Sato, K. Aoyagi, T.J. Konno, *J. Appl. Phys.* **107** 024304 (2010)

* 熱処理等試料準備に関しては千星聡講師 (水素機能材料工学研究部門) にお世話になりました。ここに感謝いたします。

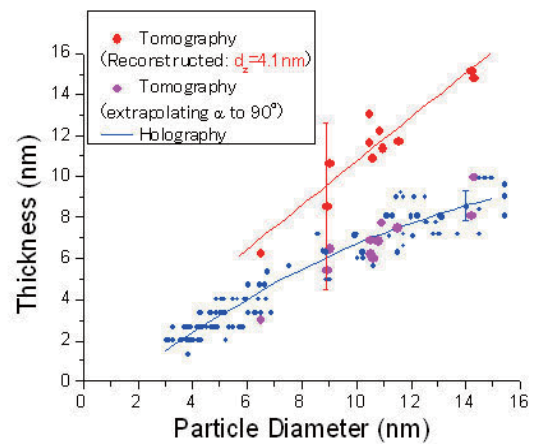


図2 微粒子のサイズ比較: 赤線: トモグラフィー法による評価、青線: 実際のサイズ

高温・放射線場での耐照射溶融シリカ光ファイバのナノ結晶成長制御 Control of nanocrystallite growth in fused silica in high-temperature radiation environment

四竈樹男, 永田晋二, 土屋文
T. Shikama, S. Nagata and B. Tsuchiya
原子力材料物性学研究部門
Nuclear Materials Science

1. 序

原子炉などに代表される原子力システムで止揚される材料は強い放射線との相互作用の結果としてその特性を大きく変化させる。これは一般に照射損傷と照射効果とか総称されるが、特性変化には非可逆的かつ積算的に生ずるもの(積算照射効果)と、動的な相互作用の結果として生ずるもの(動的照射効果)とがある。積算照射効果の研究ではホット施設を利用した照射後試験手法(PIE; Post Irradiation Examinations)が一般的に用いられるが、動的照射効果の研究では高い放射線場の中でのその場測定手法の開発が不可欠となる。

光学的その場測定手法は極めて魅力的であり古くから検討されてきたが、高い放射線場における光伝送に大きな課題があり、炉停止時の非常に放射線強度が下がった状態での軽水炉周辺部などでの適用を例外として、これまで実用化されてこなかった。また、高放射線場での材料評価では幅広い波長領域での測定が重要と鳴るが、これまでの研究は主に可視領域での測定に限定されていた。その理由は、高放射線場での測定では複数の圧力、安全隔壁を通した測定が不可欠であるのに対し、紫外領域で透光性、耐放射線にすぐれる窓材料が見いだせなかったことに起因している。また、高放射線場では様々なノイズが発生し高感度な光測定が困難であったことも特に赤外領域での研究進展を妨げてきた。一方、可視、紫外領域の光シグナルは温度上昇と共に著しく減少するが、高放射線場では高い核加熱により温度が上昇するのが一般的である。

これまで、高放射線場での光計装システム実現を目指して研究を進めてきているが、課題として

1. 光伝送媒体としての耐放射線特性に優れる溶融シリカ光ファイバの開発
2. 赤外領域での高感度光測定の実現

の二つが鍵となることが認識されてきている。本研究では、この鍵となる課題解決に向けて、

- a. 放射線場での光ファイバの光伝送特性の劣化原因の一つである結晶化の機構解明
 - b. 高放射線場での紫外から赤外までの一貫した分光システムの確立
- を目的とした。整備した設備は広帯域分光システムである。

2. 機器整備

本研究では紫外から赤外までの広帯域分光システムの確立を第一の目標とした。

図1に整備した分光システムによる450nm付近から1200nm付近までの分光結果の一例を

示す。従来の CCD による分光と比較して、赤外領域で整備した InGaAs の分光器が 10 倍程度の感度を持っていることが解る。また、波長分解能は少なくとも CCD と同程度と見積もられる。現在、共同研究を進めているスペイン国原子力研究所(CIEMAT)との間でラウンドロビンテストを実施しており、感度補正、波長補正を進めている。

2. 研究の概要

図 1 に開発してきた耐放射線光ファイバの一つを加熱した時に光ファイバから発生する発光スペクトルの例を示す。加熱後 1 時間程度で 800nm 程度の波長をピークとする発光が生じ、時間と共にその発光中心は長波長側へシフトしていくのが観察される。また、長波長がわで発光スペクトルに特徴的なアンジュレーションが観測される。これらは、溶融シリカ光ファイバ内に微結晶粒が核生成し成長していく現象を反映しているものと解釈される。本研究では、整備した高感度分光器による光ファイバ結晶化挙動評価結果について報告する。

また、本研究において整備された広帯域分光システムを用いて、イオン照射下でのセラミックスの図 1 光ファイバからの発光挙動評価を開始しているが、図 3 にその一例を示す。炭化ケイ素において 650nm, および 1200-1300nm 付近を中心とする発光を見いだした。炭化ケイ素からの発光は極めて微弱であり、これまで測定された例は報告されていない。現在、CIEMAT と共同で実験結果について分析を進めているが、これまでの結果からは観察された発光は不純物として含まれる酸化物からのものではないと結論される。本報告においては、更に原子力用セラミックス材料からの発光挙動評価による材料特性評価の例について最近得られた結果を中心に報告する。

図 2 整備した分光器の校正例

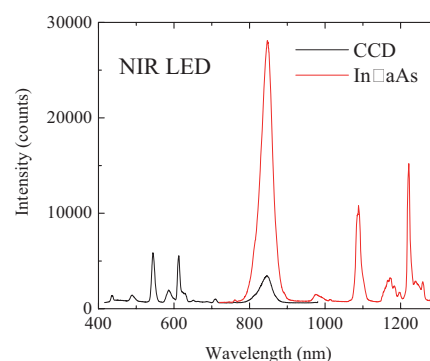
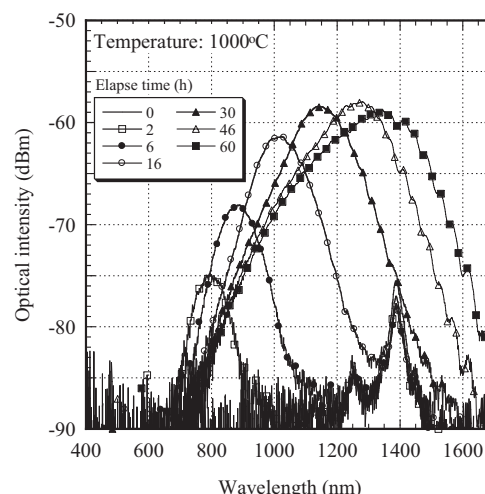
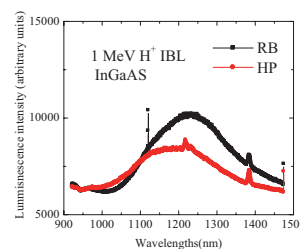
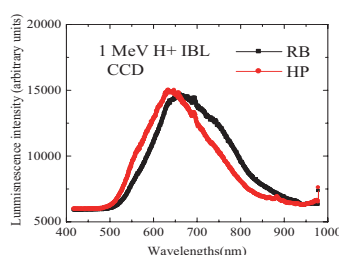


図 3
炭化ケイ素からの
微弱発光測定の例
左; CCD
右; InGaAs



引張伸びを示す高延性バルク金属ガラスの開発
金属ガラス総合研究センター、ランダム物質工学部門*、宇部高専**
横山嘉彦、杉山和正*、藤田和孝**

Development of Ductile Bulk Metallic Glasses with Tensile Plasticity
Advance Research Center of Metallic Glasses, Chemical Physics of Non-crystalline Materials*, Ube
National College of Technology**
Y. Yokoyama, K. Sugiyama* and K. Fujita**

はじめに

金属ガラスは、可動転位の存在しないランダム構造と柔軟な金属結合とを併せ持つ金属材料である。ガラスと呼ばれる通り、温度上昇に伴い著しく軟化（ガラス遷移挙動）して精密微細な加工成形が容易に行える。一方、低融点で铸造性も高く精密铸造が可能であり、他の铸造材と比較して高強度かつ高靱性である。しかも、結晶質材料のように結晶粒界や析出相と言った組織が存在しないので、部品の微小寸法化に伴う機械的性質の低下が見られない。このような金属ガラスの特徴はナノ成形基盤材料としての高い優位性を示唆している。しかしながら、金属ガラスは構造緩和脆性やマクロな延性の欠如などの解決すべき問題が存在する。そこで、本研究では高延性の金属ガラスの開発を可能にするための基礎研究を行う。

引張試験

亜共晶組成化で金属ガラスの軟化が進み剪断帯形成能が増加することを述べたが、さらに亜共晶組成化することでマクロな延性の可能性について調べた。亜共晶 $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ 金属ガラスを用いて引張試験を行った結果、塑性歪の値が歪速度に比例する傾向が見られた。そこで、歪み速度が $10^{-1} s^{-1}$ 程度の条件で引張試験を行った結果を図 1 に示す。本引張試験片では直径 3.5mm および直径 8mm に铸造した冷却速度の異なる 2 種類の試験片を用いた。引張試験片は 2 段アールの小型引張試験片で、標点間距離 2mm 直径 0.8mm で両側を M3 でネジ加工してジグに固定する。また、正確な歪を測定するために自作のクリップゲージを用いて歪測定をしている。2 種類の試験片の引張試験のうち塑性伸びを明瞭に示した代表的な公称応力-公称歪線図の結果を図 1 に示す。このように、降伏後明瞭な塑性伸びを示していることが理解でき、降伏後は応力が低下しているように見えるが真応力では殆ど低下しておらず、完全弾塑性体であることが理解できる。高速引張試験であるためセレーションに起因する明瞭なノコギリ刃状の応力変動は塑性変形領域に見られない。冷却速度が大きな直径 3.5mm 铸造材の試験片の方が良く伸びているのは、速い冷却速度によって多くの余剰体積が液体状態から凍結されているためであると考えられる。2.8% 塑性伸びを示した試験片の破面観察結果を図 2 に示す。破面は全面良く発達した脈状組織に覆われており、その周囲では塑性変形に寄与した多くの剪断帯運動の痕を示すステップが観察された。図 2(b) に示すように、側面を見てもくびれが理解できる剪断帯のステップが上下に観察された。(図 2(c), (d) 参照) このように、引張試験においても単一の剪断帯による変形ではなく、多くの剪断帯がお互いの運動を抑制するようにして同時に活動することで塑性伸びが現れ多ものと考えられる。このように、亜共晶塑性における剪断帯の高い形成頻度が延性をもたらしていることが理解できた。

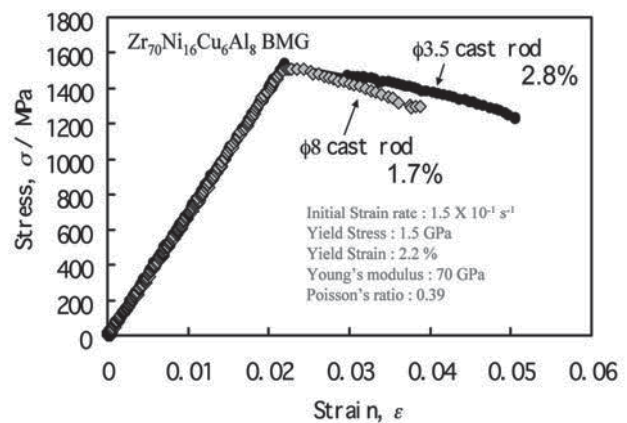


図 1 引張試験の公称応力-公称歪線図

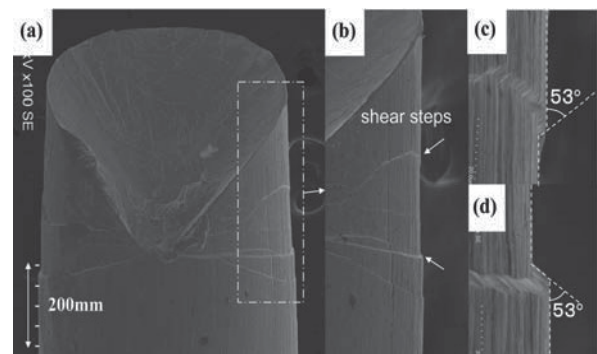


図 2 引張試験破面の SEM 観察結果

高速度カメラを用いた引張変形観察

引張延性が得られたことで、剪断変形時のズリ速度から剪断帯内部の粘性が求まり、金属ガラスの過冷却液体領域での粘性の温度依存性から剪断帯内部の温度を見積もることができる。そこで、前述の高速引張試験について高速度カメラを用いて 1 秒間に 2500 フレームの速度で引張変形観察を行った。図 3(a) に高速度カメラの結果より求めた公称応力-公称歪線図とその各位置 (①、②、③、破断時) に対応する引張試験片を示す図 3 (b)。今回は活動中の剪断帯内部の粘性を求めるために、単一の剪断帯が活動して明瞭なくびれを示すことなく破断するケースを用いている。

高速度カメラの画像から剪断帯の剪断変形量を見積もり、安定した剪断変形時のズリ速度 (2.5~3.5mm/s) から剪断帯の厚みを 15nm と仮定して粘性を求めた結果、 $3.8 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ という値を得た。昇温時に測定が可能な Zr 系金属ガラスの過冷却液体領域での粘性低下は $10^6 \sim 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを考えれば、活動中の剪断帯の粘性値とさほど変わらない。剪断帯内部が融点以上の液体と仮定すると、粘性値は $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となりズリ速度は 20000~40000mm/s 程度で破断に近い伝播形態を示すことが理解できる。図 4 に粘性の温度依存性から求めた VFT 曲線と剪断帯の粘性値 $3.8 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が交わる温度として 852K を得た。本亜共晶 $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ 金属ガラスの融点は 1293K、見かけのガラス遷移温度は約 640K であるので、融点以下で見かけのガラス遷移温度に比較的近い過冷却液体状態で剪断帯が運動してマクロ延性を得ていることが分かった。

まとめ

金属ガラスの延性の根源として考えられる金属結合性を増すことで高延性の金属ガラスを得ることに成功した。マクロな引張伸びと明瞭なくびれを室温の引張試験で得ることが出来た。 casting 材の冷却速度を速くすることで延性がさらに増加した。これらの高延性は、亜共晶組成の金属ガラスで見られる高い剪断帯形成能 (複数の剪断帯を同時に導入) によってもたらされている。この能力は亜共晶組成ガラス合金の構造的な特徴とも関係があると推察される。

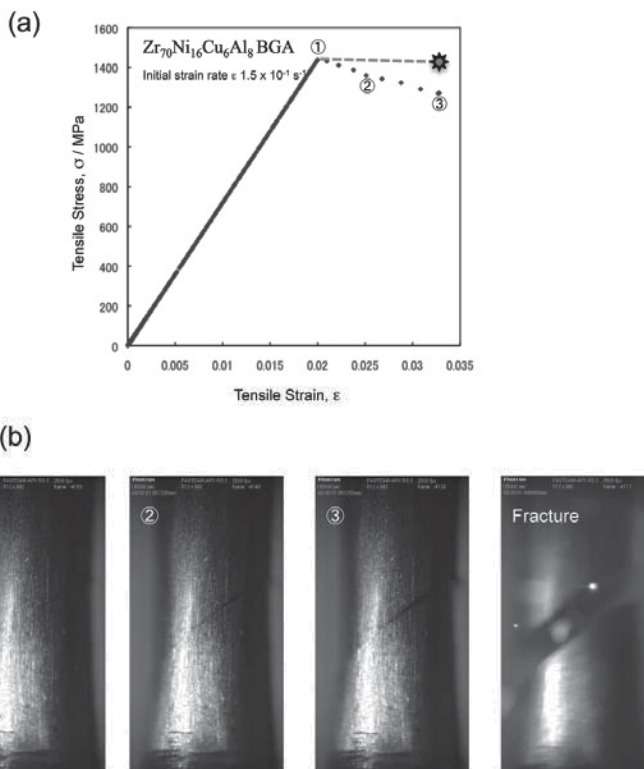


図 3 高速度カメラを用いて歪測定した応力-歪線図(a)とその各位置 (①、②、③、破断時) に対応する引張試験片 (b)。

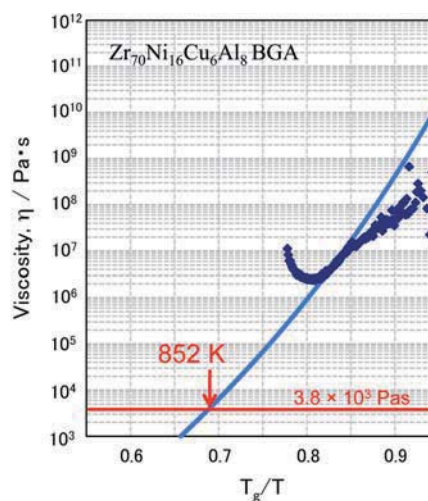


図 4 過冷却液体域の粘性の温度依存性から求めた VFT 曲線と剪断帯内部の粘性との交点の温度を求めた図面。

ポーラス金属ガラスの作製と性質
金属ガラス・無機材料接合開発共同研究プロジェクト、非平衡物質工学研究部門
和田 武、王 新敏、井上 明久、加藤 秀実

Preparation and Properties of Porous Metallic Glasses

¹Metallic Glass Project, ²Non-equilibrium Materials,

T. Wada^{1,2}, X. Wang¹, A. Inoue¹ and H. Kato²

【背景】

金属中に存在する気泡は破壊の起点となる欠陥として扱われ、気泡の無い緻密な材料の創製が重要課題とされている。しかしながら、自然界に目を向けると、ほとんどの天然の材料は内部に気泡を有する材料、すなわちポーラス材料から構成されていることに気がつく。木材、生体骨などがその代表例であり、ポーラス化によって高剛性と軽量性をバランスよく両立している。このように、材料をポーラス化することによって素材そのものが有する特性に加え、気泡導入によって新たな機能を付与することができる。ポーラス化を利用して材料を高機能化する試みはこれまで多数なされており、発泡スチロール、断熱材などの工業製品として社会に存在し、私たちの生活に多数の恩恵を与えている。金属材料をポーラス化する試みは 1950 年ごろから始まり 4)、現在ではポーラス金属は工業レベルで量産されるようになってきている。中でもポーラスアルミニウムはエネルギー吸収材、防音壁、断熱材などとして自動車産業、建築業など様々な分野で利用されている。一方、金属ガラスとは過冷却液体が非常に安定化された非晶質金属の一種であり、原子レベルでの均一構造に起因して、高強度、低ヤング率、超高耐食性、軟磁気特性、過冷却液体粘性流動特性などの結晶材料とは異なった特性を発現する新素材である。金属ガラスの形成は 1970 年代後半から 1980 年代前半に Pd や Pt を主成分とした合金において見出されており、多数の魅力的な特性が備わっていることは当時から知られていたが、合金が高価、ガラス形成能が不十分などの理由から、金属ガラスを工業的に利用しようとする研究はなされず、学術的な研究対象として取り扱われていた。しかしながら 1980 年代後半になると、上記のような貴金属を主成分とする合金ばかりでなく、Mg、La、Zr、Ti、Fe、Ni、Co、Cu など、我々の身近な金属を主成分とした合金においても金属ガラスが形成することが相次いで Inoue 等を中心とした研究グループによって報告されている。このような合金では、過冷却液体が安定化であるため、水焼入れ法や金型鑄造法などの緩慢な冷却条件下でも非晶質層が得られており、現在では数センチメートルの厚みを有するガラス単相の金属ガラス材料の作製も可能になってきている。それに伴い、学術的な研究はもちろんのこと、実用的な材料としての応用研究が盛んに進められている。金属ガラスの力学的特徴は、同程度ヤング率を有する結晶材料と比較して強度が約三倍で、弾性限が約 2% であり、結晶材料とは異なった、強く、しなやかな材料であることがわかる。このように素材としての特性が優れている金属ガラスをポーラス材料として利用することができれば、現在使用されている市販の結晶質ポーラス金属とも通常バルク金属ガラスとも異なる優れた特性を有する金属材料が生み出されると期待される。従ってバルク金属ガラスの構造用材料、生体材料、機能材料への応用の道が拓かれると考えられる。本研究は、ポーラス金属ガラスの創製及び特性の解明を目的としている。

【開発したポーラス金属ガラス製造法】

・水素ガス圧力を利用したポーラス金属ガラスの作製

Pd-Cu-Ni-P 合金を水素雰囲気の水焼入れすると、水素の気泡が金属ガラス試料全体に分布することを見出した。水素雰囲気中において Pd-Cu-Ni-P 溶湯に溶け込んだ水素が、冷却に伴う溶解度変化によって過飽和状態になり、微小な水素気泡として Pd-Cu-Ni-P 過冷却液体に析出分散しているものと考えられる。水素気泡が分散した金属ガラスを減圧雰囲気下において再度過冷却液体温度域まで加熱すると、水素ガスの圧力が周囲の金属ガラス相を粘性流動によって押し広げ、ポロシティが最大で 70% まで増大することを確認した。

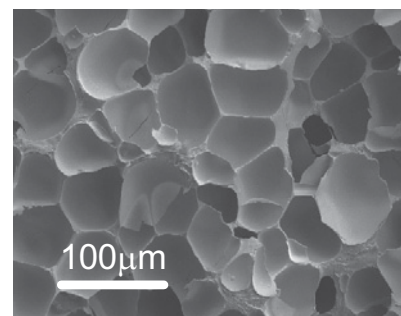


図 1、水素雰囲気で作製した Pd 基金属ガラス発泡材料の断面構造。

・ヘリウムを利用した Zr ポーラス金属ガラスの作製

上記の水素ガス法は水素と反応性の高い Zr 基金属ガラスには利用できない。従って Zr 金属ガラスをポーラス化するために、不活性ガスを利用したポーラス化手法を開発した。図 2 はアトマイズ法で作製した $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金粉末を坩堝内において 1.0MPa のヘリウム雰囲気中で溶解後、坩堝内の圧力を急激に減少させ急冷した試料の断面写真である。この試料がガラス相であることを X 線回折により確認した。球形のポアが試料全体に導入されていることが分かる。これらの微小ポアは粉末を坩堝に充填した際にできる粒子間空隙の He ガスが溶湯内に残留することによって導入されていると考察される。このようにして作製したヘリウムガスポアを含む金属ガラスを過冷却液体状態にすることで、ヘリウムガスの圧力が周囲の金属ガラス相を押し広げ、ポロシティが最大で 70% まで増大することを確認した。

・二相分離現象したポーラス金属ガラスの作製

Zr 基合金および希土類基合金はそれぞれガラス形成能が高く、さらに Zr と希土類元素との混合熱は正であるため、その状態図は液相で二液に分離する相分離型である。このような、ガラス形成能を有する二液分離型合金を急冷することで、二相金属ガラスが作製できる。 $\text{Zr}_{30}\text{Nd}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ は急冷されたままの状態、スピノーダル分解特有の Zr-Al-Ni 金属ガラス/Nd-Al-Ni 金属ガラス絡み合い構造を有していた。このような特徴的組織は、冷却速度が速いほど微細化し、また、二相の割合は Zr と Nd の比率に対応して変化する傾向があった。図 3 は $\text{Zr}_{30}\text{Nd}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ 合金を液体急冷し、1N- HNO_3 に浸漬した試料の表面形状である。二相金属ガラスを構成する Nd-Al-Ni は耐食性が極端に低いいため、酸処理によって容易に除去され、ポアを導入することが出来た。二相金属ガラスが絡み合い構造であったため、それを前駆体とした Zr 基ポーラス金属ガラスはオープンポーラス構造を形成していた。

・脱成分現象による金属ガラスのポーラス化

脱成分現象とは合金から特定の成分のみを選択的に取り除き、ポアを形成する手法である。金属ガラスは通常、多元合金であるため、脱成分法を利用してポーラス化できる。図 4 に示したように、Ti-Cu 金属ガラスに脱成分法を適用し、Ti-Cu 金属ガラスから Cu を選択的に取り除くと共にポーラス化することに成功した。

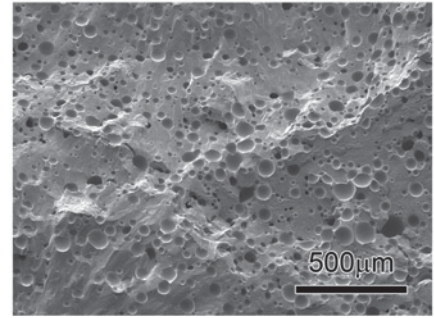


図 2、 $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{36}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金粉末を 1MPa の He 雰囲気中で溶解急冷して作製した Zr 基バルク金属ガラス発泡材料の断面構造。

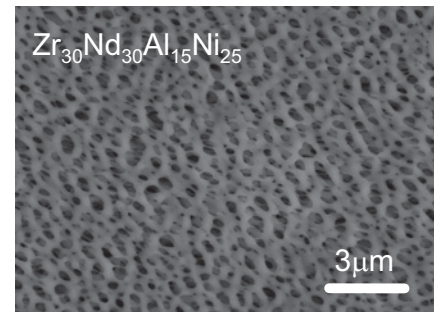


図 3、 $\text{Zr}_{30}\text{Nd}_{30}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ 液体急冷試料から形成された Zr 基ポーラス金属ガラス

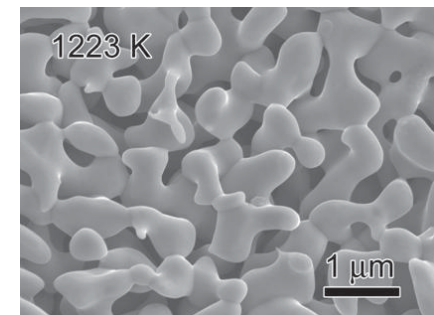


図 4、脱成分法によってポーラス化された Ti-Cu 合金