

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、杉山和正*、藤田和孝**

東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センター

*東北大学金属材料研究所ランダム物質工学部門

**宇部高等工業専門学校機械工学系

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韌性である。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。

ランダム構造と延性

金属ガラスは金属的な延性をミクロスコピックには示す（破面上の脈状組織形成等）ことがよく知られている。この延性は、金属的な原子結合の特徴と凍結された余剰体積（ランダム構造に見られる原子間の余剰空間）に影響される。それ故、金属ガラスは全てが強靭であるわけではなく、非常に脆い金属ガラスも存在すれば、熱処理に伴う構造緩和現象（ポアソン比の低下と体積収縮を伴う）により脆化する事もある。結晶質金属では組織鈍感な性質として知られている弾性率も金属ガラスでは構造緩和によって 10%程度も変化することが知られている。これは、僅かな体積収縮（0.5%程度以下）を伴う構造緩和現象はランダム構造を構成する原子の結合状態の変化と深い関係があることを示唆している。

金属ガラスのようなランダム構造には弱い結合と強い結合が揺らぎを持って存在していると言われている。弱い結合の領域は液体的とも言われ余剰体積を有し、強い結合の部分は固体的とも言われ余剰体積が小さい。このような構造的揺らぎの原因として密度および組成の揺らぎを伴うと考えられる。2元系の Zr₅₀Cu₅₀ 金属ガラスについて X 線異常散乱実験を行い、Zr および Cu 吸收端および通常の干渉関数について求め、これらの結果を基に考えられる構造について逆モンテカルロシミュレーション法（RMC）を用いて干渉関数のフィッティングを行った結果を図 1 に示す[1]。このように各干渉関数において測定結果と良い一致を示している。

得られた RMC 原子モデルを基に、Zr-Cu 系ランダム構造に見られる組成的な揺らぎについて検討を行った結果を図 2 に示す。このように、2 体分布関数から Zr と Cu が、ある決まった相関距離において濃度変調を伴っていることが理解でき、中距離的な構造秩序の存在を実験的に明らかにすることに成功した。このような濃度変調構造では、ある組成比の領域において結合は強くなり、それ以外は弱くなると考えられる。このような濃度変調はランダム構造には本質的な構造要因として考えられ、液体的および固体的な領域が存在することを示唆するだけでなくスケールに関する情報も明示している。

次に、ランダム構造で見られる余剰体積（空隙）を作っている原子環境について陽電子消滅法を用いて実験・考察を行う [2]。バルク形状の金属ガラスを用いるため、Zr₅₀Cu₅₀ の Cu を 10 at% Al で置換した三元共晶組成の Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラスを用いた。構造緩和前の陽電子消滅時間は、163±2

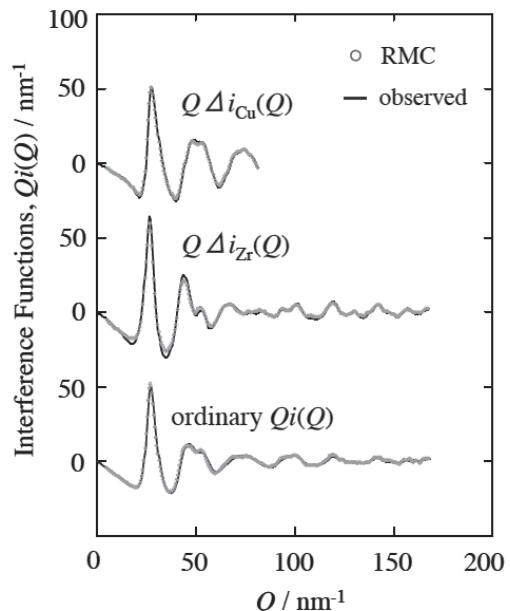


図 1 X 線異常散乱実験の測定結果と RMC 結果

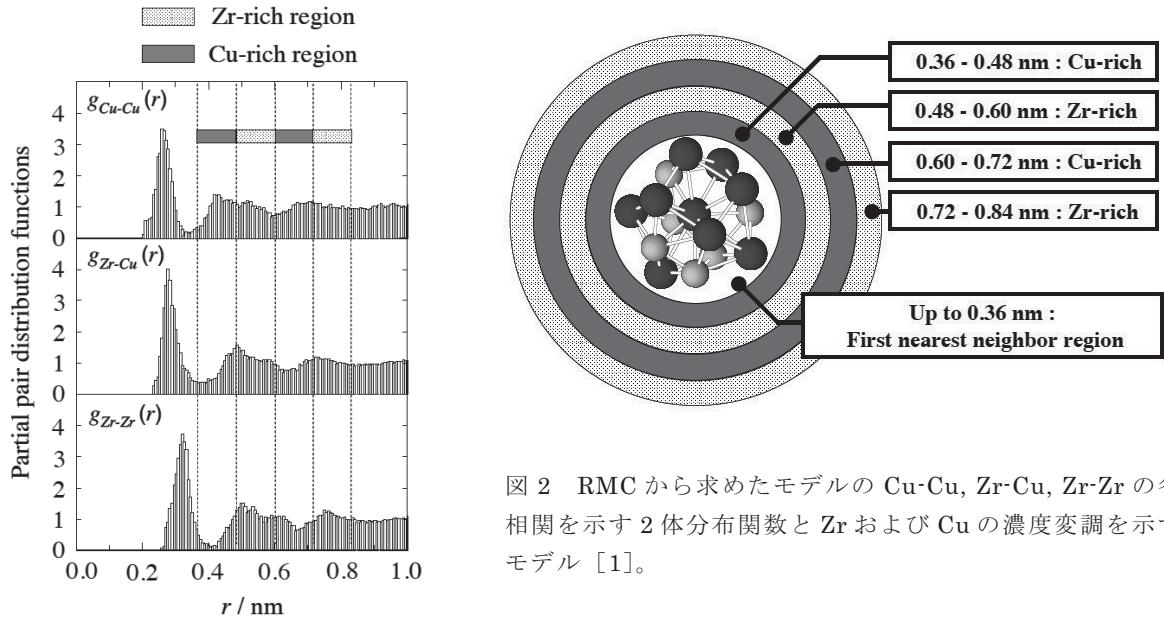


図 2 RMC から求めたモデルの Cu-Cu, Zr-Cu, Zr-Zr の各相関を示す 2 体分布関数と Zr および Cu の濃度変調を示すモデル [1]。

ps であり単体の Zr や Cu の原子空孔の陽電子消滅時間 (Zr: 165 ps, Cu: 168 ps) に比べてほぼ同じであるため、原子空孔並みの大きさの隙間の情報を得ているものと考えられる。図 3 に構造緩和に伴う密度の増加と陽電子消滅時間の変化の関係を見ると綺麗な直線関係が得られており、構造緩和することで陽電子消滅の対象となっている隙間の大きさ若しくはその量が減少してきていることが理解できる。更に、同時計数ドップラー広がり法を用いて、隙間を構成している周囲の原子環境の推定を行った。図 4 に熱処理した Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 金属ガラスの同時係数法による運動量分布比率曲線の形状変化 (Al を基準に規格化) を示す。このように鋳込みままも熱処理をしてもあまり変化していないが、形状変化は純 Zr のそれと類似しており隙間の多くが Zr で構成されていることを示唆している。構成元素中で原子半径の最も大きな Zr が多く集まった領域で隙間が出来ていることは剛体球モデルでも容易に理解できる。しかしながら、Zr-Cu-Al 系金属ガラスにおいて構造緩和現象で見られる体積収縮率は共晶組成 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ が最も大きく (0.41%) Zr 濃度が増した亜共晶組成 Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ ではその半分程 (0.23%) である。これは、構造緩和に伴う体積収縮の総量で、隙間の大きさを問題にしていないことによる。共晶組成は比較的小さな隙間がたくさん存在していることを暗示している。一方、陽電子消滅の測定結果からは、大きな隙間は亜共晶組成で見られる頻度が高くなることを示唆している。このようにランダム構造中に存在する大きな隙間は、塑性変形時には原子の集団運動を助けるとともに、不均質変形である剪断帶の発生箇所として機能することも期待できる。金属ガラスのマクロな延性の欠如は、単一の剪断帶によるズリ変形によって破壊が進行するために生じているが、亜共晶組成にすることで多数の剪断帶を同時に発生させる事が可能になり、それらがお互いに絡まり合いズリ運動を制限することでマクロな伸びが現れる可能性がある。

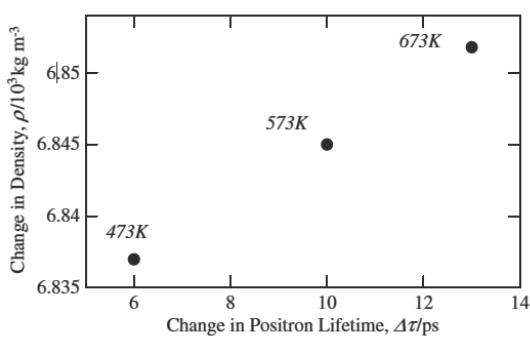


図 3 陽電子消滅時間の変化と密度の関係 [2]

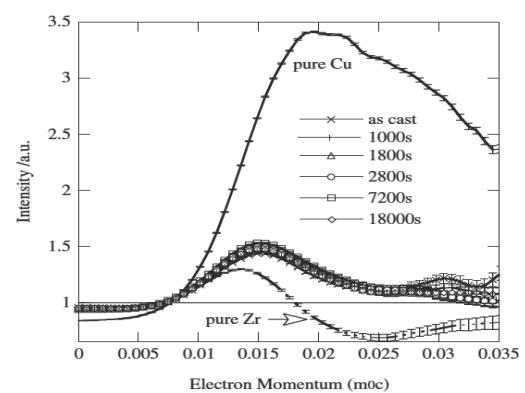


図 4 同時計数ドップラー広がり法で求めた測定結果 [2]

共晶組成と亜共晶組成

金属ガラスにマクロな延性を発現させるためには、ランダム構造を維持しつつ原子間の結合は等方的かつ柔軟な金属結合的にして軟らかくする必要がある。本研究では、軟化の目安としてヤング率を、金属結合の目安としてポアソン比を用いた。軟化の評価に硬さや引張強さを用いていないのは、マクロ変形時に見られる変形組織（剪断帶の導入され方など）や鋳造欠陥等の影響を無くすためである。高延性な金属ガラスを開発するために、ヤング率が小さく（軟らかく）ポアソン比が大きく（金属結合的な）なるように合金組成の最適化を行った。図5にZr_{90-X-Y}Ni_XCu_YAl₁₀合金におけるポアソン比(a)とヤング率(b)の組成依存性を示す。このように、ポアソン比はZr濃度の上昇に伴い上昇し、ヤング率はZr濃度とNi濃度の上昇に伴い減少している。これらの結果から、Zr濃度が50, 60, 70で分類される3つの合金組成；共晶組成 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ [3]、亜共晶組成 Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀ [3] および亜共晶組成 Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ [4]について諸物性を整理した結果を図5(c)に示す。このように、Zr濃度の増加に伴ってガラス遷移温度は減少している。同様に機械的性質も全て低下する傾向があるがポアソン比だけは上昇する傾向にある。Zrリッチの組成でポアソン比が上昇し、ガラス遷移温度やヤング率が低下する傾向はZr-TM-Al系(TM: Cu, Ni, Co)金属ガラスに共通してみられる傾向である。本研究では、共晶組成 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀、亜共晶組成 Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀について破壊靭性試験を、亜共晶組成 Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈について延性評価のため引張試験を行った。

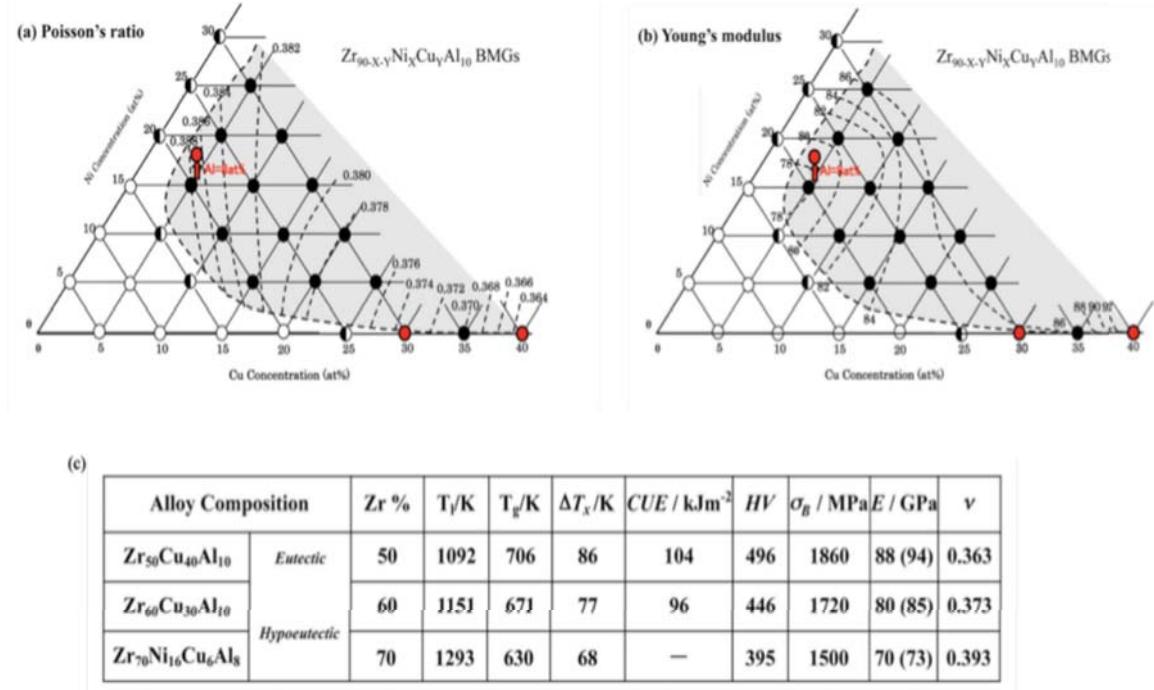


図5 ポアソン比とヤング率の組成依存性(a, b)および代表となるガラス合金の諸性質(c) [5]

破壊靭性試験

Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀、Zr₅₅Cu₃₅Al₁₀およびZr₆₀Cu₃₀Al₁₀金属ガラスについて厚さが2~2.3mmの小型のCT試験片を用いて破壊靭性試験を行った結果を表1に示す[5]。このように、Zr濃度の増加に伴って破壊靭性値Kは増大している。この場合、試験片厚さが充分でないためK_{IC}ではないが参考値のK_qとしても充分高い値であることは理解できる。このように亜共晶組成金属ガラスが高い破壊靭性値を示した理由を明

表1 共晶、亜共晶金属ガラスのCT試験結果[5]

BMG	B	K _{IC} , K _q (MPam ^{0.5})	Ave. K _{IC} (MPam ^{0.5})	Ave. K _{IC} , K _q (MPam ^{0.5})	CTOD (μm)	Plastic Zone (μm)
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	2	54	44	51	13	290
	2	50			11	310
	2.3	54			7	250
	2.3	35			8	110
	2.3	36			10	170
	2.3	78			13	350
Zr ₅₅ Cu ₃₅ Al ₁₀	2.3	110	-	112	165	2240
	2.3	110			289	2440
	2.3	100			64	970
	2.3	128			280	2480
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	2.3	108	-	110	337	2670
	2.3	119			354	2740
	2.3	109			379	2850
	2.3	103			352	2690

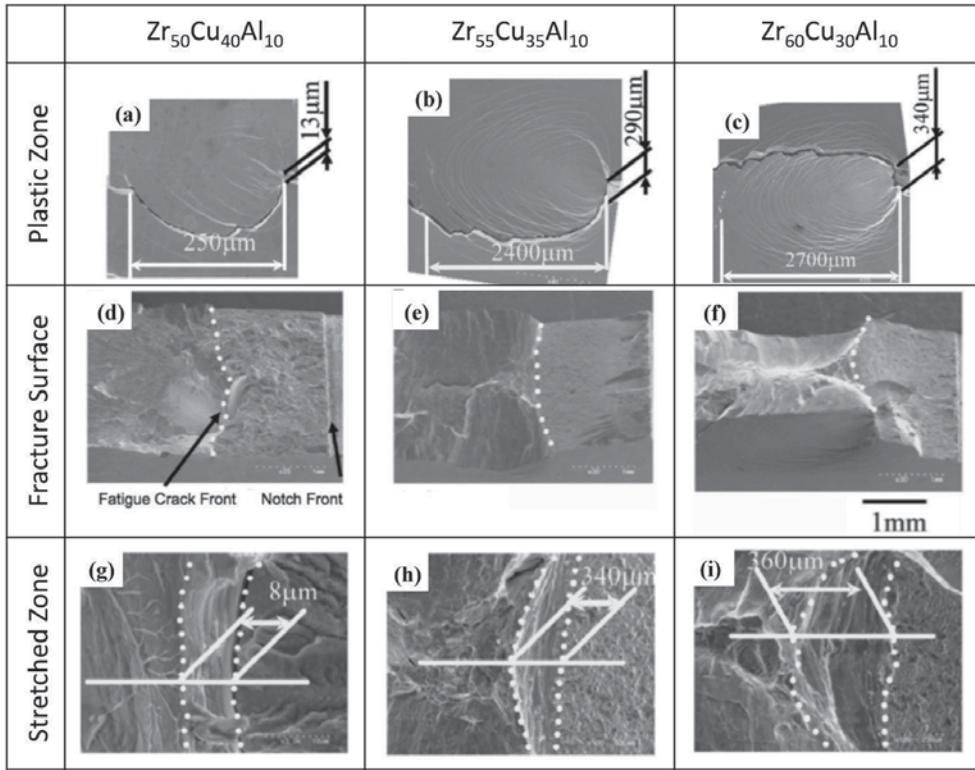


図 6 共晶、亜共晶金属ガラスの CT 試験後の破面観察結果[5]

らかにするため破面観察を行った。図 6 に $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 、 $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ および $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 金属ガラスについて、塑性変形領域、破面およびストレッチゾーンの SEM 像を示す。このように、側面から見た SEM 像では CT 試験片の疲労予亀裂前方に塑性変形領域が形成されており、亜共晶組成化することで一桁近く長くなっていることが理解できる。また、破面を見てみても塑性変形領域の広がりは応力集中部である疲労予亀裂先端に充分なくびれをもたらして応力緩和していたことが理解できる。この疲労予亀裂先端での高い応力緩和能は桁違いに拡大されたストレッチゾーンからも理解出来る。このように疲労予亀裂先端で見られる高い塑性変形能は、多数の剪断帯を導入する能力が高い事に起因している。前述の陽電子消滅実験の結果から、Zr 濃度が増えることで大きな隙間が多数形成され、剪断帯の起点となる可能性を示唆したが、高い剪断帯形成能は亜共晶組成に特有のものであると思われる。

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 7 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。引張試験片は図 7(a)に示すように 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 7(c)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 鑄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 8 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 8(b)に示すように、側面を見てもくびれが理解

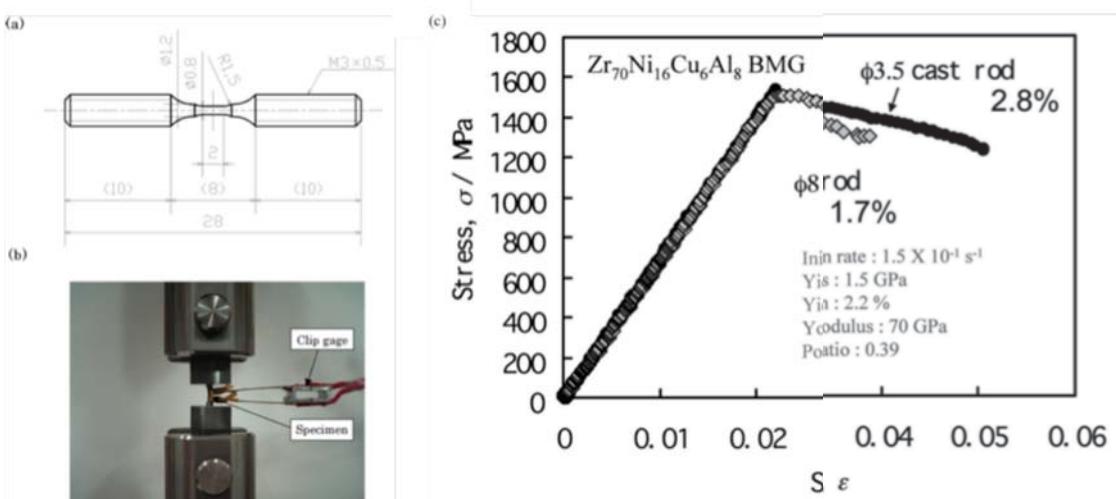


図 7 引張試験片寸法と実験風景および公称応力-公称歪線図 [5]

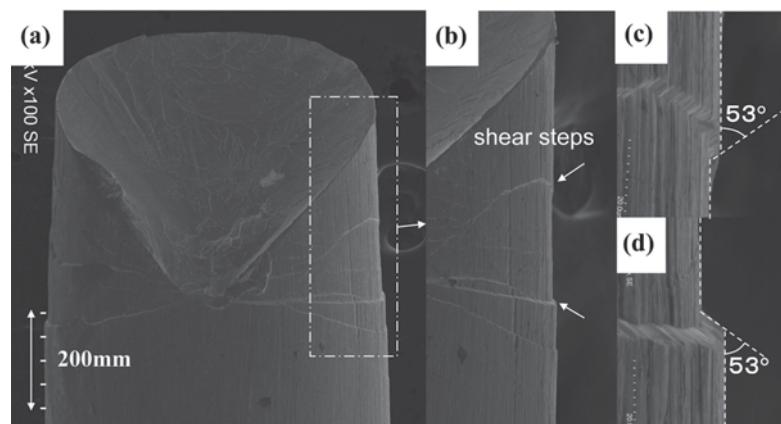


図 8 引張試験後の破面観察 SEM 写真 [5]

できる剪断帯のステップが上下に観察された。(図 8(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。

圧縮試験を行った結果を、図 9 に示す。圧縮試験の公称応力-公称歪線図を図 9(a)に示すが、ヤング率と降伏応力は引張試験と大きく変化していない。また歪み速度が 5×10^{-4} s⁻¹で試験しているために

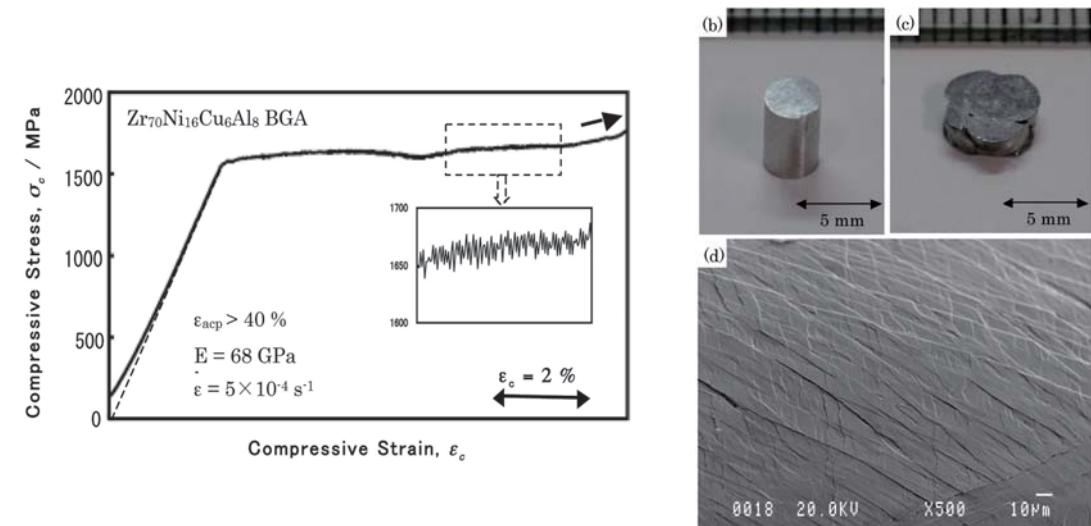


図 9 圧縮試験の公称応力-公称歪線図と試験前後の外観、試験後の側面の SEM 写真 [4]

明瞭なセレーションが確認できた。最終的な破断は確認されず、図 9(b)に示すよう圧縮された。圧縮後の側面には高密度の剪断帶の交差が確認でき、多数の剪断帶が活動することで大きな圧縮延性をもたらしていることが理解できる。

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帶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帶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 10(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。今回は活動中の剪断帶内部の粘性を求めるために、単一の剪断帶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帶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）から剪断帶の厚みを 15nm と仮定して粘性を求めた結果、 3.8×10^3 Pas と言う値を得た。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 ～ 10^5 Pas であることを考えれば、活動中の剪断帶の粘性値とさほど変わらない。剪断帶内部が融点以上の液体と仮定すると、粘性値は 10^{-1} ～ 10^{-2} Pas 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 11 に粘性の温度依存性から求めた VFT 曲線と剪断帶の粘性値 3.8×10^3 Pas が交わる温度として 852K を得た。本亜共晶 Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ 金属ガラスの融点は 1293K、見かけのガラス遷移温度は約 640K があるので、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帶が運動してマクロ延性を得ていることが分かった。[6]

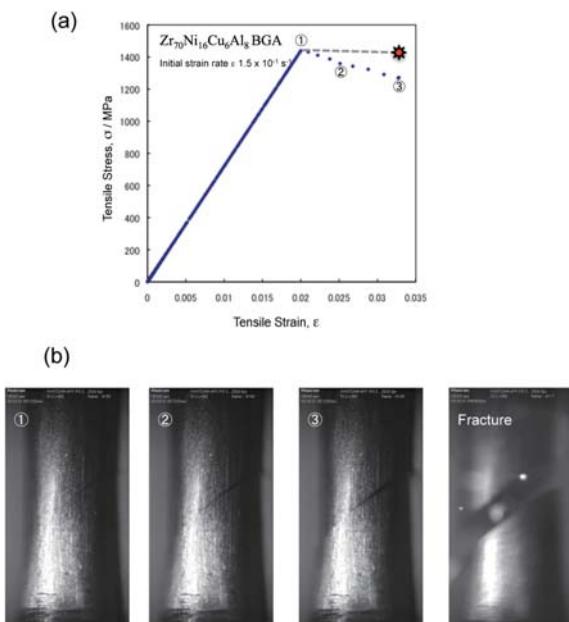


図 10 高速度カメラで測定した応力歪線図と試料写真

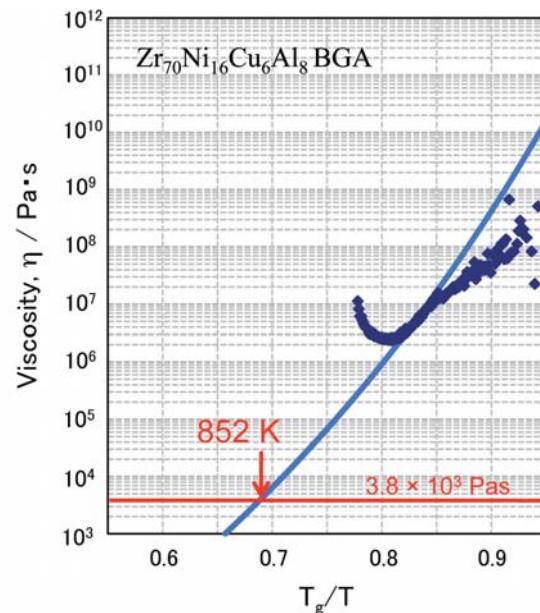


図 11 粘性の温度依存性曲線

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。鋳造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帶形成能（複数の剪断帶を同時に導入）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。

謝辞

本研究は先の著者だけで得た研究成果では無く、多くの共同研究者の協力によって得られております。代表的な方々のお名前と所属を以下に示します。この場を借りて篤く御礼申し上げます。（順不同 敬称略）

Alan Reza Yavari	グルノーブル工科大学教授
Keryvin Vincent	レンヌ第一大学准教授
Pater K. Liaw	テネシー大学教授
井上明久	東北大学総長
川又透	東北大学大学院工学研究科大学院生博士課程 2 年
徳永仁夫	宇部高等工業専門学校教授
山崎徹	兵庫県立大大学院工学研究科教授
山田昌宏	兵庫県立大大学院工学研究科大学院生（現日本電産）
堀史説	大阪府立大学大学院准教授
石井顕人	大阪府立大学大学院生博士課程 2 年

参考文献

- [1] T. Kawamata, Y. Yokoyama and K. Sugiyama, Mater Trans., to be submitted.
- [2] A. Ishii, F. Hori, A. Iwase, Y. Fukumoto, Y. Yokoyama and T. J. Konno, Mater. Trans., 49, No9 (2008), 1975-1978.
- [3] Y. Yokoyama, T. Yamasaki, PK. Liaw and A. Inoue, Acta Materialia, 56(2008), 6097-6108.
- [4] Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue, Phil. Mag. Lett, 89(2009), 322-334.
- [5] Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A.R. Yavari, T. Yamasaki, K. Fujita, K. Sugiyama, P. K. Liaw and A. Inoue, Met. and Mat. Trans. to be submitted.
- [6] Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A.R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue, Intermetallics, to be submitted.

発表論文

Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A.R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue, Intermetallics, to be submitted.

Development of Ductile Bulk Metallic Glasses with Tensile Plasticity

Y. Yokoyama, K. Sugiyama* and K. Fujita**

Institute for Materials Research, Advance Research Center of Metallic Glasses,

* Institute for Materials Research, Chemical Physics of Non-crystalline Materials,

** Department of Mechanics, Ube National College of Technology

Abstract

Based on the systematically investigation on Zr-TM-Al cast glassy alloy, we developed the alloy design method to obtain a malleable ductile cast glassy alloy. Tensile test of cast glassy alloy with distinct plastic elongation has been performed to estimate viscous flow in shear band. Viscous flow in shear band during tensile plastic deformation appears to occur uniformly with a constant shear deformation rate, and the estimated viscosity is 3.8×10^3 Pas when the shear band width is assumed as 15 nm. In addition, temperature rise in shear band is estimated from the relationship between the temperature and viscosity in supercooled liquid state. It is also concluded that the effective mean temperature in moving shear band is about 852 K. As conclusion, low viscosity in supercooled liquid state is one of necessity factors to realize tensile ductility