# 研究課題名

加工硬化するバルク金属ガラスの開発とそのメカニズムの検討

#### 研究代表者名

宇部工業高等専門学校・機械工学科・藤田和孝

## 研究分担者名

兵庫県立大学・大学院工学研究科・山崎 徹、東北大学・金属材料研究所・横山嘉彦、加藤秀実、 宇部工業高等専門学校・機械工学科・徳永仁夫、兵庫県立大学・大学院工学研究科・園部昌子、兵庫 県立大学・大学院工学研究科院生・治井拓弥、山田昌弘、森 毅、荻野洋行、宇部工業高等専門学校・ 生産システム工学専攻科生・坂本有卯幾、城田明典、新田勇平、三隅孝祐、木村真嗣、前原啓人

1. はじめに

バルク金属ガラス (BMG) は、高強度結晶合金を遥かに上回る引張強度 <sup>1)</sup>と疲労限度を有し<sup>2,3)</sup>,破壊靱 性も大きく<sup>4,5)</sup>,耐食性も SUS304 ステンレス鋼を遥かに上回る <sup>6)</sup>など、機械構造部材として極めて優れた 能力を有する新材料である.しかし、それにも拘わらず、機械構造部材としての応用例は未だ多いとは言 えない.この最大の原因は、BMG は SiO<sub>2</sub>などの酸化物ガラスと同様、平滑材の引張試験において塑性変形 をほとんど示さず脆性的に破断するので<sup>7)</sup>,破壊時の吸収エネルギーが少なく機械構造部材として使うに は信頼感に欠けると見られているためである.したがって、BMG を機械構造部材として使用するためには、 引張りの塑性変形と加工硬化を生じることが重要となる.

#### 2. 研究経過

この問題について、FanらはZr基BMGにTaの結晶が析出した複合材で0.3%程度の塑性変形がでること<sup>8</sup>を、 またSergueevaらはZrの商用単相BMGであるVitreloy 1 においてひずみ速度が速い場合に3 %程度の塑性変 形が生じることを報告している<sup>9</sup>. さらに、最近JohsonらはBCCデンドライト結晶が析出したZr基BMGにおい て約12%の大きな塑性変形 が生じることを見出している<sup>10</sup>. しかし、いずれの報告においても、加工硬化 は未だ生じていない.

申請者らもこの問題を解決するべく、数年来、BMGにおいて引張塑性変形を出すための種々の研究を行い、また大きな破壊靭性を生じる組成を調べてきている.その結果、極最近、研究分担者の横山准教授と山崎教授によって組成を共晶から亜共晶側に僅かに振ったBMGが開発され、これは破壊靭性が極めて大きくなることを見出した<sup>11)</sup>.この場合の試験片表面における疲労き裂先端に形成されたせん断帯の長さは共晶組成の場合と比べて桁違いに大きくなり、破面様相も共晶組成の場合とは大きく異なり、あたかも延性の大きな軟鋼の引張破面を思わせるような滑らかさと柔らかさを感じさせ、疲労き裂先端ではネッキングが見られ、さらに板厚中央部には大きなディンプルも形成されていた.そこで、昨年度は亜共晶度を高めた組成の単相BMG(Zr<sub>70</sub>Ni<sub>16</sub>Cu<sub>6</sub>Al<sub>8</sub>)を作製し、この金属ガラスにおいて約2%の引張塑性変形を出すことに成功した<sup>12)</sup>.また、この塑性変形は主に過冷却液体を介した貫通した一つのせん断帯のせん断すべりにより生じていることを明らかにした<sup>13)</sup>.また、ショットピーニングを行いせん断帯が形成され易いと見られる試験片においても加工硬化は生じなかった。さらに、ナノ結晶電析合金は引張強度が約2GPaと高強度であるが、伸長型のディンプルが見られる延性破壊を示した<sup>14)</sup>.

以上の経過を踏まえ、本年度は加工硬化するバルク金属ガラスの開発とその機構の検討を目指した。せん断帯が入り易く、せん断帯の数が増えて一つひとつのせん断帯中の温度低下が生じ高粘度化を期待できる低 Tg 化と、結晶化しにくいので長くすべれ大きな塑性変形が期待できる高 Tx 化を同時に図った組成探 査を行い、その効果を検証する。平行して有限要素シミュレーションにより貫通した一つのせん断帯中の 過冷却液体を介したせん断すべりによっても加工硬化が生ずるか粘度を変えて検討する。さらに粘度を強 制的に上げるため低温下で引張試験を行い、せん断帯中の過冷却液体の粘度が塑性変形と関係するか検討 する.これらの検討は、引張応力下において単相 BMG により大きな塑性変形と、加工硬化を誘起させる方 法を探ろうとするものである.

## 3. 研究成果

3-1. 引張有限要素シミュレーション

現在、単層バルク金属ガラスにおいて生じている塑性変形は、上述したように、一つの貫通したせん断帯が過冷却液体を介してすべることにより生じている。そこで、ここでは、50µm厚さの粘弾性体層を最大荷重時にせん断帯として挿入したモデルを作り、その粘度を変えることによって応力ひずみ線図を求め



た。その結果を Fig. 1 に示す。現状の 応力ひずみ線図は $\eta = 10^7$  Pa·s の場合 に近い形状をしている<sup>12)</sup>が、 $\eta = 10^8$ Pa·s と一桁上がると加工硬化してい る。このことは、実験においても一桁 程度粘度が上昇すれば加工硬化する可 能性があることを示唆している。

3-2.液体窒素を用いた低温雰囲気 中の引張試験

せん断帯中の過冷却液体の粘度が塑性 変形と関係するか、雰囲気温度を下げ て粘度を上げることにより検証する。 過冷却液体の粘度は40℃の低下で1桁 上がるとされている<sup>15)</sup>。材料は昨年度、 約 2%の引張塑性変形を発現した Zr<sub>70</sub>Ni<sub>16</sub>Cu<sub>6</sub>Al<sub>8</sub>とした。試験片形状と大



Fig.1 Stress-strain curve on the different viscosity caluculated by FEM.

Fig.2 Specimen shape and sizes.

きさを Fig. 2 に示す。液体窒素を用いた自作の低温槽は真空断熱層を有する筒型(内径 30mm)であり、SUS304 鋼製のジグに固定された試験片の温度は低温槽の雰囲気を介して 140℃まで低下した<sup>16)</sup>。引張ひずみ速度

が約 1×10<sup>-5</sup>s<sup>-1</sup>の場合の公称応力-公称ひずみ線図例を Fig.3に示す。応力はほぼゼロにまで低下し、約 10%もの 大きな塑性ひずみを生じている。塑性変形途中の試験片表 面を撮影した写真を Fig.4に、また破断後の破面写真を





Fig.4 Surface morphology of the specimen stopped the plastic deformation on the tensile test in  $Zr_{70}Ni_{16}Cu_{6}Al_{8}BMG$  at 133 K.



Fig.5 Fracture surface morphology of the specimen on the tensile test in  $Zr_{70}Ni_{16}Cu_{6}Al_{8}$  BMG at 133 K.

**Fig.5** にそれぞれ示す。塑性変形途中の写真の破面部および破面写真上にはベイン模様は見られないことから、応力ひずみ線図で見られた極めて大きな塑性変形は、主せん断帯に沿ってすべり、途中で急激に開口することなく,ほぼ最後まですべり切り生じたものと推測される。常温ではひずみ速度がこの試験のように遅い場合、せん断帯は極少数に限られ、それにすべり変形が集中するためわずかに滑った後、せん断帯は一挙に粘度の低い過冷却液体となり引張分離して塑性変形を生じなかった。しかし、低温下ではわずかに滑った後も粘度は高く、またひずみ速度が遅いのですべり途中においても熱伝導による放熱が進み、粘度の低下が抑えられ、このような現象が生じたものと考えられる。ひずみ速度が速い場合は,常温下と同様,せん断帯の発生数は多いが1%以下の塑性ひずみしか生じなかった。これは低温下では引張強さが常温下よりも約 20%大きくなり<sup>16)</sup>,破壊時に主せん断帯に供給されるエネルギーが大きくて,その分粘度の低下が大きくなったためと考えられる.

 3-3. 組成によるガラス遷移温度(*T*g) 過冷却温度範囲(Δ*T*x)、粘度(η)と塑性変形の関係 Zr-Cu-Ni-Al 四元系の BMG において共晶組成の Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>と、これから Zr を増やし Cu を減らして亜 共晶組成にした Zr<sub>60</sub>Cu<sub>25</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>、 Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>における ηと温度の関係および DSC 測定結果を Fig. 6 に示 す。 ηと *T*g は亜共晶側の組成になるとともに低下し、結晶化温度(*T*x)は特に Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>において上 昇し、Δ*T*x=*T*x-*T*g は約 170 ℃と非常に広くなっている。





この  $T_g$  が低下し、 $\Delta T_X$  が最も広くなった  $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ における引張応力ひずみ線図を Fig. 7 に示す。 引張応力下の応力ひずみ線図は Fig. 3 のように一般に最大値を示した点で急激に折曲がり、加工軟化する が、本組成の合金では最大値近傍は丸くなっており、わずかに加工硬化しているように見受けられる。そ の場合の試験片表面および破面写真を Fig. 8 に示す。試験片表面には多くのせん断帯が見られるともに、 破面は 3 つの領域からなっており、破壊に直接関係した主せん断帯が 3 つ同時に作動し切合ったことを示 している.このため若干の硬化が生じたものと思われる<sup>16)</sup>.これは、この合金の  $T_g$  が低いのでせん断帯が





Fig.8 Specimen surface morphology of shear bands in Zr65Cu20Ni5Al10 BMG.

発生しやすいこと、また Tx が高くΔTx が広いことから、より長く滑れたためと推定している.

次に、**Fig.9**に **Fig.6**の Zr-Cu-Ni-A1 四元系の BMG の①Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>、②Zr<sub>66</sub>Cu<sub>25</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>、および③ Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>に加え、③のCuを僅かに減らし、その分Niを増やした④Zr<sub>65</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>10</sub>における  $\eta$  と温度の関係およびそれらの圧縮試験の応力ひずみ線図を **Fig.9**に示す。 $\eta$  と *T*g は亜共晶側の組成になるのに伴い低下し、*T*x は特に③Zr<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub>において上昇するのは上述した通りであるが、④の Zr<sub>65</sub>Cu<sub>18</sub>Ni<sub>7</sub>Al<sub>10</sub>の *T*g は③よ



りもさらに低下し、 $\Delta T_x$ は③よりもさらに広くなっている。同図の圧縮試験結果の③と④を比べると、強度には明瞭な差はないが、④はより大きな軟化を伴う塑性変形を生じている.この結果からも広 $\Delta Tx$ 化でより長くすべれ、結果として大きな塑性変形を生じるものと考えられる.

4. まとめ

バルク金属ガラスは、引張破壊において、一つの貫通した主せん断帯ですべる極めて不均一な変形により塑性変形を生じる.ここで、せん断帯中の過冷却液体の粘度が上がると有限要素シミュレーションでは加工硬化が生じ、133K 中で試験を行い過冷却液体粘度を上げると 10%程度の極めて大きな塑性変形が生じ、破面上にベインは観察されなった.しかし、この大きな塑性変形は未だ加工軟化を示した.組成を変えて低  $T_{g}$  化し、広  $\Delta T_{x}$  化すると強度は低化したが、せん断帯は入り易くなり、複数の主せん断帯が同時に作動し、僅かではあるが加工硬化を伴う塑性変形を生じた.さらに組成を変えてより低  $T_{g}$  化、広  $\Delta T_{x}$  化すると圧縮試験ではあるが、より大きな塑性変形を生じた.ただこの場合も、塑性変形の増加とともにより明瞭な軟化を示した.今後の課題は、低  $T_{g}$  化、広  $\Delta T_{x}$  化すると同時に高粘性化できる組成を見出すことであり、現在、この方向で検討中である.

## 参考文献

1) Function & Materials 22(2002).

2)藤田和孝,橋本哲郎,張 偉, 西山信行,馬 朝利,木村久道,井上明久:日本金属学会誌,**70** (2006)816 -823

3) K. Fujita, T. Hashimoto, W. Zhang, N. Nishiyama, C. Ma, H. Kimura and A. Inoue: Reviews on Advanced Materials Science **18**(2008) 137-139.

4) K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura, A. Inoue: J. Alloys and Compounds, **434-435** (2007) 22- 27.

5) Y. Sakamoto, H. Tokunaga, K. Fujita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **72** (2008) 644-647.

6) S. J. Pang, T. Zhang, H. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Mater. Trans., **41**(2000)1490-.

7) Z.F. Zhang, J. Eckert and L. Schultz: Acta Materialia, 51 (2003) 1167-1179.

8) C. Fan, R. T. Ott, and T. C. Hufnagel : APPLIED PHYSICS LETT, 81 (2002) 1020-1022.

9) A. V. Sergueeva, N. A. Mara, J. D. Kuntz, E. J. Lavernia and A. K. Mukherjee: Phil Mag, **85**(2005) 2671–2687.

10) D. C. Hofmann, J. Suh, A. Wiest, G. Duan, M. Lind, M. D. Demetriou & W. L. Johnson : Nature, **451** (2008) 1085-1089.

11) 吉田展之,藤田和孝,横山嘉彦,木村久道,井上明久:日本金属学会誌,71(2007)730-735.

12) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: Philosophical Magazine Letters, **89**(2009) 322-334.

13) 城田明典,德永仁夫,藤田和孝,横山嘉彦,山崎徹,井上明久:材料, 59 (2010) 118-123.

14) 水津泰士(学), 中野浩樹, 徳永仁夫, 藤田和孝, 横山嘉彦, 園部昌子, 山崎徹: 日本金属学会 2008 年 度春期大会講演概要, p. 452.

15) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Intermetallics, **14**(2006)1102-1106.

16) 德永仁夫,新田勇平, 城田明典,藤田和孝,横山嘉彦,山崎 徹,井上明久:日本金属学会誌, **73**(2009)919-923.