

溶湯鍛造によるバルク金属ガラスの組織改善

姫路工業大学 金属工学科
助手 横山嘉彦

(平成10年度奨励研究助成 AF-98024)

キーワード：金属ガラス、溶湯鍛造、ナノ結晶化、強靱化

1. 研究の目的と背景

近年、金属ガラスの研究発展はめざましく、優れたガラス形成能を有する各種合金が開発され、直径70mmに及ぶ大型金属ガラスバルク材が作成されている。大型化に伴い、その使用用途も大きく広がり、ゴルフクラブ等のスポーツ用品や、光学機器等の精密機器に広く応用されてきている。金属ガラスが、この様な分野に応用されてきた理由は、特異な機械的性質（低弾性率&高硬度）とガラス遷移を利用した精密加工が容易であることが挙げられる。しかし、従来の鉄鋼材料等と比較すると強度の面で遜色無くても、靱性についてはあまりよい結果は得られておらず、一般工業用材料としてその地位を確立するためには靱性の問題を改善することが非常に大きな研究課題であった。

靱性改善の組織学的な研究結果として、金属ガラス材料に非常に微細な数nm径の結晶核を均一に分散させる（これをナノ結晶化ガラス合金と呼ぶことにする）ことで、従来の金属ガラス材と比べて、室温において優れた均一伸びを示す実験結果⁽¹⁾が得られている。そこで本研究では、金属ガラスとナノ結晶化ガラス合金との靱性の違いを考察することを目的としている。金属ガラスが、加工硬化を示さないのに均一変形できる理由としては、変形応力の歪み速度感受係数が大きいことが挙げられる。その点、ナノ結晶化ガラス合金はガラスの粘性流動の抵抗体として数nmの均一微細分散粒子があるために、より大きな歪み速度感受係数を有しており、金属ガラスに比較して均一変形しやすいものとかんがえられる。しかも破壊機構においても微細な結晶がガラス中に均質分散することで亀裂の進展が粒子によって阻害されることが予測される。亀裂の伝播と組織との相関をナノレベルで考察することで、最適のナノ結晶化ガラス組織を推察することが可能になる。本研究では金属ガラスとナノ結晶化ガラス合金との靱性の違いより、ナノスケールで組織学的に考察することにより、更に高靱性の材料を得ることが出来る材料強度組織学的な指針を得ることを目的としている。

2. 研究の具体的方針と実験方法

結晶粒径をどんどん小さくしていく組織を考えると、ナノ結晶材料とガラス材料の境界（構造の違い）は、どこでできるのか？連続的な変化なのかあるいは不連続なのか？これは、従来から存在する非常に素朴な組織学的疑問の一つであった。本研究は、この境界の材料を、実際に具現化することで、この疑問に対して材料強度組織学的なアプローチを試みている。今までに、この境界にある材料は作成が困難で、作成された材料も非常に脆いものが多く、靱性に富んだ材料の出現は困難とされていた。しかし、本研究では、結晶制御のための冶金学的合金設計と、過冷却液体を清浄に維持する溶湯鍛造技術を組み合わせることで、境界にある新しい材料“ナノ結晶化ガラス合金”の創製に成功している。

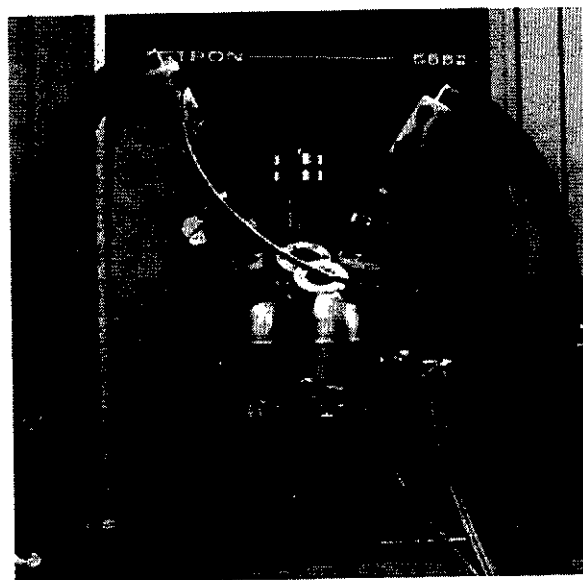


図1. 溶湯鍛造装置の外観

金属ガラスのナノ結晶化について、急冷箔帯の様な薄肉形状のものは冷却速度を低下させることで合金組成によっては容易にナノ結晶を均一微細に分散させることが出来た。しかしながら、今回のようにバルク形状のものについては、

冷却速度を制御すると試料の内部と表面の間で冷却速度に差が出てしまい、不均質な組織になり目的であるナノ結晶の制御が出来ない。そこで、冷却速度を制御することで均一核発生を制御するのではなく、元々静的過冷却を充分起こしやすいような、即ち、ガラス形成能の非常に優れた合金を静的過冷却状態を制御することでナノ結晶化組織の作製を試みた。今までも、金属ガラスのバルク材の作製においては、冷却速度よりも、溶湯の清浄度や静的過冷却効果が重要であることを見出してきている。即ち、バルク材におけるナノ結晶組織の制御には過冷却液体において結晶核の前駆段階であるエンブリオを多数生成させるような構造的揺らぎを生じさせ安い添加元素を冶金学的に選定し、均一なナノ結晶化組織の作製を行った。このためには、活性な金属も清浄な状態で均一（完全）溶解が可能な炉の作製が必要不可欠である。図1に今回の実験で試作した溶湯鍛造装置の外観を示す。本助成金は本装置の作成費用の一部として活用させていただいている。本研究においては、まず金属ガラスのナノ結晶組織を過冷却冷度のみを変化させて鑄造前の液体構造の制御を行い、更に液体構造の微量添加元素による制御を試み、冷却速度の制御だけでは得られないような微細なナノ結晶化組織を試みた。

3. 実験結果

図2に本研究で用いた $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金のCCT曲線²⁾と、金属ガラスおよびナノ結晶化金属ガラスの作製の模式図を示す。このようにして得られたZr基金属ガラスおよびナノ結晶化金属ガラスの3点曲げ試験による荷重-たわ

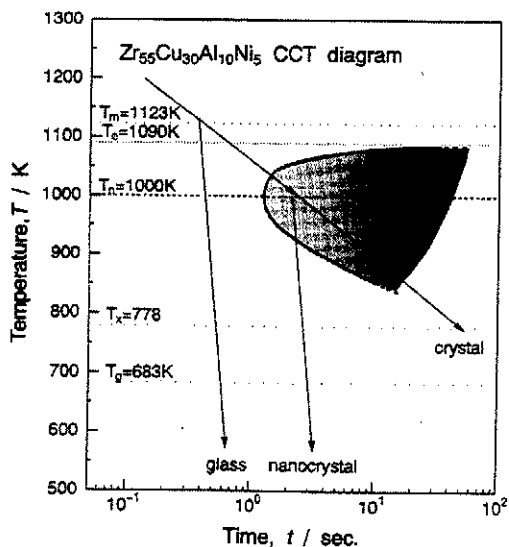


図2. $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 合金のCCT曲線
み線図を図3に示す。このように、ガラス相単相のものに

比べてナノ結晶化させたものは曲げ強度も曲げたわみ量も大きくなっており、ナノ結晶化が強度と延性に大きく寄与

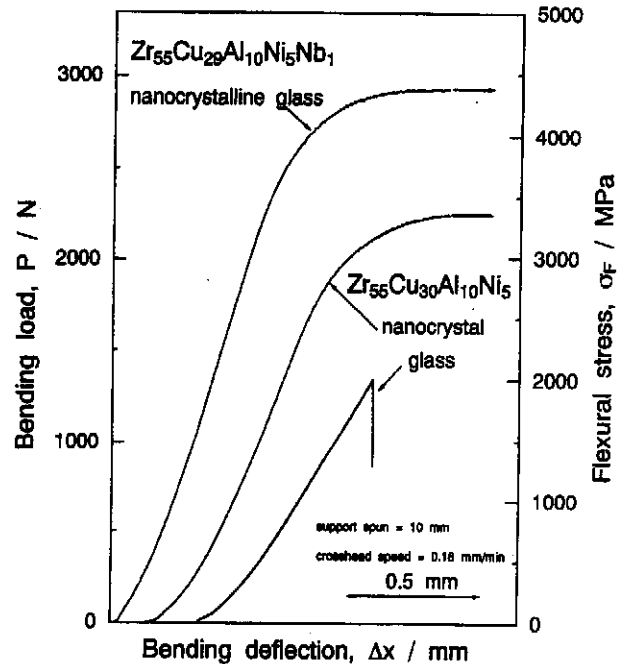


図3. 曲げ荷重-たわみ曲線

していることが分かる。曲げ試験による変形組織を見るために、金属ガラスおよびナノ結晶化金属ガラスの曲げ試験後のSEM像を図4に示す。曲げ試験は急激な曲げが重変化から局部破壊したと判断した時点で中止しており、最終破壊に至る前に組織観察用の試料として用いた。この全体写真から、金属ガラスは弾性域内で破壊しており脆性的な性質を示していることが分かる。一方、ナノ結晶化ガラスはへへの字に曲がっており、充分な曲げ変形能を有していることが分かる。変形部分を詳細に見てみると、金属ガラスは試験片の支持方向に垂直に亀裂が入っており、曲げ変形時に試料表面で生じた引張応力によって破壊したことが分かる。一方、ナノ結晶化ガラスは、この引張応力に対してほぼ45°をなす方向に多くのすべり帯が形成されており、滑り変形することによって引張応力を緩和していたことが分かる。このように、金属ガラスをナノ結晶化させることで多くのすべり系を誘発することが出来、充分な塑性変形が可能になることが分かった。

次に、このような塑性変形能の改善をもたらす微細構造の変化について、X線回折並びにTEMを用いて行った。X線回折測定の結果からは両者ともハローピークが確認され、ナノ結晶化金属ガラスの方が若干セカンドハローのピーク位置に結晶の存在を示すピークが見られたが明瞭な違

いは見られなかった。そこで、TEM観察を行った。結果を図5に示す。このように、ナノ結晶化させた金属ガラスにはTEMの明視野像において微結晶の存在を示す縞状の

が考えられる。このようなナノ結晶化の機構を考える上で、重要なのは最適なナノ結晶化組織を得ることであるが、すべり帯の幅が数ナノメートルであることと、ガラス相単相

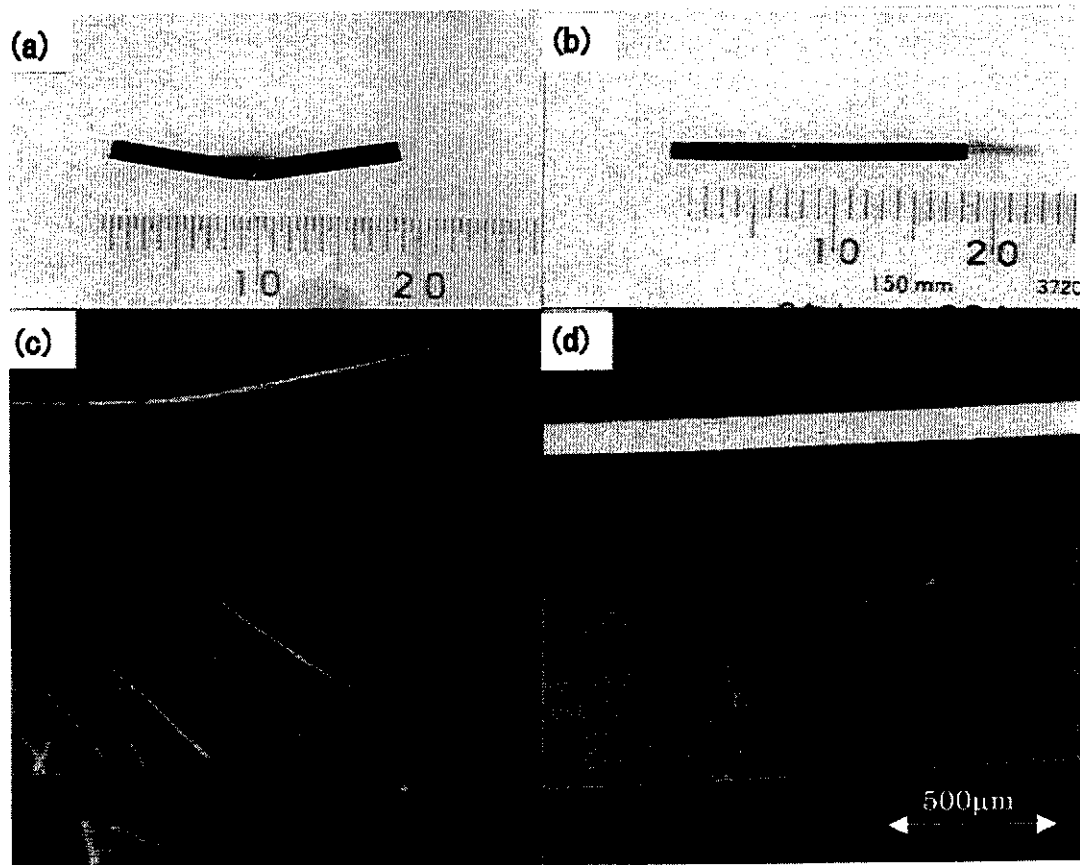


図4. 曲げ試験後の組織写真(a, c)ナノ結晶化金属ガラス、(b, d)金属ガラス

コントラストが多く見られ、5~10ナノメートルの粒径を有する。このように均一微細に分散したナノ結晶が滑りすべり帯の均一な導入を助けているものと考えている。金属ガラスの変形機構としては最大応力面で擬似熔融し、そこが粘性流動的に変形することで塑性変形することが知られている。この粘性変形を阻止する働きは均質な組織の金属ガラスでは皆無であるため、一つのすべり帯のみで変形してしまい、脆性的な印象を与えてしまいがちである。しかも、熔融体のずり変形であるため結晶金属のような加工硬化を示すことはない。そこで、上述の金属ガラスの変形機構を利用して、さらに強化する方法として本研究のナノ結晶化が考えられる。ナノ結晶化金属ガラスの変形機構としては図6に示すようなものが考えられる。すなわち、すべり帯内部に多くのナノ結晶を含むために、擬似熔融帯がずり変形する際に、その有効流動断面積を減少させたりナノ結晶粒同士が近づいて、その粒子間の粘性流動を阻害すること

においてもすべり帯が蛇行していることを考慮して、すべり帯内部にもナノ結晶が存在できるような大きさと分布が適当であると考ええる。よって、ナノ結晶の粒径は数ナノメートルで、均一微細に分散していることが望ましい。鑄造過程において過冷却度を変化させることで数ナノメートル粒径のナノ結晶化を試みたが本合金では困難であった。ナノ結晶化を安定、かつ均一に行う方法としてFe基のナノ結晶軟磁性材料を例に取ってみると、ナノ結晶化には微量のCuの添加が欠かせない³⁾。これは、FeとCuが混ざりにくく、混合エンタルピー変化が若干正であるために、高温の液相中では均一に混じり合っても、温度の低下に伴い液相中には揺らぎに伴ってCuが数原子で集団を作って行動するようになり、結晶核になりやすい位置を均一微細に提供する。このようにより微細なナノ結晶化には液相の構造そのものを、安定で均質なものから、安定で不均質なものに変える必要がある。このような液相構造制御の効果をもたらす

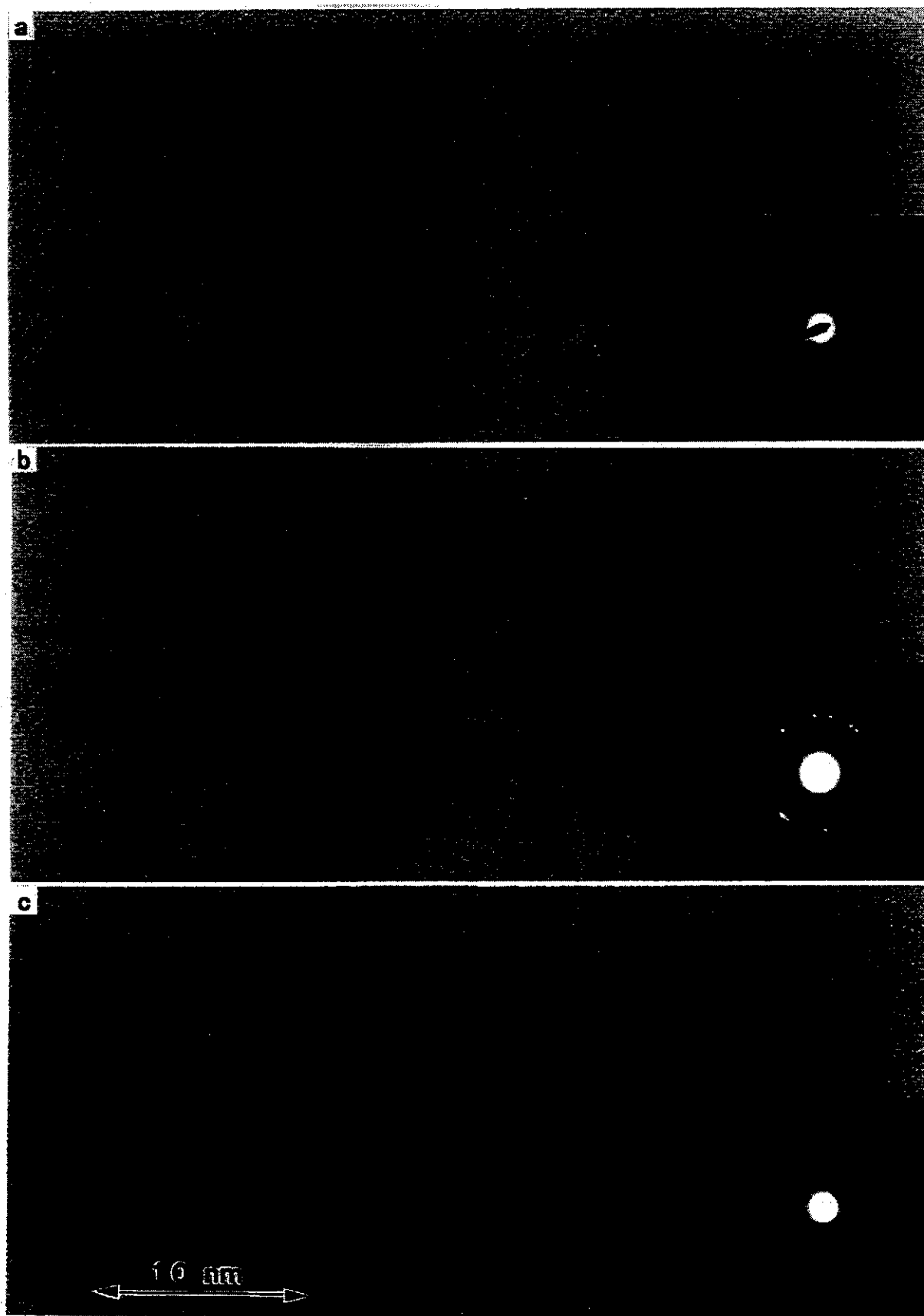


図5. 金属ガラス(a)、ナノ結晶化金属ガラス(b)、およびNb添加材(c)のHRTEM像と制限視野回折図

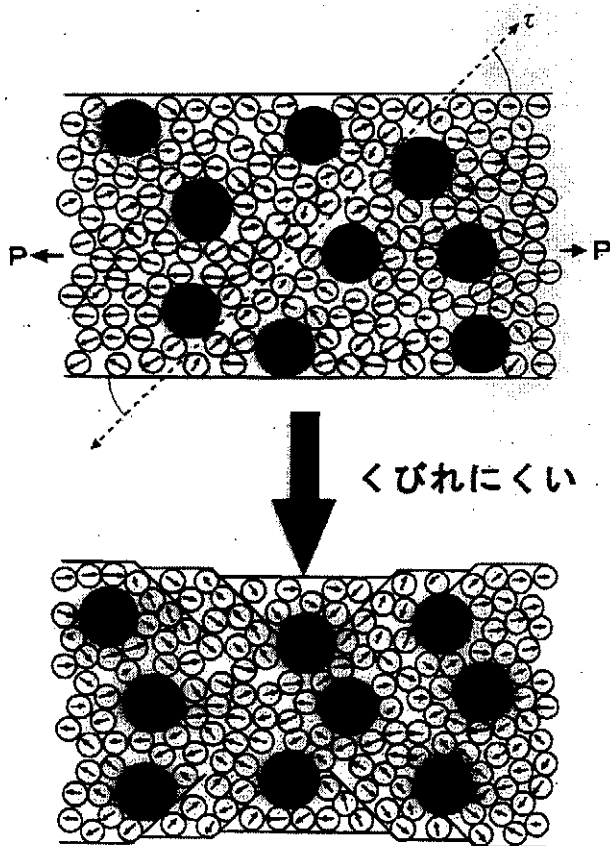


図6. ナノ結晶化組織の変形模式図

添加元素として適当なものを選出し試行錯誤した結果、Nbが有効であることが分かった。そこでより微細なナノ結晶組織を得るために、Nbを微量添加した $Zr_{55}Cu_{29}Al_{10}Ni_5Nb_1$ 合金を用いて充分な過冷却の後、鑄造することで従来の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 4元系合金よりも優れた曲げ強度を有する（図3参照）ナノ結晶合金を得ることに成功した。本合金のナノ結晶粒子の粒径は2~3ナノメートルで均一にガラス基地中に分散している。

づいて、その粒子間の粘性流動を阻害することが考えられる。このようなナノ結晶化の機構を考える上で、重要なのは最適なナノ結晶化組織を得ることであるが、変形初期のすべり帯の幅が数ナノメートルであることと、ガラス相単相においてもすべり帯が蛇行していることを考慮して、すべり帯内部にもナノ結晶が存在できるような大きさと分布が適当であると考えられる。よって、ナノ結晶の粒径は数ナノメートルで、均一微細に分散していることが望ましい。鑄造過程において過冷却度を変化させることで数ナノメートル粒径のナノ結晶化を試みたが本合金では困難であった。ナノ結晶化を安定、かつ均一に行う方法としてFe基のナノ結晶軟磁性材料を例に取ってみると、ナノ結晶化には微量

のCuの添加が欠かせない。これは、FeとCuが混ざりにくく、混合エンタルピー変化が若干正であるために、高温の液相中では均一に混じり合っているように見えても、温度の低下に伴い液相中には熱的な揺らぎに伴ってCuが数原子で集団を作って行動するようになり、結晶核になりやすい位置を均一微細に提供するためである。このようにより微細なナノ結晶化には液相の構造そのものを、安定で均質なものを、安定で不均質なものに変える必要がある。本研究においては、このような液相構造制御の効果をもたらず添加元素として適当なものを選出し試行錯誤した結果、Nbが有効であることを見出した。そこでより微細なナノ結晶組織を得るために、Nbを微量添加した $Zr_{55}Cu_{29}Al_{10}Ni_5Nb_1$ 合金を用いて充分な過冷却の後、鑄造することで従来の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 4元系合金よりも優れた曲げ強度を有する（図3参照）ナノ結晶合金を得ることに成功した。本合金のナノ結晶粒子の粒径は2~3ナノメートルで均一にガラス基地中に分散している。

本研究では、ナノ結晶化を熱処理ではなく、過冷却液体状態の溶湯を鍛造することで充分な靱性を有するガラス生地中に硬いナノ結晶粒子を分散させ、強度と靱性を兼ね備えることに成功した。この溶湯鍛造の技術は今後のバルク金属ガラスを強靱化、複合化していく上で非常に重要な作成技術として発展していくことが期待される。

参考文献

- 1) Y. Yokoyama, K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue; Materials Transactions, JIM, 40(1999), pp. 1015-1018.
- 2) K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM, 31(1990), 743.
- 3) A. Inoue, Y. Shinohara, Y. Yokoyama and T. Masumoto; Mater. Trans., JIM, 36(1995), 1276-1281.