

新しいアモルファス合金の高速超塑性加工

熊本大学工学部知能生産システム工学科

助教授 河村能人

(平成 10 年度奨励研究助成 AF-98023)

キーワード：金属ガラス、超塑性、過冷却液体

1. 研究の目的と背景

アモルファス合金は強靱性のみならず、高耐食性、高軟磁性などの優れた材料特性を有するが、アモルファス合金を作製するためには 10^6 K/s 以上という超急冷が必要であり、得られる厚さや直径は $100\mu\text{m}$ 以下に限られていた¹⁾。また、このアモルファス合金は、室温付近で極めて高い強度を持っていると共に融点の約半分で結晶化してしまうために、アモルファス構造を保持したままで成形加工することは困難であった²⁾。ところが、1990 年頃、数百 K/s というゆっくりとした冷却速度でもアモルファス相が形成される合金が、Mg-希土類金属(Ln)-(Ni,Cu)、Ln-Al-(Ni,Cu)および Zr-Al-(Ni,Cu)系合金で相次いで見出された³⁾。これらの新しいアモルファス合金は結晶化温度以下でガラス遷移挙動を示すと共に 50K 以上の大きな温度範囲の過冷却液体域を示し、さらに銅鋳造法などの通常の凝固速度で 10mm 程度厚さのバルク状アモルファス合金が作製できることから、従来のアモルファス合金と区別するために「金属ガラス」と呼ばれている。実は、このような金属ガラスは、Pd-Cu-Si、Pt-Ni-P、Pd-Ni-P、Pd-Cu-P 系などの貴金属系合金において既に 1970 年代には見出されていたが³⁾、1990 年代のこの一連の金属ガラスの発見によって、金属ガラスの研究が活発に行われ始めた。その後、Fe 系および Co 系金属ガラスが見出されると共に、安定化過冷却液体や大きなガラス形成能の発現機構ならびに過冷却液体の物理的性質の解明が急速に進展した²³⁾。

本報では、金属ガラスの被加工材料としての可能性を明らかにする目的で、金属ガラスの過冷却液体状態での変形挙動を調査すると共に、過冷却液体状態を利用した押出鍛造加工性について調査した。

2. 実験方法

変形挙動と加工性の調査には、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ (at%) 金属ガラスを用いた。この金属ガラスの変形挙動は、単ロール式液体急冷装置を用いて作製した薄帯の引張試験により調査した。引張試験には、縦型管状電気炉が取り付けられたインストロン型引張試験機を用いた。押出加工性は、熱間加工シュミレーターを用いて、図 1 に示すような押出ダイスによる等速押出成形により調査した。加

工には、金型鋳造法で作製した外径 6mm、長さ 6mm の円柱状バルク金属ガラスを用いた。金属ガラスの熱的性質は DSC を用いて調査し、そのアモルファス性については X 線回折装置と TEM を用いて調査した。

3. 実験結果

3.1 変形挙動

$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスのガラス遷移温度 (T_g) と結晶化温度 (T_x) は、それぞれ 652 K と 757K であり、過冷却液体温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) は 105K である。また、融点は 1121K である。 T_g における結晶化開始時間は 2×10^5 s 以上であり、過冷却液体が高い熱的安定性を持つ金属ガラスである。金属ガラスも含めたアモルファス合金の変形は、均一変形モードと不均一変形モードに分け

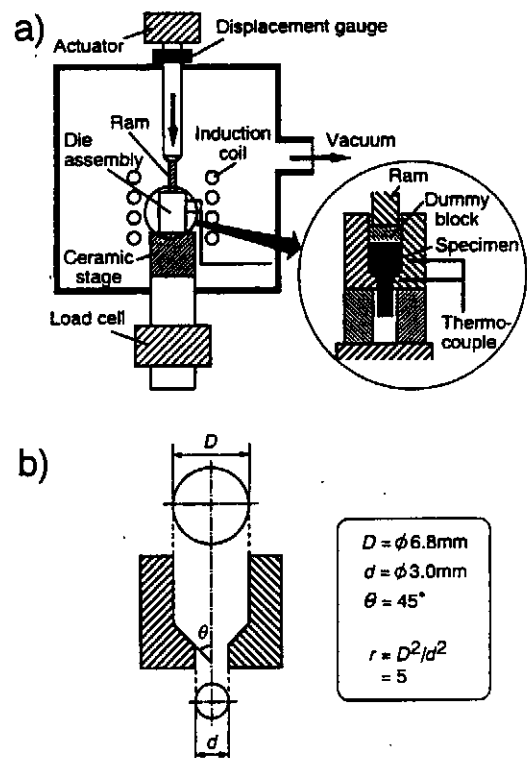


図 1 押出加工法の模式図

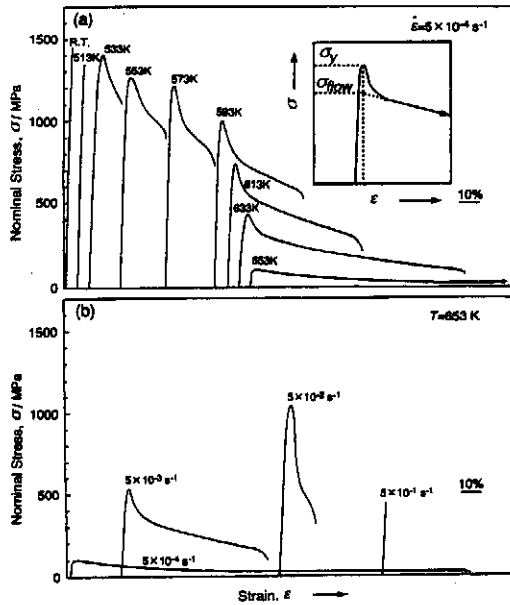


図2 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの応力-歪曲線

られる。さらに、均一変形モードは、降伏時にストレスオーバーシュートを示すものと示さないものに分けられる^{4,6)}。アモルファス合金が変形すると加工硬化せずにむしろ強度が減少するために、不均一変形モードでは、一旦すべり帯が形成されると、変形がその薄いすべり帯に集中して、見かけ上マクロ的な塑性変形を示さずに破断する。しかし、温度が上昇したり歪速度が減少すると、すべり帯が形成されることがなく、原子の集団運動によって試験片全体が一様に変形する均一変形モードに遷移する¹⁾。図2に、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの応力-歪曲線の温度と歪速度依存性を示す⁴⁾。低温域では不均一変形破壊を示すが、温度上昇に伴い、均一変形モードに遷移する。流動応力が均一変形領域では、温度上昇に伴い降伏応力は減少し、伸びは増加する。また、均一変形を示す場合も、歪速度の増加に伴い、降伏応力が増加すると共に伸びが減少し、さらに、不均一変形モードに遷移する。

図3には、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの均一変形モードにおけるストレスオーバーシュートの温度と歪速度依存性を示す。ストレスオーバーシュートの大きさ($\Delta\sigma$)は、降伏応力(σ_{max})と流動応力(σ_{flow})の差で定義できる。ストレスオーバーシュートは、温度が高いほど、また歪速度が小さいほど減少する。ストレスオーバーシュートは、粘性が歪速度に依存しないニュートン粘性領域では現れず、粘性が歪速度の増加と共に減少する非ニュートン粘性領域で現れることが明らかになっている^{5,6)}。

図4に、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの最大応力(不均一変形モードでは破断応力、均一変形モードでは降伏応

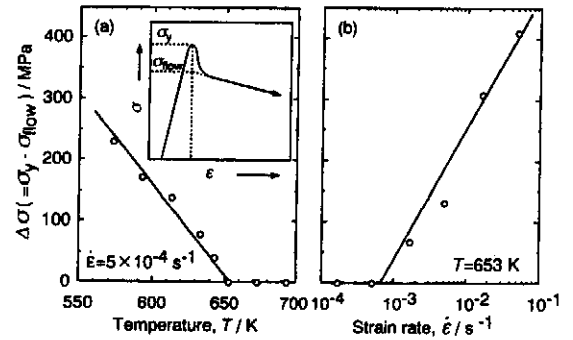


図3 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスのストレスオーバーシュートの温度および歪速度依存性

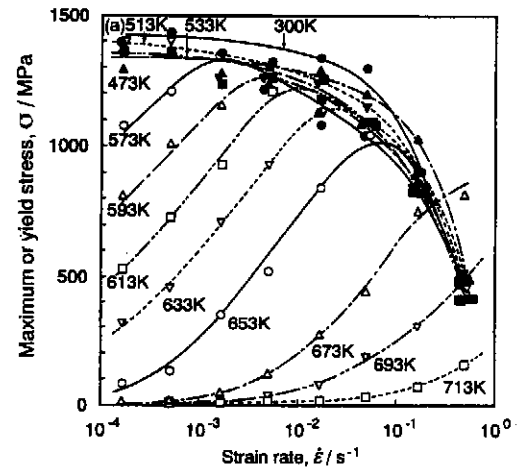


図4 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの最大応力および変形モードの温度および歪速度依存性

力)の歪速度依存性を示す。不均一変形領域における最大応力の温度依存性は小さい。また歪速度依存性は $5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ の歪速度まではほぼ一定であるが、それ以上では減少する。一方、均一変形領域における降伏応力は、温度と歪速度の両方に大きく依存し、温度が高いほど、また歪速度が小さいほど減少する。均一変形モードから不均一変形モードに遷移する時に最も高い応力を示す⁴⁾。

図5に、均一変形領域におけるZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの流動応力の歪速度依存性を示す。流動応力は、降伏応力からストレスオーバーシュートを差し引いた値である。過冷却液体状態の流動応力は、温度と歪速度に極めて敏感であることが分かる。特に、低歪速度領域における温度と歪速度依存性は極めて大きく、20Kの温度上昇あるいは一桁の歪速度の減少によって流動応力は一桁も減少する。Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの過冷却液体の

$$\eta = \sigma_{flow} / 3\dot{\epsilon} \quad (2)$$

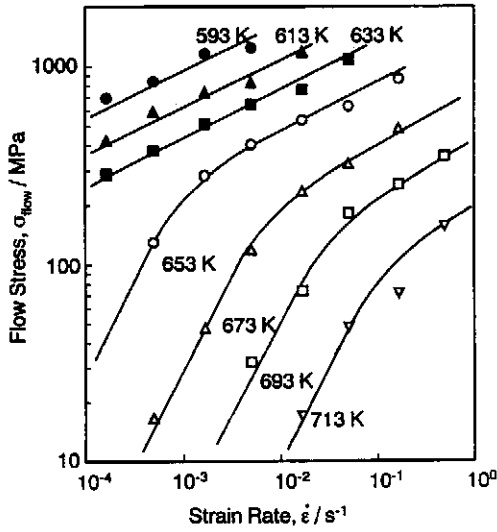


図 5 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの流動応力の温度および歪速度依存性

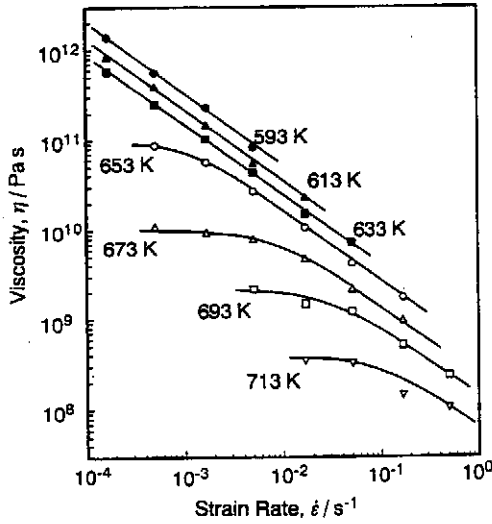


図 6 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの粘性の温度および歪速度依存性

流動応力は、次式で現すことができる^{6,7)}。

$$\sigma_{flow} = A\dot{\epsilon} \exp(H/RT) [1 - \exp(B/\{\dot{\epsilon} C \exp(H^*/RT)\})^{0.84}] \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数である。 A と B と C は係数であり、 H と H^* は活性化エネルギーである。

粘性(η)は、流動応力から次式を用いて求めることができる。

図 6 に、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの粘性の歪速度依存性を示す。ガラス遷移温度以下のアモルファス固体は、粘性が歪速度の増加に伴い減少するという非ニュートン粘性を示す。一方、ガラス遷移温度以上の過冷却液体は、低歪速度領域では、粘性が歪速度に依存しないニュートン粘性を示すが、歪速度の増加に伴い非ニュートン粘性に遷移する。その遷移歪速度は、温度の上昇に伴って高歪速度側に移行する傾向が見られる。

各温度の過冷却液体の粘性(η)をそのニュートン粘性(η_0)で規格化し、次にその規格化された曲線を時間-温度換算則を用いて 653K の曲線に合うように歪速度をシフトさせることによって、図 7 に示すような粘性のマスターカーブを作成することができる。このマスターカーブは、次式に示すように、簡単な拡張指数関数で表すことができる^{6,8)}。

$$\eta / \eta_0 = 1 - \exp(B/\dot{\epsilon}^{\beta}) \quad (3)$$

ここで、係数 B は 203.9 である。係数 β は、単一緩和($\beta=1$)からのずれの程度を示すパラメーターである。その値は 0.84 であり、高分子材料に比べて大きい。一方、ガラス遷移温度近傍のニュートン粘性(平衡粘性)は、次式のようなアレニウス型の式で表すことができる。

$$\eta_0 = A \exp(H/RT) \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数であり、係数 A は 8.4×10^{-19} である。

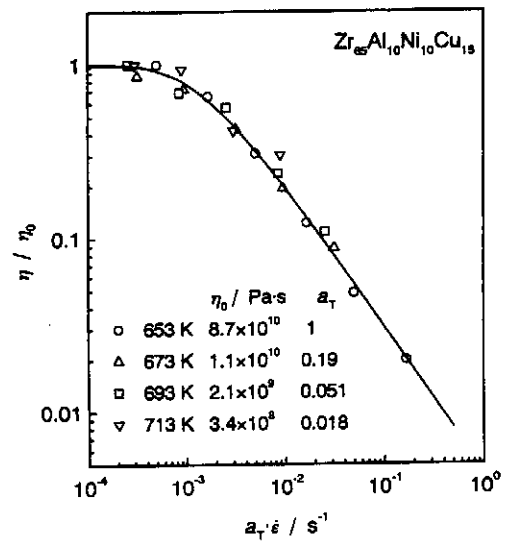


図 7 Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ 金属ガラスの粘性のマスターカーブ

活性化エネルギー H は 363 kJ/mol である。また、歪速度のシフトファクター (a_T) も、次式のようなアレニウス型の式で表すことができる。

$$a_T = \dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon} = C \exp(H^*/RT) \quad (5)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}_m$ はマスターカーブの歪速度である。係数 C は 1.3×10^{-21} であり、活性化エネルギー H^* は 261 kJ/mol である。式(4)と式(5)を式(3)に代入することにより、 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの粘性の構成式を求めることができる。さらに、その粘性の構成式を式(2)に代入することにより、過冷却液体の流動応力の構成式として式(1)が求まる。

図 8 に、均一変形領域における $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの破断伸び(δ)の歪速度依存性を示す。不均一変形領域では、温度や歪速度に依存せず殆ど伸びを示さない。一方、均一変形領域では、伸びは歪速度の上昇に伴って増加し、極大値を示した後に減少する傾向が見られる。この傾向は、温度が上昇するに伴って高歪速度側にシフトする。過冷却液体状態での変形では、200%以上の巨大伸びを示し、変形後も結晶化せずに延性を保持している。図 8 に示すように、初期歪速度 $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、温度 673 K ($0.60T_m$) の条件で、340%の巨大伸びが得られている。金属ガラスにおける超塑性は、ニュートン粘性により出現し、低歪み速度側の伸びの減少は変形中の結晶化が原因であり、高歪速度側の伸びの減少は非ニュートン粘性遷移が原因である^{9,11)}。

一般に、超塑性材料は 200%の伸びを示すと共に、0.3

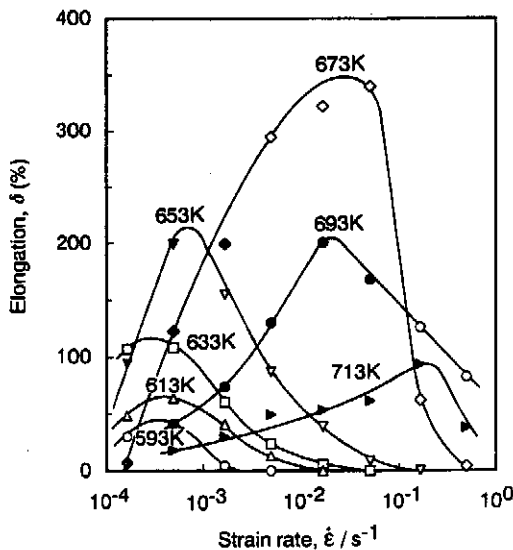


図 8 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの破断伸びの温度および歪速度依存性

以上の m 値を示す¹⁴⁾。特に、 $1 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 以上の歪速度で現れる超塑性は「高速超塑性」と呼ばれている¹²⁾。上述のように、金属ガラスは、過冷却液体状態において、1.0 という究極の m 値を示すと共に 200%以上の伸びを示す。特に、 10^2 s^{-1} 以上の高歪速度でも 200%以上の伸びを示す。Pd 基や La 基や Pt 基などの金属ガラスにおいては、 10^2 s^{-1} 以上の高歪速度で 1000%以上の伸びが得られている^{10,11)}。これまで、「超塑性」という言葉は多結晶体に対してのみ用いられてきたが、従来の高速超塑性材料と同様の変形挙動を示す金属ガラスは新しいタイプの高速超塑性材料であると言える¹²⁾。

金属ガラスの超塑性の特徴は、1) 数 MPa で変形できる、2) $0.6 T_m$ (T_m :融点)という低温で得られる、3) 高速で得られる、4) $m=1$ というニュートン粘性を示す、5) アモルファス相および室温の機械的性質を保持した状態で超塑性変形できる、などである。さらに、6) 多結晶材料で問題となるキャビテーションの発生が無く、7) マクロ・ミクロ両面での均一変形によって優れた型転写性を示すことも大きな特徴である。

3.2 金属ガラスの押出加工技術の確立

$\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ バルク金属ガラスの押出鍛造加工性を調査した。一般に、押出加工速度 (V_e) と被加工材料の平均歪速度 ($\dot{\epsilon}$) の関係は、次式で表すことができる。

$$\dot{\epsilon} = (6V_e / D) \ln r \tan \theta \quad (6)$$

ここで、 D は押出前の金属ガラス丸棒材の直径、 r は押

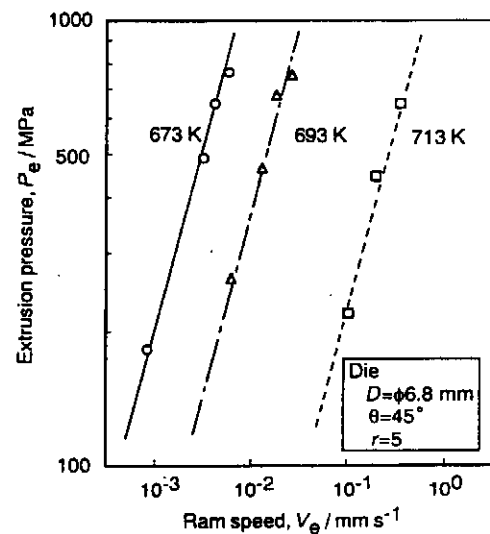


図 9 $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ 金属ガラスの押出圧力の温度および加工速度依存性

出比, θ はダイス半角である。この実験用ダイスを用いる場合には, $\dot{\epsilon}=1.4 V_e$ となる。図9には, この実験用ダイスを用いて測定した押出圧力の押出温度と押出加工速度依存性を示す。式(6)を用いて押出加工速度における歪速度が計算で求まり, その歪速度に対応する流動応力を, 引張試験結果から求めた金属ガラスの流動応力の温度と歪速度依存性から求めることができる。このようにして求めた流動応力と押出加工圧力の関係を図10に示す。押出圧力(P_e)は, 流動応力(σ_{flow})に比例し, 次式の関係が成り立つことが分かった。

$$P_e = 3.2\sigma_{flow} \quad (7)$$

図5の金属ガラスの流動応力の温度と歪速度依存性と式(6)と式(7)から求めた $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの押出鍛造加工条件マップを図11に示す¹³⁾。金属ガラスの鍛造加工性は, 前述の金属ガラスの変形挙動からも明らかのように, 通常の結晶材料に比べて温度・速度・圧力に著しく影響される。特に, 20Kの温度減少は約10倍の加工圧力上昇に相当し, また加工圧力は加工速度に比例することから, 温度と速度の制御が極めて重要であることが分かる。金属ガラスは過冷却液体状態において粘性が低いのみならず, 流動が原子レベルで生じるために結晶材料に比べて型転写性が良いことから, 金属ガラスのマイクロ加工が注目されている。

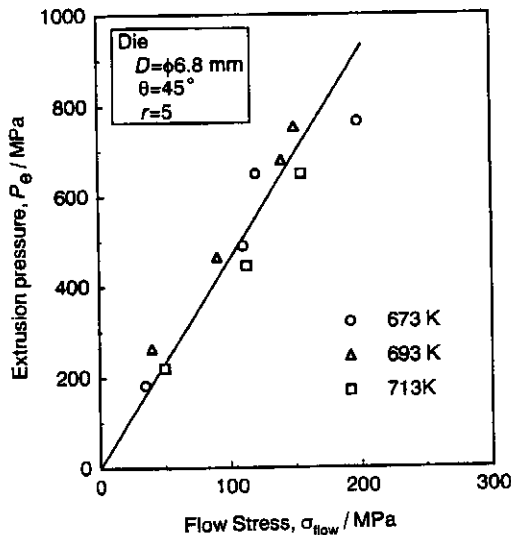


図10 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの押出圧力と流動応力との関係

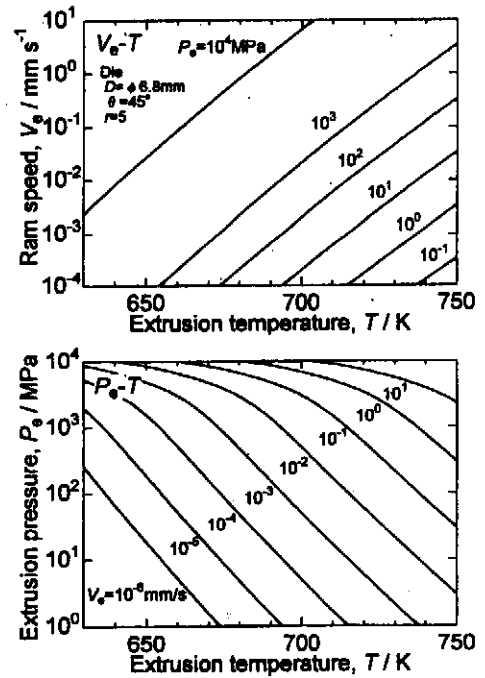


図11 $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 金属ガラスの押出加工条件マップ

4. 結言

アモルファス合金には, 形状制約, 難加工性, 難溶接性という三大課題があった。しかし, 最近見出された金属ガラスは, ガラス遷移温度以上の過冷却液体状態では粘性が急激に減少すると共に高速超塑性を示し, 従来の金属材料では得られない特異な高加工性を持っていることが明らかになった。さらに, 金属ガラスは, 液体を1~10 K/sの冷却速度で徐冷しても結晶化を回避するために10mm程度の厚さの板や丸棒形状の作製が可能であり, また, 高速超塑性を利用した粉末固化成形によっても鑄造材と同じ強度を持つ真密度バルク材が作製できることから, 従来のアモルファス合金において問題となっていた三大課題の中の形状制約と難加工性の問題は解決されたものと考えられる。さらに, 著者は2001年に摩擦圧接やパルス通電溶接や爆発接合により, 金属ガラスを結晶化することなく強固に接合できることを明らかにした¹⁴⁻¹⁶⁾, 接合の問題もほぼ解決されたものと考えられる。このように, 金属ガラスの2次加工技術の目処がたったことから, 今後, 金属ガラスの実用化が急速に進展するものと期待できる。今後の金属ガラスの応用としては, スポーツ用部材のみならず電子光学機器や医療機器部品あるいはマイクロマシン部品や型材としての展開が期待できる¹⁷⁾。

5. 文献

- 1) 増本 健編著:アモルファス金属の基礎, オーム社 (1982).
- 2) T. Masumoto: "Recent Progress in Amorphous Metallic Materials in Japan", Mater. Sci. Eng, **A181/A182** (1994) 8-16.
- 3) W. L. Johnson: "Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology", Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **554** (1999) 311-339.
- 4) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: "Deformation Behavior of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Glassy Alloy with Wide Supercooled Liquid Region", Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1208-1211.
- 5) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: "Stress Overshoot in $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass", Appl. Phys. Lett., **71** (1997) 779-781 .
- 6) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: "Stress Overshoot in Stress-Strain Curves of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass", Mater. Trans., JIM, **40** (1999) 336-342.
- 7) Kawamura, T. Nakamura, H. Mano, H. Kato and A. Inoue: "Newtonian and Non-Newtonian Viscosity of Supercooled Liquid in Metallic Glasses", Mater. Sci. Eng., **A304-306** (2001) 674-678.
- 8) Y. Kawamura and A. Inoue: "Newtonina Viscosity of Supercooled Liquid in a $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Metallic Glass", Appl. Phys. Lett., **77** (2000) 1114-1116.
- 9) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T.Masumoto: "Superplastic Deformation of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass", Scripta. Metall. Mater., **37** (1997) 431-436.
- 10) Y. Kawamura, T. Nakamura, A. Inoue and T. Masumoto: "High-Strain-rate Superplasticity due to Newtonian Viscous Flow in $La_{35}Al_{25}Ni_{20}$ Metallic Glass", Mater. Trans., JIM, **40** (1999) 794-803.
- 11) Y. Kawamura, T. Nakamura and A. Inoue: "Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Metallic Glass", Scripta. Metall. Mater., **39** (1998) 301-306.
- 12) T. Sakuma: "A Brief Review on the Project: Towards Innovation in Superplasticity", Mater Sci. Forum, **304-306** (1999) 3-10.
- 13) Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue and T. Masumoto: "Workability of the Supercooled Liquid in the $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Bulk Metallic Glass", Acta Mater., **37** (1998) 253-263.
- 14) Y. Kawamura and Y. Ohno: "Metallurgical Bonding of Bulk metallic Glasses", Mater. Trans., **42** (2001) 717-719.
- 15) Y. Kawamura and Y. Ohno: "Superplastic Bonding of Bulk Metallic Glasses by Friction", Scripta Metall, **45** (2001) 279-285.
- 16) Y. Kawamura and Y. Ohno: "Pulse-Current Welding of Bulk Metallic Glasses", Scripta Metall, **45** (2001) 127-132.
- 17) 河村能人, 井上明久, 増本健, 上原武雄, 垣内久嗣: "高速超塑性を利用した金属ガラスの粉末固化・鍛造加工技術の開発とゴルフクラブへの応用", まてりあ, **40** (2001) 280-282.