

バルク金属ガラスの塑性変形特性に関する実験的研究

三重大学大学院工学研究科 機械工学専攻
教授 稲葉忠司 助教 吉川高正
(平成 19 年度一般研究開発助成 AF-2007032)

キーワード：バルク金属ガラス，熱塑性変形，非弾性ひずみ

1. 研究の目的と背景

バルク金属ガラスは非晶質構造を有する合金であり，従来のアモルファス合金よりも熱的に安定な材料である．バルク金属ガラスは非晶質構造に由来した高い強度を持ち，弾性係数が比較的低いいため，大きな弾性ひずみを示すという機械的性質を有する．また，化学的に活性の高い粒界を有さない非晶質構造であるため耐食性が高い．特にジルコニウム基バルク金属ガラスはガラス形成能が高く，鋼の 3 倍に及ぶ強度と 2% を超える弾性ひずみを示すという優れた機械的特性から，新しい構造用材料としての応用が期待されている¹⁾．そのため，材料組成探査に重点が据えられてきたバルク金属ガラスに対して，材料力学的観点からの研究が必須となりつつある．

バルク金属ガラスは常温での引張負荷に対してまったく塑性ひずみを示さず，弾性限に至ったのち急速に破壊する²⁾．バルク金属ガラスが常温での引張負荷や圧縮負荷に対して現実的に脆性的にふるまうことは機械構造用材料としての応用に対する高い障害となる．バルク金属ガラスは高温中で高い塑性変形能を示すことが知られているため，常温での脆性的挙動は必ずしも加工性に障る現象ではない^{3), 4)}．応用に対してこのような挙動が問題視される点は，製品として利用された材料に過度の引張・圧縮負荷が作用したときに，分断・分離を伴う破壊に直結し得るという安全性の観点である．このような常温での，特に垂直応力下での脆性的破壊の課題に対して，あらかじめバルク金属中にせん断帯を多数導入する方法，あるいは，ナノ結晶粒の導入を行う方法などの改善方法が提示されてきた^{5)~7)}．いずれの手法に関しても，発生後モノシリックに急速伝播するせん断帯を，導入された異界面で逐次停止させることを期待するものである．とはいえ，前者は本質的にバルク金属ガラスの破壊の起点となるせん断帯を利用するため，安全性の解決に関して適切であるとは言い難い．また後者において，組成の調整は高度に精密な管理を必要とする．このことは素材として供給される結晶相導入バルク金属ガラスの品質管理が困難であり，材料製造における歩留まりの低下とコストの増大を予測させる．

ところで，バルク金属ガラスは高温中での熱塑性変形時にひずみ速度や温度条件によって，変形の進行とともに材料変質を生じる可能性が示唆されてきた^{8)~10)}．このような材料変質は，ガラス形成能に優れた組成である $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスについて確認されたも

のであり，熱塑性変形とともに進行する結晶相の発生であることが予測されてきた．このことは，組成を問わずバルク金属ガラスについて，熱塑性変形を付与することによって内部に結晶相を析出させることができ，この方法によって導入された結晶相によって常温での垂直応力に対する脆性的破壊を改善できる可能性を期待させるものである．

そこで本研究では， $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスに各種条件で熱塑性変形を加えたのち，常温に冷却させた材料の垂直応力負荷に対する変形および破壊挙動を調査し，脆性的な応力-ひずみ関係の改善を試みた．

2. 実験方法

本研究で用いた材料は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス (YKK 製) である．試験片は板厚 2mm の素材から切削加工したものを用いた．ガラス転移温度 T_g は平均 683K であり，これ以下の温度では加熱の影響だけでは結晶化しない．電気炉を付帯した環境制御型力学試験機オートグラフ (AG-G20kN : 島津製作所製) に試験片を設置し，673K 一定で単軸引張条件で熱塑性変形を与えた．熱塑性変形条件はひずみ速度を変え，各ひずみ速度に対してひずみ量 5%~100% の範囲で変形を停止した．熱塑性変形過程において試験片は破断させず，変形後除荷したのち冷却し，常温に復帰させた．熱塑性変形後の試験片について標線間部の断面寸法を計測したのち，再び力学試験機に取り付け，常温にて単軸引張で破断させた．変形は試験片に貼付したひずみゲージによって計測した．

3. 実験結果および考察

図 1 に $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス casting 材料の (a) 単軸引張および (b) 単軸圧縮試験の応力-ひずみ線図を示す．いずれも縦弾性係数 81GPa で 2% 程度まで大きく弾性変形したのち，単軸引張では全く塑性ひずみを示さず破断しており，単軸圧縮に対しては，0.5% 程度の小さな塑性ひずみを示したのち破断している．破断応力は単軸引張試験において 1637MPa であり，後者について 1820MPa であった．

本材料について，電気炉中で 673K の温度条件下において単軸引張負荷を加えたときの応力-ひずみ曲線の一例を図 2 に示す．高温中での $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスはひずみ速度感受性が高く，それぞれのひずみ速度によって応力-ひずみ曲線の挙動が異なるが，いずれの場

合も明瞭な降伏現象を示し、常温では現れない大きな塑性変形を示した。本研究で実施した各ひずみ速度における塑性変形のいずれの場合においても、常温復帰後の力学特性調査のために試験片は破断させていない。

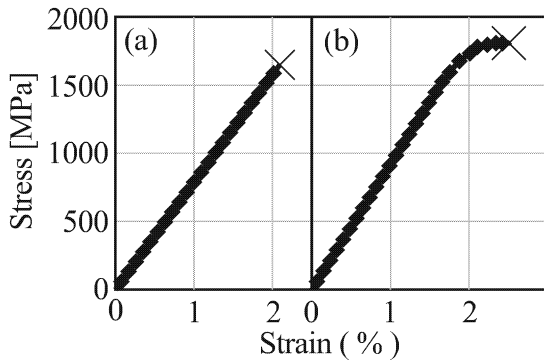


図1 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス鑄放し材の(a)単軸引張および(b)単軸圧縮試験の応力-ひずみ曲線。

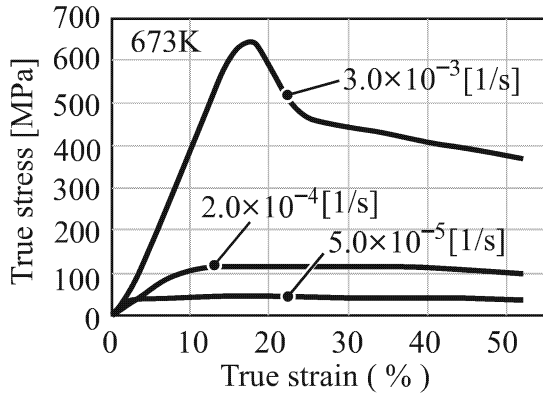


図2 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの673K(400°C)における熱塑性変形の応力-ひずみ曲線。

熱塑性変形後、常温まで冷却したのち、再度常温で単軸引張負荷および単軸圧縮負荷を加えて破断させたときの応力-ひずみ曲線の一例を図3に示す。図3(a)は単軸引張試験の結果であり、図3(b)は単軸引張試験時の破断時付近の応力-ひずみ曲線を拡大したものである。また図3(c)は単軸圧縮試験の結果である。図3に示した試験片は673K、 $2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ で14.5%まで熱塑性ひずみを付与したものである。図1(a)と比較して、単軸引張試験において破断部付近に0.2%程度の非線形な変形が現れている。また破断応力は鑄放し材での単軸引張試験の破断応力よりも50MPa程度高く現れた。単軸圧縮試験においても塑性ひずみ量は鑄放し材よりも大きく、降伏後のひずみ量が2.0%以上に到達している。

図4に各種ひずみ速度で熱塑性変形を加えた材料の、熱塑性ひずみ量と常温での単軸引張試験での非弾性ひずみ量との関係を示す。熱塑性変形時のひずみ速度について(a) $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ 、(b) $2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、(c) 3.0×10^{-3}

s^{-1} であり、それぞれ横軸が673Kで試験片に付与されたひずみ量、縦軸が熱塑性変形後に常温において単軸引張試験で発生した非弾性ひずみ量を示す。ひずみ速度が最も低い $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ のときには、熱塑性変形後の常温での単軸引張試験において非弾性ひずみは確認されなかった。一方、試験結果にばらつきがあるが、 $2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ および $3.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ のひずみ速度での熱塑性変形を与えた試験片では、常温復帰後に非弾性ひずみが確認された。前者は熱塑性ひずみ5%~20%の範囲に限って、後者は15%以上の広い範囲において非弾性ひずみが発現していることが分かる。

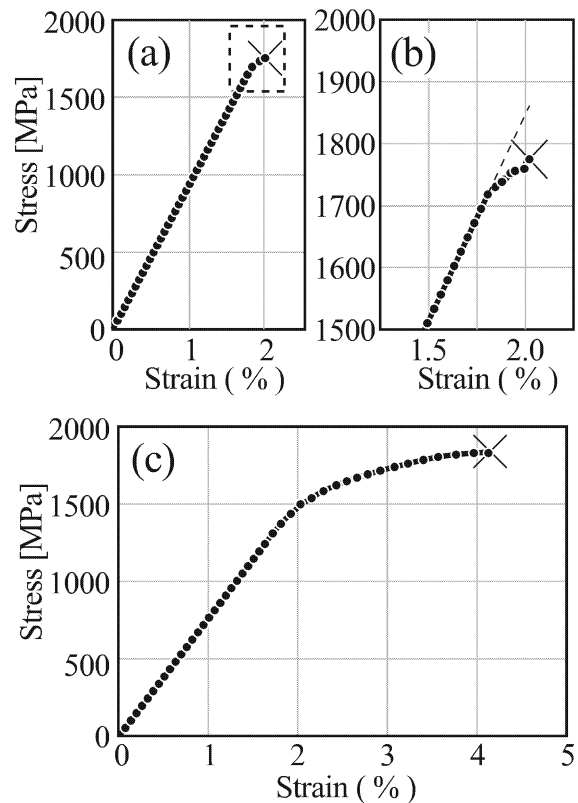


図3 熱塑性変形後の $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの(a)単軸引張、(b)単軸引張破断部の拡大図および(c)単軸圧縮試験の応力-ひずみ曲線。

図5に熱塑性ひずみと常温復帰後の単軸引張試験における破断応力の相関を示す。 $3.0 \times 10^{-3} s^{-1}$ のひずみ速度で熱塑性変形を加えた材料(図5(c))は、熱塑性ひずみ90%を付与しても強度低下は生じていないが、 $5.0 \times 10^{-5} s^{-1}$ (図5(a))および $2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ (図5(b))のひずみ速度で熱塑性変形を加えた場合には、塑性変形の進行とともに強度低下を生じることが確認できる。ただし、図4と図5を比較することで、非弾性ひずみの現れた試験片については、鑄放し材と同等の破断応力を示しており、強度低下は認められていないことが確認できる。

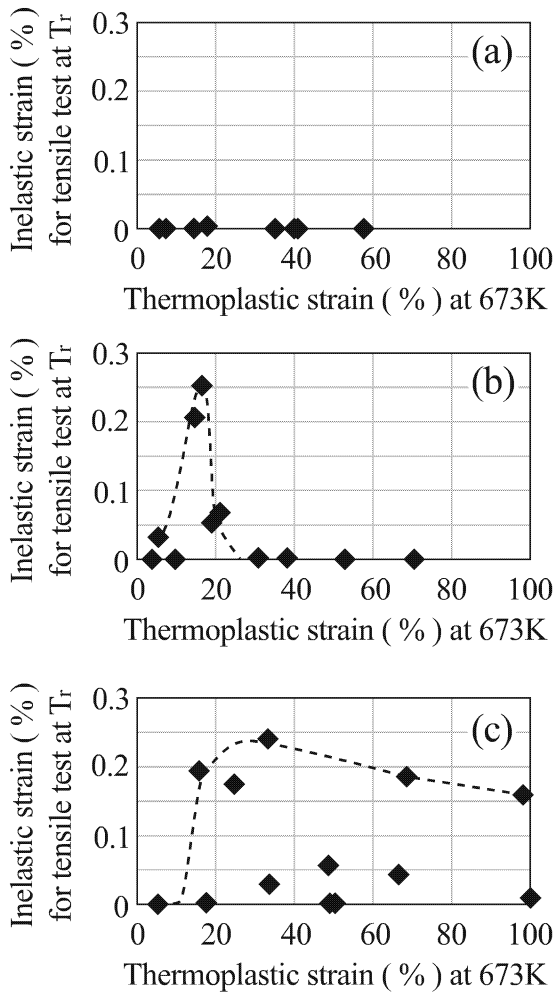


図 4 熱塑性変形時のひずみ量に対する常温復帰後の単軸引張試験における非弾性ひずみの関係. それぞれ, 熱塑性変形時のひずみ速度 (a) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, (b) $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, (c) $3.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ について整理した.

図 6 は熱塑性変形後の試験片を示差走査熱量計測したときの結晶化における発熱量を, 熱塑性ひずみで整理したものである. 横軸は熱塑性ひずみであり, 縦軸は DSC 曲線から算出された結晶化時の単位質量あたりの発熱量 [J/g] を示す. 図 6 は 673K で $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度でひずみ量 420% までの範囲で熱塑性ひずみを与えた試験片についての結果を示してある. 図 6 から, 熱塑性変形が進行するに従い, 熱塑性変形後の試験片は結晶化の発熱量が低下していくことが確認された. 結晶化の発熱量が低下することは, 試料内部に存在する結晶化可能な非晶質相が減り, もはや結晶化できない結晶相の比率が多いことを意味する. 熱塑性変形によって発熱量が減少していくことは, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ パルク金属ガラス内部に析出した結晶相の体積分率が変形とともに増大していくことを示唆するものと考えられる.

図 7 には, (a) 鋳放し材と (b) 図 6 と同じ熱塑性変形条

件で 14.5% まで熱塑性ひずみを加えた後の試験片の XRD 解析結果を示す. 鋳放し材は非晶質材料特有のブロードなハローピークが回折角 $30^\circ \sim 45^\circ$ 付近に現れている. 一方, 熱塑性変形後の材料の回折像においては回折角 38.3° , 64.9° , 78.2° に結晶相の発生を示すピークが現れた. すなわち熱塑性変形を加えた材料内部には実際に結晶相が析出していることが確認できる.

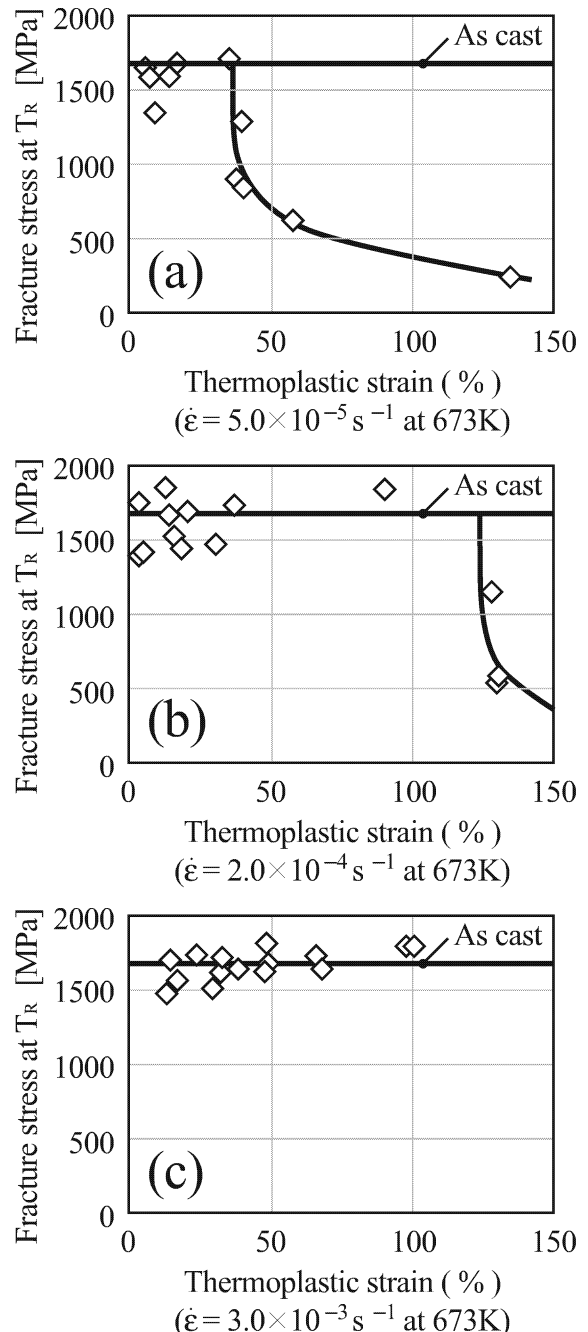


図 5 熱塑性変形時のひずみ量に対する常温復帰後の単軸引張試験における破断応力の変化. それぞれ, 熱塑性変形時のひずみ速度 (a) $5.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, (b) $2.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, (c) $3.0 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ について整理した.

すなわち、熱塑性変形の進行によって $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス内部に析出した結晶相が適切な体積分率で分散する状態に達することが、図 3 の非弾性ひずみを発現する材料改質であると考えられる。結晶相が過度に析出すると、図 5(a), (b) のように強度低下をもたらすが、熱塑性変形時のひずみ速度によって、結晶相の析出傾向に差が生じるため、適度な析出量が得られる熱塑性変形条件が存在し、これが図 4 に認められる、常温非弾性ひずみの発現条件に対応するものと考えられる。

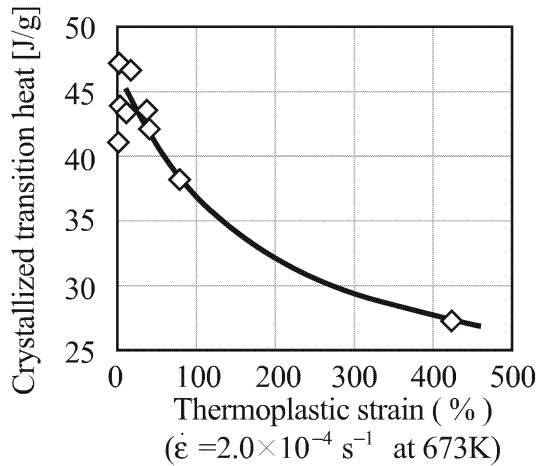


図 6 熱塑性変形を加えた材料の結晶化熱量と熱塑性変形時のひずみ量との相関。結晶化熱量の低下は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス内部に析出した結晶相の体積分率と相関する。

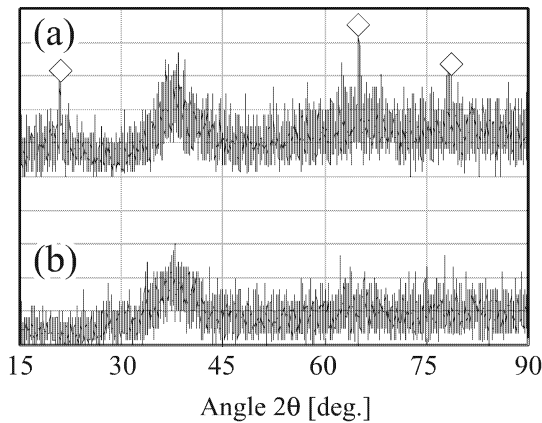


図 7 (a)熱塑性変形後の試料の X 線回折パターンと (b) 鑄放し $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの X 線回折パターン。熱塑性変形によって試料内部に結晶相が析出した。

図 8 に常温引張負荷で破断された材料の破断側面部の形状と、破断面の SEM 像を示す。それぞれ、鑄放し材の (a-1) 破断側面部, (a-2) 破断面 SEM 像であり、673K において $2.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ ひずみ速度で 14.5% まで熱塑性変形を

行った後、常温で破断された試験片の (b-1) 破断側面部, (b-2) 破断面 SEM 像である。鑄放し材の破断側面部は明確なせん断角を有して平坦かつ直線的な形態を有し、その表面にはバルク金属ガラス特有の葉脈 (Vein) パターンが現れている。一方、熱塑性変形後に常温で単軸引張破断された材料は平坦性が失われ、凹凸のある破断形状に変化している。

破断面の形状が平坦性を失った図 8 の結果は、熱塑性変形の進行によって $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス内部に析出した結晶相によって図 3 の非弾性ひずみを生じた理由を示唆するものである。

バルク金属ガラスの脆性的挙動は、内部に発生したせん断帯が急速に伝播するために生じると説明されている。このせん断帯が析出した結晶相に衝突し、一枚岩的に伝播する破壊が、逐次的に停止させられ、伝播方向が屈曲させられるクラック・ディフレクション効果によって非弾性ひずみが現れ、破壊直前の延性的挙動を示したのと考えられる。

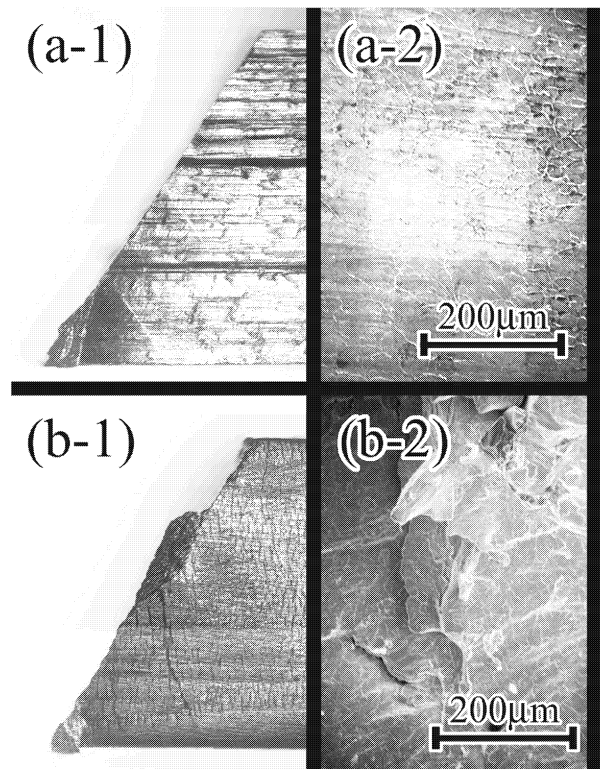


図 8 常温単軸引張負荷試験で破断した試料の破断部と破断面 SEM 像。(a-1)鑄放し材の破断部と (a-2) その破断面の SEM 像, (b-1) 熱塑性変形後の試験片の破断部と (b-2) その破断面 SEM 像。

図 3 において熱塑性変形の付与された試験片の変形挙動には、図 1(a) の鑄放しの $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温単軸引張負荷では決して認められない非弾性ひずみが現れていた。このことは、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク

金属ガラスに適切な熱塑性変形を加えることで、材料の応用において課題となる脆性的挙動を解決する材料改質が実現できることを示している。すなわち、必ずしも組成を意図的にガラス形成能の高い位置を外すことなく、熱塑性変形によって同様の効果が期待できることを意味している。

4. 結 言

常温における垂直応力負荷下でほとんど塑性ひずみを示さない $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスに対して、熱塑性変形を加えることで、非弾性ひずみを発現させる材料改質を試みた。その結果、適切な熱塑性変形条件において、0.2%程度の非弾性ひずみが発現することが確認された。示差走査熱量計測、X線回折解析および常温での単軸引張試験後の破断面観察から、非弾性ひずみは熱塑性変形によって析出した結晶相によって、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの急速な破壊をもたらすせん断帯の進行が逐次停止させられるクラック・ディフレクション効果によって生じたものと考えられた。

本研究結果の重要な点は、この手法が組成の調整や熱処理などの工程を経ず、塑性変形を利用した成形工程で同時的に実現できるという点である。すなわち、バルク金属ガラスの機械構造用材料としての実用段階で、工程を短縮しコストを低減させうる手法であると考えられる。以上のような産業上有利な手法によってバルク金属ガラスの応用の障害となる課題を解決することで、その優れた機械的特性を活かした応用展開の可能性を広げるものであると考えられる。

謝 辞

本研究は、天田金属加工機械技術振興財団の平成19年度研究助成の支援を受けて行われたものであり、ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Inoue and A. Takeuchi, "Recent progress in bulk glassy alloys", *Material Transactions*, Vol.43, No.8, pp.1892-1906 (2002).
- 2) J.J. Lewandowski, M. Shazly and A. Shamimi Nouri, "Intrinsic and extrinsic toughening of

metallic glasses", *Scripta Materialia*, Vol. 54, No.3 pp.337-341 (2006).

- 3) Y. Kawamura, T. Shibuta, 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.*, Vol.46, No.1, pp.253-263 (1998).
- 4) R. Busch, E. Bakke and W.L. Johnson, "Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass", *Acta Mater.*, Vol.46, No.13, pp.4725-4732 (1998).
- 5) K. Hajlaoui, A.R. Yavari, B. Doisneau, A. LeMoulec, W.J. Botta F., G. Vaughan, A.L. Greer, A. Inoue, W. Zhang and Å. Kvick, "Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis", *Scripta Materialia*, Vol.54, pp.1829-1834 (2006).
- 6) T.C. Hufnagel, Cang Fan, R.T. Ott, J. Li and S. Brennan, "Controlling shear band behavior in metallic glasses through microstructural design", *Intermetallics*, Vol. 10, pp.1163-1166 (2002).
- 7) J.Y. Lee, K.H. Han, J.M. Park, K. Chattopadhyay, W.T. Kim and D.H. Kim, "Deformation and evolution of shear bands under compressive loading in bulk metallic glasses", *Acta Materialia*, Vol.54, pp.5271-5279 (2006).
- 8) J.H. Perepezko, J. Hamann, R.J. Hebert, H. Rösner and G. Wilde, "Amorphization and devitrification reactions in metallic glass alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol.449-451, pp.84-89 (2007).
- 9) R.J. Hebert and J.H. Perepezko, "Deformation-induced crystallization and amorphization of Al-based metallic glasses", *Materials Research Society Symp. Proc.* 17.27, Vol.740, pp.1-6 (2003).
- 10) 吉川高正, 前岡良寿, 稲葉忠司, 徳田正孝, "ジルコニウム基バルク金属ガラスの純せん断試験と常温降伏曲面に関する実験的研究", *材料*, 第59巻, pp.110-117 (2010).