

平成 22 年 4 月 13 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2008～2009

課題番号：20860046

研究課題名（和文）組合せ応力下におけるバルク金属ガラス力学特性の解明と試験片開発

研究課題名（英文）Experimental study of mechanical properties of bulk metallic glass under multi-axial stress condition and trial manufacture of specimen

研究代表者

吉川 高正 (TAKAMASA YOSHIKAWA)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10505901

研究成果の概要（和文）：

バルク金属ガラス(BMG)の降伏(破損)曲面の提示を目指し、複合負荷試験用試験片作製のため、アーク溶解炉の設計・製作を行った。この炉で Zr 系 BMG 材料を試作した。熔融金属の冷却過程の結晶化によって試験片作製が困難であったため、別途購入された板状試験片によって、基礎的な破損曲面を調査した。また常温の引張に対する脆性の挙動について、熱塑性変形による材料改質を実現した。今後、完成した炉でより発展的な研究を目指せると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is the confirmation of the yield surface of bulk metallic glasses by multi-axial loading method. To carry out this experimental method, the melting arc furnace for the development of the specimen with appropriate shape was designed and fabricated. The specimen manufactured for trial by using the furnace crystallized easily on the cooling process of the melting metal. Therefore the experimental study for the basic yield surface was performed by Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ BMG plate specimens. In addition, the method to improve the ductile property of Zr based BMG for tensile load at room temperature by its thermoplastic deformation was found out.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合 計
2008 年度	1,330,000	399,000	1,729,000
2009 年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総 計	2,490,000	747,000	3,237,000

研究分野：材料力学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：バルク金属ガラス、アモルファス構造、結晶相、組合せ応力状態、複合負荷試験、アーク炉

1. 研究開始当初の背景

バルク金属ガラス(以下 BMG)は、機械構造用材料として応用可能な十分な厚みを有したバルク状のアモルファス合金である。1990

年代、東北大学金属材料研究所から提示された組成設計則によって、ガラス転移現象を示すアモルファス合金の熱的安定性の向上と、バルク化が実現された。現在、組成設計則に

基づき、Zr 系、Fe 系、Cu 系、Ti 系など数多くの組成で BMG の材料開発が進んでいる。

機械構造用材料として従来利用されてきた多結晶性材料と異なり、アモルファス合金は原子配列に長距離周期性のない非晶質構造を有するため、本質的に原子欠陥や粒界を持たない。このようなアモルファス合金の構造的特長は、従来の多結晶性金属材料よりもはるかに高い弾性限と低い弾性率を示すという力学的特性を生じるものである。また、材料内部に粒界などの明確な構造変異を有さないため、外部環境からの化学的浸食に鈍感であり、きわめて高い耐食性を示すことから、使用環境を限定しない機械要素としての利用が可能である。さらに、加熱により容易に結晶化を生じた従来のアモルファス合金と異なり、熱的安定性が向上された BMG は結晶化しにくく、明瞭なガラス転移現象を生じたのち原子の流動によるきわめて大きな塑性変形を示すという高い加工能を有している。これらの優れた力学特性、化学的特性、加工能および高い鋳造性を利用することで、新たな機械構造用材料としての期待がますます高まっている。

Zr 基 BMG の種々の温度条件下における変形特性および熱塑性変形後の常温強度特性の調査結果から、BMG の常温変形特性が従来の多結晶性金属材料の知見からは予測困難な挙動を示す可能性を確認してきた。すなわち、複雑な応力下に置かれる機械構造用材料として BMG を応用する場合に、既存の構造用金属材料に関する設計概念をそのまま適用できないことを推測させるものであった。

また、高温での塑性変形時の変形パラメータ（ひずみ速度・ひずみ量）が BMG の結晶化を誘発し、こうした構造変化が常温復帰後の力学特性に大きな変化をもたらすことを確認してきた。アルミニウム合金およびマグネシウム合金といった多結晶性の金属材料に関して、これらが高温で超塑性変形を示すときに、変形挙動が応力状態によって異なることが確認されている。材料の実用化に際して、深絞りなどの自由な形状への加工において、材料内部には複雑な応力状態が分布する。変形挙動が応力状態に依存して変化するという知見は、材料を利用した実際の設計において、基礎的な力学試験結果からは予測できない変形挙動が生じることを示唆するものである。すなわち、高温下における BMG の塑性変形に関しても、応力状態で異なる挙動を示し、なおかつ変形誘起の結晶化による強度特性の変化が複雑に作用し合った挙動を示すことが予測される。

新素材としての BMG に関して、常温から高温における複合負荷条件下での変形挙動とメカニズムを材料力学的観点から解明す

ることは、BMG の機械構造用材料への応用において、加工および強度設計の工学的基盤を築くものであると考えられた。

2. 研究の目的

BMG の優れた特性を機械構造用材料として活かす上で、力学的特性に関する機械工学的観点からのアプローチと実験的実証が必要不可欠である。特に、機械構成要素として常に複雑な力学的条件下に置かれる材料の変形挙動に関しては、組み合わせ応力下における変形挙動を降伏・破損曲面によって明示することが欠かせない。降伏・破損曲面の提示は、BMG を用いた機械要素の強度設計・加工設計において必要不可欠な有限要素法などの計算機援用手法の信憑性を格段に高めるものである。これら降伏・破損曲面の提示に関しては、アモルファス構造を有する金属原子のシミュレーションからのアプローチは数多く存在するが、体系化された実験的手法による実証はなされていない。降伏・破損曲面の実験的明示は、複合的な応力場を理論的に制御できる実験手法を用いることが不可欠である。その有効なひとつの手法として中空丸棒形状試験片を用いた軸方向変形およびねじり変形の複合負荷実験手法がある。この技術を利用することによって、BMG の応用にきわめて有意な機械工学的知見を提示することができるものと考えられる。

これまで BMG は、材料開発に主眼が据えられ、変形・破壊に関する力学的特性の調査に関しては、基礎的な実験がほとんどであった。そのため、試験片の入手経路が限られ、降伏・破損曲面を調査できる適切な形状の試験片を入手するに至っていなかった。一方で、BMG の材料組成開発の進展は目覚しく、想定される用途に応じた組成が組成設計則に基づいて創成されているが、応用の実現には、材料開発と機械工学的観点からの力学的特性の明示を連動させることが重要である。

それゆえに、材料開発分野で提示された組成に関して、有意な情報を提示できる力学的特性調査に適した試験片をすぐさま入手できる条件が必要であると考えられる。

本研究では、BMG の降伏曲面を提示することを念頭に据え、複合負荷力学試験方法を適用可能な中空丸棒状 BMG 試験片を作製するシステムを構築することを目標とした。

3. 研究の方法

本研究で行った内容は以下の3点である。

(1) 試験片作製用熔融炉の自作

用途に応じた機能の要求と学術的な興味から急速に材料開発が進む BMG に対して、その機械的特性を調査するためには、入手可能な形状や組成の BMG に限定されない、特に実験方法に適合する形状の試験片を入手で

きることが肝要である．現在に至るまでバルク金属ガラスは，その産業的有用性にもかかわらず，入手経路が限定され，形状および組成に大きな制約がある．一方で材料組成開発分野からは活発な成果報告が公開されており，この情報を利用することが可能となれば，早期にその機械的特性を提示していくことが可能となる．このためには，複合負荷試験に適用可能な試験片を作製可能な溶解炉システムを実現することが必要となる．そこで本研究では，中空丸棒状 BMG 試験片を実現可能な溶解炉を設計・自作した．

試験片を作製するための溶解炉の設計仕様は，第一に材料開発分野から提示されるさまざまな金属元素組成の融点に到達できるアーク放電を利用したものとし，第二にアモルファス構造を実現しやすい高速冷却可能な機構を有するものとした．また，第三に中空丸棒状試験片を実現できる鋳型への熔融金属流入機構を加えた．

本研究では，設計・製作された試験片作製のアーク炉によって，まず材料開発分野からガラス形成能が高いことが報告されている Zr 基 BMG の材料片作製を試みるとともに，試験片作製のための改善課題を洗い出し，これを改造変更していった．

(2) 板材試験片による常温破損曲面(降伏曲面)の実験的提示

本研究の最終目標となる BMG の降伏曲面の提示について，市販されている板状 Zr 基 BMG(YKK 製)を用いて実験的に調査した．本内容は，(1)による中空丸棒試験片の実現によって，常温から高温における種々の温度範囲で組み合わせ応力状態の調査が可能になるが，これに先立って，単軸引張・単軸圧縮に加えて純せん断試験を実現することで，実験的実証がなされていない基礎的な常温の降伏曲面について調査することを試みた．新素材である BMG に関して，常温での単軸引張および単軸圧縮による調査結果は多く報告されているが，せん断応力状態下におかれた BMG の力学特性についてはほとんど報告がない．一方で，シミュレーションおよび単軸引張・圧縮試験の破断形態からは，BMG の降伏はせん断応力に強く支配されることが予測されていた．これらの実証は複合負荷条件下におかれる BMG 製機械部品の実現において不可欠であり，(1)で実現された試験片のリファレンスとしても重要な意味を持つ．

そこで，板状材料から図 1 に示す試験片を作製し，常温における純せん断試験を実施した．図 1 の試験片は板厚 2mm の 20mm×50mm の板状 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG 素材に，幅 0.5mm のスリットを 45° 方向段違いに 2 箇所設けた形状である．この形状の試験片について，スリット先端間を結ぶ線上方向(図 1 紙面左右方向)に引張負荷を加えると，この部位に純

せん断応力が作用するようになっている．負荷部の寸法決定は常温引張試験結果をもとに等方弾性体モデルによる FEM を用いて行った．なお，試料端部に設けられた $\phi 4$ の孔は引張負荷時の試験片脱離を防止するための方策である．

図 1 の試験片による純せん断試験と，一般的なドック・ボーン型試験片による単軸引張試験および直方体試験片による単軸圧縮試験を常温で行うことで， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG の破損曲面(降伏曲面)の提示を試みた．

力学試験は Autograph (AG-10TC 島津製作所製)を用いて行い，変形はひずみゲージによって計測された．

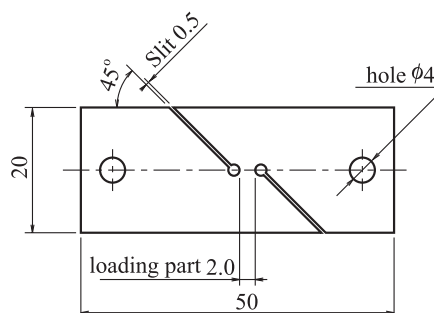


図 1 純せん断試験片

(3) 常温引張脆性の改善

BMG は一般に常温での引張負荷に対する応力-ひずみ曲線において，まったく塑性ひずみを示さずに破断するという脆性的な挙動を示すことが知られている．すなわち，単軸引張負荷に対して破断応力と降伏応力が近接しており，降伏曲面の提示において，明瞭な降伏応力を識別不可能であることを意味する．さらに重要なことは，BMG 製製品に過度な引張負荷が生じたとき，部材の破局的な分断を伴う破壊に直結し，製品が形態を維持しえないという安全性の課題をはらんでいるという点である．

本研究では，単軸引張負荷下での降伏応力の識別が BMG の降伏曲面を提示するために必要であり，これを実現することが同時に BMG の今後の応用に不可欠な特性を付与するものであるという観点から，常温引張脆性の改善を試みた．

研究代表者が過去に実施してきた研究において， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG は熱塑性変形中に結晶相の析出による材料変質を生じることが確認されてきた．常温での引張負荷に対する BMG の破壊は内部に発生したせん断帯が急速に伝播することで生じることが知られている．すなわち，熱塑性変形で材料内部に析出した結晶相によってせん断帯の伝播が逐次停止されるとするならば，BMG は常温の引張負荷に対して急速な破壊を遅延させ，降伏挙動を示すものと考えられる．そこで，熱塑性変形時のひずみ速度およびひずみ量

をパラメータとして変化させ、変形させた試験片について常温で単軸引張試験を行うことで、変形特性の改善を試みた。

熱塑性変形は加熱電気炉を付帯した環境制御型力学試験機(AG-G20kN 島津製作所製)を用いて行った。673K 中で引張負荷を加えて変形させ、破断せずに常温に冷却したのち、常温で再度単軸引張負荷を加え、破断試験を行った。常温での変形計測はひずみゲージを用いて行い、降伏挙動の発現を調査した。

4. 研究成果

(1) 試験片作製用溶融炉の自作

図 2 に作製した溶解炉のシステム概要を示す。溶解炉は①素材金属を溶解する銅製ハースとアーク放電部を備えたチャンバ部、②アーク放電の直流電源(TSP-500 パナソニック製)、チャンバ内を不活性ガス(高純度アルゴンガス)で置換するための真空ポンプおよびガス供給系、④チャンバ外壁およびアーク放電アノード部を冷却する冷却水経路と⑤溶融金属を冷却する銅製ハース冷却水経路からなっている。

図 3 に作製された溶解炉システムの外観を示し、図 4 にチャンバ部内部の铸造部外観を示す。チャンバ部内部に設置された金属溶融部(銅製ハース部)は、チャンバ外部側面のハンドルと連動した回転によって傾斜し、鑄型部に溶融金属を注入できる機構が設けられている。また、アーク放電を効果的に発生させるため、放電電極と銅製ハース部の距離を可変できるように電極部位の上下移動機構をチャンバ上部に備えている。

本溶解炉によって作製された合金の外観を図 5 に示す。合金は $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (添字はatm%)になるように、各種素材金属粉末(Zr: 粒径 $40\mu m$ 以下, Cu: 粒径 $100\mu m$, Al: 粒径 $30\mu m$ 以下, Ni: $20\mu m$ 以下 ニラコ製)を電子天秤で調整した後混合し、本融解炉にて溶融させた。なお、本試作材料は中空丸棒用鑄型への流し込みは行わず、アモルファス構造の実現の確認のために作製したものである。

図 6 に作製された試作材料のX線回折解析結果を示す。図 6 にはYKK製 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMGのXRDパターンを併記した。作製された試作材料は、 Zr_2Ni および Zr_2Cu に相当する結晶化ピークが明瞭に現れており、結晶相が多量に含まれたものであることが確認された。実施された合金組成はガラス形成能が高いことが報告されているため、溶融部における溶融金属の冷却速度が低速であると考えられた。そこで銅製ハース直下の冷却水経路に改造を実施した。しかしながら改造後に作製された合金材料に関しても同様に結晶相の発生が確認されており、試験片の作製の成功にはいたらなかった。本理由としては溶融試料の量が大きく、システムの冷却能力を超え

ていたことが想定される。今後、以上の点を加味しながら試料作成を目指していく。

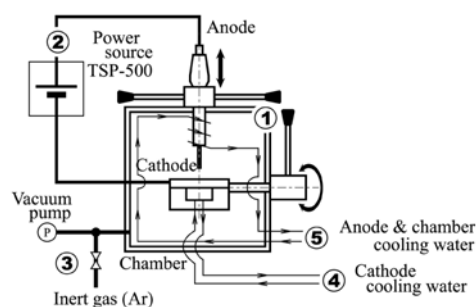


図 2 溶融炉システム概要

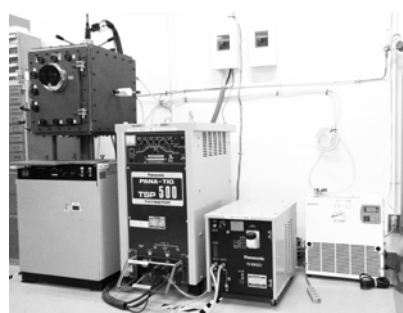


図 3 作製完了した溶解アーク炉外観

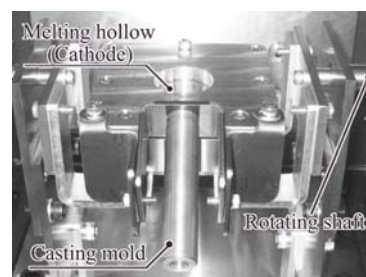


図 4 銅製ハース部および鑄型外観



図 5 作製された合金

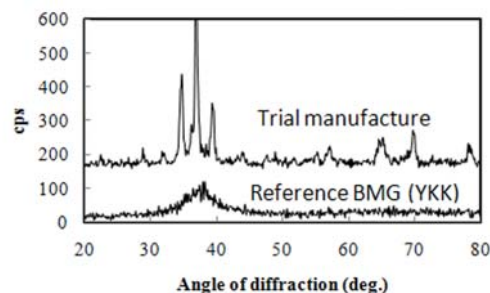


図 6 試作合金の X 線回折像

(2) 板材試験片による常温破損曲面(降伏曲面)の実験的提示

中空丸棒試験片の試作と同時に、最終的な目標の一つとなる常温での BMG の破損曲面(降伏曲面)の実験的調査を進めた。

図 7 に本研究で図 1 の試験片で実現された $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG の純せん断試験の応力-ひずみ曲線を示す。これまで一般的に調査されてきた常温の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG の単軸引張では塑性ひずみはまったく示さない。また単軸圧縮においてもただか 0.5% 程度の塑性ひずみしか示さないが、純せん断試験においては明瞭な降伏現象とともにおよそ 7% に及ぶ塑性ひずみを示すことが確認された。このことは、シミュレーション等で予測されてきた、BMG が本質的に延性的な挙動を示す金属材料であることを裏付ける結果である。また、図 8 に純せん断試験および単軸引張・単軸圧縮試験による破断応力から実験的に得られた破損曲面を示す。降伏現象が確認される純せん断および単軸圧縮の応力-ひずみ曲線において BMG が加工硬化(および加工軟化)を示さないことから、降伏応力と破断応力は近接するものと考えられる。すなわち図 8 に示した破損曲面は降伏曲面を代表するものである。

図 8 は垂直応力が引張(T 点)および圧縮(C 点)について同等であり、純せん断時の破断応力(S 点)がこれらを結ぶ線上に存在することを示すものである。このような特徴は一般的に多結晶性金属材料においては延性材料に現れるものであり、BMG の本質は延性材料であるという推定を裏付けるものであった。

上述したとおり、本研究の終了までに中空丸棒状試験片の実現は達成できなかったが、作製完了した溶解アーク炉による BMG 試験片作製技術の向上および最適化を進めることにより、実験的に得られた 3 点の間(複合負荷条件)を充実していくことが可能となったと考えられる。

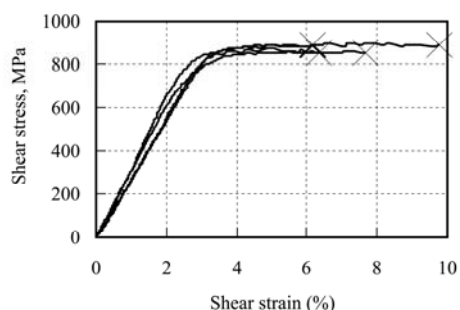


図 7 常温での純せん断試験の応力-ひずみ曲線

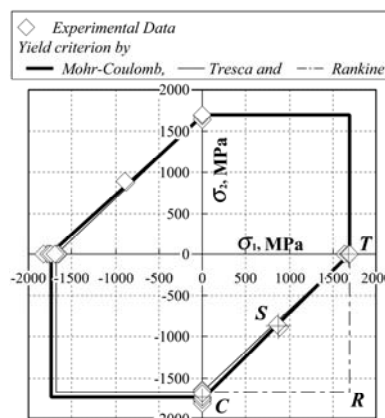


図 8 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG の破損曲面(常温)

(3) 常温引張脆性の改善

常温での引張負荷に対して脆性的な応力-ひずみ関係を示す BMG に対して、熱塑性変形を加えた後に、冷却し、常温で単軸引張試験によって材料を破断させたときの変形挙動を調査した。図 9(b) に適切な熱塑性変形を加えた後の常温での $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG の単軸引張負荷に対する応力-ひずみ曲線を示す。図 9(b) の Inset は破断直前の拡大図である。なお、図 9(a) は鑄放しの $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG に関する常温単軸引張試験における応力-ひずみ曲線である。図 9 から適切な熱塑性変形が行われた $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ BMG は破断直前に降伏現象を生じ、0.2% 程度であるが明瞭な非弾性ひずみを示すことが確認された。

このような非弾性ひずみを発現する熱塑性変形条件としては、673K の温度においてひずみ速度 $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 以上で 15% 以上の変形を与えたときに現れることが確認された。調査された熱塑性変形条件においてより低速の $5 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ ではひずみ量に関わらず非弾性ひずみは現れず、大きな熱塑性ひずみを与えると常温での強度低下を伴う脆化現象を生じる。すなわち常温での単軸引張負荷に対する非弾性ひずみの発現は熱塑性変形時のひずみ速度が高速であるほど有利であると考えられた。ただし、BMG は熱塑性変形時のひずみ速度が高速であると、破断までのひずみ量が低下することから、以上のような材料改質を実現する熱塑性変形条件には最適条件があることが予測された。

また、非弾性ひずみを発現するメカニズムは、アモルファス相内部に結晶相の析出が熱塑性変形とともに進行し、析出した結晶相によって破壊に直結するせん断帯の急速伝播が逐次停止されるクラック・ディフレクション効果によるものであると考えられた。

材料開発分野における研究でも、BMG に非弾性ひずみを与える方法として結晶相によるクラック・ディフレクション効果を導入する提案がある。この提案は BMG 材料組成を

若干ガラス形成能の低い側にずらし、熱処理によって結晶相を生み出すものである。すなわち、組成の精密な調整を必要とするとともに、熱処理工程を要求する。一方本研究の一環として見出された方法は形状付与の工程における熱塑性変形が同時に材料改質を生じ、材料組成の調整を必要としない可能性が高い。

本項に述べた内容は、本研究の主たる目的とは合致しないが、今後(1)で述べたアーク溶解炉による自由な組成の試験片作製の実現によって、結晶析出組成の調整なしに熱塑性変形が材料改質を実現できる有効な手法として成立することを調査できると考えられる。

確かにアーク溶解炉による試験片作製の実現は未完に終わっているが、アーク溶解炉自体の製作は実現されたことから、今後、試料製作技術の取得・向上を目指すことが実質的に可能になった。これによって、本研究で得られた BMG の応用において極めて有望な研究結果をより深く詳細に調査し、発信できる将来的な研究展望が得られたものと考えられる。

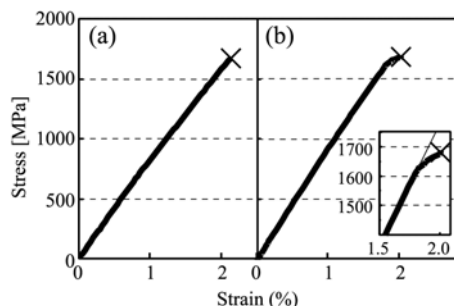


図 9 常温での単軸引張の応力-ひずみ曲線
(a) 鑄放し材, (b) 熱塑性変形後の材料

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 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, 査読有, Vol.59, 2010, pp.110-117.
- ② 吉川高正, 稲葉忠司, 徳田正孝, Zr₆₀Cu₂₅Al₁₀Ni₅ バルク金属ガラスの常温強度特性に及ぼす熱塑性変形条件の影響, 材料, 査読有, Vol.58, 2009, pp.486-492.

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① 吉川高正, 山下祐輝, 稲葉忠司, ジルコニウム基バルク金属ガラスの常温引張特性の改善, 日本機械学会東海支部第 59 期総会・講演会, 2010 年 3 月 9 日, 名古屋市
- ② 山下祐輝, 吉川高正, 稲葉忠司, Zr-Cu-Al-Ni 系バルク金属ガラスの熱履歴における結晶化の影響, 日本材料学会第

58 期学術講演会, 2009 年 5 月 24 日, 松山市

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.vivi.mach.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉川 高正 (TAKAMASA YOSHIKAWA)

三重大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10505902

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()