

平成 2 6 年 5 月 2 1 日現在

機関番号：1 4 1 0 1

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：2 3 5 6 0 1 2 1

研究課題名（和文）熱塑性変形を利用したバルク金属ガラスの常温弾性率の制御技術開発

研究課題名（英文）Control of Elastic Modulus at Room Temperature of Bulk Metallic Glass by Thermoplastic Deformation

研究代表者

吉川 高正（Yoshikawa, TAKAMASA）

三重大学・工学（系）研究科（研究院）・助教

研究者番号：1 0 5 0 5 9 0 2

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000 円、（間接経費） 1,110,000 円

研究成果の概要（和文）：ジルコニウム基バルク金属ガラスに高温中での塑性変形（熱塑性変形）を加え、材料内部に微細な結晶粒を分散析出させることで、成形後の材料の常温におけるバネ特性（弾性係数）を変化させることが本研究の目的である。特に、熱塑性変形時の各種変形条件による、常温復帰後の弾性係数の変化を調査した。その結果、変形条件の特定は困難であったが、鑄放し材よりも高い弾性係数を示すようになる場合は、破断ひずみの減少とともに、脆性的に強度が低下する傾向が認められた。一方、弾性係数が低下する場合は、破断ひずみは鑄放し材とほとんど変化せず、より低い応力でしなやかに変形する材料に変化することが確認された。

研究成果の概要（英文）：The effect of the precipitation of crystalline particles induced by the thermoplastic deformation of Zr-based bulk metallic glass on its elastic modulus at room temperature was investigated. In the results, the material shows the strength degradation and the brittleness, when the elastic modulus induced slightly. On the other hand, the significant decrease of the elastic modulus due to a certain thermoplastic deformation changes the Zr-based bulk metallic glass to more flexible material with lower elastic modulus than the as-cast.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：バルク金属ガラス 熱塑性変形 弾性率 常温 結晶化

1. 研究開始当初の背景

バルク金属ガラス(Bulk Metallic Glass)は非晶質構造を有した合金である。熱に対する安定性が向上されたため、薄膜や微細粒に限定されていた既存のアモルファス合金よりもはるかに厚い(バルク状の)材料を製造することが可能である。すなわち、機械構造用材料として利用できる素材を実現できる非晶質金属材料である。

結晶性材料は、結晶の規則的な配列の中に、破壊や破損の起点となる局所的な構造の乱れ(転位欠陥、粒界など)を有する。非晶質構造をもつバルク金属ガラスは、原子構造に長距離規則性がないため構造変化が局在化しておらず、材料全体に均質な構造である。すなわち欠陥となる界面が存在せず、結晶性材料よりもはるかに高い強度を示す。また結晶性材料の弾性変形は結晶格子の可動範囲に限定されるため外力に対する変形量が小さいが、バルク金属ガラスは非晶質構造のため弾性係数が低く、小さな外力で大きく変形する特性を有する。以上のような機械的特性に加え、優れた耐食性、高温中での巨大な塑性変形能や特異な磁気特性などから、今後応用が高く期待されている新素材である。

バルク金属ガラスの研究開発は東北大学金属材料研究所において組成の設計則が提示された後、欧米諸国からもさまざまな元素系および組成比による材料開発が進められてきた。特に、ジルコニウム系バルク金属ガラスは、熱的安定性の高いバルク非晶質体を実現しやすく、鋼の3倍を超える強度を持つことから、工業的応用の可能性が高い。高い強度は、機械の小型化・軽量化を実現できることを意味しており、技術レベルを低下させることなく資源問題に解決を与える特性である。バルク金属ガラスの特異な性質を機械構造用材料に利用するため、現在、その機械的性質や変形挙動についての知見が期待されている。機械工学的には、機械設計のための常温力学特性や破壊挙動、疲労特性とともに、機械部品製造のための塑性加工に関する研究が進められてきた。

研究代表者らはこれまで、バルク金属ガラスを早期に産業展開できる機械工学的な基盤技術として、産業的応用の期待の高いジルコニウム系バルク金属ガラス($Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラス)を扱い、高温での塑性変形(熱塑性変形)後のバルク金属ガラスの常温での力学特性に関する研究を実施してきた。塑性加工は材料歩留りの良好な加工方法であり、鋳造成形よりも汎用性が高く、かつ安価な成形を実現できる。多くの研究者によって調査されてきたバルク金属ガラスの熱塑性変形特性に加え、塑性変形による成形加工後にバルク金属ガラスの優れた機械的特性を維持できることは、バルク金属ガラスの応用展開に必須の知見である。

研究の結果、バルク金属ガラスは熱によって材料変質(結晶化)を生じるため、常温での

強度が低下する場合があるが、熱のみならず熱塑性変形時の変形量や変形速度が変質の進行を左右するため、常温の強度低下を回避する熱塑性変形条件があり、これを制御しうることを見出してきた。

研究の一環において、熱塑性変形条件によっては、常温復帰後の材料の変形挙動に変化を生じることを確認してきた。無垢のバルク金属ガラスでは現れない常温での引張負荷に対する塑性ひずみ(非弾性ひずみ)の発現が一つの主な変化である(発表雑誌論文②)。この結果は、バルク金属ガラスの応用展開を停滞させてきた破壊挙動に関する安全性の危惧を解決する手段を提示するものであり、さらに成形を同時実現することが可能であるという経済的に有利な手法でもある。以上の知見は、熱塑性変形によって微細結晶粒をバルク金属ガラス内部に適度に分散析出させることで変形挙動の異なる材料に改質させることができることを示している。

2. 研究の目的

上記の通り、バルク金属ガラスに熱塑性変形を加えることで生じる材料変質が、材料の機械的特性に変化を生じる現象として、熱塑性変形後に常温での材料の弾性率が変化する現象の可能性が示唆された。

機械構造用部品の熱塑性変形による成形によって弾性率に変化を与えられるとすれば、部分的に成形条件を変更することで、多段式のバネといった変形のしやすさの異なる部分をもつような部品を作ることができることを意味している。

本研究は、以上のような経緯で見出されたバルク金属ガラス特有の材料変質に着目し、これを積極的に応用できる方法を研究した。

3. 研究の方法

本研究では、ジルコニウム系バルク金属ガラスに各種条件下において熱塑性変形を加え、常温に冷却したのちの変形挙動を調査した。

材料は YKK 株式会社製 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスを用い、図1に示す形状(標線間長さ 20mm, 幅 3mm, 厚み 2.5mm)に切削加工した単軸引張試験片を用いた。

熱塑性変形および常温での変形には島津製作所製環境制御型力学試験機 Autograph AG-G20kN を用いた。

(1) 熱塑性変形の制御・計測システム構築

熱塑性変形時の条件は、温度、ひずみ速度、ひずみ量を変化させた。温度条件は、バルク金属ガラスに結晶化を生じさせる重要な条件であるとともに、常温ではほとんど塑性変形能を示さないバルク金属ガラスに延性を付与する効果がある。すなわち、温度条件の制御が肝要である。そこで本研究では、力学試験付属の加熱制御システムの再構築と温度計測システムの構築を行った。

加熱制御のために、電気炉フィラメントの

制御を上中下3層それぞれに独立した制御系に分離し、試験片の存在する中域制御器をマスターとして、上下制御を追随させるシステムを構築した(図2)。



図1 試験片形状：左から供試片板材，外形切削加工したもの，試験片。

一方、塑性変形時のひずみ量は、材料変質が生じないような温度条件下においても、漸次的に材料に変質をもたらす条件である。これまで研究者らの実験では力学試験機のクロスヘッド移動量によってひずみ量を調整していたが、熱塑性変形時の材料の変形を電気炉外から観察しながらひずみ量を調整する手法をとった。そのために、力学試験機に付属している電気炉に石英ガラス窓を設け、外部から遠焦点カメラ(キーエンス製 IV-500CA)によって試験片標線間部を撮像しながら変形を行った(図3)。

一方温度計測は、熱電対を用いて、マルチメーター(GW インステック製 GDM-8261)を介し、電子計算機に随時温度変化を記録した。試験片は炉内で熱塑性変形によって伸長し、標線間にわたって温度差が生じやすいため、上中下の温度制御とともに、計測についても試験片上・下部前後に熱電対を配置して行った。

(2) 熱塑性変形条件と常温引張試験
熱塑性変形条件のうち温度は、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスについて、塑性変形が容易になり始める 370°C (643K) から、結晶化が容易に進行し、強度が低下しやすくなる 420°C (693K) までの間で変化させた。温度制御は、熱電対で計測しながら、各実験の目標温度を超過しないように昇温速度を調整した。金属ガラスは、結晶化温度を越えると結晶化するため、設定温度は、長時間の変形中でも結晶化温度を越えないように、ガラス転移温度 412°C (685K) 付近で選択された。ひずみ速度は $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で標線間長さから割り出されるクロスヘッドスピードによって制御し、試験片に単軸引張負荷を加えた。またひずみ量は試験片の常温における標線間長さに対する変形時の標線間長さから割り出された実ひずみによって破断しない範囲で 20%~250% で変形を停止した(図4)。ただし、試験片が局所変形するようなくびれが生じた場合は、平均値によって制御されたひずみ量と比べてくびれ部だけは巨大なひずみ量を示すことになる。

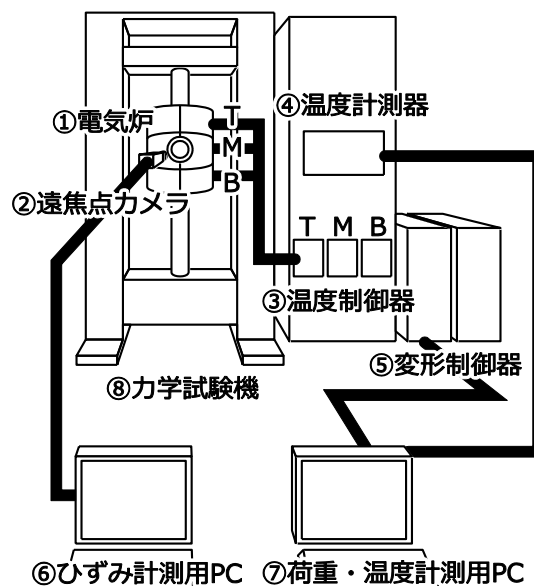


図2 熱塑性変形制御・計測システム



図3 石英窓付き電気炉と遠焦点カメラ

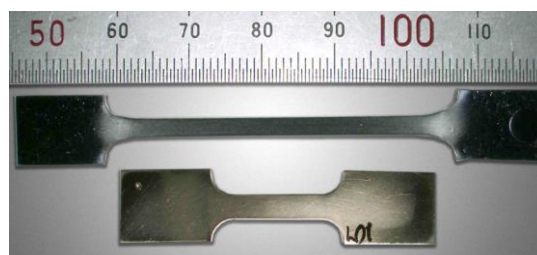


図4 熱塑性変形前後の $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス試験片。下変形前。上 400°C で $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度においておよそひずみ 250%まで伸長させた試験片。

熱塑性変形後の試験片は、力学試験機から一度取り外し、形状寸法を測りなおしたうえで、表面にひずみゲージを貼付した。ひずみゲージによる計測値は動ひずみアンプを介して、変形制御機によって計測された荷重と

ともに電子計算機に記録した。常温でひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で破断するまで単軸引張負荷を加え、変形挙動を調査した。なお、ひずみ速度を制御するクロスヘッドスピードは熱塑性変形後の試験片の標線間長さに応じてひずみ速度が一致するように変更した。

4. 研究成果

図 5 に実験で得られた常温における応力ひずみ曲線の一例を示す。それぞれ、熱塑性変形を加えていない材料 (Original) と、(a) 400°C , $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で 137% 塑性変形を加えた材料、(b) 420°C , $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でひずみ 130% まで熱塑性変形を加えた材料を常温で単軸引張負荷を加えたときの変形挙動を示している。それぞれ、Original の弾性率 79GPa に対して、(a) 95GPa, (b) 58GPa である。(a) の熱塑性変形後の材料の弾性係数は高めにでるとともに、Original よりも破断ひずみが大幅に低下しており、破断強度が 800MPa 程度と低い。このような性質はバルク金属ガラスの結晶化が進行すると生じる脆化である。

一方、(b) では Original の 75% を下回るほど、顕著な弾性係数の低下が認められるが、破断ひずみは変化していない。すなわち、材料は小さな応力で大きな変形を示す性質を示していることが確認できる。

(a) の弾性係数については実験の誤差として考えることも可能であるが、(b) のように顕著に弾性率が低下している材料については、単なる実験の誤差と考えることが難しい。まず、応力を換算するための荷重はロードセルからの信号を用いており、これに齟齬がある場合、他のすべてのサンプルが同様に異常を示すはずであるが、そのような問題は現れていない。また、試験片は熱塑性変形後に標線間の断面形状を再度計測されているため、応力を換算するための断面積による差とは考えにくい。つまり、断面積については微小な測定誤差しか表面化しない。一方、本研究では、常温では複数枚のひずみゲージを一つの試験片に貼付して計測しており、その差は破断時に高々 0.2% 程度であった。ひずみゲージの貼付や設定によって図 5 に示されるような大幅な弾性係数の低下をもたらす余地はない。

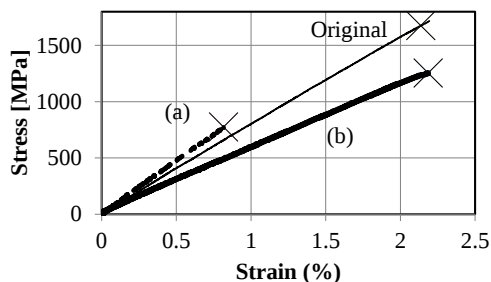


図 5 常温の応力ひずみ曲線。Original : 鋳放し材, (a) 400°C , $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ で 137% 塑性変形を加えた材料。 (b) 420°C , $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ でひずみ 130% まで熱塑性変形を加えた材料。

金属ガラスは、非晶質構造を持つため、本質的に稠密構造を持つ結晶性材料よりも外力に対して柔軟な変形挙動を示す。熱塑性変形によってその性質がより表面化したと考えるならば、(b) のような現象は材料の示す一つの性質であると考えられる。

図 6 に $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスを熱塑性変形させたのちに、再加熱し、結晶化させたときに発生する熱量を示差走査熱量計 (DSC) によって計測された結果を示す。横軸に示された熱塑性変形時のひずみ量が大きくなるほど、結晶化時の発熱量が低下しており、材料内部で結晶化できる非晶質の体積分率が低下しているものと考えられる。すなわち、熱塑性変形によって内部に結晶相が析出することで、分離された非晶質構造の局所的な密度が低下し、そのような部分が低い応力で大きく変形することで、弾性係数の低下がもたらされたのであると考えられる。

一方、このような弾性係数の低下を生じる条件を見出すために、温度、ひずみ速度、ひずみ量の熱塑性変形条件因子を直交表 L9 (表 1) に配置して実験検証した。L9 は 4 因子 3 水準を配置できるが、第 4 因子には何も配置せず、各因子間の相互作用効果を現すために使用した。表 1 の各行が熱塑性条件に対応している。

図 7 に L9 直交表条件に対する平均弾性率を示す。各々 3 サンプルずつの平均値を示す。特異的に L03 の条件が低下しているが、他の条件についてはほとんど変化が認められない。このことは、条件がそろった単一の条件 (L03) のみで効果が現れるか、熱塑性時の温度、ひずみ速度、ひずみ量についての要因効果に差が現れず、それぞれの因子の効果はダミー因子 (第 4 列) と同程度で、際立った主効果を見いだせないことを意味している。実際、要因効果図 (図 8) では各要因の水準内の高低差にあらわされる効果、すなわち水準の変化が縦軸の特性に与える効果の強さは、何も配置していないはずの第 4 列 (ダミー要因列) と同程度であり、主効果が見いだされない。

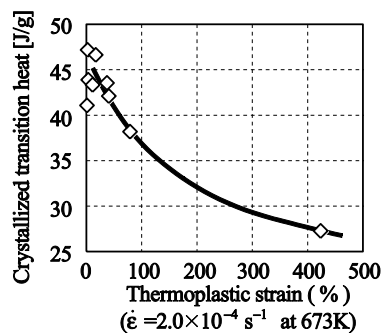


図 6 熱塑性変形させた材料の結晶化熱量。横軸に熱塑性変形時のひずみ量、縦軸に DSC 測定による結晶化時の発熱量を示す。熱塑性変形の進行とともに結晶化時の熱量が低下している。

表 1 L09 直交表 実験条件

	温度 [K]	ひずみ速度 [s ⁻¹]	ひずみ量 (%)	D [---]
L01	663	1x10 ⁻³	30	1
L02	663	2x10 ⁻⁴	70	2
L03	663	5x10 ⁻⁵	170	3
L04	673	1x10 ⁻³	70	3
L05	673	2x10 ⁻⁴	170	1
L06	673	5x10 ⁻⁵	30	2
L07	683	1x10 ⁻³	170	2
L08	683	2x10 ⁻⁴	30	3
L09	683	5x10 ⁻⁵	70	1

図 9～11 に、熱塑性変形時の各条件因子を横軸にとり、縦軸に常温での単軸引張試験時の弾性係数で比較した。

それぞれ、熱塑性変形時のひずみ量 (図 9)、温度 (図 10)、ひずみ速度 (図 11) に対する常温での弾性係数であり、鑄放し材 (As cast) の弾性係数が参考線として併記されている。

図 9 から一見したところ、熱塑性変形時のひずみ量が大きな 200～350% 付近に弾性係数が低下した領域が認められるが、ひずみ量が小さい領域にも同様の特性を持つサンプルが散見されており、熱塑性変形時のひずみ量との相関は不明瞭である。また、熱塑性変形時の温度やひずみ速度に対しても 70GPa を下回るような弾性係数を示す条件はすべての調査領域に散出する傾向があり、独立した相関関係を見出すことはできない。また図 7、図 8 で考察したとおり、相互作用の効果を鑑みて、それぞれが単一でこのような現象

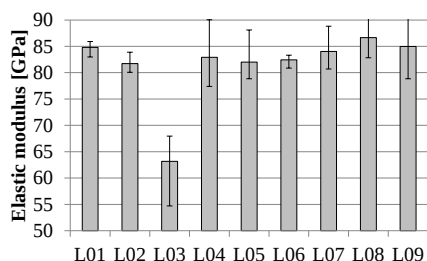


図 7 L9 直交表条件ごとの弾性率. 各 3 サンプルずつの平均値を棒グラフで示す.

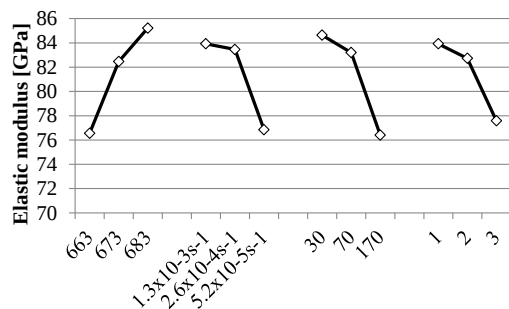


図 8 弾性率に対する要因効果図. 右端のダミー効果と他の因子はほとんど同程度の強度を示す.

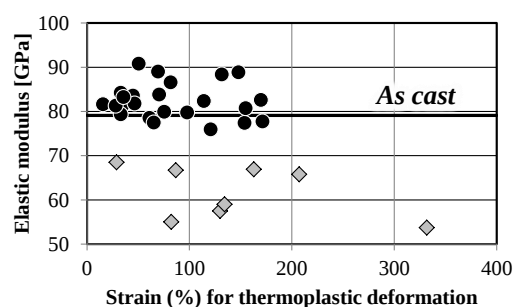


図 9 熱塑性変形時のひずみ量に対する常温での弾性係数

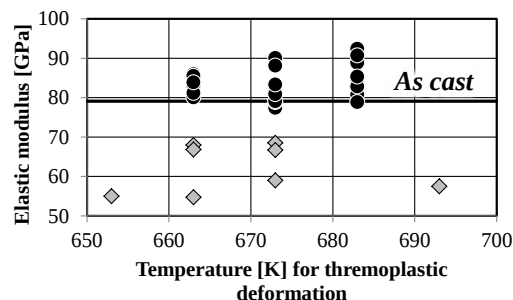


図 10 熱塑性変形時の温度に対する常温での弾性係数

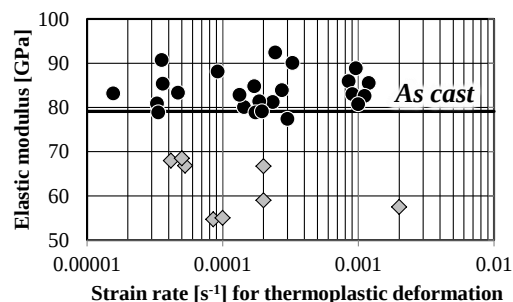


図 11 熱塑性変形時のひずみ速度に対する常温での弾性係数.

を生み出すとは考えにくい。

図 12 に鑄放しの $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの弾性係数と比較して顕著に値が低下した材料の、熱塑性変形時の温度とひずみ量、ひずみ速度との相互関係を整理した。およそ 80GPa 程度の弾性係数を持つ鑄放し材に対して、55～69GPa 程度の特異的に低い弾性係数を示した材料のみについて、熱塑性変形条件を比較した。(a)温度条件に対する熱塑性ひずみ量条件と、(c)熱塑性ひずみ量条件に対するひずみ速度には有意な相関は見いだせなかった。かろうじて温度に対するひずみ速度に対して、低温ほど低速で、温度が高くなるほど高速でこのような現象が認められる傾向があるが、高温高速条件で弾性係数に変化が認められないサンプルも数多く存在していた。

同様に、図 5(a)のように弾性係数が上昇する場合に関して、脆化を生じていても鑄放し材と同程度の弾性係数を示すことがあり、必ずしも条件による相関を見出すことができない

かった。

以上より、条件の同定や相関の理解による技術的な確立に至ることはできなかったが、熱塑性変形によって、弾性係数が変化するような現象があらわれる場合があり、若干上昇して脆性的に変化する場合と、弾性係数が顕著に低下し、バルク金属ガラスがよりしなやかに弾性変形するような条件があることが確認された。少なくとも、そのような条件は熱塑性変形時の温度やひずみ、ひずみ速度などの各因子が独立に効果を持つものではなく、強い相互作用の上で生じるものであると予測された。

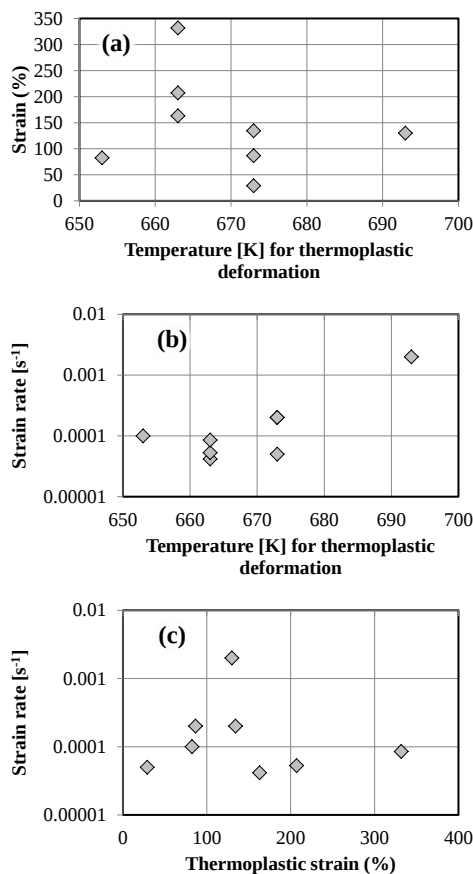


図 12 弾性係数が鋳放し材と比して顕著に低下した材料の熱塑性変形条件の比較：(a)温度－ひずみ量，(b)温度－ひずみ速度，(c)ひずみ量－ひずみ速度。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 渋谷陽二，譯田真人，吉川高正，非晶性金属材料の材料力学（不均質欠陥理論に基づく弾塑性有限要素解析），日本機械学会論文集（A 編），79 巻，2013 年，pp.1807-1817.
- ② 吉川高正，山下祐輝，稲葉忠司，徳田正孝，ジルコニウム基バルク金属ガラスの熱塑性変形による常温引張ぜい性の改善，材料，60 巻，2011 年，pp.533-539.

〔学会発表〕(計 1 件)

吉川高正，稲葉忠司，室耕太郎， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの常温縦弾性係数に関する熱塑性変形の影響，日本機械学会 2011 年度年次大会，2011 年 9 月。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

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