Ti 基および Cu 基ナノ結晶分散型バルク金属ガラスの疲労強度

藤田 和孝¹ 橋本 哲郎^{2,*} 張 偉³ 西山 信行⁴
馬 朝利⁵ 木村 久道³ 井上 明久³

¹宇部工業高等専門学校機械工学科

²宇部工業高等専門学校専攻科生産システム工学専攻

³東北大学金属材料研究所

⁴財団法人次世代金属・複合材料研究開発協会東北大学研究室

⁵北京航空航天大学材料科学与工程学院

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 10 (2006), pp. 816-823

© 2006 The Japan Institute of Metals

Fatigue Strength in Nanocrystalline Ti- and Cu-Based Bulk Metallic Glasses

Kazutaka Fujita¹, Tetsuro Hashimoto^{2,*}, Wei Zhang³, Nobuyuki Nishiyama⁴,
Chaoli Ma⁵, Hisamichi Kimura³ and Akihisa Inoue³

¹Department of Mechanical Engineering, Ube National College of Technology, Ube 755-8555

²Advanced Production System Engineering Course, Ube National College of Terchnology, Ube 755-8555

³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

⁴RIMCOF, Tohoku University Laboratory, Sendai 980-8577

⁵School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P.R.China

Fatigue tests were carried out on nanocrystalline Ti- and Cu-based bulk metallic glasses (BMGs) for which there are still no reports on fatigue strength. Test alloy rods with a diameter of 2 mm were prepared in nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ at% and $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ at% systems by copper mold casting. Nanocrystals were dispersed in the metallic glassy phase in both BMGs. The tensile strength (σ_B) in the nanocrystalline Ti- and Cu-based BMGs were 2.04 GPa and 2.00 GPa, and Young's modulus were 95 GPa and 114 GPa, respectively. The test specimens were machined to hourglass shape type (the radius in axial direction; 4.45 mm, the minimum diameter; 0.9 mm), and after machining the specimen surfaces were electropolished by 50~100 μm . The specimens were tested at a stress ratio of 0.1 and a frequency of 5-8 Hz. The fatigue limit (σ_w) (half a total stress amplitude) and fatigue ratio (σ_w/σ_B) in the nanocrystalline Ti- and Cu-based BMGs showed very large values (Ti-based alloy; 806 MPa and 0.40, Cu-based alloy; 490 MPa and 0.25). This experimental result indicated a possibility that the nanocrystal dispersed BMGs have higher fatigue strength than the high strength crystalline alloys with high fatigue strength (e.g. Cr-Mo steel, $\sigma_w \approx 500$ MPa).

(Received February 16, 2006; Accepted August 7, 2006)

Keywords: fatigue, fatigue limit, bulk metallic glass, bulk glassy alloy, amorphous, nanocrystal

1. 緒 言

バルク金属ガラス(BMG)は、優れた物理的・化学的性質を利用した機能部材としてばかりでなく、機械的性質(引張強度、靱性)と耐食性に優れているため、強度部材としても有望である^{1,2)}。実機の破壊原因の多くはよく知られているように繰返し荷重下の疲労であり、BMGを機械構造部材として用いるためには疲労特性の把握が特に重要である。

単相 BMG の疲労寿命特性については、国内外で Zr 基および Pd 基 BMG について一部研究が行われており³⁻⁵⁾、それらの疲労限度(繰返し応力半振幅)(σ_w)を引張強さ(σ_B)で除

した耐久比(σ_w/σ_B)、および従来から報告されている薄帯の各種金属基アモルファス合金の σ_w/σ_B ⁶⁻¹¹⁾ は、実用金属結晶合金の σ_w/σ_B と比べてかなり小さい(高強度合金鋼の片振りで約 0.25, Al 合金の片振りで約 0.22^{12,13)} に対して 0.04 程度)とする報告が多い。なお Pd 基では BMG、薄帯ともに比較的大きな σ_w/σ_B 値(≈ 0.2)が示されている。この原因の一つとして、薄帯において Pd 基アモルファス合金は他の金属基アモルファス合金と比べて荷重の繰返しとともに脆化し硬くなりやすいことが指摘されている⁵⁾。本論文では、バルクな試料は BMG、薄帯状の試料はアモルファス合金でそれぞれ統一表記した。なお、本論文で用い、引用した BMG は通常 BMG として表記されるものと同じくすべてガラス遷移温度が結晶化温度以下である。

BMG の基本組成に新たな元素を添加する方法等により、

* 宇部工業高等専門学校専攻科学生 (Advanced Course Student, Ube National College of Technology)

Fig. 1 TEM images of (a) nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG and (b) nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG.

金属ガラス相中にナノ結晶が均一に分散した BMG が作製され、これは同組成の単相 BMG よりもさらに大きい σ_B と靱性を示し¹⁴⁾、実用強度部材候補として注目されている。疲労特性についても、Zr 基 BMG においてナノ結晶を分散させると σ_w/σ_B は 3 倍程度上がることが筆者らにより報告されている¹⁵⁾。また最近、横山らはナノ結晶分散材と見られる Zr 基 BMG において σ_w/σ_B が 0.55 と極めて大きな値を示す結果を報告している¹⁶⁾。このように、 σ_w についても、単相 BMG よりもナノ結晶の分散した BMG では大幅な増加を生ずる可能性が示されてきている。さらに Zr 基および Pd 基以外の金属基 BMG については、未だ疲労特性に関する報告は見られない。

そこで本研究においては、ナノ結晶が分散し、かつ Zr 基や Pd 基 BMG よりも高強度で未だ疲労特性に関する報告が見られない Ti 基および Cu 基 BMG について疲労試験を実施し疲労特性を求めるとともに、その破壊挙動を試料表面および破面の観察を基に検討した。

2. 試験方法

供試材は、銅鋳型鋳造法により作製した組成が $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ at% および $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ at% である直径 2 mm の BMG 丸棒である。Fig. 1 の透過型電子顕微鏡 (TEM) 組織写真で見られるとおり、両試料とも数 nm のナノ結晶が分散していることが分かる^{17,18)}。以下それぞれ Ti 基および Cu 基ナノ結晶分散 BMG とする。Ti 基ナノ結晶分散 BMG 中のナノ結晶は面心立方構造を有し Cu の割合がガラス母相よりも高いことが報告され、Cu 基ナノ結晶分散 BMG 中のナノ結晶は立方体構造を有する CuZr であり、体積分率は約 3% と評価されている^{17,18)}。 σ_B およびヤング率 (E) は Ti 基ナノ結晶分散 BMG がそれぞれ 2040 MPa, 95 GPa¹⁹⁾、Cu 基ナノ結晶分散 BMG がそれぞれ 2000 MPa, 114 GPa¹⁷⁾ である。

試験片形状を Fig. 2 に示す。同形状に機械加工後、加工の影響相を取り除くために試験部表面を直径で約 0.1~0.2

Fig. 2 Configuration of test specimen.

mm 電解研磨した。最小断面部表面における応力集中率は 1.04 である。

試験機は電気油圧サーボ式疲労試験機を用いた。試験は応力比 (R) = 0.1 の軸力部分片振下で行い、繰返し速度は 5~8 Hz とした。表面および破面観察には走査形電子顕微鏡 (SEM) を用い、アモルファス度を見るためには X 線回折装置 (XRD) を用いた。

3. 結果と検討

S-N 曲線を Fig. 3, 4 に示す。縦軸は、Fig. 3 は繰返し応力半振幅 (σ_a) を引張強さ (σ_B) で除した σ_a/σ_B 、Fig. 4 は σ_a であり、横軸はいずれの図も破断繰返し数 (N_f) である。Fig. 3 には今回のデータと比較するために既報の筆者らによる $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ at% からなるナノ結晶分散 BMG¹⁵⁾ (以下 Zr

Fig. 3 S-N curves normalized by the tensile strength σ_B of bulk metallic glasses and thin film amorphous alloys.

基ナノ結晶分散 BMG とする。ナノ結晶粒径は数 nm.) のデータに加え、国内外の他の研究者による $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ at%, $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ at%, $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ at% からなる単相 BMG³⁻⁵⁾ および $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{37}\text{Al}_{10}\text{Pd}_3$ at% からなるナノ結晶分散 BMG¹⁶⁾ と、 $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ at%, $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ at%, $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ at%, $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$ at%, $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ at%, $\text{Fe}_{92}\text{B}_3\text{Si}_5$ at%, $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ at% からなる単相と見られる薄帯アモルファス合金⁶⁻¹¹⁾ のデータも合わせて示している。また、Fig. 4 では実用結晶合金との比較を行っている。今回得られた Ti 基ナノ結晶分散 BMG の耐久比 (σ_w/σ_B) は 0.40、疲労限度 (σ_w) は 806 MPa, Cu 基ナノ結晶分散 BMG の σ_w/σ_B は 0.25, σ_w は 490 MPa である。

Fig. 3 より、 σ_w/σ_B は大きい順に $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{37}\text{Al}_{10}\text{Pd}_3$ at% BMG (ナノ結晶分散 (N) 材, 回転曲げ応力 (RB) 下, $R=-1$) で 0.55¹⁶⁾, 2 番目が本 Ti 基ナノ結晶分散 BMG (N 材, 軸応力 (AX) 下, $R=0.1$) で 0.40, 3 番目が本 Cu 基ナノ結晶分散 BMG (N 材, 軸応力 (AX) 下, $R=0.1$) で 0.25, 4 番目が $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ at% BMG (単相 (S) 材, RB, $R=-1$) で 0.23⁵⁾, 5 番目が既報の Zr 基ナノ結晶分散 BMG (N 材, AX, $R=0.1$) で 0.13¹⁵⁾, そして一番小さいのは $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}$

Fig. 4 Comparison between S-N curves of bulk metallic glasses and crystalline alloys. (a) Axial Loading and (b) bending.

$\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ at% BMG (S 材, 4 点曲げ応力 (4B) 下, $R=0.1$) で 0.04³⁾ である。 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{37}\text{Al}_{10}\text{Pd}_3$ at% BMG も N 材と見られ、 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ at% BMG を除くと、ナノ結晶を分散させた BMG はいずれも単相と見られる各種金属基薄帯アモルファス合金と $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ at% BMG の σ_w/σ_B の約 0.04 に比べて大きいことから、ナノ結晶の分散は σ_w の向上に効果があると見られる。今後この点をさらに検討するため、単相と見られる Cu-Hf-Ti BMG で疲労試験を行い、今回の Cu 基ナノ結晶分散 BMG と比較する予定である。

負荷が軸荷重で R が 0 と今回の試験条件とはほぼ同じ条件下で得られた結晶合金のデータと比較した Fig. 4(a) を見ると、Ti 基ナノ結晶分散 BMG の $\sigma_w=806$ MPa は、高強度結晶合金であるクロムモリブデン合金鋼 (JIS SCM435) や合金

Fig. 5 Specimen surface morphology in nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG after $N = 5 \times 10^6$ cycles of $\sigma_a/\sigma_w = 0.90$, $\sigma_w/\sigma_B = 0.40$.

Fig. 6 Specimen surface morphology in nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG after $N = 6 \times 10^6$ cycles of $\sigma_a/\sigma_w = 0.98$, $\sigma_w/\sigma_B = 0.40$. (a) Macroscopic morphology of shear bands, and (b)–(d) examples of the intersection, branching and kink in shear bands. (e) and (f) Morphology of the region contained (c) before and after an appearance of the spots, respectively (circle in each photograph showing the region of (c)).

Fig. 7 Specimen surface morphology in nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG after $N=5 \times 10^6$ cycles of $\sigma_a/\sigma_w=0.98$, $\sigma_w/\sigma_B=0.25$.

工具鋼(JIS SKD61)の高 σ_w = 約 500 MPa^{12,20)} を遙に凌いでおり、超高疲労限度と言っても過言でない大きな値であることが分かる。 σ_w は全振幅では約 1.6 GPa であり代表的な Ti 基結晶合金である Ti-6Al-4V 合金(JIS Ti-6Al-4V)の σ_B の約 1 GPa さえ優に超えている。Cu 基ナノ結晶分散 BMG の $\sigma_w=490$ MPa は、SCM435 や SKD61 の高 σ_w = 約 500 MPa とほぼ同値であり、Ti-6Al-4V 合金²¹⁾ や、Al 合金(JIS A7N01P-T4)を遙かに上回っている。

負荷が曲げ荷重である他の研究者の BMG データと同一試験条件下の結晶合金のデータを比較した Fig. 4(b)を見ると、特に $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{37}\text{Al}_{10}\text{Pd}_3$ at % BMG(N 材)の σ_w はやはり SCM435 の σ_w を上回っており極めて高い σ_w であることが分かる²²⁾。

Fig. 5, 6 に Ti 基ナノ結晶分散 BMG の σ_w より 1 割低い応力($\sigma_a/\sigma_w=0.90$, $\sigma_w/\sigma_B=0.40$)を 5×10^6 回負荷後と、直下の応力($\sigma_a/\sigma_w=0.98$)を 6×10^6 回負荷後、試験を中断した試験片の表面写真をそれぞれ示す。また、Fig. 7 に Cu 基ナノ結晶分散 BMG の疲労限度直下の応力($\sigma_a/\sigma_w=0.98$, $\sigma_w/\sigma_B=0.25$)を 5×10^6 回負荷後、試験を中断した試験片の表面写真を示す。Fig. 5, 7 では、Zr 基ナノ結晶分散 BMG の場合と同様¹⁵⁾試験片表面にせん断帯は観察されなかった。Zr 基ナノ結晶分散 BMG の疲労き裂伝ば試験においては、10 μm 程度の微小疲労き裂でも、ナノ結晶分散材と単相材において、疲労き裂伝ば速度と ΔK の関係に明瞭な差異は見られず、このためナノ結晶は微小疲労き裂の伝ばに影響しないと見られた。また、同 BMG の疲労寿命試験において疲労限度直下の応力を約 1×10^7 回負荷後破断しなかった試験片において微小な疲労き裂はもちろん、すべり帯も観察されなかった¹⁵⁾。これらのことから、単相材と比べてナノ結晶分散材の σ_w が大きい原因は、ナノ結晶が疲労によるすべりの発生と成長を阻止したことが考えられた¹⁵⁾。Fig. 5, 7 の Ti 基および Cu 基ナノ結晶分散 BMG の場合も σ_a/σ_w はそれぞれ 0.90, 0.98 と大きく、Zr 基ナノ結晶分散 BMG の場合と同様、ナノ結晶がすべりの発生や成長を抑制していると考えられる。

Ti 基ナノ結晶分散 BMG に疲労限度直下の応力を負荷した場合には、Fig. 6(a)で見られるとおり最大 300 μm 程度の長さを有するかなり多くのせん断帯が観察された。これらがせん断帯か疲労き裂かは今後確認を要するが、Zr 基ナノ結

晶分散 BMG の疲労き裂の場合には上述したとおり σ_w 直上の応力を負荷した場合 10 μm 程度の微小き裂でも定常的に成長し疲労寿命は数万回以下と推測されるのに対し¹⁵⁾、すでに 5×10^6 回負荷後であることから、せん断帯である可能性が大きいと考えられる。今回、Ti 基ナノ結晶分散 BMG において疲労限度直下で多くのせん断帯が発生したのは、後述するように Cu 基や Zr 基ナノ結晶分散 BMG と異なり、Ti 基ナノ結晶分散 BMG においては比較的大きな潜在欠陥(数十 μm の結晶や数 μm のピットなど)が見られず、このため応力が均一となり、またこの材料特有の大きい疲労限度の直下の応力が負荷されたため複数の個所で同時に疲労によるせん断帯発生限界応力を超えたものと思われる。これらは(b)の矢印部のようにせん断帯が別のせん断帯で切れ僅かに屈曲している場合や、先端が屈曲し分岐している場合が見られる。また(c)ではせん断帯の先端が別のせん断帯で止まっている、(d)では先端が曲がっている場合が見られる。これらにより、すべりにくくなり、また応力が低下して、せん断帯の成長の停止あるいは抑制に繋がったことが考えられ、そのことが Ti 基ナノ結晶分散 BMG の超高疲労限度をもたらした一つの原因と考えられる。(e), (f)はともに(c)の領域を含む低倍率写真である(○印部が(c)の領域)。(e)は試験中断直後に、(f)はそれより数日経過後に(b)~(d)とともにそれぞれ撮影したものである。数日経過後の(f)には(b)~(d)で見られるような斑点が広範囲に見られるが、試験中断直後の(e)にはこのような斑点は見られない。また現在、Ti 基ナノ結晶分散 BMG を用いて疲労限度直上の応力を繰返し負荷し、せん断帯の発生・成長を観察しているが、試験中断後日数を経てもこのような斑点は見られない。これらのことから試料表面で見られた斑点は洗浄不良による模様か唾液等の飛散に伴う腐食模様と判断している。

Fig. 8, 9 に SEM で撮影した Ti 基ナノ結晶分散 BMG, Cu 基ナノ結晶分散 BMG そして比較のため既報の Zr 基ナノ結晶分散 BMG¹⁵⁾ における疲労き裂発生部付近の破面および表面写真例をそれぞれ示す。表面および破面写真において、Ti 基ナノ結晶分散 BMG のき裂発生部には明瞭な欠陥が見られず、Cu 基ナノ結晶分散 BMG には 1~15 μm の小さなピットがみられた。また、Zr 基ナノ結晶分散 BMG には数十 μm の粗大なデンデライト状の結晶が見られた。疲労強度が Ti 基, Cu 基, Zr 基ナノ結晶分散 BMG の順に大きくな

Fig. 8 Fracture surface morphology near the fatigue crack initiation region in (a) nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG, (b) nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG and (c) $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ BMG.

った原因には、破面および表面写真で見られたとおり、この順に疲労き裂発生起点となった欠陥寸法が小さくて応力集中が小さいことも影響していると考えられる。さらにこの順に σ_B が大きいことも影響していることが考えられる。これらのことは、ナノ結晶分散 BMG は応力集中源となる粗大な結晶やピットが無く、 σ_B が大きければ、一般にかなり大きな疲労限度を示す可能性があることを示唆している。

Fig. 10 に XRD パターンを示す。Ti 基ナノ結晶分散 BMG と Cu 基ナノ結晶分散 BMG の XRD パターンに明瞭な差異は見られずブロードなピークを示している。一方、Zr 基ナノ結晶分散 BMG にはブロードなピークの他に一部鋭いピークが見られた。これは Zr 基ナノ結晶分散 BMG の破面および表面写真で見られた粗大な結晶と対応していると考えられる。

なお、特に小さい σ_w/σ_B を示した単相材において、

$\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ at% BMG は TEM 観察から単相であることが示されるとともに XRD パターン観察結果から粗大結晶も無いことが示されており³⁾、また $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ at% BMG においても結晶がない条件で作製されたものであることが記されている⁴⁾。

Fig. 11 に最終不安定破壊部の破面写真を示す。同図の(c) は破壊靱性が約 $53 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と大きい値を示した $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ at% BMG²³⁾ の写真である。いずれもペイン模様を示しているが、靱性の大きい Zr 基ナノ結晶分散 BMG と比べて Cu 基ナノ結晶分散 BMG のペイン模様はやや小さく、Ti 基ナノ結晶分散 BMG のペイン模様はさらにやや小さい。一般にペイン模様はアモルファス度が小さいほど小さくなることが知られている。本実験結果より σ_w とペイン模様の大きさは反比例しており、アモルファス度が小さい方が σ_w は大きくなる可能性が示唆された。

Fig. 9 Specimen surface morphology near the crack initiation region in (a) nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG, (b) nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG and (c) $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ BMG.

4. 結 言

金属ガラス相中にナノ結晶が分散した $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ at% (Ti 基ナノ結晶分散 BMG) および $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ at% (Cu 基ナノ結晶分散 BMG) について応力比 0.1 の軸力部分片振り引張応力下における疲労試験を行った。得られた結果は以下のとおりである。

(1) Ti 基ナノ結晶分散 BMG の疲労限度 (σ_w) は片振りの半振幅で 806 MPa, これを引張強さ (σ_B) で除した耐久比 (σ_w/σ_B) は 0.40, Cu 基ナノ結晶分散 BMG の σ_w は 490 MPa, σ_w/σ_B は 0.25 を示した。Ti 基ナノ結晶分散 BMG の σ_w は, 高い σ_w を示す高強度合金鋼より遥かに高く超高疲労限度とも言うべきレベルにある。Cu 基ナノ結晶分散 BMG

Fig. 10 XRD patterns in (a) nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG, (b) nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG and (c) $\text{Zr}_{50}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ BMG.

の σ_w は高強度合金鋼の σ_w とほぼ同等で, チタン合金およびアルミニウム合金のそれよりも十分に高い値を示した。

(2) 各種金属基薄帯アモルファス合金や単相の $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ at% BMG の σ_w/σ_B の約 0.04 に比べ, 既報のナノ結晶分散 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ at% BMG (Zr 基ナノ結晶分散 BMG) の σ_w/σ_B は約 3 倍, ナノ結晶分散材である Cu 基ナノ結晶分散 BMG と Ti 基ナノ結晶分散 BMG はそれぞれ約 6 倍と 10 倍大きかった。このことより, ナノ結晶を金属ガラス相中に分散させることは BMG の疲労限度向上に効果があると思われる。

(3) σ_w が Ti 基ナノ結晶分散 BMG, Cu 基ナノ結晶分散 BMG, Zr 基ナノ結晶分散 BMG の順に高くなった原因には, この順に疲労き裂発生部付近の欠陥寸法が小さいこと, および σ_B が大きいことも関係していると考えられた。

(4) 最終不安定破壊部の破面上にはいずれもペイン模様が見られ, Ti 基ナノ結晶分散 BMG の方が Cu 基ナノ結晶分散 BMG よりもペイン模様がやや小さかった。

本研究は文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「金属ガラスの材料科学」の補助を得, また東北大学金属材料研究所附属金属ガラス総合研究センターにおける共同研究として実施したものであり, 記して謝意を表します。また, Ti 基ナノ結晶分散 BMG 組織についてご教授いただいた大阪大学産業科学研究所の弘津禎彦教授, 石丸 学助教授に深く感謝いたします。

Fig. 11 Final unstable fracture surface morphology in (a) nanocrystalline $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$ BMG, (b) nanocrystalline $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ BMG and (c) $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ BMG.

文 献

- 1) *Function & Materials* **22**(2002).
- 2) *Function & Materials* **22**(2002).
- 3) R. O. Ritchie, C. J. Gilbert and V. Schroeder: *Proc. Int. Conf. on Advance Technology in Experimental Mechanics '99*, **Vol. 1**, (JSME-MMD, 1999) pp. 9-15.
- 4) Y. Yokoyama, K. Fukaura and H. Sunada: *Mater. Trans. JIM* **41**(2000) 675-680.
- 5) Y. Yokoyama, N. Nishiyama, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM* **40**(1999) 696-699.
- 6) T. Ogura, T. Masumoto and K. Fukushima: *Scr. Metall.* **9**(1975) 109-114.
- 7) H. Izumi, H. Sunada, Y. Hayashi and T. Masumoto: *J. Japan Inst. Metals* **48**(1984) 371-377.
- 8) H. Kaneshiro, M. Higa, C. Makabe and M. Itokazu: *Proc. of Jpn. Soc. Mech. Eng. in Matsuyama*, (JSME, 1992) pp. 333-335.
- 9) H. Sunada, H. Izumi, Y. Hayashi and T. Masumoto: *J. Japan Inst. Metals* **50**(1986) 624-630.
- 10) L. A. Davis: *J. Mater. Sci.* **11**(1976) 711-717.
- 11) A. T. Alpas, *et al.*: *Metall. Trans. A* **20A**(1989) 1395-1409.
- 12) *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, ed. by T. Tanaka, *et al.*, (Soc. Mater. Sci., Japan, **Vol. 2**, Code-series 251-003, 1982) p. 1035.
- 13) *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, Edit. T. Tanaka, *et al.*, (Soc. Mater. Sci., Japan, **Vol. 1**, Code-series 186-025, 1982) p. 546.
- 14) A. Inoue: *Mater. Sci. Eng.* **A179/A180**(1994) 57-61.
- 15) K. Fujita, T. Takayama, A. Inoue, T. Zhang and H. Kimura: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 79-84.
- 16) Y. Yokoyama, P. K. Liaw and A. Inoue: *133rd Annual Meeting & Exhibition*, (The Minerals, Metals & Materials Society, 2004) p. 103.
- 17) Y. Chen, T. Zhang, W. Zhang, D. Ping, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2647-2650.
- 18) M. Ishimaru, Y. Hirotsu, S. Hata, Chaoli Ma, N. Nishiyama, K. Amiya and A. Inoue: *Philos. Mag. Lett.* **85**(2005) 125-133.
- 19) C. L. Ma, H. Soejima, S. Ishihara, K. Amiya, N. Nishiyama and A. Inoue: *Mater. Trans.* **45**(2004) 3223-3227.
- 20) *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, ed. by T. Tanaka, *et al.*, (Soc. Mater. Sci., Japan, **Vol. 2**, Code-series 331-023, 1982) p. 1305.
- 21) *Microstructure, Mechanical Properties and Fatigue Strength of (α + β) Titanium alloys*, ed. by Kenji Hatanaka, (Division of Fatigue and Microstructure Committee of Fatigue, Soc. Mater. Sci., Japan, Fig. 4.11-JPTN00, 1994) p. 62.
- 22) *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, ed. by T. Tanaka, *et al.*, (Soc. Mater. Sci., Japan, **Vol. 1**, Code-series 106-001, 1982) p. 22.
- 23) K. Fujita, A. Okamoto, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: *Abstract of 12th Int. Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials*, (ISMAN-AM 2005) p. PII-26.
- 24) *Microstructure, Mechanical Properties and Fatigue Strength of (α + β) Titanium alloys*, ed. by Kenji Hatanaka, (Division of Fatigue and Microstructure Committee of Fatigue, Soc. Mater. Sci., Japan, Fig. 4.5-KRRS00, 1994) p. 60.
- 25) *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, ed. by T. Tanaka, *et al.*, (Soc. Mater. Sci., Japan, **Vol. 1**, Code-series 186-072 (1982) p. 573.