Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ バルク金属ガラスの低温下における引張塑性変形挙動

徳永 仁夫¹ 新田 勇平^{1,*} 城田 明典^{1,*} 藤田 和孝¹
横山 嘉彦² 山崎 徹³ 井上 明久⁴

¹宇部工業高等専門学校

²東北大学金属材料研究所

³兵庫県立大学大学院工学研究科

⁴東北大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 12 (2009), pp. 919-923

© 2009 The Japan Institute of Metals

Tensile Plastic Deformation of Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ Bulk Metallic Glass at Cryogenic Temperature

Hitoo Tokunaga¹, Yuhei Nitta^{1,*}, Akinori Shirota^{1,*}, Kazutaka Fujita¹,
Yoshihiko Yokoyama², Tohru Yamasaki³ and Akihisa Inoue⁴

¹Ube National College of Technology, Ube 755-8555

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

³Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2280

⁴Tohoku University, Sendai 980-8577

Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ bulk metallic glass (BMG) exhibited clear tensile plastic deformation at room temperature. The tensile plastic deformation was induced by the specimen sliding along one main shear band, which completely penetrated the specimen. Also, it was surmised that there is a viscous medium in a main shear band. Therefore, it can be considered that the viscous medium in the shear band plays an important role in the mechanical properties of the BMG under tensile loading. In this study, tensile tests of the Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ BMG were carried out at the temperatures of 293 and 133 K to investigate the effect of the viscous medium in the shear band on the mechanical properties of the BMG. As the results, it was found that the strength of the BMG at 133 K was 21% higher than that at 293 K. Furthermore, at 133 K, highly denser, longer, and many branching and curving shear bands were observed over a wide area of the specimen surface in comparison with those at 293 K. In addition, at 133 K, a few main shear bands were observed on the fracture surface.

(Received April 27, 2009; Accepted August 17, 2009)

Keywords: bulk metallic glass, tensile plastic deformation, cryogenic temperature, shear band, viscosity

1. 緒 言

バルク金属ガラス(BMG)を機械・構造用部材として実用するには、BMGが加工硬化を伴う引張塑性変形を発現することが安全上必要である。ほとんどのBMGは引張負荷の下では単一のせん断帯でせん断破壊し塑性変形は発現しない¹⁻³⁾。これは、せん断帯内部での急速な局所発熱⁴⁾によりBMGが少なくとも過冷却液体状態となり、その粘度が著しく低下することで不安定破壊が生じるためである。最近、著者らのグループは低ヤング率、高ポアソン比の亜共晶組成Zr-Ni-Cu-Al BMGを用いた引張試験を行い、ひずみ速度が速い場合($1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$)に最大で1.7%の明確な引張塑性変形が生じることを報告した⁵⁾。さらに高速度ビデオカメラを用いてこのBMGの引張塑性変形挙動を観察し、試験片全断

面に渡り貫通したと見られる単一のせん断帯(主せん断帯)での連続的なすべり変形によって引張塑性変形が生じていることを見出した。また主せん断帯での連続的なすべり変形は過冷却液体を介して進行しており、過冷却液体の粘度が亜共晶組成Zr-Ni-Cu-Al BMGの引張塑性変形挙動に関与していると推察された⁶⁾。一方で、このBMGの引張塑性変形は加工軟化の傾向を示している⁵⁾。加工硬化を伴う引張塑性変形を実現するためには、単一の主せん断帯におけるすべりを抑制する必要がある。主せん断帯のすべり抵抗を高める手段として、過冷却液体の粘度低下を抑えることや、せん断帯の切合いや屈曲を生じさせることなどが考えられる。

また、BMGの過冷却液体状態での粘度は温度に依存し、約40 Kの温度上昇で粘度は一桁減少する⁷⁾。したがって低温下のBMGにおいては、せん断帯内部の急速な温度上昇と粘度低下が抑制され、せん断帯内部のすべり抵抗が高まる可能性もある。実際に圧縮負荷の下では既にいくつかの低温試験が行われており、Ti基⁸⁾、Ni基⁹⁾あるいはCu-Zr

* 宇部工業高等専門学校学生 (Undergraduate Student, Ube National College of Technology)

Fig. 1 Geometry and dimension of tensile specimen.

基^{10,11)} BMG を用いた低温圧縮試験において試験温度が低いほど強度や延性が向上することが報告されている。

本研究では、高延性で加工硬化する BMG を開発するための基礎的知見を得ることを目的として、BMG の過冷却液体状態における粘度と引張変形挙動の関係を検討する。具体的には、常温下と低温下での亜共晶組成 Zr-Ni-Cu-Al BMG の引張試験を行い、低温化による過冷却液体の粘度の変化が BMG の強度や引張塑性変形、せん断帯の発生形態などに及ぼす影響を検討する。

2. 試験方法

本研究で用いた素材はアーク溶解傾角铸造法で作製した亜共晶 Zr-Ni-Cu-Al BMG で、組成は $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ at%⁵⁾ とした。引張試験片形状を Fig. 1 に示す。試験片中央部には長さ 2.3 mm、直径 0.8 mm の平行部を機械加工した。平行部には研磨紙(#800, #1200, #2000)を用いて引張荷重軸方向の研磨を施した。また、低温引張試験を実施するために低温試験装置を作製した。この装置は液体窒素を充填した低温容器で試験片の周囲を覆い冷却された空気を介して試験片を冷却するものである。K 型熱電対を用いて温度を測定した結果、本装置によって試験片表面温度を 133 K 程度まで下げることができることを確認した。

研磨を施した試験片に対し、電気油圧サーボ式疲労試験機を用いて常温下(約 293 K)と低温下(133 K)での引張試験を行った。いずれもひずみ速度は $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度である。なお、今回の低温引張試験では試験片周囲を低温容器で覆うため、平行部伸びを測定するためのクリップゲージを装着することができない。そのため、試験片の塑性変形量は試験機に付属する差動トランスで測定した変位量より求めた。なお、クリップゲージを用いた常温引張試験より $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ BMG の塑性変形時の試験片平行部伸びは、試験機の差動トランスで測定した変位量とほぼ等しいことを確認している⁶⁾。引張試験後、試験片表面および破面を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。

3. 結果と検討

ひずみ速度 $1.0 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ における $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ BMG の常温、低温引張試験より得られた引張強さ(σ_B)の比較を

Fig. 2 Comparison between σ_B at room temperature ($T=293 \text{ K}$) and cryogenic temperature ($T=133 \text{ K}$).

Fig. 3 Tensile nominal stress-strain curve at 133 K.

Fig. 2 に示す。図中のプロットは平均値、エラーバーは最大値と最小値を示している。 σ_B の平均値は常温引張試験で 1445 MPa 程度であったのに対し低温引張試験では 1750 MPa 程度で、低温引張試験では約 21% 高くなることがわかった。また、Fig. 3 は低温引張試験より得られた応力(σ)–ひずみ(ϵ)線図の一例であり、低温引張試験において 0.2% 程度の引張塑性変形が生じていることがわかる。なお、Fig. 3 において弾性限は 2.0% と仮定した。次に、試験片表面および破面の SEM 観察よりせん断帯の発生や引張塑性変形挙動に及ぼす低温の影響を検討した。Fig. 4 は常温、低温引張試験片の表面観察結果である。Fig. 4(a)～(c)に示すように常温引張試験においては、主に破面の近傍に直線的なせん断帯が発生しているのに対して、低温引張試験においては、Fig. 4(d)～(f)に示すように試験片平行部の広い範囲に多数のせん断帯が発生しており、せん断帯の屈曲や分岐も常温引張試験よりも多く見られる。このような低温における BMG の σ_B 増大やせん断帯発生形態の変化は、Ti 基⁸⁾、Ni 基⁹⁾あるいは Cu-Zr 基^{10,11)} BMG を用いた低温圧縮試験においても報告されている。 $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_6\text{Al}_8$ BMG の σ_B が低温で増大した原因として、原子間結合力が増大したことが考え

Fig. 4 SEM images on the specimen surface. (a) Overall view of specimen surface at 293 K. (b) Enlarged view of A in (a). (c) Enlarged view of B in (a). (d) Overall view of specimen surface at 133 K. (e) Enlarged view of C in (d). (f) Enlarged view of D in (d).

られる．すなわち，Kawashima ら⁹⁾は Ni 基 BMG を用いて 373 K から 77 K まで温度を低下させた場合にヤング率 E と剛性率 G がいずれも単調に増加することを報告しており，この結果は常温下と比べて低温下では原子間結合力が増加することを示している．また，多数のせん断帯が発生した原因としては低温度によりせん断帯の伝ぱが抑制されたことが考えられる．すなわち，BMG の変形が生じる際，せん断帯内部は局所的に極めて高温な状態となる⁴⁾．一方で，133 K の低温下ではせん断帯先端の発熱が抑えられた結果，せん断帯の伝ぱが抑制され，より多くのサイトでせん断帯が発生し，多数のせん断帯が形成された可能性がある⁸⁾．さらに多数のせん断帯の相互干渉によりせん断帯の屈曲や分岐が生じたものと考えられる．

また，Fig. 5 は低温引張試験片の表面と破面の SEM 観察結果であり，この図より低温引張試験においては 2 つの主せん断帯が発生していることがわかる．一つは破面を形成した主せん断帯①で，もう一つは図中の矢印で示す位置に生じ

ている破面を横断する主せん断帯②である．主せん断帯②は表面および破面の観察から試験片を貫通しているものと考えられる．さらに Fig. 6 は同様の試験片の試験片上下を合わせて表面の様子を示したもので，主せん断帯②の位置は試験片上下で一致しており，主せん断帯①と交差していたことがわかる．さらに Fig. 5 に矢印で示すように，主せん断帯①と破面が交差した位置や試験片表面において段差が生じている．また，破面において，主せん断帯①，②の交差によって生じた段差を測定した結果，1～4 μm 程度の高低差があることがわかった．以上のことから，主せん断帯①，②の発生過程は次のようなものであると考えられる (Fig. 7)．(1)主せん断帯①が発生する．(2)わずかな時間差において主せん断帯②が発生し，主せん断帯①に段差が生じる．(3)主せん断帯の切合いで生じた段差を超えて主せん断帯①のすべりが進行し最終的な破壊に至る．このような 2 つの主せん断帯が発生した原因としてはせん断帯内部の過冷却液体粘度の低下が抑えられたことが考えられる．すなわち，低温度の影響でせん

Fig. 5 Shear bands morphology by SEM on the specimen and fracture surfaces at 133 K. (a) and (c) Main shear band morphologies on the fracture surfaces. (b) Step and shear bands on the specimen surface. (d) Left side specimen and fracture surfaces.

Fig. 6 Main shear bands morphology on the specimen surface at 133 K.

断帯内部の過冷却液体の温度上昇が抑えられ粘度の低下も抑制されたため、主せん断帯①形成直後はすべり変形に対する抵抗が大きく、主せん断帯②の発生を招いたと考えられる。また、せん断帯の厚さは 10~20 nm 程度という報告^{4,12,13)}もあり、主せん断帯の切合いによって生じる段差はせん断帯厚さと比較して極めて大きい。そのため、主せん断帯の切合いによって生じた段差がすべり抵抗を増加させた可能性が考えられる。低温引張試験では広範囲に多くのせん断帯が発生したが、この原因は過冷却液体の粘度低下の抑制と主せん断帯の切合いが影響を及ぼしていると考えられる。さらに破面や主せん断帯②の引張荷重軸とのなす角はいずれも 52°で常温引張試験結果やこれまで報告されている引張試験結果¹⁻³⁾とほぼ一致している。しかしながら、試験温度が破面と引張荷重軸とのなす角に及ぼす影響の詳細については不明であり、今後さらに検討する必要がある。

Fig. 8 は常温、低温引張試験後の破面観察結果である。いずれも BMG 特有の破面様相であるペインパターンを呈して

Fig. 7 Schematic diagram of the fracture processes at 133 K under tensile deformation.

Fig. 8 SEM overall fractographs. (a) 293 K. (b) 133 K.

いるが、Fig. 8(a)に示すように常温引張試験においては破面全体に密に分布するベインパターンが見られたのに対して、低温引張試験においてはFig. 8(b)に示すようにベインパターンの分布が疎であった。このような破面様相の差異は、最終的な破壊が生じる直前のせん断帯内部温度は低温引張試験の方が高かったことを示唆している。すなわち、 σ_B は低温引張試験の方が約21%高いため、ヤング率が等しいと仮定すると、試験片に蓄えられる弾性ひずみエネルギーは低温引張試験の方が約46%高くなる⁸⁾。したがって、蓄えら

れた弾性ひずみエネルギーがせん断帯内部の発熱に費やされるとすると、主せん断帯におけるすべり開始後のせん断帯内部の発熱量は低温引張試験において大となる。その結果、Fig. 2に示すように低温引張試験の塑性変形量は常温引張試験のそれよりも小さい値となったと考えられる。すなわち、主せん断帯①でのすべり開始初期は過冷却液体の粘度低下の抑制と主せん断帯の切合いによりすべり抵抗が生じていたものが、その後の高い発熱で過冷却液体の粘度が低下し、かつせん断帯厚さが増し、さらにすべり面を引き離す方向に力が作用したこと(Fig. 7)で、Zhangら²⁾がモデル化しているようなせん断帯内部でのコアの発生が助長され、それ以降の主せん断帯内部のすべり抵抗が急速に低下した結果、塑性変形量は小さくなったと考えられる。

4. 結 言

本研究では、バルク金属ガラス(BMG)の過冷却液体状態での粘度が引張塑性変形挙動に及ぼす影響を検討するために、常温で引張塑性変形が生じたZr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ BMGに対して133 K下での低温引張試験を行った。得られた結果を以下にまとめる。

(1) 引張強さは低温下では常温の場合よりも平均で約21%増大することがわかった。

(2) 低温引張試験においても引張塑性変形が生じることがわかった。

(3) 低温引張試験においては、試験片平行部の広い範囲に多数のせん断帯が発生することがわかった。また、せん断帯の屈曲や分岐も多数観察された。さらに試験片を貫通する主せん断帯の切合いが確認された。

文 献

- 1) A. Shirota, H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 722-727.
- 2) Z. F. Zhang, J. Eckert and L. Schultz: Acta Mater. **51**(2003) 1167-1179.
- 3) T. Mukai, T. G. Nieh, Y. Kawamura, A. Inoue and K. Higashi: Scr. Mater. **46**(2002) 1071-1077.
- 4) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: Nature Materials **5**(2006) 15-18.
- 5) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: Philos. Mag. Lett. **89**(2009) 322-334.
- 6) A. Shirota, H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: Collected Abstract of the 2008 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals, (2008) p. 156.
- 7) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Intermetallics **14**(2006) 1102-1106.
- 8) Y. Huang, J. Shen, J. Sun and Z. Zhang: Mater. Sci. Eng. A **498**(2008) 203-207.
- 9) A. Kawashima, Y. Zeng, M. Fukuhara, H. Kurishita, N. Nishiyama, H. Miki and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A **498**(2008) 475-481.
- 10) A. Kawashima, T. Okuno, H. Kurishita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **48**(2007) 2787-2790.
- 11) T. Okuno, A. Kawashima, H. Kurishita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. **49**(2008) 513-517.
- 12) P. E. Donovan and W. M. Stobbs: Acta Metall. **29**(1981) 1419-1436.
- 13) E. Pekarskaya, C. P. Kim and W. L. Johnson: J. Mater. Res. **16**(2001) 2513-2518.