Ni 基バルク金属ガラスの疲労特性

藤田 和 孝¹ 三隅 孝 祐^{1,*} 張 偉² 井 上 明 久³

¹宇部工業高等専門学校機械工学科

²東北大学金属材料研究所

³東北大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 9 (2011), pp. 474–478

© 2011 The Japan Institute of Metals

Fatigue Property in Ni-Based Bulk Metallic Glass

Kazutaka Fujita¹, Kousuke Misumi^{1,*}, Wei Zhang² and Akihisa Inoue³

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

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

³Tohoku University, Sendai 980–8577

Fatigue test was carried out on Ni-based bulk metallic glass (BMG) for which there is still no reports on fatigue strength. Test alloy rods with a diameter of 2 mm were prepared in Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅ at% systems by copper mold casting method. The tensile strength (σ_B) was 2.9 GPa. The test specimens were machined to hourglass shape type with a minimum diameter of 0.9 mm. The specimens were tested at a stress ratio of 0.1 and a frequency of 10 Hz. The fatigue limit (σ_W) and fatigue ratio (σ_W/σ_B) in the Ni-based BMG showed high values of 1.68 GPa and 0.58, respectively. The tendency that the σ_W increased with increasing the σ_B in BMGs was indicated in the Ni-based BMG. In addition, the fatigue fracture toughness in the Ni-based BMG showed a high value of 14 MPa·m^{1/2}.

(Received January 13, 2011; Accepted May 18, 2011)

Keywords: fatigue, fatigue limit, bulk metallic glass, amorphous, fractography

1. 緒 言

バルク金属ガラス (BMG) は、長距離秩序を持たない非晶質固体金属である¹⁾。BMG は極めて高強度で靱性にも優れており (引張または圧縮強さ: 1~5 GPa^{2,3)}), Zr 基 BMG の破壊靱性値: 約 50 MPa·m^{1/2} ⁴⁻⁶⁾), また結晶粒界が存在しないため耐食性にも優れている⁷⁾。このため BMG は機械構造部材としても注目されている。実機の破壊原因の多くは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。最近の研究により, BMG の疲労強度は高疲労強度結晶合金と同等以上の高い疲労限度 (σ_W) と高い耐久比 { σ_W /引張または圧縮強さ (σ_B)} を示してきている⁸⁻¹¹⁾。しかし, BMG の中でも比較的高い強度を有する Ni 基 BMG については疲労特性が未だ調べられていない。そこで本研究では, Ni 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する。

2. 試 験 方 法

試験材料は, 銅鋳型鋳造法で作製した組成が Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅

Fig. 1 Configuration and sizes of the test specimen.

Al₅ at%, 直径が 2 mm の丸棒であり, σ_B は 2.9 GPa¹²⁾ である。試験片形状を Fig. 1 に示す。チャック部を $\phi 1.85$ mm, 試験部を砂時計形 (軸方向 R4.45 mm, 最小部直径 $\phi 0.9$ mm) に機械加工後, 試験部表面を # 1000~# 8000 まで機械研磨 (# 1000~# 2000 は研磨紙, # 4000 と # 8000 はラッピングフィルムを使用) した。最小断面の表面における応力集中係数は 1.04 である。試験は, 電気油圧サーボ式疲労試験機により応力比 (R) 0.1 の部分片振り, 繰返し速度 10 Hz で実施した。試験片表面と破面の観察は金属顕微鏡と走査形電子顕微鏡 (SEM), 組成分析はエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) により行った。疲労破壊靱性の算出は SEM で撮影した写真を基に疲労領域を求め, 矩形断面の表面に半楕円き裂が存在する場合の K の解を用いて行った¹³⁾。 σ_W は 10⁷ 回以上繰返しても破断しなかった応力振幅の最大値と, 破断したものの最小値の平均とし, 全応力振幅 ($2\sigma_a = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$) で表した。

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

Fig. 2 Comparison between S - N curves in bulk metallic glasses and conventional crystalline alloys.

3. 結果と検討

疲労試験結果の S - N 曲線を Fig. 2, Fig. 3 に示す. 横軸はいずれも破断繰返し回数 (N_f) であり, Fig. 2 は, 縦軸は試験が $R \geq 0$ 下で実施されているので $2\sigma_a$ (JIS G0202, 1754) を用いており, 通常の S - N 曲線である. Fig. 3 は, 縦軸は $2\sigma_a/\sigma_B$ を用いており, 材料ごとの σ_B の違いの影響を除外した S - N 曲線である. Fig. 2 には, 本データと比較するために, 著者らが報告している同一試験片形状・寸法, 同一試験条件下における $[(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{96}\text{Nb}_4$, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$, $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{2.5}\text{Hf}_5\text{Cu}_{42.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_1$, および $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ at% (以下, それぞれ Co 基, Fe 基, Ti 基, および Cu 基 BMG とする) からなる BMG^{8,10,11)} に加え, ほぼ同一試験条件下における実用結晶合金のデータ¹⁴⁻¹⁷⁾ も合わせて示している. Fig. 3 にはこれらの BMG のデータのみを示している. また, Table 1 には, 今回得られた Ni 基と, 既報の各種金属基 BMG および実用結晶合金の σ_B , σ_W , σ_W/σ_B の値をまとめて示す.

Fig. 2 より, 今回得られた Ni 基 BMG における σ_W は 1.68 GPa であり, これは Co 基, Fe 基 BMG の 2 GPa を超えるものよりは小さいが, Ti 基 BMG の 1.61 GPa や Cu 基 BMG の 0.98 GPa よりも大きい. また, 負荷が軸荷重で $R = 0$ と今回の試験条件とほぼ同条件下で得られた結晶合金のデータと比較すると, 結晶合金の中でも高疲労強度材として

Fig. 3 Comparison between S - N curves normalized by the tensile strength (σ_B) in bulk metallic glasses.

Table 1 Experimental results of σ_B , σ_W and σ_W/σ_B in bulk metallic glasses and conventional crystalline alloys.

BMG	σ_B [GPa]	σ_W [GPa]	σ_W/σ_B
Co-based ^{10,11)}	4.17	2.37	0.58
Fe-based ^{10,11)}	4.20	2.28	0.54
Ni-based	2.90	1.68	0.58
Ti-based ⁸⁾	2.04	1.61	0.79
Cu-based ⁸⁾	2.00	0.98	0.49
Crystalline alloy	σ_B [GPa]	σ_W [GPa]	σ_W/σ_B
SCM435 ¹⁴⁾	1.96	1.00	0.51
SKD61 ¹⁵⁾	1.84	0.90	0.49
Ti-6Al-4V ¹⁶⁾	1.04	0.59	0.57
A7N01P-T4 ¹⁷⁾	0.45	0.20	0.44

知られているクロムモリブデン鋼 (JIS SCM435) と合金工具鋼 (JIS SKD61) の σ_W はそれぞれ 1.0 GPa と 0.90 Pa^{14,15)} であり, Ni 基 BMG の σ_W はこれらの値を十分上回っており, 他の Co 基, Fe 基, Ti 基, および Cu 基 BMG と同様に高疲労強度材であると言える. Table 1 より, 今回得られた Ni 基と, 既報の各種金属基 BMG の σ_W は, 実用結晶合金と同様, 本 Ni 基 BMG も含め, σ_B が大きいほど σ_W も大きい傾向を示しており, 結合強度が大きい BMG ほど σ_W は大きいと言える.

Fig. 3 より, Ni 基 BMG における σ_W/σ_B は 0.58 であり, Ti 基 BMG の 0.79 より小さいが, Co 基 BMG の 0.58 や Fe 基 BMG の 0.54 と同等であり, Cu 基 BMG の 0.49 よりも大きく, また, Table 1 より実用結晶合金の σ_W/σ_B と同等以上に大きい. Ti 基 BMG の σ_W/σ_B である 0.79 は, 比較的大きな値を示した BMG の σ_W/σ_B の中でも群を抜いて大きい. Ti 基 BMG は結晶粒や空洞等の明瞭な欠陥が見られ

ず、後述するように靱性も大きな値を有した^{8,18)}。この値は、 $\sigma_{\max}/\sigma_B \approx 0.9$ と $\sigma_{\max}$ が σ_B にかなり近いことを意味し、転位を有さない BMG は欠陥がなければ疲労しない可能性があることを示唆している。

Fig. 4 は、 $2\sigma_a/\sigma_W = 1.20$ を負荷し、 $N_f =$ 約 3300 回で破断した場合の破面写真である。(b)の破線の外側はペイン模様を示しており、これ以後、一気に開口し不安定破壊を起こしていることがわかる。(c)は(b)の破線の内側の領域付近について、破面と表面の両方が見えるように、荷重軸に対して約 40° 傾斜した方向から撮影した写真である。き裂発生部の表面付近は一部つぶれており見にくい、次に示す Fig. 5 の場合を含め、他の破断試験片で見られた空洞状の欠陥はなく、その他の金属基 BMG の疲労き裂初期伝ば部で見られてきているのと同様に、基本的には尾根と谷が起点付近から放射状に伸びており⁸⁾、さらにこの領域を高倍率で観察すると (d)のようにストライエーション状の模様¹⁹⁾も確認できる。これらのことから、Ni 基 BMG のこの領域は既報の他の金属基 BMG と同様に繰返し応力によってき裂が形成されており、疲労き裂伝ば部であることがわかる。

Fig. 5 は Fig. 4 の場合よりも $2\sigma_a/\sigma_W = 1.12$ と若干小さい応力を負荷し、 $N_f =$ 約 2800 回で破断した場合の破面写真である。(b)で見られるように、き裂起点部には直径約 $20\ \mu\text{m}$ の空洞状の欠陥が見られ、これに続く直径約 $40\ \mu\text{m}$ の欠陥と同心円上の平坦な破壊部が見られる。この箇所を拡大した (c)では Co 基と Fe 基 BMG の不安定破壊部で明瞭に観察されたのと同様の弾性波が伝ばしたことを示す縞模様が見られ^{10,11)}、この平坦部は欠陥を応力集中源としてき裂が脆性的に進展したことを示唆している。Ni 基 BMG は Co 基、Fe 基に継いで高強度であるため、それらと同様に破壊が衝撃的に生じて音波を発生し、過冷却液体状態化した破面上にその

痕跡を留めたものであり、複数音源から出た波が干渉しあって、このような模様が生じたと考えられる。その後は(b)の C 部のように様相が変わり、C 部を拡大した(d)を見ると明らかに繰返し応力でき裂が進展したことを示すストライエーション状の縞模様がみられ、この領域は疲労き裂伝ば領域であることがわかる。さらに(b)の破線の外側の領域はすべてペイン模様であり、破線で示されるき裂前縁以後は不安定破壊したことがわかる。Fig. 4 に比べ Fig. 5 の場合の荷重応力は少し小さいにも関わらず、 N_f が少し小さくなったのは、この欠陥が影響したものと考えられる。

なお、Fig. 4(c)の疲労き裂伝ば部の右側の○で囲んだ領域では尾根と谷の形成が不明瞭である。この領域では何らかの組成のゆらぎ等の欠陥があり、それらが尾根と谷の形成を拒んだのではないかと考え、EDX による組成分析を行った。その結果を Fig. 6 に示す。疲労き裂伝ば部の尾根と谷の明瞭な領域(図中の 1, 2, 3)と不明瞭な領域(4, 5)、およびペインを示す不安定破壊領域(6, 7)で組成に明瞭な差異は見られず、原因は明らかではない。今後、空洞状欠陥を含まない試料を作製して追加検討する必要がある。

次に Ni 基 BMG の疲労破壊靱性(K_{FC})について検討を行う。Fig. 4(b)の疲労き裂伝ば部の大きさは、 $2\sigma_a/\sigma_W = 1.20$ 下において表面方向き裂長さ全長が $64\ \mu\text{m}$ 、深さ方向き裂長さ半長が $27\ \mu\text{m}$ を示した。これを基に求めた K_{FC} は約 $14\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と比較的大きな値となった。同様の方法で求めた Ti 基、Cu 基、Fe 基、および Co 基 BMG の K_{FC} と破壊靱性試験から求められた破壊靱性(K_{IC})を Table 2 に示す¹⁹⁻²¹⁾。結晶合金の K_{FC} は疲労き裂導入応力が高いので大きな塑性誘起き裂閉口が生じ、一般に K_{IC} よりも高くなることが多いが²²⁾、BMG においても各種金属基 BMG の K_{FC} は K_{IC} よりも約 1.5 倍高い値を示している。Ni 基 BMG の

Fig. 4 SEM images on the fatigue fracture surface ($2\sigma_a/\sigma_W = 1.20$, $N_f = 3322$ cycles). (a) Overall view. (b) Enlarged view of A in (a). (c) Enlarged view of A in (a) taken from 40° declined angles for the axial direction. (d) Enlarged view of B in (b).

Fig. 5 SEM images on the fatigue fracture surface in the case of the crack initiated from a void ($2\sigma_a/\sigma_W=1.12$, $N_f=2800$ cycles). (a) Overall view. (b) Enlarged view of A in (a). (c) Enlarged view of B in (b). (d) Enlarged view of C in (b).

	Ridge and valley pattern							
	clear		Not clear		Vein			
Position	1	2	3	4	5	6	7	Ave.
Ni (at%)	51	58	60	58	52	53	57	56
Zr (at%)	21	19	17	19	22	22	20	20
Nb (at%)	20	17	17	18	19	18	18	18
Al (at%)	8	6	6	6	7	7	6	7

Fig. 6 Experimental results of EDX.

破壊靱性 K_{IC} は、未だ求められていないが、今回得られた K_{FC} と上記の関係から、 $10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度と推定される。

Fig. 7 は Ni 基 BMG とその他 BMG の疲労破壊試験片不安定破壊部中心付近の破面写真である。いずれの破面上にもベイン模様が見られる。Ni 基 BMG のファセットとその上に見られるベイン模様の様相は、それぞれが小さく細かい Co 基および Fe 基 BMG と、広く大きい Ti 基および Cu 基

Table 2 Relationship between the facet & vein size and the K_{FC} & K_{IC} in bulk metallic glasses.			
BMG	Facet & Vein size	K_{FC}	K_{IC}
		$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	
Cu	<div>Large ↕ Small</div>	30	$20^{20)}$
Ti		36	$22^{19)}$
Ni		14	—
Fe		6	$4^{21)}$
Co		5.5	—

BMG の中間の様相を示している。従来、BMG においてファセットが広くベイン模様が大きいほど、疲労限度が小さく疲労破壊靱性は大きいという傾向が見られており⁸⁾、今回の Ni 基 BMG においても Table 2 と Fig. 7 からわかるように同様の結果が得られている。

4. 結 言

未だ調べられていない Ni 基 BMG ($\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Nb}_{15}\text{Al}_5$ at%) の疲労試験を行い、同特性について検討した。以下に得られた結果をまとめる。

(1) Ni 基 BMG における σ_W は 1.68 GPa 、 σ_W/σ_B は 0.58 であり、これらの値は、クロムモリブデン鋼 (JIS SCM435) などの高疲労強度結晶合金の σ_W と σ_W/σ_B (それぞれ約 1 GPa と約 0.50) を上回り、高疲労強度材であることを示した。他の金属基 BMG と比較すると、Ni 基 BMG の σ_W は Ni 基 BMG より高強度な Co 基や Fe 基 BMG の σ_W (2 GPa 以上) より小さいが、低強度な Ti 基や Cu 基 BMG の σ_W (約 $1\sim1.6\text{ GPa}$) より大きかった。 σ_W/σ_B は、Ti 基 BMG の 0.79 より小さいが他の金属基 BMG と同程度の高い値

Fig. 7 SEM images on unstable fracture surface in (a) Ni-, (b) Co-, (c) Fe-, (d) Ti- and (e) Cu-based BMGs.

を示した。

(2) BMG において、不安定破壊部のファセットとベイン模様がそれぞれ広く大きいほど疲労限度が小さく、疲労破壊靱性は大きいという従来から指摘されている傾向は、Ni 基 BMG においても同様に見られ、疲労破壊靱性(K_{FC})は約 $14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ を示した。

文 献

- 1) Y. Saitome: J. Jpn. Soc. Precis. Eng. **69**(2003) 1221-1225.
- 2) A. Inoue, T. Nakamura, T. Sugita, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM **34**(1993) 351-358.
- 3) A. Inoue, B. L. Shen, H. Koshiba, H. Kato and A. R. Yavari: Nature Mater. **21**(2003) 661-663.
- 4) A. Kawashima, H. Kurishita, H. Kimura, T. Zhang and A. Inoue: Mater. Trans. **46**(2005) 1725-1732.
- 5) V. Keryvin, C. Bernard, J. -C. Sangleboeuf, Y. Yokoyama and T. Rouxel: J. Non-Cryst. Solids **352**(2006) 2863-2868.
- 6) K. Fujita, N. Nishiyama, K. Amiya, T. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: J. Metastable Nanocryst. Mater. **24-25**(2005) 323-326.
- 7) S. J. Pang, T. Zhang, H. M. Kimura, K. Asami and A. Inoue: Mater. Trans., JIM **41**(2000) 1490-1494.
- 8) K. Fujita, T. Hashimoto, W. Zhang, N. Nishiyama, C. Ma, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals **70**(2006) 816-823.
- 9) Y. Yokoyama, P. K. Liaw, M. Nishijima, K. Hiraga, R. A. Buchaman and A. Inoue: Mater. Trans. **47**(2006) 1286-1293.
- 10) K. Fujita, H. Tokunaga, B. Shen, K. Amiya, N. Nishiyama, H. Kimura and A. Inoue: Abstracts of 14th International Symposium on Metastable and Nano Materials (2007) p. 37.
- 11) K. Fujita, W. Zhang, B. L. Shen, K. Amiya, C. Ma and N. Nishiyama: Intermetallics (2011), submitted.
- 12) J. B. Qiang, W. Zhang and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B **148**(2008) 114-118.
- 13) Ed. by Y. Murakami, et al.: *Stress Intensity Factors Handbook*, vol. 2, (Pergamon Press, Tokyo, 1987) pp. 712-714.
- 14) Ed. by T. Tanaka, et al.: *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, vol. 2, Code-Series 251-003, (Soc. Mater. Sci., Japan, 1982) p. 1036.
- 15) Ed. by T. Tanaka, et al.: *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, vol. 2, Code-Series 331-023, (Soc. Mater. Sci., Japan, 1982) p. 1305.
- 16) Ed. by K. Hatanaka: *Microstructure, Mechanical Properties and Fatigue Strength of (a+b) Titanium alloys*, Fig. 4.11-JPTN00, (Division of Fatigue and Microstructure Committee of Fatigue, Soc. Mater. Sci., Japan, 1994) p. 62.
- 17) Ed. by T. Tanaka, et al.: *Data Book on Fatigue Strength of Metallic Materials*, vol. 1, Code-Series 186-025, (Soc. Mater. Sci., Japan, 1982) p. 546.
- 18) N. Yoshida, H. Tokunaga, K. Fujita, N. Nishiyama, Y. Yokoyama, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 305-310.
- 19) K. Fujita, A. Inoue and T. Zhang: Scr. Mater. **44**(2001) 1629-1633.
- 20) Y. Sakamoto, H. Tokunaga, K. Fujita, W. Zhang, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals **72**(2008) 644-647.
- 21) K. Amiya: Doctor Thesis, (Tohoku Univ., Sendai, 2007).
- 22) ASTM E399-90.