日本金属学会誌 第48巻 第4号 (1984) 371-377

Ni₇₅Si₈B₁₇ および Co₇₅Si₁₀B₁₅ アモルファス合金の疲労強度特性

泉 久 司* 砂 田 久 吉*
林 行 信** 増 本 健***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 4 (1984), pp. 371-377

Fatigue Properties of Amorphous Ni₇₅Si₈B₁₇ and Co₇₅Si₁₀B₁₅ Alloys

Hisashi Izumi*, Hisakichi Sunada*, Yukinobu Hayashi**
and Takeshi Masumoto***

The fatigue strength properties and the structural relaxation behaviors after fatigue deformation for amorphous Ni₇₅Si₈B₁₇ and Co₇₅Si₁₀B₁₅ alloys were examined on ribbon specimens in the smooth and the notched forms.

The results are as follows ;

(1) Distinct fatigue limits are not observed on the S-N curves of Ni-Si-B and Co-Si-B amorphous alloys, and the notch sensitivity of these amorphous alloy is little.

(2) The degree of structural relaxation of the amorphous alloy depends on the fatigue damage-accumulation which is caused by the product of maximum cyclic stress and numbers.

(3) The final fracture takes place after stable crack growth for the Ni-Si-B amorphous alloy and after unstable crack growth following constant growth for the Co-Si-B alloy. The growth of crack obeys the Paris law, and the exponent m is 4 in the region of stable growth and 6 in the unstable region.

(4) The pulsating tension fatigue behaviors for the Ni-Si-B and Co-Ni-B amorphous alloys are found to obey the linear fracture mechanics in spite of extremely thin sheet.

(Received September 5, 1983)

Keywords : amorphous, nickel-silicon-boron alloy, cobalt-silicon-boron alloy, pulsating tension fatigue, structural relaxation crack propagation

I. 緒 言

アモルファス合金は大きな塑性変形能を有する延性材料でありながら特定のすべり面をもたないため、結晶質合金ではみられないような特異な機械的性質を示すことが知られている。増本ら⁽¹⁾は Pd₈₀Si₂₀ アモルファス合金で、引張過程における変形帯の発生とその後のセレーションをともなう変形あるいは引裂き力⁽²⁾や圧縮力⁽³⁾のもとでもかなり大きな塑性変形の生じることを報告している。またアモルファス合金の変形機構⁽⁴⁾にはマクロな粘性流動モデル、転位型モデル等が提案されているが、いずれも変形が局所的領域に限定されるため、マクロな加工硬化は起らないものと考えられる。

一方、実用上常に問題にされる疲労強度特性については Pb 系のような典型的なアモルファス合金を用いた小倉ら⁽⁵⁾の研究がある。しかし、Ni 系あるいは Co 系合金などのように実用化されつつあるリボン状アモルファス合金

の疲労挙動に関しては 2~3 の報告⁽⁶⁾⁽⁷⁾もあるが、疲労過程中的組織的变化まで検討したものは見当たらないように思われる。またこれらの合金が多数の繰返し応力をうけた場合の構造安定性についての報告⁽⁸⁾も少ない。

本研究では半金属として Si と B を添加した Ni-Si-B および Co-Si-B アモルファス合金を用い、その疲労強度特性並びに疲労変形にともなう構造緩和挙動について調べ、これらのアモルファス合金の疲労挙動を明らかにすることを主な目的としている。

II. 実験方法

本研究に用いた試料は液体急冷法単ロール法で作製した幅 20 mm のリボン状 Ni₇₅Si₈B₁₇ および Co₇₅Si₁₀B₁₅ 合金 (at%) であり、試料の厚さは Ni 系が 40 μm, Co 系が 30 μm である。これらのリボン状試料からワイヤカット放電加工機により、Fig. 1 に示す形状と寸法をもつ平滑材、U 型および V 切欠材を作製した。U 型および V 型切欠材の応力

* 姫路工業大学 (Himeji Institute of Technology, Himeji)

** 兵庫県立工業試験場 (Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Kobe)

*** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

Fig.1 Shape and size (mm) of specimens.

集中係数はそれぞれ 2.5 および 5.5 である。これらの試験片をアセトンで超音波洗浄後、実験に供した。

引張試験はインストロン型引張試験機 (1125 型) を用い、引張速度 8.33×10^{-7} m/s で室温、大気中で行なった。疲労試験は片振り引張り方式で、その応力比 $R=0.1$ 、繰返し速度 30 Hz で室温、大気中で実施した。疲労き裂長さは一定の繰返し数毎に切欠底に発生したき裂長さをプラスチックレプリカ法で転写し、それを投影機で 50 倍に拡大して測定した。またき裂先端部に形成された deformation marking の幅は光学顕微鏡で撮影後 300 倍に拡大して調べた。一方、疲労き裂半長を C 、繰返し数を N としたときの平均的き裂伝播速度 (dc/dN) は Incremental Polynomial Method によって求め、応力拡大係数範囲 (ΔK_I) の計算には次式⁽⁹⁾を用いた。

$$\Delta K_I = \Delta \sigma \sqrt{\pi C} (1 + 0.122 \cos^4 \pi C/W) \cdot \sqrt{W/\pi C \cdot \tan \pi C/W}$$

ここで $\Delta \sigma (= \sigma_{\max} - \sigma_{\min})$ は公称応力範囲、 W は試験片幅である。

疲労過程における構造緩和現象を調べるため、U 型切欠材を用いて疲労試験前後における切欠底附近の内部構造変化を X 線回折法によって求めた 2 体分布関数 $g(r)$ で比較検討した。X 線回折には MoK α 線を用い、ポイント・カウント法 (100 s) によって行なった。また一部の疲労破面は走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

III. 実験結果および考察

1. 引張特性

Ni 系および Co 系アモルファス合金の引張応力-ひずみ曲線の試験片形状による変化を Fig.2 に示す。平滑材は破断前に直線からのずれ (矢印) を示し、降伏現象のような挙動を示すが、これは擬弾性によるものと指摘⁽¹⁰⁾されており、増本ら⁽¹¹⁾はこの点を比例限と呼んでいる。引張強さは Ni 系合金より Co 系合金において大きく、切欠き

Fig.2 Tensile stress-strain curves of amorphous $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ and $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloys having various shapes.

が鋭いほど低応力で破断する。一方、破断伸びはわずかながら Ni 系合金において大きい値を示した。平滑材と U 型切欠材の比例限の比は Ni 系合金では 1.26 となっている。また Fig.2 より明らかなように、切欠きの鋭いほど見掛け上の比例限は低い。すなわち V 型切欠材の切欠底は応力集中によって、比例限応力に達するまでに破断応力に到達したために比例限が出現しなかったものと考えられる。

2. 疲労強度特性

Fig.3 (a), (b) は Ni 系および Co 系アモルファス合金を片振り引張疲労試験した場合の $S-N$ 曲線で、図の縦軸は公称応力である。Pd₈₀Si₂₀ 合金では明瞭な疲労限の存在が認められたが⁽⁶⁾、Ni 系と Co 系合金の場合はいずれの $S-N$ 曲線においても明らかな “knee” の存在は認められず、一部の試験片は $N=10^7$ 回以上の繰返し数で破断した (矢印は未破断を示す)。この結果から、いわゆる疲労限は存在しないものと判断し、図に示すように滑らかな曲線で表わすことにした。しかし、本報では一定の繰返し数 ($N=10^7$ 回) の時間強度をもって疲労限と定義し、Table 1 に Ni 系および Co 系アモルファス合金の疲労強度および引張強度特性を比較した。Co 系合金の引張強度、疲労強度は Ni 系合金のそれよりも高く、組成による影響は引張強度におけるより疲労強度においてより大きい。平滑材の疲労限は引張強度の約 1/6 であり、アモルファス合金は結晶質合金に比べて疲労限度比はかなり小さい。また、切欠係数 (β)、切欠感度係数 (γ) も Table 1 に示しているが、これらも結晶質合金に比べてはるかに小さいことがわかった。すなわちアモルファス合金では切欠感受性はきわめて小さいといえる。また平滑材と切欠材の $S-N$ 曲線の傾斜に大きな変化のあることが目立ち、高応力低繰返し数側では切欠効果が

Fig.3 S-N curves of Ni₇₅Si₈B₁₇ (a) and Co₇₅Si₁₀B₁₅ (b) alloys.

Table 1 Tensile strength and fatigue strength properties for Ni₇₅Si₈B₁₇ and Co₇₅Si₁₀B₁₅ alloys.

Specimen		Tensile Strength σ_b (MPa)	Fatigue Limit σ_w (MPa)	Fatigue Notch Factor β	Notch Sensitivity Factor η
Ni base	Smooth	1956	180	—	—
	U Notch	1136	230	0.78	-0.14
	V Notch	727	130	1.38	0.08
Co base	Smooth	2131	200	—	—
	U Notch	1275	270	0.74	-0.17
	V Notch	874	190	1.05	0.01

大きく、切欠材の疲労寿命の低下も顕著である。一方、疲労限直上の低応力高繰返し数側においては、ほぼ水平に近い。これは応力集中部分においても常に大きな変形をとまっているため、疲労き裂伝播に要するエネルギーが大きくなり、切欠きの影響が減少したものであろう。さらに切欠効果のほか、疲労過程における内部構造変化の相乗効果による影響も考慮しなければならないであろうと考えた。そして、U型切欠材では前者が後者を上回った結果、延命効果となってあらわれたものと解釈している。

本実験で用いた Ni 系および Co 系アモルファス合金も転位の相互作用に基づく加工硬化を示さず、擬弾性を示すことから判断して、その S-N 挙動は一般の非鉄材料と同様に滑らかな曲線で表現してさしつかえなかろう。しかるに前述したように Pd₈₀Si₂₀ 合金では明らかに疲労限が出現している。これは Pd₈₀Si₂₀ 合金が Ni₇₅Si₈B₁₇ あるいは Co₇₅Si₁₀B₁₅ 合金よりも結晶化温度が低く、高温時効によ

り、脆化しやすい⁽¹²⁾ことによるものと考えられる。すなわち Pd₈₀Si₂₀ 合金が Ni 系あるいは Co 系合金より疲労過程中的構造変化の影響を受けやすいことに起因している。

3. 繰返し応力による構造緩和

アモルファス合金に多数の繰返し応力が負荷されると、各原子に対し、方向と大きさの異なる力が繰返して働き、原子の運動によって疲労現象が進行し、結晶質合金と若干相違したものが誘発されることも考えられる。すなわち、アモルファス合金は熱的に不安定な非平衡組織であるため、機械的な繰返し応力によっても構造緩和が誘発されるものと予想できる。例えばアモルファス構造をもった無電解 Ni めっき膜では疲労限よりもかなり大きい繰返し応力によって結晶化現象が進行し、その疲労強度や耐食性の低下する傾向を示す⁽¹³⁾ことがわかっている。そこで、アモルファス合金の疲労過程における構造変化を検討するために所定の疲労被害を累積させた試料の 2 体分布関数 $g(r)$ を調べた。アモルファス合金は一定以上の焼なまし処理により結晶化することはよく知られている。そこで Co 系アモルファス合金の焼なまし処理にともなう $g(r)$ の変化を Fig.4 に示している。その変化は 623 K、3.6 ks 加熱ではきわめてわずかであるが、673 K、773 K と焼なまし温度が高くなるにともない、第 2 ピークの分離が明瞭になり、アモルファス構造の明らかな変化を示している。

Fig.5 (a), (b) は Ni 系および Co 系合金の U 型切欠材における疲労前後の $g(r)$ を示している。なお、図中の σ は公称応力である。Ni 系合金 (Fig.5(a)) では、(B) は (A) と同一応力であるが、繰返し数の増加にともない第 2 ピーク (図中/印は) はわずかに変化することが認められる。さらに (C) では応力レベルが (B) よりも低いにもかかわらず、第

Fig.4 Pair distribution function of amorphous Co₇₅Si₁₀B₁₅ alloy at various temperatures.

1, 第2ピーク(図中/印)ともに $g(r)$ が変化しており, 繰返し数の増加にともない構造緩和の程度が大きくなっているものと推察できる. 一方, 疲労限直下の過少応力レベルにおける (D) では繰返し数をさらに増加させてもほとんど

Fig.5 Change in the pair distribution function after cyclic stressing at various stress levels. (a) $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$, (b) $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$.

ど $g(r)$ に変化が認められない. Co 系合金も Fig.5(b) に示すように Ni 系合金とはほぼ同じ傾向を示す. このように, アモルファス合金の構造緩和におよぼす繰返し応力の影響は最大負荷応力 ($\sigma_{\max}$) と繰返し数 (N) の力積が第2ピークの分裂する割合と比較的密接に関係し, 疲労被害量の大きいほど, 第2ピークの変化率が大きくなり, 内部構造の変化も大きいといえる. しかし, この繰返し応力のもとでの構造緩和が原子の再配列を起し, 密度の高いアモルファス状態に移行しているのか, あるいは結晶化の前駆段階に移行しているのかについては現段階では明らかでない.

4. 疲労き裂の伝播過程

アモルファス合金の疲労破壊過程は結晶質合金の場合と同じように疲労き裂先端の blunting と sharpening による伝播過程からなるといわれている⁽¹⁴⁾.

本実験では Ni 系および Co 系合金の片振引張疲労によるき裂長さと繰返し数の関係を V 型切欠材を用いて測定した. その結果を Fig.6(a), (b) に示す. 両試料ともに疲労き裂の伝播速度は初期段階では比較的小さい. しかし, より詳細に比較すると, 曲線の形に若干の相違が認められる. すなわち Ni 系合金では全体に滑らかな曲線であらわせるのに対し, Co 系合金では一定のき裂長さ (約 4 mm) に

Fig.6 Relationship between the crack length and the number of cyclic stress for amorphous $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ (a) and $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (b) alloys.

成長後、急激に伝播速度がはやくなり、その後はほぼ直線的に成長し、屈曲点(図中の矢印)を示す。これらの測定結果から疲労き裂伝播速度(dC/dN)を応力拡大係数範囲(ΔK_I)で整理した結果を Fig. 7 (a), (b) に示す。Ni 系合金の場合、バラツキがやや大きい、ほぼ $dC/dN = A(\Delta K_I)^m$ が成立して $m \approx 4$ となり、パリスの 4 乗則を満足しており、Pd₈₀Si₂₀ アモルファス合金⁽⁵⁾や結晶質合金の結果と一致している。

Co 系合金の場合、伝播開始後、屈曲点までのき裂は安定破壊をしており、Ni 系合金の場合と同様に $m \approx 4$ である。白丸はき裂伝播曲線の屈曲点以後のデータで、き裂がかなり成長した後の値である。これはき裂伝播が部分的な不安定破壊により助長され、その伝播速度が増大した結果 $m \approx 6$ の大きい値を示したものと考えられる。

井上⁽¹²⁾が報告しているように Co 系合金は Ni 系合金に比べて脆化しやすいこと、また過大応力レベルでは累積

Fig. 7 Relationship between the crack growth rate and the stress intensity factor for amorphous Ni₇₅Si₈B₁₇ (a) and Co₇₅Si₁₀B₁₅ (b) alloys.

疲労被害の大きいほど内部構造の変化が大きいことから判断して、Co 系合金の疲労き裂伝播過程の後半、すなわち屈曲点以後においては Ni 系合金に比べ、より脆化しやすい状態になっていることを示唆している。

これらアモルファス合金の疲労破面の代表的な形態を Fig. 8 および 9 に示す。Fig. 8 は Ni 系合金の平滑材で安定破壊したときのストライエーション模様を示している。

アモルファス合金に形成されるストライエーションは、結晶質合金にみられるようなほぼ平行な縞模様とは異なり、高強度鋼材でみられる如き脆性的な模様に類似している。Fig. 9 は Co 系合金の平滑材の疲労き裂が不安定成長した領域、すなわちき裂長さ $C=2.76$ mm の破面を示しており、ストライエーション模様と擬へき開模様の混在が認められる。

疲労き裂発生後のき裂先端部には、き裂伝播方向にほぼ平行に deformation marking が形成され、その幅(Z)は繰返し数の増加とともに増大する。この Z と ΔK_I との関係を Fig. 10 (a), (b) に示す。両者の間には、ほぼ $Z = B(\Delta K_I)^n$ の関係が成立し、 n 値は Ni 系合金 (Fig. 10 (a)) では約 2 であり、Pd 系合金と同じ値を示す⁽⁵⁾が、Co 系合金の場合 (Fig. 10 (b)) には 4.3 の大きな値を示した。き裂伝播過程の初期段階における Z は Co 系合金よりも Ni 系合

Fig. 8 Scanning electron micrographs of fatigue fracture of an amorphous Ni₇₅Si₈B₁₇ alloy after cyclic stressing for $N=1.85 \times 10^4$ at $\sigma=546$ MPa.

Fig.9 Scanning electron micrographs of fatigue fracture surfaces of an amorphous $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ alloy after cyclic stressing for $N=4.67 \times 10^6$ at $\sigma=184$ MPa.

Fig.10 Relationship between the plastic zone size and the stress intensity factor for amorphous $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ (a) and $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ (b) alloys.

金においてより大きい。しかし、疲労破壊直前では Ni 系合金では繰返し応力に比例して増大するが、Co 系合金では繰返し応力に依存せず、ほぼ同じ大きさを示した。

本実験に使用したような極薄板では、一般に平面応力型破壊を呈するものと予想される。しかしながら、Ni 系および Co 系アモルファス合金の疲労破面観察の結果、ストライエーションライク模様が確認され、さらに疲労き裂伝播速度が線形破壊力学に従ってパリスの 4 乗則を示すことから判断すると、アモルファス合金の疲労挙動は極薄板材にもかかわらず、バルク材とはほぼ同様な挙動を示すことが推察できる。これはアモルファス合金が組織的に単相で、しかも均質であることが原因の一つとして考えられる。

IV. 結 言

液体急冷法により作製された $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$ および $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ アモルファス合金の室温、大気中における片振引張疲労挙動を調べた結果をまとめると次のとおりである。

(1) 両系合金ともに、その S-N 曲線には明瞭な疲労限の存在は認められず、繰返し応力に対する切欠感受性は極めて小さい。

(2) 疲労限以上の過大応力下で、多数の繰返し応力をうけると構造緩和を起し、その程度は累積疲労被害に依存する傾向を示す。

(3) 両系合金の強度特性を比較すると、静的強度、疲労強度ともに Co 系の方が Ni 系合金より高い強度を示す。

また Ni 系合金では疲労き裂の安定成長後直ちに最終破断に至るが Co 系合金はき裂伝播過程の後半において部分的な不安定破壊をおこし、き裂伝播速度ははやくなる。しかし、き裂安定成長域内では両系合金ともパリスの 4 乗則に従う。

(4) 両系合金の片振引張疲労挙動は極薄板試料にもかかわらず線形破壊力学の様式を示すことが見出された。

最後に、本研究の費用の一部は文部省科学研究費の補助によって行われた。また、本研究の実施にあたり、多くの助言を賜った東北大学金属材料研究所 井上明久博士に感謝の意を表します。

文 献

- (1) T.Masumoto and T.Murata : Mater. Sci. Eng., **25**(1976), 71.
- (2) H.Kimura and T.Masumoto: Phil. Mag., **44**(1981), 1021.
- (3) C.A.Pamills and H.S.Chen : Mater. Sci. Eng., **13**(1974), 181.
- (4) 例えば“アモルファス合金の基礎”第 8 章, オーム社, (1982).
- (5) T.Ogura, K.Fukushima and T.Masumoto: Mater. Sci. Eng., **23**(1976), 231.
- (6) M.Do, K.Sugiyama, T.Tono and T.Imura : Jpn. J. Appl. Phys., **20**(1981), 1953.
- (7) A.L.Mulder, J.W.Drijer and S.Radelaar: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Japan Inst. Metals, (1982), p.1361.

-
- (8) 水林 博, 志賀信幸, 奥田重雄: 日本金属学会講演概要, (1983・4月), 46.
- (9) 例えば “き裂の弾性解析と応力拡大係数”, 培風館, (1976).
- (10) S. Takayama: Script. Met., **9** (1975), 343.
- (11) 増本 健, 木村 博: 日本金属学会誌, **39** (1975), 133.
- (12) 井上明久, 増本 健, 木村久道: 日本金属学会誌, **42** (1978), 303.
- (13) 山崎 徹, 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫: 日本金属学会誌, **45** (1981), 704.
- (14) 増本 健: 日本金属学会会報, **15** (1976), 197.
-