Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスにおける疲労き裂伝ば*

藤田 和孝¹ 井上 明久² 張 涛²

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

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 9 (2000), pp. 787-792

© 2000 The Japan Institute of Metals

Fatigue Crack Propagation in a Nanocrystalline Zr-Based Bulk Metallic Glass

Kazutaka Fujita¹, Akihisa Inoue² and Tao Zhang²

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

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

A nanocrystalline (NC) bulk glass $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at%) which contains nano-scale crystals embedded uniformly in a glassy matrix has both high tensile strength of 1.7 GPa and high ductility. It is therefore expected to find practical application in machines and structures. The fatigue crack propagation behavior of the NC bulk glass was examined. The threshold stress intensity factor range ΔK_{th} was about $0.9 \text{ MPa}\sqrt{m}$, and the fatigue fracture toughness K_{fc} was about $13 \text{ MPa}\sqrt{m}$. Fatigue crack propagation rate da/dn was approximately proportional to ΔK^2 . No significant difference in da/dn between the NC glassy alloy and single phase amorphous alloys in literature was seen when they are compared on the basis of ΔK divided by Young's modulus E . The da/dn values were nearly the same as those for steels with the same tensile strength level. The da/dn values were larger than those for low strength steels, Al alloys and Ti alloys in the low da/dn range. When compared with the effective stress intensity factor range ΔK_{eff} divided by E , the da/dn values for crystalline alloys were almost coincident with those under different stress ratios for the NC glassy alloy. This indicates that the da/dn values for the NC glassy alloy can be estimated on the basis of the da/dn data for crystalline alloys.

(Received May 15, 2000; Accepted July 17, 2000)

Keywords: fatigue crack, nanocrystal, bulk metallic glass, amorphous alloy, fracture mechanics, crack closure, effective stress intensity factor range

1. 緒 言

従来、アモルファス金属固体を液体からの冷却により生成するには超急冷 (10^4 K/s 程度以上) を要し、そのために厚さが数十 μm 程度の薄帯材しか作製できなかった¹⁾。しかし 1988 年にバルクガラス合金の創製につながる大きなガラス形成能をもった Ln (希土類) 基合金が筆者の一人である東北大学・井上らのグループにより見出され²⁾、その後多くの合金系で冷却速度が数 K/s 以下と遅い場合にもガラス状態が維持できる組成が明らかとなり、バルクな金属ガラスが作製可能となった。バルク金属ガラスは、従来からの薄帯アモルファス金属と同様、機械構造部材として重要な機械的性質 (強度、靱性) と耐食性に優れているとともに、薄帯と異なりそれ単体で強度部材となりえる。さらに最近、このバルク金属ガラスをガラス遷移点以上に再加熱後冷却する方法等により、ナノ結晶が分散したガラス相を有するバルク金属ガラスが作製され、これは同組成の単相バルク金属ガラスよりもさらに大きい引張り強度と靱性を示し³⁾、実用強度部材候補と

して注目されている。

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、き裂欠陥が有る場合には疲労寿命の多くはき裂伝ばに費やされる。そこで本研究では、ナノ結晶分散バルク金属ガラスの機械構造部材への実用化をめざし、疲労き裂伝ば特性について検討した。

2. 試 験 方 法

供試材は、バルク金属ガラス $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at%) を基にアーク溶解鍛造法⁴⁾によって作製したナノ結晶分散バルク金属ガラスである。ここで Zr 基金属ガラスを用いたのは、高強度・高靱性を有することが知られている⁵⁾ためである。透過電子顕微鏡組織写真を Fig. 1 に示す。原子が規則的に並んだ 3 nm 程度の結晶部分を原子が不規則に並んだガラス部分が囲んでいる。引張り強さ σ_B は 1.7 GPa、ヤング率 E は 87 GPa である。なお同組成の単相バルク金属ガラスの σ_B は 1.6~1.8 GPa、 E は 87~90 GPa、切欠き材の破壊靱性値 K_{IC} は $68 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ⁶⁾である。

試験片は、ASTM 推奨 (規格 E647) の中央き裂引張り (CCT) 試験片とし、形状を Fig. 2 に示す。同形状に機械加

* 1999年11月21日本金属学会秋期大会において発表

Fig. 1 TEM image of partially crystallized $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at%) bulk metallic glass.

Fig. 2 Configuration of test specimen.

工後、表面を約 $30\sim 60\ \mu\text{m}$ 電解研磨し、その後き裂発生箇所となる切欠きを試験片中央に放電加工により導入した(長さ $2a_0=12\sim 15\ \text{mm}$, 幅 $200\sim 400\ \mu\text{m}$, 先端の曲率 $50\sim 100\ \mu\text{m}$)。放電加工終了後、き裂開口を試験片のコンプライアンス変化を用いて計測するため、き裂先端前方となる箇所にひずみゲージを貼付けた。

試験機は電気油圧サーボ式疲労試験機を用いた。応力比 R は 0.1 を主とし、き裂開口がき裂進展に及ぼす影響を調べるため一部 0 と 0.3 でも実施した。荷重繰返し速度 f は $10\ \text{Hz}$ とした。き裂長さは、試験を中断して最大荷重の約 50% の荷重を負荷し、試験片表裏の左右計 4 箇所でレプリカを採り、これを金属顕微鏡 (100 倍と 500 倍) で測定し、平均として求めた。予き裂長さは、切欠き底から $1\ \text{mm}$ とした。

き裂開口は、前述したき裂先端前方に貼付けたひずみゲージの出力と試験機のロードセル出力を用いて、除荷弾性コンプライアンス法⁷⁾で測定し、一部き裂先端後方約 $0.8\ \text{mm}$ 以内でのき裂開口変位をレーザスペckルゲージ⁸⁾でも求め、コンプライアンス法で測定した。レーザスペckルゲージによる測定時は一周期に 100 点のデータを採るため、採取時のみ $f=0.1\ \text{Hz}$ とした。

3. 試験結果と検討

3.1 疲労き裂伝ば挙動

破断後の試験片表面における低倍率写真例を Fig. 3 に示

Fig. 3 Macroscopic crack propagation morphology on the specimen surfaces. (a) Vertical and (b) slant propagation.

す。き裂は(a)のように引張り軸にほぼ垂直な方向に進展するばかりでなく、(b)のように斜めに進展する場合も見られた。金属顕微鏡 ($\times 800$) による試験片表面におけるき裂様相例を Fig. 4 に示す。(a)に示す垂直に伝ばした場合、 da/dn が約 $5 \times 10^{-6}\ \text{mm/cycle}$ 以下では、き裂縁および先端において明瞭なすべり線はほとんど見られず、き裂は直線的な伝ばを示した。 da/dn が $1 \times 10^{-5}\ \text{mm/cycle}$ 程度以上では速度の増加とともに、すべり線は長く数も増えており、き裂はこの中の主要なものに沿って進展しているように見える。(b)の斜めに伝ばした場合も同様である。なお、き裂は鋼等の金属結晶材の場合と同様、荷重の繰返しとともに安定的な成長を示した。

引張り軸に垂直な方向とき裂進展方向の間の角度 θ と疲労き裂伝ば速度 da/dn の関係を Fig. 5 に示す。き裂は、 20 度程度以内と $30\sim 55$ 度程度傾斜したき裂が多く見られる。 $30\sim 55$ 度程度傾斜したき裂は中間速度域に幾分集中しており、 $1 \times 10^{-6}\ \text{mm/cycle}$ 程度以下の低伝ば速度域で θ が小さくなる傾向があり、また $3 \times 10^{-5}\ \text{mm/cycle}$ 程度以上の高伝ば速度域でやはり θ が小さくなる傾向があるように見られる。

き裂が斜めに進展する原因として、金属ガラスは一つのせん断応力方向にすべり易いことが知られており、本材料もき裂先端の平面ひずみ下の最大せん断応力方向の一方にすべり、そのすべりによる影響がき裂先端前方にすべり易い状態になって残り⁹⁾、次の負荷でもまたその方向にすべり、これを繰返したことが考えられる。低伝ば速度域でも、2つの最大せん断応力方向のどちらか一方にすべり、き裂が進展するが、中間速度域と比べ応力が小さいのでナノ結晶組織が障害物となり¹⁰⁾、これにぶつかるとう一つの方向にすべり、これを繰返すことで比較的垂直な方向に進展したことが考えられる。また高伝ば速度域では、すべり量が大いいため温度上昇を生じてすべり易くなり、2つの最大せん断応力方向で同時にすべり、その結果として垂直方向に伝ばしたことも考えられる。今後、SEM による詳細な破面観察や断面観察を行って原因を検討する必要がある。

Fig. 4 Microscopic crack propagation morphology on the specimen surface. (a) Vertical and (b) slant propagation.

Fig. 5 Relation between da/dn and inclined angle θ .

き裂が斜めに進展する場合は、モード I とモード II の混合モードとなるが、モード I と混合モード下の疲労き裂伝ば速度を統一的に精度よく表しえる破壊力学パラメータはないのが現状であるため¹¹⁾、ここではよく使われる方法として、き裂長さは引張り軸に垂直方向に投影した長さとし、モード I 型のき裂として評価した。

3.2 疲労き裂伝ば速度 da/dn と $\Delta K/E$ の関係

応力拡大係数範囲 ΔK をヤング率 E で除した $\Delta K/E$ と da/dn の関係を Fig. 6 にデータ点で示す。異なる材料間の da/dn

は、 $\Delta K/E$ を用いると比較的よく一致することが結晶材において知られている。(a)は代表的な構造用金属結晶材(低強度鋼(S15C), 超高強度鋼(S55C), Al 合金, Ti 合金)の結果¹²⁾と比較したものであり、(b)は他の研究者による Pd¹³⁾, Ni¹⁴⁾基単相薄帯アモルファス合金および Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}単相バルク金属ガラス¹⁵⁾の結果と比較したものである。

疲労き裂伝ば下限界近傍のデータを求めるために荷重漸減試験を行った。図中試験片番号(T.P.No.)横の CL は荷重一定試験を、DL は荷重漸減試験を示す。応力拡大係数 K の勾配 $C(=1/\Delta K(d\Delta K/da))$ は $-1.0 \sim -0.32 \text{ mm}^{-1}$ であり、荷重減少率は 9%、同一荷重下でのき裂伝ば増分 Δa は最小時約 0.1 mm とした。ASTM(規格647)推奨値は $C \geq -0.08 \text{ mm}^{-1}$ であるが、 C は -1 mm^{-1} 以上でも疲労き裂伝ば下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} に影響を及ぼさないことが知られている¹⁶⁾。また Δa は 0.5 mm 以上が推奨されているが、Table 1 に示す荷重減少直後の同一荷重下における測定時毎のき裂伝ば増分 Δa_i とその間の平均き裂伝ば速度 $\Delta a_i/\Delta n_i$ の関係例で見られるように、0.1 mm 以下の初回の $\Delta a_1 = 0.067 \text{ mm}$ から $\Delta a_i/\Delta n_i$ はほぼ一定であった。これは、本材料が高強度なためき裂先端の塑性域寸法が小さく¹⁷⁾、荷重履歴の影響を受ける領域が短いことによると考えられる。

(a)に示すように Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスの ΔK_{th} は Ni 基単相薄帯アモルファス合金で報告されている $0.5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ¹⁴⁾に近く、約 $0.9 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ とかなり小さい。不安定破壊を開始する疲労破壊靱性値 K_{fc} は約 $13 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ である。中間速度領域はパリス則が成り立っており、 da/dn は ΔK の約 2 乗に比例している。

$R=0$ と 0.3 の結果を見ると、 $R=0$ のデータ点(●印)は R

Fig. 6 Relation between da/dn and $\Delta K/E$. (a) Comparison with crystalline alloys and (b) with single phase amorphous alloys.

$=0.1$ のデータの帯域中に含まれ、 $R=0.3$ のデータ点($\times$ 印)は $R=0.1$ のデータの帯域上限にある。いずれもデータ点数が少なく明確ではないが、 $R=0$ では $R=0.1$ と平均応力に明瞭な差が無いためであり、また $R=0.3$ では $R=0.1$ と比べ引張りのより大きな平均応力のため、結晶材で観察される平均応力の効果と同様、より速い da/dn を示したと考えられる。

ΔK_{th} 近傍を除くナノ結晶分散材の da/dn - $\Delta K/E$ 関係は金属結晶材のそれらとかなりよく一致している。 ΔK_{th} 近傍の低伝ば速度域における da/dn は、低強度鋼(S15C)、Al 合金

Table 1 Relation between crack growth increment Δa_i and the average fatigue crack growth rate $\Delta a_i/\Delta n_i$ in the same load range in load decrease stage.

i	1st	2nd	3rd	4th
Δa_i /mm	0.067	0.075	0.125	0.122
$\Delta a_i/\Delta n_i$ /mm·cycle ⁻¹	2.22×10^{-6}	2.50×10^{-6}	2.08×10^{-6}	2.45×10^{-6}
ΔK_i /MPa√m	4.51	4.55	4.61	4.69

Fig. 7 Load-strain hysteresis loop by the unloading elastic compliance method using strain gauge.

Fig. 8 Crack opening ratio U as a function of ΔK .

および Ti 合金の同一 $\Delta K/E$ 値に対する da/dn と比べて大きい、本材料と同等の引張り強度を有する超高強度鋼(S55C)とは比較的よい一致を示している。

(b)を見ると、本 Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスの da/dn は、同一 $\Delta K/E$ 値に対して単相の薄帯アモルファス合金およびバルク金属ガラスの da/dn のほぼ中間にある。本材料と同組成の単相バルク金属ガラスのき裂伝ばデータは無いが、上記単相材と比較する限り、疲労き裂伝ば抵抗に及ぼす顕著なナノ結晶分散効果は見られないようである。

3.3 疲労き裂伝ば速度 da/dn と $\Delta K_{eff}/E$ の関係

き裂開閉口を測定するのに用いた荷重とき裂先端前方のひずみから除荷弾性成分を引いたひずみのヒステリシス例を Fig. 7 に示す。同ヒステリシスより求めたき裂先端開口荷重 P_{open} を基に、き裂開口比 U を $(P_{max} - P_{open}) / (P_{max} - P_{min})$ で求め、 ΔK との関係を図 8 に示す。有効応力拡大係数範

Fig. 9 Relation between da/dn and $\Delta K_{eff}/E$.

Fig. 10 Load-crack opening displacement hysteresis loop by the compliance method using a laser speckle gauge.

図 ΔK_{eff} は $\Delta K \times U$ より算出し、これを E で除した $\Delta K_{eff}/E$ と da/dn の関係を Fig. 9 に示す。各種金属結晶材における da/dn は $\Delta K_{eff}/E$ により、ほぼ一義的に表されることが知られており、その関係を示す帯域¹⁸⁾を同図に実線で付記している。本材料の結果は、 $\Delta K/E$ 線図において $R=0$ や 0.1 の da/dn に比べ少し大きかった $R=0.3$ の da/dn (×印) も含め、同帯域中にはほぼ含まれている。

$R=0$ においてレーザスペckルゲージを用いて求めたき裂先端近傍の開口変位と荷重のヒステリシス例を Fig. 10 に示す。同図より P_{open} を求め、ひずみゲージの場合と同様にして $\Delta K_{eff}/E$ を求めた点を Fig. 9 に⊕印で示す。き裂先端近傍の開口変位を基に開閉口を求めたこの場合も、データ点は各種金属結晶材が示す帯域中にある。なお、ひずみゲージを用いて得た U 値は $f=10$ Hz と 0.1 Hz で明瞭な差異は見られず¹⁹⁾、レーザスペckルゲージによる測定時に、 f を

Fig. 11 Optical micrograph of the fracture surface near threshold.

0.1 Hz に落とした U 値に及ぼす影響は少ないと考えられる。

これらのことより、Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスにおいては $\Delta K_{eff}/E$ 値が同じであれば、各種金属結晶材と同じ疲労き裂伝ば抵抗を有していると言える。

$\Delta K/E$ を基に ΔK_{th} 近傍の低伝ば速度域を見た場合、低強度鋼、Al 合金および Ti 合金と比べて本材料の da/dn はかなり大きい値を示した。しかし $\Delta K_{eff}/E$ 線図では一致しており、この差はき裂開閉口挙動の差と言える。Fig. 8 を見ると、 ΔK が小さくなるとともに、 U 値は大きくなっており、 ΔK_{th} 近傍ではほぼ 1 になっている。 ΔK_{th} 近傍の金属顕微鏡破面写真例を Fig. 11 に示す。このような速度域においてもフレッティング酸化物による黒ずみは見られず、内部においてもき裂閉口が生じていないことを示唆している。金属結晶材では、通常 ΔK が小さくなるとともに、 U 値は小さくなる^{20,21)}。これは ΔK_{th} 近傍においてはフレッティングによる酸化物誘起き裂閉口や、繰返し塑性域寸法が結晶粒径等の組織寸法と対応し、この影響を受けて破面の凹凸も大きくなり、破面荒さ誘起き裂閉口が大きくなるためである。本材料においては、降伏応力が大きいため塑性誘起き裂閉口が小さいのでフレッティングが生じにくく、また組織寸法が小さい¹⁰⁾ので破面の凹凸が小さくなり、破面荒さ誘起き裂閉口も生じにくくなったことが考えられる。

4. 結 言

Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスの疲労き裂伝ば挙動を一部応力比も変えて実験的に検討した。得られた結果は以下の通りである。

疲労き裂伝ば方向は、引張り軸に垂直な方向ばかりでなく、斜め方向のものも見られた。疲労き裂伝ば下限界応力拡大係数範囲 ΔK_{th} は約 $0.9 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 、疲労破壊靱性値 K_{fc} は約 $13 \text{ MPa}\sqrt{m}$ であり、これらの中間領域では疲労き裂伝ば速度 da/dn は ΔK の約 2 乗に比例した。

ΔK をヤング率 E で除した $\Delta K/E$ を基に、他の研究者による単相アモルファス材の da/dn と比べると顕著な差異は見

られなかった。代表的な構造用金属結晶材の da/dn と比べると、低伝ば速度域において低強度鋼、Al 合金および Ti 合金よりも大きい値を示し、金属ガラスと同程度の強度を有する超高強度鋼とはかなり近い値を示した。

き裂開閉口をき裂先端前方に貼付けたひずみゲージ出力、およびき裂先端後方に当てたレーザスペックルゲージ出力を基にコンプライアンス法で測定して有効応力拡大係数範囲 ΔK_{eff} を求めた。 $\Delta K_{\text{eff}}/E$ を基に各種金属結晶材の da/dn と比べると、異なる応力比下の da/dn も含めほぼ一致し、Zr 基ナノ結晶分散バルク金属ガラスの da/dn も、 $\Delta K_{\text{eff}}/E$ を基に金属結晶材の結果を用いて推定できることが示された。

ΔK_{th} が約 $0.9 \text{ MPa}\sqrt{m}$ と小さく、また低伝ば速度域において超高強度鋼を除く金属結晶材と比べて大きい da/dn 値を示したのは、金属ガラスは金属結晶材とは逆にこのような低伝ば速度域においてき裂閉口が生じにくいためと考えられる。

文 献

- 1) T. Masumoto: *Materials Science of Amorphous Metals*, Ohmsha, Tokyo, (1982), pp. 1-20.
- 2) A. Inoue, K. Kita, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), 722-725.
- 3) A. Inoue: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 57-61.
- 4) T. Zhang and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **39**(1998), 1230-1237.
- 5) Y. Yokoyama, K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **40**(1999), 1015-1018.
- 6) T. Zhang and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 1999 Spring Meeting of the Japan Inst. Metals*, (1999), p. 185.
- 7) M. Kikukawa, M. Jono, K. Tanaka and M. Takatani: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **25**(1976), 899-903.
- 8) I. Nishikawa, K. Ogura, M. Yamagami and K. Kuwayama: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **43**(1994), 1290-1296.
- 9) M. Nagumo: *J. Mater. Sci. Soc. Jpn.*, **15**(1978), 200-206.
- 10) 例えば $da/dn=3 \times 10^{-7} \text{ mm/cycle}$ に対応する ΔK を $1.3 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 、降伏応力 σ_Y を 1.7 GPa として、平面ひずみ下の繰返し塑性域寸法 r_{cp} は $1/3\pi(\Delta K/2\sigma_Y)^2=15 \text{ nm}$ となる。ナノ結晶とその回りのアモルファス相を含めた組織寸法は 10 nm 程度であり、 r_{cp} はこれと近く、障害物になりえると思われる。
- 11) B. R. You and S. B. Lee: *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **21**(1998), 1037-1048.
- 12) *Data book on fatigue crack growth rates of metallic materials*, ed. by M. Jono, *Soc. Mater. Sci., Jpn.*, (1983).
- 13) T. Ogura, T. Masumoto and K. Fukushima: *Scripta Metall.*, **9**(1975), 979-983.
- 14) A. T. Alpas, L. Edwards and C. N. Reid: *Metall. Trans. A*, **20A**(1989), 1395-1409.
- 15) 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.
- 16) A. Ohta, E. Sasaki and M. Kosuga: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **43**(1977), 3179-3191.
- 17) 最も大きな単純引張りの平面応力下の塑性域寸法でも、 $K_{\text{max}}=5 \text{ MPa}\sqrt{m}$ 、 $\sigma_Y=1.7 \text{ GPa}$ として、 $\pi/8(K_{\text{max}}/\sigma_Y)^2 \approx 3 \mu\text{m}$ である。
- 18) T. Ogawa, K. Ohya and K. Tokaji: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **41**(1992), 502-508.
- 19) 例えば $R=0$ 、 $\Delta K=5.6 \text{ MPa}\sqrt{m}$ において、 $f=10$ と 0.1 Hz の U 値はいずれも 0.86 であった。
- 20) S. Suresh, G. F. Zamiski and R. O. Ritchie: *Metall. Trans. A*, **12A**(1981), 1435-1443.
- 21) H. Kobayashi, T. Ogawa, H. Nakamura and H. Nakazawa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser. A*, **50**(1984), 309-319.