

Zr 基金属ガラスの超塑性変形と微構造

Superplastic Deformation and Microstructure of Zr-based Metallic Glass

高木 誠*、岩田 博之**、井村 徹**、河村 能人***

Makoto Takagi*, Hiroyuki Iwata*, Toru Imura*, Yoshihito Kawamura**

Abstract Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ metallic glass ribbons prepared by melt-spinning were deformed in tensile at various strain rates between $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ and $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ in supercooled liquid region (673K). The microstructure of the ribbons after deformation was observed using high resolution transmission electron microscope (HRTEM). As a result, it was found that a high-strain-rate superplasticity of the metallic glass was caused by good deformability of the supercooled liquid state, and that an amorphous structure was preserved during the high-strain-rate deformation to failure.

1. はじめに

金属ガラスは、アモルファス構造を有する金属であり、その構造に起因して、高強靱性、優れた磁気特性、高耐食性など結晶材料にはない数多くのユニークな性質を持っている¹⁾。そのため、実用化が進められているが、その際の課題の一つとして難加工性が挙げられている。

近年、広い過冷却液体領域を持つ金属ガラスが発見され²⁾⁻⁸⁾、それらが従来の金属ガラスの難加工性を飛躍的に改善できる超塑性を示すことが明らかになってきた⁹⁾。

本研究では、広い過冷却液体領域を持つリボン形状のZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスについて、過冷却液体状態の温度で加熱引張試験を行い、その変形組織を透過型電子顕微鏡 (TEM) による高分解能観察を中心にして系統的に調べた。それにより未解

明な金属ガラスの超塑性変形のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

Ar雰囲気中のアーク溶解により作製した母合金をもとに、幅1mm×厚さ0.02mm程度の断面を持つリボン形状のZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスを、液体急冷法の一つである単ロール法を用いて作製した。それらの組織がアモルファス構造であることを、あらかじめTEM及びX線回折を用いて確認した。

次に、作製した金属ガラスリボンについて、過冷却液体領域にあたる温度673Kで、 $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ から $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ の範囲の種々の歪速度で、加熱引張試験を行った。その際に、リボンの両端をセラミックスセメントを用いてセラミックス製ホルダーに接着して引張試料とした。尚、ゲージ長さは10mmとした。

引張試験後のリボンについて、微構造を高分解能TEM観察により詳細に調べ、表面形状も走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、引張試験前後の硬度を超微小硬度計を用いて測定した。

* 愛知工業大学 機械工学科 (豊田市)

** 愛知工業大学 総合技術研究所 (豊田市)

*** 東北大学金属材料研究所 (仙台市)

3. 実験結果

引張試験前および温度673K、歪速度 $1.7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ で引張変形させたZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスリボンの外観写真を図1に示す。この条件で変形させたリボンは、200%以上のくびれのない均一変形を示し、超塑性が発現した。

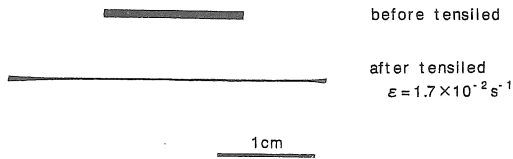


図1 引張試験前後の金属ガラスリボンの外観

図2に、種々の歪速度で加熱引張試験を行い、変形破断したリボンの高分解能TEM像および電子線回折図形を示す。 $1.7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 以上の歪速度で変形破

断したリボンは、引張試験前と同様、アモルファス相単相であった。それに対して、 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 以下の歪速度で変形破断したリボンは結晶化し、 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ では結晶相領域とアモルファス相領域が混在しており、 $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 以下では結晶相単相であった。それらの結晶粒サイズは30nm程度で、非常に微細なナノ結晶組織になっていた。

種々の歪速度で加熱引張変形した金属ガラスリボンについて、歪量とTEM観察で調べた組織との関係をまとめた結果が図3である。歪速度 $1.7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ および $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ で引張試験したリボンは、アモルファス構造を保持したままで、全伸び約350%の高速超塑性変形をすることが明らかになった。 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 以下の歪速度では、変形過程で結晶化が始まり、その進行に伴って全伸びが低下した。 $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ の速い歪速度では、アモルファス構造のまま

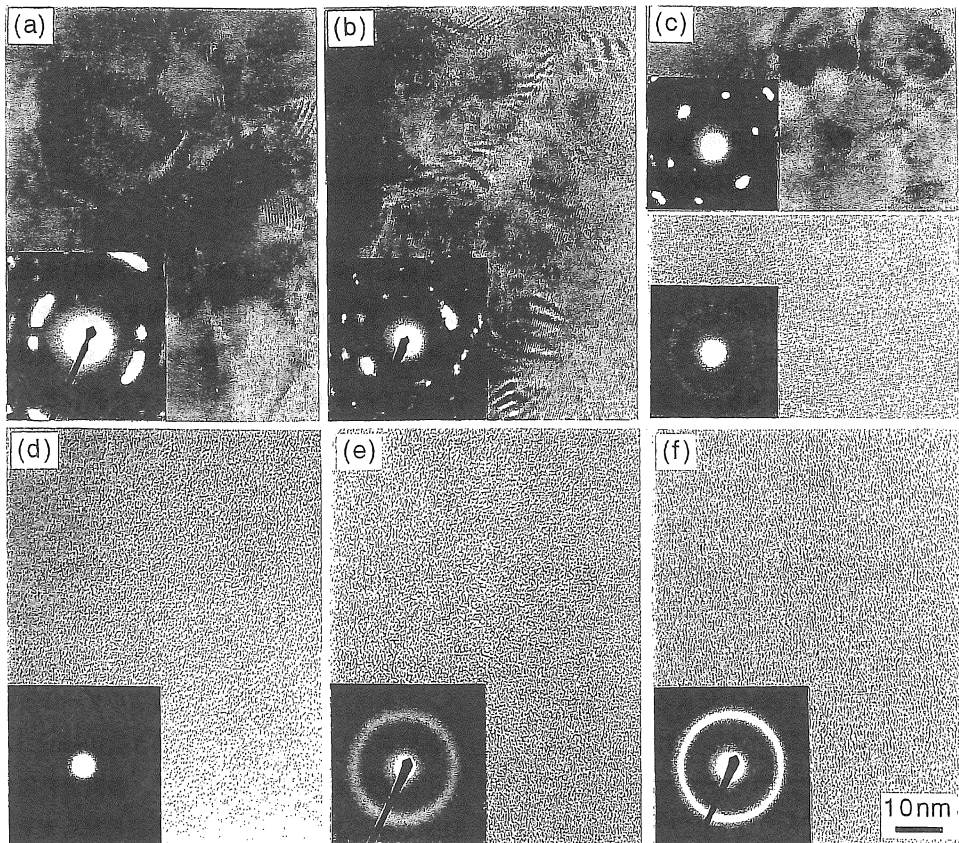


図2 種々の歪速度で加熱変形破断した金属ガラスリボンの高分解能TEM像および電子線回折図形
歪速度(a) $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, (b) $1.7 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, (c) $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, (d) $1.7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, (e) $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, (f) $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$

全伸び100%以下で破断した。

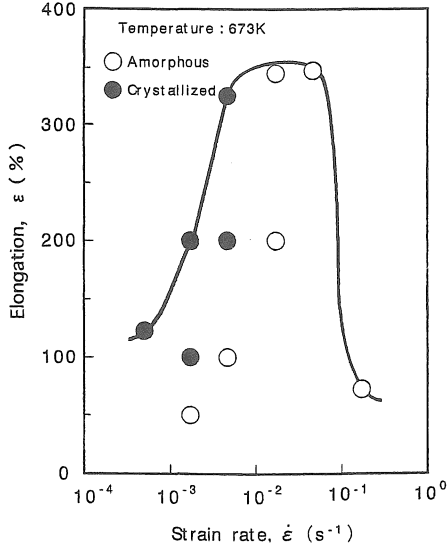


図3 種々の歪速度で加熱引張変形した金属ガラスリボンの歪量と組織の関係

図4に、種々の歪速度で変形破断したリボンの表面のSEM像を示す。アモルファス構造を保持したまま超塑性変形したリボンは、引張試験前と同様の平滑な表面をしていた(図4(c))。一方、変形過程で結晶化したリボンの表面には、引張方向に直角に微小なクラックが数多く発生し、歪速度が遅くなるほど、すなわち結晶化が進行するほどクラックのサイ

ズが増大した(図4(a), (b))。 $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ の速い歪速度で、アモルファス構造のまま100%以下の全伸びで破断したリボンの表面には、前述の微小クラックとは異なり、方向に規則性が見られないより微細なクラックが分布していた。

種々の歪速度で変形破断したリボンについて、断面の中心部付近の硬度を測定した結果を図5に示す。アモルファス構造のまま高速超塑性変形したリボン(歪速度： $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$)は、引張前(as-quench状態)と同等の約530HVという高い硬度を有していた。この値は、歪速度が遅くなるにつれて、すなわち結晶化の進行に対応して徐々に増加した。

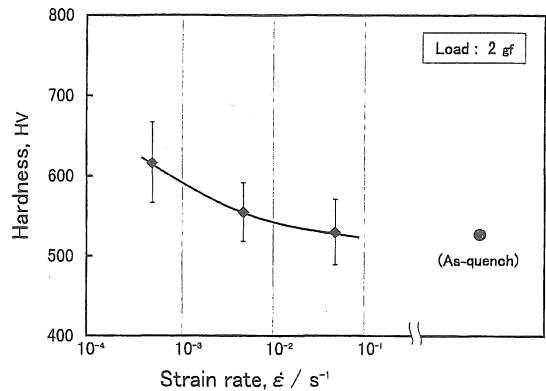


図5 種々の歪速度で加熱変形破断した金属ガラスリボン断面の硬度測定結果

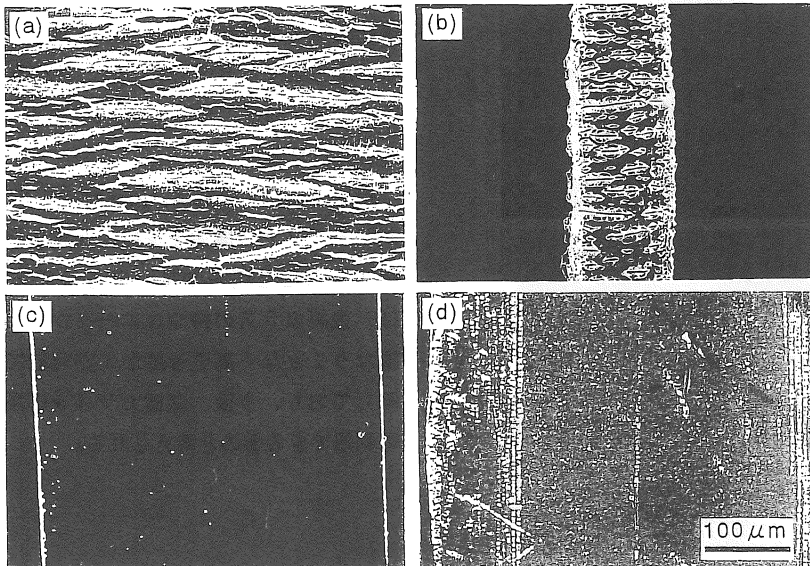


図4 種々の歪速度で加熱変形破断した金属ガラスリボンの表面のSEM像
歪速度(a) $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, (b) $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$, (c) $5 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, (d) $1.7 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$

結晶化が開始される場所を調べるために、変形破断した状態でアモルファス相領域と結晶相領域の両方が存在していたリボン（歪速度 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ）について、断面TEM観察を行った。その結果を図6に示す。リボン断面の中心部近傍（リボン内部）はアモルファス相単相で、変形前の構造が保持されていた。それに対して、リボン表面付近は大きさ30nm程度のナノ結晶相のみの組織になっていた。また、これら二つの領域の中間部分はアモルファス相とナノ結晶相が混在した組織になっていた。これらの結果から、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスの結晶化は、最初に表面から始まり、内部へ進行していくと考えることができる。

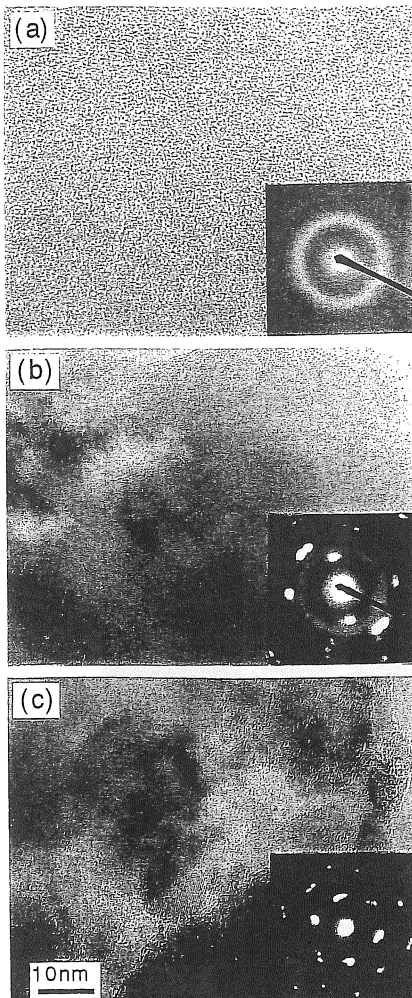


図6 歪速度 $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で加熱変形破断した金属ガラスリボンの断面TEM像および電子線回折図形
(a)中心部、(b)中間部、(c)表面部

4. 考 察

前述の実験結果をもとにして、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスの変形特性と微構造の関係は、以下のよう考えることができる。

歪速度 10^{-2}s^{-1} 台で金属ガラスリボンを加熱引張試験した場合には、図2のように約350%の大きな全伸びが得られ、アモルファス構造を保持したまま高速超塑性を示した。この高速超塑性の発現は、金属ガラスの過冷却液体状態で起こるものであり、過冷却液体の粘性流動に伴う高い変形能が原因であると考えられる。

歪速度 10^{-3}s^{-1} 台では、変形過程で結晶化がリボン表面から開始されるが、リボン内部にはアモルファス構造を持つ過冷却液体が残っているため、その高い変形能により190%~320%の比較的大きな全伸びが発生したものと考えられる。しかし、その際に表面付近から生じた結晶相は、内部に残っている過冷却液体に比べて変形能が小さいため、リボン表面に微小なクラックが発生したと考えられる。

歪速度 10^{-4}s^{-1} 台の場合には、歪量が小さな段階で結晶化がリボン内部にまで進行するため、大きなクラックが生じて全伸びが減少したと言える。

一方、 10^{-1}s^{-1} 台の速い歪速度においては、過冷却液体状態で応力緩和を伴いながら起こる均一変形よりも、応力集中が原因で引き起こされるneckingが優先的になるために、全伸びが100%以下に減少したものと考えられる。

結果的に、本研究は、Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスがアモルファス構造を保持したまま高速超塑性を発現することを明らかにしたものである。この事実は、金属ガラスの持つユニークかつ有用な諸性質を損なうことなく高歪速度加工が可能であることを意味しており、今後、金属ガラスを応用する上で有効に利用できるものと考えられる。

5. 結 論

過冷却液体領域の温度673Kで種々の歪速度において引張変形したZr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスリボンの微構造を、TEM等を用いて詳細に調べた結果、以下の結論を得た。

(1)Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅金属ガラスのアモルファス構造

は、歪速度 10^{-2}s^{-1} 台の高速超塑性変形中において保持される。この高速超塑性は、本基金属ガラスの過冷却液体状態における高い変形能がもとで生じる。高速超塑性変形後のリボン表面は平滑で、硬度も高い値（約530Hv）を示し、変形前と比較して大きな変化はない。

(2) 10^{-3}s^{-1} 以下の歪速度で引張変形した場合には、結晶化がリボン表面で起こり、内部へと進行する。この結晶化に伴って、引張方向に直角な微小クラックが変形過程でリボン表面に多数発生する。

参考文献

- 1)増本 健：アモルファス金属の基礎、オーム社、(1982).
- 2) T. Masumoto: Mater. Sci. Engng.,A181/A182 (1994),8.
- 3) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans JIM,31 (1990),17.
- 4) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Trans. JIM,36 (1995),391.
- 5) A. Peker and W.L. Johnson: Appl. Phys.Lett., 63 (1993),2342.
- 6) A.J. Drehman, A.L. Greer and D. Turnbull: Appl. Phys. Lett.,41(1982),716.
- 7) H. Kui, A.L. Greer and D. Turnbull: Appl. Phys. Lett., 45(1984)615.
- 8) A. Inoue and L.S. Gook: Mater. Trans. JIM,36(1995), 1180.
- 9)Y.Kawamura, T.Shibata, A.Inoue and T. Masumoto: Scripta Mater.,37 (1997),431.

(受理 平成11年3月20日)