日本金属学会誌 第74巻 第2号(2010)85–88

W強化Zr基金属ガラスの作製と特性評価*

寺島岳史[1]　中田一博[1]　木村久道[2]　井上明久[3]

[1]大阪大学接合科学研究所
[2]東北大学金属材料研究所
[3]東北大学

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 2 (2010), pp. 85–88
© 2010 The Japan Institute of Metals

Development of W-Reinforced Zr-Based Metallic Glass

Takeshi Terajima[1], Kazuhiro Nakata[1], Hisamichi Kimura[2] and Akihisa Inoue[3]

[1]*Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki 567-0876*
[2]*Institute for Material Research, Tohoku University, Sendai 980-8577*
[3]*Tohoku University, Sendai 980-8577*

In order to improve the mechanical properties of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass, tungsten-reinforced $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ was developed. Tungsten particles with a diameter $\phi = 100$ μm were uniformly distributed into the matrix, exhibiting good wettability with the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass matrix. Due to the extremely high melting temperature of tungsten, the tungsten particles coexisted with amorphous $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$, although a reaction layer of ZrW_2 and a crystallized matrix formed to a certain extent depending on the sample. Nevertheless, the total amount of crystallization in both the matrix and the reaction phases remained small. As the volume fraction of W was increased from 0 to 8.7%, the compressive plastic strain increased from 0 to 1.3%, and the compressive fracture strength increased from 1480 MPa to 1870 MPa. The coefficient of thermal expansion of monolithic $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ decreased from 10.4×10^{-6}/K to 8.2×10^{-6}/K in the case of the composite containing 30% W powder.

(Received September 24, 2009; Accepted October 15, 2009)

Keywords: *metallic glass, composite, tungsten, plastic deformation, thermal expansion coefficient*

1. 緒　　言

金属ガラスは転位や結晶粒界がないため同種の結晶金属と比較して強度や耐腐食性に優れ，また弾性係数が低い，凝固収縮が小さいなどの特徴を持つ．そのため多くの研究者の興味を集めまた産業応用が期待されている．金属ガラスはある特定の組成で作製した母合金を高周波誘導炉などで溶解し，その溶湯をロール法，鋳造法などで急冷，成形して作製する．現在までにMg基[1)]，Zr基[2,3)]，Fe基[4,5)]，Pd基[6,7)]，Ni基[8)]をはじめとした多数の金属ガラスが開発されている．その中でもZr基金属ガラスはガラス形成能が高く，特に$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$のガラス化臨界冷却速度は1–10 K/sである．このようなガラス形成能が高い金属ガラスの開発がcmオーダーのバルクアモルファス材の作製を可能にしている．

金属ガラスの機械的性質を改質するには異種材料と複合化するのが有効であり既に数種類の金属ガラス複合材料および複合法が開発されている[9–11)]．粉末焼結法は複合プロセスが複雑なため量産が困難であるが[12)]，ガラス転位温度付近でプロセスが進行するため急冷の必要が無く，そのため液体急冷法よりも大きなバルク材が得られる．また強化材の選択の幅が広い．一方で液体急冷法は量産が比較的容易であるが液相を経るプロセスであるため強化材の融点によっては選択が制限される．また強化材とマトリクスの反応，濡れ，分散の制御は複合化において非常に重要である．そのため近年の金属ガラス複合材料に関する研究は強度や濡れがZr基，Cu基金属ガラスに対して良好なZrC, WC, TiCなどの炭化物を強化材とした系が多い[10,11)]．これらの複合母合金はZr基やTi基などの母合金を炭素粉末と共にアーク溶解することでin-situで炭化物を生成して得る．複合母合金を液体急冷法で鋳造すれば比較的再現良く複合金属ガラスを作製できる．

本研究では$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$金属ガラスにW粉末を複合化した金属ガラス複合材料を作製してプロセスの確立と膨張係数制御や変形挙動などの特性評価を行った．

2. 実　　験

$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$母合金はそれぞれの構成元素Zr(99.9%)，Al(99.9%)，Ni(99.99%)，Cu(99.99%)をAr雰囲気中でアーク溶解して作製した．母合金はハンマーで細かく粉砕した後にふるいでϕ 150 μm程度を選別し，所定量のW粉末(純度99.9%，平均粒径ϕ 100 μm)と混合した．その後混合粉末はプレス機でペレットに成型した．作製した複合金属ガラスのW含有率はペレットに混合するWの含有率で調整するが，

* Mater. Trans. **50**(2009) 1322–1325に掲載

これらはしばしば出来上がりと数%の差異を生じる．ペレットは石英ノズル中で高周波誘導加熱により 1273 K で再溶解して 2 秒間保持する．その後溶湯を Cu 鋳型に鋳込んで棒状(φ3, L 50 mm)に成形した．溶湯温度は放射温度計で測定した．

試料の相同定は微小部 X 線回折(線源：Co K_α)で行った．組織は断面を鏡面研磨して光学顕微鏡，SEM(走査型電子顕微鏡)/EPMA(電子線プローブマイクロアナライザー)で観察した．熱物性，熱的安定性は DSC(熱示差分析)を用いて昇温速度 20 K/s で測定した．強度評価は直径 φ3，長さ 6 mm(アスペクト比[2])に加工した試験片に対し歪み速度 5×10^{-4}/s で圧縮試験を行った．膨張係数の測定は φ3, 6 mm に加工した試験片に対し TMA(熱機械分析)で行った．1 N の荷重下で 300 K から 800 K までを 20 K/s で昇温して温度–歪み曲線を得た．

3. 結果と考察

Fig. 1 は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスに 20 vol%の W を複合化した金属ガラス複合材料(20%–W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ と示す)の断面組織写真である．W 粉末はアモルファス $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクス中に均一に分散しており空孔や欠陥は観察されなかった．Fig. 2 は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスと，3.1%–および 8.7%–W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合金属ガラスの微小部 X 線回折である．作製した試料はアモルファスの $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ のハーローパターン，bcc–W, fcc–ZrW_2, bct–Zr_2Cu 相で構成されており，それ以外の不純物ピークは確認されなかった．Fig. 3 は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ と W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合材料の DSC 測定の結果である．試料は 700K 付近で金属ガラス特有のガラス転位に伴う吸熱が観察され，続いて過冷却状態から結晶相転移に伴う放熱が観察された．$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス単相のガラス転位温度 T_g，結晶化温度 T_x，過冷却温度帯域 $\Delta T(=T_x-T_g)$はそれぞれ 680, 761, 81 K であった．また W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合金属ガラスにおけるこれらの転位温度も同値であった．Fig. 4(a)と(b)に W 粉末と $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクス界面の SEM イメージと EPMA による元素線分析の結果を示す．2 μm 程度の明瞭な反応層が観察されるが W 粉末と $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスは共存していることが確認できた．反応層は ZrW_2 と帰属され，再溶解の過程で $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクスと W 強化材粉末の反応により生成したと考えられる．以上より W 粉末を複合化することによって W と $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ の界面に反応層が生成するが，$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクスは熱的に安定なアモルファスを形成していることが確認された．Fig. 5 は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ と W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合材料を圧縮したときの圧縮応力–歪み曲線である．W 含有量を 0 から 8.7%に増加すると圧縮塑性歪みは 0 から 1.3%に改質され，圧縮破断強度は 1480 MPa から 1870 MPa に増加した．Fig. 6 に 300 K のサンプル長で規格化した伸びの温度依存性を示す．300 K から 700 K に昇温するにつれ $\Delta L/L_0$ は直

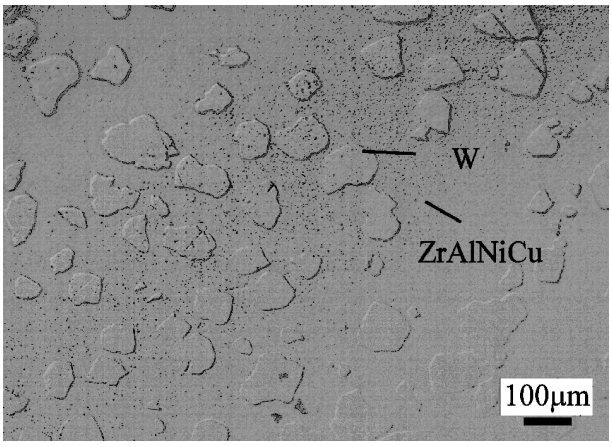


Fig. 1 Optical micrograph of the cross section of 20%–W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ metallic glass composite.

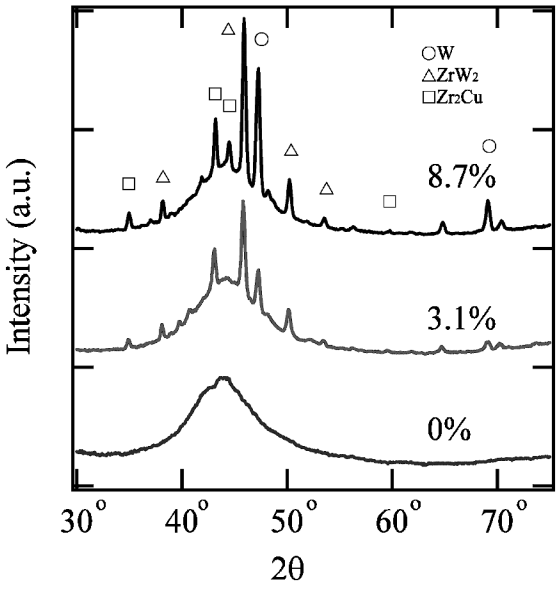


Fig. 2 Micro–focused X–ray diffraction patterns of the cross section of the W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composite. Percentages shown are volume fractions of W reinforcement.

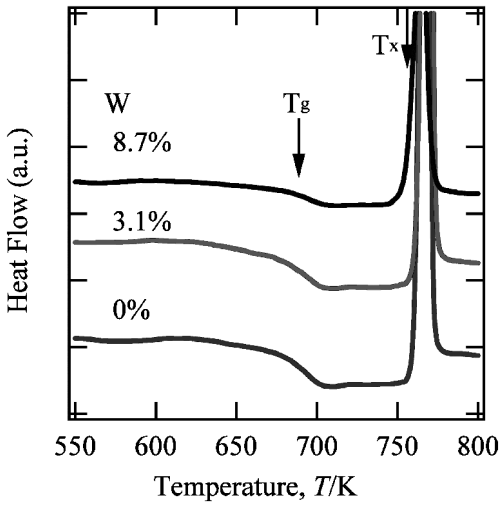
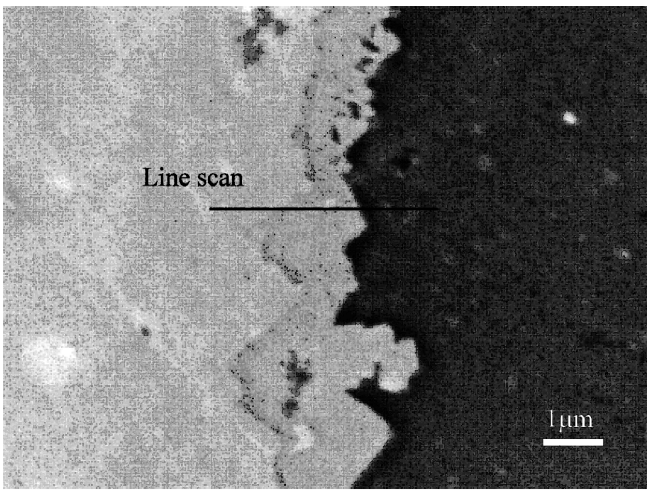
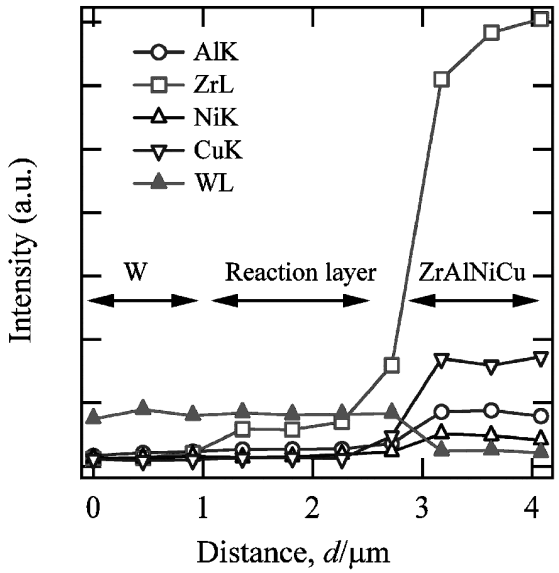


Fig. 3 Heat flow curves of W/$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composites with different volume fractions of W powder ranging between 0 and 8.7% at a heating rate of 20 K/min.



(a)



(b)

Fig. 4　(a) SEM micrograph and (b) element analysis results at the interface between a W particle and the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ matrix.

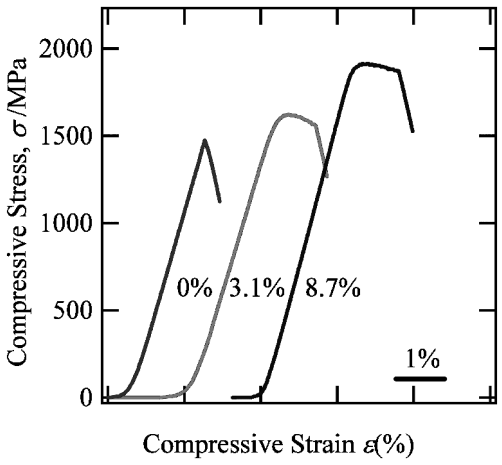


Fig. 5　Compression stress–strain curves for the monolithic $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ and the W–reinforced $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ for a strain rate of 5×10^{-4}/s.

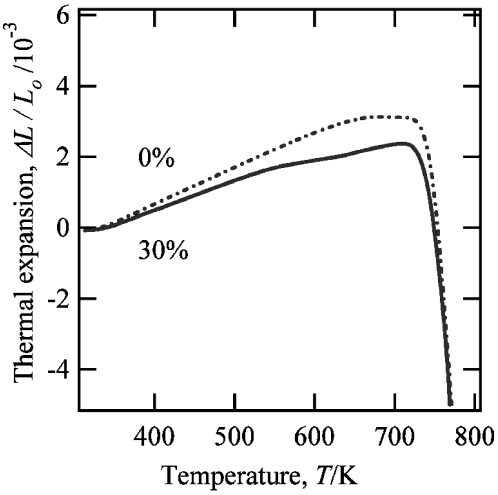


Fig. 6　Linear thermal expansion of the $W/Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ composite as normalized with respect to the initial length at 300 K. Percentages shown are volume fractions of W reinforcement.

線的に増加するが 700 K 付近で急激に減少する．これは $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスのガラス転位に伴う軟化温度と一致する．$\Delta L/L_0$ の傾きから見積もった 300 K における線膨張係数は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ が 10.4×10^{-6}/K であるのに対し 30%–$W/Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合金属ガラスは 8.2×10^{-6}/K に減少した．

本研究では複合金属ガラスの前駆体として混合粉末ペレットを作製するが，ペレット内では予め W 粉末が分散しているため溶湯の撹拌が不要である．また再溶解過程では溶解した $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ が W 粉末に浸透し，同時に界面で反応しながら複合化が進行する．その結果過剰反応や元素拡散を抑制することができ，W の混入による $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクスのガラス形成能低下を抑えることができる．

純粋な金属ガラスは破断まで弾性的に変形するのに対し，複合金属ガラスは塑性変形することが知られている．複合金属ガラスは荷重を加えて変形すると強化材粉末を起点とした微細な剪断帯が多数生成して収束する．そのため $W/Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 複合金属ガラスは圧縮応力に対し見かけ上塑性変形を示す．また圧縮強度の増加は W 粉末によって最大剪断応力面(圧縮方向に対し 45°)の剪断すべりが抑えられるためである．W 強化材粉末を $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 中に分散することで複合金属ガラスの機械的性質を改質することに成功した．

また室温付近における $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ に W を 30% 分散することで線膨張係数はから 8.2×10^{-6}/K に低下する．これは膨張係数が $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス(10.4×10^{-6}/K)の半分である W(4.5×10^{-6}/K)が 30% 含まれることに起因する．この結果はマトリクスと強化材の膨張係数を体積分率で分配(複合化則)した換算値 $\alpha_{comp}=\Sigma\,\alpha_i\,V_i=8.6\times10^{-6}$/K (但し α：膨張係数，i＝W, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$)とおおよそ一致しており等方的で欠陥や内部応力が少ないことを暗示している．

4. 結　　論

液体急冷法(鋳造)により W 強化 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラス複合材料を作製することに成功した．W 粉末は $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ アモルファスマトリクス中に均一に分散し，W 粉末と $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ マトリクス界面には ZrW_2 が生成するが互いに共存した．W 粉末を 8.7 vol%添加すると圧縮塑性歪みが 1.3%発現し，圧縮破断強度は 1480 MPa から 1870 MPa に増加した．さらに W 粉末を 30%添加することで線膨張係数を 10.4×10^{-6}/K から 8.2×10^{-6}/K に制御することに成功した．この結果は複合化則によって複合材料を構成する材料の膨張係数の比率和で見積もった値におおよそ一致しており，等方的で欠陥や内部応力が少ないことを暗示している．

本研究は文部科学省「全国共同利用附置研究所連携事業(金属ガラス・無機材料接合技術開発拠点)」の一環として行われました．ここに記して感謝を表します．

文　　献

1) M. Calin, J. Eckert and L. Schultz: Scr. Mater. **48**(2003) 653–658.
2) J. Saida, A. Deny, H. Setyawan, H. Kato and A. Inoue: Appl. Phys. Lett. **87**(2005) 151907 1–3.
3) W. H. Wang and H. Y. Bai: Mater. Lett. **44**(2000) 59–63.
4) J. Das, M. B. Tang, K. B. Kim, R. Theissma, F. Baler, W. H. Wang and J. Eckert: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 205501 1–4.
5) K. B. Kim, J. Das, F. Baier, M. B. Tang, W. H. Wang and J. Eckert: Appl. Phys. Lett. **88**(2006) 051911 1–3.
6) H. Kato and A. Inoue: Mater. Trans. JIM **38**(1997) 793–800.
7) D. G. Pan, H. F. Zhang, A. M. Wang and Z. Q. Hu: Appl. Phys. Lett. **89**(2006) 261904 1–3.
8) J. Li, L. Wang, H. F. Zhang, Z. Q. Hu and H. Cai: Mater. Lett. **61**(2007) 2217–2221.
9) T. Hirano, H. Kato, A. Matsuo, Y. Kawamura and A. Inoue: Mater. Trans. JIM **41**(2000) 1454–1459.
10) H. Fu, H. Zhang, H. Wang, Q. Zhang and Z. Hu: Scr. Mater. **52**(2005) 669–673.
11) Y. F. Sun, C. H. Shek, S. K. Guan, B. C. Wei and J. Y. Geng: Mater. Sci. Eng. A **435–436**(2006) 132–138.
12) G. Xie, D. V. Louzguine–Luzzgin, F. Wakai, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B **148**(2008) 77–81.