



アモルファス金属材料の破壊のメカニクス

木 村 博*

Mechanics of Fracture of Amorphous Metallic Materials

Hiroshi KIMURA

1. はじめに

アモルファス金属はここ 10 年来大きなポテンシャルをもつ新素材として広汎な工学的応用が試みられていると同時に、ランダム系物質の材料工学など新しい材料科学の分野におけるさまざまな新しいアプローチ法により合金の開発、性能評価、現象の機構解明が行われている。

アモルファス金属のもつ機械的な粘さは、“ガラス（無秩序）構造でどうしてもすべり変形が可能であるのか”という結晶塑性上の問題提起がなされ極めて興味深い現象であるとともに、現在の幅広い材料研究の原動力となってきた画期的な特性である¹⁾。

アモルファス合金の強度とこれに関連する変形・破壊現象はランダム原子構造と特殊な合金組成を反映して特異かつ多様であり、今までに連続体力学²⁾、自由体積理論³⁾⁴⁾、転位論⁵⁾および計算機シミュレーション⁶⁾⁷⁾の各アプローチ法により定量的な記述が試みられているが、ポリマー、結晶などに対する従来の強度学の方法論だけではその取扱いは断片的にならざるを得ない。

また強度に関する研究は広範囲にわたり、弾性変形・降伏現象から疲労・摩耗・切削などの実用特性に関するもの、更には電気・化学工学との境界領域の特性と関係するものにまで及んでいる。一方、最近の超急冷工学におけるさまざまなアモルファス物質の製造法の考案と特殊塑性加工法の導入によりアモルファス材料の形態は薄板からワイヤ・粉末およびバルク圧粉成形体へと多様化⁸⁾しており、また同時に複合材料設計の導入により材料構造は単相・単一材料から多相・複合材料へと進歩⁹⁾してきている。これらの多彩な材料においてはアモルファス特有の強度現象は更に複雑な現れ方をする。その他にも、機能特性を含めた多くの実用化研究において材料強度に関する工学的課題が未整理のまま山積にされており、品質管理のための定量的な材料評価法の確立が待たれている。

かかる状況においては、アモルファス物質の塑性変形

機構に関する学問的興味だけでなく積極的な表現を用いれば新材料であるところのアモルファス金属の材料強度学の構築が強く要請されている。筆者はアモルファス金属がマクロ的に均質な連続等方体でありかつ理想弾塑性体であることに立脚した独自のアプローチ法であるモデルメカニクス研究を提唱し、これを骨格としてさまざまな強度現象を体系化することを試みている¹⁾。本稿ではアモルファス金属の破壊に関して、モデルメカニクス研究の基本的手法と実際的なアプローチ法を概説し更に懸案となつている脆化に関する工学的課題と高強度材料開発に応用した結果について論述してみる。なおアモルファス塑性に関するモデルメカニクス研究については別の機会に譲りたい。

2. 理想弾塑性体の材料強度論とモデルメカニクス

最初にアモルファス金属におけるモデルメカニクスの考え方の骨子を述べよう。Fig. 1 はアモルファス金属の (a) 応力-歪み曲線と (b) 引張変形様式を図式的に示している。アモルファス金属の塑性変形の特徴として、連続体力学の立場からは理想塑性体（完全弾塑性体）の変形 (Fig. 1 (a)) として第一近似できることならびに

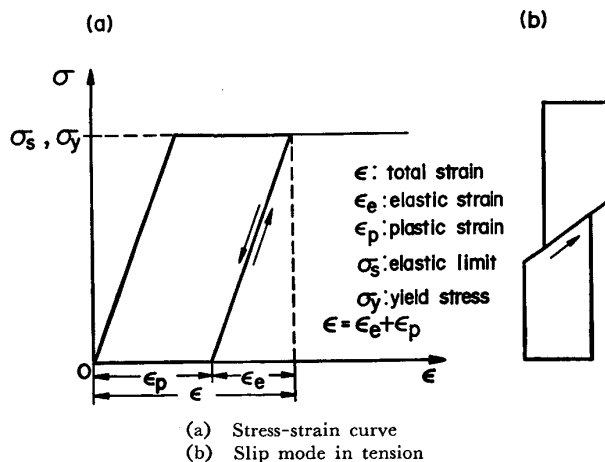


Fig. 1. Yielding in an elastic perfectly-plastic solid.

昭和 60 年 11 月 29 日受付 (Received Nov. 29, 1985) (依頼解説)

* 防衛大学校機械工学教室助教授 工博 (Department of Mechanical Engineering, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu Yokosuka 239)

少しミクロ的に見たとき非加工硬化性のためすべりによる変形が極端な不均一性 (Fig. 1 (b)) を伴うことを挙げることができる¹⁾。前者の単純性により現実の強度現象は理想的な力学系を構成できるという利点を持つが、後者の特異性によつてユニークな変形・破壊様式が出現することになり、これを取り扱うための新たな概念やパラメーターの創出を必要としている。アモルファス金属をモデル材料として使つたモデルメカニクス研究の有用性を以下に列挙しておこう。

1. 弾塑性理論、すべり線場解ならびに線形破壊力学のモデルや概念の検証。
2. 非線形力学現象の実験的定式化。
3. 塑性変形の極端な不均一性現象により生ずる新たなメカニクスや概念の創出。

3. 巨視的破壊

3.1 完全延性特性

薄板のアモルファス合金は完全密着曲げ変形が可能であり粘り材料であることがわかるが、まずこの展延性を次式で定義できる 塑性拘束係数 (L_{exp})¹⁰⁾ で定量的に評価しよう。

$$L_{exp} = \frac{P_{GY}}{\sigma_Y \cdot \pi (D/2 - a)^2} \left(= \frac{\sigma_{GY}}{\sigma_Y} \right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで P_{GY} , σ_{GY} , σ_Y はそれぞれ丸棒平面歪み試片 (周縁切欠深さ a , 直径 D) での全面降伏時の荷重と応力および一軸引張降伏応力である。Fig. 2 はアモルファス $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ 合金の環状スリット試験片における全面降伏応力と切欠深さとの関係を示している¹¹⁾。

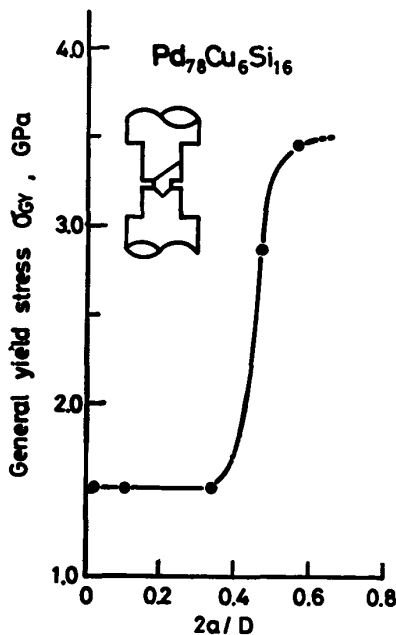


Fig. 2. Variation of the general yield stress for an amorphous $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ round specimen containing slit notch with the depth ratio ($2a/D$).

臨界切欠深さ以上の試験片では最小負荷断面である切欠部において塑性拘束変形をするが全面降伏以下では不安定破壊をおこさない。このときの全面降伏応力は浅い切欠試験片での一軸降伏応力の 2.4 倍にも達している。この値はすべり線場で求まる上限値近いことからアモルファス $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ 合金はほぼ完全延性であるとみなすことができ、しかも高強度 ($\sigma/E=1/30$, E : Young 率) を兼備する点で極めてユニークな材料である。

さて次に塑性拘束係数を次式の HILL のすべり線場解 (L_{cal})¹²⁾ と比較しておこう。

$$L_{cal} = \left\{ 1 + \frac{\pi}{2} \frac{\alpha}{2} - \frac{2\rho}{W-2a} \left(e^{-\frac{\pi-\alpha}{2}} - 1 - \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2} \right) \right\} \dots\dots\dots (2)$$

さてここで α , a , ρ は完全剛塑性体の平面歪み試片 (板幅 W) における両縁切欠きの開き角度、深さおよび曲率半径である。また (2) 式はトレスカの規準に従つた場合であり、ミーゼスの規準のときは右辺に $2/\sqrt{3}$ を掛ける。Fig. 3 は種々の α をもつアモルファス $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ 合金の環状切欠試験片の塑性拘束係数の実験値 (L_{exp}) と (2) 式から導出した値 (L_{cal}) との関係を示している¹¹⁾。 L_{exp} と L_{cal} との間には比例関係 ($L_{exp} = \beta L_{cal}$, ここで β は定数でありミーゼスの降伏条件のとき 0.85) が成立しており、完全弾塑性体であるアモルファス合金はすべり線場解のモデル材として有効であることがわかる。多軸応力下での変形でアモルファス合金は高い延性をもつことは経験的パラメーターである引抜きでの最大断面減少率 90% あるいは最大圧延率 40%¹⁾ などにより示されているが、すべり線場により塑性力学的な背景が明らかな L での高い値はこれらのパラメーターの正当性を保証しているといえる。その他、モデルメカニ

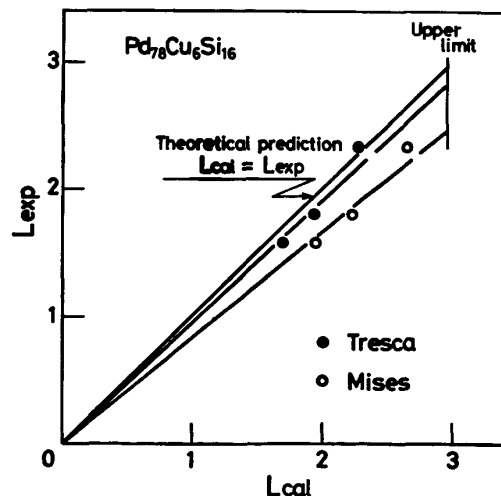


Fig. 3. For amorphous $Pd_{78}Cu_6Si_{16}$ round specimens with various circumferentially notched angle, plastic constraint factors, measured and calculated based on the slip-line field of Eq. 2 vs. general yield stress.

クス研究の有用性の(1)については切欠曲げ試験での GREEN のすべり線場解¹³⁾や単純ねじり理論¹⁴⁾の検証あるいはダイヤモンドアンビル圧縮試験での静水圧に依存した圧力分布式の導出¹⁵⁾を行つているので、興味のある方は文献を参照していただきたい。

3.2 引裂きクラック伝播の新たな公式

Fig. 1 (b) からわかるように、アモルファス合金はボイドの発生連結ではなく単一剪断面上の完全なすべり変位 (Completely slipping off) により破断する。ここで引裂き試験における剪断クラック伝播に対する筆者の理論¹⁶⁾を少し詳しく紹介することにより、完全弾塑性体のすべり破壊の概念を考察してみよう。

RIVLIN と THOMAS は単位クラックの伝播仕事として GRIFFITH の破壊表面エネルギーの概念を踏襲した引裂きエネルギー (Tearing energy, Γ) を弾性論的に定義し、Fig. 4 (a) に図示した Trouser-leg 型 (Mode III) の薄板試片の引裂き試験について定常引裂き力 (F) と板厚 (t) から求まる次の公式を提出している¹⁷⁾。

$$\Gamma = 2F/t \dots \dots \dots (3)$$

さて筆者は Γ の表面エネルギーとしての弾性論の定義から離れて、塑性仕事 (Plastic work) として取り扱うために次式のエネルギーバランス法を採用している¹⁶⁾。

$$2F \cdot dl = \Gamma \cdot dl \cdot t \dots \dots \dots (4)$$

つまり Fig. 4 (a) では、一定の引裂き力 (F) の下で $2dl$ の移動距離だけ引き裂かれたときの機械的仕事をクラック伝播の表面エネルギーとして費やされる表面仕事で相殺することによりエネルギー均衡が保たれる。

(4)式においては引裂き力を剪断クラック伝播のクライテリオンとして設定でき次式で表現しうる。

$$F = \text{constant force for crack propagation} \dots \dots (5)$$

次に(5)式の右辺に数学的記述を与えよう。Fig. 4 (b) は(5)式の破壊規準を満足する完全すべり変位による剪断クラック伝播のモデルメカニクスを図示している。ここでは剪断クラック先端に単位面積の塑性域をもつ基準試片に対して t 倍の寸法 (板厚) をもつ相似形の引裂き

試片を想定している。さて(5)式で定義した引裂き力が(任意の板厚に対し)破壊規準であるための数学的な要件は、基準試片と等倍の試片との間で F に対する相似則すなわち次の境界条件を満足することである。

$$F = t^2 F_s \dots \dots \dots (6)$$

ここで F_s は基準試片における引裂き力であり、剪断応力を τ とすれば $F_s = \tau$ となるので(6)式は実測できる外部パラメーターのみから成る次式で表現できる。

$$F = \tau t^2 \dots \dots \dots (7)$$

(7)式を(4)式に代入すると、 F を破壊のクライテリオンとした場合の引裂きエネルギーの新たな公式を導出できる。

$$\Gamma / 2 = \tau t \dots \dots \dots (8)$$

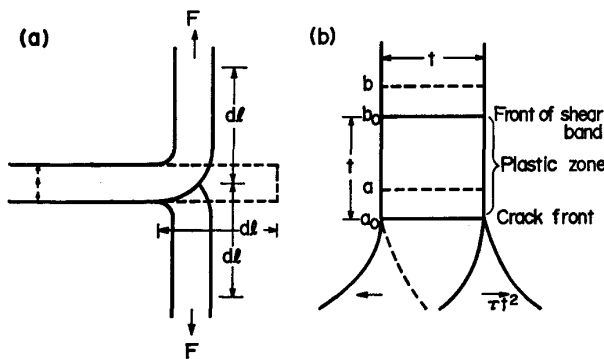
引裂きエネルギーの二つの公式である(3)式と(8)式との間の決定的な相違点は Γ の板厚依存性にみることがができる。つまり巨視的に同様な引裂きクラック伝播が起つたとしても、前者では単位クラック進行あたりの表面仕事である Γ は板厚に対し一定であるが後者では比例することになりもはや GRIFFITH 流の破壊表面エネルギーとして定義できない Fig. 5 はアモルファス $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金の引裂きエネルギーを板厚の関数として示しており、 Γ は理想弾塑性体に対する新公式の(8)式に従っている¹⁶⁾。

また(8)式を用いて図中の直線の傾きから $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 合金の剪断応力として 981 MN/m^2 (100 kg/mm^2) の値が求まる。引裂き試験はアモルファスリボン試片の破壊エネルギーと同時に降伏応力を簡便に算出できる材料試験法でもあることが理解できたとおもう。

以上モデルメカニクス研究の有用性の(3)に関する代表例を示したがアモルファス塑性については Serrated flow の理論¹⁸⁾を挙げておく。

3.3 非線形破壊現象の定式化

モデルメカニクス研究の有用性(2)は理論的解析が難



(a) The energy balance of trouser-leg test
(b) Mode mechanics which describe plastic zone with constant area creating constance force

Fig. 4. Tear test in simple extension.

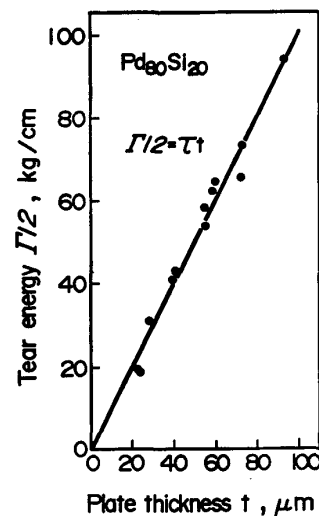


Fig. 5. Tear energy for amorphous $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ as a function of plate thickness.

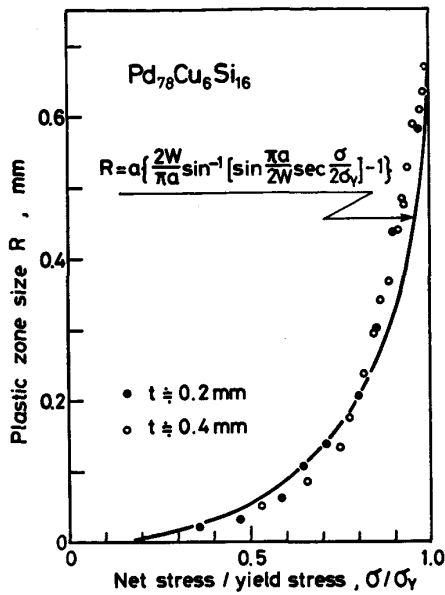


Fig. 6. Plastic zone size for plane stress single-notched specimen of amorphous $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ as a function of the ratio of net stress to the general yield stress. The solid curve is Dugdale's prediction.

解とされるいわゆる非線形破壊現象に対してモデル実験を可能にするところに真骨頂があるが、ここではアモルファス金属のさまざまな破壊現象に対する破壊力学 (Fracture mechanics) の各種パラメーターの適用範囲について述べておこう。

Fig. 6 はアモルファス $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 合金の平面応力試片における Mode III (Antiplane strain mode)¹⁹⁾での切欠先端からの塑性域寸法 (R) を外力の関数としてプロット¹¹⁾しており、 R は全面降伏まで剛塑性体に対する次式の DUGDALE モデル²⁰⁾によりほぼ記述できる。

$$R = a \left\{ \frac{W}{\pi a} \arcsin \left[\sin \left(\frac{\pi a}{2W} \right) \sec \left(\frac{\sigma}{2\sigma_Y} \right) \right] - 1 \right\} \dots \dots \dots (9)$$

さて Fig. 1 と Fig. 6 からわかるように平面歪み試片および平面応力試片では全面降伏し小規模降伏条件を満足するような低い応力レベルではもちろん不安定破壊しない。

このことは粘り急冷アモルファス合金に対して線形破壊力学の破壊靱性値 (K_{Ic}) を適用できないことを示している。一方焼鈍による脆化材あるいはバルク圧粉体には K_{Ic} は正当でありこれについては後述する。

さて '硬い' 試験機を用いてアモルファスリボン試片を引張変形したとき完全すべり破壊 {Fig. 1 (b)}²¹⁾ をするが、通常のインストロン型試験機では、Taylor instability として知られる塑性不安定現象を生じすべり破面に垂直破断からできたアモルファス特有の Vein pattern を残す¹⁾。Antiplane strain mode の平面応力試片 {Fig. 6} では塑性不安定は弾性限度内で生じやす

く引張延性も小さいことからいわゆる工学的な意味での脆性破壊をする。この破壊に対して K_{Ic} あるいは DUGDALE モデルをクライテリオンとして適用する試み²²⁾²³⁾ がなされているが、塑性不安定の開始は試験機剛性、試験片の大きさなどの境界条件に強く依存するので、 K_{Ic} を材料固有の特性値として評価することには注意を要する¹⁾。なお 'Vein' 破壊については摂動論を基にした二・三の微視的機構²⁴⁾²⁵⁾ が提案されている。

全面降伏後の変形様式については J 積分の破壊規準²⁶⁾ を適用でき、例えば平面応力試片のクラック先端での開口変位、降伏荷重の板厚依存性などを定量的に記述することやディンプル破壊を実験的に定式化することが可能である。その他非線形破壊現象を解明するためのモデル実験としては、疲労クラック伝播に対する過荷重効果²⁷⁾ あるいは R-curve の適用²⁸⁾ に関する報告などがある。

4. ミクロ破壊規準

現実起こっている局所破壊過程に対して微視的な立場からアプローチする方法を説明しよう。

4.1 臨界引張応力クライテリオンの適用

切欠きをもつ引張試験片の破壊において、臨界引張応力基準は一般的に次式で表現できる²⁹⁾。

$$\sigma_f = \sigma_{y \max} = K_{e,p} \sigma_{Flow,Y,F} \dots \dots \dots (10)$$

ここで σ_f は微視的破壊応力、 $\sigma_{y \max}$ は最大局所引張応力、 $K_{e,p}$ はそれぞれ弾性及び塑性応力集中係数、 σ は破断時の負荷応力である。

まず、モデル実験であるアモルファス $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 合金の 45° V-切欠試験片の三点曲げ変形での焼鈍 (623 K) に伴うマクロ的な脆性-延性遷移挙動を Fig. 7 に変形・破壊形態の変化を Photo. 1 に示している²⁹⁾。完全延性材料の $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ 合金の劣化では代表的なマクロ的破壊様式である次の四つの領域が出現する。I. 完全延性、II. 塑性拘束と加工硬化による全面降伏後の延性破壊、III. 塑性拘束による不安定破壊、IV. 弾性破壊。

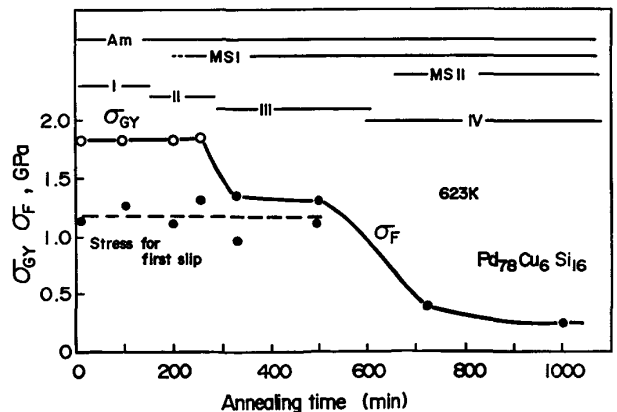


Fig. 7. General yield stress, fracture stress and stress for a first slip for amorphous $\text{Pd}_{78}\text{Cu}_6\text{Si}_{16}$ alloys in plane strain as a function of annealing time at 623K.

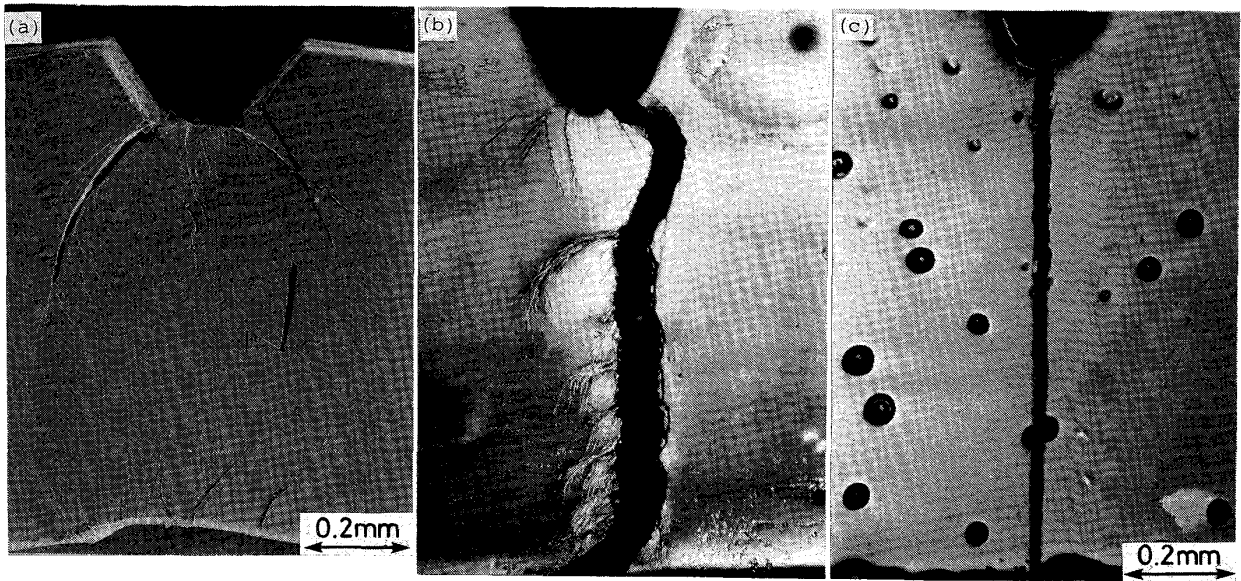


Photo. 1. Deformation and fracture patterns observed at the surface of the plane-strain specimens of Pd₇₈Cu₆Si₁₆ alloys annealed for (a) 260 min (Region II), 330 min (Region III), and (c) 720 min (Region IV).

クラックの発生・伝播はすべり線場で予測される最大の塑性拘束集中(局所引張応力)域で引張軸に垂直におこっており, 仮想的に設定した σ_f を実験的に算出しようための物理的条件を満足していることがわかる. $K_{e,p}$ はすべり線場などにより導出できるので(10)式を用いて各領域での σ_f を算定し再整理したのが Fig. 8 である. Fig. 7 でのマクロ的な脆性・延性遷移(II→III)は $K_{max} \cdot \sigma_Y$ のレベルからまた III→IV への遷移では σ_Y から σ_f が焼鈍温度とともに低下することにより出現する現象であることがわかり, 言い換えれば(10)式の有効性が十分実証されたことになる.

さて, ミクロ破壊規準を適用したとき脆化を支配する力学因子としてすべりの難易度を表す σ_Y あるいは σ_f を選択できるが, アモルファス合金の構造敏感量は σ_f であることがわかる. 破壊の力学パラメーターとして σ_f の有用性をまとめると(i)弾性破壊から非線形現象である延性破壊まで統一的に取り扱えること, (ii)破面解析からは領域II, IIIはデンプル破壊, 領域IVは擬へき開破壊であるがおおの σ_{ff} と σ_{fc} として明確に区別して定義しうること(iii)材料物性の変化ここでは準安定相などの結晶化過程と直接関連づけられることである.

4.2 薄板曲げ試片の脆性・延性遷移

薄板曲げ試験は粘さの簡便評価法として多用されており, 次式で求まる表面歪み (ϵ_f) が破壊のパラメーターとして一般的に使用されている(2).

$$\epsilon_f = t/D - t \dots \dots \dots (11)$$

ここで D は破断時における二つの平行板の面間距離である. 理想弾塑性体の曲げ変形は, 表面での降伏 (ϵ_y) 以後試験片内部の応力は σ_Y となり一定である. ϵ_f の意味は試片表面から生じる弾性破壊 (Stage I) に対して明確であるがすべりを伴いしかも試験片内部でクラックの発生がみられる弾塑性破壊 (Stage II) においてはその物理的意味は必ずしも明確ではない).

筆者は Stage I の破壊のメカニクスを構築するとき次式の臨界引張応力規準を新たに設定している³⁰⁾.

$$\sigma_f = \sigma_{yymax} = Q\sigma_Y \dots \dots \dots (12)$$

ここで Q は薄板試片内でのすべり帯先端部における塑性応力集中係数であり, 塑性歪み ϵ_p の関数である. 低温脆性をモデル化することによる Q の実験的な導出法を簡

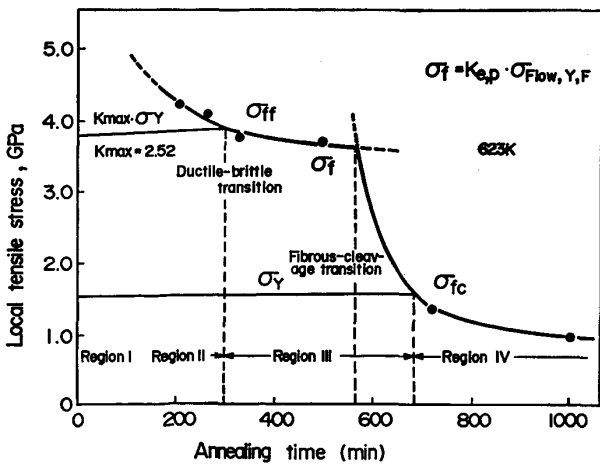


Fig. 8. Calculated microfracture stress (σ_f), maximum yield stress beneath notch root ($K_{max} \cdot \sigma_Y$) and uniaxial yield stress (σ_Y) at notch root as a function of annealing time at 623K in plane strain Pd₇₈Cu₆Si₁₆.

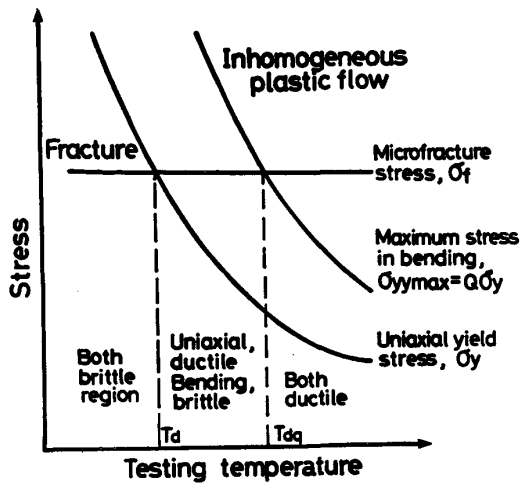


Fig. 9. Ductile-brittle transition in a low temperature regime for an Fe-based amorphous alloy.

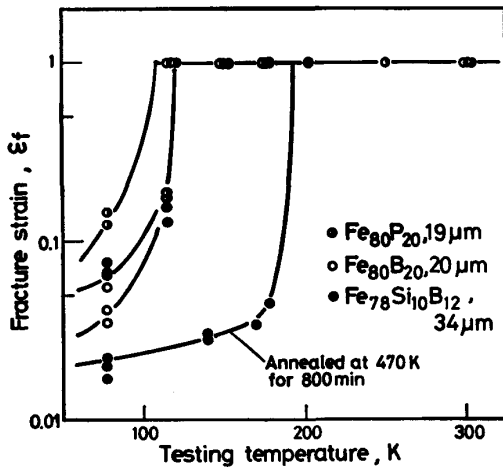


Fig. 10. Low temperature embrittlement in bent specimens of various Fe-based amorphous alloys.

単に説明しておこう。Fig. 9 には(12)式を適用したときの脆性・延性遷移のメカニクスを图示している³¹⁾。数種のアモルファス鉄合金の低温での脆化挙動をまず ϵ_f により評価した例を示しているのが Fig. 10 である。臨界引張 応力規準の 枠内では 構造変化を 起さない限り ϵ_f は試験温度 (T) によらず一定なので、鉄合金にみられる脆性・延性遷移は温度の低下に伴う σ_Y の急上昇があつてはじめて生ずることになる。Stage I での脆性・延性遷移温度 (T_{dq}) は Q_{max} に依存し一軸試験の遷移温度 (T_d) よりも高温側に上昇することになり、また σ_Y の温度依存性にも強く存することになる。また同様に ϵ_f に温度依存性 (Fig. 10) があるのは Q の大きさが曲げ変位により変化することにより生じており見掛けの現象である。ここでは一例として Fig. 11 にアモルファス $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 合金の $\epsilon_f(T)$ ³²⁾ を(12)式を基にして Q の塑性歪み (ϵ_p) 依存性を導出した。一例として解析結果のみを示しておこう³¹⁾。急冷材および焼鈍材

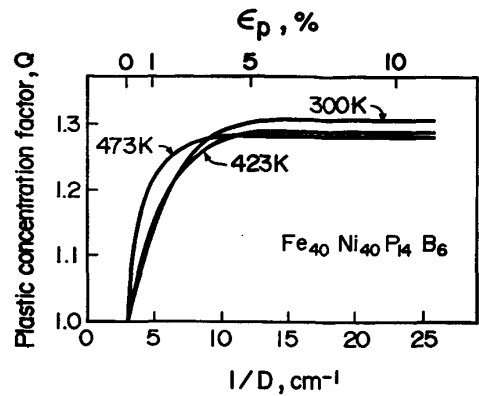


Fig. 11. Plastic stress concentration factor as a function of $1/D$, for amorphous $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ annealed at 300, 423 and 473K.

ともに Q は $1/D$ とともに 最初急激に 増大するが 1.28 ~ 1.32 の間で飽和値 (Q_{max}) に達する。鉄合金では $\epsilon_f(T)$ の挙動は大きく異なつていてもほぼ同様の $Q(1/D)$ の関数形を導出できることは Q の出現機構が共通していることならびに解析法が少なくとも Self-consistent であることを示唆している。 Q は均一変形する平面応力試片では連続体力学にない概念で今後理論的な解明が待たれるが、すべりを伴う曲げ変形でのさまざまな脆化現象に工学的な意味での適用は可能である。

5. 破壊の工学的課題と材料開発

アモルファス金属の破壊研究の意義もまた他の材料の破壊研究のそれと同様安全性の保証と高強度材料の開発にあり、この項では二、三の工学的課題を先に説明したアプローチ法により論述してみよう。

5.1 鉄合金の脆化と構造緩和

アモルファス鉄合金は結晶化温度より遙か低い温度での焼鈍で脆化する特異な現象³³⁾があり、耐用年数の長い柱上トランス用材料の実用化にとって一つの工学的課題となつている。まず、 ϵ_f を用いて鉄合金の低温焼鈍に伴う脆化現象を評価した例を Fig. 12³⁴⁾ と Fig. 13³⁰⁾ に示している。 ϵ_f で定量した脆性・延性遷移の特徴は、(i)弾性破壊 (Stage I) と弾塑性破壊 (Stage II) の two-Stage 挙動を示すこと (Fig. 12), (ii)室温では完全曲げ変形 ($\epsilon_f=1$) 可能であり延性能の差異を判別しえないが、低温 (77 K) での ϵ_f では焼鈍時間とともに非晶質短範囲構造の変化によりすでに粘りが低下していることである。このことは室温で求めた焼鈍での脆性・延性遷移温度は材料劣化の開始を表すものではないことが明白であり、 ϵ_f の変化もまた材料物性の急激な変化と対応するものでもなく破壊の力学パラメーターとしては正当ではない。完全曲げ ($\epsilon_f=1$) 以上のアモルファス鉄合金の延性の評価は低温での脆性-延性遷移温度 (T_{dq})³⁵⁾ あるいは 77 K での ϵ_f ³¹⁾ の各パラメーターにより可能であるが、しかしこれらのパラメーターは

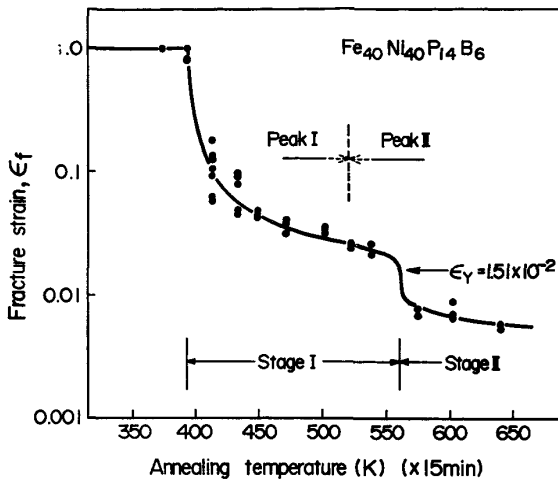


Fig. 12. Relation of surface bend strain at fracture of amorphous $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ to annealing temperature.

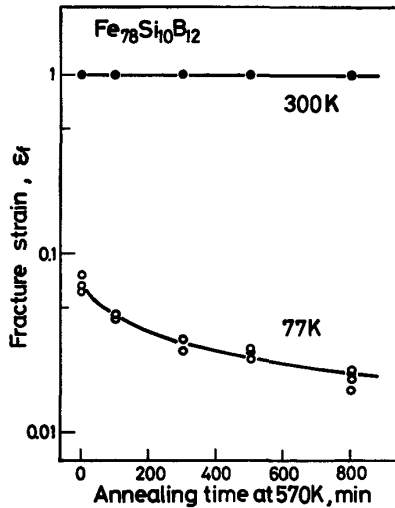
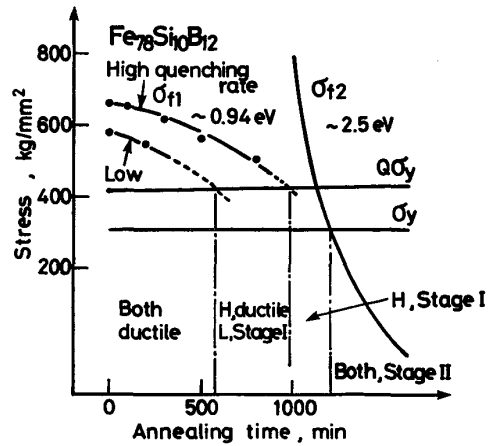


Fig. 13. Surface bend strain for amorphous $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$, measured at 77 and 300K as a function of annealing time at 470K.

4.2 項で述べた Stage I のメカニクスを適用すると Q_{max} や σ_Y の温度あるいは歪み速度依存性にも依存するので定量的議論には不十分である。次に σ_f のパラメーターによりアモルファス鉄合金の脆性-延性遷移挙動を示しているのが Fig. 14³¹⁾ である。アモルファス $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ 合金の σ_f は高冷却速度試片では低冷却速度試片に比べて高いレベルにあり、しかも焼鈍時間との関係はマスターカーブをつくらず長い焼鈍時間側にシフトしている。この解析結果により ϵ_f を使用した時の試片板厚の増大 (冷却速度の減少) による脆性・延性遷移時間の短時間側への移動³⁶⁾ の物理的背景を容易に理解でき、同様に Stage I は σ_{f1} が $Q\sigma_Y$ 以下に低下し σ_Y のレベル以上のとき出現することになり Two-stage 挙動の出現³⁷⁾³⁸⁾、高い冷却速度試片での One-stage 挙動 (Stage I の消失)³⁹⁾ をメカニクスの立場から明解に説



Two activation energies for the embrittlement of Stage I and Stage II for $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ are depicted in the figure.

Fig. 14. Ductile-brittle transition in an annealing induced embrittlement for an Fe-base amorphous alloy. The derived σ_f for a low quenching sample and a high quenching sample for $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ sample are included.

明できる。

さて ϵ_f については内耗⁴⁰⁾、電気抵抗⁴¹⁾、密度³⁸⁾、 T_{dq} とは示差熱量³⁵⁾ により関連づけが試みられているが、脆化のパラメーター σ_f によりはじめて材料物性の変化と結びつけて定量的議論ができる。 $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ 合金における不可逆過程構造緩和は組成的短範囲構造の変化が生ずる低温側の Peak I と幾何学的構造変化である高温側の Peak II からなりそれぞれの活性化エネルギー 0.94 と 1.8 eV は、Stage I と Stage II で求めた脆化の活性化エネルギー 0.94 と 2.47 eV とはほぼ一致している (Fig. 14)³⁴⁾。また $\epsilon_f=1$ 以上の領域 (Fig. 14) や Stage I での σ_{f1} の低下量は Peak I の全エンタルピー量の関数³¹⁾³⁴⁾ として明確に表せうることからも、脆化の Kinetics は構造緩和の Kinetics と一致していることが結論づけられる。細かな 'Vein' 破面を呈する Stage I の破壊機構については内部応力の減少³⁴⁾、Reversal slip⁴²⁾ あるいはすべり帯内の Free volume 量³⁵⁾ によつても議論されている。

5.2 バルク圧粉成形体の強度

衝撃圧着、温間圧接などの塑性加工法⁴³⁾あるいは固相反応法⁴⁴⁾によるアモルファスバルク材の作製は超急冷工学における最近の一つ研究動向であり、バルク材でのさまざまな破壊の問題が大きくクローズアップされてきている。ここでは一例として衝撃圧着により成形したアモルファス $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ のバルク材の破壊靱性値 (K_{Ic}) を処理温度 (衝撃直後の試片内に残留した熱で衝撃圧力が大きなほどその温度は高い) との関係として示してある (Fig. 15)⁴⁵⁾⁴⁶⁾。このプロットはアモルファスバルク圧粉体での衝撃圧力の増大に伴う靱性劣化は焼鈍に伴うバルク試片内部での構造緩和が主原因であり、接合部での界面結合力は十分強固であることを示している。

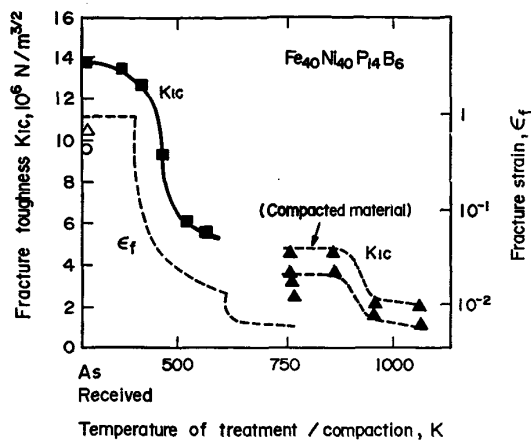


Fig. 15. Fracture toughness (K_{Ic}) for dynamically compacted amorphous $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ specimens, comparing K_{Ic} and ϵ_f for annealed ribbon and as-cast ribbon.

また、バルク材の K_{Ic} は図中の ϵ_f と同様の Two-stage 挙動であり、前述した脆化機構がこの場合もあてはまると考えられる。

5.3 粒子強化急冷金属基複合材料の開発

最近、筆者はアモルファス相中に超硬物質の粒子を人工的に分散した複合材料を開発しており、その弾性率 (E) と降伏強度 (σ_{Yc}) に対しそれぞれ次式の体積率 (V_f) を関数とする混合則と粒子強化則を設定している⁴⁷⁾。

$$E = E_m(1 - V_f) + E_p V_f \dots\dots\dots (13)$$

$$\sigma_{Yc} = \sigma_Y [1 + V_f (E_p/E_m - 1)] \dots\dots\dots (14)$$

ここで E_p , E_m はおのおの第二相粒子とマトリクスの弾性率である。弾性率が(13)式に従うということはアモルファスマトリクスと第二相粒子との界面結合力は理想的なほど大変強いことを示唆しており、急冷金属基複合材料は将来有望な高強度材料である。実際 18.2% V_f の WC を分散したアモルファス $\text{Ni}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金基複合材料の曲げ変形での σ_{Yc} は (14)式に従い非分散合金の約 2.2 倍の 430 kg/mm^2 のレベルに達しており⁴⁸⁾⁵⁰⁾、塑性力学の立場からは粒子体積率の増加とともにどこまでも降伏強度を増大できる画期的な強化法であるといえる。Fig. 16 はホットプレス法により圧粉成形した WC, W/Ni₇₅Si₈B₁₇ 合金のバルク複合材料の圧縮破壊強度を体積率の関数として示している⁴⁹⁾。バルク複合材料の破壊強度は非分散材に比べて増大しており σ_{Yc} を σ_f に置換した(14)式により表現できる。このことは粒子とマトリクスとの界面は破壊の核として働かないことはもちろん、圧接界面での剥離破壊も Griffith タイプのクラックではなく塑性変形に支配されていることを示唆している。このように複合粉末を使用したバルク成形法は高強度高靱性材料の新規な開発である可能性をもっている。次に(14)式を破壊の立場からみたときの課題を挙げておこう。粒子分散制御上からは、(i)一部凝集粒子間での

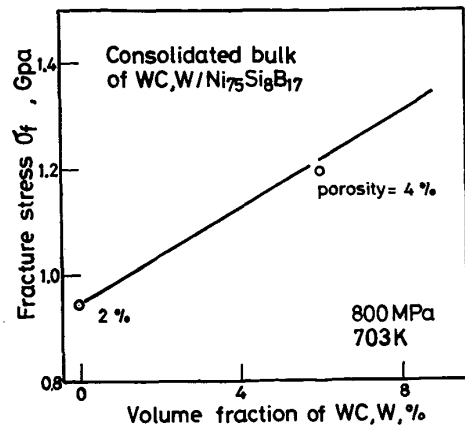


Fig. 16. Compressive fracture stress for a consolidated bulky specimen of amorphous $\text{Ni}_{75}\text{Si}_8\text{B}_{17}$, dispersed with particles of WC and W.

クラックの発生、(ii) 試片表面にある粒子の弾性応力集中割れなどの課題がある⁹⁾。また、(14)式のマクロ破壊規準は σ_{Yc} の上限を定めており、例えばアモルファス $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ 合金の σ_f は 6380 MN/m^2 (650 kg/mm^2) (Fig. 14) でありこれ以上の σ_{Yc} は望めないことになる⁵⁰⁾。その他に二相構造をもつアモルファス材料の破壊の要因としては析出粒子の硬さのクラック伝播への影響⁵¹⁾、すべり帯と第二相粒子との相互作用の効果⁵²⁾などが挙げられる。

広汎な意味での複合材料研究としては、アモルファス合金の連続繊維を内蔵したコンクリート系⁵³⁾あるいはプラスチック系⁵⁴⁾複合材料の繊維強化則などが提案されている。

本稿では取り上げなかつたが実用特性である摩擦⁵⁵⁾、切削⁵⁶⁾のメカニクス研究についても報告されており、この方面の基礎研究の領域も拡大している。

6. おわりに

新素材の材料強度に対応したアプローチ法の創出を目指すという立場から、本稿ではアモルファス金属について筆者が提唱しているモデルメカニクス研究の基本的手法と破壊現象を体系化する試みを紹介した。超急冷工学ではアモルファス合金の機能性薄板材料から非平衡相、超微細粒組織などの構造用大型バルク材料へ、またアモルファス材料は金属からセラミックスなどの無機、有機材料の強度材料に拡大しており、これらの新規なアモルファス材料あるいは超急冷凝固材料の広汎な研究者にとって本稿で述べた方法論が参考になれば幸いである。

文 献

- 1) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Amorphous Metallic Alloys, ed. by F. E. LUBORSKY, London (1983), p. 187 [Butterworths]
- 2) L. A. DAVIS: Metallic Glasses, Metal Park, Ohio, ed. by J. J. GILMAN and H. J. LEAMY (1978),

- p. 190 [ASM]
- 3) A. S. ARGON: J. Phys. Chem. Solids, 43 (1982), p. 945
 - 4) F. SPAEPEN and A. I. TAUP: 文献 1) p. 231
 - 5) J. C. M. LI: 文献 2) p. 224
 - 6) P. CHAUDHARI, F. A. SPAEPEN and P. J. STEINHARDT: Glassy Metals II, ed. by H. BECK and H.-J. GÜNTHERODT, Berlin (1983), p. 127 [Springer-Verlag]
 - 7) V. VITEK, D. SROLOVITZ and T. EGAMI: Amorphous Materials, ed. by V. VITEK, Pennsylvania (1983), p. 333 [Metal. Soc. AIME]
 - 8) 増本 健: 日本金属学会会報, 23 (1984), p. 739
 - 9) 木村 博, 増本 健: 金属, 54 (1984), p. 12, 2
 - 10) 例えば J. F. KNOTT: Fundamentals of Fracture Mechanics, London (1974) [Butterworths]
 - 11) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Metall. Trans., 14 (1983), p. 709
 - 12) R. HILL: The Mathematical Theory of Plasticity, Oxford (1950) [Clarendon Press]
 - 13) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Acta Metall., 28 (1980), p. 1663
 - 14) H. KIMURA and T. MASUMOTO: 投稿中
 - 15) H. KIMURA, D. G. AST and W. A. BASSETT: J. Appl. Phys., 53 (1982), p. 3523
 - 16) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Phil. Mag., A44 (1981), p. 1005
 - 17) R. S. RIVLIN and A. G. THOMAS: J. Polym. Sci., 10 (1953), p. 291
 - 18) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Acta Metall., 31 (1983), p. 231
 - 19) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Scr. Metall., 9 (1975), p. 211
 - 20) D. S. DUGDALE: J. Mech. Phys. Solids, 8 (1960), p. 100
 - 21) T. MURATA, T. MASUMOTO and M. SAKAI: Proc. 3rd Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, London, ed. by B. CANTOR, The Metal Society, 11 (1978), A401
 - 22) L. A. DAVIS: Metall. Trans., 10A (1979), p. 235
 - 23) Y. WAKU and T. MASUMOTO: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, ed. by T. MASUMOTO and K. SUZUKI, Japan Inst. Met., II (1982), p. 1385
 - 24) F. SPAEPEN: Acta Metall., 23 (1975), p. 615
 - 25) A. S. ARGON and M. SALAMA: Mater. Sci. Eng., 23 (1976), p. 219
 - 26) J. R. RICE: Fracture, ed. by H. IIEBOWITZ, New York (1963) [Academic press]
 - 27) T. K. CHAKI and J. C. M. LI: Scr. Metall., 18 (1984), p. 703
 - 28) W. HENNING, M. CALVO and F. OSTERSTOCK: J. Mater. Sci., 20 (1985), p. 1889
 - 29) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Acta Metall., 28 (1980), p. 1677
 - 30) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Rapidly Quenched Metals, ed. by S. STEEP and H. WARLIMONT, 11 (1985), p. 1373 [Elsevier Science Publishers B. V.]
 - 31) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Mechanical Behavior of Rapidly Solidified Materials, ed. by S. M. L. SASTRY and B. A. MACDONALD (1986), p. 71 [Warrendale, PA]
 - 32) D. J. KRENITSKY and D. G. AST: Mater. Sci., 14 (1979), p. 275
 - 33) T. MASUMOTO and H. KIMURA: J. Inst. Met., 39 (1975), p. 133
 - 34) H. KIMURA and D. G. AST: Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals, Sendai, ed. by T. MASUMOTO and K. SUZUKI, Japan Inst. Met., I (1982), p. 475
 - 35) T. W. WU and F. SPAEPEN: 文献 31)
 - 36) R. GERLING and R. WAGNER: Scr. Metall., 17 (1983), p. 1129
 - 37) F. E. LUBORSKY and J. L. WALTER: J. Appl. Phys., 47 (1976), p. 3638
 - 38) L. A. DAVIS, R. RAY, C.-P. CHOU and R. C. O'HANDLEY: Scr. Metall., 10 (1976), p. 541
 - 39) G. C. CHI, H. S. CHEN and C. E. MILLER: J. Appl. Phys., 49 (1978) 3, p. 1715
 - 40) D. DENG and A. S. ARGON: 文献 30)
 - 41) K. KOMATSU, K. MATUSHITA and R. YOKOTA: J. Mater. Sci., 20 (1985), p. 1375
 - 42) X. CAO and J. C. M. LI: Acta Metall., 33 (1985), p. 499
 - 43) 例えば S. A. MILLER: 文献 1) p. 506
 - 44) R. B. SCHWARZ and W. L. JONSON: Phys. Rev. Letters, 51 (1983), p. 415
 - 45) D. G. MORRIS: J. Mater. Sci., 14 (1980), p. 215
 - 46) D. G. MORRIS: J. Mater. Sci., 17 (1982), p. 1789
 - 47) H. KIMURA, B. CUNNINGHAM and D. G. AST: 文献 23), p. 1385
 - 48) H. KIMURA and T. MASUMOTO: J. Non-cryst. Solids, 62 (1984), p. 835
 - 49) H. KIMURA, T. MASUMOTO, M.-N. MYUNG and S. FURUKAWA: Rapidly Solidified Materials, ed. by P. W. LEE and R. S. CARBONARA (1986), p. 303 [ASM]
 - 50) H. KIMURA and T. MASUMOTO: Sci. Rep. RITU, A32 (1985), p. 249
 - 51) P. G. ZIELINSKY and D. G. AST: Acta Metall., 32 (1984), p. 397
 - 52) D. G. MORRIS: J. Mater. Sci., 20 (1985), p. 331
 - 53) A. LUC and F. PASCAL: 文献 23) p. 1407
 - 54) A. FELS, E. HORNBOBEN and K. FRIEDRICH: J. Mater. Sci. Lett., 3 (1984), p. 639
 - 55) D.-H. LEE and J. E. EVETTS: Acta Metall., 32 (1984), p. 1035
 - 56) K. UEDA, T. SUGITA and H. INO: 文献 23) p. 1391