

Zr 基金属ガラスの塑性変形性と 精密成形加工に関する研究

平成 27 年 3 月

山田 昌弘

目 次

第 1 章	序 論	1
第 2 章	Zr-Cu-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と熱的特性の 組成依存性	7
2. 1	緒 言	7
2. 2	実験方法	7
2. 2. 1	試料作製	7
2. 2. 2	粘度測定	9
2. 3	実験結果	10
2. 3. 1	T_g , T_x および ΔT_x の合金組成依存性	10
2. 3. 2	過冷却液体粘度の合金組成依存性	13
2. 3. 3	結晶化後の析出相の合金組成依存性	16
2. 4	考 察	19
2. 5	結 論	20
第 3 章	Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と熱的特性の 組成依存性	23
3. 1	緒 言	23
3. 2	実験方法	24
3. 2. 1	試料作製	24
3. 2. 2	粘度測定	24
3. 3	実験結果	25
3. 3. 1	T_g , T_x および ΔT_x の合金組成依存性	25
3. 3. 2	過冷却液体粘度の合金組成依存性	29
3. 4	考 察	32
3. 4. 1	Zr 含有率が 65 at% の合金における巨大な ΔT_x の発現	32
3. 4. 2	過冷却液体粘度との関連性	38

3.5	結 論	41
第4章	高 Zr 含有率を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの 塑性変形特性	47
4.1	緒 言	47
4.2	実験方法	47
4.3	実験結果	48
4.3.1	高 Zr 含有率を有する合金のガラス形成能と熱的特性	48
4.3.2	高 Zr 含有率を有する合金の過冷却液体粘性	54
4.3.3	圧縮変形性に及ぼす Zr 含有率の影響	55
4.4	考 察	60
4.4.1	セレーション流動に及ぼす Zr 含有率の影響	60
4.4.2	せん断帯近傍の組織	62
4.5	結 論	64
第5章	Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形能に及ぼす Au 添加の影響	69
5.1	緒 言	69
5.2	実験方法	70
5.3	実験結果	72
5.3.1	I相析出に及ぼす Au 添加の影響	72
5.3.2	圧縮変形性に及ぼす Au 添加の影響	77
5.3.3	Au 添加合金の引張変形性	83
5.4	考 察	87
5.4.1	巨視的な塑性変形挙動	87
5.4.2	セレーション流動に及ぼす Au 添加の影響	88
5.4.3	せん断帯内部の温度	93
5.5	結 論	96
第6章	Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスの機械的特性に及ぼす ナノ結晶分散効果	103
6.1	緒 言	103

6.2	実験方法	104
6.3	実験結果	105
6.3.1	HPT に使用する合金の決定	105
6.3.2	HPT による構造変化	108
6.3.3	ナノ析出物分散合金の機械的特性	111
6.4	考 察	118
6.4.1	HPT によるナノ準結晶等の析出分散	118
6.4.2	機械的特性に及ぼすナノ析出物分散効果	118
6.5	結 論	119
第7章	Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの精密成形加工	123
7.1	緒 言	123
7.2	実験方法	124
7.3	実験結果	125
7.3.1	過冷却温度における成形加工	125
7.3.2	常温における成形加工	126
7.4	考 察	127
7.4.1	被加工材の化学反応性	127
7.4.2	常温成型加工に影響する因子	128
7.5	結 論	130
第8章	Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの中性子照射 による衝撃特性変化	135
8.1	緒 言	135
8.2	実験方法	136
8.3	実験結果	137
8.3.1	熱処理による衝撃特性変化の合金組成依存性	137
8.3.2	中性子照射による衝撃特性変化の合金組成依存性	143
8.4	考 察	149
8.4.1	衝撃塑性変形性に影響する因子	149
8.4.2	熱処理および中性子照射による構造変化	151

8.5	結 論	154
第9章	総 括	159
本研究に関する発表論文		165
謝 辞		167

第 1 章 序 論

金属ガラスは、結晶化温度以下でガラス転移を示すアモルファス金属である¹⁻⁴⁾。アモルファス金属の起源は不明であり、1947 年の Brenner ら^{5, 6)}による Ni-P, Co-P めっき膜の作製や、1954 年の Buckel ら^{7, 8)}による Bi, Ga の低温真空蒸着膜の作製が初期の例として知られている。1960 年頃に、Duwez ら⁹⁻¹¹⁾によって、Au-Si 系等の合金を融液状態から急冷するとハロー状の X 線回折像が得られることが報告されており、Turnbull^{12, 13)}によって、金属におけるアモルファス相の存在が熱力学的に予想されている¹⁻³⁾。1970 年頃になると、作製技術の進歩により、アモルファス金属が高強度・高靱性等を有することが明らかとなり、1980 年代後半以降に、井上らにより、Ln (希土類金属) 基や Zr 基等でバルク状のアモルファス金属 (バルク金属ガラス) が開発されたことから、その物性や実用化に関する研究が積極的に実施されてきている^{14, 15)}。

今日では、多組成の金属ガラスが開発されており、Pd 基、Zr 基等の過冷却液体状態が極めて安定な合金においては、センチメートルスケールの大形状のバルク材の作製や、Si に代わる高強度の微細構造成形材としての応用に関する研究が遂行されている¹⁶⁻²⁸⁾。こうした研究として、ガラス形成能の向上や、精密成形性の向上は重要であり、高安定かつ低粘度な過冷却液体の形成、さらには、常温で加工する場合においては高延性化が求められている。

Zr 基金属ガラスの常温での塑性変形は、局所的なせん断帯の運動により脆性的に生じ、応用において制限が生じている。破面にはベインパターンが観察されることから、せん断帯内部では温度が上昇し、過冷却液体が形成され、粘度が急激に低下している²⁹⁻⁴⁰⁾。したがって、せん断帯内部における粘度低下の抑制が、塑性変形能の改善に有効と考えられる。

本研究では、Zr 基金属ガラスの精密成形性の改善を目的とした。本論文は以下に示す各章によって構成されている。

第 1 章は、序論である。

第 2 章では、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの熱的特性と過冷却液体粘度の組成依存

性について調べた結果と、これら合金の構造と過冷却液体粘性との関連性について検討した結果を述べた。

第 3 章では、Zr-Cu-Al 系金属ガラスよりもガラス形成能が高く、応用に有利な Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおいて、熱的特性と過冷却液体粘度の組成依存性を調べた結果と、過冷却温度幅 (ΔT_x) と過冷却液体構造との関連性について検討した結果を述べた。さらに、過冷却温度での精密成形に適した組成を決定した。

第 4 章では、高延性を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスを開発する目的で、65 at% 以上の高 Zr を含有する合金の作製と、それら合金の圧縮試験結果を述べた。さらに、応力-ひずみ曲線に見られるセレーション流動の解析と破断面近傍組織の透過型電子顕微鏡観察を行い、高延性を有する合金の塑性変形機構について検討した結果を述べた。

第 5 章では、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスのさらなる塑性変形能の改善を目指し、高 Zr を含有する合金に微量の Au を含有させ、変形中のせん断帯内部におけるナノスケールの準結晶の析出を促し、変形抵抗の増大を図った結果について述べた。さらに、圧縮応力-ひずみ曲線に見られるセレーション流動の解析から、塑性変形能とせん断帯内部に形成された過冷却液体の流動性との関連性について検討した結果を述べた。

第 6 章では、ナノ結晶を高密度に分散させた Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスの機械的特性について調べ、金属ガラスの機械的特性に及ぼすナノ結晶の分散効果について検討した結果を述べた。

第 7 章では、最適組成を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却温度と常温でのナノ・マイクロスケール成形を、Ni-W 製の高強度金型を用いて試み、形状転写性とそれらに影響する因子について検討した結果を述べた。

第 8 章では、高 Zr を含有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスが高延性を示し、高温および放射線照射環境下で利用される材料としての応用が期待されることから、本系合金の衝撃特性に及ぼす熱処理と中性子照射の影響について調べた結果を述べた。さらに、熱処理温度と照射量に依存して、衝撃特性の合金組成依存性が大きく変化することが明らかとなったことから、使用環境に適した合

金設計の指針について述べた。

第 9 章は、本研究結果の総括である。

【参考文献】

- 1) T. Masumoto: Bull. Japan Inst. Metals, **30**, (1991) 375-382.
- 2) T. Masumoto: Bull. Japan Inst. Metals, **37**, (1998) 339-346.
- 3) T. Masumoto: Bull. Japan Inst. Metals, **40**, (2001) 925-928.
- 4) A. Inoue: OYO BUTURI, **67**, (1998) 1176-1180.
- 5) A. Brenner and G. Riddell: J. Res. Natn. Bur. Stand., **39**, (1947) 385-395.
- 6) A. Brenner, D. E. Couch and E. K. Williams: J. Res. Natn. Bur. Stand., **44**, (1950) 109-122.
- 7) W. Buckel and R. Hilsch: Z. Physik., **138**, (1954) 109-120.
- 8) W. Buckel: Z. Physik., **138**, (1954) 136-150.
- 9) W. Klement, Jr., R. H. Willens and P. Duwez: Nature, **187**, (1960) 869-870.
- 10) H. L. Luo and P. Duwez: Appl. Phys. Lett., **2**, (1963) 21.
- 11) P. Duwez, R. H. Willens and R. C. Crewdson: J. Appl. Phys., **36**, (1965) 2267-2269.
- 12) D. Turnbull: J. Chem. Phys., **29**, (1958) 1049-1054.
- 13) D. Turnbull: J. Chem. Phys., **31**, (1959) 1164-1169.
- 14) T. Masumoto: Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan, **15**, (1976) 194-202.
- 15) A. Inoue: Bulletin of the Japan Institute of Metals Materia Japan, **36**, (1997) 926-929.
- 16) A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura: Mater. Trans., JIM, **38**, (1997) 179-183.
- 17) Y. Yokoyama, E. Mund, A. Inoue and L. Schultz: J. Phys., Conf. Series, **144**, (2009) 012043.
- 18) Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi and A. Inoue: J. Alloy. Compd., **434-435**, (2007) 97-101.

- 19) M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, (2007) 149-154.
- 20) W. Zhang, H. Guo, M. W. Chen, Y. Saotome, C. L. Qin and A. Inoue: Scr. Mater., **61**, (2009) 744-747.
- 21) K. Takenaka, N. Togashi, N. Nishiyama and A. Inoue: Intermetallics, **18**, (2010) 1969-1972.
- 22) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Togashi, H. Miura, N. Saidoh and A. Inoue: Intermetallics, **18**, (2010) 1983-1987.
- 23) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, M. Futamoto, Y. Saotome and A. Inoue: J. Alloy. Compd., **509S**, (2011) S145-S147.
- 24) Y. Fukuda, Y. Saotome, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **52**, (2011) 239-242.
- 25) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: Japan Soc. Mech. Eng. C, **65**, (1999) 2080-2086.
- 26) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue: J. Mater. Proc. Technol., **113**, (2001) 64-69.
- 27) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: J. Alloy. Compd., **484**, (2009) 118-122.
- 28) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: J. Japan Inst. Metals Mater., **78**, (2014) 90-97.
- 29) F. H. D. Torre, D. Klaumünzer, R. Maaß and J. F. Löffler: Acta Mater., **58**, (2010) 3742-3750.
- 30) S. X. Song and T. G. Nieh: Intermetallics, **19**, (2011) 1968-1977.
- 31) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert: Acta Mater., **60**, (2012) 4160-4171.
- 32) H. S. Chen: Appl. Phys. Lett., **29**, (1976) 328-330.
- 33) H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson: J. Mater. Res., **11**, (1996) 503-511.

- 34) W. J. Wright, R. B. Schwarz and W. D. Nix: Mater. Sci. Eng, **A319-321**, (2001) 229-232.
- 35) C. J. Gilbert, J. W. Ager III, V. Schroeder and R. O. Ritchie: Appl. Phys. Lett., **74**, (1999) 3809-3811.
- 36) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: Nature Mater., **5**, (2006) 15-18.
- 37) H. Zhang, G. subhash and S. Maiti: J. Appl. Phys., **102**, (2007) 043519.
- 38) K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, A. LeMoulec, F. Charlot, A. R. Yavari, K. Chornokhvostenko, E. Tabachnikova, G. A. Evangelakis, D. B. Miracle, A. L. Greer and T. Zhang: Appl. Phys. Lett., **93**, (2008) 031907.
- 39) Y. Q. Cheng, Z. Han, Y. Li and E. Ma: Phys. Rev. B, **80**, (2009) 134115.
- 40) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **75**, (2011) 569-574.

第2章 Zr-Cu-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と熱的特性の組成依存性

2.1 緒 言

Zr 基金属ガラスは広い過冷却温度幅を有しており、この温度領域での変形性を利用した精密成形加工に関する研究が進められている^{1,2)}。このような加工においては、金属ガラスの熱的特性と過冷却液体状態での粘性を知ることが重要である。

一方、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの熱的特性や機械的特性は組成に依存して大きく変化する。すなわち、Zr 含有率が高くなると、延性が向上し、構造緩和による脆化が抑制される等の報告がなされている³⁻⁵⁾。これらは、Zr 含有率に依存して凝固前の過冷却液体の構造が変化するために生じていると考えられる。また、近年では、金属ガラスの塑性変形中に生ずるせん断帯の内部で過冷却液体が形成され、その流動が変形挙動に影響することが考察されている⁶⁻⁹⁾。したがって、金属ガラスの機械的特性を理解するためにも、過冷却液体の粘性を明らかにする必要がある。

本研究では、Zr-Cu-Al 系金属ガラスにおける熱的特性と過冷却液体粘性の組成依存性を調べ、これら合金の構造について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料作製

供試材の組成は、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45 \text{ at\%}$) とした。原料を秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解して母合金を作製した。これら母合金から、傾角鑄造法によって、Fig. 2-1 に示す形状の試料を作製した。 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) 組成についてはアモルファス形成能を評価するため、幅 10 mm、厚さ 1 ~ 8 mm の段状とし、 $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45 \text{ at\%}$) 組成においては $\phi 8 \text{ mm}$ の円柱状とした。

試料の相同定は、X線回折測定（リガク社製 RINT-2200V）により行った。
管電圧 40 kV, 管電流 20 mA とし, Cu-K α 線を用いた。示差走査熱量測定 (Perkin Elmer 社製 Diamond DSC) は, Ar 雰囲気にて昇温速度 6.67 K/s の条件で行った。
試料質量は 10 mg とした。

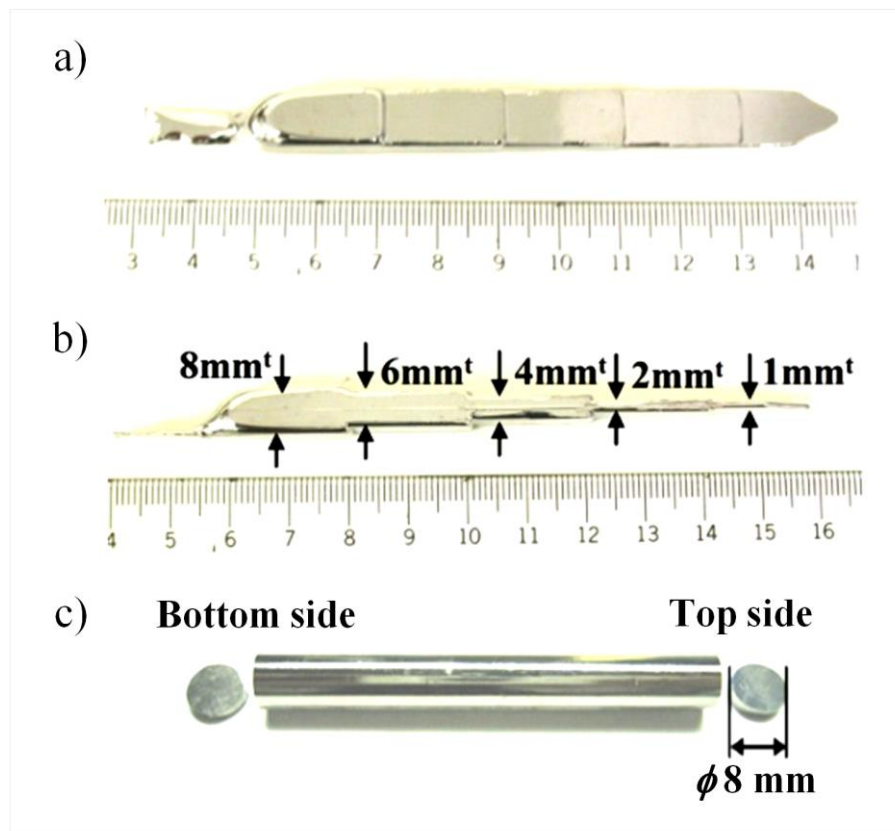


Fig. 2-1 Appearance of the as-cast $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ bulk metallic glasses (BMGs).
a), b) Top and side views of the sample with step-like square bar shape having various thicknesses between 1 mm and 8 mm and the width of 10 mm. c) Outer view of the sample with cylindrical bar shape having the diameter of 8 mm.

2.2.2 粘度測定

過冷却液体の粘度測定は、圧子貫入式粘度測定装置（アルバック理工社製）により行った。本装置は、加熱炉として赤外線イメージ炉を装備しており、高速加熱が可能である。測定では、 $\phi 0.5$ mm の W 製圧子を使用し、0.020 N の一定荷重負荷によって、圧子が試料に貫入する速度を計測した。試料酸化の影響を軽減するため、He 雰囲気下にて、6.67 K/s の高速度で 893 K まで昇温した^{10, 11)}。試料厚さは 1 ~ 2 mm 程度とし、最終的に # 2000 の研磨紙で平行かつ平滑に研磨した試料を用いた。粘度 (η) の算出は、圧子の貫入深さを D 、貫入時間を t とし、ニュートン流体を仮定した式をもとに行った。

$$F = \eta \cdot 2\pi r D \cdot (dD/dt) + \eta \cdot \pi r^2 \cdot (dD/dt) \quad (2-1)$$

F および r は、荷重および圧子半径である。また、 $2\pi r D$ 、 πr^2 は、圧子の側面積、底面積である。この式を t について積分し、次のように変形した。

$$Ft/\eta = A \cdot D^2 + B \cdot D = K \text{ (const.)} \quad (2-2)$$

$$\eta = Ft/K \quad (2-3)$$

ここで、 $A = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ で、 K は装置定数である。貫入法による粘度測定は、圧子の貫入量が試料の真のひずみと対応しないため、粘度の温度特性が既知の標準試料を用いて K を決定し、検量的に粘度の絶対値を求めるのが一般的である。この場合、 K は、 t が一定であれば A 、 B で決まる圧子の形状因子である¹²⁾。標準試料には、無機ガラス NIST-SRL 710a を用いた。主成分は、SiO₂ (67.55 mass%), NaO₂ (8.05 mass%), K₂O (9.30 mass%), CaO (8.50 mass%), ZnO (3.60 mass%), Al₂O₃ (2.10 mass%) である。

本測定については、Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラスを用いて検証されている^{10, 11, 13)}。そこでは、負荷応力を本測定条件の約 0.5 ~ 4.0 倍としても、昇温速度が 3.33 ~ 6.67 K/s の範囲で約 720 K より高温で測定値に大きな変化がなく、平衡

粘度に近い値が得られている。

2.3 実験結果

2.3.1 T_g , T_x および ΔT_x の合金組成依存性

$\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20$ at%) 合金におけるアモルファス単相形成の臨界厚さ (T_c) を検討した。 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ を中心に、 $x = 8 \sim 12$ at% の合金では、厚さ 8 mm でブロードな X 線回折図形を示し、アモルファス単相であった。組成が離れ $x = 6, 14$ at% となると $T_c = 6$ mm に減少し、さらに、 $x = 4, 16$ at% となると $T_c = 1$ mm にまで減少した。厚さ 1 mm 以上でアモルファス相の形成が可能な組成は、 $x = 2 \sim 16$ at% であった。また、 $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 合金においては、いずれの組成でもアモルファス単相として得られた。

Fig. 2-2 および Fig. 2-3 に、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 金属ガラスにおける DSC 測定の結果を示す。いずれの合金も、ガラス転移を示す明瞭な吸熱反応および結晶化による発熱反応が観察された。図中に下矢印 (↓) でガラス転移温度 (T_g) を示し、上矢印 (↑) で結晶化温度 (T_x) を示した。 T_g は Al, Cu 含有率の上昇とともに比較的単調に上昇したが、 T_x は $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金で最大値を示した。過冷却温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) は $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金で最大の約 128 K となった。

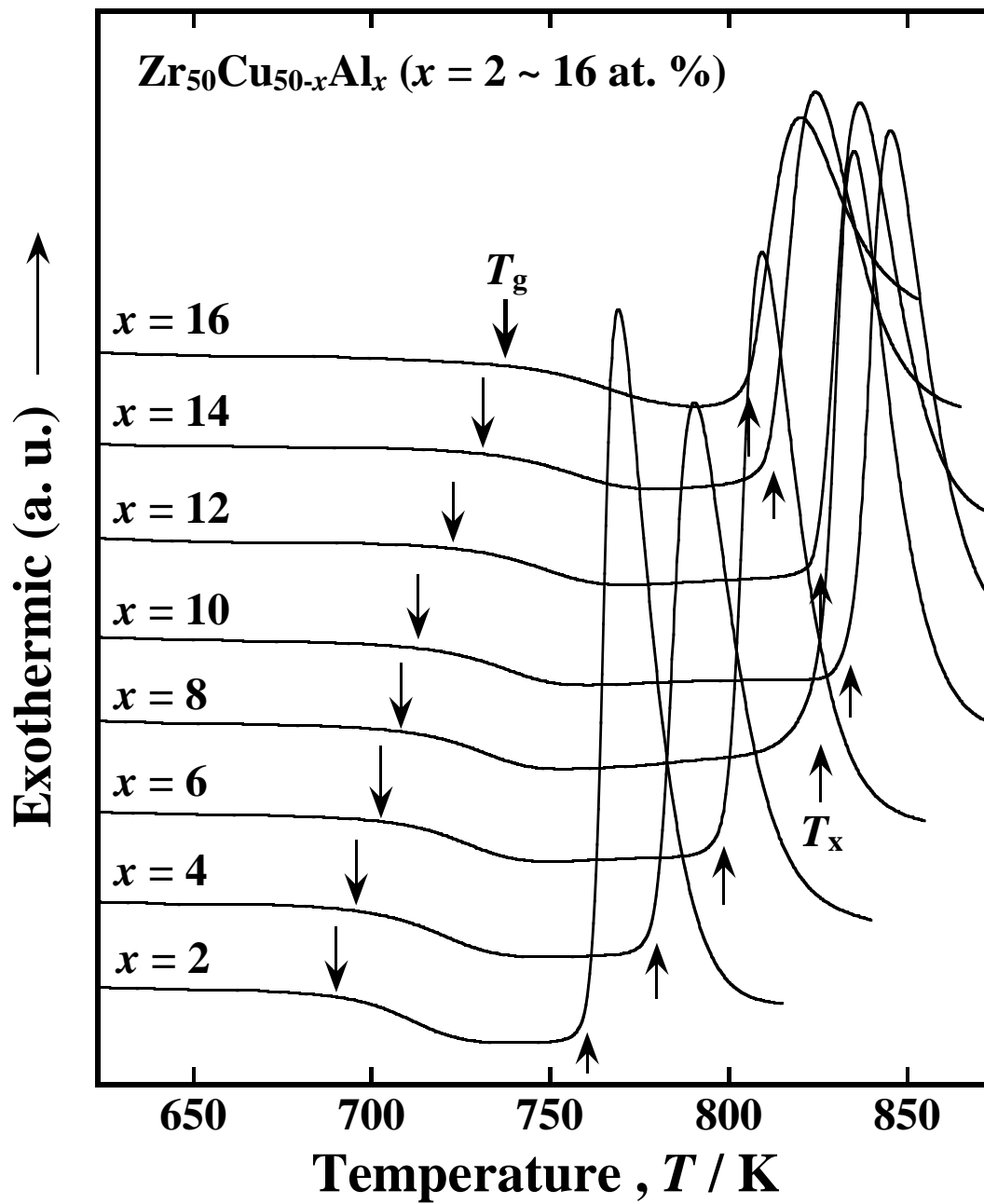


Fig. 2-2 DSC curves of the $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2$ to 16 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

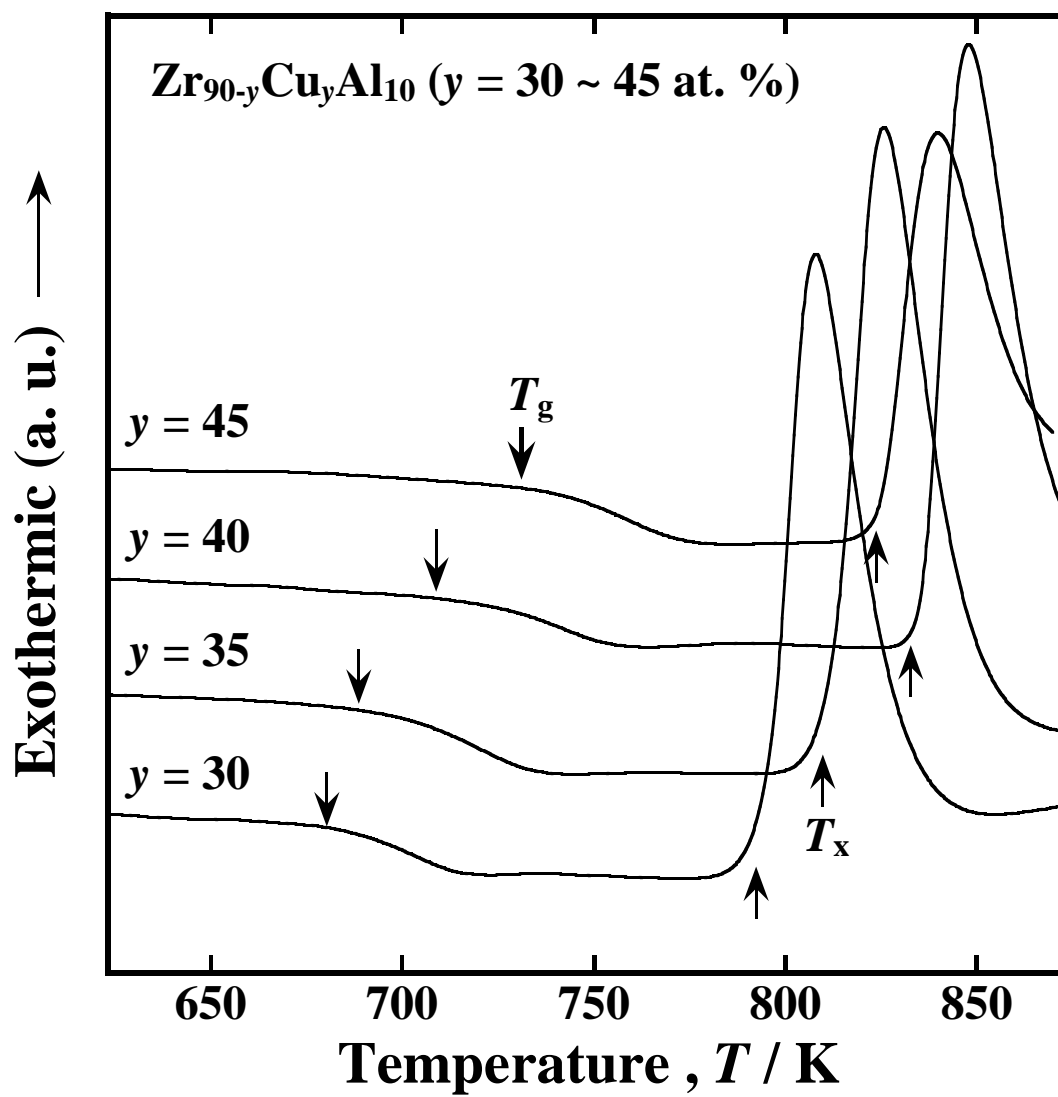


Fig. 2-3 DSC curves of the $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30$ to 45 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s .

2.3.2 過冷却液体粘度の合金組成依存性

Fig. 2-4 および Fig. 2-5 に, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 金属ガラスにおける過冷却液体粘度と温度の関係を示す. Fig. 2-2 および Fig. 2-3 に示したように, T_g は Al および Cu 含有率の上昇にともない比較的単調に上昇したが, 過冷却液体粘度は Al および Cu 含有率の上昇にともない $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成付近を境に大きく上昇した. Fig. 2-4 に示したように, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) 金属ガラスにおいては, $x = 2 \sim 10$ at% で過冷却液体粘度は広い温度範囲で近い値となった. 粘度の上昇開始温度は x の増加による

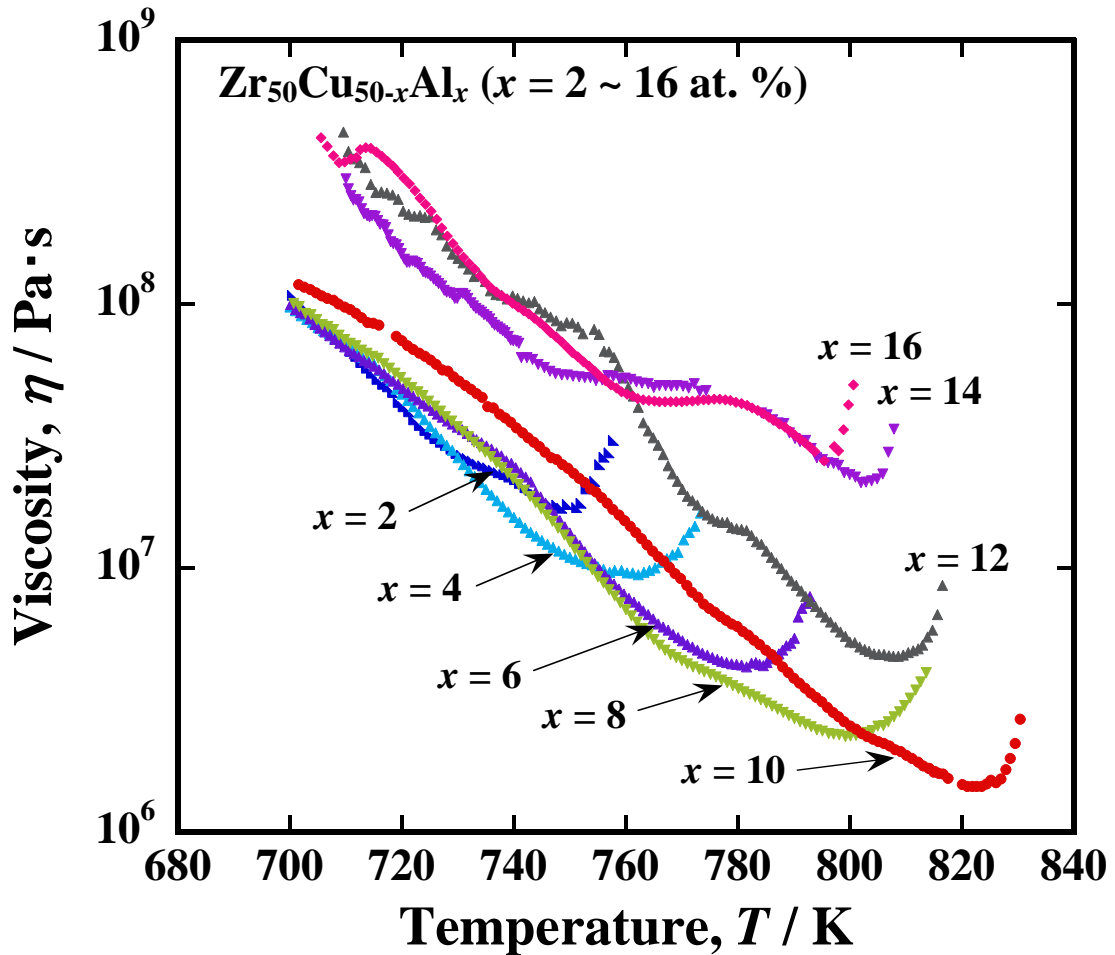


Fig. 2-4 Temperature dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2$ to 16 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

T_x の上昇にともなって高温度となった． $x = 12 \sim 16$ at% の合金における粘度は他の合金と比較して高く， x の増加による T_x の低下にともなって粘度の上昇開始温度は低温度となった． Fig. 2-5 に示したように， $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 金属ガラスにおける粘度は， $y = 30$ at% で低く， $y = 45$ at% で高くなった． Fig. 2-6 に， $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) 合金における， $710 \sim 750$ K の範囲の粘度と Al 含有率との関係を示す． $x = 2 \sim 10$ at% の合金においては， どの温度においても粘度は大きく変化せず， $x = 10 \sim 12$ at% の間で不連続的に大きく上昇した． Fig. 2-7 に， $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 合金における， $710 \sim 730$ K の範

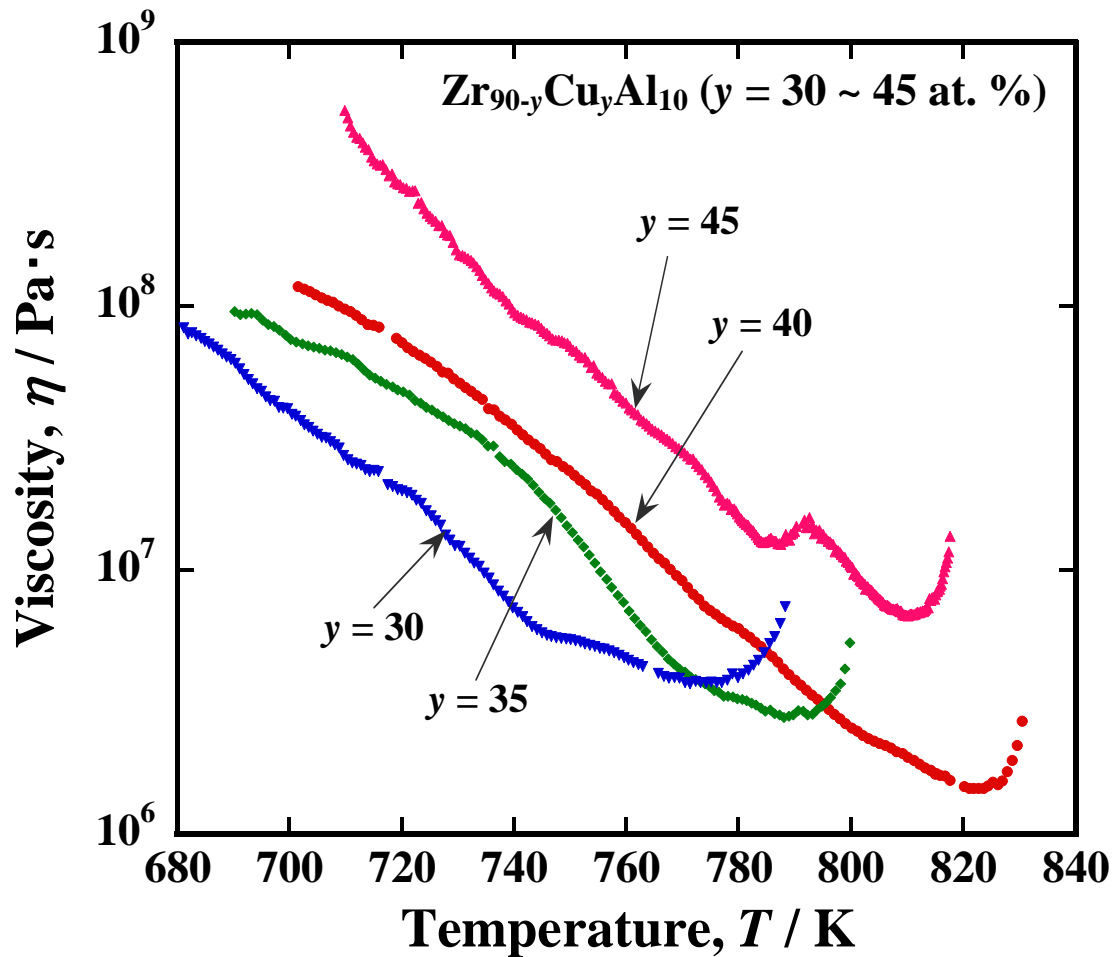


Fig. 2-5 Temperature dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30$ to 45 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

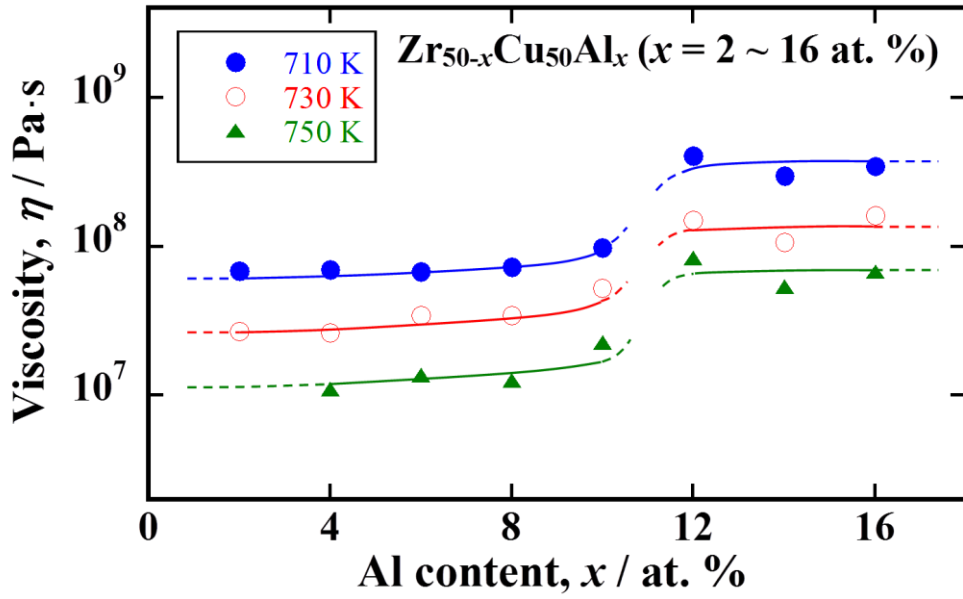


Fig. 2-6 Compositional dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{50-x}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2$ to 16 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

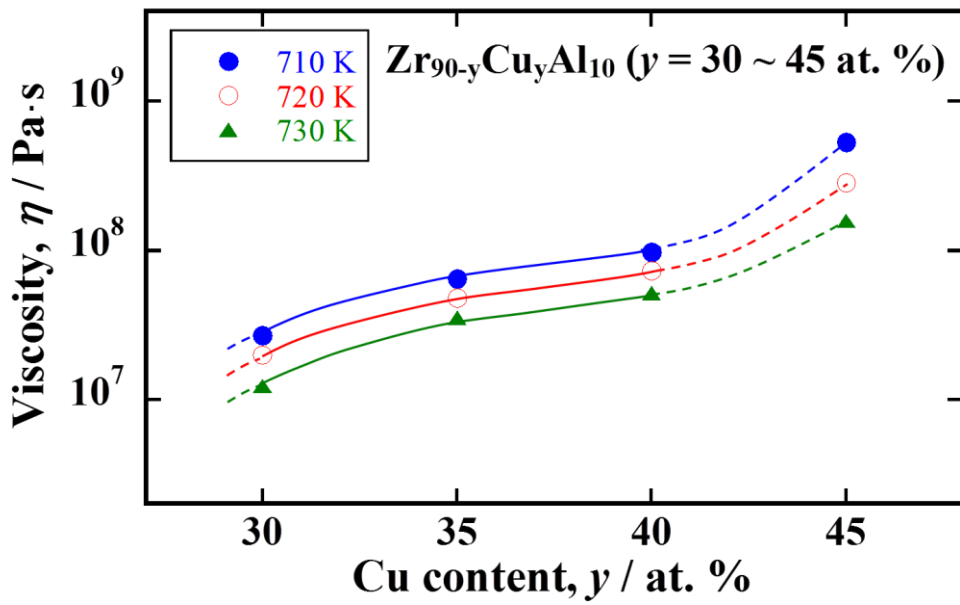


Fig. 2-7 Compositional dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30$ to 45 at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

囲の粘度と Cu 含有率との関係を示す. $y = 40$ at% から 45 at% にかけて粘度の大きな上昇が見られた.

これらのことから, 過冷却液体の粘性は, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成付近を境に変化しており, 合金組成に依存して液体構造が大きく変化していることが示唆される.

2.3.3 結晶化後の析出相の合金組成依存性

Fig. 2-8 および Fig. 2-9 に, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 金属ガラスにおける粘度測定後 (897 K まで昇温後) の試料の X 線回折測定結果を示す. Fig. 2-8 の $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2 \sim 16$ at%) 合金における, 主な析出相は, 過冷却液体粘度の低い $x = 2 \sim 10$ at% の合金では ZrCu (B2) 相¹⁴⁾ であり, 粘度の高い $x = 12 \sim 16$ at% の合金では ZrCu (B19') 相¹⁵⁾ となった. 一方, Fig. 2-9 の $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45$ at%) 合金においては, $y = 30$ at% の合金では ZrCu (B19') 相および Zr_2Cu (C11_b) 相を主に析出したが, $y = 35, 40$ at% と Cu 含有率が上昇するにともない Zr_2Cu (C11_b) 相と ZrCu (B19') 相が減少し, ZrCu (B2) 相の析出が顕著となった. $y = 45$ at% の合金では, ZrCu (B2) 相が減少して, Al の化合物である τ_3 相や τ_5 相が主に析出した¹⁶⁾.

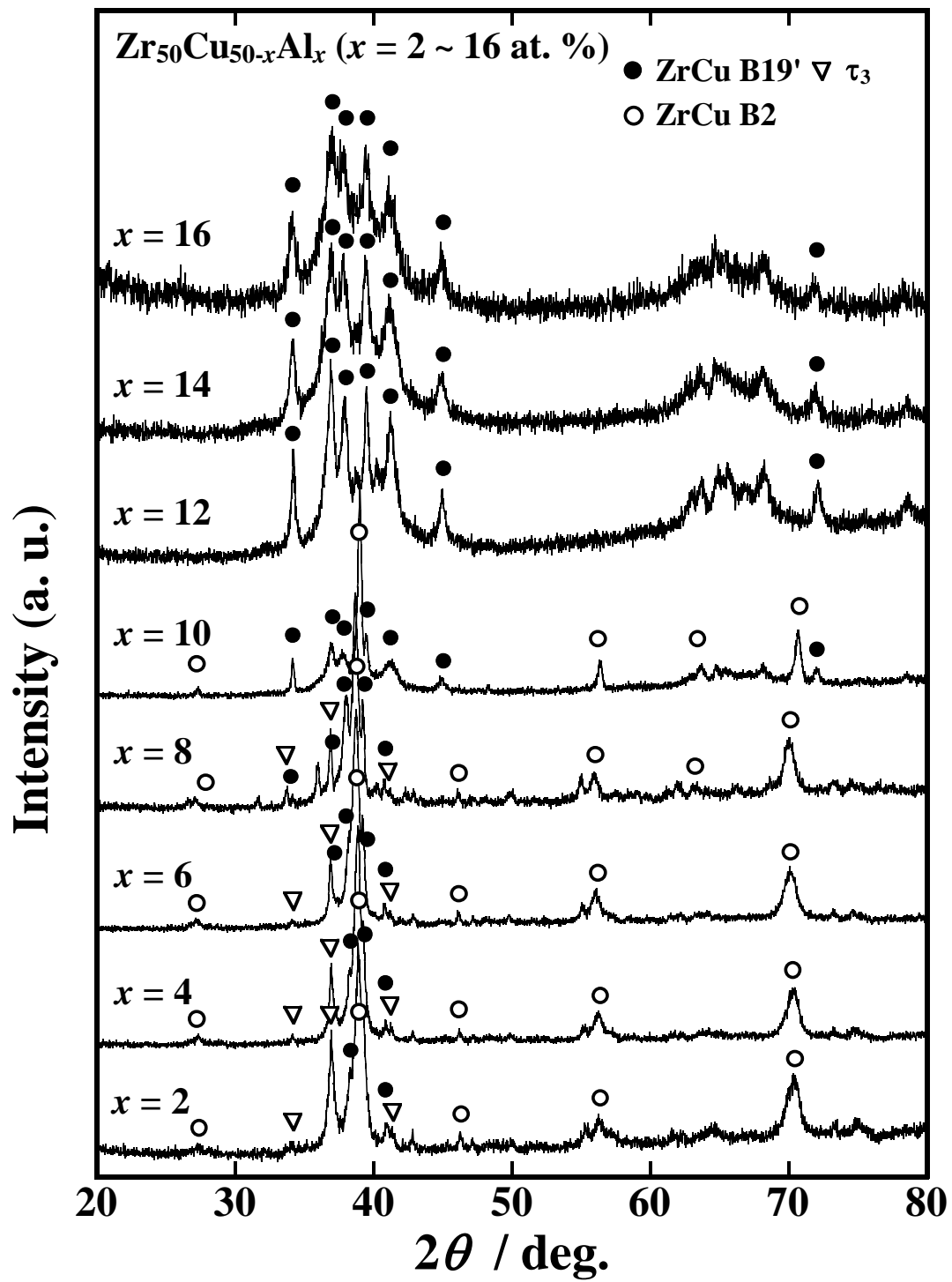


Fig. 2-8 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 2$ to 16 at. %) BMGs after heating up to 893 K at a heating rate of 6.67 K/s.

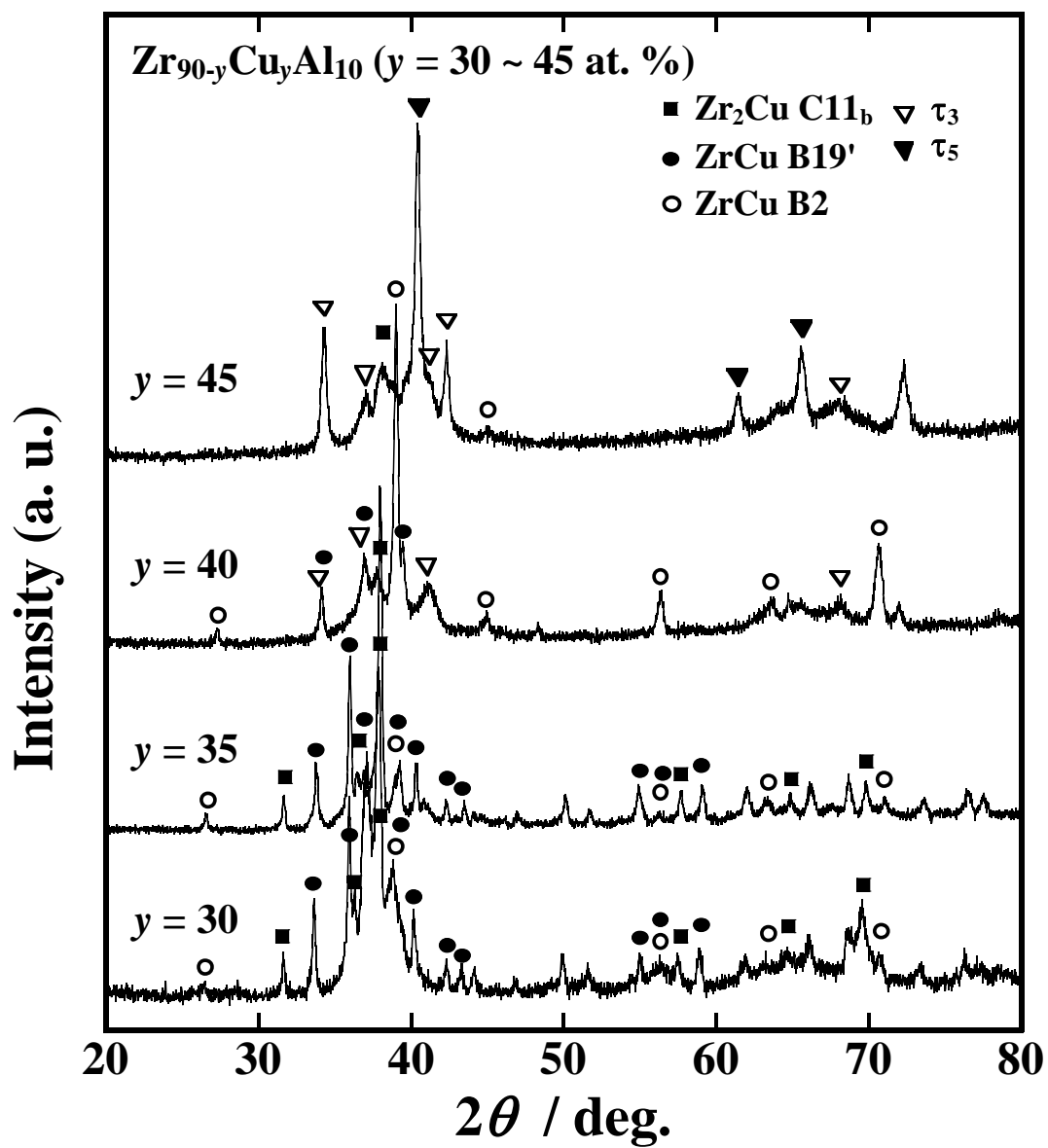


Fig. 2-9 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30$ to 45 at. %) BMGs after heating up to 893 K at a heating rate of 6.67 K/s.

2.4 考 察

以上の結果から、Zr-Cu-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性は組成に依存して大きく変化することが明らかとなった。すなわち、Al や Cu 含有率を上昇させると、 T_g は単調的に上昇するが、過冷却液体粘度は $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 合金を境に大きく変化した。

T_g の単調な変化は、Zr-Cu 結合が Zr-Al 結合に、または、Zr-Zr 結合が Zr-Cu 結合に置き換えられ、構成原子間の平均結合エネルギーが増大するために生じたと考えられる^{17, 18)}。一方、合金組成の変化にともなって生ずる、 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 組成付近での過冷却液体粘度と結晶化後の析出相との大きな変化の対応性は、過冷却液体の粘性が、構成原子間の平均結合エネルギーではなく、いくつかの集合体の体積率に依存されることを示唆している。

アモルファス合金の構造がいくつかの成分の集合として考えられることは、山崎ら¹⁹⁾によって、Fe-B-Si 系合金のメスバウアー分光法による構造解析の結果から報告されている。そこでは、Fe-B-Si 系合金の構造が、Fe-rich 領域、 Fe_3B -like 領域、 Fe_2B -like 領域の混在により成立し、Fe 含有率が上昇すると、Fe-rich 領域が増大し、熱処理による脆化が抑制されることが考察されている^{20, 21)}。これらをもとにすると、Zr-Cu-Al 系金属ガラスには、Zr-rich で比較的軟質な領域と、Zr-Al 結合や Zr-Cu 結合の存在による比較的硬質な領域とが存在しており、それら領域の体積率が組成に依存して変化するという構造のモデルが推定される。また、本系合金においては、Zr 含有率の高い組成で、過冷却液体粘度が大きく低下するだけでなく、常温での塑性変形能が改善し、熱処理後の脆化が抑制されることから³⁻⁵⁾、Fe-B-Si 系合金と類似の現象が生じている。Pd 基金属ガラスにおいても、硬質領域 (SBR) と軟質領域 (WBR) が存在していることが、市坪ら²²⁾によって、超音波減衰率測定および高分解電子顕微鏡観察等の結果から提案されており、Zr 基金属ガラスの構造モデルについてさらなる検討が必要とされる。

2.5 結 論

$\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45 \text{ at\%}$) 金属ガラスにおける, T_g , T_x , ΔT_x , 過冷却液体粘度および結晶化後の析出相の組成依存性について調べた. 得られた結果は次のようである.

- (1) $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) 組成においては, $x = 2 \sim 16 \text{ at\%}$ で厚さ 1 mm 以上の金属ガラスを作製することができた. T_g は Al, Cu 含有率 (x, y) の上昇とともに上昇し, T_x は $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成を中心に上昇した. ΔT_x は, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成で最大の 128 K を示した.
- (2) 過冷却液体粘度は, Al, Cu 含有率の上昇にともない, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成付近を境として大きく上昇し, 結晶化後の析出相もこの組成付近を境に大きく変化した.

以上の結果から, Zr-Cu-Al 系金属ガラスの構造は, いくつかの成分の集合体により構成され, その体積率が組成に依存して変化することが考えられた.

【参考文献】

- 1) Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi and A. Inoue: J. Alloys Compd., **434-435**, (2007) 97-101.
- 2) M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, (2007) 149-154.
- 3) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, M. Nishijima and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **48**, (2007) 1276-1281.
- 4) N. Yoshida, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **71**, (2007) 730-735.
- 5) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: Acta Mater., **56**, (2008) 6091-6108.
- 6) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: Nature Mater., **5**, (2006) 15-18.
- 7) H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson: J. Mater. Res., **11**, (1996) 503-511.

- 8) B. Yang, P. K. Liaw, G. Wang, M. Morrison, C. T. Liu, R. A. Buchanan and Y. Yokoyama: *Intermetallics*, **12**, (2004) 1265-1274.
- 9) H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) 42.
- 10) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **46**, (2005) 2746-2750.
- 11) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Intermetallics*, **14**, (2006) 1102-1106.
- 12) A. Watanabe: *J. Ceram. Soc. Japan*, **82**, (1974) 36-40.
- 13) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **48**, (2007) 1834-1837.
- 14) Y. Yokoyama, H. Fredriksson, H. Yasuda, M. Nishijima and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **48**, (2007) 1363-1372.
- 15) D. Schryvers, G. S. Firstov, J. W. Seo, J. Van Humbeeck and Yu. N. Koval: *Scr. Mater.*, **36**, (1997) 1119-1125.
- 16) Y. Yokoyama, T. Shinohara, K. Fukaura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **45**, (2004) 1819-1823.
- 17) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, (1991) 1005-1010.
- 18) Y. Yokoyama, K. Fukaura and A. Inoue: *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**, (2004) 427-431.
- 19) T. Yamasaki and Y. Ogino: *J. Japan Insti. Metals*, **53**, (1989) 359-366.
- 20) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda and Y. Amemiya: *Scr. Metal.*, **23**, (1989) 1963-1968.
- 21) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda and Y. Amemiya: *J. Japan Inst. Metals*, **54**, (1990) 362-371.
- 22) T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida and K. Anazawa: *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005) 245501.

第3章 Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘性と熱的特性の組成依存性

3.1 緒 言

金属ガラスは均質性が高く、過冷却液体状態における粘性流動を利用して精密細成形加工が可能である¹⁻⁷⁾。Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは、構成元素が比較的安価で、大形状での作製が可能であり、さらには、ガラス転移温度 (T_g) から結晶化温度 (T_x) までの温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) が広いことから、精密成形用被加工材として応用が期待されている⁸⁻¹⁰⁾。しかしながら、本合金の過冷却液体粘度、 T_g および T_x は、組成に依存して大きく変化することが著者らの研究により明らかとなっている。また、過冷却温度で成形をする場合には、酸化や接触する金型との化学反応、さらには、加熱中の構造緩和により脆化を生ずる¹¹⁻¹³⁾。したがって、本合金を精密部材として広く利用するためには、 T_g と過冷却液体粘度が低く、高延性を有する合金の開発が必要である。

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける T_g や ΔT_x の組成依存性について調べた研究は、いくつかある^{14,17)}。特に、Zhang らは、 $Zr_{65}(Cu, Ni)_{27.5}Al_{7.5}$ 組成において、Cu, Ni 含有率の変化により T_g が 620 ~ 680 K 程度、 ΔT_x が 60 ~ 120 K 程度の範囲で大きく変化することを明らかとしている¹⁵⁾。一方、著者らは、代表的な $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 組成を基準に Zr 含有率を上昇させた $Zr_{55+x}Cu_{30-x}Ni_5Al_{10}$ ($x = 0, 5, 10$ at%) 組成においては、Zr 含有率の上昇により T_g が約 640 K まで低下し、 ΔT_x が約 120 K まで拡大すること、さらには、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 組成の Cu を Ni で 2 at% 置換した $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 組成では、 ΔT_x が約 127 K まで拡大することを報告している¹⁸⁾。また、これら Zr 含有率の高い組成では、過冷却液体粘度が低下し、塑性変形能が向上することを報告している^{18,19)}。

本研究では、Zr 含有率が 55 ~ 65 at% の範囲内で、Cu と Ni 含有率を系統的に変化させた Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの、 T_g 、 T_x 、 ΔT_x および過冷却液体粘度の組成依存性について調べた。結果をもとに、精密成形加工に最適な合金を決定

するとともに、 ΔT_x の組成依存性と過冷却液体構造との関連性について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

供試材の組成は、 $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at%)とした。原料を秤量し、Ar 雰囲気でのアーク溶解により母合金を作製した。それら母合金から、傾角鋳造法により $\phi 8$ mm の円柱状の試料を作製した。

試料のアモルファス相の確認および析出相の同定は、X 線回折測定（リガク社製 RINT-2200V）により行った。管電圧 40 kV、管電流 20 mA で、グラファイトモノクロメータを用いて Cu-K α 線で測定した。示差走熱量測定は、リガク社製の DSC8230 および Perkin Elmer 社製の Diamond DSC により、Ar 雰囲気下における昇温速度 0.67 K/s および 6.67 K/s の条件で行った。また、結晶化の活性化エネルギー (E_c) の算出実験は、Perkin Elmer 社製の DSC8500 により、N₂ 雰囲気下での昇温速度 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33, 6.67 K/s の条件を用いた。すべての熱測定で試料質量は 10 mg とした。

3.2.2 粘度測定

金属ガラスの過冷却温度における粘度測定は、圧子貫入式粘度測定装置（アルバック理工社製）を用いて行った¹¹⁾。昇温速度は 6.67 K/s とし、He 雰囲気下にて 893 K まで加熱した。試料厚さは 1 ~ 2 mm 程度とし、最終的に # 2000 以上の研磨紙で平滑に研磨した試料を用いた。粘度の算出は、ニュートン流体を仮定して行った¹⁹⁻²⁵⁾。

本測定において平衡粘度が得られるには、測定時間に追従して過冷却液体の構造緩和が終了している必要がある。6.67 K/s の昇温速度を用いた場合、測定時間条件は逆数の 0.15 s/K であり、測定温度における緩和時間 (τ) が 0.15 s よりも小さくなければならない。Zr 基金属ガラスの過冷却温度での緩和時間については、いくつかの研究がある²⁶⁻²⁸⁾。例えば、Busch らは^{26, 27, 29)}、 τ に関係する因子として、昇温速度の逆数を VFT 型の関数でフィッティングしており、

Zr-Cu-Ni-Al 系合金においては $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 合金について $D^* = 13.8$ を得ている．仮に、この D^* 値を用いて、本研究で使用した合金の τ を求め、測定時間条件との比較をしてみる．Busch らの指摘によると、本研究においては、 0.17 K/s の昇温速度で得られた T_g が T_g^* と近く、この T_g を T_g^* として計算に用いた²⁷⁾．また、VFT 温度 (T_0) は、 $T_g^*/T_0 = 1 + 0.025D^*$ 、の関係から見積もり、 τ_0 は報告されている値、 $1 \times 10^{-13} \text{ s}$ 、を用いた^{27, 29, 30)}．

$\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金においては、 $T_g^* = 615 \text{ K}$ 、 $T_0 = 457 \text{ K}$ であり、 τ は約 680 K で 0.20 s 、約 685 K で 0.10 s 、約 690 K で 0.05 s と推移する．したがって、約 685 K より高温では τ が測定時間条件より小さくなる．一方、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金においては、 $T_g = 670 \text{ K}$ 、 $T_0 = 498 \text{ K}$ であり、 τ は約 740 K で 0.20 s 、約 745 K で 0.10 s 、約 755 K で 0.05 s と推移する．したがって、 τ が測定時間条件より小さくなる温度は約 745 K より高温となる．この温度は、著者らが実施した検証実験の結果から推定されている約 720 K より若干高いが、組成の大きく異なる $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 合金の D^* 値を用いて計算されたためであろう¹¹⁾．

3.3 実験結果

3.3.1 T_g 、 T_x および ΔT_x の合金組成依存性

Fig. 3-1 に、傾角鋳造法により作製した試料の X 線回折測定の結果を示す．いずれの合金も、 2θ が $30 \sim 45$ 度の間にブロードな回折ピークが観察され、アモルファス相を有していた．Zr 含有率の上昇により、回折ピークは低角側へ移動し、半価幅は小さくなった．Fig. 3-2 および Fig. 3-3 に、これら合金の、昇温速度 0.67 K/s および 6.67 K/s での DSC 測定の結果を示す．いずれの合金も、両昇温速度条件において、金属ガラス特有の明瞭なガラス転移 (T_g 、図中 ↓ 印) と、その後の結晶化 (T_x 、図中 ↑ 印) を生じた．Fig. 3-2 における昇温速度 0.67 K/s での結果から、 T_g は、Cu, Ni 含有率には大きく依存されず、同一 Zr 含有率の合金内で同様な値を示した．また、Zr 含有率の上昇にともない単調に低下しており、 55 at\% の合金で 680 K 付近、 65 at\% の合金で 640 K 付近を示した． T_x は、 55 at\% から 60 at\% の合金にかけては Cu, Ni 含有率に大きく依存されず、 770 K 付近から 750 K 付近まで 20 K 程度低下したが、 60 at\% から 65 at\% の合金

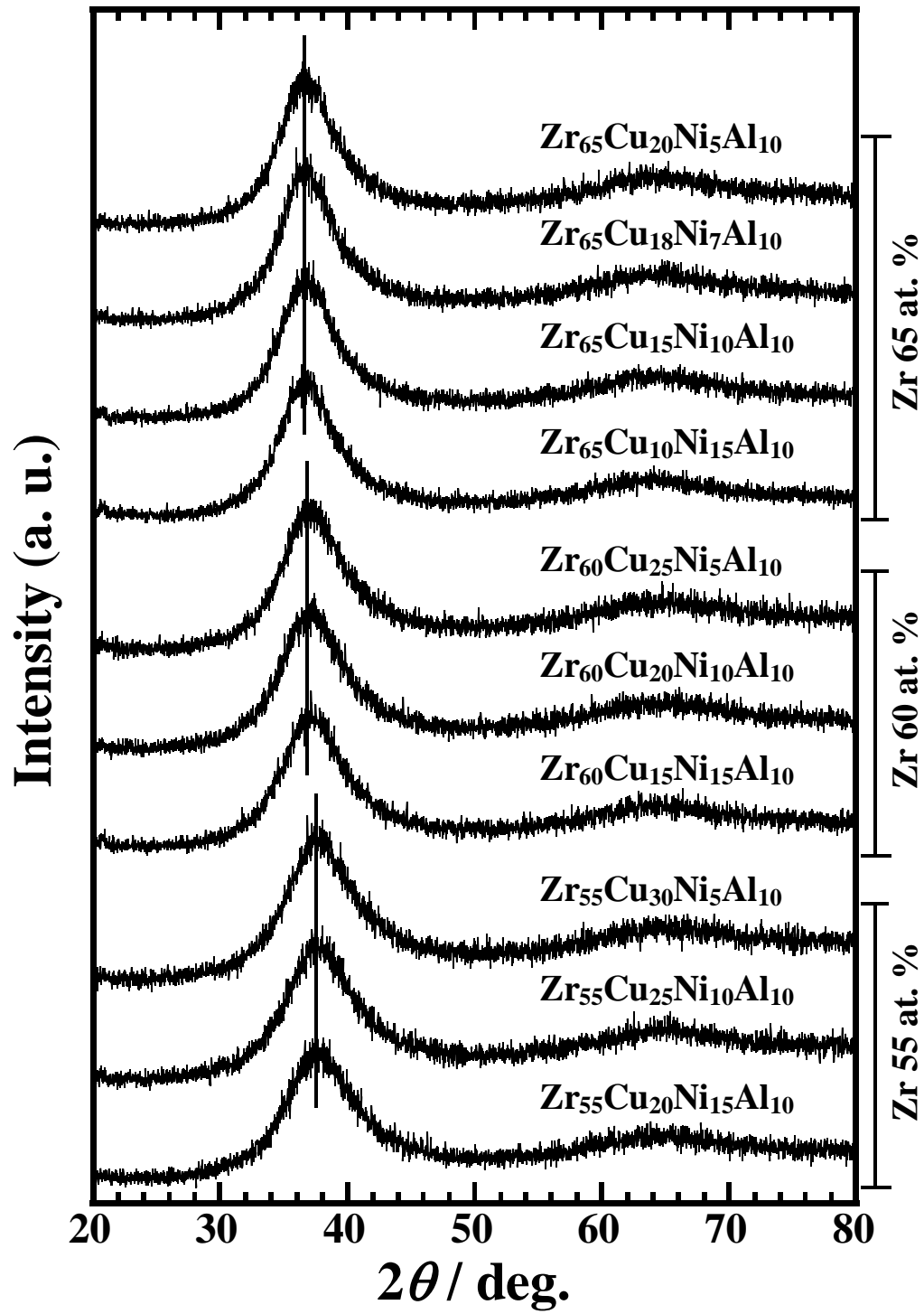


Fig. 3-1 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$, $y = 0, 2, 5, 10$ at. %) bulk metallic glasses (BMGs).

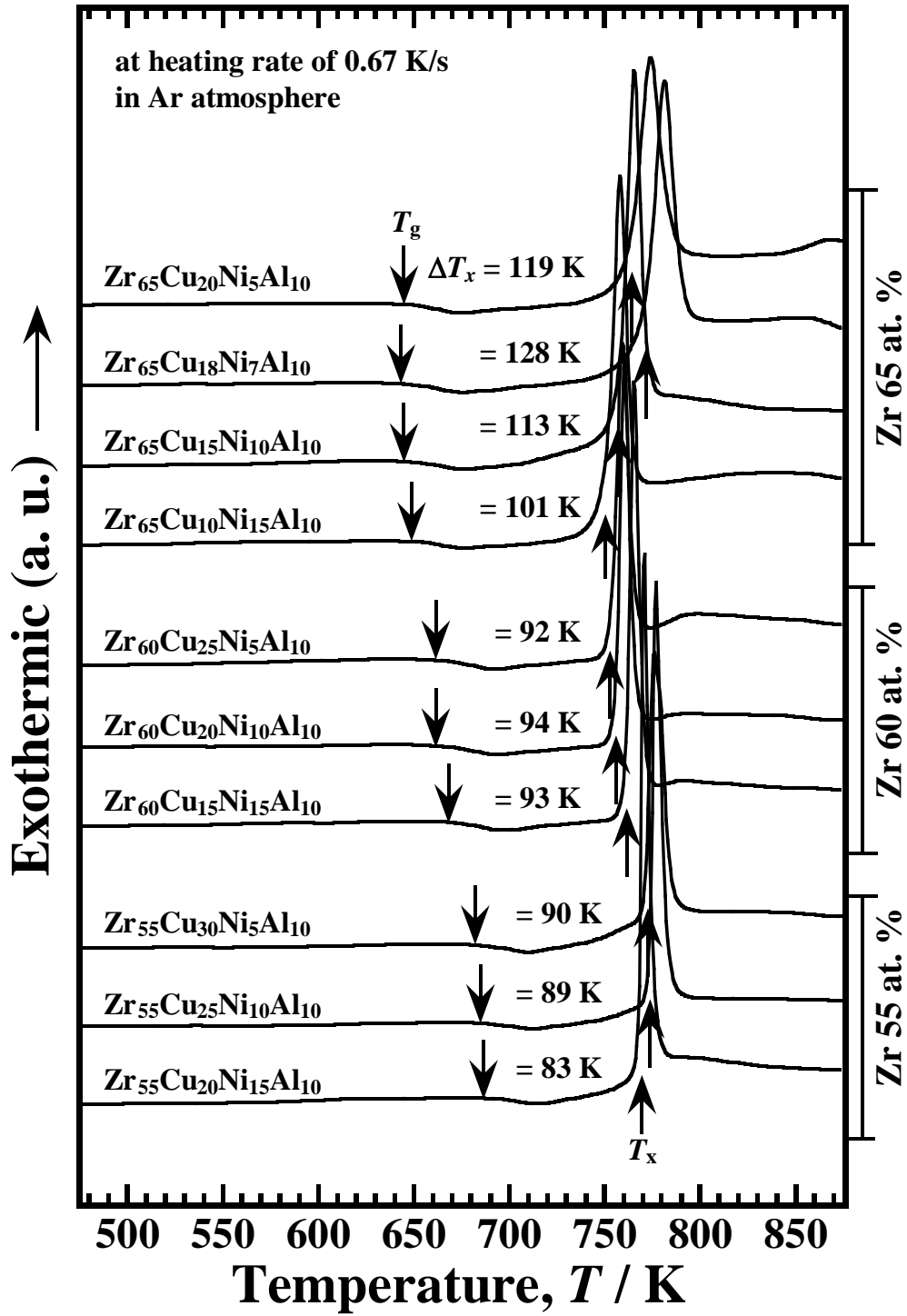


Fig. 3-2 DSC curves of $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at. %) BMGs at a heating rate of 0.67 K/s in Ar atmosphere.

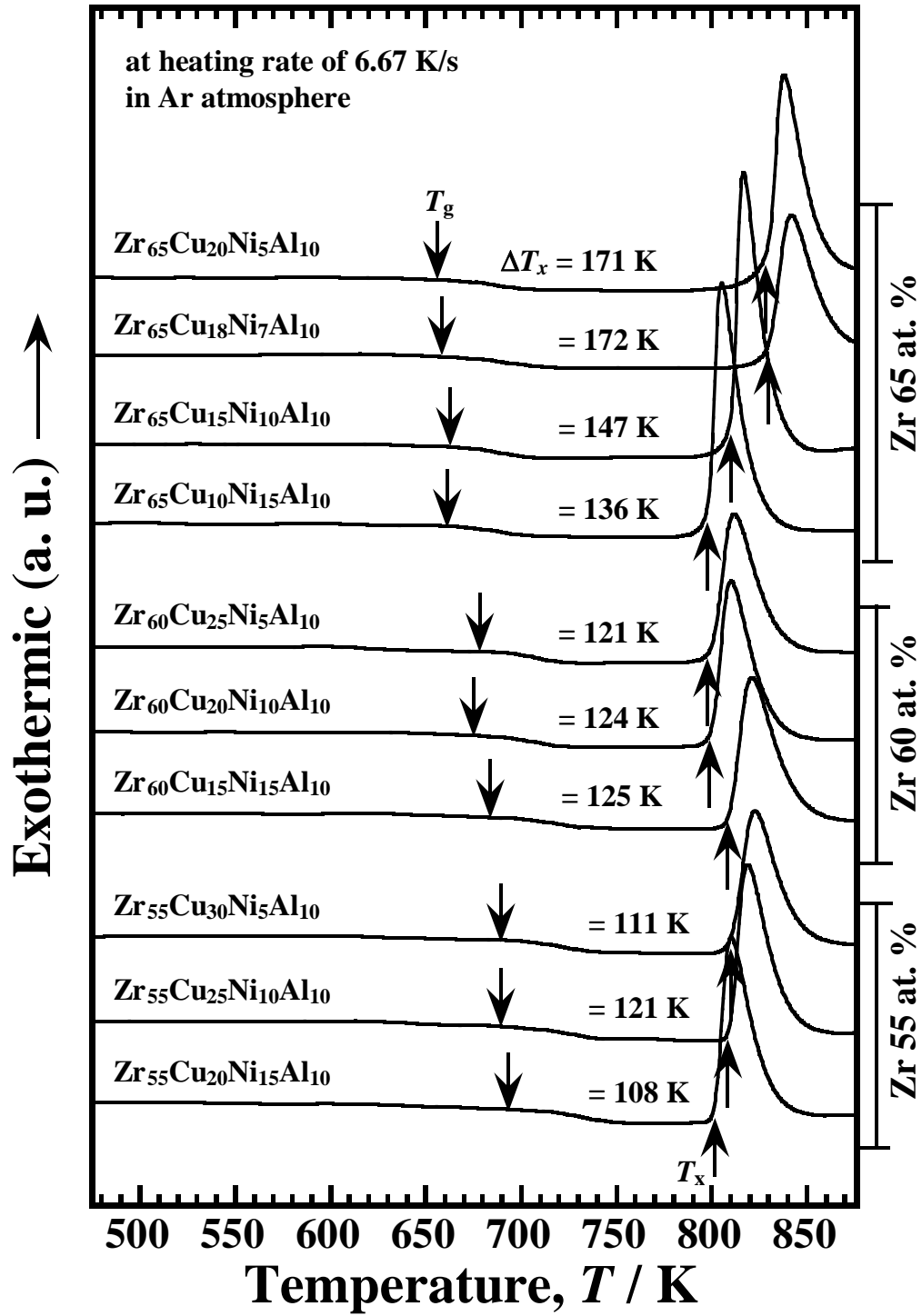


Fig. 3-3 DSC curves of the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s in Ar atmosphere.

にかけては全体的に上昇しており Cu, Ni 含有率に依存して大きな変化が見られた。また, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金でピーク値の約 770 K を示した。結果として, ΔT_x は Zr 含有率の上昇にともない拡大しており, 55 at% の合金で 83 ~ 90 K, 60 at% の合金で 92 ~ 94 K, 65 at% の合金で 101 ~ 128 K を示し, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金で最大となった。一方, Fig. 3-3 の昇温速度 6.67 K/s における結果では, いずれの合金も T_x が大きく上昇し ΔT_x が拡大した。 T_g は, 昇温速度の上昇により全体として 15 K 程度上昇し, Zr 含有率の上昇にともない 690 K 付近から 660 K 付近まで 30 K 程度低下した。 T_x は, Zr 含有率の高い合金ほど大きく上昇しており, 55 at% および 60 at% の合金で 800 K 付近であったが, 65 at% の合金では Cu, Ni 含有率に依存して $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金でピーク値の約 830 K を示した。結果として, ΔT_x は, Zr 含有率の上昇により大きく拡大し, 55 at% の合金で 108 ~ 121 K, 60 at% の合金で 121 ~ 125 K, 65 at% の合金で 136 ~ 172 K となり, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金で最大であった。

3.3.2 過冷却液体粘度の合金組成依存性

Fig. 3-4 に, 昇温速度 6.67 K/s で測定した過冷却液体粘度の温度依存性を示す。Zr 含有率の上昇とともに, T_g は低下したが, 60 at% 以上の合金で粘度は大きく低下した。Zr 含有率の上昇による ΔT_x の拡大とともに, 粘度は, 広い温度範囲で測定が可能であり, 最大の ΔT_x を有する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金では, 約 690 ~ 840 K の間で, $10^6 \sim 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の範囲での変化を示した。いずれの合金も, 粘性曲線は高温度で屈曲し粘度低下が緩やかとなった。屈曲が生ずる温度は Zr 含有率の上昇とともに低下しており, 55 at% の合金で 760 ~ 770 K, 60 at% の合金で 750 ~ 760 K, 65 at% の合金で 740 ~ 750 K となった。さらに高温度では, Fig. 3-3 の DSC 曲線に見られた T_x 付近で結晶化の進行により, 粘度が上昇した²⁴⁾。

Fig. 3-5 に, 760 K までの低温度領域における過冷却液体粘度と Zr 含有率との関係を示す。図中のエラーバーは, 同一 Zr 含有率の合金における最大値と最小値を示している。粘度は, Zr 含有率の上昇により大きく低下した。例えば, 740 K で比較すると, 55 at% の合金で $9 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近, 60 at% の合金で $1 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近, 65 at% の合金で $5 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近を示した。

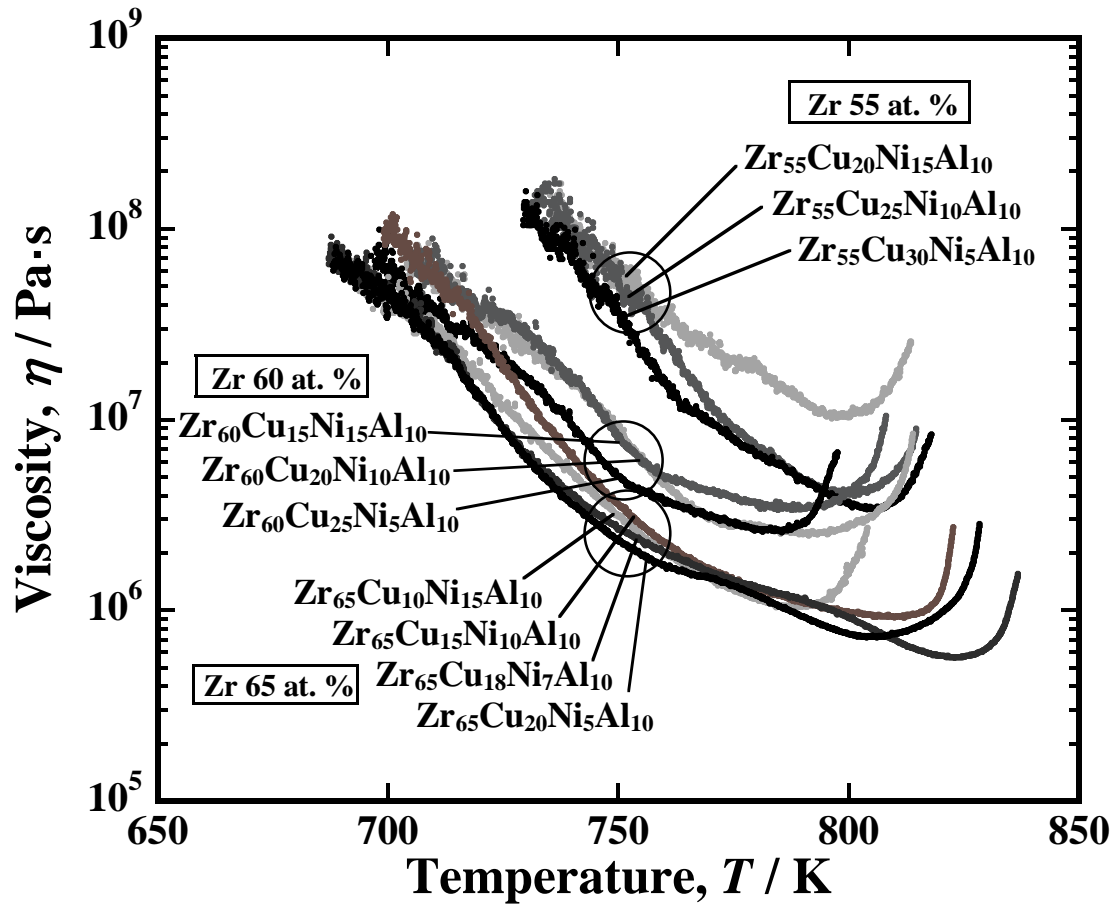


Fig. 3-4 Temperature dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

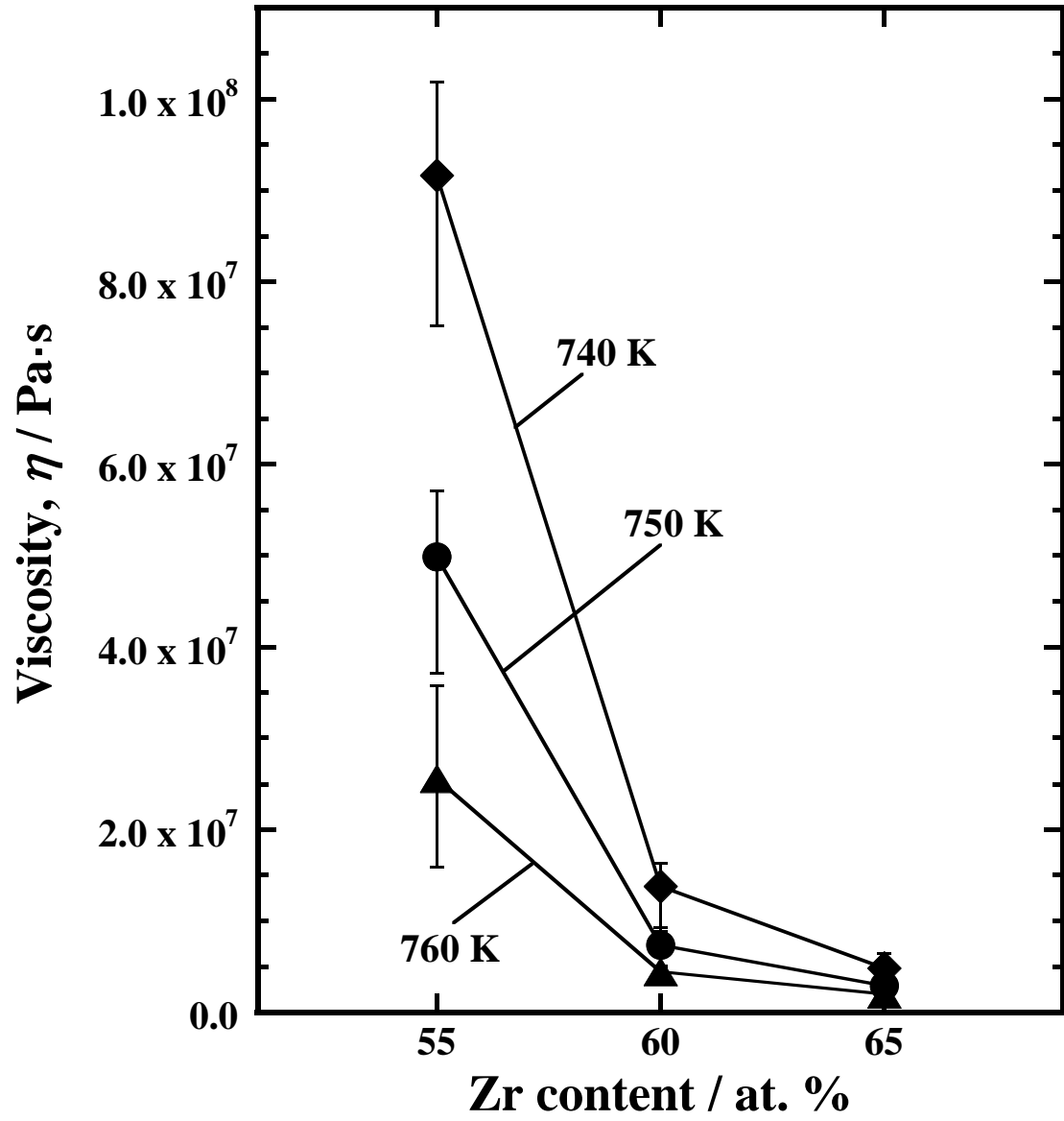


Fig. 3-5 Viscosity of supercooled liquids of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$ at. %) BMGs as a function of the Zr-content at a heating rate of 6.67 K/s.

3.4 考 察

3.4.1 Zr 含有率が 65 at%の合金における巨大な ΔT_x の発現

以上の結果から、本系合金の T_g , T_x , ΔT_x や過冷却液体粘度は、合金組成に依存して大きく変化することが明らかとなった。Fig. 3-2, Fig. 3-3 における DSC 測定結果から、 T_g は Zr 含有率の上昇にともない単調に低下したが、これは主として、アモルファス相における構成原子間の平均結合エネルギーの低下に起因していると考えられる。すなわち、Zr は Cu と置換して添加されることから、Zr-Cu 結合が減少して、結合力の弱い Zr-Zr 結合が増加し、その分、構成原子の拡散が容易化して生じたものと考えられる¹⁵⁾。Zr-Zr 結合が他の結合よりも弱いことは、原子間距離が大きいことから推定される³¹⁻³⁴⁾。一方、 T_x は、Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀ 合金でピーク値を示すなど、 T_g とは異なった組成依存性を示しており、主として、アモルファス構造の変化に因っていると示唆される。

Fig. 3-6 に、Zr 含有率が 55 ~ 65 at% の合金を、6.67 K/s で 893 K まで昇温した後の X 線回折測定の結果を示す。Zr 含有率の上昇により析出相は大きく変化した。55 at% および 60 at% の合金では主に準安定相の fcc-Zr₂Ni 相を析出していたが、65 at% の合金では異なり主として安定相の bct-Zr₂Cu 相や hcp-Zr₆NiAl₂ 相が析出していた³⁵⁻⁴⁰⁾。次に、これら合金の結晶化挙動について調べた。

Fig. 3-7 に、準安定相の Zr₂Ni 相を主に析出する Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金の、昇温速度 0.17 ~ 6.67 K/s での DSC 測定結果を示す。0.17 ~ 0.67 K/s の結果では、結晶化の発熱ピークに分離が見られる。これは、1.67 K/s 以上で消滅することから、複数の異なる相析出が近い温度で生じていることを示している。0.17 K/s から 6.67 K/s にかけての昇温速度の上昇にともない、 T_g は約 670 K から約 715 K まで 45 K 程度上昇し、 T_x は約 750 K から約 825 K まで 75 K 程度上昇した。結果として、 ΔT_x は約 80 K から約 110 K へと 30 K 程度拡大した。結晶化の発熱のピーク温度 (T_p) は、約 760 K から約 840 K まで 80 K 程度上昇した。

Fig. 3-8 に、安定相の Zr₂Cu 相を主に析出する Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金の、昇温速度 0.17 ~ 6.67 K/s での DSC 測定結果を示す。Fig. 3-7 における Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金の結果と比較し、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金の結果では発熱ピークの分離は見られず、0.17 K/s から 6.67 K/s にかけての昇温速度の上昇にともなう T_g , T_x およ

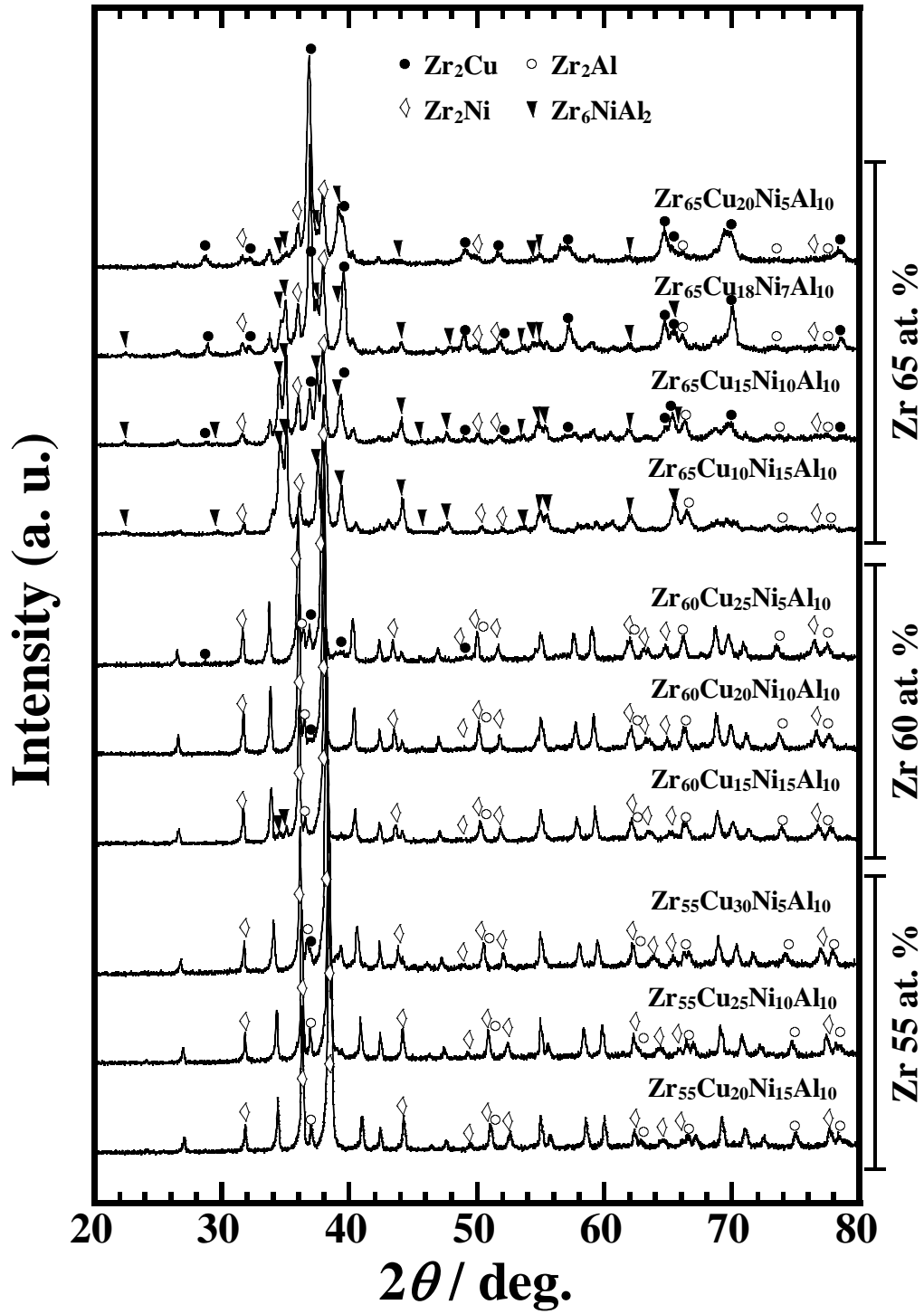


Fig. 3-6 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at. %) BMGs after heating up to 893 K at a heating rate of 6.67 K/s.

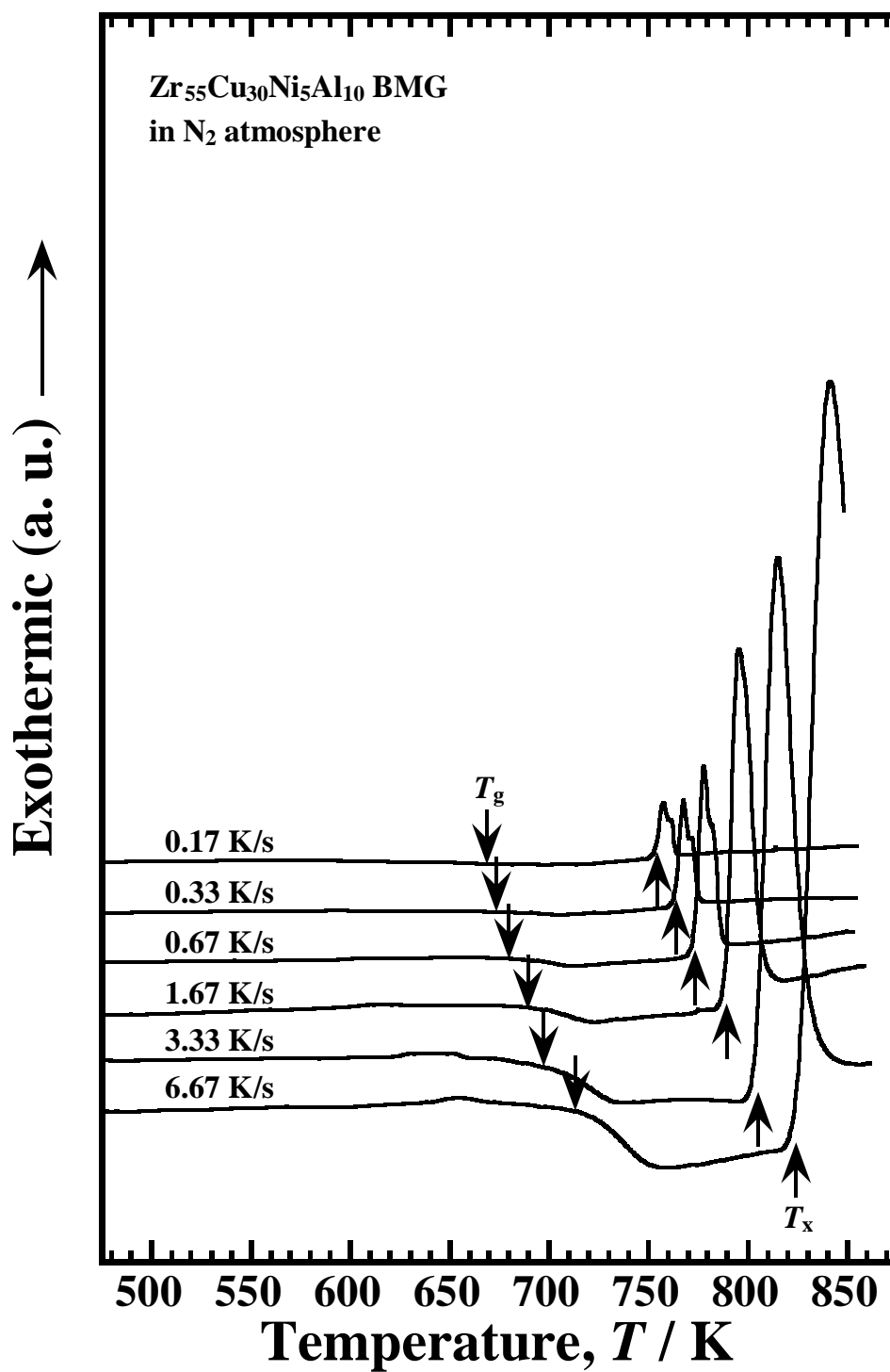


Fig. 3-7 DSC curves of the Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ BMGs at heating rates of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s in N₂ atmosphere.

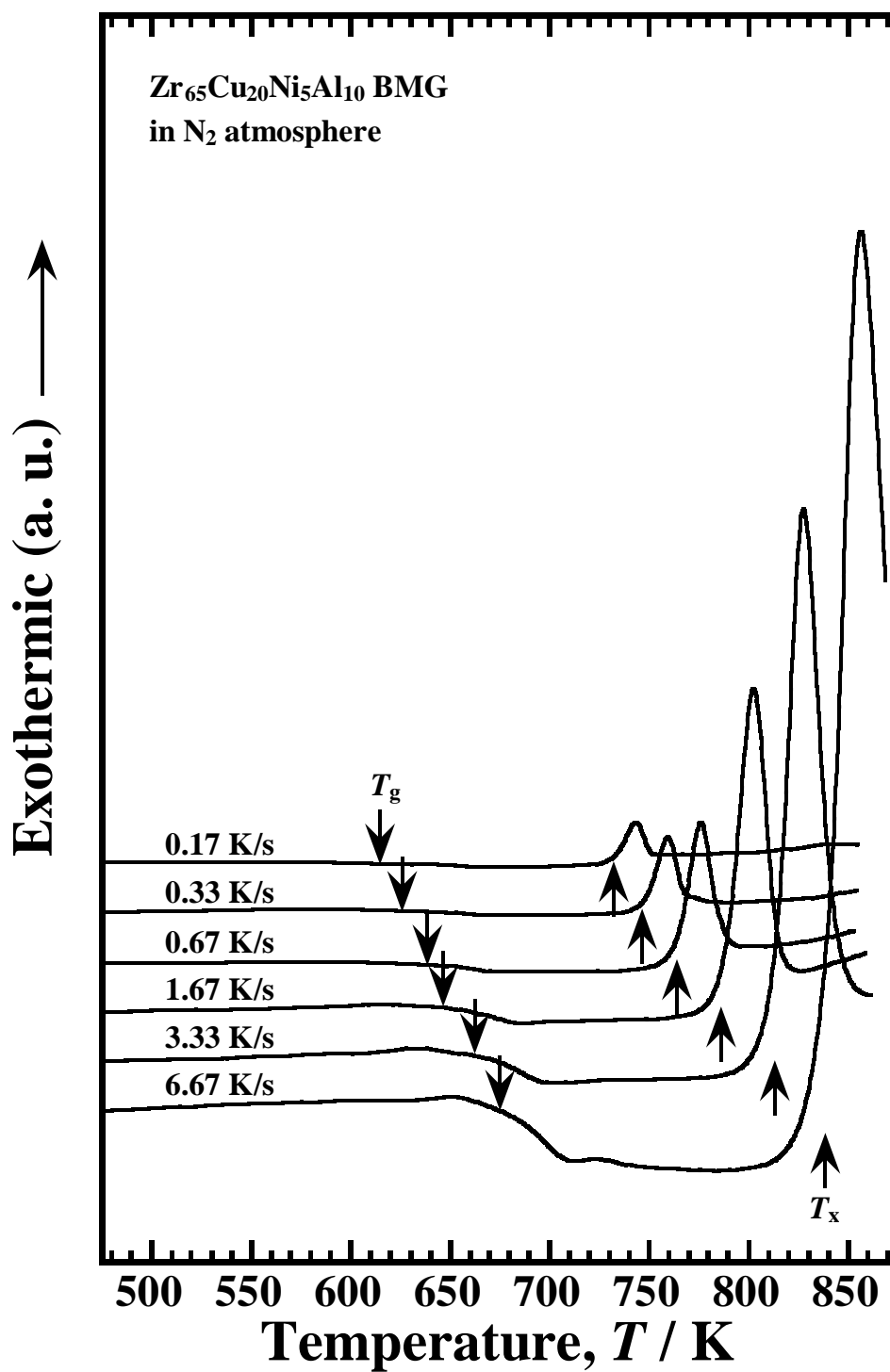


Fig. 3-8 DSC curves of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMGs at heating rates of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s in N_2 atmosphere.

び T_p の上昇は顕著であった。 T_g は約 615 K から約 675 K まで 60 K 程度上昇し、 T_x は約 730 K から 840 K まで 110 K 程度上昇した。結果として、 ΔT_x は約 115 K から約 165 K へと 50 K 程度拡大した。また、 T_p は、約 745 K から約 855 K まで 110 K 程度上昇した。これらの結果から、Fig. 3-6 で示した結晶化後の主析出相の違いによって、 T_g 、 T_x および T_p の昇温速度感受性が異なることが明らかとなった。

Fig. 3-9 に、Fig. 3-7 および Fig. 3-8 の結果とその他の合金におけるキッシンジャープロットを示す^{41, 42)}。Zr 含有率が 65 at% の合金では昇温速度の上昇にともない直線的に変化しているが、55 at% の合金では、Fig. 3-7 における発熱ピークの分離の消滅に対応して、1.67 K/s 以上で傾きの大きな低下が見られる。このような変化は、Zr 含有率が 55 at% の合金における T_p が、低い昇温速度で

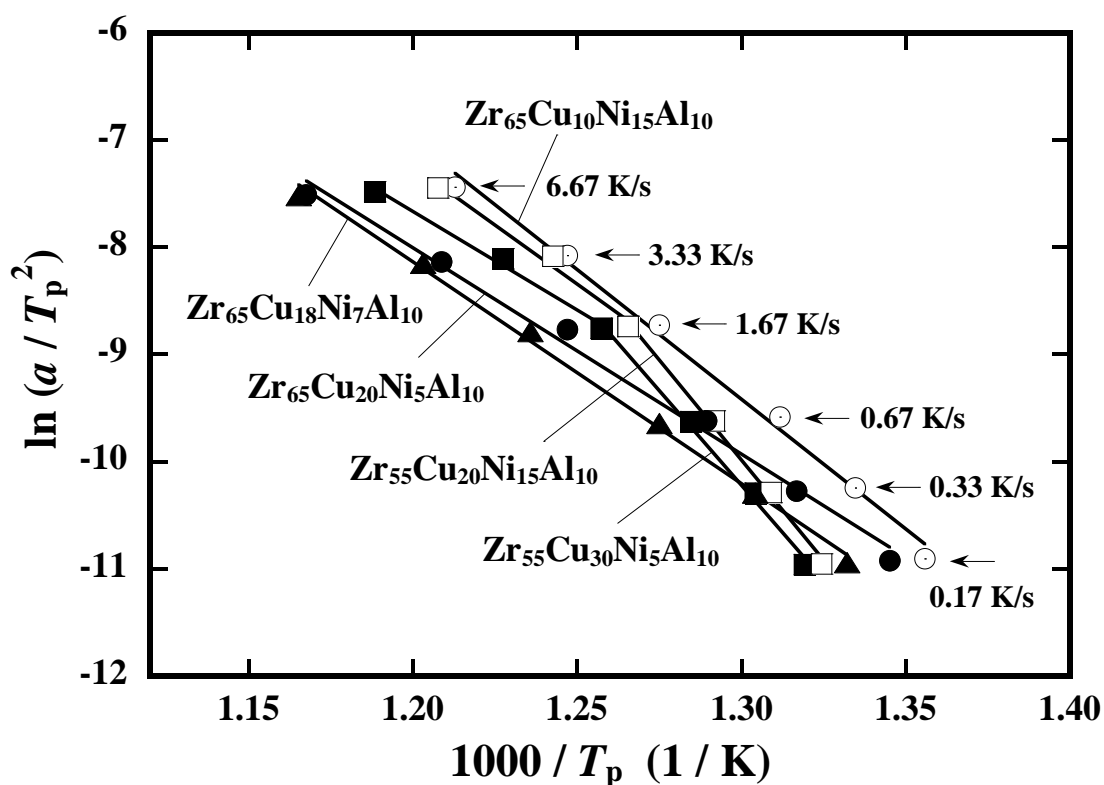


Fig. 3-9 Kissinger plots of the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x = 0, 10, y = 0, 2, 10$ at. %) BMGs at heating rate of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s.

は準安定相である Zr_2Ni 相の析出に反映されるが、高い昇温速度では Zr_2Cu 相、 Zr_6NiAl_2 相、 Zr_2Al 相等の安定相の析出に反映されることを示唆している。Zr 含有率が 55 at% の合金について、昇温速度範囲を分割し、0.17 ~ 1.67 K/s の低速度側と 1.67 ~ 6.67 K/s の高速度側で、それぞれの結晶化の活性化エネルギー (E_c) を求めると、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金では 292 kJ/mol と 153 kJ/mol、 $Zr_{55}Cu_{20}Ni_{15}Al_{10}$ 合金では 310 kJ/mol と 182 kJ/mol となり、両合金ともに高速度側では低速度側の 2 分の 1 程度に小さい値となった。一方、安定相の Zr_2Cu 相を主に析出する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金および $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金の全昇温速度範囲での E_c は、160 kJ/mol および 172 kJ/mol となり、Zr 含有率が 55 at% の合金の高速度側での E_c と近い値であった。したがって、高速度条件での核生成成長過程は、両 Zr 含有率の合金で類似していると考えられる。

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける、準安定相の Zr_2Ni 相の析出にともなう E_c は、安定相の Zr_2Cu 相の析出にともなう E_c と比較し、大きいことが知られている^{43, 44)}。また、同一 Zr 含有率の合金で比較すると、 Zr_2Cu 相を主に析出する $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金および $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金の E_c は 160 kJ/mol および 172 kJ/mol であるのに対して、 Zr_2Ni 相と Zr_6NiAl_2 相を同程度析出する $Zr_{65}Cu_{10}Ni_{15}Al_{10}$ 合金の E_c は 201 kJ/mol と大きく、大きな E_c と Zr_2Ni 相の析出の増加とが対応している。

Fig. 3-9 から明らかであるが、 E_c が小さい合金ほど T_p は昇温速度の上昇にともない大きく高温度側に移動している。さらに、Fig. 3-7 および Fig. 3-8 の結果から、昇温速度の上昇にともなう T_p と T_x の上昇程度は近いことから、 T_x は T_p と同様に変化している⁴⁵⁾。また、結晶化後の主析出相の違いにより、 T_g においても昇温速度感受性に違いが見られたが、その差は T_x と比べて小さく、液体構造が変化しても組成依存性への影響はわずかであった。したがって、Fig. 3-2 および Fig. 3-3 の結果においては、 T_g は Zr 含有率の上昇にともない連続的に低下し、 T_x は E_c の小さい合金で大きく上昇して、0.67 および 6.67 K/s の昇温速度においては、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金を中心に ΔT_x が拡大したと考えられる。

合金組成に依存して E_c が変化することは、いくつか報告されている^{14, 46, 47)}。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金の E_c については、Liu ら⁴⁸⁾は 230 kJ/mol、Tao ら⁴⁵⁾は 291

kJ/mol, Qiao ら⁴⁹⁾は 308 kJ/mol との結果を得ている. これら報告値の違いは, 主として用いた昇温速度によって生じていると考えられる. 調べると, Liu らは 0.17, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67 K/s, Tao らは 0.17, 0.33, 0.50, 0.67 K/s, Qiao らはおよそ最大 0.50 K/s の昇温条件を用いている. ここで Qiao らの条件については, 論文中に記載がなく, プロットから概算した T_p の値を用いて本研究の値から推測した. これらの結果は, 昇温条件に高速度を含むほど小さい E_c を得ており, 本研究で見られた傾向と同様であった. また, 本研究で得られた値は, 0.17, 0.33, 0.67, 1.67 K/s の昇温条件を用いて 292 kJ/mol であり, 同一昇温速度範囲内で測定した Liu らの報告値より 2 割ほど大きい. しかしながら, これらの値は昇温速度範囲内での昇温条件数にも影響されているであろうから, 本研究では 1.00, 1.33 K/s の条件での測定が不足していることに因っているものと考えられる. また, 本研究での値は, 低速度の昇温条件範囲を適用した Tao らおよび Qiao らの報告値と差は 1 割以下しかなく, これらを踏まえて, 概ね妥当な値である.

3.4.2 過冷却液体粘度との関連性

Fig. 3-4 で見られた温度上昇にともなう粘性曲線の屈曲は, 試料表面の酸化により生じた可能性がある⁴⁶⁾. 本合金の主成分は酸素との反応性が高い Zr であり, Zr 含有率の上昇にともない酸化反応が加速され, 屈曲温度が低下したものと考えられる. 屈曲が生じる約 740 ~ 760 K の温度での ZrO_2 生成反応の平衡酸素分圧は $10^{-63} \sim 10^{-61}$ Pa 程度であり⁵⁰⁾, He 雰囲気下での高速加熱による短時間においても本合金の酸化が生じたと予想される. 例えば, $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金においては, 昇温速度 3.33 ~ 6.67 K/s で加熱すると, 760 ~ 780 K 付近から酸化が激しくなることがわかっている¹¹⁾. Fig. 3-5 では, Zr 含有率の上昇にともなう粘度の低下が温度上昇により小さくなっていたが, これは, 試料表面の酸化に影響されたことが示唆される. しかしながら, この温度領域で酸化による影響が生じていたとしても, Zr 含有率の上昇にともなう粘度低下は大きく, 本系合金の過冷却液体の構造に大きな変化が生じていると推定される.

Fig. 3-10 に, Fig. 3-4 における屈曲前 (酸化の影響が大きく出る前) の温度領域の粘度にアレニウス型の式⁵¹⁾を適用して求めた過冷却液体の粘性流動の

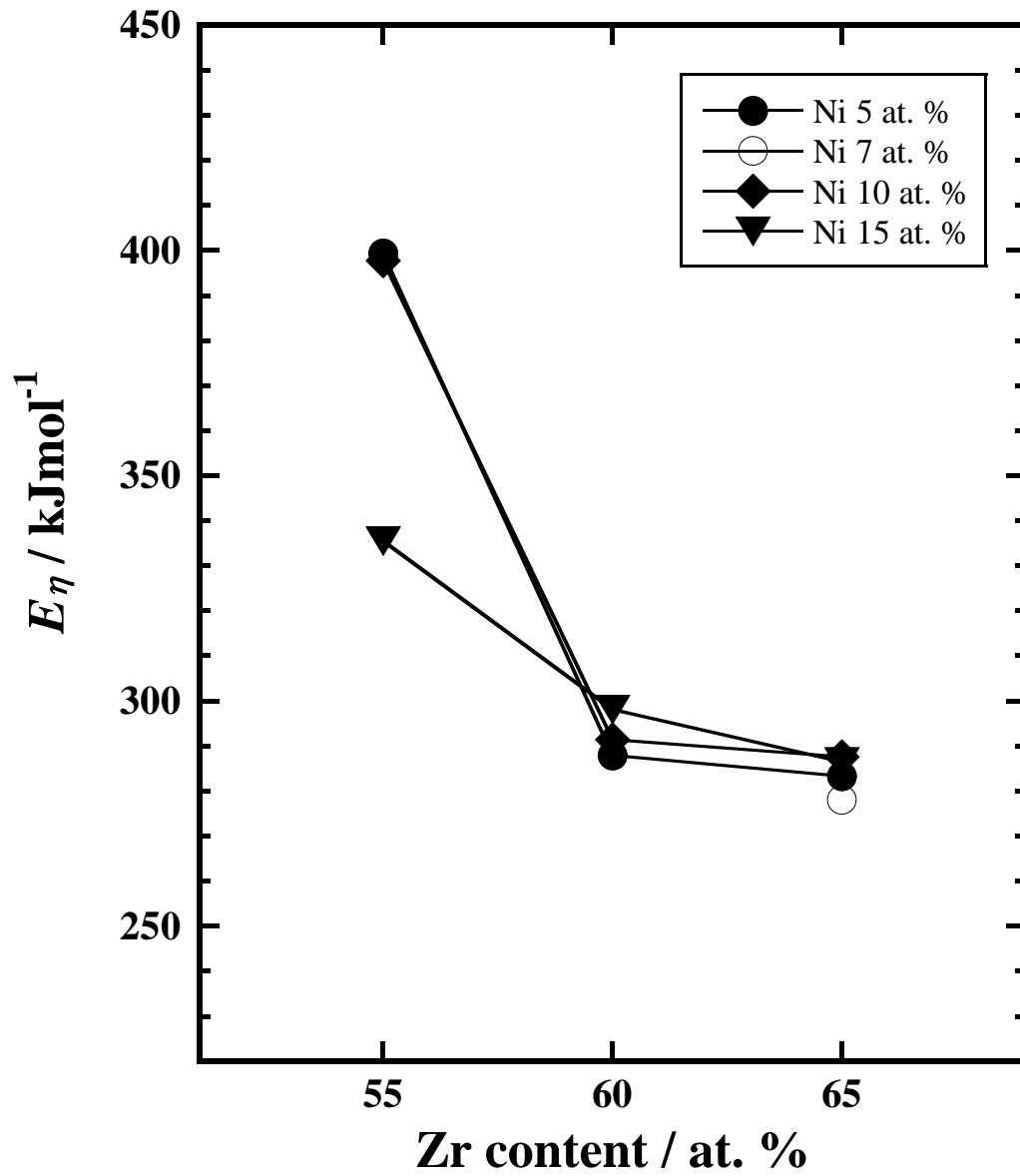


Fig. 3-10 Activation energies for the viscous flow of supercooled liquid in the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at. %) BMGs as a function of Zr-content.

活性化エネルギー (E_η) を, Zr 含有率に対して示す. E_η は, Zr 含有率の上昇にともない, 55 at% の合金で 340 ~ 400 kJ/mol, 60 at% の合金で 290 ~ 300 kJ/mol, 65 at% の合金で 280 ~ 290 kJ/mol 程度となり, 55 at% に対して, 60 at% および 65 at% の合金では小さい値を示した. 一方, Fig. 3-6 に示した結晶化後の主析出相においては, 60 at% と 65 at% の合金間で大きく変化しており, 析出相に応じて E_c も大きく変化した. これらのことから, 過冷却液体の粘性流動挙動と結晶化挙動は, Zr 含有率の上昇にともない 60 at% 付近を境に大きく変化しており, この付近の Zr 含有率で本系合金の過冷却液体の構造が大きく変化していることが推察される⁵²⁾. E_η の報告値としては, 例えば, 機械試験での結果において, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 410 ~ 428 kJ/mol, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{10}$ 合金で 375 kJ/mol, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 合金で 196 kJ/mol である⁵³⁻⁵⁵⁾. これら結果は, 測定手法, 温度, 一部組成が異なっており, 本研究で見られた E_η の合金組成依存性を厳密に検証することはできない. しかしながら, 本研究で得られた値は, 報告値の範囲内にあり, 報告値と同様に Zr 含有率の上昇により低下していることから, 概ね妥当な結果であると判断される.

次に, 本系合金の液体構造と, 粘性流動挙動, 結晶化挙動との関連性について検討を加える. 一般に, 粘性流動の活性化エネルギーは, 原子の移動に必要な空孔の形成エネルギーに相当するから, 合金組成の連続的变化にともなうある組成を境に大きく変化が生ずるとは考えがたい⁵⁶⁾. したがって, 粘性流動挙動が液体構造中に存在する短範囲規則成分によって支配されていることが示唆される⁵⁷⁻⁶⁰⁾. 仮に, これら成分が集団として多数存在しているとすると, 本系合金の過冷却液体の流動挙動は, いわゆるサスペンションモデルの機構によって変化することが予想される. まず, このモデルにより検討してみる. 原子集団が液体の流れにおいて剛体粒子のように挙動し, その量が少ないときには, 液体がニュートン流体であるとして, Einstein 型の次式が成立する⁶¹⁻⁶⁴⁾.

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5 \phi + 7\phi^2 \quad (3-1)$$

ここで、 η および η_0 はそれぞれ、原子集団が存在するときおよび存在しない時の粘度であり、 ϕ は原子集団の体積分率である。いま、本研究で用いた合金の η_0 は未知である。そこで、Zr 含有率が 65 at% の合金の粘度を η_0 として、55 および 60 at% の合金の過冷却液体中における ϕ を求めるとする。そうすると、 ϕ は 740 ~ 760 K の温度において、60 at% の合金で 0.3 程度、55 at% の合金では 1.0 以上となる。この式が適用できるのは ϕ がおよそ 0.1 以下であり^{65, 66)}、本系合金に見られた Zr 含有率の上昇にともなう粘度の変化はこのモデルでは説明が困難である。そのため、平均の結合エネルギーが Zr 含有率の上昇にともない低下するというモデルを提案する。Zr 含有率の上昇とともに、Zr-Zr の比較的軟質な結合領域が連結してチャンネルが形成されると、原子集団の流動抵抗が大きく低下することが予想される^{57, 58)}。本液体の流動がこれら原子集団の運動により支配されるとすると、Zr 含有率の上昇にともないある量を境に大きく運動が容易化し、 E_η が大きく低下するものと思われる。一方、このような平均の結合エネルギーの低下は、各構成原子の拡散挙動にも影響を与える。各原子の拡散速度は、ある Zr 含有率を境に大きく加速し、それにともない、 E_c や結晶化後の析出相においても大きな変化が生じたと考えられる。

3.5 結 論

$\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10$ at%) の組成を有する金属ガラスを作製し、これら合金の T_g , T_x , ΔT_x および過冷却液体粘度の組成依存性について調べ、次の結果を得た。

- (1) Zr 含有率の上昇にともない、 T_g は連続的に低下し、 T_x は $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金を中心に高い値を示した。結果として、 ΔT_x は、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金で最大値を示し、昇温速度 0.67 K/s および 6.67 K/s の結果では、128 K および 172 K を示した。
- (2) 過冷却液体粘度は、Zr 含有率の上昇にともない大きく低下した。例えば、740 K で比較すると、Zr 含有率が 55 at% の合金で $9 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近、60 at% の合金で $1 \times 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近、65 at% の合金で $5 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近を示した。

以上の結果から、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金が、過冷却温度での精密成形加工に最適であると決定できた。

【参考文献】

- 1) Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi and A. Inoue: J. Alloy. Compd., **434-435**, (2007) 97-101.
- 2) M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, (2007) 149-154.
- 3) W. Zhang, H. Guo, M.W. Chen, Y. Saotome, C. L. Qin and A. Inoue: Scr. Mater., **61**, (2009) 744-747.
- 4) K. Takenaka, N. Togashi, N. Nishiyama and A. Inoue: Intermetallics, **18**, (2010) 1969-1972.
- 5) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Togashi, H. Miura, N. Saidoh and A. Inoue: Intermetallics, **18**, (2010) 1983-1987.
- 6) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, M. Futamoto, Y. Saotome and A. Inoue: J. Alloy. Compd., **509**, (2011) S145-S147.
- 7) Y. Fukuda, Y. Saotome, H. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **52**, (2011) 239-242.
- 8) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C, **65**, (1999) 2080-2086.
- 9) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue: J. Mater. Proc. Technol., **113**, (2001) 64-69.
- 10) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: J. Alloy. Compd., **484**, (2009) 118-122.
- 11) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue: Mater. Sci. Forum, **561-565**, (2007) 1271-1274.
- 12) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, M. Nishijima and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **48**, (2007) 1276-1281.

- 13) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: *Acta Mater.* **56**, (2008) 6091-6108.
- 14) A. Cai, X. Xiong, Y. Liu, J. H. Li, W. An and Y. Luo: *Mater. Sci. Eng. A*, **516**, (2009) 100-102.
- 15) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **32**, (1991) 1005-1010.
- 16) Y. Yokoyama and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **48**, (2007) 1282-1287.
- 17) Y. J. Sun, D. D. Qu, Y. J. Huang, K. -D. Liss, X. S. Wei, D. W. Xing and J. Shen: *Acta Mater.*, **57**, (2009) 1290-1299.
- 18) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) 64.
- 19) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: *Mater. Sci. Forum*, **654-656**, (2010) 1046-1049.
- 20) A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier and J. Eckert: *Scr. Mater.*, **43**, (2000) 459-464.
- 21) M. Kunugi, R. Ota and T. Yamane: *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **15**, (1966) 45-49.
- 22) A. Watanabe: *J. Ceram. Soc. Japan*, **82**, (1974) 36-40.
- 23) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **46**, (2005) 2746-2750.
- 24) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Intermetallics*, **14**, (2006) 1102-1106.
- 25) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans. JIM*, **48**, (2007) 1834-1837.
- 26) R. Busch, W. Liu and W. L. Johnson: *J. Appl. Phys.*, **83**, (1998) 4134-4140.
- 27) R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson: *Acta Mater.*, **46**, (1998) 4725-4732.
- 28) L. Hu, X. Bian, W. Wang, G. Liu and Y. Jia: *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 13737-13742.
- 29) C. A. Angell: *Science*, **267**, (1995) 1924-1935.
- 30) A. A. Miller: *Macromolecules*, **11**, (1978) 859-862.
- 31) A. Lee, G. Etherington and C. N. J. Wagner: *J. Non-Cryst. Solids*, **61&62**, (1984) 349-354.

- 32) M. Laridjani and J. F. Sadoc: J. Non-Cryst. Solids, **106**, (1988) 42-46.
- 33) N. Mattern, A. Schoöp, U. Kuähn, J. Acker, O. Khvostikova and J. Eckert: J. Non-Cryst. Solids, **354**, (2008) 1054-1060.
- 34) J. Antonowicz, D. V. Louzguine-Luzgin, A. R. Yavari, K. Georgarakis, M. Stoica, G. Vaughan, E. Matsubara and A. Inoue: J. Alloy. Compd., **471**, (2009) 70-73.
- 35) Z. Altonian, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: J. Appl. Phys., **55**, (1984) 1566-1571.
- 36) Z. Altonian, E. Batalla and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **61**, (1987) 149-155.
- 37) P. S. Frankwicz, S. Ram and H. -J. Fecht: Mater. Lett., **28**, (1996) 77-82.
- 38) A. R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue, Walter J. Botta F., G. Vaughan and A. Kvik: Mater. Sci. Eng. A, **304-306**, (2001) 34-38.
- 39) J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch and M. Seidel: Mater. Trans., JIM, **39**, (1998) 623-632.
- 40) A. Inoue, D. Kawase, A. P. Tsai, T. Zhang and T. Masumoto: Mater. Sci. Eng. A, **178**, (1994) 255-263.
- 41) H. E. Kissinger: Anal. Chem., **29**, (1957) 1702-1706.
- 42) S. Sakka: Garasuhisyousitsunokagaku, (Uchida Rokakuho, Tokyo, 1983) 257-262.
- 43) C. R. Zhou, K. Lu and J. Xu: Mater. Sci. Forum, **343-346**, (2000) 116-122.
- 44) H. R. Wang, Y. L. Gao, G.H. Min, Y. F. Ye, Y. Chen, Z. Q. Shi and X. Y. Teng: J. Alloy. Compd., **349**, (2003) 140-144.
- 45) P. Tao, Y. Yang, X. Bai, Z. Mu and G. Li: Adv. Mater. Res., **146-147**, (2011) 560-564.
- 46) Z. Altounian, Tu Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **53**, (1982) 4755-4760.
- 47) Z. Altounian, Tu Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **54**, (1983) 3111-3116.

- 48) L. Liu, Z. F. Wu and J. Zhang: J. Alloy. Compd., **339**, (2002) 90-95.
- 49) J. C. Qiao and J. M. Pelletier: Intermetallics, **19**, (2011) 9-18.
- 50) http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php
- 51) E. N. Da C. Andrade: Nature, **125**, (1930) 309-310.
- 52) H. S. Chen: J. Non-Cryst. Solids, **27**, (1978) 257-263.
- 53) M. Heilmaier: J. Mater. Proc. Technol., **117**, (2001) 374-380.
- 54) T. Rouxel: J. Chem. Phys., **135**, (2011) 18450.
- 55) J. Zappel and F. Sommer: J. Non-Cryst. Solids, **205-207**, (1996) 494-499.
- 56) J. Frenkel: Kinetic Theory of Liquids, (Dover Publications, INC, New York, 1955) 200.
- 57) T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida and K. Anazawa: Phys. Rev. Lett., **95**, (2005) 245501.
- 58) M. Yamada, Y. Tanimoto, T. Yamasaki, T. Kikuchi, Y. Yokoyama and A. Inoue: J. Soc. Mater. Sci., Japan, **59**, (2010) 124-129.
- 59) T. Yamasaki and Y. Ogino: J. Japan Inst. Metals, **53**, (1989) 359-366.
- 60) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda and Y. Amemiya: J. Japan Inst. Metals, **54**, (1990) 362-371.
- 61) A. Einstein: Ann. Phys., **19**, (1906) 289-306.
- 62) A. Einstein: Ann. Phys., **34**, (1911) 591-592.
- 63) Y. Ogino, F. O. Borgmann and M. G. Froberg: J. Japan Inst. Metals, **37**, (1973) 1230-1235.
- 64) T. Yamasaki, T. Shimada and Y. Ogino: J. Japan Inst. Metals, **56**, (1992) 1229-1234.
- 65) S. Okuda: Soc. Chem. Eng. Jpn., **25**, (1961) 18-24.
- 66) T. Sato: J. Jpn. Soc. Colour Mater., **60**, (1987) 167-175.

第4章 高 Zr 含有率を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形特性

4.1 緒 言

第2, 第3章で述べたように, Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは組成に依存して構造が変化し, 各種特性に影響を与える. 第4, 第5, 第6章では, Zr 基金属ガラスの機械的特性の組成制御による改善について述べる.

Zr 基金属ガラスは, 大形状での作製が可能で, 高強度, 高靱性を有することから工業材料として応用が期待されている¹⁻⁴⁾. しかしながら, 常温での塑性変形能が乏しく局部的にせん断帯を形成して脆性的に変形する^{5, 6)}. せん断面にはベインパターンと呼ばれる粘性変形模様が形成されることから, せん断帯内部では温度上昇が生じて過冷却液体状態となっている⁷⁻¹⁸⁾. したがって, 過冷却液体の粘性が, 本合金の塑性変形に関係していると考えられる.

Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの常温での塑性変形性についてはいくつかの研究がある¹⁹⁻²⁵⁾. 例えば, Yoshida らは¹⁹⁾, 代表的な $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金を基準に $\text{Zr}_{50+x}\text{Cu}_{40-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0 \sim 15$ at%)合金の破壊挙動について調べ, Zr 含有率の高い合金ほどせん断変形の分散化が促進され, T_g 以下での熱処理による脆化が抑制されることを報告している. 一方, 著者らは^{22, 23)}, 代表的な $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金を基準として $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0 \sim 10$ at%)合金について調べ, 圧縮および衝撃特性における同様の傾向を明らかにしている.

本研究では, Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形能の向上を目的とした. 65 at%以上の高い Zr 含有率を有する合金を作製し, 圧縮特性と過冷却液体粘性について調べ, 塑性変形性と過冷却液体粘性との関連性について検討した.

4.2 実験方法

供試材の組成は, $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at%)(Zr55 ~ Zr70)とした. 原料を秤量し, Ar 雰囲気下でのアーク溶解により母合金を作製した. それら母合金を傾角鋳造法により, $\phi 8$ および 3.5 mm の円柱状の型を有

する銅製鋳型を用いて、試料を作製した。

試料の相同定は X 線回折測定により行った。リガク社製の RINT-2200V により、Cu-K α 線を使用して測定した。管電圧は 40 kV、管電流は 20 mA とした。熱分析は、リガク社製の DSC8230 を用いて、昇温速度 0.67 K/s、Ar 雰囲気下の条件で行った。試料質量は 10 mg とした。

これら金属ガラスの圧縮試験を常温において実施した。as-cast 材の他に、予め熱処理を施した試料を用いた。熱処理温度はガラス転移温度 (T_g) より 100 K 低い温度 ($T_g - 100$) K とし、保持時間は 5.4 ks とした。試験片は $\phi 3.5$ mm の円柱状試料から切り出して作製し、形状は $\phi 2.0$ mm \times L 4.0 mm とした。島津製作所製の AUTOGRAPH AG-IS を用いて、初期ひずみ速度 1×10^{-4} /s の条件で試験した。試験片の変形量は、クロスヘッドの変位から治具の変形量を補正して求めた²⁶⁾。圧縮変形中の試験片を高速度ビデオカメラで撮影した。フォトロン社製の FASTCAM-APX RS を用いて、1/60 s の間隔とした。

試験片の組織観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子社製 JSM-5310) により行った。圧縮試験で形成された主せん断帯の近傍について、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子社製 JEM-2100) による観察を行った。観察試料は、試験片をせん断帯と平行に機械研磨し、液体窒素で冷却しながら Gatan 社製の PIPS Model 691 により Ar イオン研磨して作製した²⁷⁾。過冷却液体の粘度測定は、圧子貫入式粘度測定装置により行った。 $\phi 8$ mm \times 1 ~ 2 mm の試料を用い、昇温速度 6.67 K/s、He 雰囲気下の条件で測定した²⁸⁻³⁰⁾。

4.3 実験結果

4.3.1 高 Zr 含有率を有する合金のガラス形成能と熱的特性

Fig. 4-1 に、Zr55 ~ Zr70 合金試料の X 線回折測定の結果を示す。図中に示した $\phi 8$ は鋳造に使用された型の内径を示しており、 L 30, 20, 1 mm の値は鋳造材底面からの試料切り出し位置である。いずれの合金も、 $2\theta = 30 \sim 45$ 度の間でアモルファス相に特有のブロードな回折ピークを示していた。Zr55 ~ Zr69 合金においては $\phi 8$ mm の鋳造材でも 20 mm 以上の長さでアモルファス相が得られたが、Zr70 合金においては 1 mm 程度でのみ得られた。Zr71 合金においては、

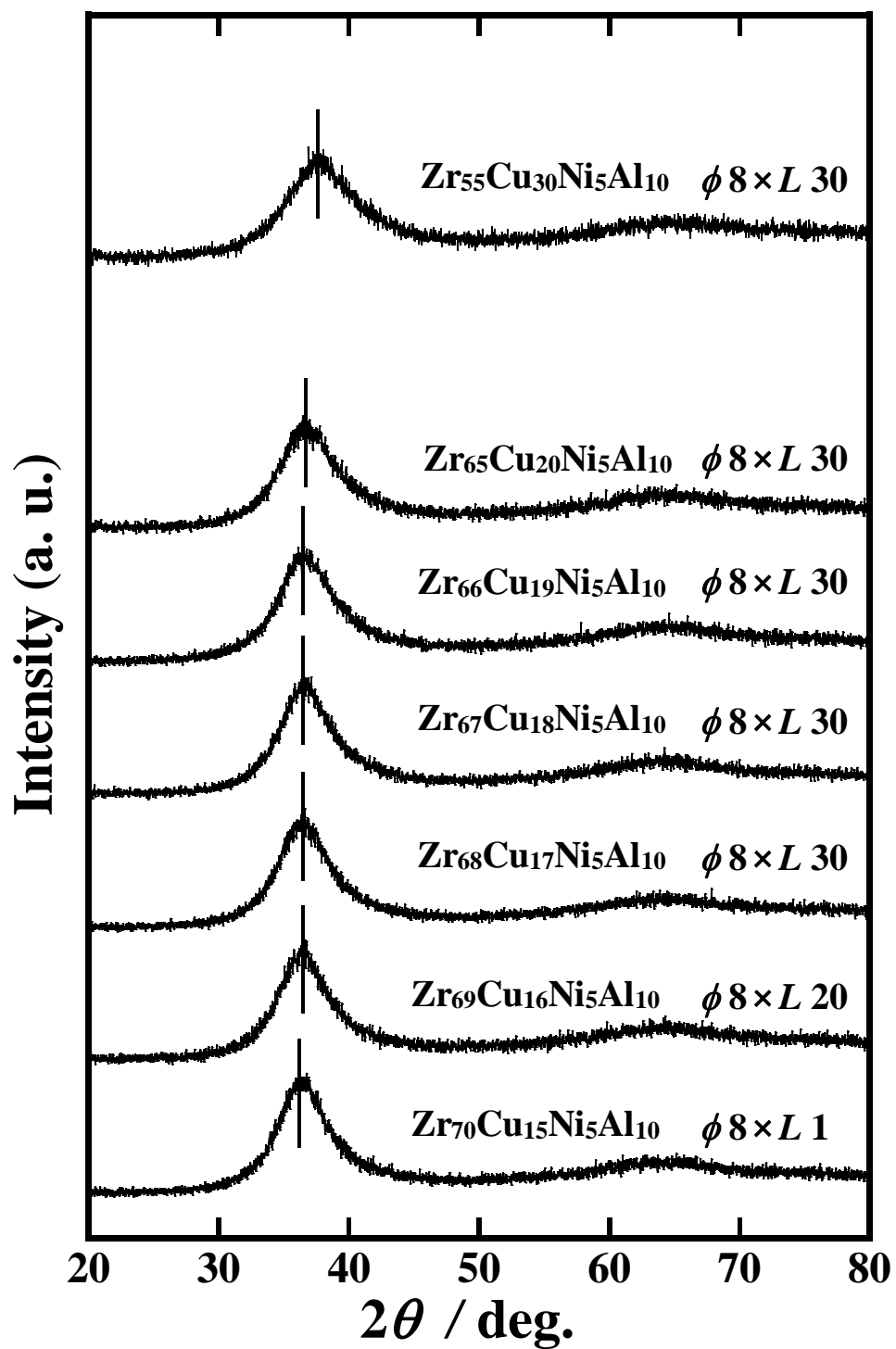


Fig. 4-1 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at. %) bulk metallic glasses (BMGs).

同様なブロードなピークは見られなかった．Zr 含有率の上昇にともない，回折ピークは低角度側に移動した． Fig. 4-2 に，Zr55，Zr65，Zr69 合金の as-cast 材の TEM 像と電子線回折図形を示す．どの合金においても結晶相の格子縞は観察されず，電子線回折図形にはハローリングが見られた．

Fig. 4-3 に，これら合金の熱分析の結果を示す．いずれの組成も金属ガラス特有の明瞭なガラス転移 (T_g ，図中↓印) と，結晶化 (T_x ，図中↑印) が観察された．Zr 含有率の上昇とともに T_g と T_x は低下し，Zr55 合金では $T_g = 690$ K， $T_x = 780$ K，Zr70 合金では $T_g = 630$ K， $T_x = 680$ K を示した．低下量は T_g よりも T_x で大きく，過冷却温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) は，Zr55 合金で $\Delta T_x = 90$ K，Zr70 合金で $\Delta T_x = 54$ K を示した．

Fig. 4-4 に，Zr 55 ~ Zr70 合金における DSC 曲線の第一発熱ピーク温度まで加熱後の X 線回折測定の結果を示す．結晶化による主な析出相は，Zr55 合金では準安定相の fcc-Zr₂Ni 相であったが，Zr65 ~ 70 合金では安定相の bct-Zr₂Cu 相となった³¹⁻³³⁾．Zr 含有率の高い Zr68 ~ 70 合金においては，二十面体構造を有する準結晶相 (I 相) の析出がわずかに見られた³⁴⁾．

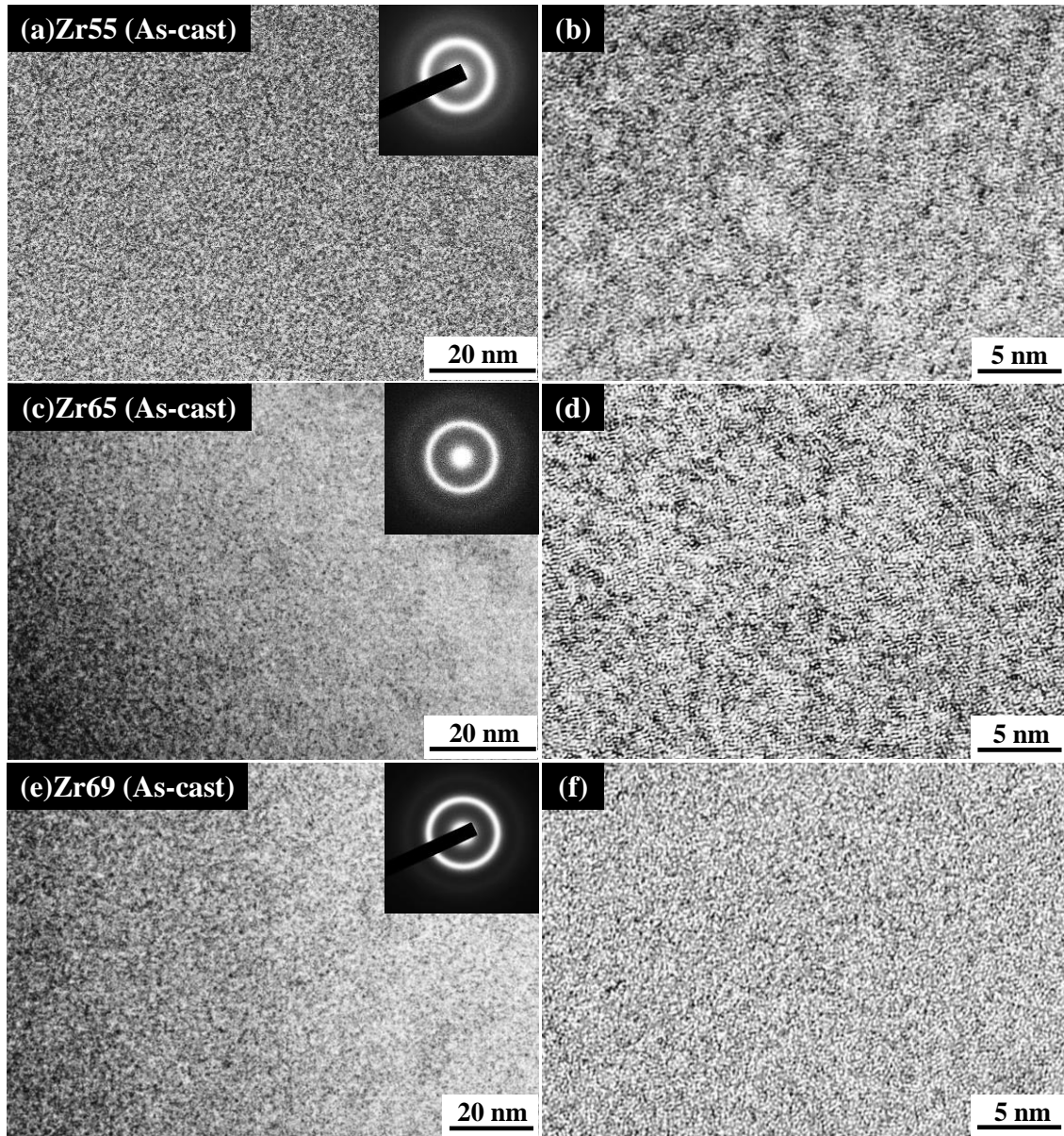


Fig. 4-2 TEM-images for the as-cast $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 14$ at. %) BMGs with selected area diffraction patterns. Figure (a), (c) and (e) are low magnification images. Figure (b), (d) and (f) are high-resolution images.

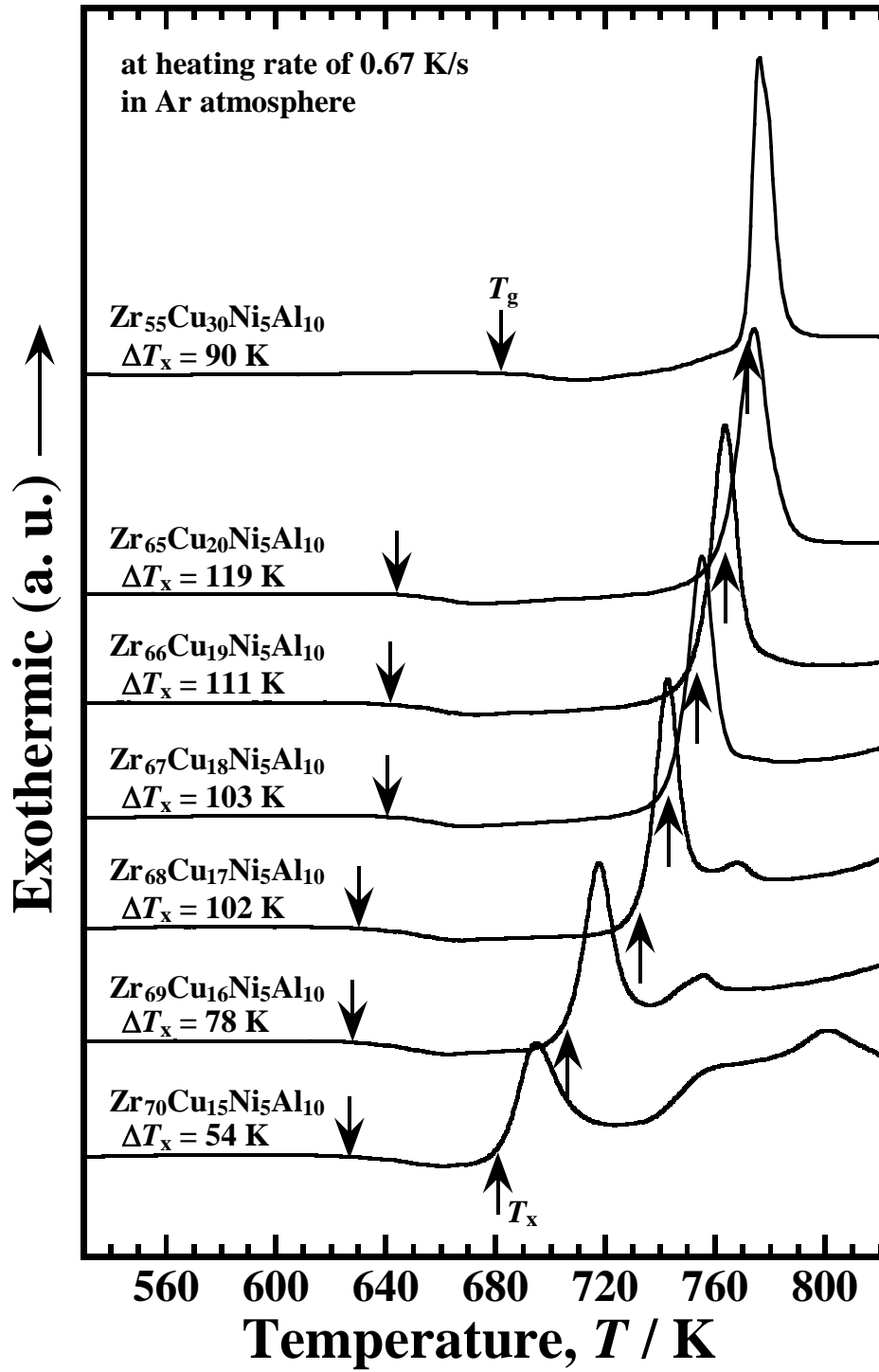


Fig. 4-3 DSC curves of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15 \text{ at. \%}$) BMGs at a heating rate of 0.67 K/s in an Ar atmosphere.

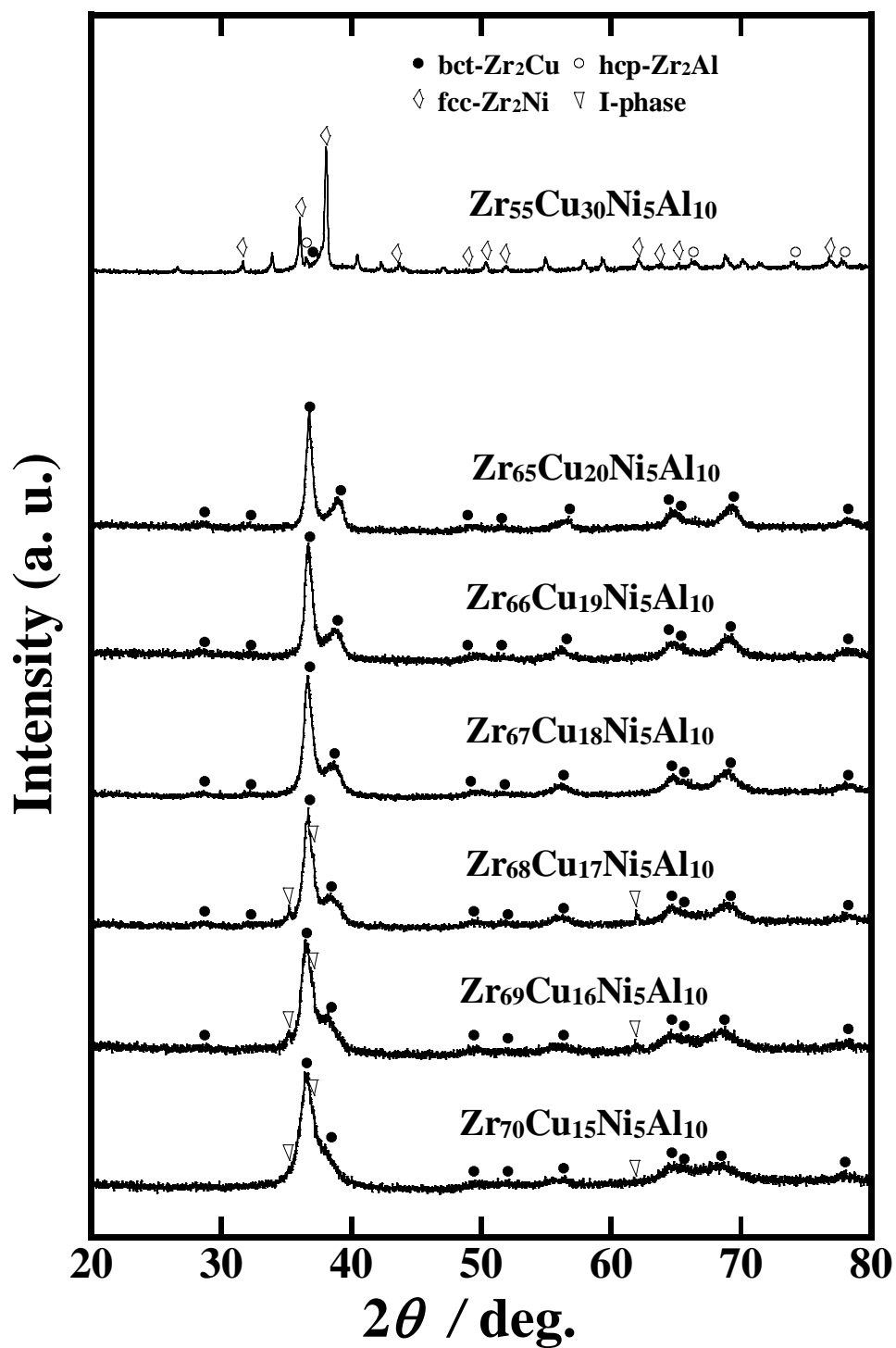


Fig. 4-4 X-ray diffraction patterns of the Zr_{55+x}Cu_{30-x}Ni₅Al₁₀ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at. %) BMGs after heating up to first crystallization peak temperature at a heating rate of 0.67 K/s in Ar atmosphere.

4.3.2 高 Zr 含有率を有する合金の過冷却液体粘性

Fig. 4-5 に, Zr55 ~ Zr70 合金における, 過冷却温度領域での粘度測定の結果を示す. 粘度は, Zr55 合金から Zr65 合金にかけて大きく低下し, Zr66 ~ Zr70 合金においては Zr65 合金と比較的近い値となった. ΔT_x の大きな合金ほど粘度は広い温度範囲で測定が可能であり, Zr65 合金では 690 ~ 840 K の間で $10^6 \sim 10^8$ Pa·s 程度の範囲で変化を示した^{22, 23, 30)}. 結晶相の析出による粘度の上昇の開始は, Fig. 4-3 で見られた T_x の変化に対応するように, Zr 含有率の上昇にともない低温度で生じた³⁵⁻³⁸⁾. 粘度の最低値は, Zr65 合金で約 7×10^5 Pa·s, Zr70 合金で約 3×10^7 Pa·s であった.

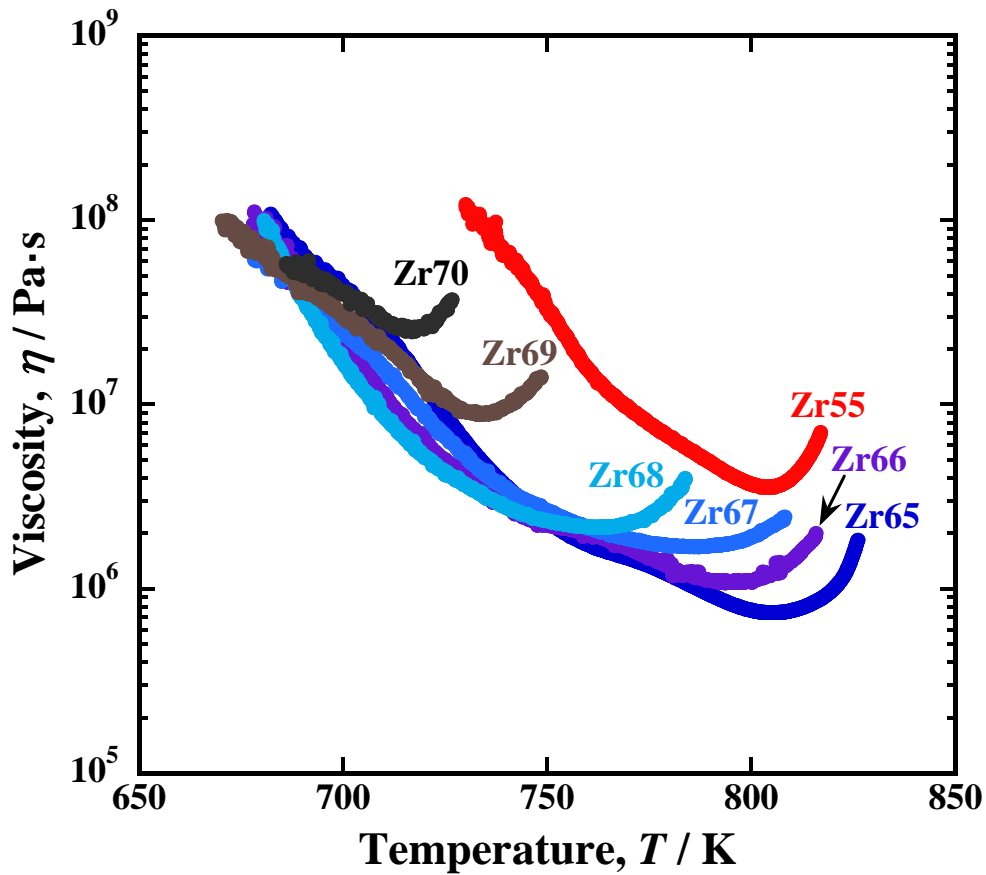


Fig. 4-5 Temperature dependence of the viscosity of supercooled liquids for the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at. %) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s.

4.3.3 圧縮変形性に及ぼす Zr 含有率の影響

Fig. 4-6 に、Zr55 ~ Zr69 合金の as-cast 材における圧縮試験の結果を示す。いずれの合金も、ひずみが 2 % 付近で降伏後、金属ガラス特有のセレーションをともなった塑性ひずみが観察された^{7-9, 39)}。Zr55 合金においては、降伏応力が 1700 MPa 付近で、その後、全ひずみが 4 % 付近まで変形して破断に至った。一方、Zr65 ~ Zr69 合金においては、1500 MPa 付近で降伏後、大きな塑性ひずみを示した。Zr65 合金では、降伏直後から塑性ひずみの増加とともに大きく応力低下を生じており、全ひずみが 12 % で最終的に破断に至った。Zr66 ~ Zr69 合金においては、降伏後の応力低下が小さくなり、全ひずみが 16 ~ 20 % (計測可能限度値) に達しても破断に至らなかった。

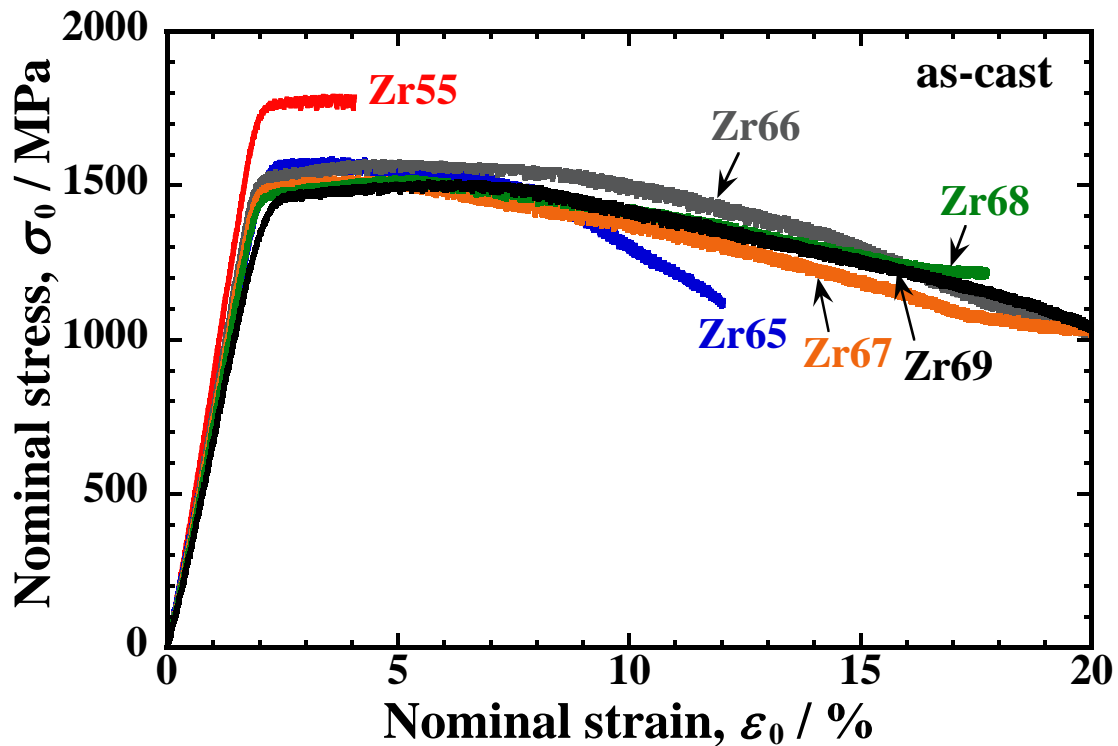


Fig. 4-6 Compressive stress-strain curves of the as-cast $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14$ at. %) BMG-specimens at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

Fig. 4-7 に、Zr65 および Zr69 合金における、($T_g - 100$) K すなわち 546 K および 528 K で、熱処理後の圧縮試験結果を、Fig. 4-6 に示した as-cast 材の結果とともに示す。両合金とも熱処理によって脆化は生じず、Zr65 合金においては塑性変形中の応力低下が小さくなった。

圧縮試験中の塑性変形挙動を高速ビデオカメラで観察した。Fig. 4-8 に、Zr65 および Zr69 合金の as-cast 材の観察結果を示す。Zr65 合金の結果では、全ひずみが 3 % 付近の塑性変形初期の段階から主せん断帯が観察され、ひずみの増加とともに主せん断帯に沿って変形が進行した。この主せん断帯の形成は、Fig. 4-7(a)の応力 - ひずみ曲線において全ひずみが約 3 % を超えると応力低下が開始されていることと対応している。一方、Zr69 合金の場合においては、全ひずみが約 5 % に達しているにもかかわらず、明瞭なせん断帯が観察されていないことから、試料全体に微小なせん断帯が多方向に生じたと考えられる。Fig. 4-7(b)の応力 - ひずみ曲線からも、全ひずみが 6 % 付近までは応力低下が見られず、変形が分散して生じていることが推察される。全ひずみが 8 % 付近に達すると応力低下が開始しており、ビデオカメラ像に主せん断帯が見られるようになり、その後のひずみの増加とともに、主せん断帯に沿った変形の進行が見られた。

Fig. 4-9 に、変形後の試験片の SEM 像を示す。Zr65 合金においては破面近傍を含めてほとんどせん断帯は形成されていなかった。一方、Zr69 合金の場合においては多数の微小なせん断帯が試験片の広範囲に形成されており、せん断変形が分散して生じていることが明らかとなった。

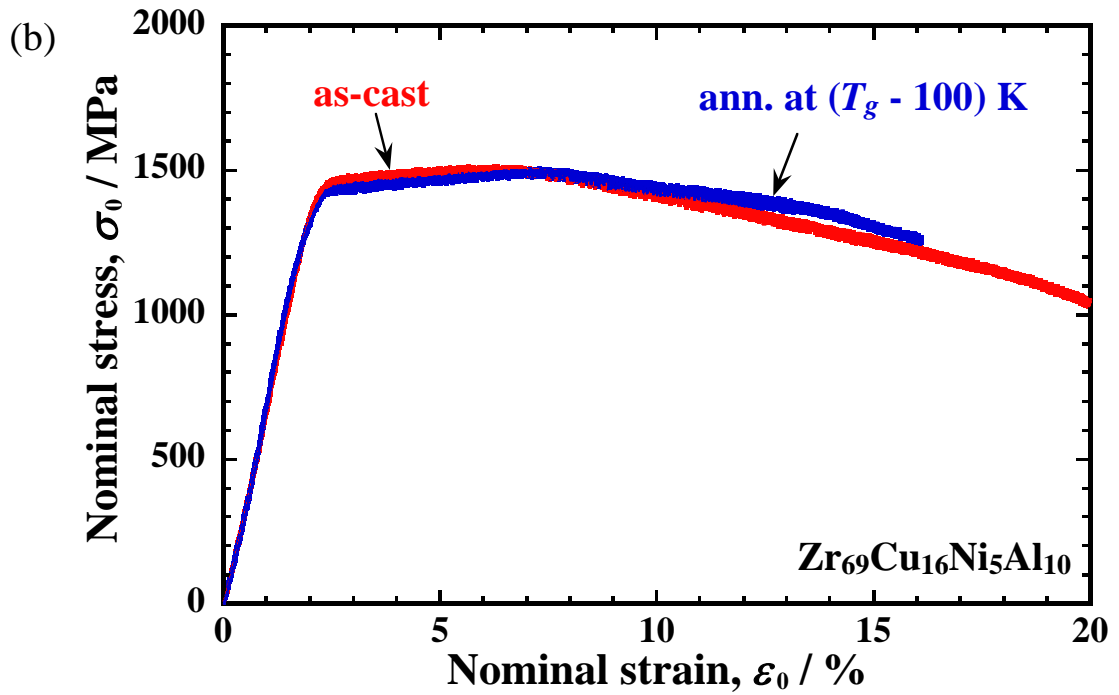
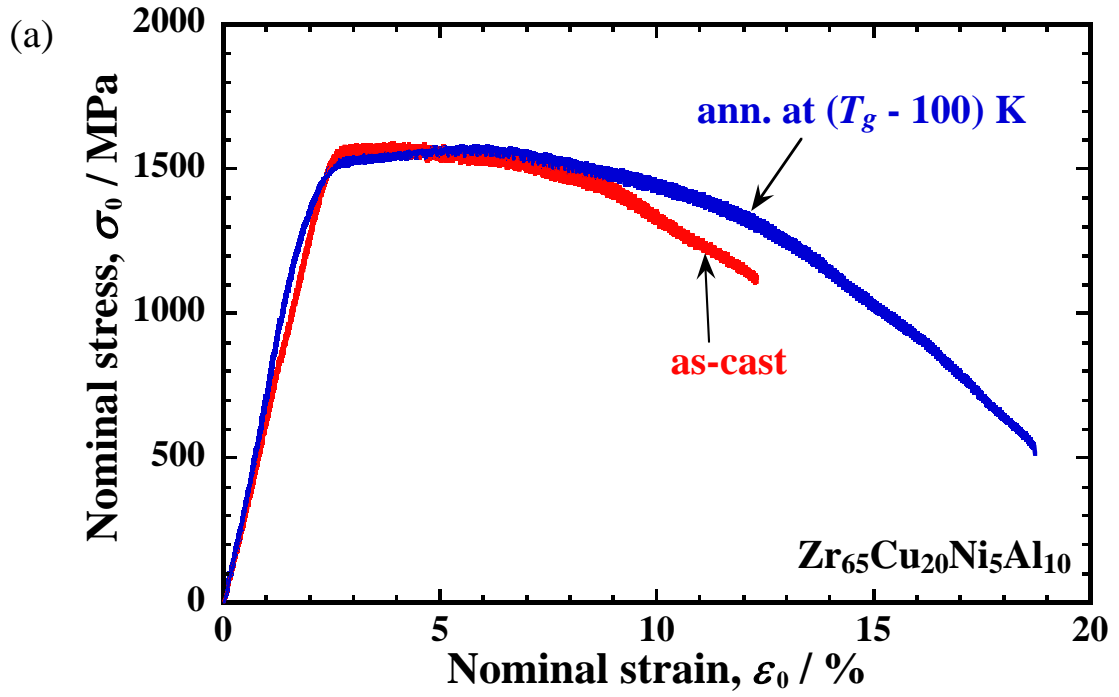
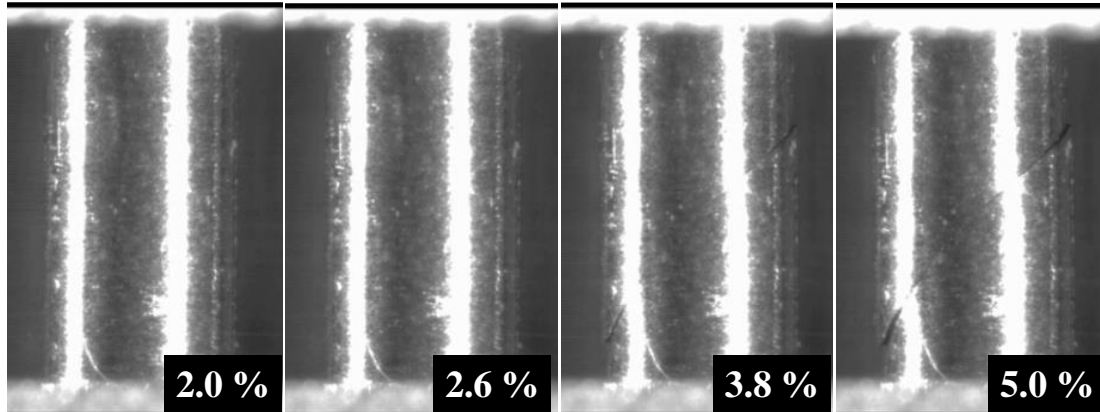


Fig. 4-7 Compressive stress-strain curves of the as-cast and annealed $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 10, 14$ at. %) BMG-specimens at ($T_g - 100$) K for 5.4 ks.

Zr65 (as-cast)



Zr69 (as-cast)

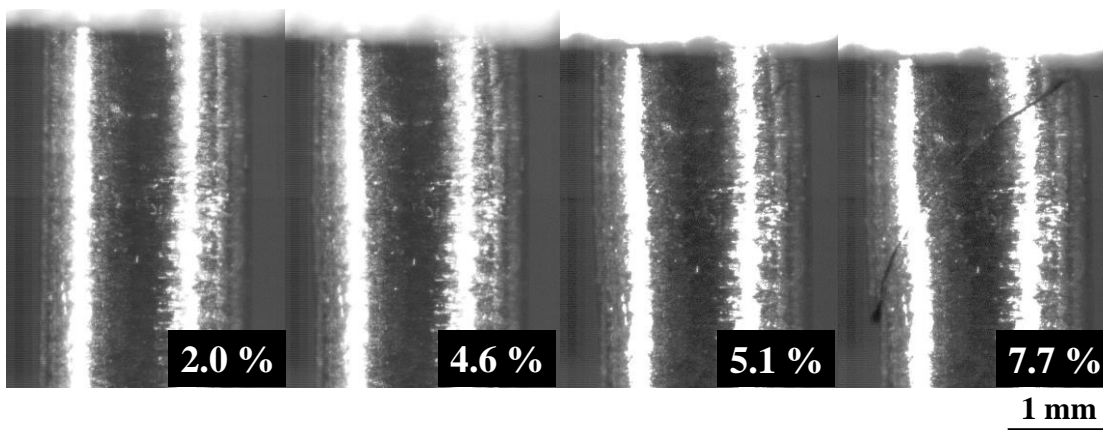


Fig. 4-8 High-speed video camera images during the compression tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for as-cast $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 10, 14$ at. %) BMGs.

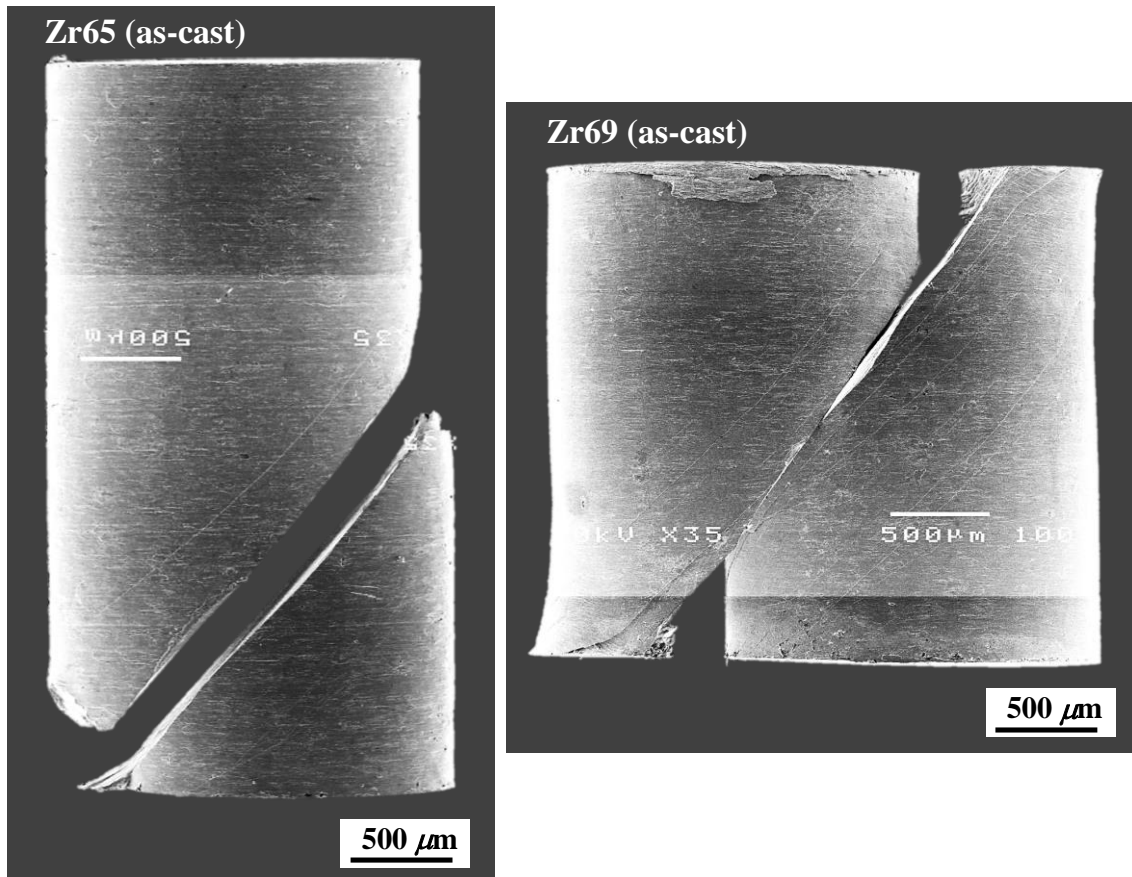


Fig. 4-9 SEM-images of the specimens after compression test for the as-cast $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 10, 14$ at. %) BMGs at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

4.4 考 察

4.4.1 セレーション流動に及ぼす Zr 含有率の影響

上述のように、65 at%以上の高 Zr 含有率を有する合金における塑性変形能は、Zr 含有率の上昇にともない改善し、このことは、 T_x の低下により過冷却液体粘度の上昇開始温度が低下することと対応している。したがって、変形中のせん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度が、塑性流動中の相析出あるいはその過程の進行によって上昇し、せん断帯の進展を抑制したことが示唆される。

Fig. 4-10 に、Zr65 および Zr69 合金の as-cast 材および熱処理材の応力 - 時間線図を示す。Fig. 4-10(b), (c)および(e) ~ (f)は、Fig. 4-10(a)および(d)の曲線における、各種時間領域の拡大図である。これら領域におけるセレーション数とセレーションの応力低下(stress drop)との関係を調べた^{8, 9, 40-42)}。Zr65 合金における as-cast 材では、Fig. 4-10(b)の 550 ~ 650 s ($\epsilon_0 = 4 \sim 5 \%$)の領域でセレーション数は 16 本で stress drop の平均値は 35 MPa であり、(c)の 900 ~ 1000 s ($\epsilon_0 = 7.5 \sim 8.5 \%$)の領域ではこれらは 12 本と 54 MPa となり、ひずみの増加とともにセレーション数の減少と stress drop の増大が見られた。また、熱処理材では、500 ~ 600 s の領域ではセレーション数は 26 本で stress drop の平均値は 18 MPa, 900 ~ 1000 s の領域ではこれらは 16 本と 37 MPa となり、as-cast 材と比較して、セレーション数は増加し、stress drop の平均値は小さくなった。一方、Zr69 合金においては、ひずみの増加にともなうセレーション数の減少と stress drop の増大が Zr65 合金よりも小さくなった。as-cast 材では、Fig. 4-10(e)の 550 ~ 650 s ($\epsilon_0 = 4 \sim 5 \%$)の領域でセレーション数は 27 本で stress drop の平均値は 17 MPa であり、(f)の 1000 ~ 1100 s ($\epsilon_0 = 8.5 \sim 9.5 \%$)の領域ではこれらは 14 本と 36 MPa, (g)の 1425 ~ 1525 s ($\epsilon_0 = 13 \sim 14 \%$)の領域では 16 本と 31 MPa であった。また、熱処理材では、550 ~ 650 s の領域でセレーション数は 25 本で stress drop の平均値は 19 MPa であり、1000 ~ 1100 s の領域ではこれらは 14 本と 37 MPa, 1425 ~ 1525 s の領域では 16 本と 33 MPa であり、as-cast 材と同様な変化を示した。

以上のことから、せん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度は、Zr69 合金で高く、Zr65 合金においては熱処理によって上昇すると考えられる。

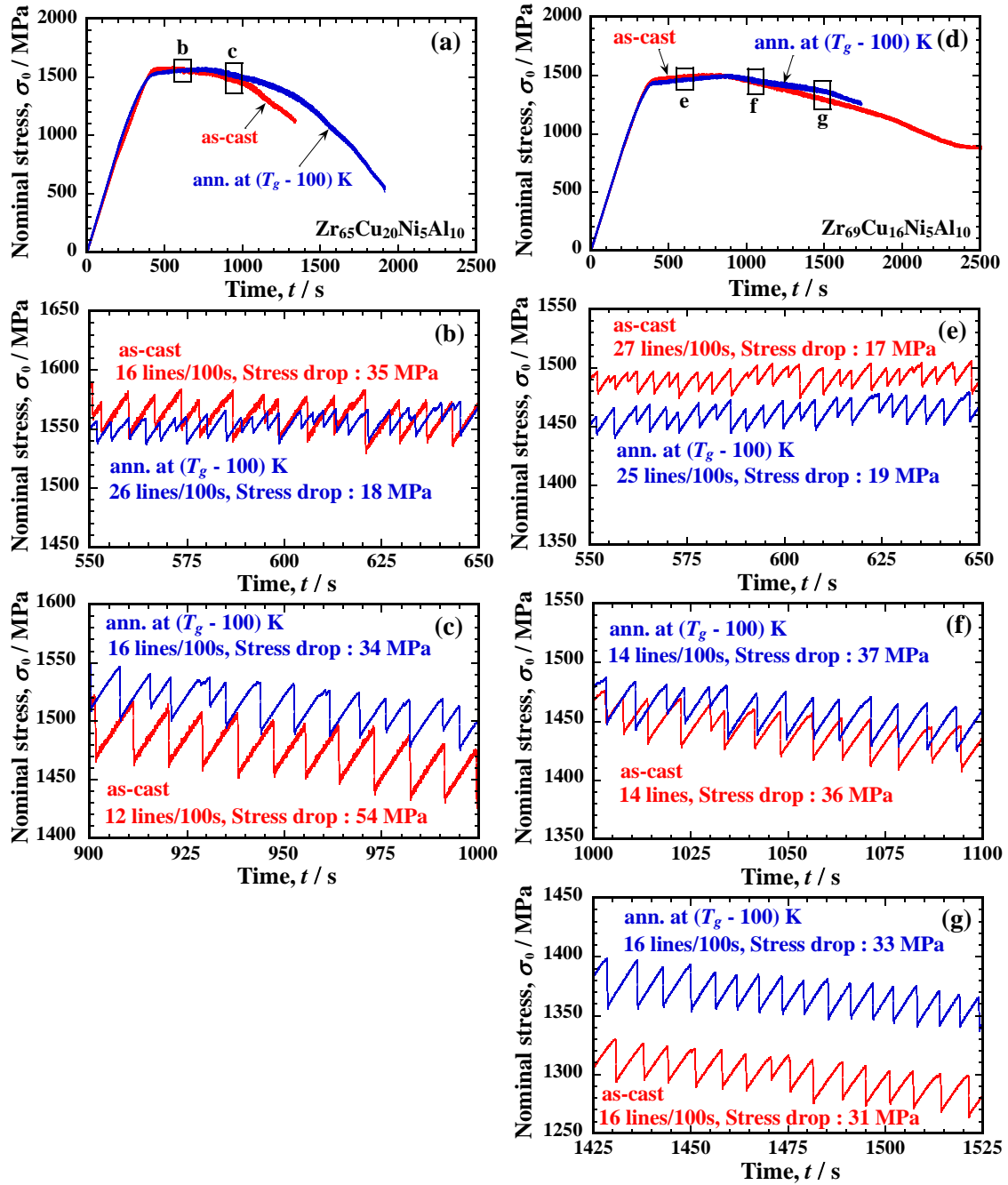


Fig. 4-10 The serrations during compression tests for as-cast and annealed $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 10, 14$ at. %) BMGs at $(T_g - 100)$ K. Figure (b), (c), (e), (f) and (g) are enlarged views of serration in figure (a) and (d).

4.4.2 セン断帯近傍の組織

セレーション流動の解析から、Zr69 合金におけるせん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度は高く、過冷却液体から相析出が生じていることが示唆される。Fig. 4-11 に、Zr65, Zr67, Zr69 合金における、圧縮塑性変形により形成された主せん断帯の近傍の TEM 像を示す。Zr65 合金においては、約 10 %の塑性ひずみを生じて破断に至っており、直径 5 nm 程度の粒子状の結晶を析出していた。一方、Zr67 および Zr69 合金においては、塑性ひずみが 20 %を超えても破断には至らず、TEM 像には濃淡が見られ、Zr69 合金においては、5 nm 以上の比較的大きな結晶の析出が多数観察された。Zr 含有率の上昇による T_x の低下と結晶化の進行度合いは対応しており、Zr69 合金では電子線回折図形に結晶相の回折点が見られた。

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける塑性変形誘起のナノ結晶の析出については、いくつかの報告がある⁴³⁻⁴⁵⁾。Qiu らは⁴⁵⁾、 $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$ 合金の変形中のせん断帯で bcc-Zr(Cu, Ni)₂Al 相が析出し、せん断帯の進展を妨げ、せん断変形の分散化を促進させることを考察している。本研究においては、Zr 含有率の高い合金ほど I 相と bct-Zr₂Cu 相をせん断帯内部に顕著に析出するようになり、過冷却液体の粘度低下を抑制させ、さらには、せん断帯の進展を妨げることから変形が分散され、塑性変形能が改善されたものと考えられる。

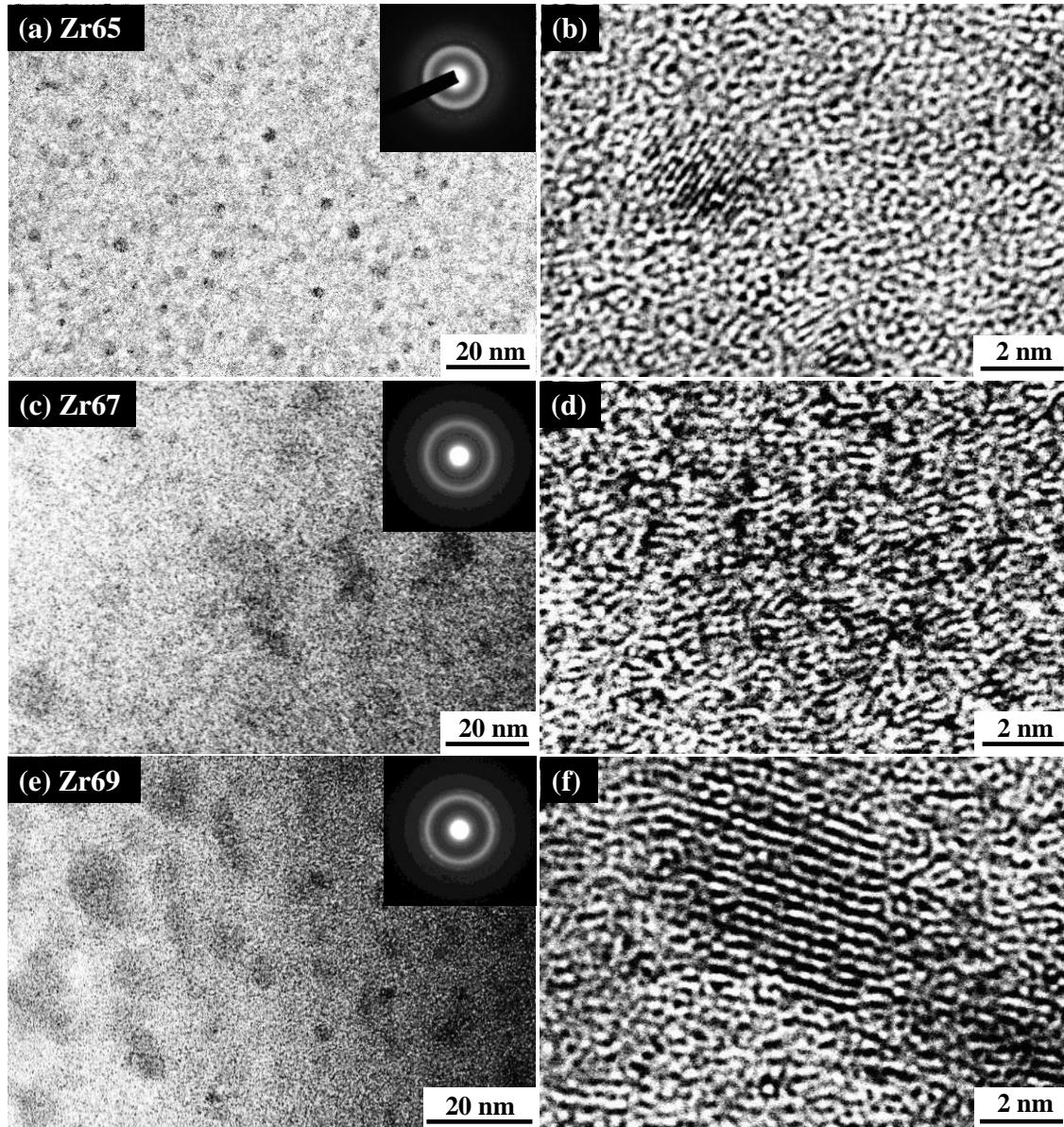


Fig. 4-11 TEM-images of the specimens near the principle shear bands after compression tests for as-cast $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 10, 12, 14$ at. %) BMGs with selected area diffraction patterns. The (a), (c) and (e) are low magnification images. The (b), (d) and (f) are high-resolution images.

4.5 結 論

$\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at%)(Zr55 ~ Zr70)金属ガラスの圧縮塑性変形性と過冷却液体粘性について調べ、次の結果と結論を得た。

- (1) Zr 含有率の上昇とともに T_g と T_x は低下した。Zr55 合金では $T_g = 690$ K, $T_x = 780$ K で、Zr70 合金では $T_g = 630$ K, $T_x = 680$ K であった。
- (2) 過冷却液体粘度は、Zr55 合金から Zr65 合金にかけて大きく低下し、Zr66 ~ Zr69 合金においては Zr65 合金と近い値を示した。Zr 含有率の多い合金ほど結晶化にともなう粘度の上昇開始は低温度で生じた。粘度の最小値は、Zr65 合金で約 7×10^5 Pa·s, Zr70 合金で約 3×10^7 Pa·s であった。
- (3) Zr65 ~ Zr69 合金は、10 %以上の大きな塑性ひずみを生じた。また、 T_g 以下での熱処理による脆化は観察されなかった。Zr 含有率の高い合金ほど多数のせん断帯を形成しながら塑性変形し、応力 - ひずみ曲線に見られるセレーションの stress drop は小さく、ひずみの増加にともなう応力低下は抑制された。
- (4) Zr69 合金における圧縮試験で形成された主せん断帯の近傍には、直径 5 nm 以上の比較的大きな結晶相が析出しており、変形中のせん断帯内部で I 相と bct- Zr_2Cu 相が析出する。

以上のことから、変形中のせん断帯内部でナノ結晶を析出し、過冷却液体粘度を上昇させることから、常温で高延性を有する合金を実現できた。

【参考文献】

- 1) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans. JIM, **37**, (1996) 1726-1729.
- 2) A. Inoue: Acta Mater., **48**, (2000) 279-306.
- 3) M. F. Ashby and A. L. Greer: Scr. Mater., **54**, (2006) 321-326.
- 4) A. Inoue and A. Takeuchi: Acta Mater., **59**, (2011) 2243-2267.
- 5) H. Kato and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **38**, (1997) 793-800.
- 6) J. Saida, H. Kato, A. D. H. Setyawan, K. Yoshimi and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **48**, (2007) 1327-1335.

- 7) F. H. D. Torre, D. Klaumünzer, R. Maaß and J. F. Löffler: *Acta Mater.*, **58**, (2010) 3742-3750.
- 8) S. X. Song and T. G. Nieh: *Intermetallics*, **19**, (2011) 1968-1977.
- 9) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert: *Acta Mater.*, **60**, (2012) 4160-4171.
- 10) H. S. Chen: *Appl. Phys. Lett.*, **29**, (1976) 328-330.
- 11) H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson: *J. Mater. Res.*, **11**, (1996) 503-511.
- 12) W. J. Wright, R. B. Schwarz and W. D. Nix: *Mater. Sci. Eng.*, **A319-321**, (2001) 229-232.
- 13) C. J. Gilbert, J. W. Ager III, V. Schroeder and R. O. Ritchie: *Appl. Phys. Lett.*, **74**, (1999) 3809-3811.
- 14) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: *Nature Mater.*, **5**, (2006) 15-18.
- 15) H. Zhang, G. subhash and S. Maiti: *J. Appl. Phys.*, **102**, (2007) 043519.
- 16) K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, A. LeMoulec, F. Charlot, A. R. Yavari, K. Chornokhvostenko, E. Tabachnikova, G. A. Evangelakis, D. B. Miracle, A. L. Greer and T. Zhang: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, (2008) 031907.
- 17) Y. Q. Cheng, Z. Han, Y. Li and E. Ma: *Phys. Rev. B*, **80**, (2009) 134115.
- 18) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: *J. Japan Inst. Metals*, **75**, (2011) 569-574.
- 19) N. Yoshida, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: *J. Japan Inst. Metals*, **71**, (2007) 730-735.
- 20) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: *Acta Mater.*, **56**, (2009) 6091-6108.
- 21) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: *Phil. Mag. Lett.*, **89**, (2009) 322-334.
- 22) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) 64.

- 23) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: Mater. Sci. Forum, **654-656**, (2010) 1046-1049.
- 24) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue: Intermetallics, **19**, (2011) 1683-1687.
- 25) J. Pan, K. C. Chen, Q. Chen and L. Liu: Intermetallics, **24**, (2012) 79-83.
- 26) A. Shirota, H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: J. Soc. Mater. Sci., Japan, **59**, (2010) 118-123.
- 27) D. H. Kim, J. Y. Lee, H. K. Lim, J. S. Kyeong, W. T. Kim and D. H. Kim: Mater. Trans. JIM, **49**, (2008) 2405-2413.
- 28) M. Kunugi, R. Ota and T. Yamane: J. Soc. Mater. Sci. Japan, **15**, (1966) 45-49.
- 29) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **46**, (2005) 2746-2750.
- 30) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: J. Japan Inst. Metals Mater., **78**, (2014) 90-97.
- 31) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **53**, (1982) 4755-4760.
- 32) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **54**, (1983) 3111-3116.
- 33) Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: J. Appl. Phys., **61**, (1987) 149-155.
- 34) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and H. Liebertz: Appl. Phys. Lett., **69**, (1996) 179-181.
- 35) A. Einstein: Ann. Phys., **19**, (1906) 289-306.
- 36) A. Einstein: Ann. Phys., **34**, (1911) 591-592.
- 37) I. M. Krieger and T. J. Dougherty: Trans. Soc. Rheol., **3**, (1952) 137-152.
- 38) T. Yamasaki, T. Shimada and Y. Ogino: J. Japan Inst. Metals, **56**, (1992) 1229-1234.
- 39) C. A. Pampillo: J. Mater. Sci., **10**, (1975) 1194-1227.
- 40) R. A. Mulford and U. F. Kocks: Acta Metal., **27**, (1979) 1125-1134.

- 41) J. W. Qiao, F. Q. Yang, G. Y. Wang, P. K. Liaw and Y. Zhang: *Scr. Mater.*, **63**, (2010) 1081-1084.
- 42) J. W. Qiao, Y. Zhang and P. K. Liaw: *Intermetallics*, **18**, (2010) 2057-2064.
- 43) Y. F. Deng, L. L. He, Q. S. Zhang, H. F. Zhang and H. Q. Ye: *Ultramicroscopy*, **98**, (2004) 201-208.
- 44) J. Fornell, E. Rossinyol, S. Suriñach, M. D. Baró, W. H. Li and J. Sort: *Scr. Mater.*, **62**, (2010) 13-16.
- 45) F. Qiu, P. Shen, T. Liu and Q. Jiang: *Mater. Design*, **36**, (2012) 168-171.

第 5 章 Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形能 に及ぼす Au 添加の影響

5.1 緒 言

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは、大形状での作製が可能で、高強度、高靱性を有することから、工業材料として応用が期待されている¹⁻⁸⁾。しかしながら、加工硬化能がなく、局所的に変形が集中して脆性的にせん断破壊を生じることから、塑性変形能の改善が課題となっている^{3, 9, 10)}。これら合金のせん断変形は、stick - slip 機構で進行し、破面にはベインパターンが観察される¹¹⁻¹³⁾。この理由として、せん断帯内部では、温度上昇が生じて過冷却液体が生成し、この状態で流動が生じるためと考えられている¹¹⁻²²⁾。例えば、Song らは¹²⁾、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの圧縮塑性変形挙動をもとにしたモデル計算を行い、徳永らは²²⁾、高速度ビデオカメラを用いた $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Ni}_{16}\text{Al}_8$ 金属ガラスの引張塑性変形速度の評価から、せん断帯内部の過冷却液体の粘度は $10^3 \sim 10^6$ Pa·s 程度と推定しており、このような粘度の低下が脆性的破壊を生じさせると考えている。

Zr 基金属ガラスの塑性変形能の組成依存性や改善効果については、いくつかの研究例がある²²⁻³⁸⁾。著者らは、Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおいては、Zr 含有率の上昇が、破壊靱性や衝撃特性、さらには、引張・圧縮時の塑性変形能の改善に有効であることを報告している²²⁻³¹⁾。例えば、 $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{10}$ 合金では構造緩和中の脆化が大きく抑制されることや^{23, 24)}、 $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x = 0 \sim 10$ at%) 金属ガラスでは、Zr 含有率の上昇にともなって、塑性変形能が向上することを明らかとしている^{25-28, 30)}。さらに、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 組成の Cu を Au と置換した $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ 組成では、過冷却液体中に二十面体構造をもつ準結晶相 (I 相) が析出するようになり、過冷却液体粘度を上昇させ、塑性変形能が大きく改善されることを報告している^{29, 31)}。Pan らは³²⁾、Zr 含有率の高い $\text{Zr}_{69.5}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{11}\text{Al}_{7.5}$ 金属ガラス³³⁾においては I 相に類似の短・中範囲規則性が存在しており、このことが塑性変形能を向上さ

せていると指摘している．これらのことから，I 相に類似の短・中範囲規則性の存在が塑性変形能に大きく影響していると考えられる．

井上らは^{34, 35)}， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ 組成の Cu を Pd, Au 等の貴金属元素と 5 at% 以上置換した組成では，結晶化の初期段階で I 相が析出し，I 相のナノ粒子を予め分散させた組織が塑性変形能の改善に有効であることを報告している．さらに，才田らは^{10, 36-38)}， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5-x}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}\text{Pd}_x$ ($x = 5 \sim 17.5$ at%) 金属ガラスにおける常温圧縮試験で形成されたせん断帯に，I 相と類似の構造を有する fcc- Zr_2Ni 相のナノ粒子を観察しており，せん断帯での動的なナノ結晶の析出が塑性変形能を改善させていると考察している．

本研究では，高強度・高塑性変形能を有する Zr-Cu-Ni-Al 基金属ガラスの開発を目的とした．合金組成としては，Zr 含有率を 60 ~ 69 at% とし，変形中のせん断帯内部における I 相の析出を促進させるために 3 at% の Au を含有させた．これら組成制御によって，せん断帯内部に形成された過冷却液体の流動が I 相の析出により抑制されることを期待した．塑性変形能の評価として圧縮試験および引張試験を実施するとともに，過冷却液体粘性を調べて，金属ガラスの塑性変形能と過冷却液体の流動性との関連性について検討した．

5.2 実験方法

供試材の組成は， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65) および $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) (Zr60Au3 ~ Zr69Au3) とした．原料を秤量し，Ar 雰囲気中のアーク溶解により母合金を作製した．これら母合金から，傾角鋳造法により内径 $\phi 8$ および $\phi 3.5$ mm の円柱状の型を有する銅製鋳型を用いて，試料を作製した．

試料の相同定は X 線回折測定により行った．リガク社製の RINT-2200V により，Cu-K α 線を用いて測定した．管電圧は 40 kV，管電流は 20 mA とした．試料の熱分析は，リガク社製の DSC8230 を用いて，昇温速度 0.67 K/s で，高純度 Ar 雰囲気下で行った．試料質量は 10 mg とした．

金属ガラスの圧縮試験および引張試験を常温において実施した．as-cast 材の他に，塑性変形中の I 相の析出を促進させるために予め熱処理した試料を用いた．熱処理温度は，ガラス転移温度 (T_g) より 50 K 低い温度 ($T_g - 50$) K および

100 K 低い温度($T_g - 100$) K とし、保持時間は 5.4 ks とした。圧縮試験片は $\phi 3.5$ mm の円柱状試料から切り出して作製し、 $\phi 2.0$ mm \times L 4.0 mm の形状とした。島津製作所製の AUTOGRAPH AG-IS により、初期ひずみ速度 1×10^{-4} /s で試験した。装置治具の剛性は 65 kN/mm であり、ひずみはクロスヘッドの変位から治具の変形量を差し引き、試験片初期高さで除して求めた^{39, 40)}。引張試験片は、同様に、 $\phi 3.5$ mm の円柱状試料から、Fig. 5-1 の形状に加工した。平行部の形状は、 $\phi 0.8$ mm \times L 2.3 mm とした。引張試験は、島津製作所製の電気油圧サーボ式疲労試験機により、初期ひずみ速度 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ /s で行った⁴⁰⁾。ひずみは、クリップゲージを用いた予備実験結果をもとにクロスヘッドの変位を補正し、試験片平行部初期長さで除して求めた。圧縮および引張試験中の試験片を、フォトロン社製の高速度ビデオカメラ FASTCAM-APX RS を用いて撮影した。撮影間隔は 1/60 s および 1/250 s とした。

試験後の試験片の破面およびせん断帯の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子社製 JSM-5310) を用いた。主せん断帯の近傍については、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子社製 JEM-2100) による観察を行った。TEM 観察試料は、試験片をせん断帯と平行に機械研磨し、液体窒素で冷却しながら Gatan 社製 PIPS Model 691 により Ar イオン研磨して作製した⁴¹⁾。過冷却液体粘度の測定は、圧子貫入式粘度測定装置により $\phi 8$ mm \times 1 mm の平行かつ平滑な試料を用いて行った。He 雰囲気下で、昇温速度 6.67 K/s で測定した^{42, 43)}。

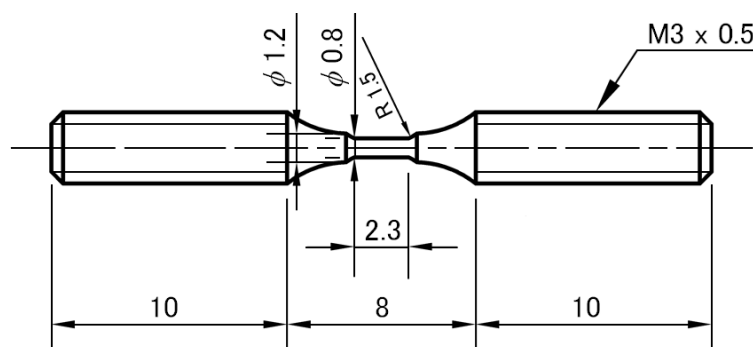


Fig. 5-1 Shape of the tensile specimens. (Unit: mm)

5.3 実験結果

5.3.1 I 相析出に及ぼす Au 添加の影響

Fig. 5-2 に、傾角鋳造法により作製した Zr65 および Zr60Au3 ~ Zr69Au3 合金の X 線回折測定結果を示す。図中に示した $\phi 8$, 3.5 mm の値は鋳造に使用した型の内径を示しており、 $L 30$, 1, 4 mm の値は鋳造材底面からの試料切り出し位置である。いずれの合金も、 2θ が $30 \sim 45$ 度の間で、アモルファス相に特有のブロードな回折ピークを示していた。Zr65 および Zr60Au3 ~ Zr68Au3 合金については $\phi 8$ mm の試料でアモルファス相が得られたが、Zr69Au3 合金については $\phi 3.5$ mm の試料でのみ得られた。また、Zr 含有率の上昇にともない回折ピークは低角度側に移動しており、ピーク形状の非対称性が見られるようになった。

Fig. 5-3 に、Zr65 および Zr66.5Au3, Zr68Au3 合金の as-cast 材の TEM 像と電子線回折図形を示す。どの合金においても結晶の格子縞は観察されず、電子線回折図形にはハローリングが見られ、アモルファス単相であった。

Fig. 5-4 に、Zr65 および Zr60Au3 ~ Zr69Au3 合金の DSC 測定の結果を示す。いずれの合金も金属ガラス特有の明瞭なガラス転移 (T_g , 図中 \downarrow 印) と、結晶化 (T_x , 図中 \uparrow 印) が観察された。Zr65 および Zr60Au3 合金では、767 K および 780 K で単一の発熱ピークとともに結晶化が生じ、大きな過冷却温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) を示した。Zr65 合金では $\Delta T_x = 119$ K, Zr60Au3 合金では $\Delta T_x = 99$ K であった。一方、Au を添加した合金では、上記の過冷却温度内に、明確な発熱ピークが生じ、 T_x は Zr 含有率の上昇とともに連続的に低下する傾向を示した。すなわち、Zr65Au3 合金では 717 K, Zr69Au3 合金では 687 K を示した。Zr 含有率の上昇にともない T_g も低下することから、I 相析出までの T_x との差に大きな変化は見られず、 $\Delta T_x = 30 \sim 40$ K を示した。

Fig. 5-5 に、Fig. 5-4 で示した第一発熱ピーク温度付近まで加熱した試料の X 線回折測定の結果を示す。Zr65 および Zr60Au3 合金では、主に安定相である bct-Zr₂Cu 相と準安定相である fcc-Zr₂Ni 相の回折ピークが見られた⁴⁴⁻⁴⁶⁾。一方、Zr65Au3 ~ Zr69Au3 合金では、ほとんど I 相のみの回折ピークが見られた^{29, 31-38)}。第二ピーク以降の加熱により、I 相が分解し、bct-Zr₂Cu 相と fcc-Zr₂Ni 相および hcp-Zr₆NiAl₂ 相が析出した。

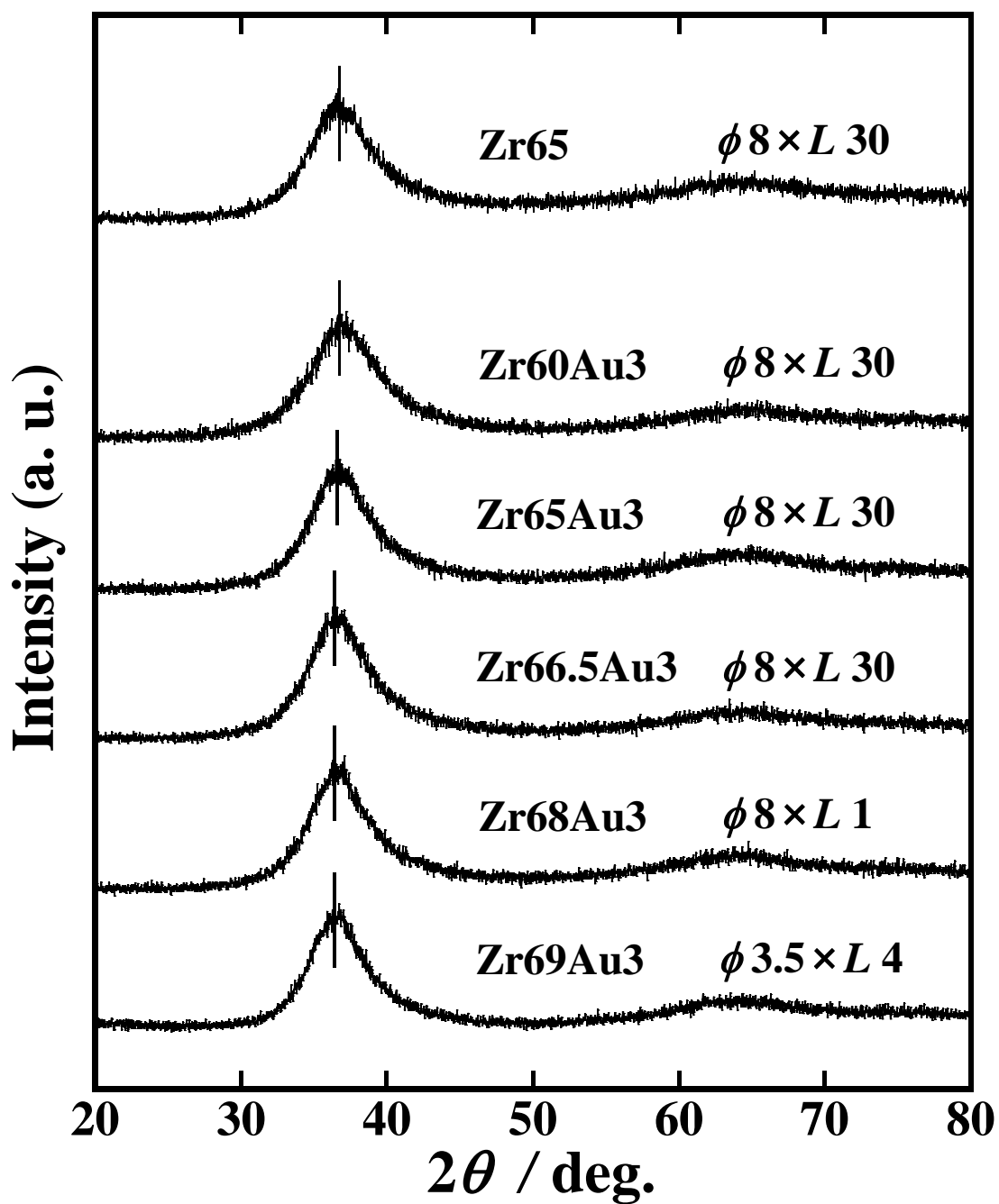


Fig. 5-2 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8, 9$ at. %) bulk metallic glasses (BMGs).

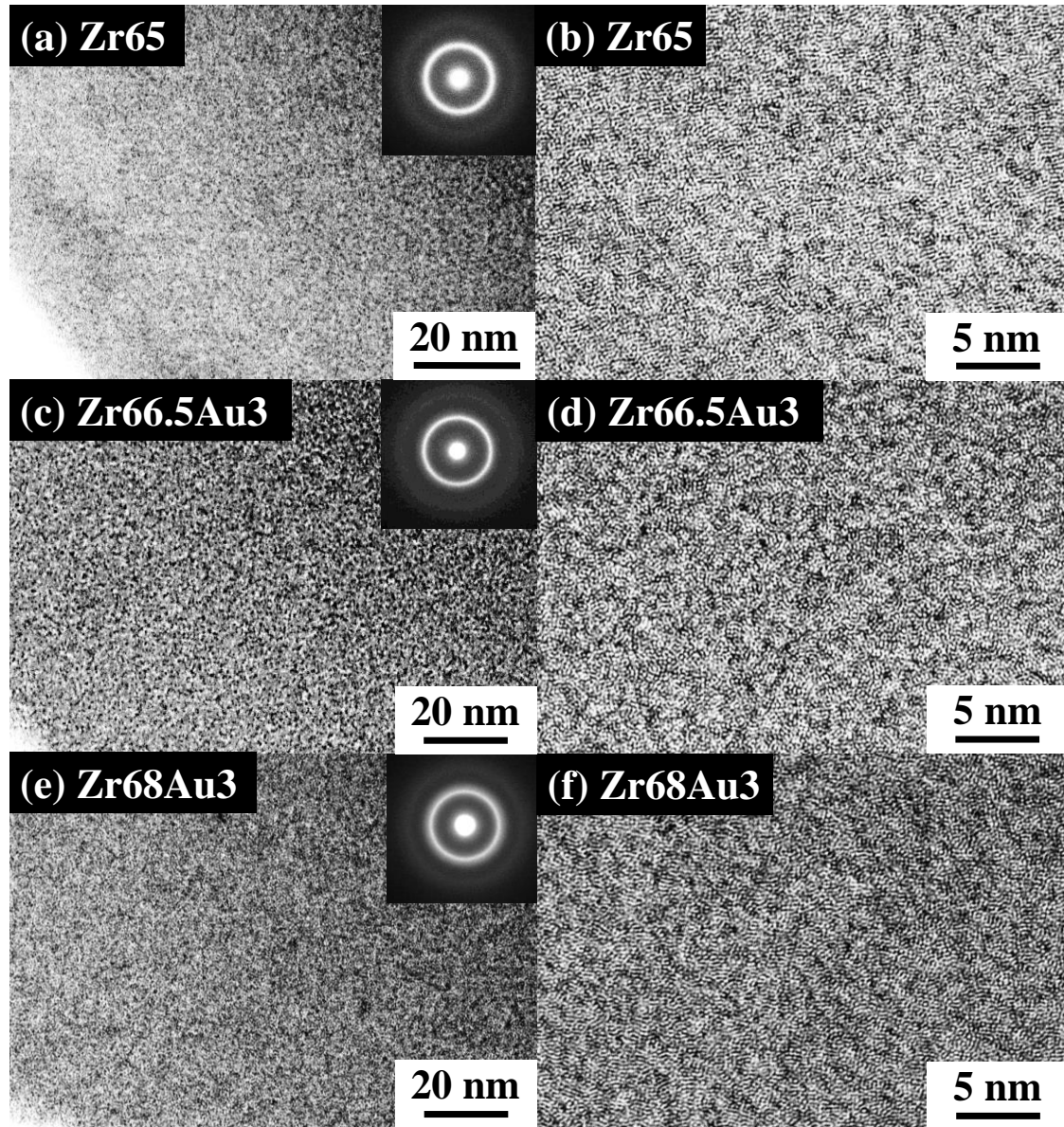


Fig. 5-3 TEM-images for the as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 1.5, 3$ at. %) BMGs with selected area diffraction patterns. Figure (a), (c) and (e) are low magnification images. Figure (b), (d) and (f) are high-resolution images.

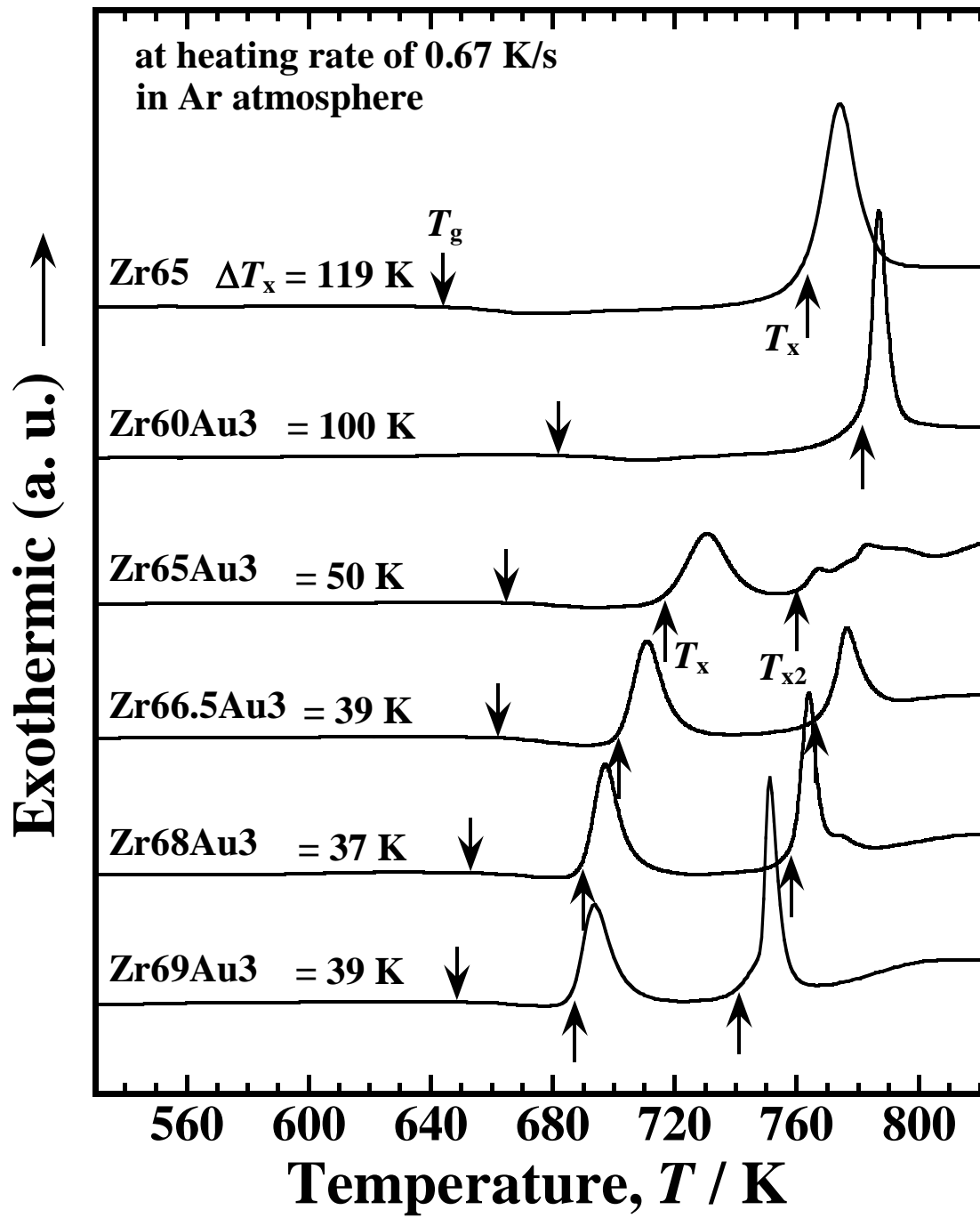


Fig. 5-4 DSC curves of the $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni_5Al_{10}Au_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8, 9$ at. %) BMGs at a heating rate of 0.67 K/s in an Ar atmosphere.

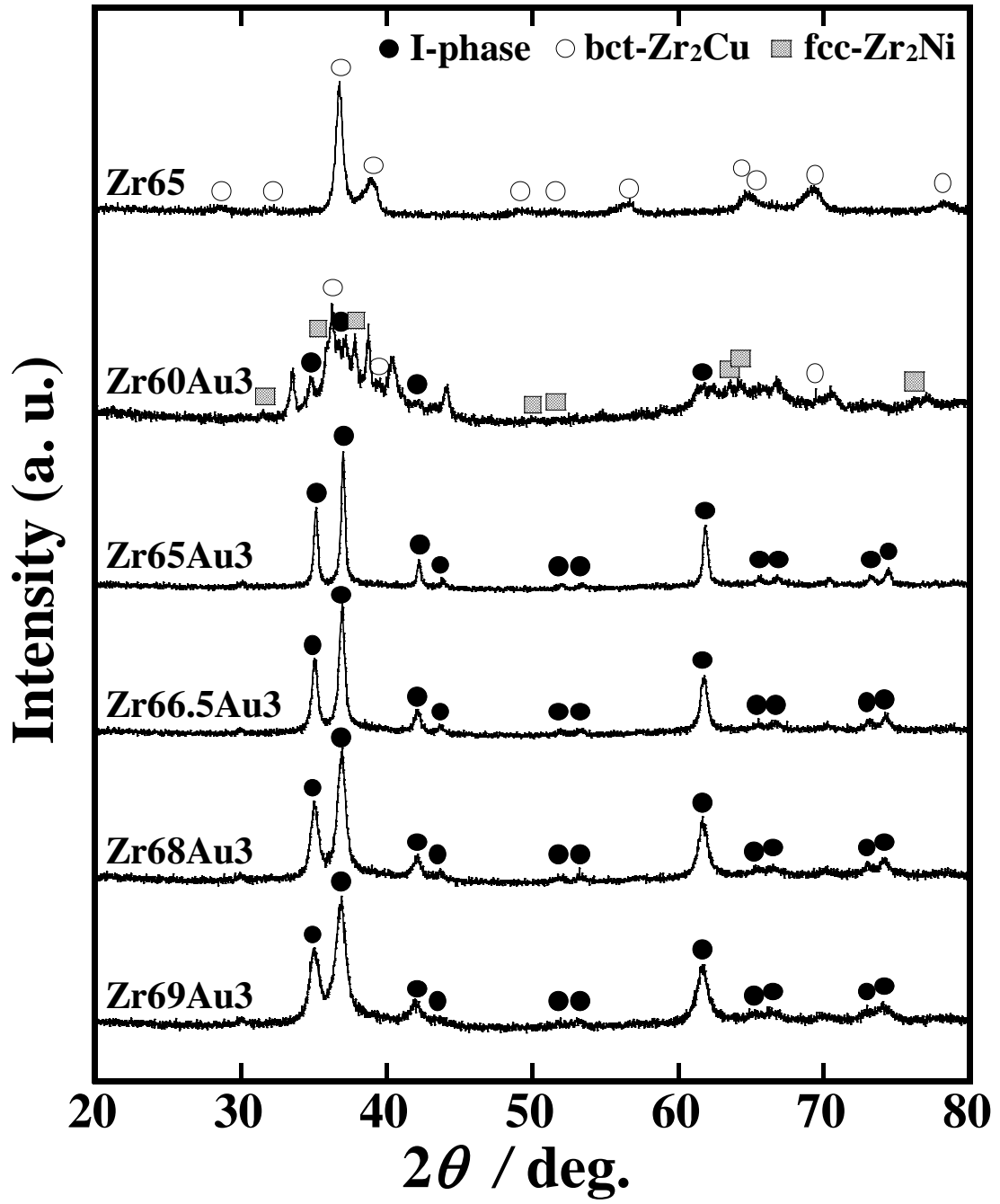


Fig. 5-5 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8, 9$ at. %) BMGs after heating up to first crystallization peak temperature at a heating rate of 0.67 K/s in an Ar atmosphere.

5.3.2 圧縮変形性に及ぼす Au 添加の影響

Fig. 5-6 に、Zr65 および Zr60Au3 ~ Zr68Au3 合金の as-cast 材における圧縮試験で得られた公称応力 - 公称ひずみ線図を示す。また、図中に塑性変形初期のひずみ領域を拡大した図を示した。いずれの合金もひずみが 2 % 付近で降伏後、金属ガラス特有のセレーションをともなった塑性ひずみが観察された^{11-13, 47)}。Zr60Au3 合金においては、降伏応力が 1700 MPa 付近で、その後全ひずみが 4 % 付近まで変形して破断した。一方、Zr65 および Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金では、1500 ~ 1600 MPa 付近で降伏後、大きな塑性ひずみを生じた。Zr65 合金では、塑性ひずみの増加とともに応力低下が大きく生じており、全ひずみが 12 % で最終的に破断に至った。Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においては塑性変形中の応力低下が小さく、全ひずみが 20 % (計測可能限度値) に達しても破断に至らなかった。Zr65 合金は降伏直後から応力低下を生じていたが、Au 添加合金においては、いずれも全ひずみ 4 ~ 5 % 付近までは応力上昇をともなうて変形しており、その後、緩やかに応力低下が生じた。

Fig. 5-7 に、Zr66.5Au3 合金における、($T_g - 50$) K および ($T_g - 100$) K すなわち 612 K および 562 K で 5.4 ks、熱処理した試料の圧縮試験結果を示す。両温度で熱処理後も構造緩和による脆化は見られず、全ひずみが 5 % から 20 % 付近までの領域における応力低下量は as-cast 材よりも減少した。一方、図示していないが、Zr68Au3 合金においては、($T_g - 100$) K の条件では Zr66.5Au3 合金と同様に全ひずみが 5 % から 20 % 付近までの領域における応力低下量は減少したが、($T_g - 50$) K のガラス転移温度近傍での熱処理によっては大きく脆化し、全ひずみが約 3.5 % 以上の塑性変形中の応力低下が顕著であった。

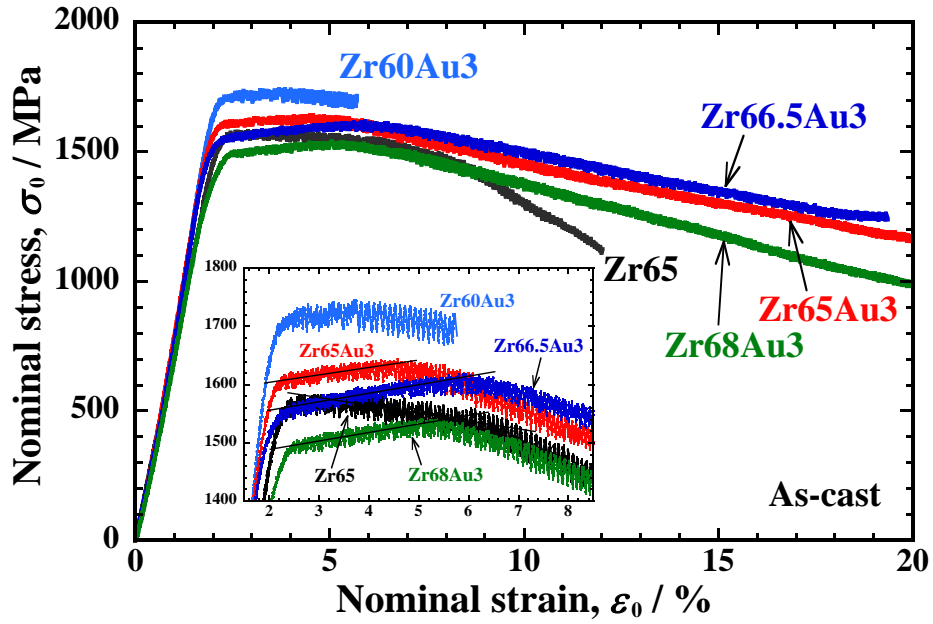


Fig. 5-6 Compressive stress-strain curves of the as-cast specimens for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8$ at. %) BMGs at a strain rate of 1×10^{-4} /s. The enlarged view of the strain range from 2 % to 8 % is also shown in this figure.

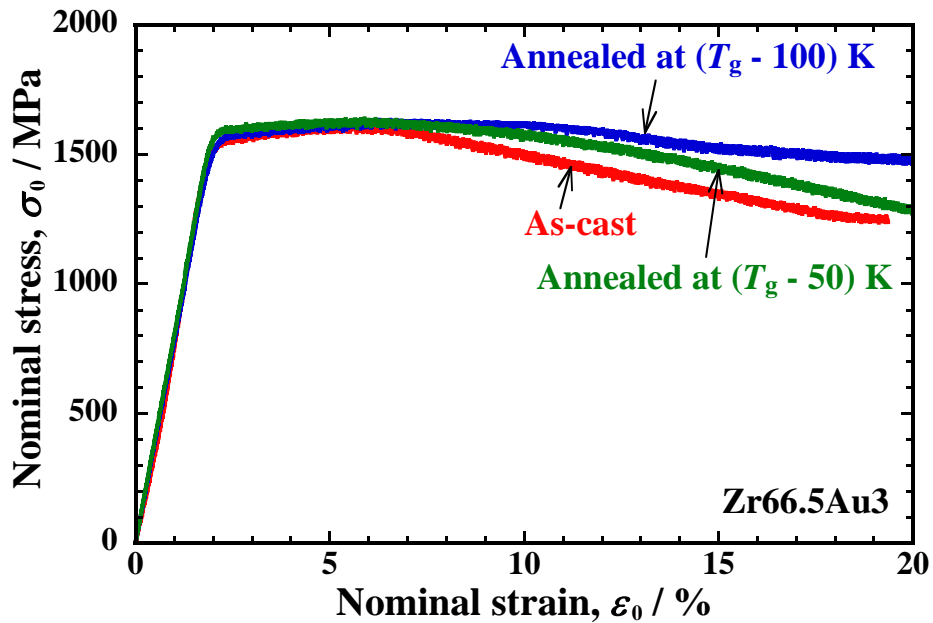


Fig. 5-7 Compressive stress-strain curves of the as-cast and annealed specimens at $(T_g - 50)$ K and $(T_g - 100)$ K for 5.4 ks for the $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

Fig. 5-8 に、Zr65 および Zr66.5Au3 合金における圧縮試験中の塑性変形挙動を、高速度ビデオカメラで観察した結果を示す．Fig. 5-8(a)に示した Zr65 合金の結果では、全ひずみが 3 % 付近の塑性変形初期の段階から明瞭に主せん断帯（図中、白矢印）が形成され、その後のひずみの増加とともに主せん断帯に沿って変形が進行した．この主せん断帯の形成は、Fig. 5-6 の応力 - ひずみ曲線において全ひずみが約 3 % を超えると応力低下が開始されることと対応している．一方、Fig. 5-8(b)に示した Zr66.5Au3 合金の場合においては、全ひずみが 6 % に達しているにもかかわらず、明瞭なせん断帯が観察されていないことから、試料全体に多数の微小なせん断帯が多方向に生じて、巨視的に均一な変形を生

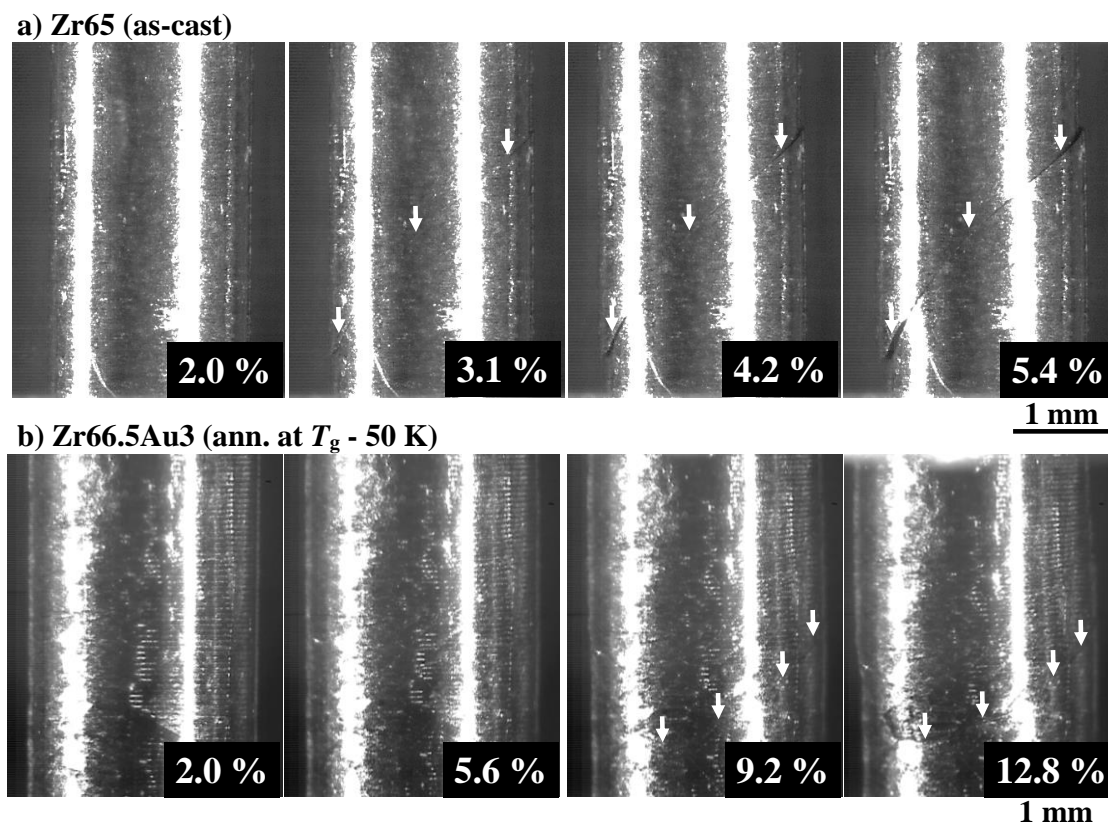


Fig. 5-8 High-speed video camera images during the compression tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG (a) and annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at ($T_g - 50$) K (b).

じたと考えられる． Fig. 5-6 の公称応力 - 公称ひずみ曲線からも，全ひずみが 6 % 付近までは応力が上昇しており，均一な変形が進行していることが示唆される⁴⁸⁾．全ひずみが 9 % 付近に達すると，応力低下が開始されており，ビデオカメラ画像からも，しだいに主せん断帯が形成され，ひずみの増加とともに主せん断帯に沿って変形が進行していた．

Fig. 5-9 に，これら試験片の変形後の SEM 観察像を示す． Fig. 5-9(a) ~ (c) に示した Zr65 合金の観察結果においては，破面近傍を含めてほとんどせん断帯は観察されなかった．一方， Fig. 5-9(d) ~ (f) の Zr66.5Au3 合金の場合においては，多数の微小なせん断帯が試験片の広範囲に多方向から形成されており，せん断帯の分岐と交差が多数見られた．

Fig. 5-10 に，Zr65 および Zr66.5Au3，Zr68Au3 合金における，圧縮塑性変形後の主せん断帯近傍における TEM 像の低倍率像と高分解能像を示す． Zr65 合金においては試験片が破断しており，直径 5 nm 程度の粒子状の結晶の析出が観察された．一方，Zr66.5Au3 および Zr68Au3 合金においては，試験片は全ひずみが 20 % を超えても破断には至らなかったが，せん断帯近傍には直径最大 10 nm 程度の結晶相が多数析出していた． Zr 含有率の上昇にともなう T_x の低下と結晶化の進行度合いは対応しており，Zr68Au3 合金では結晶相の析出が最も顕著で，電子線回折図形には I 相の面間隔に近い位置に回折点が見られた³³⁾．

以上の結果から，Zr66.5Au3 合金においては，せん断帯内部で形成された過冷却液体の粘度が動的な I 相析出によって上昇し，せん断帯の進展が抑制されたと考えられる．

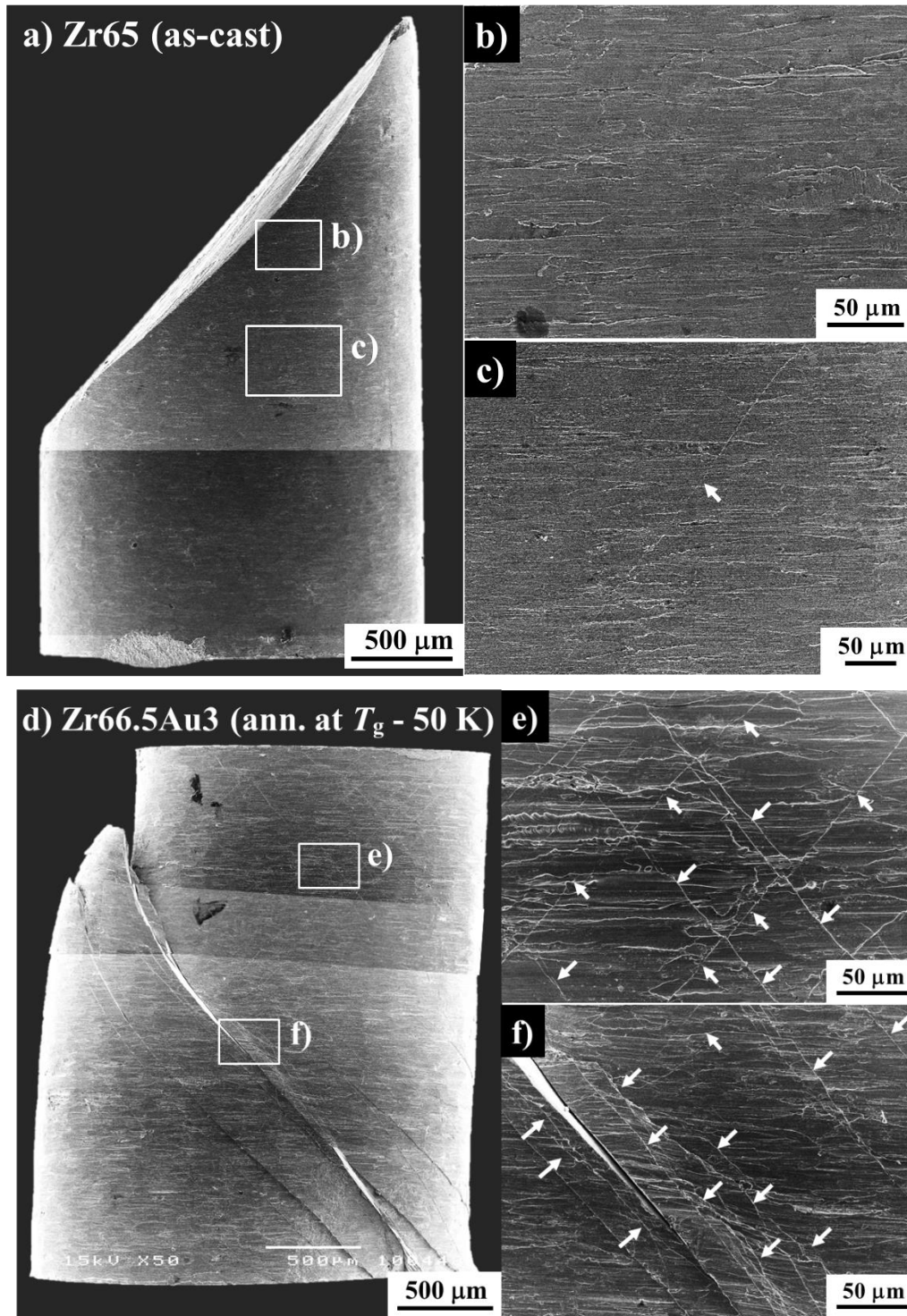


Fig. 5-9 SEM-images for the as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG a) ~ c) and annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 50)$ K d) ~ f). The b) and c) are magnified views of squares in image a). The e) and f) are magnified views of squares in image d). The arrows indicate shear bands.

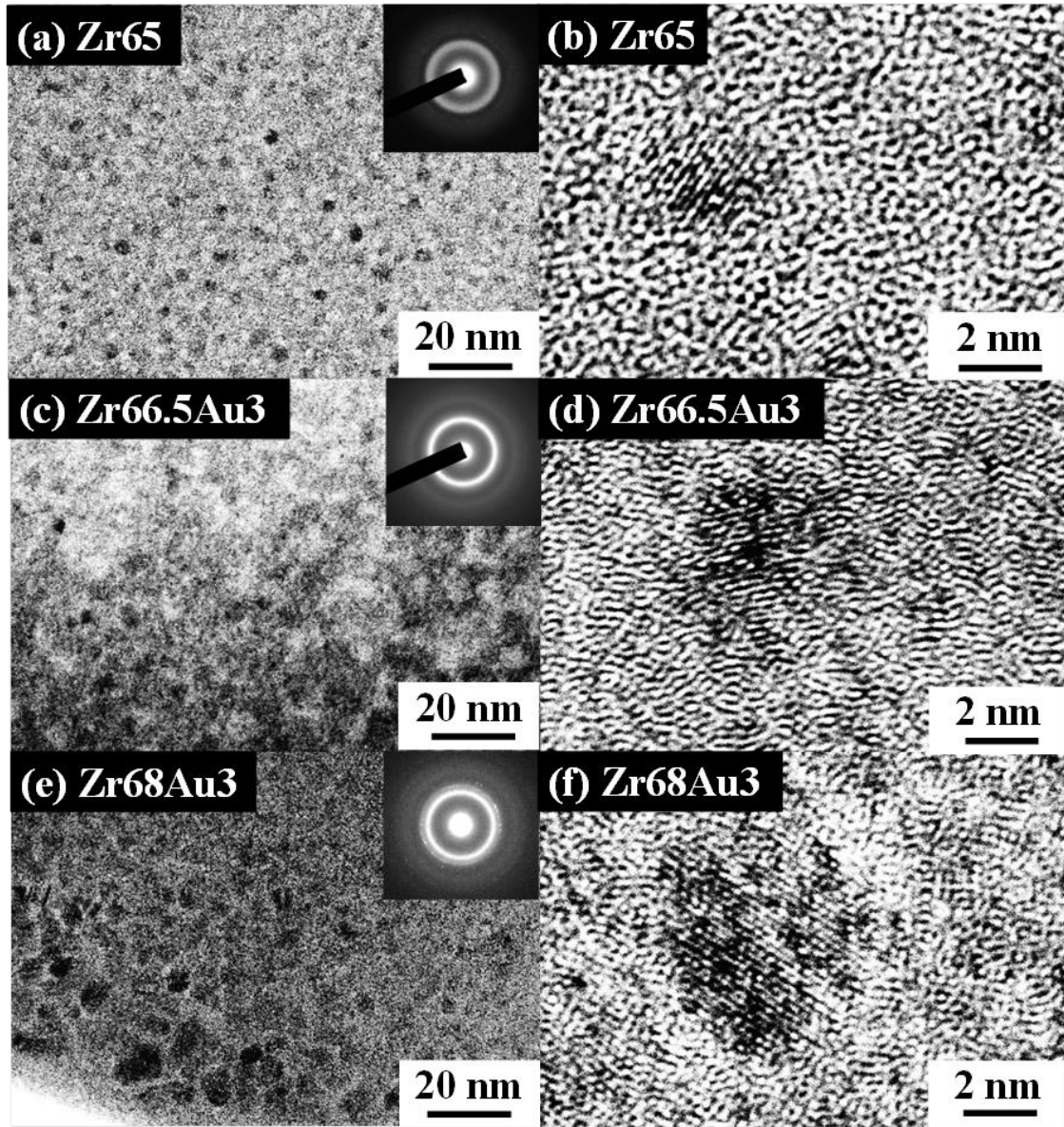


Fig. 5-10 TEM-images of the specimens near the principle shear bands after compression tests for the as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 6.5, 8$ at. %) BMGs with selected area diffraction patterns. The (a), (c) and (e) are low magnification images. The (b), (d) and (f) are high-resolution images.

5.3.3 Au 添加合金の引張変形性

上述のように、Zr66.5Au3 合金においては、圧縮塑性変形時の主せん断帯の形成が、Zr65 合金に比べて大きく遅れることが明らかとなった．次に、Zr66.5Au3 合金の引張時における塑性変形挙動について調べた．Fig. 5-11 に、Zr60Au3 ~ Zr66.5Au3 合金の as-cast 材における引張試験結果を示す．Zr66.5Au3 合金については、($T_g - 100$) K での熱処理材の結果も示した．いずれの合金も応力 1600 MPa, ひずみ 2 % 付近で降伏が生じた．Zr60Au3 および Zr65Au3 合金においてはほとんど塑性変形を示さずに破断したが、Zr66.5Au3 合金においては as-cast 材および熱処理材ともに明瞭なセレーションをともなった塑性変形が観察され、それぞれの破断までの塑性変形によるひずみは 0.6 % および 0.4 % であった．一般に、加工硬化を生じない金属ガラスにおいては、降伏後に塑性ひずみを生じずに破壊するが、本合金系においては、引張変形時においてもセレーション流動をともなって比較的大きな塑性変形を生じた．このことは、局所

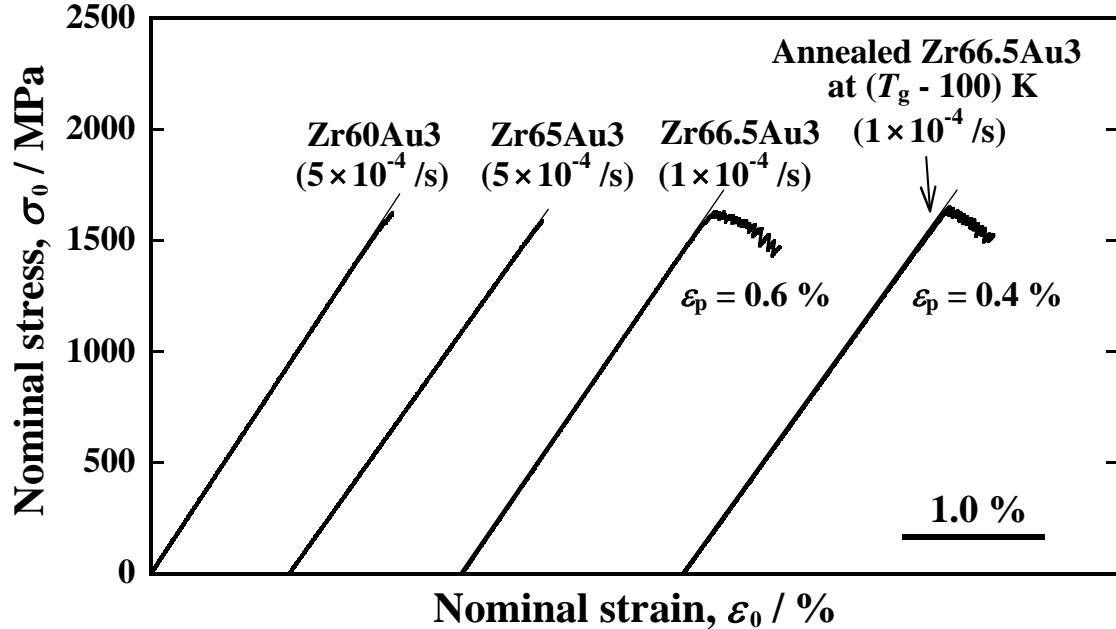


Fig. 5-11 Tensile stress-strain curves for the as-cast $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5$ at. %) BMGs at a strain rate of $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ /s. The result of the annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K is also plotted.

的にせん断帯が発生しても最終破断には至らず，せん断変形中に流動抵抗が増加し進展が止められることを意味している。

Fig. 5-12 に，熱処理材における引張試験中の高速度ビデオカメラ観察の結果を示す．ひずみが 1.8 % 付近で塑性変形を開始した後，全ひずみが 2.2 % に達するまで，試験片の広範囲に多数の微小なせん断帯を形成し，しだいに明瞭な主せん断帯（図中，白矢印）が形成される様子が観察された．

Zr_{66.5}Au₃ (ann. at $T_g - 100$ K)

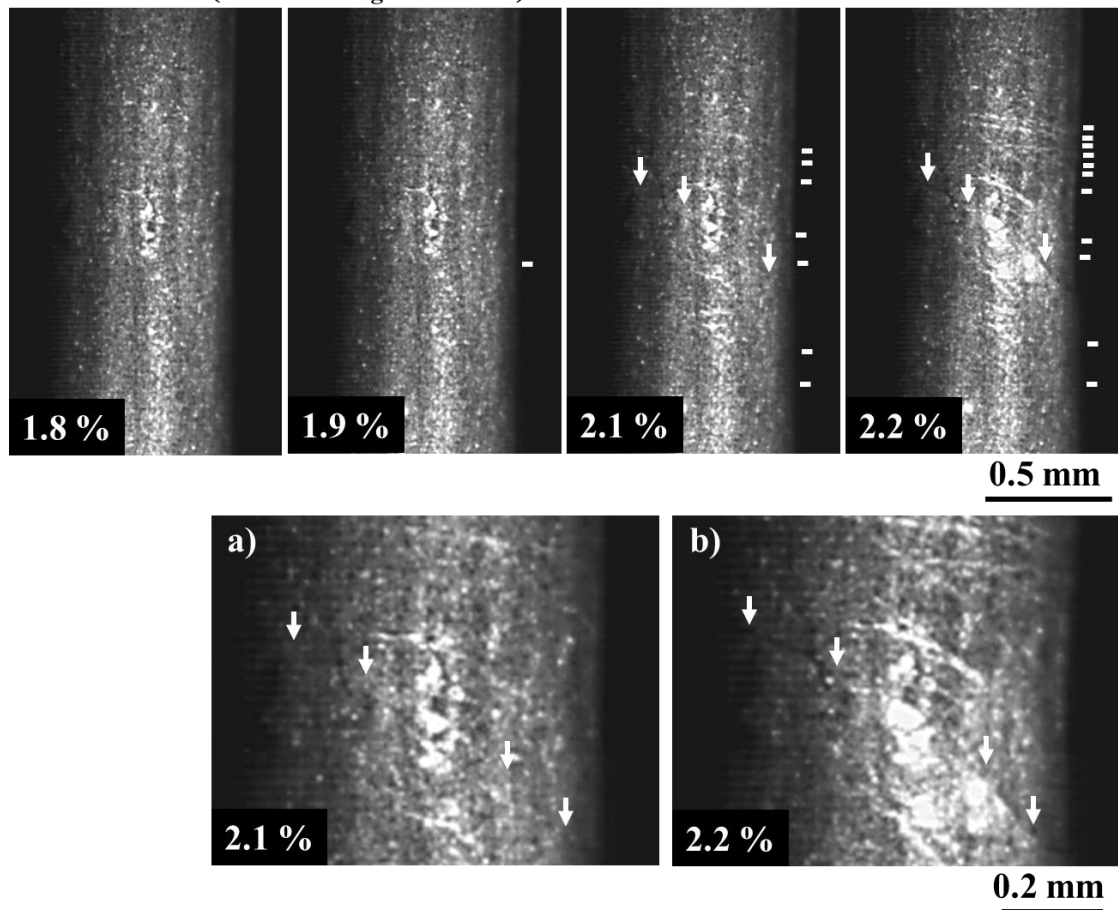


Fig. 5-12 High-speed video camera images during tensile tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for annealed Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni₅Al₁₀Au₃ BMG at ($T_g - 100$) K. The a) and b) are enlarged views near the main shear band of the specimen at the strains of 2.1 % and 2.2 %, respectively.

Fig. 5-13 に、破断後の試験片の SEM 観察像を示す。広範な領域でせん断帯の発生と分岐および交差が見られ、変形が広く分散して生じたことが明らかとなった、Fig. 5-14 に、Fig. 5-11 に示した $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金の as-cast 材および熱処理材の引張試験後の破面近傍の TEM 観察結果を示す。両試料とも 0.5 % 程度の塑性ひずみを示して破断に至っているが、破面近傍には多数の結晶相の析出が観察された。as-cast 材では直径最大 10 nm 程度の結晶粒子が観察されたが、熱処理材では大きさが小さくなり、直径最大 5 nm 程度の粒子が多数観察された。両試料とも電子線回折図形には、結晶相の回折点が見られた。

上記の結果は、塑性変形中のせん断帯内部で I 相が析出し、変形抵抗を上昇させたことを示唆している。

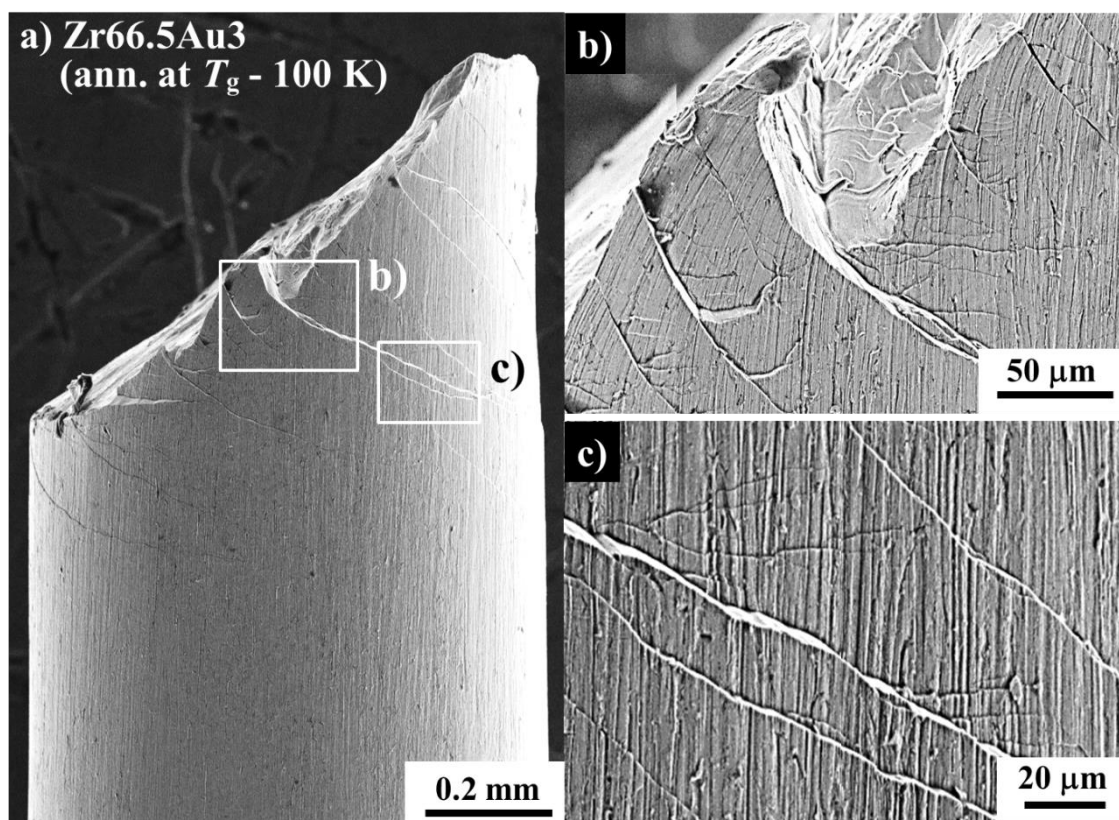


Fig. 5-13 SEM-images of the specimen after tensile test for the annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K. The b) and c) are magnified views of squares in image a).

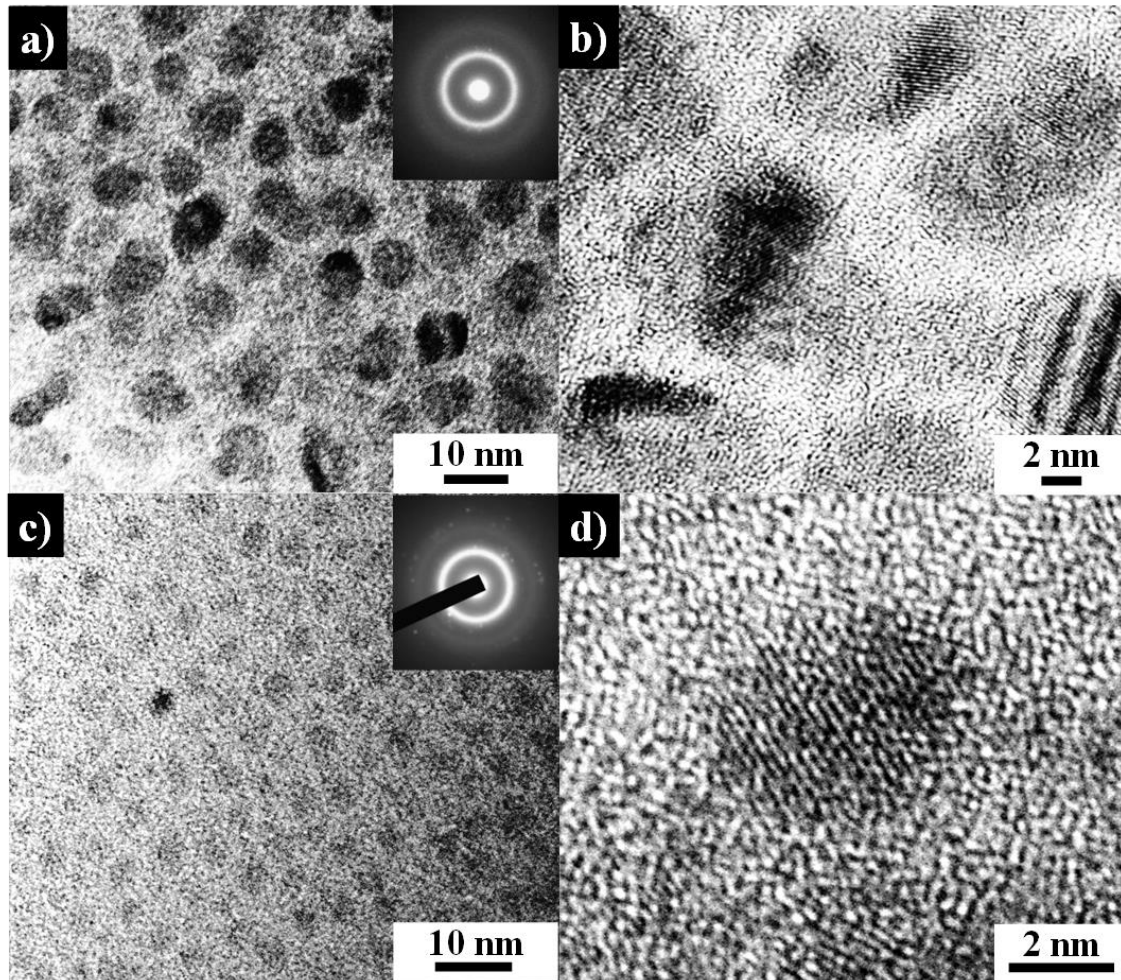


Fig. 5-14 TEM-images of the specimens near the principle shear bands after tensile test for the as-cast (a, b) and annealed (c, d) specimens at $(T_g - 100)$ K for the $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG with selected area diffraction patterns. The a) and c) are low magnification images. The b) and d) are high-resolution images.

5.4 考 察

5.4.1 巨視的な塑性変形挙動

以上の結果から、過冷却液体中にI相を析出する $\text{Zr}_{65}\text{Au}_3 \sim \text{Zr}_{68}\text{Au}_3$ 合金は、多数のせん断帯を形成しながら変形し、さらには、せん断帯近傍で結晶化が進行することから、Fig. 5-6 の圧縮試験結果で示したように降伏直後に公称応力の上昇を生じ、加工硬化が進行していることが示唆される。そこで、Fig. 5-15 に示すように、圧縮試験中に試料が均一に変形し、断面積が均一に増加していると仮定して、真応力 - 真ひずみの関係を求めた。

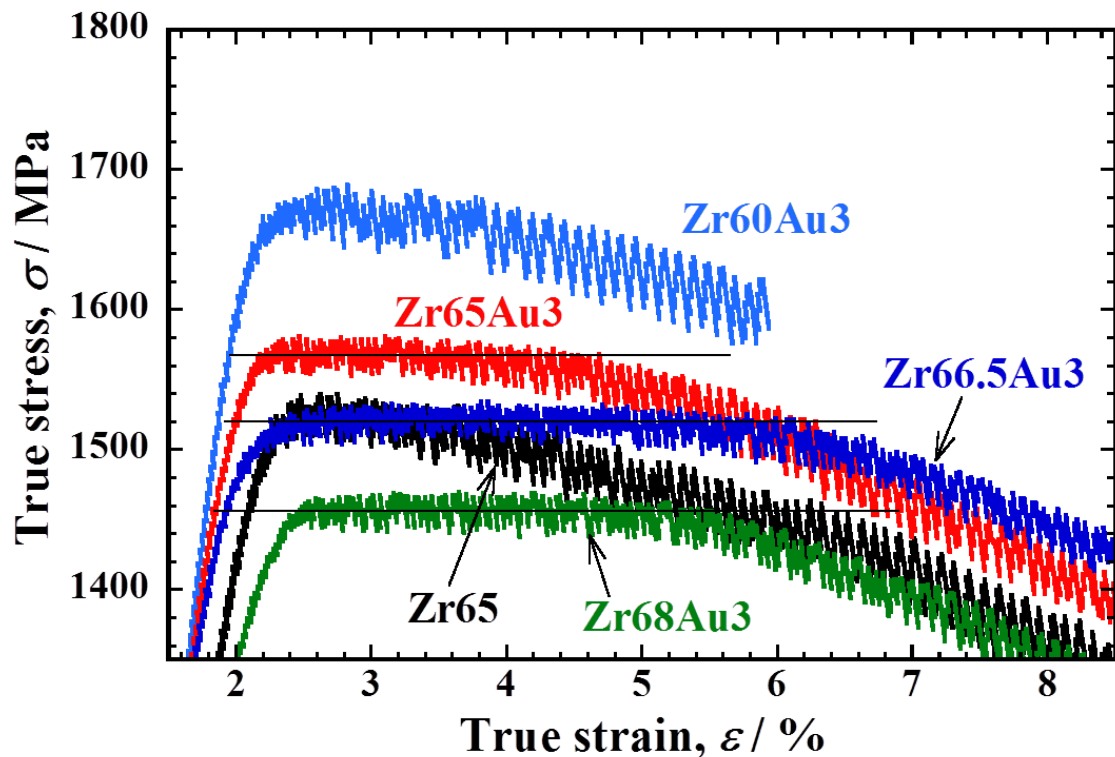


Fig. 5-15 Compressive true stress-true strain curves of as-cast specimens for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8$ at. %) BMGs at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金は、塑性変形を開始してからほとんど一定の真応力を維持しながら塑性ひずみを生じており、Fig. 5-6 の塑性変形初期に見られた応力の上昇は、巨視的には試料の均一変形による断面積の増加のために生じていた⁴⁹⁾。Fig. 5-8(b)における Zr66.5Au3 合金のビデオカメラ観察の結果からも明らかなように、塑性変形初期においては、試料の平行部全体で微小な多数のせん断帯が発生し、巨視的に均一な変形が生じて断面積が増加したと考えられる。また、その後のひずみの増加とともにしだいに主せん断帯に沿うように変形が進行し、断面積の減少が生じた。一方、I 相を析出しない Zr65 合金では、降伏直後から主せん断帯での変形が生じて断面積が減少するため、塑性変形の初期から応力低下が生じた。

I 相の析出する Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金は、巨視的に見ると降伏後に加工硬化は生じていないが、均一的な変形が進行しており、応力集中が生じがたいことがわかる。

5.4.2 セレーション流動に及ぼす Au 添加の影響

せん断変形中の応力変化挙動について調べるため、セレーション流動の解析を行った。Fig. 5-16 に、Zr65 および Zr66.5Au3 合金の公称応力 - 時間線図を示す。Fig. 16(b) ~ (d)は、Fig. 16(a)の曲線における、500 ~ 600 s ($\epsilon_0 = 3 \sim 4 \%$)、900 ~ 1000 s ($\epsilon_0 = 7 \sim 8 \%$)、1400 ~ 1500 s ($\epsilon_0 = 13 \sim 14 \%$)の領域の拡大図である。これらひずみ領域における、セレーション数とセレーションの応力低下(stress drop)との関係を調べた^{12, 13, 50-52)}。

Zr65 合金においては、Fig. 16(b)の 500 ~ 600 s ($\epsilon_0 = 3 \sim 4 \%$)の領域で、セレーション数は 18 本で stress drop の平均値は 29 MPa であり、Fig. 16(c)の 900 ~ 1000 s ($\epsilon_0 = 7 \sim 8 \%$)の領域ではこれらは 11 本と 53 MPa となり、ひずみの増加とともにセレーション数の減少と stress drop の増大が見られた。Zr66.5Au3 合金においては、500 ~ 600 s の領域では、セレーション数は 32 本で、stress drop の平均値は 13 MPa、900 ~ 1000 s の領域では、これらは 33 本と 17 MPa、1400 ~ 1500 s ($\epsilon_0 = 13 \sim 14 \%$)の領域では 21 本と 29 MPa となり、ひずみの増加にともなう

セレーション数の減少と stress drop の増大の程度は、Zr65 合金と比べて小さくなった。

Fig. 5-17 に、Fig. 5-16(c)の 900 ~ 1000 s の領域に見られた Zr65 合金および Zr66.5Au3 合金のセレーションの拡大図を示す。Fig. 5-17(b) ~ (d)は Fig. 5-17(a)に見られるセレーションの拡大図であり、同図に、stress drop 中のせん断帯内部における過冷却液体の粘度変化を、計算により求めた結果を合わせて示している。算出には以下の式を用いた^{12, 30)}。

$$\eta = \tau \cdot h / v \quad (5-1)$$

η は粘度、 τ は流動応力、 h はせん断帯幅、 v はせん断速度である。 h については、15 nm の値を採用した⁵³⁻⁵⁵⁾。本測定における応力変化の計測間隔は 0.01 s であり、単一セレーションの stress drop に要する 0.20 s 程度の時間内において十分な計測数があるが、変位変化については十分な計測分解能がない。したがって、 v の算出は、単位 stress drop 当たりの平均の変位を求め、単位 stress drop に要した平均の時間で除して行った。本方法により求めた v は、Zr65 合金において最大 5×10^{-2} mm/s 程度であり、これと同程度のクロスヘッド速度を用いて試験をすると、応力 - ひずみ曲線のセレーションが消失することを確認していることから、概ね妥当な値が得られているものと判断される^{11, 56)}。

Fig. 5-17(b) ~ (d)の曲線から明らかなように、単一セレーションの stress drop 速度は、時間の経過とともに大きく加速後、緩やかに減速している。この曲線からせん断帯内部の過冷却液体の粘度を求めると、stress drop 速度の加速とともに粘度は大きく低下し、その後の減速にともなって緩やかに上昇した。Fig. 5-17(d)に示した Zr65 合金の結果においては、stress drop を開始して 0.05 s で粘度は最小値の 3.7×10^5 Pa·s まで低下した後、緩やかに上昇を開始し、0.20 s 付近での stress drop の終了にともない大きく上昇した。一方、Fig. 5-17(b), (c)に示した Zr66.5Au3 合金の場合においては、stress drop 量が大と小の二つのセレーションに対して粘度計算を行っているが、両セレーションとも、stress drop を開始してから 0.05 s で粘度は最小値の 8.7×10^5 Pa·s および 1.5×10^6 Pa·s まで

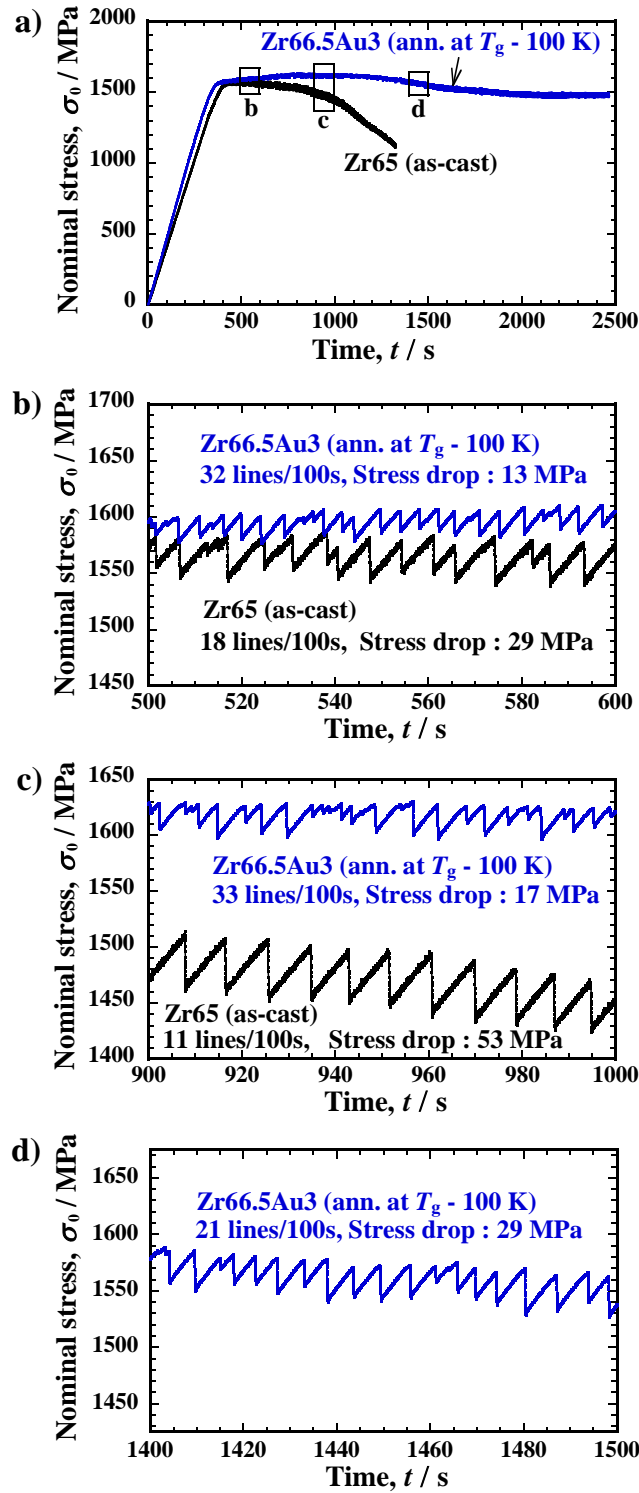


Fig. 5-16 Compressive stress-time curves of as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG and annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K at a strain rate of 1×10^{-4} /s. (a) 0 ~ 2500 s, (b) 500 ~ 600 s, (c) 900 ~ 1000 s and (d) 1400 ~ 1500 s.

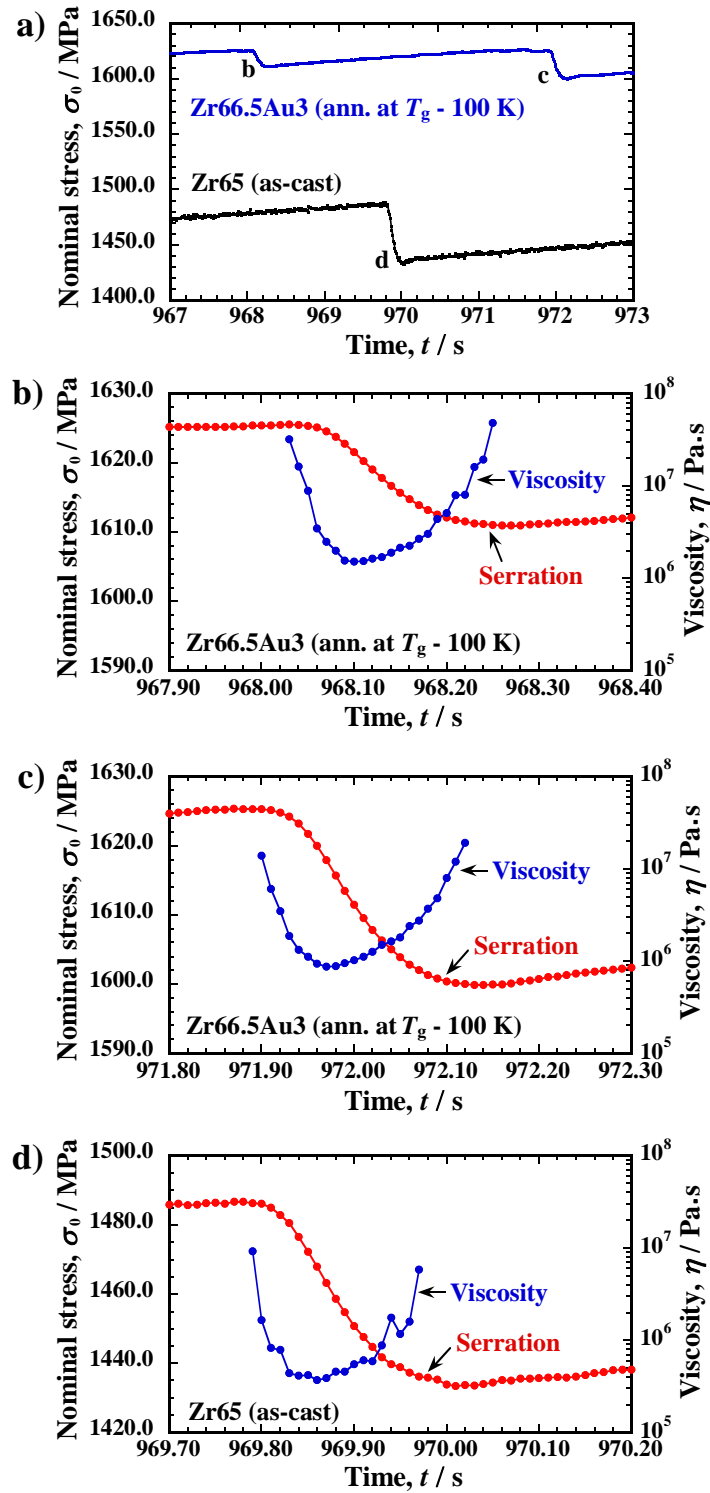


Fig. 5-17 The serrations during compression tests and viscosity of the supercooled liquids in the shear bands for as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_{15}Al_{10}$ BMG and annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_{15}Al_{10}Au_3$ BMG at ($T_g - 100$) K calculated by shear velocity during the stress drop. Figure (b) ~ (d) are enlarged views of serratation in figure (a).

低下した後、緩やかに上昇を開始して、0.15 s 付近での stress drop の終了にと
もない大きく上昇した。Zr66.5Au3 合金における粘度の最小値は Zr65 合金と比
較し 2 ~ 4 倍程度高く、せん断帯内部における過冷却液体の高い流動抵抗が
stress drop を小さくしたことを示している。また、両合金における stress drop
変形中の過冷却液体の粘度変化が比較的滑らかであることから、stress drop
を開始してから終了するまでの 0.20 ~ 0.30 s 以下の時間に、せん断帯内部で急
激な温度上昇とその後の温度低下が連続的に生じており、さらには、昇温によ
り相析出が生じたとしてもその程度は小さいと考えられる^{43, 57-60)}。

せん断変形挙動やセレーション流動について調べた研究は、いくつかある
11-13, 22, 48-52)。Chen は⁴⁸⁾、 $(\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20})_{80}\text{P}_{20}$ アモルファス合金の圧縮塑性変形が
Jerky-flow により進行し、ひずみの増加にともない多数のせん断帯の形成をと
もなった流動から、単一のせん断帯による流動へと流動段階が変化することを
推定している。また、Song らは¹²⁾、Chen に倣って、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 金属
ガラスの塑性変形中のセレーション流動を二段階に分けて解析しており、変形
量の増加とともにセレーションの応力低下量が増大すること、stress drop 中の
せん断速度の変化ステップが流動段階で変化しないことを明らかにしている。

また、Tokunaga らは²²⁾、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Ni}_{16}\text{Al}_8$ 金属ガラスの引張塑性変形挙動を高
速度ビデオカメラで調べ、初期に複数のせん断帯を形成して変形した後、主せ
ん断帯に沿って変形することを明らかにしている。Louzguine-Luzgin らは⁴⁹⁾、
 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_4\text{P}_{16}$ および $\text{Ti}_{43.6}\text{Zr}_{7.9}\text{Cu}_{40.4}\text{Ni}_{7.1}\text{Co}_1$
金属ガラスの圧縮塑性変形挙動を、同様に高速度ビデオカメラを用いて調べて
おり、初期に複数のせん断帯の形成による均一変形が生じた後、主せん断帯に
沿って変形することを推定している。

本研究の Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においては、上記と同様なせん断変形挙動
が明らかとなったことに加えて、せん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度
は高く、さらには、流動中の過冷却液体からの I 相の析出の促進が、変形抵抗
を上昇させ、せん断帯の進展を抑制していると考えられる。

5.4.3 セン断帯内部の温度

上述のように、これら合金の変形中のせん断帯内部では、0.20 ~ 0.30 s 以下の間に $10^5 \sim 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度の粘度を有する過冷却液体が形成され、流動中の過冷却液体からの I 相の析出が促進されていることが示唆された。そこで、これら合金のせん断帯内部の温度を概算することを目的に、過冷却液体の平衡粘性を圧子貫入法により測定した^{43, 61)}。

Fig. 5-18 に、Zr65 および Zr60Au3 ~ Zr68Au3 合金の過冷却液体粘度の温度依存性を示す。Zr65 および Zr66.5Au3 合金については、アレニウス型の式⁶²⁾による粘性曲線のフィッティング結果も合わせて示した。Zr65 合金および Zr60Au3 合金は広い ΔT_x を有しており、温度上昇とともに $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近まで粘度は大きく低下した後、800 K 付近からの結晶化によって著しい上昇が見られた^{42, 43, 57-60)}。一方、Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金では、過冷却液体中に I 相を析出することから、温度上昇による粘度低下は抑制され、 $10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 付近の高い粘度を維持していた。Zr 含有率の上昇にともなう T_g および I 相の析出温度の低下とともに、粘度の上昇開始温度は低温度側に移動した。Fig. 5-17 で求めたせん断帯内部の過冷却液体の粘度の最小値は、Zr65 合金で $3.7 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、Zr66.5Au3 合金で $8.7 \times 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ および $1.5 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であった。せん断帯内部での昇温速度は速く、I 相等の析出温度が上昇していることを仮定すると、上記粘度での温度は、フィッティング曲線から、Zr65 合金で 780 K 程度、Zr66.5Au3 合金で 780 ~ 800 K 程度と見積もられた。

金属ガラスにおける、変形中のせん断帯での昇温について検討した研究はいくつかある^{14-20, 28)}。特に、著者ら²⁸⁾が報告した $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Ni}_{16}\text{Al}_8$ 金属ガラスの引張塑性変形の研究においては、 $5 \times 10^{-1} / \text{s}$ の速い初期ひずみ速度で変形をさせているため、応力 - ひずみ曲線にセレーションは形成されないが、高速度ビデオカメラ像によるせん断速度の解析結果を用いて、850 K 程度までの主せん断帯での昇温が推定されており、本研究で用いた合金の圧縮試験結果から得られた値と比較的に近い^{11, 54)}。また、Bush ら⁶³⁾および著者ら⁴³⁾の研究結果から推定すると、Zr65 合金の過冷却液体の緩和時間は、690 K で 0.06 s、700 K で 0.02 s、710 K で 0.01 s と推移し、同様に 760 K では 0.0001 s、780 K では 0.00003 s、800

K では 0.00001 s と短くなることから, stress drop に要する 0.20 ~ 0.30 s 以下の時間で, セン断帯内部に形成された過冷却液体の構造緩和は完了していると考えられる。

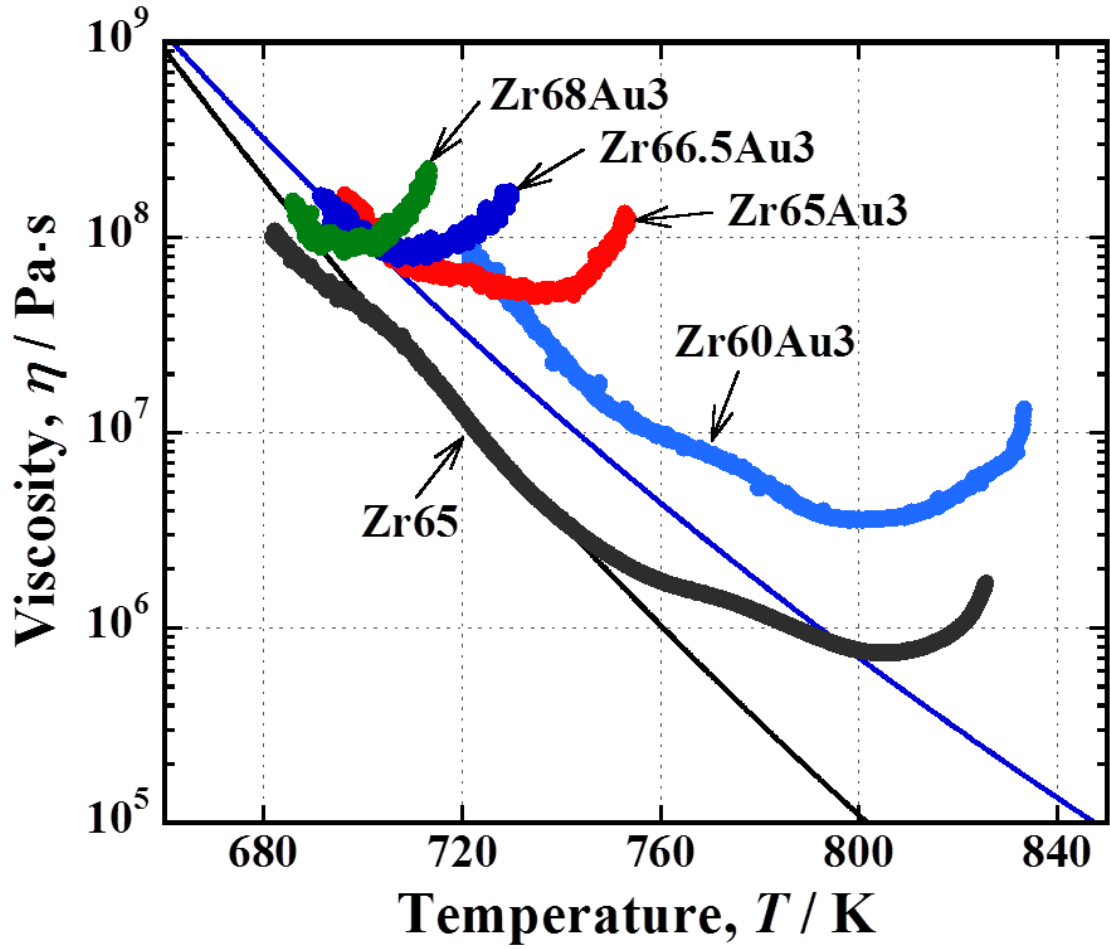


Fig. 5-18 Temperature dependence of the viscosity of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8$) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s. Arrhenius curves of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs are also indicated.

次に、変形中のせん断帯内部における相析出の可能性について検討を行った。せん断帯内部では 0.20 ~ 0.30 s 以下の時間で 780 ~ 800 K 付近まで昇温し、過冷却液体が形成されている。仮に、これらの時間と温度の条件を用いて、過冷却液体状態での原子拡散距離がナノスケールの結晶を析出するために十分であるかを検討した。拡散距離 (x) は以下の式を用いて計算した^{18, 64)}。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5-2)$$

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (5-3)$$

ここで、 D は拡散係数、 D_0 は振動数因子、 Q は拡散の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 t は時間である。Zr₅₅Cu₂₅Ni₁₀Al₁₀ 合金における、720 K 以下の過冷却液体状態での Ni の D_0 と Q は、それぞれ $4.5 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ と 363 kJ/mol と報告されている⁶⁵⁾。この値を採用して、0.20 ~ 0.30 s の時間における Ni の拡散距離を求めたところ、780 K で 30 ~ 36 nm、790 K で 42 ~ 52 nm、800 K で 60 ~ 73 nm となった。Zr65 合金や Zr66.5Au3 合金は、Zr₅₅Cu₂₅Ni₁₀Al₁₀ 合金よりも Q が小さく、 D が大きくなるので、拡散距離はこれら値より大きくなり、単一セレーションでの stress drop 中における結晶の析出は可能と考えられる^{43, 66)}。

一方、これらの値は、stress drop 中のせん断帯内部で 780 ~ 800 K の温度が維持されることを前提として算出されているので、実際には、熱伝導により温度が低下し小さくなることが考えられる。Fig. 5-17(b) ~ (d)に示した stress drop 中の過冷却液体の粘度曲線を見ると、Zr65 合金では $1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下、Zr66.5Au3 合金では $4.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の低い粘度で、0.10 ~ 0.15 s 程度の時間を経過している。これら粘度でのせん断帯内部の温度は、Fig. 5-18 から 760 K 以上と見積もられるので、上記の時間範囲での拡散距離は 10 ~ 12 nm 以上となる。したがって、数 nm 程度の結晶が析出するための条件は満たしている。

塑性変形誘起の結晶化は、Zr 基、Cu 基、Ni 基、Al 基等の合金で観察が報告されている^{10, 37, 38, 67-82)}。これらの報告によると、粒径最大 20 nm 程度の結晶が変形もしくは変形中の昇温による原子拡散によって析出し、せん断帯の進展を

妨げると考えられている．同様に，本研究における Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においても，変形中のせん断帯内部で I 相のナノ粒子が析出し，せん断帯の進展を妨げ，変形の巨視的均一化を促進させたことが考えられる．

5.5 結 論

Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラス(Zr65)および Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni₅Al₁₀Au₃ ($x = 0, 5, 6.5, 8$ at%)金属ガラス(Zr60Au3 ~ Zr68Au3)の塑性変形挙動と過冷却液体粘性について調べ，次の結果と結論を得た．

- (1) Au の添加により，過冷却液体中に I 相が析出した．析出温度は，Zr 含有率の上昇にともない低下し，Zr65Au3 合金で $T_x = 717$ K，Zr69Au3 合金で $T_x = 687$ K を示した．
- (2) Zr65 合金は，圧縮試験によって，塑性変形初期から主せん断帯に沿って変形し応力低下を生ずるが，Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においては，多数のせん断帯を形成して全ひずみ 5 % 付近まで巨視的に均一変形した後，しだいに主せん断帯による変形が生じて緩やかに応力低下を生じた．
- (3) Zr66.5Au3 合金において引張試験を実施したところ，応力 - ひずみ曲線の塑性変形領域に明瞭なセレーションが観察された．圧縮試験時と同様に多数のせん断帯を形成しながら塑性変形し，しだいに主せん断帯が形成されて，塑性ひずみ約 0.5 % で破断した．
- (4) せん断帯近傍の TEM 観察から，Zr66.5Au3 合金および Zr68Au3 合金では，直径 10 nm 程度の結晶が多数析出していたことから，変形中のせん断帯内部では I 相が析出する．
- (5) 圧縮応力 - ひずみ曲線におけるセレーションの解析から，せん断帯内部における過冷却液体の粘度の最小値は，Zr65 合金で 3.7×10^5 Pa·s，Zr66.5Au3 合金で $8.7 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa·s となった．平衡粘性の測定結果からせん断帯内部の温度は 780 ~ 800 K 程度と見積もられ，stress drop 変形中のせん断帯内部で I 相等のナノ粒子が析出するのに十分な高温度に達している．

- (6) (1) ~ (5)の結果から, Zr₆₅Au₃ ~ Zr₆₈Au₃ 合金においては塑性変形中のせん断帯内部で I 相が析出し, せん断変形抵抗を上昇させることにより別の新たなせん断帯の活動を連続的に促すことがわかった.

以上のように, 多数のせん断帯の活動により変形が巨視的に均一化される, 高強度・高塑性変形能を有する Zr-Cu-Ni-Al 基金属ガラスを実現できた.

【参考文献】

- 1) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans. JIM, **37**, (1996) 1726-1729.
- 2) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: Trans. Japan Soc. Mech. Eng. C, **65**, (1999) 2080-2086.
- 3) A. Inoue: Acta Mater., **48**, (2000) 279-306.
- 4) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang, A. Inoue: J. Mater. Proc. Technol., **113**, (2001) 64-69.
- 5) M. F. Ashby and A. L. Greer: Scr. Mater., **54**, (2006) 321-326.
- 6) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: J. Alloys Compd., **484**, (2001) 118-122.
- 7) A. Inoue and A. Takeuchi: Acta Mater., **59**, (2011) 2243-2267.
- 8) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama: Micro. Technol., **20**, (2014) 1941-1948.
- 9) H. Kato and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **38**, (1997) 793-800.
- 10) J. Saida, H. Kato, A. D. H. Setyawan, K. Yoshimi and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **48**, (2007) 1327-1335.
- 11) F. H. D. Torre, D. Klaumünzer, R. Maaß and J. F. Löffler: Acta Mater., **58**, (2010) 3742-3750.
- 12) S. X. Song and T. G. Nieh: Intermetallics, **19**, (2011) 1968-1977.
- 13) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert: Acta Mater., **60**, (2012) 4160-4171.
- 14) H. S. Chen: Appl. Phys. Lett., **29**, (1976) 328-330.

- 15) H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson: J. Mater. Res., **11**, (1996) 503-511.
- 16) W. J. Wright, R. B. Schwarz and W. D. Nix: Mater. Sci. Eng, **A319-321**, (2001) 229-232.
- 17) C. J. Gilbert, J. W. Ager III, V. Schroeder and R. O. Ritchie: Appl. Phys. Lett., **74**, (1999) 3809-3811.
- 18) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: Nature Mater., **5**, (2006) 15-18.
- 19) H. Zhang, G. subhash and S. Maiti: J. Appl. Phys., **102**, (2007) 043519.
- 20) K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, A. LeMoulec, F. Charlot, A. R. Yavari, K. Chornokhovostenko, E. Tabachnikova, G. A. Evangelakis, D. B. Miracle, A. L. Greer and T. Zhang: Appl. Phys. Lett., **93**, (2008) 031907.
- 21) Y. Q. Cheng, Z. Han, Y. Li and E. Ma: Phys. Rev. B, **80**, (2009) 134115.
- 22) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **75**, (2011) 569-574.
- 23) N. Yoshida, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **71**, (2007) 730-735.
- 24) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: Acta Mater., **56**, (2009) 6091-6108.
- 25) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: Phil. Mag. Lett., **89**, (2009) 322-334.
- 26) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG, (2009) 64.
- 27) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: Mater. Sci. Forum, **654-656**, (2010) 1046-1049.
- 28) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue: Intermetallics, **19**, (2011) 1683-1687.
- 29) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kato and A. Inoue: Collected Abstracts of the Int. Conf. on PM2012, 105.

- 30) Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita and T. Yamasaki: Mater. Sci. Eng. A, **606**, (2014) 74-80.
- 31) M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama: Mater. Sci. Eng., **63**, (2014) 012167.
- 32) J. Pan, K. C. Chen, Q. Chen and L. Liu: Intermetallics, **24**, (2012) 79-83.
- 33) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and H. Liebertz: Appl. Phys. Lett., **69**, (1996) 179-181.
- 34) A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M. W. Chen and T. Sakurai: Mater. Trans. JIM, **40**, (1999) 1181-1184.
- 35) A. Inoue, H. M. Kimura and T. Zhang: Mater. Sci. Eng. A, **294-296**, (2000) 727-735.
- 36) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **41**, (2000) 1505-1510.
- 37) J. Saida, A. D. H. Setyawan, H. Kato and A. Inoue: Appl. Phys. Lett., **87**, (2005) 151907.
- 38) J. Saida, A. D. Setyawan, H. Kato, M. Matsushita and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **50**, (2009) 2079-2086.
- 39) Z. Han, W. F. Wu, Y. Li, Y. J. Wei and H. J. Gao: Acta Mater., **57**, (2009) 1367-1372.
- 40) A. Shirota, H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: J. Soc. Mater. Sci., Japan, **59**, (2010) 118-123.
- 41) D. H. Kim, J. Y. Lee, H. K. Lim, J. S. Kyeong, W. T. Kim and D. H. Kim: Mater. Trans. JIM, **49**, (2008) 2405-2413.
- 42) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Mater. Trans. JIM, **46**, (2005) 2746-2750.
- 43) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: J. Japan Inst. Metals Mater., **78**, (2014) 90-97.
- 44) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **53**, (1982) 4755-4760.

- 45) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **54**, (1983) 3111-3116.
- 46) Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: J. Appl. Phys., **61**, (1987) 149-155.
- 47) C. A. Pampillo: J. Mater. Sci., **10**, (1975) 1194-1227.
- 48) H. S. Chen: Scr. Metal., **7**, (1973) 931-936.
- 49) D. V. Louzguine-Luzgin, V. Y. Zadorozhnyy, N. Chen and S. V. Ketov: J. Non-Cryst. Solids, **396-397**, (2014) 20-24.
- 50) R. A. Mulford and U. F. Kocks: Acta Metal., **27**, (1979) 1125-1134.
- 51) J. W. Qiao, F. Q. Yang, G. Y. Wang, P. K. Liaw and Y. Zhang: Scr. Mater., **63**, (2010) 1081-1084.
- 52) J. W. Qiao, Y. Zhang and P. K. Liaw: Intermetallics, **18**, (2010) 2057-2064.
- 53) P. E. Donovan and W. M. Stobbs: Acta Metall., **29**, (1981) 1419-1436.
- 54) Y. Zhang and A. L. Greer: Appl. Phys. Lett., **89**, (2006) 071907.
- 55) Q.-K. Li and M. Li: Appl. Phys. Lett., **88**, (2006) 241903.
- 56) S. González, G. Q. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, J. H. Perepezko and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **528**, (2011) 3506-3512.
- 57) A. Einstein: Ann. Phys., **19**, (1906) 289-306.
- 58) A. Einstein: Ann. Phys., **34**, (1911) 591-592.
- 59) I. M. Krieger and T. J. Dougherty: Trans. Soc. Rheol., **3**, (1952) 137-152.
- 60) T. Yamasaki, T. Shimada and Y. Ogino: J. Japan Inst. Metals, **56**, (1992) 1229-1234.
- 61) M. Kunugi, R. Ota and T. Yamane: J. Soc. Mater. Sci. Japan, **15**, (1966) 45-49.
- 62) E. N. Da C. Andrade: Nature, **125**, (1930) 309-310.
- 63) R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson: Acta Mater., **46**, (1998) 4725-4732.
- 64) P. Shewmon: Minerals, Metals & Mater. Soc., (Warrendale, Pennsylvania, 1989).
- 65) H. Nakajima, W. Sprengel and K. Nonaka: Def. Diff. Forum, **143-147**, (1997) 803-814.

- 66) F. Wenwer, K. Knorr, M. -P. Macht and H. Mehrer: Def. and Diff. Forum, **143-147**, (1997) 831-836.
- 67) H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet and S. J. Poon: Nature, **367**, (1994) 541-543.
- 68) J. J. Kim, Y. Choi, S. Suresh and A. S. Argon: Science, **295**, (2002) 654-657.
- 69) Y. F. Deng, L. L. He, Q. S. Zhang, H. F. Zhang and H. Q. Ye: Ultramicroscopy, **98**, (2004) 201-208.
- 70) M. Chen, A. Inoue, W. Zhang and T. Sakurai: Phys. Rev. Lett., **96**, (2006) 245502.
- 71) K. Hajlaoui, A. R. Yavari, B. Doisneau, A. LeMoulec, W. J. Botta F., G. Vaughan, A. L. Greer, A. Inoue, W. Zhang and A. Kvik: Scr. Mater., **54**, (2006) 1829-1834.
- 72) J. Fornell, E. Rossinyol, S. Suriñach, M. D. Baró, W. H. Li and J. Sort: Scr. Mater., **62**, (2010) 13-16.
- 73) F. Qiu, P. Shen, T. Liu and Q. Jiang: Mater. Design, **36**, (2012) 168-171.
- 74) J. -C. Lee, Y. -C. Kim, J. -P. Ahn, H. -S. Kim, S. -H. Lee and B. -J. Lee: Acta Mater., **52**, (2004) 1525-1533.
- 75) S. -W. Lee, M. -Y. Huh, E. Fleury and J. -C. Lee: Acta Mater., **54**, (2006) 349-355.
- 76) Y. Liu, J. Jian, J. H. Lee, C. Wang, Q. P. Cao, C. Gutierrez, H. Wang, J. Z. Jiang and X. Zhang: Mater. Res. Lett., **2**, (2014) 209-216.
- 77) K. Wang, T. Fujita, Y. Q. Zeng, N. Nishiyama, A. Inoue and M. W. Chen: Acta Mater., **56**, (2008) 2834-2842.
- 78) Y. He, G. J. Shiflet and S. J. Poon: Acta Metal. Mater., **43**, (1995) 83-91.
- 79) M. C. Gao, R. E. Hackenberg and G. J. Shiflet: Mater. Trans. JIM, **42**, (2001) 1741-1747.
- 80) W. H. Jiang, F. E. Prinkerton and M. Atzmon: Scr. Mater., **48**, (2003) 1195-1200.
- 81) W. H. Jiang and M. Atzmon: Acta Mater., **51**, (2003) 4095-4105.
- 82) N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev and G. Wilde: Scr. Mater, **53**, (2005) 823-828.

第 6 章 Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスの機械的特性 に及ぼすナノ結晶分散効果

6.1 緒 言

第 4, 第 5 章で, Zr-Cu-Ni-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスの塑性変形能が, 変形中のせん断帯内部におけるナノスケールの結晶等の動的な析出によって大きく改善されることを述べた. 本章では, 塑性変形性に及ぼすナノ結晶相の析出効果について検討した結果を述べる.

粒径 10 nm 程度の結晶をアモルファス相中に分散した合金は, 高強度・高延性を有することが報告されている¹⁻⁶⁾. 井上らは¹⁻⁵⁾, 液体急冷法と熱処理によってこのような組織を有する Al 基および Zr 基合金を作製しており, これら合金のせん断変形による圧縮塑性変形能がアモルファス単相の合金より優れることを報告している. また, 山崎らは⁶⁾, 電析法により同様の組織を有する Ni-W 合金膜を作製し, これらが, 約 2.5 GPa の引張強度と, 約 3 %の大きな引張塑性ひずみを生じることを明らかにしている.

ナノ結晶金属の作製は, 電析法やボールミル法による例が主であるが, これら手法によって 10 nm 程度の結晶粒径を有するバルク材を得るのは困難である⁷⁻¹⁴⁾. また, 液体急冷法とその後の熱処理を組み合わせる手法においても, Zr 基合金においては粒径が粗大化し易く, 粒径 10 nm 程度の結晶をアモルファス相中に高密度に分散した組織は得がたい¹⁵⁻¹⁷⁾.

一方, 著者らは, 第 5 章で述べたように, Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスに微量の Au を含有させた合金では, 塑性変形中のせん断帯内部において, 粒径数 nm の準結晶 (I 相) が多数析出されることを明らかにしている.

本研究では, 高強度・高延性を有する合金を開発する目的で, Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスに強加工 (High Pressure Torsion; HPT)¹⁸⁾を施し, 粒径 10 nm 程度の析出物の高密度の分散を変形誘起で試みた. 得られた複相合金の機械的特性について調べ, ナノ析出物の分散効果について検討した.

6.2 実験方法

$\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65)と $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0 \sim 5$ at%) (Zr65Au3 ~ Zr70Au3)金属ガラスは, Ar 雰囲気下の傾角鋳造法により, $\phi 3.5 \sim 10$ mm, 高さ 60 mm の型を有する銅製金型を使用して作製した.

HPT 用試料として, $\phi 10$ mm の鋳造材から厚さ 1 mm 程度の円盤状に切り出し, 機械研磨により厚さ 0.85 mm としたものをを用いた. as-cast 材の他に, 加工中の相析出を促進させるため, T_g より 50 K 低い温度($T_g - 50$) K で 5.4 ks 熱処理した試料を用いた. HPT は常温で行い, 圧縮応力 5 GPa, 回転速度 1 rpm, 回転数 (N) 0, 1, 10, 50 の条件とした. ここで, $N = 0$ は圧縮のみの条件である. as-cast 材および熱処理材における相の同定は, X 線回折測定 (リガク社製 RINT-2200V および SmartLab) により行った. Cu-K α 線を使用し, 管電圧 40 kV, 管電流 20 および 200 mA で行った. これら試料のガラス転移温度 (T_g) と結晶化温度 (T_x) の決定は, DSC 測定 (リガク社製 DSC8230 および PerkinElmer 社製 Phyris8500) により, 昇温速度 0.67 K/s で行った. HPT 試料の円中心から半径方向に約 4 mm の位置について行い, 試料質量は約 10 mg とした. 各試料における昇温は連続して二回行い, 400 ~ 650 K の温度範囲における一回目と二回目の DSC 曲線の差から構造緩和の発熱量 (ΔH) を算出した¹⁹⁾.

試料のビッカース硬度測定は, 荷重 20 N, 保持時間 15 s の条件で, DSC 測定と同様に試料の円中心から 4 mm の位置について行った. 硬度測定により形成された圧痕とその周辺を, レーザー顕微鏡 (オリンパス社製 OLS-3000) により観察した. ナノインデンテーションは, エリオニクス社製の ENT-1100a により, Berkovich 型圧子を用いて荷重速度 0.04 mN/s で行った. 引張試験は, 島津製作所製の電気油圧サーボ式疲労試験機を用いて, 初期ひずみ速度 1×10^{-4} /s で行った. Fig. 6-1 に, 引張試験片の形状を示す. 平行部は幅 0.5 mm, 厚さ 0.5 mm, 長さ 2 mm であり, HPT 試料の円中心から半径方向に 2 ~ 3 mm の位置とした.

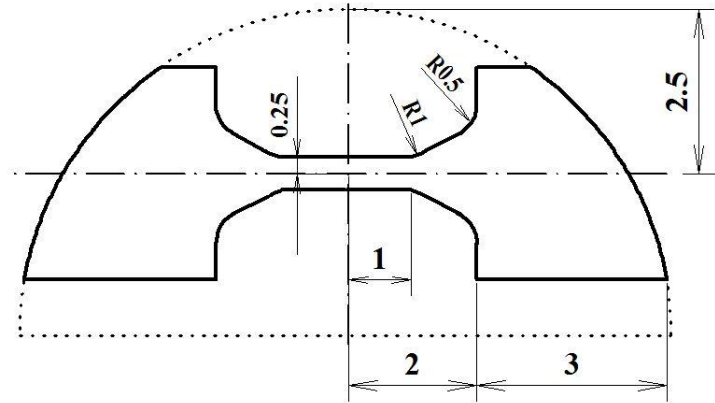


Fig. 6-1 Shape of the tensile specimens. (Unit: mm)

6.3 実験結果

6.3.1 HPT に使用する合金の決定

Fig. 6-2 に、Zr65 および Zr65Au3 ~ Zr70Au3 合金の as-cast 材の X 線回折図形を示す。2 θ が 30 ~ 45 度の間にブロードな回折ピークが観察され、アモルファス相を有していることが確認された。

Fig. 6-3 に、これら合金の DSC 測定の結果を示す。Zr65 および Zr60Au3 合金においては、 $T_x = 763$ K および 780 K で安定相の bct-Zr₂Cu 相が析出し、広い過冷却温度幅 $\Delta T_x = 119$ K および 99 K を有していた¹⁷⁾。一方、Zr65Au3 ~ Zr70Au3 合金では、Zr65 および Zr60Au3 合金の過冷却温度領域に二十面体構造を有する準結晶相 (I 相) の析出ピーク (T_{x1}) が生じた。 T_g , T_{x1} , T_{x2} は Zr 含有率の上昇とともに低下しており、 $\Delta T_x (= T_{x1} - T_g)$ は 40 ~ 50 K 程度の小さい値となった^{3, 4, 20)}。 $T_{x2} = 730 \sim 770$ K で Zr₂Cu 相等を析出した。Zr65Au3 合金においてのみ、 $\phi 10$ mm \times $L 40$ mm 程度の大形状での試料作製が可能であり、この合金を HPT に供した。

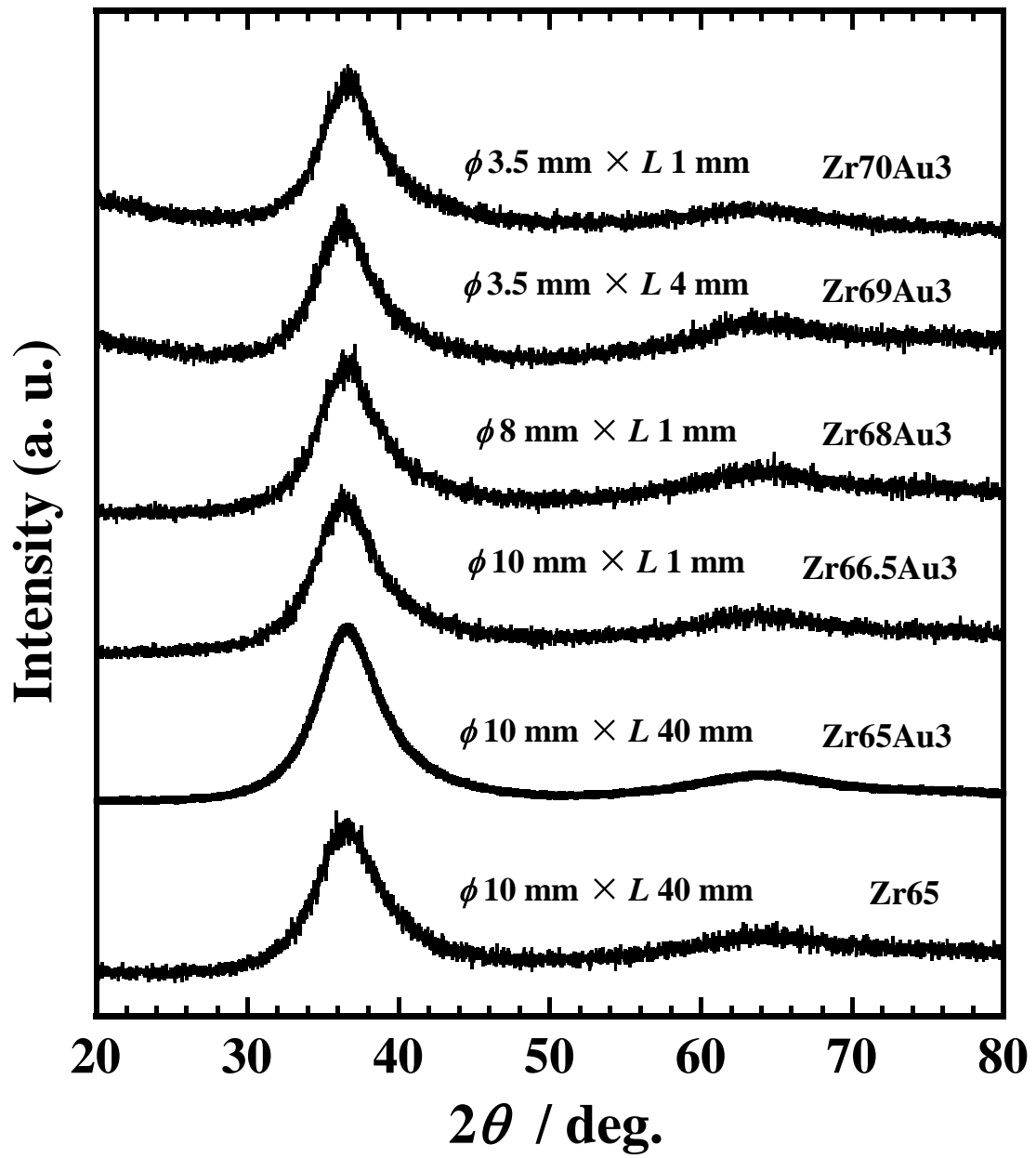


Fig. 6-2 X-ray diffraction patterns of as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65) and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0 \sim 5$ at. %) (Zr65Au3 ~ Zr70Au3) bulk metallic glasses (BMGs).

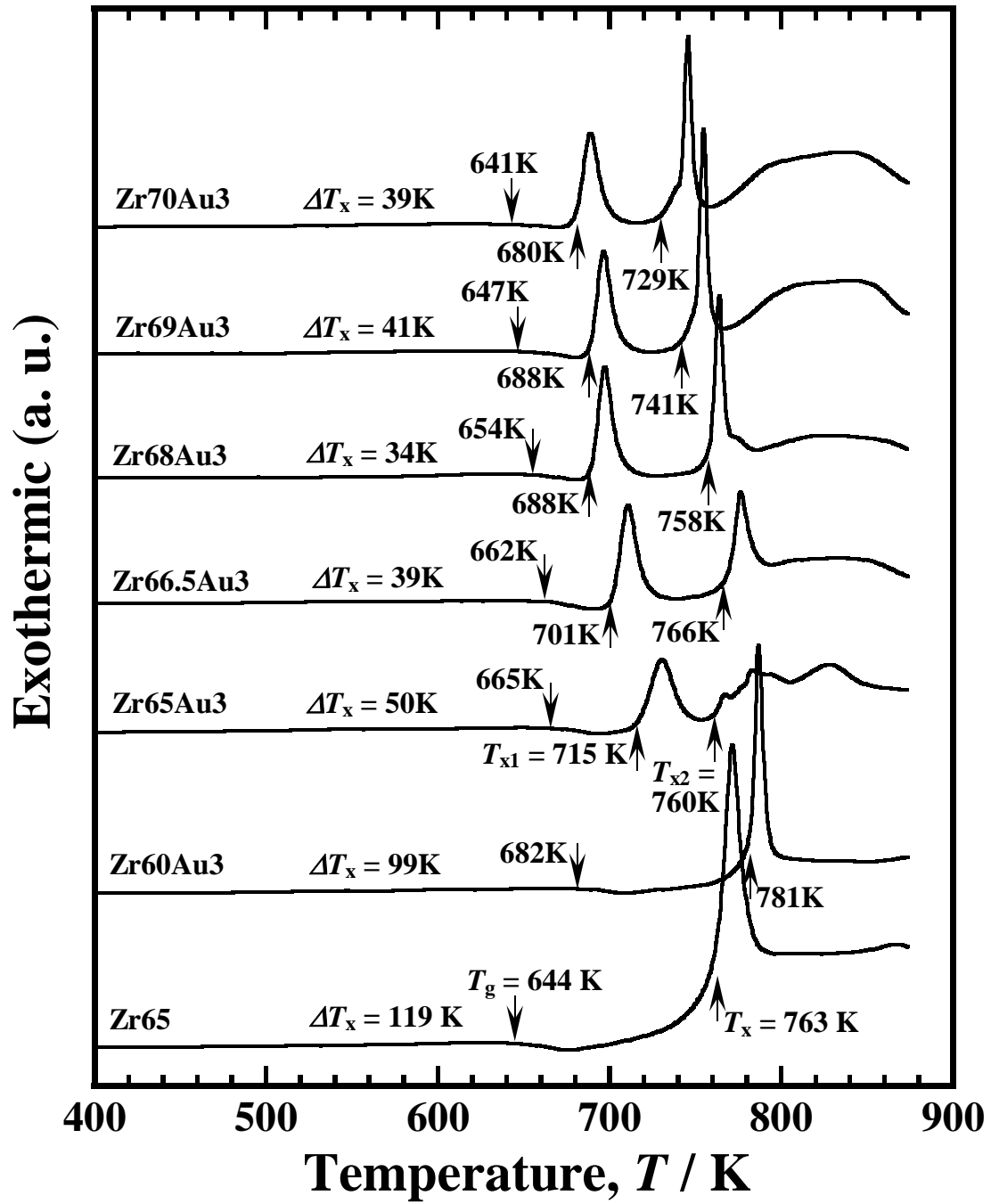


Fig. 6-3 DSC profiles of as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65) and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0 \sim 5$ at. %) (Zr65Au3 ~ Zr70Au3) BMGs.

6.3.2 HPT による構造変化

Fig. 6-4 に、Zr65Au3 合金の as-cast 材および熱処理材における HPT 前後での X 線回折図形を示す。両試料とも、HPT にともなう大きな変化はなかった。 2θ が 27 度と 47 度付近に弱い回折ピークが観察され、fcc-Zr₂Ni 相²²⁾あるいは未知相の析出に対応するものと考えられた。HPT 後試料の端側には、巨視的な亀裂が発生しており、その周囲には粒径数マイクロメートルの I 相、bct-Zr₂Cu 相²³⁾および未知相が析出していた。そのため、亀裂周囲を除くその他の領域について以降の実験を進めた。

Fig. 6-5 に、as-cst 材および熱処理材の HPT 前後における DSC 曲線結果を示す。 T_g は HPT 後にわずかに低下した。as-cast 材と比較して熱処理材では全体的に 10 K 程度低くなったが、 T_g 以外の変曲点に大きな差はなかった。Fig. 6-6 に、 ΔH と N の関係を示す。as-cast 材および熱処理材ともに、 ΔH は N に依存して同様な変化を生じた。as-cast 材においては、 $N = 0.5$ で ΔH は約 23 Jg^{-1} の極大値を示し、 $N = 1$ で 18 Jg^{-1} の極小値を示した。さらに N が増加すると ΔH は $N = 50$ における 28 Jg^{-1} まで増加した。一方、熱処理材においては、as-cast 材と比較して T_g が低く全体的に小さい値を示した。 $N = 0.5$ で 18 Jg^{-1} の極大値を示し、 $N = 10$ で 12 Jg^{-1} の極小値を示した。さらに N が増加すると $N = 50$ における 23 Jg^{-1} まで増加した。

このように、 ΔH は N の増加にともない増減していることから、自由体積の生成²⁴⁾と消滅さらには結晶相の形成等、構造変化が N に依存して生じており、熱処理材の $N = 10$ においては ΔH が最も低く、結晶化が進行していることが示唆される。

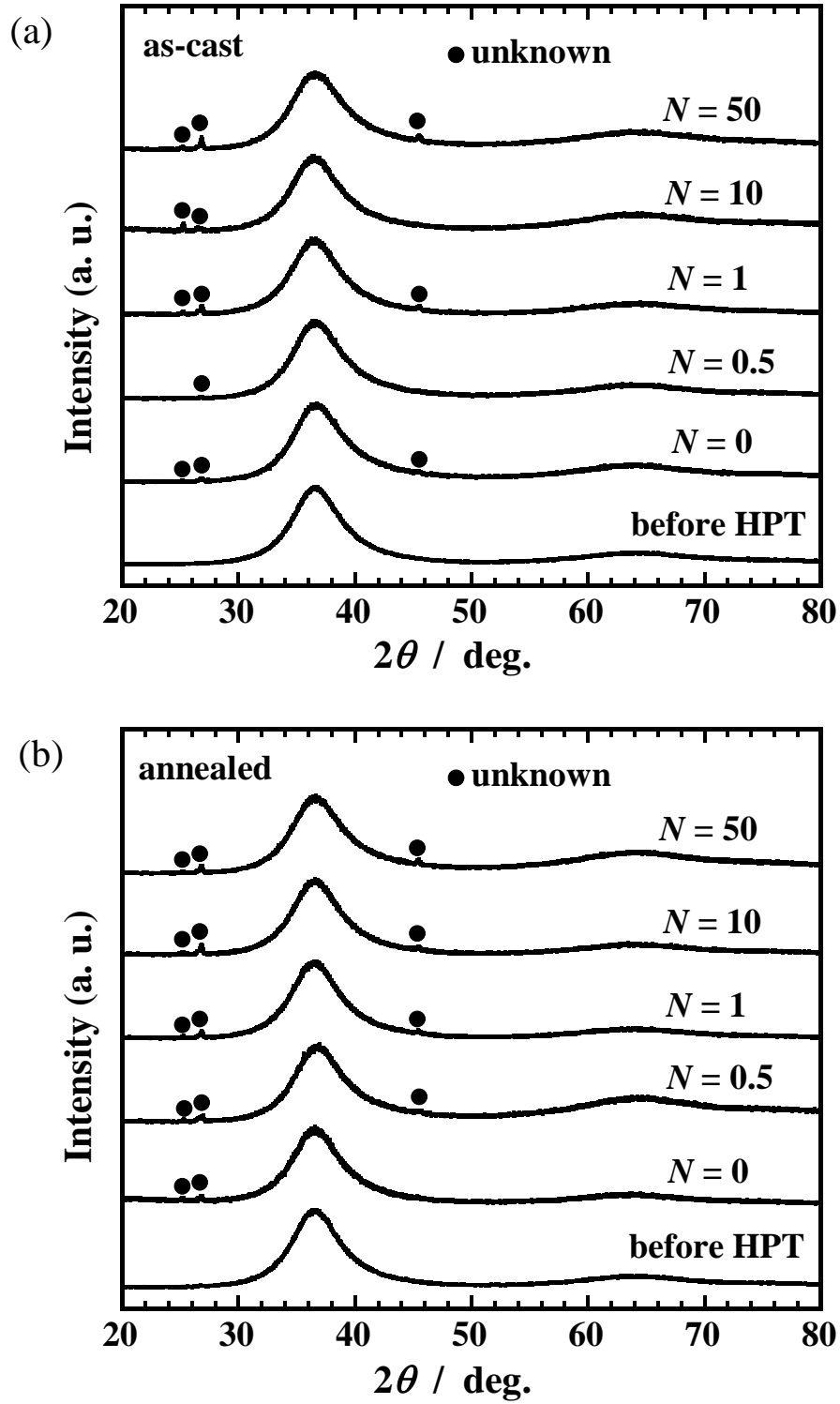


Fig. 6-4 XRD patterns for (a) as-cast and (b) annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG-specimens before and after HPT deformation.

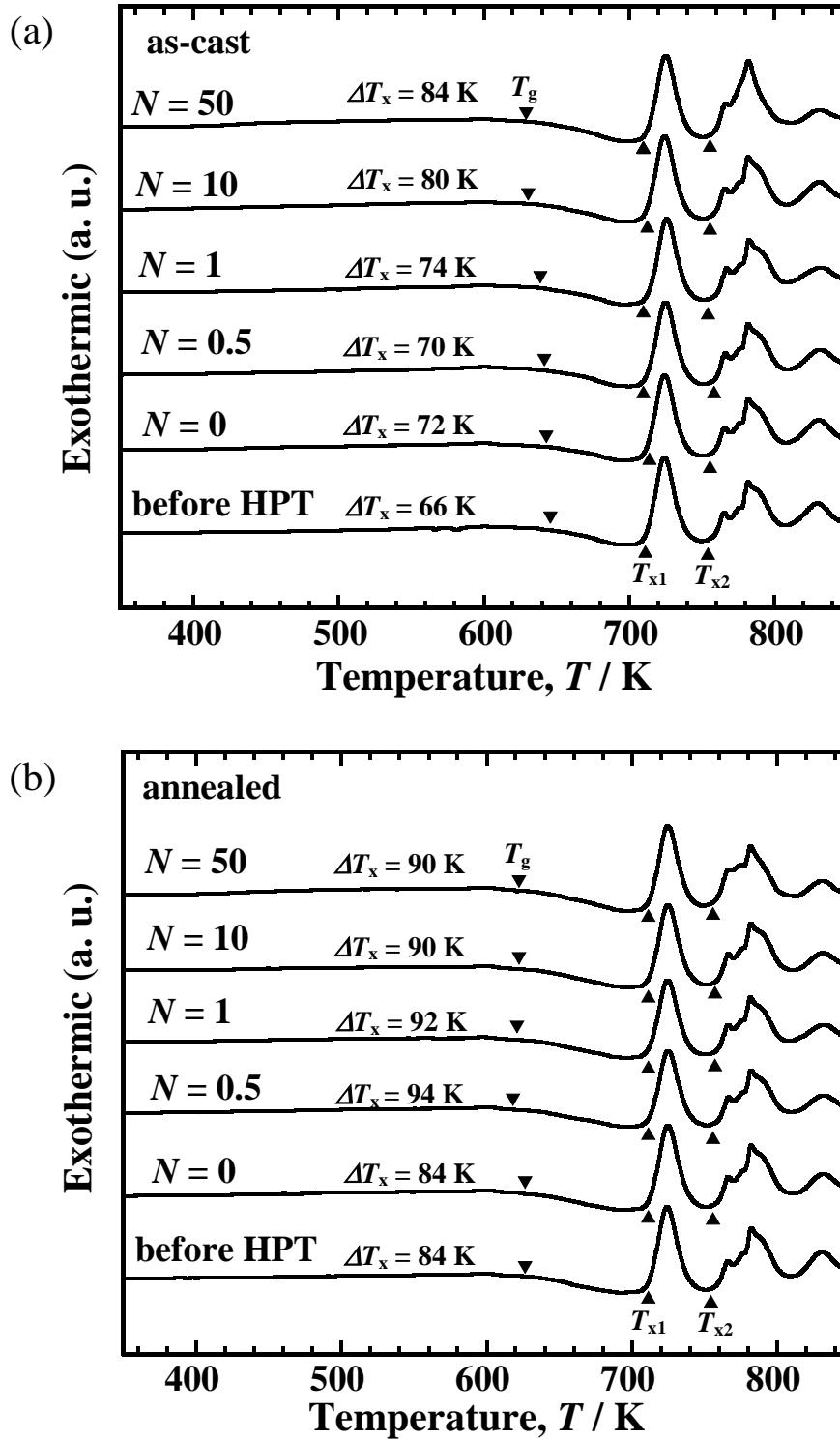


Fig. 6-5 DSC profiles of HPT deformed specimens of (a) as-cast and (b) annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs.

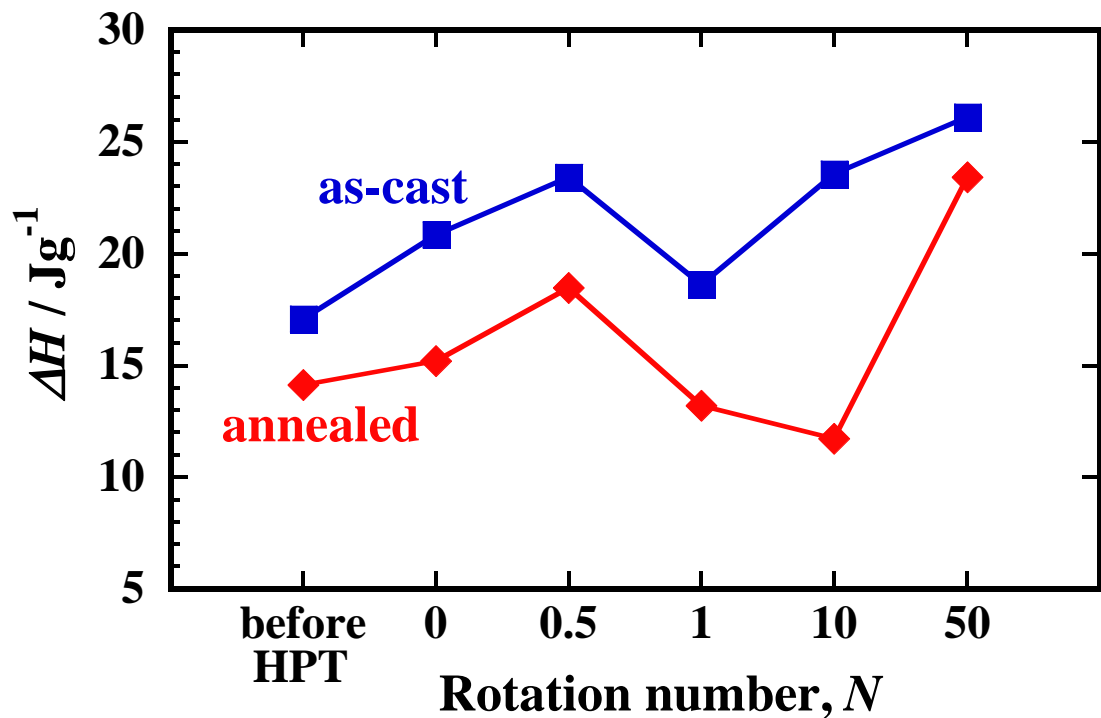


Fig. 6-6 The structural relaxation enthalpy, ΔH , of HPT deformed specimens of (a) as-cast and (b) annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs calculated from the difference between the first and second DSC heating runs.

6.3.3 ナノ析出物分散合金の機械的特性

Fig. 6-7 に、HPT 前後の試料におけるビッカース硬度 (H_V) を示す。 H_V は、Fig. 6-6 に示した ΔH の変化の逆に対応して変化した。 as-cast 材においては、 ΔH は $N=0.5$ にかけて増加し、 $N=1$ で低下した後、 $N=50$ にかけて再び増加したが、 H_V は $N=0$ で約 430 まで低下し、その後、 $N=1$ にかけて約 450 まで上昇した後、 $N=50$ にかけて約 425 まで再び低下した。 一方、熱処理材においては、 ΔH は as-cast 材より低く、 H_V は全体的に高い値となった。 H_V は ΔH で極小値をとった $N=10$ で約 465 の極大値をとり、その後、 $N=50$ にかけての ΔH の増大にともない H_V は約 425 まで大きく低下した。

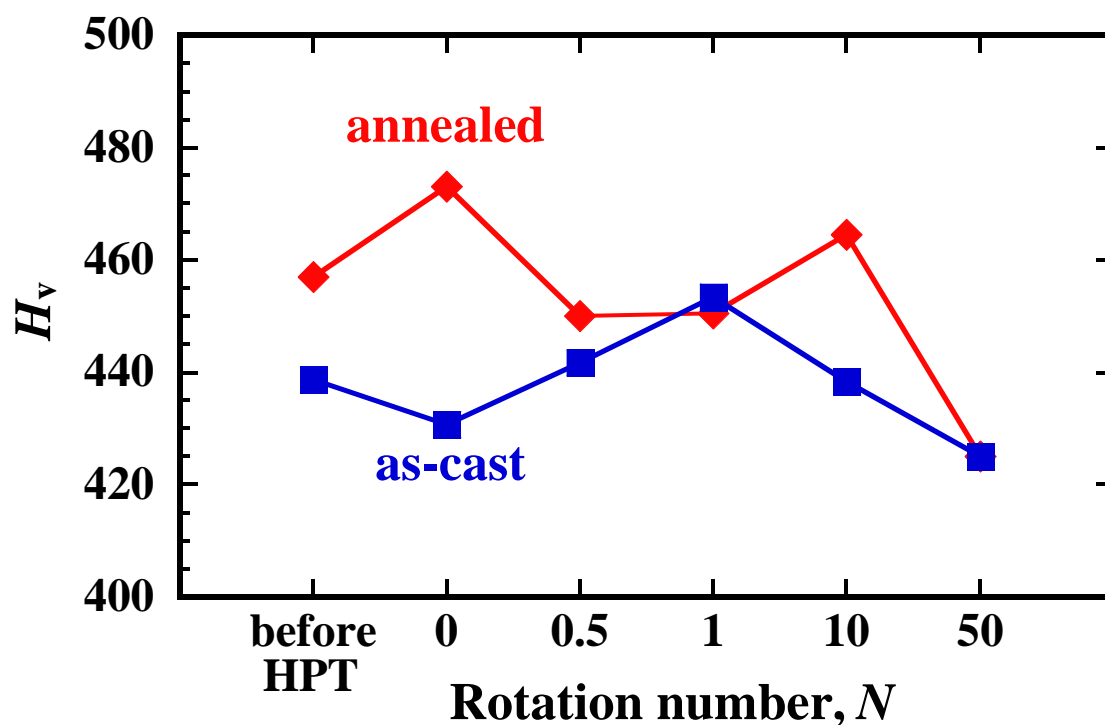


Fig. 6-7 Vickers microhardness of the HPT-deformed specimens of as-cast and annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs.

Fig. 6-8 に、HPT 前後の TEM 像と電子線回折図形を示す．as-cast 材においては、いずれの試料もアモルファス構造が主であり、 $N = 1$ では析出物がわずかに観察された．一方、熱処理材においては、 $N = 10$ で、直径 10 nm 以下の準結晶および結晶が多数に分散した組織が見られた． $N = 50$ ではこれら析出物は消失し、再びアモルファス単相組織となった．

Fig. 6-9 に、HPT 前後の試料における硬度測定後の圧痕のレーザー顕微鏡像を示す．as-cast 材においては、 $N = 0, 1$ では圧痕の周囲に弓状のせん断帯が観察されたが、 $N = 10, 50$ では観察されず、均一的に変形していた．Fig. 6-6 に示したように、as-cast 材における $N = 10, 50$ の ΔH は大きく、自由体積が増加していることから塑性変形能が向上したと考えられる²⁴⁾．一方、熱処理材においては、直径 10 nm 以下の結晶等を多数に分散し、高硬度を示した $N = 10$ においても、同様な均一的変形が見られた．

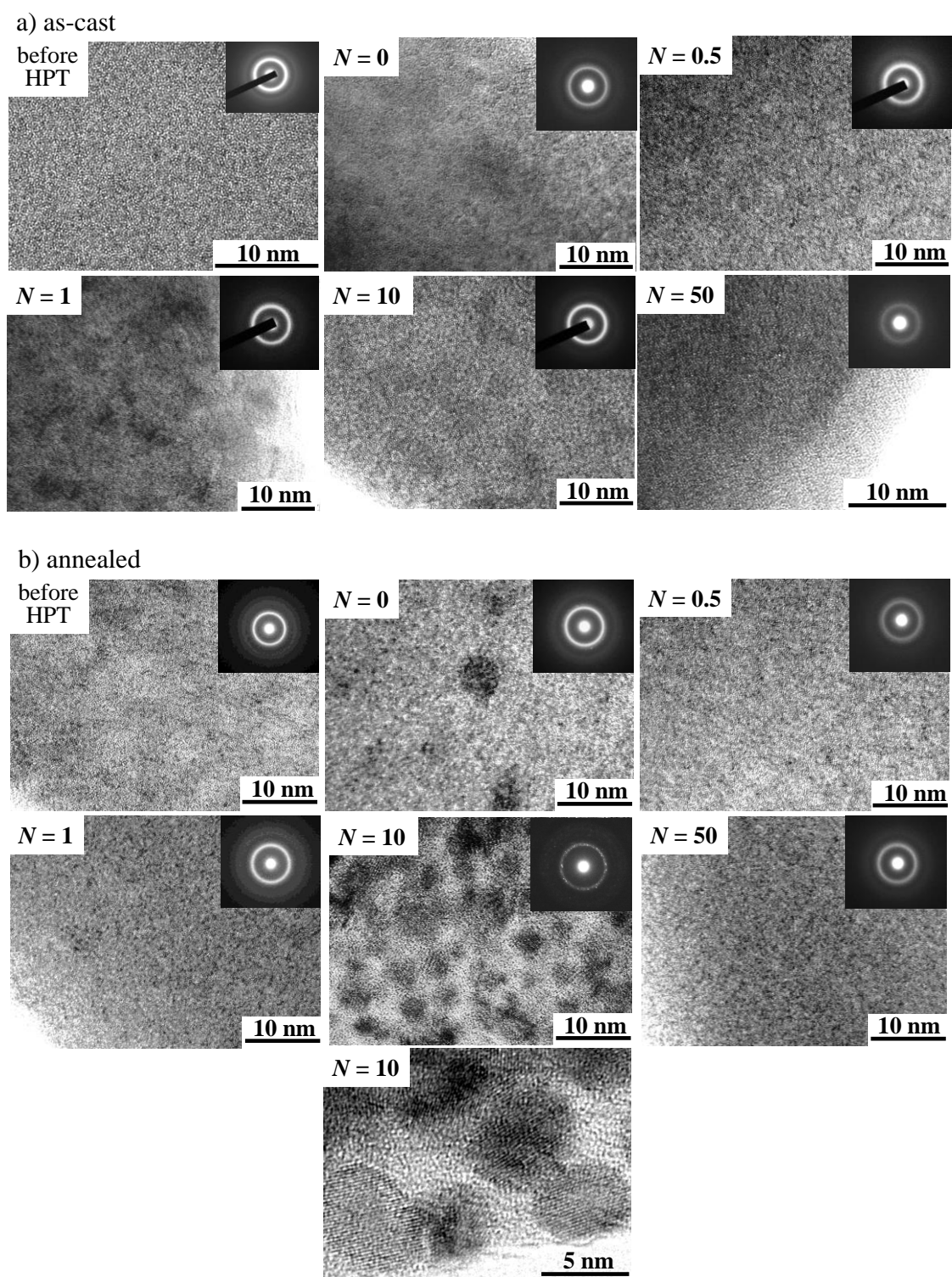
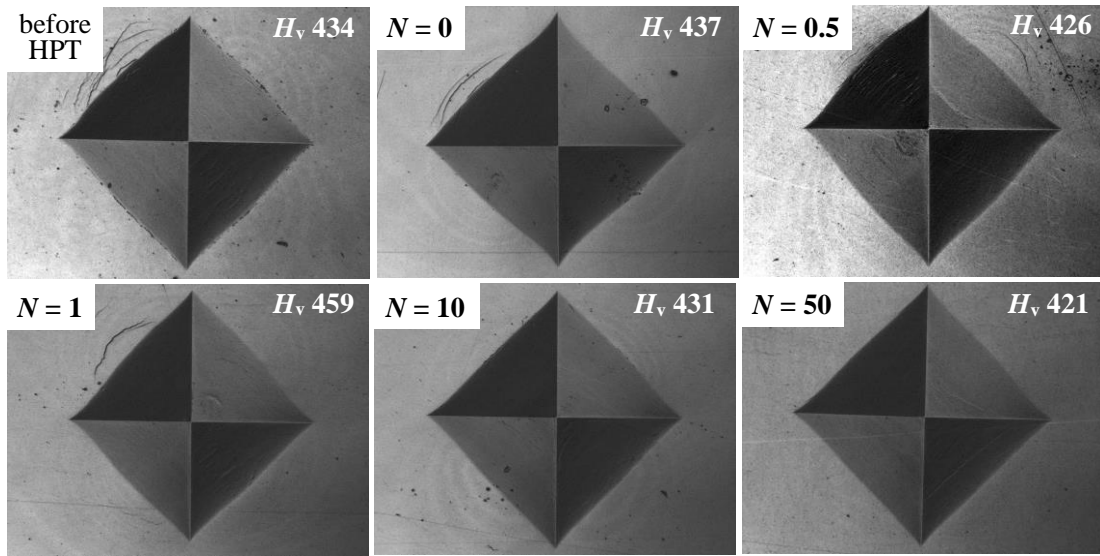


Fig. 6-8 TEM micrographs and selected area diffraction patterns for (a) as-cast and (b) annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs before and after HPT deformation.

a) as-cast



b) annealed

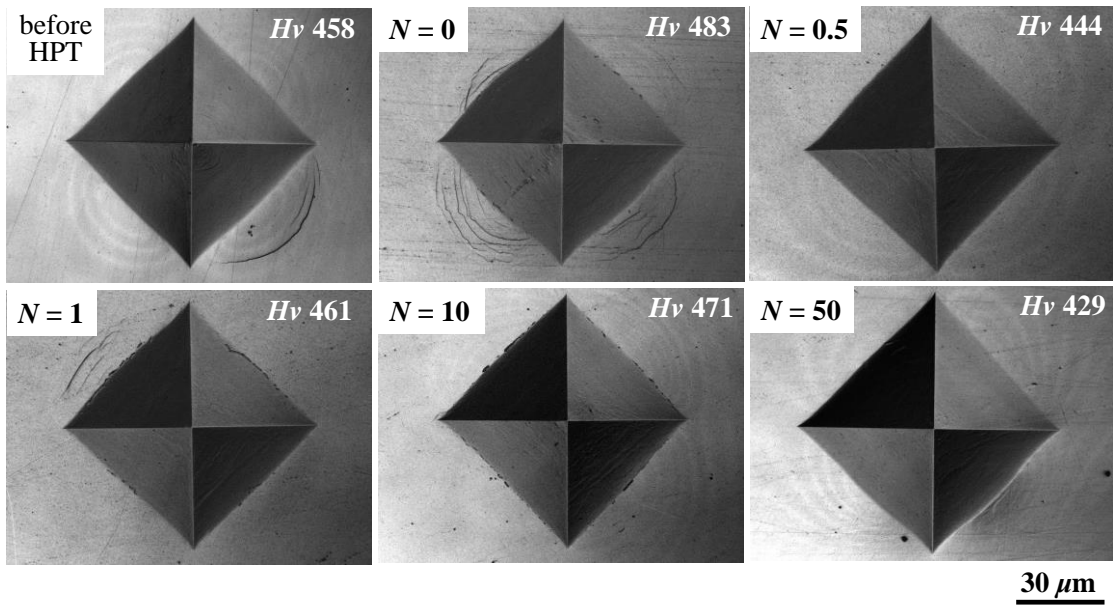


Fig. 6-9 Laser microscope images of indents for (a) as-cast and (b) annealed $Zr_{65}Cu_{17}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG-specimens after HPT deformation.

Fig. 6-10 に、これら合金のナノインデンテーションの結果を示す．HPT 前と $N = 0$ では明確なポップインを多数生じて変形したが， $N = 10, 50$ では均一的に変形した．

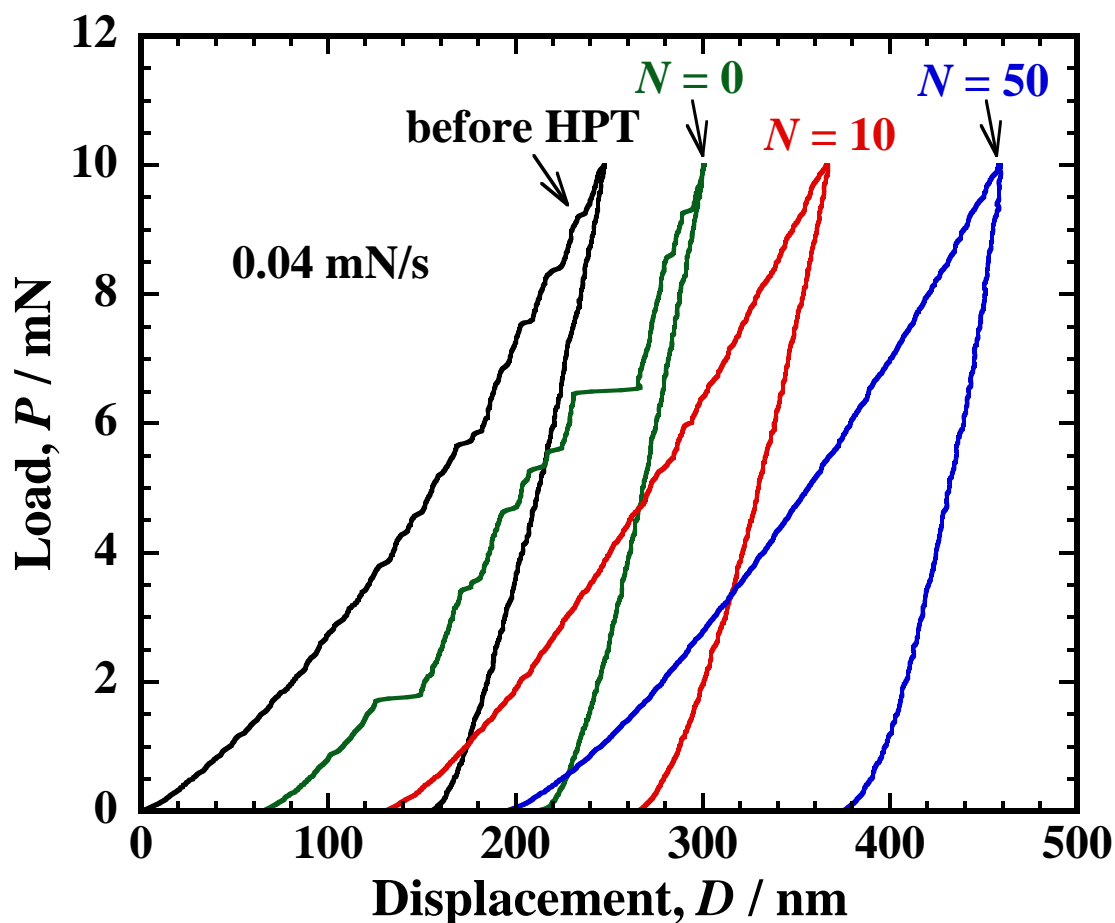


Fig. 6-10 Result of nanoindentation tests for annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs before and after HPT deformation.

Fig. 6-11 に、as-cast 材の HPT 前および熱処理材の $N = 10, 50$ における引張試験結果を示す．as-cast 材は約 1500 MPa で降伏後、ほとんど塑性変形示さずに破断した．一方、直径 10 nm 以下の結晶等を多数に分散した熱処理材の $N = 10$ は、約 1550 MPa で降伏後、1700 MPa 付近まで応力が上昇し、その後、明瞭な

セレーションをともなう、約 0.8 % の大きな塑性ひずみを生じた。また、 $N = 50$ においては、降伏強度が約 1250 MPa と大きく低下しており、1400 MPa 付近まで応力上昇をともなう約 0.6 % の塑性ひずみを生じたが、明瞭なセレーションは見られなかった。

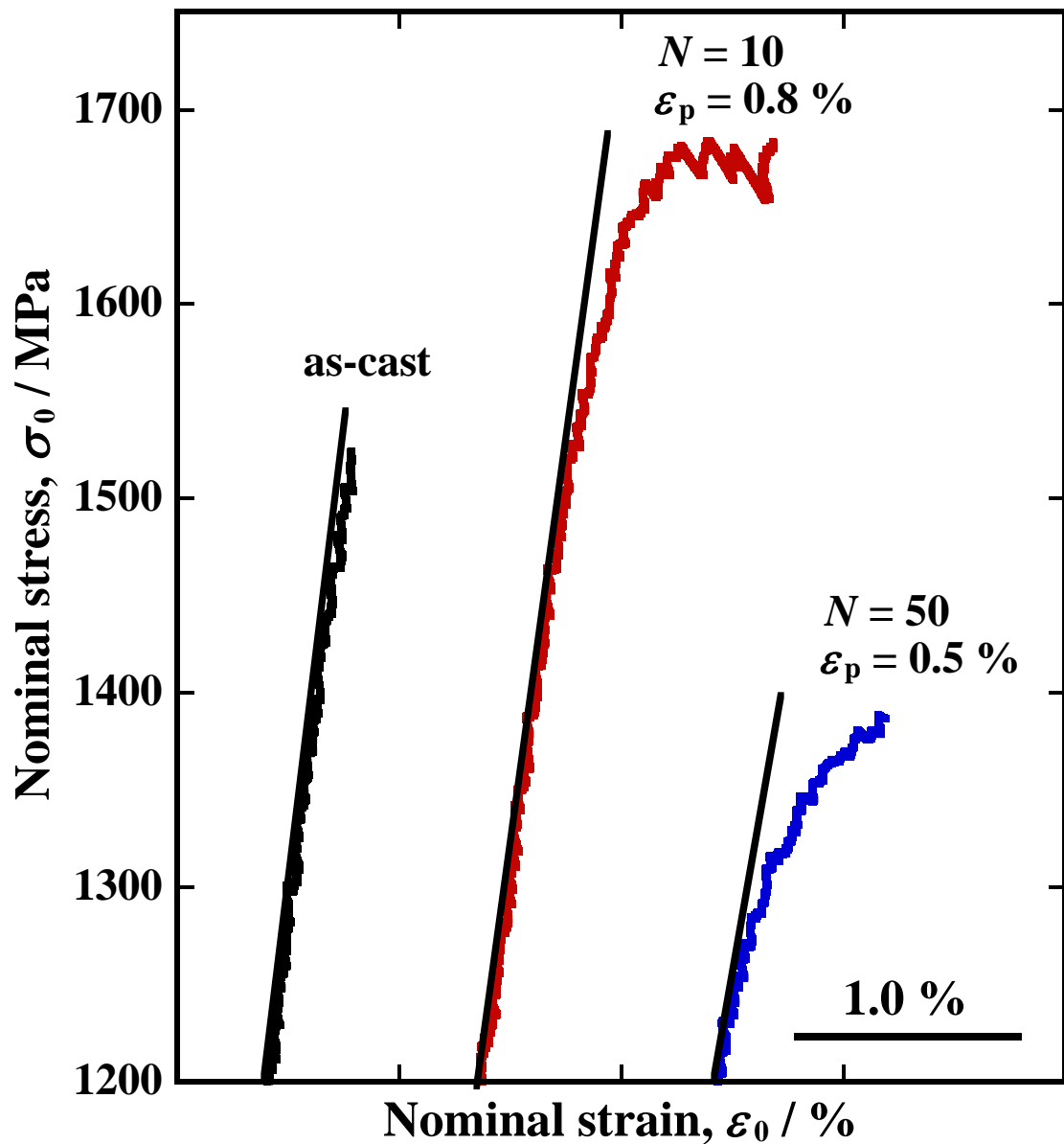


Fig. 6-11 Result of tensile tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for as-cast and annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs after HPT deformation.

Fig. 6-12 に、引張破面近傍の SEM 像を示す． as-cast 材においては主せん断帯の他にほとんどせん断帯は観察されないが、熱処理材の $N = 10, 50$ においては複数のせん断帯を形成していた． $N = 10$ では特に顕著に形成していた．

これらの結果から、自由体積の増加とナノ析出物の多数の分散によって、塑性変形中におけるひずみの局在化が大きく抑制されたことが明らかとなった．

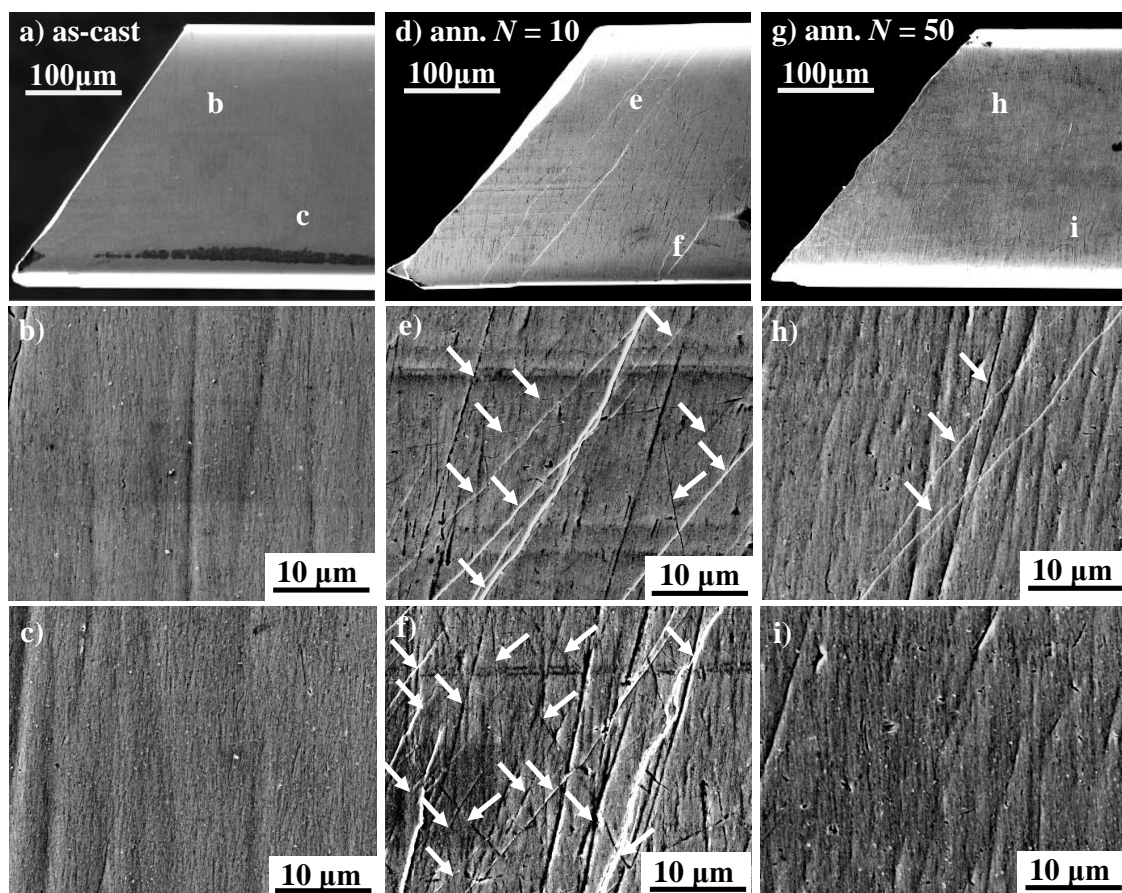


Fig. 6-12 SEM-micrographs of the specimens near the principle shear band of as-cast and annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs after HPT deformation after the tensile tests.

6.4 考 察

6.4.1 HPT によるナノ準結晶等の析出分散

TEM 観察の結果から、Zr₆₅Au₃ 合金に熱処理と $N = 10$ の HPT を施すと、直径 10 nm 以下の結晶粒が高密度に分散されることが明らかとなった。また、Fig. 6-6 および Fig. 6-7 の結果から、 ΔH と H_v は N に依存して逆の変化を生じ、本合金における自由体積の増減さらには結晶化が N の増加とともに段階的に進行しており、結果として、熱処理材の $N = 10$ においては、直径 10 nm 以下の準結晶および結晶を多数に分散した組織が形成されたと考えられる。

Zr 基金属ガラスの塑性変形は、局所的に形成されたせん断帯の運動によって生じ、せん断帯の内部では過冷却液体が形成されている^{18, 25-27)}。Zr-Cu-Ni-Al 系や Zr-Cu-Ni-Al-Au 系金属ガラスにおいては、変形中のせん断帯で直径 10 nm 程度の準結晶および結晶の析出が生じることが、著者らの研究により明らかとなっている^{19, 26)}。それら結果にしたがうと、HPT によって多数のせん断帯が形成され、せん断帯内部の過冷却液体から準結晶等を析出したと考えられる。

6.4.2 機械的特性に及ぼすナノ析出物分散効果

圧痕観察および引張変形の結果から、直径 10 nm 以下の結晶等の分散が塑性変形中のひずみの局所化を抑制し、応力上昇を生じて約 0.8% の塑性ひずみを生じることが明らかとなった。この原因として、塑性変形誘起でアモルファス相からの新たなナノ析出物の生成や、分散した結晶粒の成長さらには構造緩和等の組織変化が進行したことが考えられる^{18, 25, 29, 30)}。

一方、 $N = 50$ においてもせん断変形の局在化が抑制されたが、自由体積が増大することから結合が柔軟化しており、さらには、塑性変形中における構造緩和の顕著な進行や相析出によって生じたものと考えられる^{24, 27, 29-32)}。

Fig. 6-11 に示したように、熱処理材の $N = 10$ ではセレーションを形成して約 0.8 % の塑性ひずみを生じた。このことは、直径 10 nm 以下の準結晶および結晶を高密度に分散した合金においても、アモルファス合金に特有の stick-slip 機構によるせん断帯の運動によって塑性変形が進行することを示しており、Zr

基金属ガラスの塑性変形能の改善機構について、さらなる検討が必要とされる
24, 33, 34)

6.5 結 論

Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀Au₃ 金属ガラスに HPT を施し、アモルファス相中に直径 10 nm 程度を有する準結晶および結晶の析出物を高密度に分散した組織の形成を試み、得られた複相合金の機械的特性について調べた。得られた結果は次のようである。

- (1) N の増加にともない、構造緩和の発熱量の増減とナノ結晶化が生じた。熱処理材における $N = 10$ の加工で、直径 10 nm 以下の準結晶等の析出物粒子が多数に分散した組織が得られた。
- (2) これらナノ粒子を多数に分散した熱処理材の $N = 10$ 加工後では、引張試験において高強度と高延性を示し、塑性変形中には応力上昇とセレーション流動をともなって約 0.8 % の大きな塑性ひずみを生じた。

以上のように、高強度・高延性を有するバルク状 Zr-Cu-Ni-Al-Au 系アモルファス／ナノ析出相複合合金を HPT により実現できた。

【参考文献】

- 1) A. Inoue: Mater. Sci. Eng., **A179/180**, (1994) 57-61.
- 2) Y. H. Kim, A. Inoue, T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **31**, (1990) 747-749.
- 3) A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M. W. Chen and T. Sakurai: Mater. Trans. JIM, **40**, (1999) 1181-1184.
- 4) A. Inoue, H. M. Kimura and T. Zhang: Mater. Sci. Eng. A, **294-296**, (2000) 727-735.
- 5) A. Inoue, Prog. Mater. Sci., **43**, (1998) 36-520.
- 6) T. Yamasaki, T. Nabeshima, H. Adachi, E. Miura and K. Fujita: Collected Abstracts of the 2012 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals Mater., (2012) No.S1-8 (DVD).

- 7) C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu, A. Inoue, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **24**, (1999) 54-58.
- 8) D. G. Morris: *Mechanical Properties of Nanostructured Materials*, Materials Science Foundations, Trans Tech Publications, Zurich, **2** (1998) 61.
- 9) T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher and K. Ehrlich: *Plat. Surf. Finish.*, **87**, (2000) 148-152.
- 10) T. Yamasaki: *Scr. Mater.*, **44**, (2001) 1497-1502.
- 11) C. A. Schul, T. G. Nieh and T. Yamasaki: *Scr. Mater.*, **46**, (2002) 735-740.
- 12) P. Giridhar, S. Zein EI Abedin, F. Endres: *J. Solid State Electrochem*, **16**, (2012) 3487-3497.
- 13) M. Miyake, H. Motonami, S. Shiomi and T. Hirato: *Surf. Coat. Technol.*, **206**, (2012) 4225-4229.
- 14) S. Shiomi, M. Miyake and T. Hirato: *J. Electrochem. Soc.*, **159**, (2012) D225-D229.
- 15) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and H. Liebertz: *Appl. Phys. Lett.*, **69**, (1996) 179-181.
- 16) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and R. Busch: *Mater. Sci. Eng. A*, **226-228**, (1997) 995-998.
- 17) B. S. Murty, D. H. Ping, K. Hono and A. Inoue: *Acta Mater.*, **48**, (2000) 3985-3996.
- 18) V. M. Segal: *Russ. Metall. (Metally)*, **5**, (2006) 474-483.
- 19) A. Inoue, M. Kohinata, A. -P. Tsai and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**, (1989) 378-381.
- 20) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: *J. Japan Inst. Metals Mater.*, **78**, (2014) 90-97.
- 21) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: *J. Japan Inst. Metals Mater.*, **78**, (2014) 449-458.
- 22) Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: *J. Appl. Phys.*, **61**, (1987) 149-155.

- 23) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: J. Appl. Phys., **53**, (1982) 4755-4760.
- 24) F. Q. Meng, K. Tsuchiya, S. II, and Y. Yokoyama: Appl. Phys. Lett., **101**, (2012) 121914.
- 25) S. X. Song and T. G. Nieh: Intermetallics, **19**, (2011) 1968-1977.
- 26) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: J. Japan Inst. Metals, **75**, (2011) 569-574.
- 27) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue: Intermetallics, **19**, (2011) 1683-1687.
- 28) M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, Y. Yokoyama and D. H. Kim: Collected Abstracts of the 15th Int. Conf. on Rapidly Quenched & Metastable Materials, (2014) 157.
- 29) J. Pan, K. C. Chen, Q. Chen and L. Liu: Intermetallics, **24**, (2012) 79-83.
- 30) B. Yang, L. Riester and T. G. Nieh: Scr. Mater, **54**, (2006) 1277-1280.
- 31) J. J. Lewandowski, W. H. Wang and A. L. Greer: Phil. Mag. Lett., **85**, (2005) 77-87.
- 32) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: Phil. Mag. Lett., **89**, (2009) 322-334.
- 33) F. H. D. Torre, D. Klaumünzer, R. Maaß and J. F. Löffler: Acta Mater., **58**, (2010) 3742-3750.
- 34) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert: Acta Mater., **60**, (2012) 4160-4171.

第 7 章 Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの精密成形加工

7.1 緒 言

これまでの章では、Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける熱的特性と機械的特性の組成依存性について述べた。第 7、第 8 章では、応用に関連して、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの成形性と耐脆化性について述べる。

金属は、機械的性質・熱的性質・光学的性質に優れており、微細構造を形成させることによって、従来の Si では達成されない機能を有した部材の実現が期待されている。例えば、Pb, Zn, Al, Cu, Ni, Ag の金属板における、Ni 製、Ni 合金製、石英製の金型による成形加工が試みられている¹⁻⁴⁾。

金属ガラスは、常温で高強度・高靱性を示す高均質材料であり、磁気、光学分野での応用を目指したナノ・マイクロ成形加工に関する研究が進められている⁵⁻¹²⁾。金属ガラスの過冷却温度での金型成形においては、 T_g と過冷却液体粘度が低く、成形性に優れる合金の開発が求められている¹¹⁻¹⁴⁾。これはすなわち、金型と被加工材との化学反応の抑制、さらには、成形応力の低下のためである。また、過冷却液体の熱安定性を考慮することは重要であり、 T_g と T_x の間の温度幅 (ΔT_x) が大きいほど結晶を形成しがたく成形に有利となる^{15, 16)}。

著者らは^{3, 9, 10)}、大形状での作製が可能で応用に有利な Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスについて、精密成形に有利な合金を探索し、 T_g と過冷却液体粘度が低く、さらには、最大の ΔT_x を有する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金を開発している。また、Zr 含有率の高い合金ほど、高延性を有することを明らかにしており、常温で加工する場合においては有利であると考えている。

金属ガラスの精密成形加工には金型強度が要求され、Si 製金型の適用は耐久性に問題がある。近年、山崎らは¹⁷⁻²⁶⁾、LIGA プロセスによって Ni-W 製の高強度精密金型を開発しており、これらの強度は約 2.5 GPa であることから、高強度材料の精密成形加工に適していると考えられる。

本研究では、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける精密成形加工を Ni-W 金型を用いて過冷却温度と常温で実施し、形状の転写性について検討した。

7.2 実験方法

供試材は、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ および $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスとした．過冷却温度での成形は、DC スパッタ装置により Si 基盤上に成膜した $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスについて行った．金属ガラスの酸化を抑制するため、10 nm 程度の Au 層を同装置で表面に形成した．（これらスパッタによる試料作製は、島ら²⁷⁾の協力によった．）一方、常温での成形は、傾角鋳造法により作製したバルク状の $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスについて行った． $\phi 3.5$ mm、高さ 40 mm の型を有する銅鋳型を用いて作製し、厚さ約 1 mm の円盤状に切り出して使用した．試料の相同定は、X 線回折測定により行った．リガク社製の RINT-2200V により Cu-K α 線を使用して測定した．管電圧は 40 kV、管電流は 20 mA とした． T_g 、 T_x の決定は、示唆走査熱量測定（DSC 測定）により行った．リガク社製の DSC8230 を使用し、加熱速度 0.67 K/s で、Ar 雰囲気下で行った．

成形に使用する Ni-W 製金型（合金組成 Ni-17 at%W）は、電析によって作製されており、膜厚は約 30 μm である．また、幅 700 nm および 300 nm、深さ 200 nm のラインアンドスペースと、ライン幅 500 nm の数字形状を表面に有している．過冷却温度での成形は、圧子貫入式粘度測定装置を用いて一定応力負荷下で行った．被加工材における ΔT_x の拡大、過冷却液体粘度の低下、酸化の軽減を目的に、6.67 K/s の高速度で 723 K までの昇温中で行った^{8-10, 28, 29)}．常温での成形は、島津製作所製の AUTOGRAPH AG-IS を用いて、一定クロスヘッド速度下で、最大負荷応力 2 GPa で行った．

被加工材に転写された成形構造は、レーザー顕微鏡（オリンパス社製 OLS-3000）および走査型電子顕微鏡（SEM、日本電子社製 JSM-6500FK）を用いて観察した．成形箇所の組織は、透過型電子顕微鏡（TEM、日本電子社製 JEM-6.67EX）を用いて観察した．TEM 観察試料は、集束イオンビーム（日立ハイテクノロジーズ社製 FB-2100）により成形加工表面に対して垂直に切り出して作製した．

7.3 実験結果

7.3.1 過冷却温度における成形加工

$\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスを 6.67 K/s で昇温した時, T_g は 659 K で, T_x は 831 K である¹⁰⁾. Fig. 7-1 に, 723 K まで昇温し成形した後の $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスのレーザー顕微鏡像と断面のプロファイルを示す. Au 層のない $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスについては, 膜厚の増加によって成形深さが増加したが, 表面酸化の影響を受けて成形加工が困難であった. 膜厚 0.5 μm の試料においては約 30 nm の高さで数字形状の成形が可能であり, 膜厚 2.0 μm の試料では約 130 nm の高さで可能であった. また, 図示していないが, 膜厚 1.0 μm の試料では約 110 nm 高さであった. 一方, 膜厚 1.0 μm の金属ガラスの表面に Au 層を形成した試料においては, 成形性は大きく改善した. この場合, 約 190 nm 高さの形状が成形されており, ほとんど完全な金型転写が可能であった.

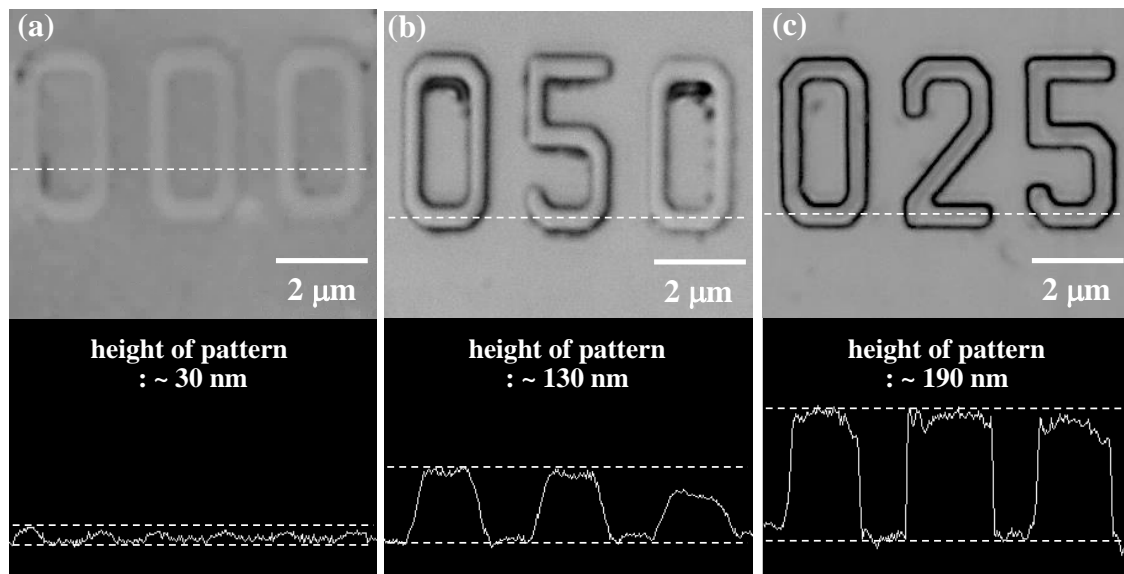


Fig. 7-1 Laser scanning micrographs of the surface structure of a $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ metallic glass films after moulding at 723 K. The film thicknesses are 0.5 μm thickness (a), 2.0 μm thickness (b) and 1 μm thickness with an Au-coating of about 10 nm (c), respectively. Cross sectional depth profiles were subsequently superimposed along the dotted lines shown.

7.3.2 常温における成形加工

$\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの降伏強度は、約 1.5 GPa である． Fig. 7-2 に、最大 2 GPa の負荷応力で常温成形した後の $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと Ni-W 製金型の SEM 像を示す． 1.5 GPa の高い降伏強度を示すにも関わらず、ライン幅 500 nm の数字形状と幅 300 nm のラインが、金属ガラスにほとんど完全な形状で転写されていた． しかしながら、転写形状は斜め方向に崩れが生じており、成形中に大きなせん断帯が発生したことが考えられる． このような形状の崩れは金型においても見られ、金属ガラスのものと対応する位置関係にあった．

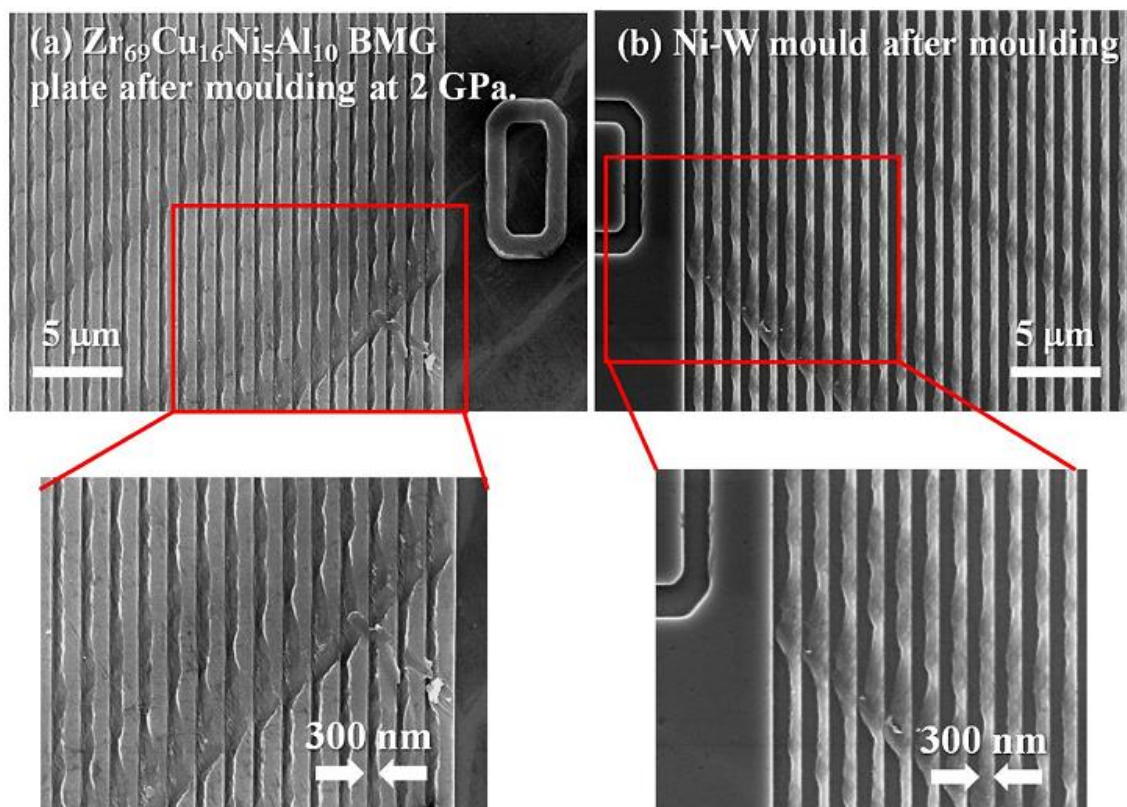


Fig. 7-2 Scanning electron micrographs of the surface structure of $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ metallic glass plates (a) and Ni-17 at. %W alloy mould (b) after moulding under a compressive stress of 2 GPa at room temperature

7.4 考 察

7.4.1 被加工材の化学反応性

以上の結果から、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの過冷却温度での精密成形は、表面に Au 層を形成させることで達成できることが明らかとなった。この理由として、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの酸化が抑制されたことの他に、Si 基板および表面 Au 層との化学反応が進行しなかったことが示唆される。Fig. 7-3 に、成形後の $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスおよび Au 層の TEM による明視野像と電子線回折図形を示す。金属ガラスは、成形後もアモルファス相を有していた。また、金属ガラスと Si 基板および Au 層の間の領域において、大きな反応は認められなかった。電子線回折図形には Si の(110)回折点群およびハロー状の回折リングが見られた。これらのことから、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの酸化が、表面 Au 層により保護され、さらには、Si 基板および Au 層との化学反応を生じなかったことから、精密形状転写が可能であったと考えられる。

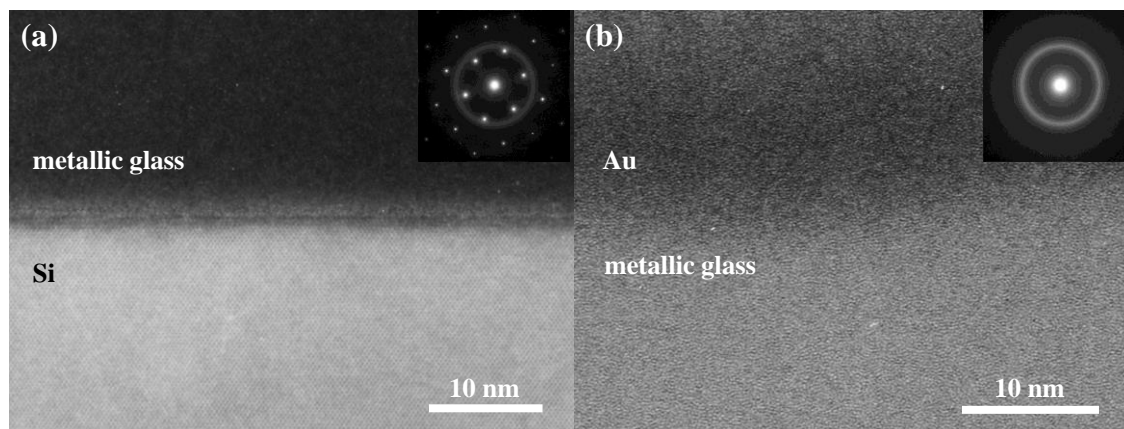


Fig. 7-3 TEM-micrographs for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ metallic glass film near a Si-substrate (a) and an Au-coating (b), with superimposed selected area electron diffraction patterns.

7.4.2 常温成型加工に影響する因子

上述のように、 $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスにおける常温での精密成形が、最大 2 GPa の圧縮応力を用いて可能であることが分かった。このような常温でのナノ・マイクロスケール成形は、金型で被加工材を強加工することによって達成されており、金属の加工硬化能が形状転写性に大きな影響を与えることが予想される³⁰⁻³³⁾。したがって、 $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスと加工硬化係数の異なる、純 Al (降伏強度約 30 MPa) および SUS-316L (降伏強度約 170 MPa) について金型成形を行い、形状転写性に対する加工硬化能の影響を調べた。塑性変形中の応力は以下の式で表される。

$$\sigma = C\varepsilon^n \quad (7-1)$$

ここで、 σ は応力、 ε はひずみであり、 n は加工硬化係数、 C は定数である。純 Al および SUS316L の n は概ね 0.24 および 0.45 であり、Zr 基金属ガラスは強加工により軟化する³⁴⁻³⁷⁾。

Fig. 7-4 に、圧縮応力 350 MPa で成形後の純 Al 板および Ni-W 金型の、表面構造のレーザー顕微鏡像を示す。幅約 700 nm および約 300 nm のライン形状はほぼ完全に転写されていた。一方、SUS-316L へのライン形状の転写は困難であった。Fig. 7-5 に、圧縮応力 1 GPa で成形後の SUS-316L 板および Ni-W 金型の表面構造の SEM 観察像を示す。数字形状は比較的きれいに転写されたが、300 nm 間隔のラインは転写されず、薄らと金型の跡の形成が見られた。成形後の金型においては、ライン幅 500 nm の数字形状が大きく変形していた。したがって、加工硬化係数の高い SUS-316L においては形状転写が困難であり、変形が被加工材の表面から内部領域に遷移したためと考えられる。

$\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスは 1.5 GPa の高い降伏強度を有し精密成形に必要な応力は高いが、強加工により軟化を生ずる。そのため、変形が表面から内部領域に遷移することはなく、ナノ・マイクロスケールの形状転写が可能であったと考えられる。

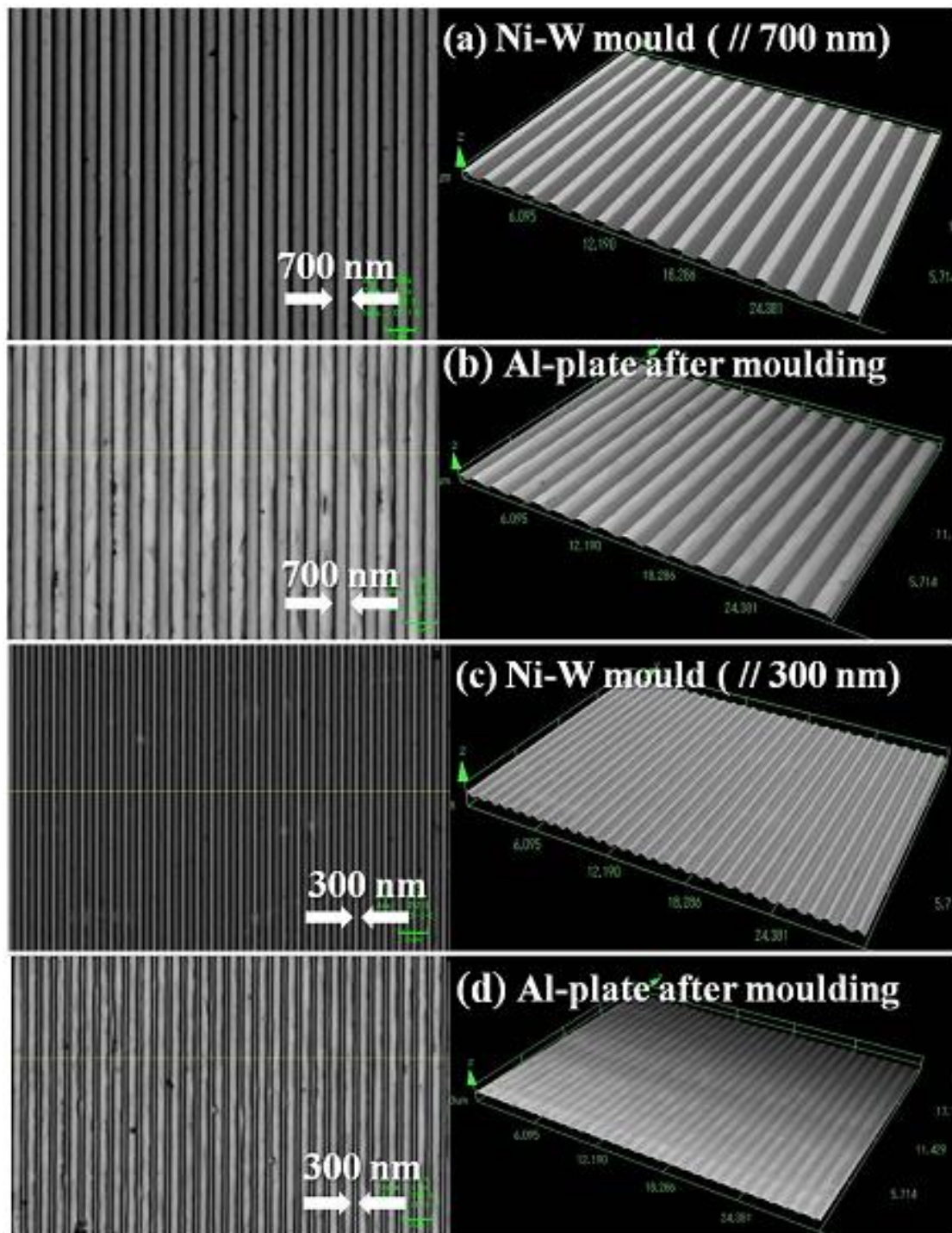


Fig. 7-4 Laser scanning micrographs of the Ni-17 at. %W moulds having line and space structures with the line-width of 700 nm (a) and 300 nm (c), and the height of 200 nm. The micrographs of the pure-Al plates after moulding under the compression stress of 350 MPa are also shown in (b) and (d).

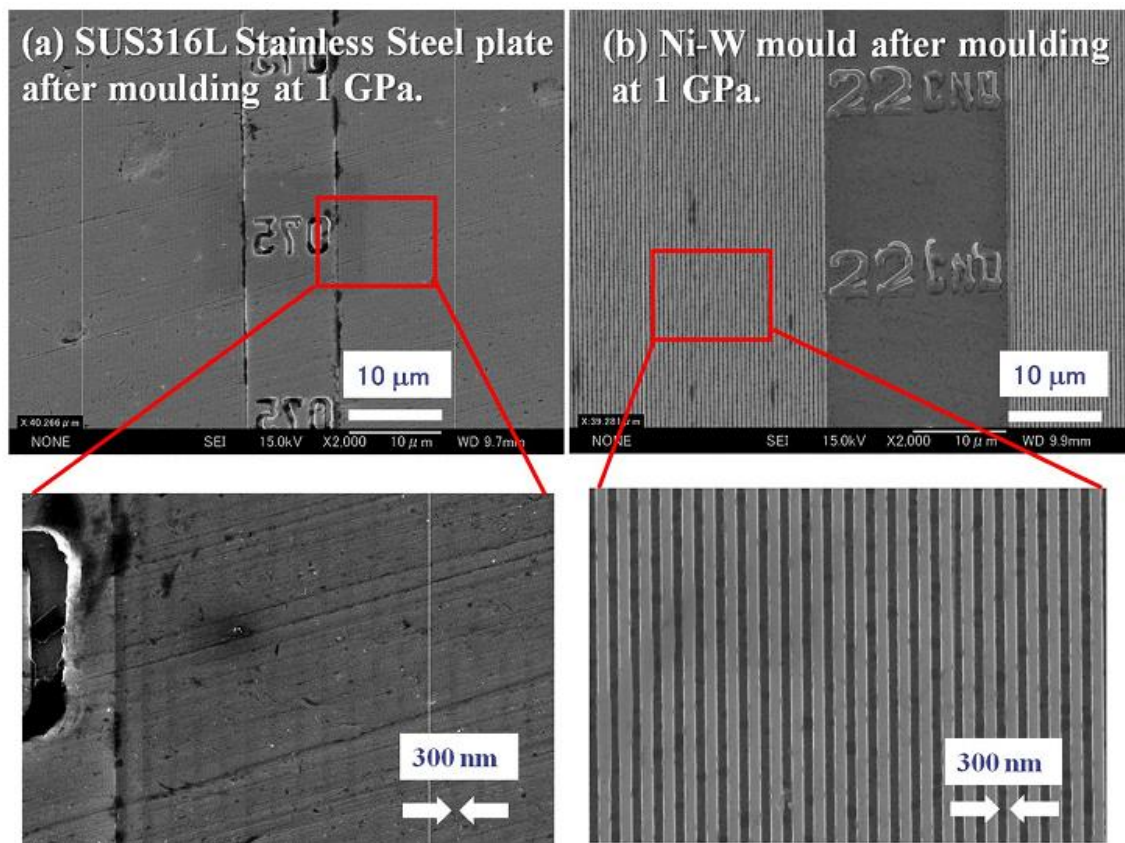


Fig. 7-5 Scanning electron micrographs of the surface structure of SUS316L stainless steel plate (a) and Ni-17 at. %W (b) alloy mould after moulding under a compressive stress of 1 GPa at room temperature.

7.5 結 論

Zr-Cu-Ni-Al系金属ガラスの精密成形加工をNi-W製の高強度金型を用いて実施し、次のような結果と結論を得た。

- (1) 過冷却温度での成形は、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの表面にAu層を形成させることで、約190 nm高さのほぼ完全な形状の転写が可能であった。
- (2) TEM観察の結果から、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスは成形後もアモルファス状態であり、Au層、Si基板との大きな化学反応は認められなかった。
- (3) 常温での成形は、 $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスについて2 GPaの最大負荷応力で行い、幅300 nmのラインとライン幅500 nmの数字形状が、ほとんど完全に転写が可能であった。このような微細形状は、被加工材の表面を金型

で強加工することによって成形されていることから、金属ガラスの加工硬化能の低さが転写に有効であったと考えられた。

以上のように、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの精密成形加工は、Ni-W 製の金型を用いて、過冷却温度および常温で実現できることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) D. M. Cao, W. J. Meng: *Microsyst. Technol.*, **10**, (2004) 662-670.
- 2) D. M. Cao, D. Guidry, W. J. Meng, K. W. Kelly: *Microsyst. Technol.*, **9**, (2003) 559-566.
- 3) J. Jiang, M. Fanghua, W. J. Meng, E. Lara-Curzio: *Microsyst. Technol.*, **14**, (2008) 1731-1737.
- 4) H. Mekaru: *Microsyst. Technol.*, **20**, (2014) 1103-1109.
- 5) A. Inoue and T. Zhang: *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 185-187.
- 6) A. Inoue and T. Zhang: *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 1726-1729.
- 7) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) 64.
- 8) M. Yamada, Y. Tanimoto, T. Yamasaki, T. Kikuchi, Y. Yokoyama and A. Inoue: *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **59**, (2010) 124-129.
- 9) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: *Mater. Sci. Forum*, **654-656**, (2010) 1046-1049.
- 10) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: *J. Japan Inst. Metals Mater.*, **78**, (2014) 90-97.
- 11) G. Kumar, H. X. Tang and J. Schroers, *Nature*, **457**, (2009) 868-873.
- 12) Y. Fukuda, Y. Saotome, N. Nobuyuki, K. Takenaka, N. Saidoh, E. Makabe and A. Inoue: *J. Vac. Sci. & Tech. B*, **30**, (2012) 061602.
- 13) H. Kato, T. Wada, M. Hasegawa, J. Saida, A. Inoue and H. S. Chen: *Scr. Mater.*, **54**, (2006) 2023-2027.

- 14) J. A. Bardt, G. R. Bourne, T. L. Schmitz, J. C. Ziegert and W. G. Sawyer: J. Mater. Res., **22**, (2007) 339-343.
- 15) M. Heilmaier and J. Eckert: JOM, **52**, (2000) 42-47.
- 16) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**, (1991) 1005-1010.
- 17) T. Yamasaki, P. Schlossmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino: Nanostruct. Mater., **10**, (1998) 375-388.
- 18) T. Yamasaki, R. Tomohira, Y. Ogino, P. Schlossmacher, K. Ehrlich Plat Surf Finish, **87**, (2000) 148-152.
- 19) T. Yamasaki: Scri. Mater., **44**, (2001) 1497-1502.
- 20) T. Yamasaki: J. Surf. Finish. Soc. Japan, **55**, (2004) 242-247.
- 21) T. Yamasaki: Book series on complex metallic alloys vol. 4, chapter 8. In: Ferre EB (ed) Mechanical properties of complex intermetallics. (World Sci. Pub. Co Ltd, France, 2010) 273–316.
- 22) H. Hosokawa, T. Yamasak, N. Sugamoto, M. Tomizawa, K. Shimojima, M. Mabuchi: Mater Trans, **45**, (2004) 1807–1810.
- 23) N. Oda, H. Matsuoka, T. Yamasaki, T. Fukami: J. Metastable Nanocryst. Mater., **24-25**, (2005) 411–414.
- 24) N. Oda, T. Okada, M. Sonobe, T. Yamasaki and T. Fukami: J. Alloys and Compd, **434-435**, (2007) 283-285.
- 25) K. Fujita, T. Suidu, T. Yamasaki: Mater Sci Forum, **654–656**, (2010) 1118-1121.
- 26) K. Fujita, T. Suidu, T. Yamasaki: J. Jpn Inst Metals, **75**, (2011) 348-354.
- 27) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takanashi, K. Hono, G. Q. Li and S. Ishio: J. Appl. Phys., **99**, (2006) 033516.
- 28) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Intermetallics, **14**, (2006) 1102-1106.
- 29) S. Maeda, T. Yamasaki, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: Mater. Sci. Eng. A, **449-451**, (2007) 203-206.
- 30) V. M. Segal: Russian Metallurgy (Metally), **5**, (2006) 474-483.

- 31) F. Wetscher, A. Vorhauer, R. Stock and R. Pippan: Mater. Sci. Eng. A, **387-389**, (2004) 809-816.
- 32) H. J. Choi, S. W. Lee, J. S. Park and D. H. Bae: Scr. Mater., **59**, (2008) 1123-1126.
- 33) C. M. Hu, C. M. Lai, X. H. Du, N. J. Ho and J. C. Huang: Scr. Mater., **59**, (2008) 1163-1166.
- 34) F. Q. Meng, K. Tsuchiya, S. II, and Y. Yokoyama: Appl. Phys. Lett., **101**, (2012) 121914.
- 35) M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama: Mater. Sci. Eng., **63**, (2014) 012167.
- 36) F. Yoshida: Theory of engineering elasto-plasticity, (Kyoritsu Shuppan Co. Ltd., Tokyo, 1997).
- 37) K. Igarashi: Collected Abstract of the Annual meeting of the Archit. Inst Japan, (2003) 521-523.

第 8 章 Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの 中性子照射による衝撃特性変化

8.1 緒 言

第 4, 第 5 章で, 高 Zr を含有する金属ガラスが高い塑性変形能を有することを述べた. 本章では, Zr 基金属ガラスの衝撃特性における組成依存性について述べる.

Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは, 大形状での作製が可能で, 高強度, 高靱性を有することから, 工業材料としての応用が期待されている¹⁻⁹⁾. しかしながら, 塑性変形能に乏しく, 局所的に形成されたせん断帯の運動により脆性的に破壊する^{10, 11)}. 著者らは先述のように, Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの機械的特性は, Zr 含有率の上昇により高延化し, 熱処理や結晶化の進行による脆化が抑制されることを明らかにしている¹²⁻¹⁴⁾. このような合金組成依存性は, Zr 含有率の上昇による降伏強度の低下とポアッソン比の上昇, さらには, せん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度の上昇と, 変形中の相析出の促進等に関係していると考えている¹²⁻¹⁹⁾.

一方, このように組成によって大きく機械的特性が変化することは, 使用環境下に合わせた合金設計が広く可能なことを示している. 特に, 宇宙や原子炉などの放射線環境下においては, これら金属ガラスの高耐熱処理脆化性に加え, Zr の核的性能が良いことから, 合金組成の最適化による耐照射性に優れた合金の開発が実現できるものと期待される.

Zr 基金属ガラスの, 照射による機械的特性の変化について調べた研究はいくつかある²⁰⁻²²⁾. 例えば, 土屋は²⁰⁾, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金に中性子照射 (照射量 $2.8 \times 10^{21} \sim 4.0 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$) を施し, 513 K 以下の温度での照射ではアモルファス構造の安定性に変化が生じず, 機械的特性においてもほとんど影響を与えないことを明らかにしている. また, Raghavan らは²¹⁾, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 合金を T_g 以下の温度で Ni イオン照射し, 自由体積が増大して圧縮塑性変形能が向上することを報告している. これらの研究結果は, Zr 基金属ガラスの放射線環境下における使用

が可能であることを示唆している．しかしながら，Zr 基金属ガラスの照射による機械的特性変化の組成依存性については明らかとなっていない．

本研究では，45 ～ 65 at% の Zr を含有する Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスについて，熱処理および中性子照射による衝撃特性変化の組成依存性を調べた．結果をもとに，耐照射性に優れる合金について明らかとするとともに，衝撃特性に及ぼす中性子照射の影響について検討した．

8.2 実験方法

供試材の組成は， $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 14$ at%) および $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10$ $z = 0, 2, 5, 10$ at%) とした．各種組成となるよう原料を秤量し，高純度 Ar 雰囲気中のアーク溶解により母合金を作製した．これら母合金から，傾角鋳造法により $\phi 8 \text{ mm} \times L 60 \text{ mm}$ ， $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times L 60 \text{ mm}$ の型を有する銅製鋳型を用いて金属ガラス試料を作製した^{17, 19)}．試料の相同定は X 線回折測定により行った．ここでは，リガク社製 RINT-2200V および RINT-2000 により，Cu-K α 線を使用して測定した．管電圧は 40 kV，管電流は 20 および 200 mA とした．

これら金属ガラスの衝撃試験を，常温において実施した．供試材として，as-cast 材，熱処理材，中性子照射材を用いた．熱処理は，ガラス転移温度 (T_g) より 50 K 低い温度 ($T_g - 50$) K で，保持時間 5.4 ks で行った．中性子照射は，ベルギーのモル研究所設置の原子炉 BR2 にて実施した．表 8-1 に，照射条件を示す．設備には ROBIN (照射量 $2 \times 10^{22} \text{ n/m}^2$ ，照射温度 373 K および 473 K，照射期間 2 日)，BAMI (照射量 $1 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ，照射温度 373 K，照射期間 28 日)，CALLISTO (照射量 $2 \times 10^{24} \text{ n/m}^2$ ，563 K，照射期間 98 日) を使用し，雰囲気は He とした．CALLISTO での照射は，都合上，Zr 含有率が 50 at% 以上の合金において実施した．衝撃試験片は，鋳造で得た試料に機械加工を施して作製した．形状は，厚さ 5 mm，幅 10 mm，長さ 55 mm の U ノッチ型と，厚さ 1.5 mm，幅 1.5 mm，長さ 20 mm の V ノッチ型とした．熱処理の影響については鏡面研磨仕上げした U ノッチ型試験片を用い，中性子照射の影響については V ノッチ型試験片を用いて調べた．衝撃試験は，東京衡機社製の計装化試験機を用いてハンマー速度 5 m/s で行い，荷重 - 変位曲線を計測した²²⁻²⁴⁾．

試験後試験片の破面観察は、走査型電子顕微鏡（SEM，日本電子社製）により行った。ビッカース硬度測定は、荷重 2.0 および 2.9 N，保持時間 15 s で行った。

Table 8-1 Irradiation facilities/devices in BR2 and irradiation conditions available by using each facility/devices.

Facility / Device	Capsule	Fluence [n/m ² , E ≥ 1 MeV]	Temp. [K]	Atmo.
ROBIN	07M-9BR	2×10^{22}	373	He
			473	He
BAMI	09M-21BR	1×10^{24}	373	He
CALLISTO	08M-14BR	2×10^{24}	563	He

8.3 実験結果

8.3.1 熱処理による衝撃特性変化の合金組成依存性

Fig. 8-1(a), (b)に、 $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10$ $z = 0, 2, 5, 10$ at%)金属ガラスの ($T_g - 50$) K での熱処理前後における衝撃値の組成依存性を示す。as-cast 材における衝撃値は、Zr 含有率の上昇，Ni 含有率の低下にともない上昇した。例えば， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 合金では 69 kJ/m^2 ， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金では 90 kJ/m^2 であった。一方，熱処理材においても，同様の組成依存性が観察された。 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金以外は，衝撃値が低下した。Fig. 8-1(c)に，as-cast 材の衝撃値に対する熱処理材の衝撃値の割合について示した。Zr 含有率が 55，60 at% の合金では 0.7 ~ 0.8 程度の割合となったが，組成が $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ に近くなるほど 1 に近くなった。

Fig. 8-2 に， $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10$ at%)金属ガラスの as-cast 材および熱処理材における衝撃試験で得られた代表的な荷重 - 変位曲線を示す。as-cast 材の結果においては，Zr 含有率の上昇にともない降伏荷重と最大荷重が低下した。 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金では降伏荷重が 5.1 kN，最大荷重が 7.2 kN であり， $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金ではこれらは 3.9 kN と 7.1 kN， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 3.6 kN と 6.3 kN となった。衝撃値は Zr 含有率の上昇とともに低下しており，それぞれ

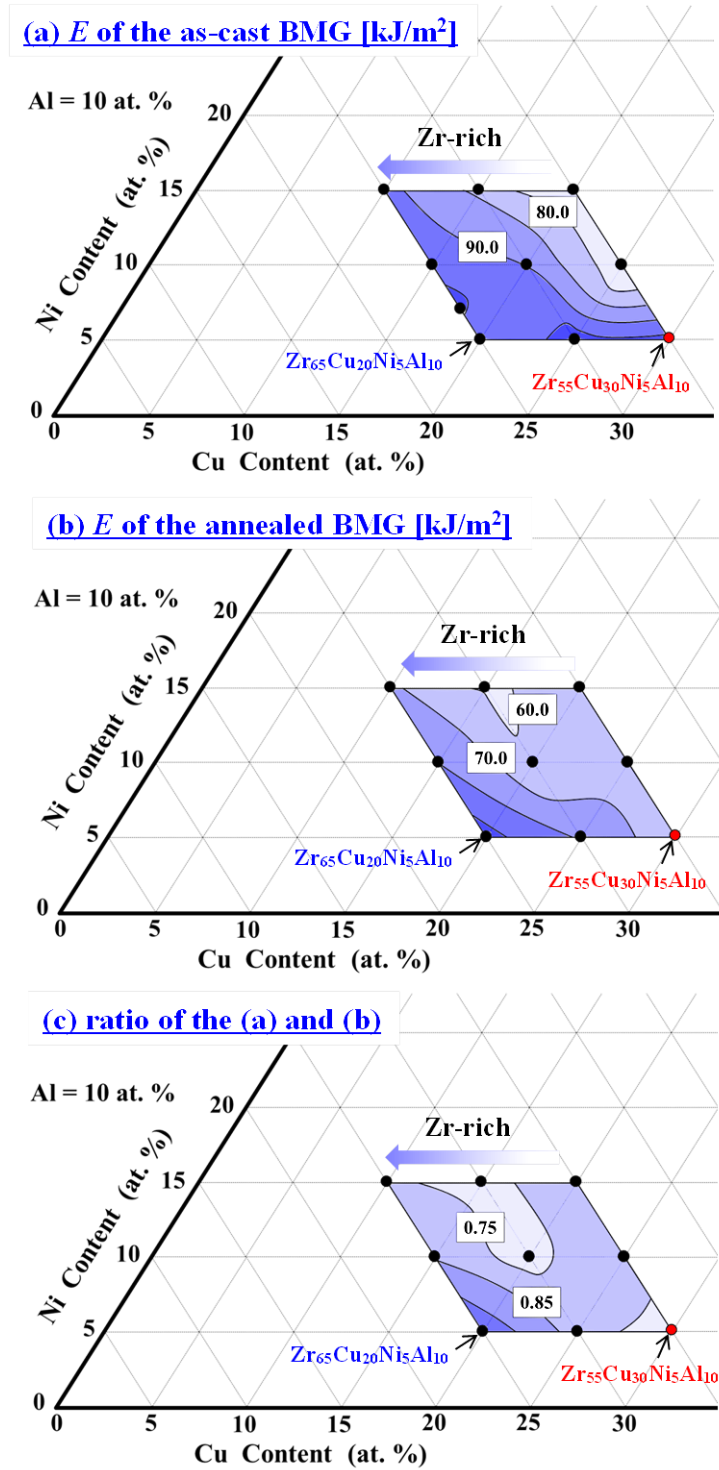


Fig. 8-1 Compositional dependences of absolute energy in as-cast and annealed Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses (BMGs) at ($T_g - 50$) K obtained by impact test. (a), (b) and (c) are results of the as-cast specimen, the annealed specimen and a ratio of the (b) and the (a), respectively.

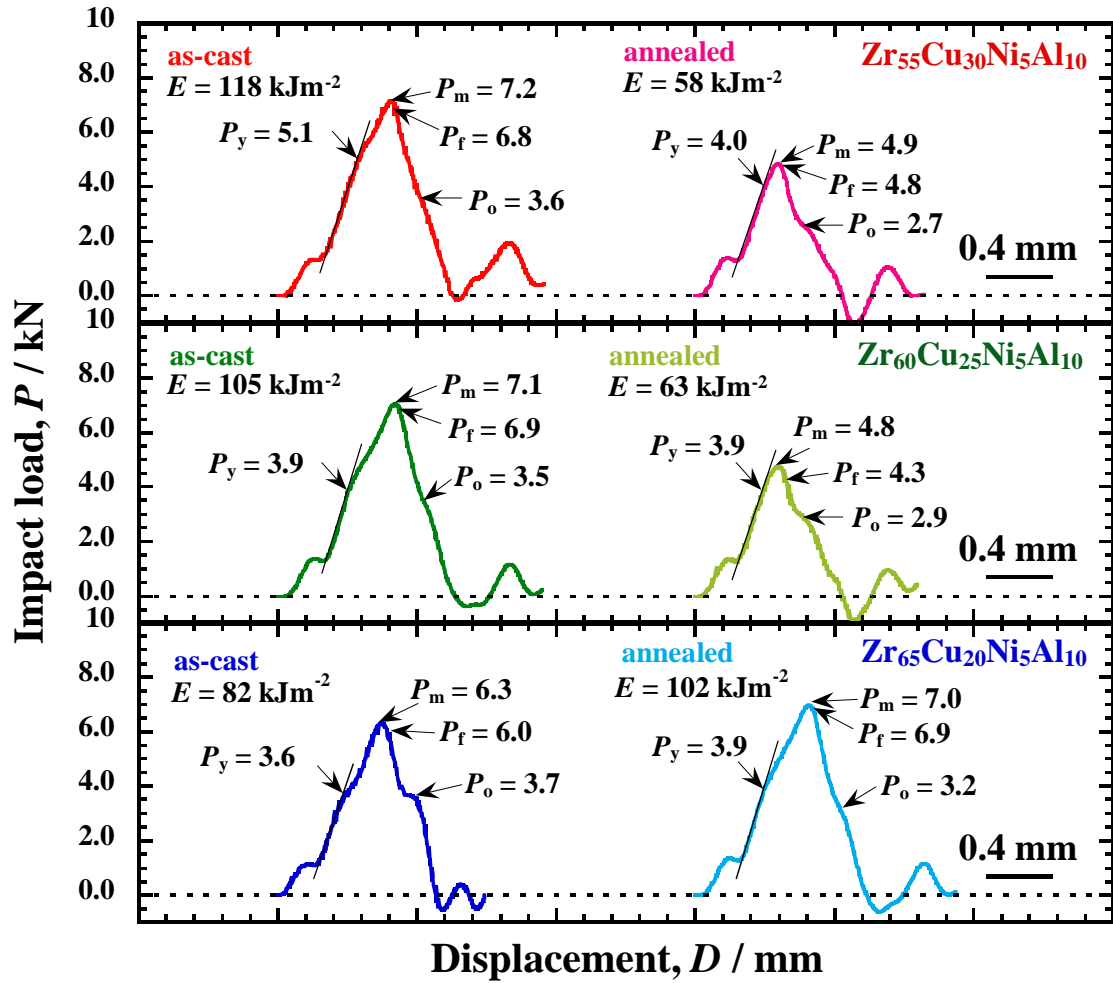


Fig. 8-2 Load-Displacement curves for as-cast and annealed Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀, Zr₆₀Cu₂₅Ni₅Al₁₀ and Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ BMG-specimens measured by impact test at room temperature.

118 kJ/mm², 105 kJ/mm², 83 kJ/mm² であった。一方、熱処理材においては、Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金と Zr₆₀Cu₂₅Ni₅Al₁₀ 合金では、降伏荷重と最大荷重は低下した。Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金においては降伏荷重が 4.0 kN まで大きく低下し、塑性変形をほとんど示さずに最大荷重 4.9 kN で破断した。一方、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金においては、熱処理後も大きく塑性変形を生じて破断し、降伏荷重は 3.9 kN、最大荷重は 7.0 kN であった。衝撃値は、Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金で 58 kJ/mm²、Zr₆₀Cu₂₅Ni₅Al₁₀ 合金で 63 kJ/mm²、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 合金で 102 kJ/mm² であった。

Fig. 8-3(a), (b)に、($T_g - 50$) K での熱処理による衝撃値および硬度の変化を示す。上記のように、衝撃値は熱処理により Zr 含有率の低い合金ほど低下したが、硬度はいずれの合金も大きくは変化せず、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金における上昇と $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金における減少がわずかに生じた。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金では as-cast 材で約 490、熱処理材で約 500 であり、 $Zr_{60}Cu_{25}Ni_5Al_{10}$ 合金ではともに約 460、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金では約 460、約 450 であった。このような硬度変化は、熱処理による構造緩和の進行に関係して生じていると考えられ、少なくとも、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金においては熱処理により自由体積が減少し、密度が上昇したことから硬度が上昇したと考えられる²⁶⁻²⁹⁾。金属ガラスの硬度は降伏強度と比例の関係にあるが、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金の衝撃試験結果においては、熱処理によって降伏荷重が大きく低下していた。

金属ガラスの降伏強度は、ひずみ速度に依存して変化し、高いひずみ速度を用いた場合は、表面欠陥からの亀裂発生が容易となることから低下することが知られている。本衝撃試験に用いたハンマー速度は 5 m/s であり、ひずみ速度に換算すると約 2×10^2 /s である。このような高速度での試験では、試験片表面欠陥の影響が敏感に生ずることが推定される。したがって、Fig. 8-2 の衝撃試験結果に示したように、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金における熱処理による降伏荷重の大きな低下は、自由体積の減少にともなって試料表面の欠陥からの亀裂発生が容易化して生じたと考えられる³⁰⁻³⁴⁾。

Fig. 8-4 および Fig. 8-5 に、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金および $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金の衝撃変形後の破面における SEM 像を示す。試験片のノッチが上側となっている。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金の as-cast 材では、破面上部中央付近に、せん断帯が交差した模様が観察され、その他の破断領域には細かなベインパターンを形成していた。また、熱処理材においては、せん断帯の交差模様は見られず、破面下部にはベインパターンがノッチ方向に大きく高密度に成長していた。このような破面観察結果から、as-cast 材では複数のせん断帯の交差によって大きな塑性変形を生じるが、熱処理材ではせん断変形による塑性変形はほとんど生じず、破断の際に、過冷却液体が高い粘度で大きく流動して破壊したことがわかる。一方、 $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金の as-cast 材においては、ほとんどの領域でせん断帯の交差模様を形成してい

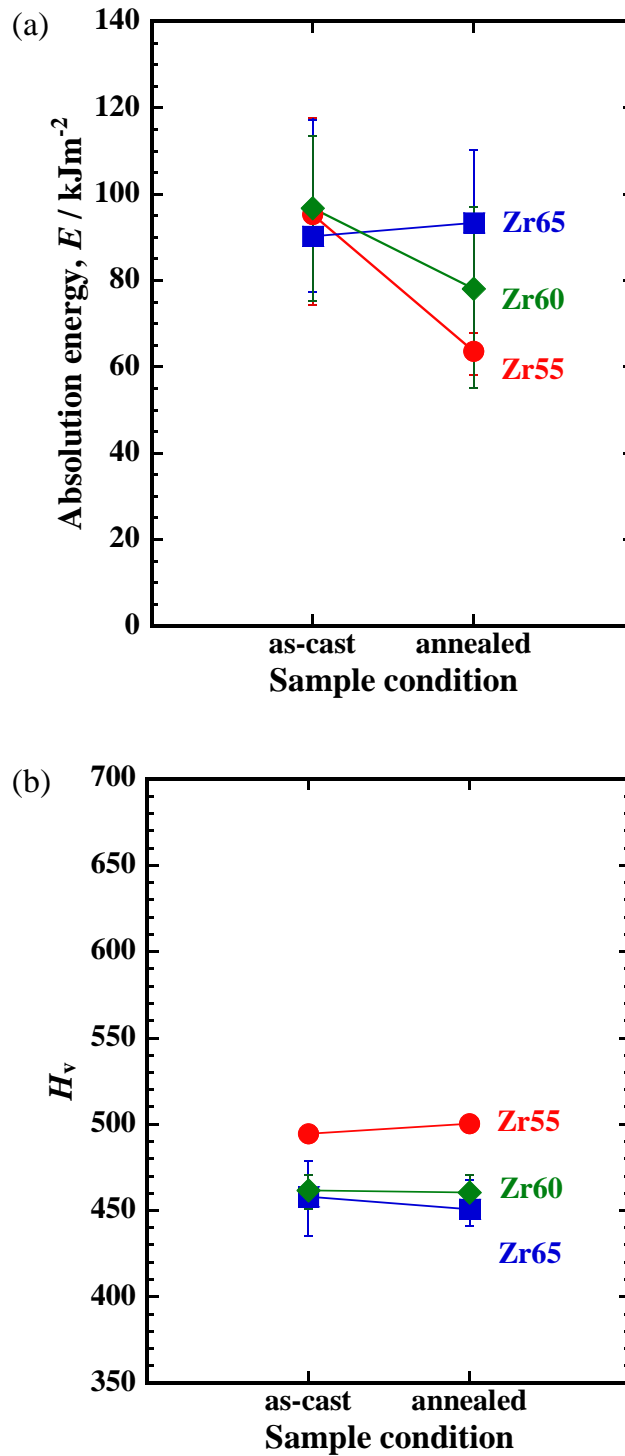


Fig. 8-3 Absolution energies during deformation in impact test (a) and vickers micro hardness (b) of as-cast and annealed $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG-specimens.

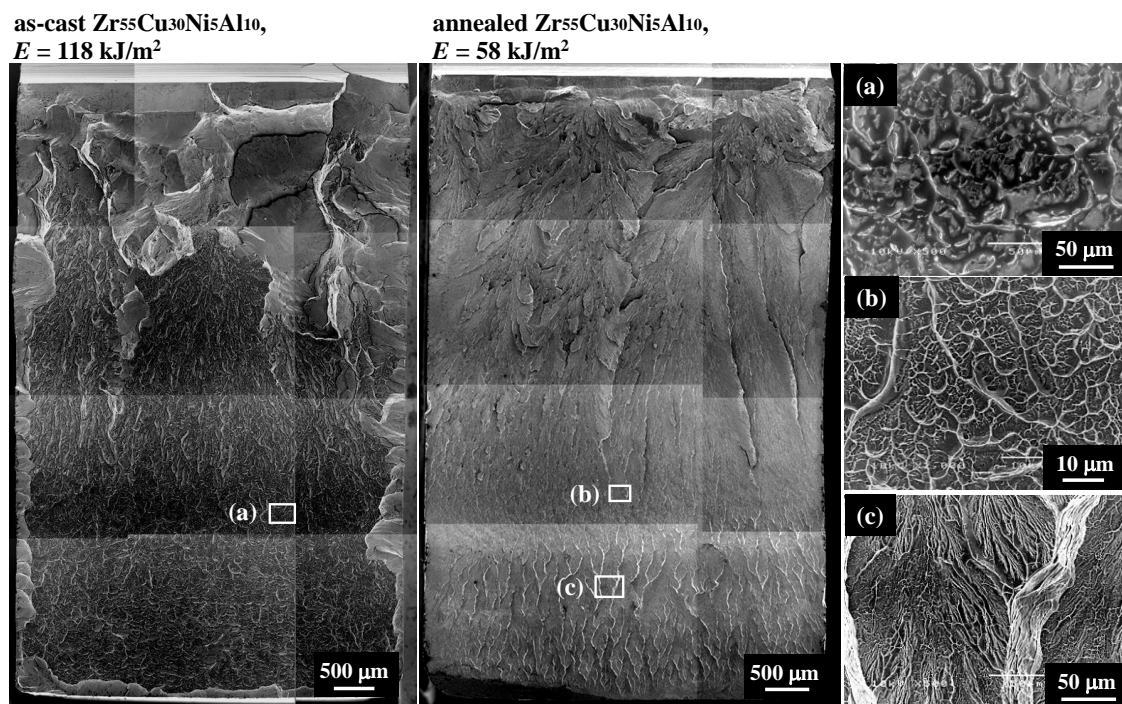


Fig. 8-4 SEM-images of fracture surface of the as-cast and annealed $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG-specimens after impact test at $(T_g - 50) \text{ K}$ for 5.4 ks.

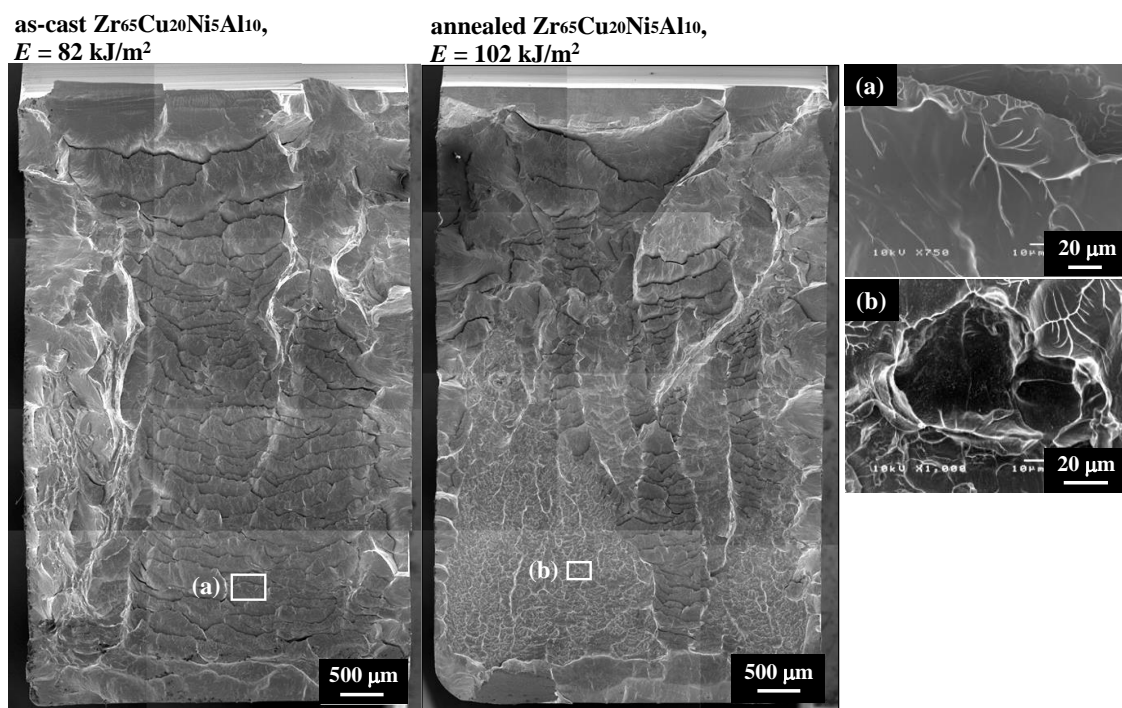


Fig. 8-5 SEM-images of fracture surfaces of the as-cast and annealed $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG-specimens after impact test at $(T_g - 50) \text{ K}$ for 5.4 ks.

たが、熱処理材においては概ね下半分の領域にディンプル状のベインパターンを形成していた。熱処理材におけるせん断帯の交差模様は、破面中央付近に形成されており、as-cast 材のものより幅が短く、多方向に生じていた。これらの結果は、熱処理によって構造緩和が進行し、せん断帯の分岐・交差を複雑化させていることを示している。

8.3.2 中性子照射による衝撃特性変化の合金組成依存性

Fig. 8-6 に、 $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 14 \text{ at\%}$)および $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10, z = 2 \text{ at\%}$)金属ガラスの、中性子強照射 (BAMI, CALLISTO) 前後における代表的な組成の衝撃試験結果を示す。as-cast 材では、Zr 含有率の上昇により最大荷重が増加し、衝撃値が上昇した。 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金では最大荷重約 200 N、衝撃値 59 kJ/mm^2 であり、 $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 合金では約 240 N、 88 kJ/m^2 、 $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{10}$ 合金では約 250 N、 97 kJ/mm^2 、また、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ では約 240 N、 94 kJ/mm^2 を示した。

BAMI による 373 K での低温強照射後の結果では、 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金では最大荷重が上昇して衝撃値は高くなったが、Zr 含有率が 50 at% 以上の合金では最大荷重が大きく低下して衝撃値が低くなった。 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金は最大荷重が 250 N に上昇し、衝撃値は 92 kJ/mm^2 であったが、Zr 含有率が 50 at% 以上の合金はいずれも最大荷重は約 100 N に低下し、衝撃値は 30 kJ/mm^2 程度であった。また、荷重 - 変位曲線における弾性変形領域の傾きは、いずれの合金も as-cast 材より小さく、低温強照射により剛性が低下していた。このような剛性の低下は、低温強照射により自由体積が増大したことを示唆している。 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金においては自由体積が増大し、構成原子間の結合が柔軟化することで、試料表面欠陥からの亀裂が発生し難くなり、降伏荷重が上昇したと推定される²⁶⁻³⁴⁾。

一方、CALLISTO による 563 K での高温強照射後では、Zr 含有率が 50 at% 以上の合金においてのみ実施されたが、いずれの合金も大きな脆化は生じず、衝撃値は as-cast 材と比較的に近い値を示した。荷重 - 変位曲線における弾性変形領域の傾きは、as-cast 材の結果と比較して大きく、剛性が上昇していた。

Fig. 8-7 に、中性子照射による衝撃値および硬度の変化を示す。上述のように、衝撃値は Zr 含有率が上昇すると、473 K 以下での照射によって低下しやすく、563

K での照射によっては低下が抑制されたが、硬度は Zr 含有率に依存して変化せず、照射条件に依存した変化が見られた。すなわち、硬度は、373 K での低温強照射によって大きく低下し、373 ~ 473 K での弱照射および 563 K での高温照射によって上昇する傾向を示した。このような硬度変化は、Fig. 8-6 に示した荷重 - 変位曲線における弾性変形領域の傾きから推測される剛性の変化と対応しており、中性子照射量に依存した自由体積の増大と、照射温度に依存した自由体積の減少と

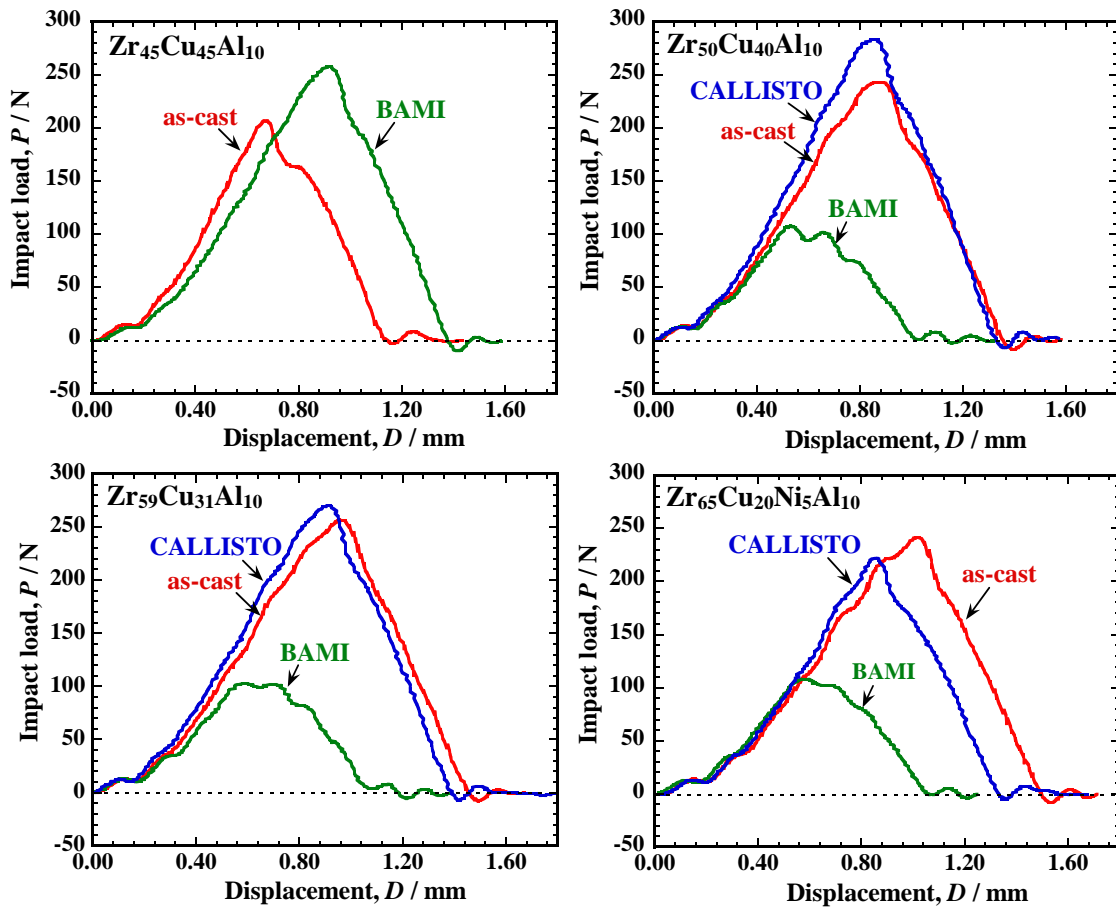


Fig. 8-6 Load-Displacement curves for as-cast and neutron irradiated $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG-specimens at facilities of BAMI and CALLISTO measured by impact test at room temperature.

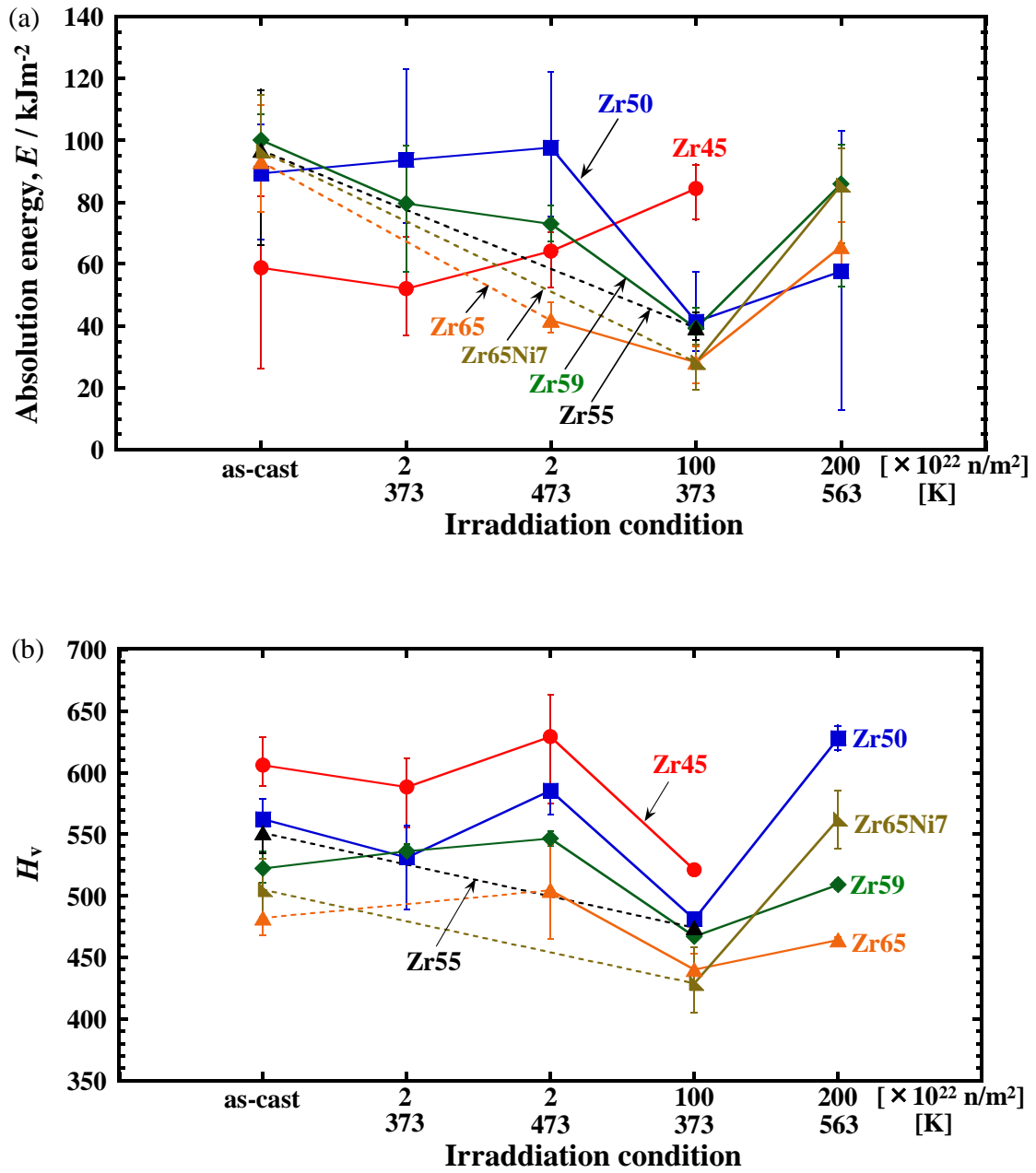


Fig. 8-7 Absolute energies during deformation in impact test (a) and vickers micro hardness (b) of as-cast and neutron irradiated $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$ at. %) (Zr45, Zr50, Zr59) and $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 10$ z = 2 at. %) (Zr55, Zr65, Zr65Ni7) BMG-specimens at facilities of BAMI and CALLISTO.

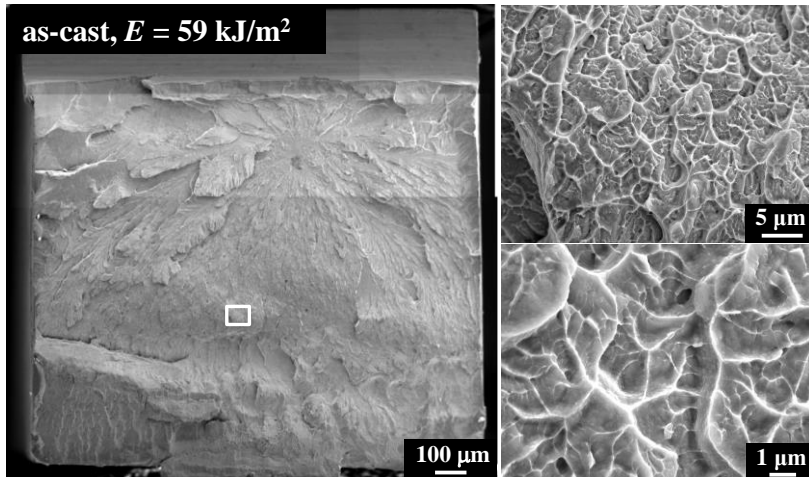
の兼ね合いで各合金の構造が変化し、衝撃特性に顕著な組成依存性が生じていることが示唆される^{20, 26-29)}。

Fig. 8-8 および Fig. 8-9 に、 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金および $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金における代表的な衝撃試験片の破面像を示す。 $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金の as-cast 材においては、せん断帯の交差模様は形成されておらず、小さなベインパターンを高密度に形成して破断していたが、BAMI による 373 K での低温強照射材では、破面上半分にくつかの大きなせん断帯が交差した模様が観察され、概ね下半分の破断領域にはノッチ方向に成長したベインパターンが形成されていた。一方、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の as-cast 材においては、破面上部に大きなせん断帯の交差模様が見られ、下部領域に見られるベインパターンはノッチ方向に大きく成長していた。373 K での低温強照射材では、破面上部中央付近にせん断帯の交差模様が観察され、その他の破断領域にはディンプル状の小さなベインパターンが高密度に形成されていた。また、563 K での高温強照射材では、破面上部左右に比較的大きなせん断帯の交差模様が観察され、その他の破断領域には成長したベインパターンが形成されていた。また、破面には大きさが 10 ~ 500 nm 程度の粒状の組織が見られた。

これらの結果から、中性子照射前後において高い衝撃値を示す場合は、複数のせん断帯の交差をともなって塑性変形が生じ、過冷却液体の粘性流動によるベインパターンを成長させて破断するが、低い衝撃値を示す場合は、せん断帯の形成は少なく、小さなベインパターンを形成して破断することが明らかとなった。また、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の高温強照射材の破面には粒状組織が形成されていたが、これは、照射あるいは変形により相析出が生じたことを示唆している^{13, 14, 35)}。

Zr₄₅Cu₄₅Al₁₀

as-cast, $E = 59 \text{ kJ/m}^2$



BAMI, $E = 92 \text{ kJ/m}^2$

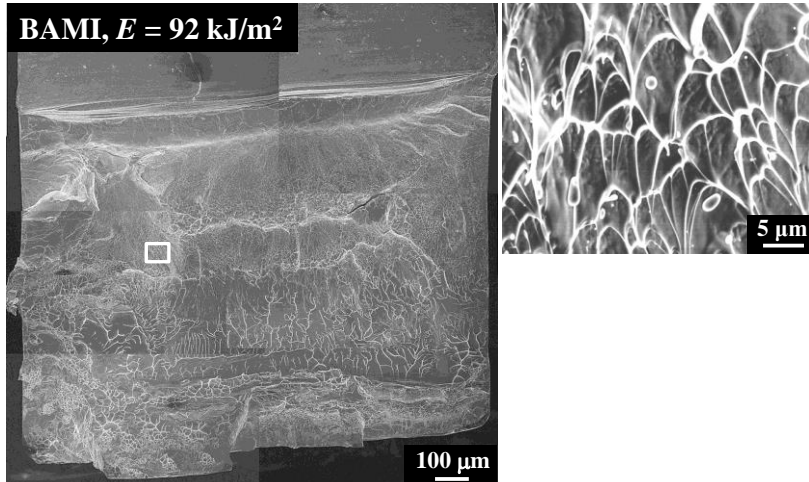
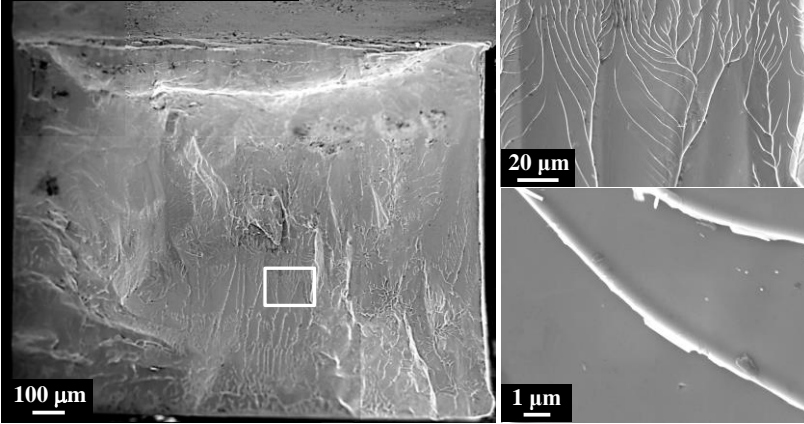


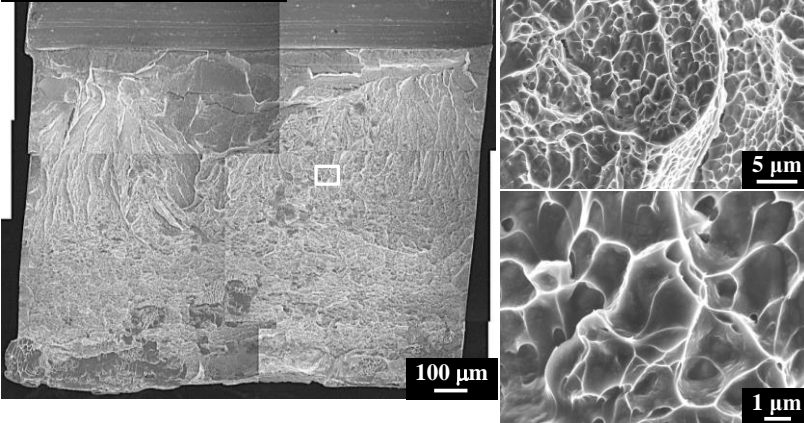
Fig. 8-8 SEM-micrographs of fracture surfaces of as-cast and neutron irradiated Zr₄₅Cu₄₅Al₁₀ BMG-specimens at the facility of BAMI measured by impact test at room temperature.

Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀

as-cast, $E = 94 \text{ kJ/m}^2$



BAMI, $E = 33 \text{ kJ/m}^2$



CALLISTO, $E = 74 \text{ kJ/m}^2$

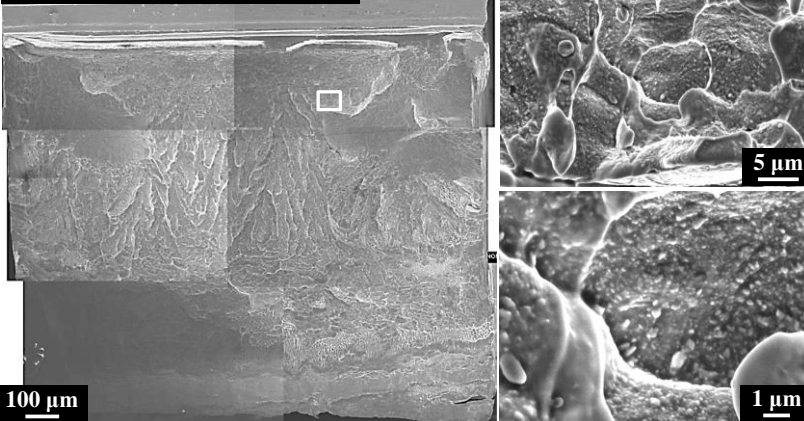


Fig. 8-9 SEM-micrographs of fracture surfaces of as-cast and neutron irradiated Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ BMG-specimens at the facilities of BAMI and CALLISTO measured by impact test at room temperature.

8.4 考 察

8.4.1 衝撃塑性変形性に影響する因子

以上のように，Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系合金の熱処理および中性子照射による衝撃破壊特性の変化は，Zr 含有率に依存性して大きく異なることが明らかとなった．Fig. 8-2 の結果から，Zr 含有率の上昇にともなう衝撃塑性変形能の改善が見られたが，これは，ポアッソン比の上昇に起因しているものと考えられる^{15, 16, 18)}．また，これら塑性変形能はせん断帯内部に形成された過冷却液体の粘度にも影響されていると考えられる¹⁹⁾．そこで，荷重 - 変位曲線における塑性変形領域の面積で与えられる吸収エネルギーを過冷却液体粘度と比較した．この際，塑性変形領域を最大荷重到達の前後で分け，到達以前を亀裂発生領域，以降を亀裂伝播領域として考えた²⁵⁾．過冷却液体粘度は，著者らによる 750 K での報告値を用いた¹⁹⁾．

Fig. 8-10 に， $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10$ at%) 金属ガラスにおける，塑性変形による全吸収エネルギーに対する亀裂発生領域および亀裂伝播領域の吸収エネルギーの割合と，過冷却液体粘度との関係を示す．Fig. 8-10(a) は，荷重 - 変位曲線における吸収エネルギーの定義の模式図であり，塑性変形中の亀裂発生領域の吸収エネルギーを E_{i2} ，亀裂伝播領域の吸収エネルギーを E_p と標記している．Fig. 8-10(b) に示す全吸収エネルギーに対する E_{i2} の割合は，Zr 含有率が低く，過冷却液体粘度が高い合金ほど小さくなっている．一方，Fig. 8-10(c) に示す E_p の割合は逆に，Zr 含有率が低く，過冷却液体粘度が高い合金ほど増大している．これらの結果は，亀裂発生までの変形は主に過冷却液体粘度の影響を受けないが，亀裂伝播による変形は過冷却液体粘度と強く関係していることを示している．

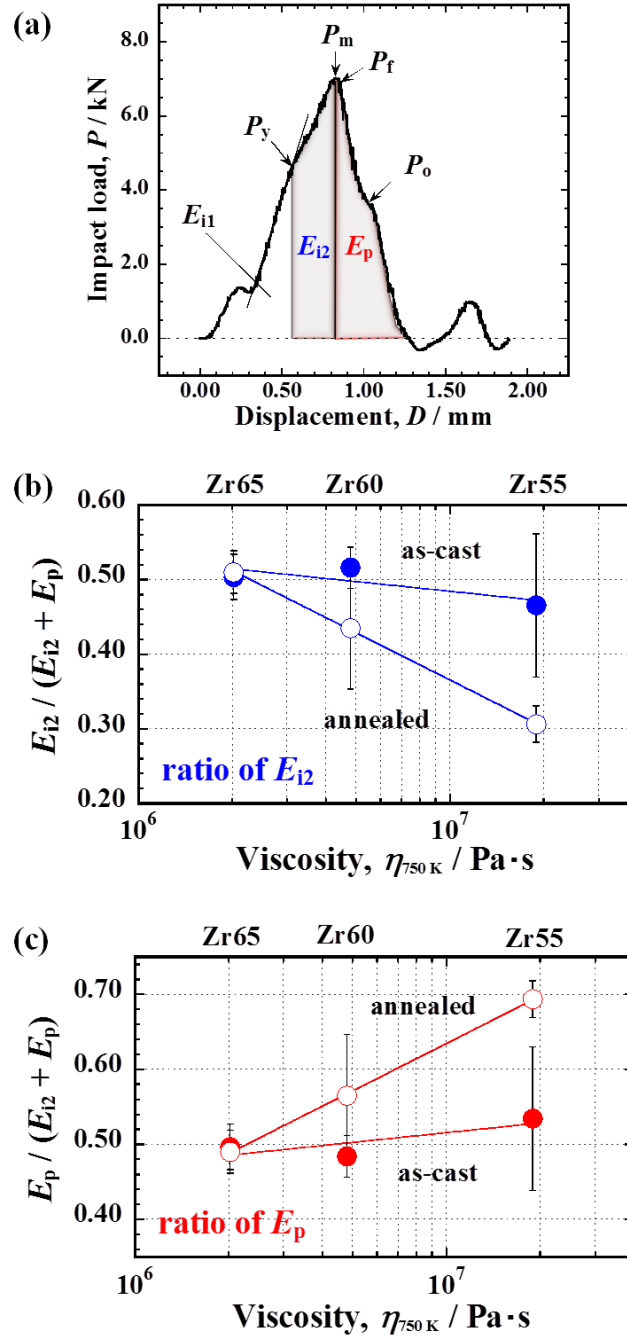


Fig. 8-10 Ratio of the absorption energy as a function of a viscosity of supercooled liquids for as-cast and annealed $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr55), $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr60) and $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65) BMG-specimens. (a) An explanation figure of the absorption energies for crack initiation and propagation. (b) and (c) are ratio of absorption energies for the crack initiation (E_{i2}) and crack propagation energy (E_p), respectively.

8.4.2 熱処理および中性子照射による構造変化

Fig. 8-3 および Fig. 8-7 の結果から、Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系合金は熱処理および中性子照射によって自由体積が変化していることが示唆された。これから構造変化について調べるため、as-cast 材、熱処理材、中性子照射材の X 線回折測定を行った。X 線回折図形は、いずれの合金においてもアモルファス特有のブロードな回折ピークのみを示した。Fig. 8-11 に、 $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10 \text{ at\%}$) 金属ガラスの($T_g - 50$) K での熱処理前後におけるメインピークの回折角と半価幅を示す。回折角は、熱処理によって、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 0.1 度程度上昇し、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 0.1 度程度低下した。これは、Fig. 8-3 に示した硬度変化の逆に対応している。一方、半価幅においては、熱処理によって、いずれの合金も 0.1 度程度の減少を示した。これらの結果は、少なくとも $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金においては、熱処理により自由体積が減少したことを示している²⁶⁻²⁹⁾。

Fig. 8-12 に、 $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 14 \text{ at\%}$) および $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 10$, $z = 0, 2 \text{ at\%}$) 金属ガラスの中性子照射前後におけるメインピークの回折角と半価幅を示す。回折角は、照射量の増加によって 473 K 以下での照射条件においては as-cast 材と比較し 0.1 ~ 0.2 度程度低下したが、563 K での強照射においては 0.1 ~ 0.2 度程度上昇した。半価幅は、照射量の増加によって 473 K 以下の照射条件においては 0.2 ~ 0.7 度程度増加したが、563 K での強照射においては 0.2 ~ 0.4 度程度減少する傾向を示した。これらの結果は、中性子照射により自由体積が増大したことを示している。

以上の結果から、Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系合金は、熱処理により自由体積が減少し、中性子照射により増大するが、高温での中性子照射においては、アモルファス構造が不安定化し、ナノ結晶相が析出しやすくなることが報告されている^{20, 36, 37)}。したがって、563 K の高温においては、中性子照射によって構造緩和が進行し、自由体積の減少や存在する短範囲規則性を成長させたことが考えられる。また、アモルファス構造の不安定化は、変形中のせん断帯内部における相析出等の組織変化の進行を促すことが予想される^{13, 14, 35)}。Fig. 8-8 に示した $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の 563 K で強照射した破面においては、大きさが 10 ~ 500 nm 程度の粒状の組織が観察されており、高温での中性子照射や塑性変形によって結

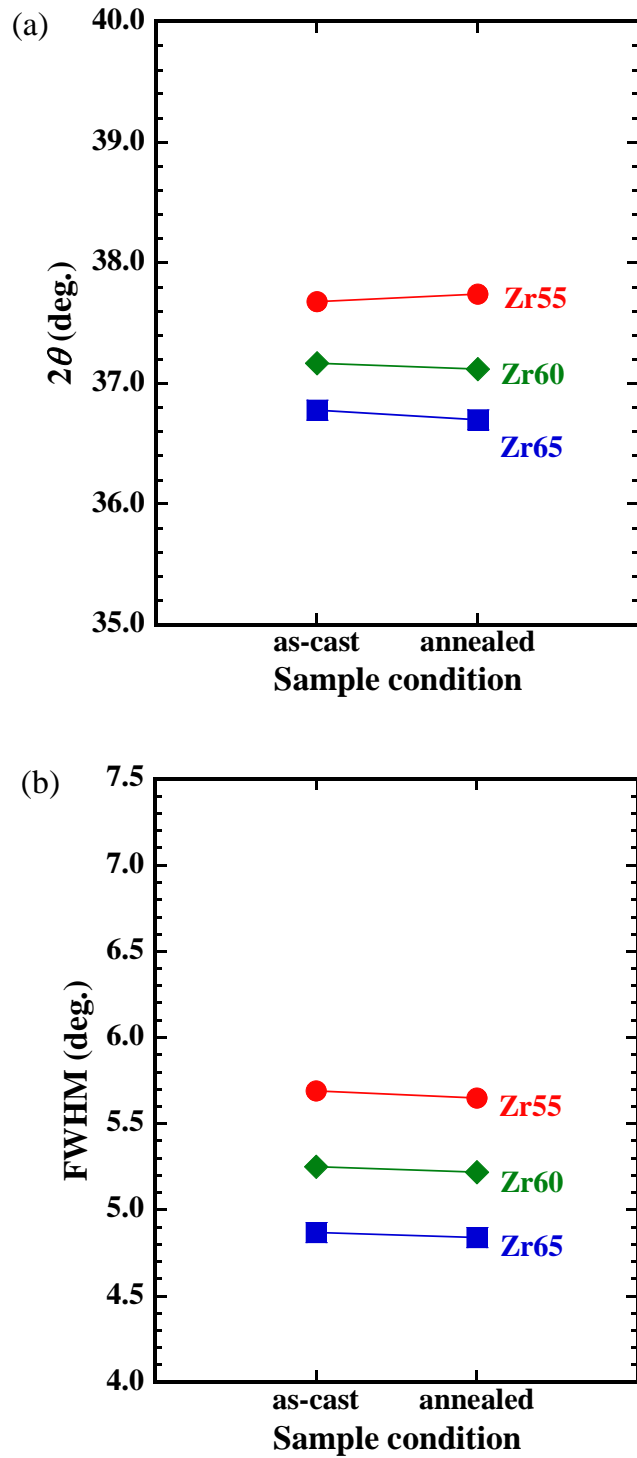


Fig. 8-11 The relationship between sample condition and 2θ (a) and full width at half maximum (b) for $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr55), $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr60) and $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Zr65) BMG-specimens.

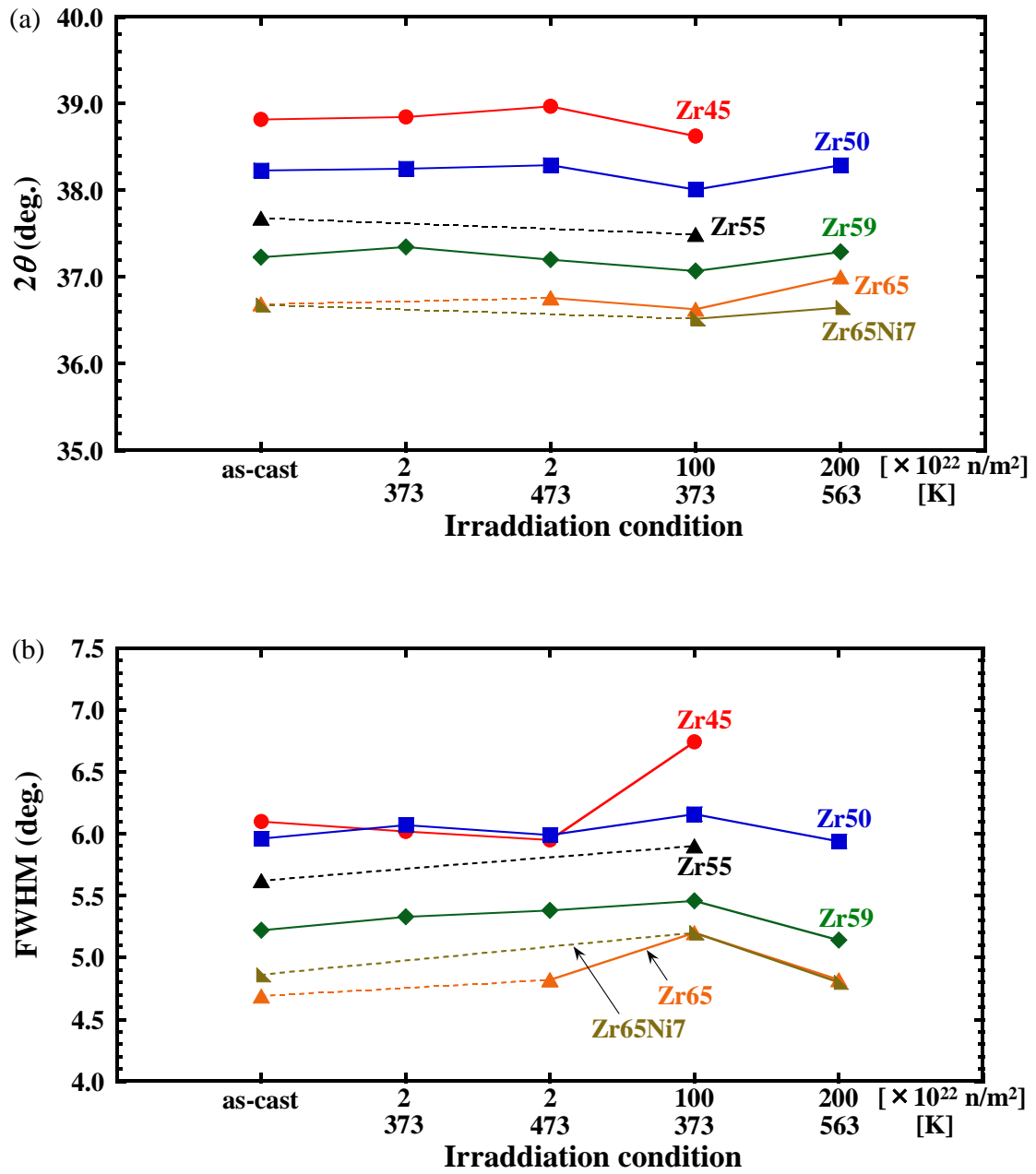


Fig. 8-12 The relationship between irradiation condition and 2θ (a) and full width at half maximum (b) for $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10$ at. %) (Zr45, Zr50, Zr59) and $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 10$ $z = 2$ at. %) (Zr55, Zr65, Zr65Ni7) BMG-specimens.

晶相が析出したことが考えられる．しかしながら，これらアモルファス構造の安定性や塑性変形による相析出挙動について明らかとするためには，今後における熱分析と透過型電子顕微鏡（TEM）観察等の結果が必要であり，中性子照射による衝撃特性変化についてさらなる検討が待たれる．

8.5 結 論

$\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 14 \text{ at\%}$)および $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10, z = 0, 2, 5, 10 \text{ at\%}$)金属ガラスの衝撃特性に及ぼす熱処理および中性子照射の影響について調べ，次の結果を得た．

- (1) as-cast 材における衝撃値は，Zr 含有率の上昇，Ni 含有率の低下にともない上昇し，例えば， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 合金で 69 kJ/m^2 ， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 90 kJ/m^2 を示した．合金組成が $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ に近いほど，熱処理による脆化は観察されなかった．
- (2) BAM1 による 373 K での中性子強照射により，いずれの合金も自由体積が増大した．その結果， $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金においては最大荷重が上昇し，衝撃値は as-cast 材の約 1.5 倍となったが，Zr 含有率が 50 at%以上の合金においては最大荷重が低下し，衝撃値は約 0.3 倍に大きく低下した．
- (3) CALLISTO による 563 K での中性子強照射により，Zr 含有率が 50 at%以上の合金では自由体積が減少したが，大きな脆化は生じなかった．

以上の結果から，373 K 以下の低温照射下では Zr 含有率の低下，563 K 以上の高温照射下では Zr 含有率の上昇が，組成制御による耐中性子照射性に優れる合金の開発指針となり得ることがわかった．

【参考文献】

- 1) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., JIM, **32**, (1991) 1005-1010.
- 2) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans., JIM, **37**, (1996) 1726-1729.
- 3) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: Trans. Japan Soc. Mech. Eng. C, **65**, (1999) 2080-2086.

- 4) A. Inoue: *Acta Mater.*, **48**, (2000) 279-306.
- 5) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang, A. Inoue: *J. Mater. Proc. Technol.*, **113**, (2001) 64-69.
- 6) M. F. Ashby and A. L. Greer: *Scr. Mater.*, **54**, (2006) 321-326.
- 7) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: *J. Alloys Compd.*, **484**, (2001) 118-122.
- 8) A. Inoue and A. Takeuchi: *Acta Mater.*, **59**, (2011) 2243-2267.
- 9) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama: *Micro. Technol.*, **20**, (2014) 1941-1948.
- 10) H. Kato and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM*, **38**, (1997) 793-800.
- 11) J. Saida, H. Kato, A. D. H. Setyawan, K. Yoshimi and A. Inoue: *Mater. Trans.*, **48**, (2007) 1327-1335.
- 12) M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama: *Mater. Sci. Eng.*, **63**, (2014) 012167.
- 13) M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, Y. Yokoyama and D. H. Kim: *J. Japan Inst. Metals Mater.*, **78**, (2014) 449-458.
- 14) M. Yamada, H. Ariyoshi, T. Yamasaki, H. Kurishita and Y. Yokoyama: *Collected Abstract of the 15th Int. Conf. on Rapidly Quenched & Metastable Materials*, (2014) 157.
- 15) J. J. Lewandowski, W. H. Wang and A. L. Greer, *Phil. Mag. Lett.*, **85**, (2005) 77-87.
- 16) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: *Phil. Mag. Lett.*, **89**, (2009) 322-334.
- 17) M. Yamada, Y. Tanimoto, T. Yamasaki, T. Kikuchi, Y. Yokoyama and A. Inoue: *J. Soc. Mater. Sci., Japan*, **59**, (2010) 124-129.
- 18) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue: *Intermetallics*, **19**, (2011) 1683-1687.
- 19) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: *J. Japan Inst. Metals Mater.*, **78**, (2014) 90-97.

- 20) B. Tsuchiya: New Functional Materials, Fundamentals of Metallic Glasses and their Applications to Industry, (Techno Systems, Inc., Tokyo, 2009) 423-427.
- 21) R. Raghavan, K. Boopathy, R. Ghisleni, M. A. Pouchon, U. Ramamurty and J. Michler: *Scr. Mater.*, **62**, (2010) 462-465.
- 22) N. Onodera, A. Ishii, Y. Fukumoto, A. Iwase, Y. Yokoyama and F. Hori: *Nucl. Instrum. Methods, B*, **282**, (2012) 1-3.
- 23) H. Kurishita, Y. Kitsunai, Y. Hiraoka, T. Shibayama and H. Kayano: *Mater. Trans., JIM*, **37**, (1996) 89-97.
- 24) Y. Kitsunai, H. Kurishita, M. Narui, H. Kayano and Y. Hiraoka: *J. Nucl. Mater.*, **239**, (1996) 253-260.
- 25) T. Kobayashi: *Bull. Japan Inst. Metals Mater.*, **12**, (1973) 546-556.
- 26) F. Meng, K. Tsuchiya, S. II and Y. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, (2012) 121914.
- 27) M. Shimono and H. Onodera: *Mater. Sci. Forum*, **539-543**, (2007) 2031-2035.
- 28) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: *Acta Mater.*, **56**, (2009) 6091-6108.
- 29) D. V. Louzguine-Luzgin, A. R. Yavari, K. Ota, G. Vaughan and A. Inoue: *J. Non-cryst. Solids*, **351**, (2005) 1639-1645.
- 30) H. A. Bruck, A. J. Rosakis, W. L. Johnson: *J. Mater. Res.*, **11**, (1996) 503-511.
- 31) T. Mukai, T. G. Nieh, Y. Kawamura, A. Inoue and K. Higashi: *Scr. Mater*, **46**, (2002) 43-47.
- 32) T. Mukai, T. G. Nieh, Y. Kawamura, A. Inoue and K. Higashi: *Intermetallics*, **10**, (2002) 1071-1077.
- 33) T. C. Hufnagel, T. Jiao, Y. Li, L-Q. Xing and K. T. Ramesh: *J. Mater. Res*, **17**, (2002) 1441-1445.
- 34) R. Q. Yang, J. T. Fan, S. X. Li and Z. F. Zhang: *J. Mater. Res.*, **23**, (2008) 1744-1750.
- 35) F. Qiu, P. Shen, T. Liu and Q. Jiang: *Mater. Design*, **36**, (2012) 168-171.
- 36) T. Nagase, Y. Umakoshi: *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **5**, (2004) 57-67.

- 37) T. Nagase, M. Nakamura and Y. Umakoshi: *Intermetallics*, **15**, (2007) 211-224.

第 9 章 総 括

本研究は, Zr 基金属ガラスの精密成形性の向上を目的に, 熱的特性および機械的特性の組成依存性について調べ, これらの関連性を明らかとするとともに, Zr 基金属ガラスの精密形状転写性について検討したものである. 得られた事項を要約すると次のようになる.

第 1 章では, 本研究の背景について述べた.

第 2 章では, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) および $\text{Zr}_{90-y}\text{Cu}_y\text{Al}_{10}$ ($y = 30 \sim 45 \text{ at\%}$) 金属ガラスにおける, T_g , T_x , ΔT_x , 過冷却液体粘度および結晶化後の析出相の組成依存性について調べた. 得られた結果は次のようである.

- (1) $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50-x}\text{Al}_x$ ($x = 0 \sim 20 \text{ at\%}$) 組成においては, $x = 2 \sim 16 \text{ at\%}$ で厚さ 1 mm 以上の金属ガラスを作製することができた. T_g は Al, Cu 含有率 (x, y) の上昇とともに上昇し, T_x は $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成を中心に上昇した. ΔT_x は, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成で最大の 128 K (昇温速度 6.67 K/s) を示した.
- (2) 過冷却液体粘度は, Al, Cu 含有率の上昇にともない, $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 組成付近を境として大きく上昇し, 結晶化後の析出相もこの組成付近を境に大きく変化した.

以上の結果から, Zr-Cu-Al 系金属ガラスの構造は, いくつかの成分の集合体により構成され, その体積率が組成に依存して変化することが考えられた.

第 3 章では, $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 10, y = 0, 2, 5, 10 \text{ at\%}$) の組成を有する金属ガラスを作製し, これら合金の T_g , T_x , ΔT_x および過冷却液体粘度の組成依存性について調べ, 次の結果を得た.

- (1) Zr 含有率の上昇にともない, T_g は連続的に低下し, T_x は $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金を中心に高い値を示した. 結果として, ΔT_x は, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金

で最大値を示し、昇温速度 0.67 K/s および 6.67 K/s の結果では、128 K および 172 K を示した。

- (2) 過冷却液体粘度は、Zr 含有率の上昇にともない大きく低下した。例えば、740 K で比較すると、Zr 含有率が 55 at% の合金で 9×10^7 Pa·s 付近、60 at% の合金で 1×10^7 Pa·s 付近、65 at% の合金で 5×10^6 Pa·s 付近を示した。

以上の結果から、Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀ 合金が、過冷却温度での精密成形加工に最適であると決定できた。

第 4 章では、Zr_{55+x}Cu_{30-x}Ni₅Al₁₀ ($x = 0, 10, 11, 12, 13, 14, 15$ at%)(Zr55 ~ Zr70) 金属ガラスの圧縮塑性変形性と過冷却液体粘性について調べ、次の結果と結論を得た。

- (1) Zr 含有率の上昇とともに T_g と T_x は低下した。Zr55 合金では $T_g = 690$ K, $T_x = 780$ K で、Zr70 合金では $T_g = 630$ K, $T_x = 680$ K であった。
- (2) 過冷却液体粘度は、Zr55 合金から Zr65 合金にかけて大きく低下し、Zr66 ~ Zr69 合金においては Zr65 合金と近い値を示した。Zr 含有率の多い合金ほど結晶化にともなう粘度の上昇開始は低温度で生じた。粘度の最小値は、Zr65 合金で約 7×10^5 Pa·s, Zr70 合金で約 3×10^7 Pa·s であった。
- (3) Zr65 ~ Zr69 合金は、10 % 以上の大きな塑性ひずみを生じた。また、 T_g 以下での熱処理による脆化は観察されなかった。Zr 含有率の高い合金ほど多数のせん断帯を形成しながら塑性変形し、応力 - ひずみ曲線に見られるセレーションの stress drop は小さく、ひずみの増加にともなう応力低下は抑制された。
- (4) Zr69 合金における圧縮試験で形成された主せん断帯の近傍には、直径 5 nm 以上の比較的大きな結晶相が析出しており、変形中のせん断帯内部で I 相と bct-Zr₂Cu 相が析出する。

以上のことから、変形中のせん断帯内部でナノ結晶を析出し、過冷却液体粘度を上昇させることから、常温で高延性を有する合金を実現できた。

第5章では、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラス(Zr65)および $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x = 0, 5, 6.5, 8$ at%)金属ガラス(Zr60Au3 ~ Zr68Au3)の塑性変形挙動と過冷却液体粘性について調べ、次の結果と結論を得た。

- (1) Au の添加により、過冷却液体中に I 相が析出した。析出温度は、Zr 含有率の上昇にともない低下し、Zr65Au3 合金で $T_x = 717$ K、Zr69Au3 合金で $T_x = 687$ K を示した。
- (2) Zr65 合金は、圧縮試験によって、塑性変形初期から主せん断帯に沿って変形し応力低下を生ずるが、Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においては、多数のせん断帯を形成して全ひずみ 5 % 付近まで巨視的に均一変形した後、しだいに主せん断帯による変形が生じて緩やかに応力低下を生じた。
- (3) Zr66.5Au3 合金において引張試験を実施したところ、応力 - ひずみ曲線の塑性変形領域に明瞭なセレーションが観察された。圧縮試験時と同様に多数のせん断帯を形成しながら塑性変形し、しだいに主せん断帯が形成されて、塑性ひずみ約 0.5 % で破断した。
- (4) せん断帯近傍の TEM 観察から、Zr66.5Au3 合金および Zr68Au3 合金では、直径 10 nm 程度の結晶が多数析出していたことから、変形中のせん断帯内部では I 相が析出する。
- (5) 圧縮応力 - ひずみ曲線におけるセレーションの解析から、せん断帯内部における過冷却液体の粘度の最小値は、Zr65 合金で 3.7×10^5 Pa·s、Zr66.5Au3 合金で $8.7 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6$ Pa·s となった。平衡粘性の測定結果からせん断帯内部の温度は 780 ~ 800 K 程度と見積もられ、stress drop 変形中のせん断帯内部で I 相等のナノ粒子が析出するのに十分な高温度に達している。
- (6) (1) ~ (5)の結果から、Zr65Au3 ~ Zr68Au3 合金においては塑性変形中のせん断帯内部で I 相が析出し、せん断変形抵抗を上昇させることにより別の新たなせん断帯の活動を連続的に促すことがわかった。

以上のように、多数のせん断帯の活動により変形が巨視的に均一化される、高強度・高塑性変形能を有する Zr-Cu-Ni-Al 基金属ガラスを実現できた。

第 6 章では、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ 金属ガラスに HPT を施し、アモルファス相中に直径 10 nm 程度を有する準結晶および結晶の析出物を高密度に分散した組織の形成を試み、得られた複相合金の機械的特性について調べた。得られた結果は次のようである。

- (1) N の増加にともない、構造緩和の発熱量の増減とナノ結晶化が生じた。熱処理材における $N = 10$ の加工で、直径 10 nm 以下の準結晶等の析出物粒子が多数に分散した組織が得られた。
- (2) これらナノ粒子を多数に分散した熱処理材の $N = 10$ 加工後では、引張試験において高強度と高延性を示し、塑性変形中には応力上昇とセレーション流動をとまって約 0.8 % の大きな塑性ひずみを生じた。

以上のように、高強度・高延性を有するバルク状 Zr-Cu-Ni-Al-Au 系アモルファス／ナノ析出相複合合金を HPT により実現できた。

第 7 章では、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの精密成形加工を Ni-W 製の高強度金型を用いて実施し、次のような結果と結論を得た。

- (1) 過冷却温度での成形は、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの表面に Au 層を形成させることで、約 190 nm 高さのほぼ完全な形状の転写が可能であった。
- (2) TEM 観察の結果から、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 金属ガラスは成形後もアモルファス状態であり、Au 層、Si 基板との大きな化学反応は認められなかった。
- (3) 常温での成形は、 $\text{Zr}_{69}\text{Cu}_{16}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスについて 2 GPa の最大負荷応力で行い、幅 300 nm のラインとライン幅 500 nm の数字形状が、ほとんど完全に転写が可能であった。このような微細形状は、被加工材の表面を金型で強加工することによって成形されていることから、金属ガラスの加工硬化能の低さが転写に有効であったと考えられた。

以上のように、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの精密成形加工は、Ni-W 製の金型を用いて、過冷却温度および常温で実現できることが明らかとなった。

第8章では， $\text{Zr}_{45+x}\text{Cu}_{45-x}\text{Al}_{10}$ ($x = 0, 5, 14 \text{ at\%}$)および $\text{Zr}_{55+y}\text{Cu}_{30-y-z}\text{Ni}_{5+z}\text{Al}_{10}$ ($y = 0, 5, 10$ $z = 0, 2, 5, 10 \text{ at\%}$)金属ガラスの衝撃特性に及ぼす熱処理および中性子照射の影響について調べ，次の結果を得た．

- (1) as-cast 材における衝撃値は，Zr 含有率の上昇，Ni 含有率の低下にともない上昇し，例えば， $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 合金で 69 kJ/m^2 ， $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金で 90 kJ/m^2 を示した．合金組成が $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ に近いほど，熱処理による脆化は観察されなかった．
- (2) BAMI による 373 K での中性子強照射により，いずれの合金も自由体積が増大した．その結果， $\text{Zr}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Al}_{10}$ 合金においては最大荷重が上昇し，衝撃値は as-cast 材の約 1.5 倍となったが，Zr 含有率が 50 at\% 以上の合金においては最大荷重が低下し，衝撃値は約 0.3 倍に大きく低下した．
- (3) CALLISTO による 563 K での中性子強照射により，Zr 含有率が 50 at\% 以上の合金では自由体積が減少したが，大きな脆化は生じなかった．

以上の結果から， 373 K 以下の低温照射下では Zr 含有率の低下， 563 K 以上の高温照射下では Zr 含有率の上昇が，組成制御による耐中性子照射性に優れる合金の開発指針となり得ることがわかった．

本研究に関する発表論文

- (1) Viscous flow behavior of supercooled liquids and mechanical properties in Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses
T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama,
A. Inoue and D. H. Kim
Mater. Sci. Forum, Vols.654-656 (2010), pp.1046-1049.
- (2) Zr-Cu-Al 系金属ガラス合金の過冷却液体領域における粘度の組成依存性
山田昌弘, 谷本陽佑, 山崎徹, 菊池丈幸, 横山嘉彦, 井上明久
材料, 第 59 巻 (2010), 124-129 頁.
- (3) Viscous flow in sliding shear band formed during tensile deformation of hypoeutectic Zr-based metallic glass
Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki,
K. Fujita and A. Inoue
Intermetallics, Vol.19 (2011), pp.1683-1687.
- (4) Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘度と熱的特性の合金組成依存性
山田昌弘, 山崎徹, 横山嘉彦
日本金属学会誌, 第 78 巻 (2014), 90-97 頁.
- (5) Nano-microscale moulding of some metal plates with high strength Ni-W alloy moulds
T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama
Microsystem Technol., Vol.20 (2013), pp.1941-1948.

- (6) Solid plasticity and supercooled-liquid thermoplasticity of Zr-Cu-enriched hypoeutectic Zr-Cu-Ni-Al cast glassy alloys
Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima,
M. Nishijima, K. Fujita and T. Yamasaki
Mater. Sci. .Eng. A, Vol.606 (2014), pp.74-80.
- (7) Nanocrystallization of Zr-Cu-Ni-Al-Au Glassy Alloys during Severe Plastic Deformation
M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya
and Y. Yokoyama
Mater. Sci. Eng., Vol.63 (2014), 012167.
- (8) Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形性に及ぼす Au 添加の影響
山田昌弘, 山崎徹, 藤田和孝, 横山嘉彦, D. H. Kim
日本金属学会誌, 第 78 巻 (2014), 449-458 頁.

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり，ご指導とご鞭撻を賜りました兵庫県立大学大学院工学研究科 山崎徹教授に深甚なる謝意を表します．また，終始ご激励と有意義なご意見を賜りました宇部工業高等専門学校 藤田和孝教授に感謝の意を表します．

本論文の作成にあたり，ご教示を賜りました兵庫県立大学大学院工学研究科 山本厚之教授，鳥塚史郎教授，原田泰典教授，東北大学金属材料研究所 早乙女康典教授に，感謝をいたします．

本研究の実験にあたり，ご協力をいただきました東北大学金属材料研究所 横山嘉彦准教授，栗下裕明准教授，山本篤史郎助教（現 宇都宮大学大学院工学研究科 准教授），本間佳哉助教，物質材料研究機構 土谷浩一教授，Yonsei Univ. Prof. D. H. Kim，兵庫県立大学大学院工学研究科 菊池丈幸准教授，三浦永理准教授，足立大樹准教授，同大学工作科の皆様に，感謝をいたします．

研究期間中，精神面で支えてくださりました先輩である塚本雅章氏（現 兵庫県立大学大学院工学研究科 助教）をはじめ，苦楽を分かち合った同級生 向山和孝氏（現 大阪大学大学院工学研究科 助教），さらには，応援をくださりました兵庫県立大学大学院の多くの卒業生，在学生の皆様に，篤く御礼を申し上げます．

終始ご心配を賜った，古巣である日本電産株式会社中央開発技術研究所ならびに同本社の同期生諸氏に，感謝をいたします．とりわけ，堀田夕夏氏，西久保東功博士には，幾度となく懇ろなご助言を賜り，心より御礼を申し上げます．

最後に，見守っていただいた父母，姉弟に，深厚な謝意を表します．