

修士論文

令和3年度

力学的負荷下における  
 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの  
加熱に伴う機械的性質の変化

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

服部 祥也

# 目次

---

第1章	緒言	1
第2章	理論	3
2-1	アモルファス合金	3
2-2	バルク金属ガラス	3
2-3	せん断帯の生成と進展	5
2-4	拡散と粘性	5
2-5	各種温度環境下におけるバルク金属ガラスの応力-ひずみ関係	6
2-6	バルク金属ガラスの破断面観察	6
2-7	自由体積理論	6
2-8	材料の表面分析	7
第3章	実験方法	15
3-1	供試材	15
3-2	試験片	16
3-3	試験方法	16
3-4	試験片取付用治具	17
3-5	実験装置	18
第4章	実験結果	31
4-1	およそ 1000MPa 以上の応力の作用下における昇温時の変形挙動	31
4-2	およそ 1000MPa 以下の応力の作用下における昇温時の変形挙動	32
4-3	熱応答	34
第5章	考察	42
5-1	Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> バルク金属ガラスのガラス転移に対する 弾性ひずみエネルギーと熱エネルギーの相補性	42
5-2	負荷した応力に対する変形挙動	43
5-3	Zr <sub>55</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>5</sub> バルク金属ガラスに非弾性変形をもたらす各エネルギーの 寄与の比較と効果	44
第6章	結言	48

参考文献..... 50

謝辞..... 52

## 第1章 緒言

従来の構造用金属材料には認められない優れた特徴を数多く有し、近年注目されている材料にバルク金属ガラス (bulk metallic glass) がある。バルク金属ガラスは金属元素が非晶質 (アモルファス) 構造を形成しており、高い機械的強度、高耐食、比較的低い縦弾性係数といった優れた特性を有する。薄膜や微小粒のアモルファス合金と比較して、熱的安定性が高く、明瞭なガラス転移現象を示すことが大きな特徴である。これまでに様々な種類の金属元素をベースとするバルク金属ガラスが発見されてきたが、そのなかでも Zr 基バルク金属ガラスはガラス形性能が高く、機械的性質に特に優れている。さらに、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) から結晶化温度 ( $T_c$ ) までの過冷却液体領域が広いことから、精密成形素材としての応用が期待されている<sup>(1)</sup>。バルク金属ガラスは常温では塑性ひずみをほとんど示さないが、ガラス転移温度を超えると、粘度の低下によって巨大な塑性変形を生じる。この現象は超塑性とも呼ばれ、過冷却液体の粘性流動を利用することによって超微細成形加工が可能となる。高い機械的強度をもつ複雑形状が、鋳造によって二次加工の手間なく製造できるため、産業応用の面から重要視されている。このように、バルク金属ガラスは次世代の機械材料としての応用に高く期待されており、特に Zr をベースとする材料については産業化の可能性が最も高いといえる。

これまでに Zr 基バルク金属ガラスの熱力学的挙動と機械的特性が実験的に調査されてきた。Yoshikawa らによる熱間塑性変形が強度特性に及ぼす影響の調査<sup>(2)</sup>、Jin らによるせん断応力がガラス転移温度に及ぼす影響の調査<sup>(3)</sup>、Haruyama らによる構造緩和現象に関する調査<sup>(4)</sup>など、様々な視点からバルク金属ガラスに対するアプローチがなされてきた。材料力学的な見地による研究報告では、各種温度環境下におかれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの力学負荷試験の結果において、ガラス転移温度以下の温度域で塑性流動が見出されてきた。外力の作用下では過冷却液体状態への転移ともなう流動化がガラス転移温度よりも低い温度で生じるものと推定される。例えばバルク金属ガラスを負荷のかかる構造用部材として熱源付近の高温環境下で使用した場合、環境温度がガラス転移温度以下の温度領域であっても、部材の変形や破壊を生じる可能性がある。また、力学的負荷と熱負荷は密接な関係にあると推測されるが、これまでに一定の熱負荷下におかれた Zr 基バルク金属ガラスの機械的特性については調査が進んでいる一方で、力学的負荷の作用する Zr 基バルク金属ガラスに熱的負荷が及ぼす影響について調査された文献はごくわずかである。バルク金属ガラスの早期産業応用を目指す上で、使用できる環境温度や塑性加工の条件を決定するために、外力の作用下において熱負荷が及ぼす影響についての調査が必要不可欠である。

そこで本研究では、力学的負荷下におかれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスを加熱することで、機械的性質と熱力学的挙動を明らかにすることを目的とした。一定の引張・

## 第1章 緒言

圧縮負荷下に置かれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに環境温度を上昇させたときの、変形挙動および吸熱開始温度を調査した。

## 第2章 理論

### 2-1 アモルファス合金

一般的に構造用材料として用いられている多結晶性金属材料は、原子が規則正しく周期的な配列をなす結晶構造を有している。一方で、原子配列に長距離周期性を持たない構造をアモルファス構造という。構成粒子の運動は極めて緩やかで、見かけ上は凍結された液体状態である。中でも、金属元素が液体状態のような無秩序な原子配列のまま凍結した材料をアモルファス合金という。アモルファス合金は原子配列に長距離周期性をもたないために異方性が存在せず、塑性変形発現の起因となる原子欠陥や侵食を受けやすい結晶粒界といったものが存在しない。したがって、従来の多結晶性材料に比べて、アモルファス合金は優れた強度特性と耐食性を示す。

アモルファス合金の作製には基本的に急凝固という手法がとられる。一般的に金属は熔融状態において粘性が非常に低く、原子の移動速度が速いので、凝固させる際に原子の再配列を起こしやすい。そのため、金属材料をアモルファス化するためには急激な冷却が必要となる。アモルファス構造を有する純金属を作製するためには  $10^{10-12}\text{K/s}$  もの極めて速い冷却速度が必要となる。アモルファス合金に関しても  $10^3-6\text{K/s}$  という高い冷却速度を必要とする。ここで、ある材料における冷却速度と TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線の関係 (図 2-1) について考えてみる。例えば、臨界冷却速度 (CCR) が高い材料  $\alpha$  があるとする。臨界冷却速度とは冷却過程において、材料が結晶化せずにアモルファス状態で固化するために必要な最小冷却速度のことであり、相変態曲線に依存する。さらに材料を熔融状態から冷却する場合には、熱伝導によって材料の表面よりも内部の方が実際の冷却速度が遅くなる。材料  $\alpha$  の表面の冷却速度を  $r_1$ 、内部の冷却速度を  $r_2$ 、中心の冷却速度を  $r_3$  とする。冷却速度  $r_1$  は速く、A - B 間の冷却過程をたどる。そして、材料内部の冷却速度  $r_2$  は冷却速度  $r_1$  よりも遅く、A - D 間をたどる。中心では冷却速度  $r_3$  はさらに遅くなって A - F 間をたどる。したがって、材料  $\alpha$  の表面はアモルファス状態で凍結されるが、A - C 間よりも遅い冷却速度  $r_2$ 、 $r_3$  で冷却された部分は結晶化する。つまり、材料  $\alpha$  を内部まで完全にアモルファス状態で固化するためには、より速い冷却速度が必要となる。先述したとおり、金属材料でアモルファス構造を実現するために極めて速い冷却速度が必要とされるため、バルク状の材料を作製することは非常に困難である。アモルファス合金は粉末や薄膜程度の形態でしか作製できなかった。

### 2-2 バルク金属ガラス

バルク形態のアモルファス合金の作製は困難とされていたが、1980 年代後半に東北

大学金属材料研究所の Inoue らによって提示された3つの経験則により、アモルファス構造を有する金属材料の実用化への道が開かれた。その3つの経験則とは、

1. 3成分以上の多元系であること
2. 主要3成分の原子径が互いに12%以上異なっていること
3. 互いに混合熱が負の比較的大きな値であること

である。これらは「井上の3成分則」と呼ばれている。この組成設計則に基づいて生成されるバルク状のアモルファス合金がバルク金属ガラスである。アモルファス構造を有する物質の局所的配列構造の特徴として、

1. 高稠密充填配列
2. 対応する平衡結晶相の局所的構造とは異なった新しい局所的原子配列
3. 引力相互作用をもった長範囲均質配列

が挙げられる。

液体状態から原子を結晶化させるには、規則的な配向をもった平衡結晶相への広範囲的な原子配列を起こす必要がある。一方、バルク金属ガラスのような原子配列構造の過冷却液体では再配列を起こしにくい。なぜなら、この構造では固液界面エネルギーが増大し、原子の拡散能の低下、つまり粘度が異常に増加するからである。すなわち、上記の3つの法則や、3つの特徴で生成される局所的原子配列によって原子の身動きがとりにくくなるので、過冷却液体の結晶への変態が抑制される。よって、図2-1に示す材料 $\beta$ のように、TTT曲線のノーズ（先端）の位置がより長時間側に存在するため、臨界冷却速度は遅くなり、材料内部までアモルファス相を生成することが可能となる。つまり井上の3成分則はTTT曲線を長時間側にもつ材料組成を設計するものである。井上の3成分則により、バルク金属ガラスは最小で0.007K/sの冷却速度で作製できるようになった。

バルク金属ガラスは、適切な条件で加熱すると、温度上昇に伴い粘度が低下するガラス転移現象を示す。ガラス転移現象を示す温度をガラス転移温度 ( $T_g$ ) といい、 $T_g$ においてバルク金属ガラスは一時的な吸熱反応を示す。ガラス転移現象は相転移ではなく、単なる分子運動の凍結あるいは融解過程である。この際、負荷を加えると粘性流動による超塑性的な現象が発現する。ガラス転移現象はアモルファス合金では発現しない。そのため、バルク金属ガラスはアモルファス合金と区別される。

先述したとおりバルク金属ガラスはアモルファス構造を有する。したがって従来の多結晶金属材料の有する結晶構造に起因する本質的な材料欠陥が事実上存在せず、均質で等方な材料である。ゆえに、バルク金属ガラスは常温において従来の金属材料よりも理論強度に近い強度を示し、アルミニウム合金並みの比較的低い縦弾性係数を有する。また、耐食性にも非常に富んだ材料である。

### 2-3 セン断帯の生成と進展

バルク金属ガラスの破壊は、厚さ数十～数百 nm 程度の連続した一つの面内に局所的に集中するせん断帯の急速な伝播によって生じることが知られている<sup>(5)</sup>。ゆえに、バルク金属ガラスの変形と破壊について理解するためには、せん断帯の形成や進展について理解することが重要となる。とはいえ、破壊が瞬時に完了するために、せん断帯の形成や進展のメカニズムについては未解明な点が多い。そこで、せん断帯が急速に伝播し、破局的な破壊へつながるという現象について最も一般的な2つの仮説を紹介する。

1. バルク金属ガラスの破断は局所的に生じるため、断熱変化過程が仮定される。局所的な断熱昇温によって一部がガラス転移温度や融点にまで達し、粘性が低下することで破断に至る<sup>(6)</sup>。
2. バルク金属ガラスは変形による自由体積の増大に伴って、せん断帯内部に含まれる原子間の粘度が低下し、その領域の密度低下をもたらす。自由体積の形成は耐荷断面積の局所的な減少をもたらすため、領域の強度低下させる。つまり、材料の局所的軟化を引き起こし、その結果破壊に至る<sup>(7)</sup>。

いずれのケースも、粘性の変化がバルク金属ガラスの変形を局在化させ、不均一変形を生じさせる。バルク金属ガラスの不均一変形は、最大せん断応力がかかる面にほとんど近く、面内に局所的に発生するせん断帯の粘性の局所的变化と関連がある<sup>(5)</sup>。

### 2-4 拡散と粘性<sup>(8)(9)</sup>

構造緩和、ガラス転移、結晶化などの熱的性質は材料を構成している原子の拡散によって律速されている。図 2-2 に金属ガラスを構成する原子の拡散係数の温度依存性を示す。縦軸は拡散係数  $D[\text{m}^2/\text{s}]$ 、横軸は温度の逆数  $T^{-1}[\text{K}^{-1}]$  である。金属ガラスはアモルファス固体状態のときには温度上昇に伴って線形的に拡散係数が上昇していき、ガラス転移温度に達して過冷却液体状態になると不連続に拡散係数が増大する。すなわち、過冷却液体状態では原子の拡散が容易に進む。融点と結晶化温度の間の結晶相における拡散係数は液相と過冷却液体相をつなぐ値よりも大幅に減少することが予測されている。

金属ガラスは高温下では粘性が低下する。図 2-3 に Zr 基バルク金属ガラスの粘性の温度依存性の模式図を示す。縦軸は粘度  $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 、横軸は温度  $[\text{K}]$  である。金属ガラスは常温において粘弾性体ではあるものの、粘性率が  $10^{14-15} \text{Pa} \cdot \text{s}$  と非常に高いのでほとんど固体として考えることができる。温度が上昇してガラス転移温度付近になると粘性率は  $10^{13} \text{Pa} \cdot \text{s}$  程度に低下する。さらに、ガラス転移温度を超えると急激に粘性が低下する。粘性の低下によって弾性率や降伏応力の低下、塑性変形能の増大といった影響が現れる。

## 2-5 各種環境温度条件下における $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの応力-ひずみ関係<sup>(10)</sup>

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの各種温度条件下における単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりの応力-ひずみ線図を図 2-4(a), (b), (c)にそれぞれ示す。単軸引張および単純ねじりでは常温から 573K まで、単軸圧縮では常温から 643K までの環境温度では、ほぼ線形的な上昇ののちにすぐさま破断を示す脆性的な応力-ひずみ関係である。一方、単軸引張および単純ねじりで 623K, 643K, 単軸圧縮で 653K の温度環境下における応力-ひずみ線図では、最大応力に達すると急激に応力が低下した後、軟化傾向が弱まるオーバーシュート型の応力-ひずみ関係がみとめられる。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは、過冷却液体状態になるガラス転移温度 684.2K を越えない限り、塑性流動を起こさないはずであるが、図 2-4 に示される結果は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが  $T_g$  以下の温度で流動による塑性変形を生じることを示している。

## 2-6 バルク金属ガラスの破断面<sup>(8)</sup>

図 2-5 にバルク金属ガラスの局所的不均一すべり変形による典型的な破断面の写真を示す。破断面には特徴的な Vein (葉脈) 模様が認められる。Vein 模様は、塗料など粘性流体を挟み込んだ 2 つの面を引き剥がした時に見られる模様と類似しており、流動して破壊していることを示す模様である。バルク金属ガラスが局所的せん断すべり面で粘性流動を起こすほどの温度上昇が実際に起こり得るか否かは、長年議論の対象であったが、Lewandowski らの研究において、あらかじめ Sn を蒸着したバルク金属ガラスの破断面近傍で Sn が融解していることが確認され、局所的せん断すべり面で温度上昇を生じていることが証明されている<sup>(12)</sup>。また、この実験結果の詳細な解析によって、局所的せん断すべりが 200nm 程度の幅の中で数ナノ秒の間で起こり、温度上昇が 3000K を越えると思われていた<sup>(12)</sup>。従って、バルク金属ガラスの破断面では、微視的にすべり面が粘性流動を起こすとされる。

## 2-7 自由体積理論<sup>(13)</sup>

自由体積理論は巨視的な現象を把握するのに極めて有効であり、高分子固体の力学特性や高分子マトリックス中の拡散現象などを説明するのに適用されてきた。図 2-6 に Flory と Huggins は高分子溶液の混合エントロピーを求めるために用いた格子モデルを示す。1 本の高分子鎖は連続したセグメント (●) で表現され、セグメントが一つの行使できると仮定する。空いている格子に高分子セグメントを収めていくと、空のままとなる格子点 (○) が生じる場合がある。○で示した格子点のように分子に占有されていない空間がある場合、隣接する高分子セグメントが移動することが可能であり、全格子

を高分子セグメントは移動しうる。自由体積は高分子セグメントが移動しうる全格子である。

## 2-8 材料の表面分析

一般的な結晶構造の解析・同定方法には、X線回折測定がある。放射波が有効な情報を与える最小間隔の分解能がX線の波長と等しい。加えて、観察しようとする原子間の距離がおよそ0.1nmであるからであることから、結晶構造の解析には0.01~1nmの範囲における波長をもった電磁波としてX線を用いる。X線回折測定は、原子を観測するのではなく、X線が結晶格子を構成している原子によって散乱される波の干渉効果を観測するのが目的である。波の干渉、つまり回折のピークまたは、回折強度の極大を観測するために満足すべき幾何学的条件がある。図2-7に示した通り、単一波長のX線が結晶に入射される場合、格子面距離は $d_{hkl}$ である。散乱X線が干渉を生じるためには、結晶表面を抜けた後、同一の位相であることが要求される。つまり、距離 $AB+BC$ が波長の整数倍であることを意味する。同じようなクライテリアが、もっと深く存在する面からの散乱X線についても存在する。したがって、干渉を生じるための条件、つまり回折ピークの存在の条件は、次のようになる。

$$n\lambda = AB + BC$$

すなわち、 $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$

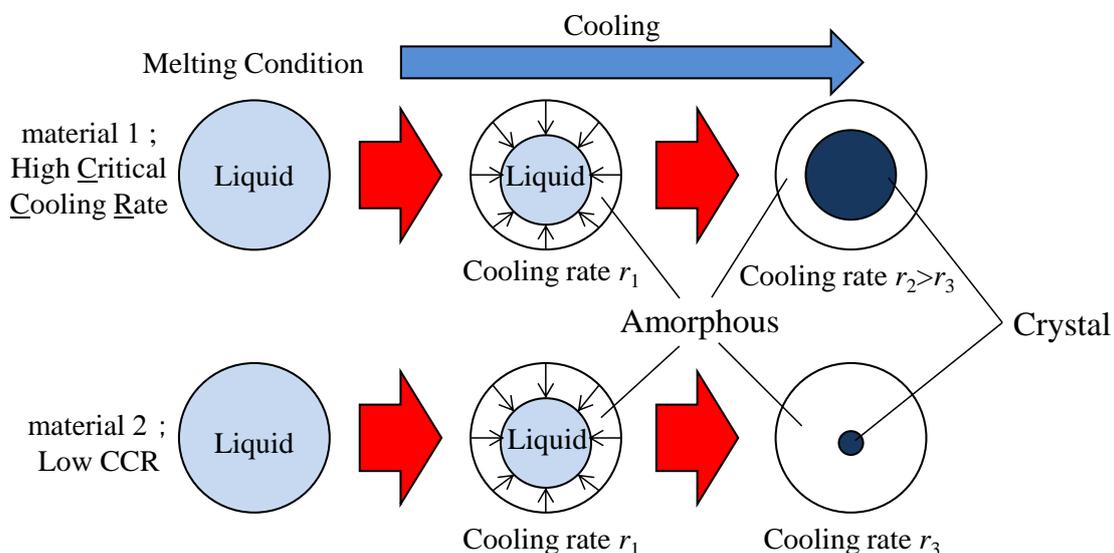
ここで $n$ は整数である。与式は、ブラッグの法則 (Bragg's law) として知られており、回折ビーム角度を $\theta$  および $d_{hkl}$ の関数として表現している。 $\theta$ をBragg角と呼び、回折(ビーム)角は $2\theta$ で与えられる<sup>(14)</sup>。結晶性材料の回折ピークの一例として図2-8に $Ag_{80}Li_{20}$ 合金の回折ピークを示す<sup>(15)</sup>。対象が結晶質の場合、数本の鋭いピークが認められる。図2-9は $Pd_{56}Si_{18}Cu_6Pt_{20}$ アモルファス合金の回折ピークを示す<sup>(15)</sup>。非晶質の場合、鋭い回折ピークを与えるだけの周期的な規則性がないため、鋭いピークは認められない。ただし、非晶質中の原子の配列には、ごく短距離でならば規則性がある。また、鋭いピークは認められないが、緩やかなピーク(ハロー・ピーク)は認められる。バルク金属ガラスも非晶質であるので、ハロー・ピークが確認される<sup>(16)</sup>。

材料の組成分析方法には一般的にEPMAによる解析がある。試料を構成している各元素がどの程度の割合(濃度)で含まれているのかを分析できる。EPMAによる定量分析では元素濃度の明らかな標準試料の特性X線強度と未知試料の特性X線強度とを比較することによって、試料を構成している各元素が含まれている割合(濃度)を分析できる。図2-10に特性X線が放出される原理を示す。電子線を照射することによって構成原子の原子核に近い電子にエネルギーを与えて原子の外へ飛び出させる。その結果、原子の内殻に空孔が生じる。内殻に空孔がある状態は非常に不安定であるため、安定した状態になると電子が外側の殻から移動して内殻の空孔を埋める。エネルギー準位の

## 第2章 理論

高い方から低い方へ電子が移動するため，差のエネルギーが特性 X 線として放出される．特性 X 線の波長は元素ごとに決まっているため，物質を構成している元素を特定することができる．

(a)



(b)

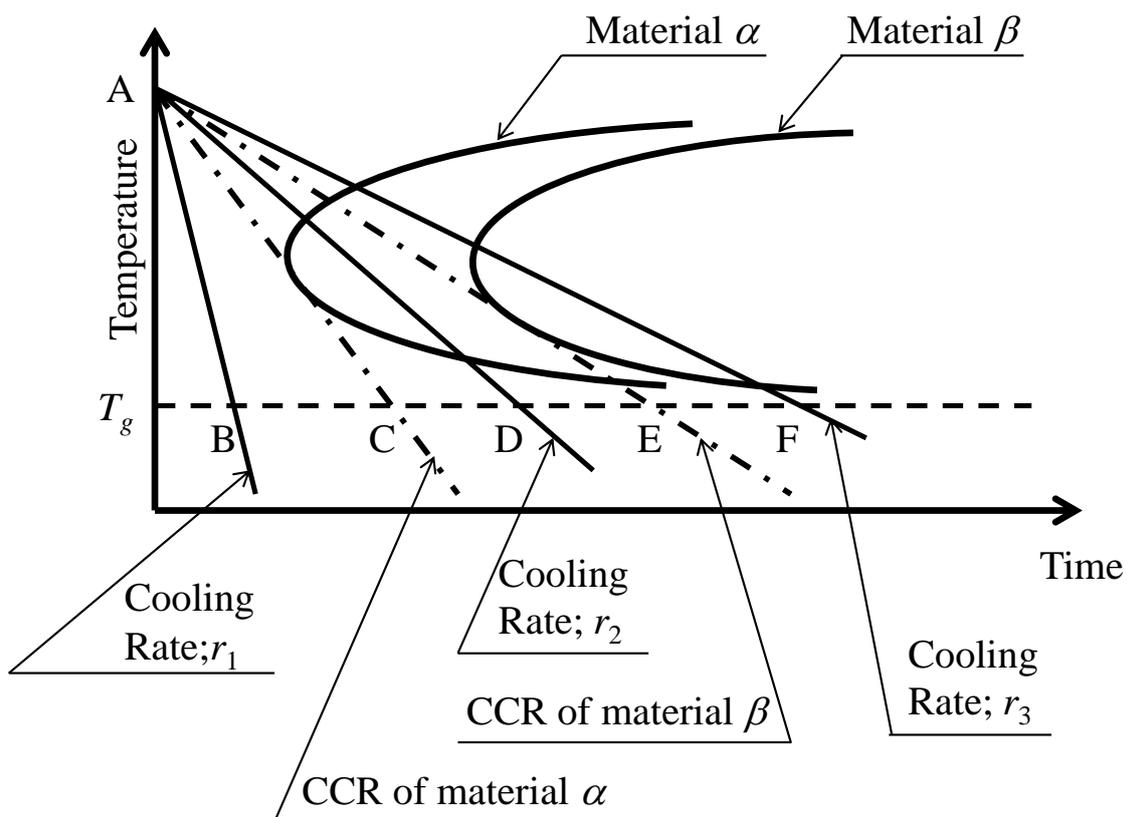


Fig. 2-1 (a) Thickening amorphous phase dependent on critical cooling rate of material and (b) TTT curves of materials with high critical cooling rate or low CCR.

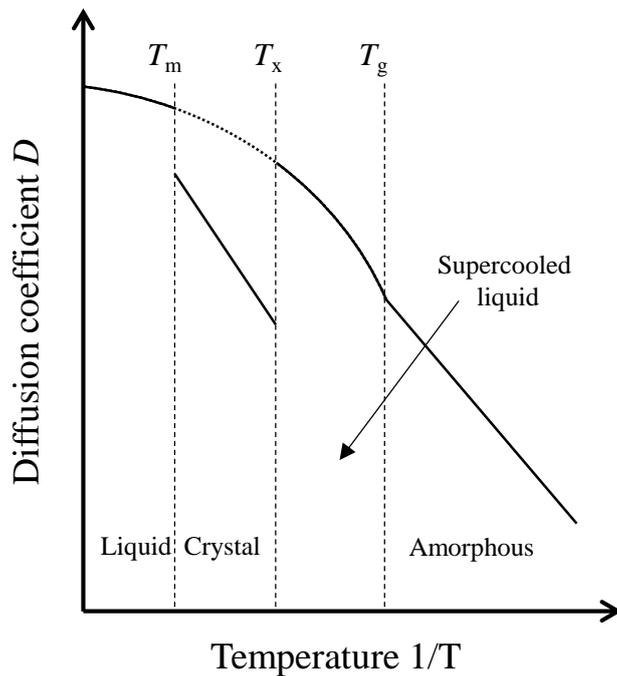


Fig. 2-2 Temperature dependence of diffusion coefficient of atoms in metallic glass<sup>(9)</sup>.

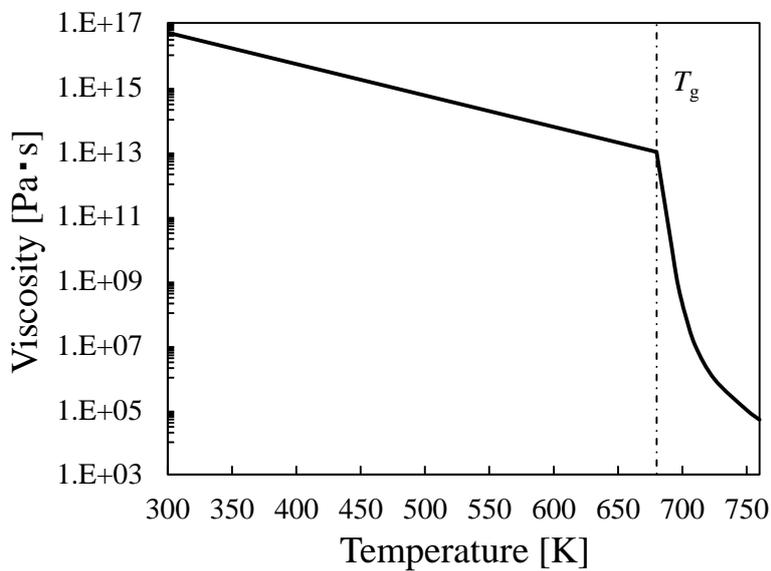


Fig. 2-3 Temperature dependence of viscosity of the Zr-based bulk metallic glass<sup>(8)</sup>.

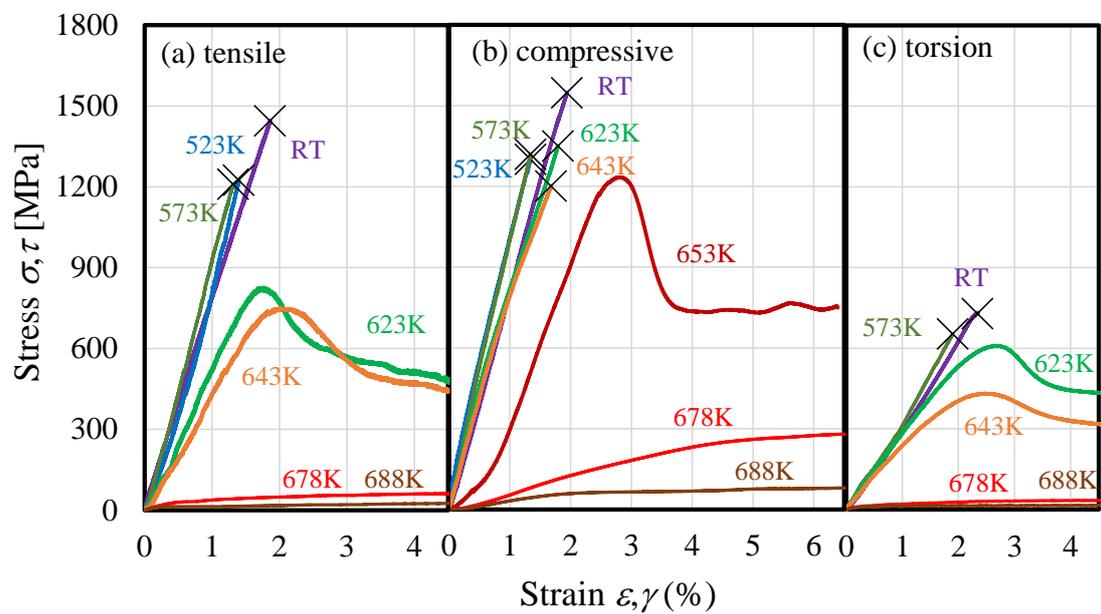


Fig. 2-4 Stress-strain curves of  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  bulk metallic glass under simple-loading conditions of (a) tensile, (b) compressive and (c) torsion test at various temperatures.

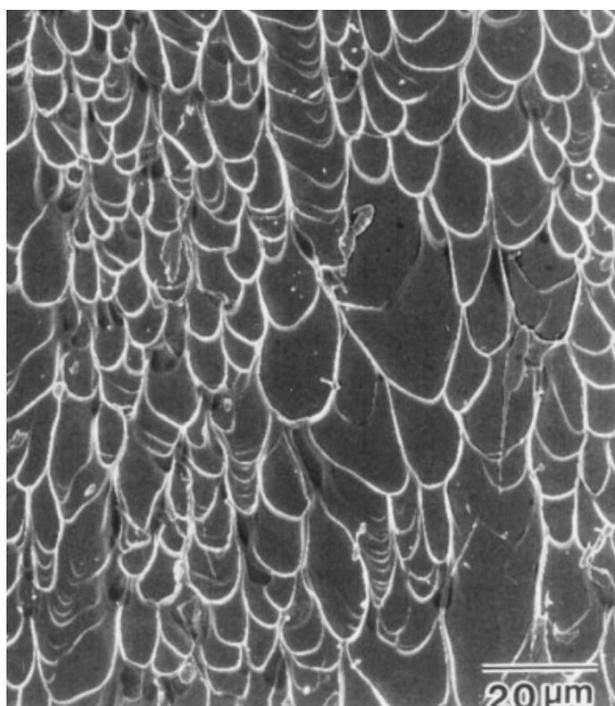


Fig. 2-5 Fracture surface of bulk metallic glass<sup>(11)</sup>.

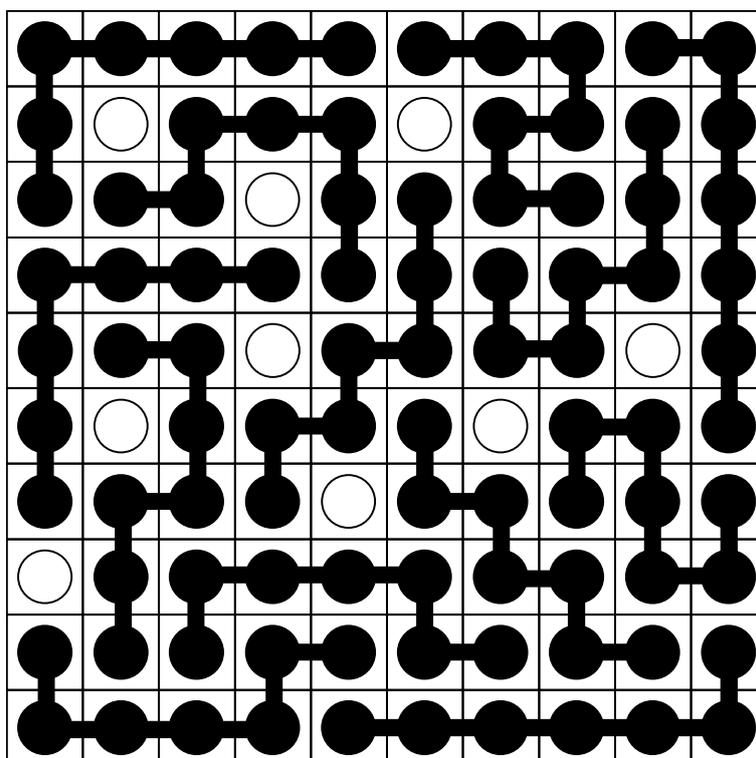


Fig. 2-6 Schematic diagram of macroscopic free volume according to lattice model.

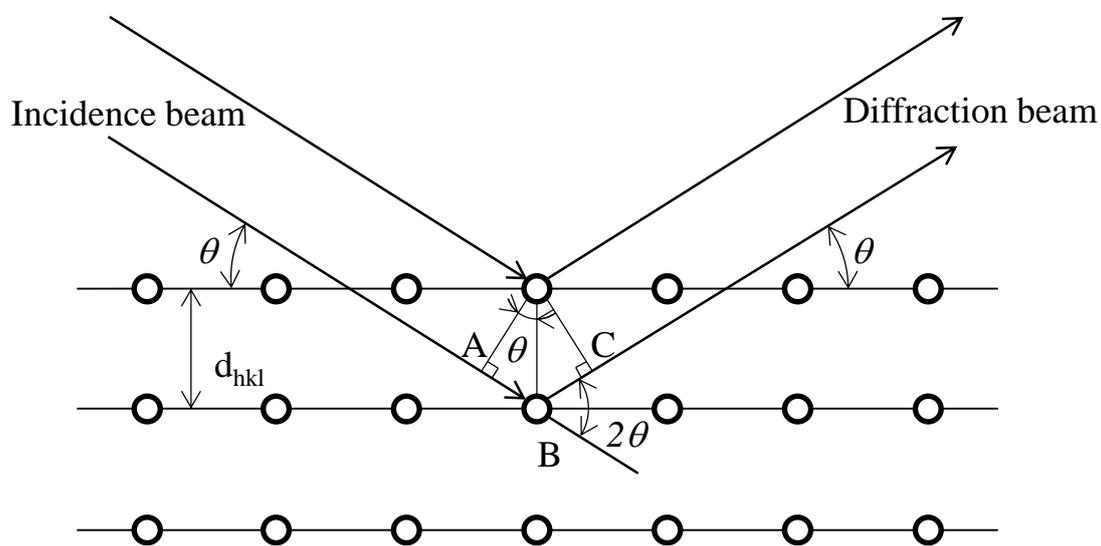


Fig. 2-7 Diagram about Bragg's law.

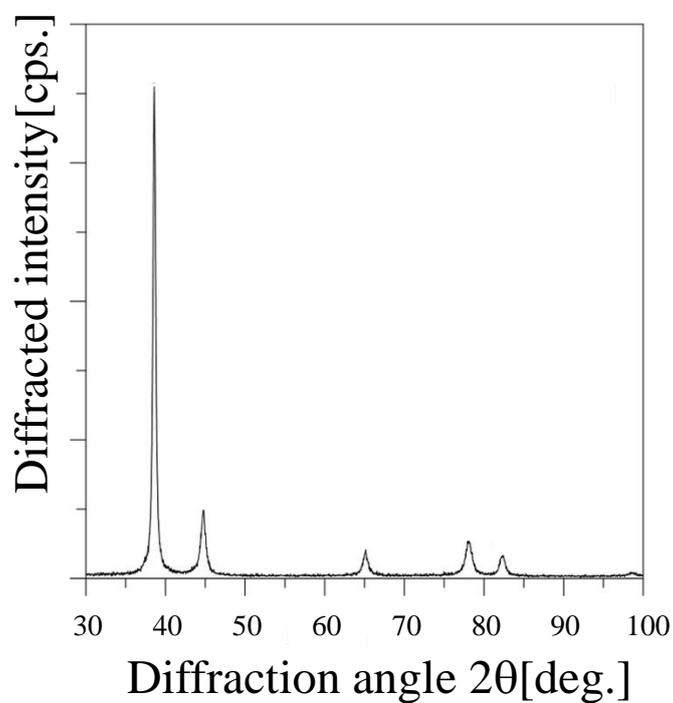


Fig. 2-8 X-ray diffraction pattern of  $\text{Ag}_{80}\text{Li}_{20}$  alloy<sup>(15)</sup>.

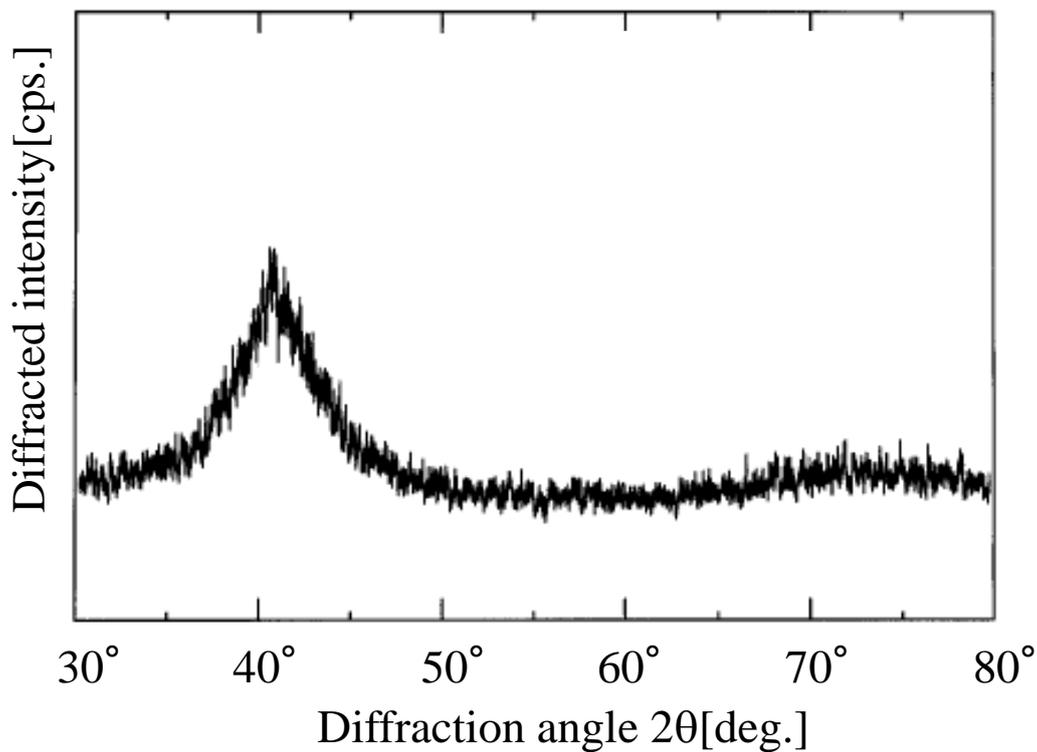


Fig. 2-9 X-ray diffraction pattern of Pd<sub>56</sub>Si<sub>18</sub>Cu<sub>6</sub>Pt<sub>20</sub> bulk amorphous alloy<sup>(16)</sup>.

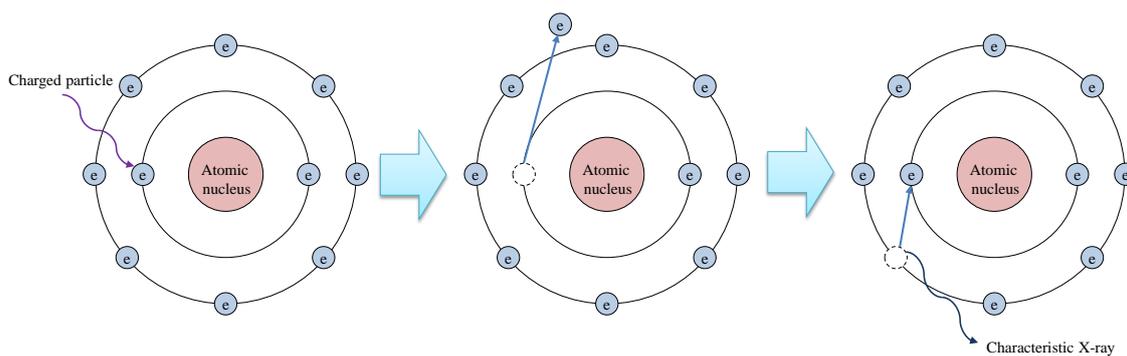


Fig. 2-10 Mechanism of characteristic X-ray emission.

## 第3章 実験方法

### 3-1 供試材

本研究では、アダムン並木精密宝石株式会社で、高圧射出成形法<sup>(17)</sup>にて作製された、 $20 \times 40 \times 2.2 \text{ mm}$  の  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  (at%)バルク金属ガラス板材 (図 3-1(a))、および外径  $5 \text{ mm} \times$  長さ  $55 \text{ mm}$  の  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラス丸棒材 (図 3-1(b)) を用いた。なお製造方法の異なる同組成材料との比較を行うために、金型鋳造法<sup>(17)</sup>で作製された、直径  $6 \text{ mm}$  の丸棒材 (株式会社 BMG 製 図 3-1(c)) についても調査した。アダムン並木精密宝石製の高圧射出成型材および株式会社 BMG 製の金型鋳造材について、電子プローブ微小分析装置 EPMA(JXA-8530F, JEOL 製, 図 3-2)によって成分解析を行った結果を表 3-1 に示す。いずれの材料も Cu 成分が提供成分量より低く、Ni 成分が若干量高いが、ほとんど同じ成分組成であることが確認された。高圧射出成型材を多目的 X 線回折装置 (Empyrean, Malvern Panalytical 製, 図 3-3) を用いて X 線解析した結果を図 3-4 に示す。アモルファスに特有なハロー・ピーク以外にピークが認められないことから、少なくとも材料表面については結晶相が混ざっていないことが確認された。

本研究では、外力の作用下におかれた試験片を加熱し、機械的性質の変化を調査するとともに、ガラス転移にともなう熱量の変化を測定し、外力がガラス転移に及ぼす影響を調査する。そこで  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラスの TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線を測定し、無負荷状態でのガラス転移温度をあらかじめ把握した。熱量分析には示差走査熱量計 (DSC-50, 島津製作所製, 図 3-5) を用いた。As cast 材の  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラス供試材の小片を試料とした。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラス小片を完全に結晶化するまで加熱したものを標準試料とした。すなわち、標準試料は測定試料と同程度の比熱を有し、ガラス転移や結晶化に伴う吸熱・発熱反応を示さない。試料および標準試料をそれぞれアルミセルに入れてクリンプし、各種昇温条件で熱量分析を行った。昇温条件は  $2 \sim 99 \text{ K/min}$  の範囲の速度で変更し、いずれも  $873 \text{ K}$  まで等速で加熱した。図 3-6 に  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラスの熱量分析結果として、昇温速度  $80 \text{ K/min}$  における DSC 曲線を示す。縦軸が単位質量あたりの熱量  $[\text{W/g}]$ 、横軸が試料温度  $[\text{K}]$  である。DSC 曲線において、微小な吸熱反応を示した後に大きな発熱ピークがみられた。吸熱現象の開始点がガラス転移温度  $T_g$ 、発熱ピークの開始点が結晶化温度  $T_x$  である。また、図 3-7 に各種昇温速度における  $T_g$  および  $T_x$  をまとめた  $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$  バルク金属ガラスの TTT 曲線を示す。縦軸が温度  $[\text{K}]$ 、横軸が時間  $[\text{min}]$  である。図 3-7 より、本材料のガラス転移温度は平均  $680.1 \text{ K} \pm 8.2 \text{ K}$  であった。結晶化温度は昇温速度が高速になるほど高温側にあらわれた。

## 3-2 試験片

本研究で用いた引張および圧縮の試験片の形状を図 3-8(a), (b), (c)に示す. 引張試験には, 上記  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス板材より精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z(RCO-971, リファインテック株式会社製, 図 3-9)を用いて短冊状に切り出したのち, 堅型フライスで切削成形した板材引張試験片 (図 3-8(a)) を用いた. 標点間の形状は  $112.0 \times w3.2 \times t2.3$  [mm]である. 試験片厚みは供試材の厚みのままである. つかみ部には引張試験用治具 (図 3-12) からの脱離防止用ピンを通すために直径 4mm のピン穴を設けた. バルク金属ガラスは高温で結晶化による材料変質を生じる可能性があるため, 切削時には, 送液ポンプ (Masterflex Pump and Easy Load Model7518-10, ヤマト科学株式会社製) で供試材に冷却油を送り, 十分に冷却しながら加工した. 圧縮試験には,  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス丸棒材を精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z で切断して作製した圧縮試験片 (図 3-8(b)) を用いた. 標線間距離 7mm とし, 外径は As cast 材の直径のまま用いた. これらの試験片の常温強度特性は, 引張破断応力が 1460MPa, 圧縮破断応力が 1555MPa であった. また, 比較用に株式会社 BMG 製の  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス丸棒材を同様に全長 7mm に精密切断し, 圧縮試験片 (図 3-8(c)) を作製した.

## 3-3 試験方法

先行研究において,  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは過冷却液体状態になる 680.1K よりも低温で塑性変形を生じていた (理論 2-4 節参照). 外部から力学的な負荷が作用した  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは, 無負荷時のガラス転移温度よりも低い温度で過冷却液体状態への転移が起こると推測される. ピストンシリンダー型圧力容器内で一定の圧縮応力を  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  バルク金属ガラス試験片に加え, 加熱を行った実験的研究 (H.J. Jin, et. al<sup>(3)</sup>) においても, ガラス転移温度以下の温度で塑性流動が発生することが示されている. この研究では, バルク金属ガラスの体積  $V$  については一定とみなされたうえで議論されている. 結晶性材料と異なり, 内部に大きな自由体積を有するバルク金属ガラスは塑性変形時の体積が保存されるとは限らない. またバルク金属ガラスの加熱に伴う熱膨張によって外部に行われた仕事量は材料外部に放出されるため, 材料のガラス転移には影響しないと考えられる. そこで本研究では, バルク金属ガラスに負荷を作用させている力学試験機のクロスヘッドの位置を都度調整することで荷重を一定に保ち,  $P$ ,  $V$ ,  $T$  関係における圧力の項を一定にすることを前提とする条件のもとで実験を行った. この方法は, バルク金属ガラスが体積変化することによって外部になす仕事を切り離して考えることができる. 熱膨張による仕事は, クロスヘッドの移動によって  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移には寄与しないエネルギー

として放出されることになる。すなわち、バルク金属ガラスがガラス転移を生じるために蓄積される純粋なエネルギーのみで議論することができる。

試験片にあらかじめ負荷する応力は、単軸引張および単軸圧縮で比較した。応力条件は単軸引張負荷、単軸圧縮負荷のいずれの場合においても、常温での破断応力よりも低い範囲で変更した。具体的には単軸引張負荷で 300MPa~1200MPa、単軸圧縮負荷で 300MPa~1450MPa の範囲で、およそ 150MPa 程度ずつの幅で調査した。

過去の研究より常温から 643K の温度範囲においては、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスにひずみ速度依存性がほとんどあられないことが確認されている。本試験では、目標の応力に達するまでの負荷過程が常温 (300K) 環境下であるため、ひずみ速度がバルク金属ガラスの変形挙動に及ぼす影響が十分小さいと考えられる。そこで本試験におけるひずみ速度は  $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$  で統一した。

理論 2-2 節で述べたように、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは、ガラス転移温度において一時的に吸熱を示し、急激な粘度の低下を伴うガラス転移現象を示す。外力の作用下において、ガラス転移温度以下の温度域で  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが過冷却液体への転移を生じるならば、外力のもとにおかれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが加熱される時、 $T_g$  以下の温度で吸熱を生じるものと考えられる。ガラス転移に伴う温度変化は微弱であるため、示差熱の測定原理に倣い、実験中の試験片表面温度とともに、同一の温度環境下におかれた標準物質の表面温度から示差温度を測定した。図 3-10 に昇温中の温度測定方法を示す。標準試料には、DSC 測定の手法と同様に、一度 873K まで熱を加えて結晶化させた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスを用いた。すなわち、基準物質は試験時の加熱上限温度 823K まで熱的に不感応であり、試験片と同程度の比熱をもつ。試験片と標準試料の温度測定には K 型熱電対 (アルメル-クロメル) を使用した。熱電対の先端を試験片表面にガラストープで貼付した。熱電対の基準接点は氷水で 273K に維持した。デジタルマルチメーター GDM-8261 (GW Instek 製、図 3-11) を用いて熱電対の出力電圧値を計測し、電子データとしてパーソナルコンピュータに保存した。

### 3-4 試験片取付用治具

引張試験には図 3-12、図 3-13 に示す試験片取付用治具を用いた。試験片つかみ部の穴に挿入したステンレス製のピンによって治具からの引張負荷を伝達する構造である。すべりを生じずに安定して引張負荷を加えられる構造となっている。

圧縮試験には、図 3-14 に示す試験片取付用治具を用いた。治具の変形を防ぐため、直径 10mm、厚み 5mm の円柱形状をもつ圧子を作製し、治具に取り付けて圧縮試験を行った。圧子は scm435 丸棒材をリファイン・ソー・エクセル Z で精密切断し、焼入れ加工を行ったのちに表面の研磨を行った。

### 3-5 実験装置

単軸引張および単軸圧縮の負荷には、複合力学負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR（島津製作所製，図 3-15，図 3-16）を用いて行った．試験機は最大加熱温度 823K の電気炉（大阪科学製）を備えており，引張・圧縮負荷下における試験片への加熱が可能である．電気炉は，入力された目標温度に達するまで加熱されるシステムであり，昇温速度の制御は不可能である．電気炉の昇温速度を把握するために，力学試験機が動作していない状態で電気炉を昇温したときの電気炉中心部の温度を計測した．昇温開始直後はおよそ 20K/min の速度で昇温され，目標温度に近づくにつれて徐々に低速になることが確認された．823K を目標温度としたとき， $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移温度に相当する 680.1K を通過する前後 500K～800K では 10K/min の昇温速度を保っていることが確認された．

試験中に，力学試験機に付帯する電気炉内の温度が上昇すると，試験片や治具が熱膨張を起こし，圧縮方向への負荷がかかる．引張負荷時には大幅な負荷の低下が生じ，圧縮負荷時には試験片に余分な負荷が作用する．そこで，Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2(島津製作所製)による荷重制御プログラムによって，昇温過程で応力が大幅に増減せず一定に維持されるようにした．この操作によって，熱膨張による外部仕事をクロスヘッド移動で除外している．

試験片に加わる軸方向応力は，試験機のロードセルにより計測された荷重を試験片の断面積で除して求めた．荷重はロードセルからオートグラフ制御器付属のアンプで増幅した信号をセンサーインターフェース PCD-320A（株式会社共和電業製）を通じて A/D 変換し，出力された荷重のデータ信号をパーソナルコンピュータで取得した．

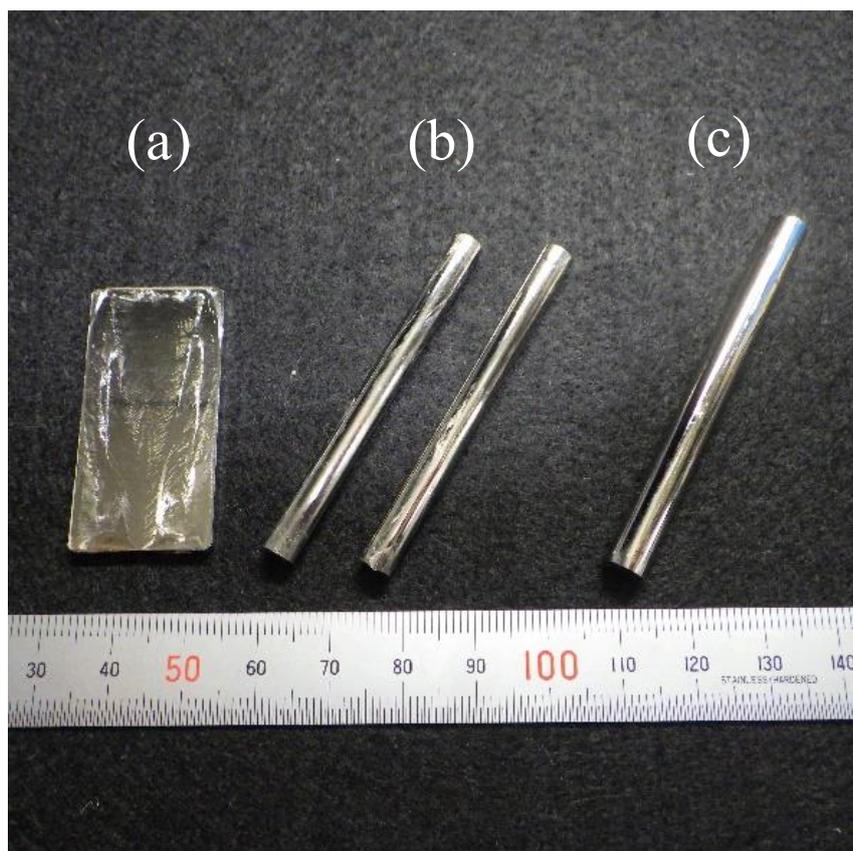


Fig. 3-1 (a) Plate and (b) round bar of  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  bulk metallic glass produced by Adamant Namiki Co. and (c) round bar of  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  bulk metallic glass produced by BMG Co..



Fig. 3-2 Electron Probe Microanalyzer JXA-8530F.

Tab. 3-1 Composition of bulk metallic glass of this study.

Element		Zr	Cu	Al	Ni
Adamant Co.	Plate	54.6	28.5	9.5	7.4
	round bar	54.8	27.7	9.6	7.8
BMG Co.	round bar	53.2	27.9	11.1	7.7

atom(%)



Fig. 3-3 X-ray diffractometer Empyrean.

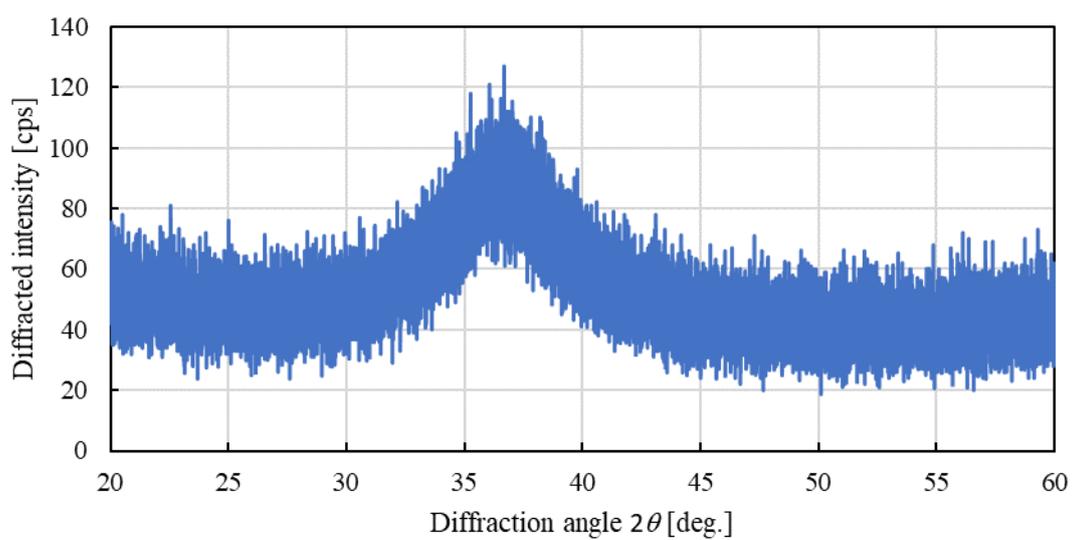


Fig. 3-4 X-ray diffraction pattern of flat bar of  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  bulk metallic glass.



Fig. 3-5 Differential scanning calorimetry DSC-50.

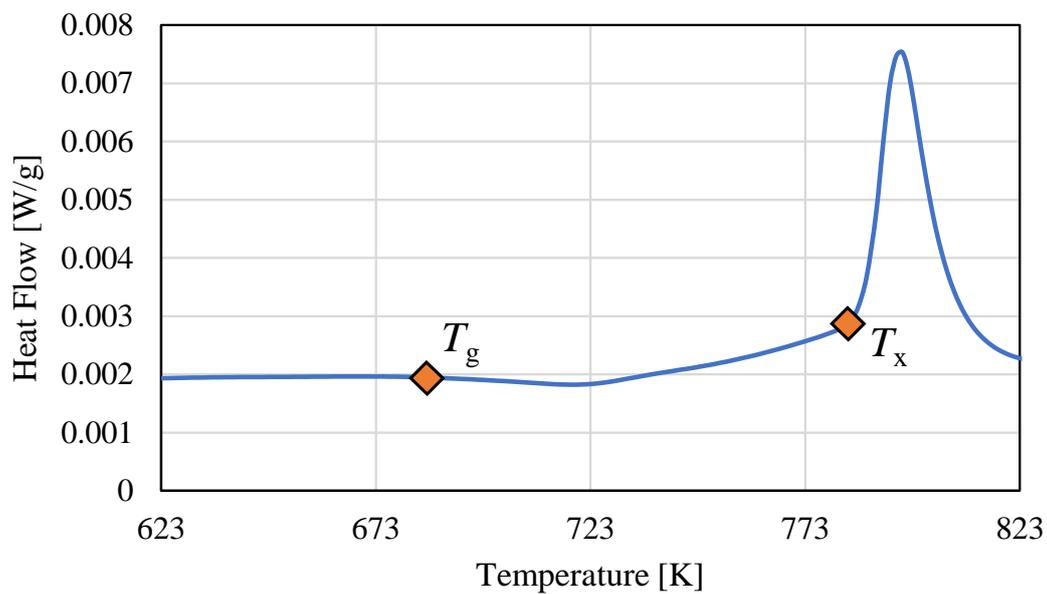


Fig. 3-6 Typical DSC curve of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass. (80K/min of heating rate)

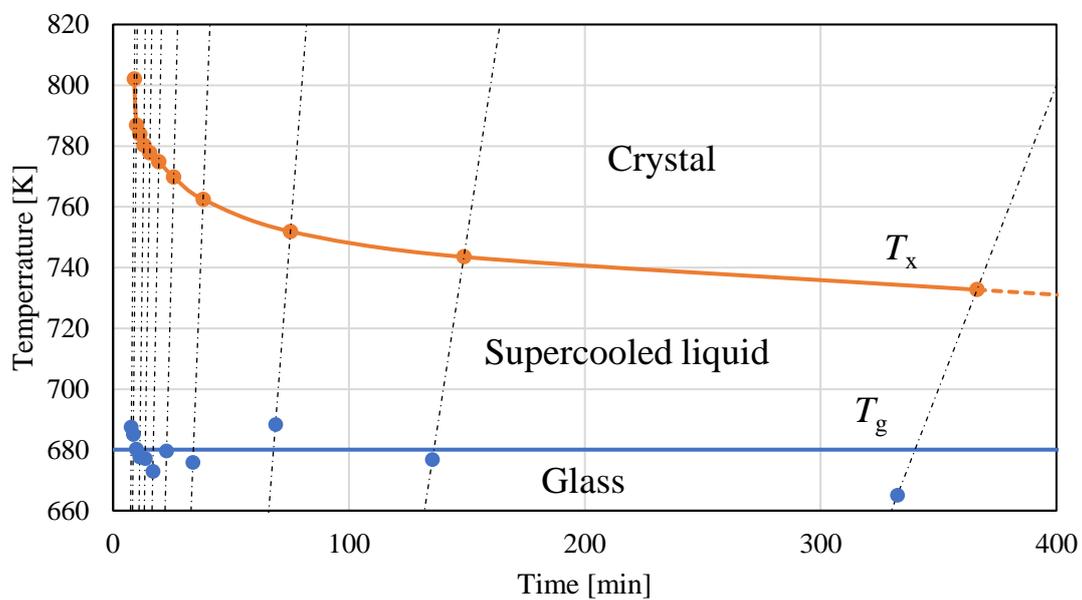
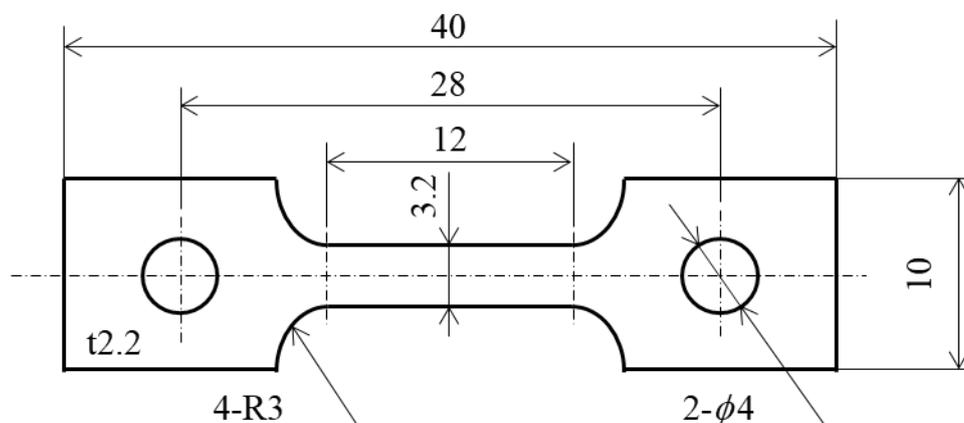
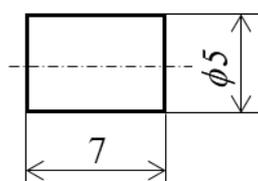


Fig. 3-7 TTT curve of Zr<sub>55</sub>Al<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glass.

(a)



(b)



(c)

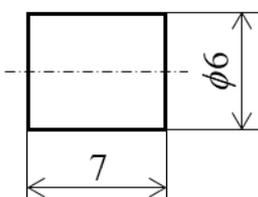


Fig. 3-8 Shapes of specimen for (a) tensile test and (b), (c) compressive test. Compressive specimen (b) and (c) has different diameter because of different maker.

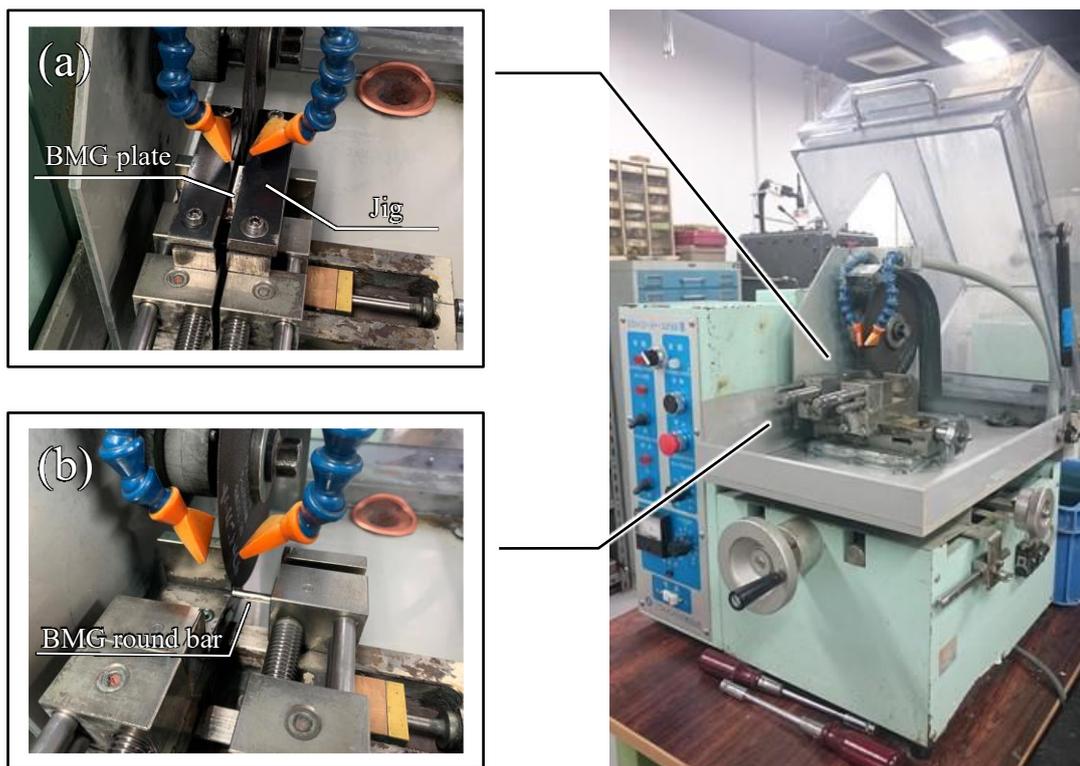


Fig. 3-9 Precision cutting machine Refine saw excel Z; (a) cutting of BMG plates for tensile test and (b) cutting of BMG round bar for compression test.

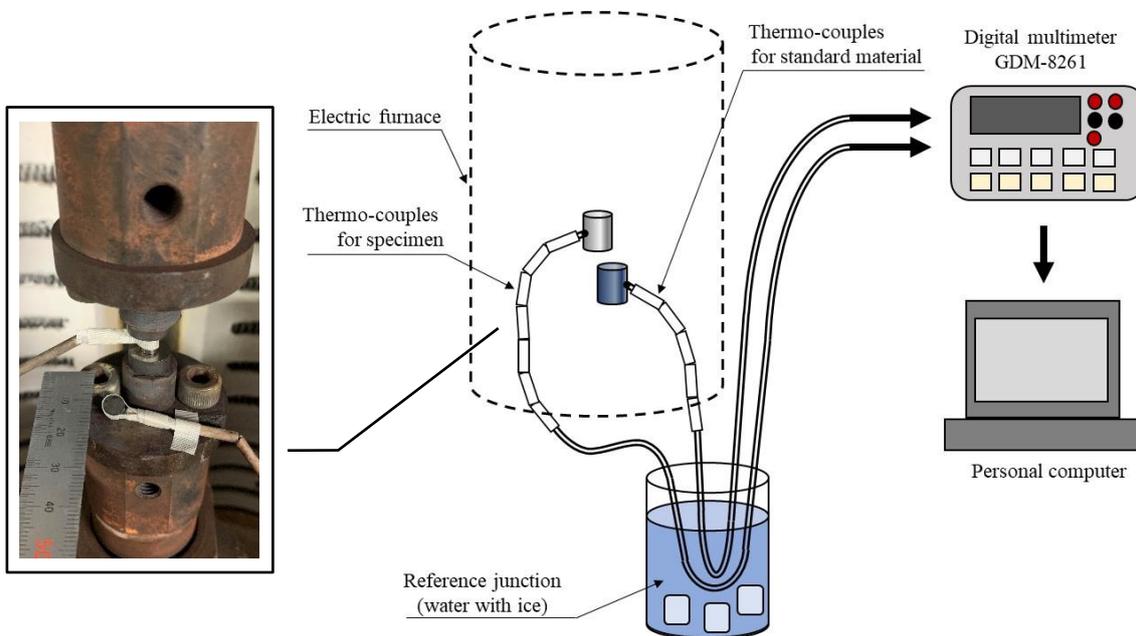


Fig. 3-10 Method of temperature measurement.

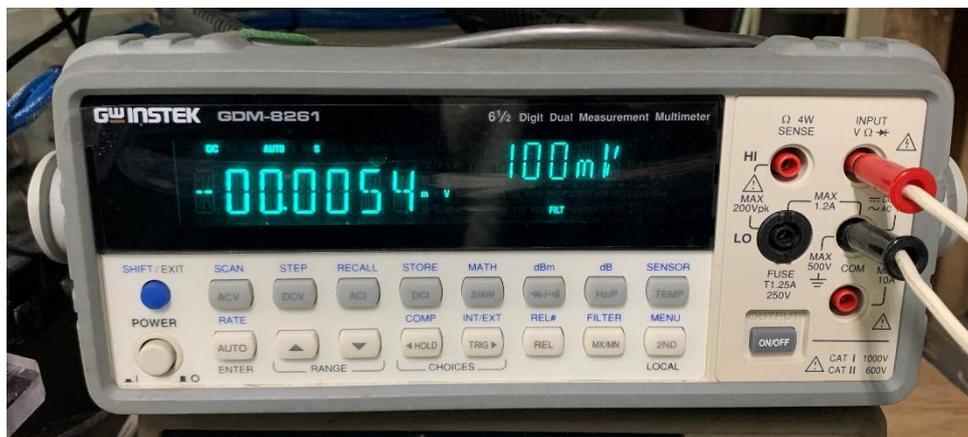


Fig. 3-11 Digital multimeter GDM-8261.

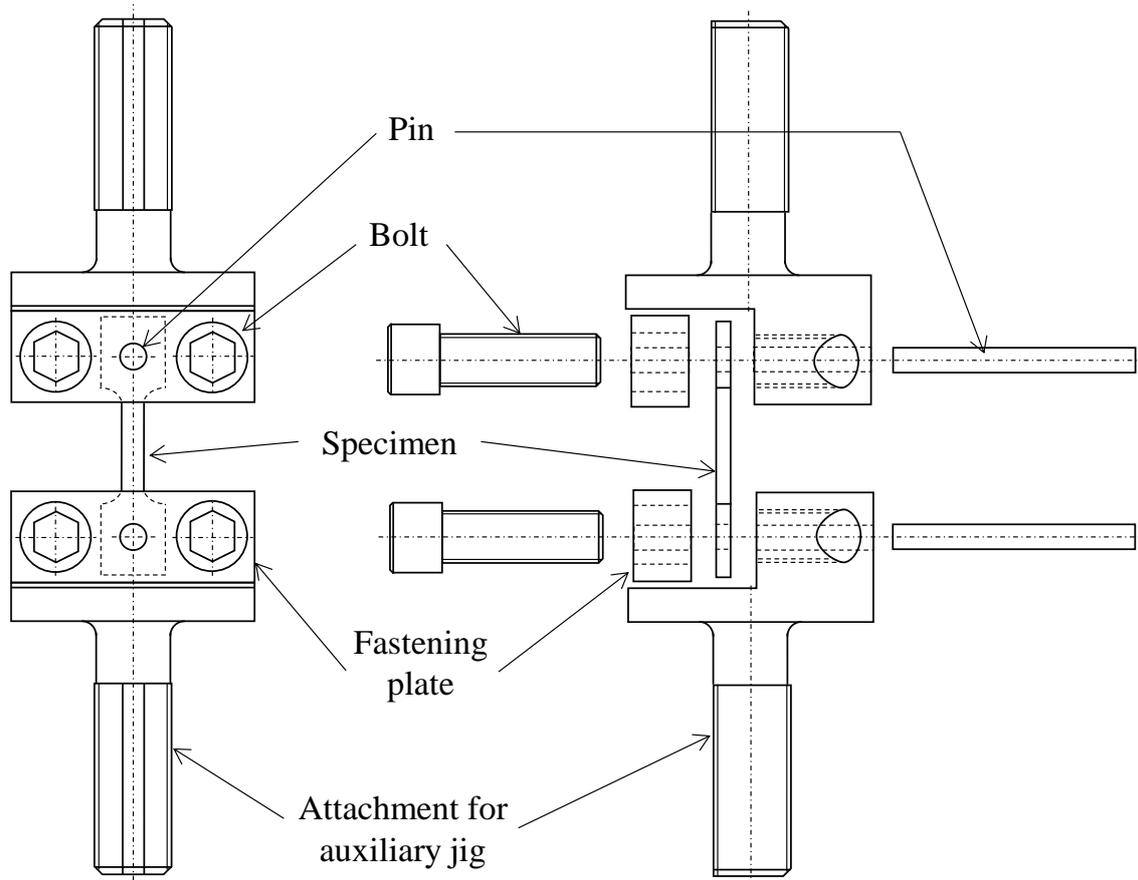


Fig. 3-12 Structure of jig for tensile test.

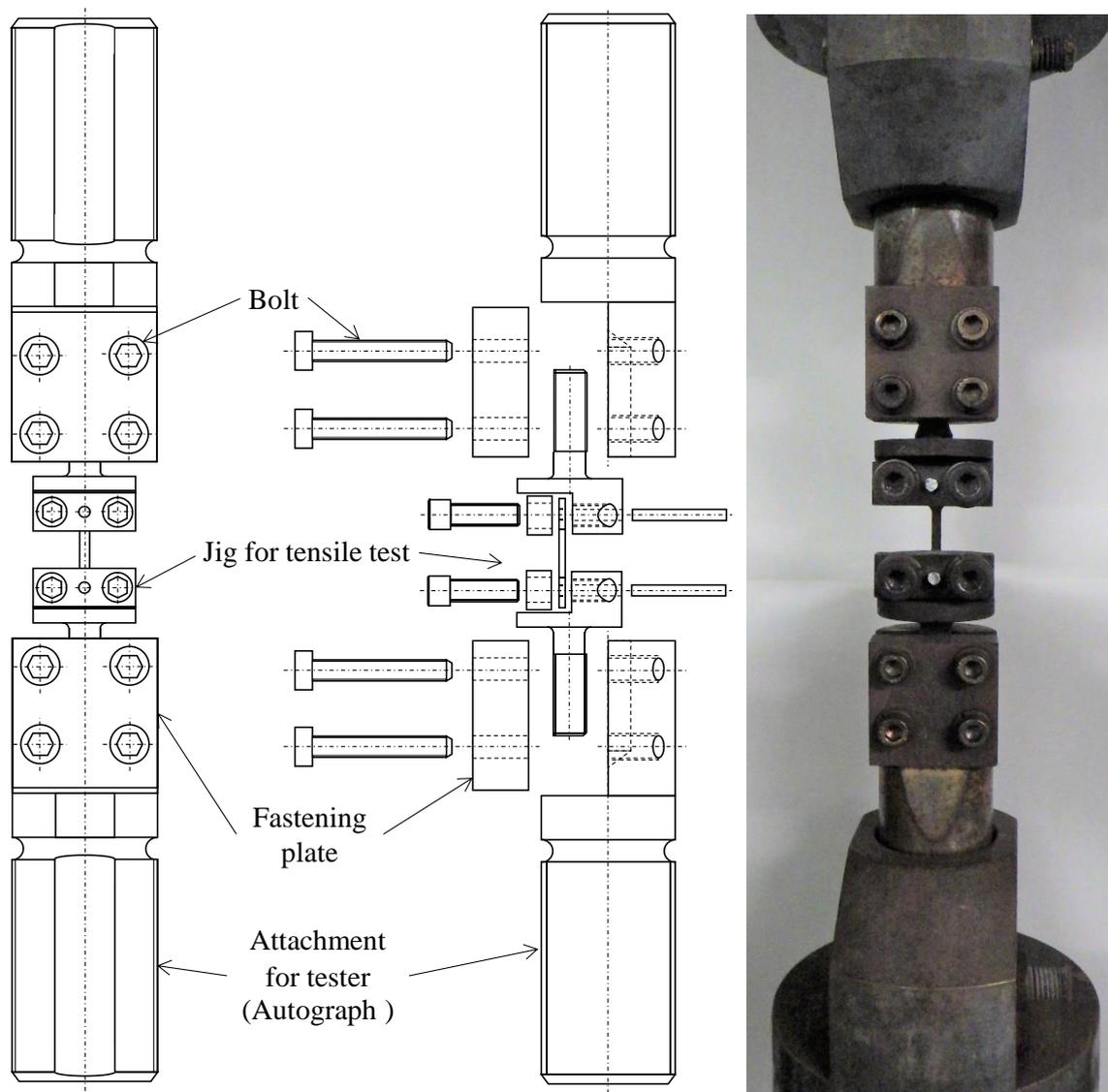


Fig. 3-13 System for tensile test and appearance.

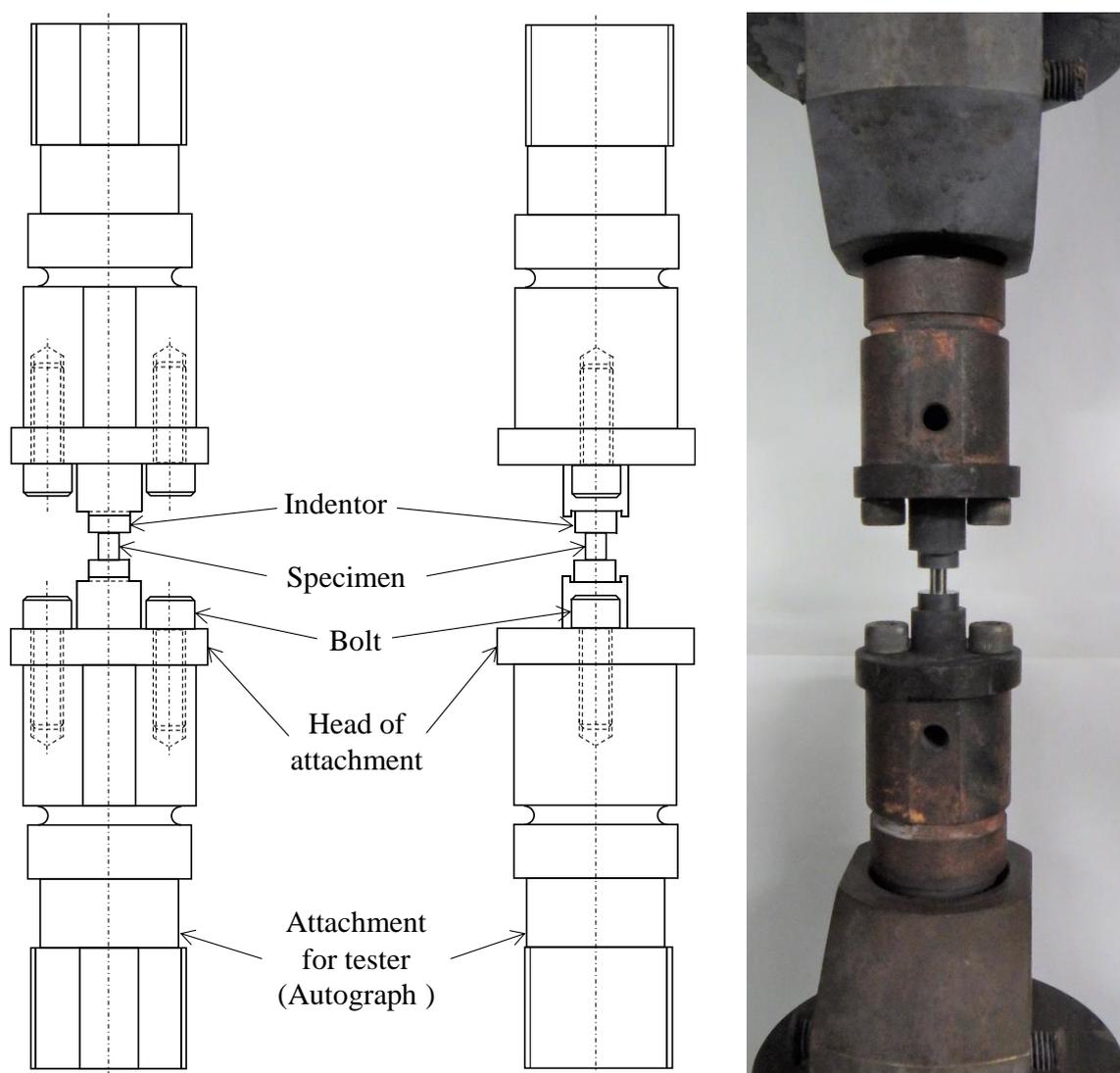


Fig. 3-14 System for compressive test and appearance.

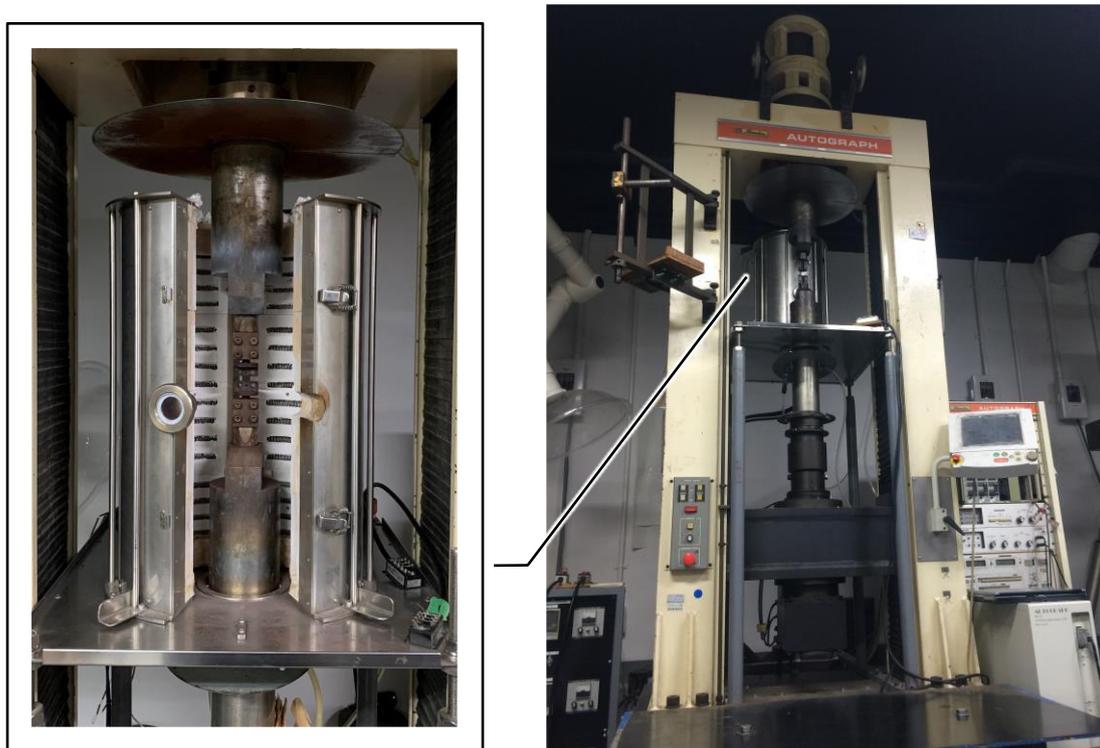


Fig. 3-15 Mechanical testing machine Autograph AG-10TC-IR.

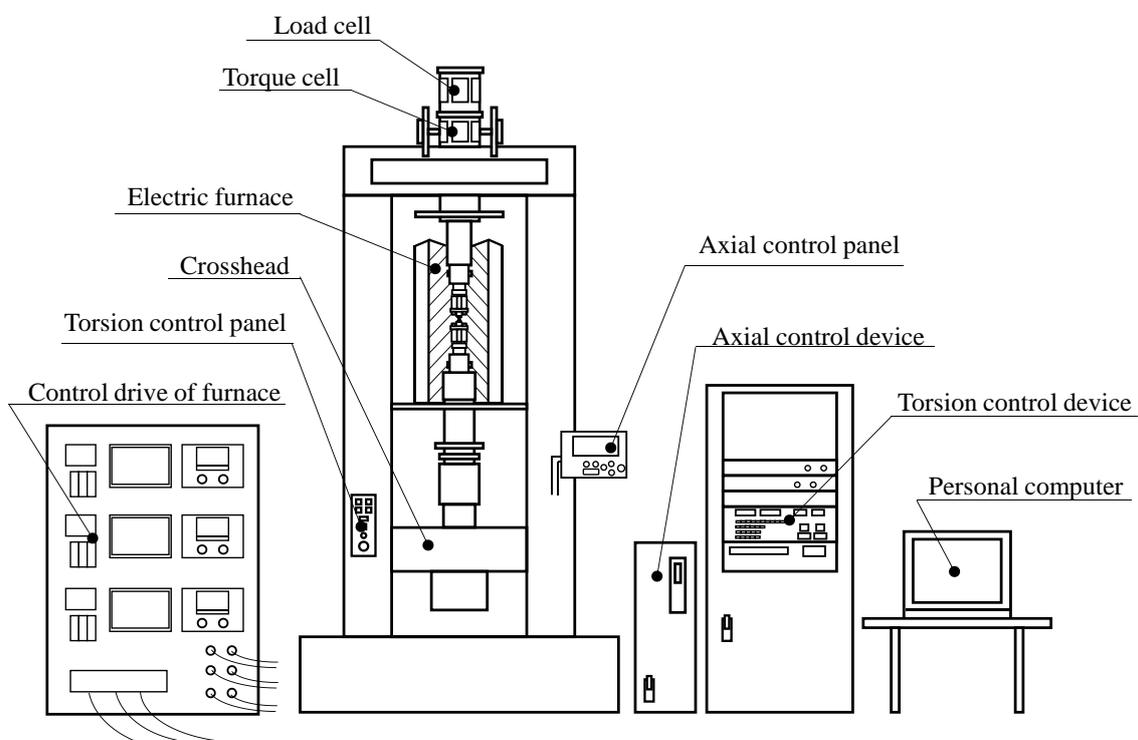


Fig. 3-16 Autograph AG-10TC-IR system.

## 第4章 実験結果

本研究では、力学的負荷の作用下におかれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスを加熱したときの機械的性質の変化を明らかにすることを目的とした。実験により、試験片に作用させた応力がおよそ 1000MPa を越える場合と下回る場合で異なる変形挙動が認められた。それぞれの変形挙動について順に述べる。

### 4-1 およそ 1000MPa 以上の応力の作用下における昇温時の変形挙動

一例として、試験片に 1050MPa の引張応力を作用させた状態で加熱を行ったときの時間-応力および時間-温度プロファイルを図 4-1(a)に示す。第 1 縦軸が試験片に負荷した応力[MPa]、第 2 縦軸が試験片表面温度[K]、横軸が負荷開始時点からの時間[sec]である。1110sec で応力が目標の 1050MPa に達したのち、1190sec から試験片への加熱を開始した。力学試験中、試験片の熱膨張によって保持している引張応力が若干の低下を生じているが、制御プログラムによって 20MPa 程度まで抑制されている。保持した応力が常温で単軸引張試験を行ったときの破断応力(1460MPa)よりも低いにもかかわらず、加熱過程において、試験片は破壊を生じた。図 4-1(a)の時間-応力プロファイルにおける 1899sec で曲線が途切れているのは (×マーカー)、試験片の破壊を意味している。図 4-1(a)の時間-応力関係の×マーカー以降、すなわち破断時には応力は瞬時にゼロになり、試験片は唐突に破断することが観察された。常温力学試験で破断した試験片およびそれぞれの引張応力下で加熱中に破断した試験片の写真を図 4-2(a)に示す。標線間の破断部近傍の断面の形状(およそ  $2.2 \times 3.2\text{mm}$ )には変化が認められず、ネッキングなどが認められなかった。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの常温における単軸引張や単軸圧縮試験では、最大応力に到達するまで弾性変形し、ほとんど塑性変形を示すことなく脆性的に破壊し、破断面には Mohr-Coulomb 説などの降伏理論から推定されるせん断角が現れることが知られている<sup>(19)</sup>。本実験の破断面には、特徴的なせん断角を持つことが確認された。すなわち、常温における破断応力よりも低い 1050MPa の作用下において、熱を加えていくと、試験片は塑性ひずみを示さずに脆性的に破断した。

図 4-1(a)と同様に、試験片に 1050MPa の圧縮応力を作用させた状態で熱を加えたときの時間-応力および時間-温度プロファイルを図 4-1(b)に示す。圧縮負荷下の加熱では、試験片や治具の熱膨張によって保持している応力が增大するが、制御プログラムによって 15MPa 程度まで抑えられている。引張負荷時と同様に、893sec 以降の昇温過程において、試験片は脆性的な破壊を生じた。1200MPa の圧縮応力負荷下での加熱によって破断した試験片の写真を図 4-6(a)に示す。試験片がせん断角を持って破断していることが確認される。他の圧縮応力条件下での試験においても、1200MPa 負荷下における試験片

と同様の破断面がみられた。走査型電子顕微鏡 SEM (S-2300S, 日立製作所製) を用いて撮影した, 1200MPa の引張負荷下および圧縮負荷下で加熱中に破壊した試験片の破断面の様子を, それぞれ図 4-3(a), (b) に示す。応力状態の違いによらず, 1200MPa の応力下で加熱中に破壊した破断面に葉脈状の Vein パターンが確認された。理論 2-3 節, 2-6 節で述べた通り, 破壊はせん断帯の進展によって生じたものであるといえる。

1050MPa を含め, 本研究で負荷した応力ごとの,  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが破断を示したときの試験片温度のプロットを図 4-4 に示す。引張負荷・圧縮負荷ともに, より大きな応力が作用しているほど, 試験片の破壊する温度が低下していく傾向が認められた。1000MPa 近傍から 1400MPa の応力の作用下の中で, 0.19K/MPa の低下傾向が認められた。この低下傾向は, 応力の増大に伴っておよそ 450K 近傍に漸近していった。バルク金属ガラスの常温強度以上の応力は負荷することができないため, 限界値として点線で示した。また, 低下傾向の漸近線から予測される最大応力近傍での破断点を丸マーカーで示した。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが最大応力 (1500MPa) 程度で生じる破壊が脆性的であるため, 最大応力の作用下で加熱中に破壊する温度は計測できない。ただし, 上記の低下傾向に基づけば, 最大応力近傍の応力の作用下において, およそ 450K 程度の比較的低い環境温度下におかれると,  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは脆性的に破壊しやすくなると考えられる。逆に常温での破断応力の 3/5 程度の 900MPa においても 500K 程度まで加熱されるとカタストロフィックに破断する可能性が高いことが示された。

### 4-2 およそ 1000MPa 以下の応力の作用下における昇温時の変形挙動

試験片に 600MPa の引張応力を負荷し, 応力を一定に保持した状態で加熱したときの時間-応力および時間-温度プロファイルを, 例として図 4-5(a) に示す。時間-応力プロファイルにおいて, 図 4-1(a) と同様に, 加熱過程で熱膨張による若干の応力低下の傾向を示したのち, 試験片表面温度が 620K に達した 1899sec 時点において, 時間に対する応力の低下傾向が速くなり, 時間-応力関係が屈曲した。ただし, 図 4-1(a) においてあらわれた瞬間的な応力の低下よりもはるかに遅く, 低下しつつも正の応力が維持されているため, 試験片は破断していない。すなわち, 本来, 同じ荷重状態を維持しようとしている力学試験機の制御プログラムによる制御速度が追い付かなくなるほど試験片は急激な軟化を示した。そののち, 300MPa (702K) 近傍で急激に応力が低下し, 破断した。それぞれの引張応力下で加熱中に塑性変形を生じた試験片の写真を図 4-2(b) に示す。試験片の破断部付近の断面積は大幅に細くなり, 顕著なくびれを示していた。すなわち, 約 1000MPa 以下の引張応力の作用下において,  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは塑性変形を生じている。また, 負荷した応力が小さくなるほど, 試験片の伸びは大きくなる傾向があった。ただし, 300MPa 負荷時の試験片は, 材料の軟化挙動が確認された直後

に試験機の制御を停止させたために伸びが小さくなっている。図 4-5(a)において 300MPa 以降に生じた応力の急激な低下は破断によるものである。ただし、620K に達した 1899sec における時間-応力関係の屈曲は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが破壊の応力よりはるかに低い 600MPa の応力に耐えられずに降伏したことを意味している。また、この降伏した温度は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが過冷却液体状態になるガラス転移温度よりも 60K 低い。

図 4-5(a)と同様に、600MPa の圧縮応力のもとにおかれた試験片に加熱を行ったときの、時間-応力および時間-温度プロファイルを図 4-5(b)に示す。図 4-1(b)と同じく、加熱過程で熱膨張による 35MPa 程度の応力の増加を生じたのち、試験片表面の温度が 636K に達した 2741sec 時点において、一定に保たれている応力が低下していく現象が見られた。力学試験機のクロスヘッドは、加熱開始直後から 2874sec にかけて、熱膨張による圧縮応力の増大を緩和する方向にほぼ一定の速度で移動しているため、2741sec 時点での応力の低下はクロスヘッドの移動方向の反転などによるものではなく、試験片が軟化することによって生じたといえる。応力の低下開始以降、引張負荷の作用下と同じく、力学試験機の制御プログラムによる制御速度が追い付かなくなるほど試験片は急激に軟化していった。その後 3453sec 時点で、クロスヘッド移動量があらかじめ設定された限界値を越えたため、力学試験機の制御プログラムによる動作が停止された。それぞれの圧縮応力下で加熱中に塑性変形を示した試験片の写真を図 4-6(b)に示す。600MPa の圧縮応力の作用下で、試験片は元の全長の 35%程度まで圧縮され、巨大な塑性ひずみを示した。圧縮負荷の作用下において  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは破断を示さず、塑性変形を生じた。また、引張負荷下と同様に圧縮試験片についても、負荷した応力が低くなるにつれてひずみ量が増大する傾向があった。

それぞれの応力ごとの、試験片が軟化を示しはじめたときの試験片温度のプロットを図 4-7 に示す。外力の作用下での加熱によって試験片が軟化を示した温度は、無負荷時のガラス転移温度よりも低くあらわれた。本章 4-1 節で述べた破壊挙動と同様に、負荷した応力が増大するほど、軟化を示した温度がより低温化する傾向が認められた。無負荷時のガラス転移温度を基点として、引張応力の作用下では最大で 0.10 K/MPa、圧縮負荷の作用下では最大で 0.06 K/MPa 低下した。引張負荷下における  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが軟化を生じ始める温度は、圧縮負荷下と比較してより低くあらわれ、作用している応力の増大に伴う軟化開始温度の低下傾向が大きくあらわれた。すなわち、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは、単軸引張負荷の作用下の方が、より低温で塑性流動を生じることを意味している。

以上の結果については、金型鋳造法によって製造された  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス（株式会社 BMG 製）試験片についても同様に認められた。1450MPa の応力を負荷した試験片は脆性的な破壊を示し、600MPa 負荷下の試験片には軟化挙動が確認された。図 4-1、図 4-5 に示した高圧射出成形法<sup>(17)</sup>において製造された  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金

属ガラス（アダマンド並木精密宝石製）の破壊および軟化の開始温度と、金型鑄造法<sup>(17)</sup>によって製造された同組成材料の破壊および軟化開始温度との比較を図 4-8(a), (b)に示す。高圧射出成形法によって製造された  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスと比較して、金型鑄造法で製造された材料の方が、破壊時の温度は高くあらわれた一方で、軟化開始温度は同程度であった。

### 4-3 熱応答

一例として 600MPa の圧縮応力作用下における示差温度のグラフを、図 4-9 に示す。縦軸が試験片と標準物質の温度差を試験片の質量で除した値[K/g]、横軸が時間[sec]である。およそ 850sec から 1900sec 辺りにかけて見られる、およそ 200sec 周期での温度差の変動は、力学試験機のクロスヘッドの移動によって生じたものである。昇温過程において、力学試験機は応力を一定に保つためにクロスヘッドを上下させている。このとき、試験片と熱電対の接触部の位置が微動するために温度の変動が発生している。試験片が 583K に到達した 1912sec において、試験片の温度上昇を標準物質の温度上昇が上回り、温度差が低下する挙動が見られた。そのうち、2200sec 以降、標準物質に対する試験片の温度上昇がより緩慢になり、温度差に急激な低下の傾向が認められた。試験片は電気炉の中心に配置されている一方で、標準物質は炉の内壁に 15mm 程度近い位置に配置されている。電気炉のヒーターとの距離の違いによって、試験片と標準物質それぞれの温度上昇に差が生まれたと考えられる。従って、2200sec 時点からの温度差の大幅な低下は  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの過冷却液体状態への転移にともなう吸熱反応ではないと考えられる。

他の応力条件下での熱応答曲線においても、試験片が力学試験機によって計測された荷重の変動に比べて、試験片表面温度の変化は微弱であり、明瞭な変化は見いだせなかった。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移時の吸熱における温度変化が小さいためであると考えられる。

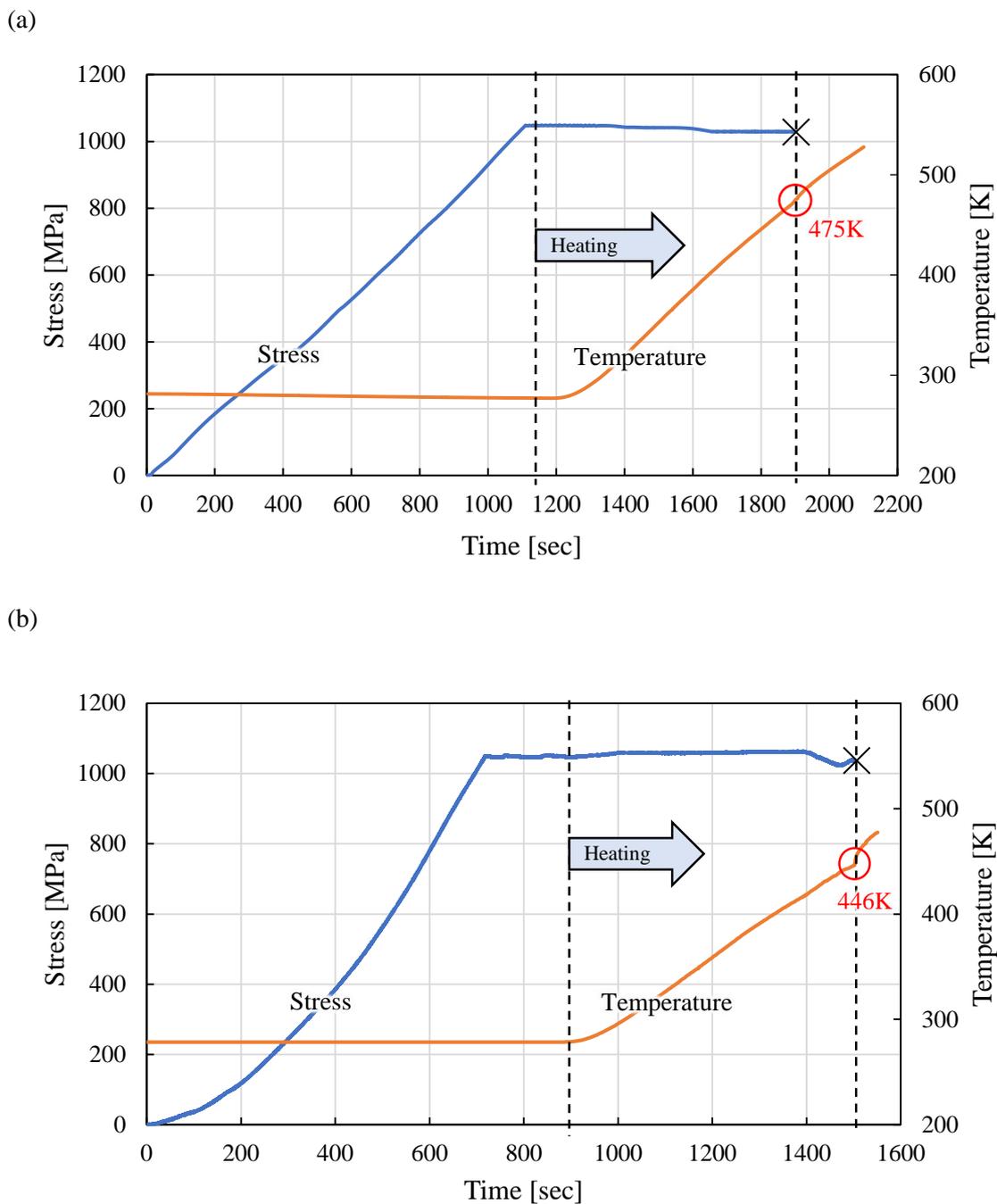


Fig. 4-1 Temperature and stress profiles under higher stress than 1000 MPa; fracture behavior under (a) tensile stress and (b) compressive stress of 1050 MPa.

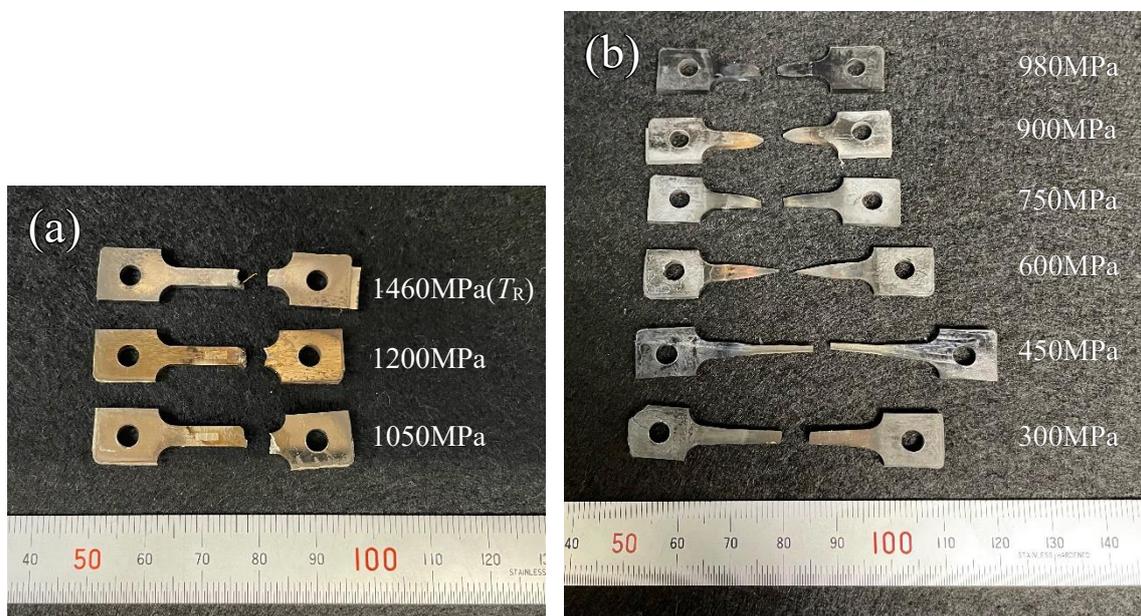


Fig. 4-2 (a) Brittle fractured tensile specimen of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glass under high stress and (b) Plastically deformed tensile specimen under low tensile stress.

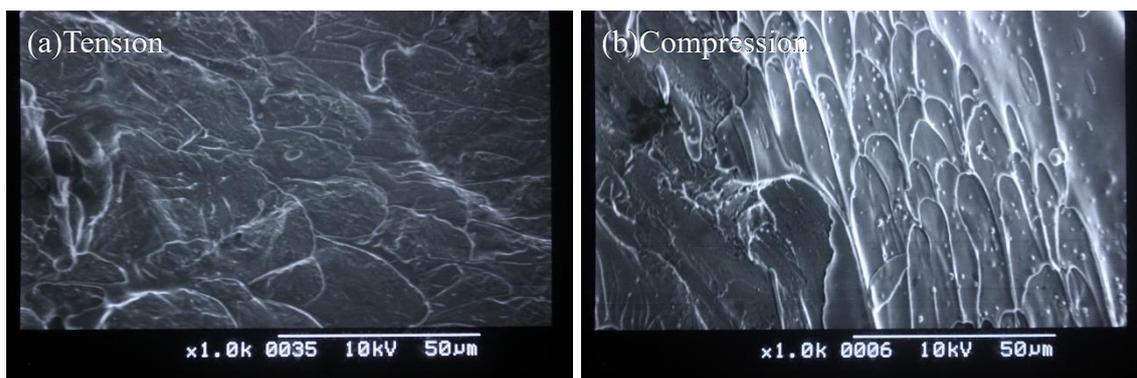


Fig. 4-3 Vein pattern on fracture surface of (a) tensile and (b) compressive specimen by 1200MPa of stress, caused by viscous flow in shear band.

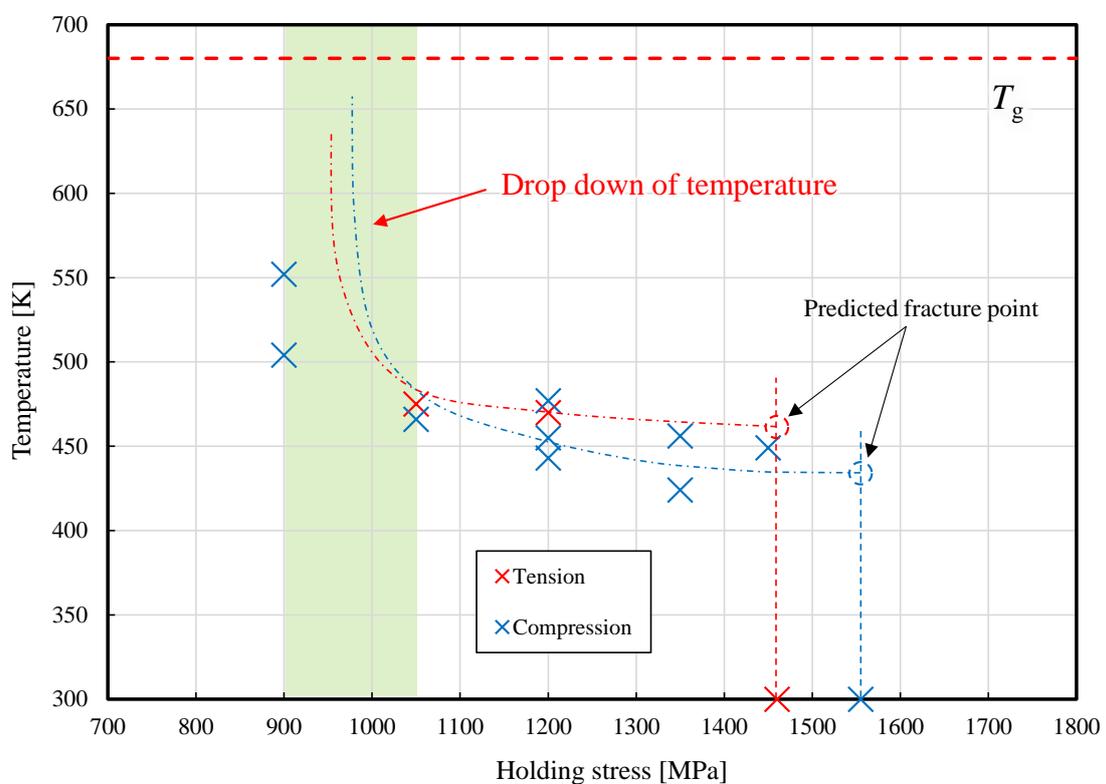
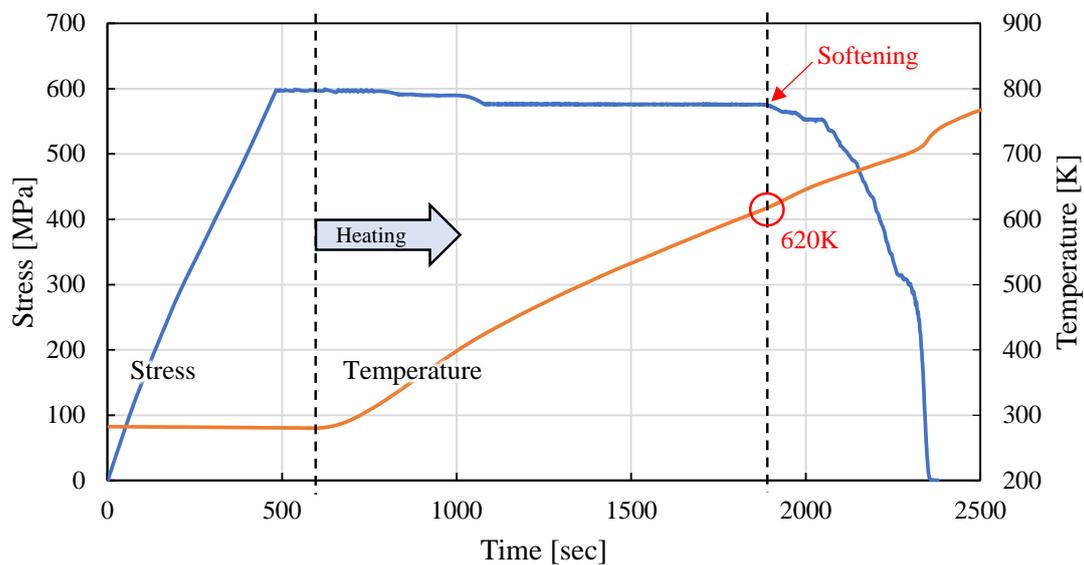


Fig. 4-4 Drop of temperature at which the  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glass fractured.

(a)



(b)

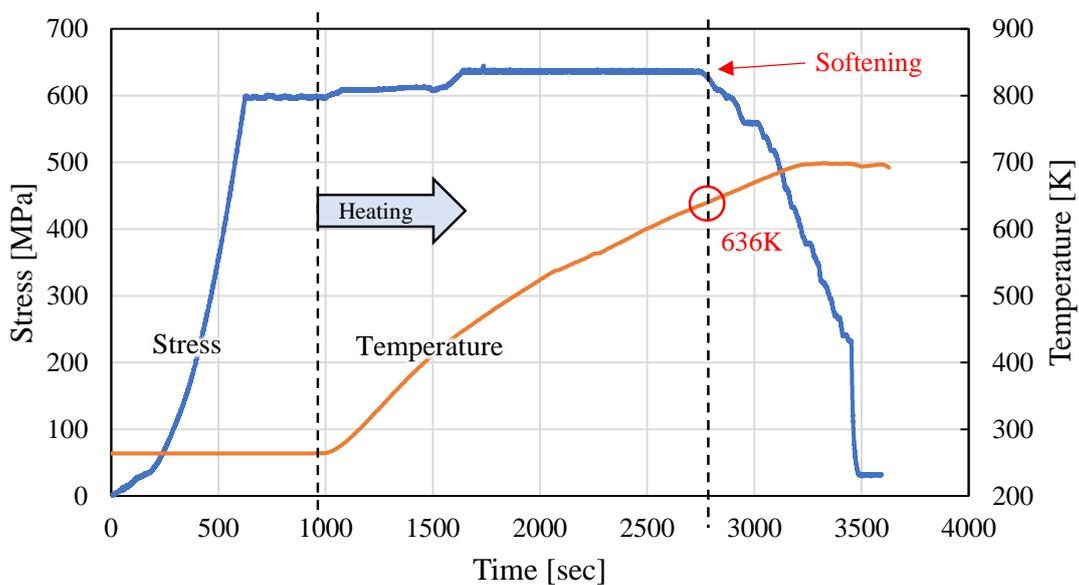


Fig. 4-5 Temperature and stress profiles under lower stress than 1000 MPa; flow behavior under (a) tensile stress and (b) compressive stress of 600 MPa.

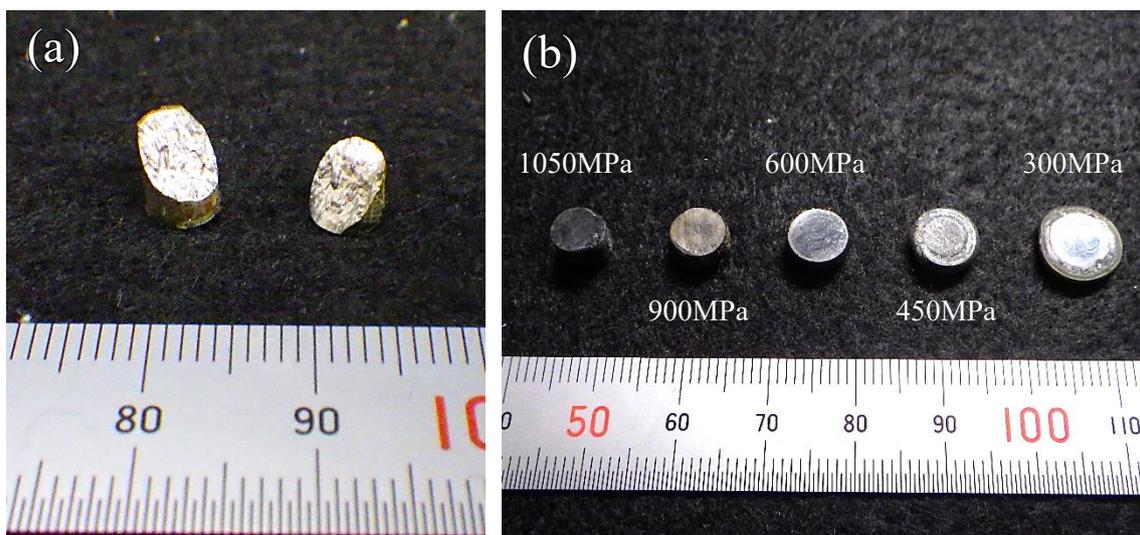


Fig. 4-6 (a) Brittly fractured specimen of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glass under 1200MPa of compressive stress and (b) plasticly deformation under various compressive stress conditions.

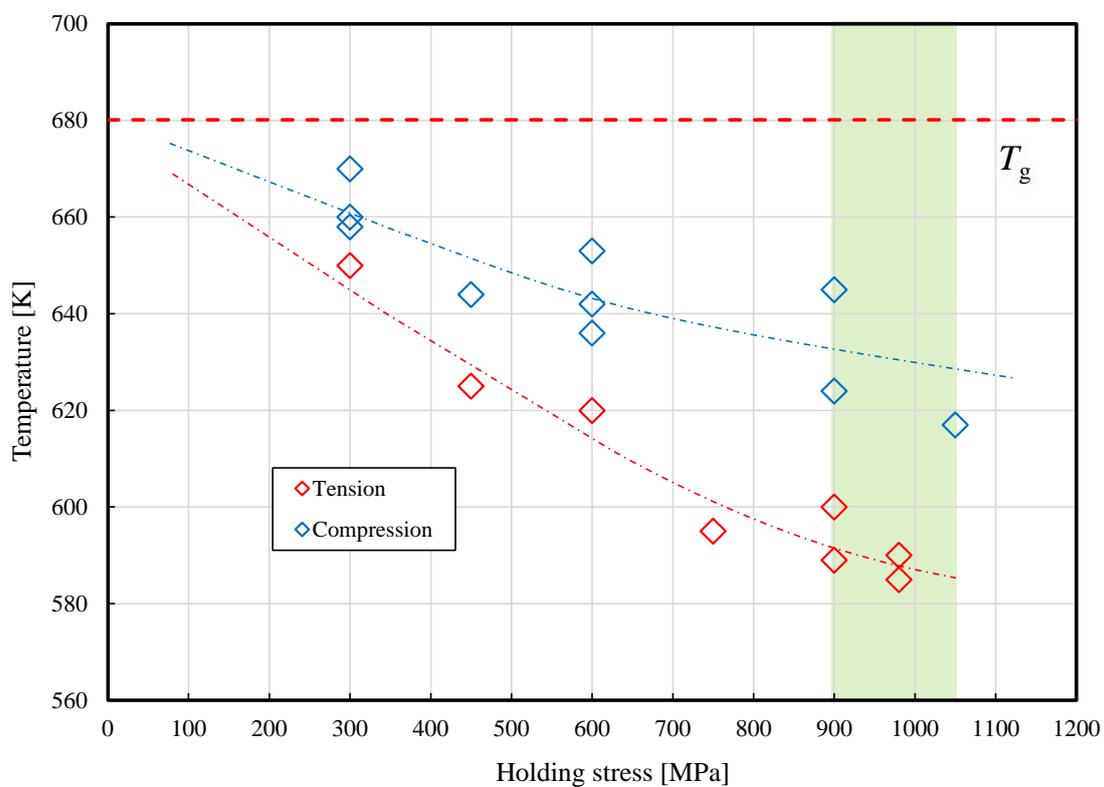
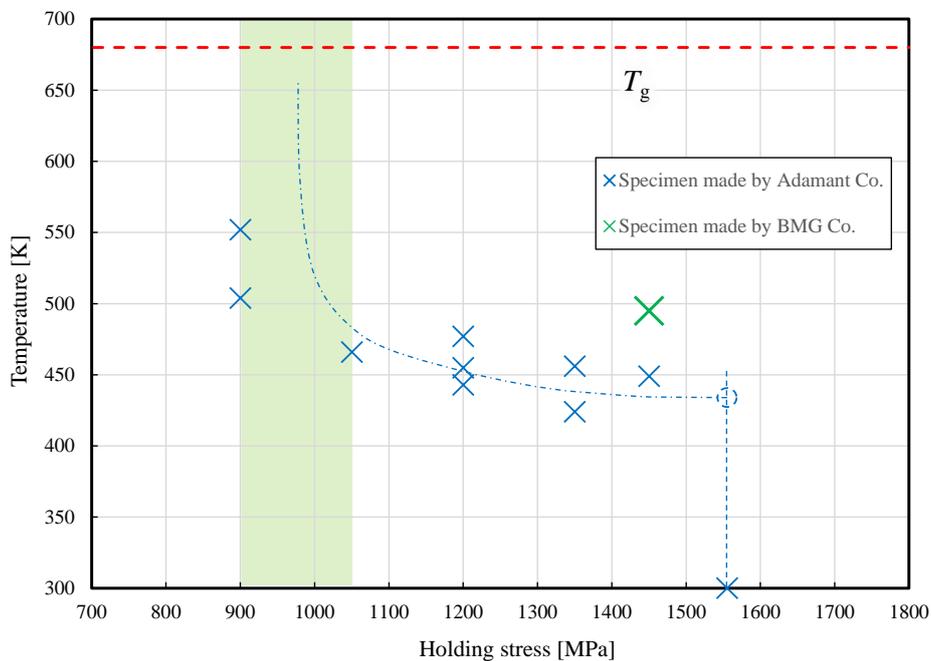


Fig. 4-7 Reduction of temperature at which flow deformation of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  BMG begins under constant stress.

(a)



(b)

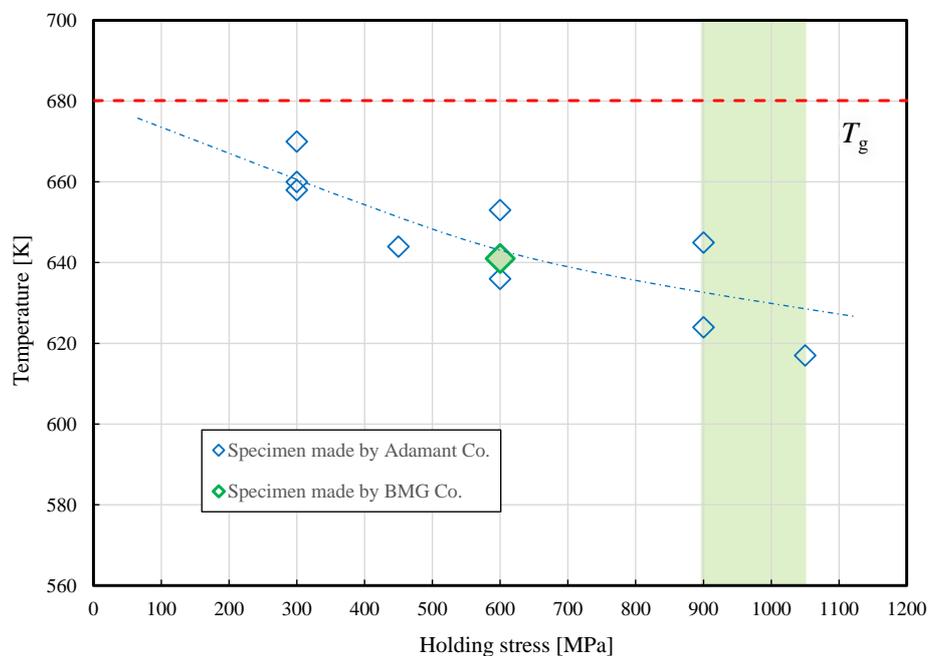


Fig. 4-8 Comparison between bulk metallic glasses produced by different methods; (a) temperature at which fracture behavior occurred under high stress conditions and (b) temperature at which BMG began to cause softening under low stress conditions.

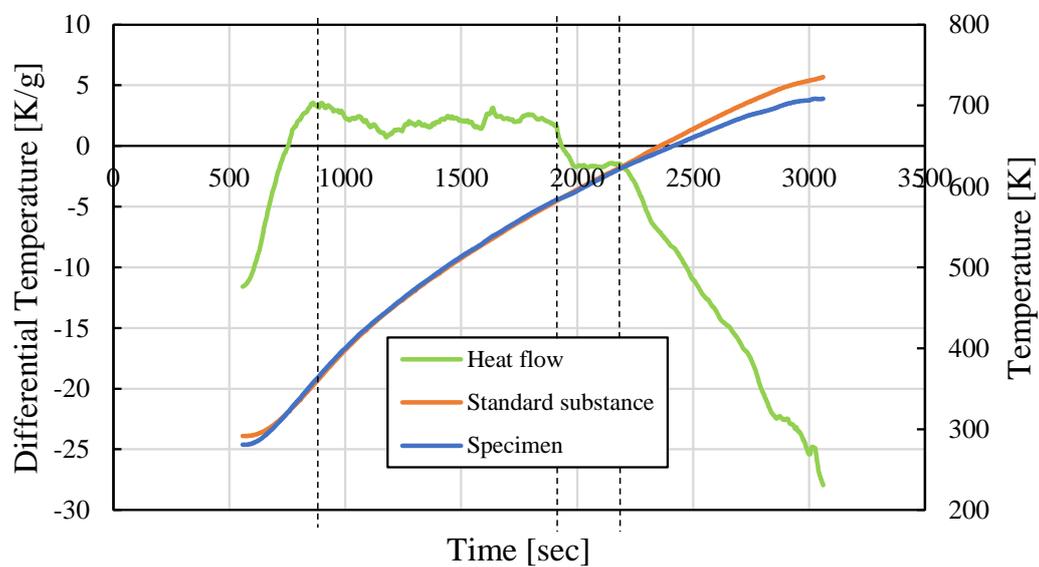


Fig. 4-9 Thermal response of heated specimen under 600MPa of compressive stress.

## 第5章 考察

### 5-1 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスのガラス転移に対する 弾性ひずみエネルギーと熱エネルギーの相補性

熱源の下で加熱された  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは、ガラス転移点から急激に粘性流動特性が増大すると知られている。一方で、ガラス転移温度よりも低い温度域において、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動を示すことが報告されており（理論 2-5 節参照）、 $T_g$  以上の温度で塑性流動を生じるという一般論との相違がみられる。本章 5-3 節で述べるように、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに熱エネルギーとともに力学的なエネルギーが作用したとき、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスは過冷却液体への転移を起こしやすい状態となり、無負荷時のガラス転移温度以下の温度であっても塑性流動による材料の軟化や破壊の挙動を示すと考えられる。

本研究における実験結果では（図 4-4、図 4-7 参照）、破壊及び塑性変形を生じる温度は、作用している応力と強い相関を持っている。すなわち応力の作用下では、塑性流動を生じることができる状態へと  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスを変化させる熱エネルギーの寄与が変化する。高い応力が作用しているほど、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動といった非弾性変形を生じるために必要な熱エネルギーの総量が低下するため、加熱中の軟化による塑性流動の開始温度やせん断帯に集中したずり変形を開始する温度、すなわちガラス転移温度が応力の増大に伴ってより低温化する。従って、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移における熱エネルギーと弾性ひずみエネルギーとの間には、互いが互いを補う相補的な関係があると考えられる。

Donovan や Lewandowski らによる研究では、バルク金属ガラスの破壊は、たかだか数十 nm に集中したせん断帯（Shear Band）における塑性流動として言及されており<sup>(18)</sup>、連続した一つの面内に集中した流動現象として理解することができる。実際に、力学試験で破壊を示したバルク金属ガラスの破断面には葉脈状の Vein パターンがみられ、せん断面においてナノレベルの塑性流動を生じていることが明らかにされている<sup>(19)</sup>。図 4-3 にも示したとおり、本実験において破壊を示した試験片の破断面にも、Vein パターンの存在が確認された。このことから、本実験における試験片についても、せん断帯が局部的に集中することによって生まれた破断面において、塑性流動を生じているといえる。また、加熱中に確認された試験片の軟化挙動については、材料内部の至るところに無数に発生したせん断帯上で微細な塑性流動を起こした結果、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが均質な非弾性変形を生じたものと考えられる。本実験であらわれたこれらの挙動は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの変形を支配するたかだか数十 nm 程度の厚みに集中したせん断帯の進展によるものだと考えられる。

外力による変形によって  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに弾性ひずみエネルギーが蓄えられると、試験片全体にわたってせん断帯になりうる領域が分布する。高い応力の作用下では比較的大きな弾性ひずみエネルギーが蓄積されることによって、材料内部に発生したせん断帯がすべり変形を生じる直前の状態まで活性化される。そこに熱が作用すると、局所的に集中したせん断帯が成長していく。そして、局在化したせん断帯上でマイクロな塑性流動を生じることで試験片の破壊を招くと推測される。一方、低い応力の作用下では、弾性ひずみエネルギーが比較的小さいために、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが破壊を生じるほどせん断帯は局在化しない。せん断帯になりうる領域が全体に広がったのち、熱が作用することで、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス全体に均一に分布したせん断帯上でマイクロな塑性流動を生じ、材料全域にわたって均質に流動を起こすために、塑性変形を招くと考えられる。

理論 2-2 節で述べたように、バルク金属ガラスはガラス転移を生じると、大幅な粘度の低下を生じる。材料の軟化挙動は過冷却液体への転移に伴う塑性流動に起因するものと推測されることから、本実験で観測された材料の軟化開始温度において、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスはガラス転移を起こしていると考えられる。このことから、図 4-7 に示した軟化開始温度を、それぞれの応力条件下における  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移温度と読み替えることができる。力学的な負荷を加えることによって、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移温度を大きく低下させることができると結論付けられる。

実験結果 4-2 節で先述のとおり、高応力領域における破壊挙動と低応力領域における軟化挙動は、製造方法の異なる同組成のバルク金属ガラスにおいても同様に確認された。本研究で確認された材料特性の変化は、Zr 基のバルク金属ガラス全般に共通する挙動であるといえる。

すなわち、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに作用する熱エネルギーと弾性ひずみエネルギーには互いに互いを補い合う相補的な関係があり、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスがガラス転移を起こすために必要なエネルギーの総量における寄与の分量が変化すると推測される。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが破壊や軟化を起こすことは、せん断帯の集中する狭い領域内でナノレベルの塑性流動を生じることに起因しており、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに熱エネルギーとともに弾性ひずみエネルギーが蓄えられることによって、ガラス転移温度が低下すると結論付けられる。

## 5-2 負荷した応力に対する変形挙動

図 4-4, 図 4-7 を同一の平面上に重ねたプロットを図 5-1 に示す。破壊を示した温度の変化傾向については、引張負荷、圧縮負荷でほとんど差がみられなかった。一方で軟化を生じた温度については、圧縮負荷を作用させたときと比較して、引張負荷の作用下

の方が2倍程度、低下傾向が大きい。引張負荷の作用下では、引張軸に対して45°傾いた面に最大せん断応力が作用するとともに、引張の垂直応力が発生する。バルク金属ガラスの降伏や破壊につながる非弾性変形はせん断帯 (Shear Band) に支配される。バルク金属ガラスの降伏が依拠する理論として有力な、Schuh らの提唱する Mohr-Coulomb 説<sup>(20)</sup>においても、せん断応力とともに垂直応力の影響を受けるとされる。バルク金属ガラスのせん断帯は最大せん断応力が作用する面に近接して発生する。すなわち、引張負荷が作用しているとき、最大せん断応力が作用する面は互いに引き離される傾向があり、この面に垂直な方向にはバルク金属ガラスの組成元素の原子同士の距離が離れやすいと考えられる。よって、引張負荷の作用下では、バルク金属ガラスの非晶質構造を構成する原子同士が引き離され<sup>(21)</sup>た大きな自由体積を持ち、バルク金属ガラスが粘性流動を起こしやすい状態にあると考えられる。一方、圧縮負荷の作用下では、最大せん断応力の作用する面に生じる圧縮の垂直応力によって、バルク金属ガラスの非晶質構造を形成している原子間の距離が狭まるために、塑性流動といった非弾性変形が生じにくくなる。引張応力の作用下では  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移に対する熱エネルギーの寄与が大きく低下し、圧縮負荷下よりも塑性流動を生じる温度が低温化しやすくなると考えられる。従って、圧縮負荷時に比べて引張負荷の作用下で、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動を開始した温度がより低下する傾向が認められたと推測される。

5-1 節で述べたように、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの破壊や軟化の発生はせん断帯の伸展に起因し、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに蓄えられる弾性ひずみエネルギーと熱エネルギーは相補的な関係性がある。また、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに予負荷として適切な大きさの弾性ひずみエネルギーを与えることによって、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが流動を生じるために必要な熱エネルギーの分量を低下させることができる。自由体積の増減の違いから、圧縮負荷の作用下に比べて引張負荷の作用下では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動を生じる臨界エネルギーが大きい。よって、引張と圧縮の応力状態の違いで、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動を開始した温度の低下傾向に、2倍程度の差が生まれたと推測される。

### 5-3 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに非弾性変形をもたらす各エネルギーの寄与の比較と効果

引張・圧縮負荷下における実験結果について、試験片が破壊や塑性流動を生じるまでに試験片に与えられた熱エネルギーを

$$Q = mc(T - T_R)$$

(質量  $m$  [g], 比熱  $c$  [J / (g·K)] = 0.35 J / (g·K)<sup>(22)</sup>,  $T_R = 300K$ ) として求め、各実験時の応力条件に達するまでに蓄えられる弾性ひずみエネルギー  $U$  [J] と比較した (図 5-2)。ただし、弾性ひずみエネルギーは各試験における荷重-伸び曲線から微小体積を台形近似

し、和算をとることで求めた。当然ながら、負荷した応力が増大していくにつれて、弾性ひずみエネルギーはほぼ線形的に上昇していく傾向があった。ただし、弾性ひずみエネルギーが最大を示すおよそ 1500MPa のときに、熱エネルギー51.2J に対して弾性ひずみエネルギーの割合は 3.1%と非常に小さい。無負荷状態の加熱のみでガラス転移を生じる 680.1K に到達するまでに与えられる熱エネルギーは 128.9J である。本章 5-1 節において述べた、非弾性変形を開始する温度、すなわちガラス転移温度に対する熱エネルギーと弾性ひずみエネルギーの相補性に対して、本研究における実験結果は、この 3% 程度の弾性ひずみエネルギーが非常に大きな影響を持つことを意味している。

すなわち、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが塑性流動する温度を低温化するために、比較的小さな弾性ひずみエネルギーを予負荷として与える方法が検討される。このことは、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの塑性加工を低エネルギーで行うために有効であると考えられる。さらに、Jiang らは、 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  アモルファス合金の結晶化温度が加圧により 19 K/GPa 上昇することを報告している<sup>(23)</sup>。もし仮に  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスにおいても結晶化温度の上昇が生じることが確認されれば、本研究でのガラス転移温度の低下と合わせて、力学的負荷の作用下における過冷却液体領域の大きな拡大が見込まれ、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの塑性加工が容易になることを示唆している。一方で、作用している応力が大きい場合、たかだか 3% に満たない弾性ひずみエネルギーの影響によって、温度上昇時にカタストロフィックな破壊を生じることが、構造用部材として  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  金属ガラスを使用するとき、材料力学的な応力の考慮とともに環境温度の変化を十分に加味する必要性を示唆している。

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの変形や破壊を支配するメカニズムに対する応力成分の影響を議論するために、今後は純せん断負荷や、垂直応力とせん断応力が同時に作用する複合負荷など、種類の異なる負荷が機械的特性と熱的特性に及ぼす影響についての調査が必要となる。

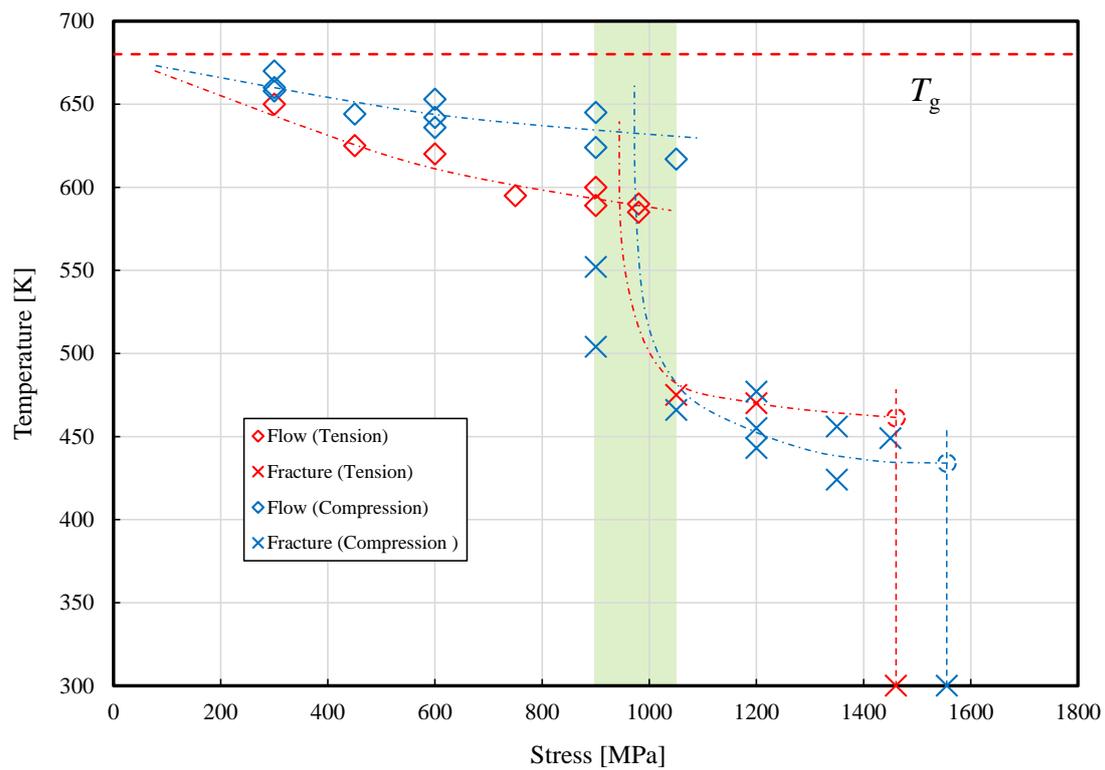
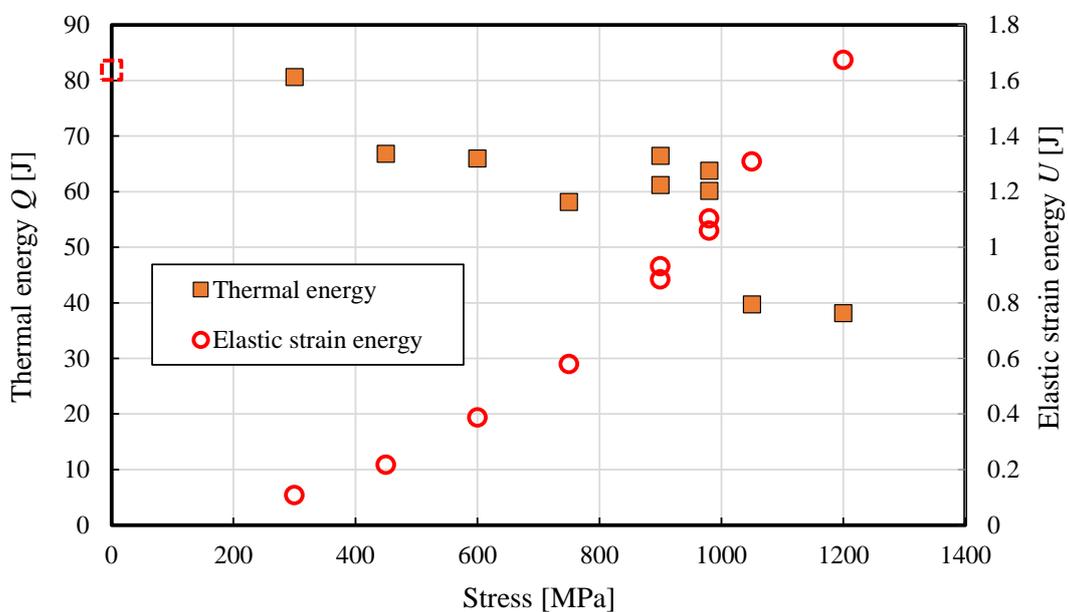


Fig. 5-1 Temperature of fracturing or start of plastic flow of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glass under various stress condition.

(a)



(b)

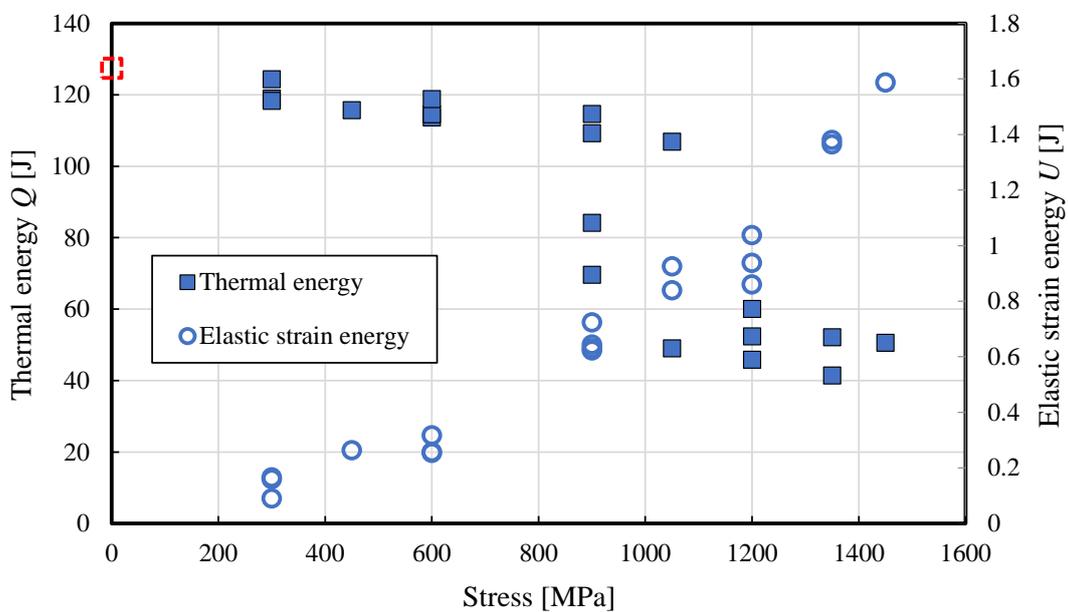


Fig. 5-2 Comparison between thermal and elastic strain energy of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glass under various stress and temperature condition; (a) tension and (b) compression.

## 第6章 結言

本研究では、力学的負荷下におかれた  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが環境温度の変化を受けたときの機械的性質と熱力学的挙動を明らかにすることを目的とした。一定の力学的負荷を作用させた試験片に、加熱を行ったときの変形挙動と吸熱挙動を調査した。

実験により、以下の結果が得られた。

1.  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスにおよそ 1000MPa 以上の引張応力および圧縮応力を作用させたとき、破断応力に満たない応力にも関わらず、試験片が脆性的に破壊する挙動が見られた。破壊を生じた温度は、負荷した応力と強い相関を持っていた。予負荷が増大するに従って破断する温度は低下していく傾向があった。
2.  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスにおよそ 1000MPa 以下の引張応力および圧縮応力を作用させたとき、無負荷時のガラス転移温度 (680.1K) に満たない温度で試験片は塑性流動による軟化を生じた。軟化を生じ始める温度には、負荷した応力との強い相関があった。予負荷の増大に伴って、軟化開始温度は低温化していく傾向があった。
3. 製造方法が異なる同組成材料の圧縮負荷試験においても、加熱過程での破壊挙動および軟化挙動が認められた。力学的負荷の作用下における加熱によって確認されたこれら 2 つの挙動は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラス全般に共通する特性であると言える。
4. 高応力作用下における、負荷した応力に対する  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが破断した温度の低下傾向は、引張負荷下と圧縮負荷下で差が見られなかった。
5. 低応力作用下で  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスが軟化を生じ始める温度の低下傾向は、引張負荷の方が圧縮負荷下よりも低くあらわれた。無負荷時のガラス転移温度を基点として、軟化を開始した温度は、引張負荷時に最大 0.10 K/MPa、圧縮負荷時に最大 0.06 K/MPa 低下した。引張負荷の作用下では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスを構成する原子同士が引き離された大きな自由体積を持ち、粘性流動を起こしやすい状態にあると考えられるため、圧縮負荷下と比較して引張負荷下で、応力に対する軟化開始温度の低下傾向が大きくあらわれたと推測される。

6.  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移現象における熱エネルギーと弾性ひずみエネルギーには互いを補い合う相補的な関係があると考えられる。それらは  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのせん断帯の挙動を介して関連付けられるものと推定される。高応力領域における加熱では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの内部に局所的に集中したせん断帯で塑性流動を起こすために、脆性的な破壊を生じると推測される。一方で、低応力領域における加熱では、せん断帯が局在化することなく材料全体に均一に分布し、せん断帯上でミクロな塑性流動を生じるために均質な非弾性変形を生じると考えられる。いずれの場合も応力の増大とともに、せん断帯の挙動に対する熱エネルギーの寄与は減少する。
7. 外力による変形で  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスに蓄えられた弾性ひずみエネルギーは、熱エネルギーの3%程度であった。このごくわずかなエネルギーの寄与が、熱・力学的負荷の作用下における  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの機械的応答を大きく変化させることが明らかとなった。
8. 低応力領域で材料軟化を生じ始めた温度において、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスはガラス転移現象を生じていると考えられ、外力を作用させることによって  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスのガラス転移温度を低下させることができると結論付けられる。

以上の結果は、使用環境温度がガラス転移温度以下であっても、構造用部材として使用されたバルク金属ガラスに破壊や塑性変形が生じることを意味しており、機械構造用材料としての実用化が期待される  $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$  バルク金属ガラスの使用条件を決定する上で、重要な指針を提示するものである。

## 参考文献

- (1) 山田昌弘, 山崎徹, 横山嘉彦, “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塑性依存性”, 日本金属学会誌, 第 78 卷第 2 号, 90-97, (2004).
- (2) 吉川高正, 徳田正孝, 稲葉忠司, “Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> バルク金属ガラスの熱間塑性変形による強度特性の変化”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 56, No. 2, pp. 171-177, (2007).
- (3) H.J. Jin, X.J. Gu, F. Zhou, K. Lu, *Compression stress induced flow temperature reduction in a bulk Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub> metallic glass*, Scripta Materialia, Vol. 47, pp. 787-791, (2002)
- (4) 春山修身, 澤田裕幸, 吉川和宏, 川又透, 横山嘉彦, 杉山和正, “Zr 基バルク金属ガラス中の $\alpha$ ,  $\beta$ 緩和の静的測定”, 粉体および粉末冶金, 60 卷 5 号, (2013).
- (5) W.G. Zhang, et al., *A comparison of the nucleation and growth of shear bands in Ti and Zr-based bulk metallic glasses by in-situ tensile test*, Materials Science and Engineering A, Vol. 516, pp. 148-153, (2009).
- (6) J.J. Lewandowski and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*, Nature materials, Vol. 5, pp. 15-18, Dec. (2005).
- (7) W.J. Wright, et al., *Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses*, Materials Science and Engineering A, Vol. 319-321, pp. 229-232, (2001).
- (8) 井上明久, “バルク金属ガラスの材料科学と工学”, シーエムシー出版, (2008).
- (9) 中島英雄, “金属ガラスにおける拡散”, まてりあ, 第 41 卷 1 号, p18, (2002).
- (10) 伊藤遼太, “Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> バルク金属ガラスの降伏関数に関する実験的研究”, 三重大学大学院工学研究科修士論文, (2018).
- (11) A. Inoue, W. Zhang, T. Zhang, K. Kurosaka, *High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary systems*, Acta Materialia, Vol. 49, pp. 2645-2652, (2001).
- (12) J.J. Lewandowski, A.L. Greer, *Nature Mater.*, 5, 15-18 (2006).
- (13) 板垣秀幸, “高分子固体の自由体積”, 高分子, 43 卷 6 号, pp. 432-437, (1994).
- (14) C.R. バレット, W.D. ニックス, A.S. テルマン, “材料科学 1”, 培風館, pp. 57-62, 165-174, (1979).
- (15) A. Dębski, et al., *Calorimetric and XRD studies of Ag-rich alloys from Ag-Li system*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 732, pp. 210-217, (2018).

- (16) 齊藤和哉, 鴨志田武, 高萩泰, 青木崇広, 井上明久, 木村久道, “アモルファス合金の応用に関する研究”, 茨城県工業技術センター研究報告, 第 25 号, pp. 14-15, (1996).
- (17) 石田央, 竹田英樹, 山口正志, 喜多和彦, “金属ガラスの精密鑄造技術とその応用”, まてりあ, 第 42 巻 8 号, p585-586, (2003).
- (18) J.J. Lewandowski and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*, nature materials, Vol. 5, pp.15-18, Jan., (2006).
- (19) K. Hajlaoui, et al., *Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis*, Scripta Materialia, Vol. 54, pp. 1829-1834, (2006).
- (20) A.C. Lund and C.A. Schuh, *The Mohr-Coulomb criterion from unit shear processes in metallic glass*, Intermetallics, 12, pp. 1159-1165, (2004).
- (21) 渋谷陽二, 譯田真人, “金属ガラスの機械的特性と変形機構”, Journal of the Society of Materials Science, Vol. 58, No. 3, pp. 199-204, Mar. (2009).
- (22) 春山修身, 澤田裕幸, 辻村浩太郎, “バルク金属ガラス中の低温緩和挙動”, Journal of the Society of Materials Science, Vol. 64, No. 3, pp. 149-155, (2015).
- (23) J.Z. Jiang, T.J. Zhou, H. Rasmussen, *Crystallization in  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  bulk metallic glass under pressure*, Appl Phys Lett, 77, 3553, (2000).

## 謝辞

---

本研究を遂行するにあたって、数多くの方々から恩恵を賜りました。

指導教官である吉川高正准教授には、研究活動を通じて、論理的なモノの考え方や文章の構築方法から実験装置や工作機械の扱い方、研究と向き合うスタンスに至るまで多くのことを学ばせていただきました。至極丁寧かつ熱心にご指導していただき、私の技術者としてのこれからの生活を支える強力な武器を授けてくださいました。心より感謝しております。

また、稲葉忠司教授、馬場創太郎助教授には、本研究についての有益なご教示、ご助言を賜るとともに数多くの知識や技術を授けていただきました。心より御礼申し上げますとともに、ここに敬意を示します。また、研究活動を側面から支えていただいた中村昇二技官に深く感謝いたします。修士論文発表会にて副査を引き受けてくださった河村貴宏助教授にも心より御礼申し上げます。

研究室の先輩方、後輩たちには研究のアドバイスや励ましなど様々な角度から常に支えられてきました。同チームの先輩である柳谷正徒先輩、河野智弘先輩、岩谷拓真先輩、原大貴先輩、山浦優人先輩には研究のみならず、様々な面で助言を頂き、深く感謝しております。また、後輩である田中璃玖君、山田諒君、浦西祐介君、小池郁哉君、ムーンノア君には、ミーティングや実験など数多くの場面でサポートして頂きました。特に浦西君には、共同研究者としてデータの収集、論文執筆や学会発表の面で多大なる協力をいただきました。深く感謝の意を表します。さらに研究室生活を共にした同期である池田智道君、石川燦斗君、一尾魁人君、世古口瞬君、富永怜君、牧野内裕君には、他チームにもかかわらず様々な相談に乗っていただき、充実した3年間を送ることができました。ありがとうございました。

最後に今まで私のことを支えてくださった家族に心からの感謝を申し上げます。

令和4年3月吉日  
服部 祥也