

修士論文

平成 29 年度

Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ 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 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

伊藤 遼太

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	破損と降伏	6
2-6	延性と脆性	6
2-7	薄肉円管の応力状態	7
2-8	降伏理論	8
2-8-1	最大主応力説	8
2-8-2	最大せん断応力説	8
2-8-3	Mohr-Coulomb の破壊基準	8
2-9	自由体積理論	9
2-10	材料の表面分析	10
第3章	実験方法	18
3-1	降伏関数の構築・検証方法	18
3-2	力学試験	18
3-2-1	供試材	18
3-2-2	試験片	19
3-2-3	力学試験条件	19
3-2-4	試験片取付用治具	19
3-2-5	力学試験方法	20
第4章	実験結果	34
4-1	熱量分析	34
4-2	応力 - ひずみ線図	34
4-3	試験片観察結果	35
第5章	降伏関数の構築	41
5-1	降伏理論の推定	41

目次

5-2	温度パラメーターの導入	43
5-3	降伏関数の検証	45
第6章	結言	52
	参考文献	54
	謝辞	56

第1章 緒言

新素材のなかでも現在注目されている材料のひとつがバルク金属ガラス(bulk metallic glass)である。構造用材料として用いられてきた従来の多結晶性金属材料と異なり、バルク金属ガラスは原子配列に長距離周期性をもたない非晶質(アモルファス)構造を有する。また、同様に非晶質構造を有するアモルファス合金よりも熱的安定性が高く、明瞭なガラス転移現象を示す。バルク金属ガラス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、転位や粒界といった欠陥も存在しない。また、高耐食性、低保磁力、高温条件下における優れた塑性変形能や精密転写性といった高い機能を有している。さらに非常に高い弾性限とともに、比較的低い縦弾性係数をあわせもつため、大きな弾性ひずみエネルギーを蓄えることができる。以上のような優れた特性を有するバルク金属ガラスは新しい構造用材料として高く期待されており、高精度・高レンジの荷重センサー機器やマイクロギアといった工業分野への応用開発が進められている。現在までに、Zr 基, Pd 基, Pt 基, Cu 基, Ti 基, Fe 基, Mg 基, La 基などのバルク金属ガラスが開発されてきた。なかでも Zr 基バルク金属ガラスはガラス形成能が高く、機械的性質に優れているため、機械構造用材料として実用化が期待されている。

一般的に、複雑な負荷条件下におかれる機械構造用材料の破損を予測するために、その構造用材料の降伏関数が必要となる。常温でギガパスカルオーダーにおよぶ引張強度を有する $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは、ガラス転移温度まで温度が上昇すると変形抵抗が数十メガパスカルオーダーまで低下する⁽¹⁾。つまり $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは環境温度によって機械的性質が大きく変化する。すなわち、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数は環境温度の影響を大きく受けるものと考えられる。バルク金属ガラスの降伏に関して、これまで多くの研究がなされてきた。Schuh らは、4 原子または 9 原子からなるせん断変形帯の単純なモデルを用いた分子動力学的シミュレーションによって、常温における Cu-Zr 系バルク金属ガラスの降伏関数についての研究を行っている⁽²⁾。力学試験による実験的な研究として、Yoshikawa らは、常温における単軸引張、単軸圧縮、純せん断によって、実験的に Zr 基バルク金属ガラスの破損(降伏)基準を推定している⁽³⁾。また、Gao らは、各種温度条件における圧縮試験結果から、Sr 基バルク金属ガラスの圧縮における降伏応力の温度依存性の数理化を行っている⁽⁴⁾。ある特定の温度もしくは特定の力学負荷条件におけるバルク金属ガラスの降伏を説明できる降伏関数や降伏理論は多いが、任意の温度および力学負荷条件におけるバルク金属ガラスの降伏を説明できる降伏関数に関して実験的手法に基づいた研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、各種温度条件下の複合負荷試験による実験的手法によって温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を目指した。

本論文は以下のとおりに構成されている。第2章でバルク金属ガラスや降伏といった

第1章 緒言

本研究に関わる基礎的な知見を述べる。第3章では $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数を構築するために本研究で行った各種温度条件における力学試験の手法と、降伏関数の構築・検証方法について詳細に述べた。第4章で力学試験の結果を示し、第5章で実験結果に基づいて降伏関数の構築・検証を行った。

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}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 10^3-6K/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 α 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 α 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 α 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 α 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 β 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) という。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⁽⁵⁾。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⁽⁶⁾。
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⁽⁷⁾。

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⁽⁵⁾。

2-4 拡散と粘性⁽⁸⁾⁽⁹⁾

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。

金属ガラスは高温化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 破損と降伏

物体内に大きな応力が生じると、物体は塑性変形、あるいはき裂 (crack) を生じて、ついでには破断 (rupture) する。一般にき裂を生じて破断する現象を破壊 (fracture) という。破壊には至らなくても塑性変形することで十分な機能を失うことを破損 (failure) という。完全弾性の状態を要求するものに対しては、塑性変形の開始を弾性破損 (elastic failure) という。単軸応力状態では材料の降伏点、耐力が弾性破損を決める基準応力になる。

鋳鉄のような脆性材料ではほとんど塑性変形しないで破壊する。ゆえに、破壊と破損は一致すると考えてよい。脆性材料の破壊は、引張力が材料の分子間の結合力より大きくなって破断するので、脆性破壊または分離破壊 (cohesive fracture) という。脆性材料の破断面は垂直応力に垂直である。一方軟鋼のような延性材料では降伏後に大きな塑性変形を起こして破断する。塑性変形はせん断応力によるすべりに起因するので、延性材料の破壊を延性破壊あるいはせん断破壊 (shear fracture) という。以上のように材料の破壊を考えると、破壊が垂直応力によって支配される材料は分離破壊し、せん断応力によって支配される材料はせん断破壊する。

2-6 延性と脆性

力学試験において材料を破損させる場合、試験片に加えられる負荷は材料の破損現象を起こさせる原因、すなわち駆動力である。力学試験における駆動力を普遍的に表すために、通常は破損現象が起こる点あるいは領域の適当な力学状態量を用いる。例えば、無き裂材では応力・ひずみなどを用い、き裂では応力拡大係数・J積分値などが用いられる⁽¹⁰⁾。

破壊という現象も巨視的尺度で定義すれば、もともと連続・一体であった固体が、不連続面、すなわち破面を形成して分離する現象である。一方、原子あるいは分子間隔の尺度で見れば、破壊は固体を形成している原子あるいは分子相互間に働く結合力の切断で起こる。材料の破壊は破壊経路が結晶粒を貫通する粒内破壊と破壊経路が粒界を通る粒界破壊の2つに大別される。粒内破壊はすべりによって起こるせん断型破壊 (shear fracture) とへき開によつて起こるへき開型破壊 (cleavage fracture) にさらに細かく分類される。一般に延性材料の破壊はせん断型破壊であり、脆性材料の破壊はへき開型破壊である。以下に延性破壊過程と脆性破壊過程について説明する。

1. 延性破壊過程(せん断型破壊)

延性破壊とは本来巨視的に大きな塑性変形を伴う破壊を意味する。一般的に延性材料は、介在物などから発生したボイドが応力およびひずみの集中源の働きをして、ボイドの成長・合体を進行させ、最終的にはクラック先端領域での

局所的なくびれによって破壊する。よって、破面はディンプルで覆われ、光沢のないまだらの破面を生じる。一般に延性材料は最大せん断応力が支配的な破壊を生じるため、単軸引張および単軸圧縮において Mohr の応力円より、せん断角は 45° を示す。

2. 脆性破壊過程(へき開型破壊)

へき開型破壊とは、結晶中のへき開面に沿って分離することによって生じる破壊である。低温や塑性変形に対する拘束の大きいなどの条件下において、bcc 金属およびセラミックスにおけるすべり帯阻止端での引張応力は結合応力に達し、結晶中で平均した応力は降伏応力の大きさであるにも関わらず、微視クラックが発生する。bcc 金属では、原子間結合力が最も弱いへき開面と呼ばれる面に沿って、この微視クラックが生じる傾向にある。へき開は、比較的低いひずみにおいて、へき開面に沿って起こるので、破面は結晶粒単体の平面からなり、一般に銀白色の光沢を呈し、電子顕微鏡で見るとリバーパターンと呼ばれる模様が見られるのが特徴である。一般に脆性材料は最大主応力が支配的な破壊を生じるため、Mohr の応力円より、せん断角は 0° または 90° を示す。

また、脆性破壊とは本来巨視的にみて破壊まで塑性変形量が少ない破壊を意味する。巨視的に塑性変形の少ない破壊は、破壊までに吸収されるエネルギーが少なく、かつ構造物中に蓄えられているエネルギーがき裂伝播に費やされることになり、発生したき裂が一瞬のうちに広範囲に伝播してしまうという特徴がある。

以上のように、延性破壊と脆性破壊の区別というものは曖昧に定義されているが、破壊までに生じた塑性変形または加えられた塑性仕事(吸収エネルギー)の多寡を基準として工学的に判断される。平滑材引張試験で、破断伸びが数十%以上であるならば延性破壊、破断伸びが数%であるならば脆性破壊とする目安がある。

2-7 薄肉円管の応力状態⁽¹¹⁾

図 2-4(a)のような、薄肉円管に軸方向応力とせん断応力が同時に作用する場合を考える。円管の軸方向を x 軸、円周方向を y 軸、半径方向を z 軸とすると、 $\sigma_x = \sigma$ 、 $\tau_{xy} = \tau$ 、その他の応力成分は 0 となる。このとき、図 2-4(b)に示すような Mohr の応力円を描くことができる。主応力を Mohr の応力円から求めると

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}\sigma + \sqrt{\frac{1}{4}\sigma^2 + \tau^2}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{2}\sigma - \sqrt{\frac{1}{4}\sigma^2 + \tau^2} \quad (2-1)$$

となる。式(2-1)を用いることによって、 $\tau - \sigma$ 平面における応力状態を主応力平面で表

すことができる。

2-8 降伏理論

2-8-1 最大主応力説⁽¹¹⁾

最大主応力説は物体中のある任意の点において生じる3つの主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ のうちのいずれかが引張臨界応力あるいは圧縮臨界応力に達すれば破損が生じるという説である。

ここで、3つの主応力を $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, $\sigma_1 > 0$, $\sigma_3 < 0$ とし、引張降伏応力を σ_Y 、圧縮降伏応力を σ_Y' とすると、

$$\sigma_1 = \sigma_Y \quad \text{or} \quad \sigma_3 = \sigma_Y' \quad (2-2)$$

のときに降伏し、引張強さを σ_{UTS} 、圧縮強さを σ_{UCS} とした場合も同様に、

$$\sigma_1 = \sigma_{UTS} \quad \text{or} \quad \sigma_3 = \sigma_{UCS} \quad (2-3)$$

のときに破壊する。最大主応力説は一般的に脆性材料の破壊においてよく一致するとされている。

2-8-2 最大せん断応力説⁽¹¹⁾

最大せん断応力説は、Trescaによって提唱され、物体中のある任意の点において最大せん断応力がせん断の臨界応力に達すれば破損を生じるという説である。応力テンソル $[\sigma_{ij}]$ について κ_0 を定数とし、3つの主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ に対して降伏条件は、

$$F(\sigma_{ij}) = \max \left\{ \frac{|\sigma_1 - \sigma_2|}{2}, \frac{|\sigma_2 - \sigma_3|}{2}, \frac{|\sigma_3 - \sigma_1|}{2} \right\} - \kappa_0 = 0 \quad (2-4)$$

と表され、 $F([\sigma_{ij}]) = 0$ のとき物体が降伏する最大せん断応力説は一般的に延性材料の降伏においてよく一致するとされている。

2-8-3 Mohr-Coulomb の破壊基準⁽¹²⁾⁽¹³⁾

土石などで構成される地盤に外力が加わると、地盤内にせん断応力が発生するとともにせん断変形が生じる。外力がさらに増加してせん断変形が大きくなると、すべり面あるいは破壊面に沿ってすべるような破壊が生じる。すなわち、地盤の破壊は主にせん断破壊である。土の破壊基準にはCoulombの破壊基準やMohrの破壊基準が存在する。

土のせん断破壊が土中のある面におけるせん断応力が限界値に達したとき、その面がすべり面となって生じると考えられている。土のせん断強さ τ はすべり面に作用する垂直応力に関係している。図 2-5 に Coulomb の破壊基準を示す。横軸は垂直応力、縦軸はせん断応力である。Coulomb は土のせん断強さについて

$$\tau = \tau_0 + \sigma \tan \phi \quad (2-5)$$

と表した。ここで、 τ_0 は粘着力、 ϕ は内部摩擦角である。式(2-5)は Coulomb の破壊基準線と呼ばれ、直線形状となる。Coulomb の破壊基準では、応力が破壊基準線に達すると土は破壊するとされている。

図 2-6 は Mohr の破壊基準を示したものである。土に対して三軸圧縮試験を行う場合を考える。三軸圧縮試験では最大主応力 σ_1 および最小主応力 σ_2 を計測することが可能であり、 σ_1 と σ_2 から σ - τ 平面上に Mohr の応力円を描くことができる。三軸圧縮試験により得られる複数の Mohr の応力円に対する包絡線 (Envelope) を描くと図 2-6 に示すように曲線が得られる。Mohr の破壊基準は、Mohr の応力円の包絡線を破壊基準線としたものである。すなわち、Mohr の破壊基準は、Mohr の応力円が破壊基準線を超えたときに土が破壊するという理論である。

図 2-7 は Mohr-Coulomb の破壊基準を示したものである。Mohr の応力円の包絡線を直線近似した場合を Mohr-Coulomb の破壊基準という。Mohr-Coulomb の破壊基準における破壊基準線は、クーロンの破壊基準線と同義であるため、Mohr-Coulomb の破壊基準も式(2-5)で表される。すなわち、Mohr-Coulomb の破壊基準は、Mohr の応力円が Coulomb の破壊基準線を越えたときに土が破壊するという理論である。

2-9 自由体積理論⁽¹⁴⁾

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 2-8 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。

2-10 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2-9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。

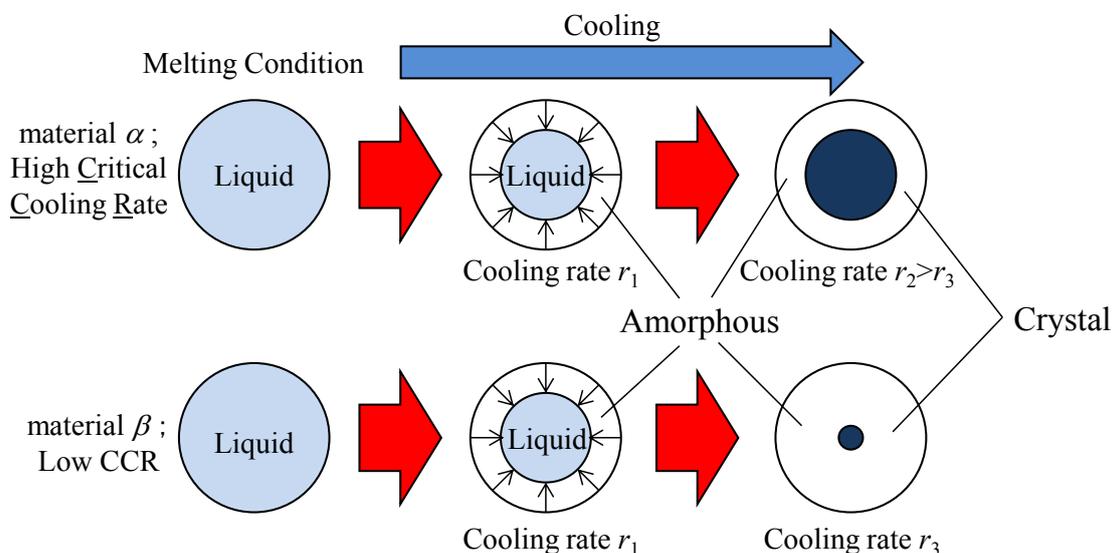
$$n\lambda = AB + BC$$

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 θ および d_{hkl} の関数として表現している。 θ をBragg角と呼び、回折(ビーム)角は 2θ で与えられる⁽¹⁵⁾。結晶性材料の回折ピークの一例として図2-10に $Ag_{80}Li_{20}$ 合金の回折ピークを示す⁽¹⁶⁾。対象が結晶質の場合、数本の鋭いピークが認められる。図2-11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⁽¹⁶⁾。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⁽¹⁷⁾。

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2-12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、安定した状態になろう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)

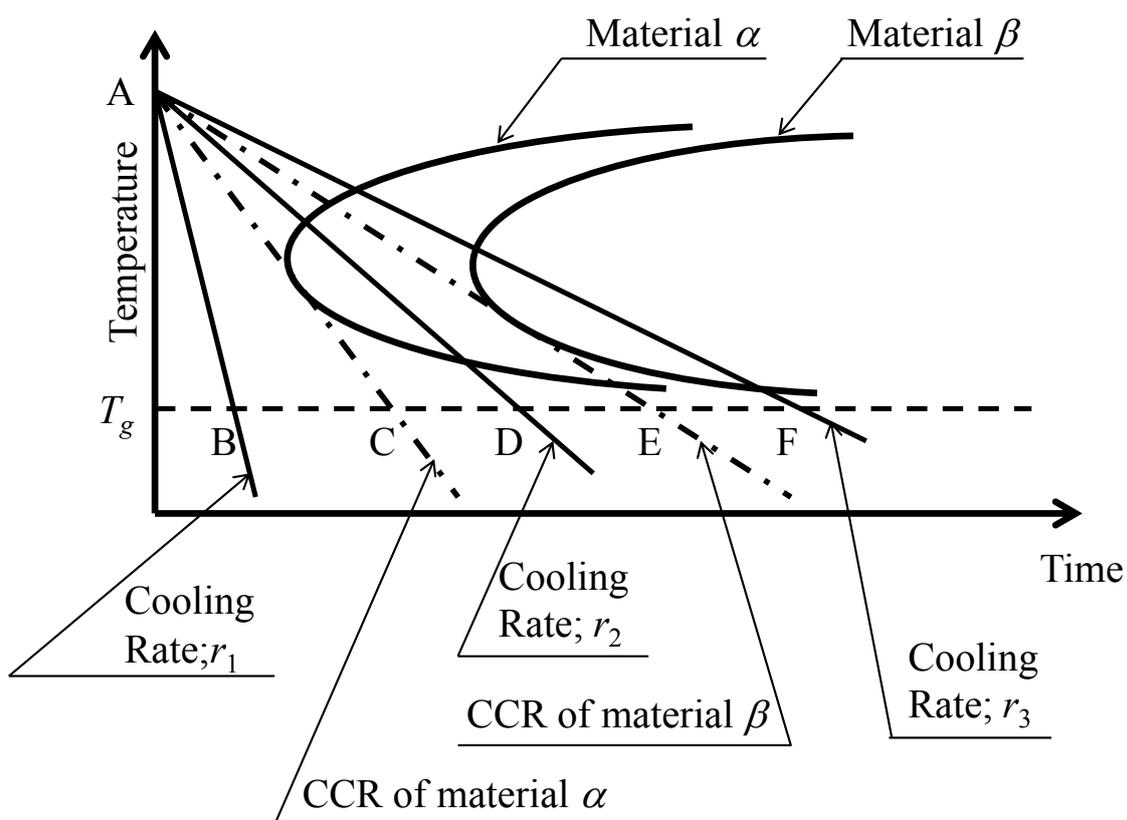


Fig.2-1 (a) Thickening amorphous phase dependent on critical cooling rate of material and (b) TTT curves of materials with high critical cooling rate or low CCR.

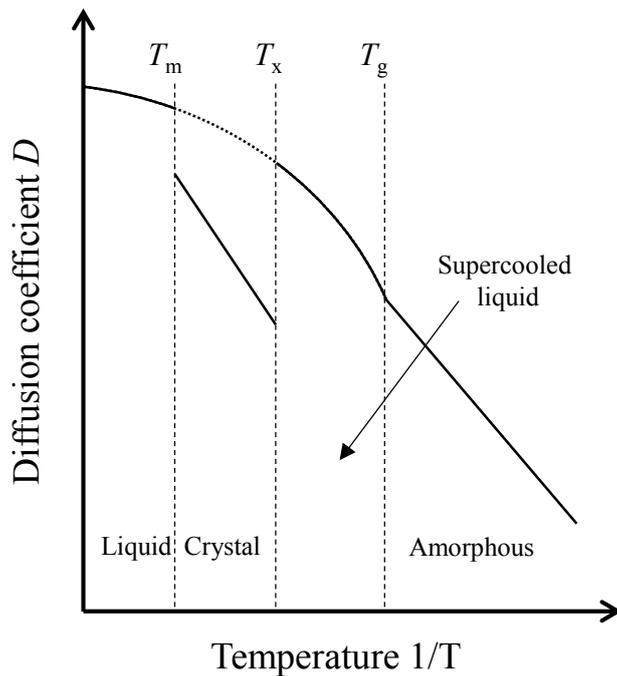


Fig.2-2 Temperature dependence of diffusion coefficient of atoms in metallic glass⁽⁹⁾.

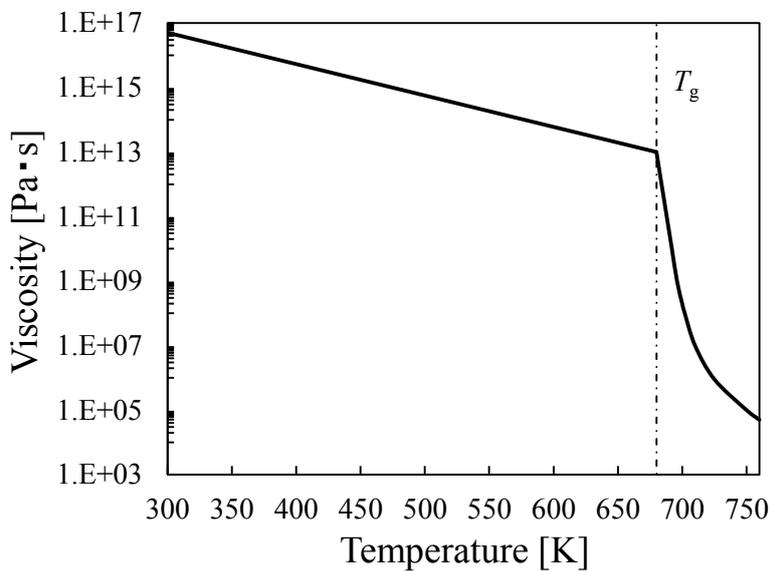


Fig.2-3 temperature dependence of viscosity of the Zr-based bulk metallic glass⁽⁸⁾.

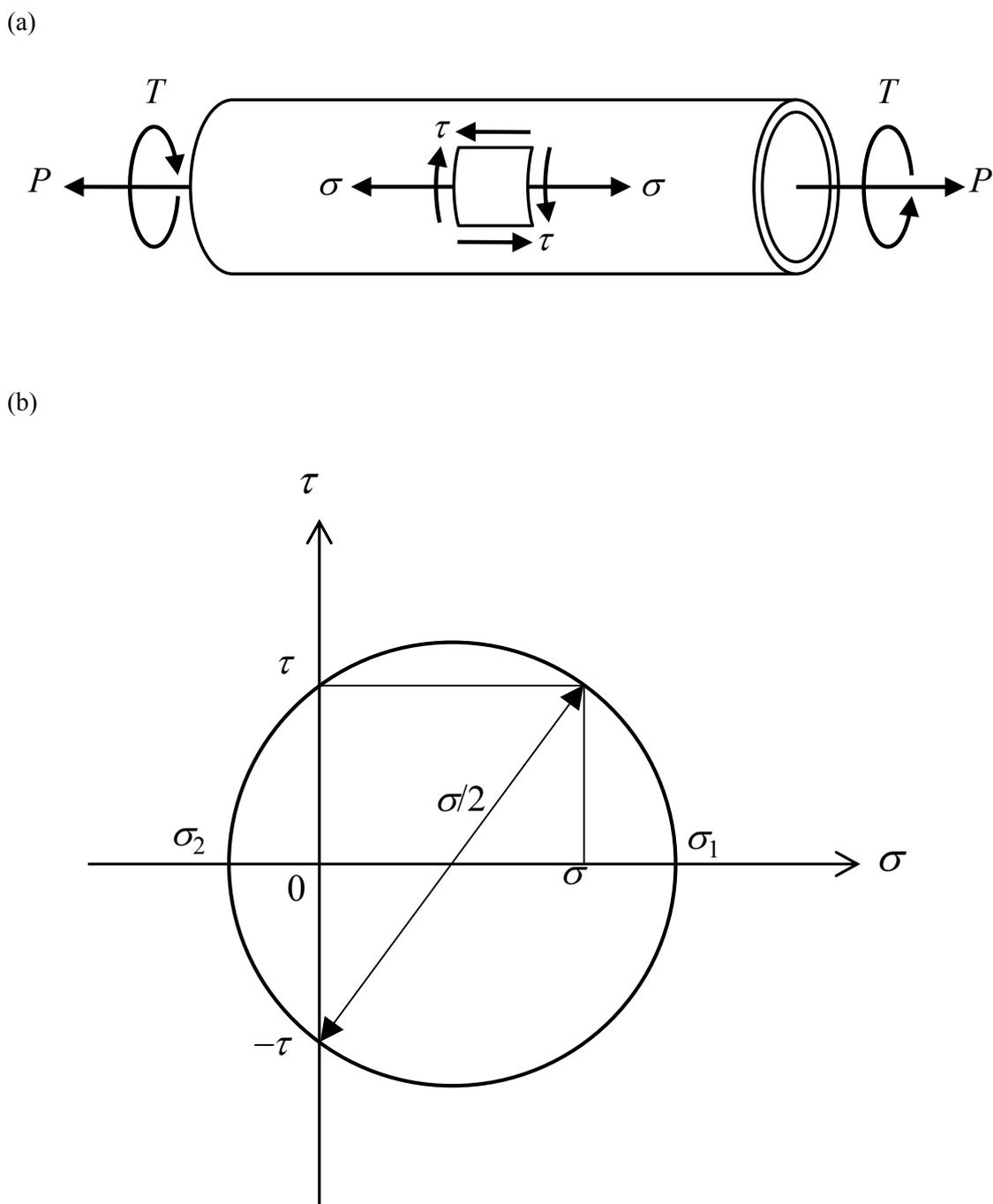


Fig.2-4 (a) Load condition and (b) Mohr circle of thin-walled circular pipe applied axial load and torsional load.

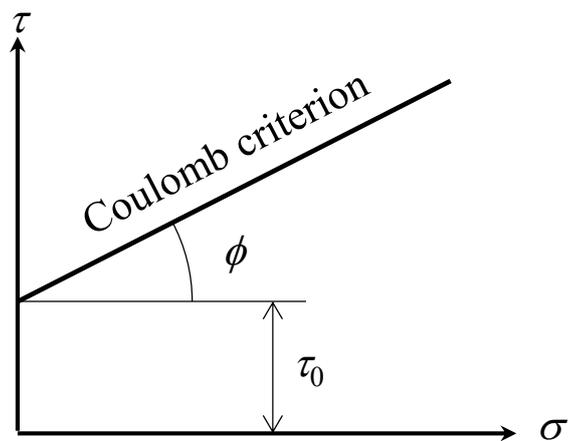


Fig.2-5 Coulomb criterion.

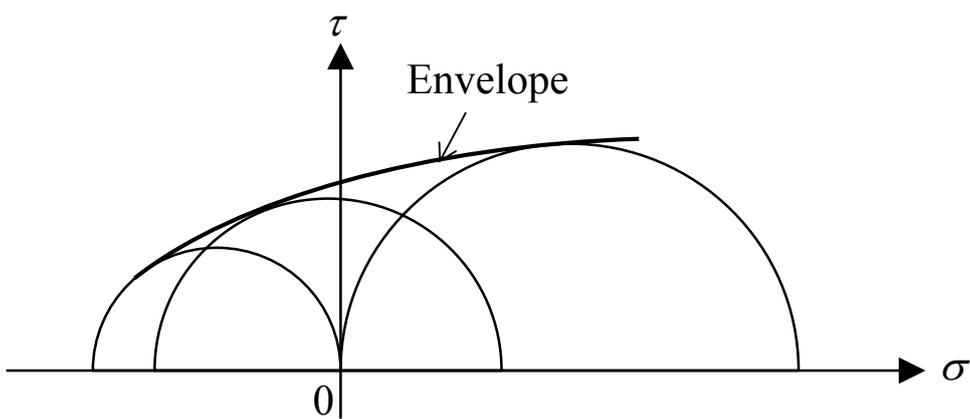


Fig.2-6 Mohr criterion.

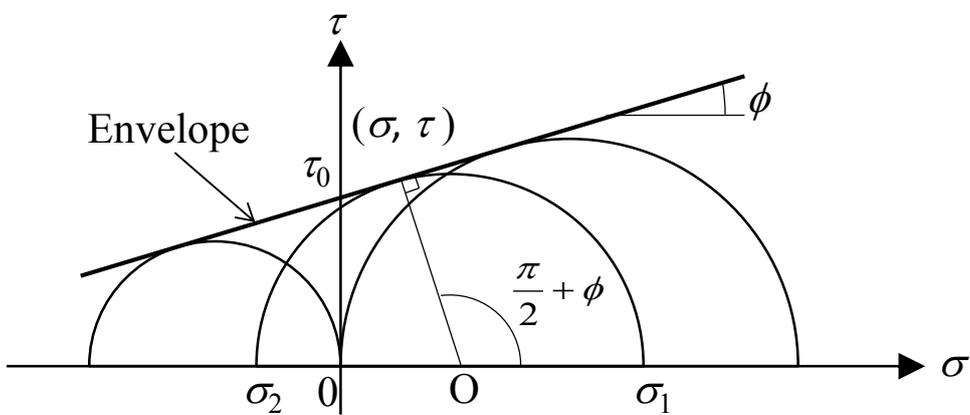


Fig.2-7 Mohr-Coulomb criterion.

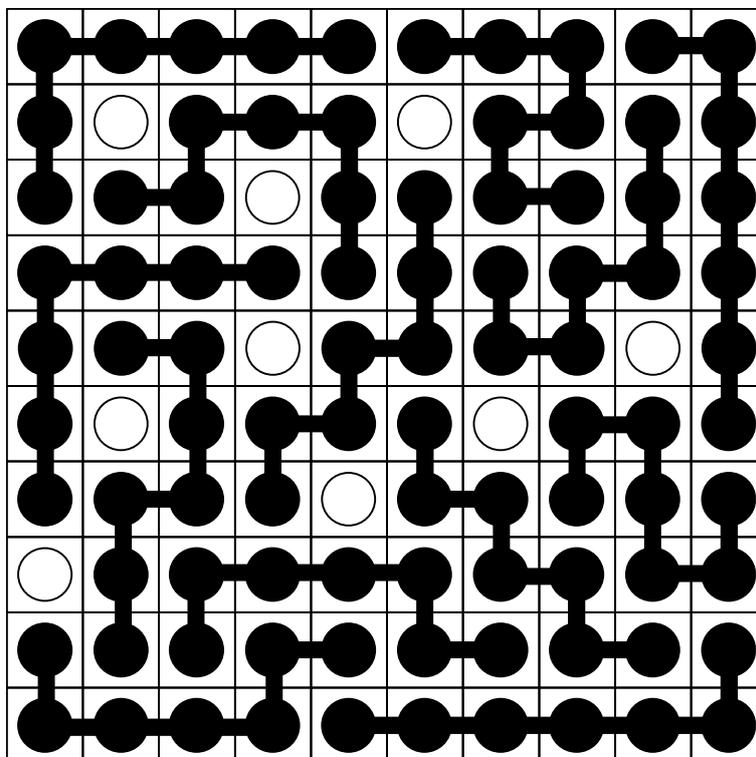


Fig.2-8 Schematic diagram of macroscopic free volume according to lattice model.

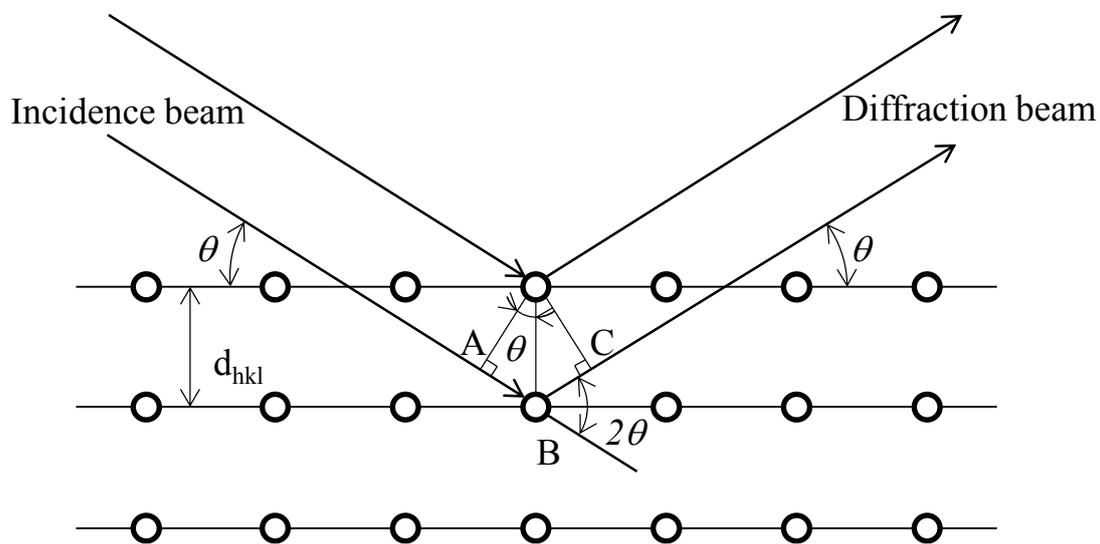


Fig.2-9 Diagram about Bragg's law.

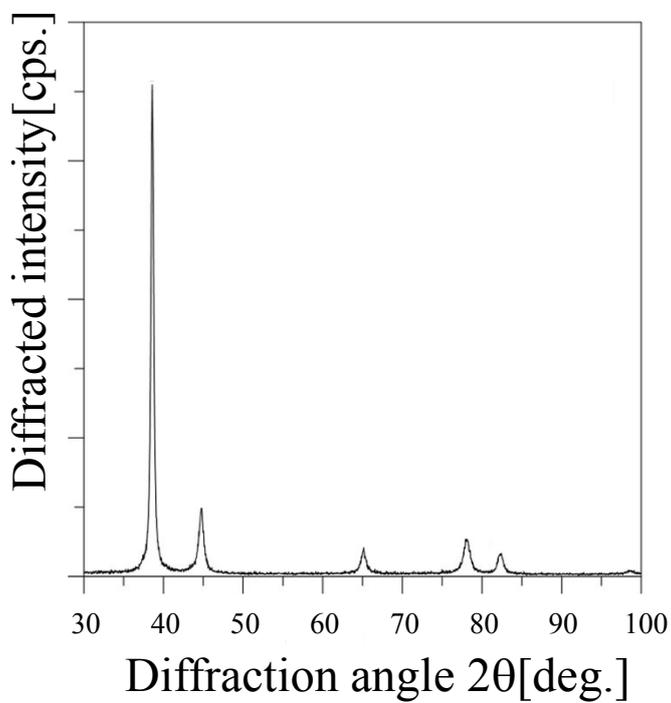


Fig.2-10 X-ray diffraction pattern of $\text{Ag}_{80}\text{Li}_{20}$ alloy⁽¹⁶⁾.

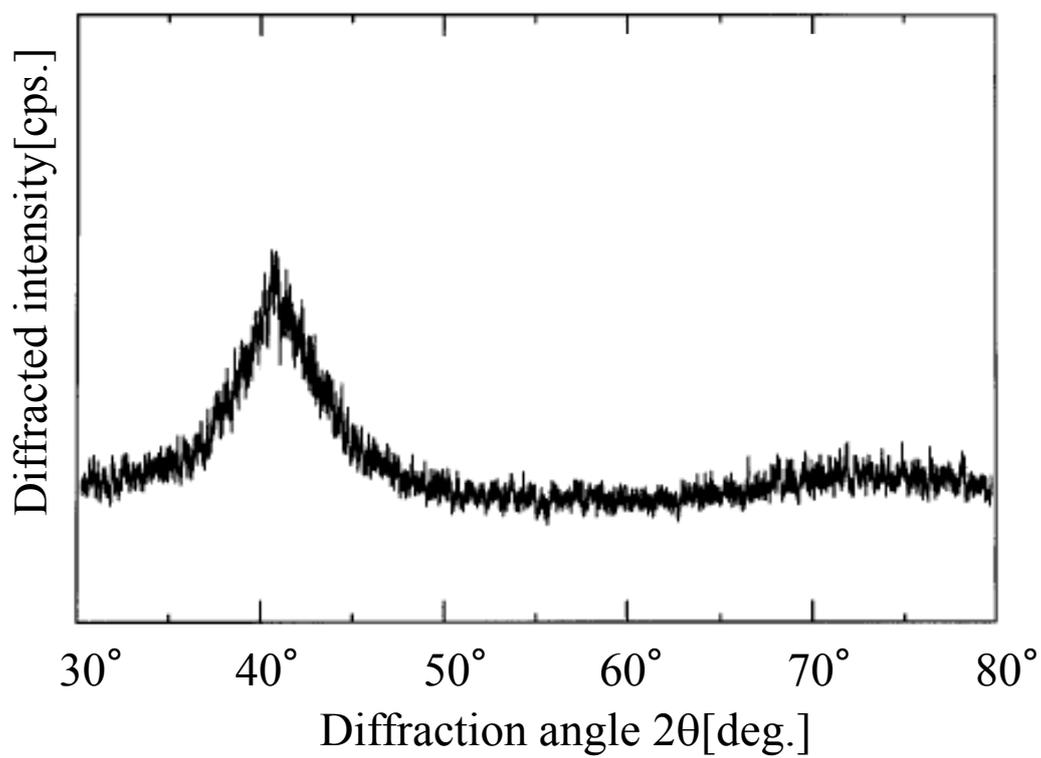


Fig.2-11 X-ray diffraction pattern of $\text{Pd}_{56}\text{Si}_{18}\text{Cu}_6\text{Pt}_{20}$ bulk amorphous alloy⁽¹⁷⁾.

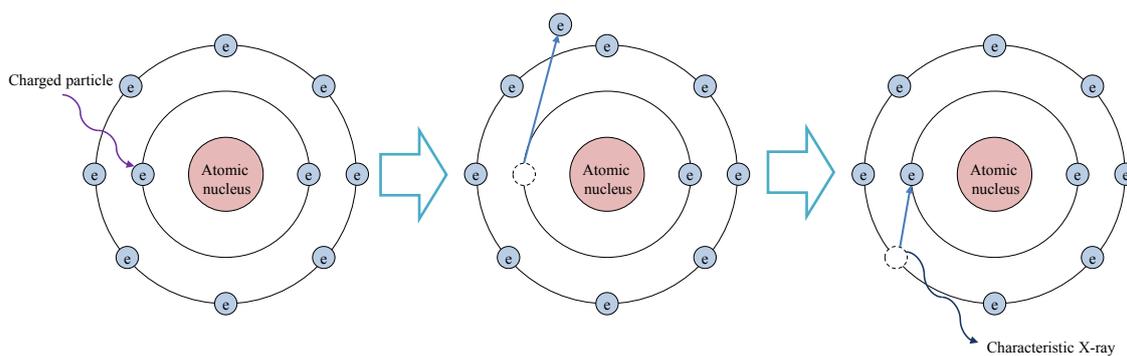


Fig.2-12 Mechanism of characteristic X-ray emission.

第3章 実験方法

本章では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数を構築するために本研究で行った各種温度条件における力学試験の手法とともに降伏関数の構築・検証方法について詳細に述べる。

3-1 降伏関数の構築・検証方法

本研究の目的は、温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築である。降伏関数の構築・検証は次の手順で行った。はじめに、力学試験の結果から $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論を推定した(第5章1節)。つづいて、推定された降伏理論に温度パラメーター $T[K]$ を導入することで降伏関数の構築を試みた(第5章2節)。構築した降伏関数から予測される降伏応力と、力学試験によって実験的に得られた降伏応力を比較することで降伏関数の妥当性について検証した(第5章3節)。以上の方法によって、温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築・検証を行った。力学試験の詳細については次節に記す。

3-2 力学試験

本研究では温度依存性を考慮した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を目的とし、各種温度条件において力学試験を行った。本節では力学試験の手法について述べる。

3-2-1 供試材

本研究で用いる材料として、株式会社 BMG で作製された外径 6mm, 長さ 65mm の $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5(at\%)$ バルク金属ガラス丸棒材(図 3-1)を用いた。電子プローブ微小分析装置 EPMA (JXA-8530F, JEOL 製, 図 3-2)によって成分分析を行った結果を表 3-1 に示す。

本研究では、常温に加えて高温条件下で力学試験を行う。バルク金属ガラスは高温条件下に長時間おいておくと材料変質が生じる可能性がある。そこで、 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線を測定し、力学試験中に環境温度による材料変質が生じない条件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 3-3) を用いた。As cast 材の $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラス供試材の小片を試料とした。また、小片と等量の α -アルミナ粉を標準試料とした。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2~60K/minの範囲の速度で変更し、いずれも773Kまで等速で加熱した。上記の条件で完全に結晶化するまで加熱した後の試料を徐冷し、再び同条件で熱量分析したブランクデータを用いてベースライン補正を行った。

3-2-2 試験片

本研究で用いた引張、圧縮およびねじりの試験片の形状を図3-4(a), (b), (c)にそれぞれ示す。図3-4(a), (c)の試験片形状はともに全長50mm、標線間外径4.4mm、標線間内径3.4mm、標線間距離10mmの中空丸棒とした。標線間両端にR2.5mmの肩部を介して外径6mmの試験片取付用治具に取り付けるためにつかみ部を有している。引張試験片は、つかみ部の内部にM4×0.7のめねじが切られており、後述する試験片取付用治具において、試験片の把持を補強するためのボルトを挿入することができる。圧縮試験片は標線間距離10mm、外径6mmの円柱型とした。ねじり試験片は回転を拘束するためにつかみ部に面取加工を施してある。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おそれがあるので、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。加工後の試験片を粉末X線回折装置（Powder X-ray diffractometer:Ultima IV, リガク（株）製、図3-5）を用いてX線解析した結果を図3-6に示す。ハローピーク以外のピークが確認されないことから、試験片の機械加工によって結晶化を起こしていないことが確かめられた。

3-2-3 力学試験条件

力学試験は常温（300K）、523K、573K、623K、643K、678K、688Kにおい単軸引張、単軸圧縮、単純ねじりを行った。常温においては先述した力学負荷試験に加え、引張-ねじり複合負荷および圧縮-ねじり複合負荷試験を行った。過去の研究より、常温から643Kにおいては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。また後述する実験結果から、環境温度678K以上では最大応力が低温域と比べて極めて低いため、ひずみ速度が及ぼす降伏関数への影響が十分小さいと考えられる。そこで力学試験におけるひずみ速度は $1.0 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で統一した。本研究では構築した降伏関数から予測される降伏応力と実験値の比較をすることで降伏関数の妥当性について検証を行う。そこで、常温（300K）、523K、643Kの力学試験結果から温度条件を加味した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を行った。その後、構築された降伏関数から予測される降伏応力と573K、623K、678K、688Kにおける力学試験で実験的に得られた降伏応力を比較することで、降伏関数の妥当性について検証した。

3-2-4 試験片取付用治具

単軸引張試験には、図3-7に示す試験片取付用治具を用いた。この治具は中心から放

射状に切込みを入れたテーパ状のコレットの中に試験片のつかみ部を差し込み、テーパ穴を施したナットを締めることでコレットを締め付け、試験片を強固に把持する機構となっている。また、この治具は単軸引張試験において、試験片のつかみ部にボルトを差し込むことにより、引張負荷が加わったとき、試験片両端のタップ穴に嵌合されたボルトの頭部がナット部品のテーパ穴にコレットを押し込んでいくため、より強い力で試験片を把持していく機構となっている。

単軸圧縮試験には、図 3-8 に示す治具を用いた。試験機のプルロードに固定された加圧治具間にサーメットブロック NX2525（株式会社三菱マテリアル製）を取り付けて圧縮試験を行った。

単純ねじり試験には、図 3-9 に示す試験片取付用治具を用いた。試験片つかみ部の面取面に平板状治具を押しあててねじで強固に固定することによって、すべりを生じることなく安定したねじり負荷試験を行える構造となっている。

3-2-5 力学試験方法

単軸引張、単軸圧縮および単純ねじり試験は複合力学負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR（島津製作所製、図 3-10、図 3-11）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、高温条件下の力学試験が可能である。高温条件下における力学試験では、炉内の温度が上昇すると試験片や治具が熱膨張し、試験片に余分な圧縮負荷が加わる。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、昇温時における熱膨張による余分な負荷が加わらないようにした。

力学試験は目標温度まで約 1 時間で昇温し、炉内温度が安定するまで 2～3 時間ほど保持した後に力学負荷を加えた。力学負荷を加える時間は最長のものでおおよそ 4 時間程度とした。すなわち試験片が高温条件下におかれる時間は最長でおおよそ 6 時間となるように温度プロファイルを設定した。図 3-12 に高温試験時の環境温度測定方法を示す。温度測定には K 型熱電対（アルメル-クロメル）を使用した。熱電対の較正は、純度 99.9%以上の純金属（Pb：融点 601K, Sn：融点 505K, Zn：融点 693K, いずれもニラコ製）で実施した。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 GDM-8261（GW INSTEK 製）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 PC に保存した。

試験片に加わる軸応力およびせん断応力は

$$\text{軸応力} \quad : \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d_{out}^2 - d_{in}^2)/4} \quad (3-1)$$

$$\text{せん断応力} \quad : \quad \tau = \frac{T}{\pi(d_{out}^4 - d_{in}^4)/32} \frac{d_{out}}{2} \quad (3-2)$$

で算出した。ここで、 W [N]、 T [N・mm]は試験機のロードセルおよびトルクセルにより計測された荷重およびトルク、 d_{in} は試験片内径、 d_{out} は試験片外径である。荷重とトルクはロードセルおよびトルク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変換した。

軸方向のひずみの計測には単軸用ひずみゲージ(株式会社共和電業製)を使用し、せん断ひずみの計測にはクロスゲージ(株式会社共和電業製)を用いた。なお、ひずみゲージおよびクロスゲージは、常温試験ではKFG、高温試験ではKFH、KFUを用いた。高温用KFHのひずみゲージは523Kで2.1%までのひずみ、同様に高温用KFUのひずみゲージは623Kで1.9%までのひずみを計測することができる。図3-13、図3-14はそれぞれ軸方向ひずみとせん断ひずみの測定方法を示したものである。軸方向ひずみは y 軸から θ 傾いて貼り付けられたひずみゲージによって計測されるひずみを ε 、 x 軸方向のひずみ ε_x 、 y 軸方向のひずみ ε_y 、せん断ひずみ γ_x とすると、

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1}{2}(\varepsilon_x - \varepsilon_y)\cos 2\theta + \frac{1}{2}\gamma_{xy}\sin 2\theta \quad (3-3)$$

と表される。図3-14に示したひずみゲージ1、2より計測されるひずみをそれぞれ ε_1 、 ε_2 とすると、 ε_1 、 ε_2 はそれぞれ式3-3の θ に 45° 、 -45° を代入して得られる。せん断ひずみ γ は、図3-14に示すせん断方向を正として、次式で表される。

$$\gamma = \gamma_{xy} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (3-4)$$

ひずみはブリッジボックスおよび動ひずみ測定器DPM-711B(株式会社共和電業製)を介して、荷重およびトルクと同様にPCD-320Aを用いてA/D変換した。PCD-320Aで同期出力された荷重、トルクおよびひずみのデータ信号をそれぞれパーソナルコンピュータで採取した。図3-15に実験システムの概略図を示す。

ひずみゲージが使用できない温度域(678K、688K)においては試験機のクロスヘッド移動量から真応力および真ひずみを算出した。軸方向の真応力 σ_t 、真ひずみ ε_t およびねじり方向の真応力 τ_t 、真ひずみ γ_t は

$$\begin{aligned} \text{軸方向} : \quad \sigma_t &= \frac{W}{\pi(d_{out}^2 - d_{in}^2)/4} \left(\frac{\Delta l}{l_0} + 1 \right) \\ \varepsilon_t &= \ln \left(\frac{\Delta l}{l_0} + 1 \right) \end{aligned} \quad (3-5)$$

$$\begin{aligned} \text{ねじり方向} : \quad \tau_t &= \frac{3T}{2\pi(r_{out}^3 - r_{in}^3)} \\ \gamma_t &= \frac{r_{out}}{l_0} \frac{\pi}{180} \frac{T.S.}{60} t \end{aligned} \quad (3-6)$$

で算出した。ここで、 Δl [mm]はクロスヘッドの移動量、 l_0 [mm]は初期標線間距離、 $T.S.$ [deg./min]はねじり速度である。

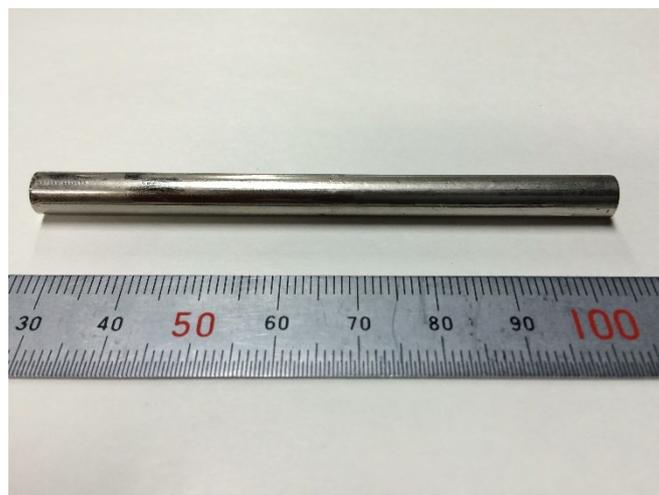


Fig.3-1 Round bar of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.



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

Tab.3-1 Components of bulk metallic glass.

Element	Zr	Al	Cu	Ni
at%	52.4	11.1	30	6.5



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

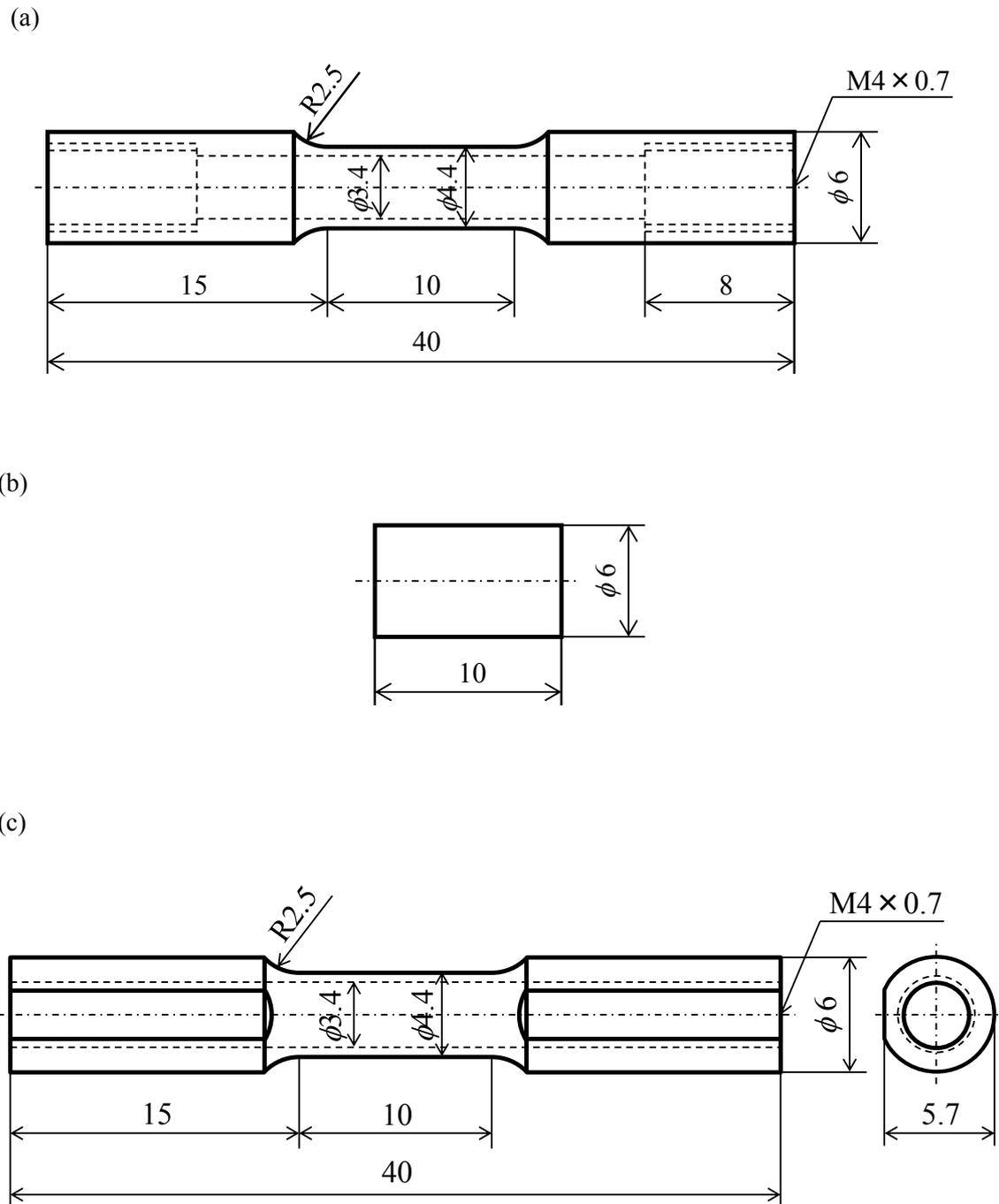


Fig3-4 Shape of specimens for (a) tensile , (b) compressive and (c) torsion test.



Fig.3-5 X-ray diffractometer Ultima IV.

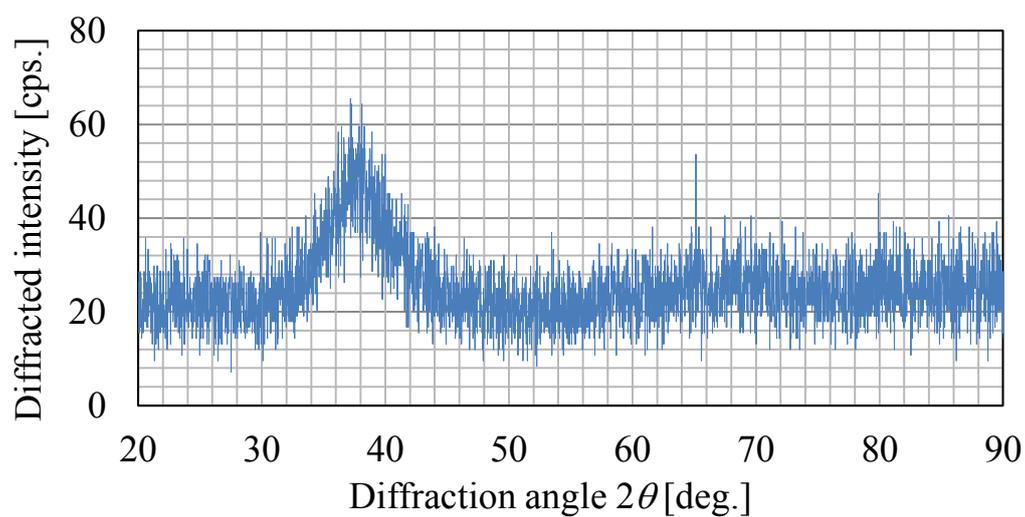


Fig.3-6 X-ray diffraction pattern of sample after machining.

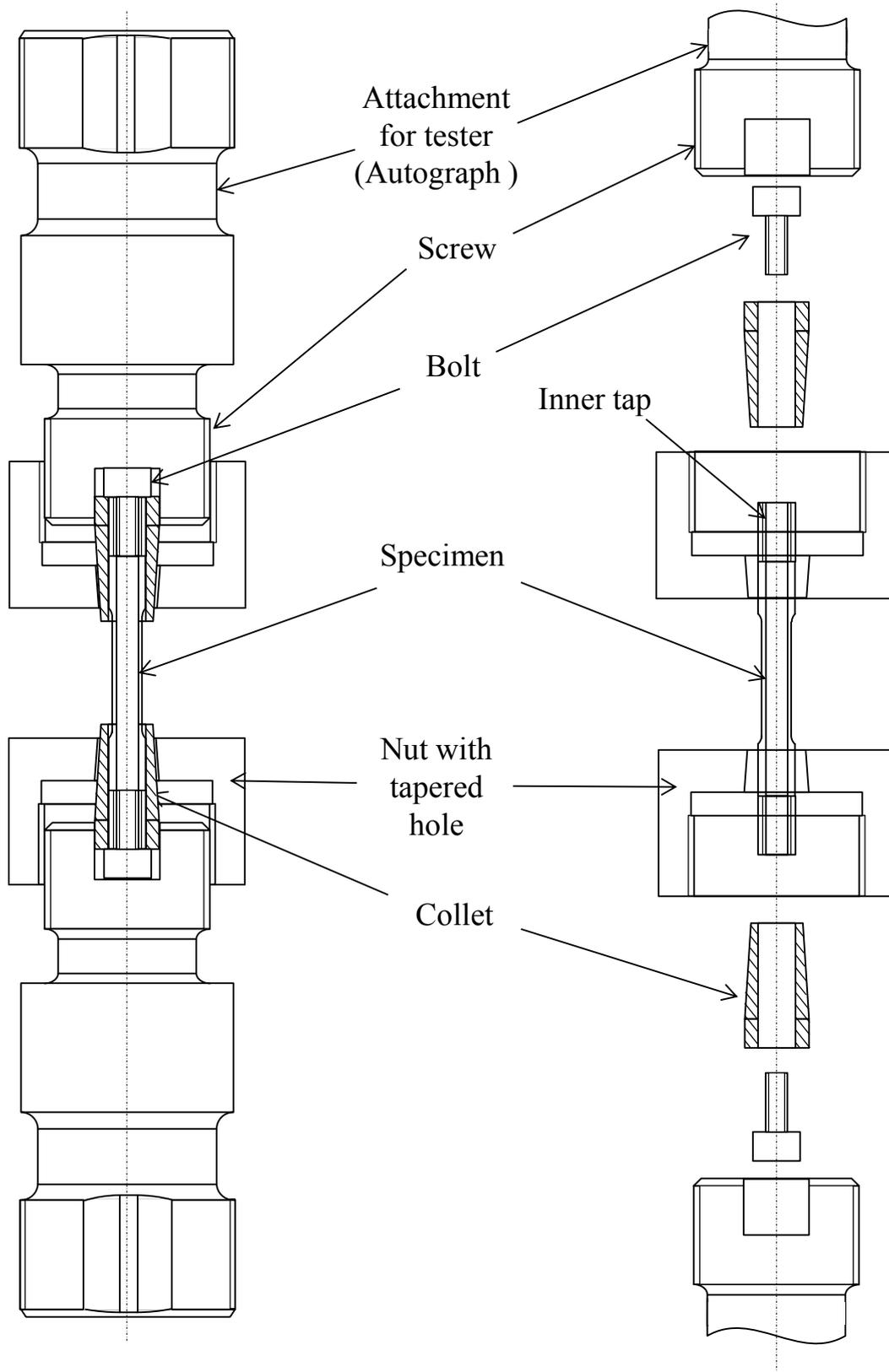


Fig3-7 Jig for tensile test.

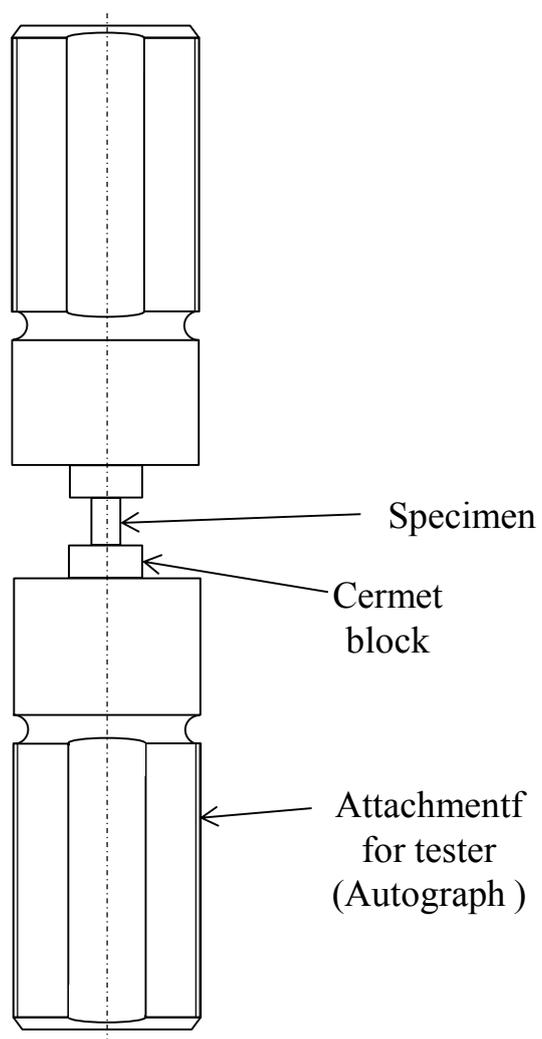


Fig3-8 Jig for compressive test.

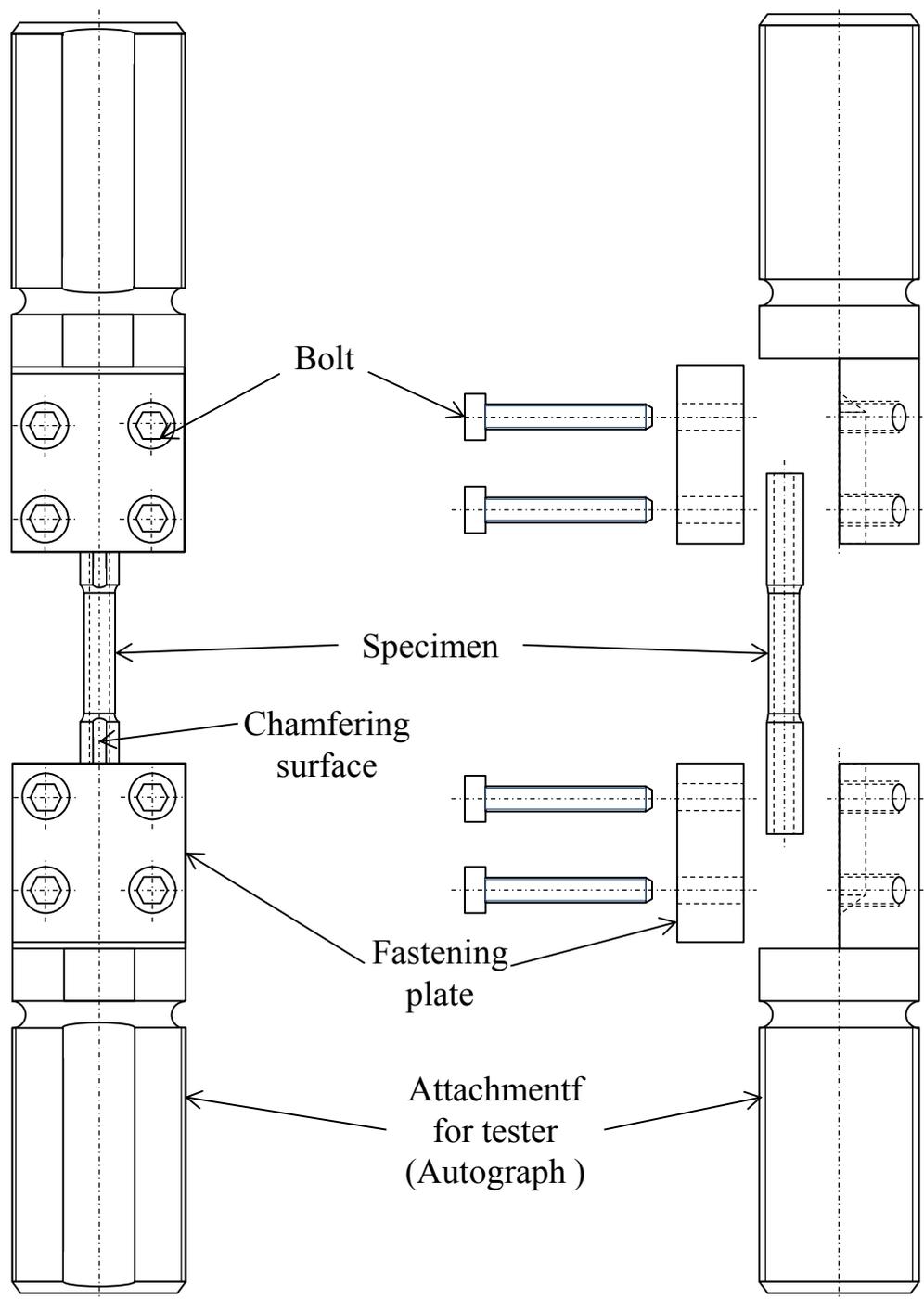


Fig3-9 Jig for torsion test.

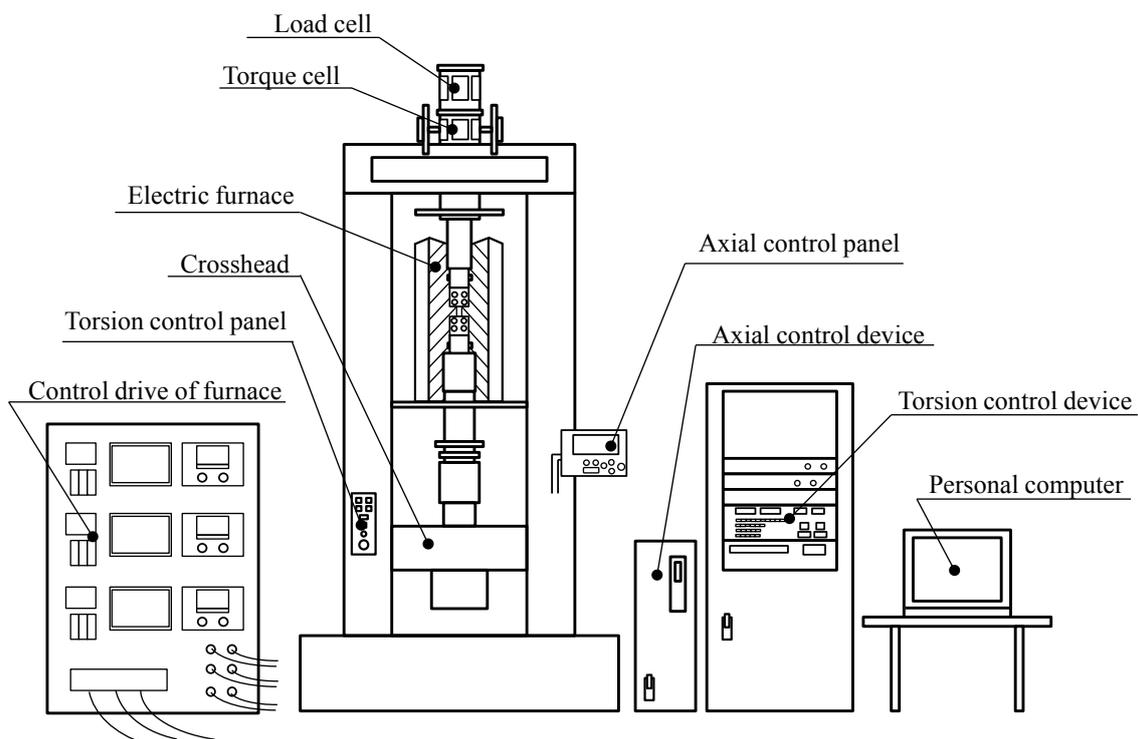


Fig3-10 Autograph AG-10TC-IR system.



Fig3-11 Autograph AG-10TC-IR.

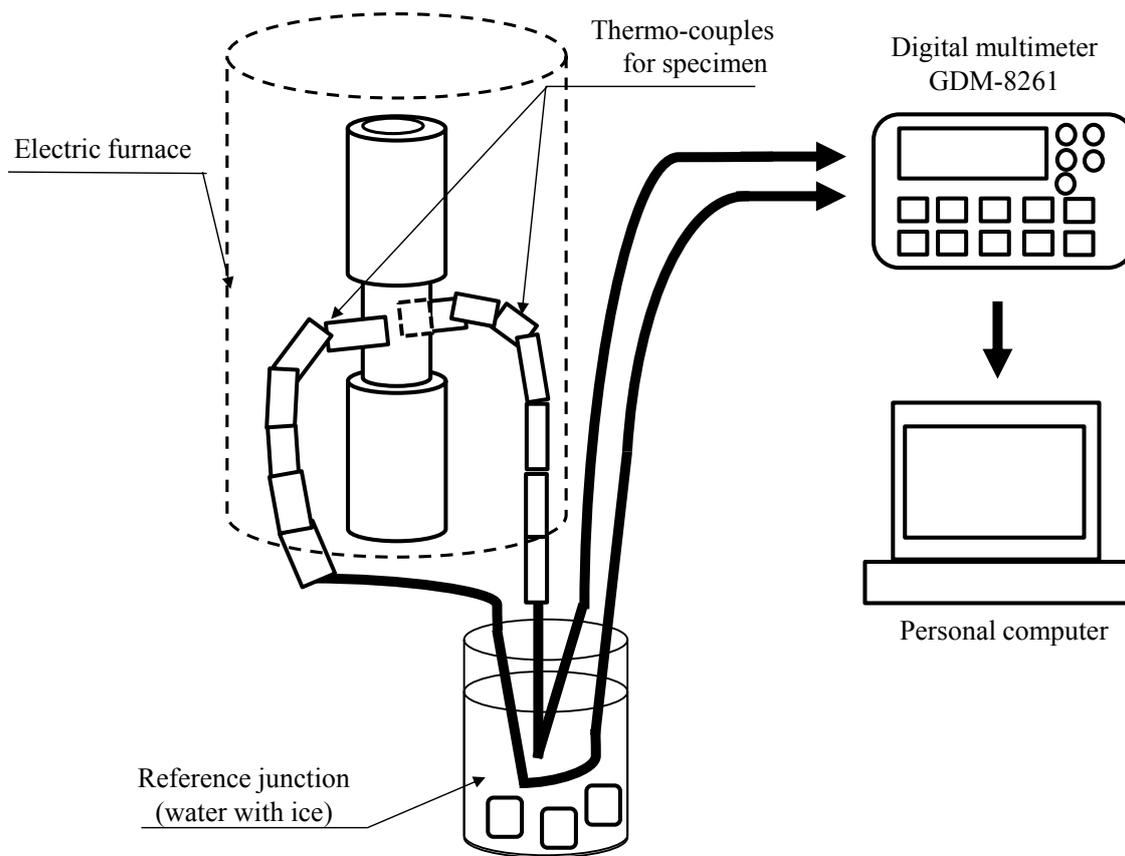


Fig.3-12 Method of temperature measurement.

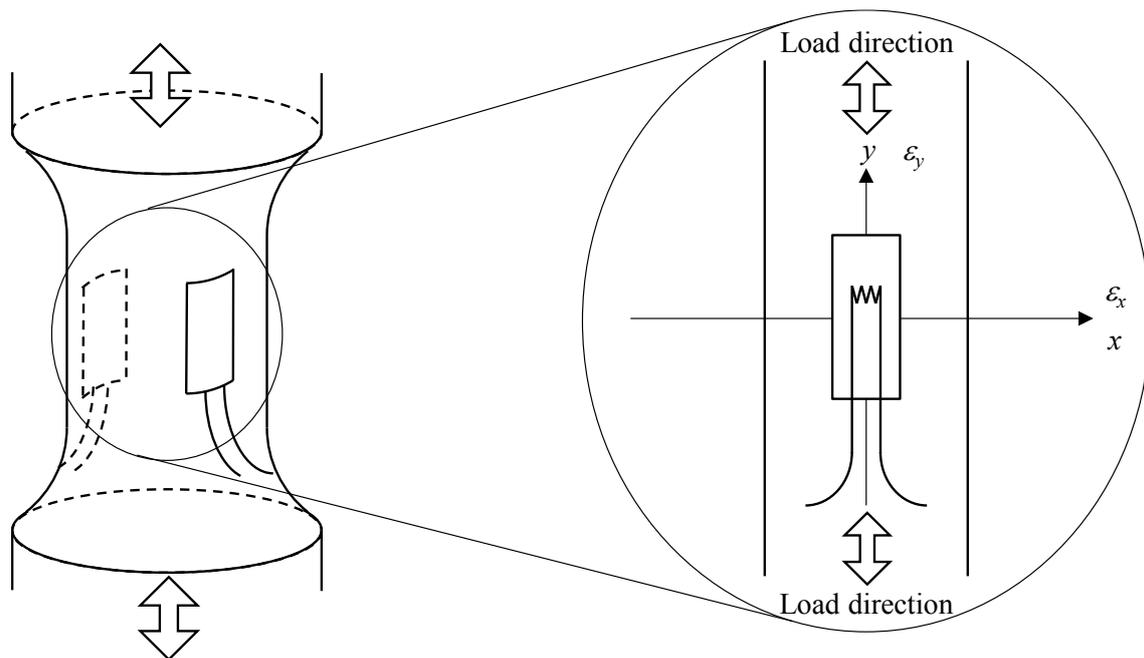


Fig.3-13 Measurement method of axial strain by single gauge.

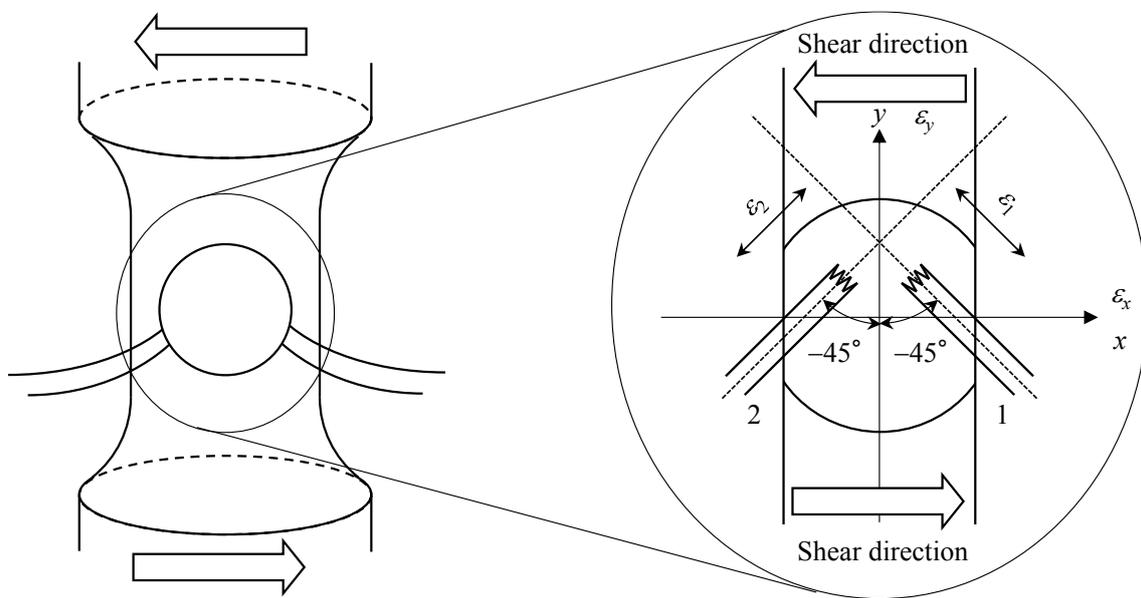


Fig.3-14 Measurement method of shear strain by cross gauge.

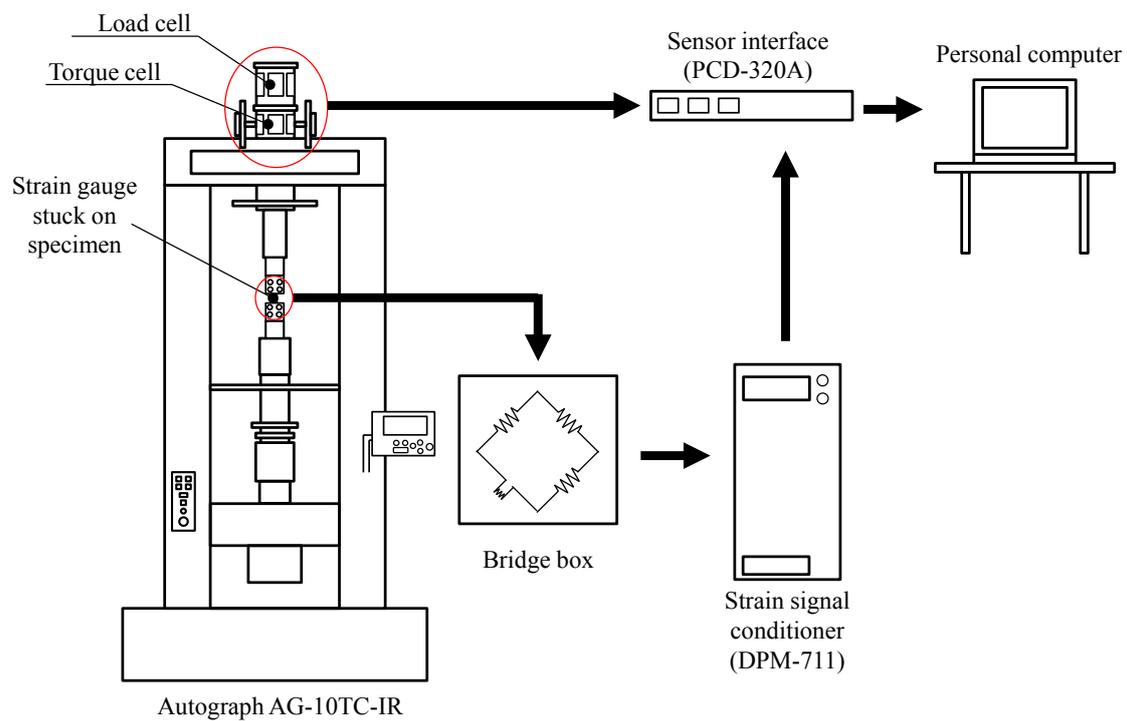


Fig.3-15 Scheme of load and strain measurement system.

第4章 実験結果

4-1 熱量分析

図 4-1(a)に $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの熱量分析結果として昇温速度 60K/min における DSC 線図を示す。縦軸は試料質量で除した熱量[W/g], 横軸は温度[K]である。また, 図 4-1(b)に $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの TTT 曲線を示す。縦軸は温度[K], 横軸は時間[min]である。一点鎖線は昇温過程の温度プロファイルを示しており, 傾きが大きいほど昇温速度が速い。DSC 曲線について, 微量の吸熱現象を示した後に大きな発熱ピークを示した。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。図 4-1(b)よりガラス転移温度は平均 684.2K 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。第3章で述べたように, 本材料が試験中に高温条件下におかれる時間は最長で6時間程度である。熱量分析結果から得られた TTT 線図によると, 6時間で結晶化する温度は725K以上と予測される。すなわち, 常温(300K)から688Kにおける力学試験中の加熱過程においても熱的影響による結晶化は生じていないものと考えられる。

4-2 応力 - ひずみ線図

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件における単軸引張, 単軸圧縮, 単純ねじりの代表的な応力 - ひずみ線図を図 4-2(a), (b), (c)にそれぞれ示す。また, 図 4-3(a), (b)は常温における引張 - ねじり複合負荷, 圧縮 - ねじり複合負荷時の応力 - ひずみ線図である。横軸にひずみ ϵ , γ (%), 縦軸に応力 σ , τ [MPa]を示す。なお, 常温から643Kの温度域ではひずみゲージによってひずみを計測し, ひずみゲージが使用できない温度である678K, 688Kでは試験機のストロークから真ひずみを算出しているため, 弾性域の傾きが低くあらわれている。常温での応力 - ひずみ線図の線形部から最小二乗近似法で算出された縦弾性係数 E は 80GPa, 剛性率 G は 31GPa であった。縦弾性係数および剛性率を用いてポアソン比 ν は

$$\nu = \frac{E - 2G}{2G} \quad (4-1)$$

で表すことができる。式(4-1)に本試験により測定された縦弾性係数と剛性率を代入して計算すると, ポアソン比は0.30と見積もられた。単軸引張において常温から573Kまでは同等の縦弾性係数を示した。単軸圧縮では常温から653Kの温度域において同等であ

り、単軸引張と同等の縦弾性係数を示した。単純ねじりでは 643K まで剛性率にほとんど変化があらわれなかった。なお 653K での単軸圧縮において応力 - ひずみ関係の立ち上がりに傾斜のゆるい領域があらわれたのは、圧縮試験片の作製時に圧縮面に残ったわずかな高低差によって、治具接触から均一圧縮までの間に生じた片当りの影響があらわれたためと考えられる。

常温における応力 - ひずみ線図は破断時までほとんど線形的であった。破断直前の応力 - ひずみ関係における非線形的挙動は単純ねじりにおいてのみ 0.1%程度認められるだけで、常温では弾性限ですぐさま破断する脆性的な応力 - ひずみ関係であった。一方環境温度が上昇すると、単軸圧縮では環境温度 653K において 2%以上の塑性変形を生じた。また、単軸引張および単純ねじりでは 623K 以上の環境温度で 4%を超える塑性変形を示しはじめた。623K 以上では単軸引張および単純ねじりでの応力 - ひずみ線図において、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た。さらに環境温度が上昇してガラス転移温度 (684.2K) 付近の温度域になると、応力 - ひずみ線図は最大応力に達するとほとんど一定の応力で変形が進行していく傾向が確認された。

図 4-4 に各種力学試験における最大応力と環境温度の関係について示す。いずれの負荷条件についても最大応力は環境温度の上昇に伴ってほとんど均一に低下し、ある温度に達すると急激に低下する傾向がみとめられた。急激に最大応力が低下する温度は負荷条件によって異なり、単軸引張および単純ねじりでは 623K、単軸圧縮では 653K であった。同温度条件において、常温から 573K の温度域では単軸引張の最大応力は単軸圧縮よりも 10%程度低くあらわれた。また単純ねじりの最大応力は単軸引張および単軸圧縮の約半分であった。単軸引張負荷条件の方がより低温で最大応力の低下が始まるために、環境温度 573K から 678K にかけて単軸引張と単軸圧縮の最大応力の差の割合が増加していき、環境温度 678K では単軸引張の最大応力が単軸圧縮よりもおよそ 60%低くなった。678K から 688K の温度範囲で、いずれの負荷条件においても最大応力は 50MPa 程度まで低下し、最大応力の差がほとんどみとめられなくなった。

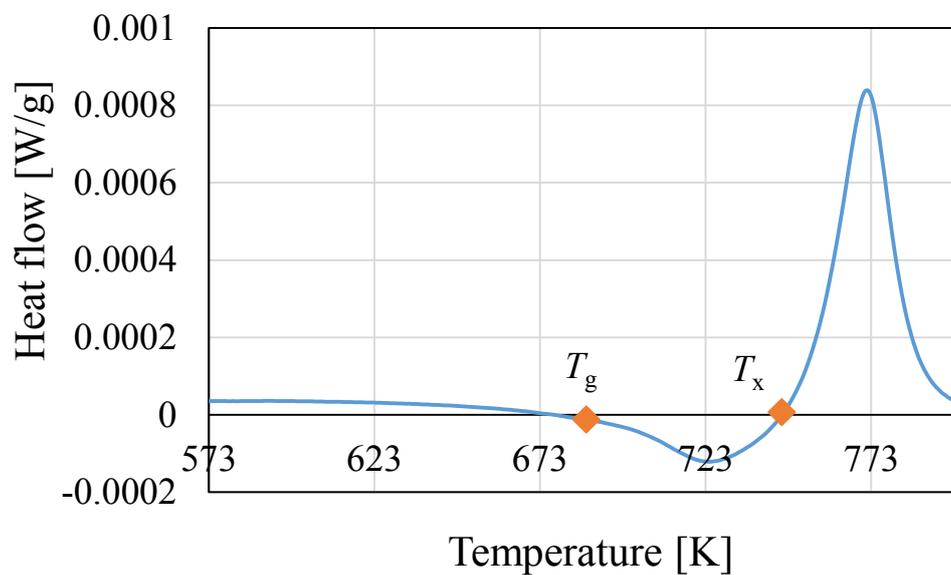
4-3 試験片観察結果

図 4-5(a), (b)および(c)に常温における単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり試験での破断部、図 4-6(a), (b)および(c)に環境温度 623K における単軸引張、単軸圧縮、単純ねじり試験での破断部の光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。常温および 623K におけるいずれの負荷条件においても破断部に明瞭なせん断角が確認された。温度条件にかかわらず単軸引張および単軸圧縮において、負荷軸に対して垂直でない方向に破断した。また、単純ねじりでは負荷軸に対してほとんど垂直方向に破断し、主方向とは一致していなかった。

第4章 実験結果

図 4-7(a), (b)に各種温度条件における単軸引張, 単軸圧縮後の試験片の写真を示す. 単軸引張では, 常温から 573K の温度域では大きな塑性ひずみは示さず, 623K 以上の温度域で塑性変形が生じた. 一方単軸圧縮では, 643K までは塑性変形を生じず, ガラス転移温度付近の 678K 以上において明瞭な塑性ひずみが見られた.

(a)



(b)

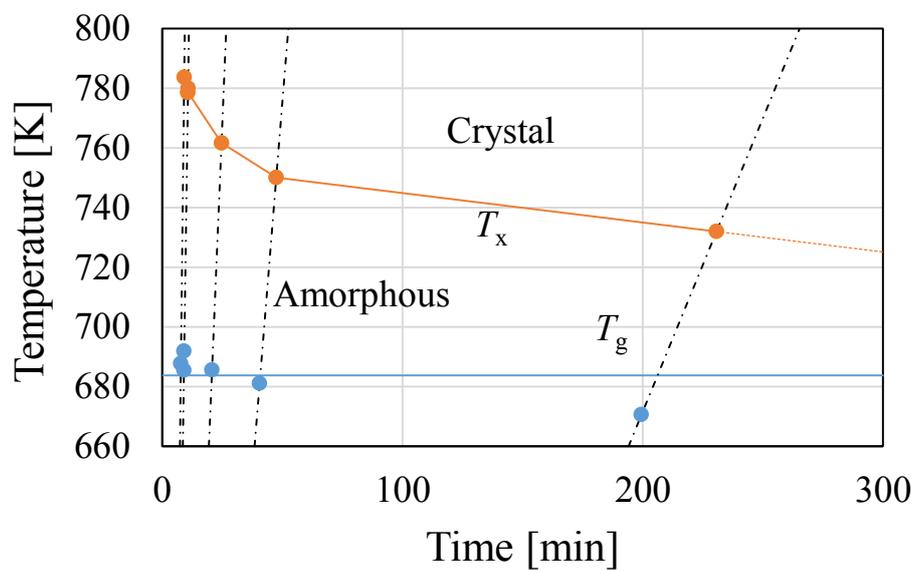


Fig.4-1(a) Typical DSC curve of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass (60 K/min of heating rate) and (b) transformation curve and glass transition temperature of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

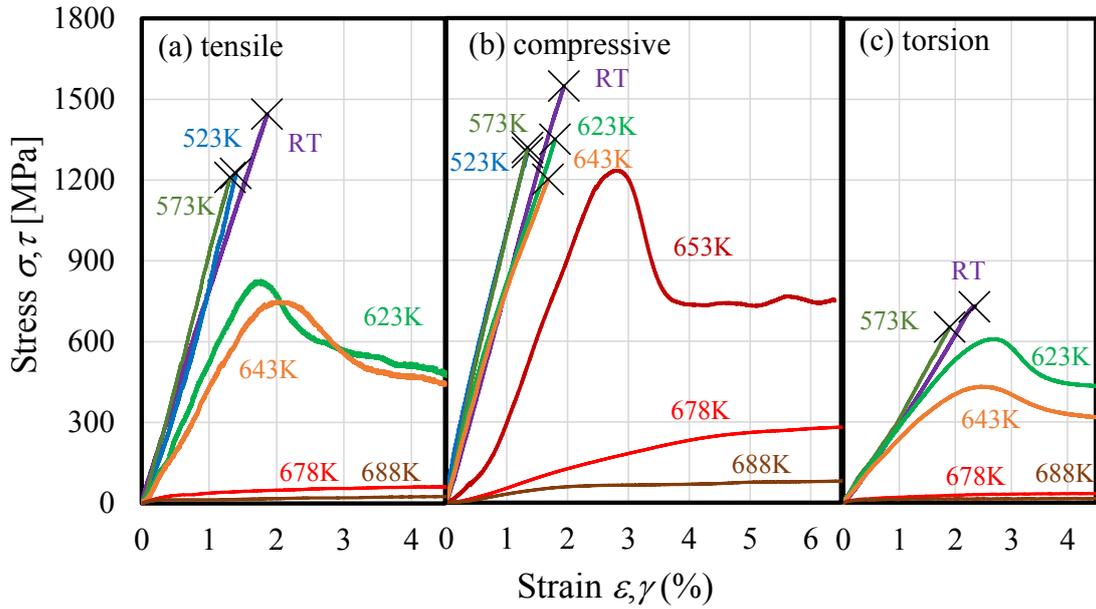


Fig.4-2 Stress-strain curves of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass under simple-loading conditions of (a) tensile , (b) compressive and (c) torsion test at various temperatures.

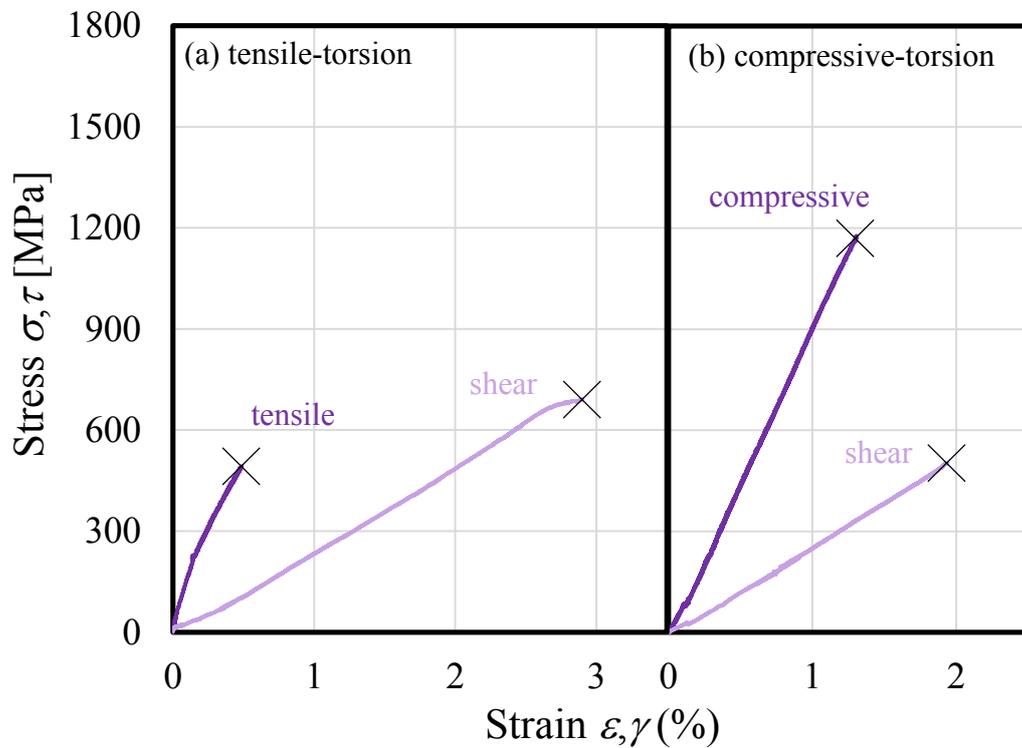


Fig.4-3 Stress-strain curves of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass under multi-loading conditions of (a) tensile-torsion and (b) compressive-torsion test at room temperature.

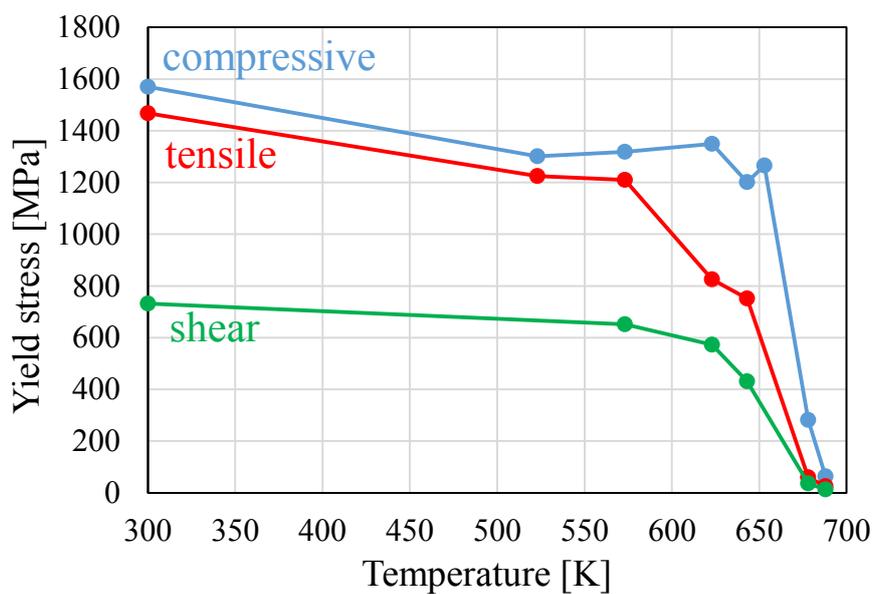


Fig.4-4 Decrease of maximum stress of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass with increasing environmental temperature.

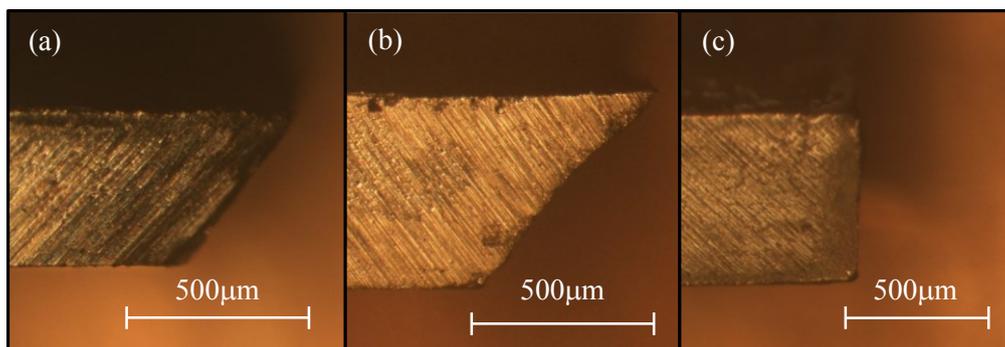


Fig.4-5 Fracture parts of specimen for (a) tensile, (b) compressive and (c) torsion tests at room temperature.

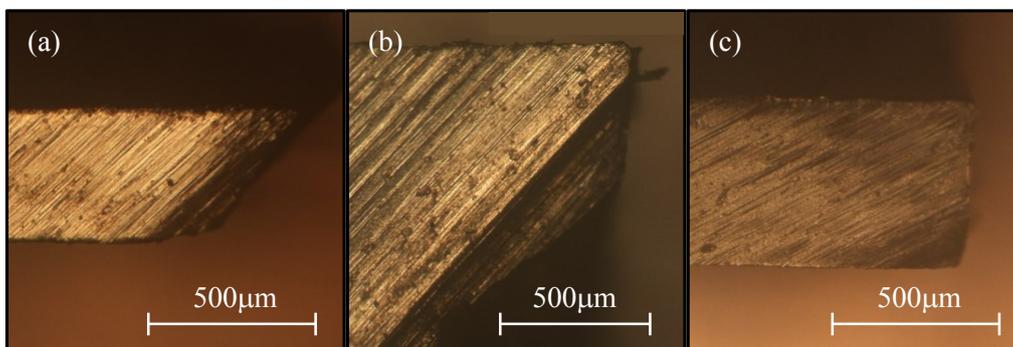


Fig.4-6 Fracture parts of specimen for (a) tensile, (b) compressive and (c) torsion tests at 623K.

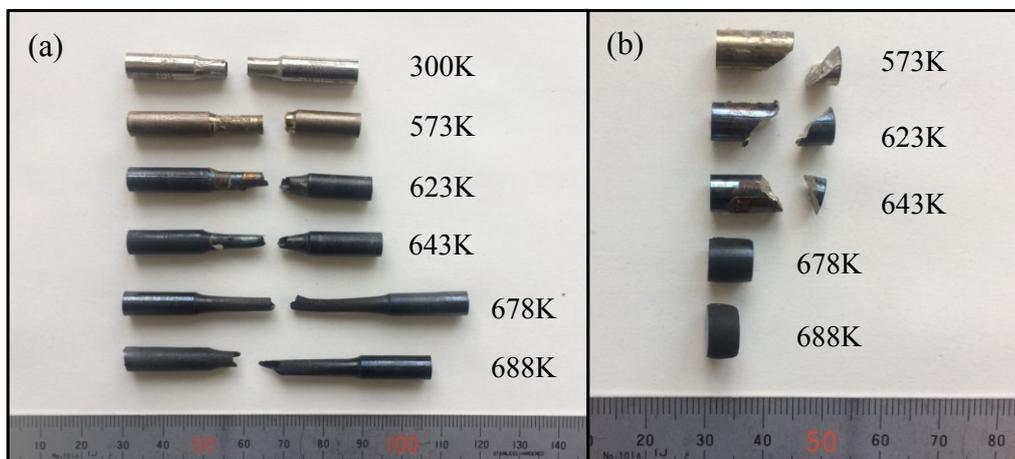


Fig.4-6 Deformation and fracture of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass under various temperature conditions ; (a) tensile and (b) compressive specimens.

第5章 降伏関数の構築・検証

本章では、実験結果に基づいて降伏関数の構築と検証を行う。はじめに、常温(300K)、523K、643Kの力学試験結果から温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論の推定を行う。その後、推定した降伏理論に対して降伏基準を定め、降伏関数を決定する。決定した降伏関数で見積もられる降伏応力と573K、623K、678K、688Kにおける力学試験で実験的に得られた降伏応力を比較することで、降伏関数の妥当性について検証する。

5-1 降伏理論の推定

降伏関数を構築するために、本材料の応力-ひずみ線図において降伏応力を定義する必要がある。常温における単軸引張および単軸圧縮の応力-ひずみ線図は破断時の1468MPaまで線形的であった。図5-1に1300MPaの引張応力を加えた後に100MPaまで除荷を行った際の応力-ひずみ線図を示す。除荷後のひずみ(図中○印)に差はほとんどみとめられず、塑性変形を生じていないことがわかる。したがって降伏点は破断点の近傍に存在すると考えられる。また単純ねじりでは応力-ひずみ線図が線形域から非線形域にかわる応力と最大応力がほとんど一致している(図4-2)。つまり常温において降伏応力と最大応力は一致、あるいは十分近接していると考えられる。一方、環境温度が上昇するとオーバーシュート型の応力-ひずみ線図を示した。つまり、塑性変形を開始するためには最大応力を超過する必要がある。したがって高温においてもまた最大応力が非常に重要となる。そこで本研究では最大応力をもとに降伏理論を推定する。

図5-2に主応力平面における $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温での降伏曲面を示す。マーカーは実験データ、破線は単軸引張試験の降伏応力を基準としたTrescaの最大せん断応力説に基づく降伏曲面である。図5-2に示すようにいずれの負荷条件においても降伏応力がTrescaの最大せん断応力説に基づく降伏曲面に近接することが確認された。したがって、常温における $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏はTrescaの最大せん断応力説をもとに拡張できるものと考えられる。先述したとおり、常温において $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは塑性変形をほとんど示さず、応力-ひずみ線図はいわゆる脆性材料のように弾性限界近傍で破壊する。すなわち、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの応力-ひずみ線図は脆性的な特徴を示すにもかかわらず、破損クライテリアについてはせん断応力の影響が支配的であると考えられる。

環境温度643Kでは単軸引張と単軸圧縮の降伏応力に450MPaもの差があらわれたことから、高温においては本材料の降伏は最大せん断応力だけで説明することはできない。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは非晶質構造を有しているため、せん断応力によって

ある原子群がすべり移動する時、近傍に存在する無秩序に配列した原子を物理的にのり越える必要がある(図5-3)。したがってせん断応力の作用面に対して引張の垂直応力が作用していると、原子間の物理的障壁の影響が緩和されてすべり変形が生じやすくなる。ゆえに、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの破損において主因子としてのせん断応力に対して垂直応力成分が影響していると考えられる。つまり、垂直応力成分の寄与の効果によって環境温度643Kにおける単軸引張と単軸圧縮の降伏応力に差があらわれたものと考えられる。降伏が最大せん断応力説で説明できる常温では、垂直応力成分の寄与の効果は認められないが、環境温度643Kでは垂直応力成分の寄与の効果があらわれる。したがって環境温度によって垂直応力成分の寄与の効果が変化すると考えられる。Schuhらは分子動力学のシミュレーションから常温におけるバルク金属ガラスの降伏が最大せん断応力説に垂直応力成分の寄与の効果を導入したMohr-Coulomb説で説明できると報告している⁽²⁾。Mohr-Coulombの降伏理論において垂直応力成分の寄与の効果率は式2-6に示す $\tan\phi$ で表される。したがって、垂直応力成分の寄与の効果率が環境温度によって変化すると考えられる。Mohr-Coulomb説の τ_0 、 ϕ は2-8-3で述べたとおり、降伏時点のMohrの応力円の共通接線から求めることができる(図5-4)。単軸引張および単軸圧縮の降伏応力の大きさをそれぞれ σ_{yt} 、 σ_{yc} とすると、

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{\sigma_{yt} \cdot \sigma_{yc}}{4}}, \quad \tan\phi = \frac{\sigma_{yt} - \sigma_{yc}}{2\sqrt{\sigma_{yt} \cdot \sigma_{yc}}} \quad (5-1)$$

と表すことができる。ただし $\sigma_{yt} > 0$ 、 $\sigma_{yc} > 0$ である。図5-5に環境温度643Kにおける降伏曲面を示す。図5-5のマーカは実験値、実線は単軸引張および単軸圧縮の降伏応力からMohr-Coulomb説に基づいて得られた降伏曲面である。式(5-1)において用いられていないせん断の降伏応力の実験値も降伏曲面の近傍に存在している。単軸引張と単軸圧縮における降伏応力にほとんど差が認められなかった常温については、 $|\tan\phi| = 0$ とするとTrescaの最大せん断応力説に一致する。すなわち常温ではすべりに対する垂直応力成分の寄与の影響が非常に小さいものと考えられる。環境温度643Kでは式(5-1)より、 $|\tan\phi| = 0.24$ と見積もられる。つまり環境温度643Kではすべりに対する垂直応力成分の寄与の影響が高まるため、単軸引張に対して単軸圧縮の降伏応力が約1.6倍まで拡大したと考えられる。

環境温度による垂直応力成分の寄与率の変化は自由体積理論によって説明できると考えられる。図5-6に常温から653Kにおける単軸引張および単軸圧縮における降伏応力と環境温度の関係を示す。縦軸は降伏応力[MPa]、横軸は環境温度[K]である。環境温度の上昇に伴う降伏応力の低下傾向が単軸引張と単軸圧縮で異なり、単軸引張の方が単軸圧縮よりも低温側で低下し始めることがわかる。バルク金属ガラスにおいて環境温度が

上昇すると、熱振動によって自由体積が増加し、平均原子間距離が大きくなる。したがって、環境温度の上昇によって原子間の物理的障壁の影響が緩和され、すべり変形が生じやすくなる。一方で材料に加わる負荷は自由体積に影響を及ぼす。ほとんどの金属材料と同様に本材料はポアソン比がおおよそ0.3であるため、弾性変形の領域において引張の垂直応力を加えた時に体積は増加し、圧縮の垂直応力を加えると体積は減少する。したがって高温下の単軸引張では温度上昇に加えて引張の垂直応力によって自由体積が増加するため、より常温に近い温度域で降伏応力の低下がより低温であらわれたと考えられる。一方、単軸圧縮では温度上昇に伴って自由体積が増加するものの、自由体積の低下をうながす圧縮の垂直応力が作用するため、単軸引張よりも高温まで降伏応力の低下が遅延されたものと考えられる。せん断は2軸の引張と圧縮の複合負荷であり、引張の垂直応力の影響が大きく作用して単軸引張と同等の温度で降伏応力の急激な低下があらわれたと考えられる。

現象論的な考察により、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論はMohr-Coulomb説で説明できると考えられた。そこで本論では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論としてMohr-Coulomb説を取り扱う。

5-2 温度パラメーターの導入

前節で $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論の推定を行った。本節ではMohr-Coulomb説に温度パラメーター T [K]を導入する。

Mohr-Coulomb説の降伏関数は次式で表される。

$$F([\sigma_{ij}]) = \tau_{\max} + \alpha\sigma_m - \kappa = 0 \quad (5-2)$$

ただし τ_{\max} は最大せん断応力、 σ_m は最大せん断応力が加わる面における平均主応力である。また σ_p および σ_q ($p, q = 1, 2, 3$)を $[\sigma_{ij}]$ から定まる主応力とすると

$$\tau_{\max} = \max \left\{ \frac{|\sigma_p - \sigma_q|}{2} \right\}, \quad \sigma_m = \frac{\sigma_p + \sigma_q}{2} \quad (p \neq q) \quad (5-3)$$

となる。 τ_{\max} 、 σ_m は任意の応力テンソル $[\sigma_{ij}]$ の関数である。 α は降伏に対する σ_m の寄与率、 κ [MPa]は降伏基準である。 α および κ はそれぞれ ϕ の関数として次式で表される。

$$\alpha = -\sin \phi, \quad \kappa = \tau_0 \cos \phi \quad (5-4)$$

式(5-2)において α および κ が温度に依存すると考えられる。すなわち実験結果に基づいて単軸引張および単軸圧縮の降伏応力 σ_{yt} , σ_{yc} を温度の関数としてあらわし, 式(5-1), (5-4)により温度パラメーター T [K] を導入する。

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスを形成している原子が同一時刻に占められる空間は複数の原子によって重複しえない。前節で述べたとおり, 環境温度によって自由体積が変化する。材料内部の任意の点 r における自由体積 $v(r)$ が増加するとすべりが生じやすくなり, 低下すると生じにくくなる。したがって, $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏に対する温度の寄与は自由体積から推定されると考えられる。本材料の構成原子が流動性を有さない範囲で, 温度 T の上昇とともに平均密度は増大し, すべりを生じさせるせん断応力の臨界値は低下していく。加えて, 外力が体積膨張をもたらす場合は, 非晶質構造の平均密度の低下とともに応力の臨界値が低下しやすく, 体積収縮をもたらす場合は温度上昇に伴う臨界値の低下はより高温まで遅延する。つまり垂直応力および温度に依存して臨界値の低下傾向に差があらわれる。すべり変形の物理的障壁を代表する非晶質構造における平均密度は温度の関数として,

$$g_0(T) = \frac{\Delta\delta}{1 + \exp\{-\beta_n(T - T_n)\}} + \delta_0 \quad (5-5)$$

で考えることができる。ここで, $\Delta\delta$ は固体としてふるまう温度範囲においてとりうる最大の平均密度, δ_0 は絶対零度における平均密度である。第1項は, 正負の垂直応力に対応した基準温度 T_n からの温度差 $\Delta T = T - T_n$ においてすべりを開始させるために必要な垂直応力の効果の大きさを与える項であり, 第2項は, $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスが十分高温で熱振動しているときにすべりを生じさせうる最低の垂直応力の寄与を定める項である。先述したとおり, 外力によってすべりを生じさせる応力の臨界値, すなわち降伏応力は自由体積に基づく非晶質構造の平均密度に依存して変化する。したがって本材料の降伏応力は環境温度 T [K] をパラメーターとして導入した式(5-5)との相関によってあらわすことができると考えられる。実際, 実験結果からも図5-6に示したように降伏応力は環境温度の上昇に伴ってほとんど均一に低下し, ある温度に達すると急激に低下するというシグモイド関数特有の傾向が確認された。そこで本研究では, 各種負荷条件における降伏応力 σ_{ym} を式(5-5)から展開された

$$\sigma_{ym}(T) = \frac{\Delta\sigma_n}{1 + \exp\{-\beta_n(T - T_n)\}} + \sigma_{\min} \quad (5-6)$$

であらわす。ここで, σ_{\min} [MPa] はそれぞれの負荷条件における降伏応力のとりうる最小値, $\Delta\sigma$ [MPa] は降伏応力のとりうる最大値と最小値の差, β [K^{-1}] は定数, T_n [K] は変曲点

の温度である。 n は負荷条件であり、 $n = t$ のときは単軸引張、 c のときは単軸圧縮である。 σ_y は常温における降伏応力を超えることはないと考えられる。そこで降伏応力のとりうる最大値を常温における降伏応力とした。また、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスはガラス転移温度以上の温度域で最大応力が10MPa程度まで低下することが報告されているため σ_{min} を10MPaとした⁽¹⁸⁾。常温 (300K) , 523K, 643Kでの実験結果から最小二乗近似法によって β_n および T_n を見積もると、単軸引張では $\beta_t = -0.012 [K^{-1}]$, $T_t = 645 [K]$ であり、単軸圧縮では $\beta_c = 0.011 [K^{-1}]$, $T_c = 742 [K]$ であった。見積もられた β_n , T_n を式(5-1)に代入して得られる τ_0 および $\tan\phi$ と環境温度の関係を図5-7にまとめた。温度の関数としてあらわした τ_0 および ϕ から、図5-8に示す環境温度と α , κ の関係が導き出される。

以上より、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数を構築した。次節で構築された降伏関数について妥当性の検証を行う。

5-3 降伏関数の検証

前節で常温 (300K) , 523K, 643Kにおける実験結果を用いて構築された温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数は、任意の環境温度 $T [K]$ における降伏応力を予測できなくてはならない。本節では、環境温度573K, 623K, 678K, 688Kにおいて、構築した降伏関数から予測される降伏応力と力学試験によって実験的に得られた降伏応力を比較することで降伏関数の妥当性について検証した。

図5-9に環境温度573Kおよび623K, 図5-10に環境温度678Kおよび688Kでの各種力学試験における降伏応力を主応力平面上に示す。縦軸は $\sigma_1 [MPa]$, 横軸は $\sigma_2 [MPa]$ である。マーカーは力学試験によって実験的に得られた降伏応力をあらわしている。また、実線は本研究で構築した降伏関数からそれぞれの環境温度に対して予測される降伏曲面である。573Kと623Kにおいて予測される降伏応力と実験値はおおよそ一致している。一方、678Kと688Kでは予測値と実験値に相違がある。2-4で述べたとおりバルク金属ガラスはガラス転移温度付近で粘性が急激に低下する⁽⁸⁾。つまり、ガラス転移温度 (684.2K) 付近の温度域では $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏のメカニズムは粘性流動によるものと考えられる。ガラス転移温度付近の温度域では本研究で構築した降伏関数が依存する降伏メカニズムとは異なるために、実験値との相違があらわれたと考えられる。ただし、常温から643Kの温度域において実験値は構築された降伏関数でよく説明できることから、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスについてガラス転移温度未満の任意の環境温度における降伏を推定することができると考えられる。すなわち本研究では、常温からガラス転移温度未満の温度域で強度設計を行うという立場において十分に利用できる降伏関数を構築することができた。

構築された降伏関数を以下にまとめる。

$$F([\sigma_{ij}], T) = \tau_{\max} + \alpha(T) \sigma_m - \kappa(T) = 0 \quad (5-7)$$

ただし, τ_{\max} , σ_m はそれぞれ $[\sigma_{ij}]$ の応力状態であらわされる. 温度による影響は α , κ にあ
らわれ,

$$\alpha(T) = -\frac{\sigma_{yt}(T) - \sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)}, \quad \kappa(T) = \frac{\sigma_{yt}(T) \cdot \sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)} \quad (5-8)$$

であらわされる. ただし自由体積理論に基づく温度に対する垂直応力効果を決定する項
を用いて単軸引張および単軸圧縮の降伏応力 $\sigma_{yn} \equiv \sigma_{yn}(T)$ について

$$\sigma_{yn}(T) = \frac{\Delta\sigma_n}{1 + \exp\{-\beta_n(T - T_n)\}} + \sigma_{\min} \quad (5-9)$$

である. ただし, n は負荷条件であり, t のときは単軸引張, c のときは単軸圧縮である.
本材料においては, $\Delta\sigma_t = 1480[\text{MPa}]$, $\Delta\sigma_c = 1570[\text{MPa}]$, $\sigma_{\min} = 10[\text{MPa}]$, $\beta_t = -0.012$,
 $\beta_c = -0.011$, $T_t = 645[\text{K}]$, $T_c = 742[\text{K}]$ である.

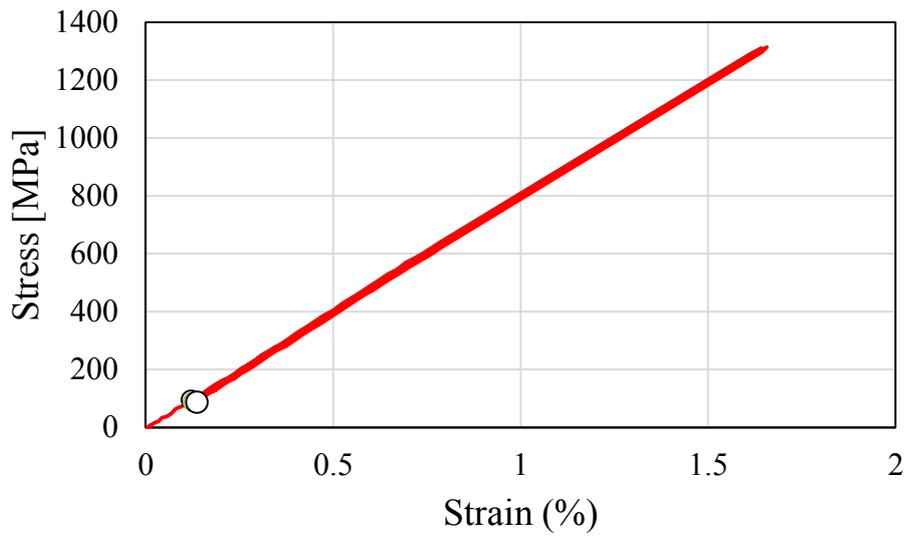


Fig.5-1 Complete absence of plastic strain of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass after repeated tensile test at room temperature.

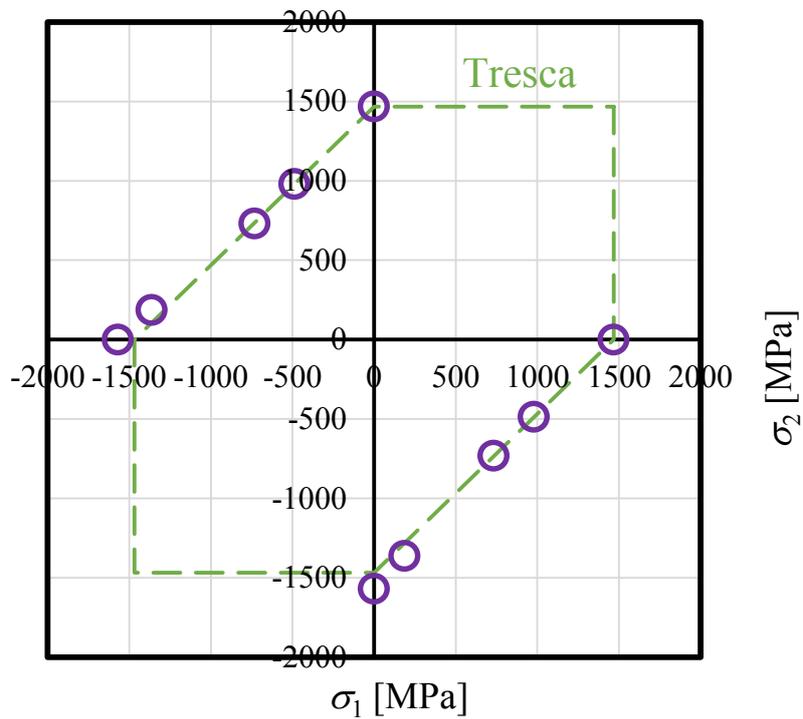


Fig.5-2 Coincidence between Tresca's yield function and experimental results of various mechanical tests of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass at room temperature.

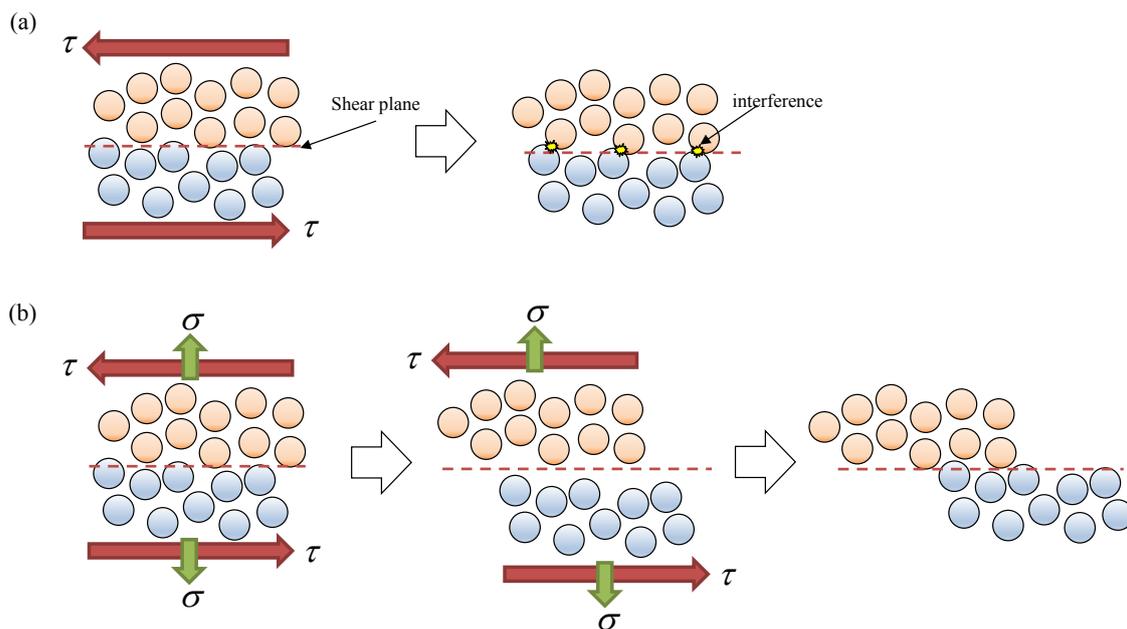


Fig.5-3 Influence of normal stress to slipping mechanism of amorphous alloy.

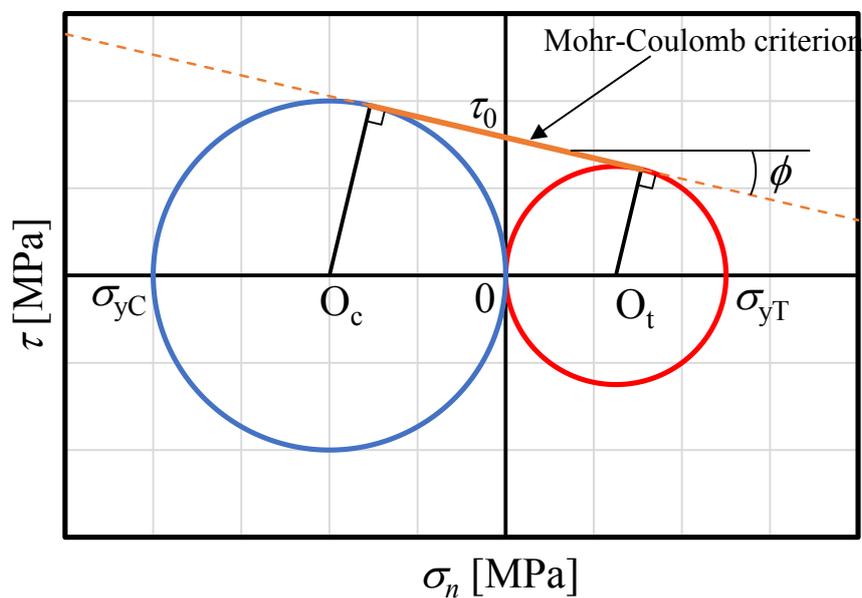


Fig.5-4 Method of estimating parameters from Mohr circles of tensile and compressive yield stresses in Mohr-Coulomb theory.

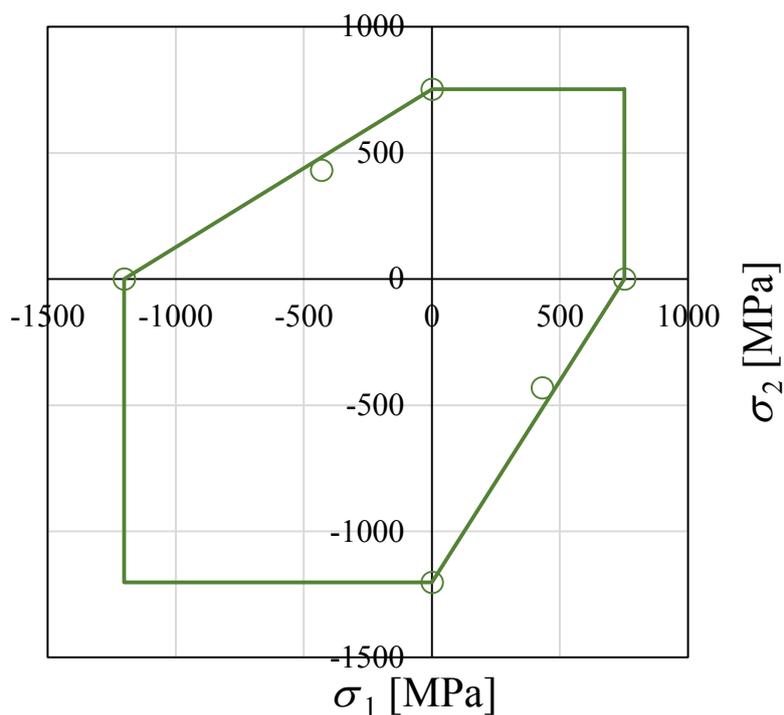


Fig.5-5 Adjustment of Mohr-Coulomb theory under high temperature (at 643K).

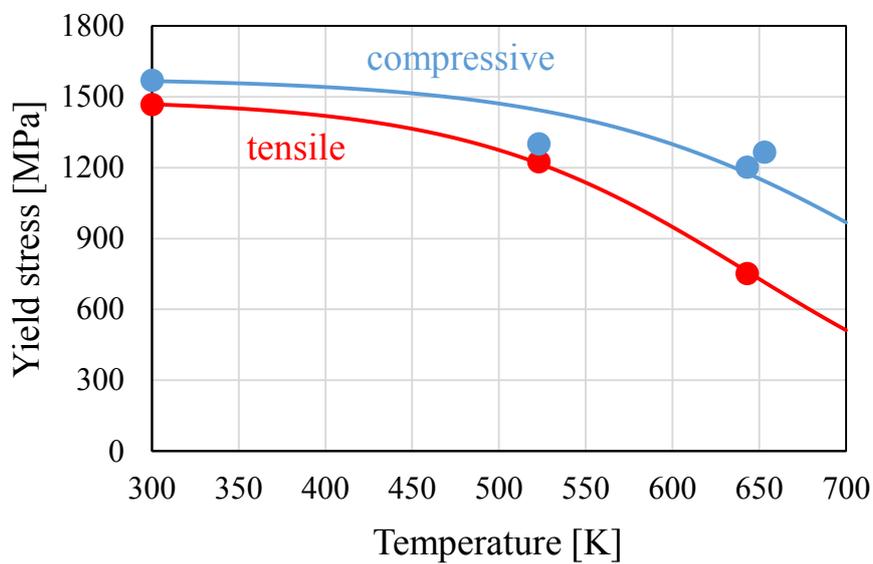


Fig.5-6 Temperature dependency on tensile and compressive yield stresses of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

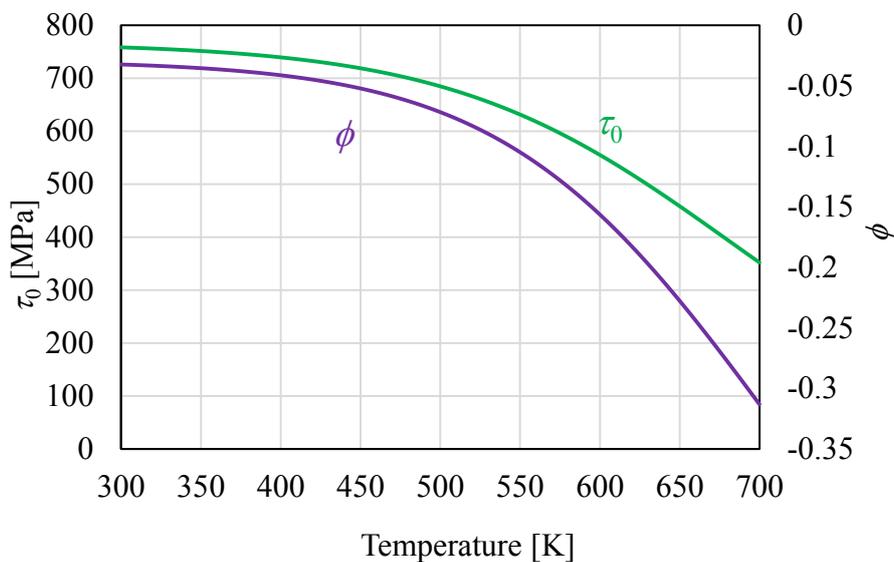


Fig.5-7 Temperature dependency on Mohr-Coulomb parameters of τ_0 and $\tan \phi$.

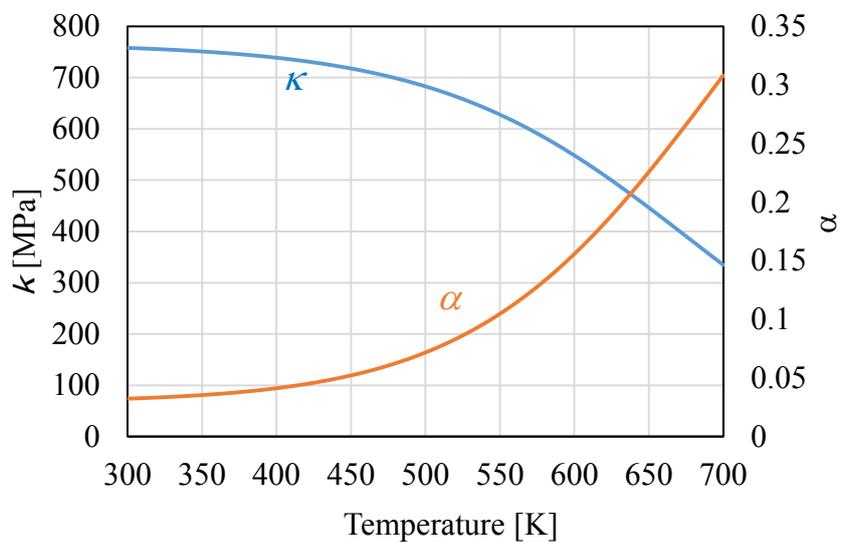


Fig.5-8 Temperature dependency on α and κ .

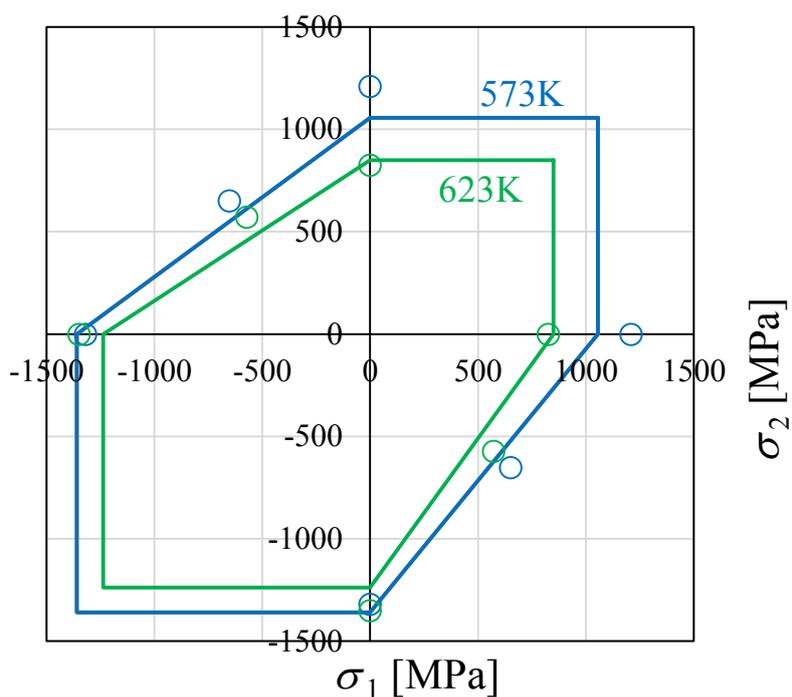


Fig.5-9 Coincidence of experimental results and calculated yield surface of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass at 523K and 623K.

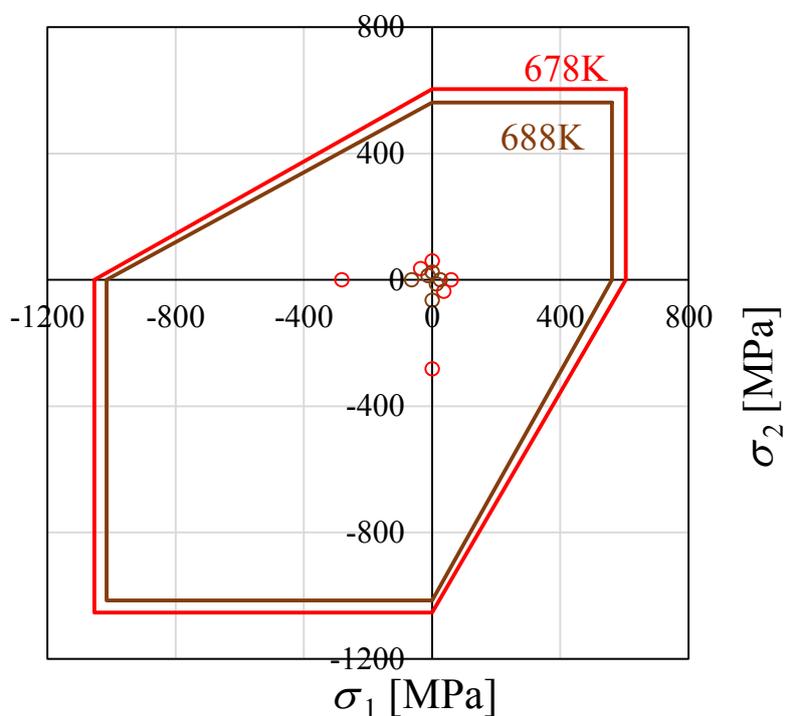


Fig.5-10 Inconsistency between experimental results and calculated yield surface of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass at 678K and 688K.

第6章 結言

本研究では、温度条件を加味した $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を目指した。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに対して環境温度を変更し、各種負荷条件下での力学試験を行い、降伏関数を構築した。

力学試験から以下の結果が得られた。

- (1) 本材料は常温においてほとんど塑性変形を示さない。一方、環境温度653K以上の温度域でいずれの負荷条件においても数%を超える塑性変形を生じる。
- (2) 常温から573Kの温度域において単軸引張と単軸圧縮の降伏応力はたかだか10%程度の差しかなく、ほとんど等しかった。単純ねじりの降伏応力は単軸引張および単軸圧縮の約半分で、降伏が主にせん断応力に支配される特徴が認められる。573Kから623Kまでの狭い温度範囲で、単軸引張に対して単軸圧縮の降伏応力は1.6倍まで拡大し、降伏に対する垂直応力成分の寄与の効果が顕著になる。
- (3) $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力の温度依存性は負荷条件によって異なる。降伏応力の温度依存性によって、623Kから688Kの温度範囲で単軸引張と単軸圧縮の降伏応力はいずれも50MPa程度まで低下し、降伏応力について差がほとんど認められなくなる。

常温(300K)から643Kの範囲の温度 T [K]に対する任意の応力状態 $[\sigma_{ij}]$ での $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏を説明できる降伏関数を示す。

$$F([\sigma_{ij}], T) = \tau_{\max} + \alpha(T) \sigma_m - \kappa(T) = 0$$

ただし、 τ_{\max} 、 σ_m はそれぞれ $[\sigma_{ij}]$ の応力状態であらわされる。温度による影響は α 、 κ にあらわれ、

$$\alpha(T) = -\frac{\sigma_{yt}(T) - \sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)}, \quad \kappa(T) = \frac{\sigma_{yt}(T) \cdot \sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)}$$

であらわされる。ただし自由体積理論に基づく温度に対する垂直応力効果を決定する項を用いて単軸引張および単軸圧縮の降伏応力 $\sigma_{yn} \equiv \sigma_{yn}(T)$ について

$$\sigma_{yn}(T) = \frac{\Delta\sigma_n}{1 + \exp\{-\beta_n(T - T_n)\}} + \sigma_{\min}$$

である。ただし、 n は負荷条件であり、 $n = t$ のときは単軸引張、 c のときは単軸圧縮である。本材料においては、 $\Delta\sigma_t = 1480[\text{MPa}]$, $\Delta\sigma_c = 1570[\text{MPa}]$, $\sigma_{\min} = 10[\text{MPa}]$, $\beta_t = -0.012$, $\beta_c = -0.011$, $T_t = 645[\text{K}]$, $T_c = 742[\text{K}]$ である。

本研究の結果は、今後機械構造用材料としての応用が期待される $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件下での強度設計において重要な指針を提示するものである。

参考文献

- (1) 山下祐輝, “熱塑性変形を加えた $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温変形挙動”, 三重大学大学院工学研究科修士論文, (2009).
- (2) C.A.Schuh and A.C.Lund, “Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass”, *Nature materials*, Vol.2, pp.449-452, (2003).
- (3) 吉川高正, 前岡良寿, 稲葉忠司, 徳田正孝, “ジルコニウム基バルク金属ガラスの純せん断試験と常温降伏曲面に関する実験的研究”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.59, No.2, pp.110-117, (2010).
- (4) X.Q.Gao, et al., “A Diagram for Glass Transition and Plastic Deformation in Model Metallic Glasses”, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol.30, pp.546-550, (2014).
- (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巻1号, p18, (2002).
- (10) 白鳥正樹, 三好俊郎, 松下久雄, “数値破壊力学”, 実教出版, pp.8-47, (1980).
- (11) 社団法人 日本塑性加工学会, “例題で学ぶ はじめての塑性力学”, 森北出版, (2009).
- (12) 常田賢一, 小田和広, 佐野郁雄, 澁谷啓, 新納格, “土質力学”, *理工図書*, pp.118-121, (2010).
- (13) 畠山直隆, “最新土質力学”, 朝倉書店, pp.94-96, (1992).
- (14) 板垣秀幸, “高分子固体の自由体積”, *高分子*, 43巻6号, pp.432-437, (1994).
- (15) 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).
- (16) 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).

- (17) 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).
- (18) 吉川高正, 徳田正孝, 稲葉忠司, “ $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 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).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導していただいた稲葉忠司教授、吉川高正准教授に心から感謝すると共に、ここに敬意を示します。研究活動を通じ、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まで多くのことを学ばせていただきました。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。修士論文の副査として査読して頂きました鈴木泰之教授に心から感謝いたします。

研究室生活を共にした同期である北村優季さん、篠田直史君、中川愛海さん、浜田智章君には、他チームにもかかわらず、様々な相談にのっていただき心から感謝いたします。また、同じチームの大西優希君、栗田詢也君、河野智弘君、栗本拓弥君、宮元丈一郎君、柳谷正徒君には、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。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感謝いたします。

平成 30 年 3 月 吉日

伊藤 遼太