

修士論文

令和元年度

Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスの
降伏関数に及ぼすひずみ速度の影響

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

柳谷 正徒

目次

第1章 緒言	1
第2章 理論	2
2-1 バルク金属ガラス	2
2-2 ガラス転移現象	4
2-3 延性と脆性	4
2-4 降伏理論	5
2-4-1 最大主応力説	5
2-4-2 せん断ひずみエネルギー説	6
2-4-3 最大せん断応力説	7
2-4-4 Mohr-Coulomb の破壊基準	7
2-5 ひずみ速度感受性指数(m 値)	8
第3章 実験方法	12
3-1 力学試験条件	12
3-2 試験片	12
3-3 熱量分析	13
3-4 力学試験方法	13
3-5 試験片取付用治具	14
3-6 温度測定法	14
第4章 実験結果および考察	20
4-1 降伏応力とひずみ速度	20
4-2 ひずみ速度パラメータの導入	21
4-3 $N(T)$ について	22
4-4 降伏関数の推定	22
第5章 結言	27
参考文献	28

第1章 緒言

近年、次々と開発されている新材料の中でも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。バルク金属ガラスは明瞭なガラス転移現象を示し、非晶質構造を有する金属材料である。従来の機械構造用材料に用いられてきた金属材料は結晶構造を有する。一方でバルク金属ガラスは結晶構造を有する金属材料とは異なり、長距離周期性を持たない非晶質構造を有するため、結晶粒界や格子欠陥が存在しない。ゆえに従来の機械構造用材料と比べて高い強度を有し、耐食性に優れている。また、バルク金属ガラスを加熱すると、温度上昇にともなって粘性率の低下傾向が大きくなるガラス転移現象を示し、優れた塑性変形能や精密転写性といった特性があらわれる。以上のようにバルク金属ガラスは優れた様々な特性を有する。バルク金属ガラスの材料開発が展開し、現在までに Zr 基、Ti 基、Pb 基、Pt 基、Cu 基、Fe 基などのバルク金属ガラスが開発されている。様々なバルク金属ガラスの中でも、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスはガラス形成能が高く、優れた機械的性質を有することから、機械構造用材料として高く期待されている金属材料である⁽¹⁾。

一般に金属材料を機械構造用材料として用いる際、強度を予測するために降伏関数が必要となる。常温で $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは鋼のおよそ 8 倍の降伏応力である。一方で、ガラス転移温度付近まで加熱された $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは数十 MPa まで降伏応力が低下することが実験的に確認されている。ゆえに $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 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と考えられ、本研究室では Mohr-Coulomb 説の降伏関数に環境温度を加味することによって降伏関数を構築してきた。また、ガラス転移温度以上の高温域において $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは過冷却液体状態になり、ひずみ速度の影響が強くあらわれてくる。一方でガラス転移温度以下での $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスでもひずみ速度条件が降伏応力に影響することが実験的に示されている。そこでひずみ速度も降伏関数に影響を及ぼすことが考えられるので、環境温度を加味した降伏関数にひずみ速度の影響を導入する必要がある。

そこで本研究では $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに対して様々な環境温度条件下でのひずみ速度の影響を降伏関数に導入することを目指した。

第2章 理論

2-1 バルク金属ガラス⁽²⁾

一般的に機械構造用材料として用いられる多結晶性金属材料は、安定な原子配列をなす結晶構造を有する。一方で、原子配列に長距離周期性を持たないアモルファス構造を有する物質が存在する。アモルファス構造の特徴として、原子、イオンあるいは分子が長距離周期性を持たず、異方性が存在しないといったことがある。構成粒子の運動は極めて遅く、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固化した材料をアモルファス合金またはアモルファス金属という。アモルファス構造を有するアモルファス合金は結晶構造を有する金属材料とは異なり、結晶粒界や原子欠陥といったものが存在しない。塑性変形発生の起因となり得る原子欠陥や化学的反応による侵食を受けやすい結晶粒界が存在しないことで、従来の多結晶性金属材料に比べて、アモルファス合金は優れた強度特性と耐食性を示す。

アモルファス合金は 1940 年頃にその存在が確認されており、正式に発表したのはカリフォルニア工科大学の Pol Duwez であった。1960 年に Au-Si 合金を作製する際に熔融金属を急冷するとアモルファス合金ができるとのことであった⁽³⁾。現在、アモルファス合金は、基本的に急冷凝固という作製方法がとられる。一般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、原子の再配列を起こしやすい。よって金属材料を急激に冷却することによって、アモルファス化することが可能となる。アモルファス構造を有する金属を作製するためには 10^{10-12} [K/s]もの極めて大きい冷却速度を必要とする。アモルファス合金に関しても 10^{3-6} [K/s]という高い冷却速度を必要とする。材料を熔融状態から冷却する場合、材料の表面と内部とでは実際の冷却速度に遅れが発生する。ここで図 2-1 について考えてみる。例えば、臨界冷却速度が速い材料 1 があるとする。ここで、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最小冷却速度のことである。材料 1 の表面の冷却速度 R1、内部の冷却速度を R2、そして中心の冷却速度を R3 とする。冷却速度 R1 は速く、a-b 間の冷却過程をたどる。そして、材料の内部の冷却速度 R2 はこれよりも遅くなって a-d 間をたどり、中心の冷却速度 R3 になるとさらに遅くなり a-f 間をたどる。この場合、材料 1 の表面はアモルファス化されるが、a-c 間よりも遅い冷却速度 R2、R3 で冷却された部分は結晶化してしまう。一方、材料 1 よりも遅い臨界冷却速度を有する材料 2 については、a-b 間はもちろん、a-d 間の冷却過程においても結晶化せずにアモルファス状態が実現される。そして a-e 間よりも遅い冷却速度 R3 において結晶化が生じる。すなわち、材料 2 においては中心に近い部分以外はアモルファス状態が実現できることになる。この臨界冷却速度は、材料ごとの TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線に依存する。金属材料でアモルファス構造を実現するために極めて高い速度が必要とされる

場合、バルク状の材料を得ることは困難である。ゆえにアモルファス構造を有する金属合金は粉末や薄膜程度の形態でしか作製できなかった。

バルク状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三つの経験則により、アモルファス構造を有する材料の実用化への道が開かれた。その三つの経験則とは、

1. 互いに負の混合熱を有していること
2. 主要三成分の原子径が互いに12%以上異なっていること
3. 三成分以上の多元系であること

であり、「井上の3経験則」と呼ばれているこの組成設計側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。この3経験則から作製されたバルク金属ガラスの局所原子配置は以下の特徴を持つ。

1. 高稠密充填配列
2. 対応する平衡結晶相の局所構造と異なる新しい局所原子配列
3. 引力相互作用を持った長範囲均質配列

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再配列をおこす必要がある。しかし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。すなわち上記の三つの法則や、三つの特徴で生成される局所的原子配列で身動きがとりにくいことによって、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2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になる。つまり井上の三経験則は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といえる。それによりバルク金属ガラスは最小で0.007[K/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金属結合で形成され、アモルファス構造を有する。そのため、従来の多結晶性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ヤング率を有する。また耐食性にもとんだ材料である。ナノメートルからセンチメートルオーダーまでの幅広い範囲の製品への応用、また錆び易い・傷つきやすいなどの環境下に置かれる製品への利用、さらに部品の小型化・軽量化のための利用が期待される。

2-2 ガラス転移現象⁽²⁾

金属ガラスを特徴付ける現象の一つにガラス転移現象が挙げられる。金属ガラスは高

温化では粘性が低下する。図 2-2 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[Pa・s]，横軸は温度[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} Pa・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} Pa・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。

2-3 延性と脆性

力学試験において，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ための駆動力である。力学試験における駆動力を普遍的にあらわすために，通常破損現象が起こる点，また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，き裂材では応力拡大係数・J 積分値などが用いられる⁽⁴⁾。

破壊という現象は，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，原子ないし分子レベルの尺度で見れば，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 つにわけられる。粒内破壊はすべりによって起こるせん断型破壊(shear fracture)とへき開によって起こるへき開型破壊(cleavage fracture)にさらに細かく分類される。一般にせん断型破壊が延性材料の破壊と一致し，へき開型破壊が脆性材料の破壊に一致する。以下 1 から 2 に 1 延性破壊過程，2 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，光沢のないまだらな破面を生じる。一般にbcc材料は最大せん断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 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高速が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，特定の面すなわちへき開面に沿

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った特徴がある。

以上のように、破壊には延性破壊と脆性破壊の二種類が存在し、延性破壊と脆性破壊の区別というものはあいまい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。

2-4 降伏理論

材料はあるクライテリアで降伏する。材料がもとの状態に戻らなくなる降伏や破壊といったことを破損という。単軸圧縮して破損させたとき、単軸引張で破損させたとき、単軸引張と単純ねじりを同時に加えて破損させたときなど、細かい間隔で値を刻み結んでいくと曲面ができる。これを破損曲面という。破損曲面については古くから研究がなされており、見出されてきた降伏条件が現在広く使われている。

2-4-1 最大主応力説⁽⁵⁾

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 σ_1 , σ_2 , σ_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、

$$\sigma_1 = \sigma_Y \quad \text{or} \quad \sigma_3 = \sigma_Y'$$

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、

$$\sigma_1 = \sigma_{UTS} \quad \text{or} \quad \sigma_3 = \sigma_{UCS}$$

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き

れている。

2-3-2 せん断ひずみエネルギー説

この説は von Mises が提唱したものである。材料に蓄えられるせん断ひずみエネルギーが限界値に達すると材料が破損するという説である。せん断ひずみエネルギーは、物体内部に蓄えられる弾性エネルギーから体積変化に費やされる弾性ひずみエネルギーを差し引いたものである。その降伏関数は偏差応力の不変量 J_2 を用いて

$$F(\sigma_{ij}) = J_2 - \kappa^2 = 0$$

と表記される。偏差応力の不変量 J_2 は Einstein の総和規約を用いて偏差応力 S_{ij} であらわすと

$$J_2 = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij}$$

となる。また、偏差応力 S_{ij} は平均応力 $\bar{\sigma}$ 、Kronecker のデルタ δ_{ij} を用いると

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \sigma_{ij} - \delta_{ij} \bar{\sigma} & \delta_{ij} &= 1 (i=j), \delta_{ij} = 0 (i \neq j) \\ S_{11} &= \sigma_{11} - \bar{\sigma} \\ S_{22} &= \sigma_{22} - \bar{\sigma} \\ S_{33} &= \sigma_{33} - \bar{\sigma} \end{aligned}$$

ただし、

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3}$$

となり、 $S_{12} = \sigma_{12}$, $S_{21} = \sigma_{21}$, $S_{23} = \sigma_{23}$, $S_{32} = \sigma_{32}$, $S_{31} = \sigma_{31}$, $S_{13} = \sigma_{13}$ であるから、常識より総和規約を展開していくと

$$\begin{aligned} F(\sigma_{ij}) &= J_2 - \kappa^2 \\ &= \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \kappa^2 \\ &= \frac{1}{2} (S_{11} S_{11} + S_{22} S_{22} + S_{33} S_{33} + S_{12} S_{12} + S_{21} S_{21} + S_{23} S_{23} + S_{32} S_{32} + S_{31} S_{31} + S_{13} S_{13}) - \kappa^2 \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left(\sigma_{11} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{22} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 + \left(\sigma_{33} - \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \right)^2 \right. \end{aligned}$$

$$+ \sigma_{12}^2 + \sigma_{21}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{32}^2 + \sigma_{31}^2 + \sigma_{13}^2 \} - \kappa^2$$

$$= \frac{1}{6} \{ (\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2) \} - \kappa^2$$

となり、応力テンソルの9つの要素によって降伏関数を表すことができるせん断ひずみエネルギー説は延性材料の降伏条件として広く用いられている。

2-4-3 最大せん断応力説⁽⁵⁾

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、

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

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。

2-4-4 Mohr-Coulomb の破壊基準⁽⁶⁾⁽⁷⁾

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2-3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次のように表した。

$$\tau = \tau_0 + \sigma \tan \phi$$

ここで、 τ_0 は粘着力、 ϕ は内部摩擦角である。式2-1はCoulombの破壊基準と呼ばれ、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2-4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_3 を計測することが可能であり、 σ_1, σ_3 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括線(Envelope)を描くと図2-3に示すよ

うに曲線が得られる。Mohr の破壊基準は、Mohr の応力円の包括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 2-5 は Mohr-Coulomb の破壊基準を示したものである。Mohr の応力円の包括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 2-1 で表される。すなわち、Mohr-Coulomb の破壊基準は、Mohr の応力円が Coulomb の破壊基準線を超えたときに土が破壊するという理論である。

2-5 ひずみ速度感受性指数(m 値)

ひずみ速度に依存した応力変化のあるような材料の場合、次式の関係が推定される。

$$\sigma = K\dot{\epsilon}^m$$

ここで σ は応力、 $\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 m はひずみ速度感受性指数、 K は変形応力の大きさをあらわす材料定数である。 m 値が大きいほどわずかなひずみ速度の変動に対しても応力は大きく変化することがわかる。ひずみ速度感受性指数は、一般に超塑性状態ではおよそ 0.3 以上となる。 m が大きいほどくびれによる破断は生じにくくなり、伸びは大きくなる。 m 値の求め方は二つの試験片に対して異なるひずみ速度で引張試験を行い、その二つのひずみ速度間の m 値を算出することもできる。

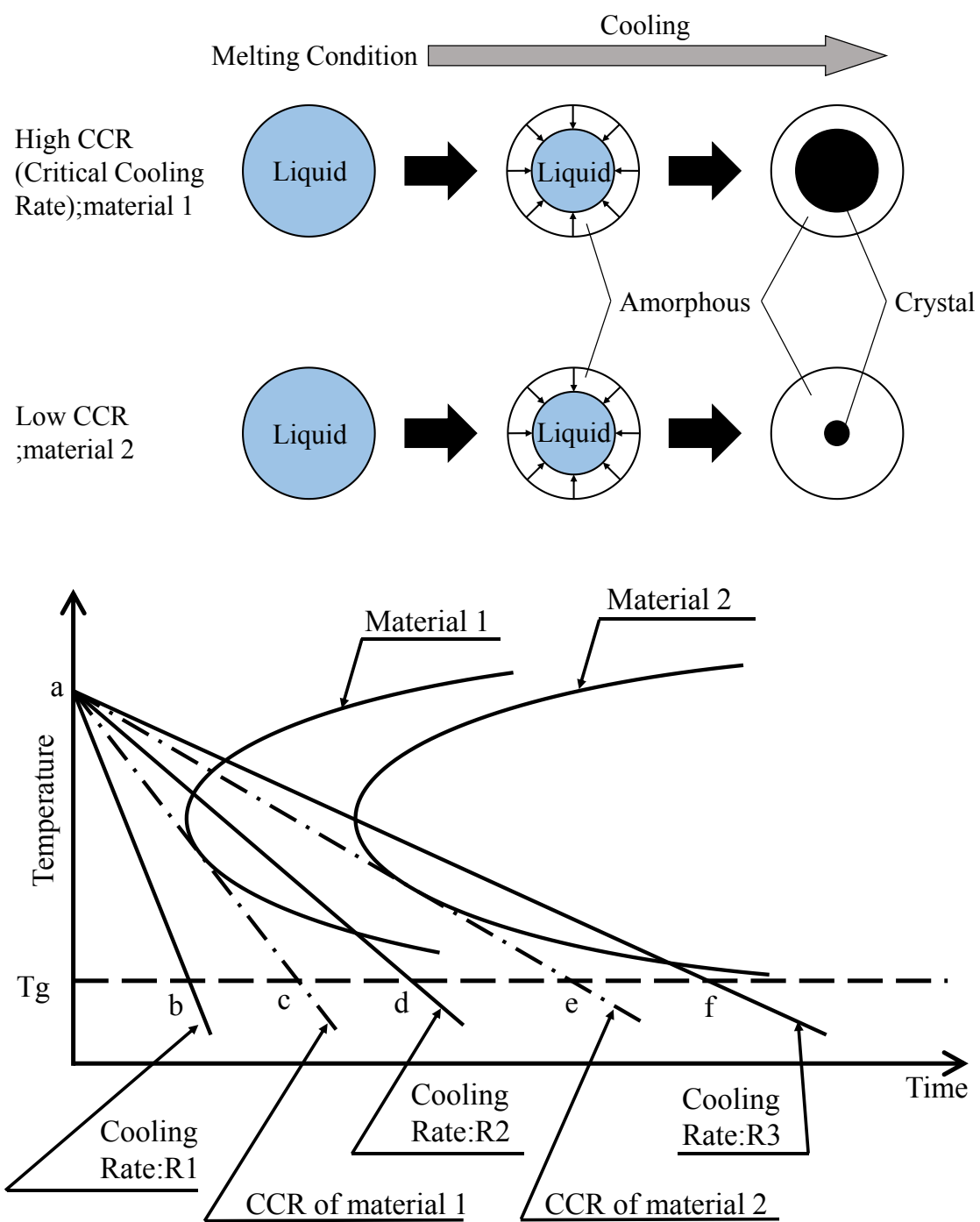


Fig.2-1 Relationship between thin of amorphous phase and critical cooling rate depending on TTT curve of materials.

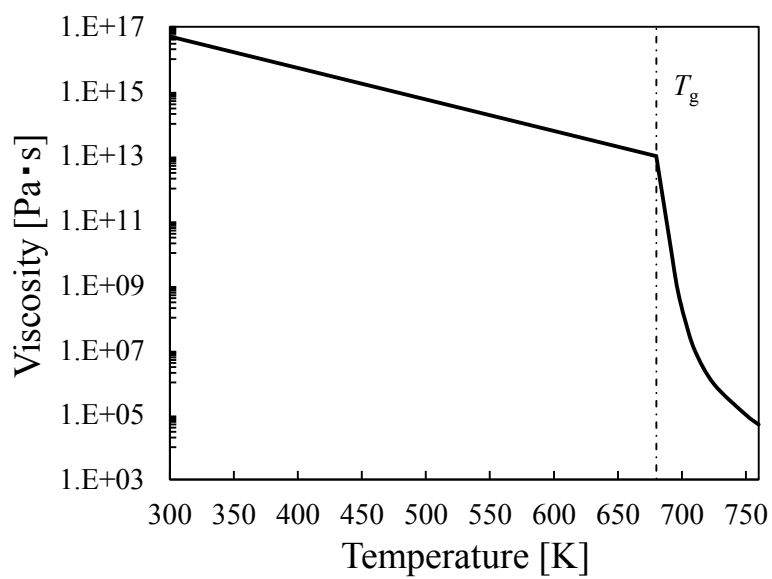


Fig.2-2 temperature dependence of viscosity of the Zr-based bulk metallic glass⁽⁸⁾.

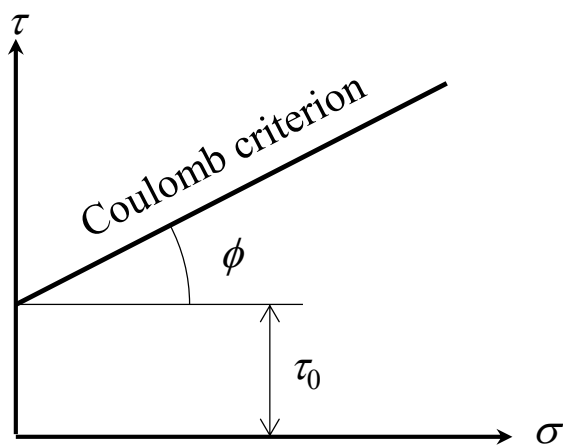


Fig.2-3 Coulomb criterion.

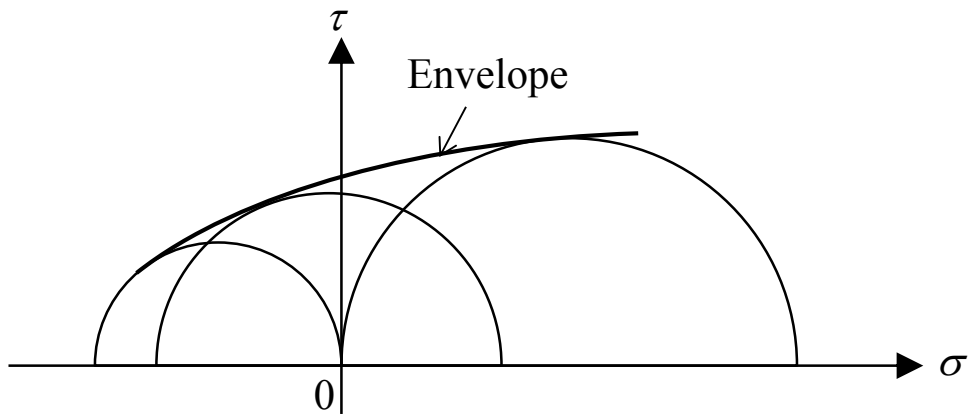


Fig.2-4 Mohr criterion.

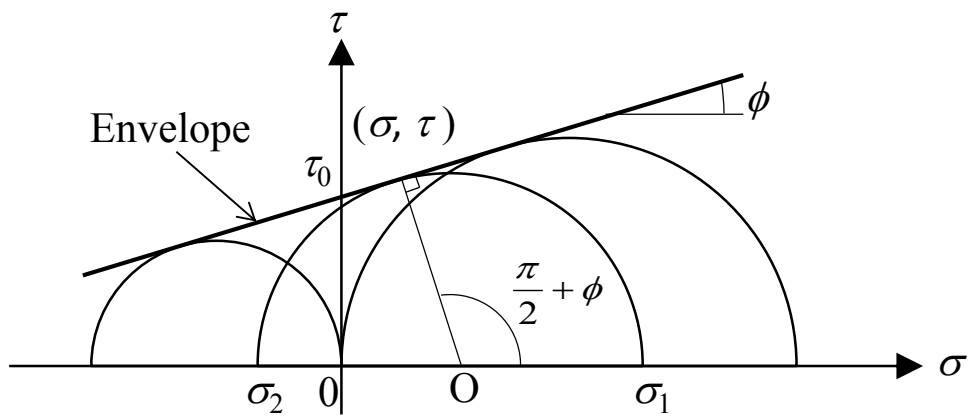


Fig.2-5 Mohr-Coulomb criterion.

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に及ぼすひずみ速度の影響を明らかにするために本研究で行った各種ひずみ速度条件における力学試験の手法について詳細に述べる.

3-1 力学試験条件

先行研究において $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏理論は Mohr-Coulomb 説によって説明できると考えられた. 先行研究の実験結果から単軸圧縮および単軸引張の降伏応力から, 単軸引張と単軸圧縮の降伏応力の比率 $N(T)$ を見出した. 常温から環境温度 500K 程度までは比率 N はほぼ 1 である. 環境温度 500K 以上においては T に依存して減少傾向が確認でき, ガラス転移温度を越えた後, 単軸圧縮と単軸引張の降伏応力は同程度まで下がるため, 再度 1 に近づいていくと予測できる. 以下に比率 $N(T)$ の式を示す.

$$N(T) = -9 \times 10^{-6}(T - 480)^2 + 0.93$$

図 3-1 に比率 N と式(3-1)の関係を示す. 単軸引張試験を行い, 式(3-1)を用いることによって単軸圧縮の降伏応力を予測することで降伏関数を構築することができる.

常温においてひずみ速度依存性がほぼあられない $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは, ガラス転移温度(682.6K)以上になるとひずみ速度依存性があらわれる. 過去の研究においてガラス転移温度以下の温度でもひずみ速度の影響が降伏応力にあらわれると確認されている. 様々な環境温度条件下におかれた $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力に及ぼすひずみ速度の影響を調査するために, 力学試験機のクロスヘッドを一定の速度で駆動させ, ひずみ速度 $1.1 \times 10^{-5} s^{-1} \sim 4.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ の範囲で単軸引張試験を行った. 環境温度は 573K, 623K, 643K である.

3-2 試験片

本研究では, 供試材として株式会社 YKK によって作製された外径 3mm, 長さ 50mm の $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラス丸棒材を用いた. 添え字の数値は at% である. 電子プローブ微小分析装置 EPMA (JXA-8530F, JEOL 製, 図 3-3) によって成分分析を行った結果を表 3-1 に示す. 試験片形状は全長 50mm, 標線間外径 2.5mm, 標線間距離 10mm の中実丸棒とした(図 3-2).

3-3 熱量分析

本研究では、まず加熱された電気炉内での力学試験中に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスが結晶化しないかを確認するために示差走査熱量計で熱量分析を行い、TTT 曲線を算出した(図 3-4)。縦軸は温度[K]、横軸は時間[min]である。一点鎖線は 2~99K/min の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。図 4-1 よりガラス転移温度は平均 682.6K で、結晶化温度は昇温速度が大きいほど高温側にあらわれた。実際の力学試験に費やす時間は、目標温度までの昇温におよそ 1 時間、炉内温度が安定するまでおよそ 2 時間、その後力学試験に費やす時間は最長でおよそ 3 時間である。すなわち $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスが高温条件下におかれる時間は最長でおよそ 6 時間である。熱量分析結果から算出された TTT 線図から 6 時間で結晶化する温度は 740K であると予測できる。よって本研究の環境温度 573K, 623K, 643K での力学試験中に $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは熱的影響によって結晶化を生じないものといえる。

3-4 力学試験方法

単軸引張試験には電気炉付力学負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR (株式会社島津製作所製, 図 3-5, 図 3-6) を用いた。本試験機には電気炉(大阪科学製)が備え付けられており、最大 823K の環境温度下での力学試験が可能である。力学試験時に電気炉内の温度上昇にともなって試験片、治具およびプルロッドはそれぞれ熱膨張を生じる。加熱過程においてそれぞれの熱膨張による負荷が試験片に加わるのを防ぐために TRAPEZIUM2 を用いてクロスヘッドを制御した。また、目標温度までおよそ 1 時間で昇温し、炉内温度が安定するまでおよそ 2 時間保持した後に力学試験を行った。

本試験機はクロスヘッドを下部方向に移動させることにより、試験片に軸方向の引張負荷を加えることが可能である。軸方向のクロスヘッド速度は Autograph 制御ソフト TRAPEZIUM2 (株式会社島津製作所製) を用いて調節し、 $\pm 0.05\text{mm/min} \sim \pm 500\text{mm/min}$ の速度範囲で設定可能である。本試験機の引張および圧縮負荷部には最大荷重 100kN のロードセルを備えており、ロードセルから各力学試験の荷重を測定した。試験片に加わる軸応力は

$$\text{軸応力} \quad : \quad \sigma = \frac{W}{\pi(d^2/4)}$$

で算出した。ここで $W[\text{N}]$ は試験機のロードセルにより計測された荷重、 $d[\text{mm}]$ は試験片

の標線間外径である。各力学試験において測定された荷重のデータはオートグラフ制御器付属のアンプで増幅され、センサーインターフェース PCD-320A（株式会社共和電業製，図 3-7）を用いて A/D 変換した。

軸方向のひずみの測定には高温用箔ひずみゲージ KFU(株式会社共和電業製)を用いた。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、センサーインターフェース PCD-320A(株式会社共和電業製)にて A/D 変換されたデータを PC で採取した。

3-5 試験片取付用治具

単軸引張試験に用いた試験片取付用治具を図 3-8 に示す。治具に試験片のつかみ部を差し込み、治具の両端から M8 のボルトを差し込む。試験片のつかみ部に M8 のボルトが引っかかる部分を加工してあり、単軸引張試験を行える機構となっている。また、M8 のボルトに関しては昇温過程や温度保持過程、単軸引張試験中にボルトが緩まないようにナットで締結してある。

3-6 温度測定法

力学試験機に設置されている電気炉を用いて加熱を行う際、電気炉内の試験片表面付近の環境温度を測定するために K 型熱電対を用いた。図 3-9 に熱電対を用いた測定方法を示す。K 型熱電対の較正には純度 99.9%以上の純金属（株式会社ニコラ製）であるスズ(融点：505.1K)，鉛(融点：600.6K)，亜鉛(融点：692.7K)の融点を利用した。熱電対の温度基準接点は氷水を用いて 273K に維持して測定を行った。熱電対の出力電圧値はデジタルマルチメーター34401A（Hewlett Packard 製，図 3-10）を用いて計測し、パーソナルコンピュータに保存した。

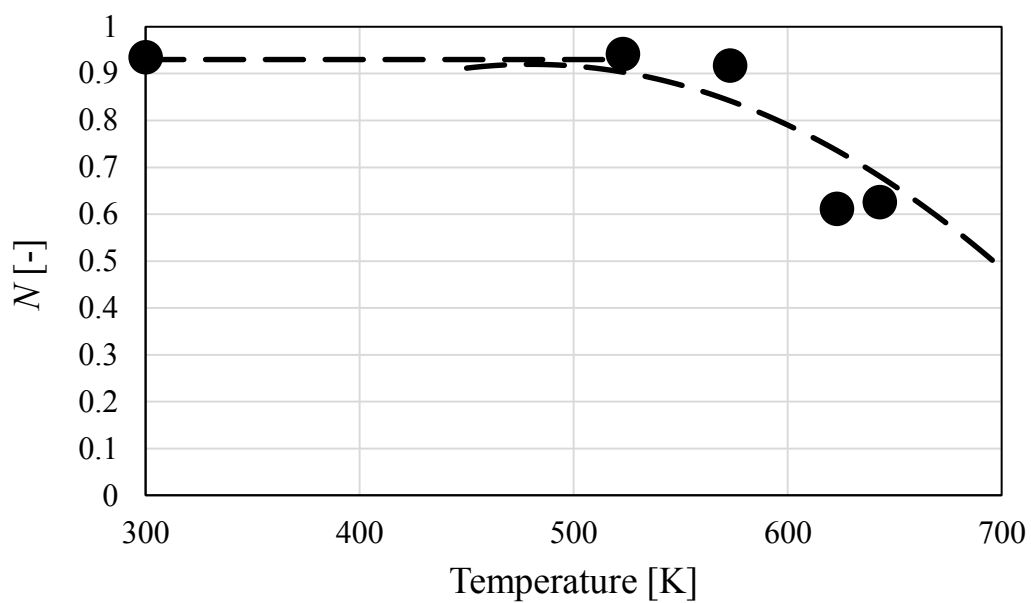


Fig.3-1 Relationship between approximation curve and ratio N.



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

Tab.3-1 Components of bulk metallic glass

Element	Zr	Al	Cu	Ni
at%	54.3	9.7	28.5	7.5

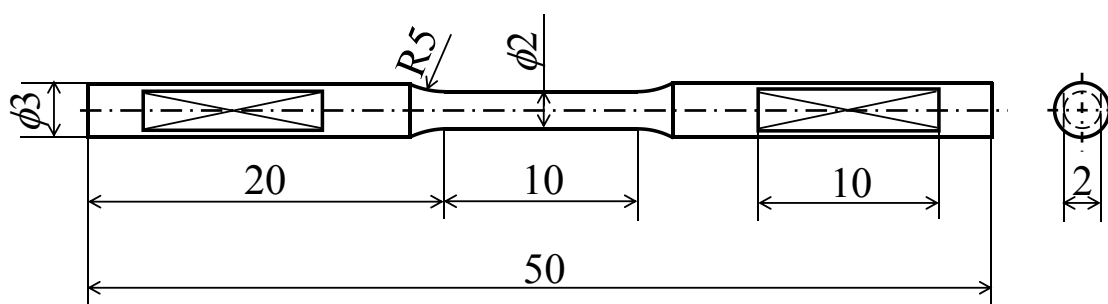


Fig.3-3 Shape of specimen for tensile test.

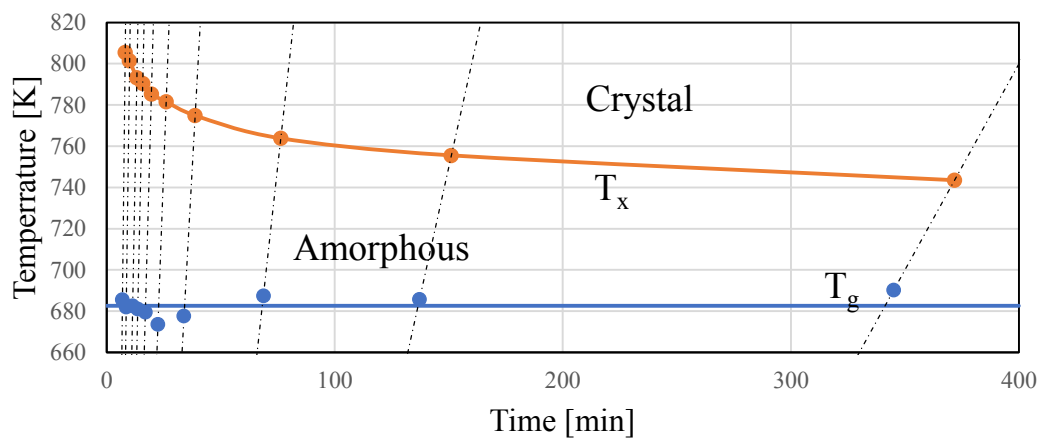


Fig.3-4 Transformation curve and glass transition temperature of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

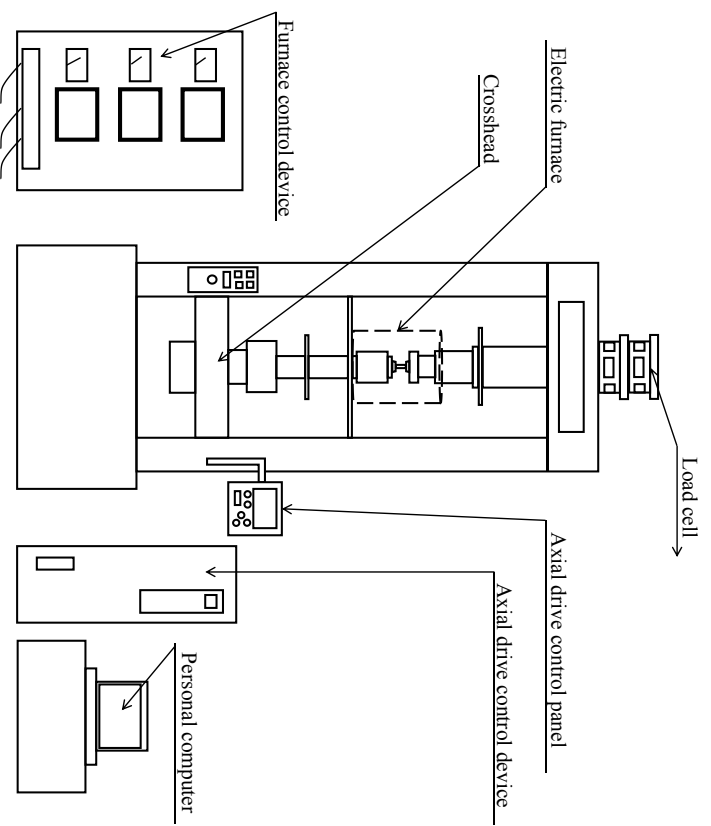


Fig.3-5 Autograph AG-10TC-IR system.



Fig.3-6 Autograph AG-10TC-IR.



Fig.3-7 Sensor interface PCD-320A

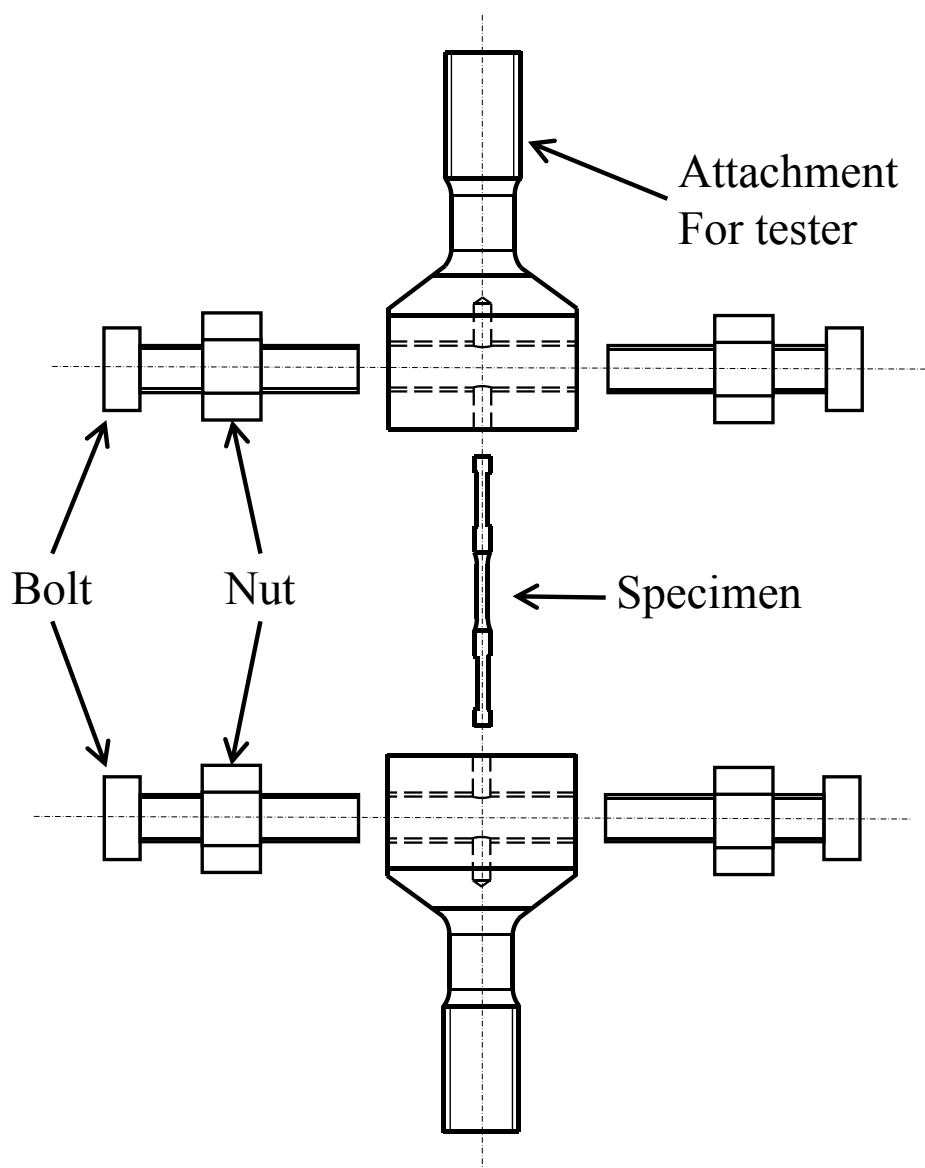


Fig.3-8 Jig for tensile test.

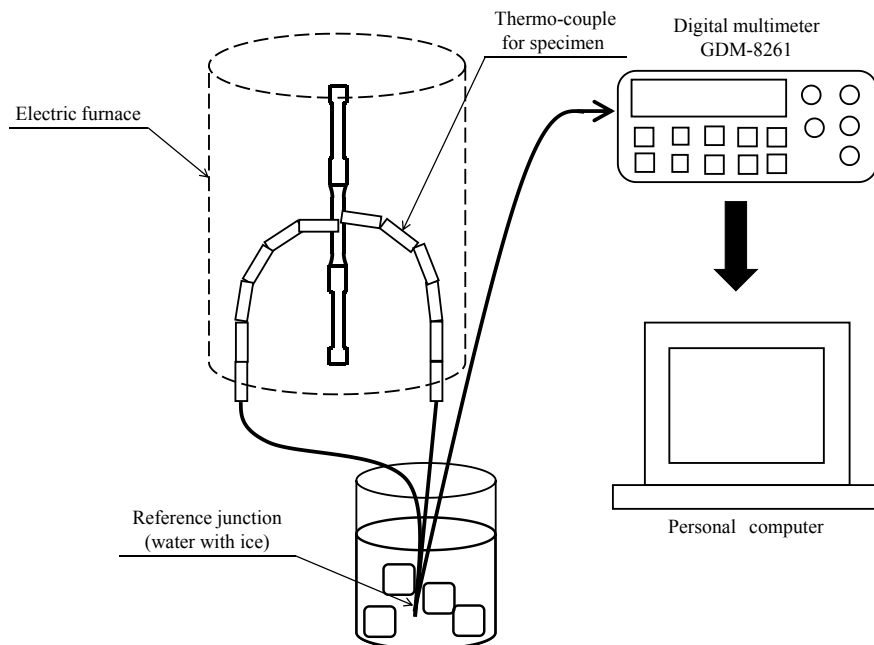


Fig.3-9 Method of temperature measurement.

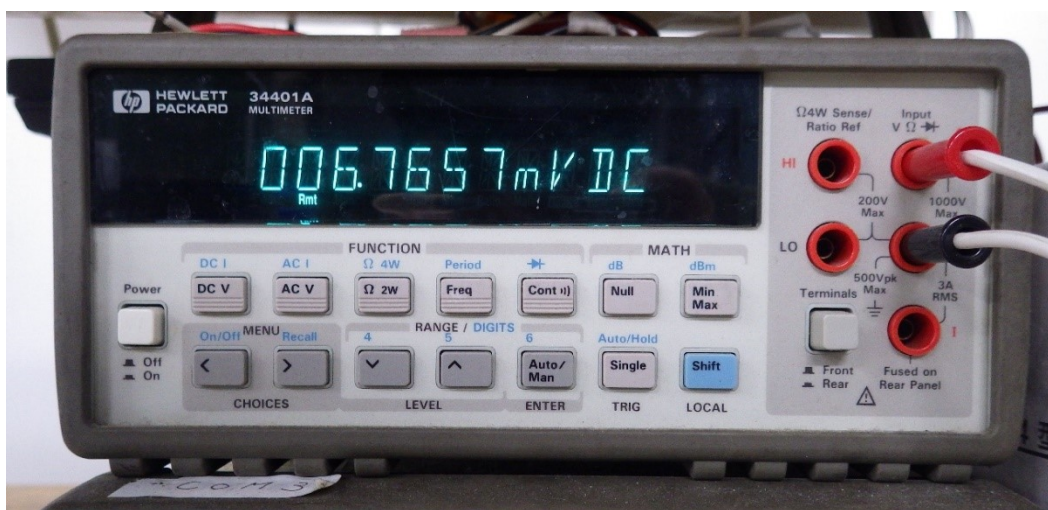


Fig.3-10 Digital multimeter 34401A

第4章 実験結果および考察

4-1 降伏応力とひずみ速度

各種環境温度条件下でのひずみ速度 $1.1 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの単軸引張試験の応力-ひずみ曲線を図 4-1 に示す。縦軸は応力[MPa]、横軸はひずみ(%)である。本研究において 0.2%耐力を降伏応力として扱い、応力-ひずみ曲線において脆性的な挙動を示したものに関しては最大応力を降伏応力として扱った。

ひずみ速度が遅い側である $1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \sim 2.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ に関して、環境温度 643K では最大応力に達するとほとんど一定の応力でひずみが進行していく傾向が認められた。また環境温度 623K では最大応力をむかえた後に、応力が低下し、軟化傾向が弱まるオーバーシュート型の応力-ひずみ曲線が確認された。環境温度 573K ではほぼ線形的な挙動を示し、最大応力で破断した。一方、ひずみ速度が高速側では、環境温度 643K において環境温度 623K の低速のときに示された応力-ひずみ曲線のオーバーシュート型が確認された。また環境温度 623K および 573K では、線形的な挙動を示して最大応力で破断した。

環境温度 623K、643K のそれぞれにおいて、ひずみ速度差が高速側と低速側で同程度でありながらも、環境温度 643K では降伏応力におよそ 600MPa の差が生じ、環境温度 623K ではおよそ 500MPa の差が生じた。環境温度が高くなるにつれてひずみ速度による降伏応力の差は大きくなることが確認できた。環境温度 573K ではひずみ速度が高速での降伏応力が低速での降伏応力に比べて低くなっている。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスは常温ではほとんどひずみ速度依存性があられわれず、環境温度が高くなるにつれてひずみ速度依存性があられわれ始める。環境温度に対するひずみ速度依存性が 573K 付近からあられわれ始めると予測すると、高速側も低速側も 1200MPa 付近で破断したと考えられる。

環境温度 643K、623K の実験結果からひずみ速度感受性指数(m 値)を算出した。環境温度 643K での m 値は 0.75、環境温度 623K での m 値は 0.17 であった。一般に m 値が 0.3 以上になると大きな塑性ひずみが生じるといわれている。実際に本研究での環境温度 643K での試験片を見ると、くびれが抑えられて大きく塑性変形していることが確認できる。無負荷状態のアモルファス固体である $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスをガラス転移温度まで加熱すると、熱エネルギーを吸収して不安定な高エネルギー状態へ移る。加熱した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに対して負荷を加えると、ガラス転移をおこすためのエネルギーが熱エネルギーだけではなく、負荷による弾性ひずみエネルギーが蓄えられると考え、無負荷状態でガラス転移をおこすために必要な熱エネルギーよりも、低い熱エネルギーでガラス転移現象が生じることで、ガラス転移温度(682.6K)よ

りも低い温度で大きな塑性ひずみがあられ、速度依存性があらわれたと予測される。

4-2 ひずみ速度の導入

先行研究より $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏は Mohr-Coulomb 説で説明できると考えられている。環境温度の影響を導入した降伏関数は以下の式(4-1)であらわされる。

$$F([\sigma_{ij}], T) = \tau_{\max} + \alpha(T)\sigma_m - \kappa(T) = 0 \quad (4-1)$$

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垂直応力、 α は垂直応力の寄与率、 κ は降伏基準である。ここで単軸引張の降伏応力は以下の式(4-2)であらわされる。

$$\sigma_{yt}(T) = \frac{\Delta\sigma_t}{1 + \exp\{\beta_t(T - T_t)\}} + \sigma_{\min} \quad (4-2)$$

ここで $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温での降伏応力を σ_{\max} 、ガラス転移温度 T_g を越える温度域での降伏応力を σ_{\min} として $\Delta\sigma_t$ は差をあらわしている。係数 β_t は定数で、 T_t は変曲点の温度である。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温での降伏応力は、ひずみ速度の影響を受けずにほぼ一定であることが確認されているため、 σ_{\max} はひずみ速度によらず一定であると考えられる。ガラス転移温度を越えた温度域での降伏応力は常温での降伏応力に比べて非常に小さい。またガラス転移温度以上の高温域での降伏応力はひずみ速度の影響を強く受ける。ただし、数十 MPa オーダーであるので $\Delta\sigma_t$ および式(4-2)に及ぼす影響は小さいと考えられる。よって β_t 、 T_t に関してひずみ速度との関係を調査した。図 4-2 と図 4-3 に単軸引張試験から得られたひずみ速度と β_t 、 T_t の関係を表す。縦軸はそれぞれ β_t [K⁻¹]、 T_t [K] をあらわし、横軸はひずみ速度をあらわしている。 β_t 、 T_t はひずみ速度にともなって明瞭に変化しており、式(4)のひずみ速度の影響は β_t 、 T_t によってもたらされると考えられる。実験結果から β_t 、 T_t はそれぞれ線形であるとみなせるので、以下の線形近似式であらわすことができる。

$$\beta_t(\dot{\varepsilon}) = \Delta\beta_{sr} \log \dot{\varepsilon} + \beta_{\max} \quad (4-3)$$

$$T_t(\dot{\varepsilon}) = \Delta T_{sr} \log \dot{\varepsilon} + T_{\min} \quad (4-4)$$

ここで $\Delta\beta_{sr} = -2.49 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 、 $\beta_{\max} = 9.68 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 、 $\Delta T_{sr} = 29.7 \text{K}$ 、 $T_{\min} = 752 \text{K}$ と見積もられる。式(4-3)および式(4-4)を式(4-2)に代入するすると環境温度とひずみ速度を加味した引張降伏応力の関数 $\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon})$ としてあらわすことができ、以下の式であらわされる。

$$\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon}) = \frac{\Delta\sigma_t}{1 + \exp\{\beta_t(\dot{\varepsilon})(T - T_t(\dot{\varepsilon}))\}} + \sigma_{\min} \quad (4-5)$$

図 4-4 に実験から得られた降伏応力と上記の式であらわされる曲線を示す。実験結果の降伏応力と $\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon})$ であらわされる曲線はよく一致していると考えられる。よって β_t 、 T_t はひずみ速

度の影響を導入するパラメータとして妥当であるといえる。

4-3 $N(T)$ について

先行研究の実験結果を用いて比率 $N(T)$ を求めた。比率 $N(T)$ は各環境温度条件下での単軸引張の降伏応力を単軸圧縮の降伏応力で除したものである。高温になるに伴って、単軸引張の降伏応力と単軸圧縮の降伏応力に差が出るのは、垂直応力成分が寄与の影響が高まるためである。環境温度による垂直応力成分の寄与率は自由体積によって説明される。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、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。さらに、単軸引張では引張の垂直応力によって自由体積が増加する。単軸圧縮では環境温度の上昇に伴って自由体積が増加するものの、圧縮の垂直応力が作用するので自由体積の増加が抑えられると考えられる。よって単軸引張の降伏応力と単軸圧縮の降伏応力が低下し始める温度に差が生じて、比率 N はある温度から減少し始めると考えられる。

単軸圧縮の降伏応力は比率 $N(T)$ を用いて、次式であらわされる。

$$\sigma_{yc}(T, \dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon})}{N(T)} \quad (4-6)$$

単軸引張の降伏応力をあらかず関数が環境温度とひずみ速度に依存していることから、単軸圧縮の降伏応力も環境温度とひずみ速度に依存すると考えられる。図 4-5 に式(4-6)から得られる単軸圧縮の降伏応力をあらかず曲線を示す。単軸引張と同様に環境温度の上昇にともなって降伏応力は低下傾向を示し、ひずみ速度が速くなるにつれて降伏応力は高い傾向が示された。

4-4 降伏関数の推定

式(4-1)の環境温度 T に依存する $\alpha(T)$, $\kappa(T)$ に $\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon})$ と第 3 章で説明した比率 $N(T)$ を用いてひずみ速度を導入すると以下の式(4-7), (4-8)であらわされる。

$$\alpha(T) = -\frac{N(T) - 1}{N(T) + 1} \quad (4-7)$$

$$\kappa(T, \dot{\varepsilon}) = \frac{\sigma_{yt}(T, \dot{\varepsilon})}{N(T) + 1} \quad (4-8)$$

α は環境温度のみに依存し、 κ は環境温度及びひずみ速度に依存する。式(4-7), (4-8)から α , κ と環境温度及びひずみ速度の関係を図 4-6, 4-7 に示す。以上より環境温度及びひずみ速度と α , κ の関係が導き出され、環境温度を加味した降伏関数にひずみ速度を導入した降伏関数 $F([\sigma_{ij}], T, \dot{\varepsilon}) = \tau_{\max} + \alpha(T)\sigma_m - \kappa(T, \dot{\varepsilon}) = 0$ が推定された

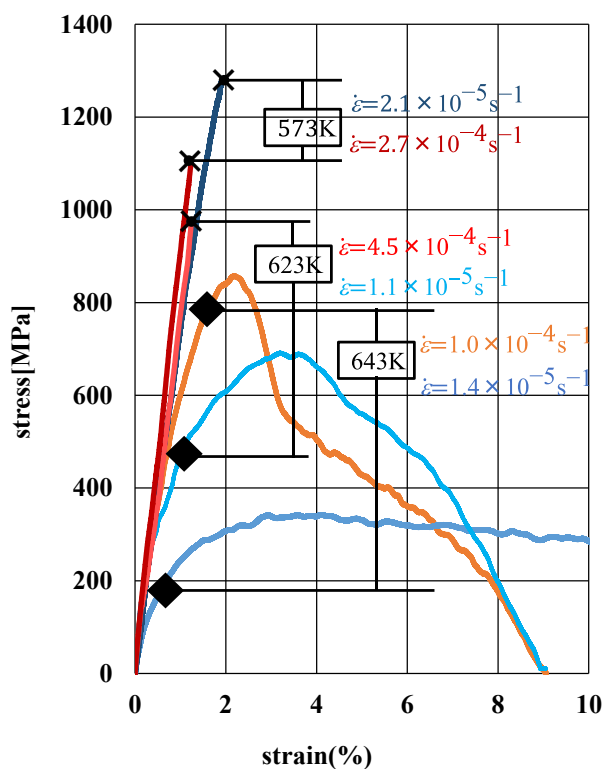


Fig.4-1 Stress-strain curve of Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ bulk metallic glass under simple-loading condition of tensile test at various strain rate.

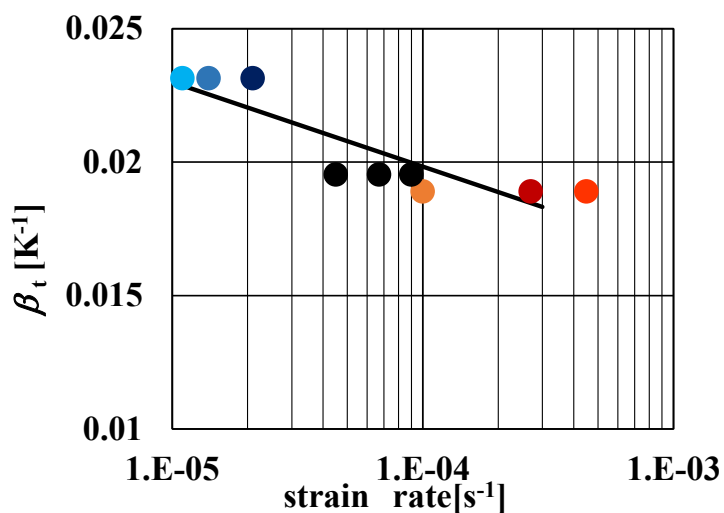


Fig.4-2 Strain rate dependency of Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ bulk metallic glass on β_i under uniaxial tensile condition.

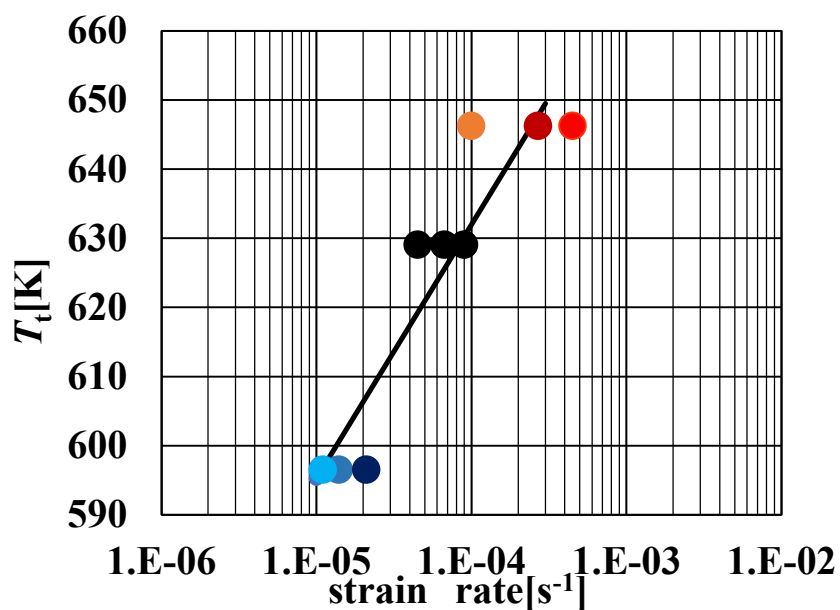


Fig.4-3 Strain rate dependency of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass on T_g under uniaxial tensile condition.

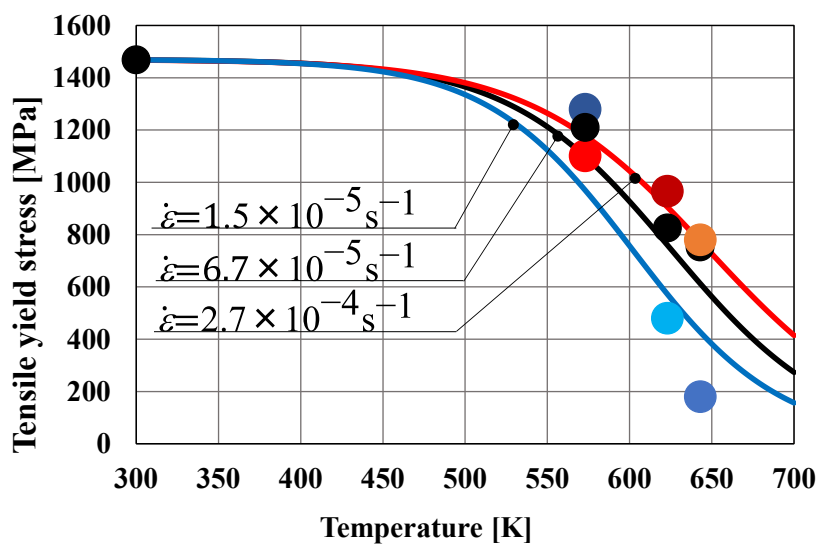


Fig.4-4 The yield of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass under tension expressed by equation (4-2) with containing environmental temperature T and strain rate $\dot{\epsilon}$.

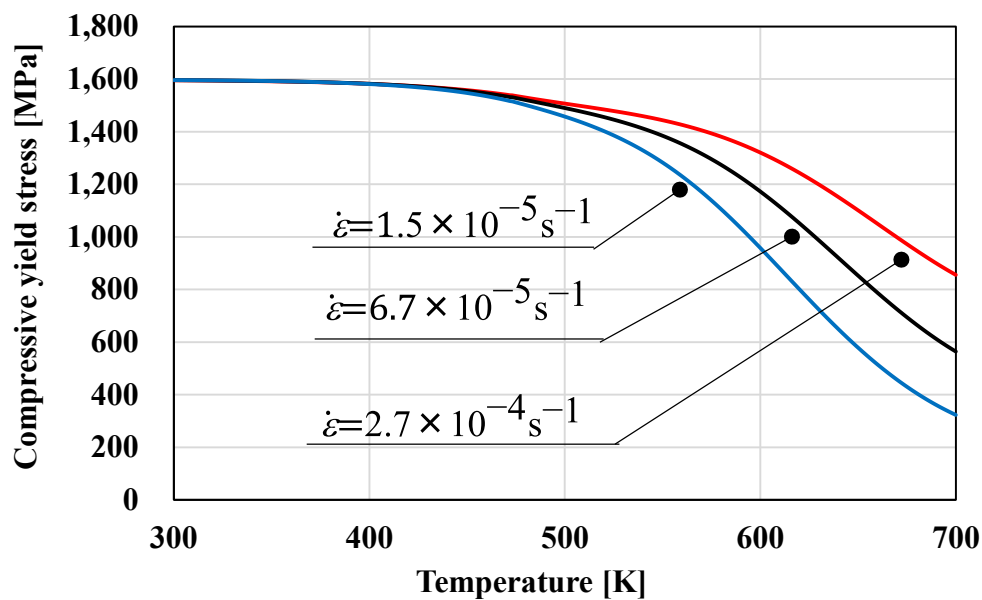


Fig.4-5 The compressive yield stress of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass expressed by equation (4-6) with containing environmental temperature T and strain rate $\dot{\epsilon}$.

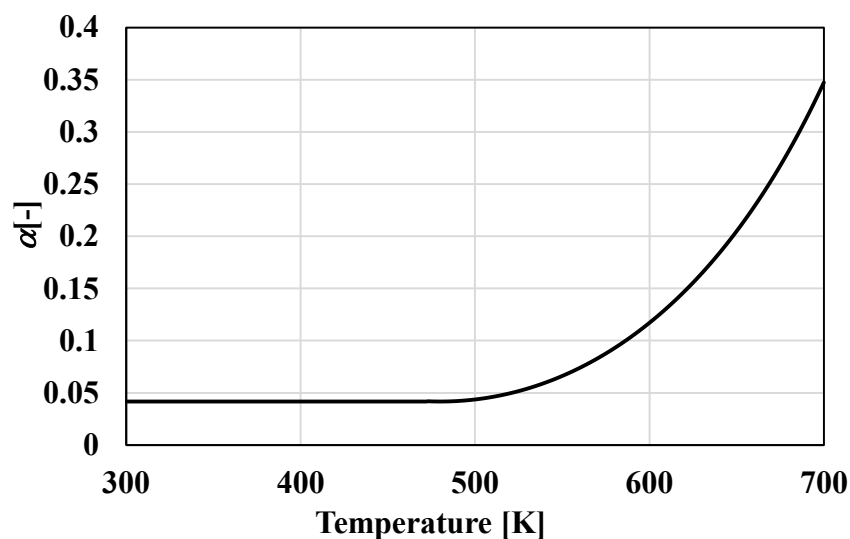


Fig.4-6 Temperature and strain rate dependency on α .

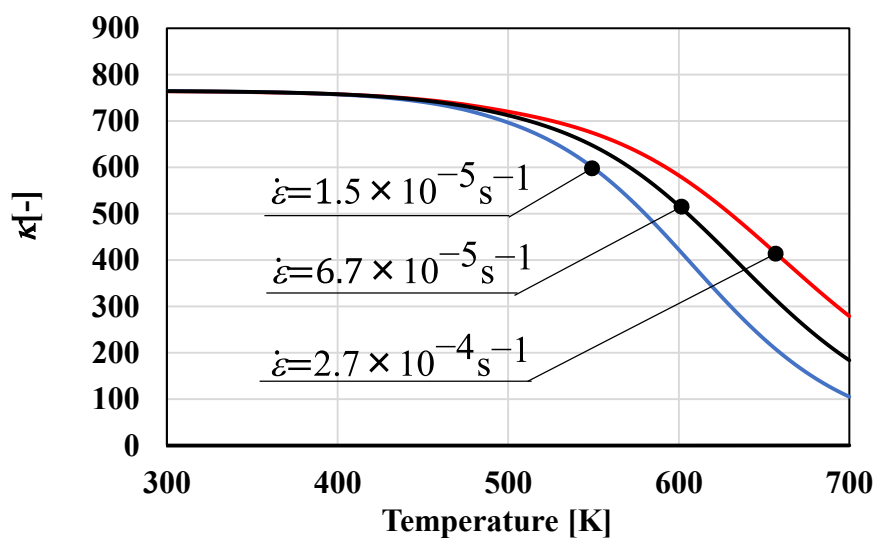


Fig.4-7 Temperature and strain rate dependency on κ .

第5章 結言

本研究では $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラス(bulk metallic glass)に対して様々な環境温度条件下でのひずみ速度の影響を降伏関数に導入することを目指した。

本研究から以下の結果が得られた。

(1) 単軸引張試験の結果から $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力はひずみ速度 $1.1 \cdot 10^{-5} s^{-1} \sim 4.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ でガラス転移温度(682.6K)以下の623Kにおいてはおよそ500MPaの差が確認され、643Kではおよそ600MPaの差が確認された。

(2) 523Kから643Kおよびひずみ速度 $1.1 \cdot 10^{-5} s^{-1} \sim 4.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ の範囲の環境温度 T [K]およびひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]に対する単軸引張の降伏応力は以下の式であらわされる。

$$\sigma_{yt}(T, \dot{\epsilon}) = \frac{\Delta\sigma_t}{1 + \exp\{\beta_t(\dot{\epsilon})(T - T_t(\dot{\epsilon}))\}} + \sigma_{\min}$$

ひずみ速度パラメータを加味した $\beta_t(\dot{\epsilon})$, $T_t(\dot{\epsilon})$ は以下の式であらわされる。

$$\beta_t(\dot{\epsilon}) = \Delta\beta_{sr} \log \dot{\epsilon} + \beta_{\max} \quad , \quad T_t(\dot{\epsilon}) = \Delta T_{sr} \log \dot{\epsilon} + T_{\min}$$

ただし, $\Delta\beta_{sr} = -2.49 \times 10^{-3} K^{-1}$, $\beta_{\max} = 9.68 \times 10^{-3} K^{-1}$, $\Delta T_{sr} = 29.7 K$, $T_{\min} = 752 K$ である。ひずみ速度を加味した単軸引張の降伏応力 $\sigma_{yt}(T, \dot{\epsilon})$ と比率 $N(T)$ を用いて α , κ をあらわすことができる。以下に $N(T)$ の式を示す。

$$N(T) = -9 \times 10^{-6} (T - 480)^2 + 0.93$$

α , κ はそれぞれ以下の式であらわされる。

$$\alpha(T) = -\frac{N(T) - 1}{N(T) + 1}$$

$$\kappa(T, \dot{\epsilon}) = \frac{\sigma_{yt}(T, \dot{\epsilon})}{N(T) + 1}$$

ゆえにひずみ速度を加味した $\sigma_{yt}(T, \dot{\epsilon})$ をもとにして、以下の降伏関数を推定することができた。

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

本研究の結論は、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスを高温中で機械構造用材料として利用する際において有用な情報を与えるものと考えられる。

参考文献

- (1) 東北大学金属材料研究所, “金属材料の最前線”, 株式会社講談社, pp.191, (2009).
- (2) 井上明久 監修, “バルク金属ガラスの材料科学と工学”, ジーエムシー出版, (2008).
- (3) 増本健 編, “アモルファス金属の基礎”, 株式会社オーム社, (1982).
- (4) 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).
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) 畠山直隆, “最新土質力学”, 朝倉書店, pp.94-96, (1992).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導して頂いた稲葉忠司教授，吉川高正准教授，馬場創太郎助教授に心から感謝するとともに，ここに敬意を示します．研究活動を通じ，工作機械の扱い方から論理的なモノの考え方まで数多くのことを熱心にご指導して頂き，深く感謝しております．

修士論文発表会において副査を引き受けて下さった鈴木泰之教授にも心より御礼申し上げます．非常に拙い修士論文にもかかわらず，御丁寧にご指導して頂き，深く感謝しております．

研究室の先輩方，後輩達には研究のアドバイスや励ましなど様々な角度から支えていただきました．特に直属の先輩である栗田詢也先輩，大西優希先輩には様々な助言をいただき，本当に感謝しております．また同チームの後輩である岩谷拓真君，原大貴君，山浦優人君，一尾魁人君，丹羽智士君，服部祥也君には研究ミーティングや実験の場面で協力して頂き，ありがとうございました．さらに3年間研究室生活を共に過ごした青木一真君，河野智弘君，栗本拓弥君，中村亮太君，吉村伸太郎君は苦楽を共にし，様々な感情を共有しあった仲です．ここに感謝の意を表します．

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致します．

令和2年3月吉日
柳谷 正徒