

修士論文

令和2年度

Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスの
降伏応力に及ぼす環境温度の
影響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

山浦 優人

目次

第1章	緒言	1
第2章	理論	2
2-1	アモルファス合金	2
2-2	バルク金属ガラス	3
2-3	せん断帯の生成と進展	4
2-4	拡散と粘性	4
2-5	破損と降伏	5
2-6	延性と脆性	5
2-7	Mohr-Coulomb の破壊基準	7
2-8	自由体積理論	8
第3章	実験方法	13
3-1	温度の関数の構築	13
3-2	試験片	14
3-3	力学試験条件	14
3-4	力学試験方法	14
3-5	試験片取付用治具	15
第4章	実験結果及び考察	23
4-1	応力 - ひずみ線図	23
4-2	降伏応力と環境温度	23
4-3	温度の関数の構築	24
第5章	結言	31
	参考文献	32
	謝辞	33

第1章 緒言

現在，産業利用への期待が高まっ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機械構造用材料として用いられてきた従来の多結晶金属材料と異なり，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) 構造を有する金属材料である。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。ゆえに，多結晶材料の転位や粒界を有さないため高い強度を有し，耐食性に優れる。その中でも Zr-Al-Cu-Ni 系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しているため，新しい機械構造用材料としての利用が期待されている¹⁾。

Zr-Al-Cu-Ni 系バルク金属ガラスは常温ではほとんど塑性変形を示さない。高温環境下では非常に大きな塑性ひずみを生じるため $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_{15}$ バルク金属ガラスを用いた機械構造用部品において，ガラス転移温度近傍での塑性加工が有効であると考えられる。塑性変形開始の応力状態を判定することのできる降伏関数について Mohr-Coulomb 説 $F([\sigma_{ij}]) = \tau_{max} + \alpha\sigma_m - \kappa = 0$ が提案されており，先行研究においても常温から 643K までの範囲でこの降伏関数が適切に弾性限界を表現できることを認めてきた。Mohr-Coulomb 説の垂直応力の寄与を与える係数 α と降伏の基準となる係数 κ が温度 T による単純垂直応力状態下での降伏応力 $\sigma_{yn}(T)$ (n が t であるとき単軸引張，c で単軸圧縮) の関数で与えられることを示してきた。一方高温 643K からガラス転移温度 (684K) 近傍において， α および $\kappa(\sigma_{yt}, \sigma_{yc})$ が実験結果と合致しないことが確認されてきた。このことはガラス転移温度近傍において，降伏応力と温度の関係が大きく変化する可能性を示唆していると考えられる。先行研究において，643K より高温では，単軸圧縮条件下で高い降伏応力を示す Mohr-Coulomb 説の特徴が不明瞭になることから，先行研究において検討してきた Mohr-Coulomb 説における降伏応力と温度の関係について再検討する必要があるものと考えられる。本研究では，各種温度条件下における $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_{15}$ バルク金属ガラスの降伏応力の温度依存性について実験的に調査した。先行研究において検証してきた Mohr-Coulomb 説において特徴的な単軸圧縮と単軸引張条件における降伏応力の差の観点から，これらの降伏応力を温度の関数として比較した。

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冷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 $10^{10\sim 12}\text{K/s}$ 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 $10^{3\sim 6}\text{K/s}$ 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 α があるとすると、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（高温側から短時間側に向かって膨らんでいる箇所）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 せん断帯の生成と進展

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⁽³⁾。
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⁽⁴⁾。

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⁽²⁾。

2-4 拡散と粘性⁽¹⁾⁽⁵⁾

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[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。

2-5 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⁽⁷⁾。

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)

脆性破壊とは、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 Mohr-Coulomb の破壊基準⁽⁸⁾⁽⁹⁾

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 2-4 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

$$\tau = \tau_0 + \sigma \tan \phi \quad (2-1)$$

と表した. ここで, τ_0 は粘着力, ϕ は内部摩擦角である. 式(2-1)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.

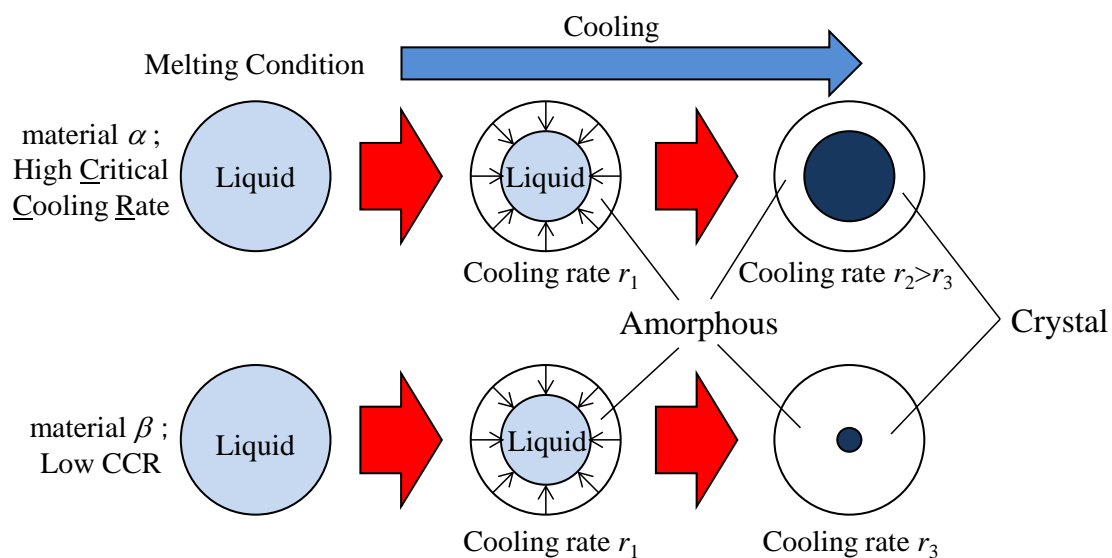
図 2-5 は **Mohr** の破壊基準を示したものである. 土に対して三軸圧縮試験を行う場合を考える. 三軸圧縮試験では最大主応力 σ_1 および最小主応力 σ_2 を計測することが可能であり, σ_1 と σ_2 から $\sigma - \tau$ 平面上に **Mohr** の応力円を描くことができる. 三軸圧縮試験により得られる複数の **Mohr** の応力円に対する包絡線 (Envelope) を描くと図 2-5 に示すように曲線が得られる. **Mohr** の破壊基準は, **Mohr** の応力円の包絡線を破壊基準線としたものである. すなわち, **Mohr** の破壊基準は, **Mohr** の応力円が破壊基準線を越えたときに土が破壊するという理論である.

図 2-6 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(2-1)で表される. すなわち, **Mohr-Coulomb** の破壊基準は, **Mohr** の応力円が **Coulomb** の破壊基準線を越えたときに土が破壊するという理論である.

2-8 自由体積理論⁽¹⁰⁾

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 2-7 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。

(a)



(b)

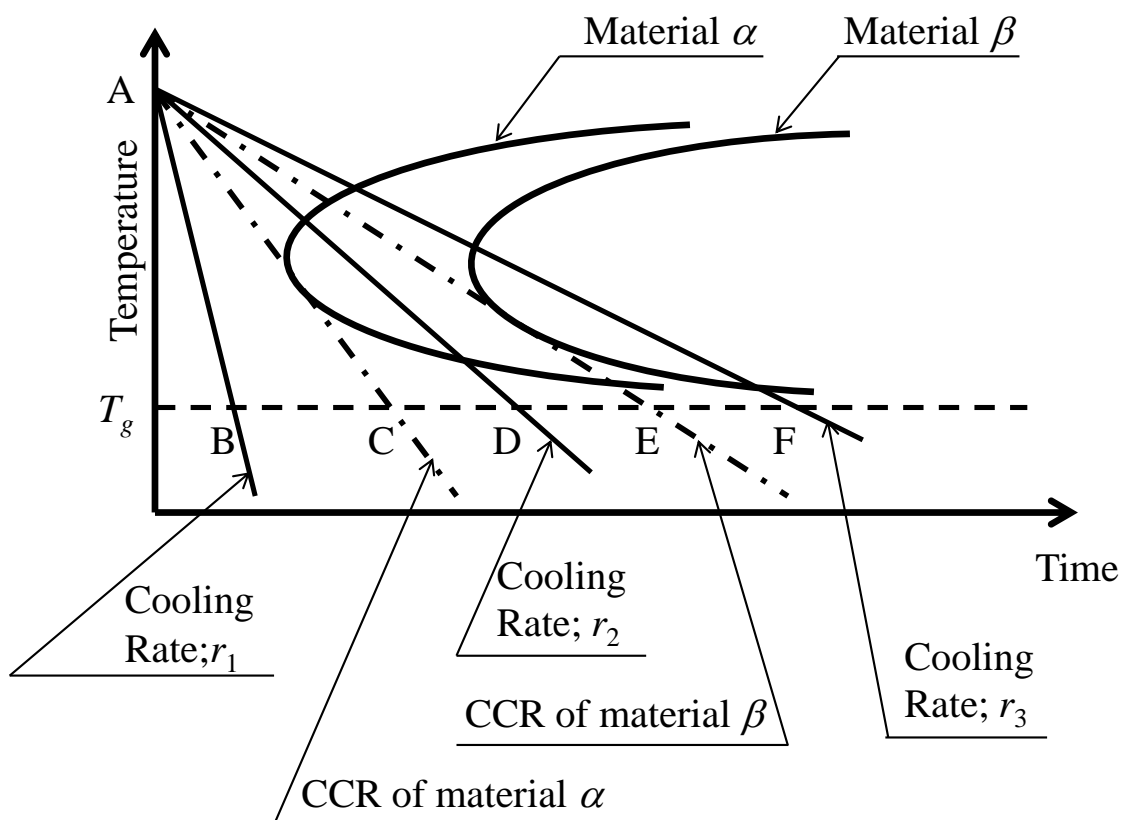


Fig.2-1 (a) Thickening amorphous phase dependent on critical cooling rate of material and

(b) TTT curves of materials with high critical cooling rate or low CCR.

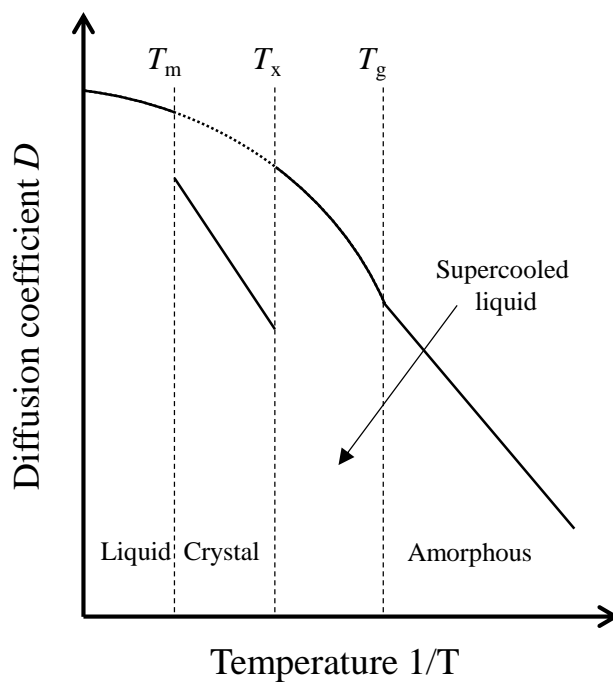


Fig.2-2 Temperature dependence of diffusion coefficient of atoms in metallic glass⁽⁵⁾.
 Nakajima Hideo, “Diffusion in metallic glass”, Materia, Vol. 41, No.1 号, p18, (2002).

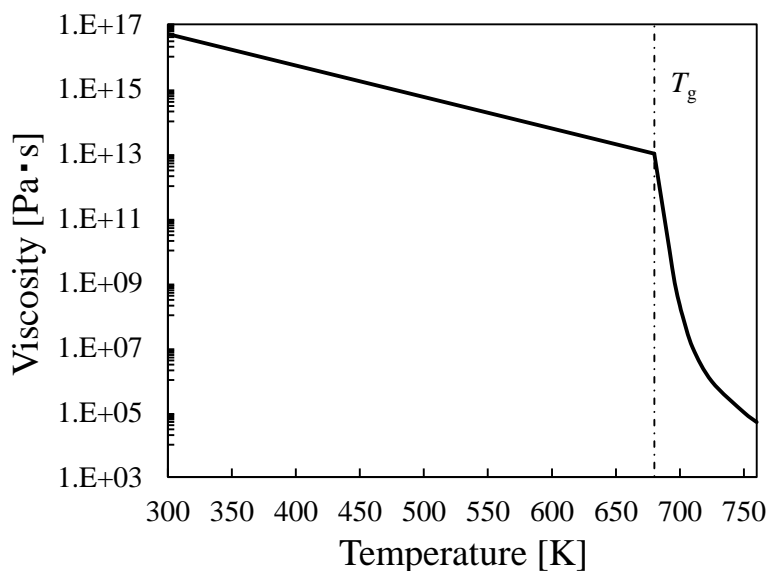


Fig.2-3 temperature dependence of viscosity of the Zr-based bulk metallic glass⁽¹⁾.
 Inoue Akihisa, “Material Science and Engineering of Bulk Metallic Glasses”, CMC Publishing, (2008).

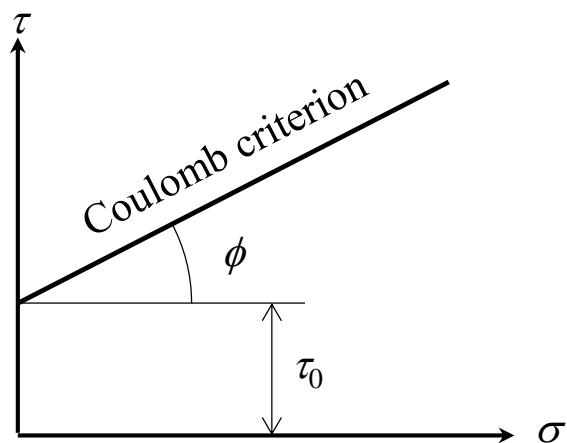


Fig.2-4 Coulomb criterion.

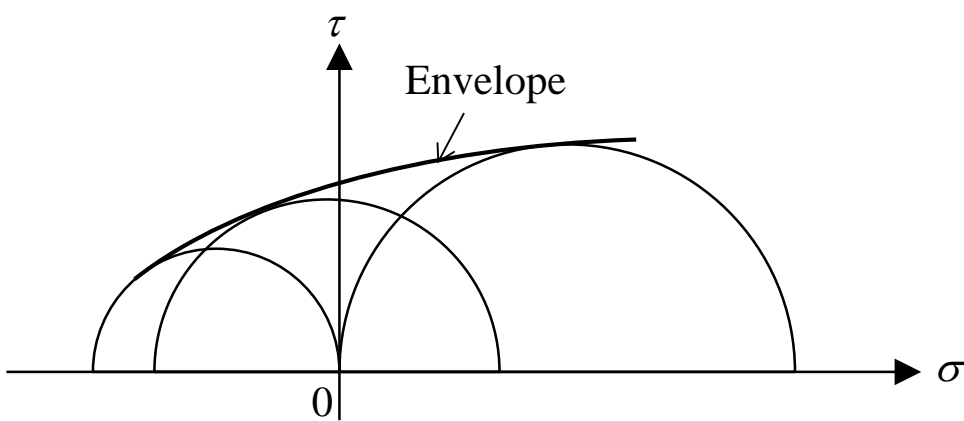


Fig.2-5 Mohr criterion.

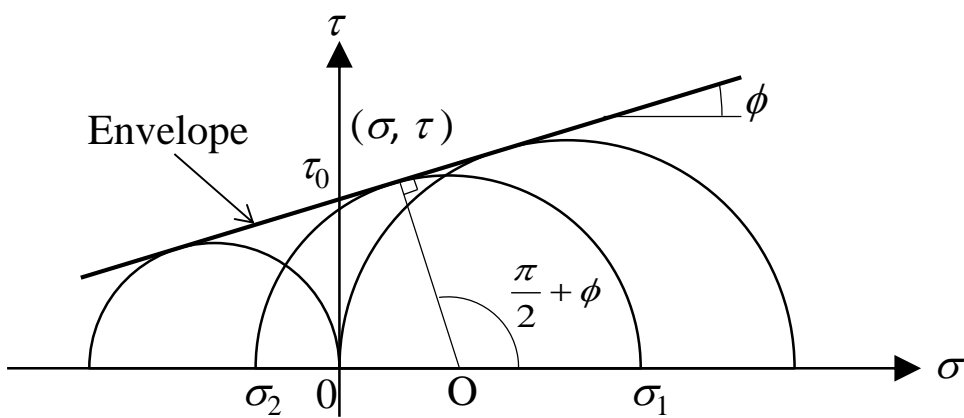


Fig.2-6 Mohr-Coulomb criterion.

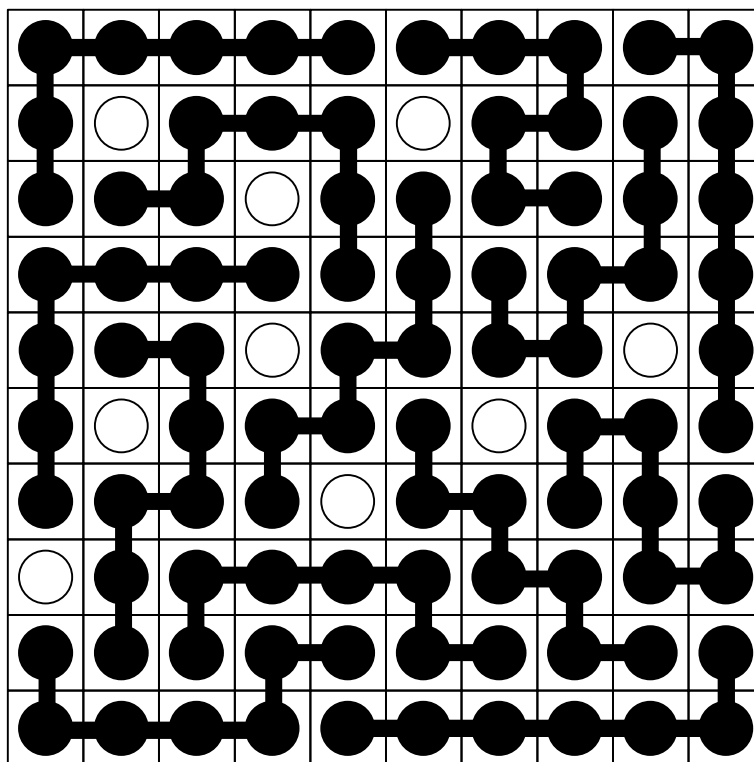


Fig.2-7 Schematic diagram of macroscopic free volume according to lattice model.

第3章 実験方法

本研究では、各種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降伏応力の温度依存性について実験的に調査した。本章では、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応力を温度の関数としてあらわす際の構築方法について詳細に述べる。

3-1 温度の関数の構築

図3-1は678K、688Kでの $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの各種力学試験における降伏応力と先行研究によって導出された降伏関数から予測される降伏曲面を示している。主応力平面上を示しており、縦軸は σ_1 [MPa]、横軸は σ_2 [MPa]である。マーカーは先行研究によって得られた降伏応力をあらわし、実線は先行研究によって導出された降伏関数から予測される降伏曲面をあらわしている。678K、688Kの高温領域において、先行研究によって導出された降伏関数から得られた降伏曲面と実験値が相違していることが読み取られる。図3-2は先行研究より導出された温度 T による単純垂直応力状態下での降伏応力 $\sigma_{ym}(T)$ (n が t であるとき単軸引張、 c で単軸圧縮)の関数を示している。横軸は温度[K]、縦軸は降伏応力[MPa]をあらわしている。マーカーは先行研究によって得られた降伏応力をあらわしている。図より640K付近までの降伏応力とほとんど一致していることが読み取られる。ただ、640K以上の環境温度では、先行研究より導出された温度 T による降伏応力 $\sigma_{ym}(T)$ の関数から予測される値が実験値と相違しているため図3-1のように予測した降伏曲面と実験値に相違があらわれたものと考えられる。そこで本研究の目的は、各種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降伏応力の温度依存性について実験的に調査し、降伏応力を温度の関数として再構築することである。温度の関数の構築を次の手順で行った。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応力を温度の関数として構築。つづいて、構築された温度の関数を先行研究において検討してきたMohr-Coulomb説 $F([\sigma_{ij}]) = \tau_{max} + \alpha\sigma_m - \kappa = 0$ の温度 T による単純垂直応力状態下での降伏応力 $\sigma_{ym}(T)$ の関数であらわせられる係数 α と降伏の基準となる係数 κ に、構築された温度の関数を導入した。以上の方法によって、各種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降伏応力の温度依存性について実験的に調査した。力学試験の詳細については次節に記す。

3-2 試験片

本研究で用いる材料として、アダマンド並木精密宝石株式会社で作製された外径5mm、長さ50mmの $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at%)バルク金属ガラス丸棒材を用いた。本研究では、高温条件下で力学試験を行う。本研究で用いた圧縮試験片の形状を図3-3に示す。図3-3の試験片形状は標線間距離6mm、外径5mmの円柱型とした。

3-3 力学試験条件

本研究では、各種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 Mohr-Coulomb 説における α および κ の温度依存性について再検討する必要がある。そこで、降伏応力の温度依存性について実験的に調査するため、各種温度条件において力学試験を行った。力学試験は373K、450K、655Kにおいて単軸圧縮を行った。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わ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 $1.0 \times 10^{-4} s^{-1}$ で統一した。本研究では、各種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降伏応力の温度依存性について実験的に調査した。先行研究において検証してきた Mohr-Coulomb 説において特徴的な単軸圧縮と単軸引張条件における降伏応力の差の観点から、これらの降伏応力を温度の関数として比較した。

3-4 力学試験方法

単軸圧縮試験は複合力学負荷試験機 Autograph AG-10TC-IR（島津製作所製、図3-5、図3-6）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。図3-7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は

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

で算出した. ここで, W [N], は試験機のロードセルにより計測された荷重, d [mm] は試験片外径である. 各力学試験において測定され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) を用いた. なお, ひずみゲージは, 373K では KFG, 高温試験では KFU を用いた. 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 3-8 は軸方向ひずみの測定方法を示したものである.

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.

ひずみゲージが使用できない温度域 (655K) 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 は

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

で算出した. ここで, Δl [mm] はクロスヘッドの移動量, l_0 [mm] は初期標線間距離である.

3-5 試験片取付用治具

単軸圧縮試験には, 図3-4に示す治具を用いた. 試験機のプルロッ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。

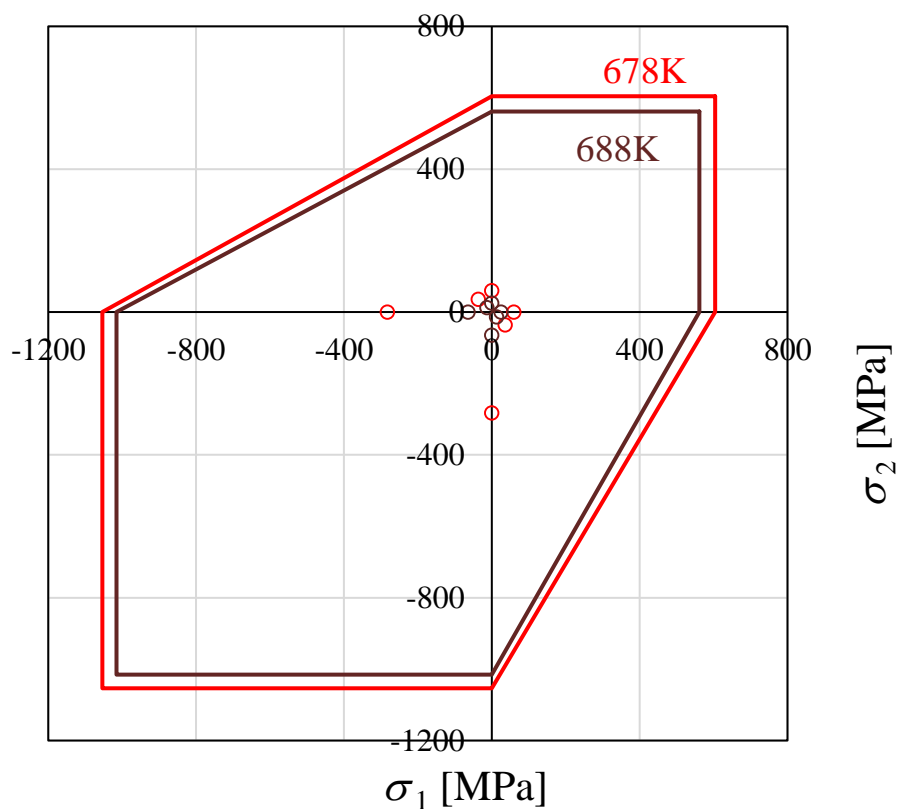


Fig3-1 Inconsistency between experimental results and calculated yield surface of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass at 678K and 688K

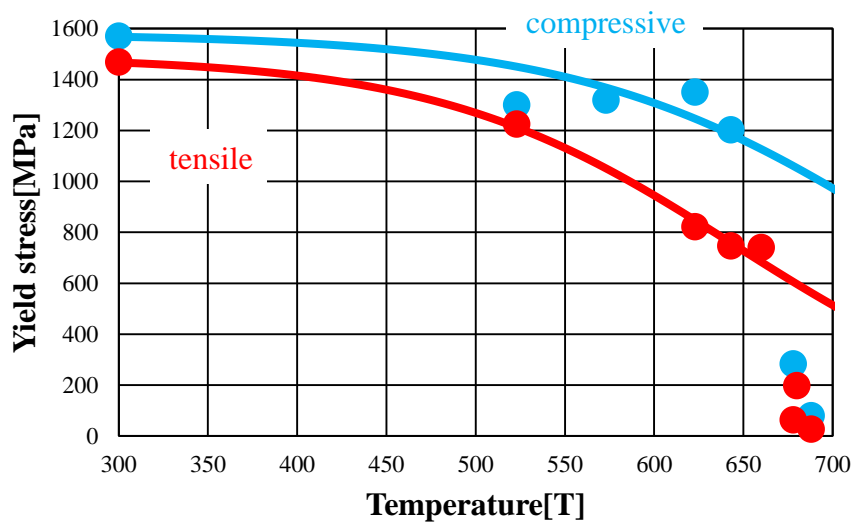


Fig.3-2 Temperature dependency on tensile and compressive yield stresses of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

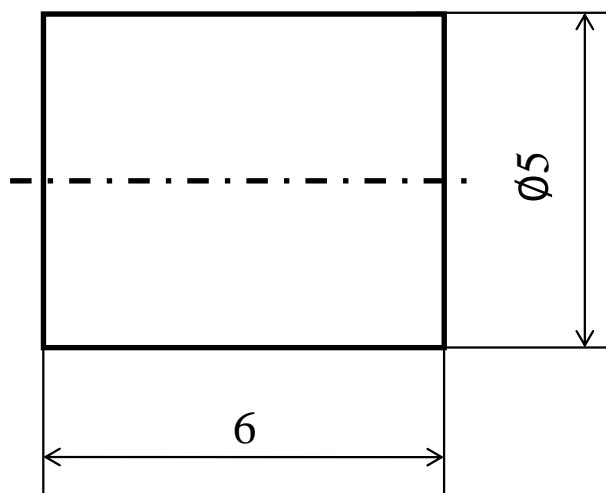


Fig3-3 Shape of specimen for compressive test.

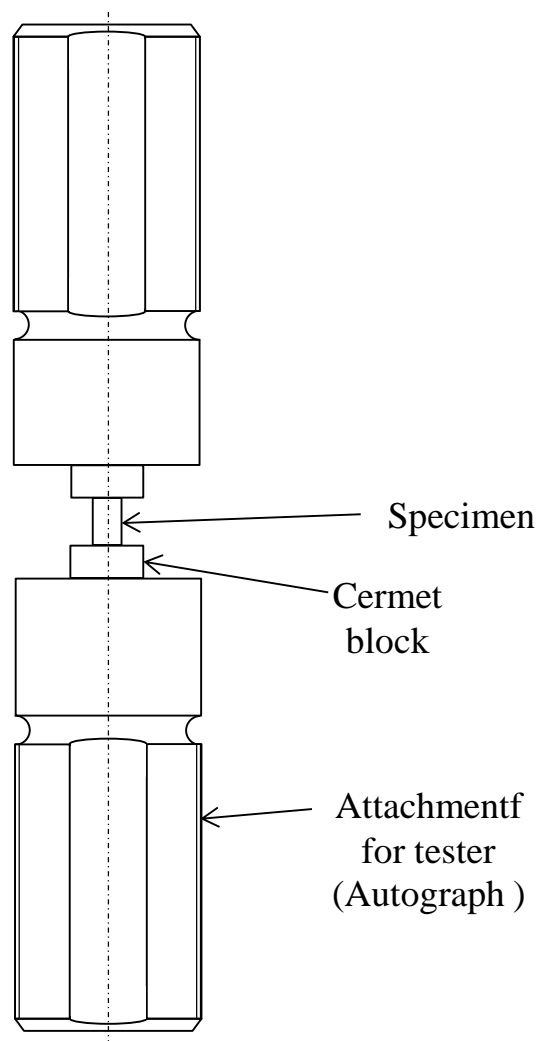


Fig3-4 Jig for compressive test

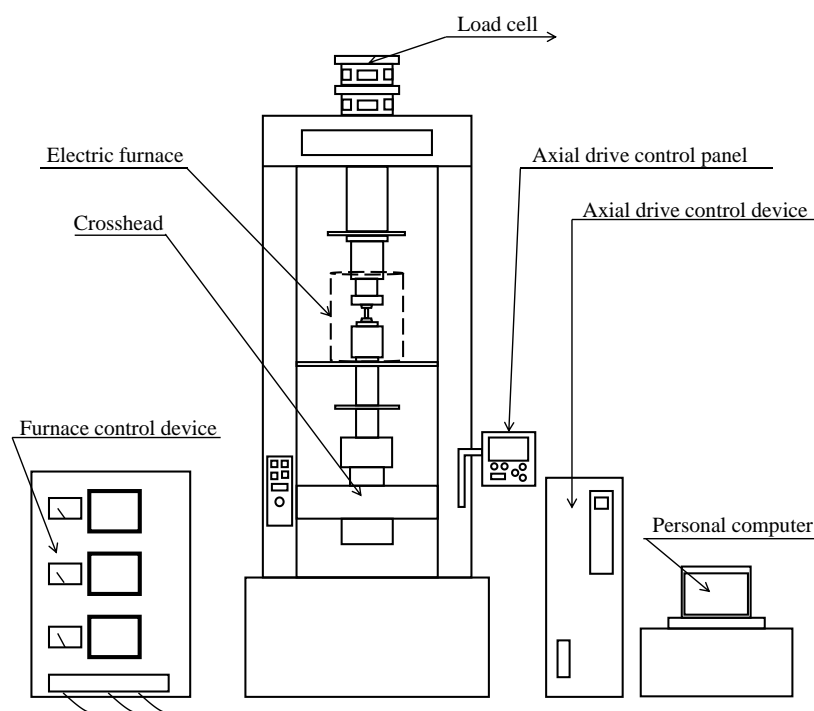


Fig3-5 Autograph AG-10TC-IR system.



Fig3-6 Autograph AG-10TC-IR.

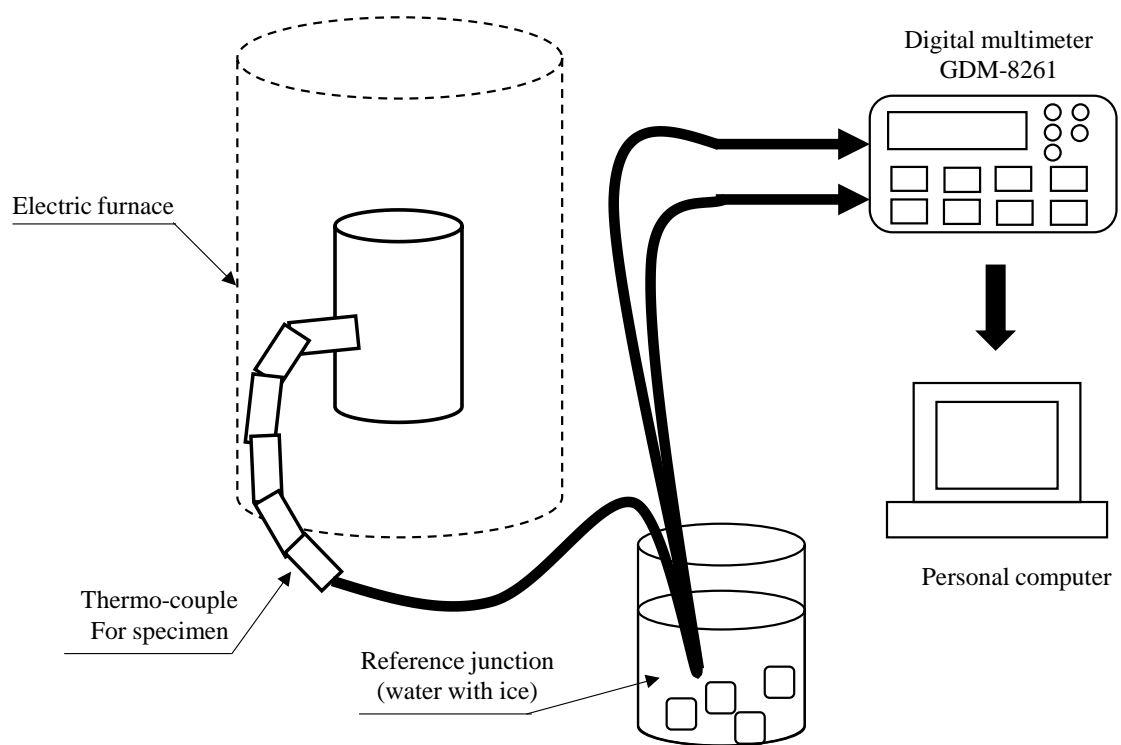


Fig.3-7 Method of temperature measurement.

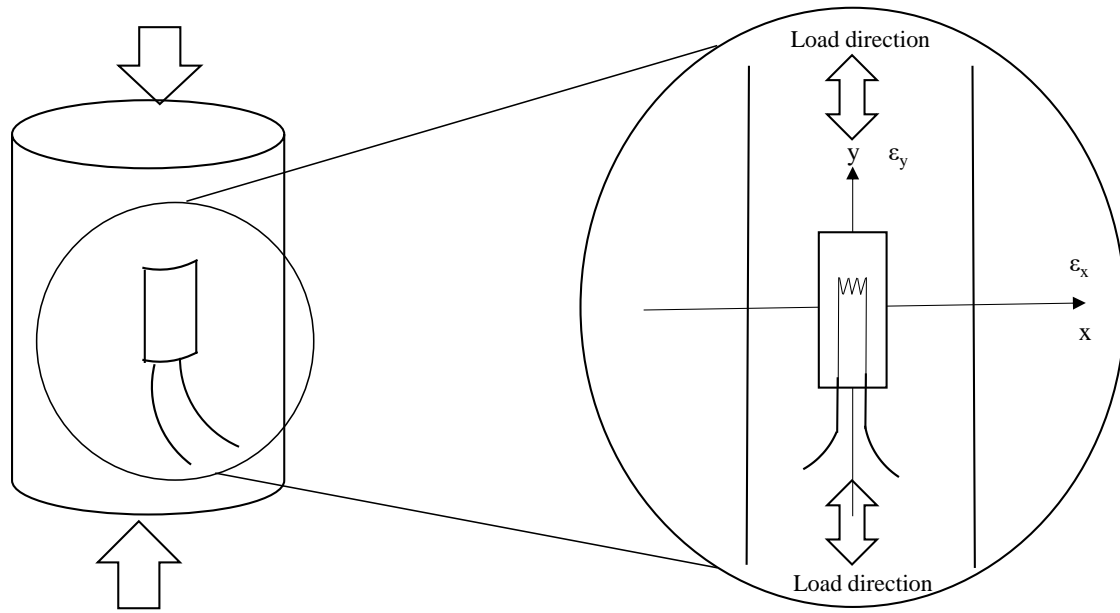


Fig.3-8 Measurement method of axial strain by single gauge.

第4章 実験結果及び考察

4-1 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圧縮の応力 - ひずみ線図を図 4-1 に示す. 横軸にひずみ ε (%), 縦軸に応力 σ [MPa]を示す. なお, 373K および 443K 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 655K 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 85GPa, であった. なお 655K での単軸圧縮において応力 - ひずみ関係の立ち上がり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.

環境温度 373K および 443K の実験結果では弾性限界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, 環境温度 655K において塑性変形を生じた. 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.

4-2 降伏応力と環境温度

次に環境温度 373K, 443K および 655K の実験結果から得られた降伏応力と先行研究において調査されてきた $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件における単軸引張および単軸圧縮の降伏応力と環境温度の関係を図 4-2 に示す. 常温で脆性的な応力 - ひずみ曲線を描き, 高温条件下では弾性的に最大応力に達したのちに, より低い応力で定常的な塑性変形を示す $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力について, 本研究では最大応力を降伏応力として取り扱った. $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの単軸圧縮の降伏応力は 643K 近傍まで穏やかに低下する傾向を示したのち, 655K で急激に応力が低下していく. 温度が上昇すると熱振動によって, 自由体積が増大し, 平均原子間距離が大きくなる. したがって, 原子間の物理的障壁の影響が緩和され, せん断帯が駆動しやすくなることによって, 環境温度 643K までは, 環境温度が上昇するにつれて降伏応力は緩やかに低下したと考えられる. また, さらに温度が上昇することによ

て構成原子が流動性を有し始め、粘性流動が生じて降伏応力が急激に低下したと考えられる。

単軸圧縮と同様に単軸引張においても、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力はある温度まで緩やかな低下傾向を示したのち、ある温度で急激に低下していく挙動を示していた。急激に降伏応力が低下する温度は単軸圧縮条件下と異なり、単軸引張条件下では 623K であった。急激な降伏応力の低下ののち、非常に低い降伏応力で推移する傾向を示しており、単軸引張条件下では 623K で温度に対する降伏応力の関係は変化するものと予測された。単軸圧縮条件下と同様に単軸引張条件下では 623K でのガラス転移が、塑性変形メカニズムを変化させたものと推定される。一方、単軸引張と単軸圧縮で応力が急激に低下する環境温度が異なっていることが確認される。単軸引張の垂直応力を加えた場合において原子間距離は増大し、単軸圧縮の垂直応力を加えると原子間距離は減少する。そのため、高温環境下では単軸引張の垂直応力に加えて、温度上昇による原子の熱振動によって原子間距離が増大するため、降伏応力の低下がより低い環境温度域であらわれたものと考えられる。一方、単軸圧縮では原子間距離が減少する方向に垂直応力が加えられるため、熱振動によって原子間距離が増大するものの、単軸引張よりも高温で応力が低下したと考えられる。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 温度の関数の構築

実験結果において述べたように、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの単軸引張および単軸圧縮の降伏応力はある温度まで緩やかな低下傾向を示したのち、ある温度で急激に低下していく挙動を示していた。急激に降伏応力が低下する温度において、応力 - ひずみ線図は弾性限ですぐさま破断する応力 - ひずみ関係から、最大応力に達すると急激に応力が低下した後に軟化傾向が弱まるオーバーシュート型の応力 - ひずみ関係に変化した。単軸引張条件下では 643K、単軸圧縮条件下では 655K で粘性の低下によって塑性変形メカニズムを変化させたものと推定される。変形初期では応力緩和が変形に追従できず応力の局所化が起こるが、変形中期には応力緩和が変形に追従するようになり、応力の局在化が回避され均一変形を起こす。そのため、オーバーシュート型の応力 - ひずみ線図を生じたと考えられる。以上から、本研究では、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力の温度依存性について、脆性的な挙

動を示す温度域までと塑性変形を示す温度域において、ことなる関係式を用いて $\sigma_{yn}(T)$ を検討した。単軸引張条件下では常温から 573K までと、643K 以上について、また単軸圧縮条件下では常温から 643K までと、655K 以上である。

まず、応力 - ひずみ関係が脆性的な関係を示す温度域において、先行研究から、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を温度であらわした関数との相関によって降伏応力 $\sigma_{yn}(T)$ が以下の式で導出された。

$$\sigma_{yn}(T) = \frac{\Delta\sigma_t}{1+\exp\{\beta_n(T-T_n)\}} + \sigma_{min} \quad (4-1)$$

この式から先行研究では、単軸引張および単軸圧縮において643Kまでよく実験値と合うことから、本研究では式(4-1)を脆性的な関係を示す温度域であらわせられると考えた。単軸引張の場合においては常温から573Kまで、単軸圧縮の場合においては常温から643Kまでである。次に、応力 - ひずみ関係が塑性変形を示す温度域において、降伏応力を温度の関数として構築していく。前節で述べたとおり、ある環境温度以上において、急激に降伏応力が低下し、塑性変形能が変化し始めたのは粘性の影響が原因と考えられる。その原因の理由としてはガラス転移温度が低下したためと考えられる。本来ガラス転移温度以上になるとニュートン粘性液体として振る舞う。本研究においての用いたZr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅バルク金属ガラスのガラス転移温度(682K)に対して、この温度は無負荷状態において加熱したとき、つまり温度上昇の熱エネルギーを与えたときに、そのエネルギーを吸収したときの温度である。Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅バルク金属ガラスに負荷が加わっている状態で加熱されると、負荷によって弾性ひずみエネルギーが蓄えられ、無負荷状態よりも少ない熱エネルギーでニュートン粘性液体として振る舞いはじめると考えられる。よって、ガラス転移温度が低下し、682Kよりも低い温度で粘性流動の影響があらわれたものと予想される。そのため、すべり変形が生じやすくなり応力も低下したと考えられる。したがって、Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅バルク金属ガラスの降伏応力に対する温度の寄与は粘性率によって推定されることが考えられる。粘性 η の温度変化は温度 T を用いて

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{T-T_0}\right) \quad (4-2)$$

という、VFT式(Vogel-Fulcher-Tammann)であらわされると考えられる。 η_0 は粘性率、 T_0 は粘性係数が発散したとみなした温度をあらわし、 Q は温度の次元を有するパラメータとなる。環境温度が上昇すると粘性が低下し、降伏応力もともに低

下することから(4-2)式との相関によって、本材料の降伏応力はあらかずことができると考えられる。実際、実験結果からも図4-2に示したように急激に応力が低下し、非常に低い降伏応力で推移していく傾向を示していく、指数関数の傾向が確認された。そこで本研究では、各種負荷条件下における降伏応力 $\sigma_{yn}(T)$ を(4-3)式から展開された

$$\sigma_{yn}(T) = \beta_n \exp\left(\frac{Q_n}{T-T_n}\right) + \sigma_{min} \quad (4-3)$$

であらわす。ただし、 $n=t$ のとき643K以上の温度、 $n=c$ のとき655K以上の温度である。 σ_{min} [MPa]はそれぞれの負荷条件下における降伏応力のとりえる最小値、 β [MPa]および Q [K]は定数、 T_n [K]は構成原子が流動性を有し始める温度である。 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。また、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスは684K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⁽¹¹⁾。決定した関数を図4-3に示す。実線が決定した関数をあらわし、マーカーは実験値をあらわしている。本材料においては、 $\beta_t = 3.0 \times 10^{-5}$ MPa、 $\beta_c = 5.0 \times 10^{-3}$ MPa、 $Q_t = 4710$ K、 $Q_c = 3000$ K、 $T_t = 365$ K、 $T_c = 400$ Kと見積もった。構築された温度の関数を用いると、実験的に得られた $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件下における降伏応力をよく再現した。

以上より、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏応力を温度の関数として決定した。次に、Mohr-Coulomb説の係数 α と κ に前節で決定した $\sigma_{yt}(T)$ 、 $\sigma_{yc}(T)$ を代入した。

Mohr-Coulomb説の降伏関数は次式で表される。

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

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

$$\tau_{max} = \max\left\{\frac{|\sigma_p - \sigma_q|}{2}\right\}, \quad \sigma_m = \frac{\sigma_p + \sigma_q}{2} \quad (p \neq q) \quad (4-5)$$

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 $\sigma_{yt}(T)$, $\sigma_{yc}(T)$ の関数として次式で表される.

$$\alpha(T) = -\frac{\sigma_{yt}(T) - \sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)}, \quad \kappa(T) = \frac{\sigma_{yt}(T)\sigma_{yc}(T)}{\sigma_{yt}(T) + \sigma_{yc}(T)} \quad (4-6)$$

温度の関数としてあらわした $\sigma_{ym}(T)$ から, 図4-4, 5に示す環境温度と α , κ の関係が導き出された.

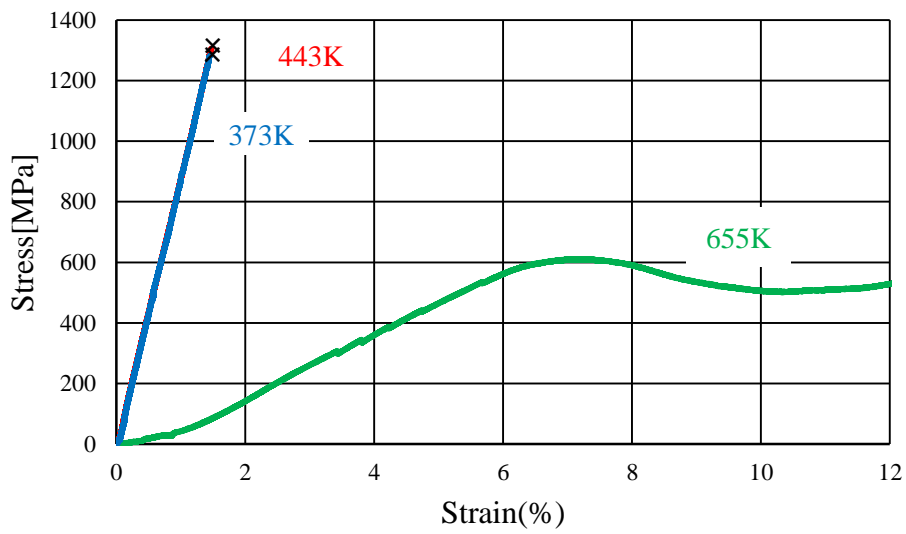


Fig.4-1 Stress-strain curves $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass under simple-loading conditions of compressive test at various temperatures.

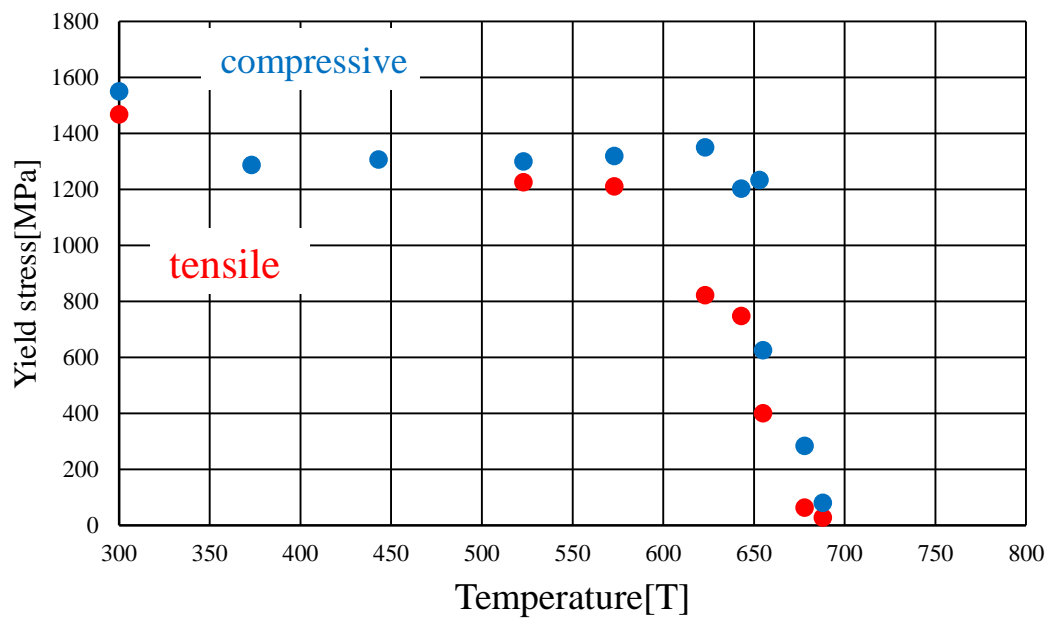


Fig.4-2 Decrease of maximum stress of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass with increasing environmental temperature.

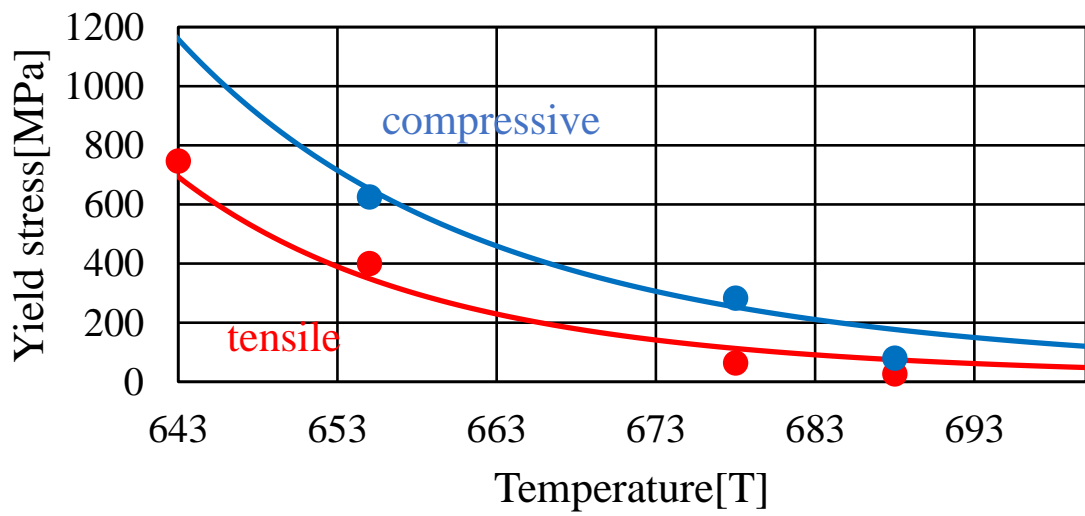


Fig.4-3 Temperature dependency on tensile and compressive yield stress of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

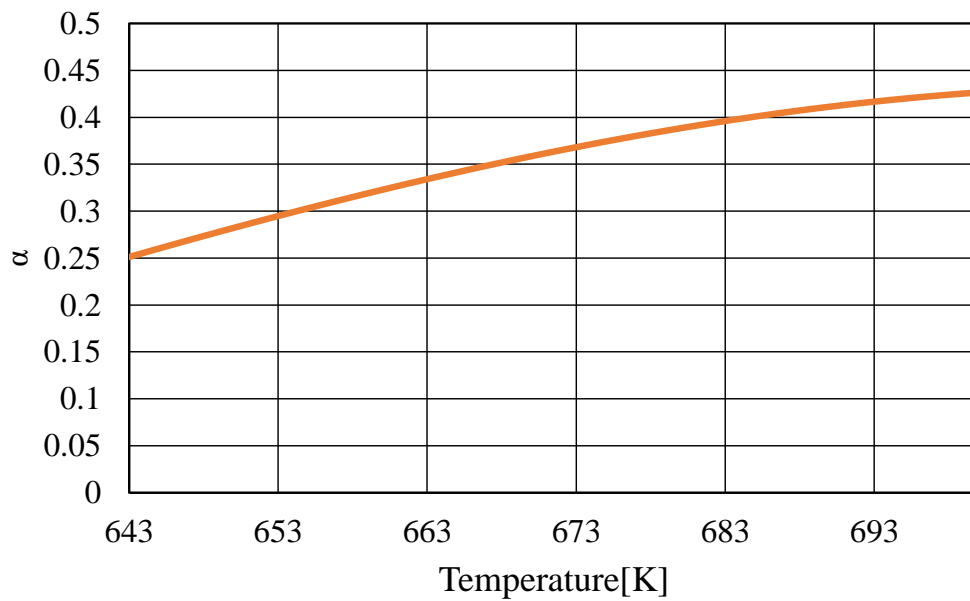


Fig.4-4 Temperature dependency on α .

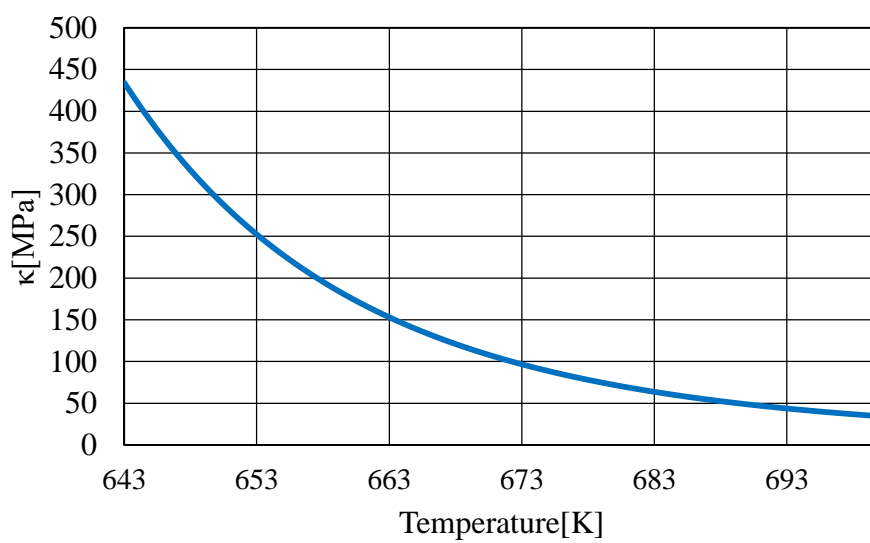


Fig.4-5 Temperature dependency on κ .

第5章 結言

本研究ではこれまで $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの降伏関数に関して、常温からガラス転移温度の温度範囲に対して、Mohr-Coulomb説に従った降伏関数 $F([\sigma_{ij}]) = \tau_{max} + \alpha\sigma_m - \kappa = 0$ をもとに、垂直応力効果 α と臨海応力 κ への温度の影響を吟味してきた。これまでの研究では、643 [K] 以上の温度条件において考えられてきた降伏応力と実験値に大幅な差が生じていた。本研究では、各種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降伏応力の温度依存性について実験的に調査した。先行研究において検証してきた Mohr-Coulomb説において特徴的な単軸圧縮と単軸引張条件における降伏応力の差の観点から、これらの降伏応力を温度の関数として比較した。

本研究から以下の結果が得られた。

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの温度の関数を以下に示す。

$$\sigma_{yn}(T) = \frac{\Delta\sigma_t}{1+\exp\{\beta_n(T-T_n)\}} + \sigma_{min} \quad (\text{先行研究より})$$

(n=tのとき 常温 $\leq T \leq 623$ K)
(n=cのとき 常温 $\leq T \leq 643$ K)

$$\sigma_{yn}(T) = \beta_n \exp\left(\frac{Q_n}{T-T_n}\right) + \sigma_{min}$$

(n=tのとき 623K $\leq T$)
(n=cのとき 643K $\leq T$)

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、 $\beta_t = 3.0 \times 10^{-5}$ MPa, $\beta_c = 5.0 \times 10^{-3}$ MPa, $Q_t = 4710$ K, $Q_c = 3000$ K, $T_t = 365$ K, $T_c = 400$ Kである。

以上の結果から、実験的に得られた $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件下における降伏応力をよく再現した。このことは、環境温度条件下における弾性限界応力や塑性開始応力を予測することができる。以上より、常温から688Kにおける任意の温度条件下で使用される $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの製品を設計するための強度設計指針を明示するとともに、塑性加工条件を検討する際に有益な情報を与えるものと考えられる。

参考文献

- (1) 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).
- (2) 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).
- (3) J.J.Lewandowski and A.L.Greer, “Temperature rise at shear bands in metallic glasses”, *Nature materials*, Vol.5, pp.15-18, Dec., (2005).
- (4) 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)..
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) 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).
- (8) 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).
- (9) 畠山直隆, “最新土質力学”, 朝倉書店, pp.94-96, (1992).
- (10) 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).
- (11) 吉川高正, 徳田正孝, 稲葉忠司, “Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ 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，論理的なモノの考え方や論理的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心より深く感謝いたします．

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，御丁寧に指導して頂き，深く感謝しております．

研究室生活を共にした同期である岩谷君，坂本君，林君，原君，松岡君のおかげで苦しくも楽しい3年をともに過ごせたことに心より感謝します．研究チームの先輩である河野さん，柳谷さん，また後輩である服部君，一尾君，石川君，山田君，田中君，末松君には，実験など数多くの場面でサポートして頂き，心から感謝します．

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3年3月吉日
山浦 優人