

修士論文

令和 5 年度

予負荷を受けた

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの
加熱に伴う強度特性の変化と降伏関数に
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

浦西 佑輔

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 破損と降伏	3
2-3 延性と脆性	4
2-4 せん断帯の生成と進展	5
2-5 拡散と粘性	6
2-6 各種温度環境下におけるバルク金属ガラスの応力-ひずみ関係	6
2-7 降伏理論	7
2-7-1 最大主応力説	7
2-7-2 最大せん断応力説	7
2-7-3 Mohr-Coulomb の破壊基準	7
2-7-4 Drucker-Prager の破壊基準	8
2-8 自由体積理論	8
2-9 純せん断試験	9
第3章 実験方法	15
3-1 供試材	15
3-2 試験片	16
3-3 試験条件	16
3-4 実験装置	17
3-5 試験片取付用治具	18
第4章 実験結果および考察	28
4-1 垂直応力を作用させて加熱したときの変形挙動	28
4-2 せん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動	29
4-2-1 純せん断によるせん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動	29
4-2-2 ねじりによるせん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動	30
4-2-3 単純ねじり試験について	31
4-3 応力成分による比較	32

第 5 章 降伏関数の構築	43
5-1 降伏関数の温度条件	43
5-2 降伏関数の推定	43
5-3 温度パラメータの導入	44
5-4 降伏関数の検証	45
第 6 章 結言	52
参考文献	53
謝辞	55

第1章 緒言

今日、様々な新材料が研究・開発されており、従来にない優れた特性を持つ新材料としてバルク金属ガラスが注目されている。バルク金属ガラスは鋼やアルミなどの結晶性金属材料と違い、原子配列に長距離周期性を持たない非晶質（アモルファス）構造を有しており、欠陥や異方性が存在しない。一般の結晶構造をもつ金属と比較すると高い強度、高耐食性、低保磁力、比較的低い縦弾性係数といった優れた特性を持つ。加えて、バルク金属ガラスは他のアモルファス合金と比べ、熱的安定性が高い。また高温条件下において明瞭なガラス転移現象を示し、高い塑性変形能を有する。以上のような優れた性質から、小型で高精度の圧力センサやマイクロギア、バネ材料などの応用が考えられている。現在までに Zr 基、Pd 基、Pt 基、Cu 基、Ti 基、Fe 基などのバルク金属ガラスの開発が進められてきた。中でも Zr 基バルク金属ガラスはガラス形成能が高く、特に優れた機械的性質を持つため機械構造用材料としての応用が期待されている⁽¹⁾。

これまで Zr 基バルク金属ガラスの機械的性質及び熱的性質について、様々な観点から実験的に調査されてきた。Zr 基バルク金属ガラスは常温において負荷を加えると凄まじい強度で脆性的な破壊挙動を示し、環境温度を上昇させると小さな負荷で巨大な塑性ひずみを生じるように変化する。つまり、Zr 基バルク金属ガラスの機械的性質は環境温度に強く依存する。さらに Zr 基バルク金属ガラスの降伏応力は環境温度の上昇に伴ってひずみ速度にも強く依存する⁽²⁾。当研究室において調査された各種温度環境下におかれた $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの力学試験の結果より、常温で脆性的な変形挙動を示す $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスがガラス転移温度以下での温度域において塑性流動による変形が確認されてきた⁽³⁾。さらに抗力は常温よりもはるかに低下する。すなわち、 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの機械的性質は環境温度の影響を強く受けるのみならず、外力によって蓄積された弾性ひずみエネルギーが熱的特性に変化をもたらすものと考えられる⁽⁴⁾。機械構造用材料は複雑な負荷条件下におかれるとともに熱源から熱的負荷を受ける可能性がある。機械構造用材料として負荷を受けたバルク金属ガラスが外熱を受けて高温状態となり、強度低下を引き起こすことで負荷に耐え切れず機能を果たさなくなってしまう恐れがある。それゆえに、バルク金属ガラスを機械構造用材料として各種条件下で破損を生じずに用いるためには、バルク金属ガラスが負荷にさらされた状態での熱の影響についての調査が必要である。またバルク金属ガラス製の機械構造用材料の強度設計や塑性加工を実現し、より広範な応用につなげるために、外部からの熱による温度変化の影響を考慮した降伏関数が必要である。

そこで本研究では $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに静的な負荷を加えた状態で、環境温度を上昇させたときの強度特性を実験的に調査し、温度を加味した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を目指した。

第2章 理論

2-1 バルク金属ガラス

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。

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)といい、 T_g においてバルク金属ガラスは一時的な吸熱反応を示す。ガラス転移現象は相転移ではなく、単なる分子運動の凍結あるいは融解過程である。この際、負荷を加えると粘性流動による超塑性的な現象が発現する。ガラス転移現象はアモルファス合金では発現しない。そのため、バルク金属ガラスはアモルファス合金と区別される。

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

2-2 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．

2-3 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⁽⁵⁾．

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つて破壊する．よつて，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。

2-4 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⁽⁶⁾。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⁽⁷⁾。
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⁽⁸⁾。

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変化と関連がある⁽⁶⁾．

2-5 拡散と粘性⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

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

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

2-6 各種環境温度条件下における $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの応力-ひずみ関係⁽³⁾

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの各種温度条件下における単軸引張，単軸圧縮，単純ねじりの応力-ひずみ線図を図 2-4(a), (b), (c) にそれぞれ示す．単軸引張および単純ねじりでは常温から 573K まで，単軸圧縮では常温から 643K までの環境温度では，ほぼ線形的な上昇のちにすぐさま破断を示す脆性的な応力-ひずみ関係である．一方，単軸引張および単純ねじりで 623K，643K，単軸圧縮で 653K の温度環境下における応力-ひずみ線図では，最大応力に達すると急激に応力が低下した後，軟化傾向が弱まるオーバーシュート型の応力-ひずみ関係がみとめられる． $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスは，過冷却液体状態になるガラス転移温度 684.2K を越えない限り，塑性流動を起こさないはずであるが，図 2-4 に示される結果は， $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスが T_g 以下の温度で流動による塑性変形を生じることを示している．

2-7 降伏理論

2-7-1 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、

$$\sigma_1 = \sigma_y \text{ or } \sigma_3 = \sigma_y' \quad (2-1)$$

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、

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

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。

2-7-2 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、

$$F(\sigma_{ij}) = \max \left\{ \frac{|\sigma_1 - \sigma_2|}{2}, \frac{|\sigma_2 - \sigma_3|}{2}, \frac{|\sigma_3 - \sigma_1|}{2} \right\} - \kappa_0 = 0 \quad (2-3)$$

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。

2-7-3 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

$$\tau = \tau_0 + \sigma \tan \phi \quad (2-4)$$

と表した。ここで、 τ_0 は粘着力、 ϕ は内部摩擦角である。式(2-4)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(2-4)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。

2-7-4 Drucker-Prager の破壊基準⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾

土の降伏条件としては三次不変量を考慮した Mohr-Coulomb の規準が比較的によく現実の土の挙動を再現していると言われている。しかし Mohr-Coulomb の規準は π 平面（主応力 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ がすべて等しい平面）上でピラミッド状の多角形を成し、その頂点は特異点となり塑性ひずみ増分の方向が決定できなくなる欠点がある。Drucker-Prager モデルの降伏関数は、Mohr-Coulomb モデルをなめらかに近似したモデルであり、 π 平面上に特異点をもたない。Drucker-Prager モデルの降伏条件は次の式で表される。

$$f(I_1, J_2) = \alpha I_1 + \sqrt{J_2} - \kappa = 0 \quad (2-5)$$

α と κ はそれぞれ材料定数およびせん断降伏応力を表している。 α が0のとき、式(2-5)は von-Mises の降伏基準となる。このため、Drucker-Prager 降伏基準は von-Mises の降伏基準の拡張した降伏基準と言える。また、 α はコンクリートの内部摩擦角を ϕ として以下の式で求められる

$$\alpha = \frac{2 \sin \phi}{\sqrt{3}(3 - \sin \phi)} \quad (2-6)$$

2-8 自由体積理論⁽¹⁶⁾

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．

2-9 純せん断試験⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

板材に対して以下のようにして純せん断状態が実現できる．試験片形状は図 2-9 に示すように板材の長手方向に対し，両側面から中心線まで 45° 方向に切込みを設けたものである．切込みは試験片中央で $h[\text{mm}]$ の幅を持って段違いになっており，試験片の左右の部分はこの部分でのみ繋がっている．切り込みが負荷方向に 45° の傾きを有する試験片に板材の長手方向に引張負荷を加えると，幅 h を有した連結部の微小部分には試験片の負荷方向と 45° をなす二つの方向に，絶対値の等しい引張と圧縮の応力が直交して発生する．この微小部分の応力状態は平面応力状態における任意方向断面についてよく知られた式，

$$\sigma_\theta = \sigma_x \cos^2 \theta + \sigma_y \sin^2 \theta + \tau_{xy} \sin 2\theta \quad (2-7)$$

$$\tau_\theta = \frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} \sin 2\theta + \tau_{xy} \cos 2\theta \quad (2-8)$$

に対して， $\sigma_x = \sigma$ ， $\sigma_y = -\sigma$ ， $\tau_{xy} = 0$ ， $\theta = 45^\circ$ を用いて，

$$\sigma_{45^\circ} = \sigma \cos^2 45^\circ - \sigma \sin^2 45^\circ + 0 = 0 \quad (2-9)$$

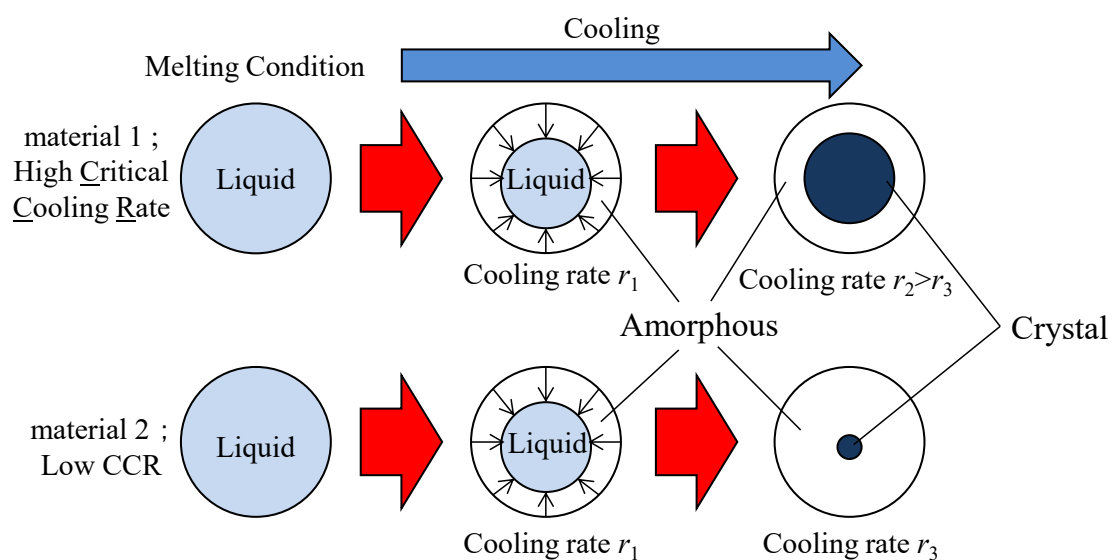
$$\tau_\theta = \frac{\sigma + \sigma}{2} \sin 90^\circ + 0 = \sigma \quad (2-10)$$

となり，試験片に対する引張負荷と同じ方向にせん断応力 τ_{45° のみが作用している状態を実現できる．以上から，板材に対するせん断変形が可能である．せん断応力 $\tau[\text{MPa}]$ は以下の式から求められる．

$$\tau = \frac{F}{ht} \quad (2-11)$$

ここで， $F[\text{N}]$ は試験片に作用する引張荷重， $t[\text{mm}]$ は試験片の厚み， $h[\text{mm}]$ は標線間長さである．

(a)



(b)

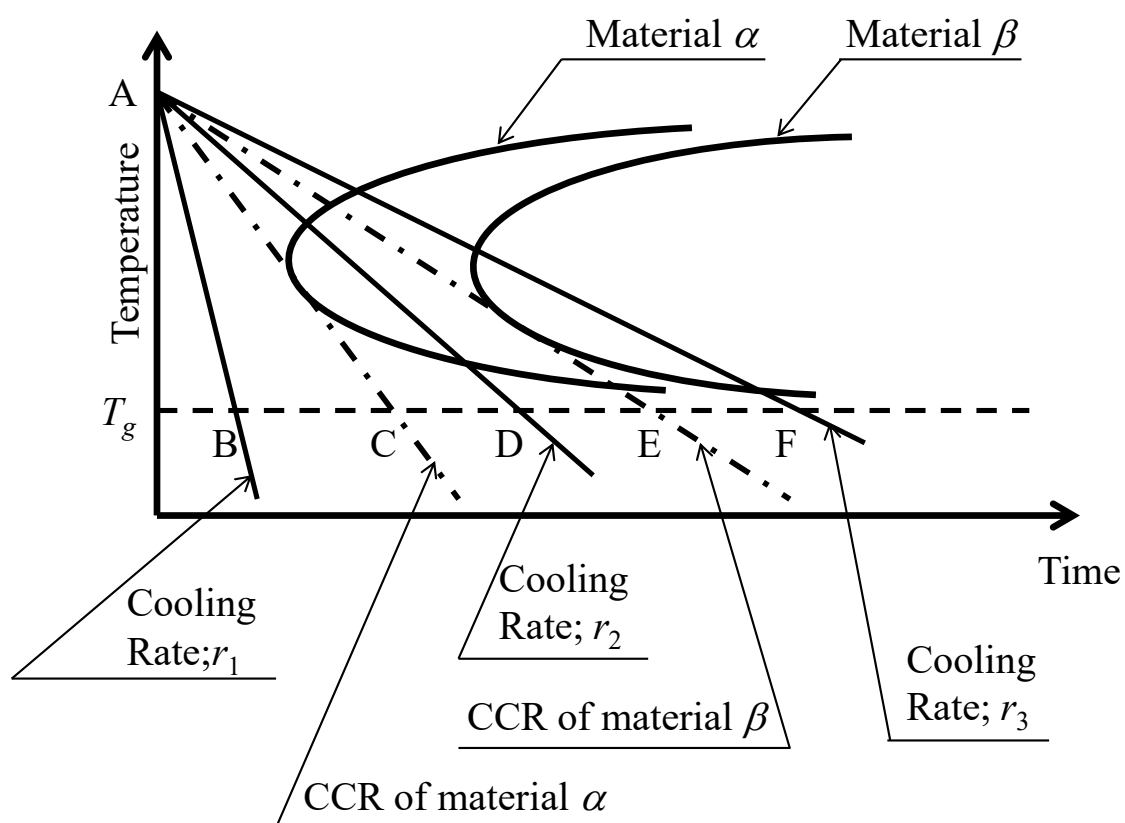


Fig. 2-1 (a) Thickening amorphous phase dependent on critical cooling rate of material and
(b) TTT curves of materials with high critical cooling rate or low CCR.

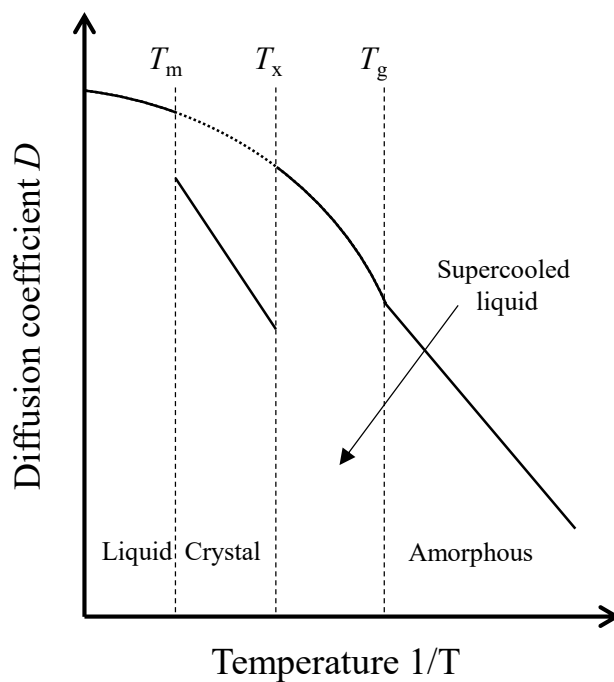


Fig. 2-2 Temperature dependence of diffusion coefficient of atoms in metallic glass⁽⁹⁾.

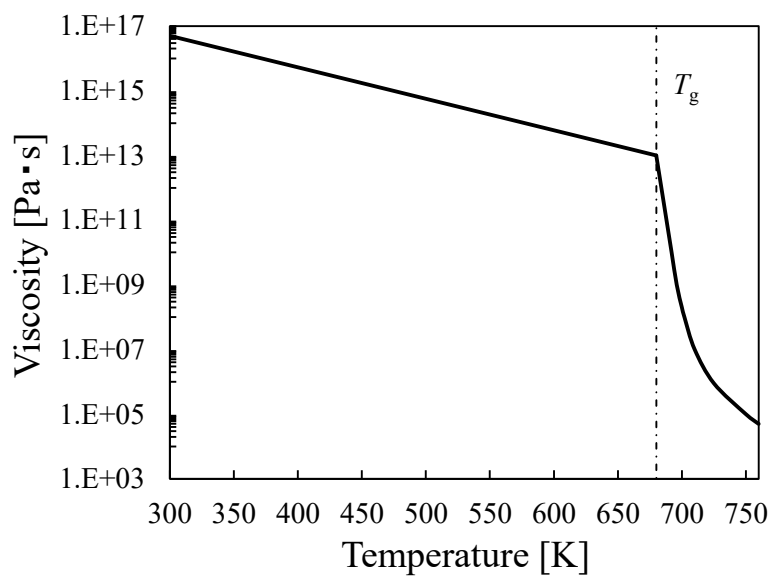


Fig. 2-3 Temperature dependence of viscosity of the Zr-based bulk metallic glass⁽⁸⁾.

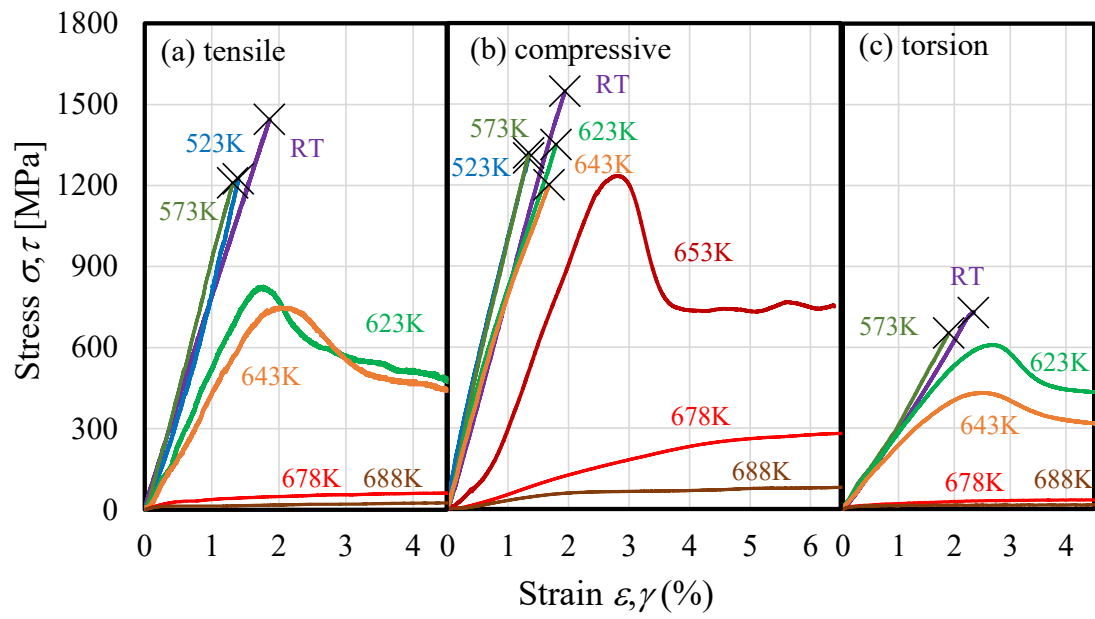


Fig. 2-4 Stress-strain curves of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass under simple-loading conditions of (a) tensile, (b) compressive and (c) torsion test at various temperatures.

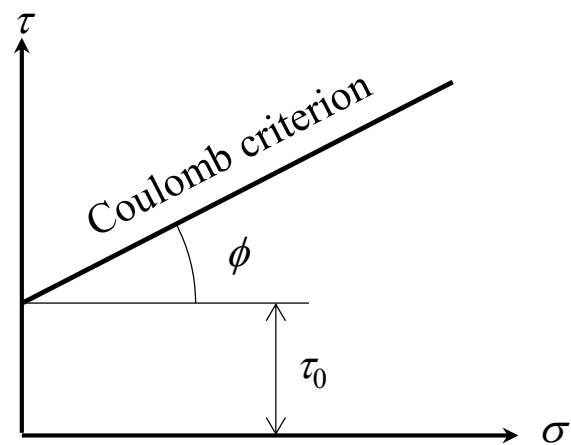


Fig.2-5 Coulomb criterion.

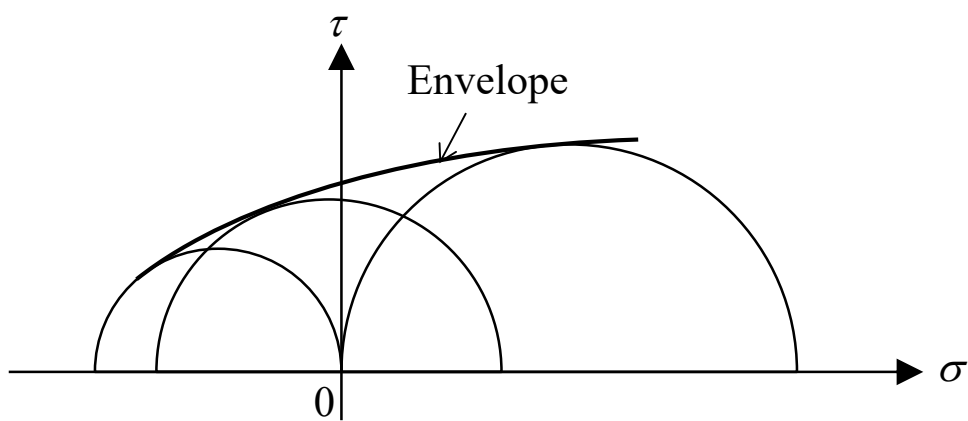


Fig.2-6 Mohr criterion.

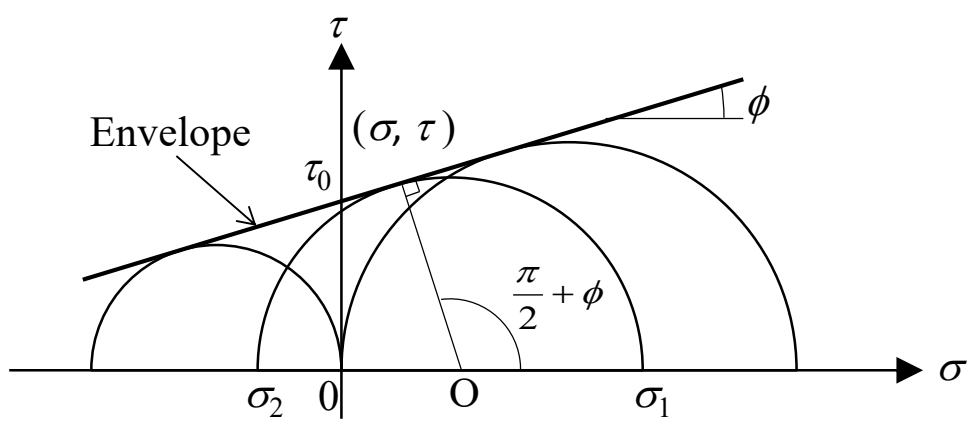


Fig.2-7 Mohr-Coulomb criterion.

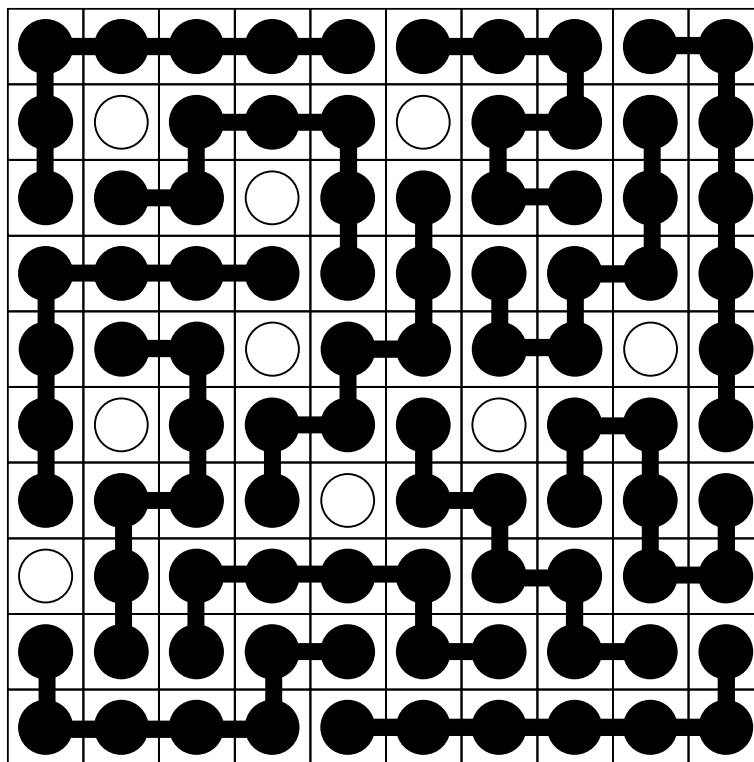


Fig. 2-8 Schematic diagram of macroscopic free volume according to lattice model.

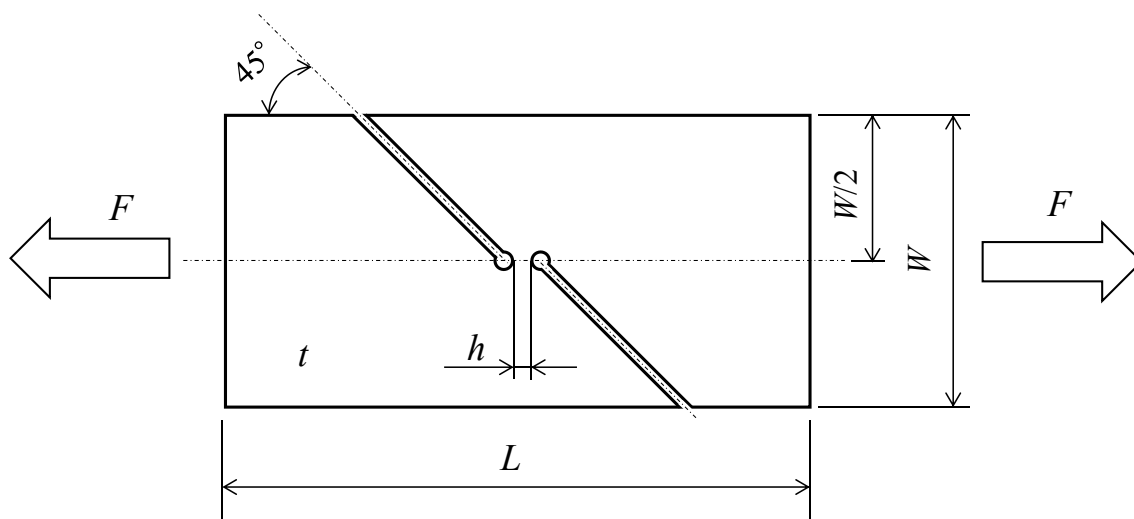


Fig. 2-9 Shape of specimen for simple shear test.

第 3 章 実験方法

本章では予負荷を受けた $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの加熱に伴う強度特性の変化を明らかにするとともに温度を加味した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏関数を構築するために本研究でおこなった力学試験の手法について詳細を述べる。

3-1 供試材

本研究では、Orbray 株式会社で作製された $20 \times 40 \times t2.1\text{mm}$ の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ (at%) バルク金属ガラス板材、および外径 $5\text{mm} \times$ 長さ 55mm の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス丸棒材 (図 3-1) を用いた。供試材について、電子プローブ微小分析装置 EPMA (JXA-8530F, JEOL 製) によって成分解析を行った結果を表 3-1 に示す。いずれの材料も Cu 成分が提供成分量より低く、Ni 成分が若干量高いが、ほとんど同じ成分組成であることが確認された。高圧射出成型材を多目的 X 線回折装置 (Empyrean, Malvern Panalytical 製) を用いて X 線解析した結果を図 3-2 に示す。アモルファスに特有なハローピーク以外にピークが認められないことから、材料表面については結晶相が混ざっていないことが確認された。

本研究では、温度変化を伴う力学試験を行う。バルク金属ガラスはガラス転移温度付近で機械的性質が大きく変化するため、 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの TTT (Time-Temperature-Transformation) 曲線を測定し、無負荷状態でのガラス転移温度をあらかじめ把握した。熱量分析には示差走査熱量計 (DSC-50, 島津製作所製) を用いた。As cast 材の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス供試材の小片を試料とした。また、標準試料として $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス小片を完全に結晶化するまで加熱したものをを用いた。標準試料は測定試料と同程度の比熱を有し、結晶化させたためにガラス転移や結晶化に伴う吸熱・発熱反応を示さない。試料および標準試料をそれぞれアルミセルに入れてクリンプし、各種昇温条件で熱量分析を行った。昇温条件は $2 \sim 99\text{K/min}$ の範囲の速度で変更し、いずれも 873K まで等速で加熱した。図 3-3 に $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの熱量分析結果として、昇温速度 80K/min における DSC 曲線を示す。縦軸が単位質量あたりの熱量 $[\text{W/g}]$ 、横軸が試料温度 $[\text{K}]$ である。DSC 曲線において、微小な吸熱反応を示した後に大きな発熱ピークがみられた。吸熱現象の開始点がガラス転移温度 T_g 、発熱ピークの開始点が結晶化温度 T_x である。また、図 3-4 に各種昇温速度における T_g および T_x をまとめた $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの TTT 曲線を示す。縦軸が温度 $[\text{K}]$ 、横軸が時間 $[\text{min}]$ である。図 3-4 より、本材料のガラス転移温度は平均 $680.1\text{K} \pm 8.2\text{K}$ であった。結晶化温度は昇温速度が高速になるほど高温側にあらわれた。

3-2 試験片

本研究で用いた引張，圧縮，純せん断およびねじり試験片の形状を図 3-5 に示す．引張試験には上記 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス板材より精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z (RCO-971, リファインテック株式会社製) を用いて短冊状に切り出したのち，堅型フライスで切削成形した板材引張試験片（図 3-5 (a)）を用いた．標線間の形状は $112.0 \times w3.2 \times t2.1 [\text{mm}]$ である．試験片厚みは供試材の厚みのままである．つかみ部には引張試験用治具からの脱離防止用ピンを通すために直径 4mm のピン穴を設けた．バルク金属ガラスは高温で結晶化による材料変質を生じる可能性があるため，切削時には，送液ポンプ（Masterflex Pump and Easy Load Model7518-10, ヤマト科学株式会社製）で供試材に冷却油を送り，十分に冷却しながら加工した．圧縮試験には $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス丸棒材を精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z で切断して作製した圧縮試験片（図 3-5 (b)）を用いた．標線間距離 7mm とし，外径は As cast 材の直径である 5mm である．純せん断試験片は $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス板材から製作した（図 3-5 (c)）．標線間部 h は 2mm とし，応力集中を避けるための穴は直径 1.6mm で 2 つ設けた．精密切断機リファイン・ソー・エクセル Z を用いて，両側面から穴に対し，45 度方向に切り込みを入れた．試験片厚みは供試材の厚みのままである．純せん断試験用治具からの脱離防止用のためのピンを通すために直径 4mm のピン穴を設けており，試験片はこの穴を中心に回転しないように固定される．試験片長手方向に引張負荷を加えることで互い違いの切り込み部分に純せん断状態を実現することができる試験片を使用した．ねじり試験片は $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス丸棒材から作製した（図 3-5 (d)）．試験片形状は全長 25mm，標線間外径 4mm，標線間内径 2.5mm，標線間距離 9mm の中空丸棒とした．試験機からのねじりを伝達するためにつかみ部に面取り加工を施している．切削時には，送液ポンプで供試材に冷却油を送り，十分に冷却しながら加工した．

3-3 試験条件

試験片に予負荷を作用させて，電気炉を用いて加熱した．予負荷として単軸引張または単軸圧縮による垂直応力，純せん断またはねじりによるせん断応力を作用させた．以下にそれぞれの負荷条件での試験方法の詳細を記す．

予負荷を単軸引張または単軸圧縮による垂直応力としたときの試験条件を以下に示す．常温で試験片に単軸引張または単軸圧縮による垂直応力を作用させたのちに，電気炉により加熱した．加熱中の応力は試験機の制御プログラムにより一定になるように制御しており，熱膨張の影響は制御プログラムにより相殺している． $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの常温での破壊応力は単軸引張で 1460MPa, 単軸圧縮で 1555MPa である．常温で破壊しない範囲で予負荷の大きさを決定し，目標とする予負荷応力の値をそれぞれ

れ変更して試験を行った。

純せん断試験は予負荷を垂直応力としたときと同様に、常温で試験片にせん断応力を作用させたのちに、電気炉により加熱した。加熱中の応力は試験機の制御プログラムにより一定になるように制御している。Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスの破壊応力はせん断応力で 770MPa であり、試験片が破壊せずに応力を維持することができる予負荷としてのせん断応力は 700MPa 以下とした。力学試験におけるせん断応力 τ [MPa] は以下の式から求められる公称応力を用いた。

$$\tau = \frac{F}{ht} \quad (3-1)$$

ここで、 F [N] はロードセルにより計測された荷重、 t [mm] は試験片の厚み、 h [mm] は標線間長さである。

単純ねじり試験は以下のように行った。常温で試験片にねじりによるせん断応力を作用させたのちに、回転角度を維持して電気炉により環境温度を上昇させた。軸方向応力に関しては試験機の制御プログラムにより 0MPa に制御した。ねじりによるせん断応力 τ [MPa] は丸棒の中心軸からの距離に比例する。したがって、丸棒横断面内におけるせん断応力 τ [MPa] は丸棒の外周上で最大となる。本実験では目標とするせん断応力を標線間部に作用する最大の応力として、応力と温度との相関を確認した。標線間部の外径を d [mm]、トルクセルから計測されるトルクを T [N・mm] とすると試験片に作用するせん断応力 τ [MPa] は

$$\tau = \frac{16T}{\pi d^3} \quad (3-2)$$

で算出できる。Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスの破壊応力はせん断応力で 770MPa であるため、試験片が破壊せずに応力を維持することができる予負荷としてのせん断応力は 700MPa 以下とした。目標とする応力の値をそれぞれ変更して力学試験を行った。

3-4 実験装置

力学試験は電気炉付き環境制御型複合負荷力学試験機 Autograph AG-10TC-IR (島津製作所製、図 3-6, 図 3-7) を用いて行った。本力学試験機はクロスヘッドの移動により軸力を負荷することができ、プルロッドの回転によりトルクを作用させることができる。付帯の電気炉は目標温度に達するまで昇温するシステムであり、昇温速度は制御していない。電気炉内の温度上昇による試験片や治具の熱膨張は 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クロスヘッドの移動で除外した。荷重および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, 出力された荷重およびトルクのデータ信号をパーソナルコンピュータで取得した. 試験片の温度計測に関しては K 型熱電対 (アルメル-クロメル) を使用した. 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, 図 3-8) を用いて熱電対の出力電圧値を計測し, 電子データとしてパーソナルコンピュータに保存した. 図 3-9 に温度計測システムの概要を示す.

3-5 試験片取付用治具

引張試験には図 3-10 に示す試験片取付用治具を用いた. 試験片つかみ部の穴に挿入したステンレス製のピンによって治具からの引張負荷を伝達する構造である. すべりを生じずに安定して引張負荷を加えられる構造となっている.

圧縮試験には, 図 3-11 に示す試験片取付用治具を用いた. 治具の変形を防ぐため, 直径 10mm, 厚み 5mm の円柱形状をもつ圧子を作製し, 治具に取り付けて圧縮試験を行った. 圧子は scm435 丸棒材をリファイン・ソー・エクセル Z で精密切断し, 焼入れ加工を行ったのちに表面の研磨を行った.

純せん断試験では図 3-12 に示す試験片取付用治具を用いた. 試験片を板同士で挟み込む形状であり, 板に 45 度の切り込みを入れて除去することで多くの接地面積を設けた. 試験片つかみ部の穴に挿入したステンレス製のピンによって治具からの引張負荷を伝達して純せん断を実現できる構造である. すべりを生じずに安定して引張負荷を加えられる構造となっている.

単純ねじり試験には図 3-13 に示す試験片取付用治具を用いた. 治具は上下で異なる. 下部は試験機と試験片の軸を合わせることができるよう試験片の直径である 5mm の穴を治具の中心にあけ, 半割形状に加工した. 試験片のつかみ部の面取りした面に平板上の治具を押しあててネジで固定することですべりを生じずにねじりを伝達することができる. 上部は下部の軸に合わせて位置調整ができるようになっており, T 字の板で試験片を挟み込む形でねじりの伝達を行うことができる.



Fig. 3-1 Plate and round bar of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass produced by Orbray Corporation.

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

Element	Zr	Cu	Al	Ni
Plate	54.6	28.5	9.5	7.4
Bar	54.8	27.7	9.6	7.8

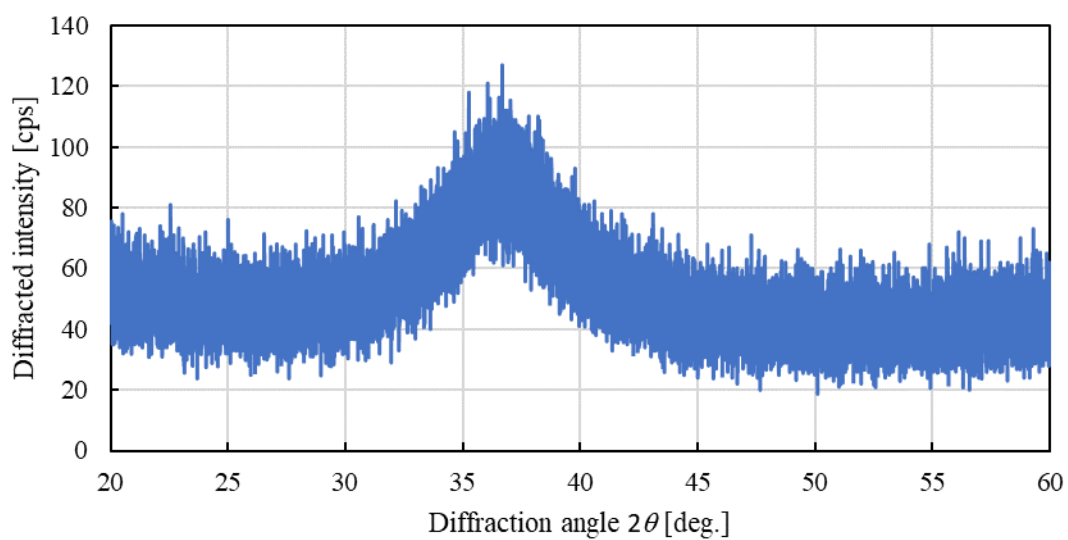


Fig. 3-2 X-ray diffraction pattern of flat bar of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass.

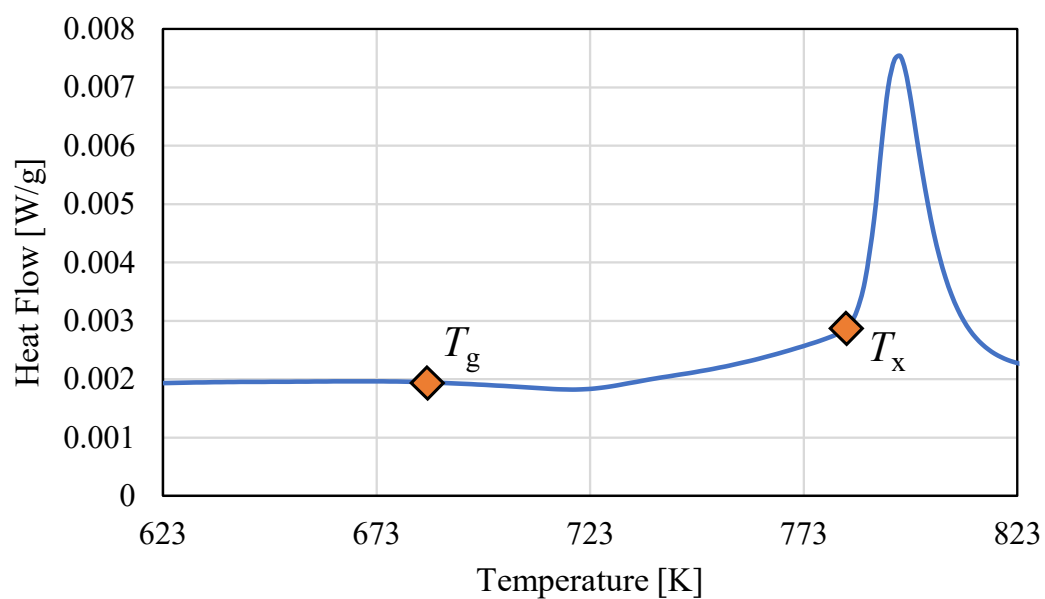


Fig. 3-3 Typical DSC curve of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass. (80K/min of heating rate)

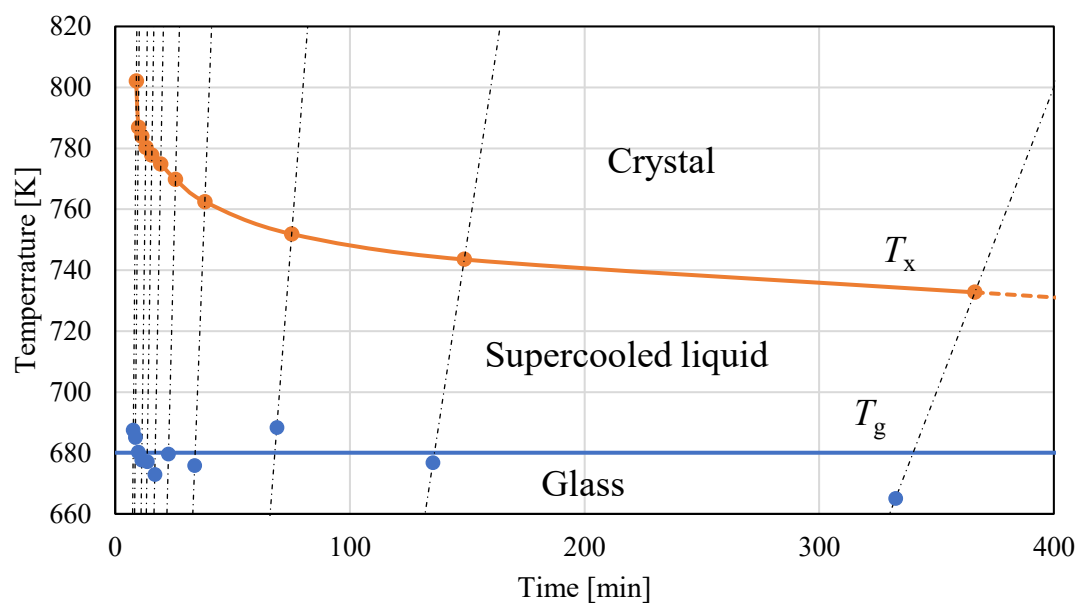
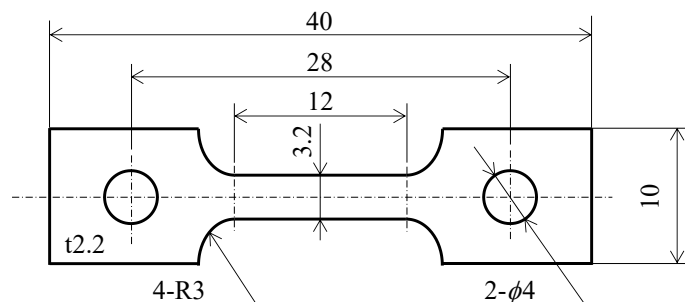
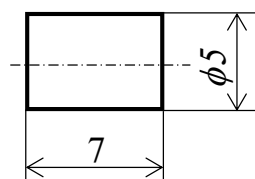


Fig. 3-4 TTT curve of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass.

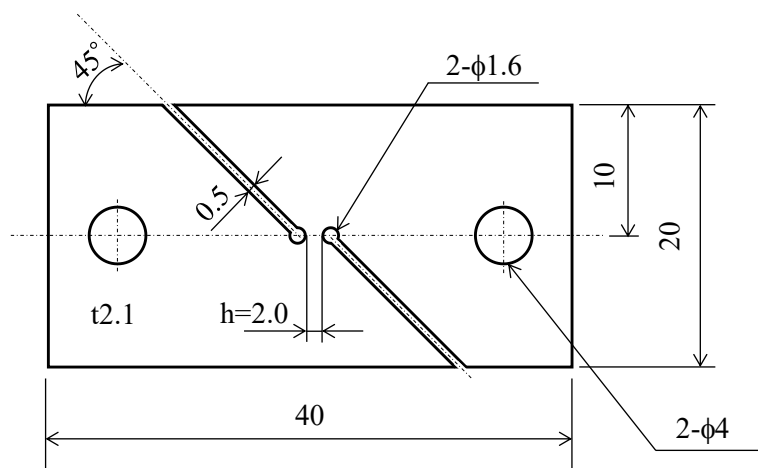
(a)



(b)



(c)



(d)

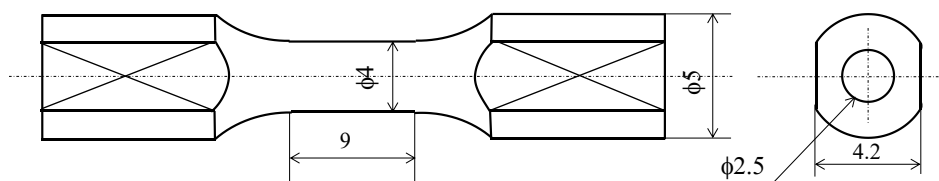


Fig. 3-5 Shapes of specimen for (a)tensile test (b)compression test (c)simple shear test and (d)torsion test.

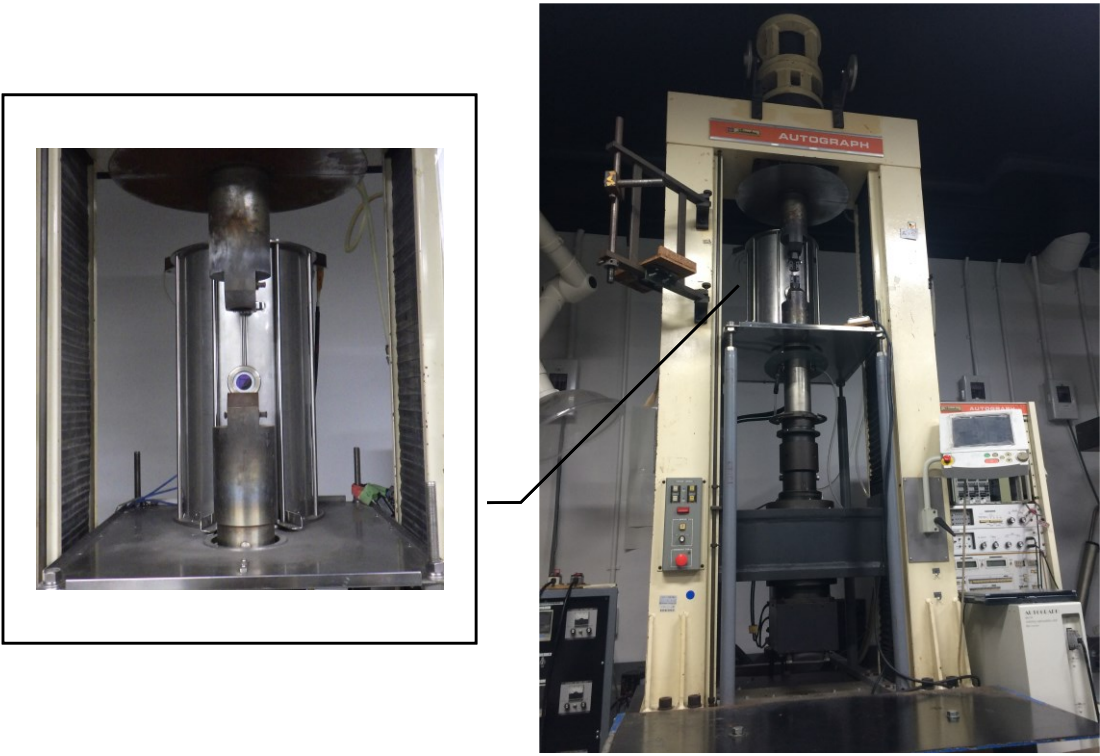


Fig. 3-6 Mechanical testing machine Autograph AG-10TC-IR.

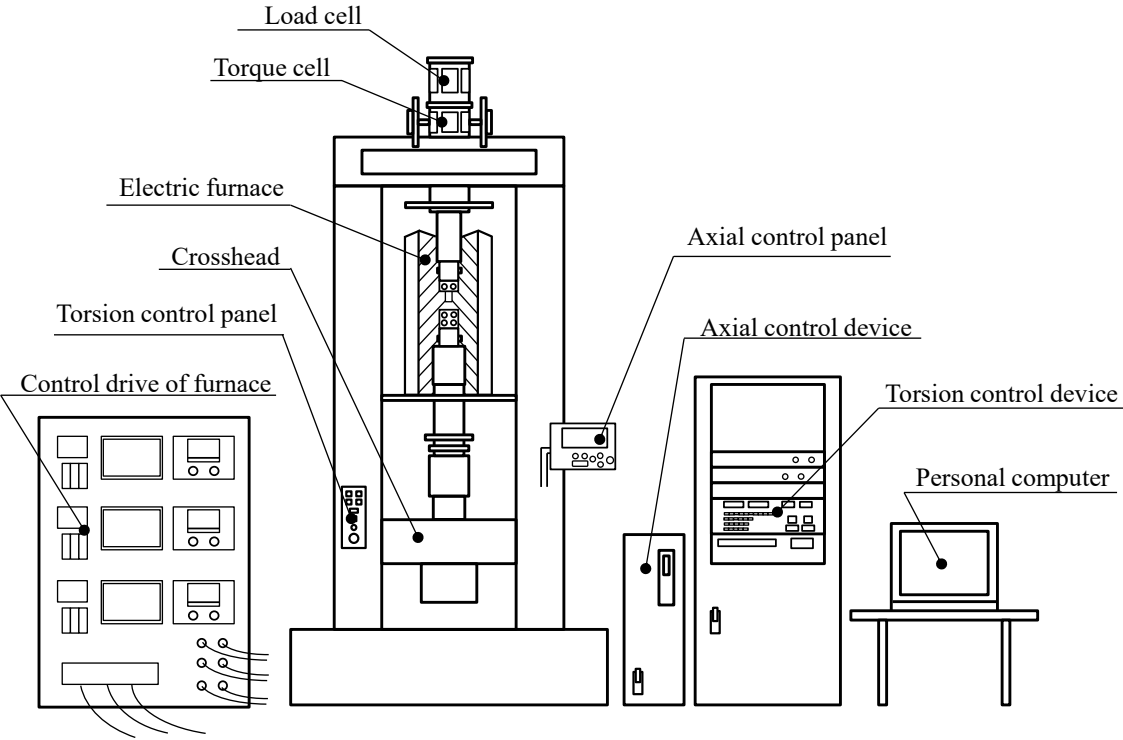


Fig. 3-7 Autograph AG-10TC-IR system.

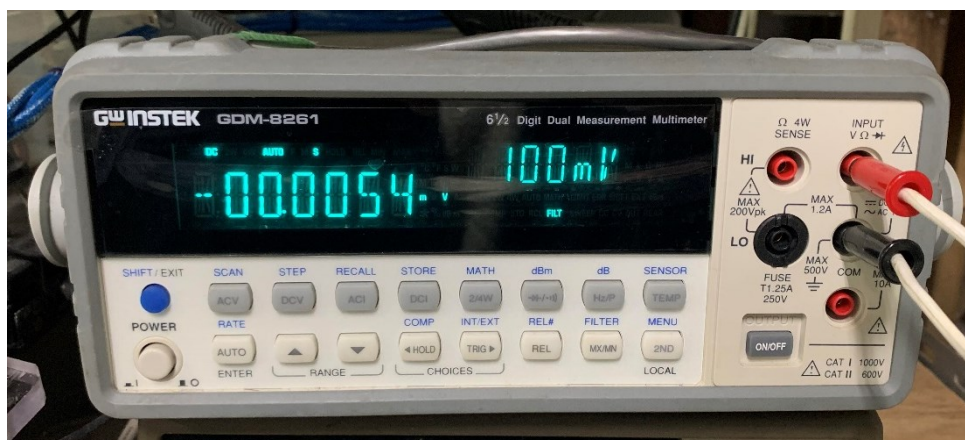


Fig. 3-8 Digital multimeter GDM-8261.

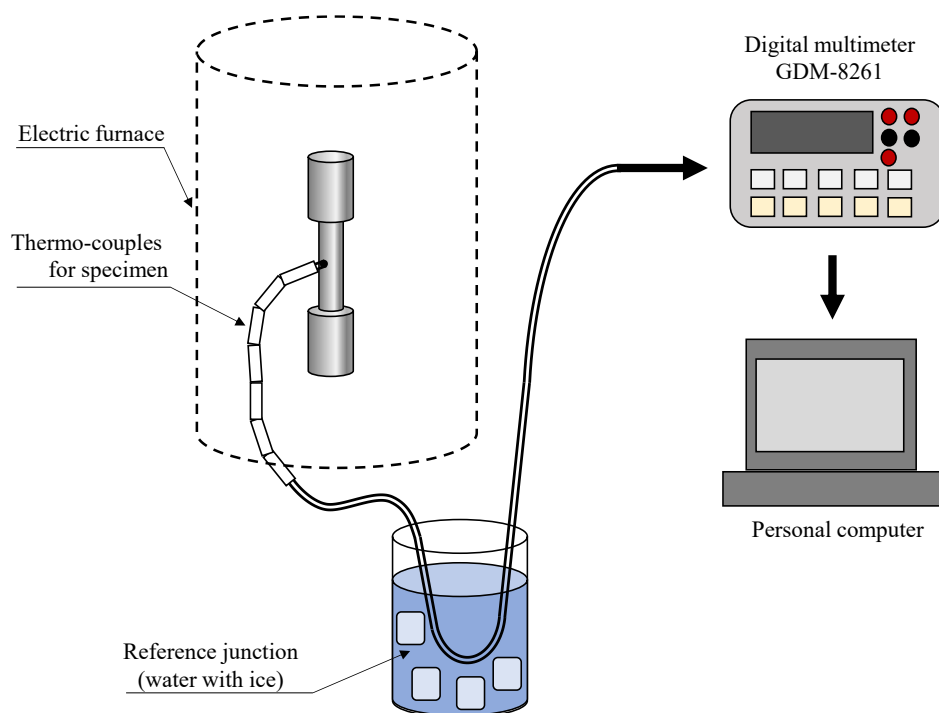


Fig. 3-9 Method of temperature measurement.

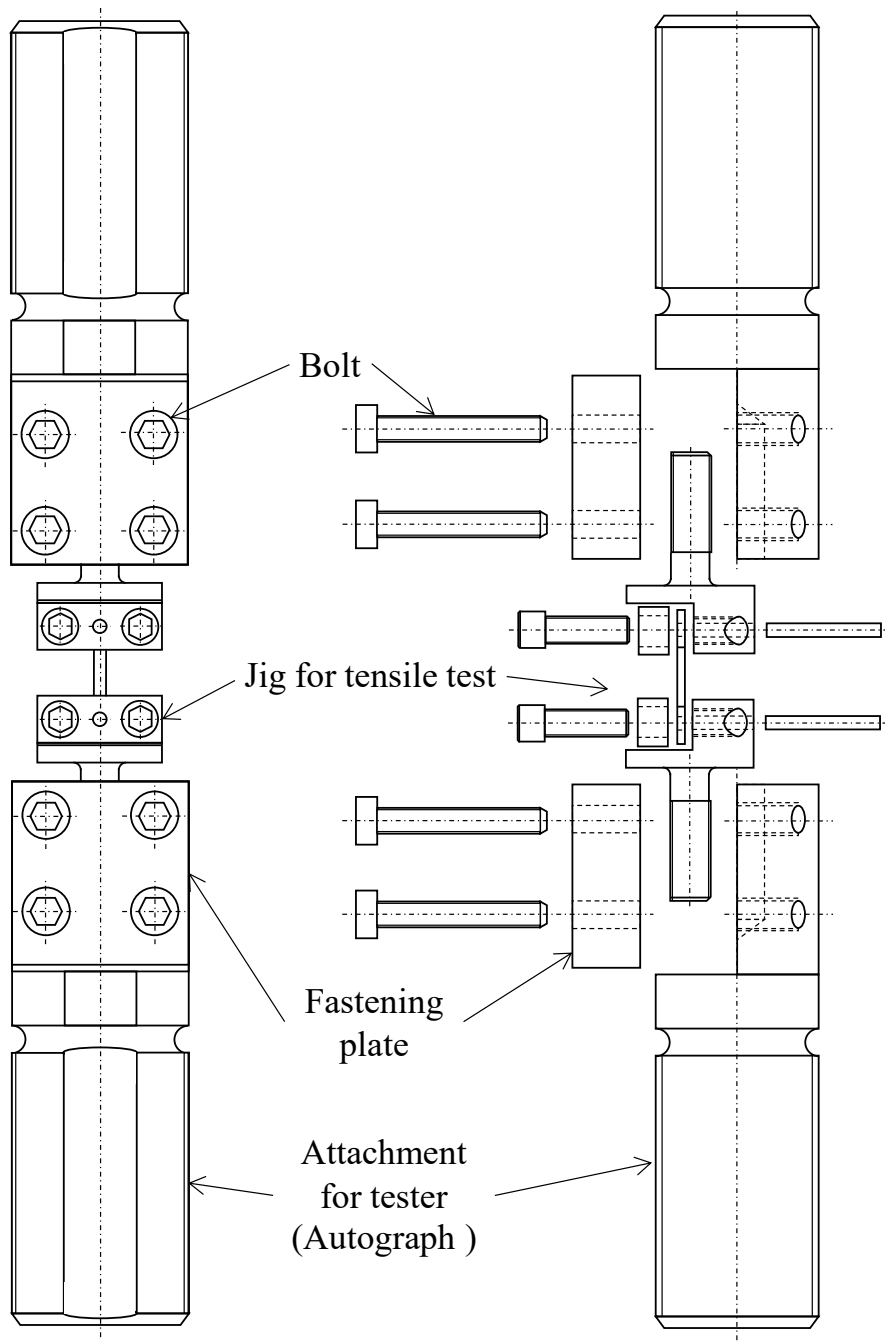


Fig. 3-10 Jig for tensile test.

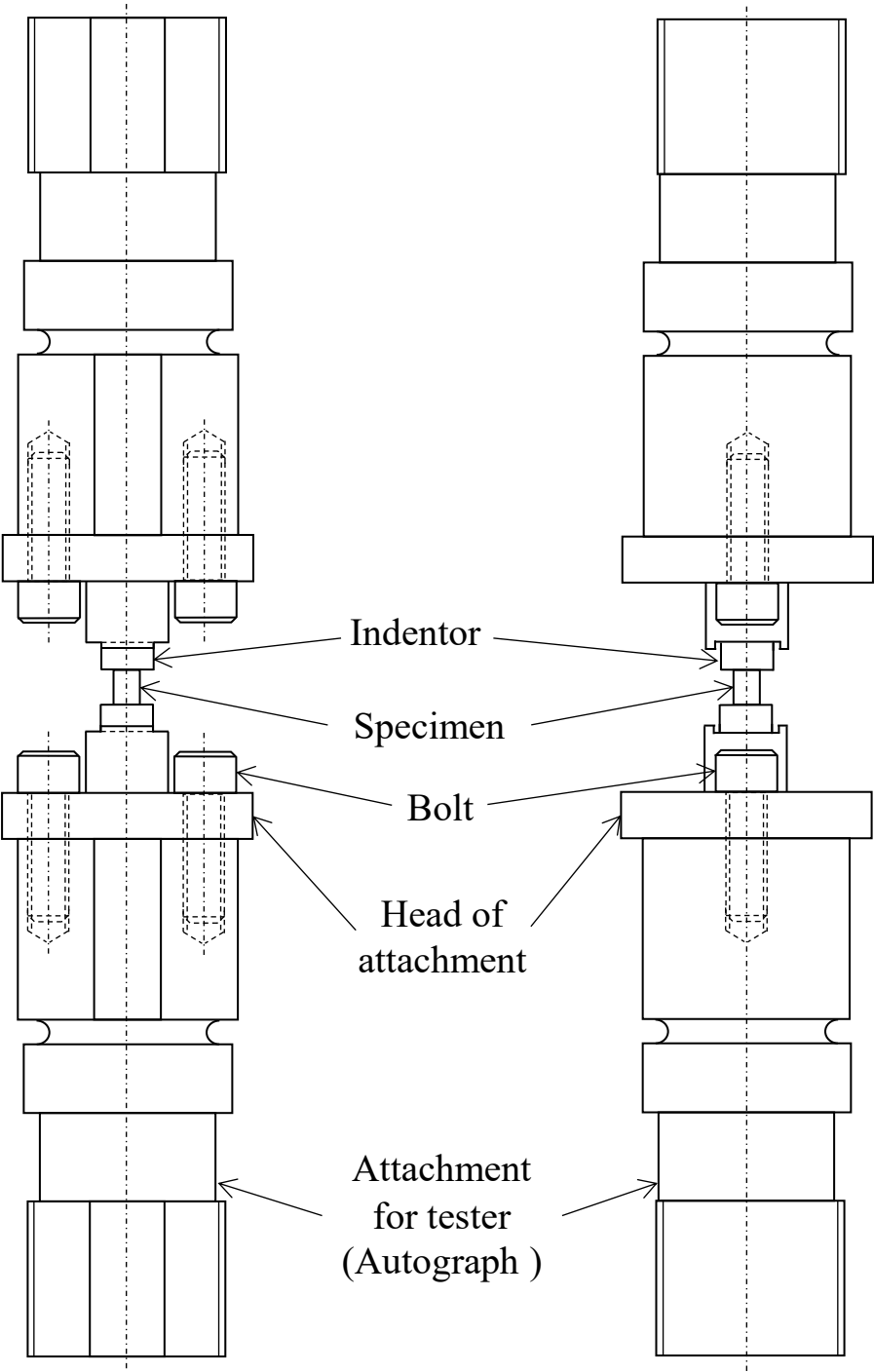


Fig. 3-11 Jig for compressive test.

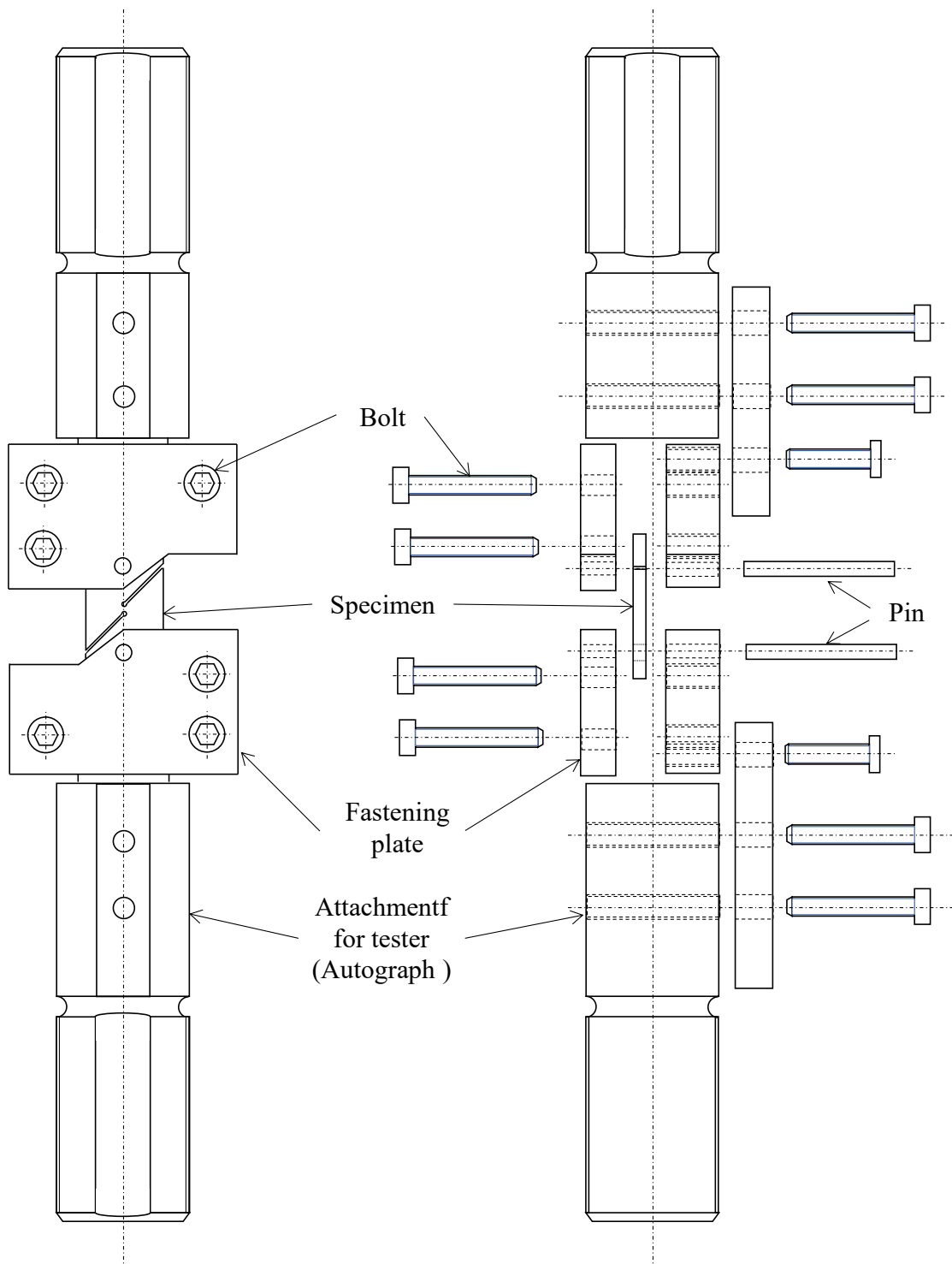


Fig. 3-12 Jig for simple shear test.

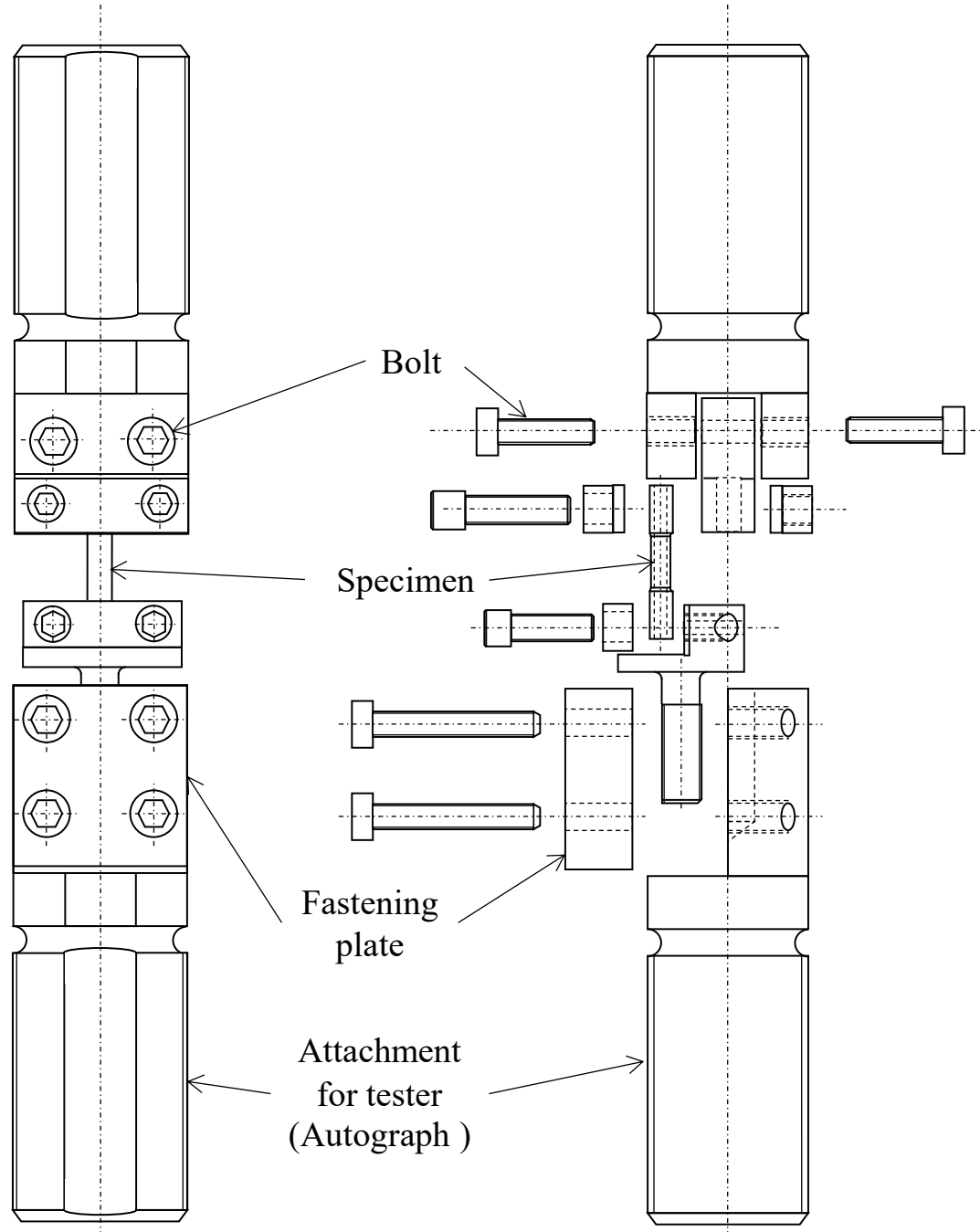


Fig. 3-13 Jig for torsion test.

第4章 実験結果および考察

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷として単軸引張または単軸圧縮による垂直応力, 純せん断またはねじりによるせん断応力を作用させて加熱したときの結果を以下に記す. さらに, 予負荷が垂直応力のときとせん断応力のときの結果を比較した.

4-1 垂直応力を作用させて加熱したときの変形挙動

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷として単軸引張または単軸圧縮による垂直応力を作用させて加熱した. 試験片に作用させた応力の大きさによって変形挙動が異なった. 予負荷応力が低い場合の一例として試験片に単軸引張による垂直応力 600MPa を作用させた状態で加熱したとき, 予負荷応力が高い場合の一例として単軸引張による垂直応力 1200MPa を作用させた状態で加熱を行ったときの時間-応力および時間-温度プロファイルを図 4-1 (a), (b) に示す. 横軸は負荷開始時点からの時間[sec]であり, 第1縦軸は試験片が受けている応力[MPa], 第2縦軸は試験片の表面温度[K]である.

図 4-1 (a) について, 500sec で応力が目標の 600MPa に達したのち, 700sec から試験片への加熱を開始した. 加熱過程において, 試験片や治具の熱膨張の影響により, 若干の応力の低下を示し, 試験片表面温度が 625K のときに応力と時間の関係が屈曲して, 緩やかに応力が低下した. それぞれの応力条件での試験後の試験片を図 4-2 (a) に示す. 試験片は標線間の破断部付近でくびれが生じており, 塑性変形していた. 試験片は破断しているが, 破断すると瞬時に応力がゼロになるため, 試験終了直前までは破断していないと考えられる. 応力が緩やかに低下し始めたとき, 同じ荷重状態を維持しようとしている力学試験機の制御プログラムによる制御速度が追い付かなくなるほど試験片は急激に軟化したと考えられ, このとき試験片が塑性変形したと推測した. 予負荷として $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに単軸引張による垂直応力を 300MPa 作用させて加熱したとき, 試験片は 645K で塑性変形した. $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに作用させたせん断応力は常温での破壊応力よりも低く, 塑性変形した温度はガラス転移温度 (680.1K) よりも 35K 低かった.

図 4-1 (b) について, 1250sec で単軸引張による垂直応力が目標の 1200MPa に達したのち, 1450sec から試験片への加熱を開始した. 加熱途中で試験片に作用させていた応力が急落し, 0MPa まで低下した. それぞれの条件での試験後の試験片を図 4-2 (b) に示す. 試験片の標線間部にはネッキングなどが認められず, ほとんど塑性変形を示さずに破断していた. また標線間の破断面には明瞭なせん断角が現れており, $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの常温における破壊挙動と同様に脆性的に破壊したと言える. 試験片

は常温での $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス破壊応力に満たない応力を保持していたにもかかわらず、環境温度を上昇させると 470K という低い温度で脆性的に破壊した。

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに単軸圧縮による垂直応力を作用させて加熱したときも単軸引張を作用させたときと同様の傾向が認められた。予負荷の大きさにより変形挙動が異なり、予負荷が高応力のときは脆性的に破壊し、低応力のときは塑性変形した。それぞれの試験条件における試験後の試験片を図 4-3 (a), (b) に示す。

4-2 せん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷として純せん断によるせん断応力、またはねじりによるせん断応力を作用させて加熱したとき、垂直応力下のときと同様に予負荷の大きさで異なる変形挙動が認められた。ねじりによるせん断応力を作用させたとき、時間に対する応力および温度の関係が純せん断および垂直応力下のときと異なった。以下に詳細を記す。

4-2-1 純せん断によるせん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷として純せん断応力を作用させて加熱した。予負荷として垂直応力を作用させて加熱したときと同様に、予負荷応力が低いときは塑性変形を示し、高いときは脆性的に破壊した。予負荷応力が低い場合の一例として試験片にせん断応力 300MPa を作用させた状態で加熱を行ったとき、予負荷応力が高い場合の一例としてせん断応力 700MPa を作用させた状態で加熱を行ったときの時間－応力および時間－温度プロファイルを図 4-4 (a), (b) に示す。

図 4-4 (a) について、600sec でせん断応力が目標の 300MPa に達したのち、770sec から試験片への加熱を開始した。加熱過程で試験片や治具の熱膨張の影響により、若干の応力の低下を示し、試験片表面温度が 645K のときに維持していた応力が緩やかに低下した。それぞれの予負荷応力での試験後の試験片を図 4-5 (a) に示す。試験片は標線間部で伸びを生じ、塑性変形していた。垂直応力下のときと同様に応力が緩やかに低下し始めたとき、試験片は塑性変形したと推測した。予負荷として $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスにせん断応力を 300MPa 作用させて加熱したとき、試験片は 645K で塑性変形した。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに作用させたせん断応力は常温での破壊応力よりも低く、塑性変形した温度はガラス転移温度 (680.1K) よりも 35K 低い。試験後の試験片について、予負荷応力が小さい時ほど試験片の伸びが大きくなっている。維持する応力が高いほど、応力を作用させるときのクロスヘッドのストロークの量が多いことに加えて、荷重制御のときのスピードが速くなり、伸びを生じる前に破断してしまうためだと考えられる。

図 4-4 (b) について、2010sec でせん断応力が目標の 700MPa に達したのち、2200sec から試験片への加熱を開始した。加熱途中で試験片に作用させていたせん断応力が急落し、0MPa まで低下した。試験後の試験片を図 4-5 (b) に示す。試験片はほとんど塑性変形を示すことなく破壊していた。標線間部にはネッキングなどが認められず、 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの常温における破壊挙動と同様に脆性的に破壊した。試験片は常温での $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラス破壊応力に満たない応力を保持していたにもかかわらず、環境温度を上昇させると 470K という低い温度で脆性的に破壊した。

純せん断によるせん断応力を 600MPa 作用させて加熱をしたとき、塑性変形と破壊を示したものがある。塑性変形を示した試験後の試験片は標線間部で伸びを生じ変形していた。破壊を示したものに関しては試験中に数十メガパスカルの応力の低下が生じており、図 4-6 に示される試験後の試験片には標線間部の応力集中を避けるための穴に引張軸方向に垂直な方向に亀裂が生じていることが認められた。力学試験で正しくせん断変形が行われずに、純せん断によるせん断応力以外の応力が加わることで破壊したと考えられる。つまり、せん断応力を 600MPa 作用させて加熱したとき、他の力が加わってしまうと本来の温度域まで保てずにある温度で亀裂を生じ、正しいせん断変形が実現できれば塑性変形する。

4-2-2 ねじりによるせん断応力を作用させて加熱したときの変形挙動

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷としてねじりによるせん断応力を作用させて加熱した。予負荷として垂直応力を作用させて加熱したときと同様に予負荷の大きさで変形挙動が異なった。予負荷応力が低い場合の一例として試験片に 400MPa のねじりによるせん断応力を作用させた状態で加熱を行ったとき、予負荷応力が高い場合の一例としてせん断応力 600MPa を作用させた状態で加熱を行ったときの時間－応力および時間－温度プロファイルを図 4-7 (a), (b) に示す。

図 4-7 (a) について、2300sec でせん断応力が目標の 400MPa に達したのち、2400sec から試験片への加熱を開始した。単純ねじり試験では軸方向応力は 0MPa に維持しており、ねじり方向はねじり角を保持している。加熱開始後、試験片や治具の熱膨張によってせん断応力が低下した。試験片表面温度が 520K に達したとき、加熱中に低下していたせん断応力の低下傾向が大きくなり、0MPa になるまで低下し続けた。試験後の試験片を図 4-8 (a) に示す。試験片は試験前にはなかったねじれ角があらわれていた。試験片には残留ひずみが生じており、塑性変形したと言える。試験片は試験中のせん断応力の低下傾向が屈曲したときに塑性変形が開始したと考えた。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに予負荷としてせん断応力を 400MPa 作用させて加熱したとき、試験片は加熱途中で塑性変形し、そのときの温度は 520K と読み取った。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガ

ラスに作用させたせん断応力は常温での破壊応力よりも低く、降伏した温度はガラス転移温度 (680.1K) よりも 160K も低い。

図 4-7 (b) について、1400sec でせん断応力が目標の 600MPa に達したのち、1550sec から試験片への加熱を開始した。加熱途中で試験片に作用させていたせん断応力が急落し、0MPa まで低下した。試験後の試験片を図 4-8 (b) に示す。試験片には亀裂が入っており、標線間部にはネッキングなどが認められず、 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスの常温における破壊挙動と同様に脆性的に破壊した。試験片は常温での $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラス破壊応力よりも低い応力を保持していたにもかかわらず、410K というかなり低い温度で脆性的に破壊した。

4-2-3 単純ねじり試験について

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに作用させたせん断応力と特徴的な応力の変化が生じた温度で整理したものを図 4-9 に示す。 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスに作用させる予負荷が純せん断のときとねじりのときの結果を併記した。横軸は維持した応力 [MPa]、縦軸は破損を生じたときの試験片表面温度[K]である。塑性変形を示す現象は菱形マーカー、脆性的に破壊する現象は×マーカーで表している。

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ バルク金属ガラスにせん断応力を作用させて加熱すると、ガラス転移温度以下で破損した。また予負荷が大きくなるにつれて、破損する温度が低くなった。純せん断によるせん断応力とねじりによるせん断応力で破損を生じた温度に違いが認められた。特に塑性変形を示したときの温度は大きく異なった。ねじりによるせん断応力を作用させて加熱したときに塑性変形を示した温度は純せん断によるせん断応力を作用させたときよりもかなり低い温度だった。ねじりによるせん断応力を 200MPa 程度作用するだけで、ガラス転移温度よりも 160K も低い温度で塑性変形することを示している。この温度の低下傾向に関しては、単純ねじり試験と純せん断試験では試験のときの応力のかけ方と制御が異なることが影響していると考えられる。純せん断試験は試験機のクロスヘッドにより軸方向に力を加えて応力を作用させている。軸方向の応力は試験機のプログラムにより制御が可能であり、熱膨張による少しの応力の変化はあるが、ほとんど一定に応力を制御できる。一方で、単純ねじり試験では試験機のプルロッドの回転により応力を作用させており、応力の維持ではなく回転角度を維持している。純せん断試験の場合は応力がほとんど一定に保持されるのに対して、単純ねじり試験の場合は温度上昇とともに徐々に応力が低下する。純せん断試験の場合は応力が低下するところは少しの誤差は含むがほとんど一つに取れる。しかし、単純ねじり試験のときは温度上昇による応力の低下傾向が変化し始めたところを塑性変形開始点と読み取っており、読みとった応力と温度にズレが生じるとともに、そのときの応力が目標応力よりもかなり低くなることもある。

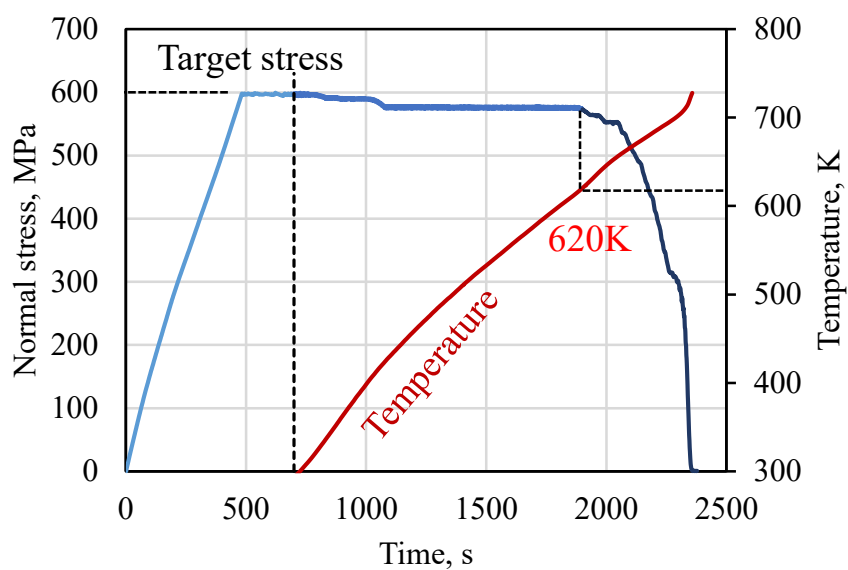
次に、複合負荷試験の結果を図 4-10 に示す。引張応力 800MPa、ねじりによるせん断応力 400MPa を作用させて加熱した。単軸引張試験のときと同様に維持していた応力が低下し始めたときの温度を読み取ると 610K である。引張応力が低下した同時刻の温度に対応するせん断応力は 200MPa であり、維持する目標応力としていたせん断応力の半分程度である。せん断応力に着目して温度を読み取ると、ねじり試験と同様に低くあらわれる。つまり、各応力成分で破損する温度、応力が異なることを示している。材料の破損が各応力成分によって異なることはあり得ないため、単軸引張、単軸圧縮および純せん断試験の結果から複合負荷試験を含む、ねじり試験には何らかの問題点があると考えた。以上から、単純ねじり試験での結果は試験方法を含めて吟味する必要がある、本研究ではねじりによるせん断応力を作用させて加熱したときの結果は除外して考えた。

4-3 応力成分による比較

Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスに作用させる予負荷を垂直応力のときと純せん断によるせん断応力を作用させて加熱したときの結果を図 4-11 に併記した。このとき、わずかな差ではあるが、横軸を目標応力ではなく、破損したときの熱膨張の影響を考慮した応力に変換した。

Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスに常温で破損しない範囲の予負荷を作用させて加熱すると、ガラス転移温度以下で破損した。また予負荷が大きくなるにつれて、破損するときの温度が低くなった。破損の挙動は作用させた応力の大きさによって異なり、予負荷が高応力のときは脆性的に破壊し、低応力のときは塑性変形した。脆性的に破壊する挙動は約 470K で生じ、塑性変形は 600K 以上の高温に達すると生じていた。この 2 つの挙動は狭い応力範囲で切り替わっていた。すなわち、この応力範囲よりも低い応力ではより高温で塑性変形を示し、高い応力を維持した状態で温度が上昇すると脆性的な破壊を生じる。この狭い応力範囲では弾性を維持できる温度に明瞭な段差が生じた。以上の現象は単軸引張、単軸圧縮、純せん断のいずれの応力の作用下でも同様に認められた。特徴的な応力低下が生じる温度、つまり破損を生じた温度に関して、脆性的に破壊した挙動は応力に対して明瞭な差が認められなかった。一方で、低応力で塑性変形を生じた温度は応力が高くなるにつれて低下していく傾向が認められた。単軸引張と単軸圧縮では加熱中の塑性変形を生じ始める温度に明瞭な差があり、必ず単軸引張負荷下での破損温度が低くあらわれた。せん断応力下での破損開始温度は単軸引張と大差なかった。Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ バルク金属ガラスの加熱中の破損状況が切り替わる狭い応力域は単軸引張、単軸圧縮でおよそ 1000MPa であり、せん断応力ではおよそ 600MPa であった。

(a)



(b)

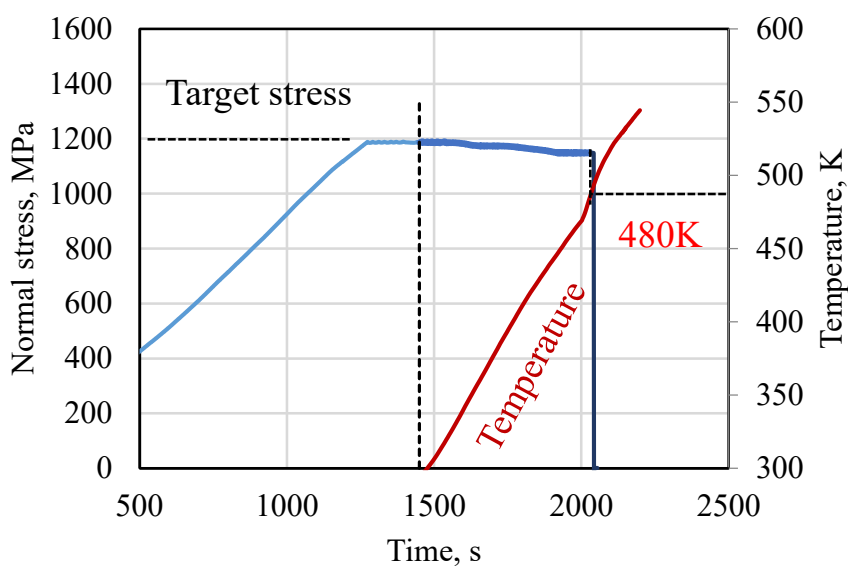
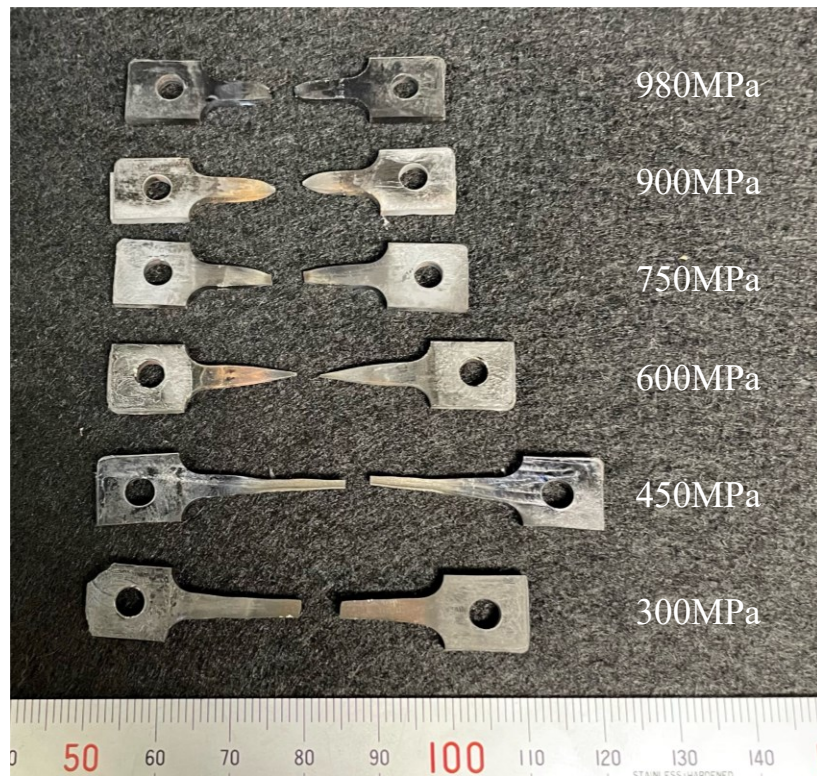


Fig. 4-1 Failure behavior of preloaded $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass during heating;
 (a) tensile stress of 600MPa and (b) tensile stress of 1200MPa.

(a)



(b)

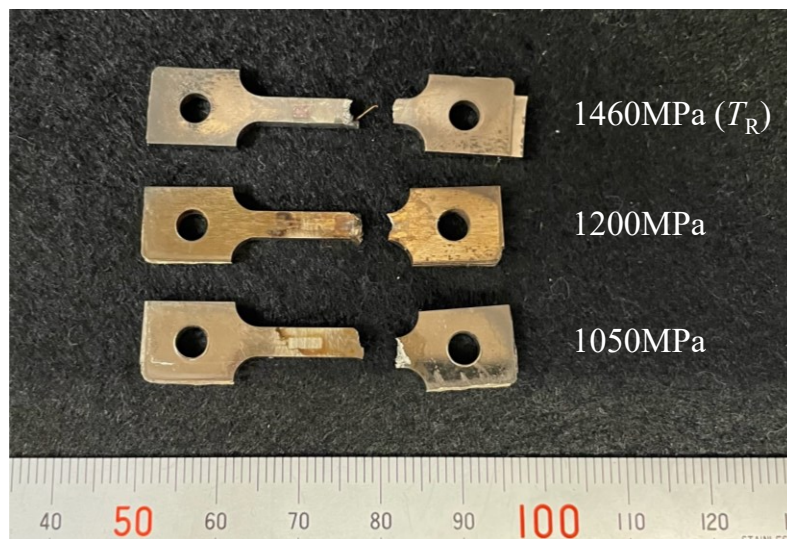
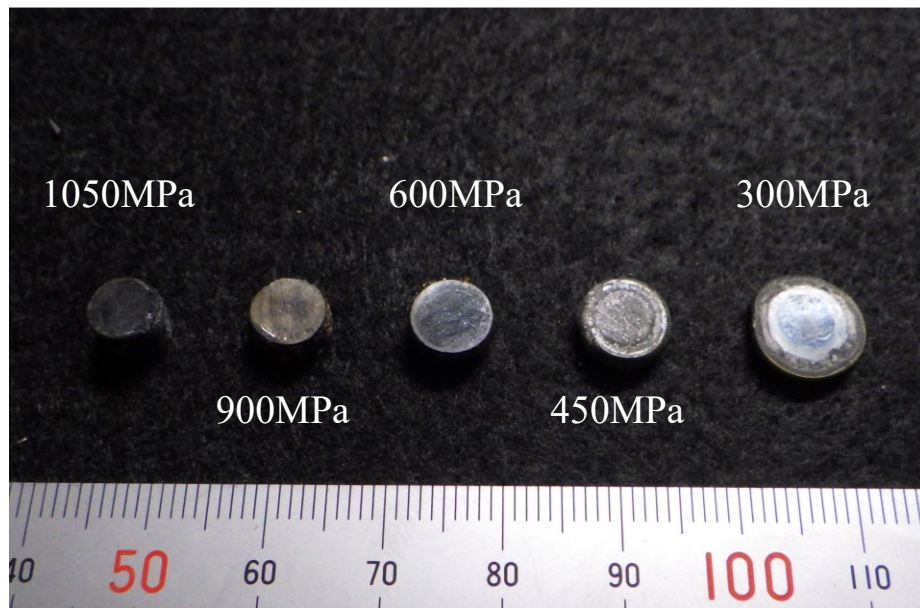


Fig. 4-2 The specimens of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass after tensile test ; (a) plastic deformation under low stress and (b) brittle fracture under high stress.

(a)

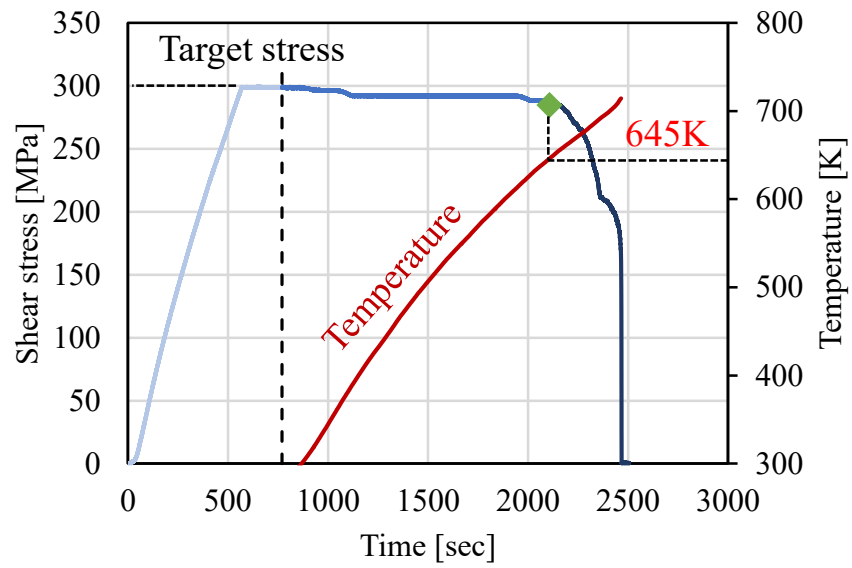


(b)



Fig. 4-3 The specimens of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass after compressive test ; (a) plastic deformation under low stress and (b) brittle fracture under high stress.

(a)



(b)

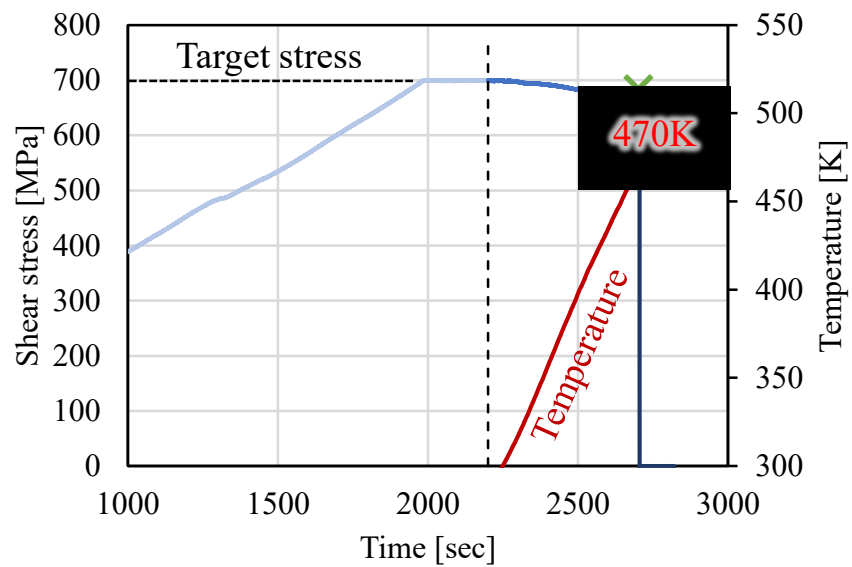
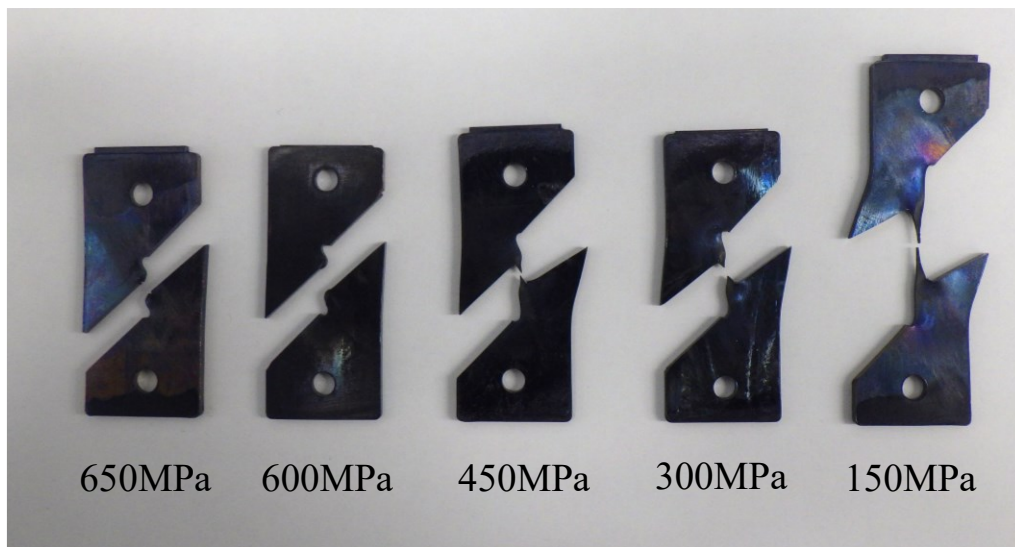


Fig. 4-4 Failure behavior of preloaded $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass during heating;
(a)shear stress of 300MPa and (b)shear stress of 700MPa.

(a)



(b)

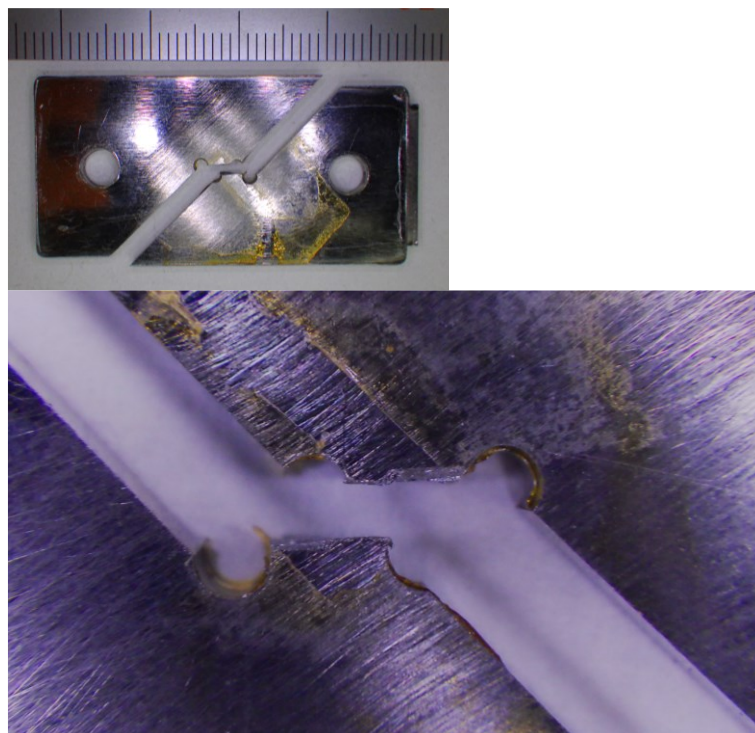


Fig. 4-5 The specimens of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass after simple shear test ;
(a) plastic deformation under low stress and (b) brittle fracture under high stress.

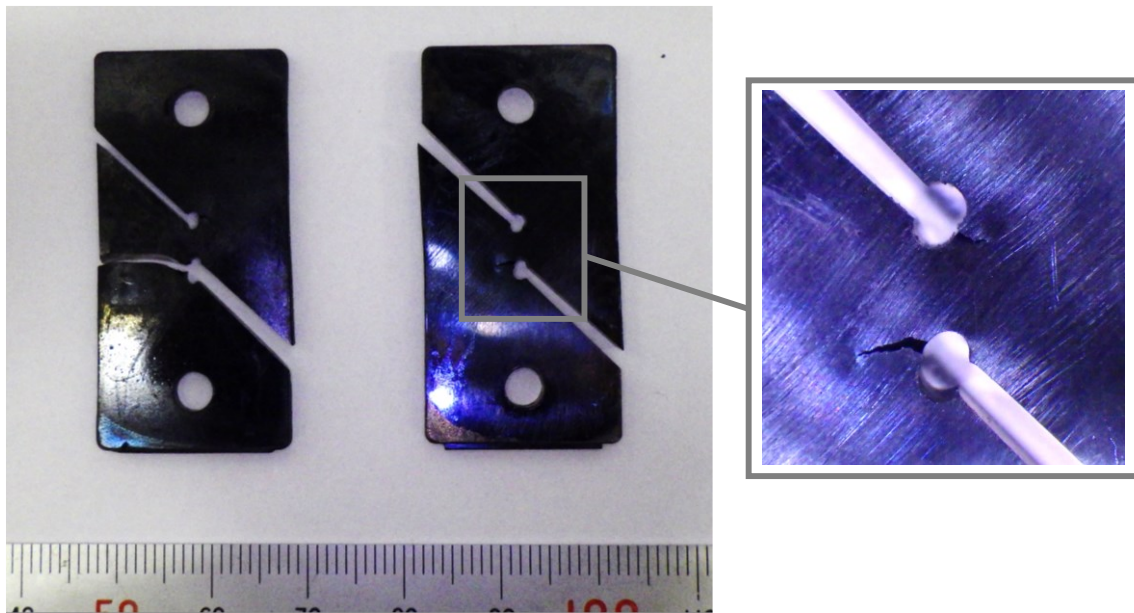
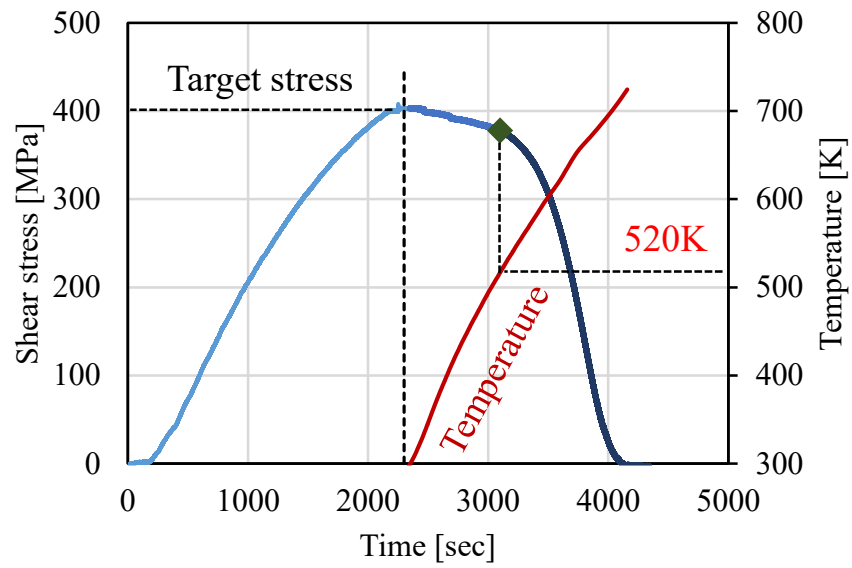


Fig. 4-6 The specimens of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass subjected to shear stress and other stress after simple shear test.

(a)



(b)

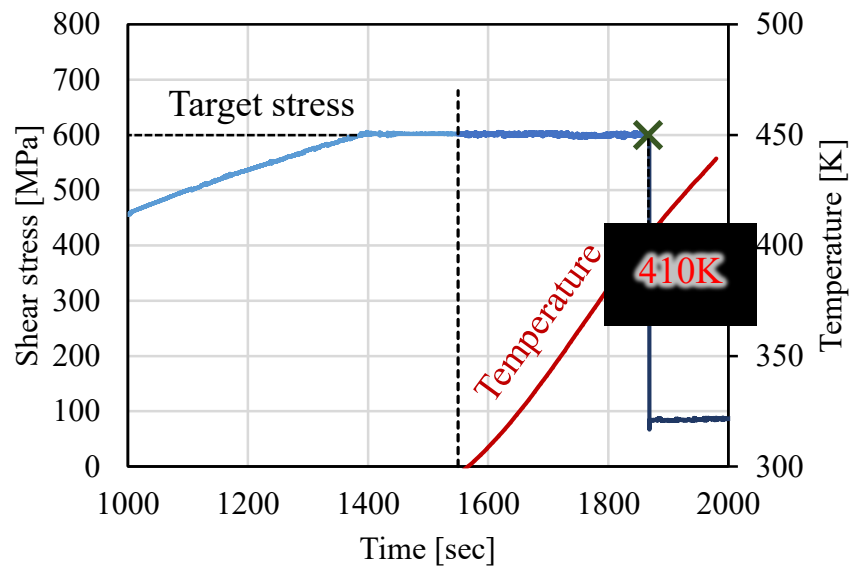
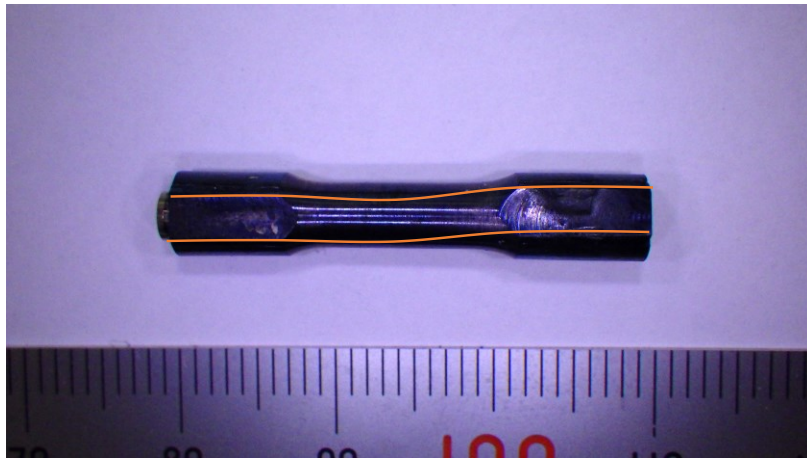


Fig. 4-7 Failure behavior of preloaded $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass during heating;
(a) torsional stress of 400MPa and (b) torsional stress of 600MPa.

(a)



(b)

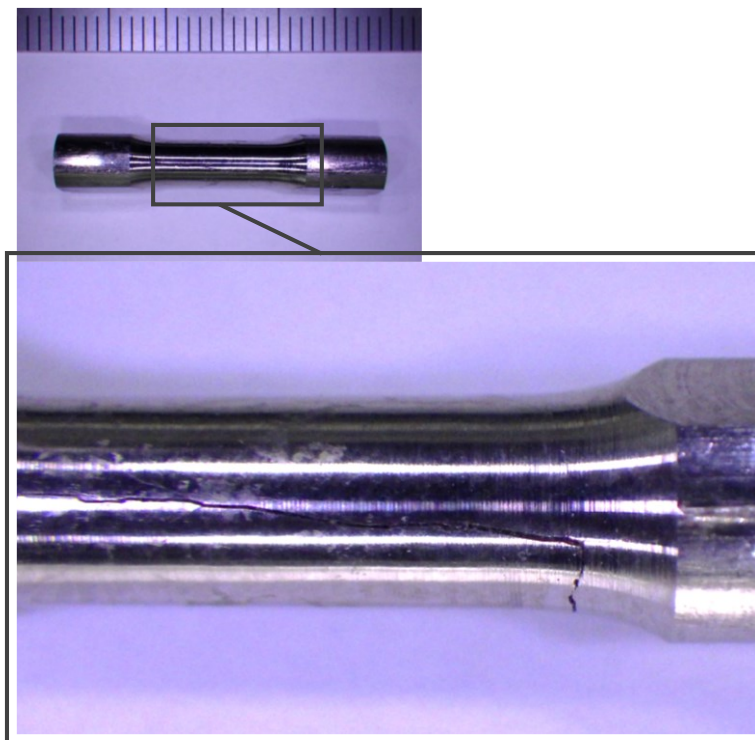


Fig. 4-8 The specimens of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass after torsion test ; (a) torsional stress of 400MPa and (b) torsional stress of 600MPa.

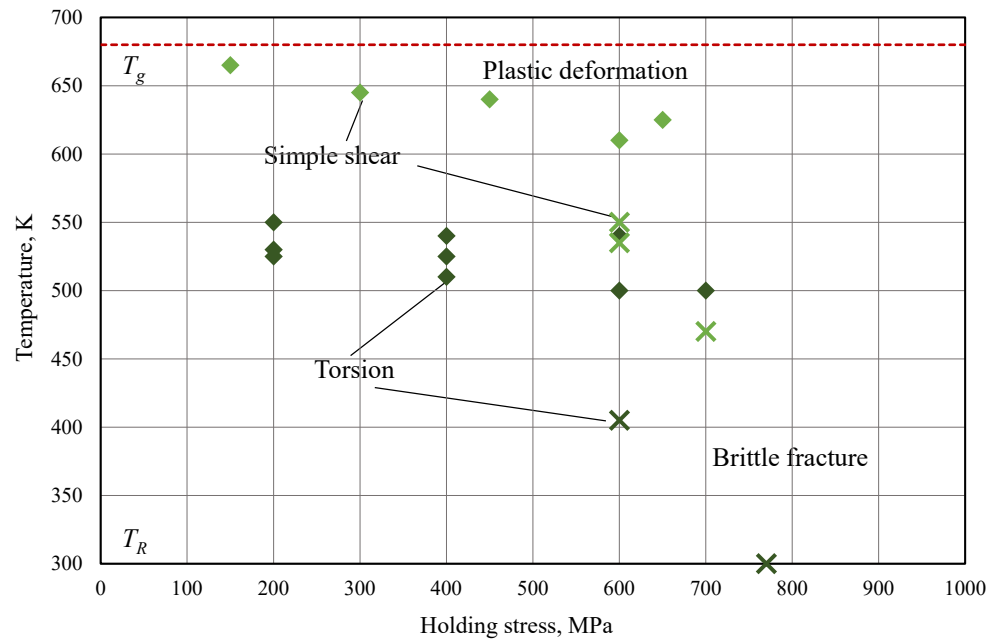


Fig. 4-9 Critical conditions of preloaded torsional stress, simple shear stress and heating temperature on failure of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass.

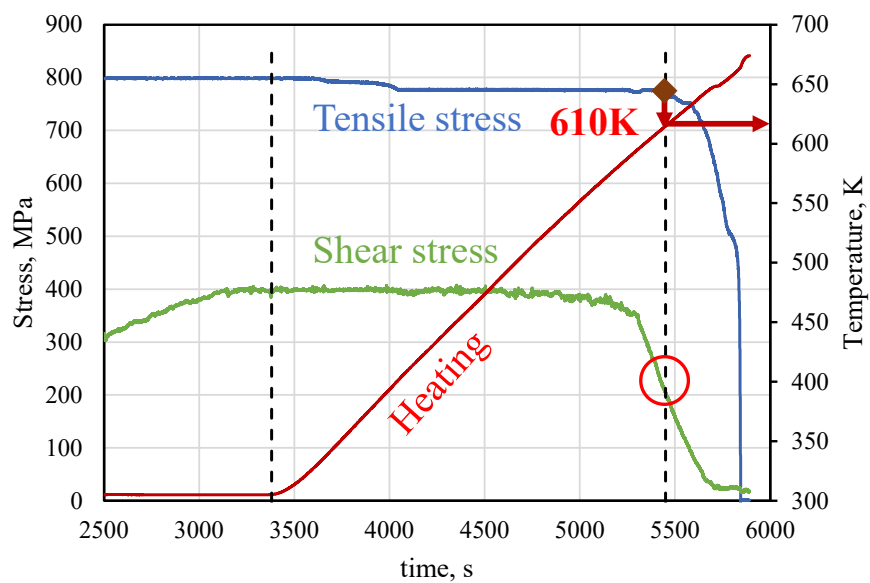


Fig. 4-10 Failure behavior of $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ bulk metallic glass receiving composite load during heating.

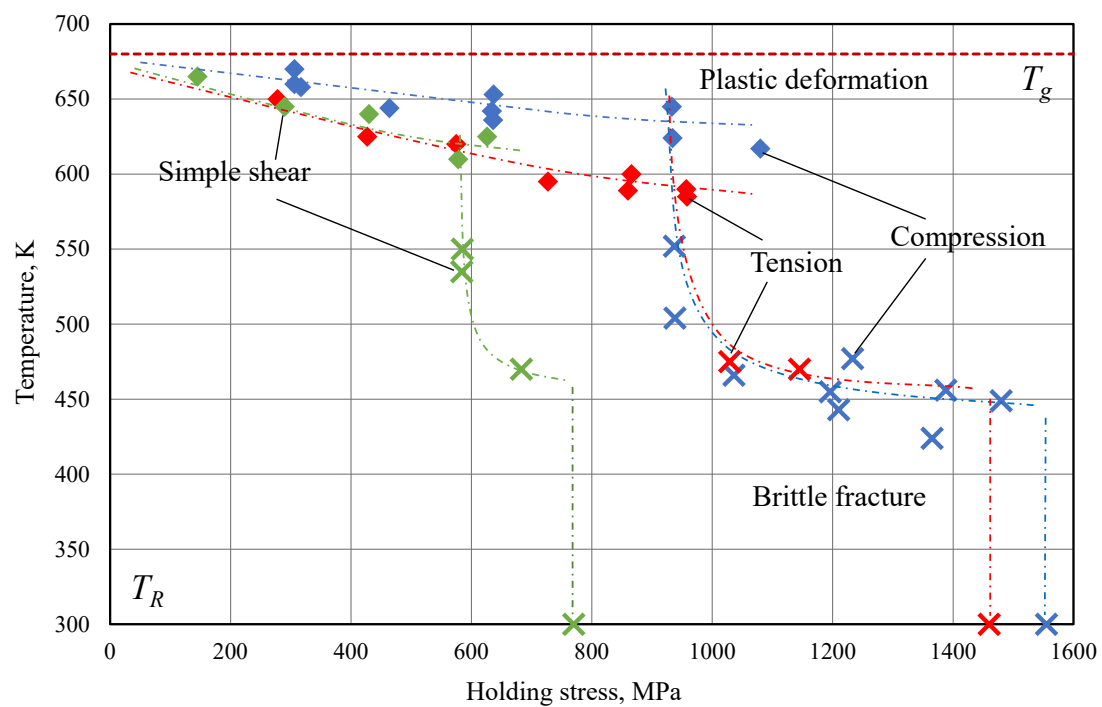


Fig. 4-11 Critical conditions of preloaded stress and heating temperature on failure of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass.

第 5 章 降伏関数の構築

本章では，実験結果に基づいて降伏関数の構築と検証をおこなう．まず，実験結果およびバルク金属ガラスの性質から降伏関数を推定する．その後，推定した降伏関数に温度パラメータを導入することで，温度を加味した降伏関数を構築する．構築した降伏関数と力学試験での降伏応力を比較し，降伏関数の妥当性について検証する．

5-1 降伏関数の温度条件

図 4-11 より，環境温度を一定とみなした $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏曲面について考える．加熱中の破損挙動が切り替わる応力範囲である塑性変形が生じる温度と脆性的な破壊を示す温度の差を生じる領域および加熱中に塑性挙動を示す応力成分による明瞭な差を生じる領域に関して，温度に対して破損する応力と破損の挙動が特定できない．以上から，本研究では温度を加味した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏関数を構築する上で，この領域における応力および温度をあらわすことができないため除外して考えた．

5-2 降伏関数の推定

$\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスは非晶質構造を有しており，せん断によってある原子群がすべり移動するとき，近くに存在する無秩序に配列した原子を物理的に乗り越える必要がある．せん断の作用面に対して引張・圧縮といった垂直応力が作用すると，原子間の自由体積が変化する．特に引張が作用していると自由体積が増加し，原子間の物理的障壁の影響が緩和されてすべり変形が生じやすくなる．ゆえに， $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの破損において，主因子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．実験結果において，常温から約 470K では単軸引張と単軸圧縮の差がほとんどなく，垂直応力成分の効果は認められない．620K 以上の高温環境下では，単軸引張と単軸圧縮の間に差が生まれ，単軸圧縮の降伏応力は単軸引張での降伏応力より最大で 2 倍になる．つまり，高温環境下で単軸引張と単軸圧縮の降伏応力に大きな差があらわれたことから，高温になると自由体積の変化による垂直応力成分の効果の影響が大きくなると言える．特に単軸引張において垂直応力成分の効果の影響が大きく，降伏応力が低くあらわれた．以上から，歪みエネルギーをあらわす偏差応力の第 II 不変量に体積ひずみエネルギーの効果である応力の第 I 不変量を導入した降伏関数により， $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏をあらわすことができると推定される．これらのことから本研究では以下に示す降伏関数を構築した．

$$F[\sigma_{ij}] = \alpha I_1^2 + \beta I_1 \sqrt{J_2} + J_2 - \kappa^2 = 0$$

5-3 温度パラメータの導入

図 4-11 について，単軸引張試験，単軸圧縮試験，純せん断試験の実験結果から，降伏応力と温度の関係について検討した．加熱中に材料の破損をもたらした温度に対する予負荷時の応力はその温度での荷重による破損条件をあらわし，温度パラメータに対する応力成分ごとの降伏応力と考えることができる．温度を加味した降伏関数へ展開するために降伏応力と温度の関係を関数であらわすことを考えた．温度および応力の遷移領域を除く 300K から 450K，450K から 470K と 620K から 680K に分離して降伏応力と温度の関係を導出した．

(1) 300K から 450K

300K から 450K のとき

$$\sigma = \sigma_0 \quad (5-1)$$

である． σ_0 は温度に関係なく，単軸引張では 1460MPa，単軸圧縮では 1555MPa，せん断応力では 770MPa である．

(2) 450K から 470K

450K から 470K のとき，単軸引張および単軸圧縮では

$$T = -0.05\sigma + 520 \quad (5-2)$$

せん断応力では

$$T = -0.12\sigma + 541 \quad (5-3)$$

である．

(2) 620K から 680K

600K から 680K のとき，降伏応力が大きくなるにつれて温度が低下する．この低下傾向を以下の式で表すことを考えた．

$$T = T_0 \exp\left(\frac{(\sigma - \sigma_0)}{S}\right) \quad (5-4)$$

上式は

$$\sigma = S \ln \frac{T}{T_0} + \sigma_0 \quad (5-5)$$

と変形できる．ここで σ は応力， T は温度， S ， σ_0 ， T_0 は定数である． T_0 は無負荷時の $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスのガラス転移温度である 680K として，実験結果について縦軸を σ [MPa]，横軸を $\ln(T/T_0)$ [-]に変換した．最小二乗近似により近似直線と傾きと切片を求めることで，定数である S ， σ_0 を算出した．単軸引張，単軸圧縮，せん断におけるそれぞれの定数 S ， σ_0 値を以下の表 5-1 にまとめた．

Table.5-1 Values of constants S and σ_0 .

	S	σ_0
引張	-6372.7	-21.5
圧縮	-10260.2	70.9
せん断	-6187.6	19.3

表 5-1 より得られた値を式 (5-4) に代入し、図 4-11 における高温領域に示した (図 5-1). 式 (5-4) は 600K から 680K において、実験から得られた各種応力条件での降伏応力と温度の関係を温度に関する関数としてあらわすことができた. これらの関係から、構築した降伏関数における α , β および κ は温度に依存する関数としてあらわすことができる.

$$F[\sigma_{ij}] = \alpha(T)I_1^2 + \beta(T)I_1\sqrt{J_2} + J_2 - \kappa^2(T) = 0 \quad (5-6)$$

$\alpha(T)$, $\beta(T)$ および $\kappa(T)$ はそれぞれの温度での降伏応力 σ_{yt} , σ_{yc} , σ_{ys} から定まる.

$$\alpha(T) = -\frac{\sigma_{ys}^2(\sigma_{yt}^2 - \sigma_{yc}^2)}{2\sigma_{yt}^2\sigma_{yc}^2} + \frac{\sigma_{yt}^2 - 3\sigma_{ys}^2}{3\sigma_{yt}^2} \quad (5-7)$$

$$\beta(T) = -\frac{\sqrt{3}\sigma_{ys}^2(\sigma_{yt}^2 - \sigma_{yc}^2)}{2\sigma_{yt}^2\sigma_{yc}^2} \quad (5-8)$$

$$\kappa(T) = \sigma_{ys}^2 \quad (5-9)$$

図 5-2 (a), (b) に各温度における $\alpha(T)$, $\beta(T)$ および $\kappa(T)$ をあらわした. 横軸は温度[K] であり, 第一縦軸は α および β , 第二縦軸は応力の次元を持つ降伏基準 κ [MPa] である. 常温 (300K) から 470K の温度域では降伏応力の差分の項がほとんどゼロであるため α , β の効果はあらわれず降伏は κ のみに依存する. また, 応力の次元を持つ降伏基準である κ は温度が高くなるとかろうじて変化するが, ほとんど一定である (図 5-2 (a)). 620K から 680K の高温域において, 実験結果の降伏応力ごとの温度依存性の差があらわれるため, α , β の効果が表面化し, κ についても大きな変化を生じてくることが明らかになった (図 5-2 (b)).

5-4 降伏関数の検証

前節で構築した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は任意の環境温度での降伏応力を予測できる必要がある. 本節では, 構築した降伏関数と実験結果から得られた値から, 構築した降伏関数の妥当性について検証した.

構築した降伏関数から求められる環境温度が常温 (300K) から 470K における降伏曲面を主応力平面上に実線で示す (図 5-3). × マーカーは実験によって得られた脆性的に破壊したときに維持していた応力である. これらの温度域では α , β の効果がほとんどないため, von-Mises あるいは Tresca の降伏関数に類似する. 高温領域において, 構築した降伏関数から求められる環境温度が 620K, 640K, 660K における降伏曲面を主応力

平面上に実線で示す（図 5-4）．菱形マーカーは実験によって得られた実験値である．620K, 640K, 660K において，構築した降伏関数は実験値から算出しているため，実験値を正確にあらわしているが，圧縮せん断の領域において垂れ下がった形を持つ．高温領域における実験結果について，応力に対する温度を近似した曲線は実験値の選択の仕方によってある程度の範囲を持つ．圧縮試験において，データ数も多くその範囲が大きくなる．また圧縮試験においては実験上の問題点として，曲げによる座屈が生じる可能性が多くある．そのため，本来の圧縮応力に加えて，曲げによる座屈応力の影響があり，目標としている応力よりも高い応力が作用している可能性がある．よって，特に単軸圧縮の結果においては全データで近似した曲線であらわすことができる応力よりも高い降伏応力を示すと予測することができる．以上から，とり得る応力の範囲を考慮した 640K, 650K, 660K での降伏曲面を図 5-5 に示した．とり得る最大の応力から算出された降伏曲面では図 5-4 のような圧縮せん断での垂れ下がる傾向は認められない．すなわち，本研究で構築した降伏関数により，任意の温度での降伏応力を説明することができると言える．図 5-6 に各温度での降伏曲面をまとめてあらわした．高温領域においては， α , β の効果が表面化するため，von-Mises や Tresca の降伏関数とは大きく異なる強度特性を示す．特に自由体積が増大する引張での降伏応力が温度上昇とともに急激に低下する特徴があらわれる．また κ の低下も顕著にあらわれるため降伏応力がどの応力に対しても減少する．これらの降伏曲面と温度の関係を主応力平面上に第 3 軸として温度軸を加えることで可視化した（図 5-7）．図 5-7 から 600K 以上の高温領域において降伏関数も含めて大きな変化を生じてくることが明らかになった．

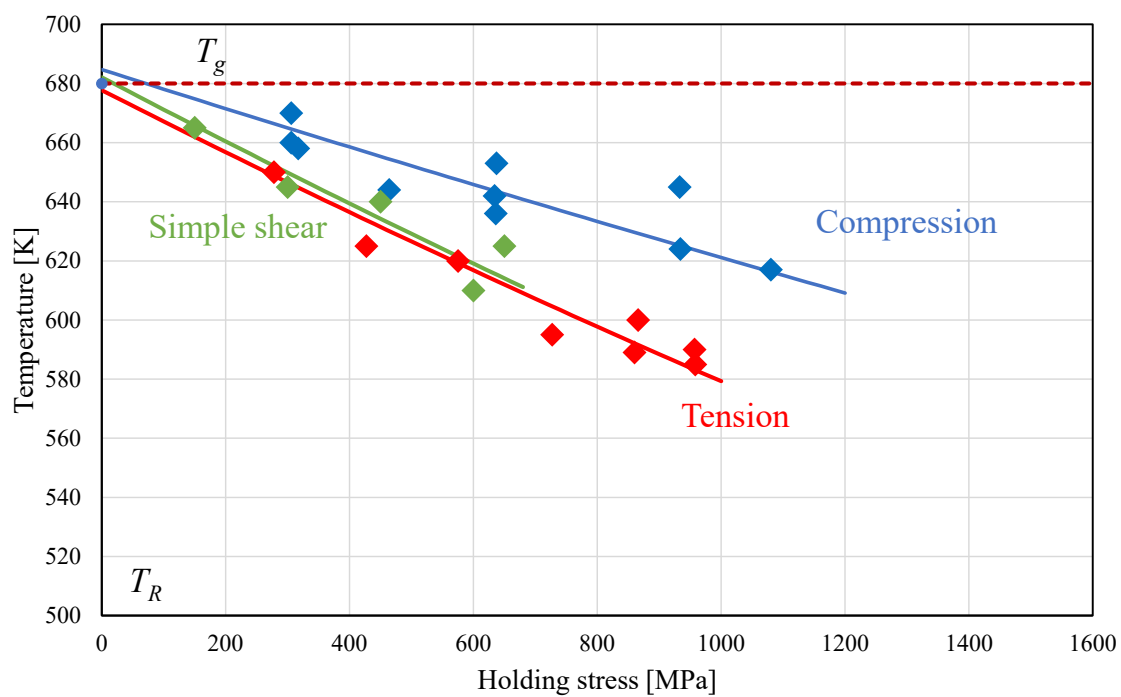
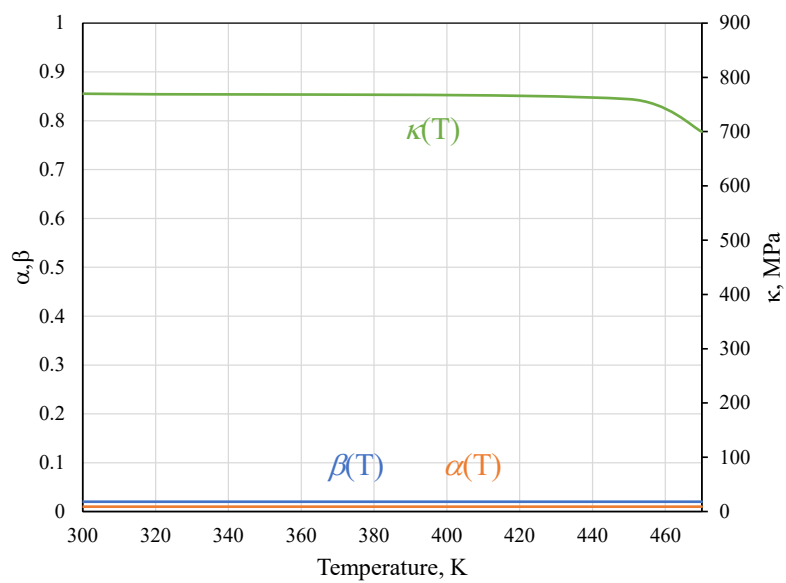


Fig. 5-1 Relationship between yield stress and temperature.

(a)



(b)

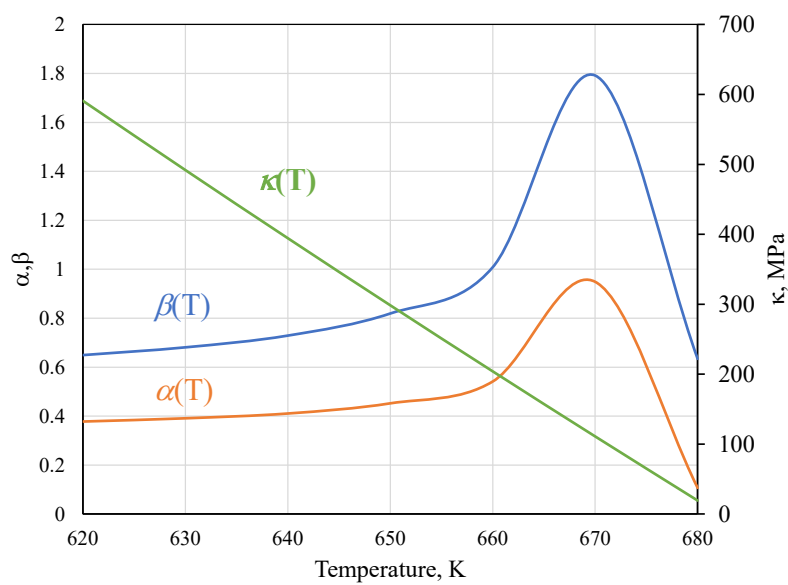


Fig. 5-2 Temperature dependency on α , β and κ ; (a) 300K to 470K, (b) 620K to 680K.

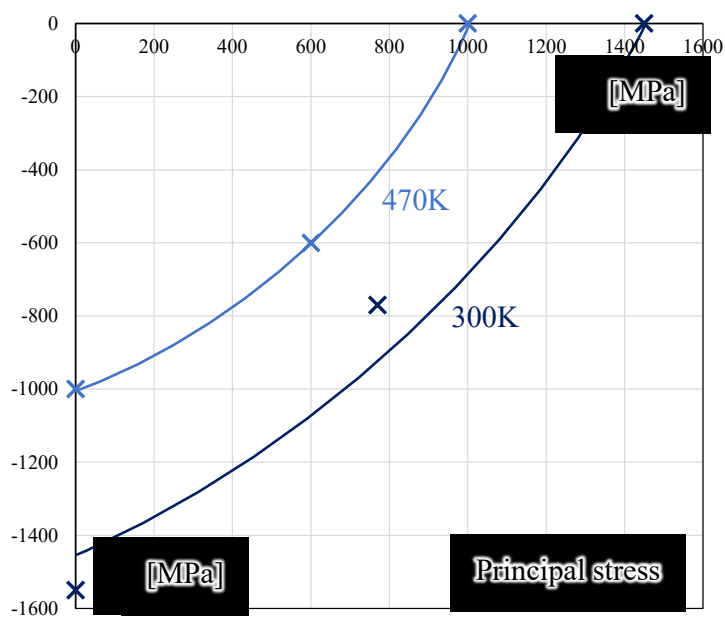


Fig. 5-3 Comparison between experimental results and calculated yield surface of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass at 300K and 470K.

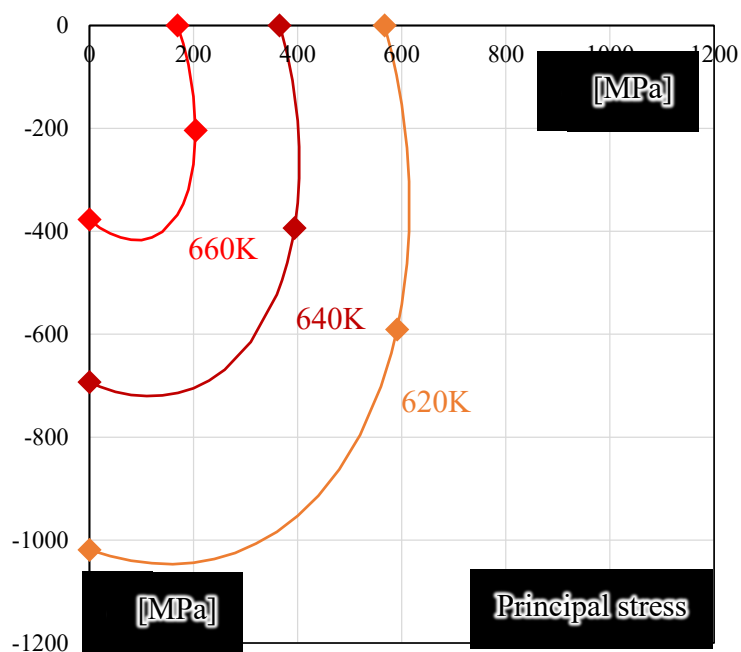


Fig. 5-4 Comparison between experimental results and calculated yield surface of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass at 620K, 640K and 660K.

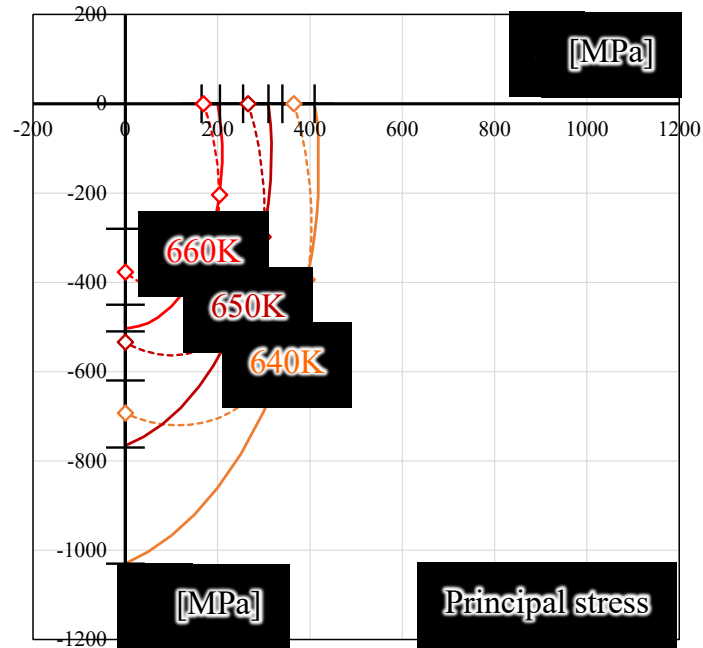


Fig. 5-5 Comparison between experimental results and calculated yield surface of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass at 640K, 650K and 660K.

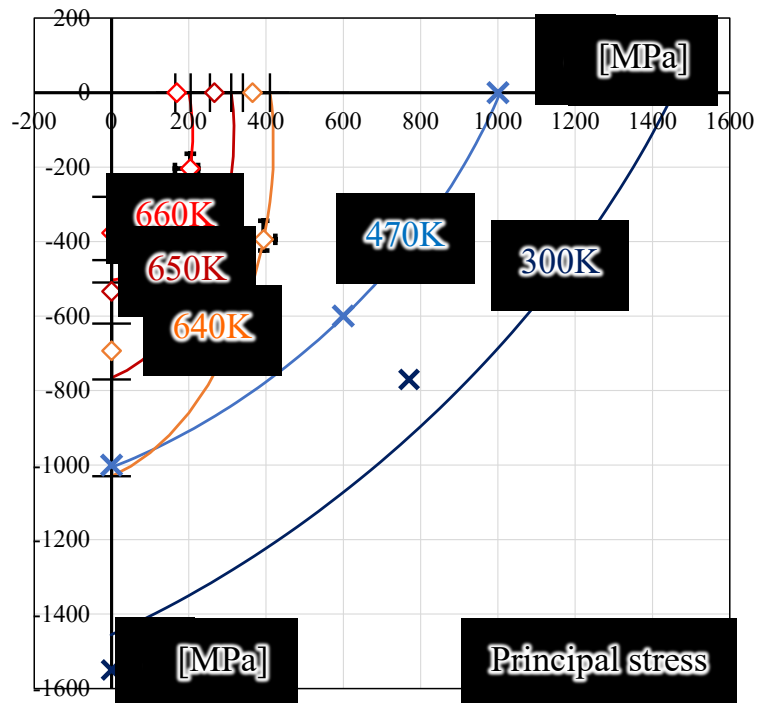


Fig. 5-6 Comparison between experimental results and calculated yield surface of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass at 300K to 660K.

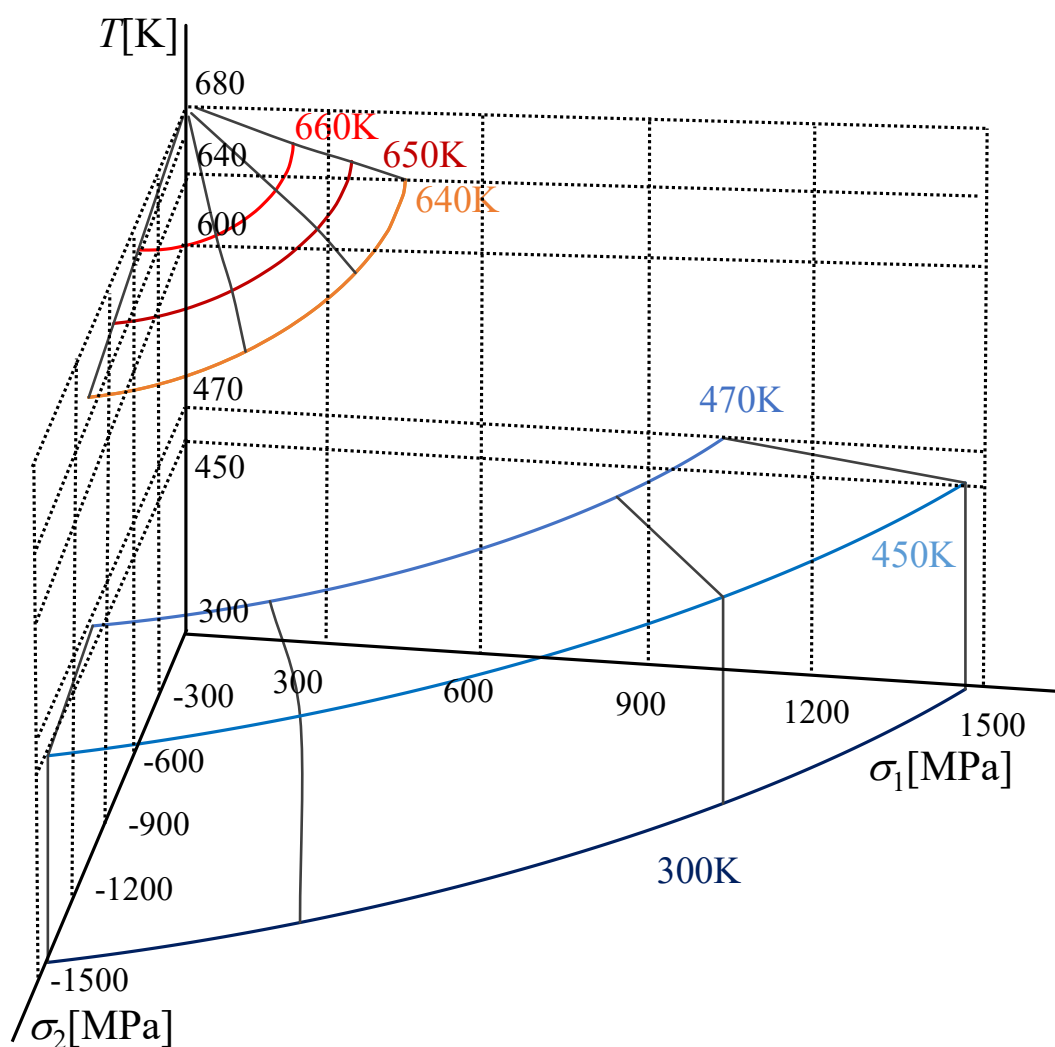


Fig. 5-7 Relationship between temperature and yield surface of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass at 300K to 680K.

第 6 章 結言

本研究では、予負荷を受けた $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスを加熱したときの強度特性の変化を実験的に調査し、温度を加味した $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの降伏関数の構築を目指した。以下に本研究の結果を述べる。

1. $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスに常温で破損しない範囲の予負荷を加えて加熱すると、ガラス転移温度以下の温度で破損する。また予負荷が大きくなるほど破損を生じる温度は低くなる。破損の挙動は作用させた応力の大きさによって異なり、予負荷が高応力のときは脆性的に破壊し、低応力を維持しながら加熱すると塑性変形する。
2. 応力が切り替わる応力範囲では温度に対して破損する応力と破損の挙動が予測できないため、この範囲を除外した常温から 470K、620K から 680K で降伏関数の構築を検討した。
3. 歪みエネルギーをあらわす偏差応力の第 II 不変量に体積ひずみエネルギーをあらわす第 I 不変量の効果を加味した降伏関数をもとに温度パラメータを導入し、温度を加味した降伏関数を構築した。以下に構築した降伏関数を示す。

$$F[\sigma_{ij}] = \alpha(T)I_1^2 + \beta(T)I_1\sqrt{J_2} + J_2 - \kappa^2(T) = 0$$

4. α , β , κ はそれぞれの温度での降伏応力から定まる。300K から 470K では α , β の効果がほとんどあらわれないため降伏は κ に依存する。620K から 680K の高温では降伏応力の成分ごとの温度依存性の差があらわれるため α , β の効果が表面化し、 κ についても大きな変化を生じる。
5. 降伏曲面に関して、300K から 470K では von-Mises あるいは Tresca の降伏曲面に類似する。高温領域では α , β の効果が表面化し、特に引張の降伏応力が温度上昇とともに急激に低下する特徴を持つ。また κ の低下も顕著にあらわれるため、降伏応力が全体的に低下する。

本研究で見いだされた結果より、予負荷を受けた $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの加熱に伴う機械的性質の変化が明らかになり、 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ バルク金属ガラスの強度設計や機械加工に応用できる降伏に関する指針が示された。

参考文献

- (1) A. Inoue and A. Takeuchi, “*Recent Progress in Bulk Glassy Alloys*”, Materials Transactions, Vol.43, No.8, pp.1892-1906, (2009).
- (2) C.A. Schuh, T.C. Hufnagel and U. Ramamurty, “*Mechanical behavior of amorphous alloys*”, Acta Materialia, Vol.55, pp.4067-4109, (2007).
- (3) 伊藤遼太, “Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ バルク金属ガラスの降伏関数に関する実験的研究”, 三重大学大学院工学研究科修士論文, (2018).
- (4) T. Yoshikawa, S. Hattori, Y. Uranishi, S. Baba and T. Inaba, “Thermal Influence on Mechanical Properties of Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ Metallic Glass Subjected to Pre-Stress”, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.72, No.3, pp.242-247 (2023).
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) J.J. Lewandowski and A.L. Greer, *Temperature rise at shear bands in metallic glasses*, Nature materials, Vol. 5, pp. 15-18, Dec. (2005).
- (8) 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).
- (9) 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).
- (10) 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).
- (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) 玉木美帆, 岸徳光, 今野久志, 川瀬良司, “矩形 RC 版の耐衝撃挙動解析におけるコンクリートに関する降伏条件式の影響”, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.2 (2010).
- (15) 野口利雄, 垂水尚志, “非関連流れ則を用いた有限要素解析によるシールドトンネル切削時の変形解析”, 土木学会論文集, 2001 巻 672 号, pp. 133-144, (2001).
- (16) 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).

- (17)M. Miyagawa, A. Ishibashi and A. Imai. “*Evaluation of test variables in the single shear type specimen for sheet metals*” , Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol.68, No.559. pp.1033-1037, (2003) .
- (18)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).
- (19)K. Hajlaoui, et al., *Shear delocalization and crack blunting of a metallic glass containing nanoparticles: In situ deformation in TEM analysis*, Scripta Materialia, Vol. 54, pp. 1829-1834, (2006).
- (20)渋谷陽二, 譯田真人, “金属ガラスの機械的特性と変形機構 “, Journal of the Society of Materials Science, Vol. 58, No. 3, pp. 199-204, Mar. (2009).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導して頂いた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。実験のノウハウや、論理的なモノの考え方、文章の構築方法まで様々なことを丁寧にかつ熱心にご指導して頂きました。厚く感謝申し上げます。

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

研究室の先輩方、後輩たちには研究のアドバイスや励ましなど様々な角度から支えられてきました。本当に感謝しております。さらに研究室の同期である稲井悠貴君、中村颯斗君、中西信介君、花田裕大君、原田倫太郎君は苦楽を共にし、様々な感情を共有し、充実した3年間の研究生活を送ることができました。ここに感謝の意を表します。

最後に、あらゆる面から支え、応援してくれた家族に深く感謝いたします。

令和6年3月
浦西 佑輔