

研究課題名

金属ガラスのガラス遷移温度以下域でのクリープ挙動とその機構の解明

研究代表者名

宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・加藤秀実, 横山嘉彦,
宇部高専・専攻科学生・河村祐平, 有吉文彬

1. はじめに

バルク金属ガラス (BMG) は、引張・圧縮強さ、疲労強度、破壊靱性等の機械的性質に優れていることが分かっているが、ガラス遷移温度 (T_g) 以下のクリープ現象については未だ調べられていない。この原因は、BMG の T_g は一般に 100~500 °C 程度と低いことからクリープの生じやすい高温下での使用が想定されていないためと考えられる。しかし、常温においてカールした BMG リボン材をそのまま長時間放置すると、その後平らな面に置いてカールが若干残ることが観察されており、 T_g 以下の低い温度においても一定荷重 (または変位) 下において変形 (クリープ) またはリラクゼーションが生じる可能性がある。実用上この現象を明らかにしておくことは重要である。そこで本研究では T_g 以下の温度における一定荷重下におけるバルク金属ガラスの変形特性を組成も変え検討する。

2. 研究経過

Zr₅₀Cu₃₀Al₁₀Ni₁₀ at.%BMG (Zr50) において、試験温度 (T) が 573 K と $T_g = 710$ K よりも十分に低い温度下においても結晶合金と酷似した遷移、定常、および加速域を有する明瞭なクリープ曲線が生じた。また、473K 下で行った試験では応力が引張強さに近い大きな値でも破断までに数カ月かかると予想されたため試験を中断し検討した。この温度の場合も、遷移、定常クリープは確認されたため実験を継続すれば加速クリープ域も生じると予想された。これらのことより、Zr50 は T_g の少なくとも 200K 以上低い温度下においても結晶合金と同様のクリープ変形を示すことが分かった。このクリープ変形は、試験片平行部が一樣な伸びを生じたため、粘性流動による均一変形によって生じたものと考えられた。その後、局所的にくびれ、ひずみ速度が急激に速くなって緩和が追いつかず複数のせん断帯がほぼ同時に発生・進展し、その中の主となるせん断帯の方向に少しすべった後、引張破壊したとみられた。また、破面は金属ガラス特有のベイン模様を示し、依然としてガラス状態が維持されていた。これらのことは、最も良く用いられている共晶組成の Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ at.%BMG (Zr55) においても確認された。

3. 研究成果

今回、Ni の割合が多く耐熱性に優れると考えられる Zr50 と共晶組成の Zr55 を用い、 T_g に対する試験温度 T の比と、引張強さ σ_B に対する試験応力 σ の比を同じにした条件下で一定荷重試験を実施したところ、クリープ曲線は概略一致した。ただし、破断ひずみは Zr50 の方が大きい傾向を示した。また、Zr55 において $T=473$ K と T_g より 200K 以上低い温度下 ($T/T_g=0.69$) において、 $\sigma/\sigma_B=0.65$ と 0.52 の応力を負荷したところ、約 200 日から 300 日で定常クリープ域に達したとみられた。これらのクリープ変形は、試験片平行部で一樣に生じ、粘性流動による均一変形により生じたものと考えられた。ひずみ速度に比例する応力指数は、比較的高い温度の $T/T_g=0.84, 0.81$ では約 6 ($\sigma/\sigma_B=0.20\sim 0.63$) であり、低い温度の $T/T_g=0.69$ では約 1 ($\sigma/\sigma_B=0.52\sim 0.65$) を示した。また、XRD 測定の結果、クリープ変形量が多い場合は処女材と比較して格子間距離が狭くなり、試験日数が長く変形量が少ない場合は逆に広がる傾向が見られた。これらの原因は不明であるが、緩和挙動のメカニズムが異なることも考えられ、今後振動法を用いて検討する予定である。

4. まとめ

Zr 基 BMG においては、 T_g より 200 K 以上低い温度下においてもクリープ変形が生じ、 T と σ をそれぞれ T_g と σ_B で基準化した値を同じにすれば、クリープ曲線はほぼ一致した。しかし、破断ひずみは組成により異なった。ひずみ速度に比例する応力指数は、温度高い場合には約 6、低い場合には約 1 を示し、緩和機構に差異のあることが考えられた。

金属ガラスの構造モデルの検証

東理大理工 春山 修身 東理大(院) 葛西 惇
東北大金研 横山 嘉彦 杉山 和正

CSRO process in Zr-based BMG's

Osami Haruyama, Jun Kasai, Yoshihiko Yokoyama¹, Kazumasa Sugiyama¹

Department of Physics, Tokyo University of Science, Noda 278-8510

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Keywords: bulk metallic glass, free volume, structural analysis, structural inhomogeneity

The structure of metallic glass is inhomogeneous from the aspect of structural relaxation. Although the Cohen and Turnbull's free volume model assumes a size distribution of free volume in the glass materials, it is a kind of homogeneous structure model, because it regards the structural relaxation as the redistribution of excess quenched-in free volume. On the other hand, Egami has insisted that the structural relaxation is controlled by competitive annihilation of two-types of defects, *p*-type defects and *n*-type defects. Here, *n*-type defects are conventional free volume-like dilatational sites, and *p*-type defects are compressive ones with short atomic distances. Clear experimental evidence against this model was previously presented by volume relaxation in a Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ BMG. In the present study, we examine the validity of two-defects model with a Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5} BMG showing a larger glass forming ability and ductility during plastic deformation.

1. 緒言(Introduction)

Cohen と Turnbull の free volume モデル[1]では、ガラス固体中に凍結されているサイズ分布を有する余剰な空隙 (free volume) が焼鈍により焼鈍温度における平衡値に向かって減少する現象が構造緩和である。液体中の密度揺らぎは、その温度における平均原子間距離に比較して長い距離を持つサイトや、逆に短い距離を持つサイトを含んでいる。したがって、過冷却液体を急冷するときには、凍結開始温度 (T_f) における平均原子間距離に比べて dilatational な領域と compressive な領域がガラス固体中に凍結されると考えることは自然である。Egami はこの観点から、前者を *n*-type defects、後者を *p*-type defects と呼んだ (two-type defects model) [2]。構造緩和は、これら両者の消滅する過程であるが、*p*-type defects は消滅により体積が増加するので、実際に構造緩和により観測される試料の体積減少は、*p*-type defects の寄与が僅かに小さいことによる。このモデルの妥当性は、構造緩和したときの PDF (2 体分布関数, pair distribution function) の変化についての観測事実のみに基づいていたが、最近 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅ BMG の体積緩和過程がこのモデルにより説明できることが分かった[3]。本研究では、よりガラス形成能が高いと報告されている Pd_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}BMG[4]を用いて構造緩和測定を行い、two-type defects model の妥当性を検証する。

2. 実験方法(Experimental procedure)

シタリング法により、石英管に真空封じた所定の組成の Pt (99.95%)、Cu (99.99%)、Ni (99.99%)、P (99.99995%) から母合金を作成した。母合金を粉碎して B₂O₃ フラックス材と共に石英管に真空封じて融解し、合金の均一化処理を 2 回行った。その後、所定の重量の合金から水焼き入れ法により直径 8 mm のガラス固体を作成した。試料のアモルファス性は、DTA と X 線回折により確かめた。構造緩和過程は、所定の熱処理をシリコンオイルバス中で行った試料の密度測定を室温で行い、体積変化に換算して調べた。構造緩和による構造変化を調べるために、つくばの放射光施設 (BL7C ビームライン) を用いて X 線構造解析を行った。このときの X 線のエネルギーは 16 keV (波長 $\lambda = 0.077491$ nm) であり、回折実験は通常の反射法を用いて、回折角 $2\theta = 4 \sim 140$ 度の範囲で行った。

3. 結果および考察(Results and discussion)

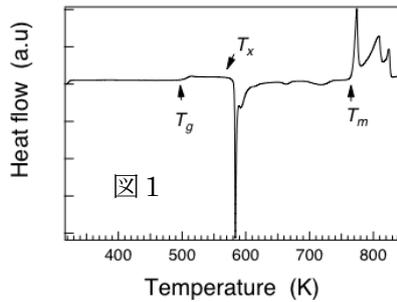
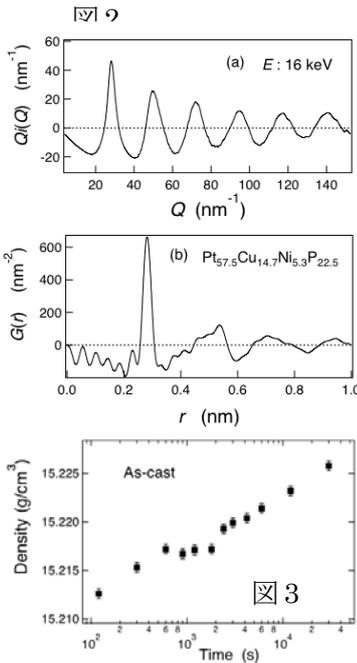


図1に試料の DSC (昇温速度 0.33 K/s, Perkin Elmer Pyris 1 DSC) 測定結果を示す。DSC 曲線から得られた熱力学パラメータは、 $T_g=501$ K、 $T_x=576$ K、 $T_m=760$ K であり、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ BMG の換算ガラス転移温度 $T_{fg}=T_g/T_m=0.630$ に比べて大きく改善(0.659)されている。図2に X 線構造解析結果を示す。(a)は、 $Q_i(Q)=Q\{S(Q)-1\}$ 、である。ここで、 $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ は散乱ベクトルの大きさ、 $S(Q)$ は構造因子である。(b)は式(1)で与えられるように、 $Q_i(Q)$ をフーリエ変換して求めた還元動径分布関数、 $G(r)$ 、である。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q_i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (1)$$



このガラスの構造因子と動径分布関数は、図 2 に示すように通常の金属-非金属ガラスとは大きく異なっていることが分かる。また、代表的な $Pd_{42.5}Cu_{30}Ni_{7.5}P_{20}$ 、 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ BMG の数密度 78 nm^{-3} 程度に対して本合金系の数密度は 70 nm^{-3} 程度であり、ガラス構造の違いは明らかである。図 3 は、 486 K ($T_g-15 \text{ K}$) での構造緩和に伴う密度変化曲線である。変化はまだ途上なので構造モデルによる fitting は出来ないが、明らかに密度緩和曲線は 2 段に分かれている。また、 $3.0 \times 10^4 \text{ s}$ の焼鈍後に、通常の X 線回折プロファイルを測定したが結晶化の兆候は認められなかった。密度緩和曲線がこのように 2 段に分かれる現象は、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ [3]、 $Pd_{46}Cu_{35.5}P_{18.5}$ でも見出されており、two-types defects モデルを用いてある程度まで説明されている。本研究では、as-quenched 材の緩和挙動を調べると同時に、①前焼鈍によって quenched-in free volume 量 (つまり、 p -、 n -type defects 量) を減少させたときの緩和挙動、②本金属ガラスは Ductile であることが報告されている[4]ので、cold-work によって free volume を新たに導入して緩和挙動、の変化を調べることにより、 $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 金属ガラスの構造緩和の微視的機構を明らかにしたい。

4. まとめ (Conclusion)

Two-types defect モデルで構造緩和機構が説明されている $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ BMG の GFA を改良して Ductile にした $Pt_{57.5}Cu_{14.7}Ni_{5.3}P_{22.5}$ 金属ガラスを作成した。その構造緩和の微視的な機構を明らかにするために、初めに as-cast 材の等温密度緩和挙動を調べたところ、 $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ BMG と同様に 2 段の緩和挙動を示すことが分かった。同時に、構造緩和に伴うガラス構造の変化を調べる目的で、初めに as-quenched 材の構造を放射光 (PF-BL7C ビームライン) を用いて X 線構造解析した。本金属ガラスの構造は、代表的な Pd-P 基 BMG と全く異なっていることが分かった。

引用文献 (Reference)

- 1) M.H. Cohen and D. Turnbull: J. Chem. Phys. **31** (1959) 1164.
- 2) T. Egami: Ann. N.Y. Acad. Sci. **37** (1981) 238.
- 3) M. Kohda, O. Haruyama, T. Ohkubo, and T. Egami: PRB. **81** (2010) 092203.
- 4) J. Schroers and W.L. Johnson: PRL **93** (2004) 255506.

利用機器名 (List of equipments used)

Zr-基ガラス合金铸造装置

研究課題名

交流電磁特性による金属ガラス相の局所構造－磁気変化の研究

研究代表者名

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・久保田 健

研究分担者名

弘前大学・理工学研究科（院生）・三浦 剛

1. はじめに

アモルファス合金をはじめ、金属ガラス合金やナノ結晶合金に挙げられる軟磁性非平衡合金材料は、素材作製プロセスにおいて急冷凝固行程を必ず経由しつつ、さらに、磁気特性の最適化のために焼鈍処理を必要とする。この熱処理は、急冷過程で導入される熱応力の緩和の外に、非晶質相が内包する過剰自由体積の低減（構造緩和）やナノ結晶粒 - 残存アモルファス相の 2 相構造化のためになされるもので、急冷非平衡材の軟磁気特性を飛躍的に向上させる。前述の軟磁性非平衡合金の最適熱処理条件の探査においては、これまで、膨大な数の熱処理条件の施行、経験の積み重ねによってその目的を達成してきた。ただし、学術的には、他のアプローチからの熱処理最適条件の探査、換言すれば、より少ない実験試行回数による最適条件の導出を可能とする方策を立てることは、今後、非平衡材料の応用展開を考える上で重要といえる。

軟磁性非平衡合金における構造変化と磁気特性の関係については、これら合金群が著しく優れた軟磁気特性を有する工業的優位性から、理論と実験の両側面で多数の報告がなされている。¹⁻³⁾ 他方、温度変化に伴う非平衡相の遷移については、電気抵抗率の変化から調査した研究例は少ないが、非晶質相からの結晶化によって、直流抵抗、交流抵抗ともに、非晶質相からの構造変化（結晶析出）を明確に捉えられることが明らかとなっている。⁴⁻⁶⁾ 本研究では、金属ガラス合金とナノ結晶合金における軟磁気特性の観点からの最適熱処理条件探査を、電気抵抗の温度および局所構造変化相関からアプローチすることを目的に、計測システムの構築から動作確認と本格実験の前段階として各種試行実験を行った。

2. 研究経過

はじめに昇温過程における 4 端子法による交流電気抵抗の変化を計測するためのシステム構築から手がけた。今回、熱処理炉については高速昇温実験を視野に入れ、管状型の赤外線イメージ炉（MILA-3000）を用いた。実際の昇温実験においては、試料の四方を取り囲む発光管に PID 制御された変調電流が流れるため、試料には空間的かつベクトルの分布を有する最大 9A/m のパルス磁界が加わることを確認した。これに起因して誘起電流の発生や強磁性試料では振動現象が起り、測定抵抗値には不定期に 40% 程度の変動が生じていた。よって測定上の悪影響を回避するため、イメージ炉の回路構造、サンプルホルダー形状変更や PID の調節を慎重に行うことで、外乱磁界を実測 1.6A/m 以下まで抑制することに成功した。

図 1 に $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金の昇温過程における交流電気抵抗の挙動を示す。尚、この実験はシステムの動作確認を兼ねて行ったもので、市坪らの先行研究⁶⁾の再現実験である。図にみるように、各測定周波数の電気抵抗値は室温から単調に増加し、750K 付近で最初の極大点を示し、次いで減少する。その後、920K 付近で再び極大を示すが、この時、測定周波数が高いほど大きなピークを示す。これらの結果は、市坪らの結果⁶⁾と非常によく一致しており、今回組み上げた装置で得られたデータが信頼性を有することの証左といえる。よって計測システムの確立は達成したと判断し、次いで、熱処理別の磁気特性データ量が豊富な FeSiBNbCu ナノ結晶合金について実験をおこなった。

3. 研究成果

図 2 に $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ 合金の 10K/min および 100K/min 昇温過程における交流電気抵抗の挙動を示す。図にみるように、交流電気抵抗値は昇温初期で単調に増加し 700K 付近で極大を、次いで減少した後再び極大ピークを示している。また周波数の大小によって 850K および 910K 付近で計測されるピーク

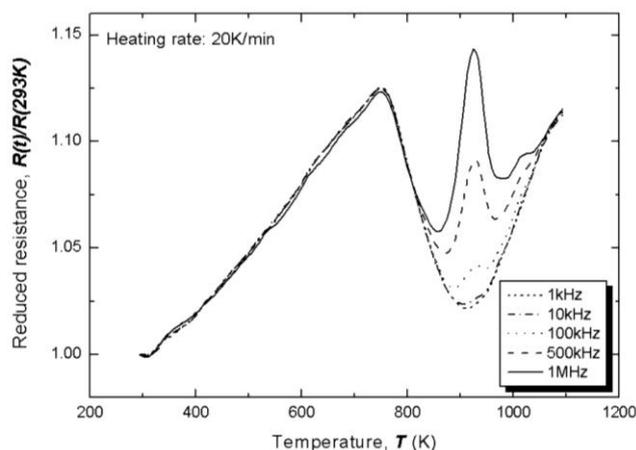


図 1 $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_7\text{B}_9$ 合金急冷薄帯の昇温過程における交流電気抵抗の変化。

クの大きさも変化しており、昇温に伴う電気抵抗の変化傾向については図1の FeNbB 合金と同様であった。尚、示差走査熱量計 (DSC) 分析の結果から、1 回目の極大点はほぼ結晶化温度に相当することが確認されており、非晶質構造中に結晶相 (長周期構造を有するため電気抵抗率が非晶質相よりも低い) の析出が始まったことを示唆する。また、わずかながらも高速昇温ではこの極大点が高温に位置することについても同様で、一次の相転移である結晶化が起きたことと矛盾しない。

高温側のピークが周波数依存を示すことについては測定方法に起因するもので、透磁率や表皮効果の影響により、周波数によってインピーダンスが変わるためである。一方、周波数依存を示す高温側ピークの位置が昇温速度によって変化することについては、ピークの出現自体が透磁率に関係していることを踏まえると、組織変化が加熱温度・時間をパラメータとして変化していることを端的に示すものあり、速度の異なる単調昇温過程における軟磁気特性に及ぼす構造の適化温度条件が異なることを意味する。

これらの結果から、非平衡合金、特にナノ結晶合金の結晶化過程に関しては、種々の周波数と昇温速度における電気抵抗値を計測・評価することで、従来の実験プロセス (熱分析実験を基に熱処理を施し、得られた試料すべての磁気測定を行う) の簡略化につながる有用な知見を与える可能性があるといえる。今後、インピーダンスの周波数・昇温速度依存性の調査をはじめ、Cole-Cole プロットの作成等によりモードや構造評価、多角的な解析を通じて結果を精査することで、電気抵抗率変化の計測による、ナノ結晶合金のみならず金属ガラスを含めた軟磁性非平衡合金材料における最適熱処理条件の導出の手順簡略、ルーチン化に寄与する知見の導出に発展させていきたい。

4. まとめ

本研究では、交流電磁特性、特に電気抵抗による非平衡相における磁気 - 局所構造相関を解析する手法として、高速昇温と高精度温度制御が可能な赤外線イメージ炉を主体とした交流電気抵抗計測システムを構築し、その操作確認を兼ねて軟磁性ナノ結晶合金系の FeNbB と FeSiBNbCu 合金を用いたデータの取得を行い、信頼性評価を行った。電気抵抗測定にて得られた結果は熱量計分析の結果に矛盾しないものであり、今後、ナノ結晶合金以外に金属ガラス合金も含めた軟磁性非平衡合金に対する実験を通じて知見を蓄積し、軟磁性発現の最適熱処理条件を見出す手法としての確立にむけて努力したい。

謝辞

東北大学工学研究科 (院生) の津田雅史氏ならびに高小微氏には電気抵抗実験の計測面で多大なる支援をいただきました。また、東北大学金属材料研究所の加藤秀実准教授には、本研究に付随する各種実験装置の使用に際して格別の配慮と結果の検証・討論において有用な知見を提供いただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Kronmüller, J. Appl. Phys., 52 (1981) 1859-1864.
- 2) S.N. Kaul, J. Mag. Mater., 53 (1985) 5-53.
- 3) G. Herzer, Scri. Metall. Mater., 33 (1985) 1741-1756.
- 4) P. Allia, M. Baricco, P. Tiberto and F. Vinai, J. Appl. Phys., 74 (1993) 3137-3143.
- 5) Y. Takahara and N. Narita, Mater. Trans., JIM, 41 (2000) 1077-1081.
- 6) T. Ichitsubo, E. Matsubara, S. Tanaka, N. Nobuyuki and K. Amiya, Appl. Phys. Lett., 86 (2005) 032503 (3pges).

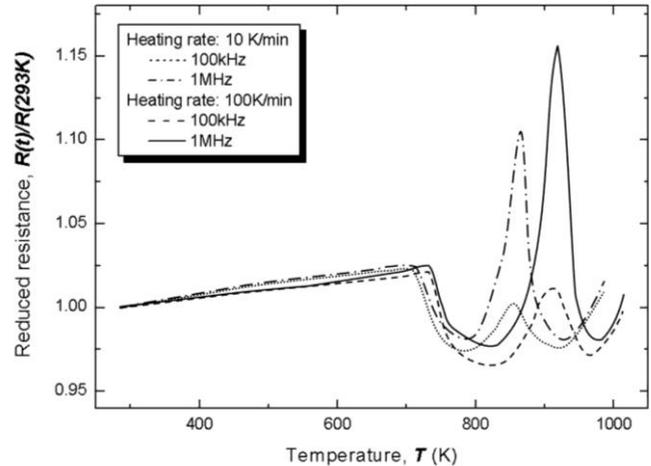


図2 Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ 合金急冷薄帯の昇温過程における交流電気抵抗の変化