Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形能に及ぼす Au 添加の影響

山田 昌弘^{1,*} 山崎 徹¹ 藤田 和孝² 横山 嘉彦³ Do Hyang Kim⁴

¹兵庫県立大学大学院工学研究科

²宇部工業高等専門学校

³東北大学金属材料研究所

⁴Yonsei University

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 12 (2014), pp. 449-458

© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of Au-Addition on Plastic Deformation Ability of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses

Masahiro Yamada^{1,*}, Tohru Yamasaki¹, Kazutaka Fujita², Yoshihiko Yokoyama³ and Do Hyang Kim⁴

¹Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2280

²Ube National College of Technology, Ube 755-8555

³Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

⁴Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Effects of Au-addition on plastic deformation ability of Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses (BMGs) during compression and tensile tests have been examined. $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG (Zr65) and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) BMGs (Zr60Au3-Zr69Au3) have been prepared by a tilt casting method. By the Au-addition on the BMGs containing Zr-content of 65 at% and more, precipitation of icosahedral quasicrystalline phase (I-phase) in supercooled liquids was observed, resulting in large increase of viscosity in the supercooled liquids. Compression and tensile tests were carried out in these BMGs under various strain rates of $1\sim5\times10^{-4}$ /s at room temperature. In the compression test of the Zr65 BMG, plastic strain at fracture was about 10% and only several localized shear bands were observed. In the Zr65Au3 and Zr66.5Au3 BMGs, plastic strains at fracture were largely increased to 20% and above. In these cases, initial plastic strains of about 5% with large number of shear band were observed as macroscopically homogeneous deformation, and successive plastic strains along main shear band was observed. In the tensile test, large plastic strain at fracture of about 0.5% was also observed for the Zr66.5Au3 BMG. By transmission electron microscopic observations of the Au-addition BMGs, precipitation of nano-crystallites having about 10 nm in diameter was observed near the fractured surfaces of the compressive and tensile test specimens. Viscosity of supercooled liquids in shear bands was estimated by the stress-drop of serrations in the compressive stress-strain curves. It is considered that the large increase of the plastic strain is due to the drastic increase of the viscosity of the supercooled liquids formed inside shear bands during plastic deformation. [doi:10.2320/jinstmet.J2014042]

(Received September 24, 2014; Accepted October 15, 2014; Published December 1, 2014)

Keywords: zirconium-copper-nickel-aluminum-gold, bulk metallic glass, viscosity of a supercooled liquid, plastic deformation

1. 緒 言

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスはガラス形成能が高く、高強度、高靱性を有することから、工業材料としての応用が期待されている¹⁻⁸⁾。しかしながら、加工硬化能がなく局所的に変形が集中して脆性的にせん断破壊を生じることから、塑性変形能の改善が課題となっている^{3,9,10)}。これら合金のせん断変形は stick-slip 機構で進行し、破面にはベインパターンが観察される¹¹⁻¹³⁾。この理由として、せん断帯内部では温度上昇が生じて過冷却液体が生成し、粘性流動していると考えられている¹¹⁻²²⁾。例えば、Song らは¹²⁾、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの圧縮塑性変形挙動をも

とにしたモデル計算を行い、徳永らは²²⁾、高速度ビデオカメラを用いた $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Ni}_{16}\text{Al}_8$ 金属ガラスの引張塑性変形速度の評価から、せん断帯内部の過冷却液体の粘度は $10^3\sim10^6$ Pa·s 程度と推定しており、このような急激な粘度の低下が脆性的破壊を生じさせると考えている。

Zr 基金属ガラスの塑性変形能の組成依存性や、その改善効果については、いくつかの研究例がある²²⁻³⁸⁾。著者らは²²⁻³¹⁾、Zr-Cu-Al 系および Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおいて、Zr 含有量の増加が破壊靱性や衝撃特性、さらには引張・圧縮時の塑性変形能の改善に大きく影響することを報告している。例えば、 $\text{Zr}_{59}\text{Cu}_{31}\text{Al}_{10}$ 合金では、構造緩和中の脆化が大きく抑制されることや^{23,24)}、 $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x=0\sim10$ at%) 金属ガラスでは Zr 含有量の増加にともない塑性変形能が向上することを見出している^{25-28,30)}。さらに、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 組成の Cu を Au と置換して

* 兵庫県立大学大学院生 (Graduate Student, University of Hyogo)

Zr₆₅Cu₁₇Ni₅Al₁₀Au₃ 組成とすることで、過冷却液体中に 20 面体構造をもつ準結晶相 (I 相) が析出し、粘度を大きく上昇させ、塑性変形能が大きく改善することを報告している^{29,31)}. Pan らは³²⁾, Zr-rich の Zr_{69.5}Cu₁₂Ni₁₁Al_{7.5} 金属ガラス³³⁾においては、I 相に類似の短・中範囲規則性が存在し、これが塑性変形能の改善に影響していることを示唆している. これらのことから、I 相に類似の短・中範囲規則性の存在が、塑性変形能に大きく影響しているものと考えられる.

井上らは^{34,35)}, Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} 組成の Cu を Pd, Au 等の貴金属元素と 5 at% 以上置換した組成では、結晶化の初期段階で I 相が析出し、I 相のナノ粒子を予め分散させた組織が塑性変形能の改善に有効であることを報告している. さらに、才田らは^{10,36-38)}, Zr₆₅Cu_{17.5-x}Ni₁₀Al_{7.5}Pd_x ($x = 5 \sim 17.5$ at%) 金属ガラスの常温圧縮試験で形成されたせん断帯に、I 相と類似の構造を有する fcc-Zr₂Ni 相のナノ粒子を観察しており、せん断帯での動的なナノ結晶の析出が塑性変形能の向上に有効であると考察している.

本研究では、高強度・高塑性変形能を有する Zr-Cu-Ni-Al 基金属ガラスの開発を目的とした. 合金組成としては、60~69 at% の高 Zr を含有させ、変形中のせん断帯内部における I 相の析出を促進させるために 3 at% の Au を含有させた. これら組成制御により、せん断帯内部に形成された過冷却液体の粘性流動を動的な I 相の析出によって抑制させることを期待した. 塑性変形能の評価として圧縮試験および引張試験を実施するとともに、過冷却液体の粘度の温度依存性を調べて、金属ガラスの塑性変形能と過冷却液体の流動性との関連性について考察した.

2. 実験方法

供試材の合金組成は、Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ (Zr65) および Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni₅Al₁₀Au₃ ($x = 0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) (Zr60Au3~Zr69Au3) とした. 各種組成となるよう原料を秤量し、高純度 Ar 雰囲気中のアーク溶解により母合金を作製した. それら母合金を、傾角鋳造法により内径 $\phi 8$ mm および $\phi 3.5$ mm の長さ 60 mm の円柱状の銅製金型を用いて急冷し、金属ガラス試料を作製した.

試料の相同定は X 線回折測定により行った. ここではリガク社製 RINT-2200 V を使用し、管電圧 40 kV, 管電流 20 mA で Cu-K α 線を用いて測定した. 鋳造した試料の熱分析測定は、リガク社製 DSC8230 を用いて、昇温速度 0.67 K/s で、高純度 Ar 雰囲気下で行った. 試料質量は 10 mg とした.

これら金属ガラスの圧縮試験および引張試験を常温において実施した. 供試材として、As-cast 材の他に、塑性変形中の I 相の析出を促進させるために予め熱処理を施した試料を用いた. 熱処理温度はガラス転移温度 T_g より 50 K 低い温度 ($T_g - 50$) K および 100 K 低い温度 ($T_g - 100$) K とし、保持時間は 5.4 ks とした. 圧縮試験片は、内径 $\phi 3.5$ mm の金型に鋳造した円柱状試料から機械加工により $\phi 2.0$ mm $\times$ L4.0 mm の試験片を切り出した. SHIMADZU 社製 AUTOGRAPH AG-IS により、初期ひずみ速度 1×10^{-4} /s で行っ

Fig. 1 Shape of the tensile specimens. (Unit: mm)

た. 装置治具の剛性は 65 kN/mm であり、ひずみはクロスヘッドの変位から治具の変形量を差し引き、試験片初期高さで除して求めた^{39,40)}. 本方法によって得られた降伏点でのひずみは、いずれも 2% 程度であった. 引張試験片は、同様に内径 $\phi 3.5$ mm の金型に鋳造した円柱状試料から機械加工により、Fig. 1 の形状に加工した. 平行部は、 $\phi 0.8$ mm $\times$ L2.3 mm とした. SHIMADZU 社製の電気油圧サーボ式疲労試験機により、初期ひずみ速度 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ /s で行った⁴⁰⁾. ひずみは、クリップゲージを用いた予備実験結果をもとにクロスヘッドの変位を補正し、試験片平行部初期長さで除して求めた. 圧縮および引張試験中の試験片の高速度ビデオカメラ画像の撮影には、Photron 社製の FASTCAM-APX RS を用いて、一画像当たりの撮影時間 1/60 s および 1/250 s で行った. 変形後の試験片の破面およびせん断帯の観察には、走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL 社製 JSM-5310) を用いた. 主せん断帯の近傍については、透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL 社製 JEM-2100) による観察を行った. TEM 観察試料は、試験片をせん断帯と平行にエメリー紙で研磨し、さらに液体窒素で冷却しながら Gatan 社製 PIPS Model691 で Ar イオン研磨して作製した⁴¹⁾. 過冷却液体粘度の測定は、高速加熱型圧子貫入式粘度測定装置により、 $\phi 8$ mm $\times$ 1 mm の平行かつ平滑な試料を用いて行った. 試料の酸化の影響を防止するため、He 雰囲気下で、昇温速度 6.67 K/s で測定した^{42,43)}.

3. 結果

3.1 I 相析出に及ぼす Au 添加の影響

Fig. 2 に、傾角鋳造法により作製した Zr65 および Zr60Au3~Zr69Au3 合金の X 線回折測定結果を示す. 図中に示した $\phi 8.0, \phi 3.5$ mm の値は、鋳造に使用された金型の内径を示しており、 $L = 30, 1, 4$ mm の値は、鋳造材底面からの試料切り出し高さである. いずれも $2\theta = 30^\circ \sim 45^\circ$ 付近で非晶質相に特有のブロードな回折ピークを示していた. Zr65 および Zr60Au3~Zr68Au3 合金については $\phi 8.0$ mm の鋳造材でも非晶質相が得られたが、Zr69Au3 合金については得られず、 $\phi 3.5$ mm の鋳造材でのみ得られた. また、Zr 含有量の増加にともない回折ピークは低角度側に移動しており、ピーク形状の非対称性が見られるようになった.

Fig. 3 に、Zr65 合金および Zr66.5Au3, Zr68Au3 合金の As-cast 材の TEM 観察像と電子線回折図形を示す. いずれの合金においても結晶の格子縞は観察されず、電子線回折図形には、ハローリングが見られた.

Fig. 4 に、これら合金の DSC 測定の結果を示す. いずれ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) BMGs.

Fig. 3 TEM-images for the as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=1.5, 3$ at%) BMGs with selected area diffraction patterns. Figures (a), (c) and (e) are low magnification images. Figures (b), (d) and (f) are high-resolution images.

の組成も金属ガラス特有の明瞭なガラス転移 (T_g , 図中 ↓ 印) と、結晶化を示す発熱ピーク (T_x , 図中 ↑ 印) が観察された。Zr65 および Zr60Au3 合金では、767 K および 780 K で単一の発熱ピークとともに結晶化が生じ、大きな過冷却液体温度幅 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) を示した。Zr65 合金で $\Delta T_x = 119$ K, Zr60Au3 合金で $\Delta T_x = 99$ K を示した。一方, Au を添加すると, 上記の過冷却液体温度領域の中央付近に, 明確な発熱ピークが見られるようになり, ピークの開始温度は, Zr 含有量の増加とともに連続的に低下する傾向を示した。すなわち, Zr65Au3 合金では 717 K, Zr69Au3 合金では 687 K を示した。Zr 含有量の増加にともない T_g の低下も見られることから, I 相析出までの T_x との差 (ΔT_x) に大きな変化は見られず, $\Delta T_x = 30 \sim 40$ K を示した。

Fig. 5 に, Fig. 4 で示した第一発熱ピーク温度付近まで加

Fig. 4 DSC curves of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) BMGs at a heating rate of 0.67 K/s in an Ar atmosphere.

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8, 9$ at%) BMGs after heating up to first crystallization peak temperature at a heating rate of 0.67 K/s in an Ar atmosphere.

熱した試料の X 線回折測定結果を示す。Zr65 および Zr60Au3 合金では安定相である bct- Zr_2Cu 相および準安定相である fcc- Zr_2Ni 相の回折ピークが主に見られた⁴⁴⁻⁴⁶⁾。一方, Zr65Au3~Zr69Au3 合金では, Au 添加により過冷却液体温度領域に出現した第一発熱ピークで, ほとんど I 相のみの回折ピークが見られた^{29,31-38)}。DSC 曲線の第二ピーク以降では, I 相が分解し, bct- Zr_2Cu 相と fcc- Zr_2Ni 相および hcp- Zr_6NiAl_2 相が析出した。

3.2 圧縮変形特性に及ぼす Au 添加の影響

Fig. 6 に, Zr65 および Zr60Au3~Zr68Au3 合金の As-cast 材における圧縮試験結果を示す. また, 図中に塑性変形初期のひずみ領域を拡大した図を示した. いずれの合金もひずみが 2% 付近で降伏後, 金属ガラス特有のセレーションをともなった塑性変形が観察された^{11-13,47)}. Zr60Au3 合金においては, 降伏応力が 1700 MPa 付近で, その後全ひずみが 4% 付近まで変形して破断した. 一方, Zr65 合金および Zr65Au3~Zr68Au3 合金では, いずれも応力が 1500~1600 MPa 付近で降伏後, 大きな塑性変形を示した. Zr65 合金では, 塑性変形量の増加とともに大きく応力低下を生じ, 全ひずみが 12% で最終的に破断に至った. Zr65Au3~Zr68Au3 合金においては塑性変形中の応力低下量が小さく, 全ひずみが 20% (計測可能限度値) に達しても破断には至らなかった. Zr65 合金は降伏直後から応力低下を生じていたが, Au 添加合金においては, いずれも全ひずみが 4~5% 付近までは応力上昇をともなって変形し, その後緩やかに応力が低下した.

Fig. 6 Compressive stress-strain curves of the as-cast specimens for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8$ at%) BMGs at a strain rate of 1×10^{-4} /s. The enlarged view of the strain range from 2% to 8% is also shown in this figure.

Fig. 7 Compressive stress-strain curves of the as-cast and annealed specimens at $(T_g - 50)$ K and $(T_g - 100)$ K for 5.4 ks for the $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

Fig. 7 に, $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金の $(T_g - 50)$ K および $(T_g - 100)$ K すなわち 612 K および 562 K で, 5.4 ks 熱処理した試料の圧縮試験結果を示す. 両熱処理温度においても構造緩和による脆化は見られず, 全ひずみが 5% から 20% 付近までの領域における応力低下量は As-cast 材よりも減少した. 一方, 図示していないが, $\text{Zr}_{68}\text{Au}_3$ 合金においては, $(T_g - 100)$ K の条件では, $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金と同様に全ひずみが 5% から 20% 付近までの領域における応力低下量は減少したが, $(T_g - 50)$ K のガラス転移温度近傍での熱処理では大きく脆化し, 全ひずみが約 3.5% 以上の塑性変形中の応力低下が顕著となった.

上記の圧縮試験中の塑性変形挙動を高速度ビデオカメラで観察した. Fig. 8 に, Zr65 合金および $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金の観察結果を示す. Fig. 8(a) に示した Zr65 合金の結果では, 全ひずみが 3% 付近の塑性変形初期の段階から明瞭に主せん断帯の形成が観察され, 全ひずみの増加とともに主せん断帯に沿って変形が進行した. この主せん断帯の形成は, Fig. 6 の応力-ひずみ曲線において全ひずみが約 3% を超えると応力低下が開始されることと対応している.

一方, Fig. 8(b) に示した $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金の場合においては, 全ひずみが 6% に達しているにもかかわらず, 明瞭なせん断帯が観察されていないことから, 試料全体に多数の微小なせん断帯が多方向に生じて, 巨視的に均一なひずみを生じたと考えられる. Fig. 6 の応力-ひずみ曲線からも, 全ひずみが 6% 付近までは応力が上昇しており, 均一な変形が進行していることが示唆される⁴⁸⁾. 全ひずみが 9% 付近に達すると, 応力低下が開始されており, ビデオカメラ画像からも, しだいに主せん断帯(図中, 白矢印)が形成され, ひずみの増加とともに主せん断帯に沿って変形が進行していた.

Fig. 9 に, これら試験片の変形後の SEM 観察像を示す. Fig. 9(a)~(c) に示した Zr65 合金の観察結果においては, 破面近傍を含めてほとんどせん断帯は観察されなかったが, Fig. 9(d)~(f) の $\text{Zr}_{66.5}\text{Au}_3$ 合金の場合においては, 多数の微小なせん断帯が試験片の広範囲に多方向から形成されてお

Fig. 8 High-speed video camera images during the compression tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG (a) and annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 50)$ K (b).

り, せん断帯の分岐と交差が多数見られた。

Fig. 10 に, Zr65 および Zr66.5Au3, Zr68Au3 合金における, 圧縮塑性変形後の主せん断帯近傍での TEM 観察像の低倍率像と高分解能像を示す. Zr65 合金においては試験片が破断しており, 直径最大 5 nm 程度の粒子状の結晶の析出が観察された. 一方, Zr66.5Au3 および Zr68Au3 においては, 試験片は塑性変形量が 20% を超えても破断には至らなかったが, せん断帯近傍には直径最大 10 nm 程度の結晶の析出が多数観察された. Zr 含有量の増加にともなう T_x の低下と結晶化の進行度合いは対応しており, Zr68Au3 合金では結晶相の析出が最も顕著で, 電子線回折図形には I 相の間隔に近い位置に回折点が見られた³³⁾.

以上の結果から, Zr66.5Au3 合金においては, せん断帯内部で形成された過冷却液体の粘度が, 流動中の I 相析出によって上昇し, せん断帯の進展を抑制したことが考えられる。

3.3 Zr66.5Au3 合金の引張変形特性

上述のように, Zr66.5Au3 合金においては, 圧縮塑性変形時の主せん断帯の形成が, Zr65 合金と比べて大きく遅れることが明らかとなった. 次に, Zr66.5Au3 合金の引張変形時における塑性変形特性を調べた. Fig. 11 に, Zr60Au3 ~ Zr66.5Au3 合金の As-cast 材の引張試験結果を示す. Zr66.5Au3 合金については, $(T_g - 100)$ K での熱処理材の結果も示した. いずれの合金も応力が 1600 MPa, ひずみが 2% 付近で降伏が生じた. Zr60Au3 合金および Zr65Au3 合

金においては, ほとんど塑性変形を示さずに破断したが, Zr66.5Au3 合金においては, As-cast 材および熱処理材ともに明瞭なセレーションをともなった塑性変形が観察され, それぞれの破断までの塑性変形によるひずみは 0.6% および 0.4% を示した. 一般に, 加工硬化を生じない金属ガラスにおいては, 降伏後に塑性変形を示さずに破壊するが, 本合金系においては, 引張変形時においてもセレーション流動をともなって比較的大きな塑性ひずみが生じた. これは, 局所的にせん断帯が発生しても最終破断には至らず, せん断変形中に流動抵抗が増加し, 進展が止められることを意味している。

Fig. 12 に, 熱処理材における引張試験中の高速度ビデオカメラ観察の結果を示す. ひずみが 1.8% 付近で塑性変形を開始した後, ひずみが 2.2% に達するまで, 試験片の広範囲に多数の微小なせん断帯を形成し, しだいに明瞭な主せん断

Fig. 9 SEM-images for the as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG a) ~c) and annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at $(T_g - 50)$ K d) ~f). The b) and c) are magnified views of squares in figure a). The e) and f) are magnified views of squares in figure d). The arrows indicate shear bands.

Fig. 10 TEM-images of the specimens near the principle shear bands after compression tests for the as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni_5Al_{10}Au_3$ ($x = 6.5, 8$ at%) BMGs with selected area diffraction patterns. The (a), (c) and (e) are low magnification images. The (b), (d) and (f) are high-resolution images.

Fig. 11 Tensile stress-strain curves for the as-cast $Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni_5Al_{10}Au_3$ ($x = 0, 5, 6.5$ at%) BMGs at a strain rate of $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ /s. The result of the annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K is also plotted.

Zr66.5Au3 (ann. at $T_g - 100$ K)

Fig. 12 High-speed video camera images during tensile tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K. The a) and b) are enlarged views near the main shear band of the specimen at the strains of 2.1% and 2.2%, respectively.

Fig. 13 SEM-images of the specimen after tensile test for the annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K. The b) and c) are magnified views of squares in figure a).

帯(図中、白矢印)が形成される様子が観察された。Fig. 13 に、破断後の試験片平行部の SEM 観察像を示す。試験片の広範な領域でせん断帯の発生と分岐および交差が見られ、変形が広く分散して生じたことが明らかとなった。

Fig. 14 に、Fig. 11 に示した $Zr_{66.5}Au_3$ 合金の As-cast 材および熱処理材の引張試験後の破面近傍の TEM 観察結果を示す。両試料とも 0.5% 程度の塑性ひずみを示して破断し、破面近傍には結晶が多数析出していた。As-cast 材では直径最大 10 nm 程度の結晶粒子が観察されたが、熱処理材ではサイズが小さくなり、直径最大 5 nm 程度の粒子が多数観察された。両試料とも電子線回折図形には、結晶相の回折点が見られた。

上記の結果は、塑性変形中のせん断帯内部で動的に I 相が析出し、変形の抵抗を上昇させたことを示唆している。

Fig. 14 TEM-images of the specimens near the principle shear bands after tensile test for the as-cast (a, b) and annealed (c, d) specimens at $(T_g - 100)$ K for the $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG with selected area diffraction patterns. The a) and c) are low magnification images. The b) and d) are high-resolution images.

Fig. 15 Compressive true stress-true strain curves of as-cast specimens for the $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni_5Al_{10}Au_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8$ at%) BMGs at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

4. 考 察

4.1 巨視的な塑性変形挙動

以上の結果から、過冷却液体中に I 相を析出する $Zr_{65}Au_3 \sim Zr_{68}Au_3$ 合金は、多数のせん断帯を形成しながら変形し、さらには、せん断帯近傍で結晶化が進行することから、Fig. 6 の圧縮試験結果で示したように降伏直後に応力の上昇が生じて加工硬化していることが示唆される。そこで、Fig. 15 に示すように、圧縮試験中に試料が均一に変形し、断面積が均一に増加していると仮定して、真応力-真ひずみ曲線を求めた。

$Zr_{65}Au_3 \sim Zr_{68}Au_3$ 合金は、塑性変形を開始してからほとんど一定の真応力を維持しながら塑性ひずみを生じており、Fig. 6 の塑性変形初期に見られた応力の上昇は、巨視的には

試料の均一変形による断面積の増加のために生じていた⁴⁹⁾。

Fig. 8(b)における Zr66.5Au3 合金のビデオカメラ観察の結果からも明らかなように、塑性変形初期においては、試料の平行部全体で微小な多数のせん断帯が発生し、巨視的に均一変形が生じて断面積が増加したと考えられる。また、その後のひずみの増加とともにしだいに主せん断帯に沿って変形し、断面積の減少が生じた。一方、I 相の析出が生じない Zr65 合金では、降伏直後から主せん断帯での変形が生じて断面積が減少するため、塑性変形の初期から応力が低下した。

I 相の析出する Zr65Au3~Zr68Au3 合金は、巨視的に見ると降伏後に加工硬化は生じていないが、均一な変形が進行しており、応力集中が生じたいことがわかる。

4.2 セレーション流動に及ぼす Au 添加の影響

せん断変形中の応力変化挙動について調べるため、セレーションの解析を行った。Fig. 16 に、Zr65 合金および Zr66.5Au3 合金の応力-時間線図を示す。Fig. 16(b)~(d)は、Fig. 16(a)の曲線における、500~600 s ($\epsilon_0 = 3 \sim 4\%$)、900~1000 s ($\epsilon_0 = 7 \sim 8\%$)、1400~1500 s ($\epsilon_0 = 13 \sim 14\%$)の領域の拡大図である。これらひずみ領域における、セレーション数とセレーションの応力低下(stress drop)との関係を調べ

た^{12,13,50-52)}。

Zr65 合金においては、Fig. 16(b)の 500~600 s ($\epsilon_0 = 3 \sim 4\%$)の領域で、セレーション数は 18 本で stress drop の平均値は 29 MPa であり、Fig. 16(c)の 900~1000 s ($\epsilon_0 = 7 \sim 8\%$)の領域ではこれらは 11 本と 53 MPa となり、ひずみの増加とともにセレーション数の減少と stress drop の増大が見られた。Zr66.5Au3 合金においては、500~600 s の領域では、セレーション数は 32 本で stress drop の平均値は 13 MPa、900~1000 s の領域ではこれらは 33 本と 17 MPa、1400~1500 s ($\epsilon_0 = 13 \sim 14\%$)の領域では 21 本と 29 MPa となり、ひずみの増加にともなうセレーション数の減少と stress drop の増大の程度は、Zr65 合金と比べて小さくなった。

Fig. 17 に、Fig. 16(c)の 900~1000 s の領域に見られた Zr65 合金および Zr66.5Au3 合金のセレーションの拡大図を示す。Fig. 17(b)~(d)は Fig. 17(a)にみられるセレーションの拡大図であり、同図に、stress drop 中のせん断帯内部における過冷却液体の粘度変化を計算により求めた結果を合わせて示している。算出には、以下の式を用いた^{12,30)}。

$$\eta = \tau \cdot h / v \quad (1)$$

η は粘度、 τ は流動応力、 h はせん断帯幅、 v はせん断速

Fig. 16 Compressive stress-time curves of as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG and annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K at a strain rate of $1 \times 10^{-4}/\text{s}$. (a) 0~2500 s, (b) 500~600 s, (c) 900~1000 s and (d) 1400~1500 s.

Fig. 17 The serrations during compression tests and viscosity of the supercooled liquids in the shear bands for as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ BMG and annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG at $(T_g - 100)$ K calculated by shear velocity during the stress drop. Figures (b)~(c) are enlarged views of serration in figure (a).

度である。 h については、15 nm の値を採用した⁵³⁻⁵⁵⁾。本測定における応力変化の計測間隔は 0.01 s であり、単一のセレーシヨンの stress drop に要する 0.20 s 程度の時間内においては十分な計測数があるが、変位変化については十分な計測分解能がない。したがって、 v の算出は、単位 stress drop 当たりの平均の変位を求め、単位 stress drop に要した平均の時間で除して行った。本方法により求めた v は、Zr65 合金において最大 5×10^{-2} mm/s 程度であり、この速度と同程度のクロスヘッド速度を用いて試験をすると、塑性変形中のセレーションが消失することを確認していることから、概ね妥当な値が得られていると判断される^{11,56)}。

Fig. 17 (b)~(d) の曲線から明らかなように、単一のセレーシヨンの stress drop 速度は、時間の経過とともに大きく加速後、緩やかに減速している。この曲線からせん断帯内部の過冷却液体の粘度を求めると、stress drop 速度の加速とともに大きく低下し、その後の減速にともなって緩やかに上昇した。Fig. 17(d) に示した Zr65 合金の結果においては、stress drop を開始して 0.05 s で最小値の 3.7×10^5 Pa·s まで低下した後、緩やかに上昇を開始し、0.20 s 付近での stress drop の終了にともない大きく上昇した。一方、Fig. 17(b), (c) に示した Zr66.5Au3 合金の場合においては、stress drop 量が大きく二つのセレーションに対して粘度計算をしているが、両セレーションとも、stress drop を開始してから、0.05 s で最小値の 8.7×10^5 Pa·s および 1.5×10^6 Pa·s まで低下した後、緩やかに上昇を開始し、0.15 s 付近での stress drop の終了にともない大きく上昇した。

Zr66.5Au3 合金における粘度の最小値は Zr65 合金よりも 2~4 倍程度高く、せん断帯内部における高い粘性流動抵抗が、stress drop を小さくしたことを示唆している。両合金の stress drop 変形中の過冷却液体の粘度変化が比較的滑らかであることから推定して、stress drop を開始してから終了するまでの 0.20~0.30 s 以下の時間に、せん断帯内部で急激な昇温とその後の温度低下が連続的に生じており、さらには、昇温により析出が生じたとしてもその程度は小さいことが示唆される^{43,57-60)}。

塑性変形中のせん断変形挙動やセレーション流動について調べた研究は、いくつかある^{11-13,22,48-52)}。Chen は⁴⁸⁾、 $(\text{Pd}_{80}\text{Cu}_{20})_{80}\text{P}_{20}$ 非晶質合金の圧縮塑性変形が Jerky-flow により進行し、ひずみの増加にともない多数のせん断帯の形成をともなった流動から、単一のせん断帯による流動へと変化することを推定している。また、Song らは¹²⁾、Chen に倣って、 $\text{Zr}_{64.13}\text{Cu}_{15.75}\text{Ni}_{10.12}\text{Al}_{10}$ 金属ガラスの塑性変形中のセレーション流動を二段階に分けて解析しており、変形量の増加とともにセレーションの応力低下量が増大すること、stress drop 中の変形速度の変化ステップが流動段階で変化しないことを明らかにしている。

また、Tokunaga らは²²⁾、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_6\text{Ni}_{16}\text{Al}_8$ 金属ガラスの引張塑性変形挙動を高速度ビデオカメラで調べ、初期に複数のせん断帯を形成して変形した後、主せん断帯に沿って変形することを明らかにしている。Louzguine-Luzgin らは⁴⁹⁾、 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{62.5}\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_5\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Si}_{16}$ および $\text{Ti}_{43.6}\text{Zr}_{7.9}\text{Cu}_{40.4}\text{Ni}_{7.1}\text{Co}_1$ 金属ガラスの圧縮塑性変形挙動を、

同様に高速度ビデオカメラで調べ、初期に複数のせん断帯の形成による均一変形が生じた後、主せん断帯に沿って変形することを推定している。

本研究の Zr65Au3~Zr68Au3 合金においては、上記と同様なせん断変形による塑性変形挙動が明らかとなったことに加えて、塑性変形中のせん断帯内部での過冷却液体粘度が高いことが推定され、流動中のせん断帯内部での動的な I 相析出の促進が、変形抵抗を上昇させ、せん断帯の進展を抑制していると考えられた。

4.3 せん断帯内部の温度

上述のように、これら合金の変形中のせん断帯内部では、0.20~0.30 s 以下の間に $10^5 \sim 10^7$ Pa·s 程度の粘度を有する過冷却液体が形成され、流動中のせん断帯内部での動的な I 相の析出が促進されていることが示唆された。そこで、これら合金のせん断帯内部の温度を概算することを目的に、過冷却液体の平衡粘性を圧子貫入法により測定した^{43,61)}。

Fig. 18 に、Zr65 および Zr60Au3~Zr68Au3 合金の過冷却液体粘度 (η) の温度依存性を示す。Zr65 合金および Zr66.5Au3 合金については、アレニウスの関係式⁶²⁾による粘性曲線のフィッティング結果も合わせて示した。Zr65 合金および Zr60Au3 合金では、広い ΔT_x を示しており、温度上昇とともに $10^5 \sim 10^6$ Pa·s 付近まで大きく粘度が低下した後、800 K 付近から結晶化による粘度の著しい上昇が見られた^{42,43,57-60)}。一方、Zr65Au3~Zr68Au3 合金では、過冷却液体中に I 相を析出することから、温度上昇による粘度低下は抑制され、 10^8 Pa·s 付近の高い粘度を維持していた。Zr 含有量の増加にともなう T_g および I 相の析出温度の低下とともに、粘度の上昇開始温度は低温度側に移動した。Fig. 17 で求めたせん断帯内部の過冷却液体の粘度の最小値は、Zr65 合金で 3.7×10^5 Pa·s、Zr66.5Au3 合金で 8.7×10^5 Pa·s および 1.5×10^6 Pa·s であった。せん断帯内部での昇温速度は速いため、I 相等の析出温度が上昇していることを仮定すると、上記粘度での温度は、フィッティング曲線から、

Fig. 18 Temperature dependence of the viscosity (η) of the supercooled liquids for the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{60+x}\text{Cu}_{22-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ ($x=0, 5, 6.5, 8$) BMGs at a heating rate of 6.67 K/s. Arrhenius curves of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMGs are also indicated.

Zr65 合金で 780 K 程度, Zr66.5Au3 合金で 780~800 K 程度と見積もられた。

金属ガラスにおける, 変形中のせん断帯での昇温について検討した研究はいくつかある^{14-20,28)}。特に, 著者ら²⁸⁾が報告した Zr₇₀Cu₆Ni₁₆Al₈ 金属ガラスの引張塑性変形の研究においては, $5 \times 10^{-1}/s$ の速い初期ひずみ速度で変形をさせているため, 応力-ひずみ曲線にはセレーションは見られないが, 高速度ビデオカメラ画像によるせん断速度の解析結果を用いて, 850 K 程度までの主せん断帯での昇温が推定されており, 本研究で用いた合金の圧縮試験結果から得られた値と比較的に近い^{11,54)}。また, Busch ら⁶³⁾および著者ら⁴³⁾の結果から推定すると, Zr65 合金の過冷却液体の緩和時間は, 690 K で 0.06 s, 700 K で 0.02 s, 710 K で 0.01 s と推移し, 同様に 760 K では 0.0001 s, 780 K では 0.00003 s, 800 K では 0.00001 s と短くなることから, stress drop に要する 0.20~0.30 s 以下の時間では, せん断帯内部に形成された過冷却液体の構造緩和は, 完了していると考えられる。

次に, 変形中のせん断帯内部における動的な相析出の可能性について検討を行った。せん断帯内部では 0.20~0.30 s 以下の時間で 780~800 K 付近まで昇温し, 過冷却液体が形成されている。仮に, これらの時間と温度の条件を用いて, 過冷却液体状態での原子拡散距離が結晶の析出に対して十分であるかを検討した。拡散距離(x)は以下の式を用いて計算した^{18,64)}。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (3)$$

ここで, D は拡散係数, D_0 は振動数因子, Q は拡散の活性化エネルギー, R は気体定数, T は絶対温度, t は時間である。Zr₅₅Cu₂₅Ni₁₀Al₁₀ 合金における, 720 K 以下の温度での過冷却液体状態での Ni の D_0 と Q は, それぞれ $4.5 \times 10^9 \text{ m}^2/\text{s}$ と 363 kJ/mol と報告されている⁶⁵⁾。この値を採用して, 0.20~0.30 s の時間における Ni の拡散距離を求めたところ, 780 K で 30~36 nm, 790 K で 42~52 nm, 800 K で 60~73 nm となった。Zr65 合金や Zr66.5Au3 合金は, Zr₅₅Cu₂₅Ni₁₀Al₁₀ 合金よりも拡散の活性化エネルギーが小さく, 拡散係数が大きくなるので, 拡散距離はこれら値より大きくなり, 単一のセレーションでの stress drop 中における結晶の析出は可能と考えられる^{43,66)}。

一方, これら値は, stress drop 中のせん断帯内部で 780~800 K の温度が維持されることを想定して算出されているので, 実際には, 熱伝導により温度が低下し, 小さくなることが考えられる。Fig. 17(b)~(d)に示した stress drop 中の粘度変化曲線を見ると, Zr65 合金では $1.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下, Zr66.5Au3 合金では $4.0 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の低い過冷却液体粘度状態で, 0.10~0.15 s 程度の時間を経過している。これら粘度でのせん断帯内部の温度は, Fig. 18 から 760 K 以上と見積もられるので, 上記の時間範囲での拡散距離は 10~12 nm 以上となる。したがって, 数 nm 程度の結晶が析出するための条件は十分に満たしている。

塑性変形誘起の結晶化は, Zr 基, Cu 基, Ni 基, Al 基等の合金で観察が報告されている^{10,37,38,67-82)}。これらの報告によると, 最大 20 nm 程度の結晶相が変形もしくは変形中の

昇温による原子拡散によって析出し, せん断帯の進展を妨げることが考えられている。同様に, 本研究における Zr65Au3~Zr68Au3 合金においても, 塑性変形中のせん断帯内部で直径最大 10 nm 程度の I 相粒子が動的に析出し, せん断帯の進展を妨げ, 変形の巨視的均一化を促進させたことが考えられる。

5. 結 論

Zr₆₅Cu₂₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラス (Zr65) および Zr_{60+x}Cu_{22-x}Ni₅Al₁₀Au₃ ($x=0, 5, 6.5, 8 \text{ at}\%$) 金属ガラス (Zr60Au3~Zr68Au3) の塑性変形挙動と過冷却液体粘性について調べ, 次の結果と結論を得た。

(1) Au 添加により, 過冷却液体中に I 相が析出した。析出にともなう発熱ピーク温度 T_x は, Zr 含有量の増加にともない低下し, Zr65Au3 合金で $T_x=717 \text{ K}$, Zr69Au3 合金で $T_x=687 \text{ K}$ を示した。

(2) Zr65 合金は, 圧縮試験によって塑性変形初期から主せん断帯に沿って変形し応力低下を生ずるが, Zr65Au3~Zr68Au3 合金においては, 多数のせん断帯を形成して全ひずみ 5% 付近まで巨視的に均一変形した後, しだいに主せん断帯による変形が生じて緩やかに応力低下が生じた。

(3) Zr66.5Au3 合金において引張試験を実施したところ, 応力-ひずみ曲線の塑性変形領域に明瞭なセレーションが観察された。圧縮試験時と同様に多数のせん断帯を形成しながら塑性変形し, しだいに主せん断帯が形成されて, 塑性ひずみ約 0.5% で破断した。

(4) せん断帯近傍の TEM 観察から, Zr66.5Au3 合金および Zr68Au3 合金では, 直径 10 nm 程度の結晶が多数析出していたことから, 変形中のせん断帯内部では動的に I 相が析出する。

(5) 圧縮応力-ひずみ曲線におけるセレーションの解析から, せん断帯内部の過冷却液体の粘度の最小値は, Zr65 合金で $3.7 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, Zr66.5Au3 合金で $8.7 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ となった。平衡粘性の測定結果からせん断帯内部の温度は 780~800 K 程度と見積もられ, stress drop 変形中のせん断帯内部で I 相等のナノ粒子が析出するのに十分な高温に達している。

(6) (1)~(5)の結果から, Zr65Au3~Zr68Au3 合金においては塑性変形中のせん断帯内部で I 相が動的に析出し, せん断帯の変形抵抗が上昇することにより別の新たなせん断帯の活動を連続的に促すことがわかった。

以上のように, 多数のせん断帯の活動により変形が巨視的に均一化される, 高強度・高塑性変形能を有する Zr-Cu-Ni-Al 基金属ガラスを実現できた。

文 献

- 1) A. Inoue and T. Zhang: Mater. Trans., JIM **37**(1996) 1726-1729.
- 2) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C **65**(1999) 2080-2086.

- 3) A. Inoue: *Acta Mater.* **48**(2000) 279–306.
- 4) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue: *J. Mater. Proc. Technol.* **113**(2001) 64–69.
- 5) M. F. Ashby and A. L. Greer: *Scr. Mater.* **54**(2006) 321–326.
- 6) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: *J. Alloy. Compd.* **484**(2001) 118–122.
- 7) A. Inoue and A. Takeuchi: *Acta Mater.* **59**(2011) 2243–2267.
- 8) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Adachi, T. Nabeshima and Y. Yokoyama: *Micro. Technol.* **20**(2014) 1941–1948.
- 9) H. Kato and A. Inoue: *Mater. Trans.* **38**(1997) 793–800.
- 10) J. Saida, H. Kato, A. D. H. Setyawan, K. Yoshimi and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48**(2007) 1327–1335.
- 11) F. H. D. Torre, D. Klauwinzer, R. Maaß and J. F. Löffler: *Acta Mater.* **58**(2010) 3742–3750.
- 12) S. X. Song and T. G. Nieh: *Intermetallics* **19**(2011) 1968–1977.
- 13) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kühn and J. Eckert: *Acta Mater.* **60**(2012) 4160–4171.
- 14) H. S. Chen: *Appl. Phys. Lett.* **29**(1976) 328–330.
- 15) H. A. Bruck, A. J. Rosakis and W. L. Johnson: *J. Mater. Res.* **11**(1996) 503–511.
- 16) W. J. Wright, R. B. Schwarz and W. D. Nix: *Mater. Sci. Eng. A* **319–321**(2001) 229–232.
- 17) C. J. Gilbert, J. W. Ager III, V. Schroeder and R. O. Ritchie: *Appl. Phys. Lett.* **74**(1999) 3809–3811.
- 18) J. J. Lewandowski and A. L. Greer: *Nature Mater.* **5**(2006) 15–18.
- 19) H. Zhang, G. subhash and S. Maiti: *J. Appl. Phys.* **102**(2007) 043519.
- 20) K. Georgarakis, M. Aljerf, Y. Li, A. LeMoulec, F. Charlot, A. R. Yavari, K. Chornokhvosenko, E. Tabachnikova, G. A. Evangelakis, D. B. Miracle, A. L. Greer and T. Zhang: *Appl. Phys. Lett.* **93**(2008) 031907.
- 21) Y. Q. Cheng, Z. Han, Y. Li and E. Ma: *Phys. Rev. B* **80**(2009) 134115.
- 22) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: *J. Japan Inst. Metals* **75**(2011) 569–574.
- 23) N. Yoshida, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura and A. Inoue: *J. Japan Inst. Metals* **71**(2007) 730–735.
- 24) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: *Acta Mater.* **56**(2009) 6091–6108.
- 25) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue: *Philos. Mag. Lett.* **89**(2009) 322–334.
- 26) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) p. 64.
- 27) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: *Mater. Sci. Forum* **654–656**(2010) 1046–1049.
- 28) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita and A. Inoue: *Intermetallics* **19**(2011) 1683–1687.
- 29) T. Yamasaki, M. Yamada, H. Ogino, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kato and A. Inoue: *Collected Abstracts PM2012*, (2012) p. 105.
- 30) Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita and T. Yamasaki: *Mater. Sci. Eng. A* **606**(2014) 74–80.
- 31) M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya and Y. Yokoyama: *Mater. Sci. Eng.* **63**(2014) 012167.
- 32) J. Pan, K. C. Chen, Q. Chen and L. Liu: *Intermetallics* **24**(2012) 79–83.
- 33) U. Köster, J. Meinhardt, S. Roos and H. Liebertz: *Appl. Phys. Lett.* **69**(1996) 179–181.
- 34) A. Inoue, T. Zhang, J. Saida, M. Matsushita, M. W. Chen and T. Sakurai: *Mater. Trans., JIM* **40**(1999) 1181–1184.
- 35) A. Inoue, H. M. Kimura and T. Zhang: *Mater. Sci. Eng. A* **294–296**(2000) 727–735.
- 36) J. Saida, M. Matsushita and A. Inoue: *Mater. Trans., JIM* **41**(2000) 1505–1510.
- 37) J. Saida, A. D. H. Setyawan, H. Kato and A. Inoue: *Appl. Phys. Lett.* **87**(2005) 151907.
- 38) J. Saida, A. D. Setyawan, H. Kato, M. Matsushita and A. Inoue: *Mater. Trans.* **50**(2009) 2079–2086.
- 39) Z. Han, W. F. Wu, Y. Li, Y. J. Wei and H. J. Gao: *Acta Mater.* **57**(2009) 1367–1372.
- 40) A. Shirota, H. Tokunaga, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki and A. Inoue: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* **59**(2010) 118–123.
- 41) D. H. Kim, J. Y. Lee, H. K. Lim, J. S. Kyeong, W. T. Kim and D. H. Kim: *Mater. Trans.* **49**(2008) 2405–2413.
- 42) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **46**(2005) 2746–2750.
- 43) M. Yamada, T. Yamasaki and Y. Yokoyama: *J. Japan Inst. Met. Mater.* **78**(2014) 90–97.
- 44) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: *J. Appl. Phys.* **53**(1982) 4755–4760.
- 45) Z. Altounian, T. Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: *J. Appl. Phys.* **54**(1983) 3111–3116.
- 46) Z. Altounian, E. Batalla, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: *J. Appl. Phys.* **61**(1987) 149–155.
- 47) C. A. Pampillo: *J. Mater. Sci.* **10**(1975) 1194–1227.
- 48) H. S. Chen: *Scr. Metal.* **7**(1973) 931–936.
- 49) D. V. Louzguine-Luzgin, V. Y. Zadorozhnyy, N. Chen and S. V. Ketov: *J. Non-Cryst. Solids* **396–397**(2014) 20–24.
- 50) R. A. Mulford and U. F. Kocks: *Acta Metal.* **27**(1979) 1125–1134.
- 51) J. W. Qiao, F. Q. Yang, G. Y. Wang, P. K. Liaw and Y. Zhang: *Scr. Mater.* **63**(2010) 1081–1084.
- 52) J. W. Qiao, Y. Zhang and P. K. Liaw: *Intermetallics* **18**(2010) 2057–2064.
- 53) P. E. Donovan and W. M. Stobbs: *Acta Metall.* **29**(1981) 1419–1436.
- 54) Y. Zhang and A. L. Greer: *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006) 071907.
- 55) Q.-K. Li and M. Li: *Appl. Phys. Lett.* **88**(2006) 241903.
- 56) S. González, G. Q. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, J. H. Perepezko and A. Inoue: *Mater. Sci. Eng. A* **528**(2011) 3506–3512.
- 57) A. Einstein: *Ann. Phys.* **19**(1906) 289–306.
- 58) A. Einstein: *Ann. Phys.* **34**(1911) 591–592.
- 59) I. M. Krieger and T. J. Dougherty: *Trans. Soc. Rheol.* **3**(1952) 137–152.
- 60) T. Yamasaki, T. Shimada and Y. Ogino: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 1229–1234.
- 61) M. Kunugi, R. Ota and T. Yamane: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* **15**(1966) 45–49.
- 62) E. N. Da C. Andrade: *Nature* **125**(1930) 309–310.
- 63) R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson: *Acta Mater.* **46**(1998) 4725–4732.
- 64) P. Shewmon: *Minerals*, (Metals & Mater. Soc., Warrendale, Pennsylvania, 1989).
- 65) H. Nakajima, W. Sprengel and K. Nonaka: *Def. Diff. Forum* **143–147**(1997) 803–814.
- 66) F. Wenwer, K. Knorr, M.-P. Macht and H. Mehrer: *Def. Diff. Forum* **143–147**(1997) 831–836.
- 67) H. Chen, Y. He, G. J. Shiflet and S. J. Poon: *Nature* **367**(1994) 541–543.
- 68) J. J. Kim, Y. Choi, S. Suresh and A. S. Argon: *Science* **295**(2002) 654–657.
- 69) Y. F. Deng, L. L. He, Q. S. Zhang, H. F. Zhang and H. Q. Ye: *Ultramicroscopy* **98**(2004) 201–208.
- 70) M. Chen, A. Inoue, W. Zhang and T. Sakurai: *Phys. Rev. Lett.* **96**(2006) 245502.
- 71) K. Hajlaoui, A. R. Yavari, B. Doisneau, A. LeMoulec, W. J. Botta F., G. Vaughan, A. L. Greer, A. Inoue, W. Zhang and A. Kvik: *Scr. Mater.* **54**(2006) 1829–1834.
- 72) J. Fornell, E. Rossinyol, S. Suriñach, M. D. Baró, W. H. Li and J. Sort: *Scr. Mater.* **62**(2010) 13–16.
- 73) F. Qiu, P. Shen, T. Liu and Q. Jiang: *Mater. Design* **36**(2012) 168–171.
- 74) J.-C. Lee, Y.-C. Kim, J.-P. Ahn, H.-S. Kim, S.-H. Lee and B.-J. Lee: *Acta Mater.* **52**(2004) 1525–1533.
- 75) S.-W. Lee, M.-Y. Huh, E. Fleury and J.-C. Lee: *Acta Mater.* **54**(2006) 349–355.
- 76) Y. Liu, J. Jian, J. H. Lee, C. Wang, Q. P. Cao, C. Gutierrez, H. Wang, J. Z. Jiang and X. Zhang: *Mater. Res. Lett.* **2**(2014) 209–216.
- 77) K. Wang, T. Fujita, Y. Q. Zeng, N. Nishiyama, A. Inoue and M. W. Chen: *Acta Mater.* **56**(2008) 2834–2842.
- 78) Y. He, G. J. Shiflet and S. J. Poon: *Acta Metal. Mater.* **43**(1995) 83–91.
- 79) M. C. Gao, R. E. Hackenberg and G. J. Shiflet: *Mater. Trans.* **42**(2001) 1741–1747.
- 80) W. H. Jiang, F. E. Prinkerton and M. Atzmon: *Scr. Mater.* **48**(2003) 1195–1200.
- 81) W. H. Jiang and M. Atzmon: *Acta Mater.* **51**(2003) 4095–4105.
- 82) N. Boucharat, R. Hebert, H. Rösner, R. Valiev and G. Wilde: *Scr. Mater.* **53**(2005) 823–828.