Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの過冷却液体粘度と熱的特性の合金組成依存性

山田 昌弘^{1,*} 山崎 徹¹ 横山 嘉彦²

¹兵庫県立大学大学院工学研究科

²東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 2 (2014), pp. 90-97

© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Compositional Dependence of Viscosity of Supercooled Liquids and Thermal Properties in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses

Masahiro Yamada^{1,*}, Tohru Yamasaki¹ and Yoshihiko Yokoyama²

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

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Viscosity of supercooled liquids and thermal properties in $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) (at%) bulk metallic glasses (BMGs) have been examined. Viscosity has been measured by using a penetration viscometer at a high speed heating rate of 6.67 K/s in a high purity He-gas atmosphere. With the increase of the Zr-content from 55 to 60 at% and above, the viscosity of the supercooled liquids was drastically decreased from roughly $\eta = 10^8$ to 10^7 Pa·s at 750 K. In this case, the glass transition temperature (T_g) was slightly decreased and the crystallization temperature (T_x) was largely increased due to the change of the main crystallization phase from metastable fcc-Zr₂Ni to stable bct-Zr₂Cu, resulting in a large increase of the $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ value. Maximum ΔT_x values of 128 K and 172 K were observed in the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ BMG at heating rates of 0.67 and 6.67 K/s, respectively. It may be suggested that the drastic change of the viscosity and the main crystallization phase may be due to the structure change of the supercooled liquids in the compositional border between 55 and 60 at% Zr. [doi:10.2320/jinstmet.J2013055]

(Received August 12, 2013; Accepted November 22, 2013; Published February 1, 2014)

Keywords: zirconium-copper-nickel-aluminum bulk metallic glass, viscosity of supercooled liquid, crystallization behavior, compositional dependence

1. 緒 言

金属ガラスは、理想的な均質材料であり、過冷却液体の粘性流動を利用して超微細成形加工が可能である¹⁻⁷⁾。Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは、構成元素が比較的安価で、ガラス形成能が高く、ガラス転移温度(T_g)から結晶化温度(T_x)までの過冷却液体温度領域($\Delta T_x = T_x - T_g$)が広いことから、精密成形用被加工材として応用が期待されている⁸⁻¹⁰⁾。しかしながら、著者らのこれまでの研究によると、本合金の過冷却液体粘度(η)、 T_g 、および T_x は、合金組成のわずかな違いによって大きく変化することが明らかとなっている。また、 T_g が 650~700 K 程度であり、過冷却温度領域で成形をする場合、成形温度が高いという問題を有する。すなわち、本合金の主な構成元素が Zr であることから、接触する各種金型との高い反応性や激しい酸化反応、さらには、加熱中の構造緩和により脆化を生ずる¹¹⁻¹³⁾。したがって、本合金を精密成形用被加工材として広く利用するためには、低 T_g かつ

高耐脆化性を有し、同時に、過冷却液体粘度(η)の低い、高易加工性の最適合金組成の開発が必要とされる。

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける T_g や ΔT_x の合金組成依存性については、いくつかの研究がある¹⁴⁻¹⁷⁾。特に、Zhang らは、リボン状の $\text{Zr}_{65}(\text{Cu}, \text{Ni})_{27.5}\text{Al}_{7.5}$ 合金について調べ、Cu と Ni の含有量の違いにより、 T_g が 620~680 K 程度、 ΔT_x が 60~120 K 程度の範囲で大きく変化することを報告している¹⁵⁾。一方、著者らは、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 組成を基準としたバルク状の $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ ($x=0, 5, 10$) 合金について調べ、Cu を Zr で 10 at % 置換した $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金では、 T_g が約 640 K まで大きく低下し、 ΔT_x が約 120 K まで拡大すること、さらには、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の Cu を Ni で 2 at % 置換した $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金では、 ΔT_x がさらに拡大して約 127 K を示すことを報告している¹⁸⁾。また、これら Zr-rich 側の組成を有する合金では、構造緩和中の脆化が防止されるとともに、過冷却液体粘度が大きく低下することを明らかにしている^{18,19)}。

本研究では、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 組成を基準として、Zr 含有量が 55~65 at% の範囲で Cu と Ni の含有量を系統的に変化

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

させた合金を作製し、 T_g , T_x , ΔT_x および過冷却液体粘度 (η) の合金組成依存性について調べた。その結果をもとに、精密加工に最適の合金組成を特定するとともに、 ΔT_x の組成依存性と過冷却液体構造との関連性を考察した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

供試材の合金組成は、 $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10$, $y=0, 2, 5, 10$) (at%) 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。それら母合金から、銅鑄型を用いた傾角鑄造法により $\phi 8$ mm のバルク状の金属ガラス試料を作製した。

傾角鑄造法により作製した試料の非晶質相の確認および析出相の同定は、X 線回折測定 (リガク製 RINT-2200V) により行った。ここでは、管電圧 40 kV、管電流 20 mA で、グラファイトモノクロメータを用いて Cu-K α 線で測定した。熱的挙動の測定は、高純度 Ar 雰囲気下における昇温速度 0.67 K/s および 6.67 K/s の連続加熱条件により、リガク製 DSC8230 および Perkin Elmer 製 Diamond DSC を用いて行った。また、結晶化の活性化エネルギー (E_c) の算出実験には、高純度 N₂ 雰囲気下での昇温速度 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33, 6.67 K/s の条件とし、Perkin Elmer 社製 DSC8500 を用いた。すべての熱測定で試料質量は 10 mg とした。

2.2 粘度測定

金属ガラスの過冷却液体の粘度測定は、圧子貫入式粘度測定装置 (アルバック理工製) を用いて行った。本装置は、加熱炉として赤外線イメージ炉を装備しており、高速加熱が可能となっている。本測定では、 $\phi 0.5$ mm の W 製圧子を使用し、0.020 N の一定荷重条件下で試料中への圧子の貫入深さの時間依存性を計測した。試料表面の酸化を軽減するため、昇温速度を 6.67 K/s の高速度とし、高純度 He 雰囲気下にて 893 K まで加熱した¹¹⁾。試料厚さは 2 mm 程度とし、最終的に #2000 以上の研磨紙で平行かつ平滑に研磨した試料を用いた。過冷却液体粘度 (η) の算出は、本液体がニュートン流体であると仮定して、圧子の貫入深さを D 、貫入に要した時間を t として以下の式により行った¹⁹⁻²¹⁾。

$$F = \eta \cdot 2\pi r D \cdot (dD/dt) + \eta \cdot \pi r^2 \cdot (dD/dt) \quad (1)$$

F および r はそれぞれ、圧子の荷重、圧子の半径である。また、 $2\pi r D$ および πr^2 は、圧子の側面積、底面積をそれぞれ表す。この式を t について積分し、以下のように変形して粘度 (η) を求めた。

$$Ft/\eta = A \cdot D^2 + B \cdot D = K(\text{const.}) \quad (2)$$

$$\eta = Ft/K \quad (3)$$

ここで、 $A = 2\pi r$, $B = \pi r^2$ で、 K は装置定数である。圧子貫入法による粘度測定は、圧子の貫入量が試料の真のひずみと対応しないことから、粘度の温度特性が既知の標準試料を用いて装置定数を決定し、検量的に粘度の絶対値を求めるのが一般的である。この場合、 K は、 t が一定であれば A , B で決まる圧子の形状因子である²²⁾。本測定では、標準試料

に無機ガラス (NIST-SRL 710a) を用いた。NIST-SRL 710a の主成分は SiO₂ (67.55 mass%), NaO₂ (8.05 mass%), K₂O (9.30 mass%), CaO (8.50 mass%), ZnO (3.60 mass%), Al₂O₃ (2.10 mass%) である。

本方法による過冷却液体の粘度測定は、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 金属ガラスを用いて検証されている^{11,23-25)}。そこでは、圧子への負荷応力を本実験条件の約 0.5 倍から 4.0 倍としても測定値に変化がないこと、さらには、昇温速度 3.33~6.67 K/s の条件では、約 720 K より高温で測定値に大きな変化がないことから、平衡粘度に近い値が得られている。

本測定で平衡粘度を得るためには、測定時間に追従して、過冷却液体の構造緩和が終了している必要がある。測定には昇温速度 6.67 K/s を用いているため、測定時間条件は 0.15 s/K であり、測定温度での緩和時間 (τ) が 0.15 s よりも小さくなければならない。Zr 基金属ガラスの過冷却液体領域での緩和時間については、種々の報告がある²⁶⁻²⁸⁾。たとえば、Busch らは、緩和時間 (τ) に関係する因子として、昇温速度の逆数 (inverse rate, s/K) を VFT 型の関数で fitting している^{26,27,29)}。その結果、Zr-Cu-Ni-Al 系合金においては、 $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金について、fragility parameter の $D^* = 13.8$ を得ている。そこで、仮に、Busch らが求めた $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金の D^* の値を用いて、本研究で使った合金の緩和時間 (τ) を求め、測定時間条件 (0.15 s/K) との比較をする。Busch ら²⁷⁾ の指摘によると、本研究においては 0.17 K/s の昇温速度で得られた T_g が T_g^* と近く、この T_g を T_g^* として計算に用いた。また、VFT 温度 (T_0) は、 $T_g^*/T_0 \approx 1 + 0.025 D^*$ の関係から見積もり、 τ_0 は報告されている値、 1×10^{-13} s、を用いた^{27,29,30)}。

$Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ 合金においては、 $T_g^* = 615$ K, $T_0 = 457$ K であり、緩和時間 (τ) は、約 680 K で 0.20 s、約 685 K で 0.10 s、約 690 K で 0.05 s と推移する。したがって、約 685 K より高温では緩和時間 (τ) が測定時間条件 (0.15 s/K) より十分に小さくなる。一方、組成は大きく異なるが、 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 合金においては、 $T_g^* = 670$ K, $T_0 = 498$ K であり、緩和時間 (τ) は、約 740 K で 0.20 s、約 745 K で 0.10 s、約 755 K で 0.05 s と推移する。したがって、緩和時間 (τ) が測定時間条件より十分に小さくなる温度は約 745 K より高温となる。この温度は、著者らの粘度測定結果から推定された約 720 K より若干高いが¹¹⁾、主に、組成の異なる $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ 合金で得られた D^* の値を適用して計算したためと思われる。

3. 結果

3.1 T_g , T_x および ΔT_x の合金組成依存性

Fig. 1 に、傾角鑄造法により作製した試料の X 線回折測定の結果を示す。すべての合金で、 $2\theta = 36^\circ \sim 38^\circ$ にブロードな回折ピークを示しており、非晶質相を有することが確認された。また、Zr 含有量の増加に伴い、回折ピークは低角側へわずかにシフトし、半価幅は小さくなる傾向にあった。

Fig. 2 および Fig. 3 に、これら合金の、高純度 Ar 雰囲気下における昇温速度が 0.67 K/s および 6.67 K/s での DSC

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses.

測定結果をそれぞれ示す。両昇温速度条件ともに、すべての合金で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)がみられた。Fig. 2における昇温速度が0.67 K/sでの結果から、 T_g は、Cu, Ni含有量に依存して大きく変化せず、同一Zr含有量の合金内では同様な値を示した。また、 T_g は、Zr含有量の増加に伴い大きく低下し、Zr含有量が55 at%の合金の680 K付近から65 at%の合金の640 K付近まで40 K程度の変化を示した。 T_x は、Zr含有量が55 at%から60 at%の合金にかけては、Cu, Ni含有量に依存して大きく変化せず、770 K付近から750 K付近まで20 K程度低下したが、60 at%から65 at%の合金にかけては、Cu, Ni含有量に依存して大きく変化し、全体的に上昇する傾向を示した。Zr含有量が65 at%の合金においては、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金でピークの約770 Kを示した。結果として、 ΔT_x はZr含有量の増加に伴い拡大し、Zr含有量が55 at%の合金で83~90 K, 60 at%の合金で92~94 K, 65 at%の合金で101~128 Kを示し、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金で最大値を示した。一方、Fig. 3における昇温速度6.67 K/sでの結果では、 T_x の上昇に伴う ΔT_x の大幅な拡大がみられた。 T_g は、0.67 K/sでの結果と比較して全体的に15 K程度高温側に移動し、Cu, Ni含有量には大きく依存せず、同一Zr含有量の合金内で同様な値を示した。Zr含有量の増加に伴い、690 K付近から660 K付近まで30 K程度の比較的大きな低下を示した。 T_x は、昇温

Fig. 2 DSC curves of $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses at a heating rate of 0.67 K/s in Ar atmosphere.

速度の上昇に伴い大きく高温側へ移動しており、Zr含有量の多い合金ほどその程度は顕著であった。Zr含有量が55 at%および60 at%の合金では800 K付近を示したが、65 at%の合金にかけて上昇し、Cu, Ni含有量に依存して、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金でピークの約830 Kを示した。結果として、 ΔT_x はZr含有量の増加に伴い拡大し、Zr含有量が55 at%の合金で108~121 K, 60 at%の合金で121~125 K, 65 at%の合金で136~172 Kを示し、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金で最大値を示した。

3.2 過冷却液体粘度(η)の合金組成依存性

Fig. 4に、昇温速度が6.67 K/sで測定した過冷却液体粘度(η)の温度依存性を示す。Zr含有量の増加に伴い、 T_g は連続的に低下したが、粘度は60 at%の合金を境に大きく低下した。Zr含有量の増加に伴う ΔT_x の拡大とともに、粘度曲線は広い温度範囲で測定が可能であり、最大の ΔT_x を有する $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金では、約690~840 Kの間で、粘度は $10^5 \sim 10^7$ Pa·sの大きな変化を示した。また、粘度曲線は、すべての合金で温度上昇により屈曲しており、高温では傾きが緩やかとなった。これら屈曲が生ずる温度はZr含有量の増加に伴い低下しており、55 at%の合金で約760~770 K, 60 at%の合金で約750~760 K, 65 at%の合金で約740~750 Kであった。このような屈曲が生じる原因には、後述す

Fig. 3 DSC curves of the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses at a heating rate of 6.67 K/s in Ar atmosphere.

Fig. 4 Temperature dependence of the viscosity (η) of the supercooled liquids for the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses at a heating rate of 6.67 K/s.

るように酸化の影響が考えられた。さらに高温側では、Fig. 3 の DSC 測定結果でみられた T_x 付近で粘度が著しく上昇しており、結晶相の析出に伴うものと考えられた²⁴⁾。

Fig. 5 に、760 K までの低温域における過冷却液体粘度 (η) と Zr 含有量との関係を示す。図中のエラーバーは、同

Fig. 5 Viscosity (η) of supercooled liquids of the $Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses as a function of the Zr-content at a heating rate of 6.67 K/s.

一 Zr 含有量の合金の最大値と最小値を示している。粘度は、Zr 含有量の増加に伴い大きく低下し、たとえば、740 K で比較すると、55 at% の合金で 9×10^7 Pa.s 付近、60 at% の合金で 1×10^7 Pa.s 付近、65 at% の合金で 5×10^6 Pa.s 付近を示した。

4. 考 察

4.1 Zr 含有量が 65 at% の合金における巨大な ΔT_x の発見

以上の結果から、 T_g , T_x , ΔT_x や過冷却液体粘度 (η) は、合金組成に依存して大きく変化することが明らかとなった。Fig. 2, Fig. 3 における DSC 測定の結果から、 T_g は Zr 含有量の増加に伴い低下したが、これは、主として、非晶質相における構成原子間の平均結合エネルギーの低下によるものと考えられる。すなわち、Zr は Cu と置換して添加されることから、Zr-Cu 結合が減少して、より結合力の弱い Zr-Zr 結合が増加し、その分、構成原子の拡散が容易化して生じたものと考えられる¹⁵⁾。Zr-Zr 結合が他の結合よりも弱いことは、原子間距離が他より大きいことから予想される³¹⁻³⁴⁾。一方、 T_x は、 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ 合金でピーク値を示すなど、Zr 含有量の増加に伴う平均結合エネルギーの連続的低下によるとはいいがたく、主として、非晶質構造の変化によると推察される。

Fig. 6 に、Zr 含有量が 55~65 at% の合金を、6.67 K/s で 893 K まで昇温した後の X 線回折測定の結果を示す。結晶化後の析出相は、Zr 含有量の増加に伴い大きく変化した。Zr 含有量が 55 at% および 60 at% の合金では主に準安定相の fcc-Zr₂Ni 相を析出していたが、Zr 含有量が 65 at% の合金では主として安定相の bct-Zr₂Cu 相や hcp-Zr₆NiAl₂ 相の析出がみられた³⁵⁻⁴⁰⁾。そこで、結晶化後に、準安定相の Zr₂Ni 相を主に析出する Zr 含有量が 55 at% の合金および、Zr₂Cu 相等の安定相を主に析出する Zr 含有量が 65 at% の合

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses after heating up to 893 K at a heating rate of 6.67 K/s.

金の、結晶化挙動について調べた。

Fig. 7 に、準安定相の Zr_2Ni 相を主に析出する $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の、昇温速度 0.17~6.67 K/s での DSC 測定結果を示す。昇温速度 0.17~0.67 K/s の結果では、結晶化の発熱ピークの右寄りに肩が生じてピークの分離がみられる。このような分離は、昇温速度の上昇に伴い 1.67 K/s 以上で消滅することから、複数の異なる相析出が同時に進行していることが考えられる。0.17 K/s から 6.67 K/s にかけての昇温速度の上昇に伴い、 T_g は約 670 K から約 715 K まで約 45 K 上昇し、 T_x は約 750 K から約 825 K まで約 75 K 上昇した。その結果、 ΔT_x は約 80 K から約 110 K へと約 30 K の拡大を示した。また、結晶化の発熱のピーク温度 (T_p) においては、約 760 K から約 840 K まで約 80 K の上昇を示した。一方、Fig. 8 に、安定相の Zr_2Cu 相を主に析出する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の、昇温速度 0.17~6.67 K/s での DSC 測定結果を示す。Fig. 7 における $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金の結果と比較し、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金では、どの昇温速度においても発熱ピークの分離はみられなかった。また、0.17 K/s から 6.67 K/s にかけての、昇温速度の上昇に伴う T_g , T_x および T_p の上昇は、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金よりも顕著であった。 T_g は約 615 K から約 675 K まで約 60 K 上昇し、 T_x は約 730 K から 840 K まで約 110 K 上昇した。また、 T_p は約 745 K から約 855 K まで約 110 K 上昇した。結果として、 ΔT_x は約 115 K から約 165 K へと約 50 K の拡大を示

Fig. 7 DSC curves of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glasses at heating rates of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s in N_2 atmosphere.

した。これらの結果から、Fig. 6 で示した結晶化後の主析出相の違いに対応して、 T_g , T_x および T_p の昇温速度感受性が大きく異なることが明らかとなった。

Fig. 9 に、Fig. 7 および Fig. 8 の結果におけるキッシンジャープロットを示す^{41,42)}。Zr 含有量が 65 at% の合金ではほとんど直線的な変化を示すが、Zr 含有量が 55 at% の合金では、Fig. 7 における昇温速度の上昇に伴う発熱ピークの分離の消滅に対応して、昇温速度が 1.67 K/s 以上で大きく傾きが低下している。このような変化は、Zr 含有量が 55 at% の合金の T_p が、低い昇温速度では準安定相である Zr_2Ni 相の析出に反映されるが、高い昇温速度では Zr_2Cu 相、 Zr_6NiAl_2 相、 Zr_2Al 相等の安定相の析出に反映されているためと考えられる。たとえば、昇温速度を 1.67 K/s で分割し、0.17~1.67 K/s の低速度側と 1.67~6.67 K/s の高速度側で、それぞれの結晶化の活性化エネルギー (E_c) を求めると、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金では 292 kJ/mol と 153 kJ/mol、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 合金では 292 kJ/mol と 182 kJ/mol となり、高速度側では低速度側の 2 分の 1 程度に小さい値が得られた。一方、安定相の Zr_2Cu 相を主に析出する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金および $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金の、全昇温速度範囲 (0.17~6.67 K/s) での E_c は 160 kJ/mol および 172 kJ/mol であり、Zr 含有量が 55 at% の合金の高速度側での E_c と近い。以上のことから、高速度条件での核生成成長過程が両 Zr 含有量の合金で類似していると示唆される。

Fig. 8 DSC curves of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ bulk metallic glasses at heating rates of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s in N_2 atmosphere.

Fig. 9 Kissinger plots of the $\text{Zr}_{55+x}\text{Cu}_{30-x-y}\text{Ni}_{5+y}\text{Al}_{10}$ ($x=0, 10, y=0, 2, 10$) bulk metallic glasses at heating rates of 0.17, 0.33, 0.67, 1.67, 3.33 and 6.67 K/s.

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスにおける、準安定相の Zr_2Ni 相の析出に伴う E_c は、安定相の Zr_2Cu 相の析出にともなう E_c と比較し、大きいことが知られている^{43,44)}。したがって、Zr 含有量が 55 at% の合金における低速度側での大きな E_c は、準安定相の Zr_2Ni 相の析出に対応していると考えられる。また、同一 Zr 含有量の合金で比較すると、安定相の Zr_2Cu 相を主に析出する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金および $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金の E_c が 160 kJ/mol および 172 kJ/mol

であるのに対して、準安定相の Zr_2Ni 相と安定相の Zr_6NiAl_2 相とを同程度析出する $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_{15}\text{Al}_{10}$ 合金の E_c は 201 kJ/mol と大きいことから、大きな E_c と準安定相の Zr_2Ni 相の析出との関連性が示唆される。

Fig. 9 から明らかであるが、 E_c が小さいほど、 T_p は昇温速度の上昇に伴い大きく高温側に移動している。また、Fig. 7 および Fig. 8 の結果から、昇温速度の上昇に伴う T_p と T_x の上昇は同程度であることから、 T_x は T_p に追従して同様に変化していると考えられる⁴⁵⁾。一方、結晶化後の主析出相の違いにより、 T_g においても昇温速度感受性に違いがみられたが、その差は T_x と比べて小さく、液体構造が変化しても組成依存性への影響はわずかである。したがって、Fig. 2, Fig. 3 の結果においては、Zr 含有量の増加に伴い T_g は低下し、 T_x は E_c の小さい合金で上昇して、結果として、 $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{18}\text{Ni}_7\text{Al}_{10}$ 合金を中心に ΔT_x が拡大したものと考えられる。

合金組成の違いにより、 E_c が大きく変化することは他にも報告されている^{14,46,47)}。 E_c の値については、たとえば $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金において、Liu ら⁴⁸⁾は 230 kJ/mol, Tao ら⁴⁵⁾は 291 kJ/mol, Qiao ら⁴⁹⁾は 308 kJ/mol と報告している。これら報告値の違いは、主として用いた昇温速度によることが示唆される。調べると、Liu らは 0.17, 0.33, 0.67, 1.00, 1.33, 1.67 K/s, Tao らは 0.17, 0.33, 0.50, 0.67 K/s, Qiao らはおよそ最大 0.50 K/s の昇温条件を用いている。ここで Qiao らの条件については、論文中に記載がなく、プロットより概算した T_p の値を用いて本研究の値から推測した。これらの結果は、昇温条件に高速度を含むほど小さい E_c を得ており、本研究でみられた傾向と同様であった。また、本研究で得られた値は、0.17, 0.33, 0.67, 1.67 K/s の昇温条件を用いて 292 kJ/mol であり、同一昇温速度範囲の Liu らの報告値より 2 割ほど大きい。しかしながら、これらの値は昇温速度範囲内での昇温条件数にも影響されると思われる、本研究では 1.00, 1.33 K/s の条件が不足していることが主な要因と考えられる。また、本研究での値は、低速度の昇温条件を用いた Tao らおよび Qiao らの報告値と差は 1 割以下であり、概ね妥当と思われる。

4.2 過冷却液体粘度(η)との関連性について

Fig. 4 でみられた温度上昇に伴う粘度曲線の屈曲は、屈曲温度付近からの試料表面の酸化の影響が示唆される⁴⁶⁾。すなわち、本合金の主成分が酸素との反応性が高い Zr であることから、高温では酸化の影響を避けられず、さらには、Zr 含有量の増加に伴い反応が加速され、屈曲温度の低下を生じたものと考えられる。屈曲が生じる約 740~760 K の温度での ZrO_2 の生成反応の平衡酸素分圧は約 10^{-63} ~ 10^{-61} Pa であり⁵⁰⁾、高純度 He 雰囲気下での高速加熱中においても本合金の酸化反応が十分に進行されたと予想される。たとえば、著者らの $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 合金における研究では、昇温速度 3.33~6.67 K/s で加熱すると、760~780 K 付近から酸化による質量変化が大きくなることが明らかとなっている¹¹⁾。Fig. 5 では、Zr 含有量の増加に伴う粘度の低下が温度上昇により小さくなっているが、これは試料表面の酸化に

影響された可能性がある。しかしながら、この温度領域で酸化の影響があったとしても、Zr 含有量の増加に伴う粘度低下は大きく、過冷却液体の構造に大きな変化が生じているものと思われる。

Fig. 10 に、Fig. 4 における屈曲前(酸化の影響が大きく出る前)の温度領域の粘度に、アレニウス型の式⁵¹⁾を適用して求めた過冷却液体の粘性流動の活性化エネルギー(E_η)を、Zr 含有量に対して示す。 E_η は、Zr 含有量の増加に伴い 55 at% の合金で約 340~400 kJ/mol, 60 at% の合金で約 290~300 kJ/mol, 65 at% の合金で約 280~290 kJ/mol を示し、55 at% に対して 60 at% および 65 at% の合金では小さい値を示した。一方、Fig. 6 にみられる結晶化後の主析出相においては、60 at% と 65 at% の合金間で大きな変化を示し、析出相に応じて結晶化の活性化エネルギー(E_c)にも大きな変化が生じた。したがって、Zr 含有量の増加に伴い、過冷却液体の粘性流動挙動と結晶化挙動はともに 60 at% 付近を境にして大きく変化しており、この付近の Zr 含有量で本合金の過冷却液体の構造が大きく変化することが示唆される⁵²⁾。 E_η の値については、たとえば機械試験において、Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金で 410~428 kJ/mol, Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀ 合金で 375 kJ/mol, Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5} 合金で 196 kJ/mol との報告がある⁵³⁻⁵⁵⁾。これら報告は、測定温度、測定手法、合金組成が異なっており、本研究で得られた値をこれら報告値と厳密に比較することはできない。しかしながら、本研究で得られた値は、報告値の範囲内にあり、報告値と同様に Zr 含有量の増加に伴い低下がみられることから、概ね妥当と思われる。

次に、本合金の液体構造と、粘性流動挙動、結晶化挙動との関連性について検討を加える。一般に、粘性流動の活性化エネルギーは、原子の移動に必要な空孔の形成エネルギーに相当するから⁵⁶⁾、合金組成の連続的な変化に伴ってある組成

を境に大きく変化するとは考えがたい。したがって、本合金の流動挙動が存在する短範囲規則成分により支配されると示唆される⁵⁷⁻⁶⁰⁾。仮に、これら短範囲規則成分が集団として多数存在している場合を考えると、本合金の過冷却液体の流動挙動は、いわゆるサスペンションモデルの機構によって変化することが予想される。まず、このモデルを用いて検討してみる。原子集団が液体の流れにおいて剛体粒子のように挙動し、その量が少ないときにはニュートン流体であるとして、Einstein 型の次式が成立する⁶¹⁻⁶⁴⁾。

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2.5\phi + 7\phi^2 \quad (4)$$

ここで η および η_0 はそれぞれ、原子集団が存在するときおよび存在しない時の粘度であり、 ϕ は原子集団の体積分率である。いま、本研究で用いた合金の η_0 は未知であるから、Zr 含有量が 65 at% の合金の粘度を η_0 と仮定して、55 at% および 60 at% の合金の過冷却液体中における ϕ を求めるとする。その場合、740~760 K の温度で、60 at% の合金では ϕ は 0.3 程度、55 at% の合金では ϕ は 1.0 以上となる。式(4)の適用範囲は、 ϕ が最大 0.1 程度と考えられるので^{65,66)}、本合金の Zr 含有量の増加に伴う粘度の変化は、このモデルでは説明が困難である。そこで、仮に、平均の結合エネルギーが Zr 含有量の増加に伴い低下するというモデルを考える。Zr 含有量の増加に伴い、Zr-Zr の比較的軟質な結合領域が連結してチャンネルが形成されると、原子集団の流動抵抗が大きく低下することが予想される^{57,58)}。本合金液体の流動がこれら原子集団の運動により支配されるとすると、Zr 含有量の増加に伴いある量を境に大きく運動が容易化し、 E_η が大きく低下するものと思われる。一方、このような平均の結合エネルギーの低下は、各構成原子の拡散速度にも影響することが予想される。各原子の拡散速度は、Zr 含有量の増加に伴いある量を境に大きく加速し、それに伴い、結晶化の活性化エネルギー(E_c)や結晶化後の析出相においても、同様な大きな変化が生じたものと考えられる。

5. 結 論

Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al₁₀ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) (at%) の組成を有する金属ガラスを作製し、これら合金の T_g , T_x , ΔT_x および過冷却液体粘度(η)の合金組成依存性について調べた。

(1) Zr 含有量の増加に伴い、 T_g は連続的に低下し、 T_x は Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀ 合金を中心に高い値を示した。結果として、 ΔT_x は Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀ 合金を中心に大きな値を示し、昇温速度が 0.67 K/s の結果では 128 K, 6.67 K/s の結果では 172 K の最大値を示した。

(2) 過冷却液体粘度(η)は、Zr 含有量の増加に伴い大きな低下を示した。たとえば 740 K で比較すると、55 at% の合金で 9×10^7 Pa·s 付近、60 at% の合金で 1×10^7 Pa·s 付近、65 at% の合金で 5×10^6 Pa·s 付近を示した。

以上の結果により、Zr₆₅Cu₁₈Ni₇Al₁₀ 合金は、 T_g および過冷却液体粘度(η)が低く、さらには、昇温速度が 0.67 K/s および 6.67 K/s の条件で最大の ΔT_x を有し、過冷却液体領域での精密加工に最適な組成であることが明らかとなった。

Fig. 10 Activation energies for the viscous flow of supercooled liquid in the Zr_{55+x}Cu_{30-x-y}Ni_{5+y}Al₁₀ ($x=0, 5, 10, y=0, 2, 5, 10$) bulk metallic glasses as a function of Zr-content.

DSC 測定に御協力頂きました, 東北大学金属材料研究所の山本篤史郎 助教(現 宇都宮大学 准教授)に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi and A. Inoue: *J. Alloy. Compd.* **434-435** (2007) 97-101.
- 2) M. Ishida, H. Takeda, N. Nishiyama, K. Kita, Y. Shimizu, Y. Saotome and A. Inoue: *Mater. Sci. Eng. A* **449-451** (2007) 149-154.
- 3) W. Zhang, H. Guo, M. W. Chen, Y. Saotome, C. L. Qin and A. Inoue: *Scr. Mater.* **61** (2009) 744-747.
- 4) K. Takenaka, N. Togashi, N. Nishiyama and A. Inoue: *Intermetallics* **18** (2010) 1969-1972.
- 5) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Togashi, H. Miura, N. Saidoh and A. Inoue: *Intermetallics* **18** (2010) 1983-1987.
- 6) N. Nishiyama, K. Takenaka, N. Saidoh, M. Futamoto, Y. Saotome and A. Inoue: *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) S145-S147.
- 7) Y. Fukuda, Y. Saotome, H. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **52** (2011) 239-242.
- 8) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue and A. Shimokohbe: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C* **65** (1999) 2080-2086.
- 9) Y. Saotome, S. Miwa, T. Zhang and A. Inoue: *J. Mater. Proc. Technol.* **113** (2001) 64-69.
- 10) D. Wang, G. Liao, J. Pan, Z. Tang, L. Liu and T. Shi: *J. Alloy. Compd.* **484** (2009) 118-122.
- 11) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Kikuchi, T. Fukami, Y. Yokoyama, T. Yamamoto, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Sci. Forum* **561-565** (2007) 1271-1274.
- 12) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, M. Nishijima and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48** (2007) 1276-1281.
- 13) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw and A. Inoue: *Acta Mater.* **56** (2008) 6091-6108.
- 14) A. Cai, X. Xiong, Y. Liu, J. H. Li, W. An and Y. Luo: *Mater. Sci. Eng. A* **516** (2009) 100-102.
- 15) T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM* **32** (1991) 1005-1010.
- 16) Y. Yokoyama and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48** (2007) 1282-1287.
- 17) Y. J. Sun, D. D. Qu, Y. J. Huang, K.-D. Liss, X. S. Wei, D. W. Xing and J. Shen: *Acta Mater.* **57** (2009) 1290-1299.
- 18) M. Yamada, T. Mori, T. Yamasaki, Y. Yokoyama and A. Inoue: *Collected Abstracts of the 7th Int. Conf. on BMG*, (2009) p. 64.
- 19) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue and D. H. Kim: *Mater. Sci. Forum* **654-656** (2010) 1046-1049.
- 20) A. Reger-Leonhard, M. Heilmaier and J. Eckert: *Scr. Mater.* **43** (2000) 459-464.
- 21) M. Kunugi, R. Ota and T. Yamane: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* **15** (1966) 45-49.
- 22) A. Watanabe: *J. Ceram. Soc. Japan* **82** (1974) 36-40.
- 23) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **46** (2005) 2746-2750.
- 24) T. Yamasaki, S. Maeda, Y. Yokoyama, D. Okai, T. Fukami, H. M. Kimura and A. Inoue: *Intermetallics* **14** (2006) 1102-1106.
- 25) T. Yamasaki, S. Maeda, T. Fukami, Y. Yokoyama, H. M. Kimura and A. Inoue: *Mater. Trans.* **48** (2007) 1834-1837.
- 26) R. Busch, W. Liu and W. L. Johnson: *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 4134-4140.
- 27) R. Busch, E. Bakke and W. L. Johnson: *Acta Mater.* **46** (1998) 4725-4732.
- 28) L. Hu, X. Bian, W. Wang, G. Liu and Y. Jia: *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13737-13742.
- 29) C. A. Angell: *Science* **267** (1995) 1924-1935.
- 30) A. A. Miller: *Macromolecules* **11** (1978) 859-862.
- 31) A. Lee, G. Etherington and C. N. J. Wagner: *J. Non-Cryst. Solids* **61&62** (1984) 349-354.
- 32) M. Laridjani and J. F. Sadoc: *J. Non-Cryst. Solids* **106** (1988) 42-46.
- 33) N. Mattern, A. Schöp, U. Kühn, J. Acker, O. Khvostikova and J. Eckert: *J. Non-Cryst. Solids* **354** (2008) 1054-1060.
- 34) J. Antonowicz, D. V. Louzguine-Luzgin, A. R. Yavari, K. Georgarakis, M. Stoica, G. Vaughan, E. Matsubara and A. Inoue: *J. Alloy. Compd.* **471** (2009) 70-73.
- 35) Z. Altonian, J. O. Strom-Olsen and J. L. Walter: *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 1566-1571.
- 36) Z. Altonian, E. Batalla and J. O. Strom-Olsen: *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 149-155.
- 37) P. S. Frankwicz, S. Ram and H.-J. Fecht: *Mater. Lett.* **28** (1996) 77-82.
- 38) A. R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue, Walter J. Botta F., G. Vaughan and A. Kvick: *Mater. Sci. Eng. A* **304-306** (2001) 34-38.
- 39) J. Eckert, N. Mattern, M. Zinkevitch and M. Seidel: *Mater. Trans., JIM* **39** (1998) 623-632.
- 40) A. Inoue, D. Kawase, A. P. Tsai, T. Zhang and T. Masumoto: *Mater. Sci. Eng. A* **178** (1994) 255-263.
- 41) H. E. Kissinger: *Anal. Chem.* **29** (1957) 1702-1706.
- 42) S. Sakka: *Garasuhyousitsunokagaku*, (Uchida Rokakuho, Tokyo, 1983) pp. 257-262.
- 43) C. R. Zhou, K. Lu and J. Xu: *Mater. Sci. Forum* **343-346** (2000) 116-122.
- 44) H. R. Wang, Y. L. Gao, G. H. Min, Y. F. Ye, Y. Chen, Z. Q. Shi and X. Y. Teng: *J. Alloy. Compd.* **349** (2003) 140-144.
- 45) P. Tao, Y. Yang, X. Bai, Z. Mu and G. Li: *Adv. Mater. Res.* **146-147** (2011) 560-564.
- 46) Z. Altounian, Tu Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 4755-4760.
- 47) Z. Altounian, Tu Guo-hua and J. O. Strom-Olsen: *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 3111-3116.
- 48) L. Liu, Z. F. Wu and J. Zhang: *J. Alloy. Compd.* **339** (2002) 90-95.
- 49) J. C. Qiao and J. M. Pelletier: *Intermetallics* **19** (2011) 9-18.
- 50) http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php
- 51) E. N. Da C. Andrade: *Nature* **125** (1930) 309-310.
- 52) H. S. Chen: *J. Non-Cryst. Solids* **27** (1978) 257-263.
- 53) M. Heilmaier: *J. Mater. Proc. Technol.* **117** (2001) 374-380.
- 54) T. Rouxel: *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 18450.
- 55) J. Zappel and F. Sommer: *J. Non-Cryst. Solids* **205-207** (1996) 494-499.
- 56) J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids*, (Dover Publications, INC, New York, 1955) p. 200.
- 57) T. Ichitsubo, E. Matsubara, T. Yamamoto, H. S. Chen, N. Nishiyama, J. Saida and K. Anazawa: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 245501.
- 58) M. Yamada, Y. Tanimoto, T. Yamasaki, T. Kikuchi, Y. Yokoyama and A. Inoue: *J. Soc. Mater. Sci., Japan* **59** (2010) 124-129.
- 59) T. Yamasaki and Y. Ogino: *J. Japan Inst. Metals* **53** (1989) 359-366.
- 60) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda and Y. Amemiya: *J. Japan Inst. Metals* **54** (1990) 362-371.
- 61) A. Einstein: *Ann. Phys.* **19** (1906) 289.
- 62) A. Einstein: *Ann. Phys.* **34** (1911) 591.
- 63) Y. Ogino, F. O. Borgmann and M. G. Froberg: *J. Japan Inst. Metals* **37** (1973) 1230-1235.
- 64) T. Yamasaki, T. Shimada and Y. Ogino: *J. Japan Inst. Metals* **56** (1992) 1229-1234.
- 65) S. Okuda: *Soc. Chem. Eng. Jpn.* **25** (1961) 18-24.
- 66) T. Sato: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* **60** (1987) 167-175.