研究論文

Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形挙動に及ぼす貴金属添加の影響

山崎 徹^{1*}, 山田 昌弘², 藤田 和孝³, 加藤 秀実⁴, Do Hyang Kim⁵^{1*} 兵庫県立大学大学院工学研究科材料・放射光工学専攻, 〒671-2280 姫路市書写 2167.² 兵庫県立大学大学院工学研究科, [(現) NTN 株 (株), 〒550-0003 大阪市西区京町堀 1-3-17].³ 宇部工業高等専門学校機械工学科, 〒755-8555 宇部市常盤台 2-14-1.⁴ 東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.⁵ 延世大学校工科大学材料工学科, ソウル 120-74, 大韓民国.

Effects of Noble Metal Additions on Plastic Deformation of Zr-Cu-Ni-Al Based Bulk Metallic Glasses

Tohru YAMASAKI^{1*}, Masahiro YAMADA², Kazutaka FUJITA³, Hidemi KATO⁴ and Do Hyang KIM⁵^{1*}Department of Materials and Synchrotron Radiation Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, 2167 Shosha, Himeji 671-2280, Japan.²Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2280, Japan.

(Present Address: NTN Corporation, 1-3-17 kyomachibori, nishi-ku, Osaka 550-0003, Japan)

³Department of Mechanical Engineering, National Institute of Technology, Ube College, 2-14-1 Tokiwa-dai, Ube 755-8555, Japan.⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980-8577 Japan.⁵Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea.

Received December 22, 2015; Revised February 20, 2016; Accepted March 1, 2016

ABSTRACT

Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses (BMGs) have been limited in practical applications because of their low ductility under tensile and compressive testing conditions. This may be due to the formation of highly localized shear bands during plastic deformation. In this study, effects of Pd, Pt, Au and Ag additions on mechanical properties of Zr-Cu-Ni-Al BMGs have been examined. By the noble metal additions, precipitation of the icosahedral quasicrystal phase (I-phase) in the supercooled liquids was observed. Compression tests were carried out in these BMGs at an initial strain rate of $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at room temperature. Especially, in the case of the Au-addition, large plastic deformation was observed and many shear bands were also observed in wide region of the side-surface of the fractured specimens. This may be due to dynamic precipitations of nanocrystalline particles inside the shear bands during compressive deformation that prevent the propagations of the deformation shear bands.

KEY WORDS

Zr-Cu-Ni-Al alloy, bulk metallic glass, plastic deformation, effects of noble metals

1 緒 言

Zr 基金属ガラスは、高強度、高靱性を有するが加工硬化能がなく、局所的なせん断帯変形により脆性的に破壊する¹⁻³⁾。これは、せん断帯内部で温度上昇が生じて過冷却液体が生成し、粘性流動を生じて変形応力が大きく低下するためと考えられている⁴⁻⁹⁾。一方、Zr 基金属ガラスの塑性変形能に及ぼす合金組成依存性の影響については著者らの研究を含めていくつかの報告があり、Zr 含有量の増加に伴い塑性変形能の大きな改善効果が見出されている¹⁰⁻¹⁶⁾。最近では、65 at.% 以

上の Zr 含有率を有する Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスに、Au をわずかに添加した合金では、過冷却液体からの準結晶相 (I 相) の析出が容易となり、圧縮および引張時の塑性変形能が大きく改善することを明らかにしている¹⁶⁾。この原因として、せん断帯の内部で動的に準結晶等のナノ結晶粒子が析出し、過冷却液体の粘性が上昇して、変形応力の低下を抑制するためと考えた。また、これら Au 添加した Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスに強ひずみ加工処理を施すと、高密度にナノ結晶粒子が分散されたナノ結晶/アモルファス複合組織の形成が可能であることを示している¹⁵⁾。

本研究では、Au, Pd, Pt, Ag 等の各種の貴金属を添加し

* Corresponding author, E-mail: yamasaki@u-hyogo.ac.jp

た Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの圧縮塑性変形挙動をしらべるとともに、せん断帯内部におけるナノ粒子の析出挙動と塑性変形能との関連性について検討した。

2 実験方法

供試材の組成は $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ (以下 Zr55, Zr65 と称す) および $Zr_{65+x}Cu_{17-x}Ni_5Al_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) (以下 Zr65 ~ 68 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ と称す) 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, 長さ $L = 60$ 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。

各金属ガラス試料の構造は X 線回折測定 (リガク社製 RINT2200V, 40 kV-20 mA, Cu-K α 線) により確認した。ガラス転移温度 (T_g) および結晶化開始温度 (T_x) は、示差走査熱量計 (DSC, Perkin-Elmer 社製 DSC8500) により測定した。昇温速度は 40 K/min および 400 K/min とし、Ar 雰囲気中で測定した。これら試料を用いて圧縮試験を常温にて実施した。供試材は、as-cast 材および ($T_g - 100$) K- 5.4 ks 熱処理材とした。なお、熱処理後も、塑性変形中の応力低下が最も少なかった Zr66.5Au₃ 合金については、($T_g - 50$) K- 5.4 ks の熱処理材についても圧縮試験を行った。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、機械加工により形状 $\phi 2$ mm $\times$ L 4 mm の試験片を切り出した。島津製作所社製オートグラフ AG-IS により、初期ひずみ速度 1×10^{-4} /s で圧縮試験を行った。装置治具の剛性は 65 kN/mm であり、ひずみ量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。本方法によって得られた降伏点でのひずみ量は、いずれも 2 % 程度であった。圧縮試験中の試験片の形状変化は、高速度ビデオカメラ (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 で計測した。

透過型電子顕微鏡 (JEOL 社製 JEM-2100) を用いて、圧縮試験後の主せん断帯付近の組織観察を行った。組織観察用試料は、主せん断帯に平行に破面を残すように研磨して作製した。試験片をせん断帯と平行にエメリー紙で研磨して削り出した後、さらに液体窒素で冷却しながら Gatan 社製 PIPS Model-691 で Ar イオン研磨して作製した。

3 実験結果

Fig. 1 に傾角鋳造法により作製した as-cast 状態の Zr55, Zr65, Zr65 ~ 68 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ 合金の X 線回折測定結果を示す。ここでは、 $\phi 8$ mm の円柱状銅製金型を用い、冷却速度が比較的遅い条件下でも、安定してバルク状アモルファス単相合金の作製が可能な合金組成を検討した。アーク溶解した合金液体を鋳造凝固させた後、金型底面から $L = 30$ mm のところで切り出し、その断面を用いて X 線回折測定を行った。貴金属を添加するとアモルファス形成能は低下する傾向にあったが、Zr 含有量が 65.0 at.% および 66.5 at.% では、い

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65+x}Cu_{17-x}Ni_5Al_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs.

ずれの合金もアモルファス相に特有のブロードな X 線回折ピークを示し、バルク状の金属ガラスが作製できた。一方、Zr 含有量を 68 at.% にまで増加させた Zr68Au₃ 合金では、図に示すように、金型底面から $L = 1$ mm 付近まではブロードな X 線回折ピークを有するアモルファス単相の試料が作製できたが、 $L = 1$ mm 以上になると、主に *bct*-Zr₂Cu 相を中心とする結晶相の析出が観察された。

Fig. 2 に、Fig. 1 で示した as-cast の金属ガラス試料の DSC 測定結果を示す。昇温速度は 40 K/min とした。いずれの合金も、明瞭なガラス転移とその後の結晶化発熱ピークが観察された。Zr55 および Zr65 合金では結晶化による 1 つの発熱ピークが観察された。Zr55 合金では T_g は 685 K で、 T_x は 775 K であり、 $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ は 90 K であった。Zr 含有量を増加させた Zr65 合金では、 T_g は 644 K と大きく低温側に移動したが、 T_x は 763 K と低温側への移動は比較的小さく、その結果、 $\Delta T_x = 119$ K となり過冷却液体温度領域は大きく拡大した。

一方、Zr 含有量が 65 at.% で、Pd, Pt, Ag, Au を 3 at.% 添加した合金では、結晶化による発熱ピークは 2 つ以上観察されるようになり、過冷却液体温度領域は大きく縮小した。添加する貴金属元素の種類により、最初に現れる第 1 発熱ピーク温度は 713 K ~ 720 K の範囲で大きな差はなかったが、第 2 発熱ピークの開始温度は異なり、特に Ag 添加材では第 1 および第 2 発熱ピークが大きく重なっていることがわかる。さらに Zr 含有量を増加させた Zr66.5Au₃, Zr68Au₃ 合金では、第 1 発熱ピークは低温側に大きく移動し、その結果として、

Fig. 2 DSC curves of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs at a heating rate of 40 K/min in an Ar atmosphere.

第1および第2発熱ピーク間の温度差は拡大し、両発熱ピークの重なりは認められなくなる。

Fig. 3に、各金属ガラス試料をFig. 2のDSC曲線の第1発熱ピークの頂点温度までDSC加熱炉内で昇温し、直ちに空冷処理した後のX線回折測定結果を示す。図から明らかなように、Zr55合金においては、主にfcc-Zr₂Ni相の析出が同定された。一方、Zr65合金においては、主にbct-Zr₂Cu相とfcc-Zr₂Ni相の析出が同定された。Pd、PtおよびAuを添加したZr65Pd3、Zr65Pt3、Zr65Au3、Zr66.5Au3、Zr68Au3合金では、いずれも準結晶相（I相）のみの析出が同定されたが、Agを添加したZr65Ag3合金では、I相とbct-Zr₂Cu相の2相の析出が認められた。Fig. 2のDSC曲線と比較すると明らかなように、Pd、PtおよびAu添加材では第1発熱ピークと第

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs after heating up to the first exothermic peak temperatures in the DSC curves at a heating rate of 40 K/min in an Ar atmosphere.

2発熱ピークとは分離しており、第1発熱ピークの頂点温度まで加熱を施してもI相のみの析出した。一方、Ag添加材では、第1発熱ピークと第2発熱ピークが重なって出現していることから、I相の析出とともに第2発熱ピークにおけるbct-Zr₂Cu相の析出が認められた。なお、いずれの貴金属添加材においても、Fig. 2に示したDSC測定後の820 K付近まで加熱した試料では、I相は消失し、bct-Zr₂Cu相、fcc-Zr₂Ni相およびhcp-Zr₆NiAl₂相が析出していた。

Fig. 4に、I相を析出させたZr65Pt3金属ガラス合金の透過電子顕微鏡観察結果を示す。観察には、DSC加熱炉内で第1発熱ピークの頂点温度まで加熱した後、直ちに空冷した試料を用いた。Fig. 4(a)に示すように、約50 nm程度のナノ準結晶粒子が高密度に析出しており、図中の電子線回折パターン

Fig. 4 TEM-images of the $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Pt}_3$ BMG after heating up to the first exothermic peak temperature in the DSC curve at a heating rate of 40 K/min in an Ar atmosphere.

Fig. 5 Compressive stress-strain curves of the as-cast specimens of $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65+x}Cu_{17-x}Ni_5Al_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs. Enlarged view of the strain range from 2 % to 8 % is also shown in this figure.

ンから、I相に対応する複数のシャープなデバイリングが観察されるとともに、若干のブロードな回折リングが残留し、I相とアモルファス相の2相混合組織の特徴を示していた。Fig. 4 (b)にI相の析出粒子間部分に注目して、高分解能像(HRTEM 像)を観察した結果を示す。粒子間には格子縞は観察されず、アモルファス相が残留し、I相とアモルファス相の2相混合組織が形成されていることがわかる。

Fig. 5 に、Zr55, Zr65, Zr65~66.5 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ 合金の as-cast 材の圧縮試験結果を示す。Zr55 合金の降伏応力は約 1800 MPa であり破断までの塑性変形ひずみは 2 % 程度と少ない。一方、Zr65 合金および Zr65~66.5 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ 合金においては、いずれも降伏応力は約 1600 MPa に低下したが、塑性変形量は飛躍的に増加した。特に、Zr65 Pt₃, Zr65 Au₃ および Zr66.5Au₃ 合金では、 $\epsilon = 20$ % 付近まで試料は破断分離することがなく試験を終了した。また、Zr65Au₃ および Zr66.5Au₃ 合金では、塑性変形初期から全圧縮ひずみが 5 % 付近に至るまで応力上昇を生じながら変形し、いわゆる加工硬化現象が観察された。その後、塑性変形ひずみの増加とともに緩やかに応力低下を生じた。Zr65, Zr65Pd₃ および Zr65Ag₃ 合金では、塑性変形初期から連続的に応力低下を生じながら変形した。

Fig. 6 に、Zr65, Zr65~66.5 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ 合金を、($T_g - 100$) K で 5.4 ks 熱処理した後、圧縮試験した結果を示す。Zr55 合金では熱処理後に激しい脆化が生じており塑性変形は認められなかったが、Zr65 合金および貴金属添加合金においては、熱処理後も関わらず、いずれの合金も大きな塑性変形を示し、熱処理による脆化が大きく抑制されていた。従来、著者らにより Fe-B-Si 系アモルファス合金^[17,18]や Zr-Cu-Ni 系金属ガラス^[10-15]において、Fe-rich や Zr-rich 側のいわゆる亜共晶組成の合金では熱処理時の脆化が抑制されることを報告しており、Fig. 6 の結果は、これと同様の組成依存性を示しているといえる。

Au を添加した Zr65Au₃ および Zr66.5Au₃ 合金では熱処理後の脆化現象は観察されず、塑性変形初期には加工硬化現象

Fig. 6 Compressive stress-strain curves of the annealed BMG specimens at ($T_g - 100$) K for 5.4 ks. 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 $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG specimens at ($T_g - 100$) K and ($T_g - 50$) K for 5.4 ks. Enlarged view of the strain range from 2 % to 8 % is also shown in this figure.

が認められた。特に、Zr66.5Au₃ 合金においては、塑性変形中の応力低下は as-cast 材に比べて大幅に低減されており、熱処理によって材料強度の改善効果が認められる。一方、熱処理後の Zr65Pd₃, Zr65Ag₃, Zr65Pt₃ 合金では、塑性変形初期の加工硬化現象は認められず、塑性変形の開始後の応力低下は as-cast 材に比べて顕著となり、Zr65 合金と比較すると、熱処理により脆化が生じているといえる。

Fig. 7 に、Zr66.5Au₃ 合金の as-cast 材、($T_g - 100$) K-5.4 ks および ($T_g - 50$) K-5.4 ks 熱処理材の圧縮試験結果を示す。本合金の場合には、熱処理温度を ($T_g - 50$) K まで上昇させても脆化する傾向は認められない。降伏強度の僅かな上昇がみられ、全圧縮ひずみが 5 % 程度までの変形初期では加工硬化現象が認められる。その後の塑性ひずみの増加に伴う応力低下の程度も少なく、むしろ熱処理による材料強度の改善効果が認められる。

4 考 察

以上の結果から、Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの圧縮塑性変形能は、Zr 含有量が 55 at.% から 65 at.% へ増加すると大き

く改善すること, さらに, 貴金属, 特に Au を添加することにより熱処理後の脆化もほぼ完全に防止でき, 塑性変形の初期段階においては加工硬化現象が発現されることから, 実用材料として必要な材料強度特性が実現できることを示した. この原因を検討するために, 先ず, 圧縮試験において, 塑性変形中に見られる主せん断帯の形成挙動と応力低下現象との関係について考察した.

4.1 主せん断帯の発生と構造変化

著者らはこれまでに, Au を添加した Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは, 過冷却液体温度領域において準結晶相 (I 相) を析出し, 過冷却液体粘性を急速に上昇させることを示した. この結果から, 塑性変形中にせん断帯内部に過冷却液体が形成されると, ナノ準結晶粒子の析出が生じて, 過冷却液体粘性が上昇することにより, せん断帯の進展を抑制すると考えた¹⁶⁾.

Fig. 8 に, 高速度ビデオカメラを用いて, Zr65 合金の as-cast 材 (Fig. 8 (a), (b)) と, Zr66.5Au3 合金の ($T_g - 50$) K-5.4 ks 熱処理材 (Fig. 8 (c), (d)) の圧縮試験中の試験片の形状変化を撮影した結果を示す. Zr65 合金では, Fig. 8 (a) に示すように, 全圧縮ひずみ $\varepsilon = 3.8\%$ で, 既に試験片全体を貫通する主せん断帯の形成が認められる. Fig. 8 (b) の $\varepsilon = 5.4\%$ の時では, 主せん断帯による試料表面段差のコントラストが鮮明に観察され, 主せん断帯に沿った変形が観察される. Fig. 5 中に示した応力 - ひずみ線図の拡大図と比較すると,

全圧縮ひずみが $\varepsilon = 2.0\%$ 付近で降伏後, $\varepsilon = 3.0\%$ 付近から応力低下が開始しており, 主せん断帯の形成と応力低下現象の開始が良く一致している.

一方, Zr66.5Au3 熱処理材では, Fig. 8 (c) の $\varepsilon = 5.6\%$ に示すように, 主せん断帯は未だ形成されておらず, 全体としてほぼ均一に変形していた. さらに, Fig. 8 (d) に示すように, $\varepsilon = 12.8\%$ で主せん断帯の形成が観察されるようになった. Fig. 6 の応力 - ひずみ線図の拡大図と比較すると, 本合金は, 全圧縮ひずみが $\varepsilon = 2.0\%$ 付近で降伏後, $\varepsilon = 7.0\%$ 付近まで加工硬化を生じて応力上昇が認められ, その後, わずかに応力低下を生じている. 高速度ビデオカメラによる試験片形状の変化では, $\varepsilon = 7.0\%$ 付近での主せん断帯の形成は, 観察が困難であったが, 全圧縮ひずみが $\varepsilon = 10\%$ 付近に達する付近から徐々に主せん断帯の形成が生じ, Fig. 8 (d) に示すように, $\varepsilon = 12.8\%$ で明瞭に観察されるようになる. 以上の結果から判断して, 両合金ともに, 塑性変形中に観察される応力低下現象の開始は, 試験片全体を貫通する主せん断帯の形成によるものと考えられ, Au 添加により主せん断帯の形成は大きく抑制されているといえる.

Fig. 9 に, as-cast Zr65 材および Zr66.5Au3 熱処理材の, 圧縮試験終了後の試験片側面を走査電子顕微鏡で観察した結果

As-cast Zr65

Ann-Zr66.5Au3

Fig. 8 High-speed video camera images during the compression tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s for the as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG (a), and the annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at ($T_g - 50$) K for 5.4 ks (b).

As-cast Zr65

Ann-Zr66.5Au3

Fig. 9 SEM-micrographs of the as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG (a)~(c), and the annealed $Zr_{66.5}Cu_{15.5}Ni_5Al_{10}Au_3$ BMG at ($T_g - 50$) K (d)~(f) after compression tests at a strain rate of 1×10^{-4} /s.

を示す。両合金ともに、降伏応力は 1600 MPa 程度で大きな違いは認められないが、圧縮試験後の試験片形状は大きく異なる。Fig. 9 (a)~(c) に示すように、as-cast Zr65 材では主せん断帯に沿って試験片は破断分離し、破断面近傍 (b) および破断面から離れた場所 (c) においても、主せん断帯以外のせん断帯の形成はほとんど認められなかった。一方、Fig. 9 (d)~(f) に示す Zr66.5Au3 熱処理材では、主せん断帯に沿って変形しているものの、 $\varepsilon = 20\%$ 付近まで圧縮変形しても試験片の破断分離は生じていない。また、破断面近傍 (e) および破断面から離れた場所 (f) においても、多数のせん断帯の形成が観察され、塑性変形は試験片全域にわたって生じている。このような結果は、最初のせん断帯が発生した時点で、直ちに、そのせん断帯に沿った変形を停止させるような局所的加工硬化の発現が必要であり、これがせん断帯内部に生ずる過冷却液体中のナノ準結晶粒子の析出によるものと推定される。

Fig. 10 に、as-cast Zr65 材の HRTEM 像を示す。電子線回折像においては、アモルファス相に特有のブロードな回折パターンが観察された。Fig. 10 (a) に示すように、全体に均質なアモルファス構造の組織が観察され、Fig. 10 (b) の拡大像においても、均質でランダムな原子配列構造が観察される。図中の枠の範囲からの高速フーリエ変換像 (FFT) を観察しても、明確な規則性を観察することはできない。また、Fig. 11 に、as-cast Zr65 材を圧縮試験した後、主せん断帯に沿って薄膜化処理した試料の HRTEM 像を示す。Fig. 10 と同様に、電子線回折像はアモルファス相に特有のブロードな

回折パターンが観察された。Fig. 11 (a) および (b) に示すように、全体に均質なアモルファス構造の組織が観察され、圧縮試験前の高分解像像 (Fig. 10 (a) および (b)) と比較しても、特に変化は認められない。

Fig. 12 に、Zr66.5Au3 合金を ($T_g - 100$) K-5.4 ks の条件で熱処理した試料の HRTEM 像を示す。Fig. 12 (a) に示すように、 $\phi 2\sim 3$ nm 程度のうすい周期的な明暗のコントラストが HRTEM 像全面に観察され、熱処理による若干の組織変化が生じたと考えられる。しかしながら、観察視野のほぼ全域から撮影した電子線回折像においては、アモルファス相に特有のブロードな回折パターンが観察された。Fig. 12 (b) の拡大像においても、ほぼ均質なアモルファス構造を維持しており、図中の枠の範囲からの高速フーリエ変換像 (FFT) を観察しても、明確な規則性を観察することはできなかった。

Fig. 13 に、Fig. 12 に示した Zr66.5Au3 熱処理材を圧縮試験した後、主せん断帯に沿って平行に薄膜化処理した試料の HRTEM 像を示す。Fig. 13 (a) 中に示すように、電子線回折像はアモルファス相に特有のブロードな回折パターンが観察された。圧縮試験前の HRTEM 像 (Fig. 12 (a)) と比較すると、組織全体に $\phi 2\sim 3$ nm 程度の周期的な明暗のコントラストがより鮮明に観察されるようになり、構造変化が進行していると考えられる。Fig. 13 (b) に、Fig. 13 (a) の HRTEM 像の拡大像を示す。図中の枠からの高速フーリエ変換像 (FFT) から、ブロードな第 1 リング周辺に、矢印で示すように、ドットパターンが観察され、せん断帯の内部もしくはその近傍で、ア

Fig. 10 HRTEM microstructures of as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG specimen. FFT image is also shown in this figure.

Fig. 11 HRTEM microstructures of the as-cast $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ BMG specimen after compression test.

Fig. 12 HRTEM microstructures of the annealed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG specimen at (T_g-100) K for 5.4 ks. FFT images are also shown in this figure.

Fig. 13 HRTEM microstructures of the annealed and compressed $\text{Zr}_{66.5}\text{Cu}_{15.5}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}\text{Au}_3$ BMG specimen at (T_g-100) K for 5.4 ks. FFT image are also shown in this figure.

モルファス相の規則化が進行していると判断される。

Saida らは³⁾, 熱処理中にI相が析出する Zr-Cu-Ni-Pd 系金属ガラス合金を用いて, 引張変形中に発生したせん断帯内部の透過電子顕微鏡観察を実施し, I相とは異なり *fcc*-Zr₂Ni 相の析出を報告している。Fig. 13 に示した本合金系の塑性変形誘起のアモルファス合金中の構造変化に関しては, 未だ, 析出相を同定できるものではないが, このような構造変化がせん断帯内部の過冷却液体粘性を増大させ, せん断帯の進展を抑制しているものと考えられる。

4.2 Au, Pd, Pt, Ag の添加効果の違いについて

上述のように, Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスは, I 相の析出を誘発する Au を微量に添加することにより塑性変形性能が大きく改善できることを示した。しかしながら, 同様に I 相を析出する Pd や Pt を添加しても塑性変形能の改善効果は限定的であり, Ag 添加材については塑性変形能の低下をもたらす。

一般に, アモルファス相中で結晶化が開始すると激しい脆化を生ずるが, I 相は粗大な粒成長を生じにくく, I 相をナノスケールに微細分散析出させることにより金属ガラスの塑性加工性が大きく改善できることが報告されている¹⁹⁾。

Fig. 2 および Fig. 3 の結晶化時の DSC および X 線回折測定結果に示したように, Ag 添加材では, I 相の析出と同時に *bct*-Zr₂Cu 相の析出も生ずることから, 塑性変形中の動的析出過程で脆化を伴っていると推定される。圧縮試験結果において, Ag 添加による塑性変形性能の改善効果が現れないの

Fig. 14 DSC curves of the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$, $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{65+x}\text{Cu}_{17-x}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs at a heating rate of 400 K/min in an Ar atmosphere.

Table 1 DSC parameters of the $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$, $Zr_{65}Cu_{20}Ni_5Al_{10}$ and $Zr_{65-x}Cu_{17-x}Ni_5Al_{10}$ (Pd, Pt, Ag or Au)₃, ($x = 0, 1.5, 3$ at%) BMGs under the heating rates of 40 K/min and 400 K/min in an Ar atmosphere.

[K]

Sample	T_{g-40K}		T_{g-400K}	δT_g^*	T_{x-40K}		T_{x-400K}	δT_x^*	ΔT_{x-40K}^{**}	ΔT_{x-400K}^{**}
Zr55	685	→	699	14	775	→	810	35	90	→ 111
Zr65	644	→	652	8	763	→	823	60	119	→ 171
Zr65Pd3	653	→	680	27	713	→	769	56	60	→ 89
Zr65Pt3	657	→	695	38	713	→	763	50	56	→ 68
Zr65Ag3	645	→	675	31	721	→	769	49	76	→ 94
Zr65Au3	665	→	689	24	715	→	752	37	50	→ 63

$$^* \delta T_g = (T_{g-400K} - T_{g-40K}), \delta T_x = (T_{x-400K} - T_{x-40K})$$

$$^{**} \Delta T_{x-40K} = (T_{x-40K} - T_{g-40K}), \Delta T_{x-400K} = (T_{x-400K} - T_{g-400K})$$

は、この平衡相の同時析出が原因と考えられる。一方、Pd, Pt および Au 添加材においては、Fig. 2 の DSC 曲線から明らかなように、第 1 発熱ピークと第 2 発熱ピークは十分に分離しており、Fig. 3 に示した第 1 発熱ピークまで加熱した試料では、いずれの貴金属添加材も I 相のみが析出していた。それに関わらず、塑性変形性能に関する Au の添加効果は顕著であるが、Pd および Pt の添加効果は限定的であり、特に、熱処理材における改善効果は認められなくなる。

実際の圧縮試験時には、せん断帯内部で発生する過冷却液体は、急速加熱状態で生成すると考えられるため、加熱速度を上昇させて、第 1 発熱ピークと第 2 発熱ピークの重なり状況を検討しなければならない。

Fig. 14 に、Zr55, Zr65, Zr65 (Pd, Pt, Ag or Au)₃ 合金の as-cast 材を 400 K/min の高速昇温条件下で DSC 測定した結果を示す。また、Table 1 に昇温速度 40 K/min と 400 K/min における DSC 測定結果を比較して示した。昇温速度の上昇により Zr55 合金の *fcc*-Zr₂Ni 結晶化開始温度は高温側に 35 K シフトしたが、Zr65 合金の *bct*-Zr₂Cu の結晶化開始温度は高温側に 60 K と大きく移動した。一方、 T_g の高温側へのシフト温度は両合金ともに小さく、その結果として ΔT_x が大きく拡大した。

貴金属添加材である Zr65 (Pd, Pt, Ag)₃ 合金においては、I 相の結晶化開始温度は 49~56 K 大きく上昇したが、Zr65Au₃ 合金の上昇温度は 37 K と貴金属添加材の中では最も小さい。その結果、Zr65Ag₃ 合金では、第 1 および第 2 発熱ピークは、ほぼ全体的に重なってしまい、Zr65Pd₃ 合金および Zr65Pt₃ 合金においても、かなりの割合で重なりが認められる。したがって、これら合金においては、せん断帯内部で動的ナノ粒子の析出が生じた場合、I 相の析出による塑性変形能の改善効果と、*bct*-Zr₂Cu や *fcc*-Zr₂Ni 相等の析出による脆化効果が同時に生じていると考えられた。

一方、Zr65Au₃ 合金では、加熱速度の上昇による第 1 発熱ピークの高温側へのピークシフトは比較的小さく、昇温速度 400 K/min の条件下でも、両発熱ピークは分離して観察される。Fig. 2 の DSC 結果を比較してみると、Zr 含有量を増やした Zr66.5Au₃ 合金においては、両ピークの分離はさらに顕著になると予想される。以上のことから、Au 添加材において

は、せん断帯内部での動的ナノ粒子の析出時に、I 相が優先的に析出し、その他の結晶相の同時析出は困難となって脆化が生じ難くなり、塑性変形性能の改善が認められるものと考えられる。

5 結 言

Au, Pd, Pt, Ag を添加した Zr-Cu-Ni-Al 系金属ガラスの塑性変形挙動をしらべた。これらの貴金属を添加すると過冷却液体温度領域からの準結晶相 (I 相) の析出が観察された。Au を添加した合金においては、圧縮時の塑性変形性能が大きく改善した。この原因として、塑性変形時に生ずる動的なアモルファス相の構造変化やナノ準結晶粒子の析出が、せん断帯内部に生じた過冷却液体の粘度を上昇させ、せん断帯の進行を抑制するためと考えられた。一方、塑性変形性能に及ぼす Pd, Pt, Ag 添加による改善効果は限定的であった。この原因として、I 相の析出による塑性変形能の改善効果と、*bct*-Zr₂Cu や *fcc*-Zr₂Ni 相等の析出による脆化効果が同時に生じているためと考えられた。

文 献

- 1) A. Inoue: "Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys", *Acta Mater.*, **48** (2000) 279-306.
- 2) H. Kato, A. Inoue: "Synthesis and Mechanical Properties of Bulk Amorphous Zr-Al-Ni-Cu Alloys Containing ZrC Particles", *Mater. Trans.*, **38** (1997) 793-800.
- 3) J. Saida, H. Kato, A. D. H. Setyawan, K. Yoshimi, A. Inoue: "Deformation Induced Nanoscale Dynamic Transformation Studies in Zr-Al-Ni-Pd and Zr-Al-Ni-Cu Bulk Metallic Glasses", *Mater. Trans.*, **48** (2007) 1327-1335.
- 4) F. H. D. Torre, D. Klaumuänzer, R. Maab, J. F. Loäffler: "Stick-slip Behavior of Serrated Flow during Inhomogeneous Deformation of Bulk Metallic Glasses", *Acta Mater.*, **58** (2010) 3742-3750.
- 5) S. X. Song, T. G. Nieh: "Direct Measurements of Shear Band Propagation in Metallic Glasses – An Overview", *Intermetallics*, **19** (2011) 1968-1977.
- 6) B. A. Sun, S. Pauly, J. Tan, M. Stoica, W. H. Wang, U. Kuähn, J.

- Eckert: "Serrated Flow and Stick-slip Deformation Dynamics in the Presence of Shear-band Interactions for a Zr-based Metallic Glass", *Acta Mater.*, **60** (2012) 4160-4171.
- 7) H. S. Chen: Appl. "Stored Energy in a Cold - Rolled Metallic Glass", *Phys. Lett.*, **29** (1976) 328-330.
 - 8) C. J. Gilbert, J. W. Ager, V. Schroeder, R. O. Ritchie: "Light Emission during Fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be Bulk Metallic Glass", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999) 3809-3811.
 - 9) H. Tokunaga, J. Koyama, K. Fujita, Y. Yokoyama, T. Yamasaki, A. Inoue: "Mechanisms of Tensile Plastic Deformation in Zr₇₀Ni₁₆Cu₆Al₈ Bulk Metallic Glass", *J. Japan Inst. Metals*, **75** (2011) 569-574.
 - 10) N. Yoshida, K. Fujita, Y. Yokoyama, H. Kimura, A. Inoue: "Effect of Zr Composition and Heat-Treatment on Fracture Toughness in Zr-Cu-Al Bulk Metallic Glass", *J. Japan Inst. Metals*, **71** (2007) 730-735.
 - 11) Y. Yokoyama, T. Yamasaki, P. K. Liaw, A. Inoue: "Study of the Structural Relaxation-induced Embrittlement of Hypoeutectic Zr-Cu-Al Ternary Bulk Glassy Alloys", *Acta Mater.*, **56** (2009) 6091-6108.
 - 12) T. Yamasaki, M. Yamada, T. Mori, T. Kikuchi, Y. Yokoyama, A. Inoue, D. H. Kim: "Viscous Flow Behaviour of Supercooled Liquids and Mechanical Properties in Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses", *Mater. Sci. Forum*, **654-656** (2010) 1046-1049.
 - 13) Y. Yokoyama, H. Tokunaga, A. R. Yavari, M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, A. Inoue: "Viscous Flow in Sliding Shear Band Formed during Tensile Deformation of Hypoeutectic Zr-based Metallic Glass", *Intermetallics*, **19** (2011) 1683-1687.
 - 14) Y. Yokoyama, M. Yamada, T. Mori, H. Tokunaga, T. Sato, T. Shima, M. Nishijima, K. Fujita, T. Yamasaki: "Solid Plasticity and Supercooled-liquid Thermo- plasticity of Zr-Cu-enriched Hypoeutectic Zr-Cu-Ni-Al Cast Glassy Alloys", *Mater. Sci. Eng. A*, **606** (2014) 74-80.
 - 15) M. Yamada, R. Kamizato, T. Yamasaki, H. Adachi, K. Tsuchiya, Y. Yokoyama: "Nanocrystallization of Zr-Cu-Ni-Al-Au Glassy Alloys during Severe Plastic Deformation", *Mater. Sci. Eng.*, **63** (2014) 012167.
 - 16) M. Yamada, T. Yamasaki, K. Fujita, Y. Yokoyama, D. H. Kim, "Effects of Au-Addition on Plastic Deformation Ability of Zr-Cu-Ni-Al Bulk Metallic Glasses", *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **78** (2014), 449-458.
 - 17) T. Yamasaki, Y. Ogino, T. Honda, Y. Amemiya, "Two-stage Temper Embrittlement of Amorphous Fe-B-Si Alloys and Structural Changes Examined by SR-Small Angle X-ray Scattering", *Scripta Metallurgica*, **23** (1989) 1963-1968.
 - 18) T. Yamasaki, K. Morishita, Y. Ogino, "Reversible Annealing Embrittlement of Amorphous Fe₇₇B₁₃Si₁₀ Alloy", *J. Japan Inst. Metals*, **55** (1991) 383-389.
 - 19) J. M. Park, H. J. Chang, K. H. Han, W. T. Kim, D. H. Kim, "Enhancement of plasticity in Ti-rich Ti-Zr-Be-Cu-Ni bulk metallic glasses", *Scripta Materialia*, **53** (2005) 1-6.