Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラスにおける複雑クリープ現象†

山崎 由勝* 高見 英志** 濱崎 亮吾**

Complex Creep Phenomenon in Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ Metallic Glass

by

Yoshikatsu YAMAZAKI*, Eiji TAKAMI* and Ryogo HAMASAKI**

Metallic glass has both metallic (high electrical conductivity) and glassy (thermoplasticity) properties. Therefore, metallic glass is expected to be used in various applications such as precision processing products requiring metallic properties. It is implicitly considered that the mechanical creep is expressed in glassy materials as a result of transition from a glass state to a supercooled liquid state due to thermal glass transition. However, the relationship between thermal glass transition and mechanical creep has not been investigated in detail so far. In this study, creep behaviors were measured by thermomechanical analysis (TMA) in Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ metallic glass, which is a typical alloy system, to obtain creep onset temperatures under various applied tensile stresses and heating rates. As a result, at applied tensile stress of 5 MPa, the creep onset temperature monotonously increased with increasing heating rate and exhibited a kinetic tendency. On the other hand, when the applied tensile stress was 25 MPa or more, the creep onset temperature temporarily decreased with an increase in the heating rate and turned to increase. This is a non-kinetic tendency different from that of thermal glass transition. It is presumed that in the creep process of metallic glass, in addition to the creep process due to thermal glass transition, another process suppressing creep is competing.

Key words:

Metallic glass, Amorphous alloy, Creep, Glass transition

1 緒 言

ガラス材料を加熱した際、ガラス状態から過冷却液体状態への遷移、つまりガラス転移が生じる。ガラス転移によってガラス材料は流動性を持つようになり、成形性は格段に向上する。樹脂成形に代表されるように、粘性流動を利用してガラス材料は様々な形状に加工され、多くの製品に用いられているのは言うまでもない。一方で、金属ガラスはガラス材料の中で最も発見が遅く、産業的に盛り上がり始めたのは2000年頃とごく最近である¹⁾。

金属ガラスは加熱時にガラス特有の粘性流動性を示すと共に、電気伝導性や金属光沢といった金属特有の性質を併せ持つ材料である。従って、金属の性質を必要とする精密加工品など、様々な応用が期待されている。既にマイクロギアなどが試作され²⁾、最近ではX線・中性子線Talbot干渉計用の回折格子にも応用されており³⁾⁴⁾、金属ガラスの実用化への動きは年々活発になってきている。しかし、金属ガラスの過冷却液体領域における熱的安定性は、樹脂や酸化ガラスなど他のガラス材料と比べると格段に低い。金属ガラスはその名の通り、金属元素を主成分とする材料であり、金属結合からそのガラス構造が形成されている。金属結合は共有結合など他の結合種と比べて結合力が弱く、熱的安定性の向上は本質的に困

難であると予測される。従って、金属ガラスを粘性流動加工する際には、加工条件の最適化が必要であり、粘性流動特性の把握は重要な課題となっている。金属ガラスを含むガラス材料におけるクリープの発現は、熱的ガラス転移によりガラス状態から過冷却液体状態へ遷移した結果であると考えられているが、熱的ガラス転移とクリープの関係性はこれまで詳細に検討されておらず、熱的ガラス転移現象の機構についても十分に明らかにされていないのが現状である。そこで本研究では、代表的な金属ガラスであるZr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ (at.%) 合金¹⁾²⁾を用いて、定応力・定加熱速度下でのクリープ開始温度を測定し、金属ガラスのクリープ機構について検討する。

2 実験方法

試料作製にはアーク溶解装置および単ロール式液体急冷装置を用いた。アーク溶解装置でZr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ (at.%)の母合金を作製した後、単ロール式液体急冷装置でリボン形状の試料を得た。相の同定にはX線回折測定(線源: Cu-Kα)を用い、得られた急冷合金がアモルファス单相であることを確認した。更に、示差走査熱量測定装置(Differential Scanning Calorimetry, DSC)にてガラス転移の測定を行うことで、作製したアモルファス合金がガラス

† 原稿受理 平成30年8月22日 Received Aug. 22, 2018 ©2019 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 宇部工業高等専門学校 機械工学科 〒755-8555 宇部市常盤台

National Institute of Technology, Ube College, Department of Mechanical Engineering, Tokiwadai, Ube 755-8555

** 宇部工業高等専門学校 機械工学科 学生 〒755-8555 宇部市常盤台

National Institute of Technology, Ube College, Department of Mechanical Engineering, Graduate student, Tokiwadai, Ube, 755-8555

としての性質を有しているかを確認した。作製した Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 金属ガラスのクリープ測定には、熱機械分析装置 (Thermomechanical Analyzer, TMA) を用いた。定引張応力下で定速加熱を行い、試料の伸び量を測定することでクリープ開始温度を決定した。印加引張応力は 5, 25, 50, 75 MPa とし、加熱速度は 5, 10, 20, 40 K/min とし、計 16 通りの条件でクリープ測定を行った。

3 クリープ開始温度の加熱速度依存性

Fig. 1 に印加引張応力 5 MPa、加熱速度 5 K/min での引張ひずみ量の温度依存性を示す。ある温度を境に急激にひずみ量が増大し、クリープが生じていることが分かる。このとき、クリープ開始温度を図に示すように外挿線の交点として定義した。他の引張応力・加熱速度においても明瞭なクリープ現象が観測され、同様にクリープ開始温度を得た。Table 1 に様々な引張応力および加熱速度でのクリープ開始温度および熱的ガラス転移温度を示す。各クリープ開始温度は DSC により観測される熱的ガラス転移温度と比較して 3~8% 程度高い値を示した。これはクリープ現象が熱的ガラス転移の発現と同時に生じるのではなく、熱的ガラス転移の発現から僅かに遅れて生じる現象ではあることを示している。また、熱的ガラス転移温度は加熱速度の増加と共に単調に増加することが知られており⁵⁾、クリープ現象が熱的ガラス転移と密接に関係しているならば、加熱速度の増加でクリープ開始温度は同様に増加する傾向、つまり速度論的な傾向を示すはずである。Fig. 2 にクリープ開始温度の加熱速度依存性を示す。引張応力 5 MPa においては、加熱速度の増加に伴いクリープ開始温度は単調に増加している。これは DSC により測定された熱的ガラス転移温度の加熱速度依存性の傾向と定性的に一致する⁵⁾。一方で、引張応力 25 MPa 以上では、加熱速度の増加に伴いクリープ開始温度は一旦減少した後に増加に転じており、熱的ガラス転移温度の加熱速度依存性の傾向と一致しない。

Fig. 1 Temperature dependence of tensile strain of Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ metallic glass at applied tensile stress of 5 MPa and heating rate of 5 K/min.

Table 1 Creep onset temperature at each tensile stress and heating rate.

	Applied tensile stress	Heating rate				Ref.
		5 K/min	10 K/min	20 K/min	40 K/min	
Thermal glass transition (K)	-	661	671	685	700	5)
Creep onset temperature (K)	5 MPa	688	697	710	753	
	25 MPa	730	719	725	733	
	50 MPa	714	714	715	730	
	75 MPa	710	708	709	724

Fig. 2 Heating rate dependence of creep onset temperature.

4 クリープ過程の活性化エネルギーと活性化体積

クリープ過程と熱的ガラス転移の性質をより詳細に比較するために、Kissinger の式 $\ln(T_{\text{creep}}^2/\beta) = Q_a / (RT_{\text{creep}}) + C$ ⁶⁾ を用いて引張応力 5 MPa におけるクリープ開始過程の活性化エネルギーを算出した。ここで、 T_{creep} はクリープ開始温度、 β は加熱速度、 Q_a は見掛けの活性化エネルギー、 R は気体定数、 C は定数を表している。Kissinger の式は速度論的な過程における活性化エネルギーが算出可能であり、熱的ガラス転移にも適用可能であることが報告されている⁷⁾。本研究では、クリープ過程にも同様に適用可能であると仮定して解析を行った。Fig. 3 に Kissinger plot を示す。フィッティングの結果、引張応力 5 MPa におけるクリープ開始過程の活性化エネルギーは 168 kJ/mol と求まった。同組成における熱的ガラス転移の活性化エネルギーは 191 kJ/mol と報告されており⁵⁾、概ね近い値であると言える。見掛けの活性化エネルギーは $Q_a = Q_t - \sigma V$ で記述でき⁸⁾、DSC により測定された熱的ガラス転移が印加応力 0 MPa におけるクリープ開始過程の活性化エネルギーと同等だと仮定すれば、クリープ過程の活性化体積が導出できる。ここで、 Q_a は見掛けの活性化エネルギー、 Q_t は真の活性化エネルギー、 σ は印加引張応力、 V は活性化体積を表している。計算の結果、引張応力 5 MPa におけるクリープ過程の活性化体積は $4.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ と求まった。Zr₅₅Cu₃₀Ni₅Al₁₀ 合金のモル体積が各元素のモル体積⁹⁾ の濃度平均と近似的に正しいと仮定すれば、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ と計算され、クリープ過程の活性化領域には 412

個の原子が関与しているという結果が得られる。熱的ガラス転移の活性化領域には数百個程度の原子又は分子が関与していることが実験的に示されており¹⁰⁾, その結果と概ね一致する。従って, 引張応力 5 MPa におけるクリープ過程は熱的ガラス転移と密接に関係していると結論付けられる。引張応力 25 MPa 以上では, 加熱速度の増加に伴いクリープ開始温度は一旦減少した後に増加に転じていることから, 熱的ガラス転移に起因するクリープ現象の他に, クリープ現象を抑制する別の現象が競合していると推測されるが, この詳細については今後の研究課題と言える。

Fig. 3 Kissinger plot at applied tensile stress of 5 MPa.

5 結 言

代表的な合金系である $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 金属ガラスを用いて, TMA によりクリープ挙動を測定し, 様々な印加引張応力および加熱速度下でのクリープ開始温度を得た。その結果, 印加引張応力 5 MPa において, クリープ開始温度は加熱速度の増加に伴い単調に増加し, 速度論的な傾向を示した。これは DSC により測定された熱的ガラス転移の特徴と定性的に一致する。更に, Kissinger の式により, 印加引張応力 5 MPa におけるクリープ開始過程の活性化エネルギーは 168 kJ/mol と求まり, 活性化領域には約 400 個の原子が関与していることが解析的に示唆された。このような特徴は熱的ガラス転移と類似しており, 印加引張応力 5 MPa におけるクリープ過程は, 熱的ガラス転移と密接に関係していると考えられる。

一方, 印加引張応力 25 MPa 以上では, 加熱速度の増加に伴いクリープ開始温度は一旦減少した後に増加に転じており, 熱的ガラス転移の特徴とは異なる非速度論的な傾向を示した。これは, 熱的ガラス転移に起因するクリープ現象の他に, クリープ現象を抑制する別の現象が競合している結果だと推測される。

本研究は, (独)日本学術振興会 (JSPS) の科学研究費補助金, 基盤研究(C), 「非アフィン熱歪み現象を用いた金属ガラスにおける構造不均一性の解明」(研究課題番号: 17K06779) により行われた成果である。

参 考 文 献

- 1) A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Materialia*, Vol.48, Issue 1, pp.279-306 (2010).
- 2) C. Suryanarayana and A. Inoue, "Bulk metallic glasses", pp.487-489 (2010) CRC Press.
- 3) W. Yashiro, D. Noda, T. Hattori, K. Hayashi, A. Momose and H. Kato, "A metallic glass grating for x-ray grating interferometers fabricated by imprinting", *Applied Physics Express*, Vol.7, No.3, pp.032501-1-032501-3 (2014).
- 4) M. Sadeghilaridjani, K. Kato, T. Shinohara, W. Yashiro, A. Momose and H. Kato, "High aspect ratio grating by isochronal imprinting of less viscous workable Gd-based metallic glass for neutron phase imaging", *Intermetallics*, Vol.78, pp.55-63 (2016).
- 5) V. Keryvin, M. L. Vaillant, T. Rouxel, M. Huger, T. Gloriant and Y. Kawamura, "Thermal stability and crystallisation of a $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass studied by in situ ultrasonic echography", *Intermetallics*, Vol.10, Issues11-12, pp.1289-1296 (2002).
- 6) H. E. Kissinger, "Reaction kinetics in differential thermal analysis", *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 11, pp.1702-1706 (1957).
- 7) N. Mehta and A. Kumar, "Applicability of Kissinger's relation in the determination of activation energy of glass transition process", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 7, No. 3, pp.1473-1478 (2005).
- 8) M. Koiwa, H. Nakajima, "Zairyo ni okeru kakusan", p.65 (2009) uchida rokakuho.
- 9) Molar volume for the elements, <http://periodictable.com/>
- 10) E. Hempel, G. Hempel, A. Hensel, C. Schick and E. Donth, "Characteristic length of dynamic glass transition near T_g for a wide assortment of glass-forming substances", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No.11, pp.2460-2466 (2000).