

称号及び氏名	博士（工学） 小島 淳平
学位授与の日付	2010年3月31日
論文名	「Fundamental research on materials processes giving plasticity in bulk metallic glasses (バルク金属ガラスに塑性変形能を付与する材料プロセスに関する基礎研究)」
論文審査委員	主査 東 健司 副査 高杉 隆幸 副査 沼倉 宏 副査 瀧川 順庸

論文要旨

1988年以降、超急凝固プロセスによって生成されるアモルファス金属とは異なり、溶融状態から徐冷速度で冷却しても結晶化することなく液体構造に類似した原子構造を凍結固化できる多成分合金系非晶質合金が多数発見されてきた。これら合金は、非晶質構造を保持したまま数 mm 以上のバルク形状材が作製可能であり、また加熱時に明瞭なガラス遷移と過冷却液体領域を示すことからバルク金属ガラス (Bulk Metallic Glasses ; BMG) と呼ばれ、従来の結晶金属材料にはない有用な特性を示すことから、学術分野のみならず工業分野からも大きな注目を集めている材料である。

近年、精力的な BMG の合金組成探索および作製プロセスの最適化が行われてきた結果、特定の合金組成において、数十 mm のバルク材の作製が可能になってきた。今後、BMG 素材の産業界での応用をさらに促進するためには、従前の casting プロセスによる部材・部品の製造に加え、BMG の casting 素材を出発材とした加工熱処理を適用した素形材化プロセスを考案、構築することが必要である。BMG の多くは、高い室温強度を示すが、他方、弾性変形直後に単一のせん断帯の形成とその急速進展によりほとんど塑性変形を示すことなく破壊する。また、多くの場合、BMG は温度上昇に伴う構造緩和や結晶化によって著しく脆化することが報告されている。大型の BMG casting 素材が製造され

る状況になっても、こうした理由により、大型の BMG 鋳造素材を出発材とした素形材化は実現されていない。さらに、BMG を鋳造まま材で使用する場合においても、室温での塑性変形能が必ずしも充分ではないことは、BMG の工業的な応用展開を阻む要因のひとつになっている。そこで、本研究では、BMG 素材を用いて作製された部材、部品などの信頼性の確保、さらには BMG の素形材化プロセスの構築を目指して、BMG の変形特性や破壊挙動を調査し、BMG の塑性変形の支配因子を明らかにすることを目的とした。

第 1 章では、BMG の変形と破壊および構造に関する文献を調査し、BMG の塑性変形に関して、現状で理解されている点および問題点を抽出することで本研究の課題を絞り込んだ。その結果、本論文では、BMG の塑性変形の支配因子として、自由体積、結晶相、せん断帯という BMG 特有の不均一性に注目し、それらと塑性変形能との関係を明らかにすることを重要課題とした。

第 2 章では、BMG の塑性変形能の巨視的な支配因子であるせん断帯の発生源として注目されている材料中に内在する自由体積と塑性変形能との関係について調査した。まず、構造緩和現象を利用して自由体積の割合を変化させた $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 組成の BMG を作製し、室温で圧縮変形試験を実施した。自由体積の変化量は熱分析結果を併用して密度測定より定量化した。その結果、内在する自由体積の増加とともに塑性変形能が向上することを確認した。また、塑性ひずみ量と自由体積の変化量の定量的関係から、BMG が塑性変形するために必要な臨界自由体積の存在を示唆することができた。さらに、この成果を BMG の局所原子構造および構造緩和に伴う原子構造変化に関する過去の知見と照らし合わせて考察した結果、BMG の塑性変形能は局所原子構造の変化に伴う自由体積の変化と関係していることを明らかにした。本調査によって、BMG における塑性変形能と自由体積との基本的関係を定量的に初めて明らかにした。

第 3 章では、BMG の室温での塑性変形能に有効か否かが従来から議論されてきた結晶相の存在に注目し、塑性変形能に及ぼす結晶化度の影響を体系的に調査した。まず、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 組成の BMG に過冷却液体領域で等温熱処理を施すことで結晶化度 (21、45、72%) が異なる試料を作製した。各試料を室温で圧縮試験した結果、結晶化度 21% の試料では、結晶化していない鋳造まま材に比べ、強度および塑性の向上を確認した。一方、結晶化度 45% 以上の試料では、両者とも大幅に減少した。各試料の微細組織を観察した結果、結晶化度 21% の試料では、結晶相は分離して、かつ均一に分散していたが、結晶化度 45% 以上の試料では、結晶相が隣接し、結晶相同士の間が確認された。また、熱分析結果より、一部結晶化した BMG の残存アモルファス相中には自由体積が既に存在していないことを確認した。圧縮試験後の破面および表面観察結果より、結晶化度が

小さい場合、即ち結晶相がそれぞれ均一に分散して存在し、結晶相同士の連結が見られない場合には、残存アモルファス相中に自由体積が存在しなくても、結晶相の存在がせん断帯の局所的発生やその進展を阻害することで、強度、塑性ともに改善されることを明らかにした。他方、結晶化度 45%以上の試料では結晶相の粒内および粒界破壊に起因した脆性的破面が観察された。それ故、結晶相の存在比率が増加し、結晶相同士の連結が起こる状況では、結晶相の粒界あるいは粒内での微小き裂を起点とした急速破壊により強度、塑性ともに顕著に低下すると結論付けられた。

第 4 章では、BMG 素材に予め導入したせん断帯（予備せん断帯）とその導入方向が BMG の室温での塑性変形能に及ぼす影響を検討した。まず、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 組成の BMG 板材に冷間圧延を施すことで予備せん断帯を導入した圧延板を作成し、さらに、この圧延板より圧縮負荷方向と予備せん断帯の導入方向との角度が異なる 5 種類の圧縮試験片を採取した。室温での圧縮試験を行った結果、圧縮負荷方向と予備せん断帯の導入方向との角度が特定の角度（32 度）の場合、 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 組成の BMG では世界最大の 30 %以上の塑性ひずみを達成することができた。変形後の試験片表面を観察した結果、巨大塑性ひずみを示した試験片では、多数の予備せん断帯が活発に活動し、すべり変形している様子が観察された。また、予備せん断帯同士が共同して相互にすべると同時に、予備せん断帯間に新たにせん断帯が形成され、それらが相互にすべりながら、かつ予備せん断帯とも相互作用している様子が認められた。さらに、降伏前の弾性変形領域内で圧縮試験を中断し、試験片表面を観察した結果、既に予備せん断帯が活動していることが確認された。他方、塑性ひずみが得られなかった場合では、共同した予備せん断帯の活動は確認できなかった。以上のことから、大幅に塑性変形能が改善された理由は、予備せん断帯が降伏前から活動することで、通常の BMG で見られる局所的な応力集中に伴う単一せん断帯での破壊が回避され、降伏後も多数の予備せん断帯が共同的に活動し続けることができたためと考えられた。以上の結果から、予備せん断帯の存在は室温での変形挙動に影響を与えることが確認でき、さらに予備せん断帯の導入方向を最適化することで BMG の室温での塑性変形能を飛躍的に改善できる可能性を明示した。

前章まで、BMG 特有の不均一性、即ち自由体積、結晶相、せん断帯に注目して、これらが BMG の室温での塑性変形能に及ぼす影響を明らかにしてきた。その結果、BMG に塑性変形能を付与するためには、①特定の臨界値以上の自由体積が内在すること、②結晶相は結晶相同士が隣接しないで分離して均一分散していること、③降伏後も多数のせん断帯が相互作用して活動し、かつ共同して相互すべりできる微視的構造を有すること、などが必要であることを明らかにした。第 5 章では、これらの必要条件を同時に達成できる可能性を有する材料プロセスのひとつである摩擦攪拌プロセスを

Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 組成の BMG に適用し、室温での圧縮試験を行うことで、その塑性変形能付与の正否を検討した。摩擦攪拌プロセスは、先端に突起物のあるツールを回転させながら材料に押し込み、摩擦熱によって軟化した材料を攪拌する強ひずみ加工プロセスのひとつである。近年、本プロセスは産業界で一部実用化され始めており、またその新規の応用に関する学術的研究が盛んに行われている材料プロセスである。本研究では、摩擦攪拌プロセスを Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 組成の BMG に施し、適用した素材の室温での変形挙動を調査した。その結果、室温での塑性変形能をほとんど示さない Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ 組成の BMG において、3.0%の塑性ひずみを得ることができた。この結果は、摩擦攪拌プロセスが BMG の室温での塑性変形能を付与できる材料プロセスであることを示すものである。摩擦攪拌プロセスを施した素材の微細組織を観察した結果、アモルファス相から成るバンド状組織（微小せん断帯）と、その境界に沿ってナノ結晶相が析出している特異な微細組織を有していることが分かった。また、同組成の BMG を等温熱処理によって同程度結晶化させた素材を作成し、その室温での圧縮試験と自由体積の存在の有無を検討した。その結果、等温熱処理した素材は室温での塑性ひずみを示さず、また自由体積の存在を確認することができなかったが、摩擦攪拌プロセスを施した素材は、鑄造まま材の BMG と同程度の自由体積を内在していることが分かった。以上の結果より、摩擦攪拌プロセスを施した素材が室温での塑性ひずみを示した理由として、自由体積を消失せずにナノ結晶相を分散することができ、多くのせん断帯の生成核と成り得る不均一構造であるバンド状組織（微小せん断帯）が形成されていることなどが考えられた。最後に、BMG の塑性変形の支配因子として、自由体積、結晶相、せん断帯という BMG 特有の不均一性に注目し、それらと塑性変形能との関係を体系的、総合的に明らかにすることができた。

第 6 章では、本研究で得られた主要な成果を総括した。

審査結果の要旨

バルク金属ガラスは、アモルファス構造を保持したまま大型部材が作製でき、結晶性合金では得られない優れた特性を有している。今後、バルク金属ガラスの産業界での応用をさらに促進するためには、材料形状付与と機械的特性の改善を目的とした鑄造材の素形材化プロセスの構築が必要不可欠である。しかしながら、室温での変形において塑性変形をほとんど示さないため、未だバルク金属ガラスの素形材化は達成されていない。それ故、バルク金属ガラスの室温での塑性変形メカニズムの解明および室温での塑性変

形能の改善は、バルク金属ガラスの学術分野と産業界における重要課題のひとつとなっている。本研究では、バルク金属ガラスにおける室温での塑性変形能を付与するための基礎研究を実施し、以下に述べるような研究成果を得ている。

- ① バルク金属ガラスの塑性変形能を支配する因子として、過去の文献を体系的に整理することで、原子構造中に内在する自由体積、巨視的な変形を担うせん断帯、結晶相の存在の三点に絞り込むことができた。
- ② 上記の三点に着目し、これら支配因子と室温での塑性変形能の関係を調査した結果、バルク金属ガラスが室温において塑性変形できる必要条件として、材料中に内在する自由体積が一定量以上必要であること、せん断帯の共同的な活動と相互作用が発生すること、ナノスケールの結晶相が均一分散すること、などを明らかにした。
- ③ これら必要条件を同時に備えた微細組織を得るため、新規な材料プロセスの最適化を検討した結果、これらの条件を満足するバルク金属ガラス素材の創成に成功し、このバルク金属ガラスにおいて室温での塑性変形能を大きく改善することができた。
- ④ 最後に、バルク金属ガラスの塑性変形能を支配する因子を特定し、それら支配因子と室温での塑性変形能との関係を体系的、総合的に明らかにし、バルク金属ガラスの室温での変形機構の本質的理解に大きく貢献することができた。さらに、バルク金属ガラスに室温での塑性変形能を付与する材料プロセスと各プロセスにおける塑性付与のための最適条件を見出すことができた。

本研究成果は、バルク金属ガラスの総合的な素形材化プロセスを将来的に構築するための基本指針となるものであり、工業的にも大いに期待できる有益な知見であり、材料技術の一層の高度化に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。