

大阪大学 黒田敏雄、池内建二、○島田雅博  
 東北大学 木村久道、井上明久

## Relation between Oxidation and Crystallization Behavior for Zr-based Metallic Glass.

Toshio Kuroda\*, Kenji Ikeuchi\*, ○Masahiro Shimada\*  
 Osaka University\*

### 1. 緒言

Zr 基金属ガラスは高強度、耐食性など優れた特性を持つアモルファス非晶質材料であるが、ガラス遷移温度以上に加熱されると、結晶化を起し優れた特性が消失する。

製造時に注意が払われ作製された金属ガラスを溶接する場合、抵抗溶接はじめ種々の溶接法では雰囲気真空あるいは不活性ガス中で行うが、微量の酸素などの存在が接合界面において金属ガラスとの酸化が生じる<sup>1)5)</sup>。そのため溶接後の冷却中に結晶化が助長されると考えられる。

そこで本研究では Zr 基金属ガラスを大気中、703K から 743K の種々の温度で加熱し、表面における酸化現象と結晶化挙動の関係を X 線回折、硬さ測定などにより詳細に検討したものである。

### 2. 実験方法

金属ガラスは Zr 基金属ガラス  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  を用いた。ガラス遷移温度  $T_g$  と結晶化温度  $T_x$  はそれぞれ 683K、

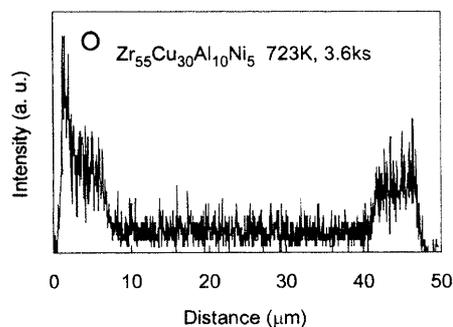
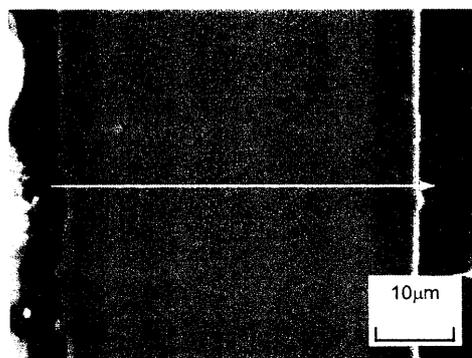


Fig.1 Cross section and EDX profile of the Zr-based metallic glass heated at 723K for 3.6ks in air.

767K である。マッフル炉を用いてガラス遷移温度と結晶化温度の間の 703 K から 743 K の範囲で大気中、熱処理を行った。所定の温度まで加熱された炉に試料を入れ、0.3 ks から 3.6 ks 保持した後に水冷を行った。比較のため Zr 金属を 773K で 0.3 ks から 3.6 ks 保持した後、水冷を行った。熱処理後、X 線回折による相同定を行った。

### 3. 実験結果

Fig.1 は Zr 基金属ガラスを大気中 723K で 3.6ks 加熱処理した試料の断面組織と酸素分布結果を示す。試料の両表面から 6.5μm は試料内部に比べて黒い灰色を呈しており、酸素分析結果でも試料表面から 6.5μm に渡って酸素を大

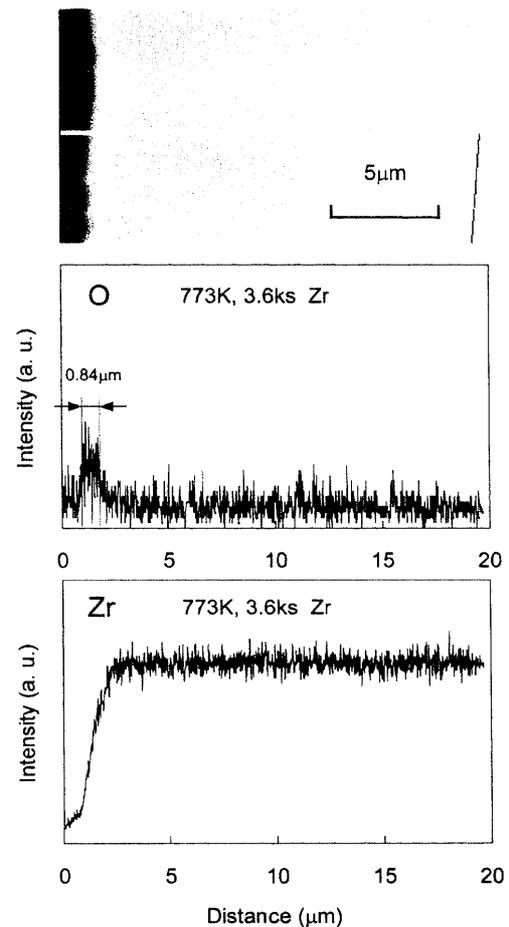


Fig.2 Cross section and EDX profiles of the Zr metal heated at 773K for 3.6ks in air.

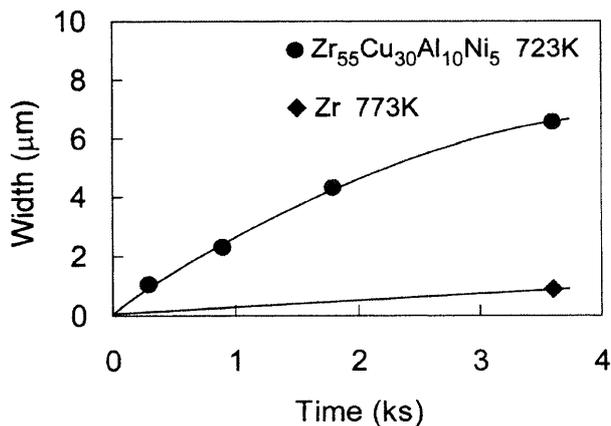


Fig. 3 Change in thickness of the oxidation layer of Zr-based metallic glass at 723 K and Zr metal at 773K.

量に含む酸化層が形成されている。

Fig.2 は Zr 金属を 773K で 3.6ks 大気中加熱した試料の断面組織と酸素および Zr の濃度分布を示す。表面近傍の薄い酸化層は Zr 金属の場合は大気中で加熱してもわずか 1μm 以下であった。したがって Zr 金属の場合は酸素が侵入しにくいことが分かる。

Fig.3 は 723 K で 0.3 ks から 3.6 ks 保持した金属ガラスの酸化皮膜の厚さと 773K で 3.6 ks 保持した Zr 金属の酸化層の厚さの変化を示す。金属ガラスの酸化皮膜の厚さは 3.6 ks 保持した状態で 6.5 μm であった。一方、Zr 金属の酸化皮膜の厚さは 3.6ks 保持した状態で 0.9 μm であり、金属ガラスを 723 K で 0.3 ks 保持して得られた酸化皮膜の厚さより僅かに薄かった。このことから Zr 基金属ガラスは Cu、Al、Ni を添加しているため、Zr 金属に比してはるかに酸化しやすいことが判明した。

Fig.4 は Zr 基金属ガラスを大気中 703K で 3.6ks 加熱処理した場合の試料中心部の X 線回折結果を示す。非晶質を示すハローパターンが確認された。

Fig.5 はその試料表面近傍の酸化層における X 線回折結果を示す。表面側では酸化皮膜や結晶化による NiZr<sub>2</sub>、Al<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub> のピークが確認され、結晶化が生じていることが判明した。なお酸化層における Zr 金属の酸化皮膜はほとんどが単斜晶(m)の結晶構造を持つ ZrO<sub>2</sub> であったが、金属ガラスの酸化皮膜はほとんどが正方晶(t)の結晶構造を持つ ZrO<sub>2</sub> であった。金属ガラスは Zr の他に Cu、Al、Ni を添加しているため、従来では 1373K で安定な正方晶の結晶構造が 773K 以下で得られたものと考えられる。723K, 743K の熱処理でも同様の実験結果が得られた。

#### 4. 結論

Zr 基金属ガラスは Zr 金属に比べて酸化しやすいために、表面側では金属ガラス中の Zr が酸素と結合することにより、金属ガラスの化学組成のバランスがくずれ、内部と比べて結晶化が促進することが判明した。

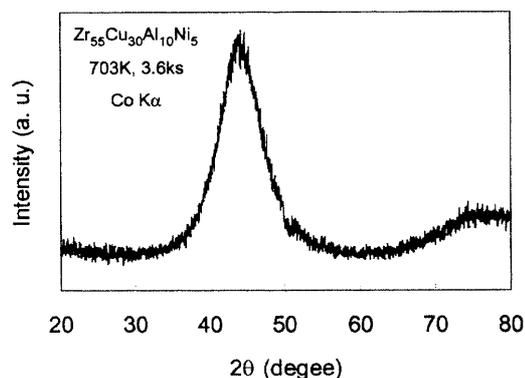


Fig.4 X-ray diffraction pattern of the substrate (central zone of specimen) of Zr-based metallic glass at 703 K for 3.6 ks.

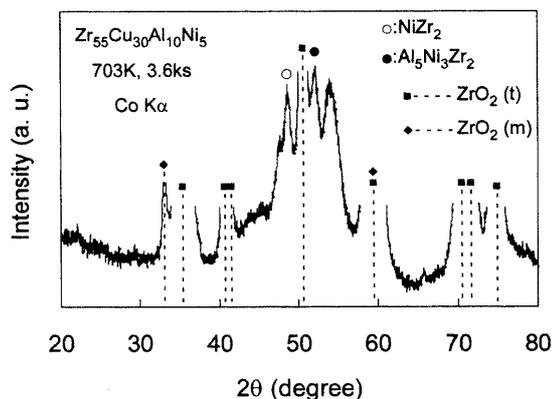


Fig.5 X-ray diffraction pattern of oxidation layer near the surface of Zr-based metallic glass at 703 K for 3.6 ks.

#### 参考文献

- 1) Triwikantoro, D. Toma, M. Meuris and U. Koster, Oxidation of Zr-based metallic glasses in air, *Journal of Non Crystalline Solids* 250±252 (1999) 719-723.
- 2) W. Kai, H.H. Hsieh, T.G. Nieh and Y. Kawamura, Oxidation behavior of a Zr-Cu-Al-Ni amorphous alloy in air at 300-425 °C, *Intermetallics* 10 (2002) 1265-1270.
- 3) W. Kai, H.H. Hsieh, Y.R. Chen, Y.F. Wang and C. Dong, Oxidation behavior of an Zr<sub>53</sub>Ni<sub>23.5</sub>Al<sub>23.5</sub> bulk metallic glass at 400-600 °C, *Intermetallics* 15 (2007) 1459-1465.
- 4) H.H. Hsieh, W. Kai, R.T. Huang, M.X. Pan and T.G. Nieh, Effect of Zr-content on the oxidation and phase transformation of Zr-base amorphous alloys in air, *Intermetallics* 12 (2004) 1089-1096.
- 5) Y. Wu, T. Nagase and Y. Umakoshi, Effect of crystallization behavior on the oxidation resistance of a Zr-Al-Cu metallic glass below the crystallization temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3015-3026.