

Crystallization of Zr-based Metallic Glass by Rapid Heating

Kenji AMIYA, Yasunori SAOTOME, Yukio SAKAMOTO and Kenji HIGASHI

1 緒 言

従来のアモルファス合金と金属ガラスは、その昇温過程において明瞭な差が見られる。従来のアモルファス合金は加熱により結晶化温度 (T_x) で結晶化が生じ、非晶質固体ではなくなる。それに対して金属ガラスは、通常の加熱速度において結晶化開始温度 (T_{xs}) 以下で明瞭なガラス遷移温度 (T_g) を有し、過冷却液体域 ($\Delta T_x = T_x - T_g$) にて粘性挙動を示す。 T_{xs} や T_g は加熱速度依存性が生まれ、また、 T_{xs} より高い温度で生じる結晶化過程も加熱速度により異なる場合も報告されており¹⁾、その相変化挙動には加熱速度が大きな影響を及ぼす。

金属ガラスの工業展開を考えると、過冷却液体温度域での粘性流動を利用した加工時の結晶化や、溶接時での急速加熱・冷却サイクル下の結晶化によっては、アモルファス特有の優れた性質が失われてしまうため、加熱過程における結晶化挙動の研究は重要である。しかしながら、示差走査熱量計 (DSC) を用いた結晶化挙動の測定では加熱速度 (HR) = 8.3 K/s の加熱速度が限界である。前述の溶接熱サイクル等における結晶化挙動の研究のためには、急速加熱時における T_g 、 T_x 挙動の測定、および析出結晶相の解明が必要であるが、そうした機能を具備する汎用装置は無い。そこで、本研究では HR=500 K/s に至る加熱速度で任意温度まで急速加熱した後、結晶化過程での組織を凍結可能な急速加熱・急冷装置を作製し、結晶化挙動について検討した。供試材には高いガラス形成能を持つため、すでに実用化されている $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at %) 金属ガラス用い、急速加熱下における結晶化挙動を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

2.1 急速加熱・急冷装置 本研究で試作した急速加熱・冷却装置の構成図を図 1 に示す。直接通電による加熱方法を用い、温度測定に非接触で温度測定ができる、応答速度 2 ms の二色温度計 (Impac 社製 IGAR12-LO) を用いた。

T_g 、 T_{xs} および T_{xf} の特定は加熱下における金属ガラスのガラス遷移や結晶化挙動に伴う力学的性質および物性変化を利用して行った。急速加熱下では、ガラス遷移挙動に伴い著しい粘性の低下現象を示す^{2,3)}ことから、本研究ではガラス遷移での粘性の低下に伴う試料の変形を検出することにより、 T_g を特定した。すなわち、ガラス遷移挙動に伴って生ずる変形 (応力緩和) 挙動を、梁電極に貼付されたひずみゲージにより検出し T_g を特定

する。

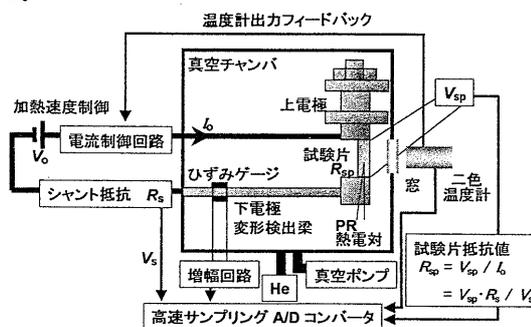


図 1 急速加熱・冷却装置構成模式図

Zr 基金属ガラスは結晶化に伴い電気抵抗が低下する⁴⁾ことから、本研究では、試料の電気抵抗 (R_{sp}) より結晶化温度の特定を行なった。シャント抵抗 ($R_s = 0.997 \text{ m}\Omega$) を試料と電氣的に直列に配置し、その両端電圧 (V_s) から試料に流れる電流 (I_0) を求め、また、上下両電極における試料両端電圧 (V_{sp}) を測定し、 V_{sp} および I_0 から試料の電気抵抗 (R_{sp}) を算出した。

また、一般に金属ガラスではガラス遷移に伴う吸熱反応および結晶化に伴う発熱反応が生じる。本研究では測定した試料温度を時間に対して微分した熱分析曲線から試料の熱的な変化を考察し、上述の 2 つの方法と合わせて T_g 、 T_{xs} 、 T_{xf} を特定に用いた。

以上 3 つの方法で測定・算出した値から、粘性流動に伴うひずみゲージ出力の急激な下降および熱分析曲線上の吸熱反応が開始する温度を T_g とした。また、結晶化に伴う電気抵抗の低下および熱分析曲線上の発熱反応が開始する温度を T_{xs} 、そして再び電気抵抗が増加に転じる温度を T_{xf} とした。

急速加熱下の析出相観察には急速加熱下で任意温度 (T_{max}) での加熱停止と共に組織凍結のため加熱停止後即時の冷却処理が必要なため所定温度加熱停止回路を付加した。

2.2 手順および評価 単ロール法により作製した厚さ 0.05~0.1 mm の $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスリボン幅 4 mm、長さ 25 mm に切断し、直接通電によるジュール熱を用いて加熱した。加熱前には試料の酸化を防ぐため、チャンバ内を 10^{-3} Pa まで真空にした後、冷却材として 0.08 MPa の He ガスをチャンバ内に封入した。加熱速度は通電電流制御回路により制御し、加熱中の温度、ひずみゲージ出力そして電気抵抗を算出するためのシャント抵抗両端電圧および試料両端電圧は高速サンプリン

グレコウダで記録した。急速加熱後冷却された試料は X 線回折法により、析出相の同定を行った。

3 結果および考察

3.1 急速加熱測定結果

急速加熱試験により求めた T_g 、 T_{xs} および T_{xf} と加熱速度の関係、DSC を用いて $HR=0.67$ K/s で加熱した結果とともに図 2 に示す。加熱速度の増加に伴い T_g 、 T_{xs} とともに増加するが、 T_{xf} は加熱速度 $HR=40$ K/s ~ 266 K/s では、加熱速度依存性はみられない。

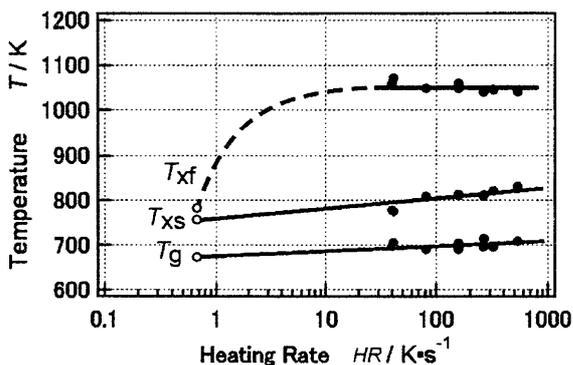


図2 加熱速度 (HR) と T_g 、 T_{xs} 、 T_{xf} の関係

3.2 急速加熱・冷却試料の析出相

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスを $HR=40\sim 266$ K/s で加熱し、各加熱速度において各温度で加熱停止と同時に冷却した試料を作製した。図 3 に典型的な例として $HR=80$ K/s における各加熱途中温度への加熱・冷却温度曲線およびこの温度サイクルを付与した試料を X 線回折法により解析した結果を示す。

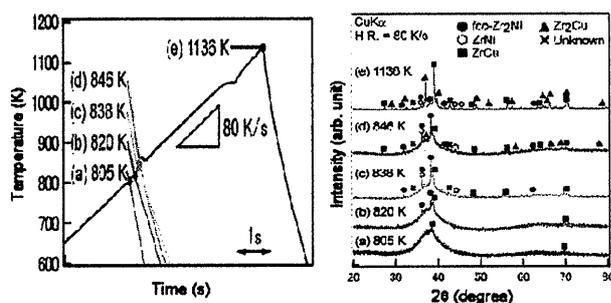


図3 80 K/s において各温度まで急速加熱した際の温度曲線および加熱試料の XRD プロファイル

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスでは $HR=40\sim 266$ K/s において ZrCu が初相として析出し、最終的に ZrCu, fcc-Zr₂Ni, Zr₂Cu, ZrNi の 4 種の結晶相が析出するが、その途中の結晶化過程は加熱速度によって異なる。これらの結晶化過程を表 1 にまとめて示す。

表 1 $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 金属ガラスの加熱速度と結晶化過程

Heating rate (K/s)	Crystallization Process
40	ZrCu → ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni → ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni + (ZrNi)
80	→ ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni + ZrNi + Zr ₂ Cu
157	ZrCu → ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni → ZrCu + ZrNi + Zr ₂ Cu → ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni + ZrNi
266	ZrCu → ZrCu + fcc-Zr ₂ Cu → ZrCu + ZrNi + Zr ₂ Ni → ZrCu + fcc-Zr ₂ Ni + ZrNi

fcc-Zr₂Ni は加熱速度の増加に伴い析出開始順序が遅れる。結晶化は原子拡散を必要とするが加熱速度の増加で時間的に拡散距離が抑制されたまま結晶化が促進されると原子の長距離拡散を伴わず、かつガラス状態が保持できない構造に近い結晶相が初相として析出する可能性が高くなる。このことから、加熱速度増加による fcc-Zr₂Ni 析出順序の遅れは、その構造が金属ガラス中では安定に存在し、また、ZrCu および Zr₂Cu に近い構造が金属ガラス中に不安定な状態として存在しているものと考えられる。

4. 結言

$Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ (at %) 金属ガラス用い、急速加熱下における結晶化挙動を検討し、以下の知見が得られた。

- (1) T_g 、 T_{xs} とともに加熱速度の増加に伴い高温側にシフトしている。 T_{xf} は加熱速度 $HR=40$ K/s ~ 266 K/s では、ほぼ一定の値となった。
- (2) $HR=40$ K/s ~ 266 K/s の加熱速度において ZrCu が初相として析出し、最終的に ZrCu, fcc-Zr₂Ni, Zr₂Cu, ZrNi の 4 種の結晶相が析出する。
- (4) fcc-Zr₂Ni が析出し始める順序は加熱速度の増加に伴い遅れる。

以上のことから急速加熱下における Zr 基金属ガラスの結晶化挙動研究に対して、本研究で作製した急速加熱・冷却装置は有効であるといえる。

参考文献

- 1) E. Matsubara et al., *Materials Transactions*, **50**, 1340 (2009)
- 2) Y. Saotome et al., *Mater. Sci. Eng. A* **304-306**, 743 (2001)
- 3) Y. Sotome et al., *Mater. Sci. Eng. A* **375-377**, 389 (2004)
- 4) O. Haruyama et al., *Mater. Trans. JIM*, **37** (1996) 1741