

金属ガラスの引張変形中における動的構造変化

Dynamical structural change of metallic glasses under tensile loading

松田卓弥¹⁾、清水健太²⁾、菊地拓哉¹⁾、今福宗行³⁾、菖蒲敬久⁴⁾、才田淳治⁵⁾

Takuya Matsuda Kenta Shimizu Takuya Kikuchi Muneyuki Imafuku Takahisa Shobu Junji Saida

¹⁾東京都市大学工学部（院生） ²⁾東京都市大学工学部（学生）

³⁾東京都市大学工学部 ⁴⁾日本原子力研究開発機構 ⁵⁾東北大学学際科学国際高等研究センター

（概要）

放射光利用高エネルギーX線回折法によりZr₇₀Cu₃₀およびZr₇₀Cu₃₀二元系金属ガラスの引張弾性変形中の局所構造変化のin situ測定を行った。X線散乱プロファイルの第一ハローピークシフトより見た本二元系金属ガラスの局所構造変化のマクロな変形量に対する比率は1.001(for Zr₇₀Cu₃₀)～0.967(for Zr₇₀Cu₃₀)であった。これらの値はこれまで報告されたZr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀四元系金属ガラスでの値(=0.890)に比べて格段に小さく、より均質な構造を反映した結果であると考えられる。また、Zr₇₀Cu₃₀、Zr₇₀Ni₃₀のマクロひずみと局所ひずみ量の差は、初期構造による違いから生じているものと考えられる。

キーワード：

金属ガラス、引張変形、局所構造、X線回折

1. 目的

バルク金属ガラスは、従来の金属材料に比べて高強度、高硬度、高韌性、低ヤング率という特徴がある。一般的に金属ガラスは結晶材料のような転位が存在せず、弾性変形の後にせん断帯が急速に進展するので、塑性変形がほとんど起こらない。

金属ガラスの変形機構の理解の為には、原子スケールでの変形挙動を解明する事が必要となる。これまでの研究では、金属ガラスの弾性変形において、機械的弾性定数とX線回折によって得られた原子間のひずみ量から算出した弾性定数に違いがある事が分かっている。これらの違いが生ずる理由は、両者で観測する空間的スケールの違いによるものであると考えられている。また、延性のある金属ガラスは、これらの違いが顕著に表れる傾向にあり、局所せん断変形帯が原因の1つとなっていると考えられている。せん断変形帯は局所原子構造の不均一性によって発生するので、原子スケールでのひずみの特徴を理解することが必要不可欠である。

本研究では、その場高エネルギーX線回折を利用し、弾性変形下での2元系金属ガラスZr₇₀Cu₃₀、Zr₇₀Ni₃₀の局所構造の変形挙動を解明する。評価法としてPoulsenら^[1]により提唱された、Q-space method、Direct-space methodの2つの解析法を用いる。Q-space methodは、1st halo peakのpeak位置からひずみを評価する方法であり、数nm程度の範囲（中長距離構造）のひずみを測定することが可能である。Direct-space methodは、動径分布関数(RDF)を用いて、最近接原子間距離を解析することが可能である。本研究では、金属ガラス変形中にその場X線回折測定を行ない、これら2つの解析方法から金属ガラスの原子構造の変形挙動の初期構造依存性を解明することを目指す。

2. 実験方法

試験片は、ロール周速40m/sの単ロール法を用いて作製した金属ガラス箔帶Zr₇₀Cu₃₀、Zr₇₀Ni₃₀の2種類を用いた。試験片の物性をTable 1に示す。

Table 1 Mechanical properties of MGs.

Sample	thickness / μm	width / mm	Young's modulus / GPa
Zr ₇₀ Cu ₃₀	27	6.539	67.9
Zr ₇₀ Ni ₃₀	20	5.950	65.1

自作の箔帶用引張試験機を用いて、各負荷段階において、その場X線散乱測定を行った。マクロひずみの測定は、試験片表面にゲージ長さ1mmのひずみゲージを貼付して測定を行った。SPring-8BL22XUでの実験セットアップの略図をFig. 1に、測定条件をTable 2に示す。利用したX線エネルギーは70.143 keVである。X線散乱プロファイルの検出器としては、二次元検出器であるimaging plateを用いた。試験片からの蛍光X線(Zr-K, Cu-K, Ni-K)を減衰させる為に、厚さ5mmのアルミプレートをimaging plateの前方に設置した。アルミプレートを設置することにより高いS/N比のデータを得ることができる。試験片からimaging plateの距離は、350mmとした。350mmとした。試験片からimaging plateまでの距離はCeO₂粉末の回折patternから算出した。imaging plateにより検出したX線散乱強度を1次元化する為に、引張軸方向(LD)、横軸方向(TD)それぞれの方向の±5°の範囲をIP解析ソフト(WinPIP)で積分した。1次元化したX線散乱強度曲線を空気散乱除去、偏光因子補正、吸収補正を行ない、Krogh-Moe-Norman法を用いて1電子当たりの散乱強度に規格化した散乱強度曲線(干渉関数)を導出した。

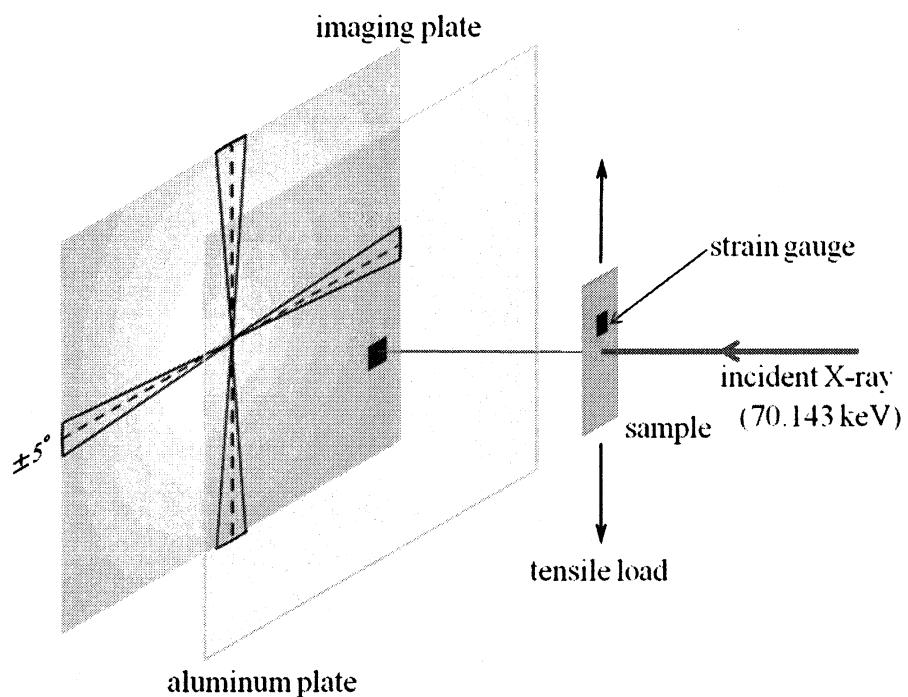
Fig. 1 Schematic diagram of an *in-situ* tensile testing system.

Table 2 Measurement condition.

Beam line	BL-22XU in SPring-8
Incident X-ray, keV	70.143 ($\lambda = 0.01768\text{nm}$)
X-ray beam size, μm^2	200×200
Detector	imaging plate
Detector size, mm^2	400×400
Distance between sample and Detector, mm	350
Measurement time, s	1200

3. 実験結果および考察

3.1 干渉関数の導出

Krogh-Moe-Norman 法により導出した干渉関数を Fig.2 に示す。また Fig.2 から負荷を加えていく毎に 1st halo Peak が低 Q 側に移動していることが確認できる。

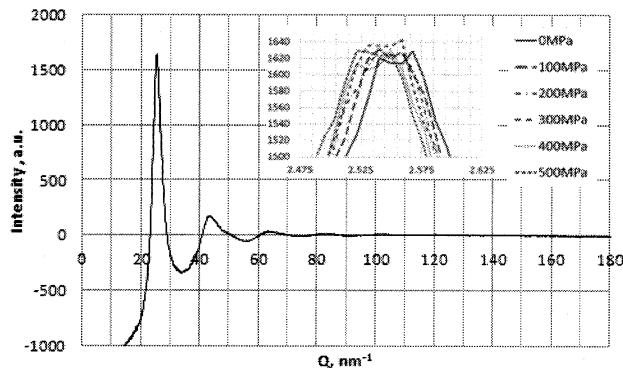


Fig.2 Interference function of $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$.

導出した干渉関数の 1st halo peak は高 Q 側に広がるような左右非対称の profile を示す。X 線の測定において、peak 位置決定法は様々な方法があるが、その多くは、結晶からの回折 profile に適用できる Gauss 関数のような左右対称な profile を対象としている。その為、左右非対称な profile に適用可能な LogNormal 関数を用いて profile の関数 fitting を行なった。

3.2 Q-space method による解析

3.2.1 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$

Fig.3 に第一ハローピークのシフトより算出した局所ひずみと、マクロひずみの関係図を示す。

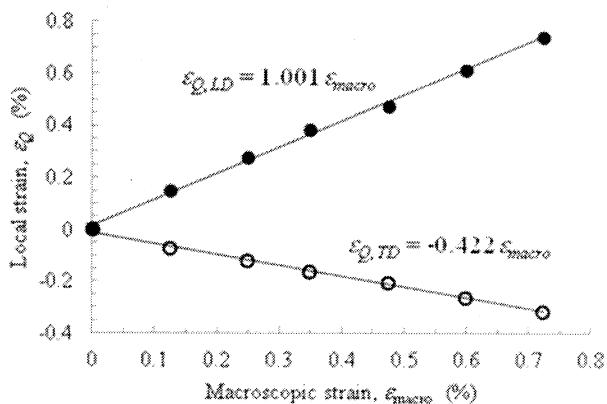


Fig.3 Change in local strain of $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ determined by the Q -space method. The closed and open circles denote strains in loading ($\varepsilon_{Q, LD}$) and transverse ($\varepsilon_{Q, TD}$) directions, respectively.

Sato ら^[2]によって、4 元系バルク金属ガラス $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{5}\text{Cu}_{30}$ において $\varepsilon_{Q, LD} = 0.890\varepsilon_{macro}$ という結果が報告されている。しかし、今回測定した 2 元系金属ガラス箔帶 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ では、マクロひずみと局所ひずみの関係は Fig.3 より、 $\varepsilon_{Q, LD} = 1.001\varepsilon_{macro}$ となり、マクロひずみと局所ひずみに違いが観られないという結果になった。Sato らは、4 元系金属ガラスでは不均一構造を有しており、数 nm の領域で、結合の強い領域 (SBRs) と結合の弱い領域 (WBRs) が存在し、SBRs の周りに WBRs が分布していると考えた。また、SBRs は WBRs より多く存在し、 Q -space method により測定されるのは SBRs である。したがって、 Q -space method では、SBRs のひずみを測定し、マクロなひずみは SBRs、WBRs、両方のひずみを測定している為、差が出ていると解釈した。しかし、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ では、マクロひずみと局所ひずみに違いが観られなかった。こ

れは、2元系金属ガラスを用いており、原子同士の組み合わせが少ない為、明確な SBRs、WBRs が存在せず、均質な材料である為であると考えられる。

3. 2. 2 Zr₇₀Ni₃₀

Fig.4 に第一ハローピークのシフトより算出した局所ひずみと、マクロひずみの関係図を示す。Zr₇₀Ni₃₀においては、 $\varepsilon_{Q,LD} = 0.967\varepsilon_{macro}$ となり、Zr₇₀Cu₃₀に比べ、3%程度小さい値となり、Zr₇₀Ni₃₀の方が不均質である事が示唆される。これは、Zr₇₀Cu₃₀と Zr₇₀Ni₃₀の初期構造の違いによるものであると考えられる。Zr-Cu は、20面体クラスター構造をしており、Zr 周りの構造と Cu 周りの構造では、同様な構造をしている。一方、Zr-Ni 金属ガラスは、プリズム *like* な構造をしており、Zr 周りの構造と Ni 周りの構造に違いがあると考えられている。その為、より不均質な局所構造を反映した為、3%程度の差が出てきたと考えられる。

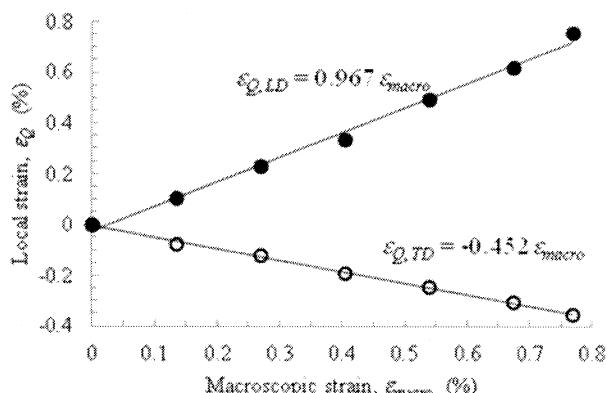


Fig. 4 Change in local strain of Zr₇₀Ni₃₀ determined by the *Q*-space method. The closed and open circles denote strains in loading ($\varepsilon_{Q,LD}$) and transverse ($\varepsilon_{Q,TD}$) directions, respectively.

4. 結言

金属ガラスの引張試験機の設計・試作を行ない、高エネルギー放射光を用いて、2元系金属ガラス Zr₇₀Cu₃₀、Zr₇₀Ni₃₀の変形挙動のその場構造解析を行なった。その結果、以下のことがわかった。

(1) 2元系金属ガラスの構造は、4元系金属ガラスに比べて、均一な構造を持っている。

(2) Zr₇₀Cu₃₀、Zr₇₀Ni₃₀のマクロひずみと局所ひずみの差は、初期構造による違いから生じている

5. 今後の課題

(1) 各試験片の干渉関数をフーリエ変換し、動径分布関数を導出し、同種および異種の最近接原子間距離の変化を解析する。

(2) *Q*-space method、*Direct-space* method から各試料の変形挙動の違いを比較し、初期構造との関係を解明する。

参考文献

- [1] H. F. Poulsen, J. A. Wert, J. Neufeind, V. Honkimaki and M. Daymond : Nature Materials, **4** (2010) 33.
- [2] S. Sato, H. Suzuki, T. Shobu, M. Imafuku, Y. Tsuchiya, K. Wagatsuma, H. Kato, A. D. Setyawan and J. Saida : Mater. Trans., **51** (2010) 1381.