

# 金属ガラスの引張変形に伴う局所構造の動的変化の解明

Study of dynamical structural change in metallic glasses  
under their tensile deformation process

今福宗行<sup>1)</sup>、清水健太<sup>2)</sup>、菖蒲敬久<sup>3)</sup>、才田淳治<sup>4)</sup>

Muneyuki Imafuku Kenta Shimizu Takahisa Shobu Junji Saida

<sup>1)</sup> 東京都市大学工学部、<sup>2)</sup> 東京都市大学工学部（院生）

<sup>3)</sup> 日本原子力研究開発機構 <sup>4)</sup> 東北大学学際科学国際高等研究センター

## （概要）

金属ガラスの変形挙動の研究では、破面観察や応力ひずみ線図の導出などマクロスコピックな研究が主流であった。金属ガラスのさらなる実用化、機能性の向上を図るためには、その機械的特性を左右する要因について、原子配列構造変化の観点からの理解が必要となる。そこで、本研究では、金属ガラスの変形メカニズムを解明するために、4種類のZr基金属ガラス( $Zr_{70}Ni_{30}$ 、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 、 $Zr_{70}Cu_{40}Al_{10}$ 、 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 金属ガラス)に段階毎の引張負荷を加えた状態で高エネルギーX線回折により、in-situ構造解析を行うことで変形時の構造変化を比較検討し、マクロひずみとマイクロひずみとの差異、その合金組成依存性を解明した。その結果、金属ガラスの変形挙動はマルチスケールモデルで考える必要があることがわかった。

## 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

一般に金属ガラスの変形では変形帯の発生とその移動による局所不均一変形が支配的であるため、塑性変形がほとんど生じないという実用上の欠点がある。近年、この欠点を克服し本材料を信頼性の高い実用材料とすべく、欧米を中心に破壊の前駆現象としての構造変化を放射光を利用したin situ解析によって解明しようとする基礎研究が盛んになっている。一方、日本では材料開発の観点からの研究が盛んであり、変形メカニズムの基礎研究ではやや出遅れた感がある。

我々はここ十年来、放射光・ラボX線を用いて金属ガラスの構造的異特性（20面体クラスター、三角プリズムなど）と熱的安定化機構について研究を行って、金属ガラスの「安定化局所不均一構造モデル」を提唱している。本研究課題では、安定化金属ガラス中に自己形成されたこの局所不均質構造によって生じるガラス内部の応力状態と緩和・変形の静的および動的変化機構を原子間距離・配位数といった原子スケールでの観点とクラスター分布・ナノ構造変化という中範囲の観点から解析し、ランダム配列構造物質において実環境下で起こる構造遷移機構の解明を目指す。

## 2. 実験

4種類のZr基金属ガラス( $Zr_{70}Ni_{30}$ 、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 、 $Zr_{70}Cu_{40}Al_{10}$ 、 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 金属ガラス)箔帯を試験片に用いた。

自作の引張試験機を用いて、各段階の引張負荷ごとに、その場X線回折測定を行った。実験はSpring-8のBL22XUにて、ビームサイズ： $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ 、X線のエネルギー：69.983keV、の高エネルギーX線を用いた。

マクロひずみの測定は、試験片表面にゲージ長さ2mmのひずみゲージを用いた。X線散乱強度の検出器としては、IP(Imaging Plate)を用いた。ただし、検出器の前に厚さ5mmのアルミプレートを設置した。これにより、試料からの蛍光X線を減衰させ、高いS/N比のデータを得ることが可能となった。試験片から検出器までの距離は300mmとした。測定可能な最大波数は $170 \text{ nm}^{-1}$ である。X線散乱強度曲線はIPにより検出したX線散乱強度を引張軸方向(LD)、横軸方向(TD)それぞれの方向の $\pm 5^\circ$ の範囲の積分を行い1次元化した。IPの中心位置、試験片からIPまでの距離は $\text{CeO}_2$ 粉末の回折パターンからの算出を行った。

### 3. 実験結果および考察

本報告書では $Zr_{70}Ni_{30}$ 、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 二元系金属ガラスの解析結果を以下に報告する。これら二元系金属ガラスに関する実験は昨年度2011A-E13 課題についても実施しているが、今回の実験ではより詳細な実験データの取得および解析を行った。 $Zr_{70}Cu_{40}Al_{10}$ 、 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 三元系金属ガラスの解析も二元系と同様に行っている。

#### 3. 1 Q-space method

マクロひずみに対する 1st halo peakから求めたひずみ変化を Fig. 1 に示す。引張方向のマクロひずみの値とX線から求めたひずみはほぼ一致する結果となった。また、 $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金のポアソン比はどちらも 0.39 と算出された。 $Zr_{70}Cu_{40}Al_{10}$ 、 $Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 三元系金属ガラスのポアソン比は、それぞれ 0.38, 0.31 となった。(図は省略) 上記の結果は過去に測定された四元型金属ガラス( $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ )のような多元系金属ガラスの結果( $\epsilon_{Q, tensile} = 0.881 \epsilon_{macro}$ , ポアソン比 0.324)もあわせて考えると、二元系合金は原子間の結合が強い領域と弱い領域が存在しない均質構造であることを示唆される。多元化により不均一構造が発達するものと考えられる。

#### 3. 2 Direct-space method

X線散乱プロファイルを空気散乱の除去、吸収補正、コンプトン散乱補正を行い、干渉関数を求め、フーリエ変換することで動径分布関数を求めた。引張方向のマクロひずみの値と動径分布関数から求めた各原子ペアの最近接原子間のひずみ変化を Fig. 2 に示す。

$Zr_{70}Ni_{30}$ 合金における、同種原子ペア(Zr-Zr)および異種原子ペア(Zr-Ni)のマクロひずみに対する勾配はそれぞれ、0.5824 と 0.3991 となった。一方、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金の同種原子ペア(Zr-Zr)および異種原子ペア(Zr-Cu)のマクロひずみに対する勾配はそれぞれ、0.6373 と 0.4854 であり、 $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金の同種・異種原子ペアの勾配より約 10%・約 22%大きくなった。これは $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金の引張負荷下での局所構造変化が $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金より少ないことが示唆される結果である。また、 $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金の同種原子ペア(Zr-Zr)の勾配と異種原子ペア(Zr-Ni)の勾配の違いは約 32%、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金の同種原子ペア(Zr-Zr)の勾配と異種原子ペア(Zr-Cu)の勾配の違いは約 24%となった。これは $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金の引張負荷下の局所構造変化が $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金より不均一であることが示唆される結果である。

上記の結果は 20 面体クラスターの分布密度との相関があるものと考えられる。20 面体クラスターの分布密度が高ければ高いほど密に詰まったアモルファス構造が生じ、アモルファス構造は安定化されるとともに弾性変形抵抗も上昇することが分かっている。また、 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金の局所構造の 20 面体クラスターの分布密度は $Zr_{70}Ni_{30}$ 合金の 20 面体クラスターの分布密度より大きく、Al を添加した多元系金属ガラスはさらに高い値となる。過去に測定した四元系金属ガラス( $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ )の同種原子ペア(Zr-Zr)および異種原子ペア(Zr-Cu)のマクロひずみに対する勾配はそれぞれ、0.816 と 0.638 であり、この結果についても引張負荷下の局所構造変形量(マクロひずみと最近接ひずみの関係)が 20 面体クラスターの分布密度と正の相

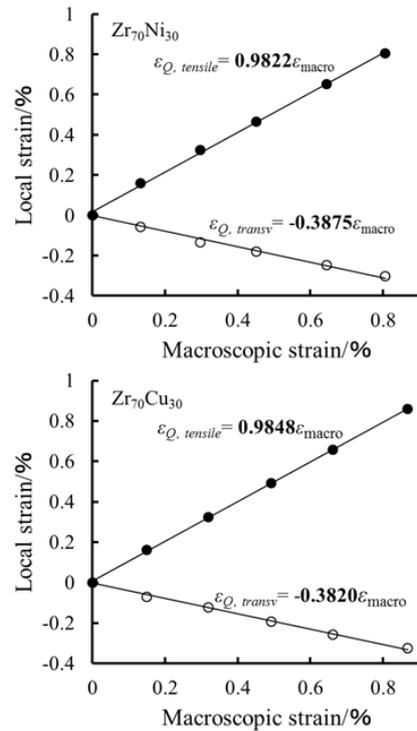


Fig. 1 Change in local strain of  $Zr_{70}Ni_{30}$  and  $Zr_{70}Cu_{30}$  determined by the Q-space method. The closed and open circles denote tensile ( $\epsilon_{Q, tensile}$ ) and transverse ( $\epsilon_{Q, transverse}$ ) strains, respectively.

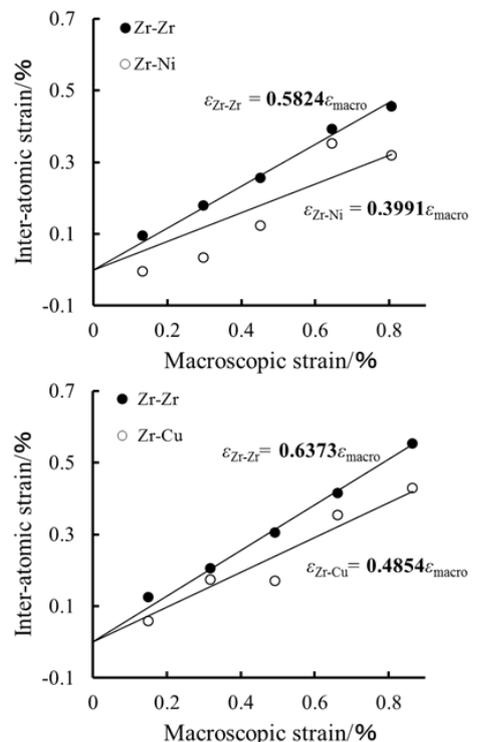


Fig. 2 Local strain of  $Zr_{70}Ni_{30}$  and  $Zr_{70}Cu_{30}$  in the Zr-Zr (circles) and Zr-Ni, Zr-Cu (triangles) pairs in the first coordination shell.

関があるものと考えれば理解できる。しかし、マクロ変形と隣接した原子の変化(1st halo peakから求めたひずみ)とでは、大きな差がある。第二、第三近接原子間距離の変形挙動を調べれば、より詳細な局所変形挙動の解明につながるものと期待される。

現在三元系金属ガラスについても同様の解析を実施中である。

以上のように、Q-space method と Direct-space method で解析した金属ガラスの変形挙動の多元化依存性は、逆の傾向にある。これは、金属ガラスの変形挙動を 0.1 nm オーダーの 1st shell の領域、nm オーダーのセミマクロなクラスター領域、さらには  $\mu\text{m}$  オーダーのマクロな領域に分け、それぞれの結合性、不均一性の差異により階層化して考える必要がある。我々は、これを金属ガラスの変形挙動のマルチスケールモデルと名付ける。

#### 4. 結言

4 種類の Zr 基金属ガラス ( $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ 、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$ 、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$ ) を用いて、高エネルギー放射光 X 線回折実験を行い、Q-space method と Direct-space method により、その場ひずみ解析を行った。

・二元系金属ガラス： $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ 、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  についてはマクロひずみと 1st halo peak から求めたひずみは一致し、またポアソン比が約 0.39 であった。三元系金属ガラス： $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$  の 1st halo peak から求めたひずみはマクロひずみに比べてやや小さく、またポアソン比は、それぞれ 0.38、0.31 であった。これは、二元系金属ガラスでは原子間の結合が強い領域 (SBR) と弱い領域 (WBR) が存在する不均一構造が多元系金属ガラスに比べてあまり明瞭ではなく、より均質な構造であることに起因しているものと考えられる。

・二元系金属ガラス： $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ 、 $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{30}$  の同種、異種最近接原子ペアのひずみ量はマクロ変形量より小さく、また両合金にはその結合力に依存した差異が見られた。過去に調べた四元系金属ガラスの実験解析結果と合わせて考えると、引張負荷下の局所構造変形量は 20 面体クラスターの分布密度と正の相関があるものと考えられる。

・金属ガラスの変形挙動をその空間的階層に応じた結合性、不均一性を考慮したマルチスケール構造モデルを考えれば、上記の結果を総合的に説明可能である。

・現在、三元系金属ガラス： $\text{Zr}_{70}\text{Cu}_{40}\text{Al}_{10}$ 、 $\text{Zr}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}$  についても解析を進めている。