課題番号　2013A—E06

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-2

Study of dynamical structural change in metallic glasses
under their tensile deformation process-2

今福宗行[1)]、椿真貴[1)]、清水健太[1)]、菖蒲敬久[2)]、才田淳治[3)]

Muneyuki Imafuku　Shinki Tsubaki　Kenta Shimizu　Takahisa Shobu　Junji Saida

[1)]東京都市大学工学部、[2)]日本原子力研究開発機構、

[3)]東北大学国際高等研究教育機構学際科学フロンティア研究所

（概要）

金属ガラスの変形メカニズムを解明するために, 2 種類の多元系 Zr 基金属ガラス($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$)および 2 種類の二元系 Zr 基金属ガラス（$Zr_{55}Cu_{45}$、$Zr_{55}Ni_{45}$)に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、マクロひずみとミクロひずみとの差異、その合金組成依存性を調べた。その結果、中長距離領域の変形量は多元系金属ガラスより二元系金属ガラス方が大きいが、最近接原子間（短距離領域）の変形量は多元系金属ガラスより二元系金属ガラスの方が小さいことがわかった。本結果は多元化に伴う最近接原子の結合性や構造不均一性の変化を反映し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

現在までに申請者らを含む多くの研究により、金属ガラスの構造的特徴として、局所構造不均一性（20 面体クラスターあるいは三角プリズムとその分布)、および多元化による nm スケールでの構造不均一性（SBR(Strong-bonded Region)および WBR(Weekly-bonded Region)）の存在が明かとなりつつある。金属ガラスを実用材料として用いるには、これら構造不均一性が変形時の構造変化にどのように影響を及ぼすかを明かにした上での材料設計が必要である。しかしながら、変形時と局所構造変化に着目した従来の研究は、様々な組成や様々な試料形状（バルク円柱、薄帯等）を用いたものであり、系統的な研究が成されていない。そこで本研究では、金属ガラスの内包する上記の各種構造不均一性と金属カラスの変形機構との関連を系統的に実験し、本材料の変形機構を原子間距離・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、申請者らが提唱していてる階層的マルチスケール変形モデルの検証を行う目的とする。

２．実験

同一の単ロール急冷装置を用いて、四元系から二元系までの４種類の Zr 基金属ガラス（$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$、$Zr_{55}Cu_{45}$、$Zr_{55}Ni_{45}$）薄帯を作製し、試験片に用いた。今回の実験では新規に導入した放射光用 in situ 引張試験機を用いて、0～540 MPa まで 90 MPa ごとに引張負荷をかけ、その場Ｘ線回折測定を行った（図 1 参照)。実験は SPring-8 の BL22XU にて X 線エネルギー70.013 keV の高エネルギーX 線を用いた。ビームサイズは 0.3x0.3mm^2 である。試料表面にはマクロひずみを測定するためのロゼッタゲージを貼付けた。X 線散乱強度の検出器としては IP(Imaging Plate)を用いた。IP の手前には 厚さ 5 mm のアルミプレートを設置し、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約 300 mm とした。この場合、測定可能な最大波数は 170 nm^{-1} となり、X 線散乱プロファイル解析に十分な波数領域を得られる。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±5°の範囲の積分を行い 1 次元化した。正確な IP の中心位置，試験片から IP までの距離は CeO_2 粉末の回折パターンからの算出を行った。

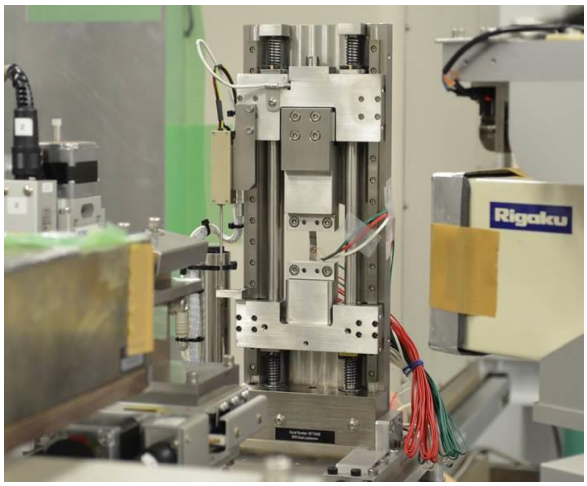

図１．In-situ 引張試験器設置状況.

３．実験結果および考察

３．１　Q-space method

測定例として、$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ の引張負荷に対する 1st halo peak の変化を図 2 に示す。本図より引張変形に伴い、1st halo peak が低波数側にシフトしていくことがわかる。これらの結果をひずみゲージで測定したマクロひずみ量に対する 1st halo peak のシフト量から見積もったひずみ量の比を表 1 にまとめた。本表より、二元系金属ガラスではほぼ両者が一致するのに対し、多元系金属ガラスでは後者が小さくなる傾向を示すことがわかる。本結果は二元系金属ガラスは SBR,WBR が存在しない均質構造であるが、多元化系金属ガラスは不均一構造が発達した構造であることを反映したものであると考えられる。今回の結果は他の合金成分系でのこれまでの我々の実験結果とコンシステントな結果であり、我々の提唱する空間階層的構造変形モデルをさらに立証するものであった。

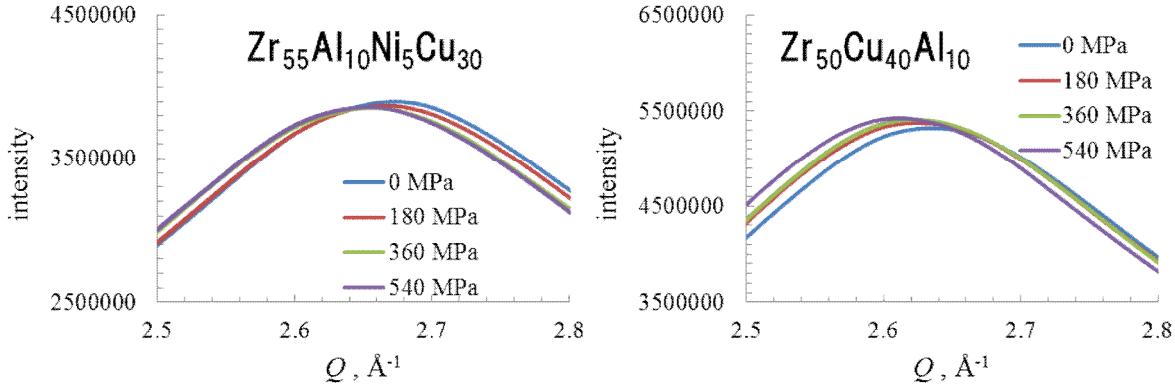

図 2.　$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ の引張負荷に対する 1st halo peak の変化.

表 1.　ひずみゲージで測定したマクロひずみ量（$\varepsilon_{\text{stain gauge}}$）に対する 1st halo peak のシフト量から見積もったひずみ量（$\varepsilon_{\text{Q-space method}}$）の比.

合金系	$\varepsilon_{\text{Q-space method}}/\varepsilon_{\text{stain gauge}}$
$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$	0.881
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	0.863
$Zr_{55}Cu_{45}$	0.969
$Zr_{55}Ni_{45}$	1.002

３．２　Direct-space method

得られた X 線散乱プロファイルより、空気散乱等各種補正を行い，干渉関数を求め，これをフーリエ変換することで動径分布関数を求めた。$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ の解析例を図 3 に示す。詳細は現在解析中ではあるが、実験解析結果より、いずれの二元から四元までの全金属ガラスの最近接原子ペアのひず

み量は各合金系の Q-space method で求めたマクロひずみよりも小さくなった。これは、金属ガラスではマクロな変形は最近接原子間距離の変化を反映しておらず、局所的にはリジッドな状態であること意味する。さらには、二元系Ÿ 三元系Ÿ 四元系と多元化により、最近近接原子ペアのひずみ量はしだいに大きくなっていくことがわかった。これは Q-space method で得られたひずみ量の解析結果と逆の傾向である。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。本結果はこれまでの $Zr_{70}Cu_{30}$、$Zr_{70}Ni_{30}$、$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$ 合金の変形挙動解析とコンシステントな結果であった。すなわち、金属ガラスの変形挙動は、各合金系の結合性、不均一性の差異により 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 εm オーダーのマクロな領域に階層化して考える必要があることがわかった。

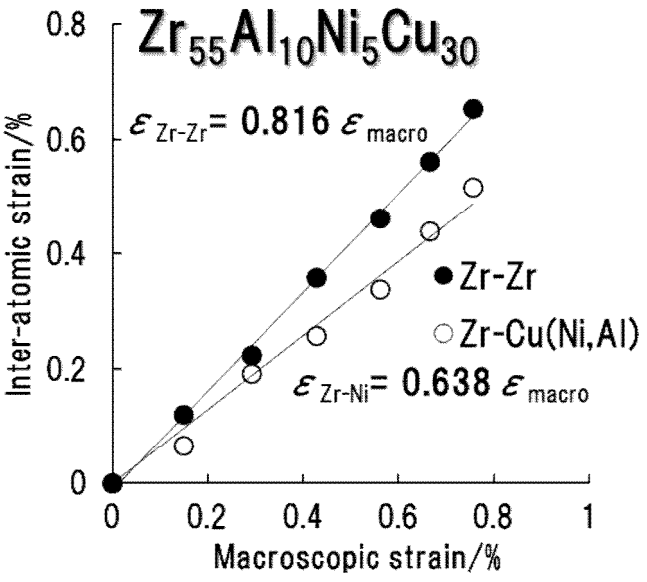

図 3. Direct-space method により求めた引張変形下での $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 金属ガラスの最近接原子間距離の変化. ●は Zr-Zr ペア、○は Zr-Cu(Ni,Al)ペアを表す.

４．結言

4 種類の Zr 基金属ガラス($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$、$Zr_{55}Cu_{45}$、$Zr_{55}Ni_{45}$)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。その結果、

１）二元系金属ガラス($Zr_{55}Cu_{45}$、$Zr_{55}Ni_{45}$)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た. 一方、多元系金属ガラス($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$)の 1st halo peak から求めたひずみはマクロひずみに比べて一割程度小さくなった。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。

２）Zr 基金属ガラス($Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$、$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$、$Zr_{55}Cu_{45}$、$Zr_{55}Ni_{45}$)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、また二元系金属ガラスと多元系金属ガラスにはその結合力に依存した差異が見られた。

３）今回の結果を我々のこれまでの結果も合わせて考えると、金属ガラスの変形挙動の特異性は、その空間的階層に応じた結合性と不均一性を考慮したマルチスケール構造モデルで総合的に説明可能である。