

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21656166

研究課題名（和文） 高エネルギーX線マイクロビーム生成と金属ガラスバルク材における3次元歪分布評価

研究課題名（英文） Strain analysis of bulk metallic glasses using high energy X-ray microbeam scattering

研究代表者

落合庄治郎 (OCHIAI SHOJIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30111925

研究成果の概要（和文）：

本研究では高エネルギーX線を用いて重い金属元素を主成分とする金属ガラスのバルク試料の内部の歪分布状態を評価する事により、バルク金属ガラス中の歪分布と力学的な特性の関係を調べた。114keVのX線によって当初提案したスキャン法による検討をおこなった結果、ビームサイズは出発条件である $40\mu\text{m}\Phi$ で十分である一方、厳密なスリットスキャン法は測定時間上実用的な強度でないことがわかった。測定結果を弾性変形下の梁材による人工的な歪勾配に対応する歪シフトを標準データとする検証から、シャルピー衝撃吸収エネルギーが特異的に大きくなる試料に対しても内部のマクロ歪分布が有意な不均一性をもって影響を与えている可能性は否定された。

研究成果の概要（英文）：

Strain in as cast / annealed Zr-based bulk metallic glass beams and ingots has been examined by examining peak shift of the first halo using high energy X-rays with the energy of 113 keV. Strain distribution inside the ZrCuAl cast samples and annealed beams remained within the experimental error, which is examined by measuring artificially bent beams used for Charpy test before measurements. Present results suggested that the heterogeneity of residual strains observed by high energy X-ray is well below the elastic limit, within experimental error of the present measurements, and the origin of diversity of Charpy impact test results should be explained by nanoscopic heterogeneity, which is now under way with high energy SAXS.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	0	1,300,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	270,000	3,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：高エネルギーX線回折、微小ビーム形成、Zr基金属ガラス、ひずみ解析、構造不均一性

1. 研究開始当初の背景

本研究は従来両立の困難であった「重い元素

から構成され」「ガラス状態の」「バルク材料中の微細歪分布」という、通常は残留応力、

歪解析の対象にならない材料の内部歪状態を明らかにしようとするものである。マクロな力学試験中の内部歪状態について高エネルギー回折を利用した2体分布関数の変化から議論した報告例は米国のグループなどにより数件存在するが、歪の不均一性と破壊の関係についての検証はされていない。本研究開始以前に申請者らのグループは同じ組成・熱処理を経ているにもかかわらず、大きく異なる Charpy 衝撃吸収エネルギーを持つ Zr 基の金属ガラスの存在に興味を持っておいた。これまでの研究から安定な Zr 基多元金属ガラスの内部にはナノスケールの組成と密度の不均一性が存在する事がわかっており、これらのナノスケールの不均一性が力学特性に影響を与える可能性を調べていた。一方、高速変形でのみ特性に差が現れ、一方通常の組織観察では殆ど差が見られないという特異な振る舞いは、マクロな残留歪や不均一組織が内部に存在している可能性も排除できない。上記のナノスケールでの組成、密度の不均一性の評価には X 線の共鳴散乱エネルギーの関係で薄い箔試料を使用する必要があるが、力学試験では少なくとも数ミリ程度の梁状の試験片が必要とされる。Charpy 試験の結果についての議論を行うには、有意な残留歪の存在を検出するため、このような試験片の内部の歪分布を評価する手法が必要となった。しかし、通常の X 線の透過能では mm 程度の梁を透過することはできず、一方で透過能の優れた中性子で評価するには試料が小さいという問題があった。そのため高い透過能を持つ微小ビームによる歪測定の実現が必要となり、本申請を行うに至った。

2. 研究の目的

本研究の目的は 100keV 超の高エネルギー X 線の微小ビームを利用し、ZrCuAl 基のバルク金属ガラス材料のインゴットや梁の内部歪をバルクのままで評価し、その精度や感度を検証した上でシャルピー衝撃吸収エネルギーの大きく異なる同じ組成・熱履歴の試料の内部歪分布に有意差があるかどうかを検証し、既に見出されているナノスケールでの組成および密度の不均一性と合わせて検討すること。さらにこれらの結果から金属ガラスの特性にメゾスケールからマクロスケールに存在する不均一性がどのような影響を与えるかを調べ、上述の ZrCuAl 合金の特性がいわゆる残留歪のようなマクロスケールの問題に属するのか、より微細なスケールの問題に属するのかについての知見を得る事を目的とする。力学試験に用いた試料を薄片化することなく直接透過するプローブを利用することにより、凝固や熱処理時のマクロな残留歪分布のみならず、試料内部にお

ける微小酸化物や結晶子の存在も検出可能であると期待され、この観点からも高エネルギー X 線を利用することによって力学試験と同じ試料サイズ(検出統計母集団)と拘束条件をもつ試験片の利用は重要であると考えられる。

3. 研究の方法

本研究では実証実験に SPring 8 の高エネルギー X 線回折ビームラインである BL04 B2 を利用して測定をおこなった。このビームラインでは 38、60、114、120keV の固定波長での X 線回折散乱実験が可能であった。波長と角度分解能のバランスを考える上で各々の波長に対する Zr 基金属ガラスの透過深さを考慮した。一般的には図 1 に示すように 100keV 程度の高エネルギー X 線の利用により、数 mm から軽金属では数 cm 程度の透過能が得られる。本研究で用いる Zr 基金属ガラスでは 114keV の利用によって 2~3 mm 程度の透過能が得られ、丁度サイズが適

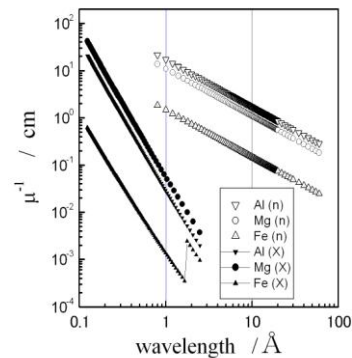


図 1 中性子と X 線の透過能の報告例

合することがわかった。そこで本研究ではエネルギーを 114keV としてアッテネータによる擬似単色化により実験をおこなった。

まず入射側、回折側にブロックスリットを導入して微小ビームによるハローパターンを取得する事から開始し、散乱強度と角度精度などの条件から最終的な歪分布評価に用いるビームとスリット条件を決定した。

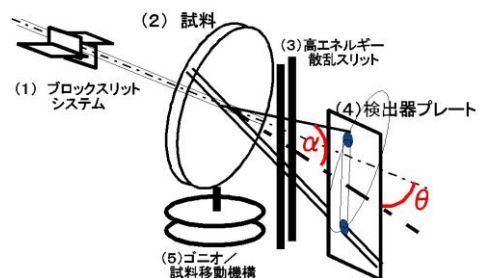


図 2 スリット系の当初予定配置

図2は当初予定していた配置図である。実験では(1)についてはBLのスリットを利用し、(3)のブロックスリットによる立体角制御の精度検証から開始した。試料の歪分布、試料サイズの実測値から、(1)については $40\mu\text{m}$ のサイズに固定しておこなった。(3)のブロックスリットは 114keV に対して第一ハローの位置で深さ方向に 1mm の分解能が得られる条件でスキャンを行ったが、試料深



図3 試料とブロックスリット系の配置

さ方向に優位な差は検出できなかった。一方、散乱角が小さいため、深さ分解能を 1mm 以下に設定した場合、受光スリット幅が 50μ 程度以下となり、スリットによる強度減衰によって1試料の測定に必要な時間が数日になるというデメリットが顕在化したため、限られたビームタイムで有意な結果を得るため、深さ方向にはほぼ均一な歪分布が期待される試料構造を中心に、微小ビームによる走査測定によって計測をおこなった。また、入射ビームのエネルギー分布や光学系の特性、回折プロファイル形状などの条件から本研究での歪検出精度の校正が必要であるため、梁材の曲げによって人工的に弾性歪を付与した歪と散乱ピークシフトの対応を用いて歪検出精度の検証をおこなった。

4. 研究成果

図4は ZrCuAlNi 金属ガラスの厚さ約 3mm のガラス部分を透過した散乱を受光ブロックスリットを退避させて測定した二次元回折パターンである。中心が直射光の位置であり、ビームストップの影が見えている。図の動径方向で中心と端のほぼ中点付近に認められる強い散乱ピークがガラスの主要なピークに相当する。散乱強度の対数スケールでの検討から、この散乱パターン内では結晶子のピークは認められなかった。これは直径 $40\mu\text{m}$ 、厚さ 3mm の領域内には有意な結晶ピークを生じさせる酸化物または結晶子が混入していない事を意味している。

また、動径方向の解析からピーク位置に方位依存性は認められず、入射方向垂直面内では異方的な歪は存在しないと結論付けられた。

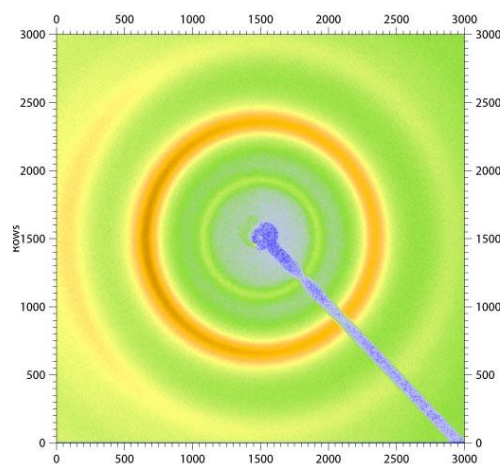


図4 ZrCuAlNiAsCast 試料からの切出し試料に対する 114keV 透過回折パターン

直径約 10mm の比較的小さな鋳型で作成された上記の試料では位置による明確なピークシフトも、同一位置内でのピーク位置の異方性も観察されなかった。一方、比較試料として試料下端から結晶化が開始した試料をX線入射方向(試料深さ方向)には一様になるように切り出した板材について同様の走査測定を行った例を図5に示す。

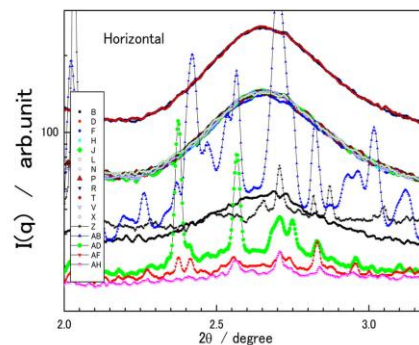


図5 ZrCuAl の一部結晶化試料を結晶化界面に垂直方向に $125\mu\text{m}$ 刻みで走査した場合の散乱パターン変化。

界面位置を挟んで回折ピークとハローのみとめられる領域は明確に分かれていることがわかる。またハローの部分については明確な歪の影響は見られなかった。

しかし本来 Zr 基の金属ガラスはガラスからの構造緩和による体積変化量が小さいことが知られている。このため、本実験方法での歪検出感度と精度についての検証が必要である。このような検証の方法として約

2 mm程度の梁材に対して曲げ変形を加えた状態での歪測定を試みた。

角柱状の試料に曲げ変形を加えた場合、中立面を挟んで圧縮領域と引張領域が安定的に生じる。本研究ではこのような一定の曲率に曲げ固定された梁状試料を用い、試料形状から幾何学的に期待される曲げ歪と測定ピークシフトから求めた歪の関係からマクロな歪に対する本測定法の検出感度を調べた。

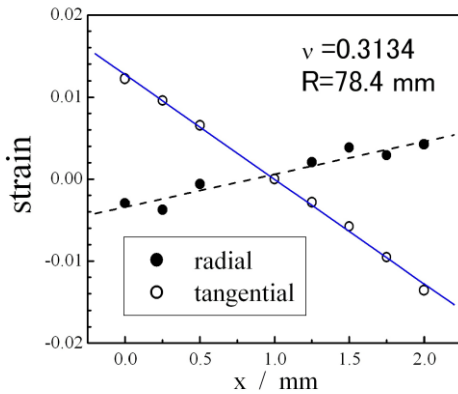


図6 ZrCuAl ガラスの梁を曲げ変形した試料の 114 keV におけるハローピークシフトから計算した曲げの動径ならびに接線方向の歪の位置依存性。中立軸を挟んで符号が反転する。また接線方向と動径方向からこの材料のポアソン比が算出できる。

図6はシャルピー試験後の試片から作成した梁材に曲げ変形を加えた場合の動径ならびに接線方向の歪と曲率半径に関する解析結果を示している。

図から明らかなように、本測定方法による走査歪計測では対象とする歪の範囲では良好な直線関係が検出でき、最小自乗直線からのずれから見積もられる誤差は弾性限に対して十分小さい値となった。一方、当初最終検証を行う目的であった、組成ならびに熱処理条件が同一であるにもかかわらず、衝撃吸収エネルギーが大きく異なる試料が存在するという問題について、本方法で検証した歪分布に関しては Charpy 衝撃吸収エネルギーの大きな試料と小さな試料では明確な差が認められなかった。

従って本研究のまとめとしては以下のとおりである。

1. 鋳造や熱処理によってマクロに発生すると予想されるより十分小さな高エネルギーX線ビームによる走査歪評価を行った結

果、鋳造時の中心部、周辺部による明確な歪の存在は観察されなかった。

2. 本手法による歪検出の精度を検証する目的で、金属ガラスの梁の曲げ状態での歪測定を行ない、十分な歪検出の感度と精度が確認された。

3. 本測定範囲内では高シャルピー衝撃吸収エネルギー値を示す試料と低吸収エネルギー値を示す試料の間で歪の値、分布について有意な差は見出されなかった。従って本研究の手法開発の動機となった衝撃吸収値の変化とマクロな分布の不均一分布による応力集中という仮説は結論として否定され、もうひとつの仮説であるナノスケールでの組成・密度揺らぎに起因する破壊進行に対する抵抗の違いという方面からの検証が必要であると結論付けられた。

これまでの薄膜試料に対する異常小角散乱測定の結果からこれらの試料間には有意な差があることは見出されているものの、変形時の歪に対する不均一構造の応答が未解明のままである。本研究で確立した試料の弾性限内での高エネルギーX線による走査測定手法を発展させ、今後このような変形条件での小角散乱測定による検証へと発展させ、最終的な結論を導く必要があり、現在この方面への拡張を試みている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

奥田浩司、友田陽、落合庄治郎：中性子および高エネルギーX線による材料組織の評価 (軽金属 査読有 第61巻(2011年)85-93頁)

〔学会発表〕(計4件)

(1) 前澤佑介、奥田浩司、落合庄治郎、小原真司：ZrCuAl3 元金属ガラス熱処理材のASAXS/高エネルギー回折(日本金属学会春期講演大会2012年3月29日、神奈川県横浜市)

(2) 前澤佑介、荒尾亮、竹下浩樹、奥田浩司、落合庄治郎、横山嘉彦、太田昇、小原真司：衝撃特性に特異性を示すZrCuAl3元金属ガラス熱処理材料のASAXS/高エネルギー回折による検討(放射光学会年会2012年1月9日、佐賀県鳥栖市)

(3) 前澤佑介、荒尾亮、奥田浩司、落合庄治郎、横山嘉彦、太田昇：ZrCuAl 金属ガラスにおける微細組織とシャルピー値の関係(日本金属学会秋期大会2011年11月8日、沖縄県宜野湾市)

(4) 奥田浩司、柏谷悠介、荒尾亮、落合庄治郎他：ZrCuPt金属ガラスからのナノ準結晶形成過程のSWAXSその場測

定(日本放射光学会年会 2010 年 1 月 9 日、
兵庫県姫路市)

[その他]

ホームページ等

<http://mcmd.mtl.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

落合庄治郎 (OCHIAI SHOJIRO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30111925

(2) 研究分担者

奥田浩司 (OKUDA HIROSHI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50214060

(3) 連携研究者

なし