

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246109

研究課題名(和文) 局所不均質構造金属ガラスの応力状態と変形および動的構造遷移機構

研究課題名(英文) Deformation and in-situ structural transition of metallic glasses with inhomogeneous local structure under the various applied loads

研究代表者

才田 淳治 (Saida, Junji)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・教授

研究者番号：20359540

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 37,700,000円

研究成果の概要(和文)：高エネルギー放射光X線回折法を用いてZr基金属ガラスの外部応力に対する変形状態と局所構造遷移を原子レベルで解析した。種々の組成の合金のマクロ歪み、中長範囲のミクロ歪みおよび最近接原子間のひずみ歪みをそれぞれ測定し、それらを比較検討することで、マルチスケールの変形解析を行った。その結果、中長範囲の変形挙動は多元化による局所不均一構造の発達度合いに大きく影響を受け、原子同士の化学的な結合力が支配的である。最近接原子間の変形は構成原子種を反映することがわかった。金属ガラスの変形を支配する要因は空間スケールで異なることから、変形機構の理解には様々な空間スケールでの評価(マルチスケール評価)が重要である。

研究成果の概要(英文)：Deformation and in-situ structural transition in Zr-based metallic glasses have been analyzed using high-energy x-ray diffraction by the evaluation of macroscopic, microscopic (medium-range) and atomic (short-range) strains. We found that change in microscopic strain strongly depends on the difference of inhomogeneous local structure, which is enhanced in the metallic glass with multi-components. Meanwhile, atomic strain is affected by the kind of pairs among the constitutional elements. Thus, it is important to investigate the deformation mechanism in metallic glasses using multi-scale analysis due to the different behavior with scale length.

研究分野：非平衡物質材料工学

キーワード：金属ガラス 局所不均質構造 ガラス形成能 変形 放射光X線解析 構造遷移

1. 研究開始当初の背景

低い冷却速度下でも結晶化しない金属ガラスの高いガラス形成能(過冷却液体の安定性)は、特異な局所構造によることが知られており、代表的なものとしてZr基合金での二十面体局所構造が挙げられる。その後の研究によって高いガラス形成能を有する金属ガラスでは、二十面体のような原子同士がクラスター形成のように強固に結びついている領域(SBR)と原子間の結合性の比較的弱い領域(WBR)によって構成される安定化局所不均質構造モデルが提唱されるに至った。

一方、金属ガラスは高強度で大きな弾性限界を有しているが、塑性変形性が乏しいという特徴がある。これはマクロ的には塑性変形がせん断帯と呼ばれる局所的な融解(粘性流動)によって進行するためであると考えられているが、上記の局所不均質構造を基本とした変形機構の原子レベルでの解析はほとんど行われていなかった。

2. 研究の目的

本研究は金属ガラスの局所不均質構造を基本にし、実環境下で起こる主に応力変形によって短範囲(最近接原子)~中範囲(クラスタースケール)に係わる動的局所構造遷移を放射光X線を用いた精密構造解析や電子顕微鏡観察、シミュレーション等によって調査し、変形機構の統一的理論構築を行うことを目的とする。また緩和やガラス遷移といった熱的な局所構造変化についても原子スケールで考察し、ガラス構造の特異性を明らかにする。これら多角的な調査およびマルチスケールの情報および考察から“局所構造制御による新機能発現”の基礎となる新しい概念・学理の構築を行う。

3. 研究の方法

(1) 試料

本研究では周速40 m/sの単ロール法で作製した厚さ20~35 μm、幅5~7 mmのリボン形状の試料を用いた。Table 1に試料の形状と密度を示している。また一部の試料については緩和の影響を調べるため、バルク状試験片(厚さ0.5mmの板状)を作製し、ガラス遷移温度付近まで加熱した後、徐冷させた。なお、このような熱処理によってもマクロ構造に変化がないことは透過電子顕微鏡等によって確認した。

Table 1 用いた試料の形状

Sample	Thickness, mm	Width, mm	Density, Mg/m ³
Zr ₇₀ Ni ₃₀	0.023	5.56	7.01
Zr ₇₀ Cu ₃₀	0.031	6.57	7.00
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	0.025	5.35	6.88
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	0.033	5.63	6.67

(2) 高エネルギーX線回折測定の方法

本研究の解析に用いるX線散乱プロファイルは内部も含めた試料全体からの構造情報が必要とするため、高エネルギーX線を用いた透過モードでの測定が可能な大型放射光施設SPRING-8のBL22XUにて実験を行った。Fig. 1に実験装置のセットアップを示す。試料軸方向に引張負荷を加えた状態で高エネルギーX線を透過させ、散乱X線を二次元検出器Imaging Plate(以下IPと示す)を用いて検出した。ただし、IPにはエネルギー分解能がないため、直前に設置した厚さ4mmのAl板にて試料から発生する蛍光X線を吸収してS/N比の向上を図った。各試料に6段階引張負荷(0~450 MPaまで90 MPa間隔)を加え、各負荷段階毎に検出した画像データを引張軸方向とその直交方向について±5°の領域で積分することにより各方向のX線散乱プロファイルを導出した。また、引張軸方向のマクロ歪みは試料に貼り付けた歪みゲージを用いて測定した。Table 2に詳細な測定条件を示す。動径分布関数(RDF)を導出するために実行するフーリエ変換において打ち切り効果による影響を小さくするにはできるだけ高い波数Q(=4πsinθ/λ, λ: X線の波長, 2θ: 回折角)領域まで測定することが必要である。そこで試料から検出器までの距離を波数Q範囲で200 nm⁻¹まで測定できる301.4 mmとした。

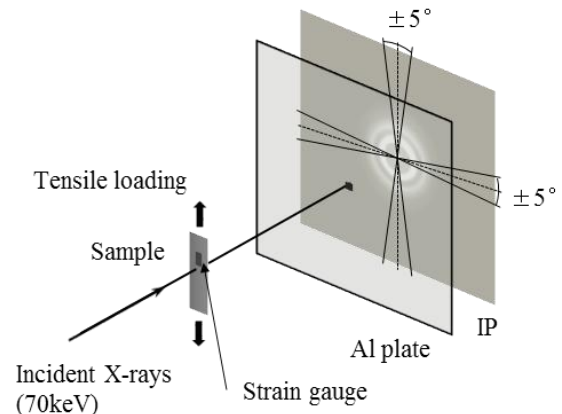


Fig. 1 高エネルギーX線回折の概略図

Table 2 測定条件

X-ray energy, keV	69.983
X-ray beam size, mm	0.2×0.2
Detector	Imaging Plate
Detector size, mm	400×400
Distance between sample and detector, mm	301.4
Measurement time, s	1800

(3) 解析方法

(a) Q-space method

非晶質合金の場合、試料からのX線による散乱はブロードなハローパターンになる。Q-space methodでは、応力による変形にとも

なって起こるハローパターンのシフトから試料に導入された歪みを評価するもので、これは主に中範囲の変形挙動を反映している。

(b) Direct-space method

動径分布関数 (RDF) より得られる最近接原子ペアの距離の変化から歪みを導出する方法で、短範囲の変形挙動を反映している。

4. 研究成果

(1) *Q*-space method による解析

Zr₇₀Ni₃₀ について高エネルギーX線回折測定を行い、得られた引張軸方向のX線散乱プロファイルを図. 2 に示す。引張負荷を加えることによって引張軸方向では1st halo peak が低 *Q* 側にシフトし、直交方向では高 *Q* 側へシフトした。これらの1st halo peak をVoigt関数でフィッティングすることにより等方性ランダム物質のピーク波数を決定し、その変化から歪みを導出した。

Fig. 3 に Zr₇₀Ni₃₀ の1st halo peak 位置から求めたマイクロ歪みとマクロ歪みの関係を、Table 3 にマクロ歪みに対するマイクロ歪みの割合および縦歪みと横歪みの関係から求めたポアソン比を示す。

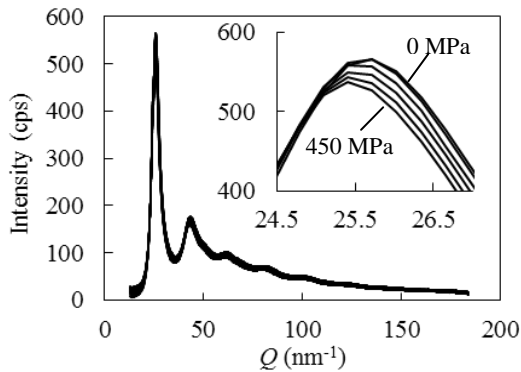


Fig. 2 無負荷と450MPaの引張応力下でのZr₇₀Ni₃₀非晶質合金のX線プロファイル

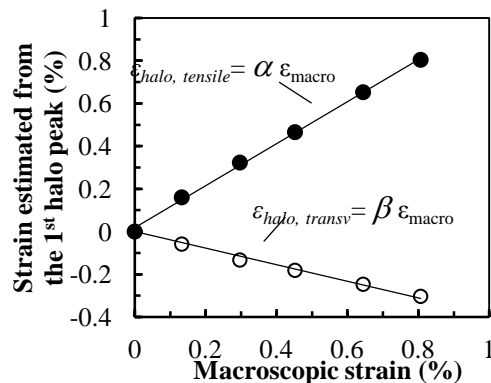


Fig. 3 Zr₇₀Ni₃₀合金の1st halo peak から見積もったマイクロ歪みと歪みゲージで測定したマクロ歪みの関係

2元系合金のZr₇₀Ni₃₀・Zr₇₀Cu₃₀の勾配はそれぞれ $\epsilon_{halo, tensile} = 0.984\epsilon_{macro}$, $\epsilon_{halo, tensile} = 0.985\epsilon_{macro}$ となり、1st halo peak 位置から求めたマイクロ歪み量はマクロ歪み量とほぼ一致した。一方、3元系合金Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀および

Table 3 ミクロ歪みとマクロ歪みの比および縦歪みと横歪みの関係から求めたポアソン比

Sample	Slope α	Slope β	Poisson's ratio
Zr ₇₀ Ni ₃₀	0.984	-0.371	0.373
Zr ₇₀ Cu ₃₀	0.985	-0.370	0.369
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	0.866	-0.283	0.346
Zr ₆₀ Cu ₃₀ Al ₁₀	0.863	-0.327	0.381

Zr₆₀Cu₃₀Al₁₀の勾配はそれぞれ $\epsilon_{halo, tensile} = 0.866\epsilon_{macro}$, $\epsilon_{halo, tensile} = 0.863\epsilon_{macro}$ となりマイクロ歪み量はマクロ歪み量より13~14%低いという結果が得られた。過去に報告した4元系合金Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀の実験結果は $\epsilon_{halo, tensile} = 0.890\epsilon_{macro}$ であり(注: S. Sato *et al.*, Mater. Trans. 51(2010)1381)、3元系合金の結果はこれに近似した。

2元系合金と3元系合金の変形挙動が異なった理由として、中長範囲に存在する構造が関係していると考えられる。ガラス形成能の高い多元系金属ガラスでは、数nmオーダーのSBRとそれを取り囲むように存在するWBRからなる局所不均質構造が提唱されている。ここで述べた3元系合金は高いガラス形成能を持つことから、局所不均質構造が発達していると類推される。1st halo peak から求められる歪みは、密度が大きく、また高体積分率(~70-80%)のSBRの影響が強く反映されている。これに対して歪みゲージにより測定した歪みはSBRとWBRの両方を反映しており、これが両者の差異を示す要因である。特に低密度で変形に敏感なWBRの影響が考慮されるかどうかは重要な点である。一方、2元系合金は局所不均質構造が発達しておらず、均一な構造をしていると考えられる。このためマイクロおよびマクロの歪みがほぼ同じように検出されたと考えるのが妥当である。

以上のことから、金属ガラスの中長範囲の変形挙動は、多元化により発達する局所不均質構造の発達と強く相関していることがわかった。

(2) Direct-space method による解析

Zr₇₀Cu₃₀の干渉関数(引張軸方向, 0, 450MPa負荷時)をフーリエ変換することで得られる動径分布関数(RDF)とそれをフィッティングした結果を図. 4 に示している。Zr-ZrペアおよびZr-Cuペアのピークが応力印加によって高 *r* 側にシフトしていることが確認できる。すなわち、引張応力によって原子ペアの距離が増大していることを示すものである。同様の傾向は、他の試料についても確認された。フィッティングされた各ペアの距離のシフト量から最近接原子間歪みを導出した。

Fig. 5 に Zr₇₀Cu₃₀の最近接原子間ペアの歪みとマクロ歪みの関係を、Table 4 にマクロ歪みに対する最近接原子間ペアの歪みの割合を示す。2元系合金同士を比較すると同種原子ペア、異種原子ペアの勾配は共にZr₇₀Ni₃₀の

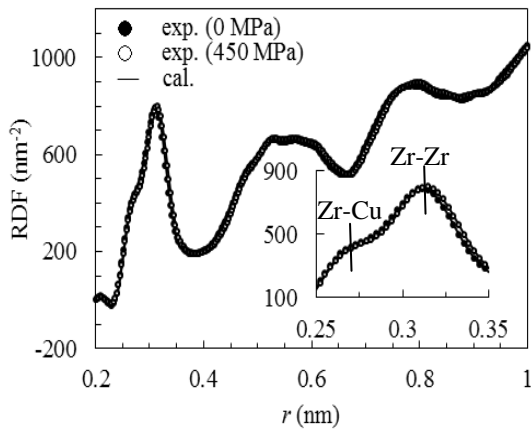


Fig. 4 無負荷(0 MPa)と引張応力 450 MPaの時の $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金の RDF

方が $Zr_{70}Cu_{30}$ より大きく、2 元系合金と 3 元系合金を比較すると同種原子ペア、異種原子ペアの勾配は共に 3 元系合金の方が 2 元系合金より大きくなった。過去の研究により、 $Zr_{70}Ni_{30}$ の異種原子ペアには $Zr_{70}Cu_{30}$ より強い化学的結合の相関が認められており、また Zr, Ni, Cu などの構成元素と適度な結合性を有する Al を添加すると Al が構成元素を部分的に置換し、原子間の化学結合力が弱くなることで金属ガラスの特徴的な短範囲の構造である二十面体クラスターの密度が上昇すると報告されている。(注: T. Fukunaga, *et al.*, *Mater. Trans.* **48** (2006) 893)

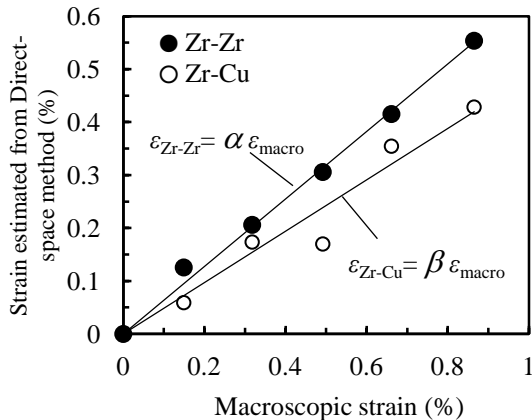


Fig. 5 $Zr_{70}Cu_{30}$ 合金の Zr-Zr と Zr-Cu ペアの原子間歪みとマクロ歪みの関係

Table 4 原子間歪みとマクロ歪みの比

Sample	Slope α	Slope β
$Zr_{70}Ni_{30}$	0.619	0.502
$Zr_{70}Cu_{30}$	0.566	0.488
$Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$	0.756	0.609
$Zr_{60}Cu_{30}Al_{10}$	0.741	0.700

従って、原子同士の化学的な結合力が支配的である最近接原子間の歪みは、多元化による各原子ペアの結合様式の変化と密接に関連していることが考察された。

(3) 緩和によるガラスの変形機構の変化

金属ガラスにとって構造緩和はマクロあるいはミクロ的にはほとんど構造変化がないにもかかわらず、特に機械的な特性に大きな変化をもたらすことが知られており、その影響を調査、解析することは非常に大きな意味がある。本研究では $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 金属ガラス (Z50) の As-cast 材と熱処理材を用いて緩和による変形機構の変化について調査した。熱処理 (緩和) 条件は 697K ($T_g=706K$) で 2min とした。なお以下では、As-cast 材と熱処理材を Z50AC および Z50An と称する。

Fig. 6(a) に示す実線は、歪みゲージにより測定したマクロな歪み変化を示す。歪みゲージにより測定したマクロなヤング率 (E_M) は、アニール前後でそれぞれ 86GPa、96GPa であり、構造緩和によるヤング率の増加が確認された。また、軸方向および直交方向の歪み変化から計算されるマクロなポアソン比 (ν_M) は、それぞれ 0.34 および 0.36 であった。一般的には、構造緩和により数%から 10% 程度のポアソン比の低下が見られるが、本実験結果においては、その傾向は見られなかった。

次に Q-space method (QSM) により求めた歪み変化を比較する。ここでは、Voigt 関数によりフィッティングして求めた第一ハローのピーク位置 Q について、無負荷状態からの相対的な変化から歪みを求めた。アニール前後のヤング率 (E_Q) はそれぞれ 103GPa および 106GPa であり、マクロな歪み変化と同様に構造緩和によるヤング率の上昇が確認された。これらのヤング率はマクロなヤング率 E_M よりも大きく、その傾向は過去に Sato らが計測した Zr-Al-Ni-Cu 四元系 BMG のヤング率と一致した(注: S. Sato *et al.*, *Mater. Trans.* **51**(2010)1381)。また、QSM により求められたポアソン比 (ν_Q) はアニール前後でそれぞれ 0.32 および 0.29 であり、マクロなポアソン比 ν_M よりも小さい値を示した。この傾向も Sato らの結果に一致している。Fig. 6(b) に Direct space method (DSM) により求めた第 1 シェルから第 6 シェルまでのヤング率の変化を示す。DSM により求めた原子間のミクロなヤング率 (E_D) を見ると、最近接の第 1 シェルのヤング率が最も大きく、第 2 シェル以降 (フラット域) は 100GPa 前後でほぼ一定値を示している。この傾向はこれまでに報告されてきた金属ガラスの特徴に一致しており(注: 上記 S. Sato らの文献に加えて、T.C. Hufnagel *et al.*, *Phys. Rev. B*, **73**(2006)064204)、第 1 シェルの歪みは原子間の局所的な歪みを表す局所構造変形、第 2 シェル以降の歪みは金属ガラス構造の平均的な歪みを表す平均構造変形と考えることができる。第 2 シェル以降の平均構造変形のヤング率の平均を E_{DA} とすれば、アニール前後でそれぞれ 96GPa および 100GPa であり、QSM により求めたヤング率に比べて 6~7GPa 小さい値を示した。第一ハローに含まれる情報が、ヤング率の大きな局所構造変形を含んだ平均情報と考えれば、 E_Q

が $E_{D,A}$ よりも大きくなる理由を説明できる。次に、平均構造変形のヤング率 $E_{D,A}$ をアニール前後で比較すると、アニール後の方が 4GPa 程度大きい。これは構造緩和による硬化の影響と考えられるが、半径 r に対する E_D の分布傾向はアニール前後でほとんど変わらないことから、ミクロな変形機構はアニール前後で変わらない。一方、Z50AC の平均構造変形のヤング率 $E_{D,A}$ ($=96\text{GPa}$) は、マクロなヤング率 E_M ($=86\text{GPa}$) に比べて 1.12 倍の大きさであるが、アニール後の Z50An においては 1.04 倍 ($E_D=100\text{GPa}$, $E_M=96\text{GPa}$) となり、その差が小さくなっていることが分かる。

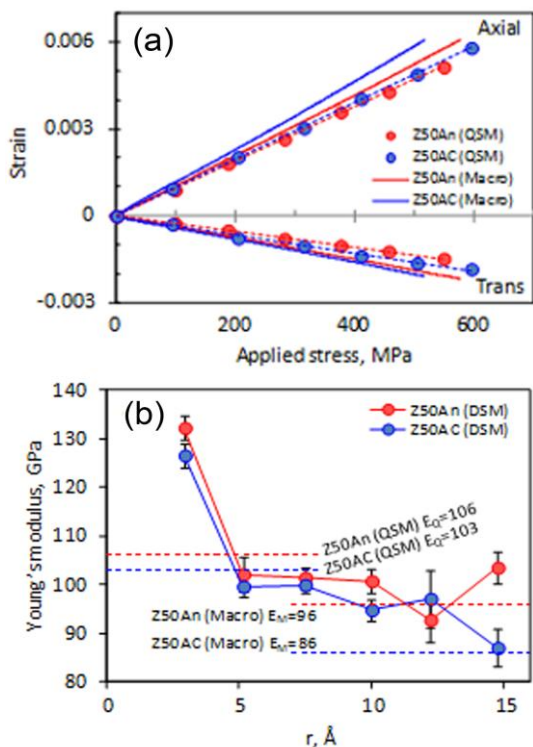


Fig. 6 (a)マクロ歪みから求めた応力-歪み曲線 (実線) および Q -space method でもとめた応力-歪み曲線 (点線) (b)RDF による原子間ペアの変形 (Direct space method, DSM)から求めたヤング率の基準原子距離との関係。比較としてマクロヤング率と Q -space method(QSM)から求めたヤング率も示す。

本研究によって、これまでほとんど明らかにされることのなかった金属ガラスの緩和現象による変形機構の変化をマルチスケールの解析によって調査することに成功した。今後これらの結果に加えて他の合金の結果も総合し、緩和挙動と変形の相関について考察し、論文として発表する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

1. H. Suzuki, J. Saida, T. Shobu, J. Katsuyama, H. Kato, M. Imafuku and S. Sato: Scripta Mater. : 66 (2012) 801-804.

Evaluation of compressive deformation behavior of $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ bulk metallic glass containing ZrC particles by synchrotron X-ray diffraction. (査読有り)

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.016

2. J. Saida and A. D. Setyawan: Met. Mater. Trans. A : 44A (2013) 1998-2003.

Primary transformation kinetics in Zr-Al-Ni-Cu-Pd bulk metallic glass correlated with relaxation state. (査読有り)

DOI: 10.1007/s11661-012-1321-3

3. J. Saida, R. Yamada and M. Wakeda: Appl. Phys. Lett. : 103 (2013) 221910 (4 page).

Recovery of less relaxed state in Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glass annealed above glass transition temperature. (査読有り)

DOI: 10.1063/1.4835076

[学会発表] (計 16 件)

1. J. Saida and A.D. Setyawan: 141st TMS Annual Meeting, 11-15 March 2012, Orlando, USA. (招待講演)

Primary transformation kinetics and mechanical properties of Zr-Al-Ni-Cu-based metallic glass in various relaxation states.

2. J. Saida, A.D. Setyawan, H. Kato and M. Wakeda: IUMRS International Conference in Asia 2012, 26-31 August 2012, Busan, Korea. (招待講演)

Preparation and transformation behaviors of relaxation-controlled Zr-based metallic glasses

3. J. Saida and A.D. Setyawan: 5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, 24-27 October 2012, Szeged, Hungary.

Control of relaxation state for nanostructure formation based on glassy alloys

4. 清水健太、松田卓弥、今福宗行、才田淳治、菖蒲敬久、大谷眞一: 第56回 日本学術会議 材料工学連合講演会, 29-30 October 2012, 京都.

Zr 基金属ガラスの引張変形下における局所歪み解析

5. J. Saida, A.D. Setyawan and M. Wakeda: International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, THERMEC 2013, 2-6 December 2013, Las Vegas, USA. (招待講演)

Synthesis of less relaxed metallic glass and their properties.

6. M. Imafuku, K. Shimizu, J. Saida, S. Sato and T. Shobu: International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, THERMEC 2013, 2-6 December 2013, Las Vegas, USA. (招待講演)

Multi-scale structural characterization of Zr-based metallic glasses under tensile deformation using in-situ high energy x-ray diffraction.

7. M. Wakeda, J. Saida and S. Ogata: 142nd TMS Annual Meeting, 3-7 March 2013, San Antonio, USA. (招待講演)
Molecular dynamics study on a thermal rejuvenation of amorphous metals.
8. J. Saida and M. Wakeda: 20th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, ISMANAM 2013, 30 June-5 July 2013, Torino, Italy.
Recovered unrelaxed glass by post annealing.
9. J. Saida, A.D. Setyawan and M. Wakeda: European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processing, EUROMAT 2013, 8-13 September 2013, Seville, Spain.
Controlled relaxation state and crystallization kinetics in Zr-based metallic glasses.
10. 清水健太、椿 真貴、今福宗行、才田淳治、菫蒲敬久: 第57回 日本学術会議 材料工学連合講演会, 25-26 November 2013, 京都. (招待講演)
Zr 基金属ガラスの引張変形下におけるひずみの空間的階層性
11. J. Saida, R. Yamada and M. Wakeda: 143rd TMS Annual Meeting, 16-20 February 2014, San Diego, USA. (招待講演)
Recovery of relaxation state in Zr-based metallic glasses.
12. S. Tsubaki, K. Shimizu, M. Imafuku, J. Saida, S. Sato and T. Shobu: 9th European Conference on Residual Stresses, ECRS-9, 7-9 July 2014, Troyes, France.
Local strain analysis of Zr-based metallic glasses under tensile loading
13. J. Saida, R. Yamada and M. Wakeda: 13rd International Symposium on Physics of Materials, ISPMA-13, 31 August-4 September 2014, Prague, Czech.
Relaxation-controlled glassy alloy.
14. 才田淳治、山田 類、譯田真人: 第58回 日本学術会議 材料工学連合講演会, 27-28 October 2014, 京都. (招待講演)
Zr 系金属ガラスの熱履歴の検討及び熱的構造制御
15. M. Wakeda, J. Saida and S. Ogata: MRS Fall Meeting 2014, 30 November-5 December 2014, Boston, USA.
Molecular Dynamics Simulation of Thermal Rejuvenation of Ternary Amorphous Alloy.
16. R. Yamada and J. Saida: BIT's 1st Annual World Congress and EXPO of Smart Materials-2015, 23-25 March 2015, Busan, Korea. (招待講演)
Thermal history and structural rejuvenation in recovery annealed Zr-based metallic glass.

[産業財産権]
○出願状況 (計 0件)

○取得状況 (計 0件)

[その他]
ホームページ等
東北大学研究者紹介
<http://db.tohoku.ac.jp/whois/>
東北大学学際科学フロンティア研究所
<http://www.fris.tohoku.ac.jp/j/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

才田淳治 (SAIDA, Junji)
東北大学学際科学フロンティア研究所・教授
研究者番号: 20359540

(2) 研究分担者

今福宗行 (IMAFUKU, Muneyuki)
東京都市大学工学部・教授
研究者番号: 00183012

鈴木裕士 (SUZUKI, Hiroshi)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・研究副主幹
研究者番号: 10373242

佐藤成男 (SATO, Shigeo)
茨城大学大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 40509056

伊藤恵司 (ITOH, Keiji)
岡山大学大学院教育学研究科・准教授
研究者番号: 80324713

菫蒲敬久 (SHOBU, Takahisa)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・研究副主幹
研究者番号: 90425562

(3) 連携研究者

()
研究者番号:

[図書] (計 0件)