高エネルギーX線回折法による単結晶および非晶質金属内部の局所変形状態解析

1.はじめに
応力の概念、解析技術の歴史
2.単結晶金属材料への展開:
鉄単結晶内部のひずみ・応力分布測定
3.非晶質金属材料への展開:
金属ガラスの変形下での局所構造解析

(株)日鐵テクノリサーチ
今福 宗行

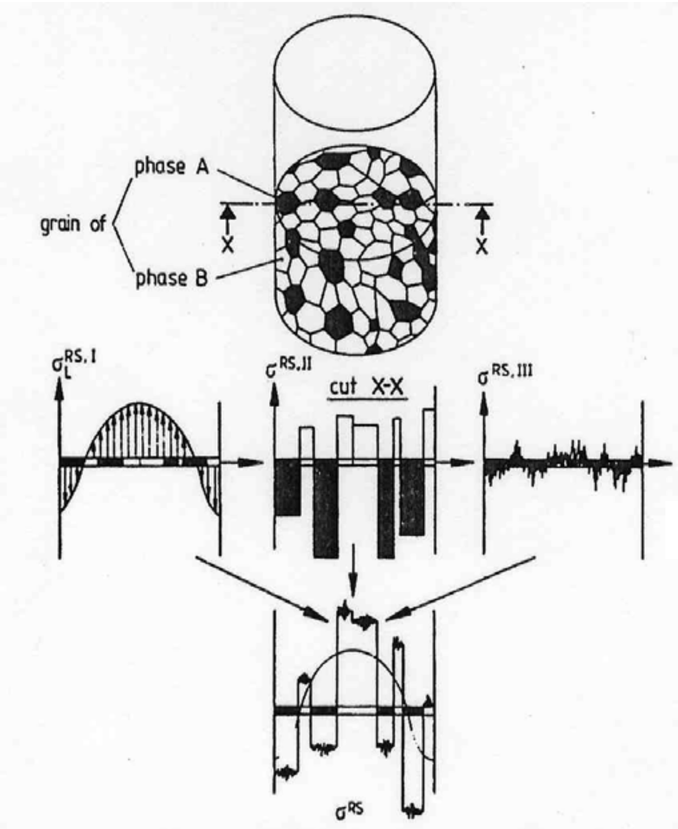
1. はじめに

・応力の概念
・解析技術の歴史

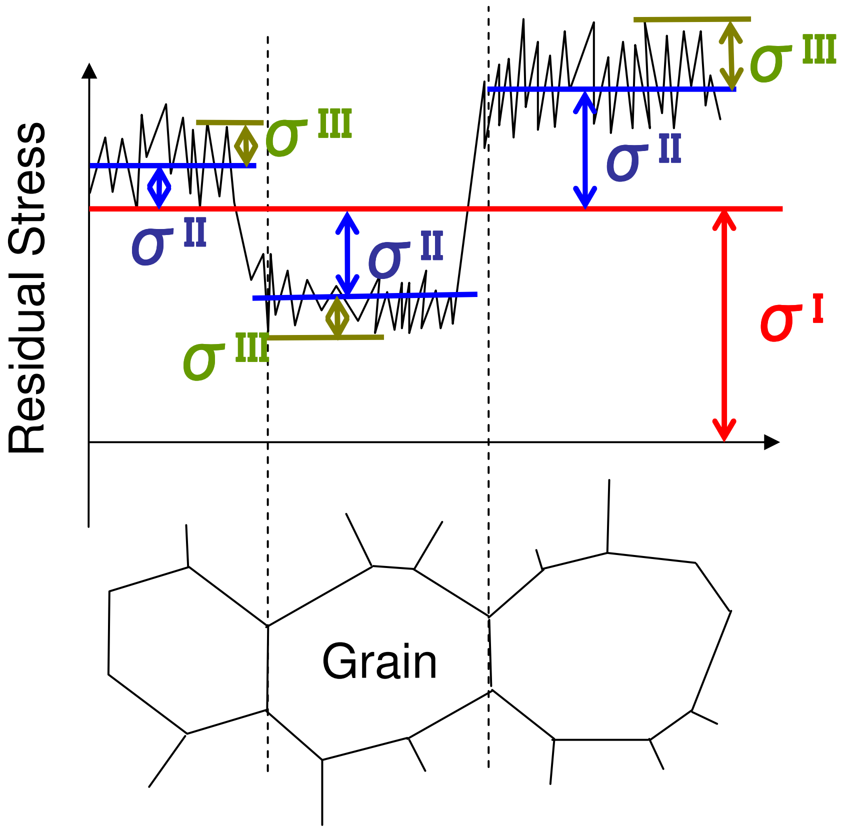
残留応力の分類

E. Macherauchら(1973)による3種類の残留応力の概念の提唱

(1)第1種残留応力σ^{I}:長範囲にわたるマクロな平均的残留応力
(2)第2種残留応力σ^{II}:結晶粒ごとのσ^{I}からのずれの残留応力
(3)第3種残留応力σ^{III}:結晶粒内での$\sigma^{\mathrm{I}}+\sigma^{\mathrm{II}}$からのずれの残留応力



わかりやすく描くと



$\sin^2\psi$ 法の歴史

理論的展開

1953年 —初の提唱—

A. L. Christenson and E. S. Rowland: ASM Trans., 45 (1953) 638 .

1960年代 —定式化—

E. Macherauch: Proc. III Intl. Conf. Nondestr. Test., (Tokyo and Osaka, 1960) p.727.

E. Macherauch: Experimental Mechanics, 6 (1966) 140.

ハードウエアの進歩

写真法にとってかわるディフラクトメータ法の普及

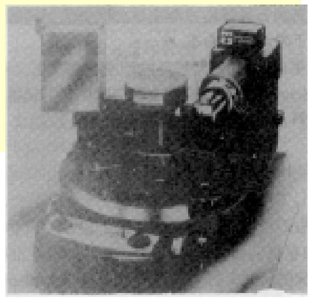
1940年代 —米国の軍需による開発—

水晶発振器用水晶振動子の自動面検査技術 米国海軍研究所"X-ray spectrometer"

H. Friedman

1950年代～ —市販品普及—

1945～ North American Philips社 *1962*～理学電気(平行ビーム)



IUCr1952にてspectrometer→diffractometerに用語統一

－ $\sin^2\psi$ 法を適用できる前提 －

1．測定領域に十分な数の結晶粒があること（均質材料）

2．結晶粒の方位が無秩序に分布する（等方性材料）

3．各結晶粒に作用しているマクロ応力が均一であること

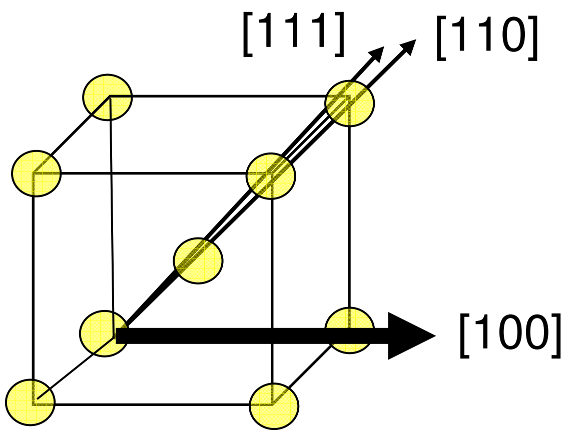
4．検出する応力成分がX線の侵入深さ内において、試料表面に平行な成分のみと見なして問題のないこと

単結晶材料、非晶質材料には適用できない！

2. 単結晶金属材料への展開：

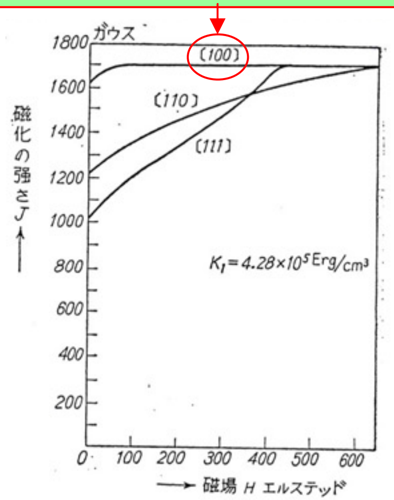
鉄単結晶内部のひずみ・応力分布測定

鉄-体心立方、強磁性体 -

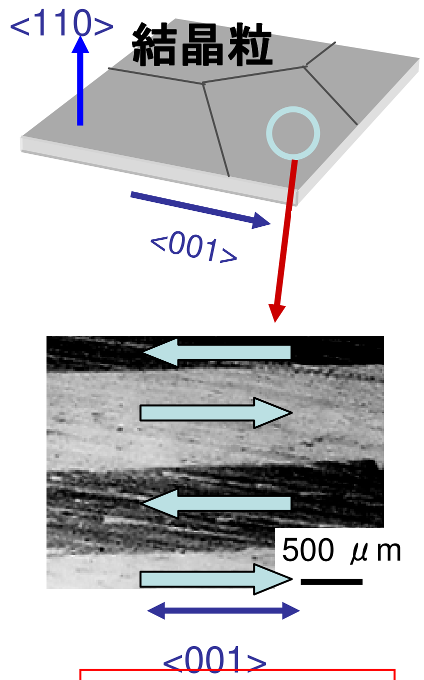


Crystal structure

鉄は[001] が磁化容易軸である



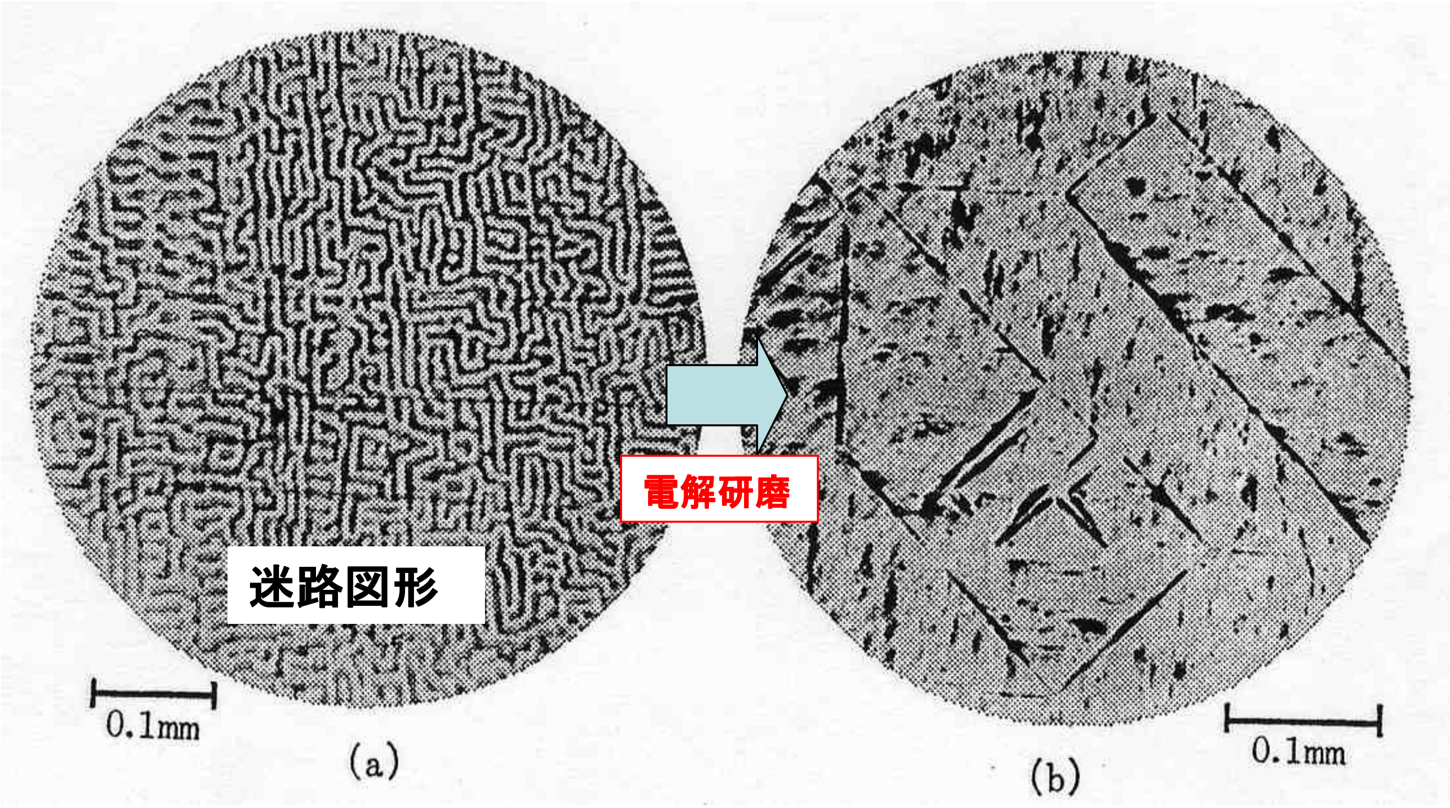
{110}<001> Fe-3%Si合金板



磁区構造

K. Honda and S. Kaya:
Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 15 (1926) 721.

応力／ひずみと磁区構造 ー Fe-4%Si(001)の例 ー

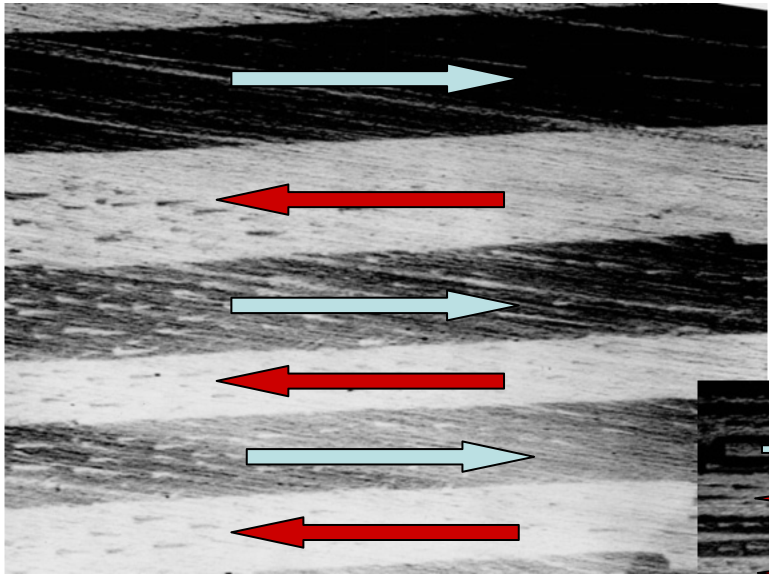


Fe-4%Si (001)面の磁区模様

表面の磁区模様は応力／ひずみ状態によって大きく変化する

S. Chikazumi and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn, 10 (1955) 523.

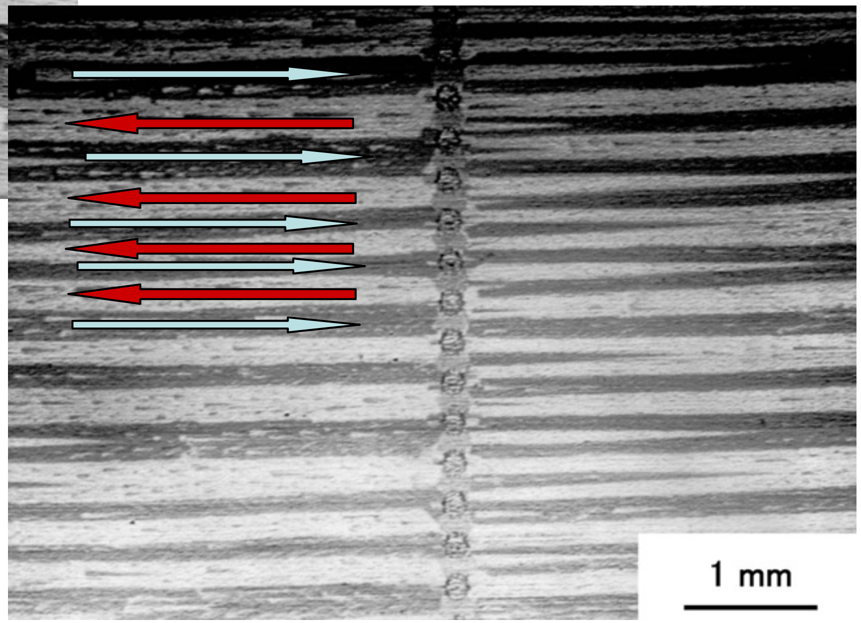
磁区細分化による低鉄損化技術



<001>

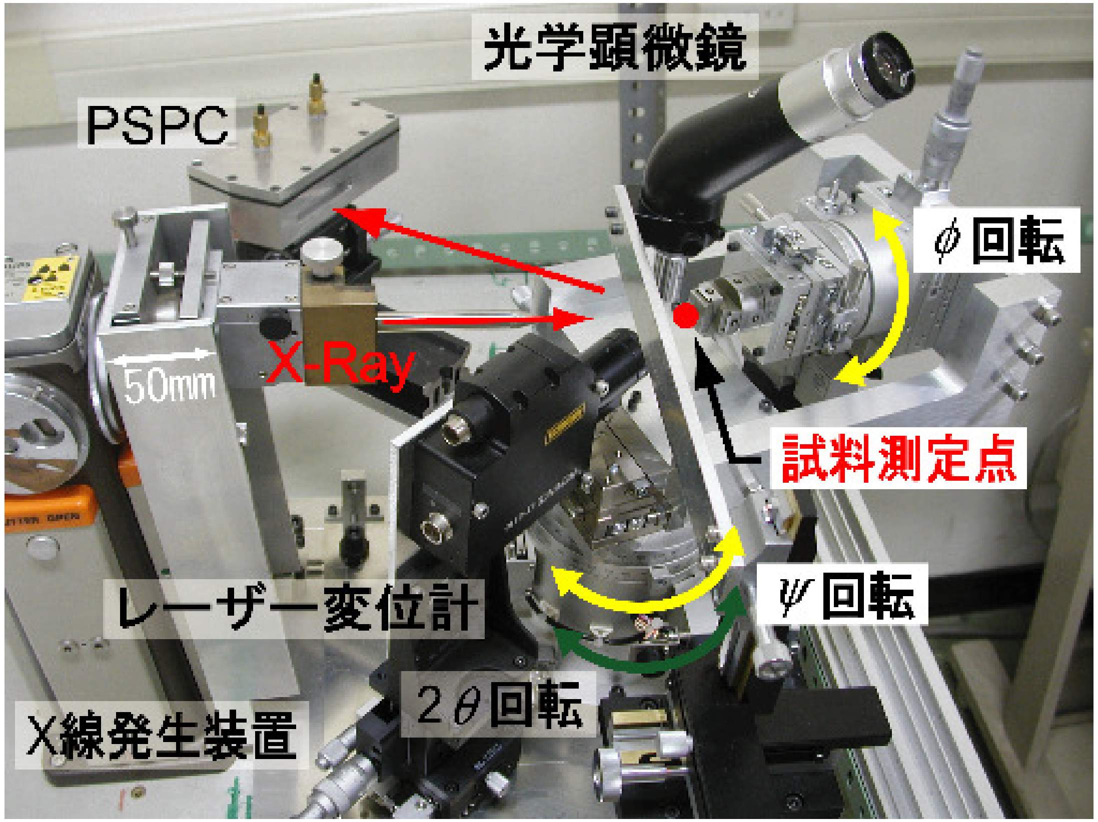
{110}<001> Fe-3%Si

外乱を加える（この場合レーザー照射）

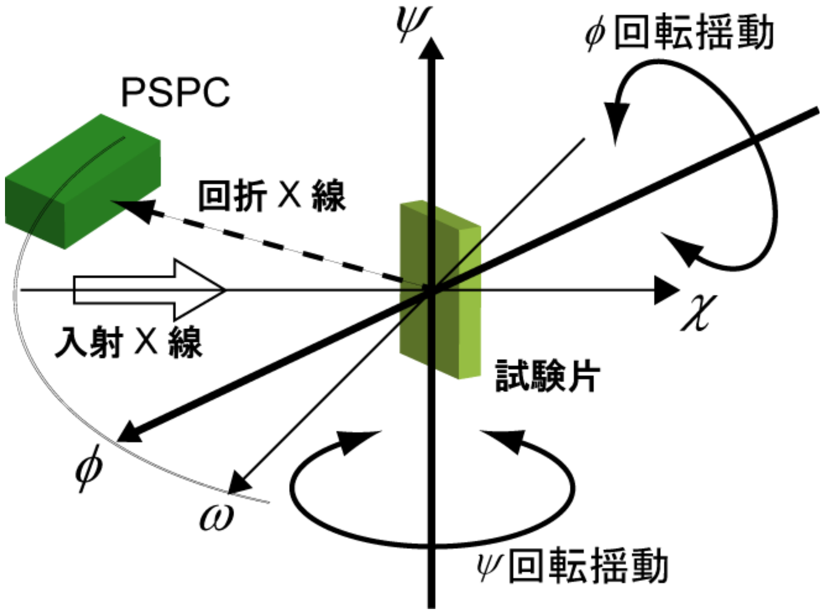


磁区細分化 → 残留応力が原因？

実験室X線単結晶X線応力測定装置の試作



交差精度：±5μm
コリメータ：100μmφ，300μmφ

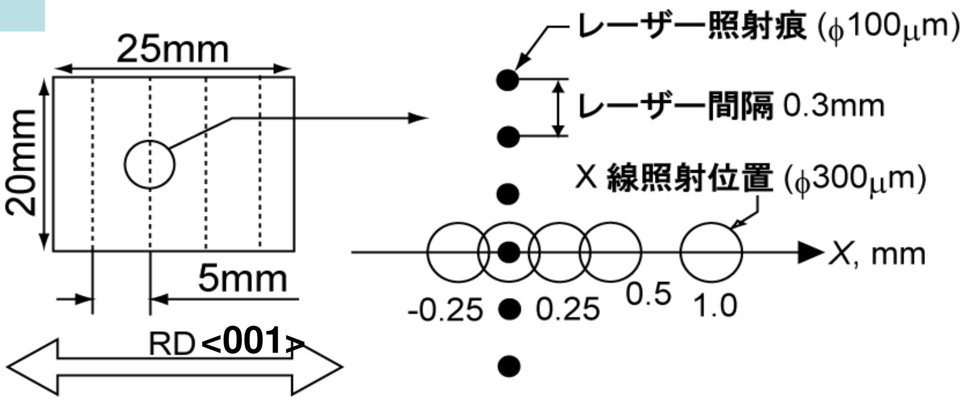


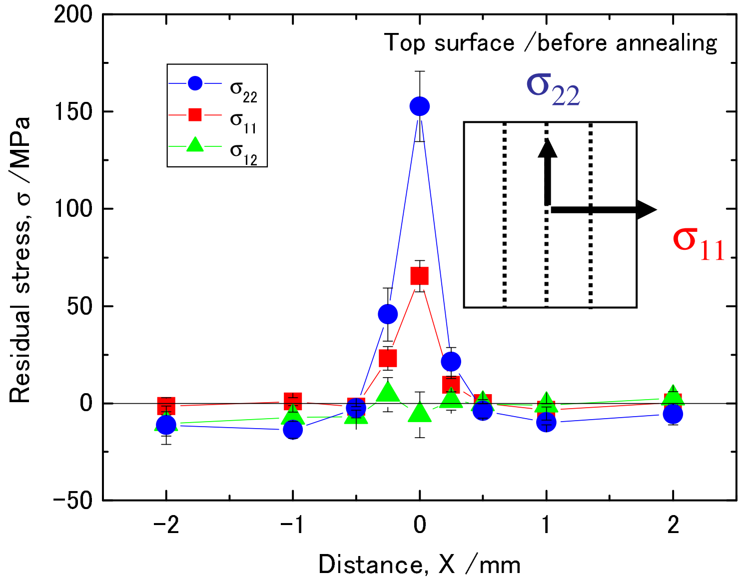
特性X線	Cr-Kα
回折面	$(12\bar{1})(11\bar{2})(21\bar{1})(211)(112)(121)$
管電流, mA	10
管電圧, kV	30
φ揺動範囲, deg	±7 (Continuously)
ψ揺動範囲, deg	2.3 (0.1 deg step)
コリメータ直径, mm	0.1～0.3

実験室X線単結晶X線応力測定例(表面)

コリメータ: 300μmφ

Sample：Laser-irradiated (3.3[mJ/pulse])
{110}<001>Fe single crystal





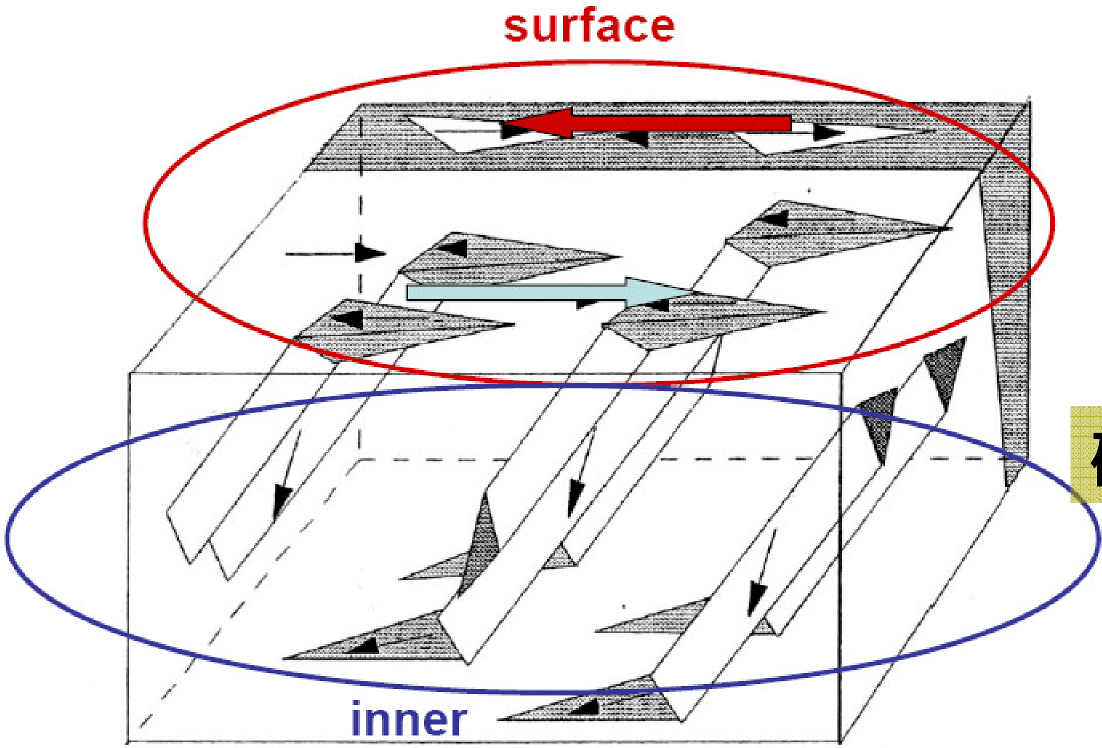
鉄単結晶の弾性定数

E_X, GPa	133
ν_X	0.37
E_Y, GPa	220
ν_Y	0.28

● レーザー照射により引張残留応力が局所的に導入されている

● σ_{22}はσ_{11}の約2倍　←弾性異方性起因

放射光が何故必要か？



S. Arai and M. Fujikura: Proc. Soft Mag. Mater.,2003.

磁区構造の三次元的解析

⇕

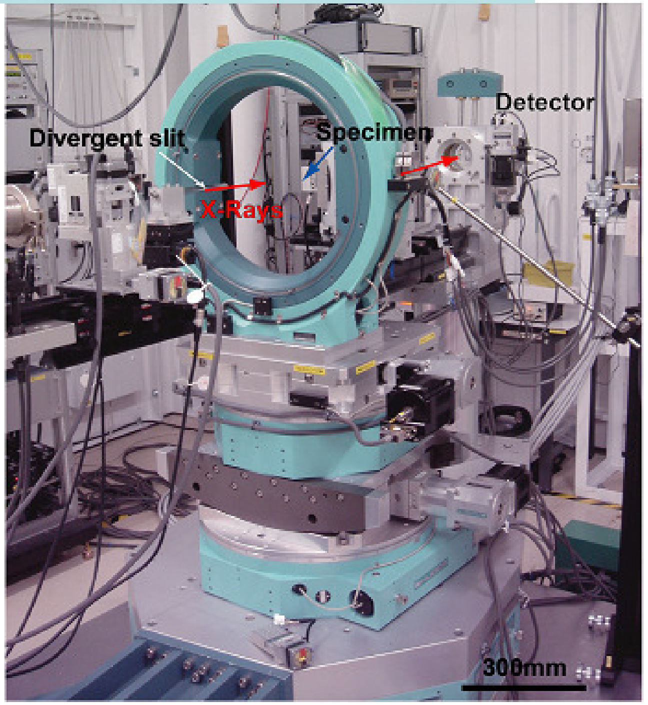
内部応力

高エネルギーX線＋微小領域測定

放射光利用（@ JAEA SPring-8 BL22XU ）

材料内部は平面応力状態を仮定できないので
直交三方向P1,P2, P3のひずみを測定し、応力解析を行う

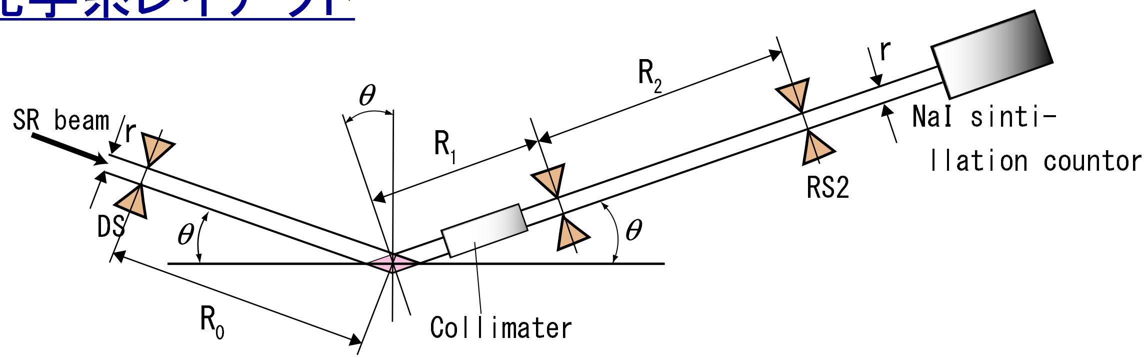
放射光実験手法の提案



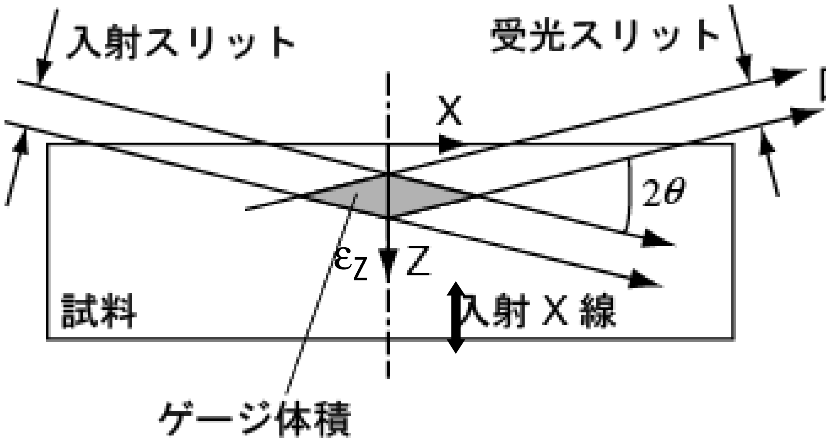
SPring-8 BL22-XUでの測定条件例

Beam energy, keV	30	
Wavelength, nm	0.0413	
Divergent slit, μm	width=50, height=50	
Receiving slit, μm	width=50(variable), height=50(variable)	
Direction of strain measurement	ε_{TD}, ε_{ND}	ε_{RD}
Diffraction plane	α-Fe 440	α-Fe 600
Diffraction angle, deg	48.14	51.27
Detector	NaI scintillation-Counter	

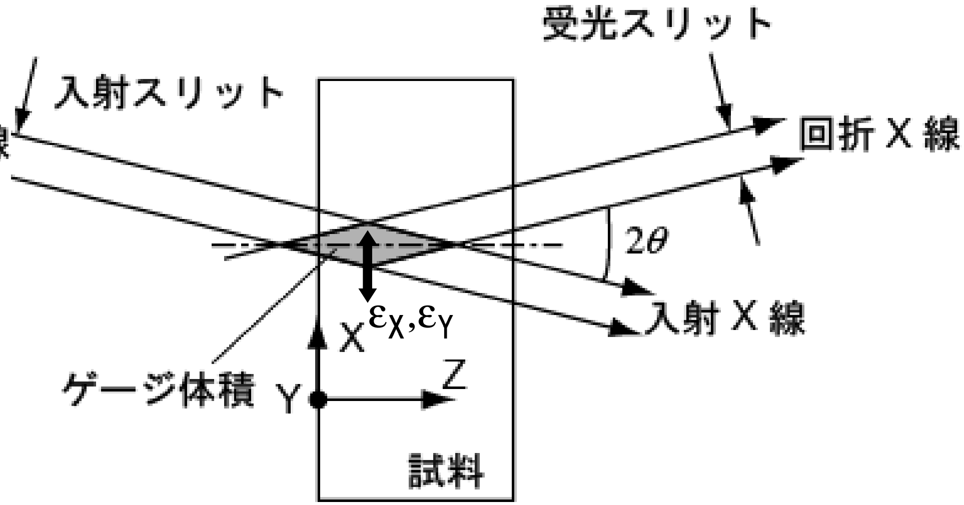
光学系レイアウト



R_0= 560mm, R_1=300mm, R_2=800mm

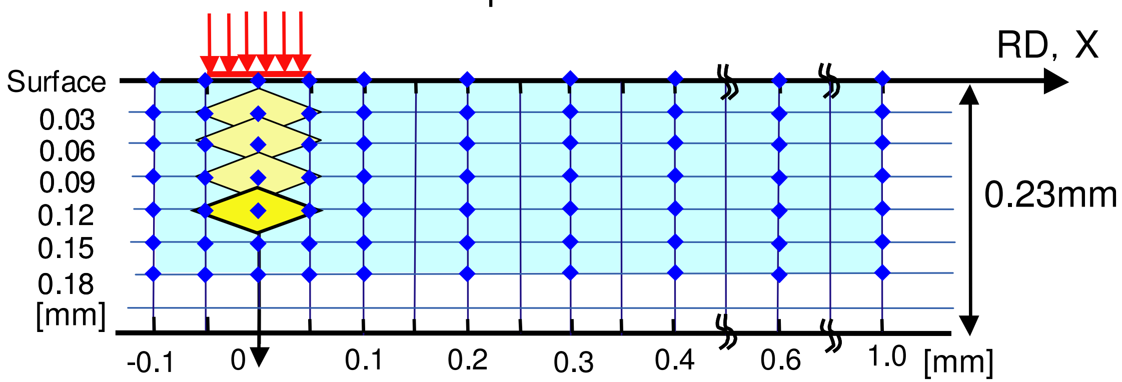


Reflection mode



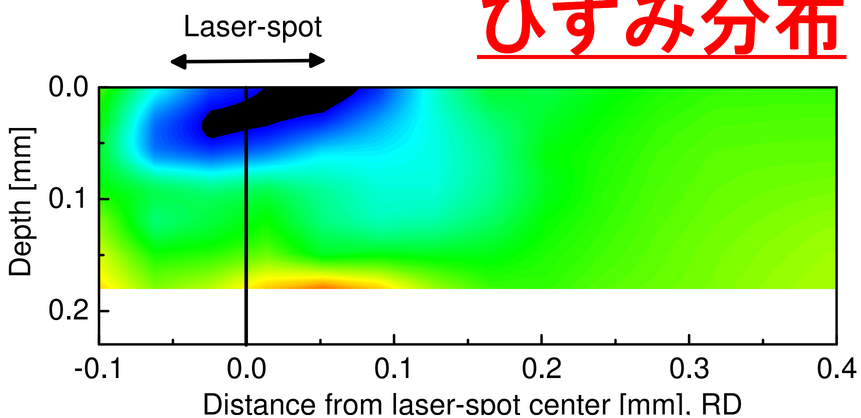
Transmission mode

透過モードと反射モードを組み合わせて、直交三方向のひずみ測定を行う。

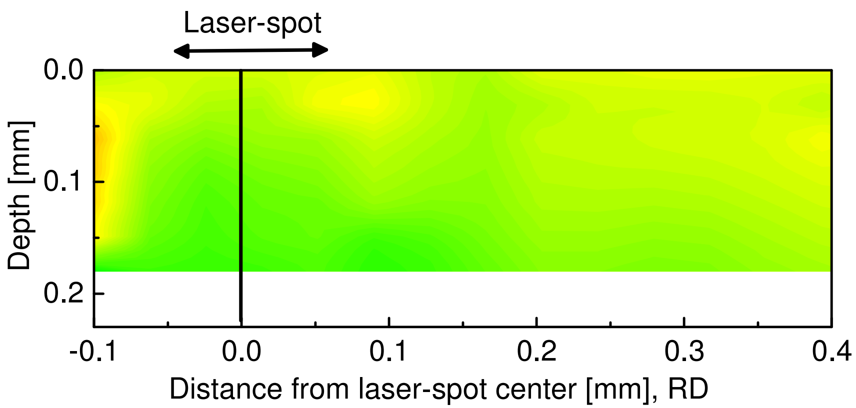


ひずみ分布

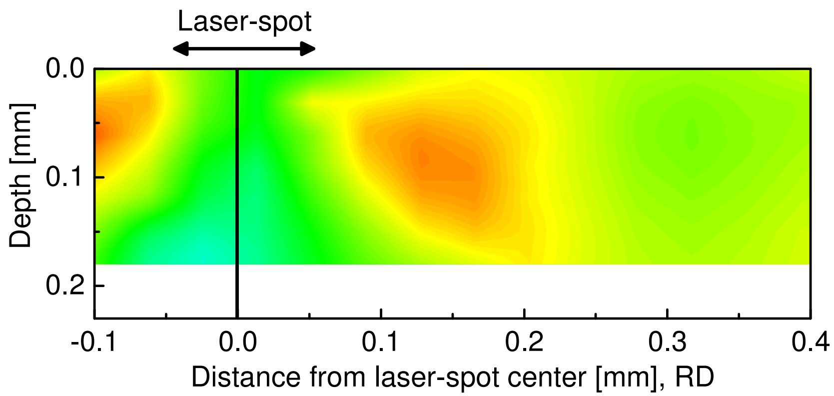
ε_{RD}分布

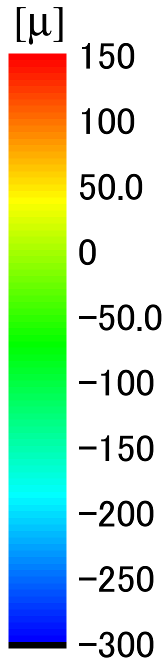


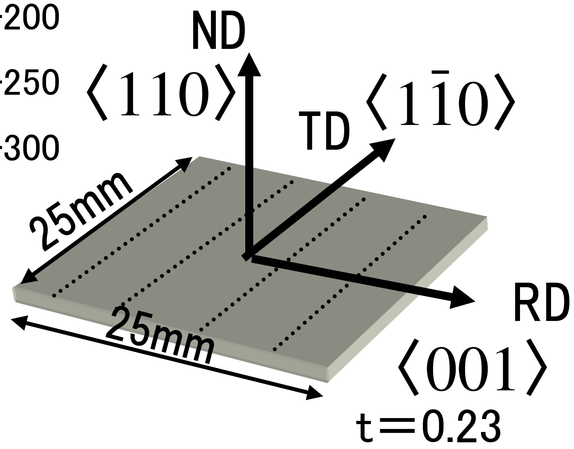
ε_{TD}分布



ε_{ND}分布



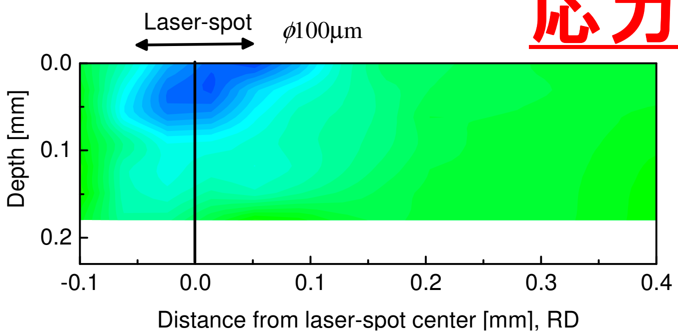




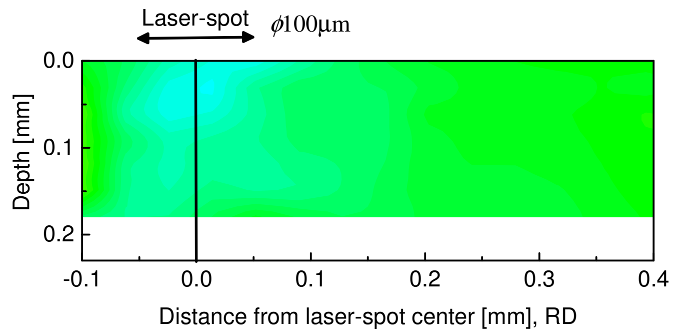
ε_{RD}, ε_{ND}に急激な分布がある

応力分布

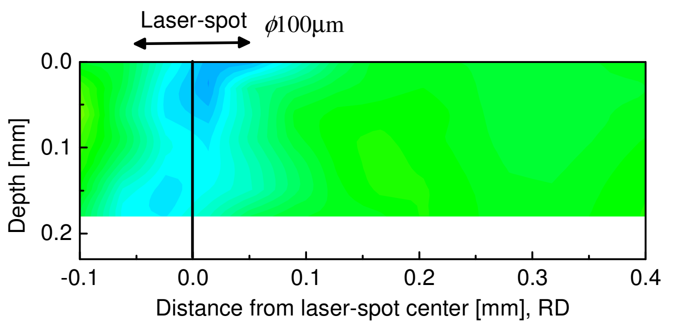
σ_{RD}分布

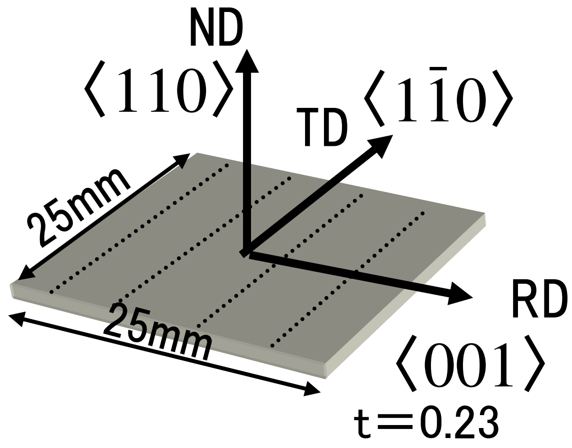


σ_{TD}分布



σ_{ND}分布





レーザー照射痕直下で圧縮残留応力が発生

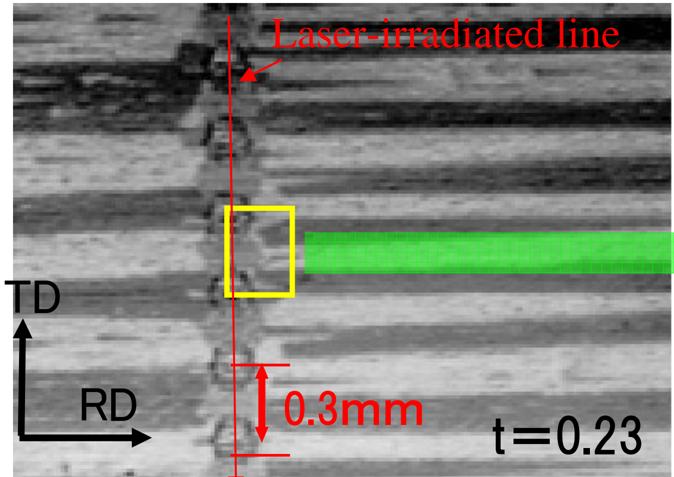
<u>測定深さ</u>

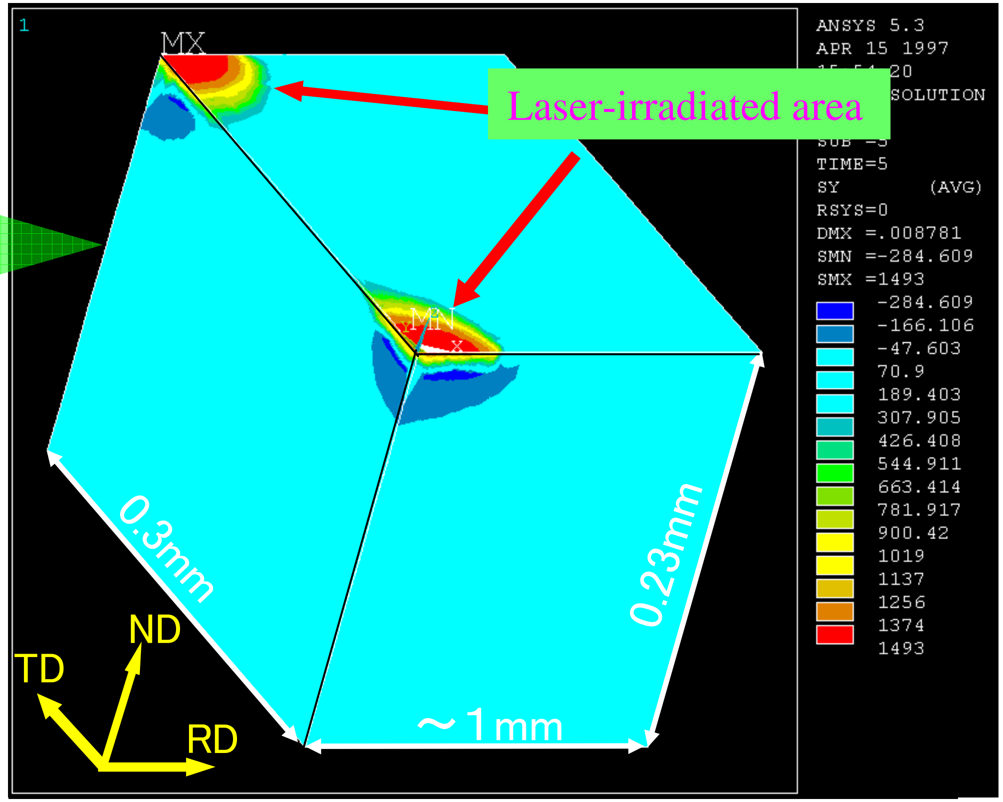
実験室X線・・・5μm
高エネルギー放射光・・・23μm

強い引張残留応力が導入されているのは極表面に限られている

FEM 解析

残留応力導入の要因･･･レーザー照射部の熱履歴による収縮ひずみ？

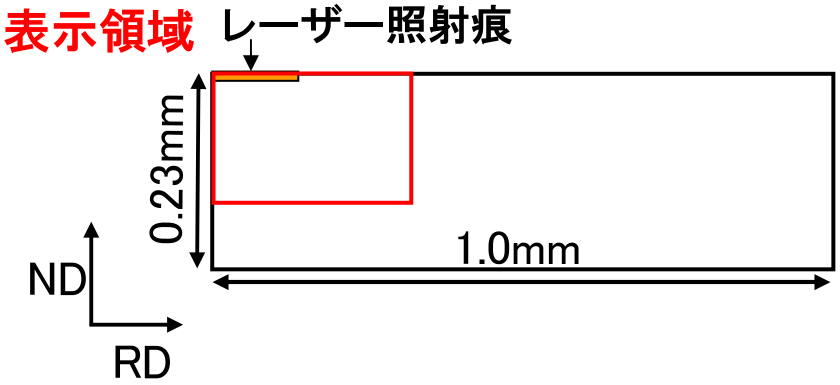




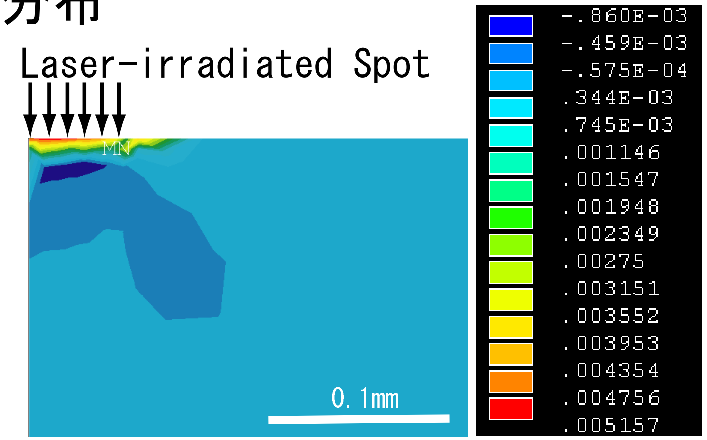
Stress distribution in TD

- **使用ソフト**:ANSYS5.3
- **モデル**
  板　　：1.0×0.3×0.23 [mm]
  円板　：直径0.1mm，厚さ0.05mm
- **各方向弾性係数（鉄単結晶）**
  RD,〈001〉:E=132GPa，ν=0.28
  TD,〈1$\bar{1}$0〉，ND,〈110〉:E=220GPa，ν=0.37
- **熱膨張係数**：11.8×10^{-6}（純鉄）
- **与えた温度**：−1000℃

ひずみ分布解析結果

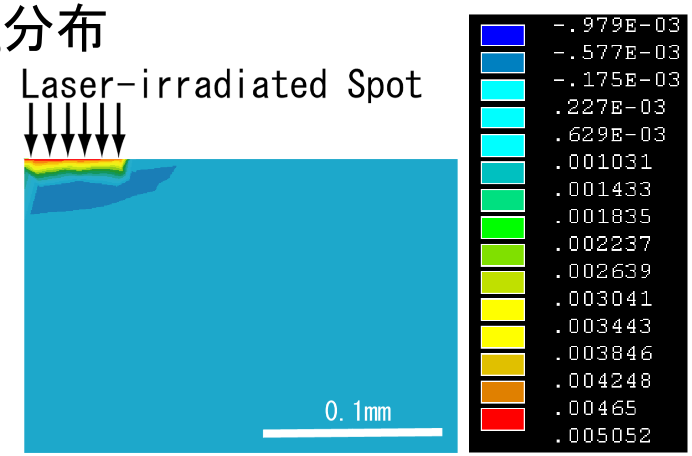


ε_{RD}分布



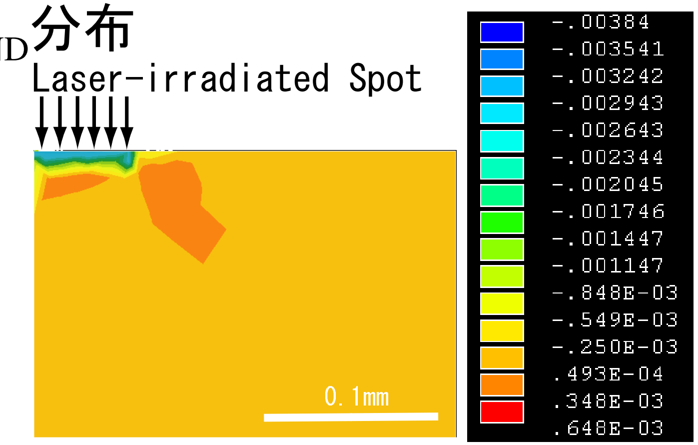
レーザー照射痕直下に圧縮ひずみが存在

ε_{TD}分布



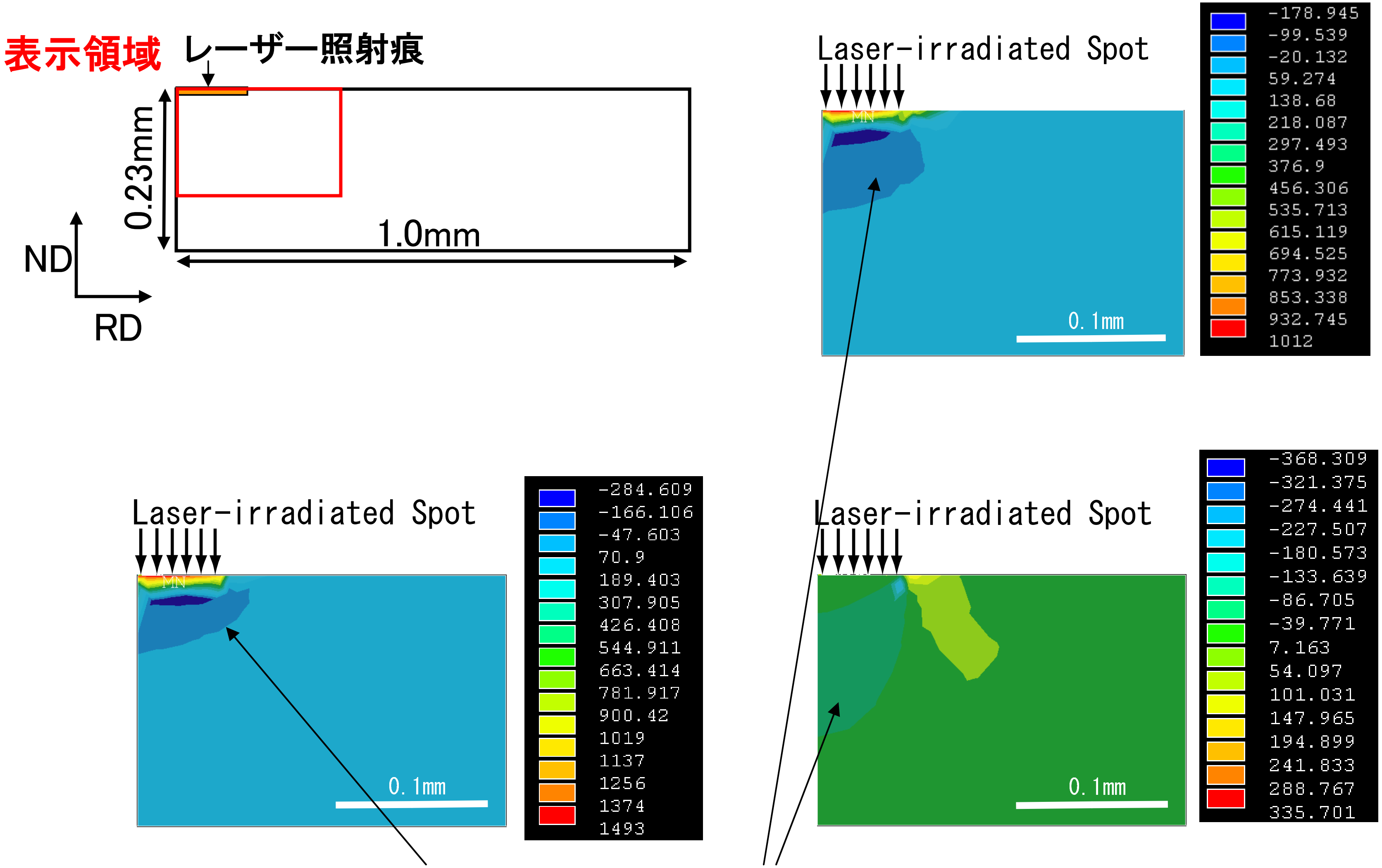
小さな領域で圧縮ひずみが存在

ε_{ND}分布



照射痕直下の脇に引張ひずみが存在

応力分布解析結果



レーザー照射痕直下で**圧縮応力**が発生

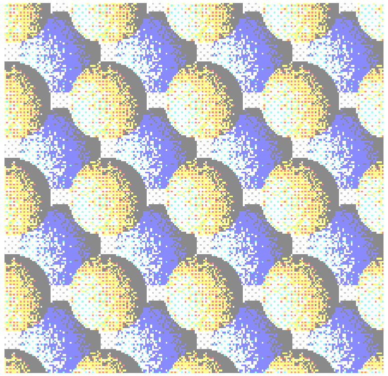
2節結言

- 単結晶表面および内部の応力解析手法を考案した。
- 単結晶表面応力測定理論実証のためのラボX線回折計を試作した。
- 単結晶内部応力測定理論実証のための放射光利用ゲージボリュームスキャンニング法を提案した。
- 鉄単結晶を用いてこれら測定解析手法の実験的検証に成功した。

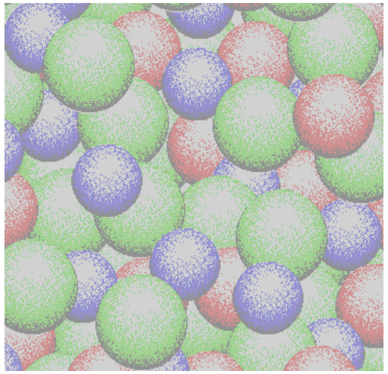
3. 非晶質金属材料への展開

金属ガラスの変形下での局所構造解析

非晶質材料の残留応力測定 －Q-space法、Direct space法－

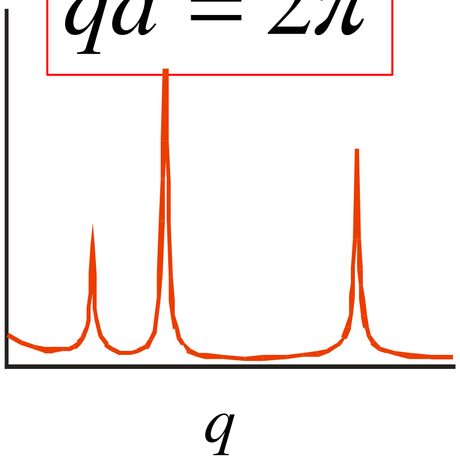


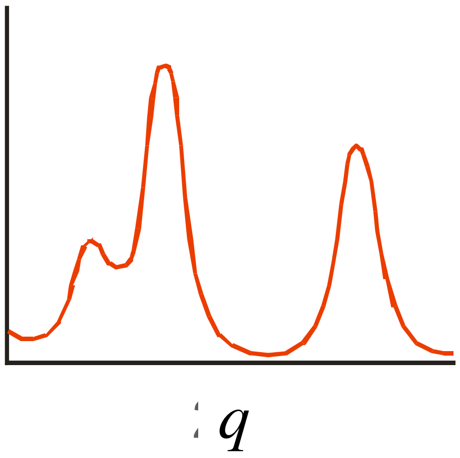
乱れた構造

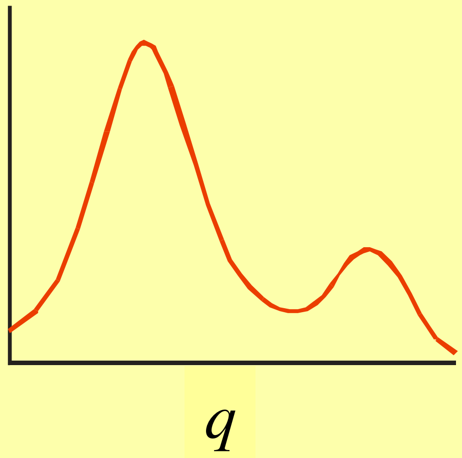


結晶性によるX線散乱プロファイルの変化

$$\boxed{qd = 2\pi}$$







結晶質 大 —結晶性→ 小 → 非晶質

$I(q)$ → $S(q)$ → $G(r)$

回折強度　構造因子　Fourier変換　動径分布

I(q)あるいはS(q)のピークが直接原子間距離*d*を表すのではない。
以下の仮定の下、*d*そのものを知らなくても*d*の相対変化量として歪み量評価が可能となる。

- ・等方性
- ・fのq依存性は無視
- ・変形時の全体的構造変化が小さい（Kは一定）

$$I(q)=\sum_m\sum_n f_m(q)f_n(q)\frac{\sin qr_{mn}}{r_{mn}} \Rightarrow q_{<I_{\max}>}=K\frac{2\pi}{d}$$

K値は構造依存

希ガスではK=1.23

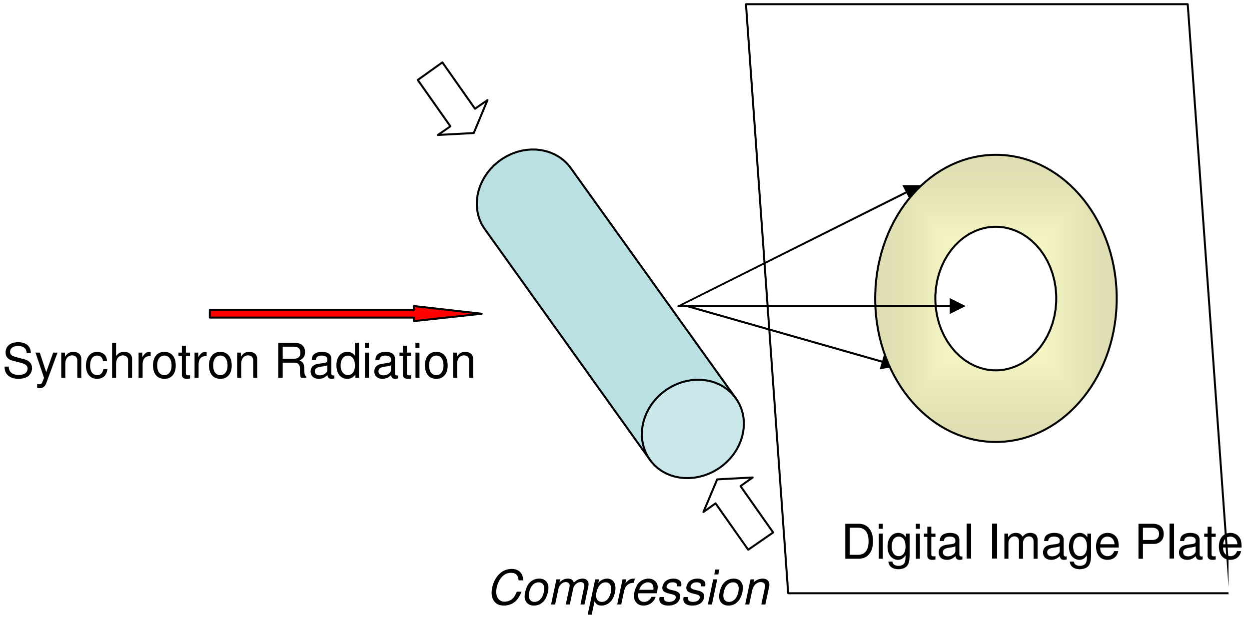
$$I(q)=2f^2\left(1+\frac{\sin qd}{qd}\right)$$

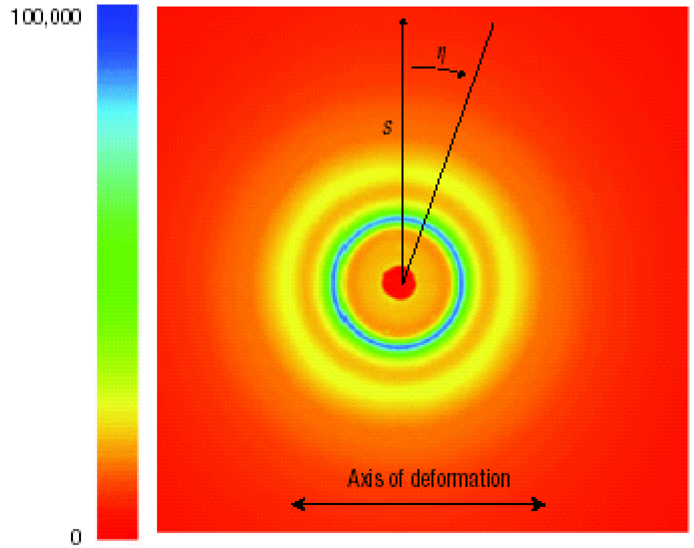
$$S(q)=\frac{I(q)}{N\langle f(q)\rangle^2}$$

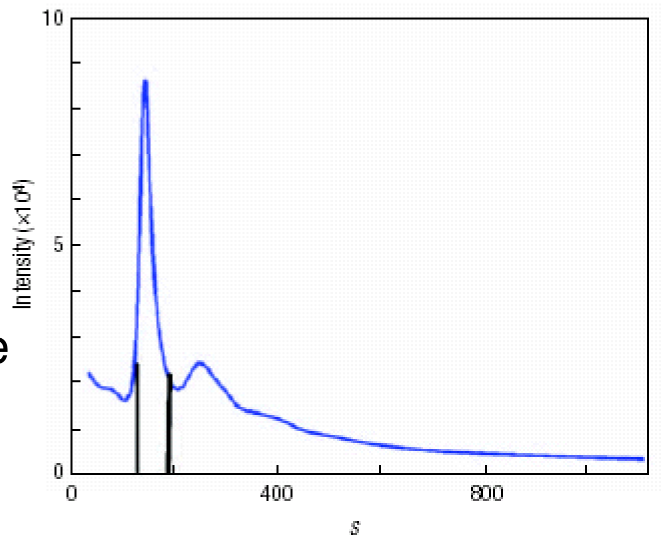
K一定の下、$\boxed{\varepsilon=\dfrac{d-d_0}{d_0}=\dfrac{q_0-q}{q}}$

$$G(r)=4\pi r[\rho(r)-\rho_0]=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[S(q)-1]\sin qr\,dq$$

Facility: ESRF
X-ray Energy: 87.7 keV
Sample:3.51mmΦ $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$
E=69 GPa

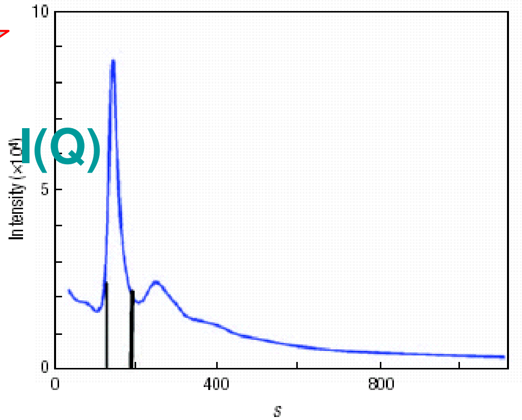






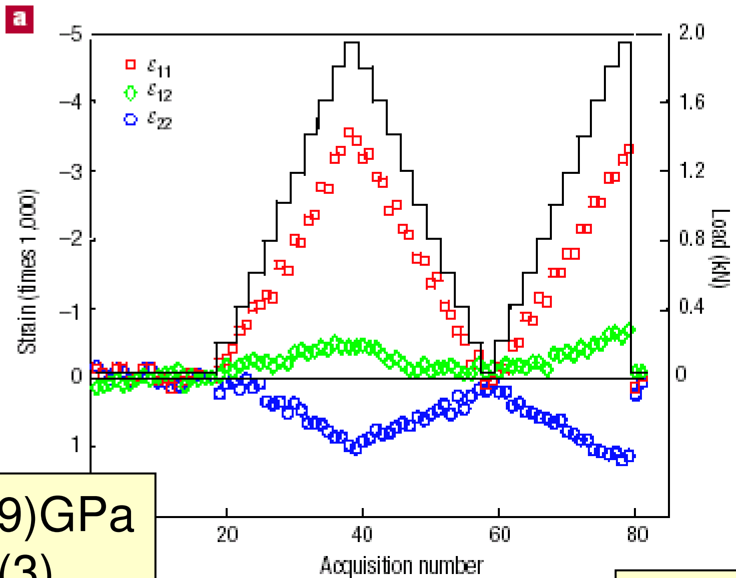
H. Poulsen et al.: Nature Materials, 4 (2005) 33-36.

(1)Q-space method



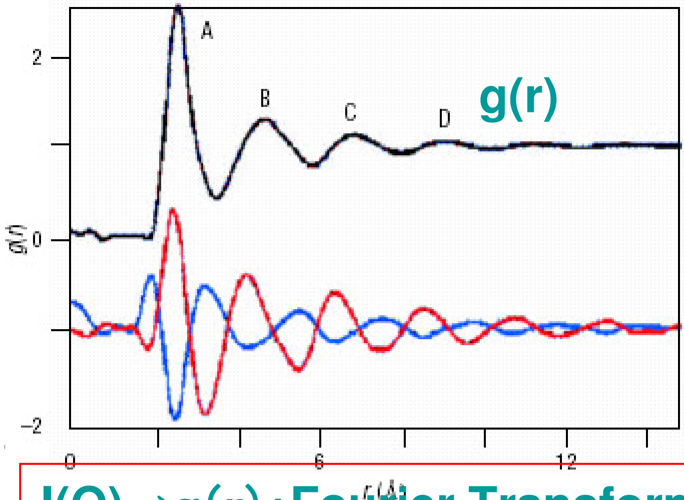
$\varepsilon i = \varepsilon_{11} \sin(\eta i) + \varepsilon_{12} \sin(\eta i) \cos(\eta i) + \varepsilon_{22} \cos2(\eta i); i = 1$

第一ハローのピークシフトを調べる

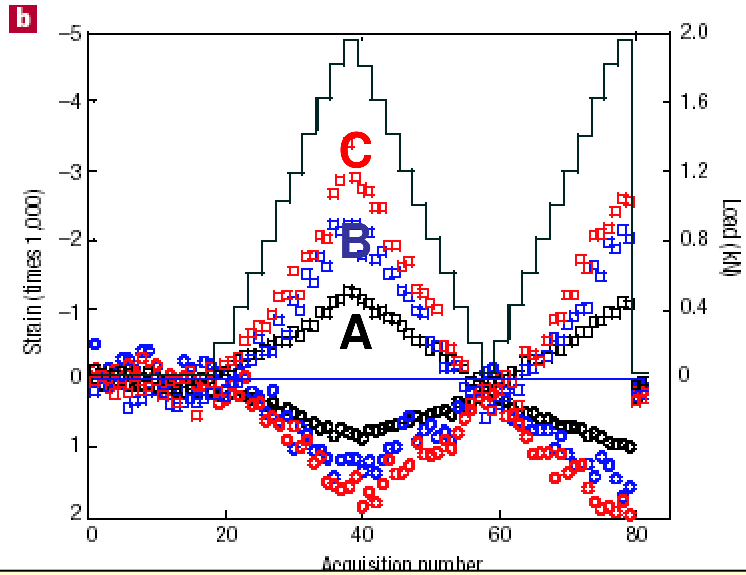


E=64.1(9)GPa
ν =0.37(3)

(2)Direct space method



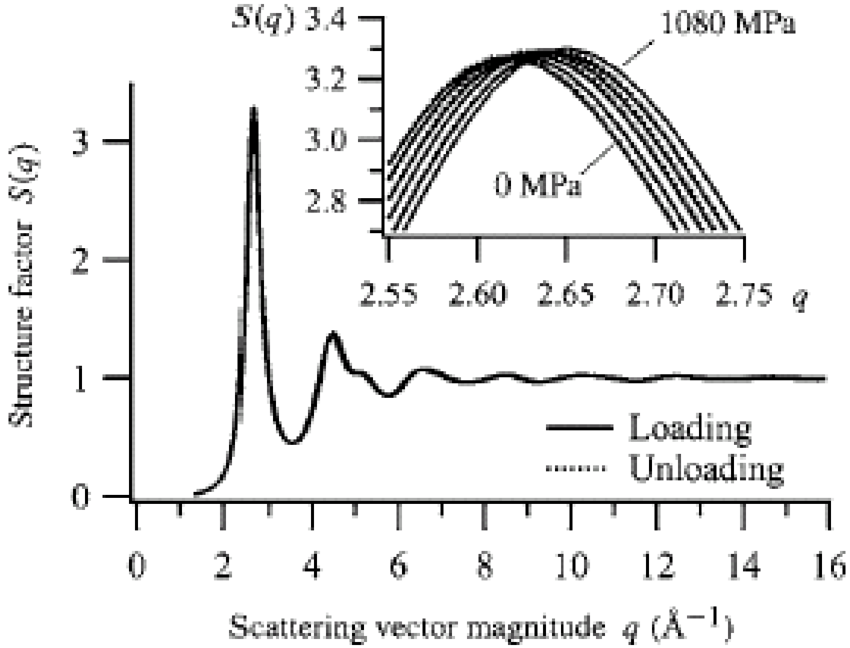
I(Q)→g(r):Fourier Transformation



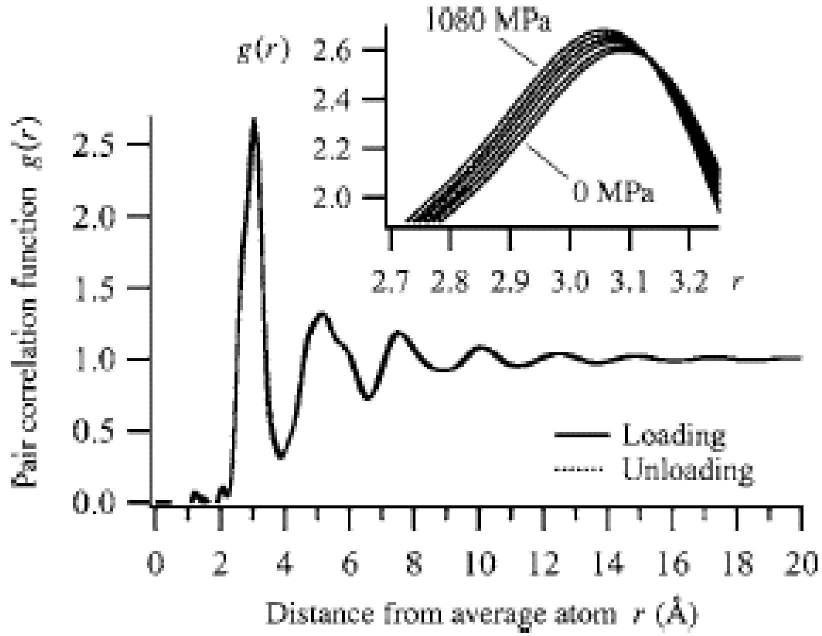
最近接(A)の変化が小さい:stiff
中距離(c)の原子再配列:softer→Q-space methodと合う

Facility: APS (Argonne NL)
X-ray Energy: 80.72 keV
Sample:3.2mmΦ $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$
E=82.0 GPa, ν =0.362

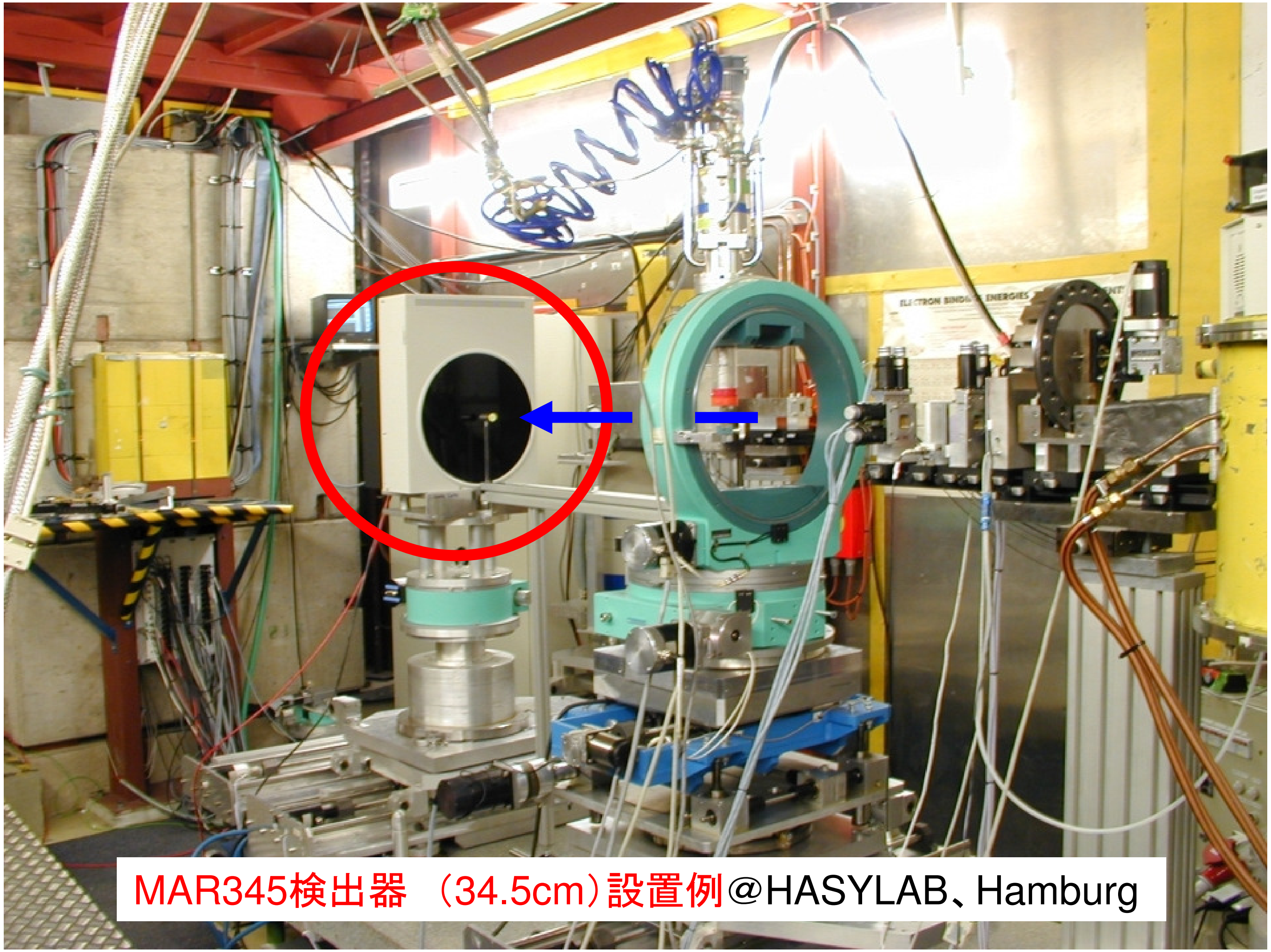
(1)Q-space method



(2)Direct space method



T. C. Hufnagel et al.:Phys. Rev. B73 (2006) 064204.

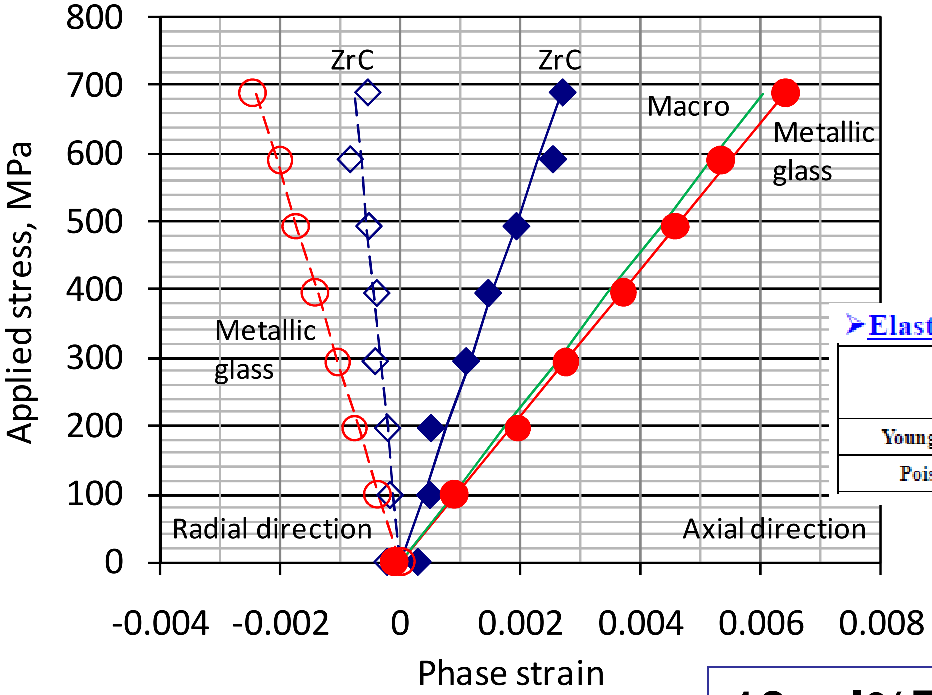


欧州、米国では大型二次元検出器の利用が盛んである

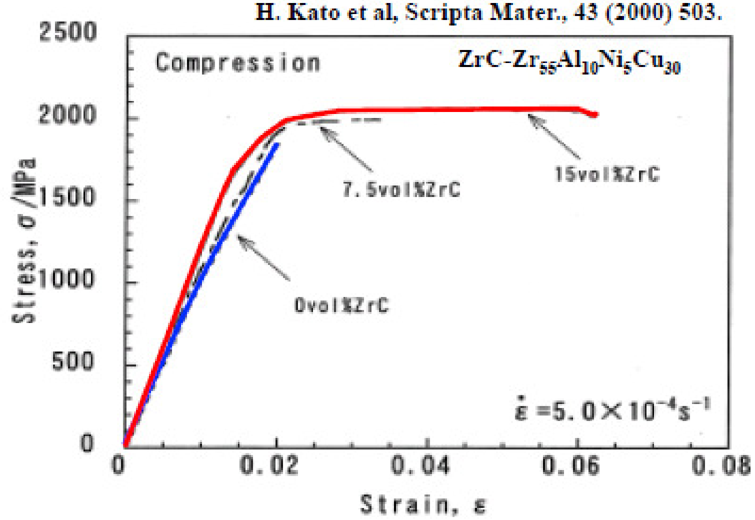
日本での実験例ー中性子回折ー

ZrC 結晶粒子分散Zr-Al-Ni-Cuバルク金属ガラスの変形挙動その場評価

実験装置：
残留応力解析用中性子回折装置RESA
（日本原子力研究開発機構、研究用原子炉JRR-3）



H. Kato et al, Scripta Mater., 43 (2000) 503.



➤Elastic Constants of each phase

	ZrC phase		Metallic glass phase	
	Measured	SC-model	Measured	SC-model
Young's modulus	257 GPa	257 GPa	107 GPa	108 GPa
Poisson ratio	0.275	0.288	0.380	0.373

10vol%ZrC-BMGの変形挙動は
セルフコンシステントモデルで表すことができる。

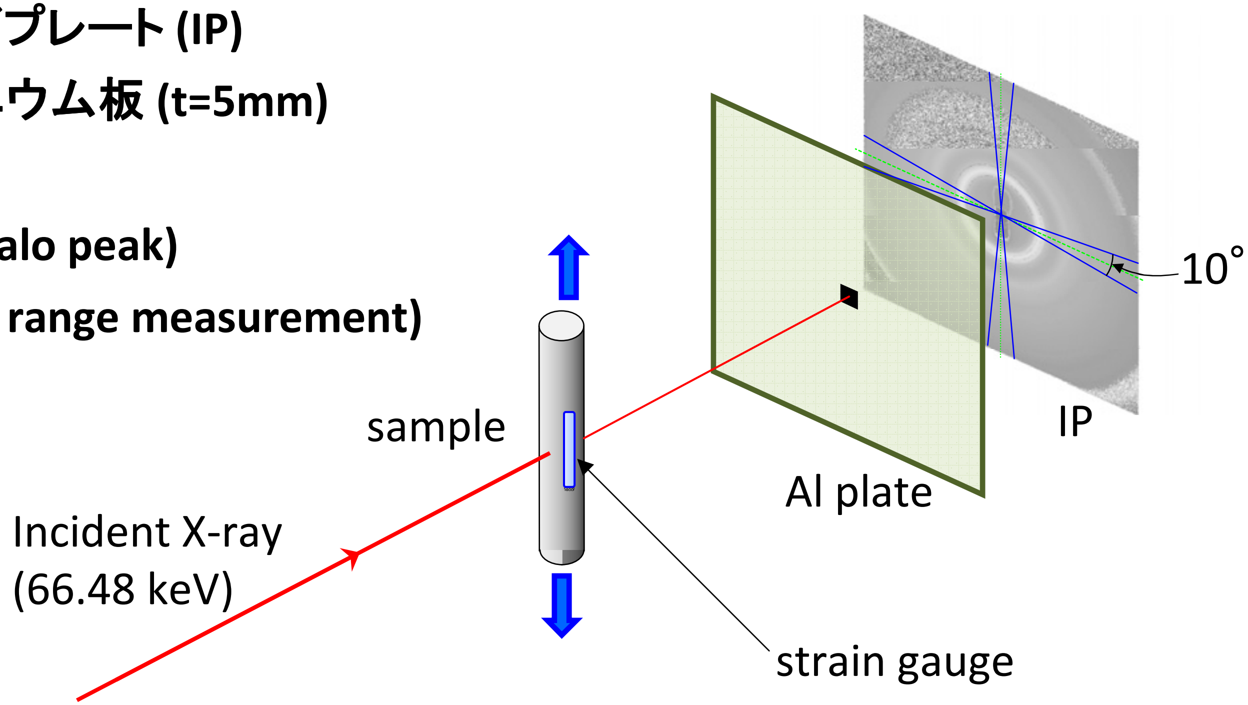
H. Suzuki, J. Saida, H. Kato, A.D. Setyawan, M. Imafuku: Scr, Mater., 60 (2009) 725–728.

高エネルギー放射光X線を利用した $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$金属ガラスのその場歪み解析

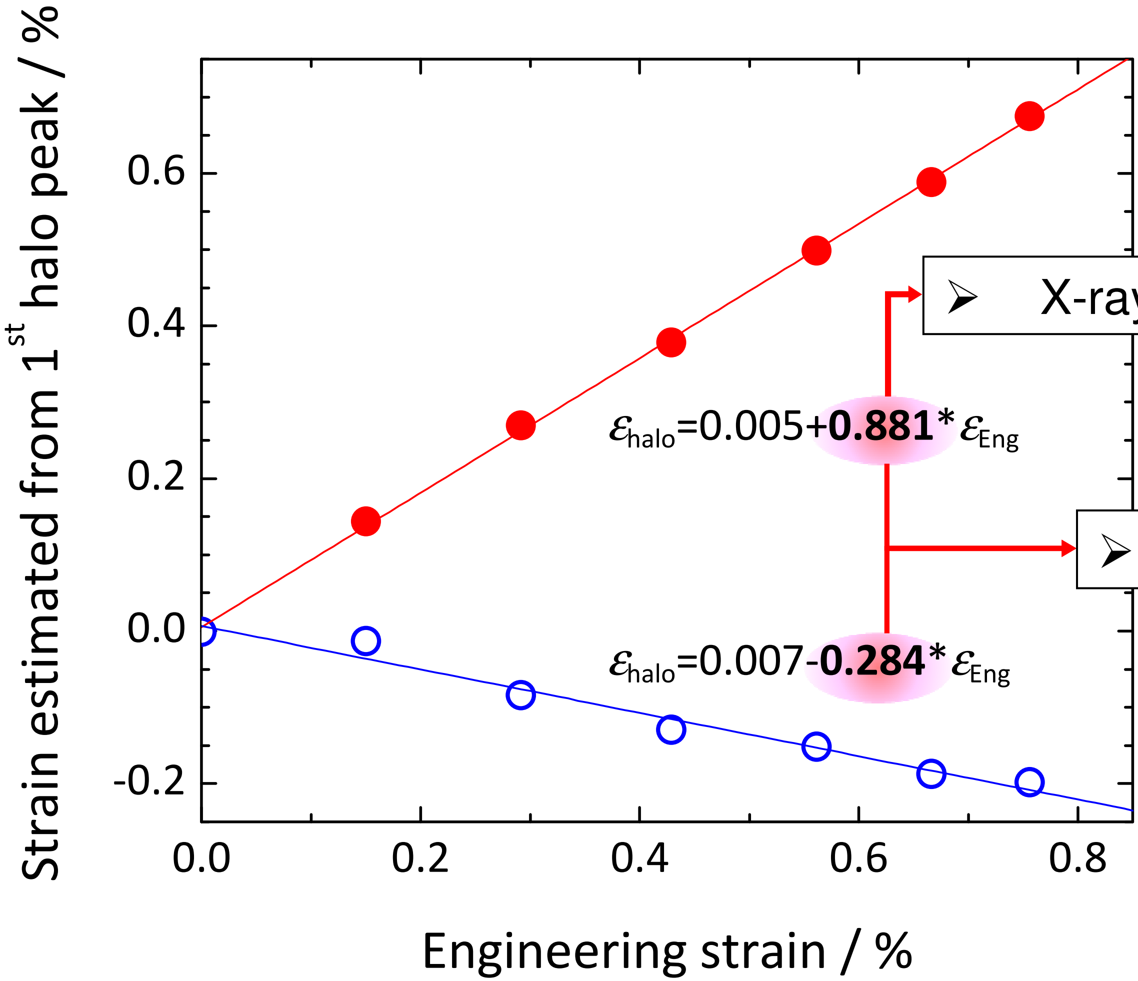
X線散乱測定

- **ビームライン: BL22XU @ SPring-8**
- **入射X線 : 66.48 keV (0.01865 nm)**
- **ビームサイズ: 0.2x0.2 mm²**
- **透過ジオメトリー**
- **X線検出器 : イメージングプレート (IP)**
- **蛍光X線吸収材: アルミニウム板 (t=5mm)**
- **試料ーIP間距離 :**
  - **730 mm (1st halo peak)**
  - **300 mm (wide range measurement)**

試料 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{10}$ 金属ガラス
形状 : 円柱状 (f =3mm, L=40mm)



Q-space method：マクロ歪みに対するX線歪みの変化



- X-ray strain : 88 % of macro-strain.

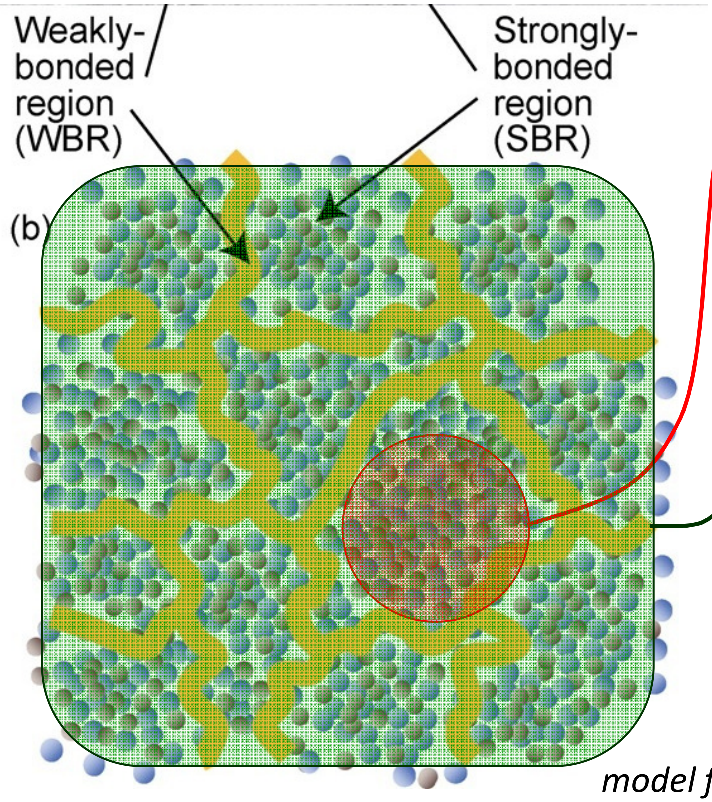
約1割小さい変形

- Poisson ratio (X-ray) : 0.32

文献値（約0.38）に比べ極めて小さい

Q-space methodの解析値 とマクロ歪みの関係

	Young's modulus E (GPa)	Poisson's ratio ν	Shear modulus G (GPa)
Engineering value	91.8	0.38	33
Q-space method	104	0.32	39



Q-space method

volume fractionを踏まえれば
主にSBRの変形を評価

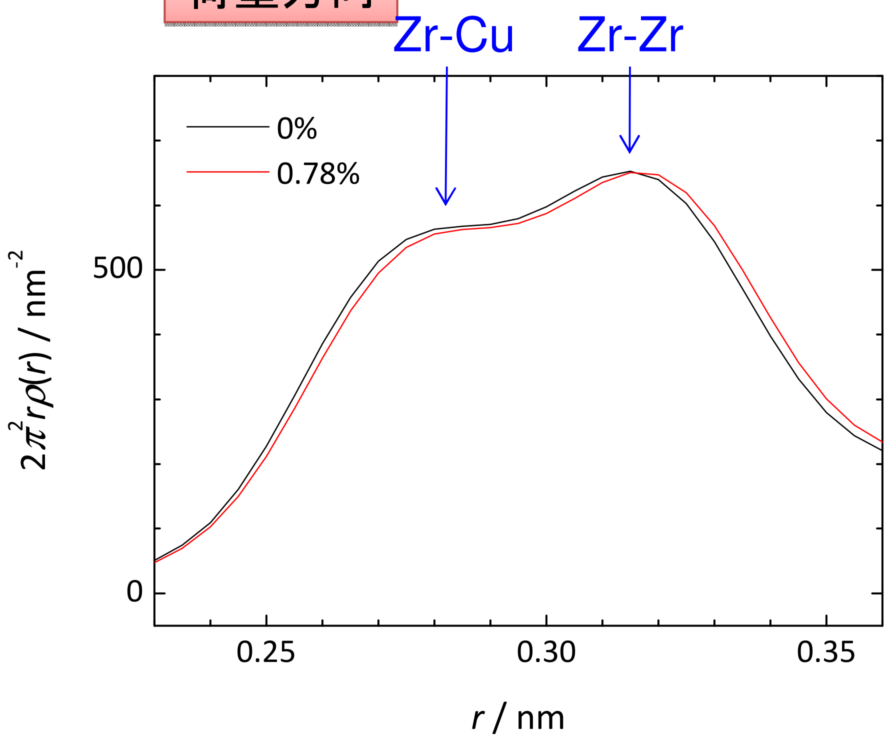
マクロ歪み

SBRの変形に加えWBRにおける
せん断歪みの変形効果
↓
Q-space methodより大きい歪み

model from T. Ichitsubo, E. Matsubara:
Materials Science and Engineering A 521–522 (2009) 236–242.

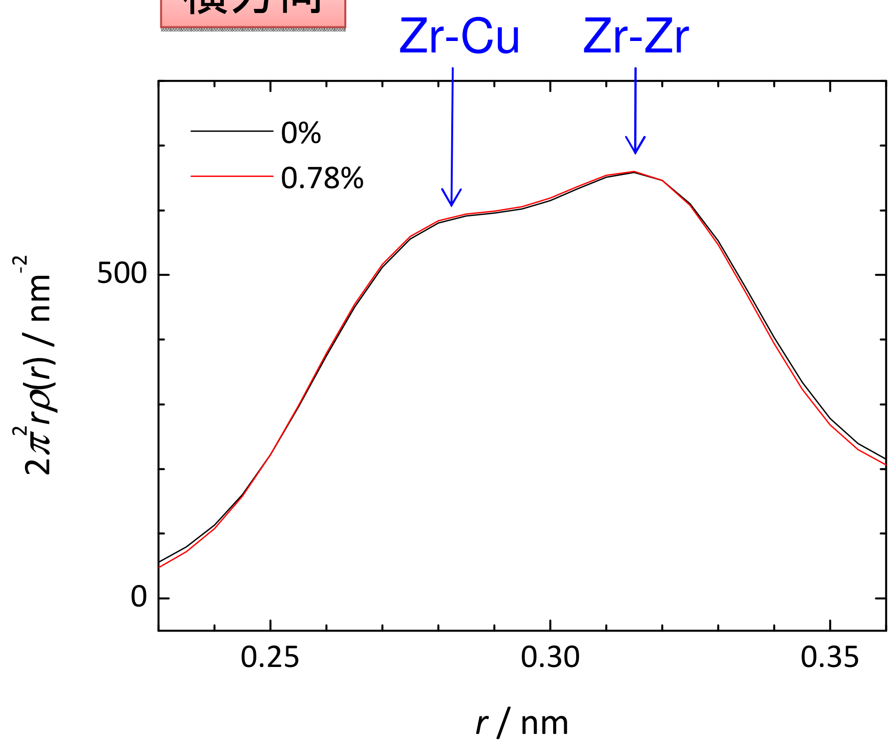
Direct space method : 最近接相関の歪みに伴うシフト

荷重方向



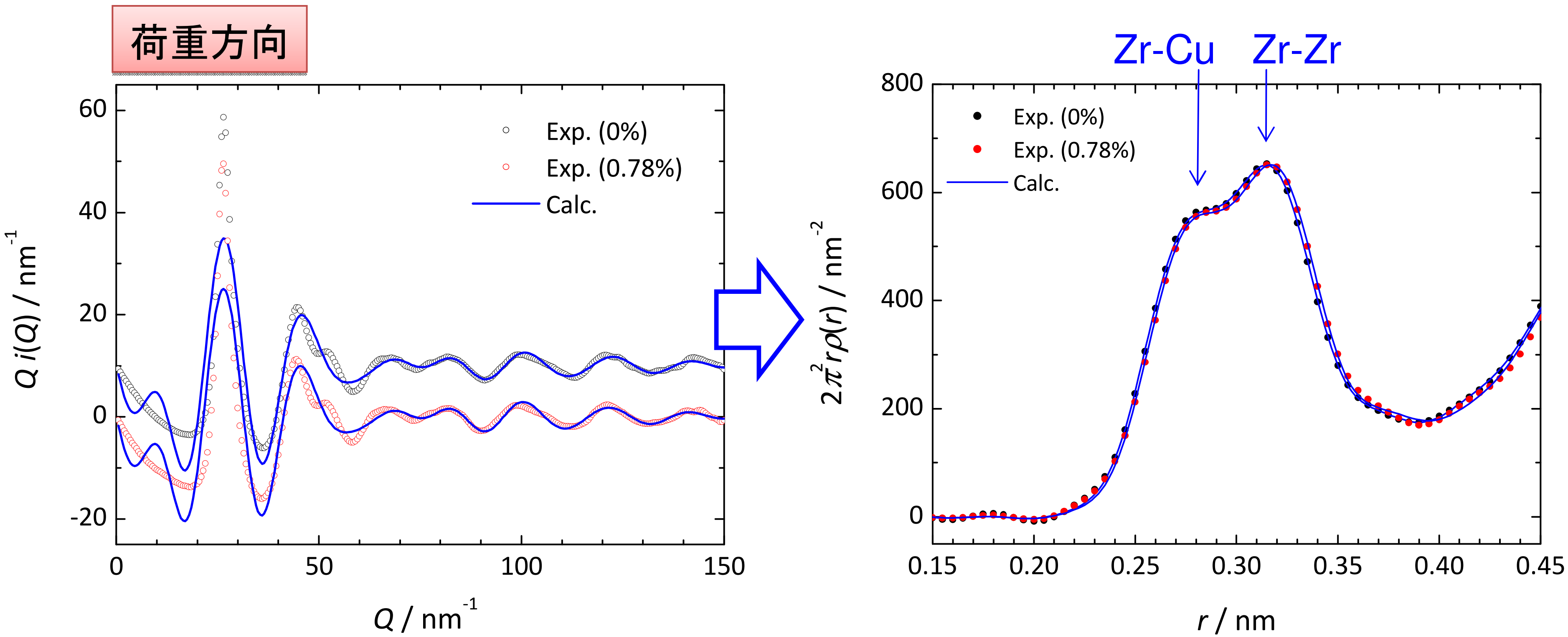
➢Zr-Zr、Zr-Cu相関いずれも明瞭にシフト

横方向



➢ごく僅かに原子間距離が減少

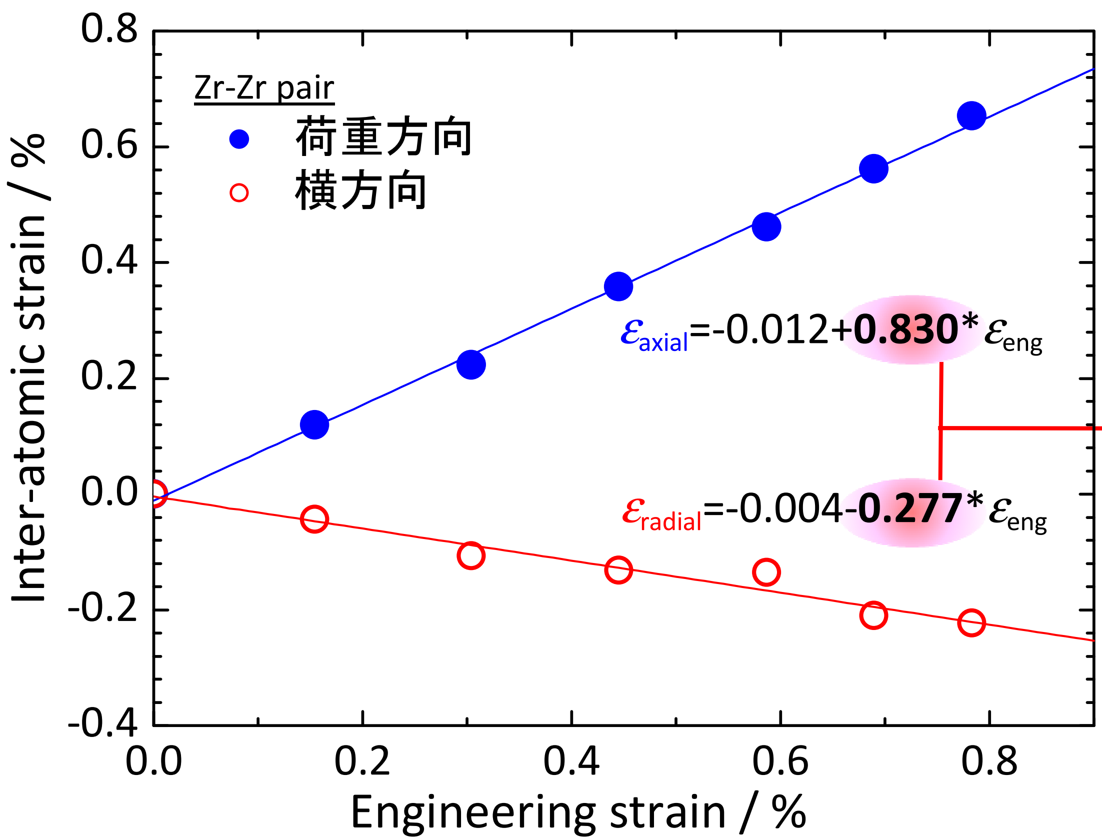
干渉関数フィットによる最近接相関の再現とそれに基づく原子間距離の算出



0%および0.78%歪みにおける原子間距離

Atomic pair	0 %	0.78 %
Zr-Zr	0.3185nm	0.3204nm
Zr-Cu	0.2730nm	0.2745nm

マクロ歪みに対するZr-Zrペアの軸方向と半径方向の局所歪みの変化



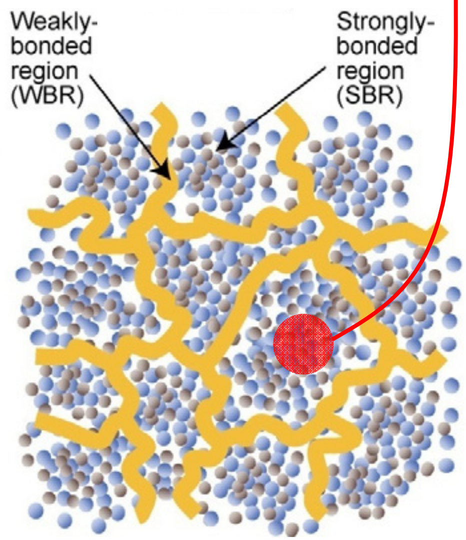
Zr-Zrペア

Poisson比 = 0.33

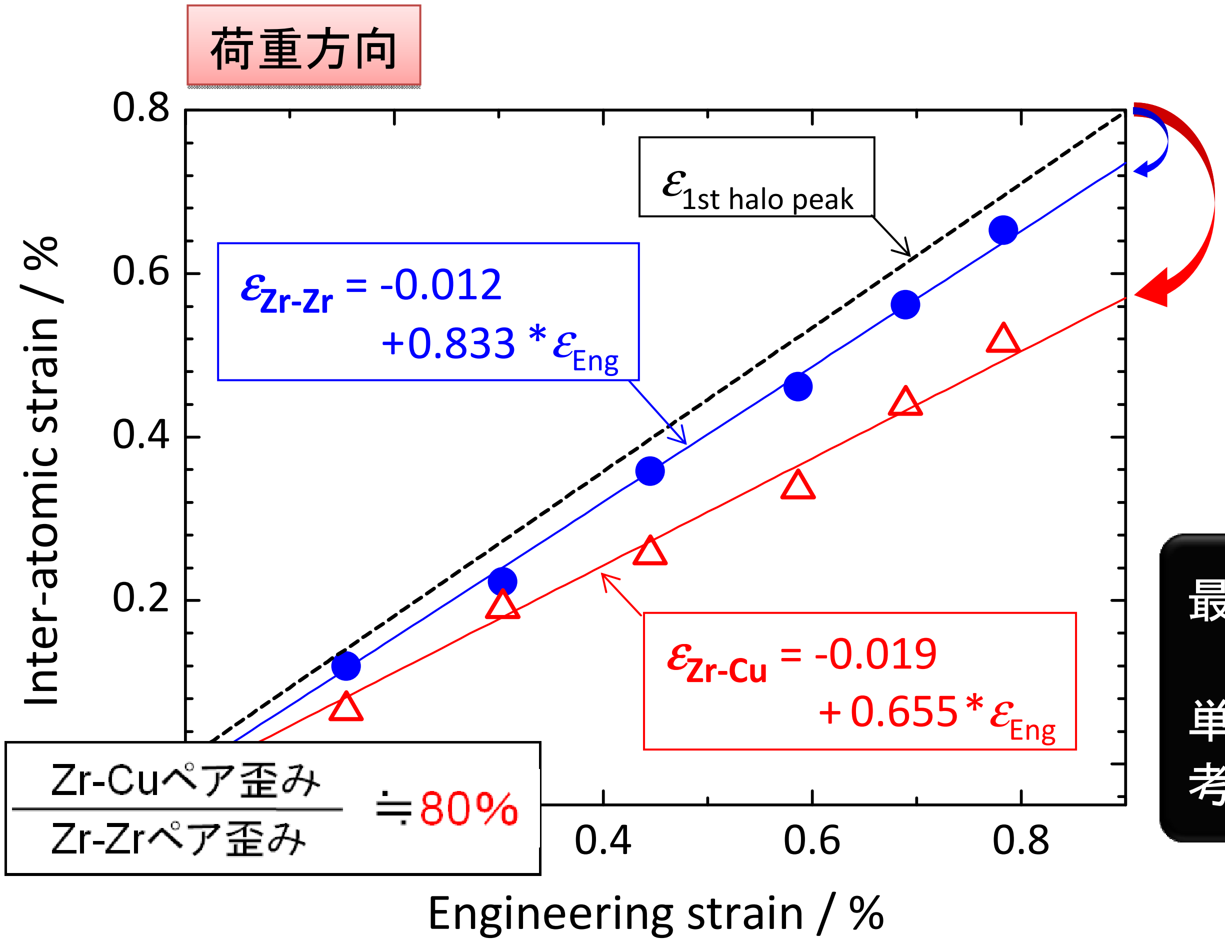
剛性率 = 42

Q-space methodと同等

X線散乱法から理解される
Zr-Zr 最近接の変形様式は
主にSBRの変形様式を反映する。



マクロ歪みに対するZr-ZrペアおよびZr-Cuペアの局所歪み変化



- **Zr-Zrペアの歪みは 短～中距離構造歪みの94%**

➕

- **Zr-Cuペアの歪みは 短～中距離構造歪みの74%**

⬇

最近接歪み ＜ 中距離歪み

単純な原子間伸縮以外の要素を考慮する必要がある

3節結言

- 高エネルギー放射光X線を利用して$Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$金属ガラスのその場変形解析を行った。
- Q-space methodおよびDirect space method解析によりマクロ変形に対する局所構造変化の差異を明らかとした。

すなわち、

- マクロ変形 ＞ 最近接～中距離構造の変形

  SBRと WBR のの変形様式の違い

  E : 最近接～中距離構造 ＜ 最近接ペア

  構造という観点から見た金属ガラスの変形要素は

  ・隣接原子間に生じる単調な伸縮

  ・Shell内のFVを介した原子の集団移動による弾性変形