

USAXS 法によるガラス状物質の延伸誘起密度揺らぎの解析 Analysis on Stretch-induced Density Fluctuations in Glassy Materials by USAXS

竹中 幹人^a, 池田 雄太^a, 宮嶋 達也^b
Mikihito Takenaka^a, Yuta Ikeda^a, Tatsuya Miyajima^b

^a京都大学化学研究所, ^bAGC エレクトロニクス(株)
^aInstitute for Chemical Research, Kyoto University, ^bAGC Electronics. Co. Ltd.

高分子ガラスにおいて観測された密度揺らぎと結合した応力の空間不均一性に伴う粘弾性効果によって起こる延伸誘起密度揺らぎが、無機ガラスや金属ガラスにおいても起こるのかを確認するために、低分子ガラスにおいて延伸下における超小角 X 線散乱による測定により調べた。その結果金属ガラスの延伸過程においては高分子ガラスとは異なる挙動が観測され、破壊過程の前駆体がガラスの種類によって異なることがわかった。

キーワード： USAXS、延伸誘起密度揺らぎ、金属ガラス

背景と研究目的：

ガラス状物質に延伸または圧縮を加えると、比較的低い変形速度の場合ガラス状態にも関わらず、破壊に至るまでに比較的大きな変形をさせることができる。高分子ガラス、金属ガラス、無機ガラスのどの応力-ひずみ曲線にもストレスオーバーシュートとそれに続いて「粘性的」な挙動に伴う平坦領域が現れ、その後破壊に至るといった挙動が見られる。この応力が歪みに対して増加する弾性的な挙動から粘性的な挙動に変化するところでガラスの内部の応力を支配する構造として密度揺らぎが延伸に伴って変化すると考えた。そこで、ガラス状高分子である市販のポリメタクリル酸メチル(PMMA)を延伸し、小角 X 線散乱(SAXS)法を用いて 1 nm から 100 nm スケールの大きさの密度揺らぎを測定した。その結果、研究代表者は延伸に伴って密度揺らぎが誘起し、次の過程を経て破壊に至ることを発見した。すなわち、ガラス状高分子であるポリメタクリル酸メチル(PMMA)の延伸による変形に伴い密度揺らぎが誘起され低密度相が粘性的な挙動を示し更なる低密度化を引き起こす。そして、やがてポイド、クレーズへと発展して破壊に至るとのことである。我々はこの現象が、密度揺らぎと結合した応力の空間不均一性に伴う粘弾性効果によって延伸誘起密度揺らぎが起こると考えた。密度揺らぎに伴い応力場も空間的不均一性を有し、この応力場の不均一性の勾配が密度揺らぎを進展させようとするが、静置状態においてはこの応力勾配は小さく、密度揺らぎを緩和させようとする等温圧縮率よりも小さいため、密度揺らぎは成長しない。しかし、一定の延伸速度での延伸下においては応力場の不均一性の勾配が等温圧縮率よりも大きくなり密度揺らぎを成長させる。この密度揺らぎに対しての粘弾性効果に対して理論[1]が出されており、その理論によると、延伸速度が粘度 η の圧力 p での偏微分 $(\partial\eta/\partial p)_T$ の逆数を超えた場合に揺らぎの成長が起こることが予測され、また、理論に基づいたシミュレーションからの得られた構造関数が PMMA で観測された SAXS パターンと同じ傾向を示しており、この粘弾性効果が密度揺らぎを誘起するという考え方には妥当性があると考えた。そこで、本課題ではこの現象が無機ガラスや金属ガラスにおいても起こるのかを確認するために、低分子ガラスにおいて延伸下における超小角 X 線散乱による測定を行い、その密度揺らぎの変化を追跡することによって、その普遍性を確認するとともに粘弾性効果理論による密度揺らぎや力学挙動の時間発展の予測の可能性を見出すことによって、様々な加工過程において受ける変形下のガラス状物質の物性制御への可能性を明らかにする。

実験：

実験は BL19B2 の Experimental hutch 1 におかれた延伸装置にセットされ、42 m 離れた Experimental hutch2 に、ディテクターをセットすることにより、極小角 X 線散乱を測定する。デ

イテクターとしては PILATUS2M を用いて時分割測定をおこなった。サンプルとしては、低分子ガラス $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ である。これらのサンプルを幅 2 mm、高さ 25 mm、厚み 1-0.1 mm に成形し、延伸装置のチャックにはさみ、ガラス転移温度付近に加熱して延伸する。延伸速度は 0.0001-0.01 (1/s) でひずみ 0.5 まで延伸した。

結果および考察：

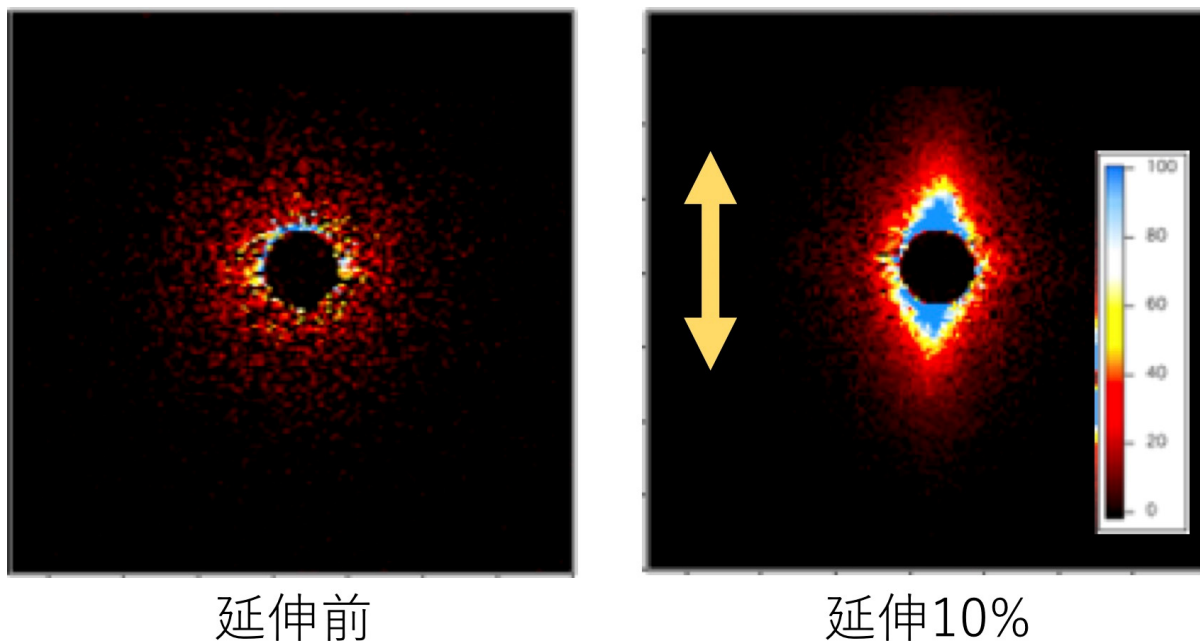


図 1. ガラス $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ の延伸前後のパターン変化

図 1 に $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ の 180°C, 5 $\mu\text{m/s}$ での延伸での結果を示す。延伸前においては、等方的な散乱パターンになっているが、延伸後は延伸に平行方向（延伸方向を図中に矢印で示している）に平行方向に共同が増加しているのが観測される。しかし、散乱パターンの形は PMMA ガラスで観測されたバタフライ型ではない。これは、延伸方向に垂直方向へのクラックが入っている可能性がある。このことは、高分子と金属ガラスの破壊機構が異なる可能性を示唆している。図 2 に延伸方向に水平方向と垂直方向の散乱プロファイルを示す。やはり、小角側において延伸方向に平行方向への強度の増加が観測される。以上より、ガラスの延伸過程における破壊過程の前駆体がガラスの種類によって異なることがわかった。

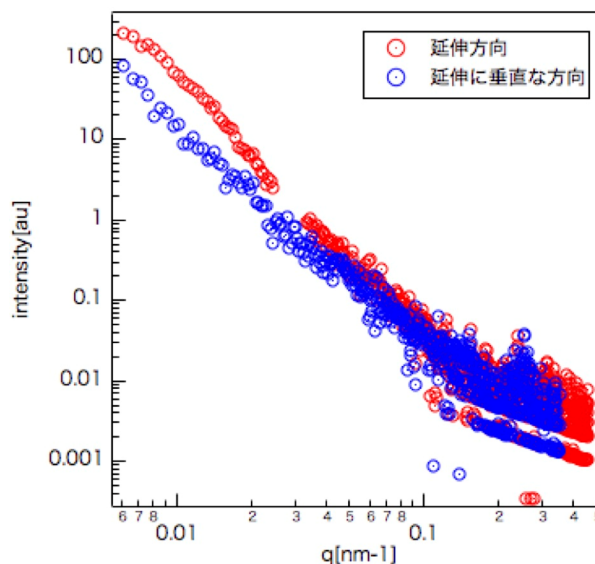


図 2. 散乱プロファイルの変化

今後の課題：

今回の実験では散乱光強度が弱く、速い時分割測定ができなかったため、速い延伸速度での挙動がうまく測れなかった。サンプルをより厚くなどの工夫により速い時分割測定を行うようにしたい。

参考文献：

[1] Furukawa A., H. Tanaka H., *Nature Mater.* **8**, 601 (2009).