

# 金属ガラスの組織形成過程への ASWAXSの適用

京都大学 工 材料工学専攻

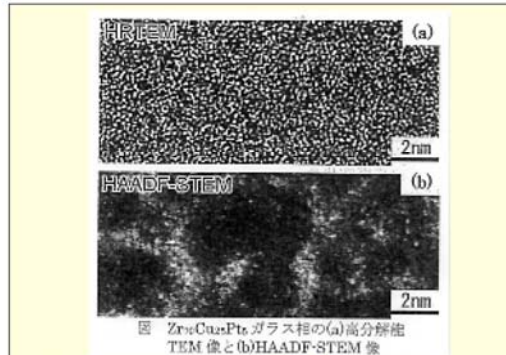
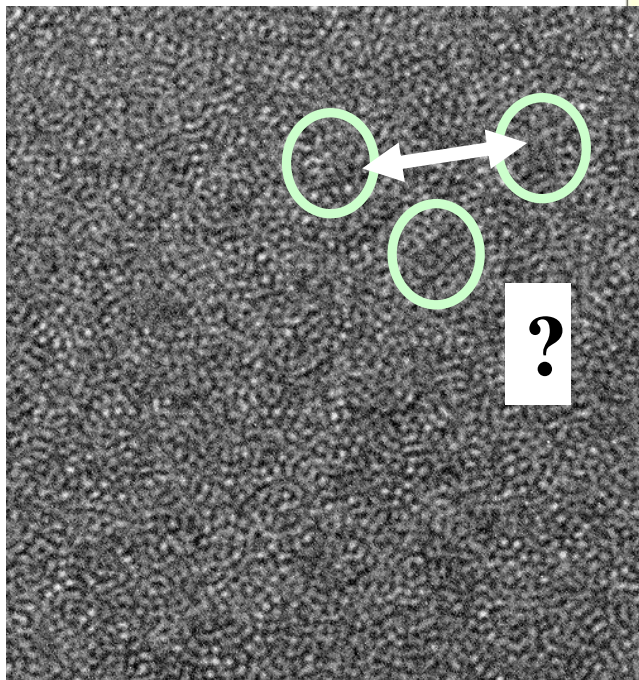
奥田浩司

## Outline

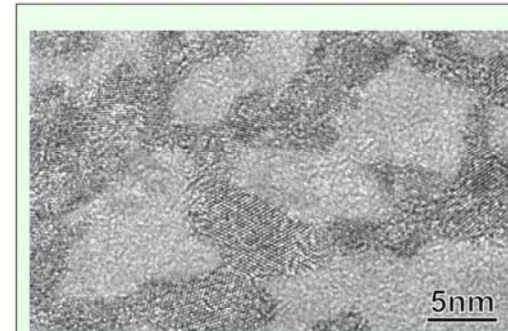
1. 金属ガラスの構造と興味
2. 小中角散乱法(SWAXS)による  
析出組織測定について
3. Zr基2元系における解析
4. Zr基3元系における解析
5. 今後の展開
- (6) 小角関連そのほかいろいろ

# 金属ガラスは均質か？

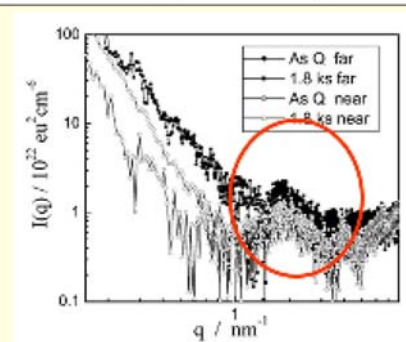
才田らによるTEM  
(ZrCuAlNi)



東大阿部らによる電顕(HAADF)像で確認されたZrCuPtガラスの組成揺らぎ構造(金属学会予稿)



京大市坪らにより電顕(HRTEM)像で確認されたPd基金属ガラスの振動誘起結晶化組織(PRL)



申請者らにより見出されたZrCuNiAl合金ガラスの熱処理材中に存在するナノ密度/組成ゆらぎ (Intermetallics, J.Appl.Cryst)

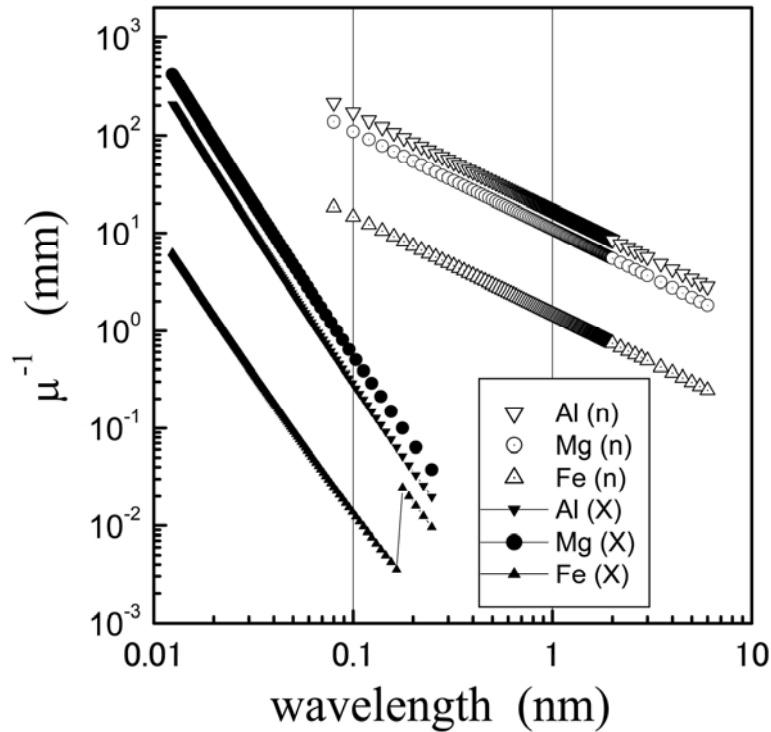
ガラス中のナノスケールの濃度揺らぎ(阿部、ZrCuPt)、組成/密度揺らぎ(奥田、ZrCuNiAl)結晶化後(PostMortem)での構造不均一(市坪、PdNiCuP)

=>

構造揺らぎと(PdCuNiP結晶化;市坪)

密度・組成揺らぎ(阿部、奥田)の関係？

# マクロな不均一性に関して-1



## 不均一構造の階層性



マクロな構造分布、歪の関係する評価には透過能がプローブの鍵となる。

マイクロビーム SWAXS

高エネルギー SWAXS

# 原子一ナノスケールの評価：

放射光小角・高角同時測定の特長

- 特徴：階層性

1. 組成分布と規則度の変化の関係：

規則化と相分離

2. 組成分布と結晶化の関係：

アモルファスの結晶化と相分離、規則化

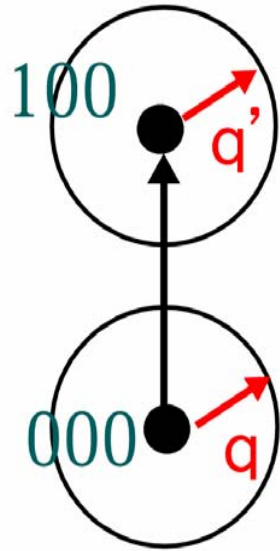
3. 組成分布と歪（格子定数）変化の関係

自己規則化ナノドットの形成と内部歪、  
内部規則度との関係

同時計測：同じ領域、感度、分解能など

(単一波長)

# 実時間小中角散乱法



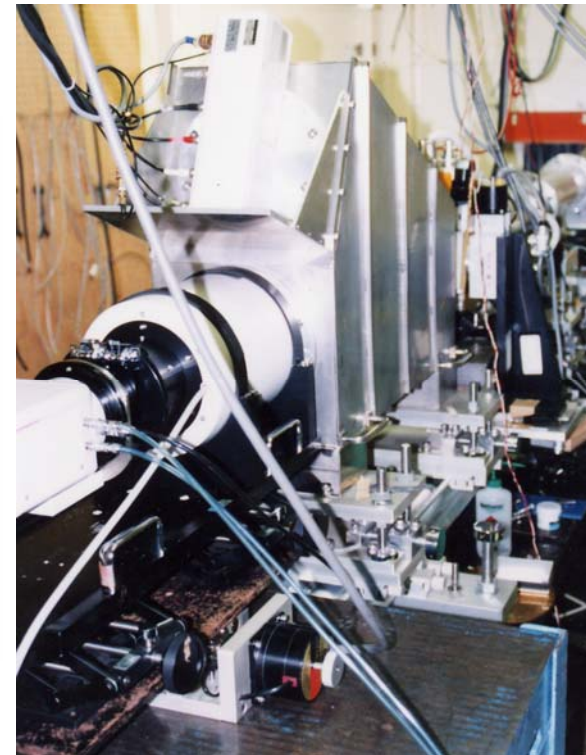
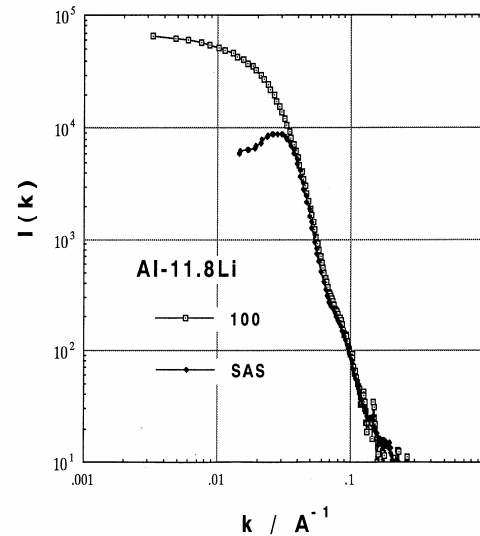
$I_{100}(q')$

$$I_{100}(q') = \int S(r)S(r+r')\exp(iq'r')drdr'$$

$I_{SAS}(q)$

$$I_{SAS}(q) = \int \Delta\rho(r)\Delta\rho(r+r')\exp(iqr')drdr'$$

SASが濃度の空間的揺らぎを反映するのに対し、100強度は規則度の空間的揺らぎを反映する。

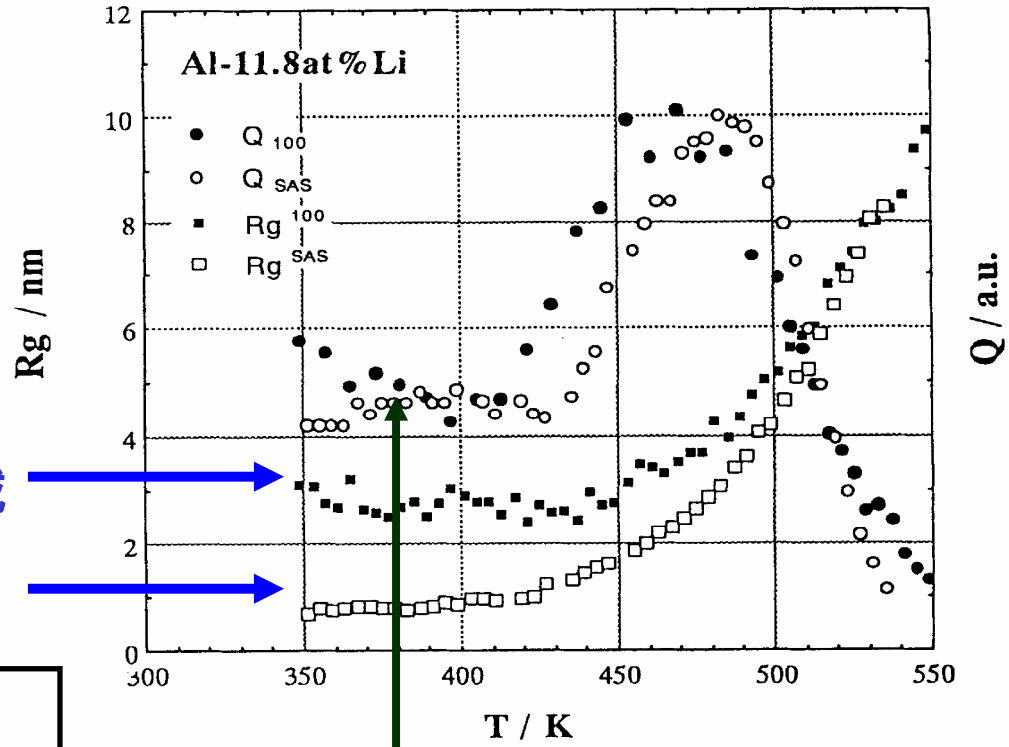
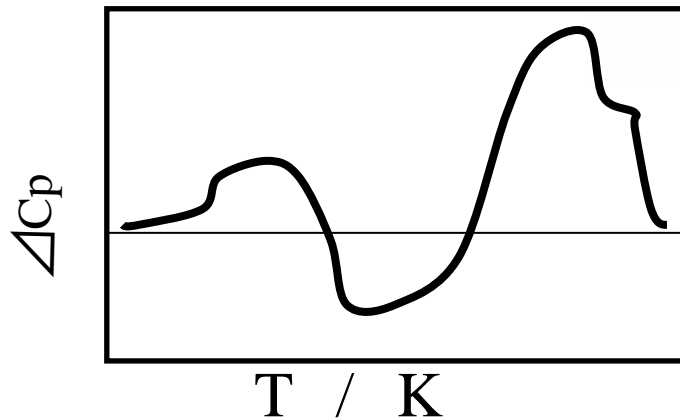




# SWAXS(SAS+規則反射)で何がわかるのか

Al-Li合金の急冷材：  
 コングルエント規則化  
 とスピノーダル分解？

規則構造の作る領域  
 サイズと濃度変調の  
 領域サイズが違う。



低温 (~150° C)での  
 エンタルピー変化は  
 不規則化によるもの

Okuda et al., Trans.JIM 39(1998),62

J.Appl.Cryst.39(1997),585, Scr.Mater. 37(1997)1739

# 異常小中角散乱法について

Anomalous Small and Wide Angle X-ray Scattering  
(ASWAXS)

→ 異常分散効果を利用して小角散乱測定と高角回折測定を同時におこなう。特徴として小角と同じ $q$ 分解能を高角側でも求める。

<特徴>

小角： 元素識別によるコントラスト変化/コントラスト分離

高角： 原子のサイト識別によるコントラスト変化(結晶構造因子) + 並進対称性のコヒーレンス

→ ガラスの場合、小角散乱の起源と、(準)結晶子の単結晶性についての議論が可能になる。

# Zr基金属ガラスの構造

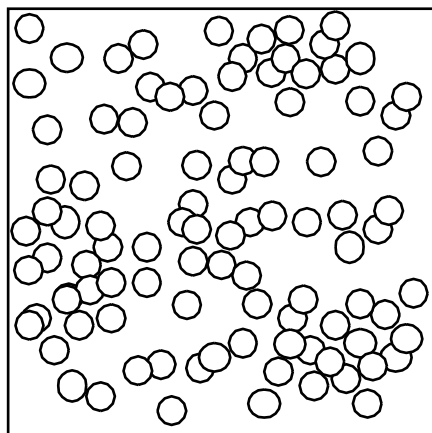
$$I(q) = FF^* = \int_V d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \cdot \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) e^{-iq(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}$$



原子散乱因子密度のゆらぎによる散乱

密度ゆらぎ/  
構造ゆらぎ

Atomic density

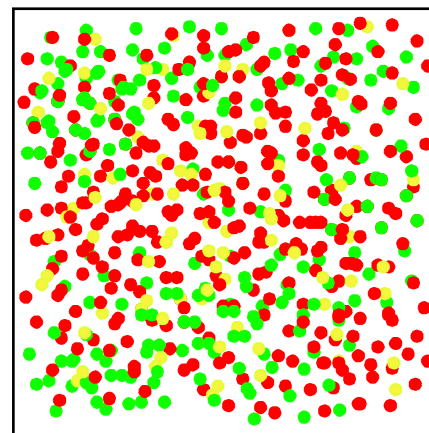


$I_{\text{dens}}$

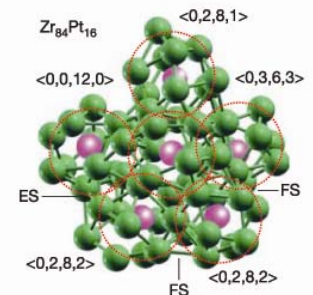


組成ゆらぎ

Chemical composition



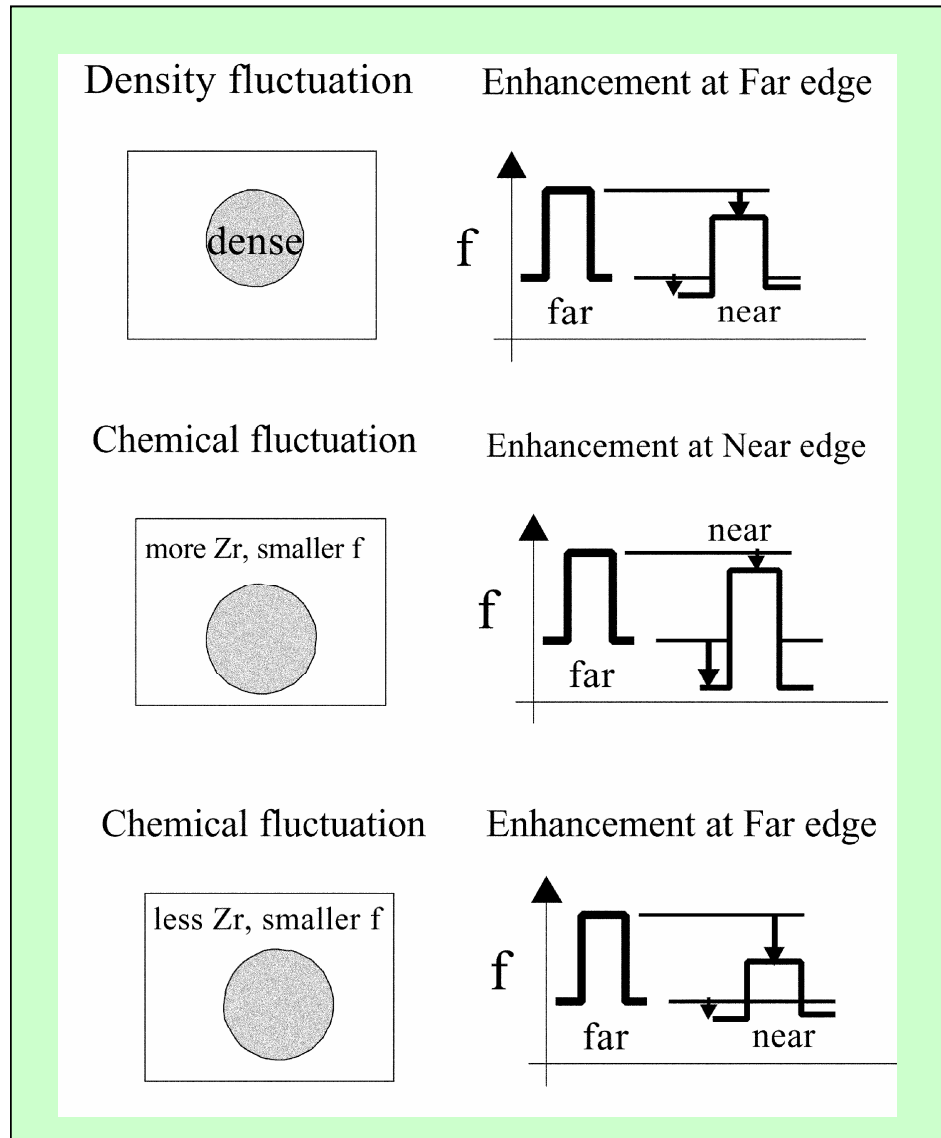
$I_{\text{comp}}$



Sheng 等  
Nature



# Origin of ASAXS intensity ?



density fluctuation

$$I(q) = \int \Delta f(r) \Delta f(r+r') dr \exp(iqr') dr'$$

$$= \overline{f(E)}^2 \int \Delta n(r) \Delta n(r+r') dr \exp(iqr') dr'$$

compositional fluctuation

$$I(q) = \int \Delta f(r) \Delta f(r+r') dr \exp(iqr') dr'$$

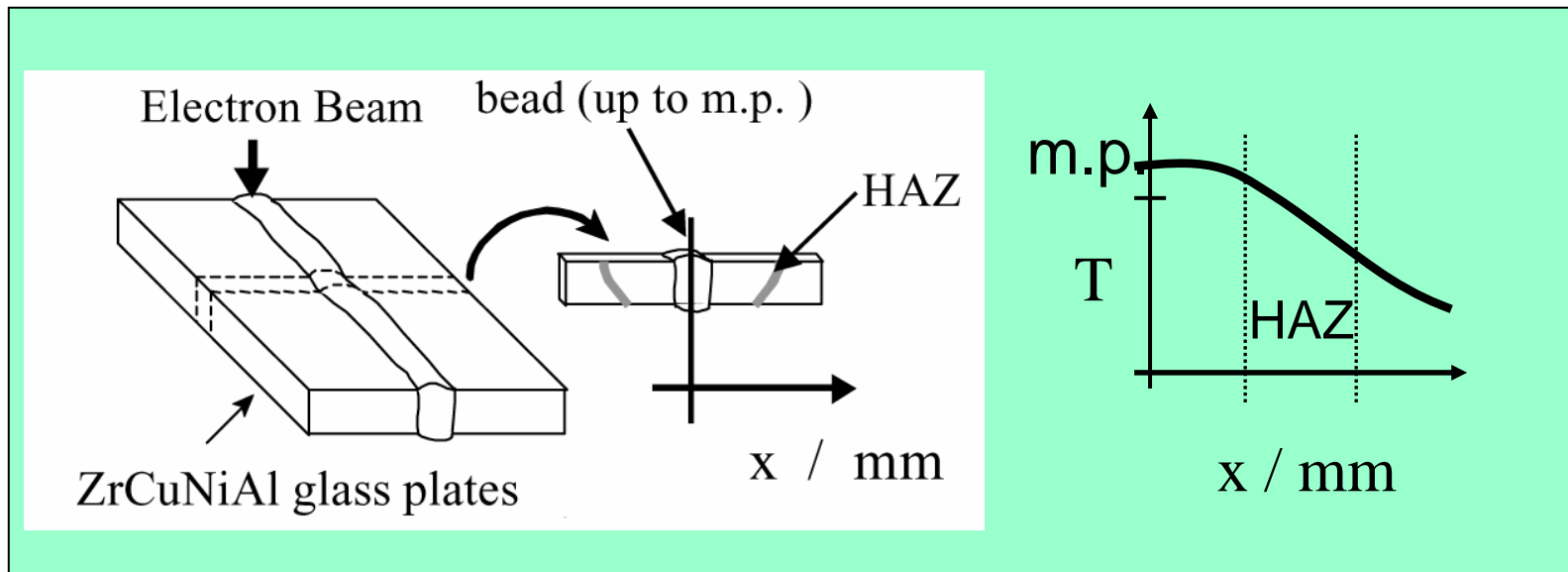
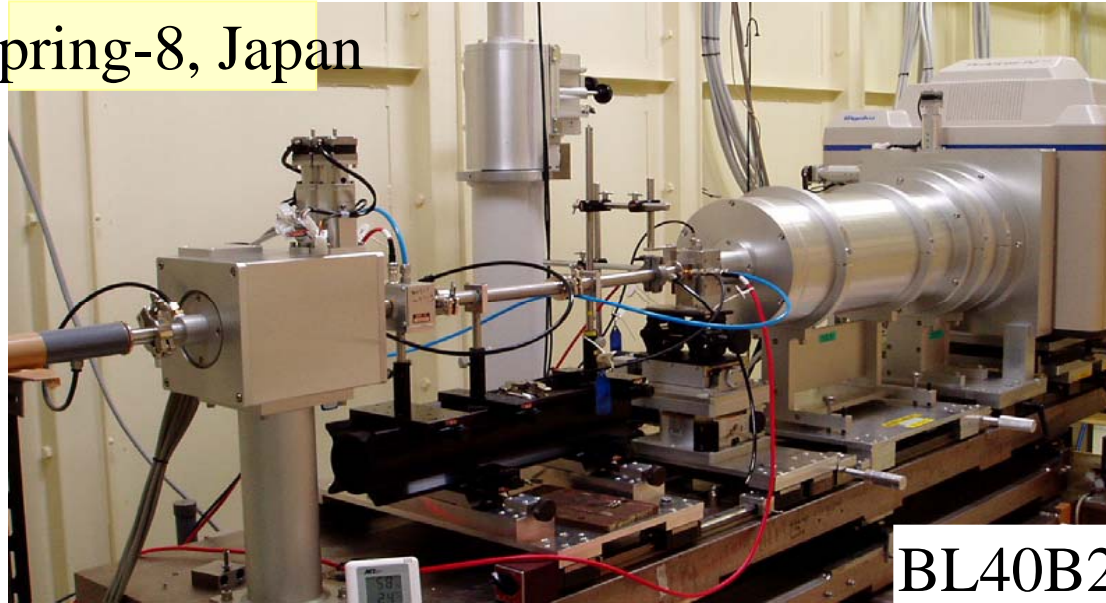
$$\Delta f(r) = \left\{ \sum_i c_i(r) f_i(E) - \bar{f}(E) \right\}$$

Result : Enhancement at Far Edge

-> density fluctuation with weak compositional modulation

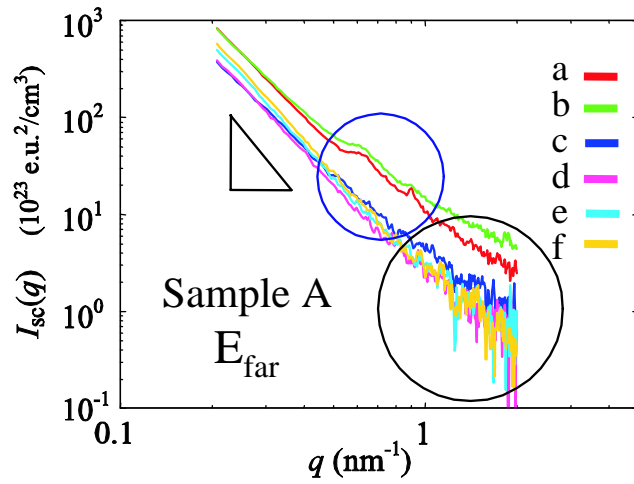
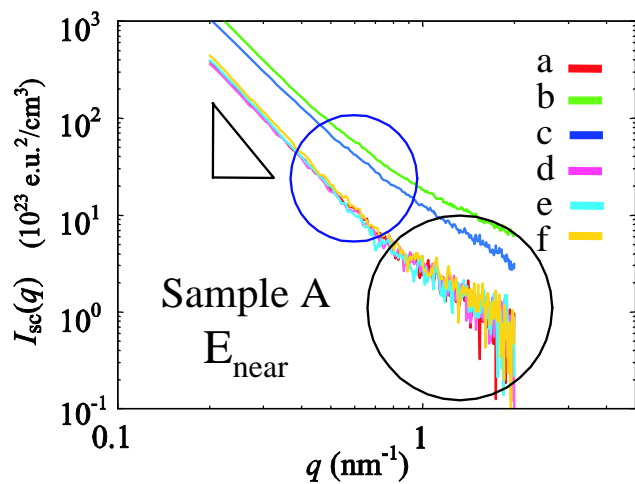
# ASWAXS実験 (Spring8)

Spring-8, Japan

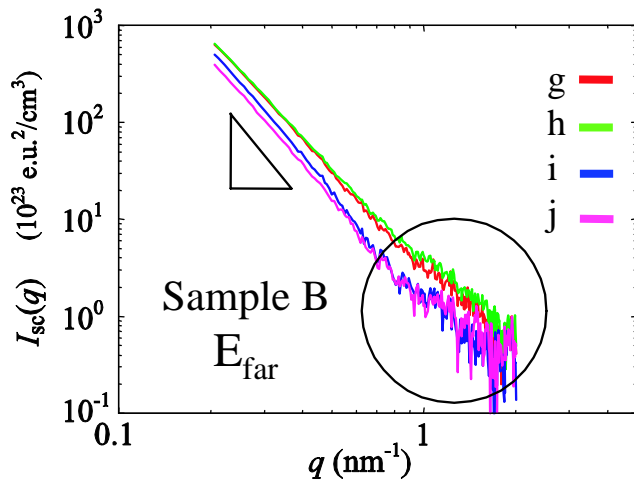
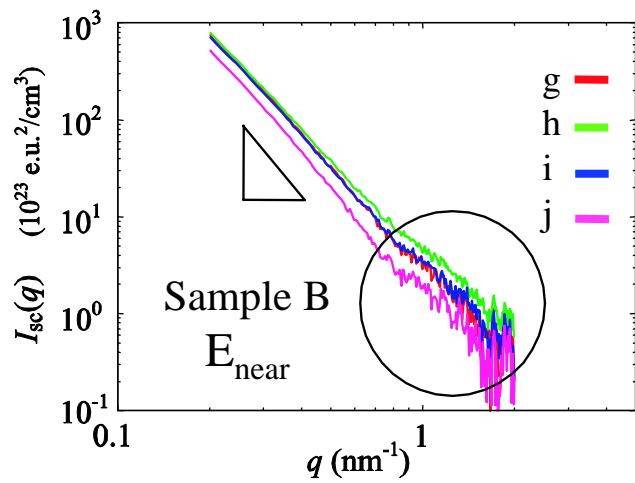


# [B] ASAXS

## 測定結果 (Zr吸収端)

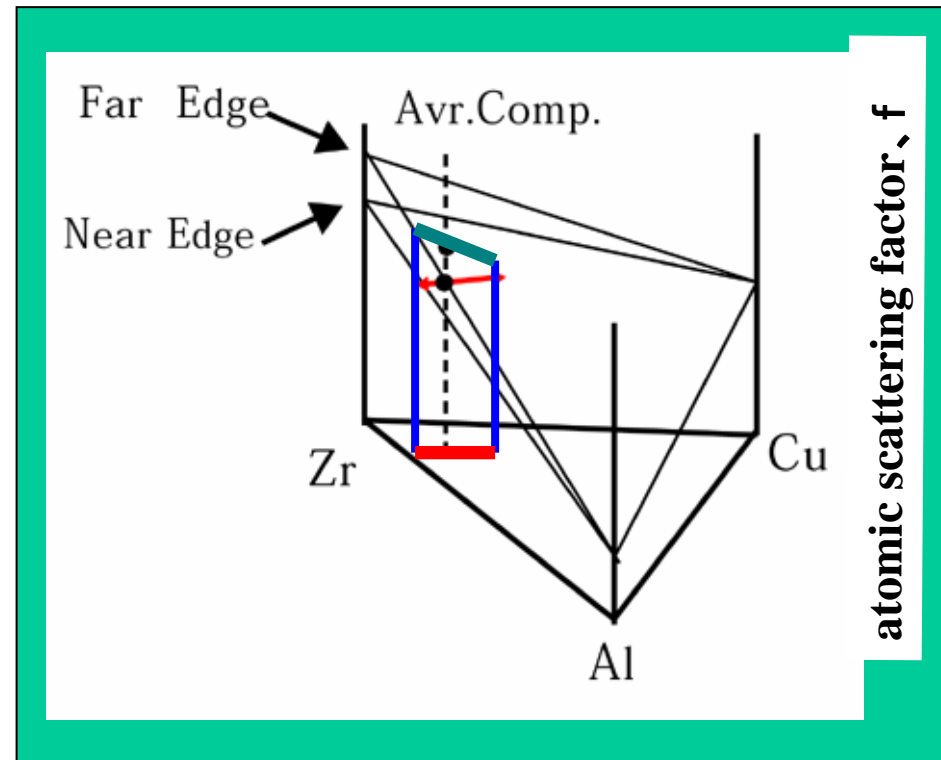
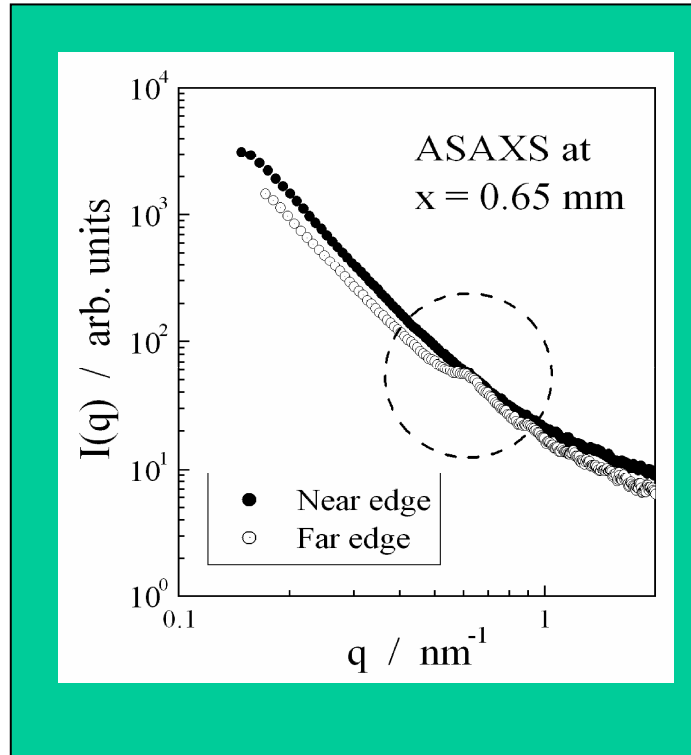


試料A:  
低速溶接  
(一部結晶化)



試料B:  
高速溶接  
(アモルファス)

# contrast variation at near edge



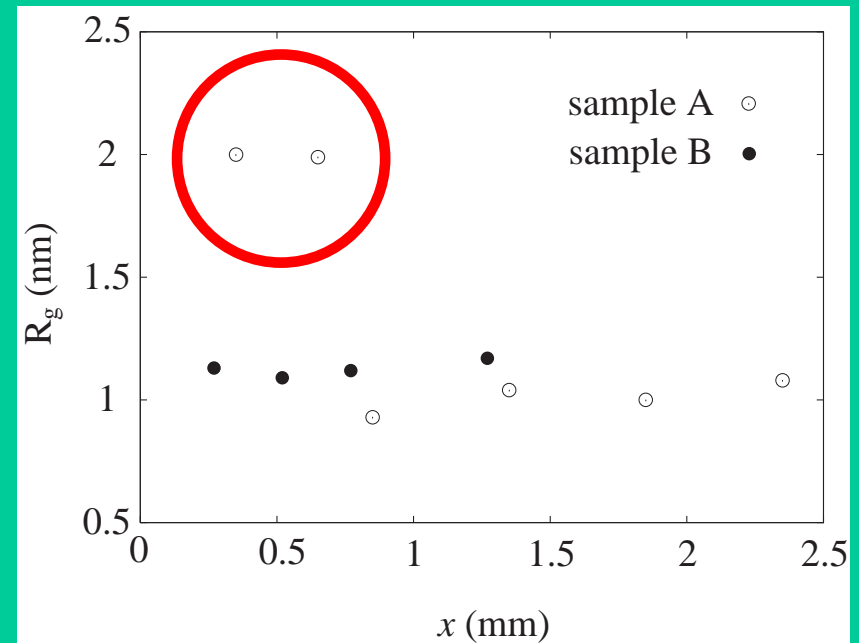
Why vanish at near edge?

Atomic scattering factor drawn in composition triangle in Zr-Al-(Cu,Ni)

$$\Delta c_{(\text{CuNi})} / \Delta c_{(\text{Zr})} = 1.32$$

# 溶接材のクラスタサイズ変化

- **From SAXS**  
(compositional fluctuation)
- **At bead/HAZ interface, small cluster is observed.**  
(cluster A)
- **At other places, smaller clusters with rather stable radius was found.**  
(cluster B : not related to crystal)



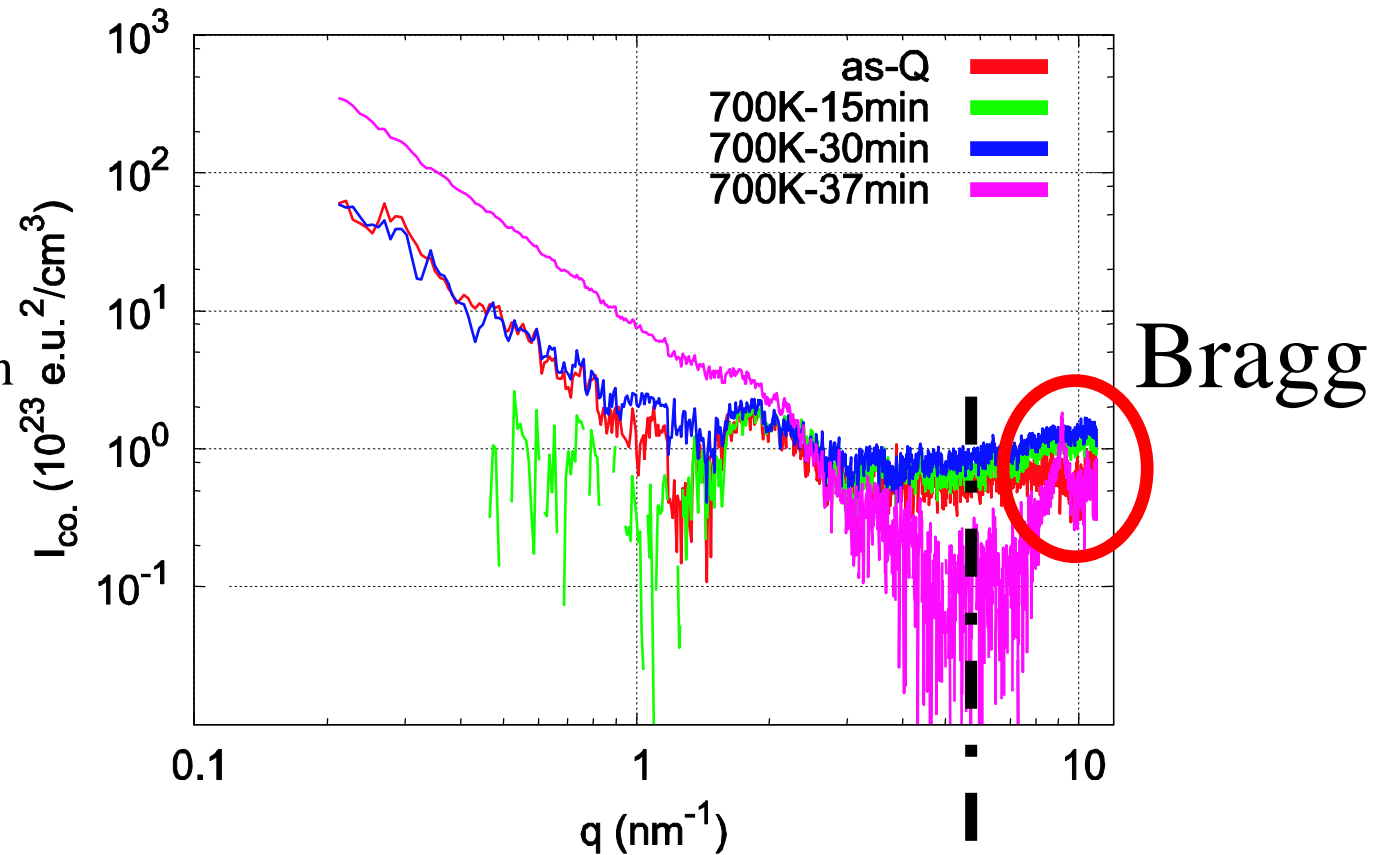
cluster size as a function of the distance from the center of the bead. A:Slow, B:Fast weld

# Isothermal annealing(quaternary)

ASAXS at  
Far Edge

ASAXS:  
density/composition  
heterogeneity  
in nanoscale

AWAXS:  
crystalline phase  
(metastable phase)



**Anomalous SAXS**

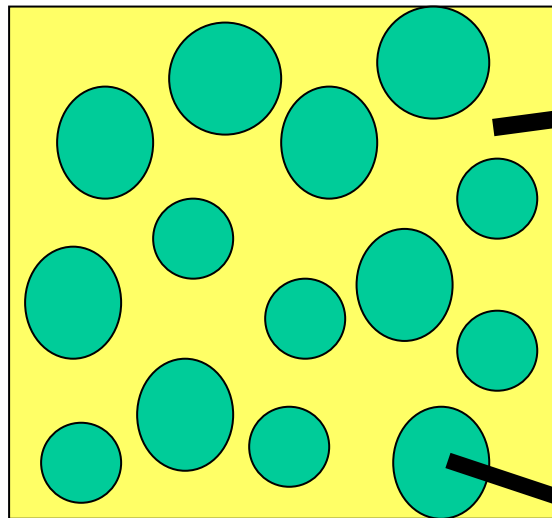


**A- WAXS**



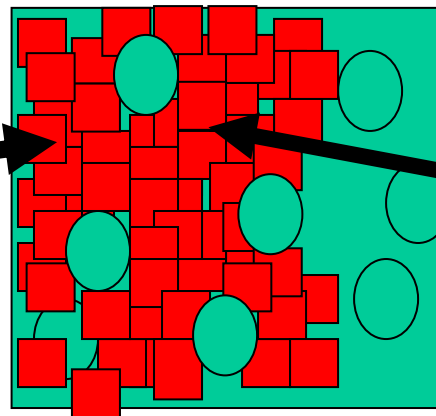
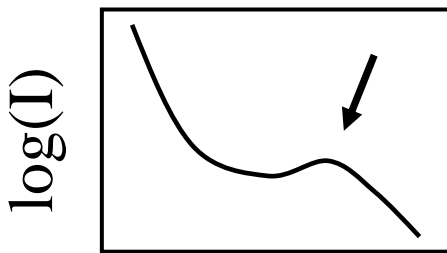


# ガラス中のナノ構造と結晶/準結晶化

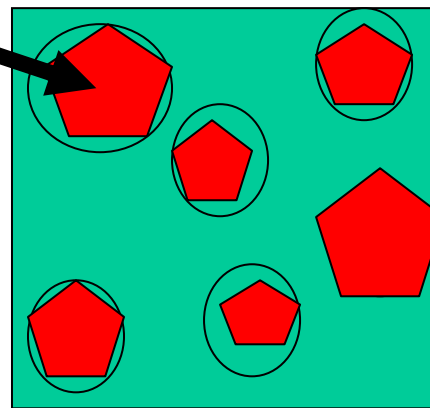


孤立クラスター

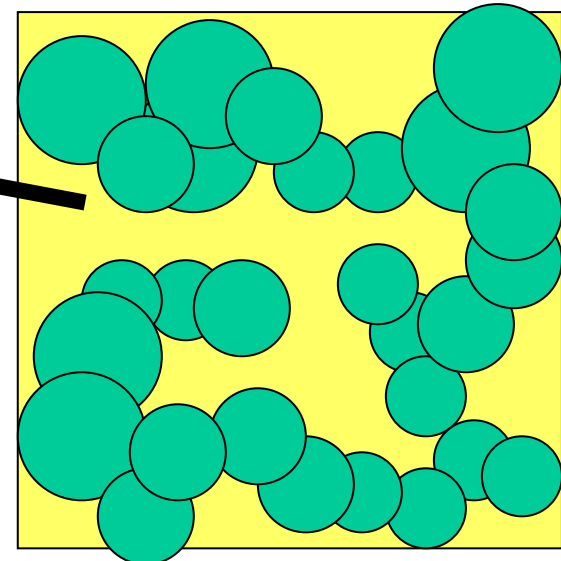
小角散乱にクラスターの肩が出る。



(ナノ)結晶化

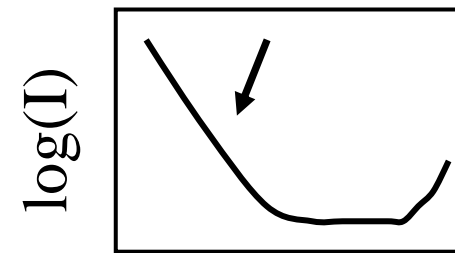


ナノ準結晶化



連結構造

小角散乱は特徴のない単調減少関数



# 解析モデル：ナノ準結晶の晶出前後

- **Binary Case**
- ナノ不均一構造を特徴付けるパラメータは組成モジュレーション  $\Delta C$  と
- 密度モジュレーション  $\Delta n$
- の2種類のみ。
- 2相モデルを採用する場合には $\Delta C$ と $\Delta n$ は析出相の内外の差になるので共通の構造因子。
- 2相モデルで表せない場合には共通の構造因子を持たなくなる。

初期構造の密度揺らぎがランダムであるというモデル

→  $\Delta c$ と $\Delta n$ が無相関

## 2相モデル「のみ」の描像

1. 組成の異なる第二相(ナノ準結晶)

の核生成

2. ナノ準結晶の成長とその後の

成長停止

→ 準結晶核は母相とはことなる $\Delta c$ 、 $\Delta n$ をもつ。  
(コントラスト比はランダムから連続変化)

$$I(q) = \alpha^2 S_{cc}(q) + 2\alpha\beta S_{cn}(q) + \beta^2 S_{nn}(q)$$

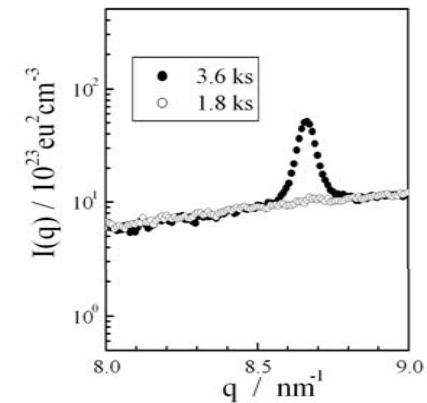
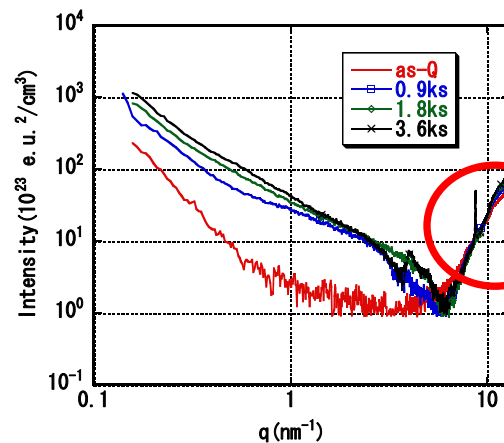
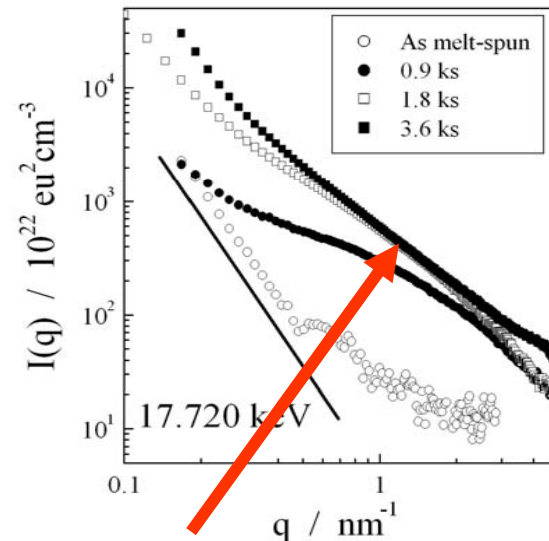
# Results : Binary ZrPt alloys

熱処理条件 :

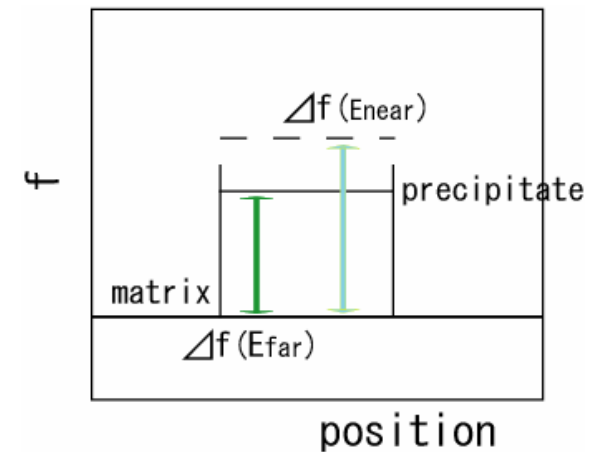
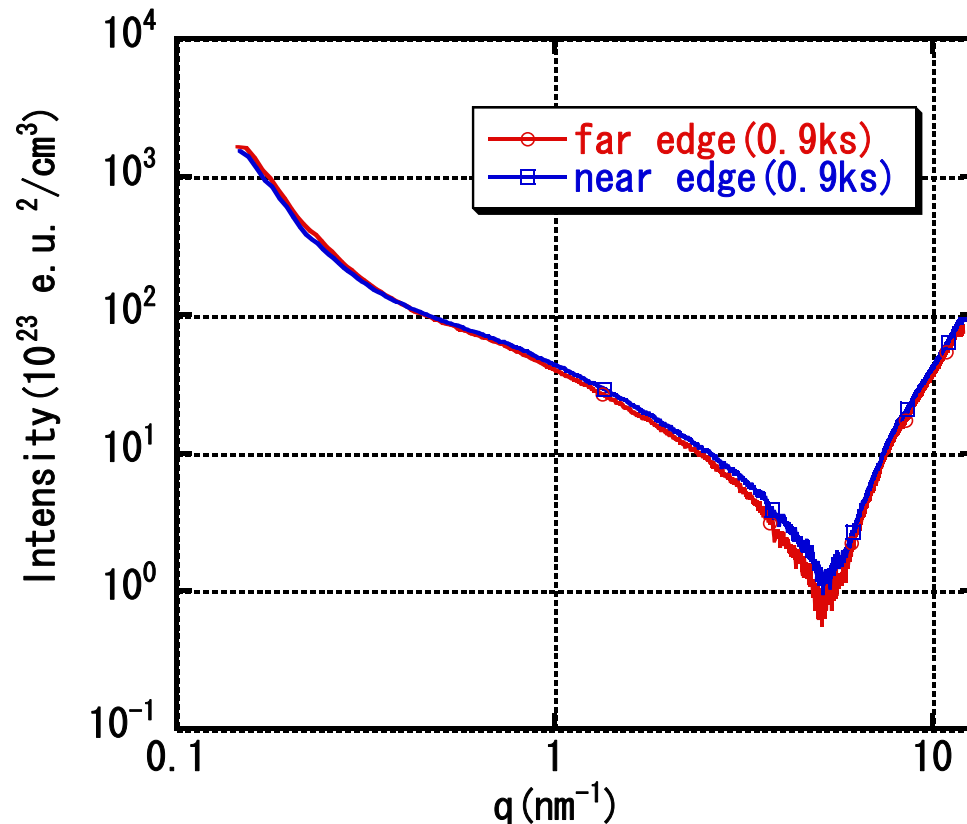
- \* as-melt spun,
- \* annealed at 800 K  
for 0.9 - 3.6 ks

=> Precipitation from  
glass state

=> Metastable phase  
formation at long  
annealing (3.6 ks)



# Contrast variation for annealed sample : 800 K for 900 s



- ナノQCに対応する $q$ 領域での強度比はほとんど一定。
- わずかにNearEdgeが強い程度である。
- → 強度の絶対値以外の問題

## 異常分散効果から散乱コントラストの原因を探る

$$I(q) = \alpha^2 S_{cc}(q) + 2\alpha\beta S_{cn}(q) + \beta^2 S_{nn}(q)$$

## ナノ準結晶の球状晶出物に対するTwo-Phaseモデル

$$I(q, E) = \{\alpha(E)\Delta\tilde{c} + \beta(E)\Delta\tilde{n}\}^2 \Phi^2(qR)$$

$$\alpha(E) = c_0 n_0 (f_{Pt}(E) - f_{Zr}(E))$$

$$\beta(E) = n_0 \bar{f}(E)$$

吸収端近傍と離れた場所での小角散乱強度比は

$$R = \frac{I_{far}(q)}{I_{near}(q)} = \frac{\{\alpha(E_{far})\Delta\tilde{c} + \beta(E_{far})\Delta\tilde{n}\}^2}{\{\alpha(E_{near})\Delta\tilde{c} + \beta(E_{near})\Delta\tilde{n}\}^2}$$

# 濃度と密度の揺らぎの関係

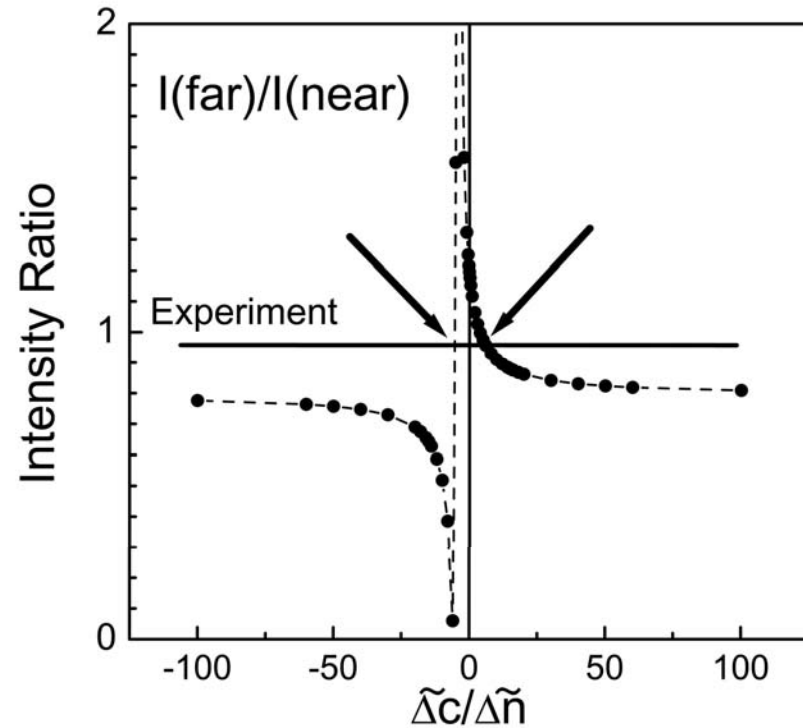
強度比

→ 格子定数の濃度依存性を入れた場合

$$R_{coupled} = \frac{(f_{Pt}(E_{far}) - f_{Zr}(E_{far})) + 3.6\varepsilon \cdot \bar{f}(E_{far})}{(f_{Pt}(E_{near}) - f_{Zr}(E_{near})) + 3.6\varepsilon \cdot \bar{f}(E_{near})}$$

B-T式から直接求めると

$$\frac{\Delta\tilde{n}}{\Delta\tilde{c}} = \frac{\pm\alpha_{far} - \sqrt{R_{exp}}\alpha_{near}}{\sqrt{R_{exp}}\beta_{near} \mp \beta_{far}}$$



$$\Delta c = \Delta\tilde{n} \frac{c_0}{0.17} = 1.2\Delta\tilde{n}$$



# ZrCuPt3元系

**Stable Bulk  
Metallic  
Glasses**

**Icosahedral clusters  
stabilize glass against  
crystallization.**

e.g., Simulation by Sheng et al.  
Nature and other many  
experimental studies

Abe et al.,  
JIM proc.  
HAADF  
Image of  
the AsQ  
samples

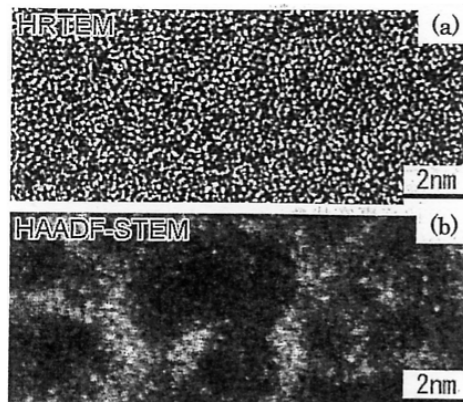
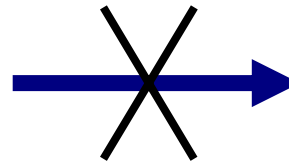
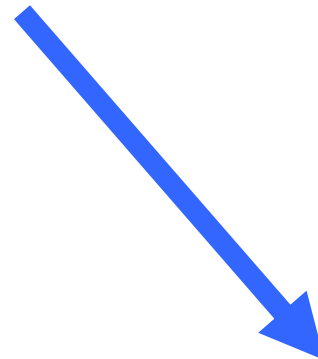


図 Zr<sub>70</sub>Cu<sub>25</sub>Pt<sub>5</sub> ガラス相の(a)高分解能  
TEM 像と(b)HAADF-STEM 像



Crystallization of  
metastable phase is  
strongly suppressed  
(ZrCuAlNi system)



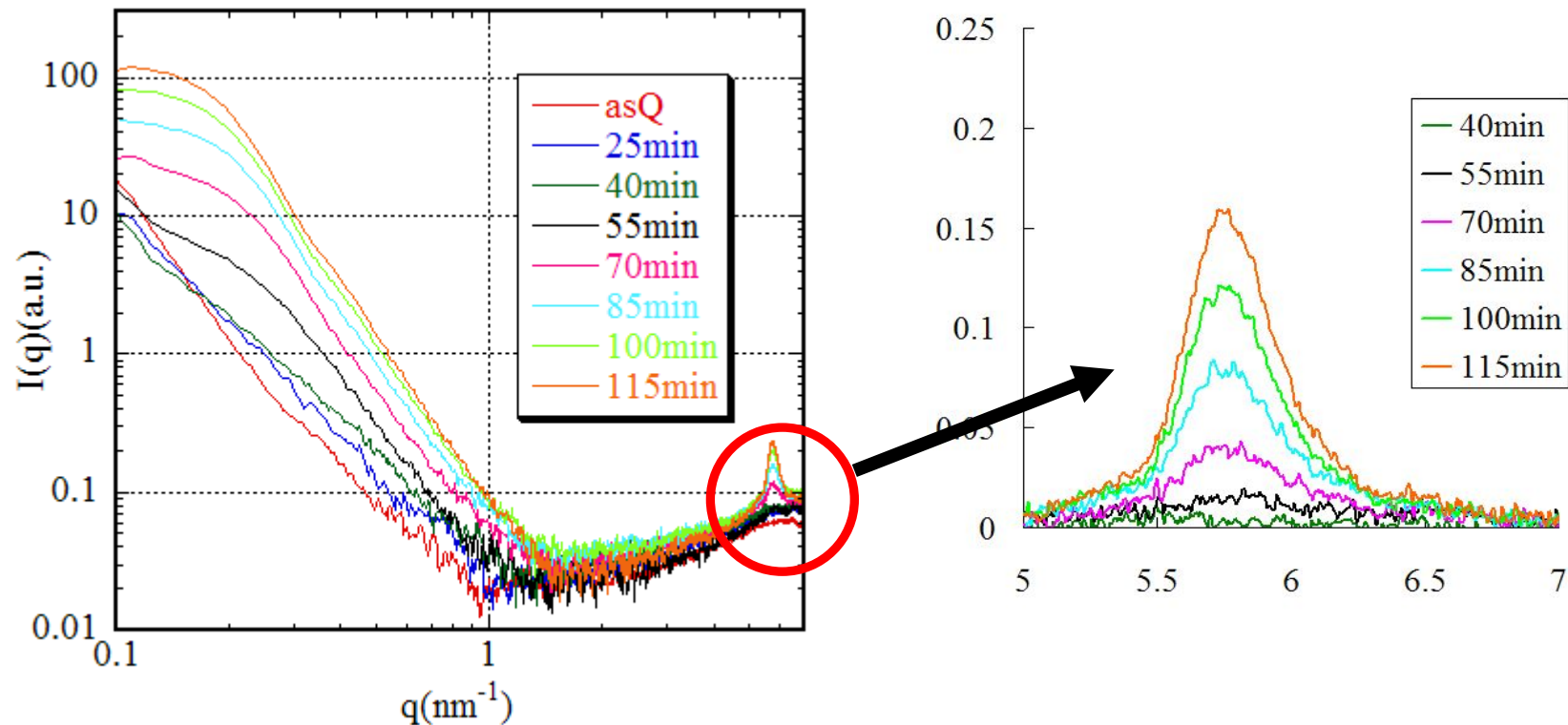
How Quasi-crystallization occurs  
where 'icosahedral clusters' are  
**already** there ?

**Nucleation necessary ? Kinetics?**

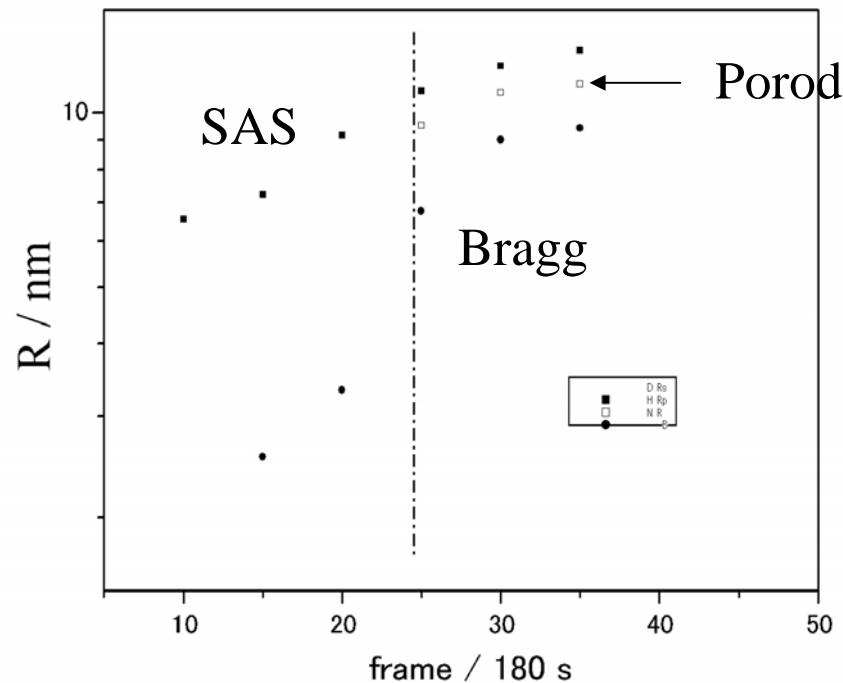
# Result : SWAXS profile (1)

610 K annealing : SAXS and a Bragg peak grow with time.

- Interparticle interference does not appear.
- Intensity continues to increase,



# Relationship between sizes of QC

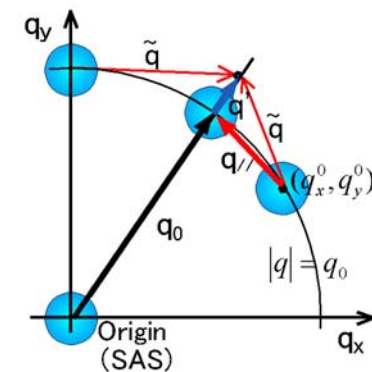


If size distribution with hard sphere is assumed, the magnitude should be

**$R_g(\text{SAS}) > R_g(\text{Bragg}) > R(\text{Porod})$**  : But, results turn out that

**$R_s(\text{SAS}) > R(\text{Porod}) > R_s(\text{Bragg})$**

- For polydispersed samples, radius parameters have the statistical meanings as:
- $R_s(\text{SAS})^2 = \langle R^8 \rangle / \langle R^6 \rangle$
- $R_g(\text{B})^2 = \langle R^6 \rangle / \langle R^4 \rangle$
- $R(\text{Porod}) = \langle R^3 \rangle / \langle R^2 \rangle$



# まとめ

異常小中角散乱によるコントラスト解析により、金属ガラス中の不均一構造についてガラス中の揺らぎと結晶子/準結晶子の形成とは区別して密度と組成揺らぎの分離を試みた。

また、時分割SWAXSにより、キネティクスの観点からみたZrCuPtガラスから準結晶の形成過程をみた。この場合、溶質組成の再分配を伴う構造変化がCu吸収端で検出され、準結晶の形成が1次相転移であり、かつサイズがそろっているのはこのためであると考えられる。

今後、小角で観測されるような構造/密度不均一構造に感度のある分光法への発展を試みたい。