

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360290

研究課題名（和文）Zr 基の安定な金属ガラス中のナノ構造揺らぎの異常分散効果による解明

研究課題名（英文）Nanoscopic fluctuations in Zr-based metallic glasses examined by anomalous SWAXS measurements

研究代表者

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

研究成果の概要（和文）：

放射光を利用し、異常分散効果によるコントラスト変化によって元素敏感なナノ構造解析が可能な異常小角散乱法の定量化を進めると共に、組成の不均一を反映する小角散乱領域と結晶構造の空間分布を反映する高角領域を同時に計測する SWAXS 法との併用により、定量化の難しかった Zr 基金属ガラス中、ならびに Zr 基金属ガラスの（準）結晶化初期のナノ組織変化の特徴を捉えることに成功した。多元合金では従来法では見出されなかった組成再分配挙動が核生成を抑制することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

Structural and compositional heterogeneities in as-prepared and annealed Zr-based metallic glasses have been examined by developing anomalous small- and wide angle X-ray scattering (ASWAXS) methods. It has been demonstrated for the first time that the partitioning during quasicrystal formation plays an important role to understand the stability of the glass and the kinetics of (quasi) crystallization.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2009 年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010 年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：材料組織・相転移 ナノ複合化材料

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：金属ガラス、放射光小中角散乱、異常散乱、相転移

1. 研究開始当初の背景

安定な金属ガラスの典型的な合金系として Zr 基と Pd 基金属ガラスが知られており、Zr は比較的 Strong な特性を示すガラスである事が知られていた。すべて金属元素から構成される安定な金属ガラス合金である Zr 基の合金において、その安定性の鍵がガラス中の 20 面体的構造にあるという指摘は既になされており、原子間距離程度の短

範囲においては高エネルギー X 線回折や電子顕微鏡により知られていた。しかし我々は Zr 基の金属ガラス中にはより大きなスケールであるナノメートルレベルでの不均一構造が安定的に存在している事を見出し、そのような構造階層にある不均一性が金属ガラスの安定性や結晶化・準結晶化の相転移ダイナミクスに与える影響を明らかにする

事が必要であると考えに至った。多元系の不均一ナノ組織の評価方法として異常小角散乱は合金析出物に関しては比較的良く研究されてきている。しかし電子濃度コントラストの大きな合金系、例えばAlZnAg合金やNiAlCr合金などの解析については定量的な組織評価の成果が公表されている一方、ガラス中の揺らぎのように散乱コントラストの低い合金系の組織評価については信頼性を担保しながら材料学的に有意義な情報である組成や密度の揺らぎをどのように評価するかという観点で満足できる成果は公表されていなかった。本申請の研究開始の直前、申請者らは特定領域研究（金属ガラスの材料科学）において、本研究の出発点である定量異常小角散乱法の金属ガラス試料への適用に成功し、さらにそれをガラス中のナノ組織揺らぎから準結晶形成などのナノ組織形成の相転移動力学にどのように結びつくかを明らかにする方向への発展を期した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Zr基金属ガラスの中に存在し、従来原子スケールでの構造特徴の観点から議論されてきている20面体的な構造の存在に対し、より大きなナノメートルスケールでの構造単位としての構造特性や安定性が組織形成過程の動力学や、ガラスの結晶化に対する安定性を特徴付けているのではないかとする観点からナノ構造の不均一性(heterogeneity)を定量評価することにある。従来の電子顕微鏡や高エネルギーX線回折による構造解析の知見は原子レベルでは精緻であるが、ナノスケールでのぼんやりとした揺らぎ構造を定量化するという観点では困難な面が多かった。そこで本研究ではこのような解析を容易にする実験手法として異常分散を利用した小角高角同時測定法を用い、さらにその定量化を進めることによってデータの質に応じたレベルでの異常分散効果の組織評価への解析手法を実現する事により、Zr基金属ガラス、特に貴金属元素が添加された場合の構造不均一性の特徴とその析出動力学への影響を明らかにする事を目的とする。原理的には小角領域から十分高角の領域までの異常分散効果による散乱強度分布の変化が絶対値で厳密にわかっているならば構造の不均一性についても厳密に解く事ができる。しかし現実問題としては有限の散乱ベクトルの範囲で有限の測定精度、エネルギー点での散乱プロファイルが得られるため、実験的には高精度、低BG化を進めることが目標であるが、同時に有限の精度、データ点からナノ構造揺らぎに関する有意義な情報をえるための解析手法の検討も重要な研究目標となる。

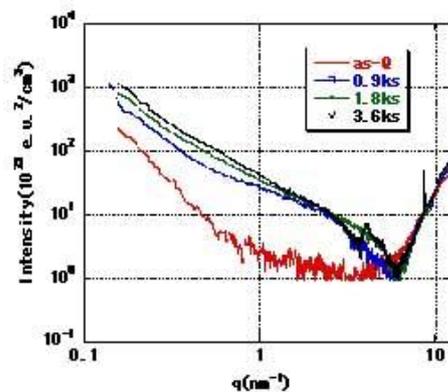
3. 研究の方法

研究対象の合金系としては、Zr基金属ガラスの基本系であるZr-Cu基合金系に対して、貴金属(NM)添加による準結晶構造安定化の効果の観点からの内部構造ならびに熱処理による組織変化を評価すると共に、Zr-NMの2元系を比較対照合金系としてその熱処理に伴う構造変化をZrCuNM系と比較する事にした。評価方法としては従来からすすめてきた異常小角中角散乱法の高精度化を図り、異常分散効果を利用した組織解析手法の有効性をより明確に提示する方法論的な開発をすすめた。従来の小角散乱法と高角回折法の組み合わせでは、仮に同時に測定される場合でも同じ分解能、検出感度での測定ではないため、定量的なSWAXS解析が困難である。われわれは全真空中で小角領域から中角領域までを同時に広領域検出器で同時に測定する高精度SWAXS測定を実現した。

実験は密度ならびに組成の不均一構造を定量解析する組織解析用の異常SWAXS測定をZr, CuのK吸収端近傍でおこなうStatic測定と、波長をZr吸収端近傍に固定して時分割その場SWAXS測定をおこなう相転移ダイナミクス評価の2種類の実験をおこなった。測定はSPRING8の小角散乱ビームラインであるBL40B2を利用した。

4. 研究成果

従来電子顕微鏡観察により、熱処理によってナノ準結晶が形成されることが報告されている合金系であるZr-Pt2元系に着目して解析をすすめた。2元系から開始した理由は、2元系の組成は独立変数としては1個しかなく、組成揺らぎと密度揺らぎの関連を調べるモデル系として好適であったためである。ZrPt2元系はZr基で20面体的構造が安定であるにもかかわらず、ガラス



構造は不安定であることが知られている。このような特徴をもつZr80Pt20の組成
図1: ZrPt合金の800K熱処理によるSWAXS

強度変化。

の液体急冷リボン材料は電子顕微鏡による組織観察から球状のナノ析出物が熱処理によって形成されること、その析出物の電子線回折パターンより準結晶的構造を持っていること、一方その組成は測定誤差の範囲内で母相のガラスと差が無いことが報告されている。もし組成に差がないのであれば図1に示す小角散乱強度の原因は準結晶化に伴う僅かな密度変化であるということになり、この合金系での準結晶形成過程は無拡散で進行する congruent な、すなわち合金の相変態としてはきわめて特異な形態であることになる。熱処理時間に伴い、ナノ準結晶の形成量がどのように変化するかは相変態の動力学を理解するうえで重要な手がかりを与える。図2は Guinier 近似によって得られたナノ準結晶の平均サイズと、散乱強度の逆格子空間での積分強度である積分強度の熱処理時間にもなう変化を示している。

図より慣性半径は熱処理時間の増加に伴い、約 1 nm 強から 2 nm 程度まで増加しており、時間とともに成長していることがわかる。積分強度 Q は析出相の母相との電子密度差 $\Delta\rho$ 、体積率 V_f を使って

$$Q \propto \Delta\rho^2 V_f (1-V_f)$$

とあらわされ、体積率の小さなうちは体積率に比例する。積分強度も熱処理時間によって増加することから、拡散相変態における析出過程と類似した組織変化を示している。

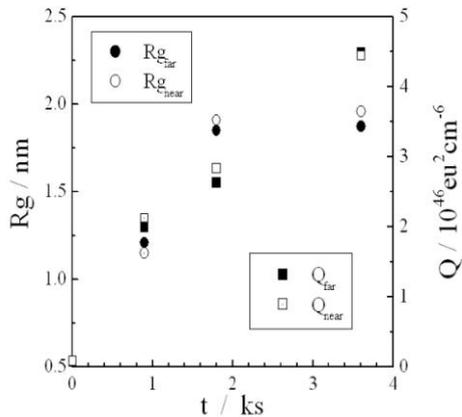


図2 ZrPt 合金の熱処理に伴う慣性半径と積分強度の変化

このような結果からこのナノ準結晶化過程の特性が通常の結晶相の析出過程と同様の、準安定局所平衡を仮定できる拡散相変態の枠組みで考えるべきであるのか、あるいは congruent な無拡散変態であるのかを判別することが ZrPt 合金ガラスリボンの構造安定性を理解する上で重要な鍵となると結論付

けられる。

図1の高角領域には準結晶形成過程においては単調増加するバックグラウンド成分のみが認められ、長時間熱処理による準安定相形成が始まって初めて、準安定結晶相に対応する回折ピークが現れるという特徴がわかる。すなわち、高角側のデータが小角散乱と同じ感度で計測されているため短時間側では結晶相は存在せず、小角散乱の原因はナノ準結晶相であることが明確に裏付けられている。

上述の変態機構、すなわち拡散支配で局所平衡を仮定できる変態メカニズムの場合には ZrPt 合金はナノ準結晶は母相に対して一定の組成と密度の違いを持つと期待され、ただ本試料組成の場合その組成差がたまたまごく小さいものであったと言う事になる。このような変化が認められるかどうかを組成分析から明らかにする事は精度の点からもほぼ不可能であろう。そこでわれわれは小角散乱強度の成分分解というアプローチをとった(論文①)。液体構造などの揺らぎの議論においては Barthelemy-Thornton の表式に基づく散乱強度の組成揺らぎ、密度揺らぎの分離方法が提案されている。式中の c を濃度、 n を密度に対するものと考えると小角散乱強度は次式のように濃度揺らぎのフーリエ変換成分、 S_{cc} と密度揺らぎのフーリエ変換成分 S_{nn} 、及びその交差項によって

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

表現される。

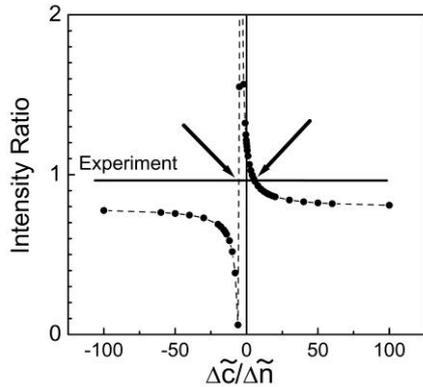
ここで散乱強度が2相モデル、すなわちナノ準結晶の中と外で各々異なる一定の値を持つというモデルで記述すると、ナノ準結晶の形状因子を $\phi(qR)$ であらわすと

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

と書き表す事ができる。ここで α とベータは原子散乱因子密度によって決まる係数なので、X線の波長が決まれば異常分散効果を考慮して計算する事ができる。上式を使い、異なる波長での散乱強度の強度比として R を次式のように定義すると

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

実験的に求められた2つのエネルギーでの散乱強度の比、 R_{exp} から組成揺らぎ Δc と密度揺らぎ Δn の比が求められる。原理的には3つ以上のエネルギーでの強度比の組み合わせを用いれば Δc と Δn を独立に求められる事になるが、もともとの散乱強度が弱いため、連立方程式の解の安定性という観点からはむしろ $\Delta c / \Delta n$ の値の平均値をとり、



データの信頼性の向上に用いた。このような組成/密度揺らぎの値は図3に示される
 図3 組成/密度揺らぎの比に対する散乱強度コントラストの依存性(文献①)の例。

ような実験とRの定義式に基づく計算値との交点からもとまる。これらの結果、散乱に寄与する組成の揺らぎと密度の揺らぎは同程度の一定値を取るという結論が得られた。その値はXAFS実験の報告例で示されているガラスとナノ準結晶の原子間距離の違いから予想されるような、ナノ準結晶の形成によるPt-Pt、Zr-Zr、Zr-Ptの原子間距離に基づいて計算した単位組成変化によってもたらされる平均密度変化の計算値とほぼ整合する値である事が明らかになった。

ガラスが熱処理により、内在する20面体的な秩序をもとに組成の変化無しに単純に準結晶格子を組むと言う無拡散変態が起こるだけであれば、上述の散乱強度比はまったく異なる値になる。すなわち、見かけ上は組成の変化が検出できない準結晶形成の場合であっても、組成と密度のコントラスト寄与と観点からの異常小角散乱解析を用いる事により、Zr基のガラスからのナノ準結晶形成過程のうち、最も無拡散的に見えるZrPt合金系においても、本質的には局所平衡を仮定できる拡散相変態としての特徴を明瞭に有している、という組織形成原理の根幹部分についての事実が明らかとなった。

一方、ZrPt二元系との比較対照合金系として選定したZrCuPt合金においては見かけ上かなり異なる振る舞いが認められた。図4は文献③に掲載されたZrCuPt3元合金の熱処理に伴う小中角散乱プロファイルの時間変化を示している。ZrPt2元系と比較すると散乱強度がかなり強いことが第一の特徴と考えられる。図より、AsQuench状態(未熱処理)では $q=0.8\text{nm}^{-1}$ 程度のサンラベクトルにややふくらみを持つものの、ほぼ単調な弱い散乱を示すのみであるのに対し、熱処理時間の経過に伴って図の0.1-1.0 nm^{-1} の小角領域の強度が増加して

いく事が見て取れる。この増加がナノ準結晶の形成過程に対応している。

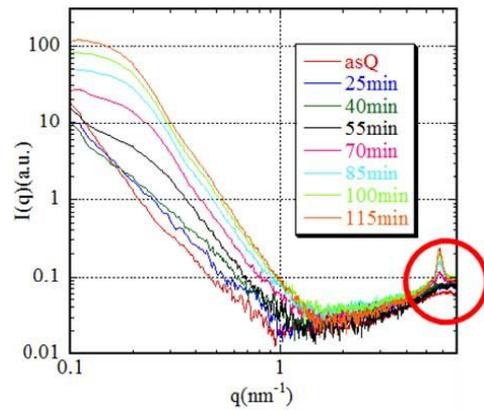
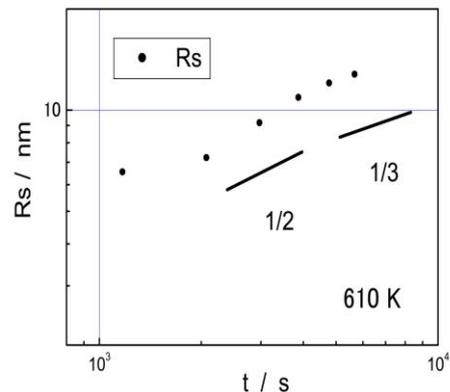


図4 ZrCuPt合金の熱処理に伴うSWAXS強度の実時間変化

このような散乱強度の増加とともに3元系においてZrPt2元系と大きく異なる特徴が高角領域の円で囲まれた部分に認められる回折ピークが存在する。ZrPt合金の場合にはナノ準結晶の生成のあと、準結晶相から準安定結晶相へと移行した段階で初めて回折ピークが認められた。一方、3元系の場合にはナノ準結晶の生成・成長に伴い、対応して回折ピーク強度が増加している事がわかる。より高温での熱処理においては、結晶相の形成に伴い、この回折ピークは消失して別の散乱ベクトルの位置に回折ピークが現れる事が確認された。したがって、図4で観測される回折ピークはナノ準結晶相の回折ピークである事が分かる。

小角散乱強度の形状からは、ナノ準結晶は球状粒子で比較的低数密度、すなわち粒子間干渉は起こらない程度の数しか存在しないという特徴が認められる。小角散乱強度のG



平均粒子半径の変化を調べたものが図5で

図5 図4の条件での平均粒子半径の変化。

平均粒子半径の変化を調べたものが図5で

る。時間と共に平均半径が増加している事が明瞭に示されている。また、散乱強度比で考えた場合、本3元合金のナノ準結晶形成条件の中では散乱強度比は選択した波長のみから決まるほぼ一定値を取っていることが分かった。すなわち3元系のナノ準結晶においても溶質再分配挙動を伴う局所平衡が相変態過程を支配している事が強く示唆された。図5の R_s の変化は通常の析出過程で知られる指数則とは異なったものである。そこで、まずSWAXSで得られた小角と高角の情報の整合性について検討した。小角散乱からは上述のようにG u n i e r 近似によってナノ準結晶の平均サイズを見積もる事ができる。一方、回折ピークについてはシェラーの解析で知られるように、回折プロファイルのフィッティングによって回折結晶子のサイズを見積もる事ができる。本研究では文献③記載のとおり、粉末回折図形を前提とした散乱プロファイルの解析をおこなうと、小角散乱と類似の関係式を導く事によって(準)結晶子のサイズ分布を含むサイズ情報を抽出する事が可能である。そこで回折ピークからのサイズ情報と小角領域からのサイズ情報を比較したところ、回折ピークから得られるサイズは常に小角散乱から得られるサイズよりやや小さいという関係にあることが明かとなった。これは、基本的にはナノ準結晶として組成コントラストで小角散乱で認識される領域は準結晶構造としてほぼ単結晶状態にあると考えてよい事、その外周部分は組成は内部と同じであっても準結晶構造としてはやや乱れて回折ピークとしては寄与してこない領域である事を意味している。これはまた、3元の準結晶形成キネティクスについても、完全性の高い準結晶の形成が必須と言うより、界面の状況を考えるとその組成でMRO的に類似構造がとれれば準結晶相としての析出駆動力はほぼ同じである事を示唆している。すなわち、これらの結果もZr基金属ガラスからのナノ準結晶形成過程が、20面体的構造がガラス内部にあることがそのまま無拡散的な準結晶秩序形成につながっているわけではなく、あくまで局所平衡を仮定できるような溶質分配を伴う拡散相変態の過程である事を示している。

その上で図5に示されるような時間則をはじめ、特徴的なキネティクスが見られるのかを解明するため、Cuの吸収端での異常小角散乱実験をおこなった。その結果CuK吸収端ぎりぎりでの大きなコントラスト変化をつける事により、溶質分布に特徴的な変化が確認できる事が明らかになりつつある。この成果の一部はH23年の放射光学会で発表したが、Zr, Cuの吸収端変化に基づく現状のデータの解釈はまだ2通りの可能

性が残されている。そのため、Pt吸収端での測定をおこない、その結果の解析を待つて投稿する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ①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 61 (2011) 85-93. 査読有
- ②H.Okuda, Y.Kashitani, R.Arao, S.Ochiai, J.Saida, S.Sasaki, Y.Masunaga Nano- quasicrystal formation in Zr75Cu20Pt5 Glass Ribbons during Annealing Examined by in-situ SWAXS J.Phys. Conf. Ser 247(2010) 012037 査読有
- ③H.Okuda, K.Kuno, M.Ohtaka, S.Ochiai, K.Ito, S.Sasaki, M.Tabuchi and Y. Takeda Application of GISAXS to the Micro- structural Evaluation of Semiconductor and Metallic Material Trans.MRS-J 33 (2008)529. 査読有
- ④H. Okuda, T. Fukumoto, J. Saida, S. Ochiai, S. Sasaki and H.Masunaga Anomalous small-angle scattering of nanoquasicrystalline precipitates in Zr80Pt20 ribbons J.Appl.Crystall.41 (2008) 675. 査読有

[学会発表] (計15件)

- ①奥田浩司、荒尾亮、落合庄治郎、才田淳治、大田昇、佐々木園 ZrCuPt 金属ガラスの準結晶微細組織のCu吸収端ASWAXS解析 放射光学会2011.1.9 1筑波。
- ②奥田浩司、荒尾亮、前澤佑介、落合庄治郎、才田淳治、佐々木園、増永啓康 ZrCuPt合金のナノ準結晶形成初期におけるSWAXS形状因子の検討 日本金属学会秋季大会2010.9.25.
- ③H.Okuda, Y.Kashitani, J.Saida, S.Ochiai et al., Nano-quasicrystal formation in Zr75Cu20Pt5 Glass Ribbons, International Conference on Small-angle Scattering SAS2009, Oxford. 2009.9.17.
- ④奥田浩司、柏谷悠介、落合庄治郎、才田淳治、佐々木園、増永啓康 Zr-Pt/Pd二元系におけるナノ準結晶晶出組織の異常分散解析 日本金属学会春季大会2009.3.28
- ⑤奥田浩司、柏谷悠介、落合庄治郎、才田淳治、佐々木園、増永啓康 Zr-Pt系金属ガラスにおける準結晶晶出初期組織のASAXS解析 日本金属学会 秋季大会2008.9.24

[その他]

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

落合 庄次郎 (OCHIAI SHOJIRO)

京都大学 大学院工学研究科・教授

研究者番号：30111925

(3)連携研究者

なし