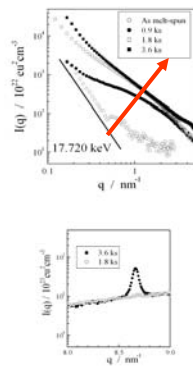


## Zr基金属ガラスのナノ準結晶の解析

京都大学 院生 柏谷悠介 福本武文 同院 奥田浩司 落合庄治郎 東北大学学際センター 才田淳治

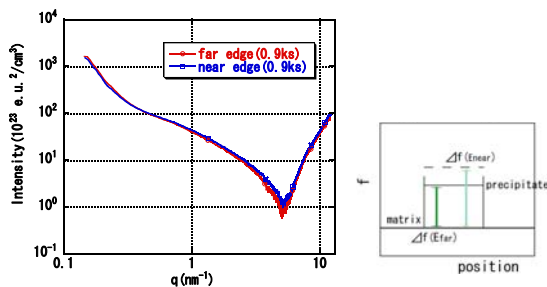
### 課題 :

1. Zr合金のナノ準結晶晶出において、ZrPt系とZrPd系の比較をするため、ZrPt系の特徴を定量的に評価する必要がある。(コントラストの問題で、これまでZrPd系ほど詳細な調査がされていない)。
2. TEM/EDXで組成差が検出限界以下であるZrPtのナノ準結晶晶出試料で何故明瞭な小角散乱が認められるのか。
3. ZrPtの非晶質母相とナノ準結晶の構造(組成、密度差)の特徴は？



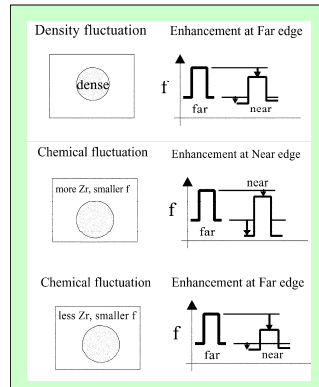
- Heat Treatments :
  - \* as-melt spun,
  - \* annealed at 800 K for 0.9 - 3.6 ks
- => QC Precipitation from glass state
- => Metastable phase formation at long annealing (3.6 ks) with Bragg (red circle)

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



- Anomalous effect should be clearly observed for compositional modulations
- => no appreciable compositional change (Partitioning)

## 異常小角散乱でのコントラストの原因は？



### 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

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

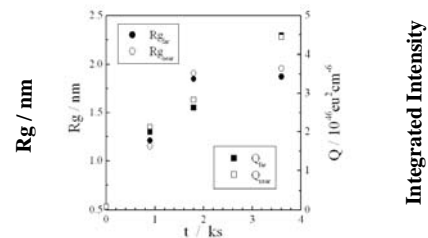
$$\Delta f(r) = \left\{ \sum c_i(r) f_i(E) - \overline{f(E)} \right\}$$

Result : Enhancement at Far Edge

-> density fluctuation with weak compositional modulation

## ナノ準結晶の熱処理による成長

During annealing at 800 K, both the radius of nano-QC and the integrated intensity increased.



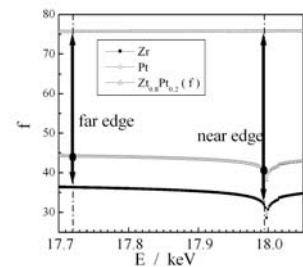
Gyration radius & Integrated Intensity during annealing

## 異常分散効果を使った解析

2相モデル+異常分散の利用によって判ること

→ 散乱コントラストの原因は何か。

- ナノ準結晶の構造モデル
- \* 濃度の揺らぎ
- \* 密度の揺らぎ
- \* 両者が相関
- \* 両者はランダム



ニアエッジでは平均散乱因子 減  
散乱因子差 増

ほとんど組成差のないナノ準結晶の  
小角散乱の原因？

$$A(q) = \int \Delta f(r, E) \exp(iqr) dr$$

$$\Delta f(r, E) = \Delta \{ f_{Pt} c(r) + f_{Zr} (1 - c(r)) \} n(r)$$

原子散乱因子密度の平均値からのず  
れを、密度の揺らぎと組成の揺らぎの  
和で表現する。(微小変化として近似)

$$\frac{\Delta f}{c_0 n_0} \cong (f_{Pt} - f_{Zr}) \cdot \Delta \tilde{c}(r) + \frac{\bar{f}}{c_0} \Delta \tilde{n}(r)$$

規格化された組成揺らぎ + 規格化された密度揺らぎ  
→ それぞれの揺らぎの構造が一致しないのであれば  
Barthia-Thorntonの式となる。

異常分散効果から散乱コントラストの原因を探る

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

$$I(q, E) = \{ \alpha(E)\Delta\tilde{c} + \beta(E)\Delta\tilde{n} \}^2 \Phi^2(qR) \quad \text{Two-Phaseモデル}$$

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

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

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

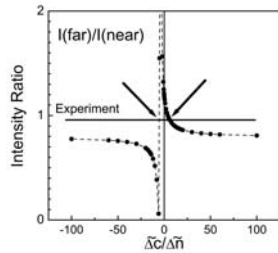
強度比

→ 格子定数の濃度依  
存性を入れた場合

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

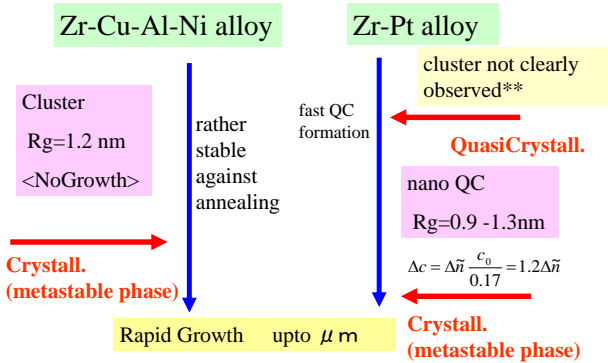
B-T式から直接求めると

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



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

比較: Zr-Pt alloyと4元



まとめ

- Zr-Pt合金のアモルファスからの準結晶晶出初期の構造変化を小角散乱法により評価した。
- 電子顕微鏡の評価ではアモルファスと準結晶の間には組成差が認められないにもかかわらず、熱処理に伴い明瞭な小角散乱の増加が認められた。
- 異常小角散乱強度比の解析により、観測された小角散乱に対するナノ準結晶の寄与分については、組成と密度の揺らぎがお互いに散乱長密度をエンハンスする方向で一定の比にカップリングしていることが明らかとなった。