

氏 名	ふくながとしはる 福永俊晴
授与学位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 54 年 3 月 27 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学位論文題目	回折法による金属-非金属二元系非晶質合金の構造 に関する研究
指導教官	東北大学教授 増本 健
論文審査委員	東北大学教授 増本 健 東北大学教授 井垣 謙三 東北大学教授 鈴木 謙爾

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

金属-非金属非晶質合金は結晶合金には見られない新しい性質や結晶金属に比べて格段に優れた機能を示すことがあるので、将来有用な材料の一つとして最近その応用開発研究が活発に行われている。

非晶質合金の特性は構成原子の配列や運動に直接に結びついており、その意味で極めて構造敏感なものである。しかしながら、非晶質合金の原子配列は並進対称性を持たない無秩序状態にあり、原子構造と性質の関連は言うまでもなく原子構造そのものの詳細な研究さえ非常に立ち遅れているのが現状である。これは構造研究の主要な手段として従来用いられて来た X 線回折では非金属原子の散乱因子が小さく、かつ高い散乱ベクトル領域での精密な干渉散乱の測定が困難であるため、得られた短範囲相関の構造を識別することが困難であったことに由来している。

本研究では、東北大学理学部原子核理学研究施設に設置されている 300 MeV 電子ライナックによって作り出されるパルス中性子が 0.5 Å 以下の短波長領域で高い強度を有することおよび中性子に対する非金属原子の干渉性核散乱振巾が金属原子核のそれとほぼ同等であることに着目し、T-O-F パルス中性子回折法を用いて 30 \AA^{-1} 以上の高い散乱ベクトル領域まで干渉関数を精度良く測定し、非晶質合金の詳細な短範囲構造を調べ、新しい工業材料としての応用開発の基礎の確立に貢献することを目的とするものである。

第2章 回折実験による分布関数の導出

本章では、金属-非金属非晶質合金の短範囲構造の高分解観察に対するT-O-Fパルス中性子回折法の有効性およびそのデータ解析法を詳述した。また、部分構造の導出のために用いたX線および電子回折の解析法についても簡単に言及している。

第3章 Pd-Si 非晶質合金の構造

液体急冷により作られたPd-19.8 at% Si 非晶質合金の全干渉関数 $S(Q)$ を散乱ベクトル $Q \geq 30 \text{ \AA}^{-1}$ の高い波数領域までT-O-F中性子回折により測定した。得られた $S(Q)$ は図1に示すように従来報告されているX線回折のそれと比べてはるかに高い $Q (\geq 25 \text{ \AA}^{-1})$ 領域まで振動が認められた。この $S(Q)$ をフーリエ変換することによって得られる全2体分布関数 $g(r)$ の第1ピークはPd-SiならびにPd-Pd相関の2つのピークに分離していることが見出された。また、第2ピークは3つのサブピークに対応する微細な構造が観測された。

さらに、この合金の非晶質状態および液体状態における構造の比較から、液体状態において既に非晶質状態に近い短範囲原子配列が存在することが認められた。また、Pd-Si系化合物結晶の構造との比較から非晶質合金中の隣接原子間の位置関係は Pd_3Si 結晶のそれとよく対応していることがわかった。

次に、Pd-Si 非晶質合金のSi量を14.5, 19.8そして22.1 at%と変化させたときの構造の組成依存性を詳しく調べた。Si量が多くなると、 $S(Q)$ の第1ピークの高さは低くなり半価巾は大きくなり、第2ピークの肩は不明瞭となる。 $g(r)$ では第1ピークのPd-SiならびにPd-Pd相関を示すサブピークの位置および高さはいずれも変化するが、半価巾はほぼ一定でPd-SiのそれはPd-Pdに比べてかなり狭い。図2に示すように、Pd原子の周囲のPd原子の配位数は約20 at% Siまではほぼ一定であるが、さらにSi量が増すと急激に減少しはじめる。Si原子の周囲のPd原子の配位数はSi濃度に対して直線的に変化し、Si濃度零で9 Pd原子、 Pd_3Si の組成で6 Pd原子となる。これらの実験事実から、金属により作られるBernal多面体の中心空孔にSi原子が侵入しDRP構造がそのまま安定化されるとする従来言われている考え方は単純過ぎるものであり、Si添加によりBernal構造自身が大きな摂動を受けることが明らかになった。

第4章 Co-PならびにPd-Si 非晶質合金の部分構造

金属-非金属非晶質合金における非金属-非金属相関の寄与を調べるために、中性子散乱に対する非金属元素の相対的寄与が大きいCo-P非晶質合金をとりあげ、そのP-P相関をT-O-Fパルス中性子回折により $S(Q)$ 上に直接観察することを試みた。さらに、X線、中性子ならびに電子回折実験の組み合わせにより、Pd-19.8 at% Si 非晶質合金中のPd-Pd, Pd-SiそしてSi-Si部分相関の相互分離を行った。これらの結果から、金属-非金属非晶質合金では非金属原子は互いに最近接位置を占めることはできなくて離れて存在することが明らかになった。

第5章 金属-非金属非晶質合金の原子構造の計算機模擬実験

第3, 第4章の実験事実に基づいて, 金属-非金属非晶質合金の構造モデルを考察した。まず, 遷移金属液体の構造を良く再現するPercus-Yevick剛体球モデルで, 充填率を単に非晶質状態の値まで増大させるだけでは非晶質構造の特徴を再現することが出来ないことが確められた。このことは非晶質構造が単に液体の無秩序構造を凍結しただけのものではなく, 液体からの非晶質化過程において隣接原子間の相互作用によりある程度の短範囲の規則化が生じている効果を考慮する必要があることを示している。

次に, 従来の1元系DRPHSモデルを異なった直径を持つ2種類の剛体球からなる2元系DRPHSモデルに拡張した。さらに, この2元系DRPHSモデルにおいて最高の充填率をもつ作成条件である4面体規則度パラメータ $K = 2.0$ で作られた構造模型に幾何学的構造緩和を施して局所的に原子の4面体配置の規則度を高めた。これにより $S(Q)$, $g(r)$ [図3]そして平均密度のいずれに対しても極めて実験をよく再現する現実的な2元系非晶質構造模型を得ることができた。

第6章 Fe-B非晶質合金の構造

金属-非金属2元系非晶質合金の中で比較的組成範囲が広く, かつ極めて特異な磁気的挙動を示すFe-B非晶質合金をとりあげ, 短範囲構造の組成依存性をX線回折により調べ, 磁性と構造との関係について考察を行った。 $S(Q)$ の第1ピークの高さや半価巾の著しい変化が約17 at% B付近で見出され, 第2ピークの肩はB濃度の増加と共に不明瞭となる。平均密度は15~17 at% Bまではほぼ一定で, その後急激に減少するが, 動径分布関数(RDF)から求めたFe-Fe間距離は約20 at% Bまではほぼ一様に僅かに増加する。また, Fe-Fe間の配位数は約18 at% B付近までは一定であるがそれ以上になると減少する。これらの実験事実は, 第3章で述べたように, B原子の添加によりFe原子で作られる多面体の構造が大きく変化することを示すものである。Fe-B非晶質合金の磁気モーメントは約15 at% Bで極大を示すが, これはRDFの第1ピークの対称部分に存在する第1近接Fe原子配位数の組成依存性と非常に密接な関係があると推定される。

第7章 総括

結論として本論文を要約し, 第1章から第6章までの結果を総括した。

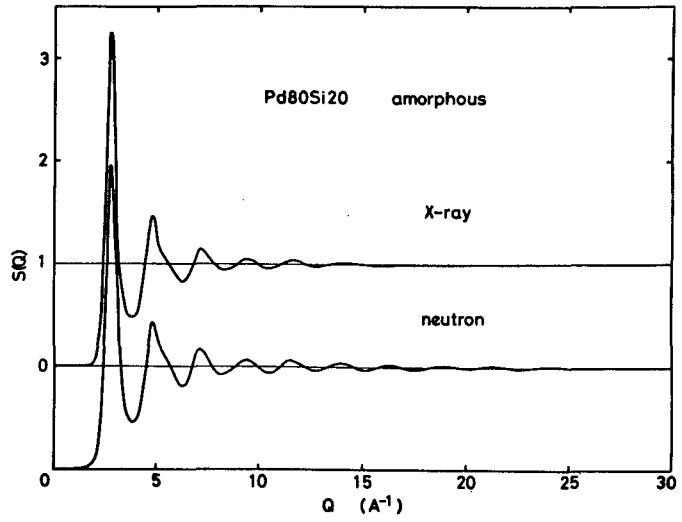


図1 Pd-19.8 at% Si非晶質合金の全干渉関数 $S(Q)$

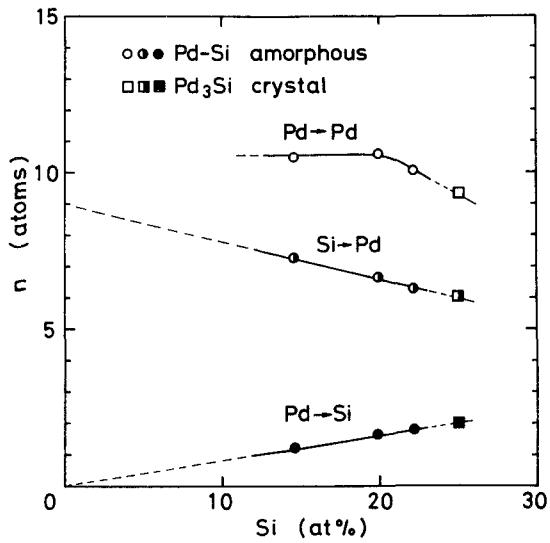


図2 Pd-PdならびにPd-Si相関の最近接配位数

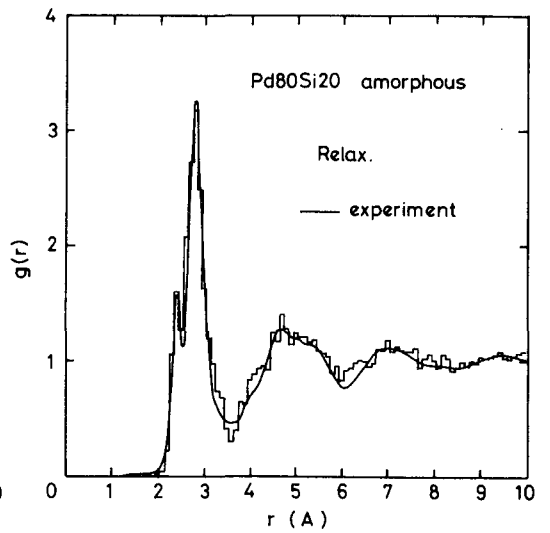


図3 Pd₈₀-Si₂₀非晶質合金の全2体分布関数 $g(r)$

審査結果の要旨

非晶質金属は優れた機能を有する工業材料として最近活発に研究されているが、その性質と密接に関連する原子構造に関しては研究が立ち遅れている。これは、従来の回折実験では分解能が不十分なため、非晶質金属の複雑な短範囲原子配列を識別することが困難であったことに由来している。著者は、電子ライナックにより作り出される短波長パルス中性子を用いる T-O-F 中性子回折を主な手段として、金属-非金属二元系非晶質合金の短範囲部分構造を分離、観察することを試みた。本論文はこれらの研究結果をまとめたもので、全文 7 章よりなる。

第 1 章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第 2 章では、T-O-F パルス中性子回折法の特徴ならびに金属-非金属二元系非晶質合金への応用に対する有効性を検討し、X 線ならびに電子回折を含めてそれらの解析法を述べている。

第 3 章では、散乱ベクトルの高い波数領域まで測定した干渉関数をフーリエ変換することによって、Pd-Si 非晶質合金の Pd-Pd および Pd-Si 最近接相関を分離している。さらに、これらの相関の結晶との比較ならびに組成依存性から、Si 原子の周囲の Pd 原子の配列は単純な Bernal 構造モデルでは説明できないことを明らかにしている。これらは新しい知見である。

第 4 章では、Pd-Si 非晶質合金の 3 つの部分構造を X 線、電子および中性子回折を組合せることにより求めている。これは本研究で初めて試みた実験であり、これにより Si 原子は互いに近接しないで存在することを結論している。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章の実験結果に基づいて、2 種類の剛体球からなる無秩序最密充填構造を電子計算機により作り、これに幾何学的構造緩和を施すことにより、Pd-Si 非晶質合金の構造の特徴が良く再現できることを見出している。

第 6 章では、Fe-B 非晶質合金の短範囲構造の組成依存性を X 線回折により測定し、最近接 Fe-Fe 相関の配位数が磁気モーメントと密接に関連していることを明らかにしている。

第 7 章は総括である。

以上要するに、本論文は金属-非金属二元系非晶質合金の短範囲構造を高い分解能をもって詳細に実験し、その構造の特徴を明らかにし、構造と諸性質との関連性についての理解に道を切り開いたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。