

	かわまた とおる
氏 名	川又 透
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4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) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	放射光 AXS-RMC 法を用いた Zr 非晶質合金の精密構造解析
指 導 教 員	東北大学教授 杉山和正
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 杉山和正 東北大学教授 鈴木茂 東北大学教授 牧野彰宏 東北大学准教授 佐藤成男

## 論文内容要旨

1960年代に初めてその合成が報告された非晶質合金は、原子間の金属結合性と、原子レベルでの構造無秩序性を併せ持つ、新しいタイプの材料素材である。現在までに見出されている非晶質合金のなかには、磁氣的、機械的など多くの材料特性について、従来の結晶性合金に対して優位性を持つものが知られており、これらの特性を活かした多方面への工学的応用が期待されている。このような特性の多くは、非晶質構造と密接な関係があることから、今後の非晶質合金を対象とした材料開発において、原子レベルの構造情報の議論は不可欠である。例えば、本論文で対象としている Zr 基非晶質合金においては、高いガラス形成能 (Glass forming ability: GFA)、非晶質相の熱処理による準結晶析出といった特徴に関連して、非晶質構造中の正二十面体的原子配列の存在が多く研究者により議論されている。しかし、その無秩序性を構造的な本質とする非晶質物質の構造解析は結晶性物質に対して制約が多く、動径分布解析に代表される従来の構造解析手法から得られる情報は、非晶質物質の3次元構造の詳細を議論するためには不十分であった。本論文は、従来の非晶質合金の構造解析における問題を解決する手段として、X線異常散乱法 (Anomalous X-ray scattering: AXS) による環境構造解析と、RMC (Reverse Monte-Carlo) simulation による三次元構造モデルの構築を組み合わせた AXS-RMC 法を採用し、種々の Zr 基非晶質合金の AXS-RMC 法による構造解析の結果から、非晶質合金の物性と非晶質構造の関係についての考察をまとめたものである。

第一章では、研究の背景と目的を記述している。研究の背景として、非晶質合金の発見から現在に至るまでの材料開発の経緯と、非晶質物質の構造解析について記述している。また、従来の非晶質合金の構造解析における問題点を指摘し、その解決策として AXS-RMC 法の適用を提案している。そしてさらに、(1) 非晶質合金の新しい構造解析手法として AXS-RMC 法を確立する (2) AXS-RMC 法により種々の Zr 基非晶質合金の構造解析を行い、原子レベルの知見から物性についての考察を行うことの重要性を議論している。

第二章では、本研究の研究対象として設定した一連の Zr 基非晶質合金の作製手法と、構造解析の手法である AXS 法, Reverse Monte-Carlo simulation および Voronoi 多面体解析についての詳細を記述している。結晶性物質に比べて明瞭な回折パターンを示さない非晶質合金における構造解析の手法として、各構成元素の環境構造情報を実験的に得ることができる AXS 法と、精密測定された実験データを直ちに説明可能な三次元構造モデルを得ることが可能な RMC-simulation の組み合わせが有効であることを記述している。また、得られた非晶質構造モデルの短距離秩序構造を数値的に評価する手法として、Voronoi 多面体解析が有効であることを

記述している。

第三章では、典型的な Zr 基非晶質合金である ZrCu および ZrNi 系非晶質合金の広い組成範囲 (Zr30-70 at.%) にわたって AXS-RMC 構造解析を行うことにより、Zr 基非晶質合金の溶質濃度依存性を考察している。また同様の組成比を持つ ZrCu および ZrNi 非晶質合金を比較することにより、溶質元素の種類の変化に伴う非晶質構造の変化について考察している。AXS-RMC 解析の結果から、ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金に共通の基礎的な構造的特徴として、(1) 各原子相関の平均原子間距離は Goldschmidt 半径和にほぼ等しい値をとること (2) 最近接領域において Zr-rich となる特徴があり、それを反映した濃度変調 (化学的殻構造) が中距離領域にかけて観察されることを示している。また、Voronoi 多面体解析の結果から、ZrCu および ZrNi の各合金系における正二十面体的構造の存在比率が、原子寸法比  $R^*$  および異種元素間の化学的相互作用に影響を受けることを指摘している。ZrCu および ZrNi 非晶質合金における正二十面体的構造の割合は、剛体球からなる正二十面体構造の限界半径比である  $R^*=0.90$  において最大値をとる傾向を示していることから、これらの非晶質合金における短距離秩序構造の分布が、剛体球による無秩序最密充填 (DRPHS : Dense random packing of hard spheres) モデルにより説明可能であることを指摘し、そしてさらに、同程度の  $R^*$  を有する場合、ZrCu 系非晶質合金に対して、ZrNi 非晶質合金は、正二十面体的構造の割合が低くなる傾向を示すことから、Zr-Cu 相関に対して強い原子間相互作用を有する Zr-Ni 相関は、無秩序分布に伴う正二十面体構造の形成を阻害する働きがあることを考察している。ZrCu 系において特に大きな GFA を有する  $Zr_{50}Cu_{50}$  および  $Zr_{36}Cu_{64}$  非晶質構造モデル中には、 $Zr_{70}Cu_{30}$  および  $Zr_{30}Cu_{70}$  と比較して多くの正二十面体構造が観察されることも議論している。

第四章では、熱処理に伴い準結晶相を析出する特徴を有する ZrPd および ZrPt 系非晶質合金を対象に AXS-RMC 法による構造解析を行い、準結晶相析出と非晶質構造の関係について考察を行った結果をまとめている。従来の研究では、これらの非晶質合金中には、準結晶相に関連する、正二十面体構造のような特殊な短距離秩序構造が存在することが示唆されていた。一方、本論文では、非晶質構造モデルの Voronoi 多面体解析の結果から、 $Zr_{70}Pd_{30}$  非晶質合金の Pd 周囲に多く観察される正二十面体構造の存在比が、準結晶相を形成しない  $Zr_{50}Cu_{50}$  および  $Zr_{36}Cu_{64}$  非晶質合金と同程度であることを示している。また、準結晶相を形成する  $Zr_{70}Pd_{30}$  および  $Zr_{80}Pt_{20}$  非晶質合金の Voronoi 多面体解析の結果を比較し、これらに共通する特異な短距離秩序構造の発達が観察されないことを示している。これらの結果から、正二十面体構造を含む特定の短距離秩序構造が非晶質構造中に存在することが、準結晶形成の直接的な原因ではないことを指摘している。一方で、ZrPd および ZrPt 系非晶質合金は、ZrCu および ZrNi 系非晶質合金に比べて強い化学的相互作用(負の混合エンタルピー)を有すること、準結晶相を析出する  $Zr_{80}Pt_{20}$  非晶質合金中には、準結晶相を形成しない  $Zr_{73}Pt_{27}$  非晶質合金中には見られない Pt 中心-Zr<sub>12</sub> 配位型の正二十面体構造が観察されることから、非晶質合金における準結晶の形成には、強い化学的な相互作用により安定化された非晶質構造が寄与すると考察している。

第五章では、高い GFA を有する ZrCuAl, ZrNiAl および ZrCuAg 三元系非晶質合金を対象に AXS-RMC 法による構造解析を行い、ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金に対する Al および Ag 元素の添加に伴う非晶質構造の変化と、GFA 向上の関係についての考察を行っている。これらの添加元素の影響として、従来の研究では、Al の添加に伴う正二十面体構造割合が増加することが示唆されていたが、本論文では、ZrCuAl および ZrNiAl 系非晶質合金において GFA の向上に伴う特異な局所構造の増加は観察されず、正二十面体的局所構造の割合は Al の添加によって減少する傾向があることを示している。また、ZrCu 二元系非晶質合金に

Ag を添加した ZrCuAg 系非晶質合金について、従来の研究では Cu-Ag 間の正の混合熱に基づく相分離の可能性が示唆されていたが、本論文では、ZrCuAg 非晶質構造モデル中の Zr および Cu 周囲の環境構造は ZrCu 二元系のもものと類似しており、Ag 周囲の環境構造も、DRPHS 構造の特徴を有していることを報告している。これらの結果から、ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金に対する Al, および Ag 添加による GFA の向上は、正二十面体構造のような特定の短距離秩序構造の発達によってもたらされる現象ではないことを指摘している。また、これらの三元系非晶質合金の Voronoi 多面体解析結果を比較することにより、添加元素が他の元素との間に強固な化学的相互作用(負の混合エンタルピー)を示す場合、多元化に伴う短距離秩序構造変化の程度が大きくなることを指摘している。

第六章では、力学的特性の異なる ZrNiCuAl 四元系非晶質合金 (高 GFA 組成  $Zr_{50}Ni_{10}Cu_{30}Al_{10}$ 、高延性組成  $Zr_{65}Ni_7Cu_{18}Al_{10}$  および  $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ ) を対象として AXS 法による構造解析を行い、Zr 基非晶質合金中における WBR (Weakly bond region) および SBR (Strongly bond region) と、力学的特性の関係について考察を行っている。なお、本章では、四元系非晶質合金に対する RMC-simulation が困難であること、第三章から第五章で解析を行った Zr 基非晶質合金における構造規則性を用いて四元系非晶質合金の Zr, Ni および Cu 周囲の環境構造が概ね説明可能であることから、第三章から第五章における Zr 基非晶質合金の構造解析結果から四元系非晶質合金の構造的な特徴を推察している。Fig. 1 は第三章から第五章で解析を行った Zr 基非晶質合金の配位数と原子半径比  $R^*$  をまとめたグラフであり、正二十面体構造の限界半径比  $R^*=0.90$  近傍では配位数の特異な上昇が観察される。このことから、Zr 基非晶質合金の基礎的な特徴として、 $R^*=0.90$  近傍の Cu, Ni 等の溶質元素を中心とする高密度領域が存在すること、また、それらは互いに結合しやすい傾向があることを示している。さらに、このような溶質元素を中心とした局所的な高密度構造の連結構造と非晶質構造における SBR と解釈し、SBR の形成に伴って生じる Zr-rich の領域を WBR と解釈することにより、ナノメートルスケールの密度不均一性を有する非晶質構造モデルを提唱している。

第七章では、本研究で得られた結果を総括している。本論文では、種々の Zr 基非晶質合金の構造解析を通して、非晶質合金の三次元構造の詳細を議論するために AXS-RMC 法が有効であることを実証している。また、これらの構造解析結果から、Zr 基非晶質合金の物理化学的な特性と短距離秩序構造の関係について考察を行っている。Zr 基非晶質合金に共通する基礎的な構造的な特徴が DRPHS モデルで概ね説明可能であることを示し、従来の研究において議論の対象となっていた正二十面体構造の存在比率に対する、原子サイズ比および化学的相互作用の影響を考察している。Fig. 2 は本研究で対象とした Zr 基非晶質合金の各構成元素における原子半径比  $R^*$  と正二十面体構造の割合の関係を示したグラフである。各合金系において正二十面体構造の頻度分布は  $R^*=0.90$  付近に最大値をとるが、その程度は合金系によって異なり、化学的相互作用の強い元素ペアを有する非晶質合金は分布の程度が小さくなる傾向を示している。最後に、本研究を通して明らかにされた、多数の合金系に対して一般性をもつ、Zr 基非晶質合金の基礎的な構造的な特徴は、非晶質合金について従来知られていた経験則を原子レベルで理解することを助け、また有用な物性をもつ非晶質合金の構造的な特徴を考察する基礎となると結んでいる。

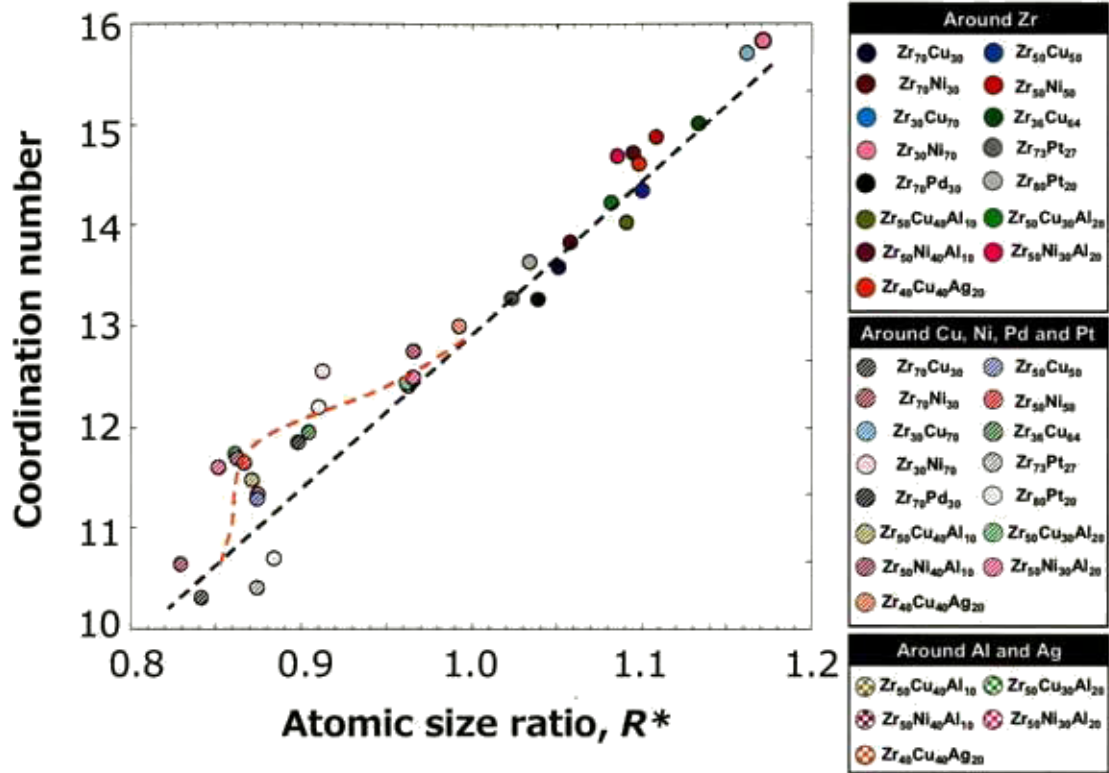


Fig. 1 Zr 基非晶質合金における平均配位数と原子半径比  $R^*$  の関係

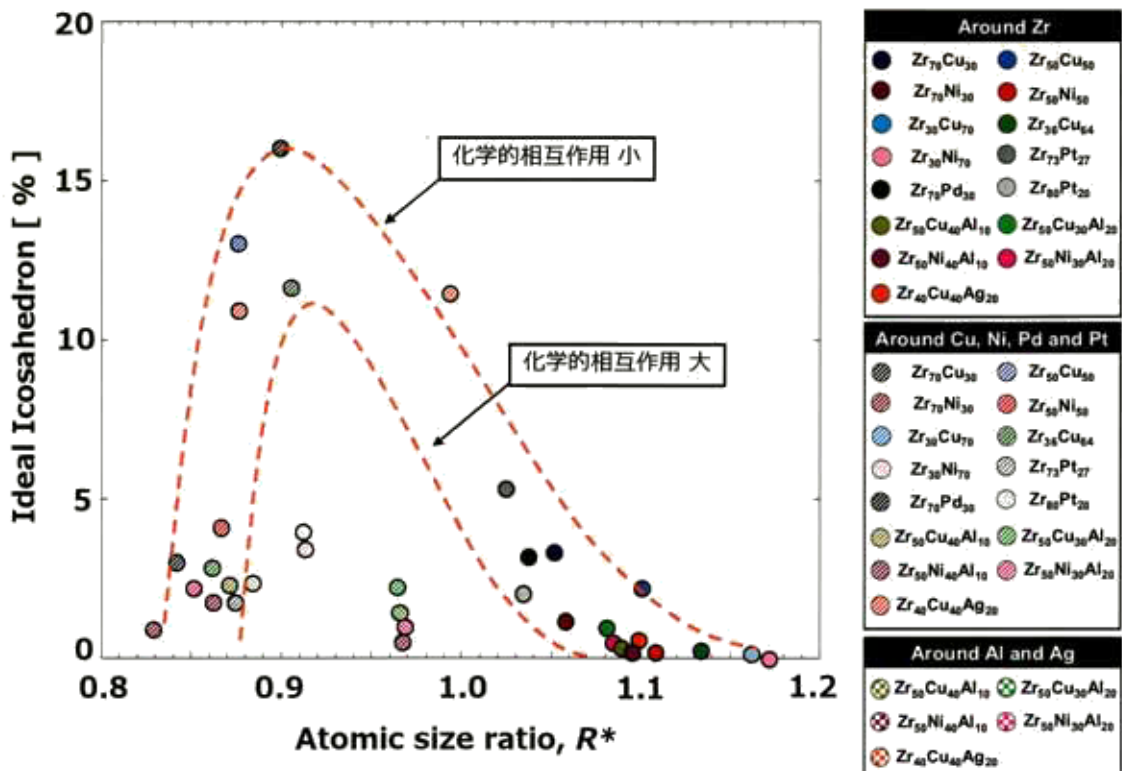


Fig. 2 Zr 基非晶質合金における正二十面体構造の存在比率と原子半径比  $R^*$  の関係

# 論文審査結果の要旨

1960年代に初めてその合成が報告された非晶質合金は、原子間の金属結合性と、原子レベルでの構造無秩序性を併せ持つ、新しいタイプの材料素材である。現在までに見出されている非晶質合金のなかには、磁氣的、機械的など多くの材料特性について、従来の結晶性合金に対して優位性を持つものが知られており、これらの特性を活かした多方面への工学的応用が期待されている。本論文で対象としている Zr 基非晶質合金は、高いガラス形成能 (Glass forming ability : GFA)、非晶質相の熱処理による準結晶析出といった特徴に関連して、非晶質構造中の正二十面体的原子配列の存在が多くの研究者により議論されてきた。しかし、無秩序性を構造的な本質とする非晶質物質の構造解析には制約が多く、動径分布解析に代表される従来手法から得られる情報は特有の短距離秩序構造とその連結様式の詳細を議論するためには不十分であった。

本論文は、X線異常散乱法 (Anomalous X-ray scattering : AXS) による環境構造解析と RMC (Reverse Monte-Carlo) simulation による三次元構造解析をドッキングさせた AXS-RMC 法を Zr 基非晶質合金の精密構造解析に適用し、非晶質構造の精密構造解析を行っている。そしてさらに、得られた構造的な特徴と物性との関係について議論している。本論文の第一章では、非晶質合金の発見から現在に至るまでの材料開発の経緯と、非晶質物質の構造解析について記述し、AXS-RMC 法により種々の Zr 基非晶質合金の構造解析を行い、原子レベルの知見から物性についての考察を行うことの重要性を議論している。第二章では、本研究対象試料 Zr 基非晶質合金の作製手法と、構造解析の手法である AXS-RMC 法の原理および得られた 3 次元構造モデルの解釈方法を詳細に議論している。第三章では、典型的な Zr 基非晶質合金である ZrCu および ZrNi 系非晶質合金の構造解析を実施し、ZrCu および ZrNi の各合金系における正二十面体的構造の存在比率が、原子寸法比  $R^*$  および異種元素間の化学的相互作用に影響を受けることを明確にしている。第四章では、熱処理に伴い準結晶相を析出する特徴を有する ZrPd および ZrPt 系非晶質合金を対象に、準結晶相析出と非晶質構造の関係について考察を行った結果をまとめ、非晶質合金における準結晶の形成には、強い化学的相互作用により安定化された非晶質構造が寄与すること考察している。第五章では、高い GFA を有する ZrCuAl, ZrNiAl および ZrCuAg 三元系非晶質合金を対象に AXS-RMC 法による構造解析を行い、ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金に対する Al および Ag 元素の添加に伴う非晶質構造の変化と GFA 向上の関連性を議論し、局所構造単位の結合性の強化という新しい概念が GFA の議論に大きな制約を与えることを示している。さらに第六章では、力学的特性の異なる ZrNiCuAl 四元系非晶質合金を研究対象として選択し、Zr 基非晶質合金中における WBR (Weakly bond region) および SBR (Strongly bond region) の起源と力学的特性の関係について考察を行っている。特に、第三章から第五章で得られた知見を最大限に活用し、溶質元素を中心とする高密度領域構造 (SBR) と溶媒元素を中心とする領域構造から構成される非晶質構造モデルを提唱している点は独創的な研究成果と高く評価できる。そして第七章では、Zr 基非晶質合金の構造的な特徴を、DRPHS モデル、正二十面体構造の存在比率、原子サイズ比および化学的相互作用の影響に基づき総括している。

論文提出者が着目する非晶質合金の物理化学的特性を議論するためには、原子レベルの構造情報が不可欠である。最新の AXS-RMC 法から得られた Zr 基非晶質合金の詳細な構造研究を解明し結晶生成過程や力学的特性発現メカニズムなど議論した本研究は、知能デバイス材料学の発展に寄与するところがすくなくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。