

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：33803

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14111

研究課題名(和文)ヘテロ構造揺らぎ相転移による新ものづくりコンセプトの創出

研究課題名(英文) Study of the hetero-phase fluctuation in structural phase transition followed by the creation of novel concept of materials design and technologies

研究代表者

久保 紘 (Kubo, Hiroshi)

静岡理工科大学・総合技術研究所・客員教授

研究者番号：30029904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：生体分子モーター程の「物質内の微小領域で起る温度揺らぎに起因する相転移現象の仕組みを学び」その上で「ものづくりの新しいコンセプトを創出すること」を目的としている。主な研究成果は、「相転移の熱統計力学と第一原理計」では、Landau展開モデルの熱統計力学による完全記述と係数の秩序規則の発見、「相転移のkinetics解析」では梯子登り理論の提唱と確立、「中性子非弾性回折理論と解析」ではセントラルピークの発現が相転移揺らぎに帰着することを明らかにし、その解析方法を厳密化した。「新しいコンセプトの創出では」ZrNb合金の核燃料被覆材及び生体材料への適用を考え、メスbauer分光解析を行った。

研究成果の概要(英文)：The concept of the project is to study the mechanism of hetero-phase fluctuation of micro-domains formed in the bulk materials in structural phase transition, and accordingly to create the novel concept of materials design and technologies. Three significant breakthroughs are made in the study of the science of structural phase transition. One is the establishment of statistical thermodynamics of Landau expansion model, where the sequence rule of the expansion coefficients in the Landau-type series is discovered and applied in the analysis of critical transition region. Second major accomplishment is the proposal of ladder-climbing model in the kinetics of hetero-phase fluctuation of micro-domains. Third is the establishment of the theory of central peaks in the inelastic neutron scattering which has been left unvigorously analyzed over 45 years. It is revealed that the hetero-phase fluctuation of micro-domains is responsible to the central peak of neutron scattering.

研究分野：電子顕微鏡、構造相転移、熱統計力学、中性子線回折、

キーワード：相転移の熱統計力学 Landau展開係数の秩序規則 中性子回折セントラルピーク ヘテロ構造揺らぎ 相転移kineticsの梯子登り理論 ZrNb合金 相転移 誘電体相転移 ZrNb合金核燃料被覆材

1. 研究開始当初の背景

(1) 2016年当時、金属材料研究に飽和感が出てきた中で、それをブレイクスルーする概念と方法を探っていた。自分(報告者)なりに、たどり着いたのが、「他分野との融合」「社会が真に要請している実用化研究の促進」「材料科学基礎研究」の3点に集中すべしというものであった。そこで、本報告者ができることとして、生体分子モーター程の「物質内の微小領域で起こっている温度揺らぎ」に起因する現象の仕組みを学び、

(2) その上で「ものづくりの新しいコンセプトを創出」し、それを知的人工、合金材料や情報システムの構築に生かし、技術革新を引き起こすことを目的とする研究プロジェクトであった。

2. 研究の目的

(1) 上記の「物質内の微小領域で起っている温度揺らぎに起因する現象の仕組みを学ぶ」という範囲では、ZrNb合金と誘電体BaTiO₃を対象として、2次に近い1次相転移の転移点近傍での微細ドメイン(転移)相の生成消滅メカニズムの解明、該相転移の微視的原因の究明、ヘテロ構造揺らぎの観測技術の開発、が具体的目標であった。

(2) 上記の、「その上での、ものづくりの新しいコンセプトを創出」では、ZrNb合金を対象に、 piezo電流が発生しない整体金属材料、中性子線照射損傷が少ないと考えられる核燃料被覆材、繰り返し使用が可能な触媒材料開発を当面の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 上記の「物質内の微小領域で起っている温度揺らぎに起因する現象の仕組みを学ぶ」という範囲では、先ず、ZrNb合金の相転移とBaTiO₃強誘電体相転移の理論解析を熱統計力学に則って行った。この理論解析と、第一原理計算を組み合わせると、材料設計にとって必須の、相転移ポテンシャルを見積ることができる。次いで、微細ドメインの生成消滅に伴うヘテロ構造揺らぎを解析するために、梯子登り理論を提唱し、kinetics理論の構築を行った。また、ヘテロ構造揺らぎの観測は、phonon観測と同様、中性子非弾性散乱セントラルピークによって行うこととした。このため、ヘテロ構造揺らぎの観測は、解析手法が今だに確立していないセントラルピークの解析理論構築から始めた。

(2) 上記の、「その上での、ものづくりの新しいコンセプトを創出」では、核燃料被覆材として優れた特性を示すZrNb合金被覆材を対象に、放射線損傷耐性の機構解明を目標にして、顕微 Mossbauer 分光スペクトル解析を行った。

4. 研究成果

上記の「物質内の微小領域で起っている温度揺らぎに起因する現象の仕組みを学ぶ」という範囲では、

(1) ZrNb合金の相転移とBaTiO₃の強誘電体相転移を対象にして、相転移理論の構築を試みた。相転移の熱・統計力学解析は、様々なモデルハミルトニアンの下で、広範囲にわたって理論解析がなされている。本研究プロジェクトでは、材料設計に必要不可欠な、相転移ポテンシャルを見積もることが急務であることを踏まえて、実用に供されることの多いLandau型の熱力学ポテンシャル関数の導出を行った。'完全無限レンジモデル'である対モデルを基底関数に持つ系を想定し、微細ドメイン(転移)相の生成消滅を想定して、界面生成による、生成相の固有波長分散を許すこととした。すると、母相の中に微細分散したドメイン相の様子は、X線回折のピーク形状を表すLaueの散乱干渉関数の2乗 $\theta^2(q)$ によって表現される。この波長分布関数 $\theta^2(q)$ を用いると、分配関数Zは、解析関数の形で求められ、特性関数(母関数)である有効ポテンシャルは、次のLandau展開型の熱力学ポテンシャル関数の形に書くことができる。

$$H = \frac{1}{2} \sum_s \frac{(-1)^s}{\Gamma(s+1)^2} u^{2s} \sum_q D(s, q)$$

ここに、sは、展開項の次数を表すので、各項は交互に-、+の符号を持つことになる。これが、Landau型の熱力学ポテンシャル展開係数の秩序則である。展開係数に-、+の秩序規則があるため、臨界点の上下で、係数の符号は一斉に逆符号へと変化する。こうして、Landau型の熱力学ポテンシャル関数は、自らWidom⁽¹⁾の同時形の仮説を立証しており、平均場理論ではスケーリング則が成立するので、CAM理論⁽²⁾と組み合わせれば、臨界指数

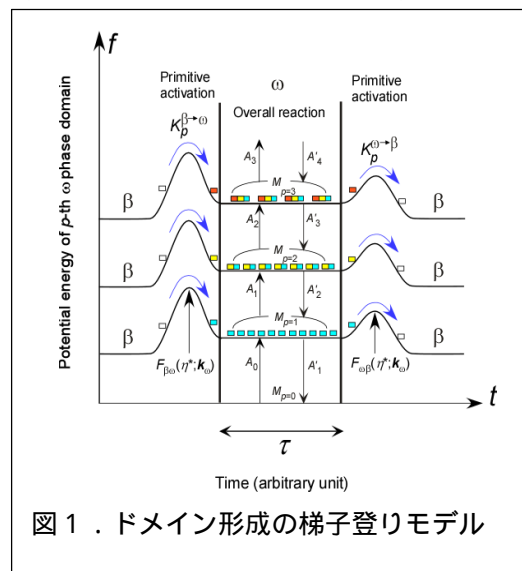


図1. ドメイン形成の梯子登りモデル

と臨界温度を求めることができる。一方、相転移の微視的理論（電子論）解析をした結果、金属結晶の相転移では静電ポテンシャルが、強誘電体相転移では、dipole-dipole 相互作用が系の構造安定性を支配していることが解り、そのことが、上記展開係数の秩序則を生み出していると解釈される。

こうして得られた展開係数の秩序則と第一原理計算とを組み合わせ、材料設計に必要な、相転移ポテンシャルを理論的に見積もることができる。

(2) ヘテロ構造揺らぎを解析するために、梯子登り理論を提唱し、構築した。梯子登りモデルを図1に示す。図は、 ω 相の単位胞を構成する3原子が、素単位を構成し、次々と梯子段を上るようにして成長し、また逆に梯子段を下るようにして消滅していく様を描いている。(1)に述べたZrNb合金の相転移に伴う有効ポテンシャルを、第一原理計算より求め、その反応経路に沿うポテンシャル変化を描くと、図2のようになる。梯子登りモデルに基づいて、反応のマスター方程式を建て、相転移の時間発展方程式を解くと、 ω 相ドメインの分散、ダイナミカルな平衡濃度、それらの温度依存性が定量的に求められる。次に述べる、ZrNb合金の中性子線非弾性散乱から求められる、 ω 相ドメインの分散状態、ダイナミカルな平衡濃度、それらの温度依存性と比較検討することができる。

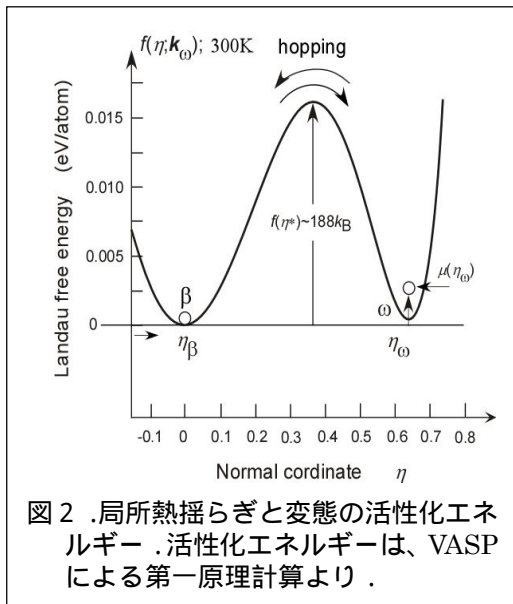


図2 .局所熱揺らぎと変態の活性化エネルギー .活性化エネルギーは、VASPによる第一原理計算より .

(3) ヘテロ構造揺らぎに伴う転移相ドメインの生成と消滅は、緩和時間によって特徴づけられる。この微細ドメインの生成と消滅は phonon の生成・消滅になぞらえ得る現象であり、中性子線非弾性散乱によって取り扱うことができるはずだと考え、解析を行った。しかし、関与するポテンシャルの非調和性が極端に大きい(図2参照)phononの場合のように Langevin 方程式を解析的に解くことが

出来ない。その結果、中性子線回折セントラルピークは、45年もの間、きちんとした解析がなされずにいた。本報告者は、この非調和の高いポテンシャル部分の積分を、kinetics理論で導出した、ドメインの時間発展方程式で置き換えることによって解決し

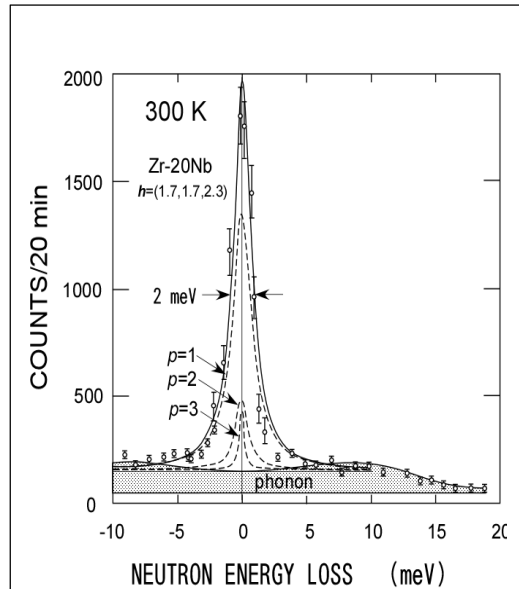


図3 .中性子線非弾性散乱セントラルピークと理論散乱強度式によるスペクトル解析 .Zr-20Nb合金の相転移 . p は3原子を単位とする相ドメインの量子数 .

て、セントラルピークの散乱強度式を導出した。

導出された散乱強度式は、転移相ドメインの生成と消滅、そのサイズ依存性、ヘテロ構造揺らぎ、温度依存性、等、Moss⁽³⁾が得た実験結果を正確に再現する。このことからZr-20Nb合金における pre-相転移は、1-2単位サイズの活性化量子が、ドメイン界面で $\sim 10^{-12}$ 秒内に起こす相転移反応であり、これがヘテロ構造揺らぎ転移相におけるドメインの成長・縮小の基礎単位であることを明らかにした。

上記の、「その上での、ものづくりの新しいコンセプトを創出」では、

(1) ZrNb合金核燃料被覆材の放射線損傷耐性の機構解明を目的として、2019年度後半より研究を始めた。先ず、微小領域で揺らいでいる準安定 ω 相の生成-消滅機構の解明を行う。現在は、Zr-1at.%Feの試料を用いて、10K~300Kの範囲で、Mossbauer分光スペクトルを取り、安定相の同定と準安定 ω 相の生成を確認し、状態図の中に描けるところまで来ている。

<引用文献>

- (1) B. Wisdom, J. Chem. Phys. **43**, 3898 (1965).
- (2) 鈴木増男、統計力学、pp.110-115(2004), 岩波書店.

(3)S. Moss, et al, Conference on Phase Transformations 1973, pp.179-188, Pergamon Press.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

1 久保 紘、' 相転移の Landau 理論 -sequence rule とポテンシャル計算', 平成 30 年度日本金属学会春季大会

2 藤田浩亨、久保 紘、吉田 豊, ' 顕微メスバウア分光装置を用いた炭素挙動の観察', 平成 29 年度日本金属学会秋季大会

3 久保 紘, ' 相転移の Landau 理論・その本質と sequence rule', 平成 29 年度日本金属学会春季大会

4 藤田浩亨、久保 紘、吉田 豊, ' 顕微メスバウア分光装置を用いた鉄鋼材料の微細組織観察', 平成 28 年度日本金属学会秋季大会

5 久保 紘, ' Landau potential 展開項の秩序性と $Ti_{50}Ni_{(1-x)}Fe_x$ 合金構造相転移機構の解明', 平成 28 年度日本金属学会秋季大会

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

久保 紘 (kubo hiroschi) 静岡理科大学・
総合技術研究所・客員教授
研究者番号：30029904

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

吉田 豊 (Yoshida yutaka) 静岡理科大学・
理工学部・教授
研究者番号：40241129

中山 雅伸 (Nakayama masanobu) 名古屋工業
大学工学研究科・准教授
研究者番号：10401530

武末 尚久 (Takesue naohisa) 福岡大学理
学部・教授
研究者番号：20292758

佐原 亮二 (Sahara ryouji) 独立行政法人
物質・材料研究機構・研究員
研究者番号：30323075

(4)研究協力者

Marcel H. F. Sluiter (マーセル・スライ
タ) オランダデルフト大学材料学科・教
授