

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月27日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22656152

研究課題名（和文） 金属ガラス近似結晶相の探索と複雑ガラス構造の解明

研究課題名（英文） Structural characterization of complex metallic glasses and structural relationship with their approximants

研究代表者

杉山 和正 (SUGIYAMA KAZUMASA)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40196762

研究成果の概要（和文）：本研究は、金属ガラス相近傍に存在する“金属ガラス近似結晶”の構造解析と、AXS-RMC 解析によって得られる金属ガラスの3次元原子配列モデルをドッキングすることによって、金属ガラスのすぐれた機能の発現メカニズムを原子レベルで解明することを目的としている。本実験的研究によって、遷移元素周囲に発達する Mackay クラスターの構造的特徴、Zr 基金属ガラスの局所構造単位の詳細および Pd 基金属ガラスの局所構造の詳細などを明らかにすることができた。また、金属ガラス構造の安定性は、正 20 面体局所構造単位の存在だけでは十分に議論することができないこと明らかとした。

研究成果の概要（英文）：In order to understand the interesting physico-chemical properties of Zr-based glassy metals, the combinatorial analysis of single crystal XRD for crystalline approximants and AXS-RMC of glassy metals is strongly required. This research project succeeded to demonstrate the structural features of a variety Mackay clusters around transition metal elements and the local structural features for Zr-based and Pd-based glassy metals. A series of AXS-RMC analysis revealed that the stability of glassy metals has no significant relationship with the probability of icosahedral structural units in the samples.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	0	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	510,000	3,510,000

研究分野：ランダム物質科学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：金属ガラス、RMC 解析、シンクロトロン放射光、近似結晶

1. 研究開始当初の背景

強度、低ヤング率、耐食性など優れた特性を示す金属ガラスは、多くの産業分野への応用が期待されている。このような物理化学的特性の発現メカニズムを解明するため、国内外を問わず、ガラス構造に存在する化学的および幾何学的短範囲規則性に関する数多く

の構造的研究が行われてきた。しかし、原子配列の特徴を“3次元的”に議論できる実験的報告はほとんど見受けられず、結果として金属結晶材料と異なる金属ガラスの特性を議論するに十分な構造情報を取得するに至っていない。

本研究プロジェクト代表者は、数準結晶の

構造研究を推進するにあたって、“準結晶近似結晶”の特殊構造が、準結晶の構造研究に決定的な結論を与えることを実証することができた代表者は、金属ガラスの複雑構造の解析にも“金属ガラス近似結晶”という概念が有効であると着想した。本研究は、Zr 基金属ガラス相近傍に存在する“金属ガラス近似結晶”の特殊構造と、研究代表者が得意とする環境構造 RMC 解析によって得られる金属ガラスの3次元原子配列モデルをドッキングすることによって、金属ガラスのすぐれた機能の発現メカニズムを原子レベルで解明することができるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

本研究プロジェクトは、これまでの研究成果の蓄積が豊富な、Zr 基金属ガラスを題材に、単結晶構造解析によって得られた“金属ガラス近似結晶”の特殊構造と X線異常散乱を応用した環境構造 RMC(reverse Monte Carlo)解析によって得られた金属ガラスの“3次元原子配列モデル”を比較検討することにより、金属ガラスの優れた特性の発現メカニズムを担う原子配列を特定することを目的とする。

金属ガラスの特性を理解するために、原子レベルの構造解析が切望されているが、通常の構造解析から得られる最近接原子相関に関する短距離構造情報のみでは、結晶構造とガラス構造の相違点を特定することは不可能である。この支障を打破するためには、従来から研究代表者によって提案されている X線異常散乱と RMC 法を併用した中距離領域構造解析(環境構造 RMC 解析)が不可欠である。したがって本研究は、複雑金属間化合物の単結晶構造解析が実施可能でありかつ金属ガラスの特殊構造の構造解析を専門とする研究グループのみが実現可能なプロジェクトである。また、研究代表者は、金属ガラスの構造モデルの構築には、RMC 法に代表される統計的な解析に加え“金属ガラス近似結晶”の構造解析という従来法とは全く異なる研究アプローチが不可欠と考えている。このような斬新な方法論は、これまでの単純な原子配列を持つ結晶構造との比較によって得られていたガラス構造の解釈を大きく進展させると期待している。

3. 研究の方法

本研究グループは、金属ガラスには、通常の金属結晶には存在しない特殊な中距離領域構造が存在すると考えている。そのような原子配列は、

- (A) 金属ガラス組成近傍にある“金属ガラス近似結晶相”の探索とその結晶構造解析。
- (B) 環境構造 RMC 解析による金属ガラスの3

次元構造モデルの導出。

以上2つの研究タスクの完了によってはじめて解明できると考えた。したがって、本研究プロジェクトを完遂するため、初年度は、金属ガラス近似結晶相の探索およびその特殊構造の解明に焦点を絞り、平成22年度以降は環境構造 RMC 解析による金属ガラスの3次元構造モデル解析を推進する研究計画を立案した。

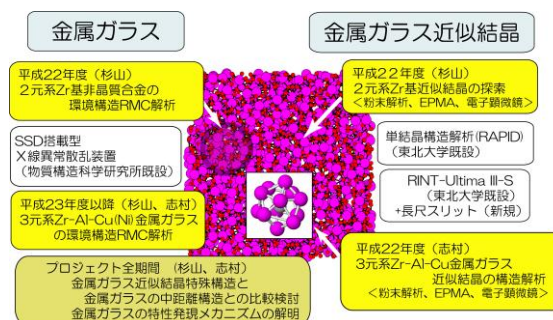


図1. 本研究プロジェクトの研究体制

4. 研究成果

(1) 正 20 面体クラスターを持つ近似結晶

今般、金属ガラスの重要な局所構造単位として正 20 面体局所構造が注目されている。本研究では、金属間化合物近似結晶相にある正 20 面体クラスターに焦点を絞り、その形状変化および組成などの研究を進展させた。

一例として、 χ -AlPdRe の結晶構造に関して解説する。旧来より χ -AlPdRe の組成近傍には、正 20 面体 Mackay クラスターを基本構造とする準結晶相が報告されていたが、近似結晶相の構造は未解明であり、その特徴ある構造単位の解明が望まれていた。一方、理論計算からは、これまで報告されてきた Mackay 型のクラスターとは異なるクラスターの存在も指摘されている。本研究で実施した単結晶構造解析から、 χ -AlPdRe には、図 2 に示すような局所的に正 20 面体対称が崩れている特殊なクラスター(以降偽 Mackay クラスター)が存在していることが判明した。図 2 から明らかのように、Re などの小さな遷移元素が Al に囲まれる場合は、周囲の Al は必ずしも正 20 面体対称の原子配列を満たさずかなりひずんだ局所構造単位を好むことが判明した。さらに、関連する Al-Ni-Ru 系、Al-Fe-Pd 系および Al-Co 系近似結晶相の構造解析結果から、Ni、Fe、Ru および Co など Al に対して Re と同様な寸法比を示す遷移元素に関しても、前述の議論は有効であり、特に Al と遷移元素の組み合わせでは正 20 面体局所構造単位が遷移元素周囲に形成することはあまりないことが明らかとなった。

従来から、局所的 20 面体対称を示す Mackay クラスターに代表される原子配列が準結晶の局所構造単位として大きな注目を集めて

いたが、本研究プロジェクトにとって、ランダム構造の導入を含めて Mackay クラスターには様々な種類の配列があることが明らかとなった。そして、“遷移元素と Al との間に形成される正 20 面体構造が金属ガラスの中に著量存在し、金属ガラスの安定性に深くかかわっている。”という定説は金属サイズを考慮した場合、あまり妥当な議論ではないことが示唆できた。むしろ、本近似結晶相の構造解析で明らかとなった、擬 Mackay クラスターのような原子配列が一般的なのではないかと考えられる。図 3 には、本研究を含めてこれまでの一連の近似結晶相の構造解析で解明された擬 Mackay クラスター群を整理した。

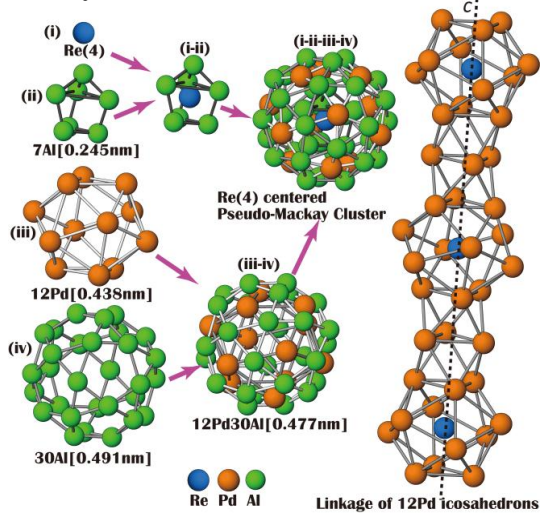


図 2. α -AlPdRe の擬 Mackay クラスター

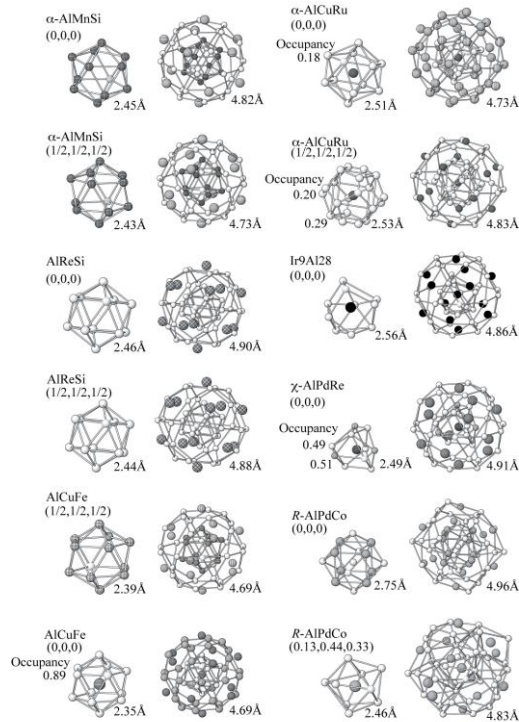


図 3. 擬 Mackay クラスター群の構造

(2) ZrPd および ZrPt 系金属ガラス

一般に、非晶質には晶化する結晶に類似する構造が卓越すると考えるため、熱処理によって準結晶を晶化する Zr-Pd 系および Zr-Pt 系の非晶質合金には正 20 面体局所構造が卓越すると予想されている。本研究では、このような非晶質合金の詳細な構造解析を実施することによって非晶質合金の局所構造単位に関する議論を行った。一例として、本研究で実施した $Zr_{70}Pd_{30}$ および $Zr_{80}Pt_{20}$ 非晶質合金の構造解析結果を以下に示す。なお、非晶質金属の複雑構造を解明するため、本研究では目的元素周囲の環境構造解析ができる X 線異常散乱 (AXS) 法と、非晶質系ランダム構造物質の 3 次元構造をモデル化できる RMC 法をドッキングした AXS-RMC 法を応用している。

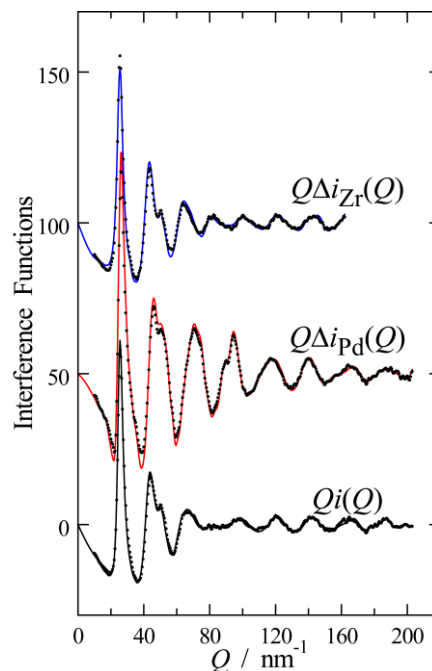


図 4. $Zr_{70}Pd_{30}$ の構造解析結果 (干渉関数)

図 4 に $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶質合金の平均構造関数および Zr および Pd 周囲の環境干渉関数を示す。また図中に示す点線は、RMC 法によって得られた 3 次元構造モデルによって計算した干渉関数である。図中に明らかなように、実測値と RMC モデル値の一致は十分であり、本解析によって $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶質合金の構造モデルを抽出できたと考えられる。

そして本解析結果から、①Zr-Zr および Pd-Pd などの原子相関距離は、それぞれの原子半径の和にほぼ等しいが、Zr-Pd などの異種原子ペア相関は、原子半径の単純和よりも短く、強い原子間結合を形成している。②RMC 法によって得られた 3 次元構造モデルに関して、Voronoi 多面体解析を実施した結果、Pd 周囲には正 20 面体局所構造が卓越している。という事実を解明できた。しかし、同様な解

析を準結晶相が晶出しない Zr-Cu 系および Zr-Ni 系非晶質合金の構造に展開した結果を考慮すると、正 20 面体局所構造単位は、原子寸法の効果が本質的であり、準結晶の晶出とは密接に関係しないと理解できる。ZrPt 系金属ガラスの場合も、若干の正 20 面体局所構造の存在を確認することができた。なかには、図 5 に示すように、前述の Mackay クラスタに近いものも見つかっている。

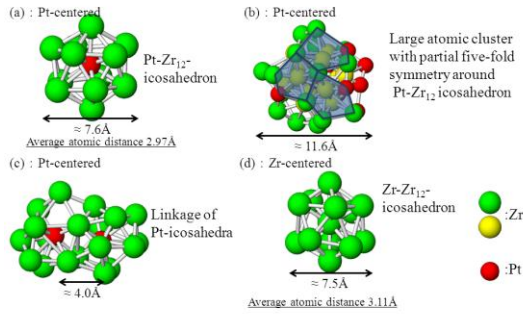


図 5. $Zr_{80}Pt_{20}$ の正 20 面体局所構造

(3) 3 元系 Zr 基金属ガラスの精密構造解析
 金属ガラスの様々な特性のなかで、金属ガラス構造の安定性に関しては、これまで様々な議論が進んできた。そのなかで特に注目すべき要素は、前述の正 20 面体構造である。図 5 は、Zr-Al-Ni 系、Zr-Al-Cu 系および Zr-Cu-Ag 系など様々な Zr 基金属試料の解析を行い、中心元素と周囲の元素との寸法比 ($R^* = \text{中心原子の半径} / \text{平均原子サイズ}$) と正 20 面体局所構造の頻度分布を整理したものである。正 20 面体の頻度は R^* で概ね整理でき、その値が理想的な正 20 面体の値 ($R^* = 0.91$) に近いときに正 20 面体局所構造単位の頻度が最大になることが判明した。

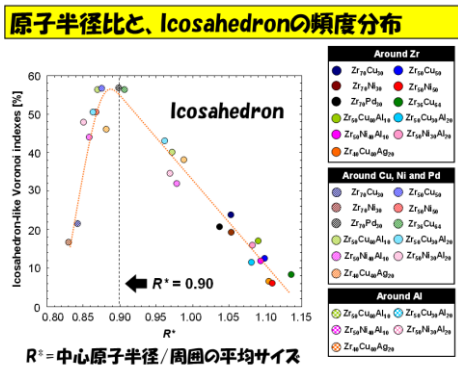


図 6. 正 20 面体局所構造の頻度分布。

したがって、正 20 面体局所構造単位は、非晶質構造の安定性というよりは、構成元素のサイズの関数として発現する局所構造単位の要素分布という理解のほうが自然であると考えられる。

(4) Zr 基ガラスの安定性

ZrCu および ZrNi 二元系非晶質合金は Al および Ag を添加することにより、非晶質相の熱安定性が著しく向上することが知られており、これらの添加元素が果たす構造的役割が注目されている。Zr 基二元系非晶質合金および ZrCuAl および ZrNiAl 系非晶質合金における Zr, Cu および Ni 周囲の局所構造においては、比率 R^* が理想的な正二十面体の値 ($R^* = 0.90$) に近い場合に、正二十面体類似の秩序構造の存在頻度が高くなる傾向が明瞭に認められ、これらの原子周囲の局所構造が DRPHS (最密不規則構造) モデルで説明可能であることを示すことができた。一方で、添加元素である Al 周囲に存在する正二十面体的な局所構造単位の割合は他に比べて低く、DRPHS モデルとは異なる局所構造が Al 周囲に発達している可能性が示唆された。

(5) Pd-Ge 非晶質金属の構造解析

化学的な相互作用が強い金属-半金属系非晶質合金では、半金属原子周囲に近似結晶で観察できる化学的短距離構造秩序 (CSRO: chemical short range ordering) が発達していると考えられている。本研究では、金属-半金属系に属する Pd 基非晶質合金を対象に AXS-RMC 解析もおこなった。一例として、 $Pd_{82}Ge_{18}$ 非晶質合金の解析結果を説明する。図 7 は、AXS-RMC 解析によって得られた $Pd_{82}Ge_{18}$ 非晶質合金の部分分布関数を示す。

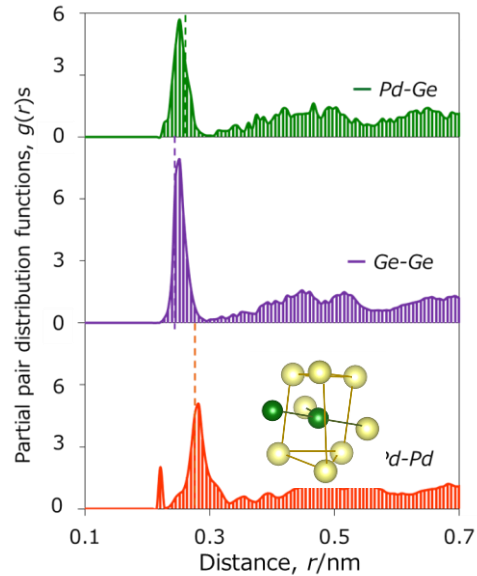


図 7. $Pd_{82}Ge_{18}$ の部分動径分布関数

Pd-Pd および Ge-Ge の最近接相関距離はそれぞれの原子半径の和として説明可能であるが、Pd-Ge 相関距離は対応する半径和より短く強い結合の存在を示唆している。Voronoi 多面体解析を行った結果、対応結晶相に観察できる TTP (tri-capped trigonal prism) 局所構造と類似する TTP 構造が卓越

することが判明した。結晶の TTP 構造は、半金属周囲に 9 個の Pd 原子が配列しているが、非晶質構造の TTP は、約 8 個の Pd と 1 個の Ge で構成され、若干ではあるが Ge-Ge 相関も存在する。ことが判明した。今後は、AXS 法では解析できない Si および P などの局所構造に関して中性子線回折を用いて研究を進展させたいと考えている。

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 12 件) (全件査読有)

1. S. Suzuki, R. Murao, R. Simura and K. Sugiyama:" Cryrystal structure of tridecaaluminium tetra-(nickel,ruthenium), $Al_{13}Ni_{1.26}Ru_{2.74}$," Z.Kristallogr. NCS, **227** (2012)5-6.
2. T.Kawamata, Y.Yokoyama, and K.Sugiyama: "Local atomic arrangement of amorphous $Zr_{50}Ni_{50}$ alloy analyzed by AXS-RMC method.", Key Engineer. Mater., **508**(2012)146-151.
3. S.Suzuki, R.Simura, and K.Sugiyama: "Features of the Mackay clusters with and without a center atom in Al based approximants of icosahedral quasicrystals.", Key Engineer. Mater., **508**(2012)353-355.
4. K. Sugiyama, T.Obata and K.Hiraga: "The crystalline structure of O -AlFePd.", Mater. Tans. **53**(8) 1357-1362 (2012).
5. S.Suzuki, R.Simura and K.Sugiyama:"Crystal structure of κ -AlPdRe." Philos. Mag., **91**(19/21), 2610-2616(2011).
6. K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama and Y.Waseda:"Structure of a glassy $Zr_{70}Pd_{30}$ alloy analyzed by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte Carlo simulation (AXS-RMC)." Phillos. Mag., **91**(19/21), 2962-2970(2011).
7. R.Simura, N.Kaji, K.Sugiyama and K.Hiraga:"Crystal structure of a new orthorhombic $Al_{72}Pd_{18}Mn_5Si_5$ approximant phase." Philos. Mag., **91**(19/21), 2603-2609(2011).
8. Y.Yokoyama, H.Tokunaga, A.Yavaru, T.Kawamata, T.Yamasaki, K.Fujita, K.Sugiyama, P.Liaw and A.Inoue:" Tough Hypoeutectic Zr-based bulk metallic glasses." Metallurgical and Materials Trans. **42A**. 1468-1475(2011)

9. R.Murao; M.Genba, K.Sugiyama and W.Sun:" The Structure of an Al-Ni-Ru Monoclinic Phase $Al_{13}(Ru,Ni)_4$." Mater. Tans. **52**(7) 1344-1348 (2011).

10. K.Sugiyama, M.Genba, K.Hiraga and Y.Waseda: "The structure of $Y-Al_{13-x}Co_4$ ($x=0.8$) analyzed by single crystal X-ray diffraction coupled with anomalous X-ray scattering." J. Alloy Comp., **494**, 98-101(2010).

11. T.Kawamata, Y.Yokoyama, M.Saito, K.Sugiyama and Y.Waseda:" Structural Study of $Zr_{50}Cu_{50}$ Amorphous Alloy by Anomalous X-ray Scattering Coupled with Reverse Monte-Carlo Simulation." Mater. Tans. **51**(10) 1796-1801 (2010).

12. O.Haruyama, T.Makimura, T.Miyakawa and K.Sugiyama:" A Study on Chemical Short Range Ordering in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ Bulk Metallic Glass by Anomalous X-ray Scattering." High Temp. Mater. Processings, **29**, 381-392(2010).

[学会発表] (計 10 件)

1. K.Sugiyama, A.Yasuhara and K.Hiraga:" Structure of τ^2 - Al_3Co , a monoclinic approximant of the Al-Co decagonal quasicrystal.", APERIODIC2012, CAIRNS, AUSTRALIA. (20120902-0907).
2. K.Yubuta,S.Suzuki, R.Simura and K.Sugiyama:" Structure of ϵ_{16} phase in Al-Pd-Co system studied by HREM and X-ray diffraction.", APERIODIC2012, CAIRNS, AUSTRALIA. (20120902-0907).
3. 松岡耕作、川又透、杉山和正、春山修身 : "金属-非金属系非晶質合金 $Ni_{82}P_{18}$ の構造解析。", 日本金属学会 2011 年秋季大会(第 149 回)日本金属学会講演大会、沖縄コンベンションセンター(20111107-1109)。
4. 川又透、横山嘉彦、杉山和正 : "AXS-RMC 法による ZrCu 系非晶質合金の最近接一中距離領域構造解析。", 日本金属学会 2011 年秋季大会(第 149 回)日本金属学会講演大会、沖縄コンベンションセンター(20111107-1109)。
5. T.Kawamata, Y.Yokoyama and K.Sugiyama:" Structural Study of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ and $Zr_{50}Ni_{40}Al_{10}$ Amorphous Alloys by Anomalous X-ray Scattering coupled with reverse Monte Carlo Simulation.", The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010) Korea (20101031-1103).

6. 川又透、杉山和正、横山嘉彦：“AXS-RMC法による $Zr_{70}X_{30}$ (X=Cu,Ni,Pd) 非晶質合金の構造解析。”日本金属学会 2010 年秋季（第 147 回）大会、北海道大学キャンパス、(20100925-0927)。

7. 杉山和正：“X線異常散乱法による非晶質材料の構造評価。”、第 7 1 回応用物理学会学術講演会、長崎大学キャンパス、(20100914-0917)。

8. K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama and Y.Waseda: “Structure of a glassy $Zr_{70}Pd_{30}$ alloy analyzed by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte Carlo simulation (AXS-RMC).”, The 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11), Sapporo, Japan (20100613-0618).

9. S.Suzuki, R.Simura and K.Sugiyama: “Crystal structure of χ -AlPdRe.”, The 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11), Sapporo, Japan (20100613-0618).

10. R.Simura, N.Kaji, K.Sugiyama and K.Hiraga: “Crystal structure of a new orthorhombic $Al_{72}Pd_{18}Mn_5Si_5$ approximant phase.”, The 11th International Conference on Quasicrystals (ICQ11), Sapporo, Japan (20100613-0618).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杉山 和正 (SUGIYAMA KAZUMASA)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：40196762

(2) 研究分担者

志村 玲子 (RAYKO SIMURA)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：90420009