

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15653

研究課題名（和文）バーナル多面体解析による非晶質構造中の密度揺らぎと中距離秩序構造の解明

研究課題名（英文）Structural study of density fluctuations and medium-range ordered structures in amorphous metal by bernal polyhedral analysis

研究代表者

川又 透（Kawamata, Toru）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：90638355

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：AXS-RMC法により、特徴的な物性を示す非晶質金属材料（Zr-Pt系、Nb-Ni系、Hf-Co系）の三次元構造モデルを作成した。CNA-Bernal多面体解析により、これまでに報告されていなかった非晶質金属の構造的特徴（1）元素濃度および数密度ゆらぎに誘起される中距離規則性（2）剛体球充填モデルに反する同種元素ペア結合距離の存在を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

非晶質金属の材料開発において、物性の根源となる無秩序構造を理解・制御することは必須であるが、実験および構造情報記述の制約から、未だ特異な物性発現に関わる構造的特徴の特定には至っておらず、長年にわたる研究上の障害となっている。本研究において研究代表者は新規構造解析手法であるCNA-Bernal多面体解析が、非晶質金属の短距離-中距離構造を評価するために有効であることを示した。本研究課題で確立された分析手法は、有用な非晶質金属材料の物性に関連する構造的特徴の理解と新規材料開発の指針として応用されることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Three-dimensional structural models of amorphous metals (Zr-Pt, Nb-Ni, and Hf-Co systems) with characteristic properties were developed by the AXS-RMC method, and CNA-Bernal polyhedral analysis revealed previously unreported structural features of amorphous metals: (1) medium range ordering induced by fluctuations in element concentration and number density, and (2) existence of homogeneous element pair bond distances different from the rigid sphere-filling model.

研究分野：金属材料，非晶質，X線構造解析

キーワード：金属材料 非晶質物質 X線異常散乱法 RMC-simulation

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

非晶質金属の材料開発において、物性の根源となる無秩序構造を理解・制御することは必須であるが、実験および構造情報記述の制約から、未だ特異な物性発現に関わる構造的特徴の特定には至っておらず、長年にわたる研究上の障害となっている。非晶質金属の構造解析の基本は、回折法によって得られた動径分布関数から、対象試料に存在する短距離規則構造(Short Range Ordering: SRO)を決定し、さらにその連結様式(Medium Range Ordering: MRO)を議論することにある。しかし、対象となる合金が複雑な化学組成を持つ場合、通常の実験で得られた一次元平均構造情報から SRO を特定することは困難であり、さらにその連結様式を議論することは事実上不可能に近い。本研究におけるキーワードとなるプレピークとは、非晶質金属の X 線回折実験において、メインピークの低角側に観察される回折ピークのことであり、非晶質金属における MRO の存在を示す実験事実として注目を集めてきた。従来の研究では、非晶質金属中に結晶類似の強固な化学的短距離構造規則性(Chemical Short Range Ordering :CSRO) が存在する場合、CSROによって形成された特定の原子クラスターが規則性をもって連結することにより MRO が発達し、回折パターンにプレピークを示すようになることと定性的に理解されている。しかし、プレピークをもつ非晶質合金と一般的な非晶質合金の X 線回折パターンの比較一般に、プレピークは多成分系合金に観察されることに起因して、CSRO の詳細はもちろん MRO の具体的なイメージとその形成機構に関する研究は、未踏の領域分野に属する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、たとえ隣り合う原子番号の元素が共存する場合でも的確に目的元素の構造情報が解析できる AXS(Anomalous X-ray Scattering) 法および RMC(Reverse Monte-Carlo simulation)法をドッキングした AXS-RMC 法を駆使して、未だ明確な描像が得られていない CSRO の連結様式である MRO の形成メカニズムを実験的に解明することにある。また、本研究において中距離規則性の統計的分析に用いる CNA-Bernal 多面体カップリング解析は、第二近接原子間の連結様式を幾何学的に数値化する CNA (Common neighbor analysis)[J. D. Honeycutt, J. phys. chem., (1987)] および非晶質構造中の空隙周囲の構造を分析する Bernal 多面体[J. D. Bernal, Nature, (1960)] の理論を組み合わせた、申請者の独自開発による原子配列パターン分類手法である。具体的には、非晶質構造中の空隙周囲に存在する原子集団の結合規則性を計算機処理し、注目する中距離構造を古典的なバーナル多面体に分類する。従来の研究において、非晶質構造の記述単位として用いられる「中心原子と配位子からなる配位多面体」に「空隙と配位子の組み合わせによる Bernal 多面体」を組み合わせ、非晶質構造の新たな記述法を確立する。

3. 研究の方法

高純度金属元素を原料として、単ロール液体急冷法により非晶質金属薄帯を作製した。高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市)および大型放射光施設 SPring-8 (兵庫県佐用郡)において非晶質金属の構成元素を対象とする異常散乱実験を行い、各元素周囲の環境構造関数を得た。これらの実験データをもとに RMC-simulation によって非晶質三次元構造モデルを作成し解析に供した。

4. 研究成果

(1)プレピークを示す Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の中距離相関

X 線回折パターンに明瞭なプレピークが示す Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質金属を対象として中距離規則性の構造解析を実施した。RMC-simulation によって得られた部分構造因子および部分二体分布関数を Fig. 1, 2 に示す。プレピークに相当する特徴的な構造因子の発達は Pt-Pt 相関の 20 nm⁻¹ 近傍に観察され、Pt-Pt 部分二体相関関数の 0.4-0.5nm 近傍の発達に対応すると考えられる。この Pt-Pt 中距離相関を対象として CNA-Bernal 多面体解析を実施した結果、高密度の Zr に富む領域([333]CN で表現される四面体連結構造)と低密度の Pt に富む領域(非 Bernal 多面体に分類される[211]CN)の形成が中距離規則性の発達に寄与していることが明らかとなった。

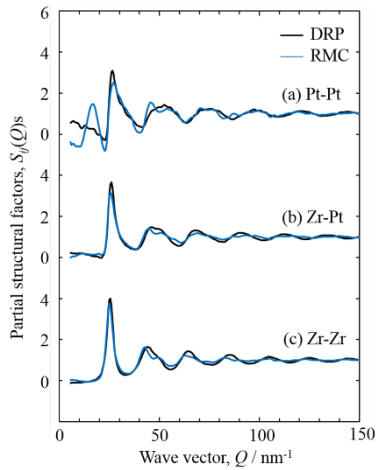


Fig. 1 Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の部分構造因子。DRP, RMC モデルの計算値と実験値を示す。

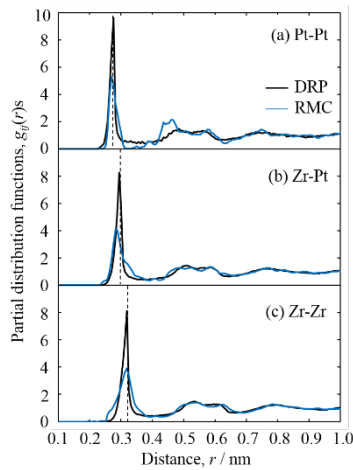


Fig. 2 Zr₈₀Pt₂₀ 非晶質合金の二体相関関数。DRP, RMC モデルの計算値と実験値を示す。

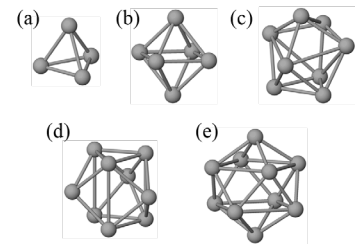


Fig. 3 非晶質構造中に頻出する Bernal 多面体 (a) tetrahedron, (b) octahedron, (c) tetragonal dodecahedron, (d) tri-capped trigonal prism, (e) bi-capped tetragonal antiprism

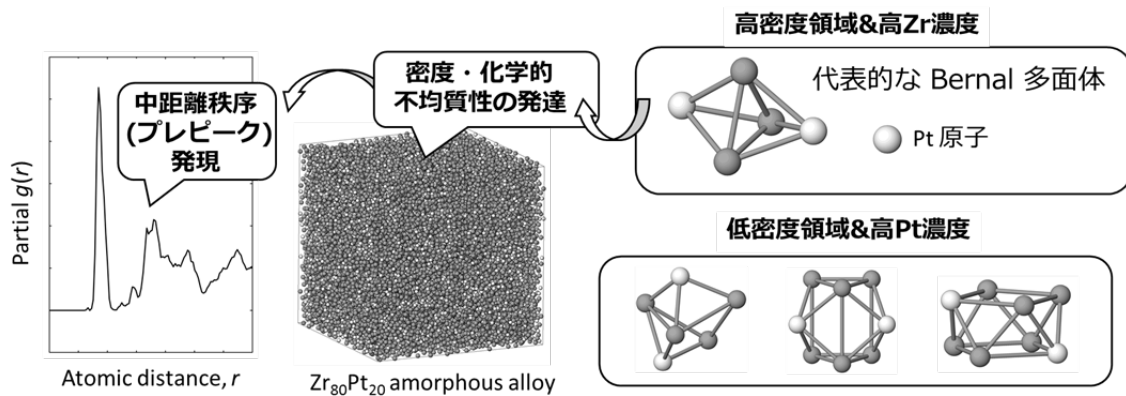


Fig.4 AXS-RMC 法および CNA-Bernal 多面体カップリング解析によって明らかとなった ZrPt 系非晶質合金における中距離秩序構造の起源。

(2) 広い組成範囲で高 GFA を示す Nb-Ni 非晶質合金の構造解析

各組成の Nb-Ni 非晶質合金において、RMC シミュレーションにより作成された非晶質構造モデル (RMC モデル) は平均および環境干渉関数の実験値を十分に再現可能であった。例として Fig. 1 に Nb₄₀Ni₆₀ 非晶質合金の RMC シミュレーション結果を示す。Fig. 5 に DRP モデルおよび RMC モデルから計算された Nb-Ni 非晶質合金の Nb-Nb 部分二体相関関数 $g(x)$ を示す。DRP モデルの第一近接相関を示す $g(x)$ の形状は、各合金組成において共通であり、Goldschmidt 半径和 (0.294nm) 近傍に単一のピークが観察される。一方で RMC モデルにおいては Goldschmidt 半径和 (0.294 nm) よりも短距離側 (0.250 nm) と長距離側 (0.320 nm) にショルダーを示す特徴的な Nb-Nb 最近接相関の存在が確認された。RMC モデルに見られたこれらの特徴的な Nb-Nb 最近接相関に CNA 解析を実施した結果、短距離側 (0.240 nm~0.280 nm) に発達する Nb-Nb 相関では高密度の四面体充填に関連する [666]CN が増加しており、長距離側 (0.310 nm~0.340 nm) に発達する Nb-Nb 相関では低密度の八面体充填を示す [433]CN が増加していることが判明した。すなわち Nb-Ni 系非晶質合金においては最近接領域における Nb-Nb 結合距離が変化することで、DRP モデルでは説明不能な局所的密度不均質性が導入されていることが明らかとなった。また、このような Nb-Nb 相関の短距離化および長距離化に寄与する Nb 原子は Goldschmidt 半径と異なる原子半径を有していると見なすことが可能であることから、井上三原則における”原子半径比の異なる第三元素”としての役割を疑似的に果たすことにより、高 GFA 化に寄与する可能性が示唆された。

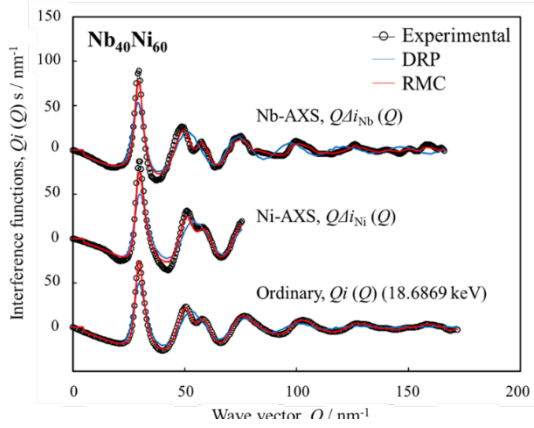


Fig.5 Nb₄₀Ni₆₀ 非晶質合金の平均および環境干渉関数。DRP,RMC モデルの計算値と実験値を示す。

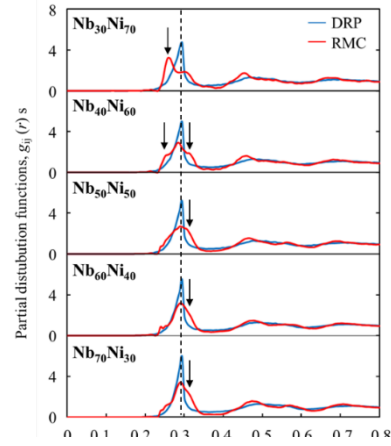


Fig. 6 Nb-Ni 系非晶質合金の Nb-Nb 部分二体分布関数。

(3) Hf₁₀Co₉₀ および Hf₇₀Co₃₀ 非晶質合金

Hf₁₀Co₉₀ 非晶質合金の RMC シミュレーション結果を Fig. 1 示す。RMC シミュレーションにより作成された非晶質構造モデル(RMC モデル)は平均干渉関数および Zr, Co 元素周囲の環境干渉関数の実験値を十分に再現しており、部分二体相関の詳細を議論することが可能である。Fig. 2 に (a) Hf₁₀Co₉₀ (b) Hf₇₀Co₃₀ 非晶質合金の剛体球充填モデル(DRP モデル)および RMC モデルから計算された部分二体相関関数, $g(r)$ を示す。DRP モデルにおける各原子相関の $g(r)$ は Goldschmidt 半径和 (Hf-Hf: 0.318 nm, Hf-Co: 0.284 nm, Co-Co: 0.250nm) 近傍に第一近接相関が観察されており、RMC モデルの $g(r)$ 形状を概ね再現可能であるが、細部に明瞭な差異が観察される。例えば RMC モデルにおける Hf-Co 相関は Hf₁₀Co₉₀, Hf₇₀Co₃₀ いずれの組成においても Goldschmidt 半径和に比べて短距離化しており、異種元素間の負の混合エンタルピー(Hf-Co: -35KJ/mol)から発生する化学的相互作用の影響が RMC モデルに反映されていると考えられる。また、Hf の少ない組成である Hf₁₀Co₉₀ においては、同種元素ペアである Hf-Hf 第一近接相関の短距離化が確認された。ここで観察される同種元素の短距離化は Zr₁₀Fe₉₀, Zr₁₀Co₉₀ および Nb-Ni 系など数種類の合金系における AXS-RMC 解析において同様に確認されていることから、同種元素ペアの短距離および長距離化が、高 GFA を有する遷移金属非晶質合金における基礎的な構造規範の一つである可能性が示された。また、Hf₁₀Co₉₀ 非晶質合金における Hf-Hf 第二近接相関の発達は、第一近接相関の短距離化に誘起される中距離秩序構造の存在を示唆している。

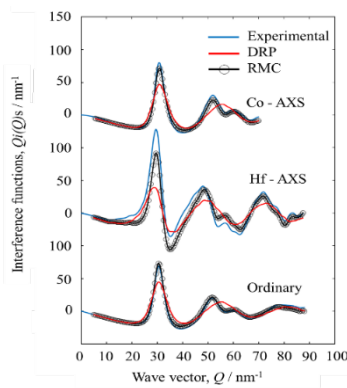


Fig. 7 Hf₁₀Co₉₀ 非晶質合金の平均および環境干渉関数。DRP,RMC モデルの計算値と実験値を示す。

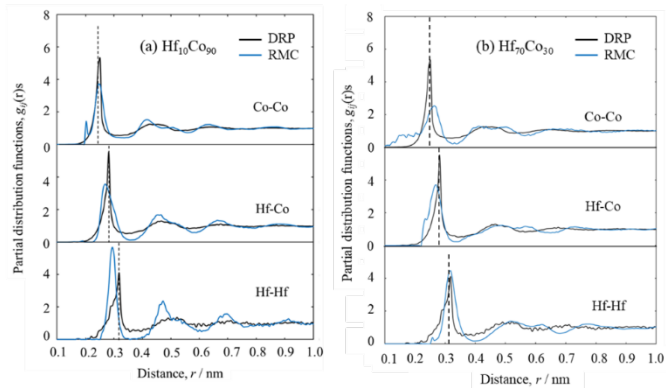


Fig. 8 (a)Hf₁₀Co₉₀ (b)Hf₇₀Co₃₀ 非晶質合金部分二体分布関数。図中の点線は各原子相関の goldschmidt 半径和を示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawamata T., Muto T., Sugiyama K.	4. 巻 62
2. 論文標題 Fine Structure of Zr80Pt20 Amorphous Alloy Determined from Anomalous X-ray Scattering (AXS) Data by Applying Reverse Monte-Carlo (RMC) Simulation Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 20 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.mt-m2020246	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大志田 達郎
2. 発表標題 非晶質金属M90Zr10(M=Fe,Co)の精密構造解析
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川又透
2. 発表標題 ZrCuPt非晶質合金の短距離-中距離構造解析
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹原直毅
2. 発表標題 AXS-RMC法を用いたNb-Ni系非晶質合金の中距離構造解析
3. 学会等名 第18回 日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 新妻 佑斗, 川又透, 杉山和正
2. 発表標題 Hf10Co90および Hf70Co30非晶質合金の X 線異常散乱法による構造解析
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ 第13回MLFシンポジウム, 第39回PFシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 川又透, 杉山和正
2. 発表標題 放射光X線異常散乱法を用いた非晶質金属の構造不均一性解析
3. 学会等名 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 新妻佑斗, 川又透, 杉山和正
2. 発表標題 Hf-M(M=Co, Ni, Fe, Cu)非晶質合金の作製およびX線異常散乱法による構造解析
3. 学会等名 第20回日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------