

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560836

研究課題名(和文) 非晶質合金の自由体積評価および中距離構造の解明

研究課題名(英文) Free volume and medium range structure analyses of amorphous alloys

研究代表者

伊藤 恵司 (ITO, Keiji)

岡山大学・教育学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80324713

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：Zr-Ni非晶質合金とその水素化物について中性子回折実験およびリバースモンテカルロシミュレーションを行い、得られた構造モデルの詳細解析を試みた。すなわち、3次元原子配置を最少構造ユニットに分割し、短・中距離構造がこれらの構造ユニットによってどのように形成されているかを調べた。また、分割されたすべての最少構造ユニットの占有体積を計算することで、非占有空間体積を計算し、自由体積の定量解析の可能性を探った。

研究成果の概要(英文)：In this work, neutron diffraction and reverse Monte Carlo (RMC) simulation were performed on Ni-Zr amorphous alloys and its deuteride. Obtained structural models were analyzed in detail. These atomic configurations were divided into fundamental structural units, in order to investigate how the short and medium range structures are formed by a connection of these units. Moreover, the possibility of the quantitative analysis of free volume was examined.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：非晶質合金 金属ガラス 原子構造 中性子回折

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

非晶質合金の熱安定化機構や機械的性質を原子レベルで理解することは、学術的に興味深いだけではなく、金属ガラスやアモルファス材料の実用化のためにも重要である。非晶質合金の構造解析は、X線、電子線、中性子回折データに基づく3次元構造モデリングの成功により、ここ数年で飛躍的に発展した。特に、3次元原子配置についてボロノイ多面体解析等によって、金属原子周囲の配位環境に関する詳細な情報が得られるようになった。しかし、このような構造解析によって局所配位構造に関する重要な情報が得られるものの、熱安定化機構や機械的性質の原子レベルでの更なる理解のためには十分とはいえない。すなわち、局所構造ユニットが中距離領域に至るまでどのようにつながっているかを明らかにする必要がある。

一方、これまでの非晶質合金や金属ガラスの構造研究においては、「均質でランダムな原子配列」が前提であった。ところが近年、原子同士がクラスター形成のように強固に結びついている領域と原子間の結合性の比較的弱い領域によって構成される「不均質構造モデル」が提唱され、高いガラス形成能を有する金属ガラスの構造・物性の新たな基準として認識されている。しかしながら、現時点では金属ガラスの不均質性に関する構造的な情報は乏しい。

非晶質合金の構造解析を進展させるためには、局所構造ユニットに分割し、各ユニット構造のつながり方を詳細に調べる必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、Zr-Ni 非晶質合金について、回折データに基づく3次元構造モデル解析を進展させ、短距離から中距離に至る領域での構造解析を試みる。すなわち、3次元原子配置を局所構造ユニットに分割し、それらの構造ユニットがどのように空間を占有するかを詳細に解析する。さらに、本研究では、水素吸蔵・放出の観点からの研究を進める

3. 研究の方法

単ロール液体急冷法により $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金を作製した。中性子回折実験は J-PARC 中性子施設に設置されている NOVA 回折装置を用いて行われた。中性子回折実験により得られた散乱強度のデータについて、バックグラウンドや吸収等の補正および規格化を行い、構造因子を得た。さらに構造因子をフーリエ変換することにより実空間の情報である2体分布関数を求めた。

ヘリウムガス(99.9999%)を利用した乾式密度測定装置を用いて、 $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合

金およびその重水素化物の真密度を測定した。

リバースモンテカルロ計算は 4998 個の原子について行われた。

4. 研究成果

表1に $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金およびその水素化物についての密度の測定結果を示す。水素化物については、水素原子を含む全原子の数密度に加え、金属原子のみの数密度も示した。これによると、水素化によって金属原子のみの数密度は5%程度増加している。

表1 $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ および $(Zr_{0.667}Ni_{0.333})D_{0.33}$ 非晶質合金の数密度 (\AA^{-3})

	$Zr_{0.667}Ni_{0.333}$	$(Zr_{0.667}Ni_{0.333})D_{0.33}$
全原子	0.0684	0.0860
金属原子		0.0648

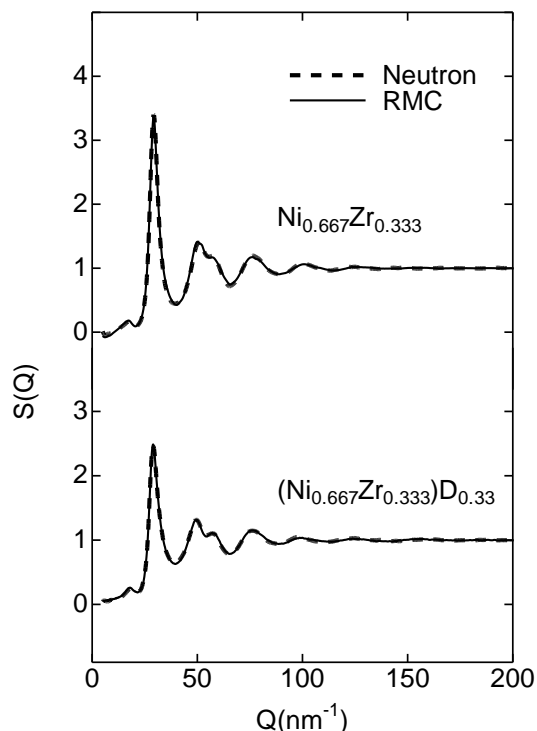


図1 中性子回折実験により得られた $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金およびその水素化物の構造因子 $S(Q)$ 。

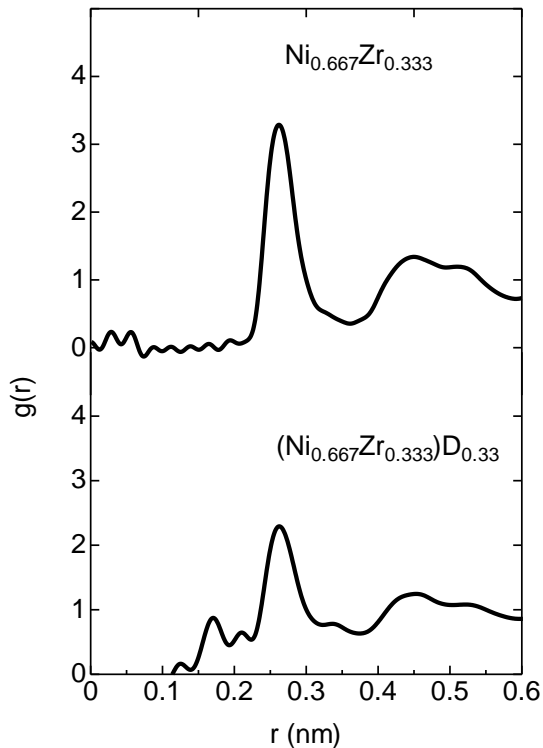
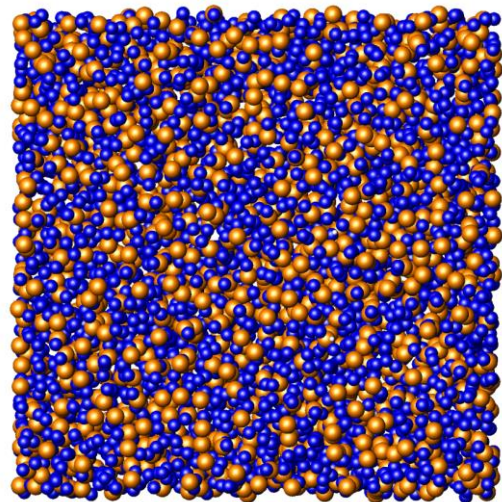


図2 中性子回折実験により得られた $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金およびその水素化物の2体分布関数 $g(r)$ 。

図1に中性子回折実験により得られた $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金およびその水素化物の構造因子 $S(Q)$ を示す。また、図2にこれらの構造因子をフーリエ変換して得られた2体分布関数を示す。水素原子の中性子に対する干渉性核散乱振幅は水素吸蔵合金を構成する他の元素のそれと同程度の値を有している。したがって、中性子回折実験により得られた2体分布関数には、水素原子に関連する関連情報が含まれる。実際、水素化により、0.17nm および 0.21nm 付近に Ni-D 相関および Zr-D 相関のピークがそれぞれ観察されている。

図3にリバースモンテカルロ計算により得られた $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金およびその水素化物の3次元構造モデルをそれぞれ示す。また、これらの3次元構造モデルから得られた部分2体分布関数を図4に示す。各金属原子相関ペアについて、水素化前後の部分2体分布関数を比較することにより、金属原子相関 (Zr-Zr、Zr-Ni、Ni-Ni) 距離はほとんど変化していないが明らかになった。

(a) $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$



(b) $(Zr_{0.667}Ni_{0.333})D_{0.33}$

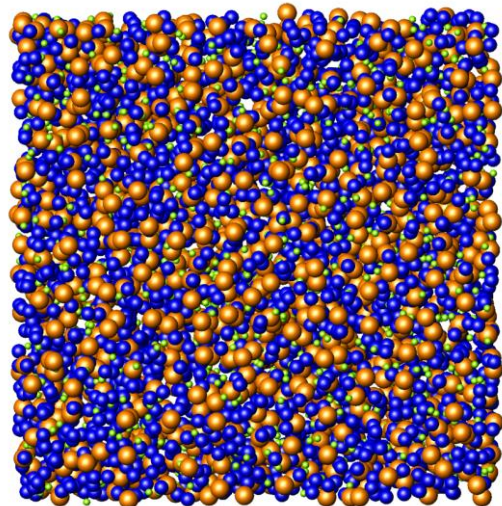


図3 リバースモンテカルロ計算により得られた $Zr_{0.667}Ni_{0.333}$ 非晶質合金 (a) およびその水素化物 (b) の3次元構造モデル。

各金属原子周囲の配位環境を調べるために、3次元構造モデルについてボロノイ多面体解析を行った結果、約35%の金属原子周囲が二十面体に近い配位環境であることがわかった。

短・中距離構造に関する詳細な情報を得るために、最少構造ユニットの分割を試みた。ここでは、3次元構造モデルから計算された部分2体分布関数の第1ピーク形状から、各原子相関の最近接原子間距離の最大値 (Zr-Zr:0.38nm, Zr-Ni:0.33 nm, Ni-Ni:0.32 nm) を見積もり、これらの原子間距離内で構成される構造ユニットについてのみ考慮した。最少構造ユニット分割の例を図5に示す。

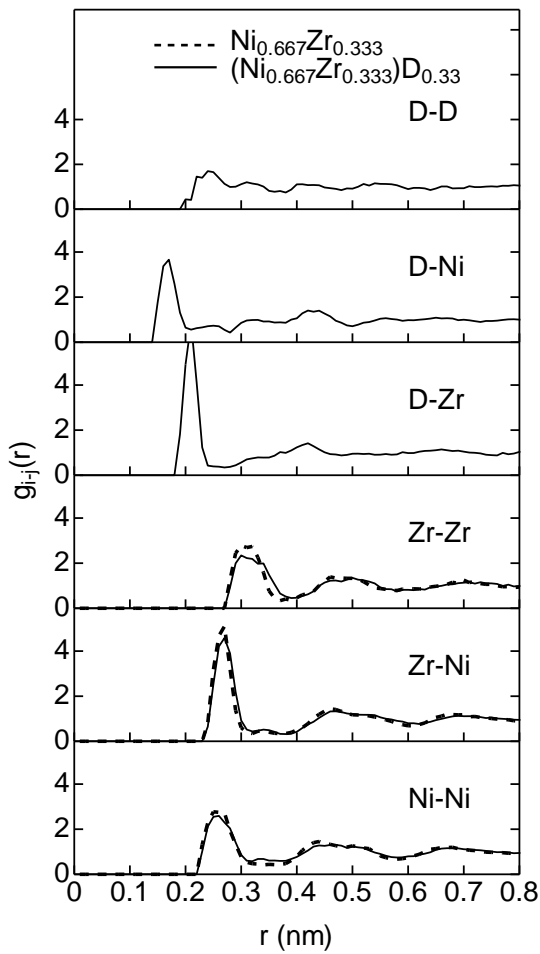


図4 リバースモンテカルロ計算により得られた $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ 非晶質合金およびその水素化物の部分2体分布関数 $g_{i-j}(r)$ 。

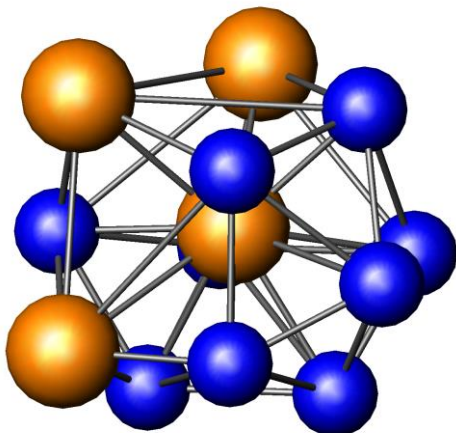


図5 最少構造ユニット分割

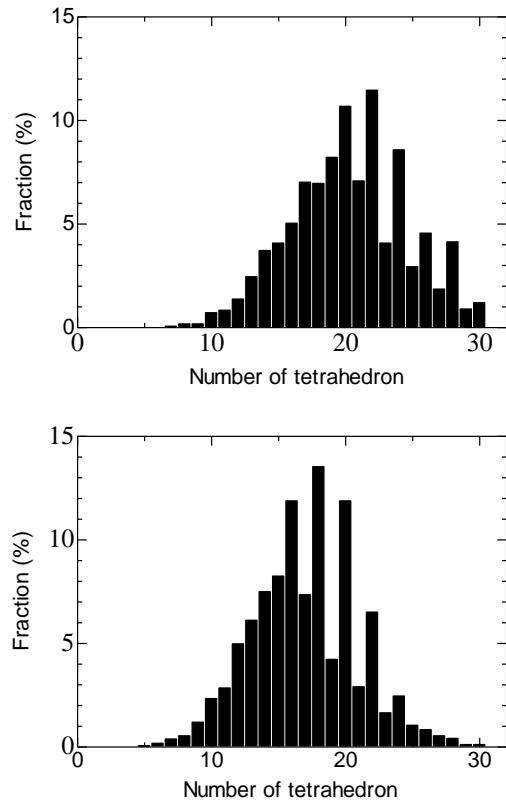


図5 Zr および Ni 原子が共有される四面体の数 (上図 : Zr、下図 : Ni)。

この結果、非晶質構造が主に四面体で構成されているが、八面体ユニットが 8% 存在していることが明らかになった。なお、四面体構造ユニットの構成割合は 4Zr:1.0%、3Zr+1Ni:10.8%、2Zr+2Ni:37.2%、1Zr+3Ni:39.8%、4Ni:11.2% であった。図6に Zr および Ni 原子が共有される四面体の数についてのヒストグラムを示す。Zr 周囲については、20 個の四面体に共有されている原子が多数ある。この結果は、二十面体構造が支配的であることと一致している。

分割されたすべての最少構造ユニットの占有体積を計算したところ、全体積の 96% となり、非晶質構造中に 4% の非占有空間が存在することが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 恵司 (ITOHI Keiji)

岡山大学・大学院教育学研究科・准教授

研究者番号：80324713