

称号及び氏名	博士（工学） 石井 颯人
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 31 日
論 文 名	「陽電子消滅・放射光分光測定を用いた Zr-Cu-Al バルク金属ガラスの構造緩和に関する研究」
論文審査委員	主査 岩瀬 彰宏 副査 東 健司 副査 奥田 修一 副査 西谷 滋人 副査 堀 史説

論文要旨

科学技術の発展に伴い、あらゆる機能性を有する材料開発は非常に重要な研究に位置づけられる。中でも従来の結晶金属の性能を飛躍的に向上させる事は非常に難しく、近年になって見いだされたバルクサイズの金属ガラスは、その非結晶状態による結晶金属とは著しく異なる性質から、開発と応用に大変な期待を持たれている。この金属ガラスは、その生成過程において液体から 10^2K/s 以上の急冷を行うため熱力学的な安定構造を形成する前に固化したものであるが、ガラス転移温度までは結晶化しないなど比較的熱的に安定な準安定構造であると考えられている。しかしながら、このような準安定的な状態および構造に関しては未解明な点が非常に多く、またそれらの特性と原子レベルでの内部構造の挙動との相関についての基礎的理解は、結晶金属とは全く異なる新しい準安定物質の分野を切り開くものである。このバルク金属ガラスは大きな過冷却液体領域を持ち、明瞭なガラス転移を示し、且つバルクサイズが作製可能な合金を特にバルク金属ガラスと定義されている。結晶金属と比較して優れている点は、高強度かつ低ヤング率、高破壊靱性、高耐食性等があげられる。さらに、凝固時に不連続な凝固収縮を示さないため、ナノスケールでの精密な金型転写鋳造製をも有している。これらの特性を活用しマイクロオーダー歯車、人口歯冠、ナノプリント材など様々な応用が試みられている。

バルク金属ガラスの本質については、局所構造に関する研究が盛んに行われており、多くの系において準結晶的な短範囲規則構造を有している事が近年示されるようになり、ガラス形成能や幾つかの機械的特性と関連があると考えられている。一方で、粘性及び靱性等の熱的特性に大きく影響があるとされているのが、自由体積である。金属ガラスは、結晶金属とは異なり長周期の規則構造を持たないため、特に機械的特性を支配する転位や点欠陥が存在しない。そのため、機械的特性に寄与する因子として最も重要と考えられているものに自由体積が挙げられる。自由体積

とはアモルファス中に含まれる空隙であり、ある温度における仮想的な液体の過冷却状態と実際のアモルファス個体の体積との差を過剰な自由体積と定義され、一般に高分子材料等で定義される自由体積理論とも関連性が深い。この理論では粘性等の特性が良く表されていたが、近年様々な組成による複雑な系のバルク金属ガラスが次々と見いだされ、従来の自由体積理論だけでは説明が困難となっており、本質的な原子レベルでの構造と熱的挙動の解明が求められている。

バルク金属ガラスの熱的挙動で結晶金属と大きく異なる現象に構造緩和が知られている。これはガラス転位点以下で生じる数%程度の体積収縮であり、この現象により種々の特性変化が報告されている。その例としては、金属ガラスの構造緩和による延性の低下であり、この変化は本材料の問題点として報告されている。これに対し、近年 **Zr-Cu-Al** 系バルク金属ガラスにおいて、**Zr** 比率を共晶組成より **10%** 程度増加させた組成ではその脆性が抑制されるなど、単純な合金組成比によっても大きく特性が異なることから、マクロにはアモルファスであっても局所的な短範囲規則性に組成依存性があるのではないかと考えられる。しかしその詳細な局所構造や特性の組成依存の起源は明らかにされていない。以上のことから、従来のマクロな自由体積の評価ではなく、原子レベルでの自由体積および局所構造について、さらに構造緩和過程における合金組成依存性を体系的に理解する事を本研究の目的としている。その上で本研究では先に述べたような組成依存性を有する **Zr** 基バルク金属ガラスの内、広い組成範囲で高いガラス形成能を有する **Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスに注目している。

電子顕微鏡やX線回折などの方法では長周期構造を持たない金属ガラスの局所構造解析は困難であり、ましてや空隙である自由体積の検出も不可能である。そこで、空孔型欠陥を唯一精度良く検出可能である陽電子消滅法を適用し、放射光による局所構造解析との相補的評価により、自由体積及びその周囲に着目した局所構造の解析を試みた。本論文では以上の事を踏まえて、**Zr_xCu_{90-x}Al₁₀** (**x=45, 50, 55, 60, 65**) バルク金属ガラスについて自由体積および局所構造の組成依存性、およびそれらの構造緩和過程について陽電子消滅寿命、同時計数ドップラー拡がり (**CDB**)、及び **EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)** 測定の結果を考察した。

本研究の主な成果として、**Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの自由体積は **hcp** 構造の **Zr** 金属の原子間空隙よりも数%程度大きい平均サイズを持ち、そのサイズを中心とした単一の分布を持つことを明らかにした。また、その自由体積周囲には **Zr** 元素が合金組成比以上に偏在しており、組成に依存した局所構造を有する事を見出した。さらに、構造緩和過程において、自由体積周囲の局所構造は焼鈍後も大きな変化を示さなかったが、その自由体積サイズの変化は明確な組成依存性を示した。これらのことから、自由体積変化はその周囲の局所構造と密接に関連がある事を見出し、さらに **Cu** 周囲の局所構造変化が自由体積周囲とは異なる緩和機構を示すことから、**Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの緩和過程は複数の種類の自由体積変化による複合的な緩和構造である事を見出した。

以上の研究成果を学位論文にまとめた。本論文は 5 章で構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章の序論では、バルク金属ガラスにおける自由体積と構造緩和の定義、さらにそれらの現在までの理論的解釈やこれまでに報告されている事象を述べ、自由体積変化の原子レベルでの評価の問題点と重要性について言及し、本研究の意義と目的を示した。

第 2 章は $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45, 50, 55, 60, 65$) バルク金属ガラスの作製方法および陽電子消滅測定、精密測定、EXAFS 測定などの原理、また緩和のための焼鈍実験方法について詳細に記した。

第 3 章では **Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの未焼鈍状態の自由体積と **Zr** 及び **Cu** 周囲に着目した局所構造について検討した。陽電子消滅測定の結果から、それぞれの金属ガラスの自由体積平均サイズは組成に依存して異なっており、そのサイズは **hcp** 構造である **Zr** 金属の原子間空隙よりも数%大きい程度である事が分かった。また、陽電子は選択的に大きな空隙を極微量に検出するが、この合金ではそれぞれの自由体積平均サイズを中心とする 1 つのサイズ分布からなる空隙のみが存在していることを示した。さらに、その自由体積周囲にはすべての組成において **Zr** 原子が偏在している事を明らかにした。さらに、その比率が合金組成に依存して系統的に増加する事から、自由体積周囲には特定の局所構造が存在するという結論を得た。一方で、EXAFS 測定の結果から **Zr** 原子に着目すると、その隣接する **Cu** 原子との結合割合が **Zr** 原子の組成比に逆比例しており、一方で、**Cu** 原子に着目した場合に隣接する **Zr** 原子との結合には顕著な組成依存性は見られなかった。以上の結果より、バルク金属ガラス中の構成原子は均一に存在するのではなく、**Cu** 原子、**Zr** 原子それぞれに特徴的な局所構造を有し、特に自由体積周囲には **Zr** 原子が高濃度に存在する規則構造を形成している事を明らかにした。

第 4 章では、**Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの加熱焼鈍による構造緩和過程における自由体積及び局所構造変化について、主に陽電子および EXAFS の結果に基づいて考察した。はじめに、すべての合金組成において焼鈍による密度の上昇、すなわち構造緩和を確認した。この条件の下で、それぞれのバルク金属ガラスを構造緩和させた。その結果 $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=45\sim 55$) の組成範囲においては密度上昇に対応した自由体積サイズの減少が確認されたが、 $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=60, 65$) については、密度の上昇にも関わらず陽電子寿命は変化しなかった。一方、緩和前後の CDB 測定の結果からは、自由体積周囲に存在する局所構造の元素比率に顕著な変化は観測されなかった。以上の結果から、緩和過程において自由体積サイズの変化の有無に関わらず、その周囲の原子の拡散および再配列は起こらない事が示された。さらに、EXAFS 測定結果より、**Cu-Zr** 結合の割合は $Zr_{45}Cu_{45}Al_{10}$ 組成以外では増加した。これらの結果から、 $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ ($x=50, 55$) では自由体積の収縮とそれに関与しない **Cu-Zr** の結合割合の変化が緩和に寄与し、**Zr** 組成が多くなると自由体積は収縮せずに別の領域での **Cu-Zr** の結合の割合の変化が緩和に大きく寄与していることを突き止めた。

このように、**Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの緩和過程においては、自由体積の緩和のみではなく、それ以外の領域を含む、組成に依存した複合的な緩和機構が存在することを明らかにした。

第 5 章では、実験結果をまとめ、本論分の結論として本研究の成果を総括した。

審査結果の要旨

陽電子消滅法・放射光分光測定法を用いたバルク金属ガラスの研究は非平衡材料研究領域において新たな領域を拓くものである。本論文では陽電子寿命測定、ドップラー拡がり測定、**EXAFS** 測定を主に用いて **Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの構造緩和過程における内部構造変化を評価し、本材料の基礎的な知見から、特性変化メカニズムの解明を目指すことを目的として実施した研究をまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

- (1) バルク金属ガラスの自由体積サイズは単一のサイズ分布を持ち、合金組成に依存した平均サイズを持つ事を見出し、さらにその自由体積周囲には **Zr** 原子が合金組成比以上に偏在し、局所構造を形成していることを見出した。
- (2) **Zr-K**、及び **Cu-K** 吸収端における **EXAFS** 測定結果より金属ガラスが不均一な元素分布である事を明らかにし、自由体積周囲と異なる **Cu** 周囲の特徴的な領域の存在を突き止めた。
- (3) **Zr-Cu-Al** 共晶組成の金属ガラスの構造緩和過程において、密度上昇に対応する自由体積サイズの減少を示し、緩和時間の分布が燃鈍温度依存性を有する事を明らかにした。また、その際、自由体積周囲の環境はほとんど変化が見られなかったため、長周期の拡散を伴わない緩和であることが見出された。
- (4) **Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの **Zr** 比率が異なる合金系について構造緩和過程における自由体積サイズ変化は合金組成に依存した変化を示した。すなわち、周囲の **Zr** 比率が多い亜共晶組成では密度が上昇するにも関わらず自由体積サイズの変化が見られない事から、金属ガラスの緩和過程には、複数の緩和機構が存在する事を明らかにした。さらに、自由体積の変化が、金属ガラスの延性に重要であることが見出された。
- (5) **Zr-Cu-Al** バルク金属ガラスの **Cu** 周囲の領域の変化は自由体積周囲の変化と異なる緩和機構であり、亜共晶系における密度上昇に寄与していることが見出された。

以上の研究成果は、非平衡材料物理と微細構造評価を横断する学際領域において重要な基礎的知見を与えるものである。また、金属ガラスの原子レベルでの自由体積、及び局所構造評価はマテリアル工学分野の学術的・産業的な発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有

することを証したものである。本委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。