# ランダム構造物質学研究部門 杉山和正、志村玲子 金属ガラス総合研究センター 横山嘉彦

1. はじめに

ピストン・アンビル超急冷法によって Au-Si 系合金が非晶質化することを報告したカリフォルニア工科大学の Duwez 教授のグループの先駆的な実験結果[1]以後、数多くの合金系で同様な非晶質相の作製が可能であるとの報告が相次ぎ、非晶質合金という新しい研究分野がはじまった。そして最近では、1990年代以前は Pt 系や Pd 系三元合金に限られていたバルク状非晶質相の作製が貴金属を含まない合金系でも可能なことが新たに発見され[2,3,4]、新らたな素材としての発展が注目されている。

このバルク状非晶質合金系に関する探索研究については、東北大学金属材料研究所の井上らのグループが、先導的役割を果たした事が知られている。井上らは、サイズの大きな非晶質金属を作製できる合金系の探索指標として、①合金の構成元素の数に関する条件、②構成元素の原子寸法に関する条件および③主要構成元素の混合熱に関する条件を指標としていた[5]。さらに、結晶化温度  $T_x$  とガラス遷移温度  $T_g$ の差( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )の大きい合金ほど非晶質化しやすい、あるいは合金の融点を  $T_m$  とした場合に、換算ガラス温度  $T_{rg} = T_g T_m$ が大きいと非晶質化しやすいとの考え方を応用し、様々な合金探索をおこなっている[6]。しかし、このような指標があってもなお、実際の非晶質合金の探索は、試行錯誤による実験に頼らざるを得ないのが現状であり、このような新しい素材開発に関する研究指針を、非晶質合金の原子レベルの構造情報からサポートする基礎研究は、重要な取り組みと考えることができる。

本研究代表者らは、従来の結晶には存在しない対称性を持つ準結晶の研究過程で、数ナ ノメータサイズにも達する正 20 面体アトムクラスターを発見した。準結晶が存在する合金 組成の近傍には、従来の結晶相には観察できない正 20 面体局所構造が頻繁に存在すること を鑑みると、準結晶という新しい合金素材の構造基盤は正 20 面体局所構造の連結あるいは インフレーションにあると判断できる。一方、金属ガラスの研究分野でも、低温熱焼鈍に よって準結晶が晶出する金属ガラスが発見されるなど、金属ガラスの物理化学的特性と正 20 面体アトムクラスターとの関連性が強く指摘されている。すなわち、前世紀後半から急 速に注目を集めてきた準結晶および金属ガラスなどランダム系金属材料の特性を理解する キーポイントは、通常の結晶には存在しない正 20 面体アトムクラスター構造にあると考え られる。

そこで本研究は、優れた材料特性を示す金属ガラスの構造解明という研究分野に、"金属 ガラス近似結晶"という新しい研究指針を萌芽させ、金属ガラス類似の組成を持つ金属結晶 の構造と金属ガラスに存在する正 20 面体アトムクラスター構造の関連性を解明し、金属ガ ラス材料の物理化学的特性の期限を構造的に解明することを目的とした。

#### 2. 金属ガラスの構造解析

結晶質に存在する長距離秩序が失われた金属ガラスの構造は、微視的な(原子レベルの) "乱れ"あるいは"ランダム"を特徴とする。しかし、長距離秩序が失われた金属ガラスにも、 配位数や最近接原子間距離などに構成元素に固有な短距離秩序構造が観測されるため、最 近接領域に認められる短距離秩序構造を特定することが構造解析の主眼となる。このよう な金属ガラスの構造的研究には、Debye & Menke の濃厚な気体に関する理論[7]そして Warren のガラス状物質および液体の解析[8]から発展したX線回折法が有効である。そして、 対象とする系の時間的・空間的平均ではあるが、回折実験から得られる動径分布関数が、 非晶質合金の原子配置情報を定量的に記述する唯一の手段であることも重要なポイントで ある。

動径分布関数から直接得られるデータとして、ピークの位置から原子相関距離、そのピーク面積から配位数が導出できる。しかし図1に示すように、たとえばZr-Cu二元系非晶質合金の解析の場合、実験で得られた動径分布関数は、Zr-Zr、Zr-CuおよびCu-Cuの3種類のペア相関が重なった情報である。通常、構成元素の周囲の構造情報を分離し解析する

ことは困難で、平均的な原子間距離およびその配位数が導出できた場合でも、着目する原 子周囲の三次元構造を構築することは不可能に近い。換言すれば、たとえば Zr-Cu 二元系 非晶質合金の場合、Zr の最近接平均配位数が 12 配位であるという構造情報が得られたと しても、Zr 周囲に最密充填構造的な短距離秩序構造を考えればよいのか、それとも正二+ 面体的な構造をイメージすればよいのか確定できないことを意味する。実際、本稿の主題 である非晶質合金の短距離秩序構造として、Pd 系の場合は三角プリズム[9]あるいは Zr 系 の場合は正二+面体[10]の存在が、盛んに議論されている。しかし、残念ながら、従来型 の動径分布関数解析は、その議論を進展させるためには情報不足である。

本研究グループは、多成分非晶質合金の構造解析に付随する従来の問題点を着実に解決 できると考えられるX線異常散乱法(Anomalous X-ray Scattering)および RMC 法(Reverse Monte Carlo 法)をドッキングした AXS-RMC 法を開発し、Zr 系金属ガラスの構造の特徴な らびにその中に存在する局所構造単位に関する詳細な議論をすることを可能とした。なお、 RMC 法は、McGreevy ら[11]が、回折データの解析手法のひとつとして開発した「三次元 構造モデリング手法」の一つである。



図1. Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>の動径分布関数

3. X線異常散乱法と RMC 法のドッキング

金属ガラスの構造解析の第一歩は、各成分周囲の原子配列(各成分ペアの部分構造)を 正確に求めることにある。この目的には、目的元素周囲の環境構造を導出できるX線異常 散乱法(AXS)法が有効である[12,13]一方、実験で得られた部分構造を再現できる3次元原 子配列モデルを解明するためには、最近のコンピューターテクノロジーの進歩によって強 カにサポートされるリバースモンテカルロ(RMC)法が有効である[11,14]。著者らは、この ような実験技術の進歩を踏まえて、明瞭な短距離秩序配列をもたない多成分非晶質合金の 構造を3次元的に評価するための AXS-RMC 法を開発した。AXS-RMC 法は、通常のX線 回折法によって求められる(平均)構造因子のみをシュミレーションする RMC 法を発展 させ、平均構造因子に加えてX線異常散乱法によって得られた着目する元素周囲の環境構 造因子の両者を、充分に再現できる構造モデルをシュミレーションする新しい方法論であ る。X線異常散乱法に基づく環境構造関数の導出法の詳細、ならびに RMC 法の計算プロ セスは、すでにいくつかの教科書などに解説されているので、ここでは要点のみを示す。

#### 3.1. X 線異常散乱法(AXS 法)

通常のX線散乱実験により得られる構造因子は、式(1)で示されるように部分構造因子 $a_{ii}(Q)$ の重み付き平均である。

$$a(Q) = \left[I_{eu}^{coh}(Q, E) - \left\langle\left\langle f^{2}\right\rangle - \left\langle f\right\rangle^{2}\right)\right] / \left\langle f\right\rangle^{2} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{c_{i}c_{j}f_{i}f_{j}}{\left\langle f\right\rangle^{2}} a_{ij}(Q)$$
(1)

ここで、  $Q=4\pi\sin\theta\lambda$  ( $\lambda$ :入射X線の波長,  $2\theta$ : 散乱角)、 $I_{eu}^{coh}(Q,E)$ は電子単位に規格 化した弾性散乱強度、E は散乱実験に用いたX線のエネルギー、 $c_j$ および $f_j$ は、それぞれ 成分jの原子分率および原子散乱因子、また < f >および <  $f^2$  >は、それぞれ原子散乱因 子および原子散乱因子の二乗の平均である。したがって、例えばA-B-C3成分系では、実 験から直接得られる構造因子a(Q)には、A-A、A-B、A-C、B-B、B-C および C-C6種類 の原子ペアに対応する部分構造因子 $a_{AA}(Q)$ 、 $a_{AB}(Q) a_{AC}(Q) a_{BB}(Q) a_{BC}(Q)$ および $a_{CC}(Q)$ が寄 与している。本稿では、Qi(Q) = Q(a(Q) - 1)で定義できる、Qi(Q)を干渉関数と呼ぶこ ととする。



図2. X線異常散乱法の原理 一方、入射X線のエネルギーEが試料に含まれる元素の吸収端に近い場合、異常散乱が

顕著に起こる。異常散乱を起こした元素の原子散乱因子は、通常の原子散乱因子 $f^{0}(Q)$ に 異常分散項の実部f'(E)および虚部f''(E)を加えた $f(Q,E) = f^{0}(Q) + f'(E) + if''(E)$ と表せる。図2に示すように、成分元素の中で対象となる元素をAとし、元素 Aの吸収端 の低エネルギー側のX線 $E_1$ および $E_2$ を用いてX線異常散乱実験を行うと、観測される散 乱強度の差 $\Delta I(Q) = I_{eu}^{coh}(Q,E_1) - I_{eu}^{coh}(Q,E_2)$ は、このエネルギー領域で異常散乱項の実 部が大きく変化する元素 A の構造情報のみを反映した情報に相当する。したがって A-B-C 3成分系では、式(2)で導出できる環境干渉関数 $Q\Delta i_A(Q)$ は、A-A、A-B および A-C3種 類の原子ペアの構造情報が寄与することになる。

$$Q\Delta i_{A}(Q) = Q \frac{\Delta I(Q) - \left[ < f^{2}(Q, E_{1}) > - < f^{2}(Q, E_{2}) > \right]}{c_{A}[f_{A}'(E_{1}) - f_{A}'(E_{2})] \sum_{i=1}^{n} c_{j} \Re \left[ f_{j}(Q, E_{1}) + f_{j}(Q, E_{2}) \right]}$$
(2)

式(2)の環境干渉関数は、A-B-C3成分系におけるAの周囲の環境構造に相当する。この X線異常散乱法を用いた環境構造解析は、単独のX線回折実験では分離不可能な特定元素 に関連する部分構造因子を分離できること、たとえ分離が十分でない場合でも、Aの周囲 の環境構造という形で、平均構造にプラス情報を与えてくれる点が特徴である。とくに、 対象が3成分以上の多成分で、多くの原子ペアの情報が交錯して、平均情報のみではその 解釈が困難な場合に、有効性を発揮する。したがって、このX線異常散乱法に基づく環境 構造解析を後述のRMC法などと組み合わせた場合、単独の回折実験のみ場合と比較して、 より信頼性の高い情報が得られることが可能となる[12]。

## <u>3.2.リバースモンテカルロ法(AXS法)</u>

RMC 法は、McGreevy ら[11]が回折データの解析手法のひとつとして開発したものである。具体的には、図3に示す模式図のようにスーパーセルの中に原子(粒子)を配置し、実験で得られた干渉関数を再現できる原子(粒子)配列にモデルを近づけていくシミュレーション技法である。本稿で紹介する構造解析法は、干渉関数*Qi(Q)*および環境構造情報をもつ環境干渉関数*QΔi<sub>A</sub>(Q)という*複数の実験データを満足する「構造モデル」を RMC法で抽出しようというアイデアに基づいている。具体的なシミュレーションアルゴリズムは、以下の①から④に示す計算ステップによって構成される。

①体積 Vのスーパーセルに、試料の化学組成および数密度 ρ₀ に対応する初期モデル構造を 設定する。通常、初期モデル構造は、体心立方構造、面心立方構造あるいは化学組成が類 似する関連する結晶構造を参考に作成する。

$$a_{ij}(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^{R} \int_0^{R} r[g_{ij}(r) - 1]\sin(Qr)dr$$
(3)

$$\chi^{2} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\{i(Q_{m}) - i^{c}(Q_{m})\}^{2}}{\sigma^{2}(Q_{m})} + \sum_{A} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\{\Delta i_{A}(Q_{m}) - \Delta i^{c}_{A}(Q_{m})\}^{2}}{\sigma^{2}_{A}(Q_{m})}$$
(4)

②初期配置から部分2体分布関数 $g_{ij}(r)$ を周期的境界条件のもとで計算し、次式(3)により 部分構造因子 $a_{ij}(Q)$ を導出する。さらに、部分構造因子から干渉関数Qi(Q)および環境構 造情報をもつ環境干渉関数 $Q\Delta i_A(Q)$ を算出し、実験データとの統計変動差 $\chi^2(=\chi^2_{old})$ を 見積もる。

③配置された粒子のうち1つを選び、ランダムに動かして新しい配置を作成し干渉関数を 計算し統計変動差 $\chi^2_{new}$ を見積もる。 $\chi^2_{new} < \chi^2_{old}$ ならば新しい配置を採用し、 $\chi^2_{new} > \chi^2_{old}$ なら ば前の配置に戻す。

④計算プロセス②および③を計算結果と、実験データが十分に一致するまで繰り返す。

構造モデルの収束を早めるため、特定元素間の原子間距離に関する制約条件、局所構造 単位あるいはその連結に関する幾何学的制約条件などを、場合に応じて③の判定基準に付 加することが可能である。しかし、著者らの解析では、Goldschmidt原子半径を参考に得ら れる原子間距離の最小値に関連するゆるい制約条件のみを考慮し、恣意的な短距離秩序構 造の導入を極力避けている。



図3. RMC シミュレーション法の模式図

## 3.3. ボロノイ多面体解析

このような新しい AXS-RMC 法を駆使することによって、解析対象となる金属ガラスの 構造モデルを高精度で決定できる。解析アルゴリズムからも明らかなように、AXS-RMC 解析の終了とともに、部分構造関数 $a_{ij}(Q)$ および二体分布関数 $g_{ij}(r)$ が得られ各原子ペア 相関に関する議論を詳細に進めることができる。同時に、原子の座標が与えられているた め、通常の動径分布解析では得られなかった原子の3次元的な配列を議論することが出来 ることが本手法のメリットである。一例として AXS-RMC 解析によって得られた  $Zr_{70}Pd_{30}$ 非晶質合金の原子配列の一部を図4に示す[15]。通常の構造解析によって得られる、近接 原子の相関距離および配位数のみの情報では得られなかった、正二十面体構造単位および それらの連結などの情報が明瞭に得られる。

さらに、スーパーセルに存在する短距離秩序構造の頻度分布に関しては、すべての空間 をどの原子に最も近い距離であるかという基準で分割する、いわゆる「ボロノイ多面体」 を応用して解析評価できる。ボロノイ多面体解析を進める具体的な手順は、以下のとおり である。

① AXS-RMC 法により得られた原子配列から、解析の対象となる原子 i を選択し、選択した原子からその周囲にある原子 j との垂直二等分面を作図し、それらの面の集合体として構成されるボロノイ多面体 Vi を求める。すなわち、元素 i 周囲のボロノイ多面体 Vi は、原子ペア lij に対応するボロノイ多角形 Sij から構成されることになり、原子 i 周囲の短距離秩序構造の3次元イメージを、対応するボロノイ多面体の面形状と個数を解析することによ

## って整理することができる[16]。

②ボロノイ多面体上に存在する三角形の数を n<sub>3</sub>、四角形の数を n<sub>4</sub>...と決め、ひとつの原子 周囲のボロノイ多面体の特徴を、(n<sub>3</sub> n<sub>4</sub> n<sub>5</sub> n<sub>6</sub> n<sub>7</sub> n<sub>8</sub>)と列挙したボロノイ指数で表示する。単 純立方格子では、すべての原子に対するボロノイ多面体は(800000)(正八面体)となり、 体心立方構造のボロノイ多面体は(060800)(切頂八面体)、そして立法最密充填構造のボ ロノイ多面体は(0120000)(菱形十二面体)となる。

非晶質合金の短距離秩序構造として注目を集めている正 20 面体クラスターであれば、ボロノイ多面体は正 12 角形となり、ボロノイ指数は(0012000)と表現できる。一般には、原子ペア *l<sub>ij</sub>* に対応するボロノイ多角形 *S<sub>ij</sub>* の面積を考慮すると、対応する原子間距離が短い場合は *S<sub>ij</sub>* の面積が大きく、原子間距離が遠い場合は *S<sub>ij</sub>* の面積が小さくなる傾向があることが知られている。



図5. Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>金属ガラス構造に存在する 20 面体構造の連結様式。

# 4. AXS-RMC 法を用いた Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> 金属ガラスの構造解析

X線異常散乱法および RMC 法のドッキングの有効性を示す例として、 $Zr_{50}Cu_{50}$ 金属ガラス構造の構造解析結果を紹介する[17]。図6に、通常の回折実験(E=17.698keV)によって得られたQi(Q)および Zr K 吸収端および Cu K 吸収端の異常散乱実験で得られた $Q\Delta i_{Zr}(Q)$ および  $Q\Delta i_{Cu}(Q)$ を示す。これらの3種類の干渉関数を用いて、粒子数 2000 個(Cu 原子 1000 個、Zr 原子 1000 個、L=3.24 nm)のスーパーセルを用いて AXS-RMC 解析を行なった。図6に示すように、シミュレーションとして収束したと判定された構造モデルは、3種類の実験値を十分に再現しており、AXS-RMC 法によって得られた構造モデルが Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>金属ガラスの構造の特徴を十分に再現していると考えることができる。



図6.  $Zr_{50}Cu_{50}$ 金属ガラスのQi(Q)、CuKおよびZrK吸収端の異常散乱実験で得ら れた $Q\Delta i_{Cu}(Q)$ および $Q\Delta i_{Zr}(Q)$ 。点線は、AXS-RMC 解析によって再現された干渉関数。

図7に、本解析で得られた二体分布関数を示す。 $g_{CuCu}(r)$ および $g_{ZrZr}(r)$ の最近接ピーク は、それぞれ 0.264nm および 0.319nm に存在し、Goldschmidt 半径和(Cu-Cu=0.256nm およ び Zr-Zr=0.320nm)より若干長いかほぼ等しい。しかし、Zr-Cu 相関距離 0.282nm は Goldschmidt 半径和(Zr-Cu=0.286nm)より短く、Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>金属ガラスでは、Zr-Cuという異 種元素相関に若干の強い結合があることが解明できた。同時に、得られた二体分布関数は、 総じて長距離側にテールをもつ形状を示す。この事実は、短距離規則構造が明瞭ではない 多成分非晶質合金の場合、たとえ広い波数ベクトル領域の情報を得て、相対的に分解能が 高い動径分布関数が得られたとしても、Gaussian 関数などの汎用の対称関数で原子ペア相 関を分離解析することに限界があることを示している。また、図7(a)のg<sub>CuCu</sub>(r)には、前 述の 0.264nm の最近接相関に加えて、やや散漫ではあるが 0.43nm および 0.67nm 近傍に、 第二および第三相関ピークが認められる。 $g_{ZrCu}(r)$ および $g_{ZrZr}(r)$ の場合も、同様な特徴 が観察できる。このように、Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub>金属ガラスの二体分布関数には、対応する原子サイ ズに起因する位相のずれが明瞭に観察できる。この特徴は、本試料において原子配列が基 本的にランダムであることを強く結論しており、結果として図7(b)に図示する中心元素か らCu元素の富む領域とZr元素の富む領域が交互に出現する殻構造(shell structure)の存在を 示唆していると考えられる。



図7. AXS-RMC 解析によって求めた Zr<sub>50</sub>Cu<sub>50</sub> 金属ガラスの二体分布関数。

Cu および Zr 周囲の短距離秩序構造について、AXS-RMC 解析から得られた原子座標に基づき導出したボロノイ多面体およびボロノイ多角形の情報から、 $Zr_{50}Cu_{50}$  金属ガラスのボロノイ多面体は、五角形の面で囲まれていることが多いことが判明した。詳細は原著論文に譲るが、この特徴は、剛体球の最密不規則構造(Dense Random Packing Hard Spheres: DRPHS)および分子動力学(MD)計算によって得られた解析結果と、非常に良い一致を示している。すなわち、 $Zr_{50}Cu_{50}$  の構造は、かなり昔からランダム系合金構造を表すのに汎用されてきた最密不規則構造、通称 DRPHS モデルで十分に近似できることを示している。 また参考までに表1に、 $Zr_{50}Cu_{50}$  金属ガラスの構造に存在するボロノイ多面体の頻度分布について、今回の解析で得られた具体的な数値を示す。Zr 周囲および Cu 周囲を比較すると、サイズの小さな Cu の方がサイズの大きな Zr よりも正二十面体配位を好むことが明瞭に示されている。この解析結果は、Cu に配位する Cu および Zr の平均サイズと中心の Cu の金属半径の比率( $R^{*=0.88}$ )が Zr の場合( $R^{*=1.10}$ )より理想的な正二十面体の値( $R^{*=0.90}$ )に近いこととよく対応する。換言すると、ランダム構造モデルを基盤とする  $Zr_{50}Cu_{50}$  金属ガラスは、「Cu 周囲の正二十面体配位に適している環境を形成している」と解釈できる。

Zr-centered		Cu-centered	
Voronoi polyhedron	Frequency (%)	Voronoi polyhedron	Frequency (%)
(0110200)	11.9	(0028100)	18.3
(028400)	6.5	(0012000)	12.2
(036400)	5.8	(028200)	9.7
(0110300)	5.2	(028000)	7.3
(028300)	4.4	(036100)	6.5
(0012000)	4.1	(036300)	4.5

表1. AXS-RMC 解析によって求めた Zr50Cu50 金属ガラスに存在するボロノイ多面体。

# 5. AXS-RMC 法を用いた2元系 Zr-Pd および Zr-Pt 金属ガラスの構造解析

金属ガラスの中には低温の熱処理によって、準結晶相を晶出するものがある。特に Zr 基金属ガラスに Pt および Pd などの貴金属元素を添加するとこの現象が再現よく観察でき るため、Pt および Pd 周囲に 20 面体対称を示す特異な短距離秩序構造があるのではないか と考えられてきた。このような金属ガラスの構造解析には、本研究グループで開発したX 線異常散乱法とリバースモンテカルロ法をドッキングした AXS-RMC 法の適用が効果的で ある。詳細は原著論文に譲るが、Pd および Zr 吸収端で行った ZrmPdaの金属ガラスの環境構 造関数を AXS-RMC 法によって構造解析することによって、Pd 周囲に非常に多くの 20 面 体構造が存在することが判明した。すなわち、Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub>金属ガラスの局所構造単位は、その 近似結晶である ZrPd 準結晶の局所構造との対応がよいと理解できる。 同様に Zr-Pt 系金属 ガラスの構造解析を AXS-RMC 法で行った結果、Pt 周囲にも 20 面体構造が卓越する結果 が得られた。Zr<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub>金属ガラスからは準結晶が結晶化するが、Zr<sub>73</sub>Pt<sub>27</sub>金属ガラスからは 通常の結晶相 Zr<sub>5</sub>Pt<sub>3</sub>が結晶化する。結晶相 Zr<sub>5</sub>Pt<sub>3</sub>の Pt 周囲の局所構造にも、崩れた 20 面 体構造が存在することを考慮すると、準結晶および結晶相 ZrsPta いずれも Zr-Pt 系金属ガラ ス相の近似結晶と考えることができる。Pt 周囲に観察できる 20 面体構造には、Pt 量が増 大するにしたがって Pt-Pt 相関が観察されるようになり、この原子相関の違いが、結晶相の 違いに対応していると考えることができた。

本結果と対応して、非晶質合金の中には低温の熱処理によって準結晶相を析出する事実 とPtおよびPd周囲に存在する正20面体対称を示す特異な短距離秩序構造を直接に関係づ ける議論がよく報告されている。しかし、Zr50Cu50金属ガラスの解析結果は、正20面体配 位という短距離秩序構造は、特定の準結晶を晶出する合金系に限る話と言うよりは、むし ろ剛体球の最密不規則構造(DRPHS)、化学組成および原子半径比の産物であると理解すべ きであると考えられる。すなわち、準結晶の出現には正20面体対称を示す特異な短距離秩 序構造に加えて別の要因が関係していると考える方が自然である。本研究グループは、 AXS-RMC 解析によって得られる Zr-Pt および Zr-Pt 相関距離には、Goldshemidt 半径よりも かなり短いものが頻繁に存在することを考慮すると、低温の熱処理によって容易に破壊さ れないような結合性が強い化学的短距離秩序構造と、非晶質合金特有の幾何学的短距離秩 序構造(正二十面体配位構造)の両者が共存したときに、準結晶の析出のような特殊な結 晶化プロセスをとるのではないかと考えている。

#### 6. Zr 基金属ガラスの構造解析

前述のとおり、Zr50Cu50 非晶質合金の AXS-RMC 解析によって、非晶質金属の構造の特 徴としての正二十面体秩序構造の存在が確認できた。そして正二十面体構造の頻度は、配 位子と中心原子の寸法比で説明可能であることを立証した。著者らの研究グループでは、 この基礎的原理をより多くの非晶質合金で検証するため、Zr-Cu 系、Zr-Ni 系、Zr-Pd 系、 Zr-Cu-Al 系および Zr-Ni-Al 系の非晶質合金に関する AXS-RMC 解析およびボロノイ多面体 解析を系統的に実施している。図8は、各非晶質合金構造に存在する正二十面体タイプの 秩序構造の存在頻度を、配位子の平均サイズと中心原子サイズとの比率 R\*で整理したもの である。予想されたように、比率 R\*が理想的な正二十面体の値(R\*=0.90)にちかい場合に、 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る。この事実は、 Zr 基2元系金属ガラスの構造は、剛体球の最密不規則構造(DRPHS)を基本とし、その構造 単位は原子寸法比で概ね説明可能であることを強く示唆している。また図9には、比率 R\* と周囲の平均配位数関係を示したものである。結晶では、よく知られているように中心原 子のサイズが周囲のサイズよりも小さな場合は配位数が小さくなり、中心元素のサイズが 大きくなれば配位数は大きくなる。そして、ちょうどサイズが同じの時に配位数 12 の最密 充填構造の局所構造を形成する。ところが金属ガラスにおいては、比率R\*が1ではなくほ ぼ 0.9 のあたりから配位数が 12 になり、通常の結晶とは異なる傾向を示す。これは、ラン ダム構造をもつ金属ガラスの構造単位に通常の結晶には観察できない、正 20 面体の構造単 位が普遍的に存在すると解釈できる。すなわち、DRPHS 構造を持つ金属ガラスの構造は結 晶とは異なる正 20 面体局所構造がその本質であることを明瞭に示している。



図8.金属ガラスの比率 R\*と正 20 面体局所構造単位の頻度分布。



図 9. 金属ガラスの比率 R\*と配位数。

## 7. おわりに

新しい金属素材として注目を集めている金属ガラスの開発に、原子レベルの構造情報は 不可欠であることは言うまでもない。しかし、従来法の平均動径分布解析では、構成元素 周囲の平均原子間距離および平均配位数などの限られた構造情報にとどまる。そのため、 結晶を特徴づける長距離秩序構造を持たないランダム構造の研究分野に対して、金属ガラ スの構造解析は、結晶とは異なることの証明には使えるが、それ以上の貢献は、あまり期 待できないのではないかと考えられてきた。その解決案のひとつが、目的元素の環境構造 解析が可能なX線異常散乱法(AXS法)に、プラスして高速計算機を導入する構造モデル化 をドッキングさせた「AXS-RMC 法」である。AXS-RMC 法の解析は、本稿で紹介したよ うに金属ガラスの構造について、従来から提唱されている剛体球の最密不規則構造 (DRPHS)モデルが有効であることを改めて実験的に証明し、かつ、金属ガラス構造の基本 構成単位として、正 20 面体類似の原子配列の重要性を明瞭に確認した。 準結晶近傍に存在 する近似結晶を除いて、正20面体類似の原子配列は、金属結晶にはあまり見られない。そ れゆえに、この特殊な原子配列が金属ガラスの構造安定性に大きな影響を与えていること は間違いないと考えられる。そして、その頻度は合金を構成する化学組成および原子寸法 比に大きく影響する。このことは、井上らが提唱した非晶質相の生成に関する汎用ルール について、以下のコメントを可能にする。①合金の構成元素の数に関する条件、②構成元 素の原子寸法に関する条件は、正 20 面体類似の原子配列の数密度を構造的に規定している ことと同値と考えられる。一方、非晶質金属中では異種元素の相関距離が Goldschmdt 半径 の和よりも若干短く観察されることが多く、強固な結合が存在することを示唆している事 実は、③主要構成元素の混合熱に関する条件と対応すると考えられる。すなわち、 AXS-RMC 法の解析による新しい実験事実は、系統的な合金の探索結果から共通的な因 子として導かれた経験則に、原子レベルの説明を付加できたと考えている。

## 参考文献

[1] W.Klement, Jr., R.H.Willens and P.Duwez: Nature, **187**,869(1960); P.Duwez, R.H.Willens and W.Klement:J. Appl. Phys., **31**,36(1060).

[2] H.S.Chen, Acta Meta., 22,1505(1974).

[3] A.Inoue, T.Zhang and T.Masumoto: Mater. Trans. JIM, **31**,177(1990): T.Zhang, A.Inoue and T.Masumoto: Mater. Trans. JIM, 32, 1005(1991)

[4] A.Inoue, T.Zhang, N.Nishiyama, K.Ohba and T.Masumoto: Mater. Trans. JIM, 34,1234 (1993).

[5] 例えば、A.Inoue: Acta Mater., **48**,279(2000):A.Inoue and A.Takuchi: Mater. Trans., **43**, 1892(2002): 井上明久: 金属, **58**,7(2005).

[6] 例えば、Z.P.Lu, Y.Li and S.C.Ng: J.Non-Cryst. Solids, **270**,103(2000): W. H. Wang, C.Dong and C.H.Shek, Mater. Sci. and Eng., **R44**,45 (2004). T. G. Nieh and C. T. Liu, Intermetallics, **14**,855 (2006).

[7]P.Debye H.Menke: Phys. Zeit., 31 797(1930)

[8]B.E.Warren and N.S.Gingrich: Phys. Rev., **46** 368(1034).

[9] P.H.Gaskell: J. Non-Cryst. Solids, 32, 207(1079).

[10] S.Sachev and D.R.Nelson: Phys. Rev. Letters, **53**, 1947(1984): E.Matsubara, Y.Waseda, A.P.Tasai, A.Inoue and T.masumoto: Zeit. Naturforsch., 43a, 505(1988): T.H.Chiang, K.Fukamichi, H.Komatsu and T.Goto: J. Phys. Cond. Matter, **3**,4045(1991).

[11] R.L.McGreevy and L.Puszai: Mol. Simulation, 1 359(1988).

[12] Y.Waseda: "Anomalous X-ray Scattering for Materials Characterization" Springer-Verlag, Heidelberg, (2002).

[13] 杉山和正、齋藤正敏、早稲田嘉夫、松原英一郎:日本結晶学会誌、39,20(1997).

[14] M.Saito, C.Park, K.Omote, K.Sugiyama and Y.Waseda: J. Phys. Soc. Japan, 66(3) 633(1997).

[15] K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama and Y.Waseda: Phillos. Mag., **91**, 2962(2011).

[16] K.Sugiyama and Y.Takeuchi: Zeit. Krist., **173** 293(1985).
[17] T.Kawamata, Y.Yokoyama, M.Saito, K.Sugiyama and Y.Waseda: Materials Transactions, **51**, 1796(2010).

# 発表論文

- [1] K.Sugiyama, T.Muto, T.Kawamata, Y.Yokoyama and Y.Waseda: Phillos. Mag., 91, 2962(2011)
- [2] T.Kawamata, Y.Yokoyama, M.Saito, K.Sugiyama and Y.Waseda:Mater. Tans. 51, 1796 (2010).

- 1) Structural Analysis of Metallic Glasses and their Crystalline Approximants
- 2) K.Sugiyama, R.Simura and Y.Yokoyama
- 3) An analytical method has been developed by using anomalous X-ray scattering technique coupled with reverse Monte Carlo simulation and the detailed structures of a variety of Zr-based glassy samples have been analyzed by this advanced AXS-RMC. The structure of Zr-based glassy alloys can be well described by the classical model of dense random packing of hard spheres (DRPDS). The present structural analysis revealed that icosahedral local structural units are the common structural building units for the Zr-based glassy alloys and its frequency in the glass structure can be well estimated by using Goldshcmidt radii of constituent elements. This study also demonstrates the unique relationship between the atomic sizes and coordination numbers in the structures of metallic glasses.