研究課題名
Zr 系、Pd 系金属ガラスの構造と電子状態

研究代表者名
熊本大学・大学院自然科学研究科・細川伸也

研究分担者名
宇都宮大学・大学院工学研究科・山本篤史郎
東北大学・金属材料研究所・加藤秀実

１．はじめに

ガラス転移温度と融点の比 T_g/T_m は、ガラス形成能を決める簡単な指標として広く用いられてきた[1]。通常のガラスでは、2/3 あるいは小さくても 1/2 の値が得られており、ポリエチレン（0.36）などの高分子ガラスが唯一の例外である。最近山本ら[2]は、$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスが、非常に低い T_g = 52℃と著しく小さい T_g/T_m = 0.36 を持つことを見出した。

$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスが持つこのような小さな T_g/T_m の起源を、部分原子配列の立場から明らかにするために、われわれは X 線異常散乱（AXS）実験を Pd、Cu および Ge の *K* 吸収端付近で行った[3,4]。得られた差構造因子は、逆モンテカルロ計算を用いて解析を行い、局所および中距離部分構造を明らかにすることを試みた。その結果、共有結合的と考えられる $GePd_4$ クラスターと、それらをつなぐ金属結合的 Cu の階層的な原子配列が見られ、非常に小さな T_g/T_m との緊密な関係が示唆される。

本研究では、このような特異な熱力学的性質を示す $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスに示唆されている $GePd_4$ 共有結合クラスターの存在を電子状態の側面から検証することを試みた。そのため、価電子帯および内殻の電子状態密度を観測する光電子分光(PES)および伝導帯電子状態密度を観測する逆光電子分光（IPES）実験を行った。

２．研究経過

$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスは、東北大学金属材料研究所において、単ロール急冷法でリボンを作製した。価電子帯の PES 測定は、広島大学の放射光施設 HiSOR のビームライン BL7 に設置された、高分解能 PES スペクトロメータを用いて、入射光エネルギーを 30 eV から 200 eV くらいまで変化させながら行う。入射光エネルギーにより、特に Pd 4*d* 電子の光電子励起断面積が大きく変化するので、スペクトルの入射光エネルギー変化より Pd 4*d* 部分電子状態密度を求める。内殻準位 PES 測定も、同じ装置を用いて、 Pd 3*d* (–340 eV)、Cu 3*p* (–76 eV)、および Ge 3d (–28 eV)内殻について測定を行い、各元素のまわりの化学結合状態を検討した。また、伝導帯電子状態についても、IPES 法による測定を試みた。

３．研究成果

図１に、PES および IPES 測定によって求まった、それぞれ価電子帯および伝導帯電子状態密度（DOS）を示す。価電子帯には、およそ–4 eV をピーク、–4.5 eV を肩とする大きな構造を見ることができる。この構造は、局在した Pd 4*d* 電子によるものである。このエネルギー位置は、純粋 Pd 金属あるいは $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$、$Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスのいずれと比較しても深い[5]。また、フェルミ準位付近の DOS は、$Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスとほぼ同じくらい小さい。入射光エネルギーを変化させた PES 実験を行って

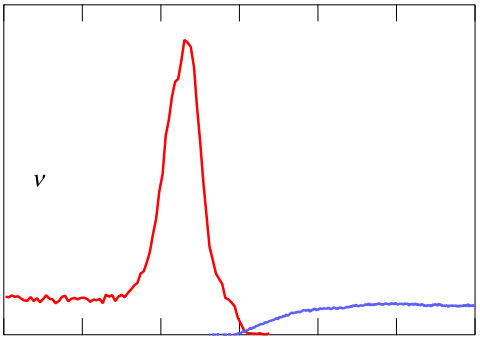


図１　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの価電子帯（PES）および伝導帯（IPES）スペクトル

いるので、今後 Pd 4*d* 部分状態密度の精密な推算を行いたい。

図 2 に、Pd 3*d* 内殻光電子スペクトルを示す。$3d_{5/2}$ 内殻準位はおよそ–336.5 eV に鋭いピークとして観測されるが、この値は以前測定を行った $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$、$Pd_{40}Cu_{40}P_{20}$、あるいは $Pd_{42.5}Ni_{7.5}Cu_{30}P_{20}$ 金属ガラスのいずれと比較しても深い[6]。これらの実験事実より、Pd の化学状態は単一であると思われるが、純粋 Pd やこれまで測定を行った Pd 系金属ガラスと比較して、より電子的に安定な、例えば共有結合性の強い原子配列をしていると推測できる。

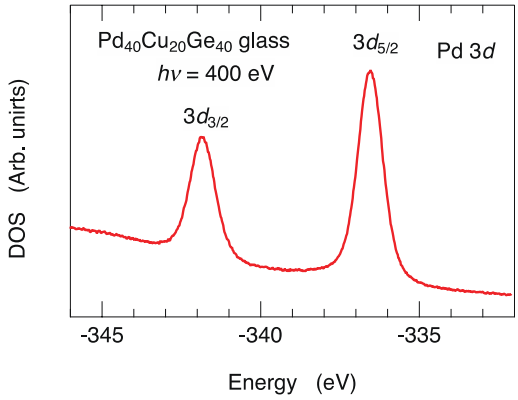


図 2　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの Pd 3*d* 内殻光電子スペクトル

図 3 は Ge 3*d* 内殻光電子スペクトルを示す。この準位は、$3d_{3/2}$ および $3d_{5/2}$ がおよそ 0.6 eV だけ分離した 2 つのピークでできていることが予想される。しかし測定データは、–28.2 eV にある主ピークの両側に肩が存在し、予想と全く異なる。これは、実線で示すように、3*d* サイトに 2 つの状態が存在するためではないか、と考えられ、Ge に 2 つの異なった化学状態の存在が示唆される。AXS 実験の結果より、$GePd_4$ クラスターの存在が示唆されているが、これとは別に金属状態の Ge の存在も十分考えられるため、今回の結果は、それらの 2 つの状態の存在を電子状態の立場より示した結果ではないかと考えている。今後、カーブフィットを行い、その結合エネルギーや状態の広がりなど詳しい解析を行いたい。

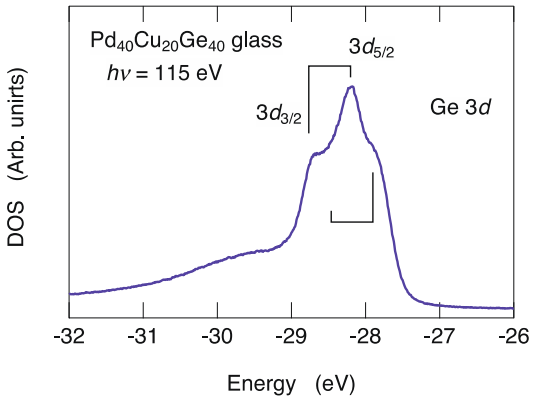


図 3　$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスの Ge 3*d* 内殻光電子スペクトル

4．ま と め

本共同研究では、金属材料研究所において特殊な熱力学的性質および原子構造を示す $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスを作成し、その電子構造を PES あるいは IPES 法によって求めた。いずれの元素においても局在化した *d* 電子の結合エネルギーは深く、より電子的に安定な、例えば共有結合性の強い原子配列をしていると推測できる。また、Ge 3*d* 内殻光電子スペクトルからは、Ge について 2 つの化学状態が存在することが示唆され、共有結合と金属結合の 2 つの結合形式によって Ge 原子の電子状態が決められているのではないかと推測できる。

[1] A. Inoue, Acta Mater. **48**, 279 (2000).
[2] T. Yamamoto et al., J. Non-Cryst. Solids **359**, 46 (2013).
[3] T. Yamamoto et al., J. Phys.: Conf. Ser. **519**, 012005 (2014).
[4] S. Hosokawa, Mater. Sci. Forum **783-786**, 1907 (2014).
[5] S. Hosokawa et al., Acta Mater. **55**, 3413-3419 (2007).
[6] S. Hosokawa et al., Phys. Rev. B **80**, 174204 (2009).

研　究　課　題　名
火星隕石中衝撃斜長石ガラス（マスケリナイト）の構造解析

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・三河内　岳

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・杉山　和正
東京大学・大学院理学系研究科・吉田　英人、竹之内　惇志

１．はじめに

マスケリナイトは、斜長石が強い衝撃変成作用によってガラス化したもので、ほとんどの火星隕石に見られる。マスケリナイトは光学的には完全に等方的であるが、マグマから結晶化した際の累帯構造を残しているのが特徴である。このことから、マスケリナイトは非晶質であるが、マクロスケールに見ると大規模な元素の移動は起こっていないことを示している。しかし、マスケリナイトが実際にどのような非晶質構造を持っているかについて詳しく分析した研究はこれまでに行われていない。マスケリナイトの形成過程についても未知な点が多く、固相－固相の反応によるものか、液相を経て形成したものかについても未解明である。この問題は火星隕石が受けた際の衝撃圧の見積りや結晶化年代を理解する上で非常に重要である。マスケリナイトが液相を経て形成されたのであれば、衝撃圧はそれほど高くなく、むしろ加熱温度が高かった可能性があり、また、得られた放射性年代は結晶化年代ではなく衝撃によってリセットされた年代と考えられる。また、衝撃を受けた斜長石は様々な種類の地球外試料中に含まれるために、これらを総合的に鉱物学・結晶学的観点から分析を行うことは、惑星物質の進化過程を探る上で非常に重要である。

２．研究経過

本年度は火星隕石に含まれるカンラン石が受けている衝撃変成作用に注目して、火星隕石が経験した温度・圧力履歴をたどることを試みた。火星隕石中のカンラン石は黒色化していることが多く、これはカンラン石中に析出した 10 ナノメートルサイズの鉄ナノ粒子が原因とされている。そこで、黒色カンラン石を含む試料と含まない試料のカンラン石微細構造を比較することにより、両者でどのような衝撃後の温度・圧力履歴に差が生じたかを検証した。分析した試料は、火星隕石８つ（NWA 1950、LAR 06319、LEW 88516、Y984028、NWA 1068、RBT 04262、LAR 12095、Tissint）と強い衝撃を受けている L コンドライト１つ（NWA 4719）である。NWA 1950、LAR 06319、LEW 88516、Y984028 はカンラン石が黒色化しており、他の隕石では黒色化していない。用いた分析手法は主に走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）である。また、カンラン石の化学組成を求めるために電子線マイクロプローブ（EPMA）を用いた。

３．研究成果

光学顕微鏡による薄片観察では、カンラン石粒子内で数十 μm のスケールでの不均質な着色が見られた。また、LAR 06319、LEW 88516、Y984028 ではショックメルトの周囲でカンラン石の再結晶化が観察され、そのような部分ではカンラン石の着色が見られなかった。黒色化領域は無着色領域に比べて SEM による BSE 像で明るいコントラストを呈し、クラックが少なく、EBSD による結晶構造解析によると結晶度も悪かった。NWA 1950 の黒色カンラン石では、その明るい領域は微小なレンズ状集合体であり、周囲にはクラックに沿ってサブミクロンサイズの鉄粒子が存在することがわかった。TEM による観察では、従来の鉄ナノ粒子に加えて、サイズの大きい薄膜状やロッド状の鉄粒子が見られ、これらの鉄粒子はカンラン石から拡散により固相状態で晶出したと考えられるが Si の濃集相（シリカや輝石）などは周囲に見られなかった。また、EBSD と顕微ラマン分光による分析では黒色カンラン石を含む火星隕石にはショックメルトの側でリングウッダイトなどの高圧鉱物が存在せず、ショックメルト中に気泡が存在し、自形カンラン石が結晶していることなどから、メルトは減圧後に固化したと考えられる。

黒色カンラン石を含まない火星隕石とコンドライトにおいてはショックメルトの周囲で高圧鉱物が確認されるため、メルトは高圧の間に固化したと考えられ、局所的にカンラン石が着色している領域も存在した。それらの領域は黒色カンラン石に似た微細組織を示すことから黒色カンラン石と同様の形成過程を持つと考えられ、ショックメルトの周囲などに存在するため、黒色化（鉄ナノ粒子の形成）には短時間の高温が必要であることが推測される。このことは、黒色カンラン石の不均一な着色が温度の不均一を反映している可能性を示唆している。結晶内の温度不均一は熱伝導により１秒以内で解消されてしまうため鉄ナノ粒子もそれに近い時間スケールで形成されたと考えられる。

ナノ粒子の形成は、周囲に Si の濃集相が見られないこと、鉄が拡散で移動していることから、カンラン石の還元実験の初期に見られる機構に近いと考えられ、その場合、鉄粒子の形成速度はカンラン石中の鉄

の拡散が律速することが知られている。しかし、カンラン石中での鉄の拡散は遅く温度の不均一を反映できないため、カンラン石よりも拡散速度が数桁速い高圧相（wadsleyite や ringwoodite）に転移した際に拡散が起こったことが必要である。黒色カンラン石中のレンズ状の低結晶度領域はもともと高圧相である可能性があり、その場合、温度の不均一性を十分反映可能である。黒色カンラン石を含む火星隕石は、隕石全体のカンラン石が高圧相転移するような高温高圧の状態に一時的に（～数 ms）置かれた可能性がある。黒色カンラン石を含む隕石によく見られたカンラン石の再結晶化や高圧相の消失は、全体が高温になりショックメルト周囲の冷却が遅れて引き起こされたと考えられる。

４．ま と め

このように黒色カンラン石を含む隕石は隕石全体で瞬間的に不均一な高温高圧状態が存在し、全体的に高温になるような特異な温度圧力履歴を持ち、それは火星からこれらの隕石を放出した衝撃が他の衝突に比べ大規模であった事に対応していると考えられる。衝突時の温度圧力履歴の見積もりは、主に高圧鉱物の存在により推定がなされているが、本研究により黒色カンラン石を含む隕石は高圧鉱物を含まないにも関わらず、高圧鉱物を含む隕石よりも強い衝撃を受けた可能性が明らかになった。このことは、高圧鉱物の有無だけでは必ずしも衝撃の規模は推定できず、詳細な観察に基づいた動力学的な面からの推定が重要であることを示唆している。また、このようなカンラン石の着色の有無にかかわらず、すべての試料中の斜長石は完全にマスケリナイト化しており、斜長石のマスケリナイト化は、カンラン石の着色化に比べて短時間で起こることがわかった。

研究課題名
新奇な Pd 基金属ガラスのガラス転移挙動

研究代表者名
宇都宮大・大学院工学研究科・山本 篤史郎

１．はじめに

ガラスとは原子構造が長周期規則性を持たないアモルファス構造を有し，かつ，加熱すると過冷却液体状態に変化（ガラス転移）して軟化する固体と定義される．従来，ガラスはその主成分によって大きく分類されてきた．我々が窓や食器として用いる透明なガラスは酸化物ガラス，プラスチックは高分子ガラスである．主成分がカルコゲン元素などからなるガラスは無機ガラスである．更に，最近 20 年の間に主成分が金属元素で構成されるガラスが多数報告されるようになり，これらを金属ガラスと呼ぶ．これらのガラスが軟化する温度，ガラス転移温度 T_g と融点 T_m の間には，Beaman-Boyer 則が成り立つことが知られている．すなわち，T_g を熱力学的に重要な指標として用いられることの多い T_m で規格化した，換算ガラス化温度 T_{rg} について，$T_{rg} = T_g / T_m = 2/3$ あるいは 1/2 の関係が成り立つことが多い．T_{rg} の算出に用いた T_m は熱力学的に極めて重要な温度であり，原子が運動する温度の基準として結晶金属の再結晶温度の評価などで用いられている．一般に，結晶金属の再結晶温度は概ね $0.6T_m$ であり，この値は $T_g = 2/3\ T_m$ あるいは $T_g = 1/2\ T_m$ と似ている．これは，金属原子が周囲の原子との結合力が低下し始める温度が T_m の約 6 割であり，その温度は結晶金属と金属ガラスで概ね同じであることを意味している．ところが最近，山本らは $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスを見出し，そのガラス転移温度 T_g が 52 ℃（= 327 K），融点 T_m が 625 ℃（= 898 K）であることを報告した[1]．その換算ガラス化温度は $T_{rg} = T_g / T_m = 0.36$ であり，Beaman-Boyer 則から大きく逸脱する．このような T_{rg} を示すガラスにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE，テフロン）とポリエチレン（PE）があるが，PTFE と PE は最も単純な分子構造を有する高分子ガラスである．従って，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスについて調べることは，物理学で未解明の現象であるガラス転移について様々な知見を与えると期待される．

これまでの研究で Pd-Cu-Ge 合金の液体急冷リボン材を様々な組成について作製したが，組成を $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ から5at.%変化させるとガラス化し難いことが分かっている．そこで，本研究では，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ の一部を Ni あるいは Ag で置換して作製した合金について，単ロール法により液体急冷リボン材を作製し，その構造ならびに相変化温度を調査した．

２．研究経過

単ロール法により $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ ならびに $Pd_{40}Cu_{20-x}Ag_xGe_{40}$ 合金の液体急冷リボン材を作製した（x = 0, 5, 10, 15）．リボン材作製では直径約 200mm の Cu 製ロールを用いた．ロールを 1000rpm 程度で回転させながら，その表面を#2000 エメリー紙で研磨した後，さらに，金属磨き粉ピカールを用いて光沢を放つよう磨いた．研磨したロール面に残った磨き粉の油脂はアセトンを含ませたキムワイプで丁寧に拭き取った．単ロール法では先端に直径 0.4mm の穴を設けた透明石英管ノズルを用いた．この透明石英管ノズルに Pd, Cu, Ge, Ni, Ag の小片を入れて，0.04MPa の Ar 雰囲気中で高周波誘導加熱により溶解して合金化した．合金を液体で保持した時間は長くても 20 秒程度であった．Pd, Cu, Ge, Ni, Ag の小片が液体合金化させた後に，0.04MPa の Ar ガスでノズル先端から吐出させて，5000rpm で回転する Cu ロール表面で急冷しリボン材を作製した．ロール表面速度は 52 $m \cdot s^{-1}$ である．作製したリボン材試料のうち，飛行管内で回収された試料は結晶化している割合が多かった．合金液体を Cu ロール表面に吐出させた際にロール周辺に絡まった試料の中から，金属ガラスに特有の鋭い金属光沢を放つ部分を選んで本研究で用いた．

選別されたリボン材の一部について，液体急冷時にロール面と接触していない，急冷速度の遅い自由凝固面側のみに X 線が照射されるように，スライドガラスに貼り付けた両面テープ上にリボン材を並べて，Cu Kα 特性 X 線を用いて回折図形を測定した．選別した別のリボンを用いて，示差走査熱量計（DSC）により結晶化温度とガラス転移温度を測定した．DSC 測定は Ar ガス流中で行い，加熱速度は 0.67 $K \cdot s^{-1}$ であった．また，同じ試料の DSC 曲線を同じ温度範囲で 2 回測定し，結晶化後に 2 回目の曲線を基準として 1 回目の曲線から減じた．

３．研究成果

図 1 は作製した $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ 液体急冷リボン材のうち，X 線回折図形に明瞭なハローが観察された試料の DSC 曲線である．このうち，$Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ リボン材の DSC 曲線はすでに報告した結果である[1]．Cu の一部を Ni で置換すると，Ni 濃度が 15at.%以上のリボン材の一部が結晶化した．この DSC 曲線を見れば $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ が結晶化直前に吸熱反応を示し，ガラス転移を示していることが明瞭に分かる．一方，$Pd_{40}Cu_{15}Ni_5Ge_{40}$ と $Pd_{40}Cu_{10}Ni_{10}Ge_{40}$ のリボン材ではガラス転移に伴う吸熱が見られなかった．ゆえに，これらのリボン材は金属ガラスではなくアモルファス合金であることがわかった．次に，$Pd_{40}Cu_{15}Ni_5Ge_{40}$ と $Pd_{40}Cu_{10}Ni_{10}Ge_{40}$ のリボン材では加熱中に結晶化前に DSC 曲線が発熱側に低下してステップを形成する様子が測定された．これは加熱によって熱力学的に安定な状態に変化していることを示している．しかし，その発熱量は結晶化によるものと比較して小さい．従って，作製直後はアモルファス単相合金から成る試料が，加熱によってスピノーダル分解を生じアモルファス 2 相合金に変化している可能性が考えられる．

４．ま と め

単ロール液体急冷法により $Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ アモルファス合金リボン材を作製した．リボン材を加熱すると，スピノーダル分解によりアモルファス単相合金からアモルファス 2 相合金に変化している可能性を示す DSC 曲線が測定された．今後，作製直後のリボン材を DSC 曲線がステップを生じる温度まで一度加熱してから冷却し，透過電子顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡による組織観察を行い，本当にスピノーダル分解を生じているか確認をする．

謝辞

本研究では $Pd_{40}Cu_{20}Ge_{40}$ 金属ガラスに添加する元素の選択で研究部・加藤秀美先生のご助言を賜ったので御礼申し上げる．

参考文献

(1) T. Yamamoto, K. Hayashi, I. Seki, K. Suzuki, M. Ito, J. Non-Cryst. Solids, **359** (2013) 46.

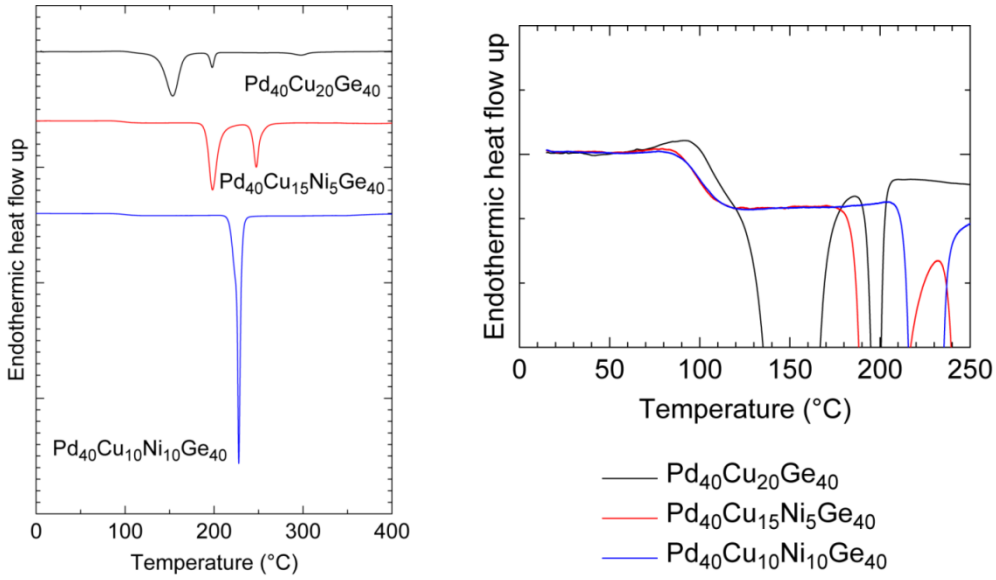


図 1　$Pd_{40}Cu_{20-x}Ni_xGe_{40}$ 液体急冷リボン材の DSC 曲線．左：全体図，右：拡大図．

研究課題名
アモルファス炭酸カルシウムの構造と圧力誘起結晶化の機構解明

研究代表者名
東京大学・大学院理学系研究科・鍵 裕之

研究分担者名
東京大学・大学院理学系研究科・丸山 浩司

１．はじめに

バイオミネラルの前駆体として知られる非晶質炭酸カルシウム（ACC: amorphous calcium carbonate、$CaCO_3 \cdot nH_2O$, n≦1.5）は、biomimeticな材料開発という視点からも研究が精力的に進められている。ACCの応用や生体内での観察などの研究はここ数年大きく進展している一方で、ACCの構造と物性に関してはまだ解明すべき問題が数多く残されている。我々の研究グループでは、ACCが室温下で圧力誘起結晶化するという新しい現象を見いだし、結晶化の圧力が含水量の大きなACCほど低いことを報告している(Yoshino et al., 2012)。また、本来は炭酸カルシウム(calcite)の結晶構造には取り組まれにくいとされるSr^{2+}イオンを、ACCを経由した圧力誘起結晶成長によってカルサイトの結晶構造中にドーピング可能であることを示した(Matsunuma et al., 2014)。

ACCが高圧下で結晶化する際の圧力がACCの含水量に強く依存することから、圧力誘起結晶化プロセスにはACC中の水が深く関連している可能性が高い。そこで本研究では、含水量の異なるACCに着目し、その短距離-中距離秩序構造を明らかにし、ACCの物性との関連性を明らかにしていくことを目指す。得られた構造情報から、ACCの圧力誘起結晶化過程のメカニズムを解明し、新しい材料合成プロセスの創成に寄与したいと考えている。

２．研究経過

平成 25 年度より東大側の鍵･丸山が ACC の試料合成と高圧実験を進め､金属材料研究所ランダム構造物質学研究部門の杉山和正教授、有馬寛助教と共同で ACC の構造解析に関する共同研究を行っている。高圧下での結晶化挙動が異なる 2 種類の含水量をもつ ACC($CaCO_3 \cdot nH_2O$, n=0.7 ならびに n=1.5)を合成し､両者の短距離-中距離秩序構造を明らかにするため、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設（AR-NW10A）において、単色 X 線を用いた角度分散法によって X 線散乱パターンを測定した。既に昨年度報告したように、実験室の X 線源で得られた X 線散乱パターンの測定結果と同様に、ACC には中距離秩序構造が存在することが示唆された。

放射光を用いて得られた X 線散乱パターンから動径分布関数(RDF)の解析を進めているが、現時点では含水量の異なる ACC の局所構造には有意な差は見られていない。より詳細な解析を行うため、散乱実験の際のジオメトリー変化を考慮した実験データの補正方法の検討を進めている。適切な補正を施した後、含水量の異なる ACC の局所構造の違いについて詳細に議論していく予定である。

３．研究成果

本研究課題に関連して､ACC の結晶化プロセスの高圧下 X 線回折その場観察に関する学会発表を日本鉱物科学会にて行い（丸山ほか、2014）、結晶化過程の速度論的考察と電子顕微鏡観察による粒成長との関連を結びつけた議論を行った。同内容の論文は Chemistry Letters 誌に掲載され(Maruyama et al., 2015)、同論文は Chemistry Letters 誌の Editor’s Choice に選定された。

ストロンチウムをドープした ACC が高圧下で結晶化することにより､カルサイトに対しては不適合元素であるストロンチウムイオンをカルサイトの結晶構造に導入することに成功した。この研究結果は、Crystal Growth and Design 誌に掲載された(Matsunuma et al., 2014)。

本共同研究における中心的な課題である ACC の短距離-中距離秩序構造については、解析結果をとりまとめて、なるべく早い時期に発表をする予定である。

４．ま と め

ACC の高圧下での結晶化挙動には ACC に含まれる水分子が重要な役割を果たしている。しかしながら ACC の短距離-中距離秩序構造と ACC の含水量、そして ACC から結晶化する炭酸カルシウムの多形構造との関係はまだ解明されていない。本研究で展開される先進的なランダム物質の構造解析手法により、これらの問題が解明されることが期待される。

研究課題名
凝固定常状態における固相および液相の構造相関

研究代表者名
学習院大学・理学部・水野章敏

研究分担者名
学習院大学・理学部・渡邉匡人、学習院大学・大学院自然科学研究科・原田剛、松原宏次

１．はじめに

本研究では、1700～2800Kの高温融体の一方向凝固を利用し、凝固界面近傍における幾何学的原子配置をその場観測することにより、凝固現象における液相構造と固相構造の相関を原子スケールで明らかにすることを目的とした。具体的には、1）放射光 X 線回折に最適化したレーザー加熱型一方向凝固法による高温融体の新たな精密構造解析手法の構築し、2）凝固界面近傍の液相における局所構造と固相における結晶構造との関連を明らかにすることを目指した。

液相から固相への相転移を伴う凝固現象については、低融点透明有機物などのモデル物質を利用することにより、固液の界面形態と凝固相選択との関連を中心として基礎的理解が進みつつある。しかし、融点の高い合金や化合物については、融体内部が可視光に対して不透明であるために、依然として凝固現象の観測が困難であり、多くの実用材料の凝固に関する理解は十分ではない。そこで、本研究では、一方向凝固を利用して、直径数ミリメートルの円柱型試料を凝固定常状態とすることにより、十分に長い測定時間(～数時間）をかけて X 線回折データを収集し、高精度データを取得することを試みた。

２．研究経過

SPring-8において本研究で構築したゾーンメルト装置を用いた放射光X線回折実験を実施し、2500K の Al_2O_3、3000K の ZrO_2 の液体状態における X 線回折データ、さらに Ti の凝固界面近傍における構造データを取得しており、今年度はデータ解析を実施した。したがって、研究目的 1）については、ほぼ目的を達成できている。取得した X 線回折データから、構造因子および動径分布関数の算出までは実施しているが、原子配置解析については現在も進行中であるため、研究目的 2）については今後の課題とする。

３．研究成果

Al_2O_3、ZrO_2、Ti などの高融点物質について、無容器浮遊法に匹敵する高精度構造データの取得に成功し、新たな液体構造解析手法として、本手法を利用することが可能であることを確認できた。したがって、これまで無容器浮遊法でしか取得ができなかった高温酸化物の液体構造データについて、その妥当性について確証を得ることができた。また、図 1 に示すように Ti の凝固界面近傍の構造データにおいて、液相とも固相の結晶由来のピーク位置とも異なる位置にピークが観測された(図中 d)。現在、準安定相の析出の可能性も含めて解析中であるが、明確な結論は得られてない。今後の解析においては、固液間の構造相関について慎重に考察していく。本研究を進める上で、宇田研究室との研究打ち合わせおよび共同セミナーを実施し、実験手法や解析手法に関して、有意義な意見交換をすることができた。

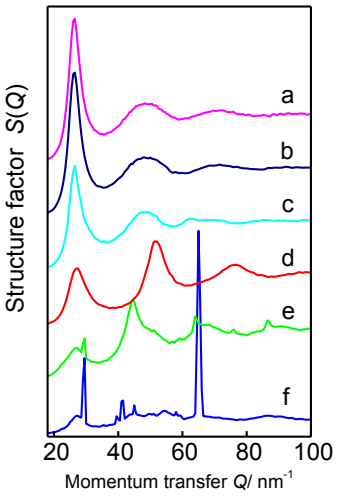


図 1　Ti の凝固界面近傍の X 線回折プロファイル 。

４．ま と め

放射光 X 線回折実験に最適化したレーザー加熱型のゾーンメルト装置を立ち上げ、高融点物質である Al_2O_3(2327K)、ZrO2(2988K)、および Ti(1941K)について、従来は無容器浮遊法でしか得られなかった精度に匹敵する液体構造データの取得に成功した。また、Ti については、凝固界面近傍の X 線回折プロファイルにおいて、液相とも既知の結晶相とも異なる位置にピークが見られており、今後は、PDF 解析および RMC 法を用いた原子配置解析を進め、高融点物質の液相と固相の構造相関に関して考察を進める。

研　究　課　題　名
金属ガラスの微視的構造の解明

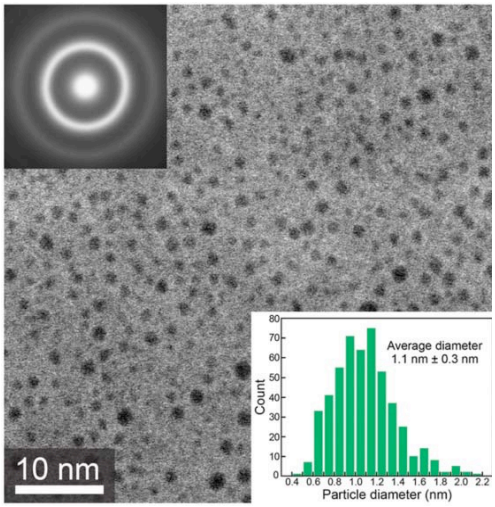
研究代表者名
東京大学・工学系研究科・阿部英司

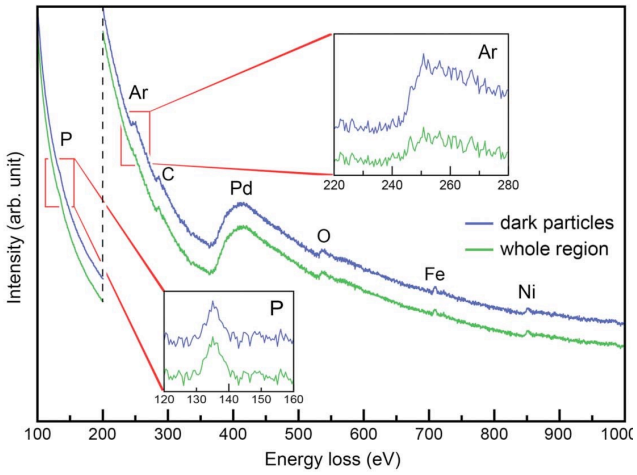
１．　はじめに

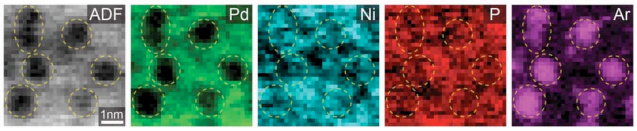
金属ガラスは，過冷却液体状態が非常に安定な合金の連続冷却中に結晶化が十分に抑制された際，ガラス転移現象を経て固化した結果として形成される．金属ガラス相の形成過程，及び熱的安定性についての理解には，その局所構造の解明が欠かせない．ここ最近，金属ガラス相には本質的に構造不均一性が内包されているのではないかと考えられている．代表的な金属ガラス相である Pd 基においては，ナノスケールでの相分離が存在するのではないかとの議論が以前より盛んであったが，未だ結論には至っていない．本研究では，TEM/STEM を用いた直接観察により，Pd 基の中でも特にガラス形成能の高い Pd 基金属ガラス相の局所構造を検討することを目的とする．

２．　研究経過・成果

急冷 $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ リボン材の HAADF-STEM 像には，母相中に直径約 1 nm 程度の暗い粒状領域が密に分布しているのが観察された（図左）．当初は軽元素 P を含む析出相であると考えられていたが，STEM による EELS マッピングの結果，暗い粒状析出相はイオンミリングの際に使用した Ar が固体化したものであることが明らかとなった（図右）．固体中における希ガスの析出は，微小ボイドのような空孔集合体における擬似的高圧効果によって安定化されることが知られている．したがって，今回観察されたガラス母相中における Ar の析出は，金属ガラス中の「free volume（自由体積）」に核生成－成長した結果であると考えられる．







図左：HAADF-STEM 像.
図右：STEM-EELS 解析結果.

３．　ま と め

Pd-Ni-P 系ガラス相を液体急冷法により作成した．最先端走査透過型電子顕微鏡法（STEM 法）による観察を行い，これまでに捉えられていない微視的構造の特徴を捉えることに成功した．今後は，冷却速度の異なるガラス試料を作製し，Ar 粒子の形成傾向と自由体積との相関性について，より定量的な評価を試みる．観察試料については，ガラス転移点，構造緩和挙動も測定し，自由体積量・分布とガラス相安定性に関する包括的な議論を行う．

研　究　課　題　名
Zr 基バルク金属ガラスのせん断応力下における静的破壊および疲労破壊の挙動と機構の解明

研究代表者名
宇部高専・機械工学科・藤田和孝

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・加藤秀実
宇部高専・専攻科・平田　輝、西川裕之

１．はじめに

バルク金属ガラス（BMG）では、多くの引張・圧縮試験が行われ、高強度を有するが、塑性変形はほとんど示さず、このため靭性が小さく信頼性に欠けると見られてきている。一方、トルク伝達軸等への応用では、ねじり試験あるいはせん断試験が必要であるが、これに関する報告は少ない[1,2]。そこで，本研究では金属ガラスのねじり破壊試験を行い，金属ガラスのねじり応力下における弾塑性変形挙動について明らかにするとともに，その破壊機構を検討する.

２．研究経過

代表者らは､BMG 単相材の引張試験で生じる塑性変形は主として一つの貫通したせん断帯上で供試材が剛体的にすべることにより発生することを明らかにした[3]．また，圧縮試験についても他の研究者により基本的には引張試験と同様一つの貫通したせん断帯上ですべることにより生じることが示めされてきている[4]。また代表者らは、弾性限度内であっても、擬弾性は特にせん断応力下で顕著に生じる傾向があることを報告してきており[5,6]，これは局所的な相変態によると見られた[7]．このように，金属ガラスの強度，変形は結晶合金よりも，せん断応力，せん断変形により強く支配されていることが伺われ、ねじり特性を検討することは BMG を本質的に理解する上においても重要と考えられる。

３．研究成果

単相 BMG（$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$、以下 Zr55 と呼ぶ）を用いて，ねじり試験を行った結果，せん断弾性限度ひずみは 2.8%を示し、他の研究者による Zr 基 BMG の結果（2.7%）[8] とほぼ一致した。剛性率 G は 32GPa であった。引張試験下では生じない 1～10%程度以上の大きなせん断塑性ひずみを伴う弾完全塑性変形を生じた．巨視的な破壊形態は，軸と直交する方向での破壊，軸方向にき裂が生じる破壊，軸と直交する方向と軸方向のき裂が同時に生じる破壊の３種類が見られた．すべての試験片表面において，最大せん断応力方向である軸に垂直な方向と軸方向のせん断帯が見られた．10%程度以上の大きなせん断塑性ひずみにおいても破断しなかった試験片では，軸に垂直な方向と軸方向に多くのせん断帯が発生・交切し，互いに微小なずれを生じていた[9-12]．これがさらにせん断帯の発生を促し、大きな塑性ひずみ（～10%）につながったと考えられた.しかし、加工硬化は生じなかった。平行部における円周方向の長さと軸方向の長さの比によらず,主に軸方向のせん断帯が多く生じた[11].引張試験で若干の加工硬化とセレーションを伴う塑性変形を生じた単相 BMG（Zr66.5Au3）は、引張試験よりもより多くのせん断帯を生じるねじり試験では Zr55 よりもより大きな塑性変形と加工硬化を生じることが想定されたが、塑性変形の量は変わらず若干の加工軟化を示し、主に軸に垂直方向のせん断帯を生じた。

４．ま と め

Zr55 材のせん断応力-せん断ひずみ線図は試験片直径，平行部長さ，Rの大きさの違いに関わらず弾完全塑性変形を示し，3%程度の弾性ひずみと 1～10%程度以上の塑性ひずみを示した Zr66.5 材では Zr55 材とは異なり，若干の加工軟化を示し，Zr55 材の試験片表面には軸方向とそれに直行する方向の両最大せん断応力方向に多数のせん断帯が見られ，これらは互いに切合い微小なずれを生じた．この切合いによるずれがせん断帯の成長を止め，より多くのせん断帯と大きな塑性変形を生じたが，加工硬化には至らなかった。Zr55 材と Zr66.5 材のせん断帯を比較すると、Zr55 材は軸方向に，Zr66.5 材は円周方向に多く見られた.

1) T. Yoshikawa, Y. Maeoka, T. Inaba and M. Tokuda, J. Soc. Mater. Sci., Japan, **59** (2010) 110-117.
2) X. Zhang, L. Huang, X. Chen, P. K. Liaw, K. An, T. Zhang and G, Wang, Mater. Sci. Eng. A **527** (2010) 7801–7807.
3) Y. Yokoyama, K. Fujita, A. R. Yavari and A. Inoue. PML, **89** (2009) 322–334.
4) S.X. Song, X. L. Wang and T.G. Nieh, Scripta Materialia, **62**(2010) 847-850
5) K. Fujita, A. Inoue, T. Zhang and N. Nishiyama, Maters Trans, **43** (2002) 1957-1960.

6) 平田輝，木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2014 年秋期日本金属学会講演大会概要 CD，P167.
7) K. Fujita, J. Ohgi, V. Vitek, T. Zhang and A. Inoue, Maters Trans, **46** (2005) 2875-2879.
8) W.L. Johnson and K. Samwer, PRL, **95**,195501(2005).
9) K. Fujita, Y. Kihara, Y. Yokoyama and H. Kato, PRICM-8, Hawaii, USA, August 4-9, 2013.
10) 平田輝，木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2013 年春期大会日本金属学会講演大会概要 CD，P59.
11) 西川裕之,平田輝,木原好昭，藤田和孝，横山嘉彦，加藤秀実, 2014 年春期大会日本金属学会講演大会概要 CD, P044.
12) K. Fujita, M. Fujishige, A. Hirata, H. Nishikawa, Y. Yokoyama and H. Kato, Abstracts of The 10th International Conference on Bulk Metallic Glasses, June 1-5, 2014, p.96, Shanghigh.

研　究　課　題　名
放射性物質汚染地域での農業用ため池における堆積物の Cs 吸着形態の解明

研究代表者名
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・鈴木正哉

研究分担者名
物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・山田裕久
物質・材料研究機構・理論計算科学ユニット・末原茂
電力中央研究所・我孫子研究所・バックエンド研究センター・横山信吾
産業技術総合研究所・地圏資源環境研究部門・森本和也

１．はじめに

放射性物質に汚染された地域では、除染の実施とともに、農業用ため池における堆積物中の放射線量測定などの調査が行われている。ため池には、周囲の集水域から降雨により土砂が流れ込むため、ため池底土における放射性Cs濃度は高い値を示す。ため池における放射性汚染物質回収システムは、人間の意図的な労力なしにCsが集積する除染の一つの方法として検討出来るが、一方で堆積した放射性汚染物質がため池の下流域にて汚染を生じる可能性がある。それゆえため池堆積物の構成物質の把握とCs吸着形態についての情報が求められている。

このような背景から、本研究では、ため池堆積物の構成物質についての同定および定量を行う。またため池堆積物には、粘土鉱物や非晶質物質が多く含まれることが推察されるため、2次粒子サイズの把握に加え、X線小角散乱法による1次粒子サイズの解析を行う。さらには同じため池の表層から10cm以上深い放射性Csを含んでいない底土にて、非放射性物質の塩化セシウムを用いた吸着試験を行う。

２．研究経過

福島県飯舘村役場周辺のため池から底土をコアサンプリングにて回収し、その回収したコアを 1cm ごとに切り出し、それぞれの試料に対し放射性 Cs 濃度を測定した。その結果、放射性 Cs 濃度は表層が 75,000Bq/kg と最も高く、深くなるにつれて放射性 Cs 濃度は低くなり、9cm 以下ではほとんど放射性 Cs は含まれていなかった。また 1cm ごとにサンプリングした試料において、粒度分布測定を表層から深さ 10cm まで行ったところ、粒度分布における違いは見られなかった。Cs 濃度は表層が高く次第に減少していく現象は、表層に Cs が付着した微粒子がより多く存在するためと推測されたが、そのような結果でなかったことから、今後密度についての検討が必要であることが明らかとなった。またこの粒度分布測定において、数 μm 以下のサイズの粒子は観測されなかった。このことは飯舘村にてサンプリングを行ったため池において、ため池内での流れが比較的速く、数 μm 以下の微粒子はため池内に沈降せずにそのまま下流域に流れているものと推測される。そしてため池底土試料における堆積物の状態を調べるため、深さ 0－1cm の試料における泥土を薄片にし、走査型電子顕微鏡での観察を行った結果、堆積物の粒子はサブミクロンサイズの粒子も含め、珪藻などの微生物とともに数十 μm サイズ程度の粒子を形成していることが明らかとなった。走査電子顕微鏡観察および元素分析の結果から、構成鉱物は花崗岩起源のものであり、カオリナイトやスメクタイトなどの粘土鉱物も含まれており、これらの粘土鉱物には Mg、Ni、Zn などの元素が吸着されていることから、このような形として Cs も吸着されている可能性があることがわかった。さらに各試料において X 線小角散乱による測定を行ったが、一次粒子と推測していたナノ粒子に関する情報は得られなかった。

また放射性 Cs が含まれていない底土試料 1g に対して、非放射性物質である塩化セシウムをため池の水に溶かした溶液を用いた吸着試験では、Cs 濃度 1ppm の溶液にて吸着させたところ、その約 95%が底土に吸着されていた。さらに吸着試験後再度ため池の水にて分散させたところ、水にはほとんど Cs は含まれておらず、ため池底土に吸着された Cs は容易に離脱しないことが明らかとなった。

３．研究成果

福島県飯舘村のため池底土に含まれる堆積物の粒子は、サブミクロンサイズの粒子も含め、珪藻などの微生物とともに数十 μm サイズの粒子を形成しており、その中に含まれるカオリナイトやスメクタイトなどの粘土鉱物に Cs が吸着されている可能性があることが判明した。

４．ま と め

福島県飯舘村のため池底土に含まれる堆積物の構成物質および形態についての観察と分析を行った結果、堆積物はサブミクロンサイズの粒子と珪藻などの集合体から構成されていることが明らかとなった。