

Title	Zr基バルクアモルファスの局所構造と自由体積の理論計算と陽電子消滅による研究
Author(s)	杉田, 一樹
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/48670">https://hdl.handle.net/11094/48670</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	すぎ 杉 田 かず 樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 22030 号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学位論文名	Zr 基バルクアモルファスの局所構造と自由体積の理論計算と陽電子消滅による研究
論文審査委員	(主査) 教 授 白井 泰治 (副査) 教 授 森 博太郎 教 授 中嶋 英雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、空隙を伴う格子欠陥を敏感に検出できる手法である陽電子消滅法を用いて、特に高いガラス形成能を持つ  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{5}$  バルクアモルファス合金の局所構造と自由体積の研究を行った。さらに分子動力学シミュレーションを用いたアモルファス合金の構造計算と陽電子寿命の理論計算を行い、構造解析実験や陽電子消滅実験の結果と比較することによって Zr 基バルクアモルファス合金の自由体積や局所構造の温度変化について研究した。その結果、以下の成果が得られた。

- (1)陽電子消滅実験から、ガラス転移温度以下で、結晶化を伴わない照射欠陥の回復や、陽電子寿命の負の温度依存性、陽電子消滅サイトの可逆温度変化を見出し、この研究によって、ガラス転移温度以下においても特定の原子は移動可能であることを明らかにし、ガラス転移温度以下において局所構造が可逆的に変化している可能性を初めて示唆した。
- (2)Zr-Ni 系、Zr-Cu 系のアモルファス合金に対して、本研究の分子動力学シミュレーションから X 線構造解析実験で得られた動径分布をよく再現するアモルファス構造モデルを構築することができた。過冷却液体領域における空隙率の温度変化率をもとにした新しいガラス形成能の評価方法を提案した。
- (3)上記の分子動力学シミュレーションを用いて  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{5}$  バルクアモルファス合金の構造モデルを計算し、得られた構造をもとに陽電子寿命計算を行った。その結果、陽電子消滅実験で観測された陽電子寿命の負の温度依存性や陽電子消滅サイトの可逆温度変化と定性的に一致する結果が得られた。陽電子密度分布や動径分布関数の計算結果から、陽電子消滅実験において観測された陽電子寿命の負の温度依存性と陽電子消滅サイトの変化は、ガラス転移温度以下における Cu-Cu 間の結合間距離の可逆的な変化に起因する局所構造変化を陽電子が捉えたものであると解釈された。

以上の結果からガラス転移温度以下において Cu 原子が一原子間距離以内のごく短距離、可逆的に移動することによって  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{5}$  バルクアモルファス合金中の局所構造が変化していることが本研究によって初めて明らかになった。ガラス転移温度以下におけるアモルファス合金中での構造変化として、凍結された過剰自由体積を放出する、不可逆な構造変化である“構造緩和”が知られていたが、本研究により可逆な構造変化も起こりうることを初めて示唆された。これはアモルファス相が非平衡相ではなく準平衡相としてみなすことができることを示しており、本研究はアモルファス合金の材料工学の発展に貢献するものである。

## 論文審査の結果の要旨

本研究では、空隙を伴う格子欠陥を敏感に検出する手法である陽電子消滅法を用いて、高いガラス形成能を持つ  $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}$  バルクアモルファス合金の原子構造と自由体積の研究を行っている。分子動力学シミュレーションを用いたアモルファスの構造計算とその中での陽電子寿命の理論計算を行い、X線構造解析実験や陽電子消滅実験と比較することによって、バルクアモルファスの原子配列についての新しい知見を得ている。

陽電子消滅実験では、電子線照射により導入した原子配列欠陥がガラス転移温度より 250 K も低温で回復することを見出した。この結果はガラス転移温度以下においても特定の原子が短距離移動することが可能であることを明らかにしている。さらに、ほぼ同じ温度域で、陽電子寿命の可逆的な温度変化すなわち陽電子消滅サイトの可逆的な温度変化を見出し、ガラス転移温度以下においてアモルファスの局所構造が可逆的に変化している可能性を示した。

一方、分子動力学シミュレーションを用いて、Zr-Ni 系、Zr-Cu 系のアモルファス合金の三次元原子構造を計算し、X線構造解析実験で得られた結果とよい一致を示す動径分布関数を得ている。特に、第1ピークが Zr-Ni 系では分裂し Zr-Cu 系では分裂しないという実験的特徴をよく再現することに成功している。同じ手法を用いて、構造解析が困難な四元系の Zr 基アモルファス合金の構造モデルを初めて構築している。さらに、得られた構造モデルの空隙率の温度変化率に着目し、新しいガラス形成能の評価方法を提案した。

上記の分子動力学シミュレーションにより得られた、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}$  バルクアモルファス合金の構造をもとに陽電子寿命計算を行った結果、陽電子消滅実験で見られた陽電子寿命の可逆的な温度変化と定性的に一致する変化を得ている。この陽電子消滅率や動径分布関数の計算結果に基づいて、陽電子消滅特性の可逆的な温度変化は、Cu-Cu 間の結合間距離の可逆的な変化に起因することを示唆した。

以上のように、 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{15}$  バルクアモルファス合金中で、ガラス転移温度よりも 250 K も低温において、原子移動が可能であること、さらに可逆的な局所構造変化の可能性があることが本研究で初めて見出された。また四元系 Zr 基アモルファス合金について、上記陽電子消滅特性の温度変化を満足する三次元構造モデルを作成することに成功した。これらの成果は Zr 基バルクアモルファス合金の過冷却液体安定化機構の解明に貢献し、今後の材料開発に新たな指針を与える独創的な研究である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。