

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

博士論文概要

論文題目

3d 遷移金属を含む合金での
配位多面体構造に関する結晶学的研究

Crystallographic studies of
coordination-polyhedra structures in alloys
including 3d-transition-metal elements

申請者

土井 敏宏

Toshihiro Doi

環境資源及材料理工学専攻 固体物理研究

2010年12月

3d 遷移金属およびその合金の中には、ラーベス構造や σ 構造のような、複雑な結晶構造を有するものが存在する。その特徴は、構造中の一つの原子に注目した時、近接した原子から成る複雑な配位多面体を見て取ることができることで、このため、これら構造は配位多面体構造と呼ばれている。しかし、これらの配位多面体が、タンパク質での一次構造のような、結晶構造の基本構造単位である必要はない。そこで本博士論文では、14 あるいは 16 配位多面体を含む配位多面体構造を取り上げ、これら多面体が、実際、基本構造単位として同定され得るかどうかについて、比較的単純な構造からの配位多面体構造の形成および形成以前の母相における局所構造の解析を通して明らかにした。ここで、14 および 16 の数字は多面体の配位数、本博士論文で対象とした配位多面体構造は、14 配位多面体を含む Cr-Co 合金の σ 構造と Mn-Si 合金の β -Mn 構造、16 配位多面体を含む Fe-Mo 合金の R 構造および Mn-Si 合金の α -Mn と R 構造である。

本研究では、14 および 16 配位多面体の安定性を検討するため、まずこれら多面体を含む σ 構造および R 構造について、bcc 構造からの構造形成および bcc 母相における局所構造の結晶学的特徴を明らかにした。具体的には、Cr-Co 合金での (bcc \rightarrow bcc+ σ) および Fe-Mo 合金での (bcc \rightarrow bcc+R) 反応を取り上げ、bcc 母相ならびに (bcc \rightarrow σ) と (bcc \rightarrow R) 構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。特に、母相中に局所構造が存在する場合、得られた電子回折図形を基に構造モデルを構築した。さらに bcc 構造あるいは構築した局所構造からの構造変化の結晶学的特徴、すなわち原子変位や方位関係等を明らかにすることにより、14 および 16 配位多面体の安定性、ならびに σ と R 構造での基本構造単位について検討した。一方、14 および 16 配位多面体を含む α -Mn、 β -Mn、および R 構造に関しては、Mn-Si 合金に存在する (β -Mn \rightarrow α -Mn+R) 共析反応に注目し、 β -Mn 母相および反応で生じる (β -Mn \rightarrow α -Mn) および (β -Mn \rightarrow R) 構造変化の結晶学的特徴を明らかにした。ここで、14 配位多面体は歪んだ bcc 構造の局所構造として理解することができる。本研究課題では、まず得られた局所構造および構造間の結晶学的相関を基に、構造変化において互いに移り変わる構造単位の同定、ならびに構造単位間の変換時における原子変位を決定した。さらに得られた原子変位から、14 および 16 配位多面体の安定性、ならびに 14 あるいは 16 配位多面体を一次構造とする、配位多面体構造群の存在の可能性についても検討した。これらの結果まとめた本博士論文の概要は、以下の通りである。

第 1 章「緒言」では、金属・合金に見られる配位多面体構造、12 配位多面体を一次構造とする配位多面体構造群、ならびに本研究で対象とした α -Mn、 β -Mn、 σ 、および R 構造について、従来報告されている結晶学的特徴を概観し、その後、これらの背景に基づいた本博士論文での研究目的を述べた。

第 2 章「実験方法」では、本博士論文で取り上げた Cr-Co、Fe-Mo、および Mn-Si 合金試料のアーク溶解による作製方法、構造変化を進めるための熱処理の手順、

さらに得られた熱処理試料の結晶学的特徴を明らかにするために行った、透過型電子顕微鏡観察の方法について、その詳細を述べた。

第3章「Cr-Co合金の(bcc→ σ)構造変化において現れた準安定12角形原子コラムの結晶学的特徴」では、 σ 構造での14配位多面体の安定性を理解するため、Cr-Co合金に存在する(bcc→bcc+ σ)反応での(bcc→ σ)構造変化に注目し、bcc母相での局所構造および σ 構造の形成に関係した結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。観察の結果、構造変化におけるbcc/ σ 構造間の方位関係は三つのグループに分けられること、 σ 構造の形成は、これら方位関係に共通して、12角形原子コラムが正方格子を組んだ、準安定12角形原子コラム格子(DACL)状態を経由して生じることが分かった。ここで注目すべき点は、12角形原子コラムが、局所構造としてbcc母相中に存在することである。そこで得られた電子回折図形を用いて、12角形原子コラムの解析を行った所、12角形原子コラムは二つの殻から成ること、内核は14配位多面体が一方向に配列した12角形原子コラムとして同定されることが示された。その特徴は、外殻のコラム軸に沿った原子間距離が非常に短いことである。このことは、12角形原子コラムの出現が、合金中における共有結合性ボンドの形成に関係していることを示している。次に決定したDACL状態での原子配置を基に、(bcc→DACL)および(DACL→ σ)構造変化での原子変位について検討した。その結果、bcc構造、DACL状態、および σ 構造での原子位置には一対一の対応関係が存在し、決定した原子変位は比較的単純なものであることが明らかとなった。特に、(DACL→ σ)構造変化は12角形原子コラムの外殻に12配位多面体を形成することにより進行することも分かった。結局、 σ 構造の形成は、DACL状態中での12配位多面体、すなわち20面体原子クラスターの形成によって生じることが結論された。

第4章「Fe-Mo合金のR構造における構造単位」では、Fe-Mo合金での37at.%Mo組成付近の高温域に存在するR相の結晶構造に注目し、その構造単位を、(bcc→bcc+R)反応におけるbcc母相での局所構造およびbcc構造からのR構造の形成過程の解析を通して検討した。得られた結果から、R構造の形成は、三つの過程を経て生じることが明らかとなった。第一の過程では、原子コラムから成るナノスケール原子コラム領域がbcc母相中に出現した。その特徴は、原子コラムが侵入型16配位多面体対と12配位多面体から構成されること、隣り合うコラムの侵入型16配位多面体対の相対位置に、規則性が存在しないことである。このため、bcc母相中に出現したナノスケール領域をR構造の局所領域として同定することはできない。

第二の過程では、ナノスケール領域内の原子配列がR構造での局所配列へと変化し、結果として、ナノ領域から成るナノスケール原子コラム(NAC)状態が出現した。ここでNAC状態でのナノ領域を分ける界面は、16配位多面体対の配列に関する反位相境界である。さらに最終的なR相析出物は、NAC状態中に存

在する反位相境界の消失によって出現することも明らかとなった。そこで報告されている R 構造の結晶学的データを基に、16 配位多面体中に内在するフリーフ多面体に注目した所、この多面体に含まれる多くの結合ボンドは、共有結合性ボンドを示唆する、0.237nm 以下の比較的短いものであることが分かった。結局、これらの結果から、R 構造には結晶構造の階層性が存在すること、その一次構造が 16 配位多面体、二次構造は侵入型 16 配位多面体対と 12 配位多面体から成る原子コラムであることが結論された。

第 5 章「Mn-Si 合金における β -Mn 構造からの α -Mn および R 構造の形成」では、これら配位多面体構造内に含まれる配位多面体間の結晶学的相関を明らかにするため、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn + R) 共析反応で生じる (β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn) および (β -Mn \rightarrow R) 構造変化での結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡で調べた。得られた結果から、まず β -Mn/ α -Mn 構造間にはただ一つの方位関係が存在すること、(β -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn) 構造変化は、 β -Mn 構造中に存在する侵入型 14 配位多面体対が、侵入型 16 配位多面体対へと変換することによって生じることが示された。特に興味深い特徴は、 β -Mn 母相中に局所構造として、16 配位多面体自身が存在することである。一方、(β -Mn \rightarrow R) 構造変化では三種類の方位関係が存在し、その中の観察頻度の低い二つの方位関係は、Si 置換による付加的な因子によるものであることが分かった。そこで 70% 程度の頻度で観察される、主たる関係に関して解析を行った。その結果、(β -Mn \rightarrow R) 構造変化も、侵入型 14 配位多面体対から侵入型 16 配位多面体対への変換として理解できること、また両構造変化での方向関係は、 β -Mn 構造中の侵入型 14 配位多面体対における二つの中心原子の方位によって決定されていることが明らかとなった。さらに α -Mn および R 構造での 16 配位多面体の相違は、16 配位多面体に含まれるフリーフ多面体でのサイト占有で、前者が基本的に Mn サイト、後者はすべて混合サイトから成る。 α -Mn と R 構造の示す物理的特性の相違は、このサイト占有の相違に直接関係している。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた成果の総括を行なうとともに、14 あるいは 16 配位多面体を基本構造単位、すなわち一次構造とする配位多面体構造群の存在の可能性について検討した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 土井 敏宏 印

(2010年 12月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 (査読付き)	<p>[1] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Formation of the α-Mn and R structures from the β-Mn structure in Mn-Si alloys", Phys. Rev. B 82, 184205(1)-184205(14) (2010).</p> <p>[2] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Metastable dodecagonal-atomic-column state related to the formation of the σ structure in the Cr-Co alloy system", Phys. Rev. B 79, 134204(1)-134204(12) (2009).</p> <p>[3] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Crystal-structure units of the R (Fe_3Mo_2) phase in the Fe-Mo alloy system", Phys. Rev. B 77, 134205(1)-134205(8) (2008).</p> <p>[4] M. Tanimura, T. Doi, and Y. Koyama, "Phase transition with non-deterministic nature in the $\text{Ni}_3\text{Al}_{0.45}\text{V}_{0.50}$ alloy", Europhysics Letters 82, 40007(1)-40007(5) (2008).</p> <p>[5] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Orientation relationship between the bcc and σ phases in Cr-Co alloys", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 980, II 08-04(1)-II08-04(6) (2007).</p> <p>[6] M. Tanimura, K. Kondo, T. Doi, and Y. Koyama, "Influence of Si Addition on Microstructure Evolution of $\text{Ni}_3\text{Al}_{0.50}\text{V}_{0.50}$ Alloy", Mater. Trans. 47, 1755-1761 (2006).</p> <p>[7] 谷村誠、土井敏宏、小山泰正、「$\text{Ni}_3\text{Al-Ni}_3\text{V}$ 系合金における $\text{Ll}_2+\text{D0}_{22}$ 相分離に伴う組織形成」、熱処理、45、199 (2005).</p>
講演	<p>[1] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Mn-Si 合金における β-Mn 構造から α-Mn 構造の形成」、日本金属学会 2010 年秋期（第 147 回）大会、北海道大学、2010 年 9 月 25-27 日.</p> <p>[2] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Mn-Si 合金における α-Mn および β-Mn 構造の結晶学的相関」、日本金属学会 2010 年春期（第 146 回）大会、筑波大学、2010 年 3 月 28-30 日.</p> <p>[3] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc$\rightarrow\sigma$)構造変化での準安定状態 III」、日本金属学会 2009 年秋期(第 145 回)大会、京都大学、2009 年 9 月 15-17 日.</p> <p>[4] 加藤伸一郎、宮崎祐介、宇高勝之、土井敏宏、小山泰正、高島 正、「単一ウォールカーボンナノチューブの微細化とその効果」、2009 年秋季応用物理学会、富山大学、2009 年 9 月 8-11 日.</p> <p>[5] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc$\rightarrow\sigma$)構造変化での準安定状態 II」、日本金属学会 2009 年春期(第 144 回)大会、東京工業大学、2009 年 3 月 28-30 日.</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<p>[6] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24at.%Co 合金における(bcc→σ)構造変化での準安定状態」、日本金属学会 2008 年秋期（第 143 回）大会、熊本大学、2008 年 9 月 23-25 日.</p> <p>[7] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Fe-Mo 合金における μ および σ 構造の構造対応」、日本金属学会 2008 年春期（第 142 回）大会、武蔵工業大学、2008 年 3 月 26 - 28 日.</p> <p>[8] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Fe-18at.%Mo 合金における bcc 構造からの R 構造の形成」、日本金属学会 2007 年秋期（第 141 回）大会、岐阜大学、2007 年 9 月 19 - 21 日.</p> <p>[9] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成」、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学、2007 年 3 月 18 - 21 日.</p> <p>[10] T. Doi, M. Tanimura, and Y. Koyama, "Orientation relationship between the bcc and σ phases in Cr-Co alloys", 2006 MRS Fall Meeting, November 27-December 1, 2006, Boston, USA.</p> <p>[11] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成過程」、日本金属学会 2006 年秋期（第 139 回）大会、新潟大学、2006 年 9 月 16 - 18 日.</p> <p>[12] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における bcc 構造からの σ 構造の形成」、日本金属学会 2006 年春期（第 138 回）大会、早稲田大学、2006 年 3 月 21-23 日.</p> <p>[13] 土井敏宏、谷村誠、小山泰正、「Cr-24.0at.%Co 合金における(bcc→bcc+σ)構造変化の結晶学的特徴」、日本金属学会 2005 年秋期（第 137 回）大会、広島大学、2005 年 9 月 28-30 日.</p>