

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 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

2011 年 2 月

固体の結晶構造は、通常、原子の規則正しい配列によって特徴付けられている。ここで 3d 遷移金属およびその合金の中には、ラーベス構造や  $\sigma$  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、最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ある。このため、これら構造は配位多面体構造と呼ばれている。しかし原子クラスターとしての配位多面体が、結晶構造を構成する基本的な構造単位、すなわち基本構造単位である必要はない。このような背景の中、合金における配位多面体構造が、原子の配列というよりは、むしろ基本構造単位である原子クラスターの配列した構造として、理解できるかどうかについて検討がなされている。その結果、ラーベス相や  $\mu$  相は、20 面体原子クラスターである 12 配位多面体を基本構造単位とする、原子クラスター構造であることが明らかにされている。そこで本博士論文では、12 配位多面体を基本構造単位とする、配位多面体構造群に関する従来研究成果を受け、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、これら配位多面体構造の原子クラスター構造としての可能性について検討を行っている。対象とした配位多面体構造は、Cr-Co 合金の  $\sigma$  構造、Fe-Mo 合金の R 構造、および Mn-Si 合金の  $\alpha$ -Mn、 $\beta$ -Mn、R 構造で、これら構造に含まれる配位多面体は、 $\sigma$  構造が 12、14、15 多面体、R 構造が 12、14、15、16 多面体、 $\alpha$ -Mn 構造が 12、13、16 多面体、および  $\beta$ -Mn 構造が 12、14 多面体である。

本博士論文では、 $\sigma$ 、R、 $\alpha$ -Mn、および  $\beta$ -Mn 構造での基本構造単位に関して、取り上げた合金系に存在する相分離での構造変化を利用して、その同定を行っている。具体的には、母相中に構造ゆらぎとして出現した原子クラスターが、構造変化の過程において保存され、規則配列することにより配位多面体構造が形成された時、この原子クラスターを基本構造単位と同定している。このような手法を用いて、申請者は、以下の三つの課題を明らかにするため、上記の 4 つの構造を対象に研究を行っている。課題は、(1) 配位多面体構造での 14 および 16 配位多面体の安定性、(2) これら構造での基本構造単位の同定と安定性、さらに (3) 14 あるいは 16 配位多面体を基本構造単位とする配位多面体構造群の存在である。以下に、各章で得られた研究成果を報告し、その評価を与える。

第一章「緒言」では、金属・合金に存在する配位多面体構造、12 配位多面体構造群、および対象とした 4 つの構造での結晶学的特徴を概観し、その後、本論文の研究目的と構成を述べている。

第二章「実験方法」では、本論文で取り上げた Cr-Co、Fe-Mo、および Mn-Si 合金の試料作製方法、構造変化を進行させ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調べるために行った、

透過型電子顕微鏡を用いた観察方法について述べている。

第三章「Cr-Co合金の( $bcc \rightarrow \sigma$ )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、 $\sigma$ 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( $bcc \rightarrow bcc + \sigma$ )反応での( $bcc \rightarrow \sigma$ )構造変化に注目し、 $bcc$ 母相での局所構造および構造変化での結晶学的特徴を調べている。得られた実験結果から、まず $bcc$ 母相中に12角形原子コラムが出現すること、構造変化の際に現れる準安定析出物には、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)状態が形成されることを明らかにしている。ここで注目すべき点は、 $bcc$ 母相での12角形原子コラムの発見に加え、DACL状態での12角形原子コラムと空間格子の対称性が、それぞれ六方晶系と正方晶系と異なり、3次元空間群での対称性に矛盾することである。この事実は、従来の3次元結晶学を越えた、結晶学の新たな枠組みの必要性を示唆している。さらに $\sigma$ 構造は、DACL状態での空間格子の対称性を保存し、12角形原子コラムの一部に12配位多面体を形成させることにより出現している。すなわち12角形原子コラムに含まれる14配位多面体は、12配位多面体の形成の結果として現れる。この事実は、 $\sigma$ 構造の基本構造単位が、14配位多面体および12角形原子コラムというよりは、むしろDACL状態に出現する12配位多面体であることを示唆している。また12角形原子コラム出現の起源については、金属結晶中での軌道混成に関係した、共有結合性ボンドの形成によることも指摘している。

第四章「Fe-Mo合金のR構造における構造単位」では、Fe-Mo合金でのR相の配位多面体構造に注目し、その基本構造単位を( $bcc \rightarrow bcc + R$ )反応における $bcc$ 母相での局所構造およびR構造への形成過程の結晶学的特徴を通して検討している。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を明らかにしている。第一の過程では、 $bcc$ 母相中に、原子コラムから成るナノスケール原子コラム領域が出現する。この領域の特徴は、原子コラムが侵入型16配位多面体対および12配位多面体から成ること、侵入型16配位多面体対の位置に関して、不規則性が存在することである。第二の過程では、ナノスケール領域内の原子配列がR構造の局所配列へと変化し、さらにナノ領域が界面を持って合体することによりナノスケール原子コラム(NAC)状態が出現している。また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out-of-phase境界である。最終的には、第三の過程において、NAC状態中のout-of-phase境界が消失し、R構造が出現する。すなわち、 $bcc$ 母相中に出現した16配位多面体は、構造変化において保存され、周期的に配列することによりR構造が形成されている。この事実から、16配位多面体はR構造の基本構造単位であることを提案している。しかし

本成果からは、侵入型 16 配位多面体対あるいは 12 配位多面体が、基本構造単位である可能性を排除することはできない。

第五章「Mn-Si 合金における  $\beta$ -Mn 構造からの  $\alpha$ -Mn および R 構造の形成」では、16 配位多面体が基本構造単位の一つであることを決定するため、Mn-Si 合金の ( $\beta$ -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn + R) 共析反応に注目し、出発状態を bcc 構造ではなく、 $\beta$ -Mn 構造とした ( $\beta$ -Mn $\rightarrow\alpha$ -Mn) および ( $\beta$ -Mn $\rightarrow$ R) 構造変化での結晶学的特徴を調べている。得られた結果から、両構造変化は、基本的に、 $\beta$ -Mn 構造中の侵入型 14 配位多面体対から  $\alpha$ -Mn 構造の侵入型 16 配位多面体対への変換として理解されることを指摘している。特に注目すべき点は、 $\alpha$ -Mn 構造への変化において、 $\beta$ -Mn 母相中に、まず侵入型 16 配位多面体対の一方の多面体が出現すること、両構造変化での  $\beta$ -Mn 構造の侵入型 14 配位多面体対が異なることである。すなわち  $\beta$ -Mn 母相に出現した 16 配位多面体は、構造変化において 16 配位多面体対へと変化し、さらに周期的に配列することにより  $\alpha$ -Mn 構造を形成している。この事実は、16 配位多面体が配位多面体構造の基本構造単位の一つであることを示している。また 16 配位多面体の殻に含まれる 12 個の原子の間に、軌道混成が生じている可能性も指摘している。一方、 $\beta$ -Mn 構造の 14 配位多面体に関しては、その任意性から、基本構造単位として同定できないと結論している。

第六章「総括」では、本論文の内容を総括している。

以上要約すると、本博士論文では、金属・合金に存在する配位多面体構造に注目し、これら構造が原子クラスターの周期的配列から成る、原子クラスター構造としての可能性を検討するため、14 あるいは 16 配位多面体を含む配位多面体構造を対象に、その基本構造単位の同定を行っている。その結果、14 配位多面体は、歪んだ bcc 構造の局所構造として同定されること、一方、16 配位多面体は基本構造単位の一つであることを明らかにしている。このことは、金属・合金の結晶構造中に、16 配位多面体を基本構造単位とする、配位多面体構造群の存在を示している。これらの成果は、固体物理分野の中で、特に、固体の結晶構造および構造依存の物性のより深い理解に寄与することが期待され、さらに金属ガラスの局所構造として、16 配位多面体が見出されているという事実から、工学的な貢献も予想される。よって本博士論文は、博士(工学)の学位として価値あるものと認める。

2011 年 2 月

(審査員)

主査 早稲田大学教授 工学博士(東京工業大学) 小山泰正

早稲田大学教授	工学博士（東京大学）	伊藤公久
早稲田大学教授	理学博士（早稲田大学）	山中由也
早稲田大学教授	博士（工学）（早稲田大学）	山本知之