Al-Cu-TM (TM=遷移金属)系準結晶

蔡 安邦* 井上明久** 増本 健***

1. はじめに

1984年秋、融体から急冷凝固した Al-14原子%Mn 合金中に結晶相とは異なる新しい相が生成することが Shechtman ら⁽¹⁾によって発見された。この相は従来の結晶学の概念では全く理解できない5回対称性をもつ正20面体構造を有しており、この相の出現は物質科学の世界に大きな衝撃を与えた。これまで、固体の構造は原子が無秩序に配列した非晶質相と単位胞が周期的に配列している結晶の2種類に分けられていたが、この発見によって、これまでは存在しえないと思われていた5回対称を有する相を説明すべく“準結晶”と呼ばれる新しい概念が導入されることになった⁽²⁾。準結晶の概念や幾何学的特徴および今日までの研究経緯についてはすでに幾つかの解説⁽³⁾⁻⁽⁵⁾があるため、本稿では割愛する。

準結晶は今日までに、Al-TM (TM=V, Cr, Mn), Al-Mg-Zn, Al-Mg-Cu, Al-Li-Cu などの数少ない合金系で非平衡相として見出されている。しかし、これらの合金系では、準結晶の粒径が小さく、しかも多くの場合第2相が混在しているために、準結晶単相の物性の詳細については不明な点が多い。したがって、大きな粒径を持ち、内部欠陥の少ない準結晶単相合金の出現が望まれている。

最近、筆者らは、融体から急冷凝固した Al-Cu-TM (TM=Cr, Mn, Fe, Ru)系3元合金において準結晶単相が生成し⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、しかもこれらの粒径は5~30 μm もの大きさを有していることを見出した。さらに、Al-Cu-TM

(TM=Fe, Ru, Os)系合金では通常の凝固法によっても準結晶が安定相として生成することも発見した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このような安定な準結晶の出現は準結晶の生成機構や物性を解明する上に極めて重要である。さらに本系には強磁性 Fe 元素が多量に含まれており、準結晶の磁性の観点からも興味が持たれる。また、上記した M 元素より族番号が小さい V を含む Al-Cu-V 系⁽¹¹⁾では、液体急冷により非晶質相が得られ、その後の加熱により準結晶に変態することが明らかになった。このように、一連の Al-Cu-TM 系3元合金は多くの遷移金属(TM)において準結晶が生成する極めてユニークな合金であり、このような一連の合金系で準結晶が生成する例は他になく、準結晶の生成、構造、諸物性を研究する上に最も好都合な系の一つとみなされ、急速に多くの研究者の研究対象合金になっている。本稿では、これらの新しい合金系における安定な準結晶の生成、成長形態、組織、物性について現在までに得られている研究結果を紹介する。

2. 液体急冷法による Al-Cu-TM 系準結晶の生成

液体急冷した Al₆₅Cu₂₀TM₁₅ (TM=Cr, Mn, Fe, Ru) 合金に単相の準結晶が生成する⁽⁶⁾⁻⁽¹¹⁾。一例として、液体急冷による Al₆₅Cu₂₀Ru₁₅ 準結晶の透過電子顕微鏡明視野像と電子回折図形を図1に示す。電子回折図形には20面体構造を特徴づける5回、3回、2回対称の回折斑点が現れている。また、明視野像には粒内のある場所から核発生、成長したと思われる放射状の内部欠陥コントラストが見られるが、粒界に第2相の存在は認められず、これらの合金は20面体構造の準結晶単相となっていると言える。これらの準結晶の粒径は約5~20 μm であり、従来の Al-TM 系の準結晶の最も大きい粒径に比べて約20倍も大きい。このことは本合金に生成する準結晶の成長速度がはるかに大きいことを示している。また、Al-Fe 系2元合金では液体急冷試料の一部分に正十角形構造をもつ2次元の準結晶が生成することが報告⁽¹²⁾されているが、20面体構造をもつ3次元準結晶の生成は見出されていない。従って、Alを20原子%Cuで置換することにより、初めて大きな粒径をもつ準結晶が生成すると見なすことができ、Cuは20面体準結晶相の核生成、成長の促進効果を持っていると考えられる。大

* 東北大学大学院生

** 東北大学助教授；金属材料研究所

*** 東北大学教授；金属材料研究所
Quasicrystals in Al-Cu-TM (TM=Transition Metal) Systems; An-Pang Tsai*, Akihisa Inoue**, Tsuyoshi Masumoto*** (*Graduate Student, Tohoku Univ., Sendai. **,***Institute for Material Research, Tohoku Univ., Sendai)

Keywords: stable quasicrystal, icosahedral structure, pentagonal dodecahedron, five-fold symmetry, aluminum-copper-iron alloys, aluminum-copper-ruthenium alloys, aluminum-copper-osmium alloys, amorphous-quasicrystalline transition, liquid quenching

1989年1月19日受理

図1 液体急冷した $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ 準結晶合金の明視野像(a)および電子回折図形(b)-(d)。

部分の準結晶は化学量論的組成を持っており、準結晶単相の生成はある特定な組成近傍のみに限られる。たとえば、Al 基 2 元系準結晶では22.5原子% Mn, 15原子% Cr ではば単相の準結晶が生成することが知られている⁽³⁾。これに対して、3 元系の場合には、単相に近い準結晶の生成は第3の置換元素の種類に応じてある程度の組成範囲を持つようになる。図2は液体急冷した Al-Cu-TM (TM=Cr, Mn, Fe, Ru) 系 3 元合金の準結晶の単相形成領域を示している。単相の準結晶が生成する組成域はいずれの系においても $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ 組成を中心として広がっている。この単相形成領域の広がりには TM 元素によってやや異なっている。また、Al-Cu-Mn と Al-Cu-Fe 系では図中の破線に囲まれた組成域以外では準結晶の体積分率は急速に減少する。これに対して、Al-Cu-Cr と Al-Cu-Ru 系では $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ からはずれた相当に広い組成域でも準結晶の体積分率は減少しない。たとえば、 $\text{Al}_{85-x}\text{Cu}_x\text{Ru}_{15}$ では $x=0\sim 20$ 原子% の広い組成域

図2 液体急冷による Al-Cu-TM (TM=Cr, Mn, Fe, Ru) 系準結晶の生成範囲。

で80%以上の体積が準結晶で占められる。また、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ を中心とした組成域のほかに $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Cr}_{15}$ 域においても単相の準結晶が生成する。このように Al-Cu-TM 系 3 元合金における準結晶単相の生成範囲は Al-TM 系 2 元合金の準結晶単相の生成範囲とは連続しておらず、異種の準結晶相であると思われる。

次に、液体急冷によって得られた Al-Cu-TM 系準結晶単相の加熱による相変化を述べる。図3は $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Cr, Mn, Fe, Ru) 準結晶の示差走査熱量 (DSC) 曲線を示す。Al-Cu-Mn 系準結晶では800 K 近傍に結晶への変態による発熱ピーク (0.69 kJ/mol) が現れている。これに対して、他の3つの準結晶では結晶化による発熱ピークは見られず、融解による吸熱ピークのみが $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ では約1100 K に、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ では約1135 K に、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ では約1160 K に見られる。このことは液体急冷により生成した準結晶は融解するまで加熱しても20面体構造を保持することを示している。

図3 液体急冷した $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Cr, Mn, Fe, Ru) 準結晶の示差比熱曲線。

3. 非晶質相からの準結晶の生成とその変態挙動

これまで融液からの急速凝固により得られた Al-Cu-TM (TM=Cr, Mn, Fe, Ru, Os) 系準結晶について述べてきた。周期律表において TM 元素が Cr より左側に位置する V を含む Al-Cu-V 系では、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{V}_{15}$ 組成では単相の準結晶が得られないが、広い組成域で非晶質相が生成する。ところが、 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相を焼なましすることによって、ほぼ単相の準結晶が生成する⁽¹¹⁾。 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相合金の DSC 曲線には710 K 近傍に非晶質相から準結晶相への変態に対応する発熱反応が見られ、さらに温度を上昇させると、準結晶の融解に対応する吸熱ピークが約830 K に現れる。これは非晶質相から生成した準結晶が融点まで安定であることを示している。また、この非晶質合金を融点直下の820 K で300 s 焼きなましした相は準結晶として同定でき、ほぼ単相である。しかしながら $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金の冷却速度を減少

した場合多量の Al_2Cu 化合物が共存し、準結晶単相は得られなかった。 Al_2Cu と混在して生成する準結晶の格子定数は冷却速度の減少に伴い増大する。これは、冷却速度の減少に伴い多量の Cu 原子が Al_2Cu 相として析出し、準結晶の組成が Al-V 系 2 元合金に近づくためであると考えられる。図 4 は準結晶の生成過程を表す時間-温度-変態(TTT)の模式図を示している。冷却速度が大きい曲線(a)の場合には、結晶相は生成せず、非晶質単相になる。これを恒温焼きなましあるいは通常の昇温速度で連続加熱を行なった場合には準結晶単相が生成することになる。冷却速度が(a)に比べてわずかに小さい(b)曲線の場合には、準結晶と Al_2Cu の混在相となり、さらに冷却速度が減少した(d)曲線の場合には準結晶は

図 4 ロールの直線速度 52 m/s (a), 31 m/s (b), 21 m/s (c) で急冷および通常の凝固法(d), 恒温焼なまし(e)および加熱(f)による $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相および準結晶の生成の模式図。

現れず、 Al_2Cu と Al_3V の混在相となる。通常に凝固した $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金が主に Al_2Cu と Al_3V よりなり、Al 相や 3 元化合物を含んでいないこと、およびこの合金が Al_2Cu や Al_3V の融点より低い温度 (820 K) で融解することなどから、 Al_2Cu と Al_3V との間に共晶反応が存在すると推察される。このような共晶組成の近傍で、しかも高 Cu 組成に位置した合金では、冷却速度が大きい場合には非晶質合金が生成し、一方、小さな冷却速度では Al_2Cu が初晶として晶出することが予想される。

核発生、成長型の変態を示す非晶質相から準結晶への変化に対して式(1)で表される Johnson-Mehl-Avrami 式が適用できる⁽¹⁹⁾。

$$\ln[\ln(1/(1-x))] = \ln(k) + (n) \ln(t) \quad (1)$$

ここで、 x は時間 t での変態分率、 k は速度定数、 n は Avrami 指数である。この式に基づいて求めた n 値は結晶化温度の直下の温度域では約 1.7~2.0 である⁽¹⁹⁾。従来、非晶質相から結晶相への変態の場合の n の値はおよそ 3 になることが報告されており、非晶質相から準結晶への相変態での n 値の方が小さい。従来報告されている唯一の例である $\text{Pd}_{60}\text{U}_{20}\text{Si}_{20}$ ⁽²⁰⁾ における準結晶への相変態においてもほぼ同じ値(1.8)が得られていることから、小さな n 値は非晶質相から準結晶への相変態の特徴であると思われる。図 5 の透過電顕写真は $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相の 630 K での焼なまし時間に伴う組織変化を示している。変態の初期からほぼ同一粒径の準結晶が非晶質相中に均一に析出している。変態終了後での粒径は約 0.5 μm 程度であり、粒界には第 2 相は認められない。また、析出粒子から得た電子回折図形は常

図 5 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質合金の 630 K での焼なまし時間に伴う組織の変化。

に20面体相構造として同定できることから、恒温焼なましによって単相の準結晶が生成すると言える。液体急冷した $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相および640 Kでの焼なましにより得た準結晶のエネルギー分散型X線強度比から得たAl, Cu, V元素の濃度分析結果では、非晶質相および準結晶の粒内と粒界はそれぞれほぼ同じ組成となっており⁽¹⁹⁾、準結晶への相変態は成分の再分配を伴わずに起きることを示している。長距離にわたる原子の拡散を起こさないあるいは組成の再配列を伴わない結晶化はpolymorphic結晶化と呼ばれ、この場合には結晶成長は界面で律速される。また、この型の変態では、結晶粒の成長は時間に対して直線的に変化する。Turnbullはpolymorphic型の相変態での結晶の成長速度(u)が式(2)で表されることを示した⁽¹⁹⁾。

$$u = \lambda v [\exp(-\Delta G_a/kT)][1 - \exp(-\Delta G_v/kT)] \quad (2)$$

λ は界面の幅、 v は原子の振動数、 ΔG_v は2つの相の自由エネルギーの差、 ΔG_a は原子が母相から新相へ移る時の活性化エネルギーである。非晶質相の結晶化は常に大きな過冷却度を必要とするため、 $\Delta G_v \gg kT$ となり、 $\exp(-\Delta G_v/kT)$ は零と見なせる。したがって式(2)は次のようになる。

$$u = \lambda v [\exp(-\Delta G_a/kT)] \quad (3)$$

図6は準結晶への変態温度直下の温度域での非晶質相中に現れた準結晶の最大粒径の焼なまし時間による変化を示している。準結晶の粒子径は焼なまし時間に対してほぼ直線的に増大し、その成長速度は温度上昇に伴い、660 Kでの 0.1×10^{-9} m/s から 690 Kでの 1.33×10^{-9} m/s に大きくなる。変態挙動のこれらの特徴から本合金での非晶質相から準結晶相への変態はpolymorphic型であると結論できる。この相変態においては成長速度の温度変化をArrheniusプロットすることにより、成長の活性化エネルギー ΔG_a を算出することができる。本合金での ΔG_a は約 4.2×10^{-19} J (2.6 eV) である。一方、Kissingerプロットによって求められた結晶化全過程の

活性化エネルギーは約 4.0×10^{-19} J (2.5 eV) である。この2つの活性化エネルギーはほぼ同じ値となっており、非晶質相から準結晶への相変態が成長過程に大きく律速されることを示している。

4. 安定な準結晶の生成とその成長形態

今日まで報告された殆どすべての準結晶は、非晶質合金と同じように液体急冷によって作製された準安定相である。これまでの唯一の例外として、1955年に報告されていたAl-Li-Cu系3元合金の平衡状態図⁽¹⁴⁾の中で、 $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Cu}$ 相が20面体構造を有する準結晶であることが確認され⁽¹⁵⁾、安定相としても準結晶が存在することが知られていた。その後筆者らは、前述したように、Al-Cu-TM系3元合金の中で $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Cr, Fe, Ru) 準結晶が熱的に極めて安定であることを見出した。これらの結果はAl-Cu-TM (TM=Cr, Fe, Ru) 系準結晶が液体からの通常の凝固法によっても生成する可能性を示唆している。この予想に基づいて研究を行なった結果、アーク溶解したままの $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ および $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$ 合金に20面体準結晶相の存在を確認した。一方、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金には大量の結晶相が混在しているために確認ができなかったが、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$ には準結晶が存在することを見出した。上記3つの合金のX線回折ピークの大部分は20面体相として同定でき⁽¹⁶⁾、しかもピーク位置から求めた格子定数は急速凝固して得た20面体相とほぼ同じであった。また、電子線回折によっても20面体構造相に特有の対称性を示す図形が得られており、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Fe, Ru, Os) 準結晶は熱力学的に安定な相として存在していることを示唆している。

次に、このような安定な準結晶の成長形態について述べる。ここでは $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶を用いて行なった成長形態の研究結果に基づいて説明しよう。図7(a)はアーク溶解後水冷銅鋳型上で凝固した $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 鋳塊を軽く粉砕した破片から得た走査型電子顕微鏡写真である。破面には結晶対称性をもつ物質では生成しない5角形の面からなる12面体が見られ、その寸法は約33 μm 径の大きさである。5角形の各面は約63°となっており、ほぼ正12面体の形状を有している。図7(b)は $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金の融点よりわずかに低い温度(0.98 T_m) で172.8 ks 焼なまし後の破碎試料から得た準結晶を示している。5角12面体の直径は約0.2 mm の大きさに成長している。これらの5角12面体から5回対称性を理解することは容易であるが、この12面体の成長形態と20面体構造との関係については次のように考えることができる⁽¹⁷⁾。図8(a)は正12面体と正20面体の相貫体を示しており、正12面体の12枚の5角面の面心あるいは正20面体の12個の頂点をそれぞれ裏側のものと

図6 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質合金の各温度域での準結晶の最大粒径の焼なまし時間による変化。

図7 アーク溶解(a)および1118 Kで1728.8 ks 焼なまし(b)を行なった $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶の走査電顕写真.

図8 正12面体および正20面体の相貫体(a)および準結晶成長過程の模式図(b).

結ぶ6本のベクトルは5回対称軸に相当する. 図8(a)中の A_5 と A_3 はそれぞれ5回と3回の各対称軸を表わしており, 図8(b), (c), (d)には準結晶の成長過程を表わしている. 図8(a)は正12面体と正20面体を含んでいる多面体である. この多面体において, A_3 方向が優先的に成長する場合には, 成長速度の大きい3角面は徐々に小さくなり, 最後に消失し, 成長速度の小さい5角面で囲まれるようになる. この場合には, 準結晶は5

角12面体の形態をとる. これと全く逆の場合には A_5 方向に沿って優先成長するため, 正20面体の形態をとると推察される.

最近, Ingersent と Steinhardt⁽¹⁸⁾は Wulff のモデルを用いて, 表面自由エネルギーの観点から安定な準結晶の平衡形態が5角12面体として存在できる可能性を指摘している. 物質の平衡形態は表面自由エネルギーの計算により予測することができる. Wulff の構築模型では, $T=0$ K において, 20面体の表面自由エネルギー $\gamma(n)$ は次式で表される.

$$\gamma(n) = \sum_{\mu} g^{(\mu)} |n \cdot A_{\alpha}^{(\mu)}| \quad (4)$$

n は表面あるいはファセット面に垂直な方位, A_{α} は結合方位に起因するもの, μ は20面体点群対称の記号, $g^{(\mu)}$ が原子の相互作用に依存する定数をそれぞれ表している. 原子の引力相互作用をもつ場合には $g^{(\mu)}$ は正となる. この場合には, 多面体において, 中心からすべての尖った部分へのベクトルに垂直なファセットが必ず生成するため12面体は生成し得ない. Ingersent と Steinhardt はこのモデルを修正し, 原子の相互作用因子 $g^{(\mu)}$ は正のみでなく, 正と負が混合している場合について考えた. この場合の原子の相互作用には斥力と引力が混在することになる. 図9は平衡形態の $g^{(\mu)}$ による変化を示している. $g^{(\mu)}$ が完全に正の場合には, 平衡形態は図9(a)に示す形態を取り, また, $g^{(\mu)}=0$ の場合には図9(b)の形態となり, さらに負の項が増大して行く場合には図9(c)~(e)のような形態になり, 最後に12面体の形態となる.

図9 結合の斥力および引力の相互作用による準結晶の平衡形態の変化.

5. Al-Cu-TM 系準結晶の構造

今日までに見出された準結晶は基本構造と成長形態に基づいて2種に分類されている. 一つは Al-TM 型準結晶相であり, Al-Mn, Al-Cr-Ru, Al-Si-TM などはこのタ

イブに属する。他の一つは PSD 型⁽²¹⁾(p 電子, s 電子, d 電子元素からなるもの)の準結晶相であり, Al-Mg-Zn, Al-Mg-Cu, Al-Li-Cu 系などはこのタイプに属する。図10は準結晶を構成する2種類の基本クラスタを示している⁽²²⁾⁽²³⁾。Al-TM 型準結晶の構造は図10(a)に示した Mackay 20面体クラスタからなるのに対して, PSD 型の準結晶の構造は図10(b)に示した菱形30面体クラスタからなると指摘されている。また, Al-TM 型に属する Al-Mn 準結晶では5角形の12面体が観察されており, 一方, PSD 型の Al-Li-Cu では菱形30面体の凝固形態が現れている。このように, 異なる凝固形態はそれぞれの基本構造の違いによる優先成長方向の差異を反映していると推察される。この2種類の準結晶における a_R/a 値が Al-TM 型では約1.65, PSD 型では約1.75となることが示されている⁽²⁴⁾。 a_R は Elser⁽²²⁾により定義した準結晶を構築する菱面体の稜の長さであり, 通常 $a_R = \pi\tau^3/Q_{(100000)}$ となっており, 準結晶の格子定数に対応すると見なされている。また, a は Goldschmidt 原子直径の平均値を表している。図11は種々の準結晶合金における a_R と a の関係を示しており, Al-TM 型準結晶と PSD 型準結晶ははっきりと区別し得る2つのグループに分れている。図11に示しているように Al-Cu-TM 系の準結晶は Al-TM 型準結晶に属しており, 本準結晶の

成長形態が Al-Si-Mn 系で表面のファセットから推察されている5角12面体を持ち⁽⁴⁸⁾, PSD 型の成長形態である菱形30面体と異なっていることと一致している。高分解能透過電顕観察によると融点直下で焼なました安定な $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶は現在まで見出された準結晶の中で最も高い規則性を有し, しかも通常の準結晶合金で常に見られた位相ひずみによる格子面のずれが殆ど存在しない高い準結晶性を有していることが明らかにされている⁽²⁵⁾。図12に1118 K で172.8 ks(48 h) 焼なました $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶の5回対称軸から得た高分解能電顕写真(a)(b), 制限視野電子回折図形(c)および菊池パターン(d)を示している。5回対称軸から見た原子の配列状態に対応する像では, 原子の位置に対応する明るい斑点が写真全体に均一に分布し, しかも斑点の明瞭なずれは見られず, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 合金での良好な準周期構造の生成を示している。電子回折図形には明瞭な回折斑点が現れており, 位相ひずみによる回折斑点のずれは見られない。(d)には明瞭な菊池バンドが見られる外に高い散乱角に対応するバンドが出現しており, 準結晶中の構成原子が長範囲に渡って準周期性を保った状態で配列していることを示唆している。菊池バンドの幅の比は約1:1.6:2.6となっており, これは準結晶の格子面が黄金比 τ で積層していることを示している。電子回折図形や収束電子回折図形から得られた Al-Cu-Fe 準結晶の構造の特徴は高分解能電顕写真の結果とも一致している。ところで, 安定な Al-Cu-Fe 準結晶においても, 液体急冷によって作製された場合には位相ひずみなどの欠陥が大量に導入される。しかし, このひずみはその後の焼なましにより大きく減少させることができる。この現象は Al-

図10 準結晶を構築する Mackay 20面体(a)および菱形30面体(b)。

図11 準結晶の格子定数 a_R と構成原子の平均半径 a との関係図。
(▲) Al-Cu-TM, (●) Al-TM, (○) Al-Li-(Cu, Au, Zn), (△) Al-Mg-(Cu, Zn, Ag)。

図12 1118 K で172.8 ks 焼なましを行なった $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶の高分解能電顕写真(a)(b), 電子線回折図形(c)および菊池パターン(d)(平賀による)。

Cu-Ru および Al-Cu-Os の安定な準結晶においても確認されている⁽²⁶⁾。立方晶の中に単純立方、面心立方および体心立方構造があるように準結晶の中にもさまざまな構造が考えられる。液体急冷法で作られた Al-Mn 準結晶は 6 次元空間の単純立方構造で回折パターンは説明できるが安定な Al-Cu-Fe 準結晶の電子回折図形は 6 次元空間の体心立方構造の消滅則をもっている。この $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Fe, Ru, Os) 合金は新しいタイプの準結晶として注目されている⁽²⁷⁾。

準結晶の構造の基本単位が非晶質相と準結晶との間で類似していることが Nelson らによって指摘された⁽²⁸⁾。また、松原らは液体急冷した $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質合金を低温で長時間焼なましを行ない、その構造変化を X 線回折で調べている⁽²⁹⁾。透過電顕観察では著しい変化が認められないが、X 線回折図形では焼なましによって非晶質相の主ピークの分裂が観察されると共にピークの強度が非晶質から準結晶まで連続的に変化する。図13に液体急冷したままの非晶質相と 800 K で 300 s の焼なましによって得た準結晶相の動径分布関数を示している。ほぼ 0.6 nm までの範囲内では非晶質相と準結晶相との間に大きな差は認められない。これは非晶質相中に準結晶構造と類似した短範囲規則性が存在していることを示唆しており、Nelson の予測と一致している。また、これらの非晶質相や準結晶の原子間距離や配位数が短範囲的に 20 面体構造で配位した $\alpha\text{Al}_7\text{V}$ 化合物相⁽³⁰⁾と類似していることが見出されており、非晶質相中に多数の 20 面体クラスターが存在することと関連あると考えられている。

図13 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 非晶質相(実線)および準結晶相(破線)の動径分布関数。

6. Al-Cu-TM 系での準結晶の生因と構造安定性

通常、合金の結晶構造は電気陰性度、原子径やバンド構造によって支配されている。短範囲の局部構造や規則性に対しては電気陰性度と原子径が大きな影響を持って

いるが、長距離にある原子の影響を考える場合にはエネルギーバンドも考慮に入れる必要がある。特に金属では伝導電子は局在しにくいいため、エネルギーバンドに基づく考察が重要となる。本節では、このような合金の構造安定性を支配する因子に着目して、Al-Cu-TM 系における準結晶の生因と構造安定性について考える。

金属の電気陰性度の差が大きい場合には、電気陰性度は合金の構造安定性に影響をもたらすが、その差が小さい場合にはこの因子は無視できる。この点に関して、Bancel と Heiney は電気陰性度の差が小さい Al-TM 2 元準結晶ではその影響を無視できると指摘している⁽³⁵⁾。そこで、ここではエネルギーバンドと原子寸法因子の影響について述べよう。

Hume-Rothery によれば、いくつかの貴金属基 2 元合金の結晶構造は価電子濃度によって決定されているという経験則が存在する⁽³⁶⁾。ここで、価電子濃度は 1 原子当たりの伝導電子の数であり、通常 e/a で表わされる。Jones は Hume-Rothery の経験則を電子論の立場、すなわちフェルミ球とブリルアンゾーンの相互作用に基づいて解釈し⁽³⁷⁾、また、Smith と Ashcroft は擬ポテンシャルの計算から最大のバンドギャップがフェルミ面近傍に位置するポテンシャル状態で 20 面体構造の安定性が高まることを示している⁽³⁸⁾。さらに、Bancel と Heiney は準結晶の逆格子のピーク位置 ($K=30 \text{ nm}^{-1}$) から、 $e/a=1.74$ の組成において最大のバンドギャップがフェルミ面に近づき、20 面体構造が安定になることを示した⁽³⁵⁾。Schurer らは、Raynor の計算⁽⁴¹⁾に基づいて、Al-Si-Cr 合金では $e/a=1.73$ の組成近傍で単相の準結晶が生成することを明らかにしている⁽³⁹⁾。Raynor は Pauling の提案⁽⁴⁰⁾に基づき Cr, Mn, Fe, Co, Ni 各遷移金属の価電子濃度をそれぞれ $-4.66, -3.66, -2.66, -1.71, -0.61$ と見積り、これらの値を用いて Al-TM および Al-Cu-TM 系の幾つかの化合物について価電子濃度を計算し、 e/a が 2.05 と 1.85 の組成近傍に化合物の高い生成傾向が存在することを指摘している⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。また、Al-TM 合金における Al の sp 電子の遷移金属への転移が観測されている⁽⁵⁰⁾。したがって Al-TM 準結晶の価電子濃度の計算は上述の値を用いることができると考えられる。

最近、筆者らはこの値を用いて実際に準結晶が生成する Al-Cu-Cr, Al-Ge-Cr および Al-Si-Cr 系合金における準結晶の生成と構造安定性を検討した⁽¹³⁾。図14は液体急冷した Al-Cr-M (M=Cu, Ge, Si) 合金の結晶化温度 (T_x) と価電子濃度との関係を示している。Al-Cu-Cr 系の準結晶は $e/a=1.6\sim 1.8$ の範囲内で生成し、Al-Si-Cr と Al-Ge-Cr 系準結晶は $e/a=1.6\sim 2.2$ の広い範囲内で生成する。図に見るように、明らかに T_x は価電子濃度の増加に伴い低下する傾向が認められる。図14に示すように、準結晶単相の生成範囲は $e/a=1.6\sim 1.8$ であり、 $e/a>1.8$ では単相の準結晶は得られず、さらに $e/a>2.0$

図14 Al-Cr-M (M=Cu, Ge, Si)系非晶質相および準結晶の結晶化温度(T_x)と価電子濃度(e/a)との相関。

の場合には非晶質相が生成する。単相の準結晶に限られた e/a の範囲内でのみ生成することはエネルギーバンドが準結晶や非晶質相の生成に影響を及ぼす重要な因子であることを示唆している。一方、 T_x の原子寸法因子(λ_r)への依存性は認められず、単相の準結晶は大体0.06～0.1の範囲内に生成する⁽⁴³⁾。たとえば、Al-TM 系 2 元準結晶合金の場合について考えてみる。原子寸法因子 λ_r は次の式で示される。

$$\lambda_r = C |\Delta v_{TM}/v_{Al}| \quad (5)$$

C は TM 元素の濃度、 $\Delta v_{TM}/v_{Al} = (r_{TM}/r_{Al})^3 - 1$ 、 r_{TM} および r_{Al} はそれぞれ TM と Al の原子半径である。図15は Al-TM 型および PSD (Frank-Kasper) 型準結晶の原子寸法因子(λ_r)と価電子濃度(e/a)の関係を示している。PSD 型準結晶は、Villars らが指摘しているように、 $e/a = 2.0 \sim 2.2$ の近傍に生成する⁽²¹⁾。これに対して、Al-Cu-TM 型準結晶は $e/a = 1.6 \sim 1.8$ の近傍で生成する。このような準結晶の生成域の e/a の違いは、5 節で述べたように、構造の違いに対応していると考えられる。ま

図15 Al-TM 型および PSD 型準結晶の原子寸法因子(λ_r)と価電子濃度(e/a)における生成領域。

- 1: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$, 2: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$,
- 3: $\text{Al}_{65}\text{Ge}_{15}\text{Cr}_{20}$, 4: $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$,
- 5: $\text{Al}_{62}\text{Cr}_{19}\text{Si}_{19}$, 6: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$,
- 7: $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Cr}_{15}$, 8: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$,
- 9: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$, 10: $\text{Al}_{76}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6$,
- 11: $\text{Al}_{85}\text{Cr}_{15}$, 12: $\text{Al}_{51}\text{Li}_{32}\text{Zn}_{17}$,
- 13: $\text{Al}_6\text{Li}_3\text{Au}$, 14: $\text{Al}_5\text{Li}_3\text{Cu}$.

た、Al-Cu-TM 系でも、単相の準結晶は $1.6 \sim 1.8$ の e/a , $0.05 \sim 0.1$ の λ_r の範囲内で生成する。黒丸で示す Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru および Al-Cu-Os 系の安定な準結晶において、Fe, Ru および Os は同じ族番号に属し、互いに類似した外殻電子構造を有している。Ru および Os の価電子数が Fe と同じであると考えるとき、安定な準結晶の e/a 値は約 1.75 となる。以上のように、準結晶の生成は e/a によって支配されと考えられるが、 λ_r の値も重要であり、ある範囲内で安定性の高い単相の準結晶が得られるといえる。

Nagel と Tauc は、自由電子近似状態で $2k_F = K_p$ の条件が満たされている場合には、電子系のエネルギーが減少し、非晶質相が安定化することを提唱している⁽⁴⁴⁾。ここで k_F と K_p はそれぞれ逆空間におけるフェルミ球の半径および非晶質のブロードなピークに対応する波数ベクトルである。一部の非晶質合金において、 $E = E_F$ 近傍において状態密度 $D(E)$ が極小(pseudo gap)を示し、相の安定性が高まることが報告されている⁽⁴⁵⁾。最近の研究は、他の多くの非晶質合金ではこのような状況が必ずしも実現されていない。従って、この(pseudo gap)は超急冷法で非晶質相が得られるための必要条件ではないが非晶質相を安定化させる要因にはなると考えられている。そこで、ここでは k_F および K_p を用いて準結晶の安定性について考えてみる。準結晶の最強ピークである(100000)と(110000)は非晶質相の主ピークに対応しており、従って、準結晶の(100000)と(110000)から K_p を求め、 k_F は価電子濃度および密度より算出できる。図16にこうして求めた $K_p/2k_F$ と e/a との相関性を示す⁽⁴⁹⁾。液体急冷した場合には若干ばらついているが全体では e/a が $1.7 \sim 1.8$ の間で $2k_F = K_p$ となり、特に安定な準結晶の場合では著しい。これは正に上述の Hume Rothery-Jones の経験則である。 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ の実際の低温比熱および電気抵抗の測定においても、このような傾向が認められている⁽⁵¹⁾。図16の結果は安定な

図16 準結晶の $K_p/2k_F$ と価電子濃度(e/a)との相関。

- 1: $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$, 2: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$,
- 3: $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Cr}_{15}$, 4: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$,
- 5: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, 6: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ru}_{15}$,
- 7: $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Os}_{15}$.

準結晶の生成がフェルミ球とブリルアン・ゾーンの相互作用($e/a=1.75$)によることを裏付けている。したがって、Al-Cu-TM 系の安定な準結晶では大きなエネルギーギャップがフェルミエネルギーの近傍に存在することによって安定化が高められていると推論できる。

7. 磁 気 的 性 質

多くの準結晶は結晶粒が小さく、しかも多くの場合は第2相が粒界に存在している。そのために、準結晶単相の物性は構造ほど明らかにされていない。最近、Al-Cu-TM 系合金において大きな結晶粒をもつ準結晶単相が得られるよになり、その磁気的性質が調べられている。

Al 系準結晶の磁性は構造と関連づけて議論されている。磁気モーメントは準結晶と非晶質相ではほぼ同じ値を有しているが、結晶ではおよそその半分に減少する⁽⁴⁶⁾。また、Al-Mn 系準結晶の磁性は Mn を他の遷移金属で置換すると大きく変化する。例えば、Mn の有効磁気モーメントは Cr や Fe で Mn を置換した場合には増大するが、V で置換した場合には減少する⁽³²⁾⁽⁴⁶⁾。Al-Mn 系準結晶中の Mn は磁気モーメントを持ったサイトと持たないサイトがあることも指摘されている⁽³³⁾。ちなみに Mn を含む結晶質化合物における Mn の磁気モーメントは原子間の距離や配位数と関連している Pauling Valence で説明されている⁽⁴⁸⁾。同様に液体急冷した $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ 準結晶の 4.2 K での磁化は上に凸の曲線になり磁気モーメントをもっている。図17は $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Mn, Cr, Fe) 準結晶の磁化率の温度依存性を示している⁽³¹⁾。 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Mn}_{15}$ 準結晶は明らかに Curie-Weiss 型の温度依存性を示しているが、逆磁化率($1/\chi$)の温度依存性は直線関係を示さない。そこで温度に依存しない磁化率もあると仮定してキュリー定数を求め、その値から Mn と Fe の有効磁気モーメントを求めると、それぞれ 1.00 と $0.32 \mu_B$ となる。一方、Cr を含む準結晶では上述のような温度依存性を示さないで、局在磁気モーメントを持たないと言える。融点

図17 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Cr, Mn, Fe) 準結晶の磁化率の温度依存性。

直下で焼なました $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ 準結晶では、磁化は極めて小さく、しかも殆ど温度依存性を示さず、急冷状態とは大きく異なる。メスバウアー効果の測定においても急冷試料と焼なまし試料との間に差異が認められている⁽⁴⁷⁾。従って、この準結晶の原子配置が急冷状態と焼なまし状態とは異なっていると推察される。現在のところ Al-Cu-TM 系準結晶の磁性についての定量的データが少なく、また Al-Cu-TM 系準結晶の原子配列などの詳細な構造が解明されていないが、置換元素による磁性の変化と構造との関係に興味を持たれる。

最近、筆者らは Al-Ge-Mn および Al-Cu-Ge-Mn 系のほぼ単相の準結晶が室温においても相当に大きな保磁力(数100 kA/m)を持っていることを見出している⁽³⁴⁾。図18は $\text{Al}_{52.5}\text{Ge}_{22.5}\text{Mn}_{25}$, $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{25}\text{Mn}_{25}$ 準結晶の室温における磁化曲線を示しており、1.59 MA/m の印加による室温での磁化はそれぞれ 80×10^{-10} と 620×10^{-10} ($\text{H} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$) である。また、キュリー温度は前者の合金で 533 K、後者で 467 K と測定されている。この準結晶合金は室温で磁性を持つ初めての磁性材料としての可能性も示唆した点で注目され、準結晶磁性材料として今後の発展が期待される。

図18 $\text{Al}_{52.5}\text{Ge}_{22.5}\text{Mn}_{25}$ および $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{10}\text{Ge}_{25}\text{Mn}_{25}$ 準結晶の室温における磁化曲線。

8. お わ り に

これまで紹介したように、従来の結晶学では予想できなかった5回対称性を直視できる5角12面体の凝固形態をもつ安定な20面体構造準結晶が $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Fe, Ru, Os) において生成することおよび準安定な準結晶単相が液体急冷した $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{TM}_{15}$ (TM=Cr,

Mn)合金に生成することが見出された。これらの高い安定性と良好な単相性を利用して、これらの準結晶の成長形態、構造、磁性などの物性が明らかにされるとともに Al-Cu-TM 系準結晶の生因が電子濃度と密接に関係していることが示唆された。さらに、Al-Cu-Ge-Mn 系準結晶が室温において 260 kA/m の大きな保磁力をもつ磁性を示すことも見出され、初めての磁性準結晶が注目される。また Al-Cu-TM 系以外の合金系においても広範囲の組成で準結晶の生成が見出される可能性が残されており、新しい系の準結晶の探査が是非必要である。この新しい準結晶の発掘はこの分野の学問の発展に係わるばかりでなく、新材料としての期待を与えるものである。

最後に、東北大学選鉱製錬研究所 早稲田嘉夫教授、松原英一郎助手には X 線構造解析について、東北大学工学部 深道明教授および金属材料研究所 瀧岡教行助手には磁性について、東北大学金属材料研究所 平賀賢二教授には高分解能電顕観察について、それぞれご討論を頂いたことを付記し、厚く感謝する。

文 献

- (1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn: *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1984), 1951.
- (2) D. Levine and P. J. Steinhardt: *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 2477.
- (3) 小特集・準結晶の構造と物性：日本金属学会会報, **25**(1986), 99.
- (4) 竹内 伸, 木村 薫：固体物理, **23**(1988), 433.
- (5) 木村 薫, 竹内 伸：固体物理, **23**(1988), 689.
- (6) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**(1987), 1403.
- (7) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**(1988), 322.
- (8) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**(1989), 470.
- (9) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1505.
- (10) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1587.
- (11) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L1994.
- (12) K. K. Fung, C. Y. Yang, Y. O. Zhao, W. S. Zhan and B. G. Shen: *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1987), 2060.
- (13) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Phil. Mag.*, to be submitted.
- (14) H. K. Hardy and J. M. Silcock: *J. Inst. Met.*, **24**(1955-56), 423.
- (15) P. Sainfort, B. Dubost and A. Dubus: *C. R. Acad. Sci. Paris*, **10**(1985), 689.
- (16) P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens, A. I. Goldman and P. M. Horn: *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2422.
- (17) 蔡 安邦, 井上明久, 増本 健：Boundary, 9月号, (1988), 8.
- (18) K. Ingersent and P. J. Steinhardt: *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 2444.
- (19) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Acta Metall.*, **37**(1989), 1443.
- (20) S. J. Poon, A. J. Drehman and K. R. Lawless: *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1988), 2324.
- (21) P. Villars, J. C. Phillips and H. S. Chen: *Phys. Rev. Lett.*, **57**(1986), 3058.
- (22) V. Elser and C. L. Henley: *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2883.
- (23) C. L. Henley and V. Elser: *Phil. Mag.*, **B53**(1986), L59.
- (24) H. S. Chen, J. C. Phillips, P. Villars, A. R. Kortan and A. Inoue: *Phys. Rev. B.*, **35**(1987), 9326.
- (25) K. Hiraga, B. P. Zhang, M. Hirabayashi, A. Inoue and T. Masumoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L951.
- (26) 平賀賢二：私信。
- (27) S. Ebalard and F. Spaepen: *J. Mater. Res.*, **4**(1989), 39.
- (28) D. R. Nelson and B. I. Halperin: *Science*, **229**(1985), 223.
- (29) E. Matsubara, Y. Waseda, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Z. Natur.*, **43a**(1988), 505.
- (30) P. J. Brown: *Acta Cryst.*, **12**(1959), 905.
- (31) K. Fukamichi, T. Goto, H. Komatsu, H. Wakabayashi, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *J. Phys.*, **49**(1988), 239.
- (32) K. Kimura, H. Yamane, S. Takeuchi, K. Koga, T. Shimizu and H. Yasuoka: *Proc. MRS Inst. Meet. Advanced Materials, MRS*, (1988).
- (33) T. Goto, T. Sakakibara and K. Fukamichi: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**(1988), 1751.
- (34) A. P. Tsai, A. Inoue, T. Masumoto and N. Kataoka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L2252.
- (35) P. A. Bancel and P. A. Heiney: *Phys. Rev. B*, **33**(1988), 7919.
- (36) W. Hume-Rothery: *J. Inst. Met.*, **35**(1926), 295.
- (37) H. Jones: *Proc. Phys. Soc. London*, **49**(1937), 250.
- (38) A. P. Smith and N. W. Ashcroft: *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1988), 1365.
- (39) P. J. Schurer, R. D. Werkman and van der Woude: *Quasicrystalline Materials*, Ed. by C.H. Janot and J. M. Dubois, World Scientific, (1988), 75.
- (40) L. Pauling: *Phys. Rev.*, **54**(1938), 899.
- (41) G. V. Raynor: *Progress in Metal Physics*, **1**(1949), 1.
- (42) G. V. Raynor: *J. Inst. Met.*, **70**(1944), 531.
- (43) T. Egami and Y. Waseda: *J. Non-Cryst. Solids*, **64**(1984), 113.
- (44) S. R. Nagel and J. Tauc: *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 380.
- (45) P. Haussler, F. Baumann, J. Krieg, G. Indlekofer, P. Oelhafen and H. T. Guntherodt: *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 714.
- (46) K. Fukamichi and T. Goto: *Sci Rep RITU*, **A34**(1989), 267.
- (47) N. Kataoka, A. P. Tsai, A. Inoue T. Masumoto and Y. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**(1988), L1125.
- (48) N. Mori and T. Mitsui: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25**(1968), 82.
- (49) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), No.9.
- (50) A. Wanger, G. Brri and S. Steinemann: *Solid State Comm.*, **9**(1971), 1125.
- (51) J. L. Wong, K. M. Wong and S. J. Poon: *Phys. Rev. B*, **39**(1989), 8091.