

氏 名	横 山 嘉 彦
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	Al-Pd-Mn 系準結晶の機械的および磁氣的性質
指 導 教 官	東北大学教授 増本 健
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 増本 健 東北大学教授 平賀 賢二 東北大学教授 深道 和明 東北大学教授 井上 明久

論 文 内 容 要 旨

準結晶は発見されてからまだ9年しか経っていない新物質であり、しかもその構造は従来の結晶学の概念を覆すほどの数奇な秩序で構成される固体である。一方、自然界には数多く、そういった自己相似性を秩序に持つ構造(組織)が見られる。例えばアンモナイト等の巻貝のスロープの比が挙げられるが、このように非常に大きなものについてしかも主に生物がその対象の主体であった。ところが、準結晶の発見によって、自然界には原子レベルで、その配列の秩序として自己相似性を持つ物質が存在することが明らかになった。準結晶はそれまで結晶学で考えられてきた秩序化固体とは大きく異なり、単位胞を2種類以上有し、しかも周期性が一切存在しない。そればかりか、対称性が従来の結晶学では決して考えることの出来なかった5回対称を長範囲にわたって、しかも均質に得られることが非常に大きな特徴の一つである。このように、自然界では存在しなかった構造“準結晶構造”を人類は初めて、急速凝固法で人工的に得ることが出来た。当然のことながらこの準結晶は、発見当時から、結晶学者、物理学者、金属学者等の多くの分野の研究者の非常に興味ある研究対象として精力的に研究された。その結果、発見当初は何とも奇妙であった準結晶の原子構造の殆どのタイプについてほぼ明らかにされるに至った。このように、構造解析に関しては現在まで大きな進展があったと言える。一方、そのような準結晶の特異な構造を反映した物性に関しては、必ずしも多くの結果が得られていないのが現状である。強いて挙げるなら非常に高い電気比抵抗や硬くて脆いこと等が挙げられるが、それらがすぐに有益な特性につながるとは考え難い。しかも、これらの物性の殆どが粒界や欠陥を多く含む試料において測定されているために、より準結晶性の

良い試料で測定することが望まれる。

そこで、本論文では、物性の測定が充分可能な良質で粒界等の欠陥の無い準結晶試料を得て、準結晶特有の有用な物性を見出すことを第一の目的にして研究を行ったもので、全編7章よりなる。以下に得られた結果を各章ごとに要約する。

第1章では、準結晶の構造や生成合金系などの歴史的背景を踏まえて本研究の目的について述べた。

第2章では、本研究で行った様々な実験方法について述べた。

第3章では、準結晶の単粒塊化を目的として、準結晶の生成過程を正確に把握するため Al-Pd-Mn 系 3 元合金で幾つかの I 相を含む平衡状態図を作製し、I 相の生成、安定性および他相との相関係について調べた。Al-Pd-Mn 系 3 元合金の Al 側の液相面図や等温断面図から、高温で $Al_{11}Mn_4$ と AlPd が共晶関係にあり、大きな液相面の谷を形成していることがわかった。また、幾つかの等温断面図から I 相が他の多くの金属間化合物と平行関係にあることもわかった。一方、 $Al_{8.0-x}Pd_{2.0}Mn_x$ ($X: 0 \sim 16at. \%$)、および $Al_{7.0}Pd_{3.0-x}Mn_x$ ($X: 0 \sim 22at. \%$) 擬 2 元平衡状態図を作製した結果、I 相は初晶 β 相と液相との包晶反応によって生成することがわかった。また重要な点として、I + L の 2 相共存領域があることから、液相を制御して I 相を生成・育成することが可能であり、良質な単準結晶塊を得るのに適した合金系であることが挙げられる。Al-Pd-Mn 系 3 元状態図の Al 側の立体模型を作ると、I 相は AlPd (β) 相の化学量論組成のずれによって生じる局部構造と見なすことが出来る。実際に I + β の 2 相共存領域組成の合金を超急冷した結果、強度の強い回折を β 相の CsCl 構造に持つ疑似 5 回対称が見られ、近似結晶が生成した。このように、第 3 章では状態図的に I 相の生成過程を調べ、本合金の特徴を調べた結果、他の合金系よりも I + L の 2 相共存領域が大きく、単粒塊化に適していることがわかった。

第 4 章では、第 3 章で作製した Al-Pd-Mn 系平衡状態図を基に、単粒塊化の条件を検討し、ブリッジマン法およびチョクラスキー法で単準結晶塊の育成を行った。また、得られた単準結晶塊の準結晶性について調べ、育成後の後処理について検討した。 $Al_{8.0-x}Pd_{2.0}Mn_x$ ($X: 0 \sim 16at. \%$) 擬 2 元平衡状態図と等温断面図から $Al_{7.1.5}Pd_{2.0.5}Mn_{0.2}$ 合金組成では、凝固の開始から終了まで I 相のみが生成して固化することがわかり、この組成の発見によって、ブリッジマン法による単準結晶塊の育成が可能となり、種付ブリッジマン法で $8\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の大きさの単準結晶塊の育成に成功した。次に、より良質な単準結晶塊を育成するため、チョクラスキー法を用いて、I 相を平衡関係にある液相から直接生成することを試み、5 回数対称方向に最適条件で育成した結果、 cm オーダーの大きさの良質な単準結晶塊の育成に成功した。チョクラスキー法で育成した単準結晶塊の準結晶性を X 線回折法を用いて、その半値幅の実空間および補空間成分の依存性と引き上げ方位からの角度による依存性を求めた結果、それらの方位異方性が見られ、育成したままでは引き上げ方向と鉛直な 2 次元面的な領域で組成の揺らぎによる近似結晶が生じているものと考えられた。しかし、この欠陥は、高温で充分焼きなますことにより消失させることが出来、均質な I 相単準結晶塊を得ることが出来た。

第 5 章では、第 4 章で得られた良質な単準結晶塊を用いて、熱膨張率、線膨張係数、高温硬さ、

破壊靱性値、ヤング率、ポアソン比および圧縮強度等の機械的性質を測定した。まず、硬さは3回対称面では830Hv、5回対称面では810Hv、2回対称面では800Hvであり、方位によるわずかな差が認められた。しかし、各対称面での単準結晶塊育成時のフェイゾン歪の導入のされ方に違いがあるため、真の硬さの方位依存性は未だ不明であるが、むしろそれらの差が小さいことから、硬さの方位依存性はほとんど無いものと推測した。一方、硬さの温度依存性から、融点の約半分にあたる600Kを境に準結晶が軟化し、破壊靱性値もそれに伴い増加した。熱膨張率や熱膨張係数はAlの約半分の小さい値であり、方位依存性は殆ど無かった。引張試験によって単準結晶塊から求めた3回軸方向の弾性定数はヤング率が200GPa、ポアソン比が0.38および剛性率が72GPaであった。鋼並の200GPaという高いヤング率は原子間の共有結合的な強い結合様式を示唆しており、熱膨張係数が小さいことの原因であると考えられる。また、しばしば2回対称面で劈開を生じることがわかった。準結晶の高温変形挙動を調べるために、単準結晶試料を3回軸方向に高温圧縮試験した結果、最大せん断応力がかかる5回対称面で迂り、しかも融点(T_m)直下で準結晶は顕著な塑性伸びを示し、0.98T_mで超塑性を示した。この高温変形の機構については、始め多くの転位が導入され、構造や組成にムラをつくりながら変形し、歪量が多くなると微細な近似結晶を析出して、おそらくその界面滑りによって超塑性的な変形をするものと、TEM観察の結果などから推定した。一方、このような高温での塑性域で外部応力によって導入された転位の多くは2回対称方向にパーガスベクトルを持つことがわかった。

第6章は強磁性準結晶を得るために、Mnを含むAl基準結晶が低温でスピングラス特性を示すことに着目し、室温付近でもMn-Mn間の強磁性的な相互作用が生ずることを期待に、添加元素を加えることによって構成単位であるI相クラスターに歪を与え、Mn-Mn間の結合様式の制御を試みた。すなわち、スピングラス特性を示すAl₇₀Pd₁₅Mn₁₅準結晶中のAlの一部をM元素(M=Sb, Bi, Ge, Si, B)で置き換えてI相の構造と磁化の変化を調べた。その結果、格子定数を大きく変化させる元素が磁化を増大させる効果を持っていることがわかった。その中でも磁化の増大にはBが最も有効であった。また、Al-Pd-Mn-B系の超急冷I相は強磁性であるが、熱処理で結晶化することにより常磁性へと遷移した。このことは、強制固溶したBが磁化の発生に大きく寄与していることを意味するとともに、同一組成でI相構造においてのみMnが磁化することを示し、強磁性準結晶の存在を示す重要な証拠であると考えた。

一方、低B濃度で、Mn濃度を15at%で固定した時のI相準結晶の低温磁気特性について調べ、B元素の効果を検討した。その結果、B濃度の増加に伴い磁性相は、スピングラス状態、ミクト磁性、希薄強磁性、強磁性へと変化し、Bは磁気相互作用の有効範囲を大きくする効果を持っていた。また、Al₆₄Pd₁₅Mn₁₅B₆I相におけるキュリー温度以上での帯磁率の逆数の温度依存性がフェリ磁性的であることから、当初、反強磁性成分の存在が考えられたが、NMRの結果からそのような磁気構造の存在は否定された。結論として、帯磁率の逆数の温度依存性の計算結果から、強磁性(2.5 μ_B/Mn)よりもキュリーワイス常磁性(5.0 μ_B/Mn)の方がモーメントが大きく(約2倍)、存在比も多い(2~3倍)と仮定することにより実験結果を説明出来、本合金は基本的に強磁性合金であることがわかった。一方、より高Mn、高B濃度でのAl-Pd-Mn-B系急冷合金の生成相と磁

化の関係を調べた結果、30at%Mn以下ではI相単相領域で磁化が最大値を示すことがわかった。更にMnおよびB濃度が増加すると、多くのフェイズ歪が導入されて準結晶性は低下し、Al-Mn-B系の近似結晶になった。最大磁化(A. F. 20kOe)はI相の $\text{Al}_{3.5}\text{Pd}_5\text{Mn}_{3.5}\text{B}_{2.5}$ での約60emu/gであり、近似結晶では $\text{Al}_{2.5}\text{Mn}_{4.5}\text{B}_{3.0}$ での約100emu/gであった。

第7章は総括であり、本研究で得られた結論を纏めている。

以上述べてきたように、本論文では、Al-Pd-Mn正20面体準結晶を用いて準結晶の諸性質を明らかにする目的で、物性の測定が可能であるような良質な準結晶の単粒塊化を試み、チョクラスキー法でcmオーダーの大きさの単準結晶塊の育成に成功した。この良質な単準結晶塊を用いて準結晶の機械的性質について、弾性率の大きいことや高い硬度、低い熱膨張率および2回対称面で劈開を示すことがわかり、高温での変形機構についても考察した。その結果、準結晶の機械的性質の特徴が、その原子間の強い結合力(共有結合)と幾何学的特徴(準周期性)によって理解出来ることがわかった。また、材料学的に非常に興味深い性質として強磁性準結晶が挙げられるが、この分野についても、6章においてその探索を試み、室温でも強い自発磁化を有するAl-Pd-Mn-B準結晶を見出し、その磁氣的性質を明らかにした。このように、本論文では、準結晶を新素材として用いるための基礎的研究を行い、単準結晶化、機械的性質の解明、強磁性準結晶の探索の主に3つの内容について述べた。

審査結果の要旨

結晶でも非晶質でもない新しい構造物質である準結晶が発見されて以来、その固有の基礎物性の解明ならびに有用な材料特性の探求が進められている。本研究は、この分野の基礎研究にとって重要な課題であった高品質かつ大形単準結晶塊の育成と、その機械的および磁氣的性質の解明を行った結果をまとめたもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、準結晶試料の作製法および実験方法について述べている。

第3章では、Al-Pd-Mn 3元合金の3次元平衡状態図を組織学的手法により作製し、安定な正20面体準結晶単相が19~20at%Pd, 8~10at%Mnの組成域で、包晶反応によって生成することを明らかにしている。また、準結晶生成域のMn量の少ない組成域で、準結晶が直接液相から晶出することを見出し、大きな単準結晶塊の育成に適した合金組成を決定している。

第4章では、前章の状態図の研究から得た最適組成の合金を用いて、ブリッチマン法により約8mm径の単準結晶塊は作製し、さらに、これを種として用い、チョクラルスキー法により長さ140mm, 直径約10mmの単準結晶塊の育成に成功した結果について述べている。

第5章では、大きな単準結晶塊を用いて、機械的性質ならびに変形、破壊挙動の温度および方位依存性を調べ、準結晶が結晶質アルミニウム合金と較べて高いヤング率と剛性率、低い熱膨張係数を有すること、また、破壊は2回対称面で劈開的に生じることを明らかにしている。また、融点近傍の高温では、5回対称面上で近似結晶相の生成を伴いながら変形し、超塑性現象が発現することも見出している。

第6章では、Al-Pd-Mn準結晶にBを3at%以上添加することにより、室温でも磁化が発現し、強磁性であることを核磁気共鳴法等を用いて明らかにしている。磁化はMnとB量の増加に伴い増大し、 $Al_{35}Pd_5Mn_{35}B_{25}$ において室温で20kOeの磁場中で約60emu/gの最大値を得ている。また、この強磁性はBを過飽和に含む準安定準結晶においてのみ生じ、平衡結晶相に変態することにより消失することを示している。

第7章は結論であり、本研究の結果を要約している。

以上、要するに本論文は、正20面体型準結晶の大きな単準結晶塊を育成し、それを用いて機械的性質、変形および破壊挙動を明らかにし、さらに強磁性準結晶を初めて見出し、その基本的性質を明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。