

Al₆₂Cr₁₉Si₁₉準結晶の構造不安定性

東北大学 金属材料研究所 井上明久、木村久道、増本 健
大学院 蔡 安邦

1. 目的:

NelsonとHalperin¹⁾は、準結晶とアモルファス(Am)金属はともに20面体を基本構成単位とし、両相の構造は短範囲的には類似していることを指摘した。さらに、Chen^{2,3)}はAl₈₆Mn₁₄準結晶の構造不安定性を熱量的に調べ、その準結晶においても結晶相への変態温度以下の温度への加熱に伴い不可逆な発熱反応をおこす外、低温焼なましを行った試料を焼なまし温度より高温に再加熱すると吸熱反応がおこることを示した。準結晶におけるこれらの発熱・吸熱反応はAm合金で見出されているものと極めて類似しており、熱量的なデータからも両相の構造は短範囲的には類似していると推察される。しかしながら、融体から急冷して得たAl₈₆Mn₁₄合金は準結晶単相ではなく、相当量のAl結晶相が含まれている。このため、吸熱反応はAl相の時効緩和の復元反応に起因している可能性があり、準結晶単体の加熱、焼なましによる緩和挙動は明確ではない。準結晶の緩和挙動を明らかにするためには準結晶単相合金を用いることが不可欠である。本報では、液体急冷法により得た準結晶単相Al₆₂Cr₁₉Si₁₉合金とこの準結晶組成に近いアモルファスAl₆₀Cr₁₅Si₂₅合金の低温焼なましによる緩和挙動の差異を比較、検討し、両構造の類似性と相違性を熱量的に説明することを目的としている。

2. 方法:

用いた試料は単ロール法で作製したリボン状(厚さ20 μm, 幅1.5 mm) Al₆₂Cr₁₉Si₁₉準結晶とAl₆₀Cr₁₅Si₂₅Am合金である。急冷相の確認はX線回折と透過電顕観察により行った。焼なましはAr雰囲気中で準結晶を400~550 Kの温度範囲で48~200 h, Am合金を400~500 Kの温度範囲で12~100 h行った。構造緩和挙動は示差走査熱量計(DSC)を用いて、比熱の温度変化C_p(T)を測定することにより調べた。

3. 結果:

Fig. 1およびFig. 2はそれぞれAmと準結晶合金の急冷材および450~550 Kの温度(T_a)で100 h(t_a)焼なましした試料のC_pの温度依存性を示している。ここで、C_p, q, C_p, a, C_p, sはそれぞれ急冷材、焼なまし材および680 Kに1 min加熱した試料の比熱を示している。C_p, qは350 Kでは約23.0 J/mol・Kである。温度の上昇に伴い、C_p, qは約365 KでC_p, sより減少し始め、加熱に伴い不可逆な構造緩和が生じている。加熱に伴う構造緩和は準結晶でも認められる(Fig. 2)。C_p, qとC_p, sの差、ΔC_p, exo, の温度依存性をFig. 3に示す。準結晶とAm相の加熱に伴う構造緩和を比較した場合、次の差異を挙げることができる。(1) 緩和開始温度は準結晶において約39 K高い。(2) 準結晶の緩和量(ΔH_{exo})はAmに比べて約137 J/mol小さい。(3) 結晶相への変態温度は準結晶において79 K高い。(4) 比熱の差の極大値(ΔC_p, max)は準結晶において1.9 J/mol・K低い。これらの緩和挙動の差異から、準結晶はAmに比べて加熱に対して高い構造安定性をもち、その内部エネルギーは低いといえる。

焼なまししたAmと準結晶のC_pはFig. 1とFig. 2に示すように、各T_aより高温で吸熱ピーク(ΔC_p, endo)を示した後、不可逆な発熱反応を示す。吸熱反応は可逆的に生じ、各焼なましにより緩和した構造がより高温への加熱によりエネルギーを吸収してもとの未緩和な構造状態に復元するためにおきると考えられている。⁴⁾この吸熱反応を調べることで、焼なましによる構造変化を知ることができる。この吸熱反応のピーク温度(T_m)は準結晶、Am相とともにFig. 4に示すようにt_aの対数に対して直線的に上昇する。また、そのピークの極大値(ΔC_p, max)と吸熱量(ΔH_{endo})はFig. 5に示すように、AmではT_aの上昇に伴い大きく増大し、約500 KではT_gの兆候が現れている。一方、準結晶のΔC_p, maxとΔH_{endo}はT_aが変化してもほとんど変化しない。ΔC_p, maxとΔH_{endo}はt_a ≤ 200 hではt_aの対数に対してほぼ直線的に増大する。準結晶のΔC_p, maxとΔH_{endo}はAmの値の約0.3~0.5である。これらの結果より、準結晶は焼なまし中の構造緩和もAmに比べておこりにくいより安定な構造になっているといえる。

4. 考察

4-1. 吸熱反応の活性化エネルギー (Q_m)

Q_m は T_m の等温焼なましによる変化から次式の関係を用いることにより評価できる。

$$Q(T_m)/k_B = d \ln t a^* / d(1/T_a)$$

ここで $t a^*$ は T_m で $C_{p, \max}$ が得られる焼なまし時間である。 Q_m はFig. 6に示すようにAmでは一定ではなく、 T_m の上昇に伴い1.8 eVから2.5 eVに増大するが、準結晶では T_m に依存せず、ほぼ一定値(約1.3 eV)を示している。このように Q_m は準結晶において相当に小さい。この差は緩和が準結晶では非常に短範囲的に、一方Amではより長範囲な領域にわたっておきることを反映していると推察され、準結晶がAmに比べてより安定な原子配列状態にあることを示唆している。

4-2. 緩和entityの分布, $N_o(T)$

$\Delta C_{p, \text{endo}}$ の実測値を $(T - T_a)$ で除した値、 $\Delta C_{p, \text{endo}} / (T - T_a) = N_o(T)$ は焼なまし中に生じた構造緩和entityの分布に対応している。この $N_o(T)$ はFig. 7に示すようにAmでは550 Kより高温で急速に増大し、ガラス遷移に伴う緩和entityの急速な増大を示している。一方、準結晶の $N_o(T)$ は温度依存性をもち、しかもAmに比べて相当に小さく、緩和を引き起こすentityもAmに比べて少ないことを表わしている。

4-3. 準結晶における不可逆、可逆構造緩和の原因

不可逆な発熱反応による緩和は、(1)準結晶中の不整合性の減少、(2)正20面体の基本構成単位である2種類の菱形平行六面体中に占めるAl, Cr, Siのより安定な位置への短範囲的再配列、および(3)他の急冷凍結欠陥の消滅に原因するものと考えられる。これはAm合金における不可逆な発熱反応の原因である(1)幾何学および化学的短範囲構造の発達と(2)急冷凍結欠陥の消滅とに類似している。

一方、可逆構造緩和の明確な原因は不明である。しかし、この原因を考える際には、(1)吸熱反応は $Al_{84.6}Cr_{15.4}Si_{25}$ の2元準結晶単相では検出できず、 $Al_{62}Cr_{19}Si_{19}$ の3元系準結晶単相で大きくなること、(2) Q_m は1.2~1.5 eVと小さいため、きわめて短範囲におきると考えられること、および(3)ほぼ同じ組成のAm合金に比べて ΔH_{endo} は約0.3~0.5であり、 $N_o(T)$ もはるかに小さいことなどの実験事実を考慮に入れなければならない。現実の準結晶では正20面体の基本構成単位である2種類の菱形平行六面体は厳密な周期性を持たない状態で配列しており、各単位胞は少しずつ異った原子配列の環境におかれている。その結果、周辺の原子から受ける力が単位胞ごとに異なり、それが各単位胞中の原子位置の変動を引き起こす。このように、準結晶では各構成原子の位置は一応定まっているが、多少の自由度をもっている。この自由度とCr-Si, Cr-Al, Al-Si原子間の相互作用などの温度による可逆変化が可逆構造緩和の原因と考えられる。

その詳細な機構については現在検討中である。

- 参考文献: (1) D.R. Nelson and B.I. Halperin, Science, 29(1985), 223.
 (2) H.S. Chen, C.H. Chen, A. Inoue and J.T. Krause, Phys. Rev. B, 32(1985), 1940.
 (3) H.S. Chen and C.H. Chen, Phys. Rev. B, 33(1986), 668.
 (4) A. Inoue, T. Masumoto and H.S. Chen, J. Mater. Sci., 20(1985), 2417.

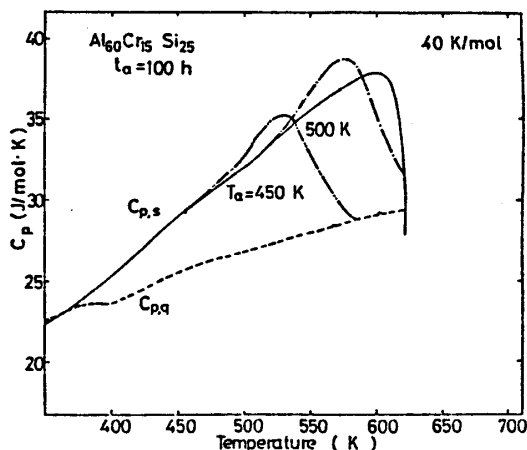


Fig. 1 アモルファス $Al_{60}Cr_{15}Si_{25}$ 合金の比熱曲線

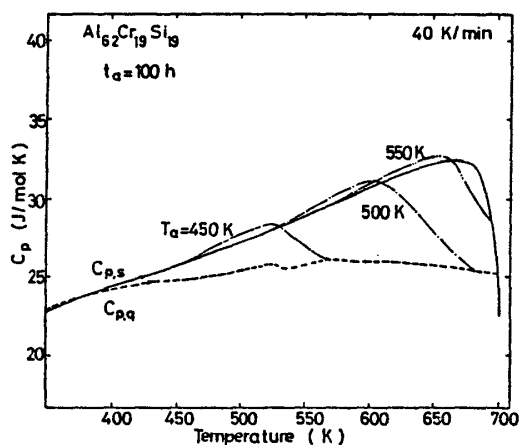


Fig. 2 準結晶 $\text{Al}_{62}\text{Cr}_{19}\text{Si}_{19}$ 合金の比熱曲線.

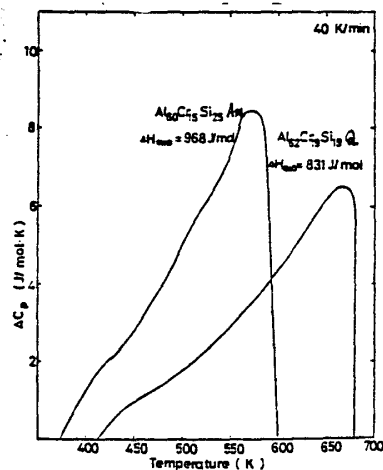


Fig. 3 加熱に伴う比熱差の温度依存性

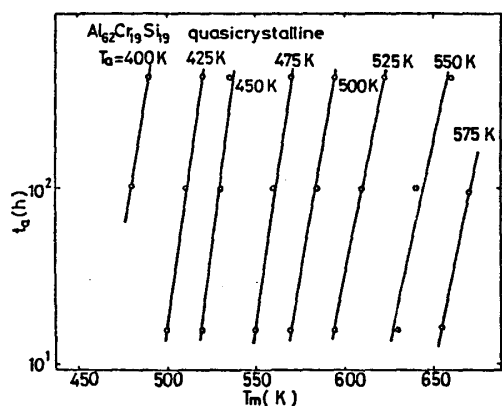


Fig. 4 吸熱反応のピーク温度 (T_m) の T_a と t_a による変化.

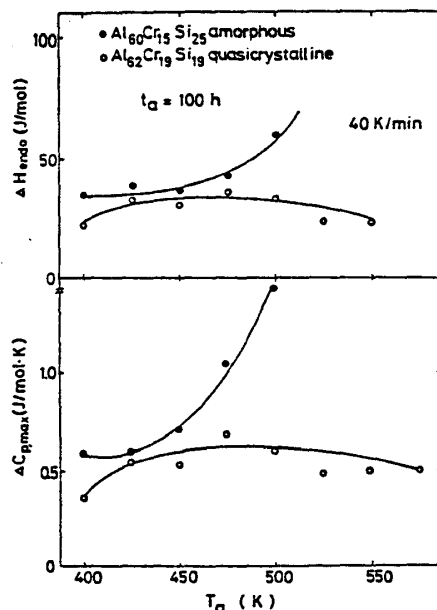


Fig. 5 吸熱ピークの極大値 ($\Delta C_{p,max}$) と吸熱量 (ΔH_{endo}) の T_a による変化.

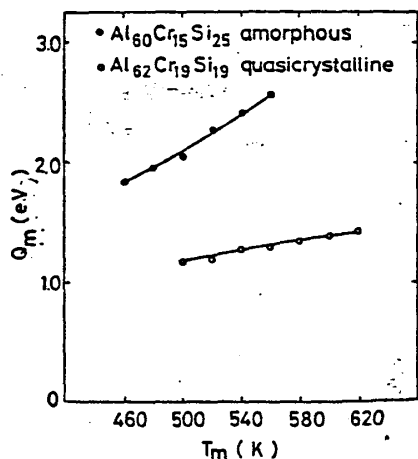


Fig. 6 吸熱反応の活性化エネルギー (Q_m) の T_m による変化.

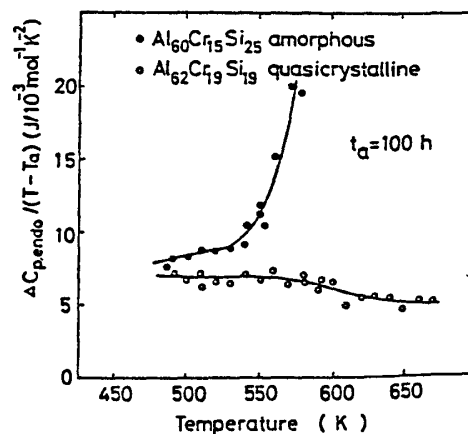


Fig. 7 緩和 entity の分布の温度依存性