

X線回折による2、3の準結晶アルミニウム合金の構造に関する研究

東北大学 選鉱製錬研究所 松原 英一郎 早稲田 嘉夫

準結晶の原子構造は、主に電子線を使った回折実験により研究されており、複雑な原子構造モデルを考えることにより説明できることが示されている¹⁾。しかし、最近栗山ら²⁾はこれら準結晶の構造をある特定の結晶相を仮定することにより説明できると提唱している。したがってこの新しい合金相が本当に「準結晶」なのかどうかを確認することが当面の重要な問題の一つになっている。そのために単相の準結晶を成長させ、定量解析が容易なX線による構造解析を行う努力がなされているが、現在得られている準結晶が約10 nm程度であることから、X線測定に必要な10 μ m前後の単相の準結晶を得るのは非常に難しいことが想像される。ただ準結晶を形成するある種の合金に他元素を添加したり、あるいは合金の作製条件を換えたりすると、もはや準結晶は形成されず代りに非晶質になることが知られている。このようにして得られた非晶質材は非常に脆く取り扱いが難しいと言う難点はあっても、X線測定が可能な、十分に大きい、巨視的に均一な試料を得ることができる。そこで本研究では、準結晶相それ自体の構造ではなく、これら準結晶相と何等かの関係を持つことが予測される上記のような方法で得られた非晶質相の構造に注目し、これら非晶質相の構造解析を通して準結晶の形成機構を考え、準結晶自体の構造を考える上での手掛かりにすることを目的にしている。

Mnを22.5%含むAl-Mn合金の融体を急冷し得られたリボン状試料は準結晶相から成り立っていることが報告されているが³⁾、スパッター法により作製した試料では準結晶は観察されず非晶質になる。またAl₈₆Mn₁₄二元系合金においてAlの一部をSiに置き換えると、急冷によって形成される相の種類がSi量に伴って変化する⁴⁾ことが知られている。すなわちAl_{86-x}Si_xMn₁₄において、Si量が13%以下の時には準結晶相の生成は抑制され、かわって α 相が安定化され、 $20 \leq x \leq 50$ の広い領域では非晶質相が形成される。そこで今回の測定では、スパッター法により作製したAl_{77.5}Mn_{22.5}非晶質合金と、急冷により作製したAl₈₆Si₂₀Mn₁₄及びAl₅₆Si₃₀Mn₁₄非晶質合金を用い、これら非晶質相からのX線散乱強度を測定した。Al-Mn非晶質合金はCu板上に約0.1mm厚さに成長させた板状試料であり、X線測定前に表面をマグネシウム酸化物と水の懸濁液によりバフ研磨した。またAl-Si-Mn非晶質合金は巾約2mmで、厚さ約18 μ mの帯状の薄片試料であり、この薄片試料を約5 $\times$ 20mm²に隙間なく10層程並べたものをX線測定に使用した。なお前者のAl-Mn合金の試料は東北大学金研の増本研究室より提供頂いた。そして後者のAl-Mn-Si合金の試料は米国AT&Tベル研究所のH.S.Chen博士より提供頂いた。

X線測定はターゲットにMoの回転対陰極を使い、50kV, 180mAを負荷し得たX線をGeの平板結晶によって単色化し、その散乱強度をシンチレーションカウンターで測定した。試料からの蛍光X線は波高分析器により除去した。測定は各点で20,000カウントをするに必要

な時間を測定することにより行った。測定の結果得たAl-Mn及びAl-Si-Mn非晶質合金の散乱強度のプロファイルをそれぞれ図1及び図2に示す。

これら双方の合金共に、大きな、巾の広い第一ピークに続いて、肩を持った強度の弱いより巾の広がった第二ピーク、そして更に弱い強度の第三ピークと、非晶質の典型的なプロファイルを示しているのが分かる。

これらの非晶質に特有な強度変化に加えて、これらのプロファイルはいくつの特異な注目すべき特徴を持つことが観測された。まず第一に、最初の大きなピークの低角側に小さなピークが存在することである。このようなピークは試料自体の持つ構造的特徴を反映したものである以外に、幾つかの原因を考えることができる。たとえば液体急冷中に試料表面に形成された非晶質酸化物によるピーク、あるいは高次反射による試料からの散乱によるピークなどである。まず第一の原因について考えると、上で述べたようにスパッター法により作製したAl-Mn合金については表面を研磨したり、あるいはAl-Si-Mn合金については薄片試料表面の散乱強度への寄与をできる限り抑えるために、反射ではなく透過のジオメトリを使い測定を実施するなどして、表面酸化物の強度への影響を極力抑える努力をした。したがって試料の作製条件から考えても、試料が過度の酸化を受けていることは考えにくいことから、表面酸化物の影響でピークが存在するということは除外できるとと思われる。次に第二の原因については、入射モノクロメータがGeの(111)平板結晶であることから自動的に除外できる。以上のような理由から、低角のピークは試料自体の内部構造を反映したもの

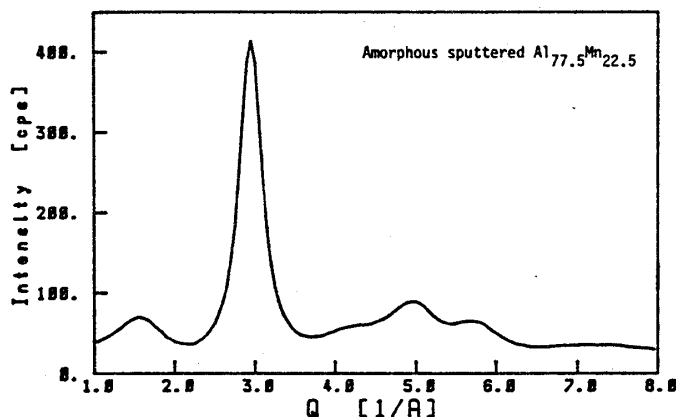


図1 スパッター法により作製したAl_{77.5}Mn_{22.5}非晶質合金から得たX線散乱強度曲線(測定条件:Mo K α 線、50kV 180 mA、Ge111 入射モノクロメーター)。

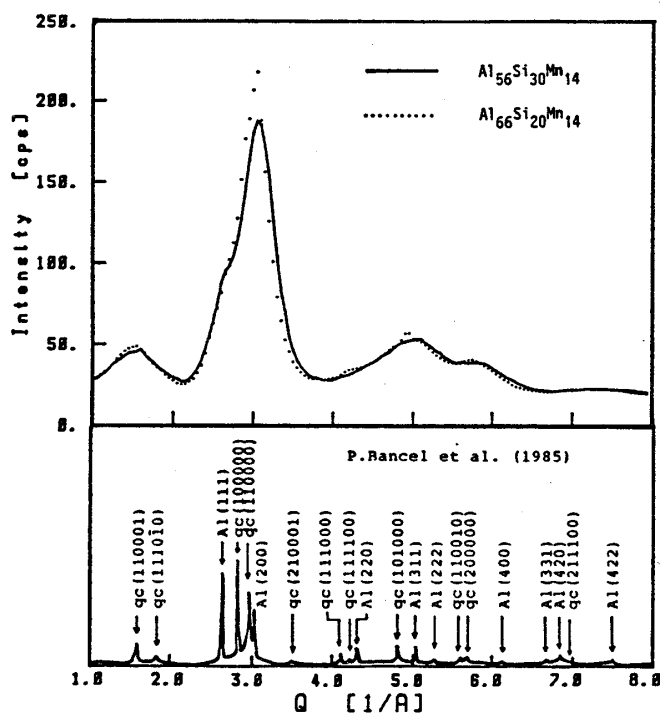


図2 液体急冷により作製したAl₅₆Si₃₀Mn₁₄(実線)とAl₆₆Si₂₀Mn₁₄(点線)非晶質合金のX線散乱強度曲線(測定条件:Mo K α 線、50kV 180mA、Ge111 入射モノクロメーター)およびP.Bancelら(1985)によって得られた準結晶Al₈₆Mn₁₄合金のX線散乱強度曲線。

であると考えるのが妥当であろう。

さらに、図2のAl-Si-Mn合金のプロファイルにおいて観察されるように、大きいピークの低角側に肩が存在することが認められた。またこの肩は $\text{Al}_{56}\text{Si}_{30}\text{Mn}_{14}$ 合金においてより顕著に現れている。一方 $\text{Al}_{68}\text{Si}_{20}\text{Mn}_{14}$ 合金では $\text{Al}_{56}\text{Si}_{30}\text{Mn}_{14}$ 合金においては見られなかった $Q=4.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近に小さな肩が存在する。この $4.2 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の小さな肩はAl-Mn合金でも認められる。ただしAl-Mn合金では主ピーク自体に三元合金で見られるような肩は観察されない。さらに興味深いことは、比較のために図2の下に示したBancelら⁵⁾による $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ 合金の散乱強度のプロファイルにおける準結晶のピークの位置と今回測定した非晶質合金において観察された余分な肩の位置が非常に良い対応を示していることである。これらの実験結果は本研究で測定を試みた非晶質合金に準結晶と類似の構造要素を持つ短範囲領域が存在することを示す一つの証拠であると考えられる。ただし具体的にこの構造要素がどのような構造で記述できるかを定量的に述べるためにはさらに詳細な強度の解析を必要とする。また前述のように、Al-Mn二元合金とAl-Si-Mn三元合金とでは強度の肩の出方が異なっており、かつAl-Si-Mn合金ではSiの含有量の違いによりプロファイルも変化することが認められている。したがってこれらの原因の解明のためにもさらに詳細な定量的な構造解析が不可欠であり、現在我々の研究室でこれらの点を中心に測定データの解析を行っている。結果の詳細は次回の研究会で報告する予定である。

参考文献

- 1) 平賀賢二：日本金属学会会報、25(1986)121.
- 2) M.Kuriyama, G.G.Long and L.Bendersky: Phys.Rev.Lett., 55(1985)849.
- 3) T.Masumoto, A.Inoue, M.Oguchi, K.Fukamachi, K.Hiraga and M.Hirabayashi: Trans.JIM, 27(1986)81.
- 4) D.C.Koskennaki, H.S.Chen and K.V.Rao: Phys.Rev.B, 33(1986)5328.
- 5) P.Bancel, P.A.Heiney, P.W.Stephens, A.I.Goldman and P.M.Horn: Phys.Rev.Lett., 54(1985)2422.