

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

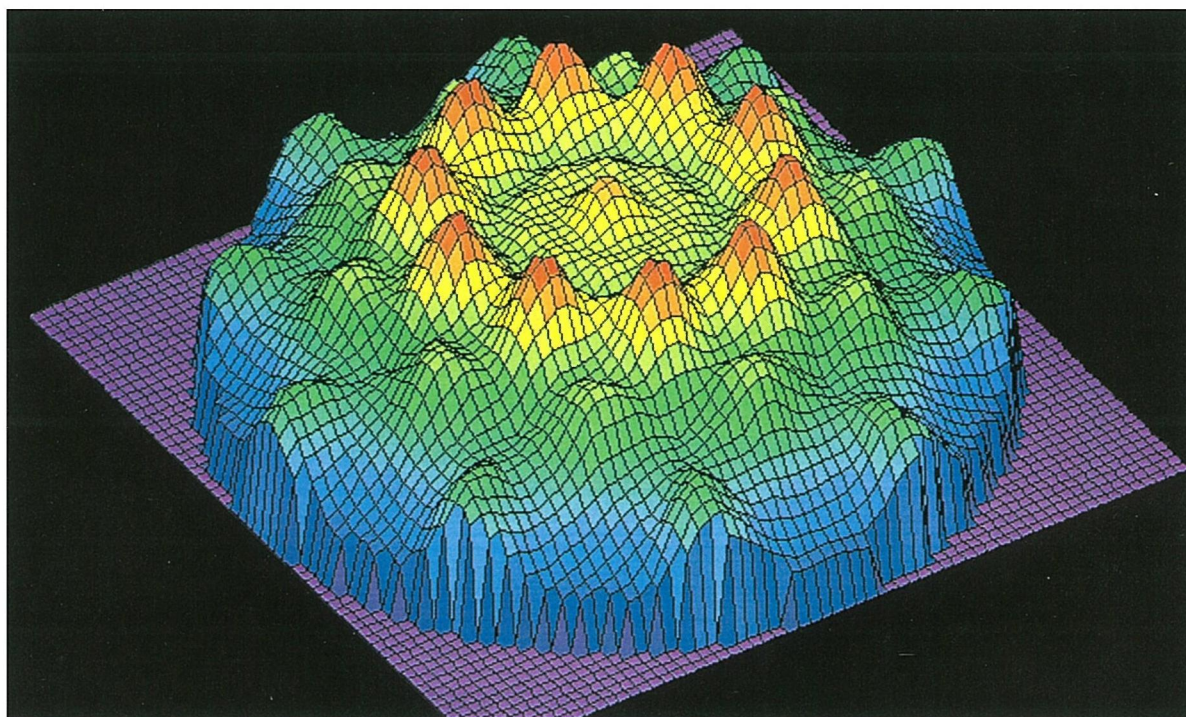
National Research Institute for Metals



特集 “準結晶”

- 新物質としての準結晶
- 準結晶の対称性
- 準結晶の原子構造
- 単準結晶の育成
- 準結晶の磁気散乱
- 準結晶中のナノPb粒子の融解

えぬりむ



8

1999 AUGUST

準結晶

新物質としての準結晶



非周期系物質・材料研究チーム
蔡 安邦

準結晶は1984年に急冷したAl-Mn合金で5回対称性を示す電子線回折パターン(図1)が見出されたことに端を発して確立された、比較的新しい概念の物質です。めばしい応用はまだ見つかっていませんが、新物質として注目を集めています。

この物質の構造は5回対称軸をもつことから結晶ではあり得ません。5回対称性などをもつ秩序構造は複数の単位胞が一定な規則で配列した準格子という概念で記述できます。準結晶の基本構造を説明するにはペンローズパターンが便利です。このパターンは図2に示す2種類の菱形から構成されています。菱形の頂角はそれぞれ図に示されています。2種類の菱形を特定な規則で並べると、ペンローズパターンを作ることができます。ペンローズパターンは5回対称性と準周期性を合わせもつことを特徴として、準結晶構造の要請を満たしています。一般に準結晶の構造はこのパターンを元にして考えられています。このペンローズパターンの2次元版は2次元準結晶もしくは正10角形準結晶と呼ばれており、その3次元版は3次元

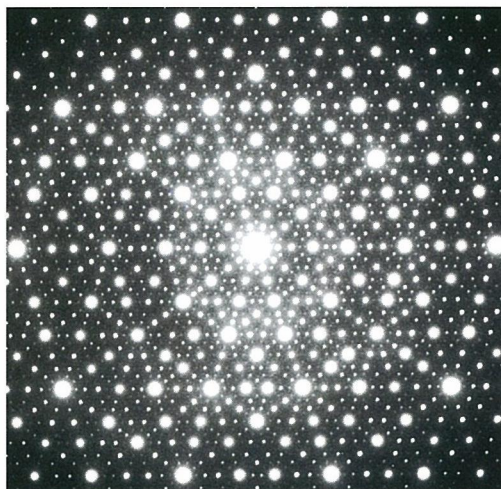


図1 準結晶の5回対称面の電子線回折パターン

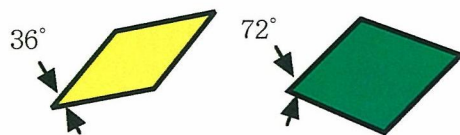
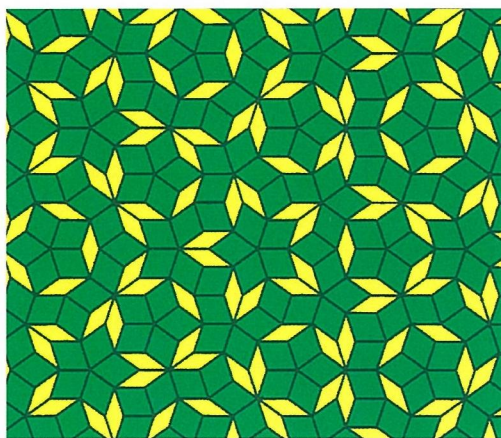


図2 ペンローズ・パターンとそれを構成する2種類の菱形

準結晶もしくは正20面体準結晶と呼ばれています。

特異な構造をもつことで、奇妙な物性の出現も期待されます。一般に言われている準結晶の特徴は、硬くて、電気抵抗が高いことが挙げられていますが、必ずしも明らかになっていません。未知な物性が秘められ、美しい構造をもつことから準結晶は多くの研究者を魅了し、広く研究されてきました。非周期チームでは準結晶について、物質創製、構造解析および物性の解明の三つの大きなテーマを進めています。材料創製では、極めて高品質で大きな単準結晶を作製することに成功しました。構造解析では、実験結果に基づき準結晶構造の新しい概念を提唱しています。物性では準結晶の構造を反映した磁気散乱を発見しました。これらの成果はいずれも世界ではじめてのものであり、準結晶研究に新しい

方向を与えるものです。今後、これらの成果をさらに発展させ、基礎物性のみならず材料としての可能性を追求して行きたいと考えています。

準結晶の対称性

非周期系物質・材料研究チーム
高倉 洋礼

準結晶の構造はどうなっているのか？
いまだに、この疑問に対する明確な答えはありません。しかし、最近では以前に比べて格段に高品質で大きな単準結晶が作製されるようになってきて電子顕微鏡的な局所構造の解析だけでなく、X線および中性子線を用いて精密な準結晶の平均構造モデルを構築し、それを評価することが可能となってきました。我々は、大きな高品質の単準結晶を用いて、準結晶の構造を解明しつつあります。準結晶は通常の結晶では許されない点群対称を示すため、通常の解析手法は適用できません。そのかわり、高次元空間で周期性をもつ結晶として解析されます。その準結晶特有の対称性は、単純なX線透過ラウエ写真で確認することが出来ます。ここでは対称性をZnMgHo正20面体準結晶とAlNiCo正10角形準結晶を例として、以下に紹介します。図1はZnMgHo正20面体準結晶の5回軸入射のX線透過ラウエ写真です。結晶学では許されない5回対称をもつことが一目で分かります。

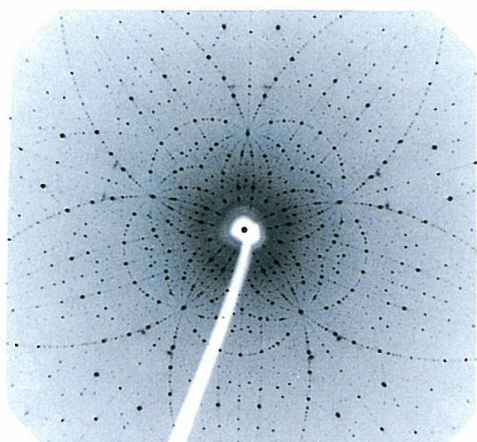


図1 ZnMgHo正20面体準結晶の5回軸入射のX線透過ラウエ写真

その他、3回軸、2回軸をもち、さらに反射の消滅則から、この準結晶は超空間群 $Fm\bar{3}$ に属す6次元空間の面心立方構造として理解されます。

図2は、AlNiCo正10角形準結晶の10回軸入射の写真です。この結晶は10回軸方向には通常の結晶と同様に周期性をもちますが、それに垂直な2次元面では準周期構造もつという特異な構造をもっています。

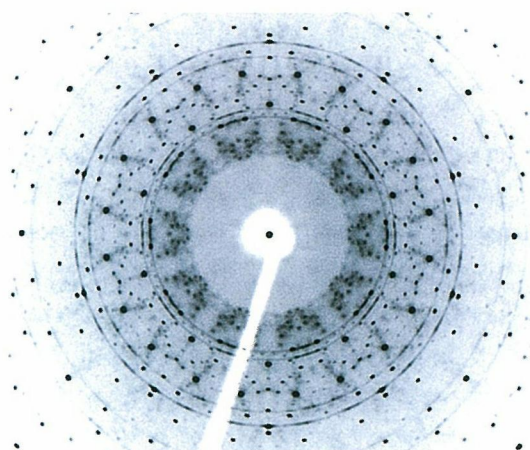
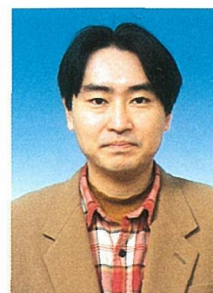


図2 AlNiCo正10角形準結晶の10回軸入射のX線透過ラウエ写真

10回対称も結晶学では許されないものです。この準結晶はnonsymmorphicな超空間群 $P10_5/mmc$ に属し、5次元空間の結晶として理解されます。また、図1と図2から周期性と準周期性の違いをみることが出来ます。図1ではX線入射方向は準周期構造なので、この方向に特徴的な長さのスケールがありません。したがって、ダイレクトビーム近傍まで密にブラッグ反射が観測されます。一方、図2ではX線入射方向と平行に周期構造をもつので、反射が観測されない領域ができることになります。

準結晶

準結晶の原子構造

第3研究グループ
阿部 英司

準結晶は、「並進性と相容れない回転対称性を示す固体」と定義されます。その原子構造は、対応する点群対称を持つ原子クラスター(例えば正20面体準結晶では数十 - 数百個の原子から成る正20面体対称原子クラスター)がある特定の方向にのみ配列(bond-orientational-order)したものと理解されてきました。2次元の準結晶である正10角形相では、正10角柱対称原子クラスター同士の面内での結合が10回対称をなす方向に限定されることになります。このときクラスターの配列は、複数の多角形タイルの非周期的貼りあわせ - タイリングによって表され、これが準周期配列した回折斑点(図1)を生み出す準格子として理解されます。準結晶の構造を実際に解析するに際して最も特徴的なことは、回折法では上述の原子クラスターの同定が非常に困難であるということです。これは同一組のタイルにより造られるいくつかの準格子(局所的なタイリングが異なる)が非常に似た回折強度を示すことに起因します。

それゆえ準結晶構造の初期モデルの設定に関しては、高分解能電子顕微鏡による構造の直接観察が有効に用いられてきました。

我々は最近Zn-Mg-希土類金属系において新たな正10角形準結

晶相を見いだしました(図1)。その原子構造を高分解能電顕を用いて検討した結果、非常に興味ある事実が明らかとなりました。図2に原子構造モデルを挿入した高分解能像を示します。ここでの像コントラストは、電子線入射方向に投影された原子配列のクーロンポテンシャルを反映しています。すなわち、暗い領域が投影原子位置に対応します。従来の対称原子クラスターモデルからは、赤で囲った10角形内部の原子配列は10回対称となることが予想されましたが、図2の像コントラストは明らかに対称性が崩れています。

すなわち、もはや10回対称原子クラスターとはなっていません。これを基に構築した原子構造モデルは、原子クラスターではなく個々の原子が準周期配列したものとして解釈することができます。この事実は、なぜ準結晶ができるのだろうか?という根本的な問いを再び投げかけるものとして注目されています。

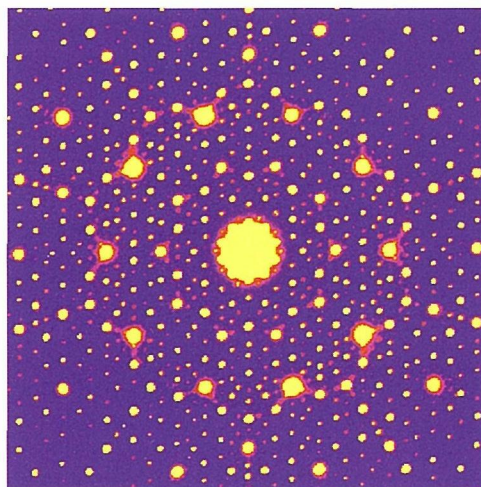


図1 ZnMgDy正10角形相の電子回折図形

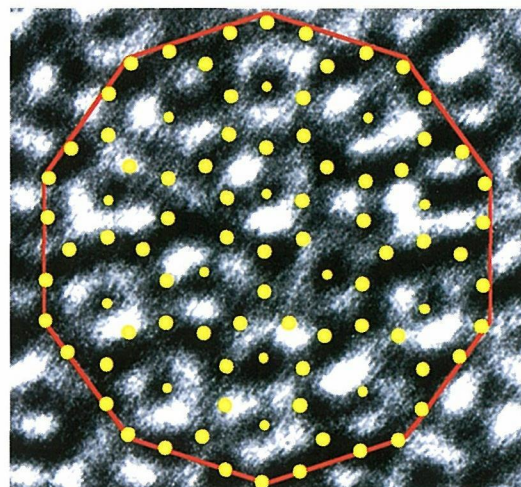


図2 図1の回折図形から得た高分解能像

準結晶

単準結晶の育成



非周期系物質・材料研究チーム
郭 俊清

準結晶は特殊な構造をもつ故に、新奇な物性が期待され、様々な物性が調べられてきたが、未だに混沌とした状態にあります。その原因は物性測定に用いられた試料が単準結晶ではないことにあります。そこで、準結晶の本質を解明するためには、十分に大きな単準結晶が必要になります。また、結晶成長の観点から見た準結晶の成長機構も興味深いものです。

すべての安定な準結晶は3元合金から構成されます。しかも、ほとんどの場合は融液から直接に晶出するのではなく、一旦化合物が晶出した後、この化合物が残留の融液と反応して、いわゆる”包晶反応”を経て準結晶が形成します。Al-Pd-Mnの場合は液相線と包晶反応線の温度差が小さいため、一般の結晶成長法を用いて簡単に直径1cm以上の単準結晶が得られます。一方、Al-Cu-Fe合金の場合は、上記の温度差が大きく、しかも準結晶と融液のみの共存領域が存在しないため、通常の結晶成長法では大きな単準結晶が望めません。また、Al-Ni-CoとZn-Mg-Hoの場合

は、包晶反応の温度ギャップが大きいものの、比較的安定な融液-準結晶共存領域が存在するので、前者では帯溶融浮遊法で、後者ではブリジマン法でcmオーダーの単準結晶が得られています。

育成された単準結晶の一例として、 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ 正10角形準結晶を示します。用いた方法は浮遊帯域溶融法で、単準結晶の成長速度は0.5mm/hrです。まず、多晶体試料に浮遊帯域溶融を繰り返す行うことによって、数mm径の単準結晶粒が得られ、これを種結晶として使います。種結晶から成長した単準結晶を図1に示します。背面ラウエX線と中性子回折実験から、この試料は高品質な単準結晶であり、成長方向は（図中の矢印）10回対称面に垂直であることが分かりました。単準結晶の成長途中で熱源を切ると、明瞭な固-液界面の形態が見られ、これを図2に示します。液相の部分は急冷によって細かい樹枝状の組織になっています。固-液界面は非常に平坦であり、10回対称軸に垂直です。このように平坦な界面が安定に存在するため単準結晶が成長することがうかがえます。



Growth direction

図1 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ 単準結晶

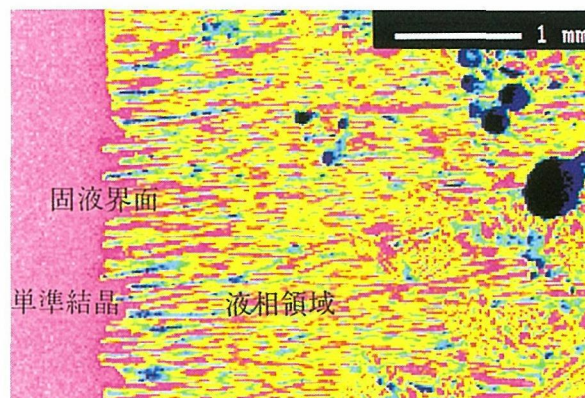
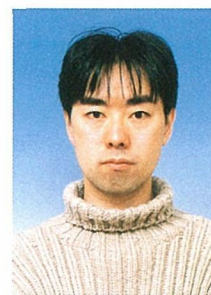


図2 $\text{Al}_{72}\text{Co}_{16}\text{Ni}_{12}$ 単準結晶の固液界面

準結晶の磁気散乱



非周期系物質・材料研究チーム
佐藤 卓

準結晶は、周期性を持つ結晶ともランダムなアモルファスとも異なり、周期的ではないが長距離秩序を持つ、という特異な構造(準周期構造)を持っています。このため準結晶は、結晶やアモルファスとは異なる新奇な物性を持つ可能性があると考えられ、新しい材料として期待されています。我々は高品質準結晶合金の作製およびその評価を行うことにより、新奇な物性の発見を目指しています。この中で我々は準結晶に本質的と考えられる奇妙な磁性を発見しました。

これまで準結晶の磁性は、磁気モーメントがランダムに凍結するスピングラスであると考えられていました。しかし、これはマクロスコピックな実験から示唆された結果であり、磁気モーメントのミクロな配列を決定しようという試みは全く行われていませんでした。そこで我々は、磁気モーメントを直接見ることが出来る唯一の方法である中性子散乱実験を行い、磁気モーメントが本当にランダムに凍結しているかどうかを調べました。

図1に5回対称面内の磁気(弾性)散乱強度を示します。図より分かるとおり、磁気散乱はピークをなしている明るい部分から、ほとんど散乱強度の無い暗い部分までの強いコントラストを持っています。磁気モーメントがランダムに配列しているとする、磁気散乱はコントラストの無い平坦なものになるはずですから、実験結果は明らかに磁気モーメントが互いに相関を持って配列していることを示しています。また、他の対称面の実験結果も併せると、磁気散乱も結晶構造を反映して正20面体対称性を示すことと、散乱

ピークの位置はある種の準周期性を持っていることが分かりました。(残念ながらピークはブラッグ反射のような鋭いものではなく、長距離磁気秩序に対応するものではありません。)このような磁気散乱ピークの現れ方はこれまでの結晶磁性体では見られないものです。

この結果から、準結晶では、磁気モーメントは決してランダムに凍結しているわけではなく、これまでの磁性体では見られないような非常に特異な短距離相関を持って配列していると言えそうです。

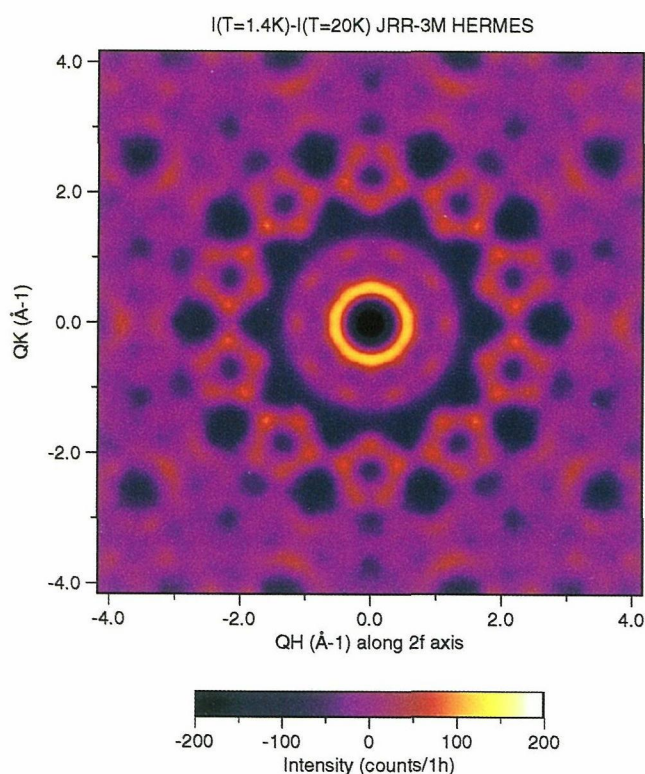
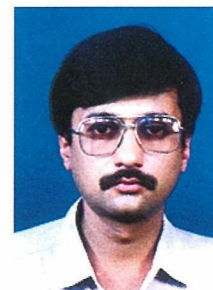


図1 ZnMgHo 正20面体準結晶の5回面内の磁気散乱(原研改3号炉に設置された東北大金研 HERMES 分光器で測定)

準結晶中のナノPb粒子の融解



非周期系物質・材料研究チーム

シン・アロック

PbがAlやCuには固溶しないという性質を利用して、液体急冷法によりナノスケールのPb粒子をマトリックス金属に分散させた複合材料の作製がよく試みられています。多くのAl基準結晶の構成元素はPbと固溶し合わないため、Al基準結晶をマトリックスとしてPb粒子を含む複合材料が作製できます。また、このような組織ではPbはマトリックスに固溶しないため、ナノPb粒子の融解挙動を界面構造のみと関連付けて議論できます。

AlCuFe準結晶をマトリックスとした場合、興味深いPbの融解挙動が見られます。As-quenched状態ではナノPb粒子の融点は327℃でバルクPbと同じですが、800℃で熱処理した状態では一部のナノPb粒子の融点が約6℃低下して、熱分析曲線は二つの融解ピークを示します（図1）。As-quenched状態では、マトリックスは単相の準結晶相で、ほとんどのPb粒子がファセットを示し、比較的直線的な界面が見られます。一方、熱処理した状態では、マトリックスの一部が結晶になり、残りの準結晶相に亜粒界が生じました。そして結晶相中のPb粒子はAs-quenched状態のその形態と同じですが、準結晶中のPb粒子はすべて球状を呈します（図2）。図1におけるPb粒子の融点の低下は、準結晶中のPb粒子自身の形態が球状化することによって由来すると考えられます。球状化により粒子の表面が乱れるために表面（あるいは界面）エネルギーが高くなり、バルク融点より低い温度で融解します。アモルファス中のPb粒子が球状を呈する場合にも同じ理由で明瞭な融点の低下が見られます。一方、結晶は対称性が低いため、

結晶中のPb粒子がフラットな界面が形成するので、融点の低下への寄与が見られません。このような非固溶系の複合材料を利用して微粒子の融解凝固挙動を調べることは非常に有効です。また準結晶複合材料として発展することも期待されます。

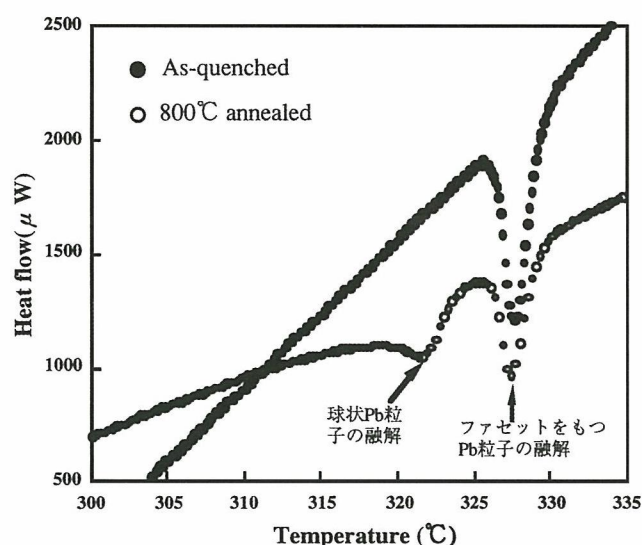


図1 Al65Cu20Fe15-Pb10wt.%の液体急冷状態と熱処理状態の熱分析曲線

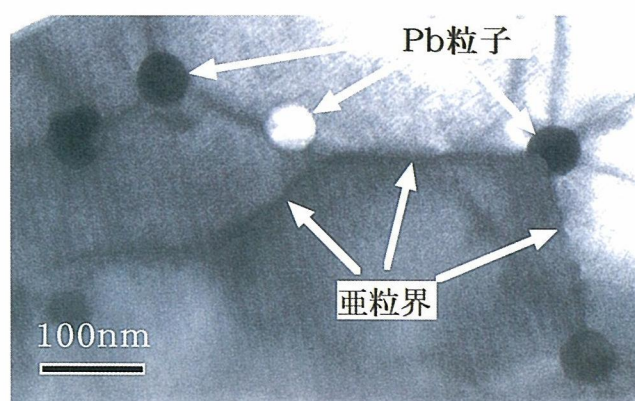


図2 液体急冷したAl65Cu20Fe15-Pb10wt.%の800℃での熱処理後の組織

特許速報

●登録 (国内特許)

発明の名称： Ni基一方向凝固合金の製造方法
登録日： 平成11年3月26日
登録番号： 特許第2905473号
発明者氏名： 小林敏治、小泉裕、原田広史、山縣敏博、ほか2名
(川崎重工業株式会社との共有特許権)
概要： 本発明は、ジェットエンジンや産業用ガスタービン等のタービンブレードやタービンペーン等に用いられるNi基一方向凝固合金の製造方法に関するものである。本発明によれば、Hfが柱状結晶化時の粒界強化に寄与するとともに、Reが相安定化に寄与し、かつC及びBが粒界強化に寄与するため、従来のNi基一方向凝固合金に比べて高温強度、延性及び耐高温腐食性に格段に優れたものとすることができ、特にクリープ強度を重視した場合に好適である。

発明の名称： 粉末粒子の粉碎方法及び粒子修飾方法
登録日： 平成11年4月23日
登録番号： 特許第2916611号
発明者氏名： 皆川和己、原田幸明、大野悟、奥山秀男
概要： 本発明は、高機能材料の作製等に有用な、ミクロンレベルの粉末粒子の粉碎とその粒子修飾の方法に関するものである。本発明により、従来の機械的粉碎法の場合の限界を超えた微細粒径の粒子が得られ、従来の粒子に比べて焼結温度が著しく低下され、その結果、短時間での焼結が可能となり、粒子製造のコストが低減される。さらに、多様な機能性をもった粒子の製造が可能となり、例えば、高強度を有した繊維などと複合し、製品の焼結機械部品等の機械特性を向上させることが可能となる。

発明の名称： モリブデンまたはタングステンの結晶方位制御単結晶とその製造方法
登録日： 平成11年4月30日
登録番号： 特許第2920202号
発明者氏名： 藤井忠行、本多均一
概要： 本発明は、物理的または化学的特性が結晶の特定方位によって大きく変動するコレクターおよびエミッター素子等の熱電子発電材料に有用であり、また、強度、耐久性が結晶方位に大きく依存するセラミック焼成用敷板やウラン還元用敷板等の耐熱性材料等にも有用な、結晶方位を所定のものに制御したモリブデンまたはタングステンの単結晶とその製造方法に関するものである。本発明により、熱電子発電用のコレクター、エミッター材料、半導体の基盤材料、接点材料、レーザー反射鏡材料などの特定結晶方位を有する単結晶体の特性を活用している分野に機能材料としての幅広い用途拡大が可能である。また、高温強度に優れ、機械的に破損することなく原子炉用炉材、セラミック焼成用敷板やウラン還元用敷板、発熱体、高温用反射板など耐熱性構造材料としての広範囲に使用が可能となる。

人事異動

平成11年5月1日

配置換……科学技術庁 小澤陸伸 (管理部会計課長)
配置換……管理部会計課長 増田悟郎 (科学技術庁)

表紙説明

AlNiCo準結晶におけるCo2p光電子回折像を三次元的に表示したもの。Co原子の周囲の原子が、正10角形の対称性を持つような位置に配置されていることに対応して、同心円上に10個の回折のピークが現れる。Al2s電子やNi2p電子でも同様な回折像が観測されている。 物性解析研究部 下田正彦

■編集後記

今月は準結晶特集をお送りしました。概念がわかりにくく、結晶とのアナロジーで議論されがちですが、記事にもありますように、結晶と異なるユニークな特徴を持っており、それが研究の魅力になっています。原子構造ひとつをとって見ても、結晶のように回折実験のみで一意的に決定することはできないため、さまざまなアプローチが必要になります。当研究所では、単結晶の創製から物性評価、構造解析まで一元的に研究を進めています。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL. (0298) 59-2045 FAX. (0298) 59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第489号 平成11年8月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷株式会社