

Al-Cu-Cr系合金の準結晶^{*)}

～安定De相の存在とその近似結晶～

富山大学 理学部 降旗 順一郎

(1993年3月26日受理)

〈概要〉

現在、準結晶研究のほとんどは安定準結晶を形成する合金系に対して行われている。なぜなら、安定準結晶は準結晶がもつ本来の特徴を、構造、物性、成長機構などについて、明確に我々に与えてくれると考えられているからである。

その一方で、並進対称性がない準結晶がなぜ結晶よりも安定なのか、また特定の組成にしか安定準結晶が存在しないのは何故か、すなわち準結晶が安定化する条件は何か、という問題が安定準結晶の発見以来、今日まで議論され続けている。数々の合金系に安定準結晶の存在を見いだす試みは、安定準結晶の性質や生成条件を解明する上で重要な研究テーマの一つであると思われる。

本研究では、安定な2次元準結晶De相とその近似結晶をAl-Cu-Cr系合金に確認したことを主な成果として報告している。Al-Cu-Cr系合金は準安定3次元準結晶I相に関する研究がいくつか報告されているだけで、De相についてはほとんど研究されていなかった。

第I章で、最初に準結晶の概念と準結晶研究の現状について簡単に触れておき、第II章ではAl₇₀Cu₁₀Cr₂₀合金に存在したDe相の安定性、構造、成分、成長形態などを電子顕微鏡観察の結果を中心に議論する。更に、このDe相に対応する二種類の近似結晶についても、主に近似結晶間の構造的関係について透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果から論じている。

*) 本稿は修士論文として投稿されたが、編集部より依頼して論文として掲載するものである。

〈目次〉

	ページ
第 I 章. 序論 ～準結晶について～	
§ 1. 準結晶の発見と定義	185
§ 2. 準結晶の種類	187
§ 3. 準結晶の安定性と凝固形態	187
§ 4. 射影法とフェイゾン歪	189
§ 5. 近似結晶	189
§ 6. 準結晶の構造モデル	191
§ 7. 安定準結晶とHume-Rothery-Jones経験則	194
第 II 章. $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 合金における安定なDe相	
§ 1. De相(正10角形相)について	198
§ 2. Al-Cu-Cr系準結晶の研究について	199
§ 3. 本研究の目的	200
§ 4. 実験方法	201
§ 5. 結果と考察	203
(A) as-cast試料	203
(B) 1000°C、100時間熱処理試料	208
(C) 950°C、50時間熱処理試料	217
(D) 820°C、870°C、50時間熱処理試料	222
(E) 安定性と相変態	228
(F) e/a 値と $K_P/2k_F$	232
§ 6. 結論	233

〈謝辞〉

〈参考文献〉

第 I 章. 序論

～準結晶について～

§1. 準結晶の発見と定義

結晶の逆格子空間にはシャープな回折点が多数周期的に存在し、それらの位置は空間次元数と同数の3本の基本逆格子ベクトルの整数倍の和ですべてを記述する(すなわち指数付けする)ことができる。一方、アモルファスについては、その逆格子空間にはいわゆる“ハローパターン”が現れる。これは、前者がその原子配列に長距離秩序があるのに対し、後者には長距離秩序が欠けていることを意味している。したがって従来、結晶学の分野では長距離秩序=周期構造=結晶であると解釈されており、これは誰もが認める常識であった。ところが、この結晶学の常識を打ち破る事実が、1984年D. Shechtmanらによって報告された。Al₆Mn合金の液体急冷により得られた正20面体の対称性をもつ新しい金属相(正20面体相)の発見である。¹⁾ 正20面体は結晶では許されない5回の回転対称軸をもっているために結晶を定義する14個のブラベー格子には当てはまらない。しかし、彼らの示した電子回折図形は、明らかに原子配列の長距離秩序を意味するシャープな回折点が、非周期的に配列しておりかつ5回対称を満足するものであった。この事実を認める限り、もはや結晶学において“長距離秩序=結晶”という考え方は正しくない。この新しい金属相は、P. J. Steinhardtらによって結晶やアモルファスとは異なる新しい秩序(準周期性)をもつ固体と考えられ、“準結晶”と呼ばれた。²⁾ ここで考えられた新しい秩序、すなわち準周期性について触れておく必要がある。正20面体相の発見以前、初めて並進対称性のない長距離秩序を実現したのは、宇宙論で著名な R. Penrose であった。彼は二種類の(Penrose rhombiと呼ばれる)菱形タイルに“matching rule”と言われるある規則を適用し、これらを用いて無限に非周期的に、かつ5回対称を満足するように2次元平面を充填することに成功した³⁾(図 I-1)。このタイル張りはペンローズタイルと呼ばれいくつかの長距離秩序が存在する。それらの一つはもちろん“matching rule”から生じ、他にはタイルの辺の結合する向きに関する配向秩序などがある。ペンローズタイルの場合、辺の結合する向きは5つの方向に厳密に決まってしまう。準周期性とは並進対称性のない長距離秩序であるが、ペンローズタイルの持つ性質が準結晶にとって全て当てはまるかどうかは、現段階ではまだはっきりしていない。(§6で詳しく述べる)

現在のところ一般的な準結晶の定義は以下のようにになっている。

- (a) 逆格子空間にシャープな回折点が存在し、
- (b) 基本逆格子ベクトルの数が空間次元数(3)よりも多く、
- (c) 結晶では許されない対称性をもつ。

降旗 順一郎

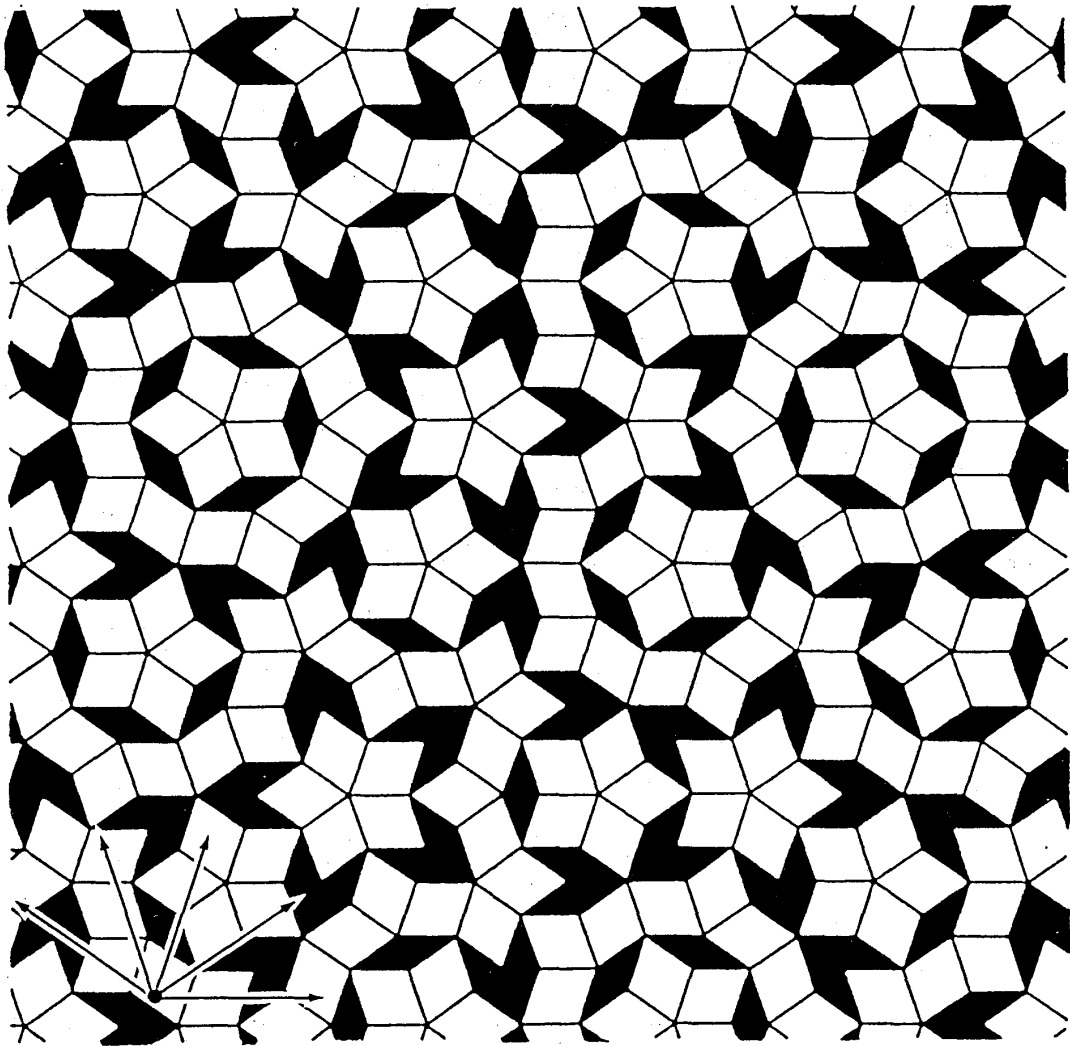


図 I-1(a); ペンローズタイルと配向秩序

二種類の菱形タイルが非周期的に平面を充填する。タイルの結合する向きは図中の矢印で示す5つの方向に厳密にきまっている(配向秩序)。

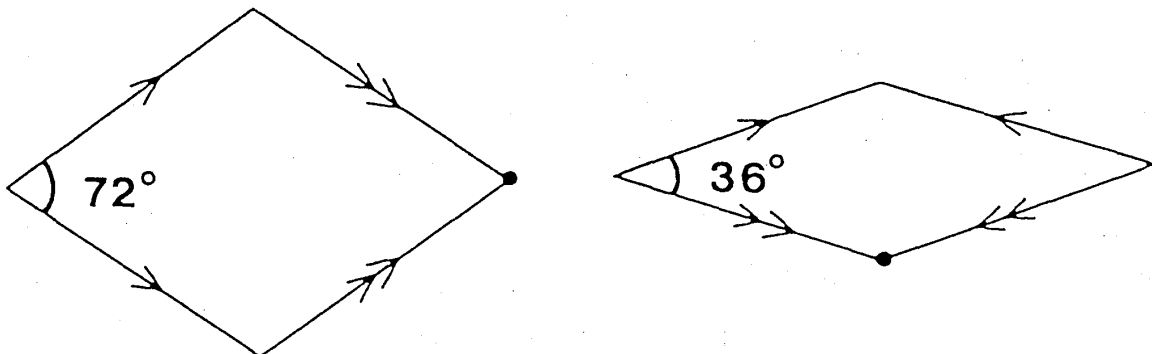


図 I-1(b); ペンローズの菱形と“matching rule”

二種類の菱形をペンローズの菱形と呼び、それぞれの菱形の1重矢印どうし、二重矢印どうしを張り合わせることによってペンローズタイルを作ることができる。

前にも触れたように準結晶の回折点是非周期的(準周期的)に配列しているために、いわゆる指数をつけるためには基本逆格子ベクトルが3本よりも多く必要なのである(図 I-2)。ちなみに、正20面体相は正20面体の中心から頂点に向かう6本の基本逆格子ベクトルが必要である。

S2. 準結晶の種類

3次元的に準周期構造をもつ正20面体相(Icosahedral phase:I相)の発見以後、様々な種類の準結晶が報告された。2次元平面に準周期構造をもち、それに垂直な一方向にのみ周期性を示す準結晶を2次元準結晶と呼び、準周期面の対称性から今までのところ3種類確認されている。10回の対称性をもつ正10角形相(Decagonal phase:De相)、⁴⁾ 12回の対称性をもつ正12角形相(Dodecagonal phase:Do相)、⁵⁾ 8回の対称性をもつ正8角形相(Octagonal phase:O相)⁶⁾である。これらの他に、De相の準周期面で一方向に周期性を示す構造も報告されており、これは1次元準結晶として解釈されている。⁷⁾ 正20面体相についてはかなり詳しく研究されており、その構造の違いからさらに細かく分類されている。(§4や§6で詳しく述べる)

S3. 準結晶の安定性と凝固形態

Al-Mn合金を初めとして、多数の合金系で準結晶は確認されている。2元合金に存在する準結晶はすべて液体急冷法やガス中蒸発法などで得られ、熱力学的にはアモルファスと同様準安定相である。一方、3元以上の合金に存在する準結晶は結晶と同様に安定相であるものがいくつかに存在する。I相ではAl-Li-Cu、⁸⁾ Ga-Mg-Zn、⁹⁾ Al-Cu-(Fe, Ru, Os)、^{10) 11)} Al-Pd-(Mn, Re)、¹²⁾ Mg-Al-Pd、¹³⁾ De相ではAl-Cu-Co(Si)、^{14) 15)} Al-Ni-Co、¹⁶⁾ Al-Pd-Mn¹⁷⁾ といった合金系が安定相であるが、Do相、O相には安定相の報告はまだない。1次元準結晶については最近、Al-Pd-Fe、¹⁸⁾ Al-Cu-Fe-Mn¹⁹⁾ の報告がある。これらの準結晶に対しては安定な性質を利用して、大きくて良質な“単準結晶”試料を作製する試みが行われて来た。I相についてはAl-Cu-Fe系でミリメートルサイズの、²⁰⁾ Al-Pd-Mn系でセンチメートルサイズの、²¹⁾ De相についてはAl-Cu-Co(Si)系でミリメートルサイズの²²⁾ それぞれ良質な単準結晶が得られており、まだはっきりと解明されていない準結晶の物性や構造解析の分野で重要な役割を演じている。安定な準結晶の凝固形態について、I相に関しては菱形30面体²³⁾ と正12面体、¹⁰⁾ De相については正10角柱²²⁾ という、それぞれ、その対称性に矛盾しないきれいなファセットを持つ多面体が観察されている。しかし、なぜ準結晶の凝固形態が一般的にきれいなファセットを示すのかは、その成長機構と共にまだはっきりした答えが得られていない。

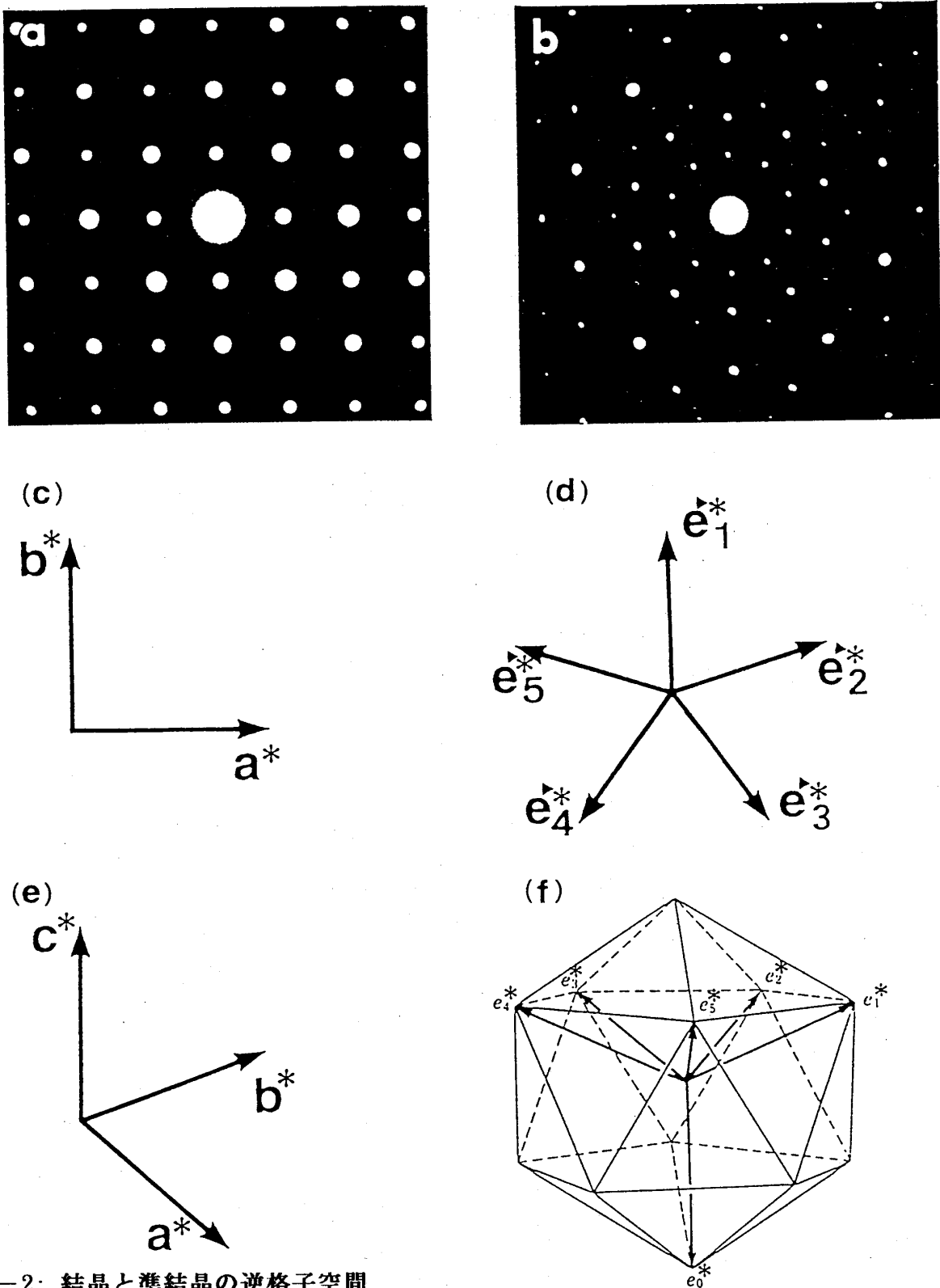


図 I - 2; 結晶と準結晶の逆格子空間

結晶と準結晶(I相)の電子回折図形を(a)と(b)で比較してある。電子回折図形は2次元平面で得られるので結晶の回折点は2本の基本逆格子ベクトルの整数倍で記述されるが(c)、準結晶(I相)の場合は5本必要である(d)。実際の逆格子空間は3次元空間であるから、結晶では3本(e)、準結晶(I相)では6本必要である(f)。

§4. 射影法とフェイゾン歪

ペンローズスタイルのように複数のセルが非周期的に充填した、いわゆる“準格子”を作り出す手段としてはmatching ruleを使った方法以外にもいくつか考えられているが、²⁴⁾ ここでは、その手段の一つであり準結晶の原子配列や回折図形を理解する上で重要だと思われる射影法について簡単に述べる。準格子は高次元空間では周期格子であることが知られている。図 I-3 は2次元正方格子から1次元準格子をつくりだす方法について示したものである。正方格子に対して無理数の傾きになるように、図中に示すような直交する $E_{//}$ 、 E_{\perp} 軸をとる。 $E_{//}$ を物理空間とすると、これに垂直な E_{\perp} は補空間(またはフェイゾン空間)と呼ばれている。今、補空間 E_{\perp} の大きさを一つの正方格子をちょうどギリギリに挟む幅に限定し、 $E_{//}$ に平行な帯状領域を考える。この帯状領域の中に入る格子点のみを $E_{//}$ に射影することにより $E_{//}$ に非周期的な点列が現れ、1次元準格子が生じる。特に、無理数の値が黄金比($\tau = (1+5^{1/2})/2 \approx 1.618$)で与えられる場合には、 $E_{//}$ 上に二種類の間隔(L、S)が非周期的に配置し、この1次元準格子はフィボナッチ列と言われるものになる(図 I-3(a)の場合)。

2次元→1次元の場合と同様にして6次元(6本のベクトルが互いに直交する空間)超立方格子からの射影によって3次元準格子、すなわち3次元準結晶である I 相を記述することができる。結晶において立方晶に単純立方、面心立方、体心立方構造があるように、6次元超立方格子にも同様な事が考えられる。事実、I 相の回折図形は二種類観察されており、それらの違いは6次元超立方格子が、単純立方(P型 I 相)か面心立方(F型 I 相)かでうまく説明できることが示されている。²⁵⁾

図 I-3(b)のように補空間 E_{\perp} (すなわち帯状領域)が $E_{//}$ の関数として変動する場合、射影すべき格子点の選択に誤りが生じフィボナッチ列の L、S の配置替えが局所的に起こる。これは準格子に対する特有な欠陥であり“フェイゾン歪(位相欠陥)”と呼ばれている。実際に準結晶にはフェイゾン歪が確認されている。²⁶⁾ 図 I-4(a)、(b)のように帯状領域が歪んだり、不連続になったりして生じるフェイゾン歪をランダムフェイゾン歪、図 I-4(c)のように帯状領域は歪まないが、その傾きが変化して生じるフェイゾン歪をリニアフェイゾン歪(線型位相子歪)と呼び区別している。

§5. 近似結晶

フィボナッチ列にリニアフェイゾン歪を導入してゆき、2次元正方格子にたいして帯状領域の傾きが無理数でなく有理数になったとき物理空間 $E_{//}$ には L、S の周期配列、つまり1次元結晶が現れる。射影法において、傾きの値が準結晶の得られる無理数の近似有理数で与えられる

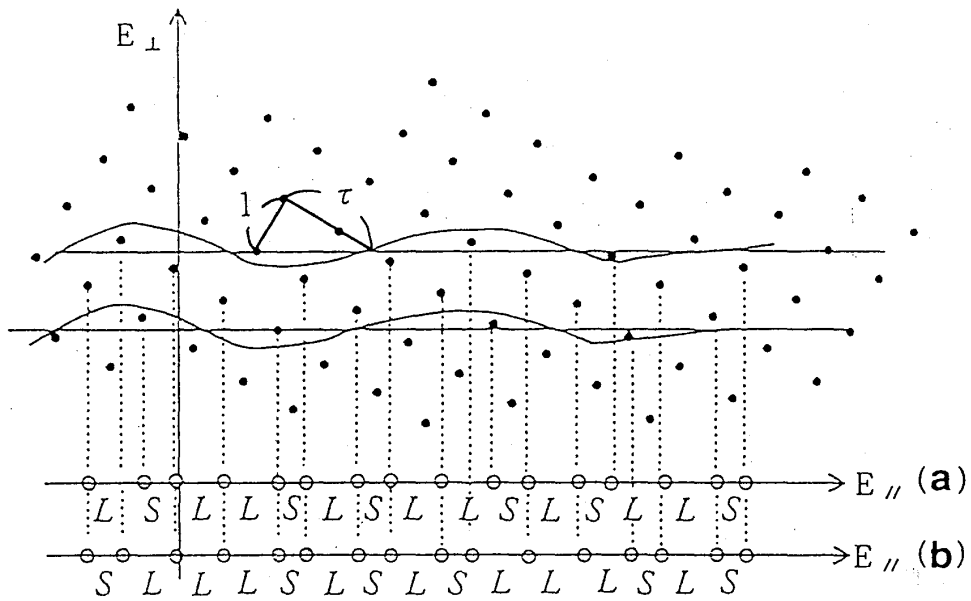


図 I-3: 射影法～2次元→1次元の場合～

正方格子に対して無理数 $1/\tau$ の傾きをもつように $E_{//}$ に平行な帯状領域を考え、この中に含まれる点のみを $E_{//}$ に射影すると $E_{//}$ にはフィボナッチ列が生じる(a)。帯状領域が変動すると点の選択に誤りが生じフェイゾン歪が導入される(b)。

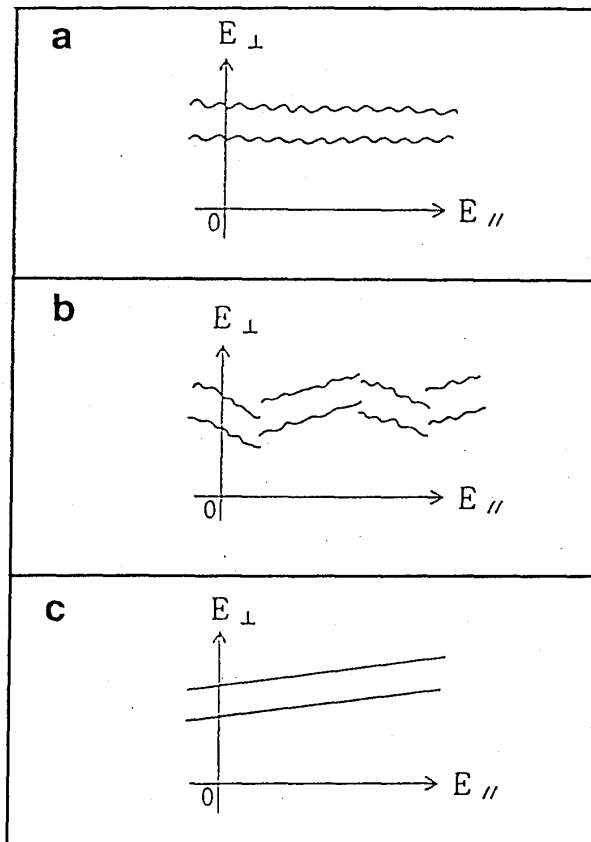


図 I-4: フェイゾン歪の種類

帯状領域の変動の仕方によってフェイゾン歪は、ランダムフェイゾン歪(aとb)とリニアフェイゾン歪(c)に分けて考えられている。

場合、物理空間 E_n に生じる結晶をその準結晶に対する“近似結晶”という。フィボナッチ列を作り出す傾きを $1/\tau$ と表記すると、近似結晶の傾きは m/n (m, n は整数) で表される。実のところ、準結晶の生成される組成付近にはその準結晶に対する近似結晶が存在する場合が多い。一般に、近似結晶の構造は格子定数が長く、非常に複雑であるが、近似結晶の原子配列は局所的に準結晶と同じであると考えられているので、近似結晶の存在は準結晶の構造を解明する上で重要である。

§ 6. 準結晶の構造モデル

準結晶の発見以来、いくつかの構造モデルが提唱されてきたが、中でもその可能性を否定されていないモデルは、

- (a) 規則準格子モデル (1986年)²⁾
- (b) 多面体ガラスモデル (1986年)²⁷⁾
- (c) ランダムタイリングモデル (1988年)²⁸⁾

の三通りである。

(a) は射影法によって生じる理想的な準結晶を表すモデルで、得られた規則準格子には厳密な準周期性(例えば matching rule)が存在する。

(b) は並進対称性に抵触するような原子クラスター(図 I-5)が長距離にわたって方向を揃えて結合しているモデルである(図 I-6)。もちろんこれらのクラスターだけでは密な空間充填はできず至る所に隙間が生じる。この隙間を適当な原子が埋めているとしても、このモデルについて準周期性の規則度は悪い。この点について規則準格子モデルの立場からは、このモデルは図 I-4(b) タイプのランダムフェイゾン歪を導入したものとして解釈されている。液体急冷法で得られる準結晶にはたくさんのフェイゾン歪が観察され、準周期性の相関距離も数 10nm 程度であることから、これら準安定の準結晶に対しては多面体ガラスモデルの見方も一部の研究者によっては否定されていない。しかし安定な準結晶、特に I 相では Al-Cu-Fe、Al-Pd-Mn、De 相では Al-Cu-Co(Si) など準周期性の高い構造をもつものについては、このモデルに妥当性はない。

(c) のモデルが提唱されたのは 1988 年であり、(a)、(b) のモデルが考えられた時期から少しずれているのには訳がある。1986 年に最初の安定準結晶が Al-Li-Cu 合金に報告されてから、⁸⁾ このモデルが提唱されるまでに、いくつかの合金系で安定な準結晶が見いだされた。なぜ準結晶が結晶よりも安定なのかという問題に対してランダムタイリングモデルが考えられた。準結晶は有限なある温度以上で、これを構成する複数のセルの配位エントロピーによって安定化し

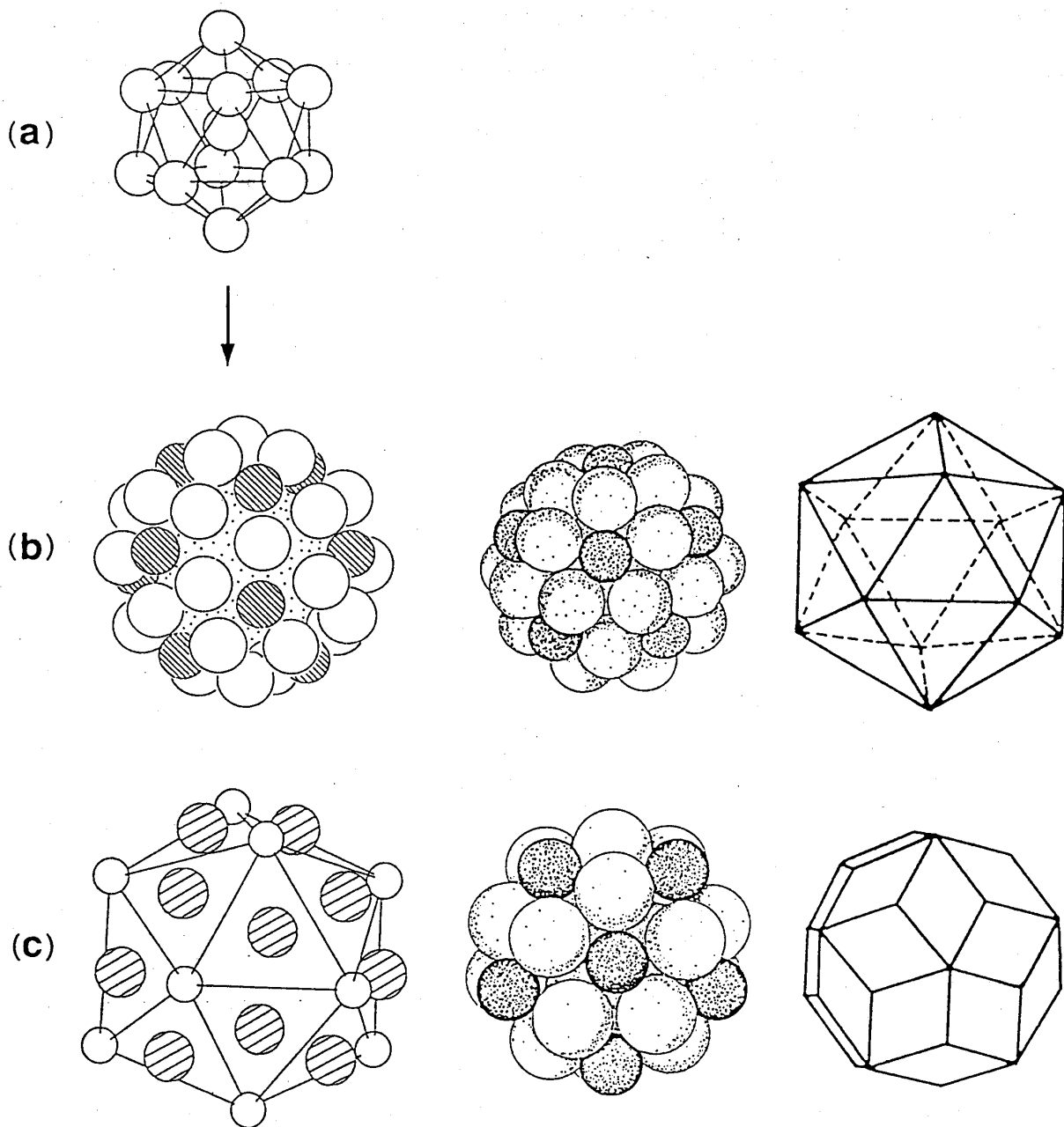
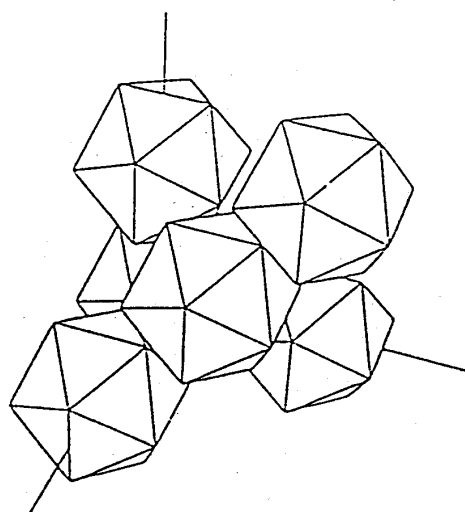
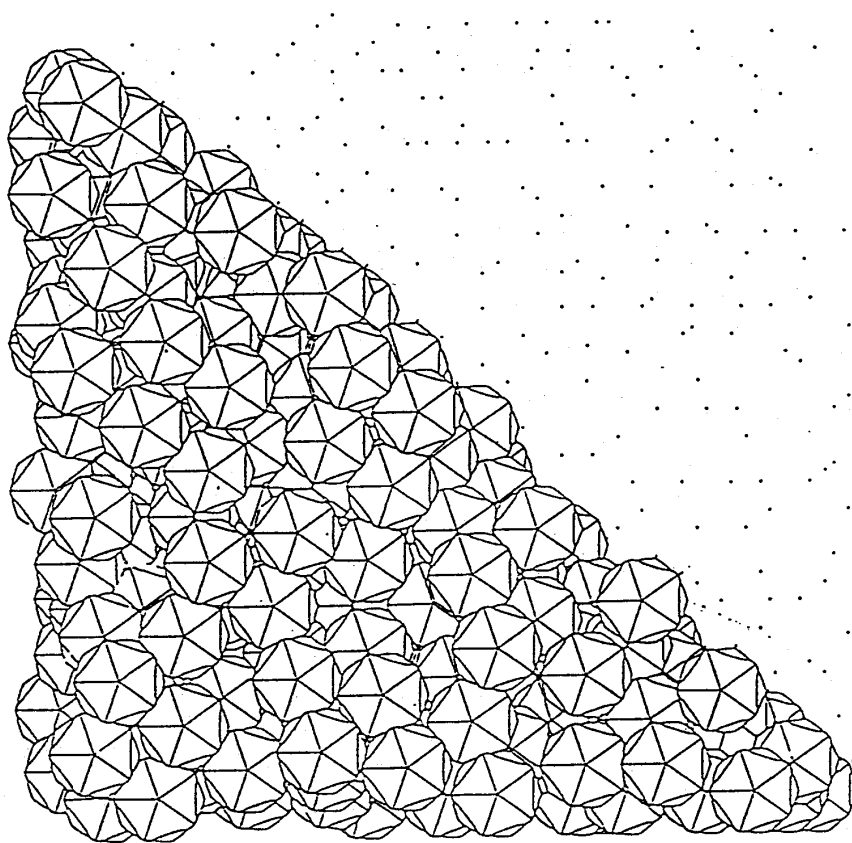


図 1-5; I 相を構成する正20面体原子クラスター

(a)は13個の原子から成る正20面体原子クラスターである。この正20面体の頂点と稜線上にさらに原子を配置すると(b)の、頂点と面上に配置すると(c)のそれぞれ正20面体の対称性をもつ原子クラスターができる。(b)は正20面体の形をしており、マッカーの正20面体クラスター(MIクラスター)である。(c)のクラスターは菱形30面体の形をしており、F-K(フランクカスパー)相に多数含まれている。図中に示す原子の色の違いはそのサイズの違いを表している(詳しくは文献83)を参照)。I相には(b)のクラスターから構成されているものと(c)のクラスターから構成されているものがあり、前者はMI型、後者はF-K型と呼ばれている。



(a)



(b)

図 I - 6; 多面体ガラスモデル(正20面体ガラスモデル)

方向を揃え、例えば正20面体の面どうしをランダムに結合していく(a)。(b)は正20面体ガラスモデルを5回対称軸から眺めた様子。右上の点は正20面体の位置を投影して示してある。(P. W. Stephens⁸⁰⁾による)

降旗 順一郎

ている、つまり自由エネルギー；

$$F = U - TS$$

(F ; 自由エネルギー、U ; 内部エネルギー、T ; 温度、S ; エントロピー)

においてある温度以上での準結晶のエントロピー項の寄与(準結晶のセルの自由度)が内部エネルギー項の寄与に比べて非常に大きいため、結局自由エネルギーは結晶に比べて小さくなってしまふというのがこのモデルの主張である。ネルンストの定理によって $T=0$ [K](基底状態)では $S=0$ と考えるのが自然であるから、もし準結晶がランダムタイリングならば、エントロピー最小の基底状態で準結晶は安定でなく規則正しくユニットセルが配置する結晶が存在することになり、安定な準結晶はある一定の温度以上で現れなければならない。又、このようにセルの配置がランダムなのでmatching ruleは局所的に破られる。これを規則準格子のフェイゾン歪で解釈すると図 I-4(a)のようになる。このモデルを指示する実験事実は I 相では Al-Cu-Fe、^{29) 30)} De 相では Al-Cu-Co³¹⁾ などの安定準結晶に観察された低温(約 700°C 以下)での近似結晶への相変態である。しかし、低温での相変態がランダムタイリングモデルにとって必要十分条件ではないし、Al-Cu-Fe I 相は微妙な成分の違いで相変態が観察されなかったり、³²⁾ さらにこの I 相にはランダムタイリングモデルで期待される多くのフェイゾン歪が観察されない³³⁾ (ランダムさが小さい場合は観察不可能とされているが)など否定的な要因も多い。

現在のところでは、準格子のなかに多面体ガラスモデルで考慮した原子クラスターを多数埋め込むように原子を配置したモデルが現実に近いと考えられているが、この準格子にmatching ruleがあるのか、ないのか、すなわち厳密な規則準格子なのか、ランダムタイリングなのか、についてはいろいろと議論されており、決着がついていない。

§ 7. 安定準結晶とHume-Rothery-Jones経験則

準結晶はAlをベースにしたAl-TM(TM=遷移金属)系合金を中心に様々な合金系で確認されているが、その生成条件について確定的な解答はまだ得られていない。しかし近年の実験事実から、³⁴⁾ 準結晶はHume-Rothery則に従う“電子化合物”の一種であるという見方が強くなっている。Hume-Rothery則とは、一つの合金構造が、ある決まった平均価電子数/原子(価電子濃度; e/a)のところでは形成されることを経験的に見いだしたものであり、この法則に従って生じる中間相を“電子化合物”と呼ぶ。価電子濃度とは1原子あたりの伝導電子の数である。

ここで準結晶を生成するAl-TM(TM=遷移金属)系合金の(平均)価電子濃度の算出方法について触れておく。Al原子については、原子価3がそのまま伝導電子になるのでAl原子の価電子濃度は+3である。遷移元素、例えば第一遷移系列元素は、3dバンドと4sバンドが重畳している

ため殻外電子の状態は複雑である。ここでは、特にCr、Mn、Fe、の遷移元素を例に挙げて考えていく。遷移元素が単体で結晶を形成する時は、3d軌道と4s軌道の殻外電子の一部はイオン殻に局在し、一部は伝導電子として振る舞うであろう。しかし、遷移元素がAlと化合物を形成する時、それらの殻外電子(の一部)は伝導電子として振る舞わず、むしろAl原子の伝導電子を空のバンドに取り込んでいくことが考えられる。従って、遷移元素の価電子濃度は負の値で表されるのが適当である。具体的な数値については L. Paulingの現象論³⁵⁾を適用する。まず3dバンドは、それが4sバンドと重畳するまでのバンド(1)とそうでないバンド(2)の二つの副バンドに分けられる。このうち、副バンド(1)は5.12個の電子で満たされる。従って、副バンド(2)は最高で4.88個の電子が入ることができるようになる(3d軌道には最高10個の電子が入るため)。更に4sバンドには0.66個の電子のみが入ることができる。従って、各元素Cr、Mn、Fe、はそれぞれ0.22、1.22、2.22個の電子を副バンド(2)に含むことになる。結局、この副バンド(2)の空席がこれら遷移元素の価電子濃度になりCr、Mn、Fe、にはそれぞれ-4.66、-3.66、-2.66という値が与えられる。³⁶⁾ これらの値から、例えば準安定I相が単相で生成するAl₆₅Cu₂₀Cr₁₅合金の(平均)価電子濃度は

$$\{(65 \times 3) + (20 \times 1) + (15 \times -4.66)\} / 100 = 1.45$$

のようになる。ここでCu原子の価電子濃度は+1である(4s軌道にある一つの殻外電子が伝導電子となる)。

Al-(Cu, Pd)-TM(TM=遷移金属)系合金のI相は、ほぼ $e/a = 1.6 \sim 1.8$ の範囲で生成され(上記のAl-Cu-Crはむしろ例外的である)、特に安定I相については e/a 値が1.75に集中していることが指摘されている。^{37) 38)} H. Jonesはいくつかの電子化合物の結晶について、ある価電子濃度で決定されるフェルミ面が、ブリルアンゾーンに接触する時そのブリルアンゾーンに対応する結晶構造が、ある価電子濃度に対して安定である事を示している。³⁹⁾ 図I-7はこの考え方を1次元で簡単に表している。これは図中の k_F で表現されるフェルミレベルに対して、構造1よりも構造2のブリルアンゾーンをもつ方が、すなわちフェルミ面がブリルアンゾーンに接触するような構造になった方が、エネルギー的に δE の分だけ得をすることを示している。I相の対称性は正20面体であり、ほぼ球対称に近いことから、これに対応するブリルアンゾーンもほぼ球に近い形であると予想される。このような近似からI相に対して K_p (ブリルアンゾーンの直径に相当する)を強い強度の逆格子ベクトルの大きさにとって、H. Jonesの概念を適用すると、 $e/a \approx 1.75$ を満たすAl-(Cu, Pd)-TM(TM=遷移金属)系安定I相は例外なくフェルミ面とブリルアンゾーンが接触している、つまり $K_p = 2k_F$ ($K_p/2k_F \approx 1$)の関係を満足することが知られている。

降旗 順一郎

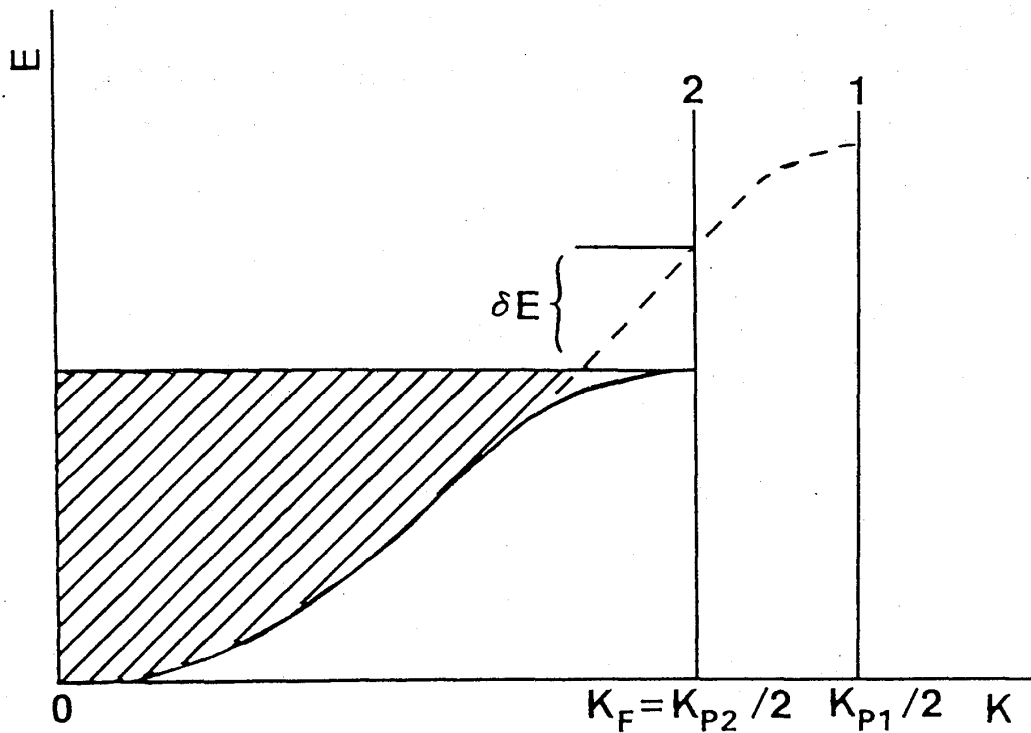


図 I-7: Hume-Rothery-Jones 経験則

1次元結晶系の波数とエネルギーの関係。 K_F というフェルミ波数に対して構造1であるよりも構造2である方が、すなわちフェルミ波数とブリルアンゾーンが接触した方が、エネルギー的に δE だけ得をする。

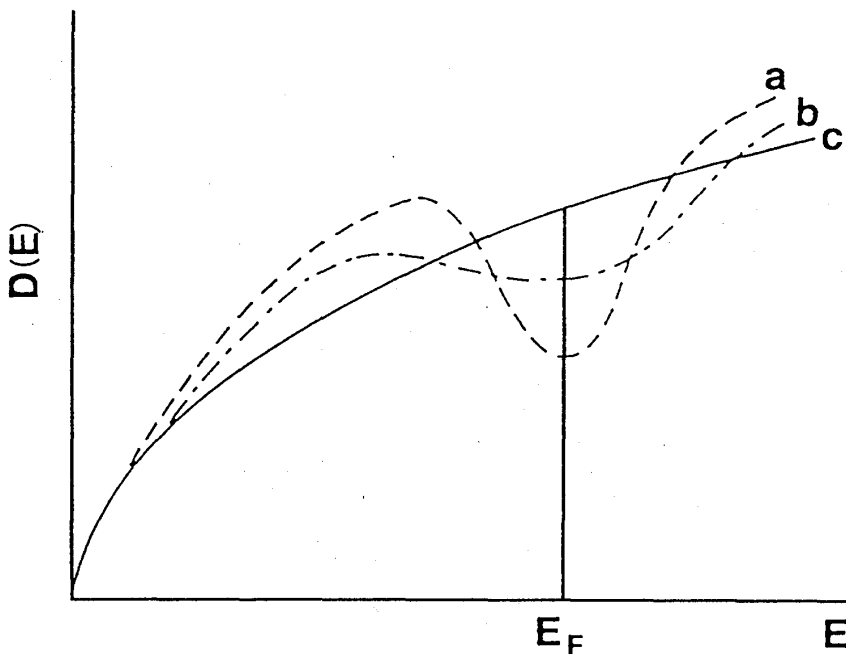


図 I-8: アモルファスの状態密度

a はアモルファス、b はアモルファスから少し結晶化、c は自由電子の状態密度 (S. R. Nagel ら⁴⁰⁾ による)。アモルファスの場合、フェルミ面がゾーン境界に接触するという事は、フェルミレベルが状態密度の極小近傍に位置することであり、これによりアモルファスの構造が結晶化に対して安定化している。

これらの合金系では何故、Hume-Rothery型の結晶を形成せず、準結晶を形成するのだろうか。結晶についてフェルミ面とブリルアンゾーンが接触するということは、言い換えれば、フェルミエネルギーが状態密度の極大近傍に位置するということである。これは、結晶のブリルアンゾーンの大きさが方向性を有することに起因している。一方、アモルファスについては、ハローパターンの第1ピーク付近に方向性のない球状のぼやけたゾーン境界が存在することが考えられる。今、この方向性のない球状のゾーン境界にアモルファスのフェルミ面が接触しているとすれば、それは状態密度の極小近傍にフェルミレベルが位置していると解釈するのが自然である。S. R. Nagelらは多くのアモルファス合金がフェルミ面とゾーン境界が接触している実験事実を示し、アモルファスの結晶化に対する安定性を議論している。³⁹⁾ 図 I-8はアモルファス(a)、アモルファスから少し結晶化した状態(b)、の状態密度を示している。この図はフェルミ面がゾーン境界に接触しているときは、結晶化するよりもアモルファスであるほうが状態密度の落ち込み分だけエネルギー的に得になるであろうことを示している。従ってアモルファスは熱処理などで原子が“かき乱される”(すなわちブリルアンゾーンの大きさに方向性ができる)まで準安定として存在するのである。安定準結晶 I 相に対してもこの考え方を近似させることができるであろう。I 相のブリルアンゾーンはほぼ方向性をもたず、しかも回折ピークが結晶のように鋭いので、概念的に状態密度は図 I-8(a)の極小を鋭くしたものと考えられる(実際の形はかなり複雑である)。実際に電子比熱係数の測定から、安定 I 相とその近似結晶の状態密度にはフェルミレベル付近で窪みをもつ擬ギャップの存在が示されている。^{40) 41)}

現在のところ実験事実として、少なくともAl-(Cu,Pd)-TM(TM=遷移金属)系安定 I 相はHume-Rothery-Jones経験則を満たす電子化合物であって、フェルミ面とブリルアンゾーンが接触することで構造が安定化し、その第一要因は電子エネルギーであると考えられている(De相については第II章 §5で述べる)。しかし、準結晶と似たような組成(e/a 値)と構造をもつ近似結晶に対して、何故準結晶が安定であるのかについては問題が残されている。

第II章. $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金における安定なDe相

§1. De相(正10角形相)について

10回対称軸をもつ2次元準結晶De相の存在は1985年Bendersky⁴⁾やChattopadhyay^{42) 43)}らによって、Al-Mn合金の液体急冷試料に初めて確認された。Al-Mn合金において、De相の形成はI相が得られるほどの高い急冷速度を必要としなかった。彼らの示した10回対称軸に垂直な方向から得られる2回対称の電子回折図形は、10回対称軸方向に回折点が周期配置しており、この準結晶が2次元準結晶であることを示していた。De相には、この2回対称の電子回折図形が二種類あり、これらが10回対称軸の周りに18°間隔で交互に現れ、各々は36°毎に同じ図形が繰り返し、10回対称を満足している。すなわち、De相の点群は基本的に10/mmmであると考えられている。

現在までにAlをベースにした合金を中心に数多くの合金系でDe相が報告されている。これらのDe相は2次元準結晶の特徴である周期の違いによっていくつかに分けることができる。目下のところ、De相の周期は約0.4nm、0.8nm、1.2nm、1.6nm (0.4nm×1,2,3,4)の四種類のタイプが確認されており、約0.4nmの長さが基本の周期であると考えられている。約0.4nm周期の安定De相が存在するAl-Cu-Co系合金において、この液体急冷試料には、上で記述した四種類の周期を持つDe相がそれぞれ観察されている。⁴⁴⁾ また、Al-Cu-Co系合金以外の安定De相については、周期が約0.4nm、1.2nmのDe相がそれぞれAl-Ni-Co¹⁶⁾、Al-Pd-Mn¹⁷⁾の合金系で報告されている。

安定なDe相について、Al-(Cu, Ni)-Co系合金では熱処理により高い準周期構造をもつ理想的な準結晶が得られるのに対し、Al-Pd-Mn系De相には熱処理後も方向性をもったフェイゾン歪が緩和されず、これが多数観察される。この様に同じ安定相であっても合金系によって熱処理後に生じる準周期の規則度が異なる原因については、まだはっきりと説明されていない。この問題に答えを出すために、様々な合金系について安定なDe相の存在を探索し、その傾向を細かく調べる必要があるように思われる。ちなみにI相についても同じような事が認められ、これについては構造がF型である合金系が高い規則度を有することがわかっている。Al-(Cu, Ni)-Co系De相の原子配置については相関距離が200nm⁴⁵⁾にも及ぶ高い準周期構造を利用してかなり詳しく解析されており、単結晶X線回折の結果に基づく構造モデルもいくつか示された。^{46) 47)} フェイゾン歪を多く含むAl-Pd-Mn系De相の構造についても高分解能電子顕微鏡像を利用した研究が行われている。^{48) 49)}

Al-(Cu, Pd)-TM(TM=遷移金属)系安定I相の e/a 値と $K_p/2k_F$ が、それぞれほぼ1.75と1.0に集中する一方、上記の安定De相についてそれらの値は、それぞれ1.6~1.8、0.9~1.1の範囲

で広がりをもつことが指摘されている。³⁸⁾ De相について、 $K_p/2k_F$ の考え方と計算方法は§5で触れる。

§2. Al-Cu-Cr系準結晶の研究について

Alをベースにした“Al-Cu-TM系合金”は準結晶を生成しやすい組成⁵⁰⁾として知られている。これらの中でも特に、I相ではAl-Cu-(Fe, Ru, Os)、De相ではAl-Cu-Coという安定相でかつ高い準周期構造を持つ準結晶は、準結晶研究の様々な分野で重要な役割を果たしている。

Al-Cu-Cr系合金については1988年、I相が液体急冷試料に存在することがA. P. Tsaiらによって報告された。⁵¹⁾ 彼らは、 $Al_{85-x}Cu_xCr_{15}$ ($X=0\sim 20$ at%)の成分範囲で単ロール急冷装置を用いて液体急冷試料を作製し、これらをX線粉末回折と透過型電子顕微鏡(TEM)によって解析した。この結果、 $Al_{80}Cu_5Cr_{15}$ ($X=5$)、 $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ ($X=20$)の試料にはI相が単相で得られ、 $Al_{75}Cu_{10}Cr_{15}$ ($X=10$)、 $Al_{70}Cu_{15}Cr_{15}$ ($X=15$)の試料にはI相と結晶相 Al_2Cu (正方晶; $a=0.6066$ nm, $c=0.4874$ nm)が共存していることが確認された。I相単相試料の $Al_{80}Cu_5Cr_{15}$ は、すでに知られていた $Al_{85}Cr_{15}$ の準安定I相(単相で生成する)⁵²⁾に、Cuが固溶したものと考えられる。更に彼らは、このI相の安定性を調べる目的で示差走査熱量測定(DSC)を $0^\circ C\sim 600^\circ C$ の温度範囲(昇温速度 $40^\circ C/min$)で行った結果、 $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ 合金の試料には発熱または吸熱ピークが見られず、Al-Cu-Cr系I相が安定相である可能性を指摘した。

試料の作製方法をダブルピストンプラット急冷法に変えた同じような実験が1991年、H. Selkeらによって報告されている。⁵³⁾ この試料作製法では、Al-Cu-Cr系I相が単相で得られる成分はなく、 $X=0, 5$ ではAl、 $X=10$ ではAlと Al_2Cu 、 $X=15$ では Al_2Cu 、 Al_4Cu_9 (立方晶)、 $X=20$ では Al_4Cu_9 、 $AlCu$ (単斜晶)、 Al_9Cr_4 (立方晶)と、各々について結晶相とI相は共存していることがX線粉末回折の結果で示されている。DSC測定(実験条件はA. P. Tsaiらと同じ)の結果では、 $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ の試料には $500^\circ C$ 付近に非常にブロードな発熱ピークがあると認識し、Al-Cu-Cr系I相が $590^\circ C$ 付近で Al_2Cu_3 (菱面体晶)と新しく見いだされた三元化合物 $Al_{68}Cu_{16}Cr_{16}$ (六方晶; $a=1.773$ nm, $c=1.259$ nm)の結晶相に転移していると報告し、この合金系のI相が安定相であることを否定した。

H. Selkeらとは独立に $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ I相の安定性と構造がS. Ebalardら(1990年)によって研究された。⁵⁴⁾ 彼らの報告によれば、液体急冷で得られるAl-Cu-Cr系I相は電子回折図形の特徴からP型I相であると解釈された。このI相は $650^\circ C$ 、2時間の熱処理でわずかにF型に構造を変え、更に $720^\circ C$ 、2時間の熱処理ではI相はこの合金に存在しないことが示された。いわゆるas-cast試料(液体急冷に比べればかなりの徐冷状態)にもI相が認められなかったことから、

彼らは $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ のI相は準安定相であると結論し、このI相の結晶相への転移熱量は非常に少ない、すなわちI相と構造が似ている結晶(近似結晶)に相変態していることを示唆した。

$\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金を液体急冷しない試料についてもいくつか研究されている。S. Ebalardらは、約 1500°C の溶けた $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金を 1100°C から 700°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の降温速度で徐冷した試料に対して、TEM観察、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDS)による分析などを行った。⁵⁵⁾ この試料には様々な成分を持つ異なる結晶が観察され、準結晶は存在しなかった。しかし、これらの中にI相の場合と非常によく似た回折図形を与える、成分が $\text{Al}_{67}\text{Cu}_{23}\text{Cr}_{10}$ の新しい3元結晶を見だし、彼らはこれをI相に対する1/1近似結晶だと判断した。1/1近似結晶は $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金のas-cast試料にも多く観察され、これについては $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金のas-cast状態と共に1992年にH. Selkeらによって詳細に報告されている。⁵⁶⁾ この他にも彼らは $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金について 750°C 、2日間での熱処理も行っており、この試料には1/1近似結晶はすでに存在せず $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Cr}_{10}$ (面心立方; $a = 1.754\text{nm}$)、 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{14}\text{Cr}_{15}$ (六方晶; $a = 1.76\text{nm}$ 、 $c = 1.24\text{nm}$)の新しい二種類の結晶を観察している。後者の結晶は前に述べたH. Selkeらの報告とほぼ一致するものと思われるが、これがI相と関係があるのかどうかについては触れられていない。S. Ebalardらは $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金の徐冷試料にもう一つ重要な結果を報告している。彼らはこの試料に、微量ながら成分が $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Cr}_1$ のDe相によく似た回折図形を示す構造を観察したのである(H. Selkeらによって測定された $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ as-cast試料のX線粉末回折パターンにはDe相に該当するピークはない)。“よく似た”というのは(疑似)10回対称軸入射の電子回折図形の回折点が、本当のDe相に対してかなりずれた位置にあるということである。言い方を変えれば、De相にかなりの量でリニアフェイゾン歪を導入した近似結晶に近い状態になっているということである(De相は2次元準結晶なので、準周期面が周期面に変化すれば結晶になる)。彼らはAl-Cu-Cr系合金にDe相を確認しないにもかかわらず、この構造をDe相の近似結晶であると解釈している。この近似結晶の疑似10回軸に沿う周期は弱い強度の回折点を考慮すれば、“ $3.78\text{nm}(=0.42 \times 9\text{nm})$ ”であり、もしこれがDe相であれば今まで報告されたDe相の中で一番長い周期になる。この結果は、今までI相に関係する事実しか認められていなかったAl-Cu-Cr系合金にDe相の存在を予期させるものであった。

S3. 本研究の目的

我々の研究室でもA. P. Tsaiらの報告以後、H. Selkeらや、S. Ebalardらとは独立に主に $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金のas-cast試料について研究を進めていた。S. Ebalardらが報告したようなDe相に似ている相がわずかながらこの試料に観察されたが、その中には、De相と呼べる準結晶も

微量ながら存在した。以上、様々な報告や結果からAl-Cu-Cr系De相について

- (a) I相がほぼ単相で得られる $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金(液体急冷状態で)にAl-Cu-Cr系De相がほとんど認められない事実から、このDe相の成分が $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ からずれていること。
- (b) I相がもはや観察されないas-cast状態でDe相が存在することから、この合金系のDe相の形成はI相ほどの急冷を必要としないこと、すなわちこのDeが安定相である可能性が否定できないこと。

の二点について着目し、調べる必要があるように思われる。本研究は、よく研究されている $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金とは少し成分のずれた“ $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金”について、主にDe相の安定性(構造)と成分を、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDS)、X線粉末回折、などによって詳しく調べるものである。

§4. 実験方法

純度99.99%の各元素Al、Cu、Crを原子量比でAl:Cu:Cr=70:10:20になるように秤量する。これらをAr置換したアーク炉で合金にし、その質量が約1g程度のas-cast試料を作製する。このas-cast試料をいくつかに分割し異なる温度、時間で熱処理を行う。温度設定の目安をつけるためにas-cast試料の一部を粉末にして窒素雰囲気中において昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で示差熱分析(DTA)も行った。この結果を図II-1に示す。852°Cに鋭い、907°Cにブロードな、それぞれ吸熱ピークが認められるので、熱処理温度をこの前後の820°C、870°C、950°Cと、更に1000°Cに設定した。熱処理方法は分割したas-cast試料のかけらを石英管内に約 2×10^{-5} torrで真空封入し、縦型電気炉を用いた。高温の950°C、1000°Cの試料については、試料と石英管との反応を避けるため石英管の中に長さが約15cmのアルミナ管を入れ、その中に試料をAr封入した。熱処理時間は1000°Cの試料のみ100時間にし、他の試料は50時間とした。熱処理後はその温度での平衡状態を室温で保つために、氷水ですぐに試料を水冷する。as-cast試料を含めてこうして得られた各々の試料は、TEM(JEOL-200CX)、SEM+EDS、X線粉末回折(Cu K_{α} =1.54Åを使用)によって観察、測定した。TEM観察用試料については、CuまたはMoのメッシュを使用し、いわゆる“粉碎法”を用いた。

降旗 順一郎

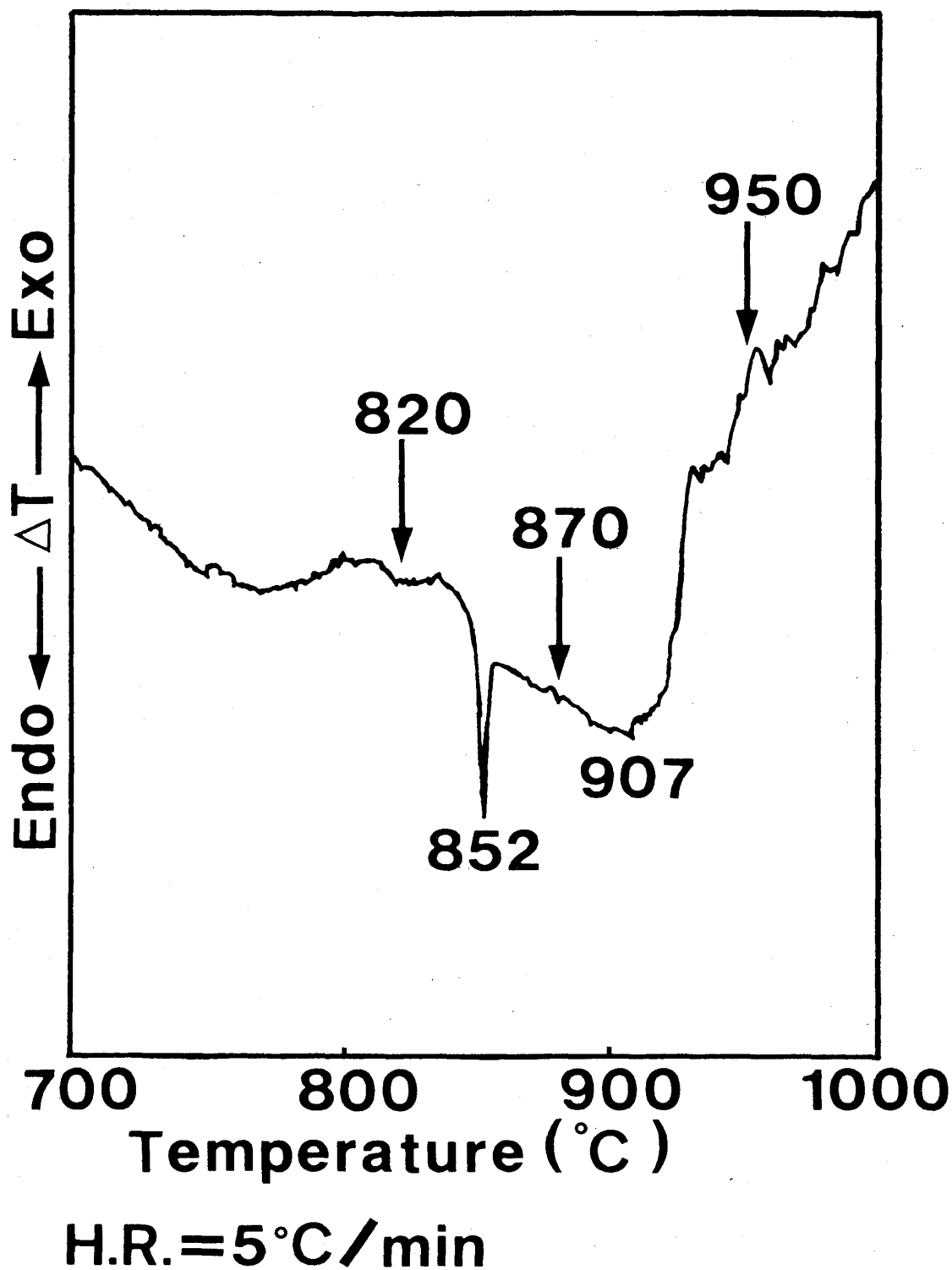


図 II - 1; DTA測定の結果。測定は窒素雰囲気中で、昇温速度5°C/minで行った。試料は粉末である。

§5. 結果と考察

表 II-1 に各試料に生じた状態をまとめてある。as-cast 試料に結晶相と共存してかなりの量で観察された De 相は、1000°C、100 時間の熱処理試料にも安定相として結晶相と共存していた。以下(A)～(D)では各試料について詳しい結果を述べながら考察を進めていくことにする。

表 II-1

温度(°C)	時間(h)	結果
as-cast	/	Al ₁₇ Cr ₉ 、De相
820	50	Al ₁₇ Cr ₉ 、六方晶Al ₇₁ Cu ₁₂ Cr ₁₇
870	50	Al ₁₇ Cr ₉ 、いくつかの未知な結晶
950	50	Al ₁₇ Cr ₉ 、Al ₂ Cu、疑似De相
<u>1000</u>	100	Al ₁₇ Cr ₉ 、Al ₂ Cu、 <u>De相</u>

(A) as-cast 試料

as-cast 試料に観察された De 相の特徴的な電子回折図形を同じスケールで図 II-2 に示す。図 II-2(a) は De 相 10 回対称軸入射の回折図形である。いくつかの回折点は形が変形し、位置的にも理想的な 10 回対称の位置にたいして“ずれ”が見られるが、ほとんどの回折点は幾何学的に 10 回対称を満足するような位置に局在している。図 II-2(c)、(d) は 10 回対称軸に対して垂直な 2 回対称軸入射の二種類の回折図形である。§1 でも述べたが、これら二種類の回折図形が 10 回軸の周りに 18° 毎に交互に現れて De 相は 10 回対称を満足している。矢印で示すように鉛直方向が 10 回軸に相当し、この方向に回折点が周期配置している。また、水平方向では回折点が準周期配置しており、図 II-2(c) における水平方向の回折点の準周期配列が図 II-2(a) における水平方向のそれに対応しているのが明らかにわかる。これらの事実は De 相が 10 回対称の 2 次元準結晶であることを示している。図 II-2(d) の 10 回対称軸の周期は強い強度をもつ回折点では 1.26nm であるが、強度の弱い回折点を考慮すれば $1.26\text{nm} \times 3 = 3.78\text{nm}$ である。約 0.4nm を De 相の基本周期として考えると、この Al-Cu-Cr 系 De 相の周期は約 $0.4\text{nm} \times 9 = 3.6\text{nm}$ 型に分類される。従って、今回発見された Al-Cu-Cr 系 De 相は現在までに確認されている De 相(約 0.4nm × 1、2、3、4) のなかで一番長い周期をもっていることになる。

図 II-3(a) は図 II-2(a) (De 相の 10 回対称軸) の電子回折図形から得られる高分解能電子顕

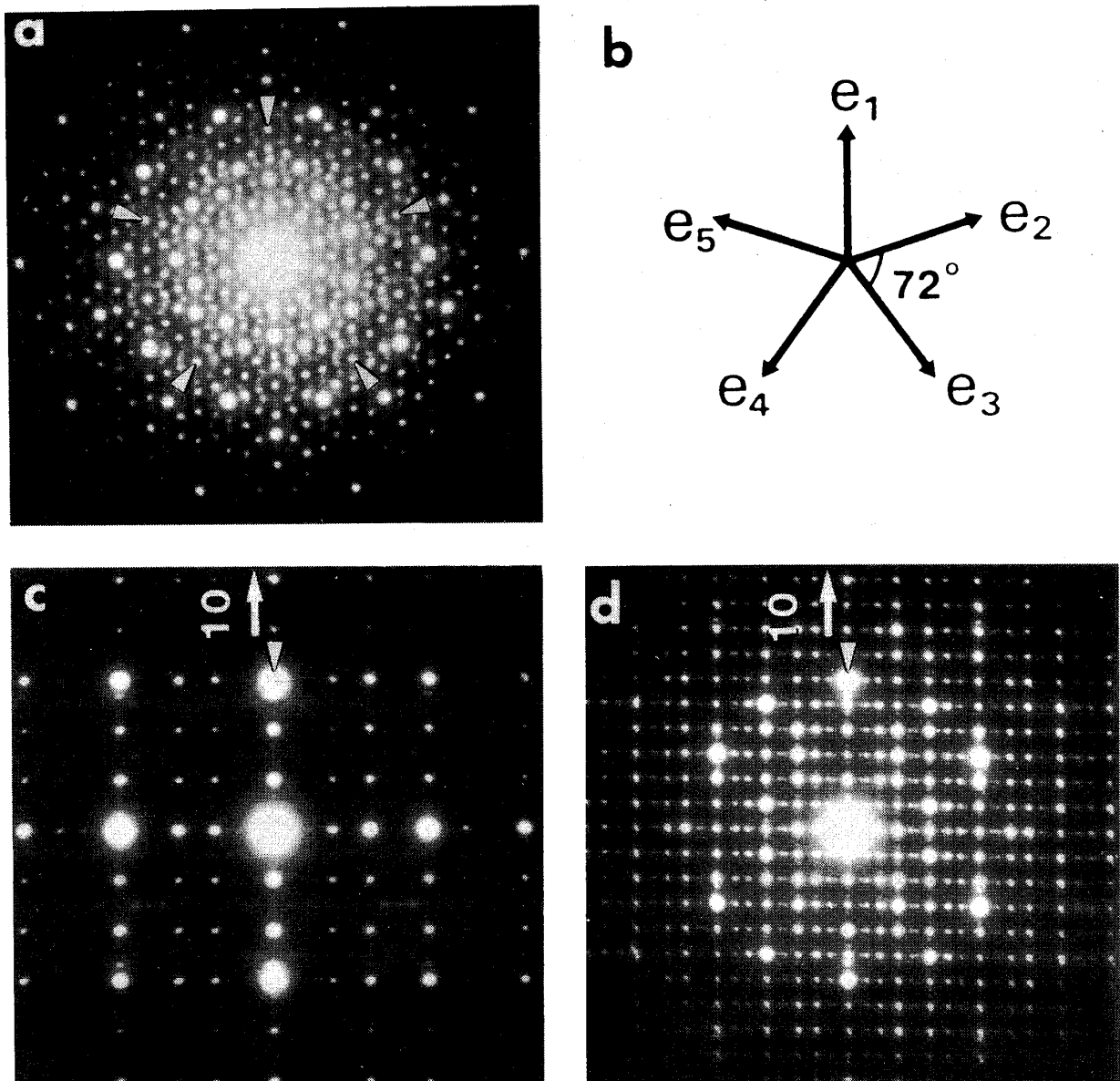
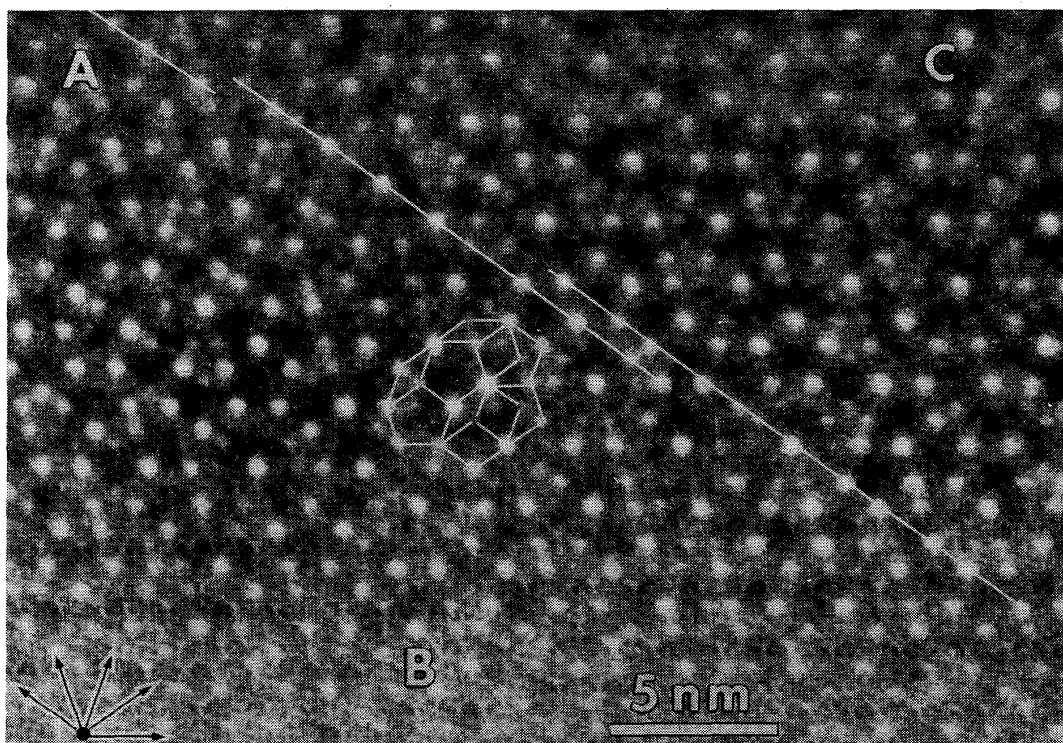
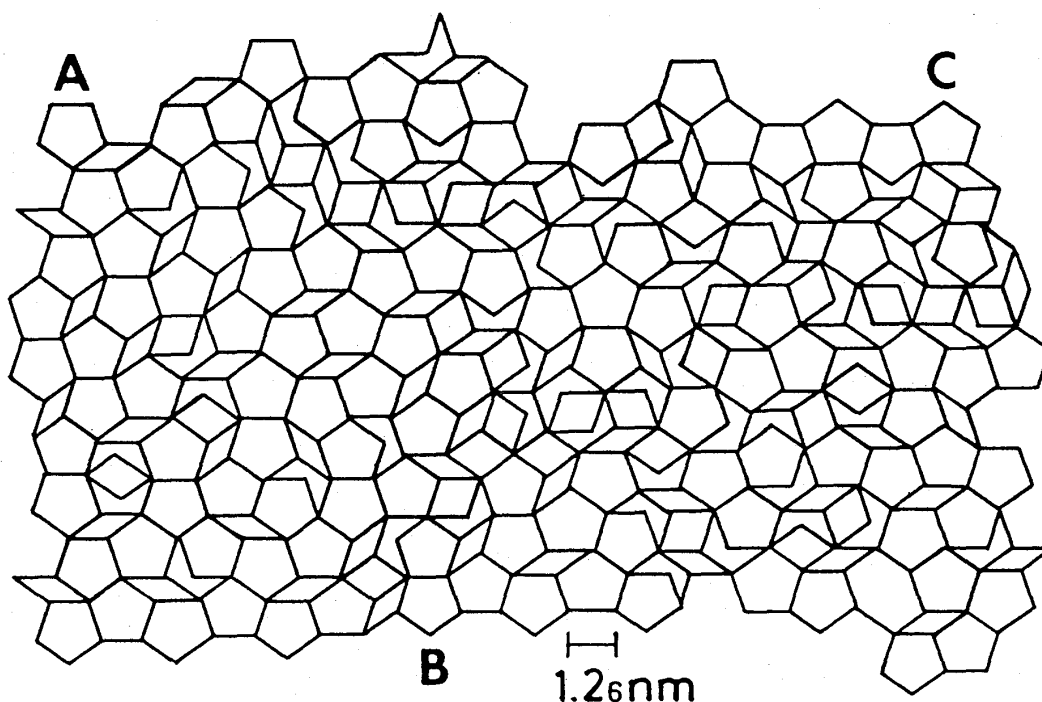


図 II - 2; as-cast試料に観察されたDe相の10回対称軸入射(a)、10回対称軸に垂直な2回対称軸入射(c、d)の電子回折図形。(c)と(d)の回折図形は10回対称軸の周りに 18° 間隔で交互に現れる。(b)は準周期面内での基本逆格子ベクトルを表し、回折図形で印を付けた回折点はその大きさを表している。



(a)



(b)

図 II - 3; as-cast 試料に観察された De 相の 10 回対称軸入射で得られる高分解能電子顕微鏡像 (a) とその明るい点を結んで作られるタイリング (b)。 (a) において、白線の“ずれ”はフェイゾン歪を表す。タイリングは一辺の長さが約 1.26 nm の四種類のタイルで構成され、非周期的に空間充填している様子を示している。

微鏡像である。この図の一部に示してあるように図中の明るい点を結んで行くと、Al-Cu-Cr系De相の準周期面は一辺の長さが約 1.2_6nm である四種類のタイル(ペンローズの二種類の菱形、正五角形、王冠型)で非周期的に充填されていることがわかり、その幾何学的なタイリングの様子が図II-3(b)に示されている。図II-3(a)に矢印で示してある5つの方向に沿って、高分解能電子顕微鏡像を斜めから眺めると明るい点の直線的な配列を見る事ができるが、どの方向に対する直線もそのほとんどが途中で切断され、ずれ(いわゆる“ステップ”)を生じていることがわかる。その一例が図中の白線で示してある。この“ステップ”の存在は液体急冷で得られた準結晶などに多く観察されており、試料作製時(準結晶の成長段階)に凍結されたリニアフェイゾン歪で説明することができる。一般にリニアフェイゾン歪が導入されると、逆格子空間では回折点の位置にずれが生じる。また、このずれの度合いによっては回折点(ピーク)の半値幅が非対称に広がることも考えられる。従って、図II-2(a)の回折図形に見られた回折点のずれや形の変形は高分解能電子顕微鏡像に観察されたリニアフェイゾン歪で説明されるものと思われる。今回見いだしたAl-Cu-Cr系安定De相の場合、as-cast試料に観察された“凍結リニアフェイゾン歪”が熱処理によってどのように緩和されるかについては(B)で詳しく述べる。

De相が多量に存在した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金のas-cast状態が平均的にどの様になっているかをX粉末回折(測定走査速度は $2^\circ/\text{min}$)によって調べた。その結果を図II-4に示す。表II-2には各ピークの番号に対応する指数と面間隔、そして物質名を示してある。結晶相のピーク同定にはASTMカードを参考にした。また、回折パターンにおいて番号の上に星印のついたピークはDe相のピークを表している。ここでDe相の指数付けについて触れておく。実のところ、準結晶に関する指数の表記法はベクトルの取り方によっていくつかあり(例えばI相については主にElser指数⁵⁷⁾とCahn指数⁵⁸⁾が使われている)、統一されていないのが現状である。De相についてもいくつかの方法^{59) 60)}が提案されているが、ここではAl-Mn系De相に対して竹内-木村によって考案された指数付け⁶¹⁾を用いることにする。定義される6本の基本逆格子ベクトルのうち5本は図II-2(b)に示されるように準周期面にとり(e_1, e_2, e_3, e_4, e_5)、残りの1本は5本のベクトルに垂直に、すなわちDe相の周期軸(10回対称軸)に平行にとる(e_6)。基本逆格子ベクトルの大きさとしては準周期面の5本は図II-2(a)で印を付けた5つの回折点を、周期軸に平行な1本は図II-2(c又はd)で印を付けた強度の一番強い回折点を選択する。従って、図II-2の回折図形で印を付けられた6個の回折点の指数は基本逆格子ベクトルでそれぞれ、

$$e_1 = (10000 \ 0)$$

$$e_2 = (01000 \ 0)$$

$$e_3 = (00100 \ 0)$$

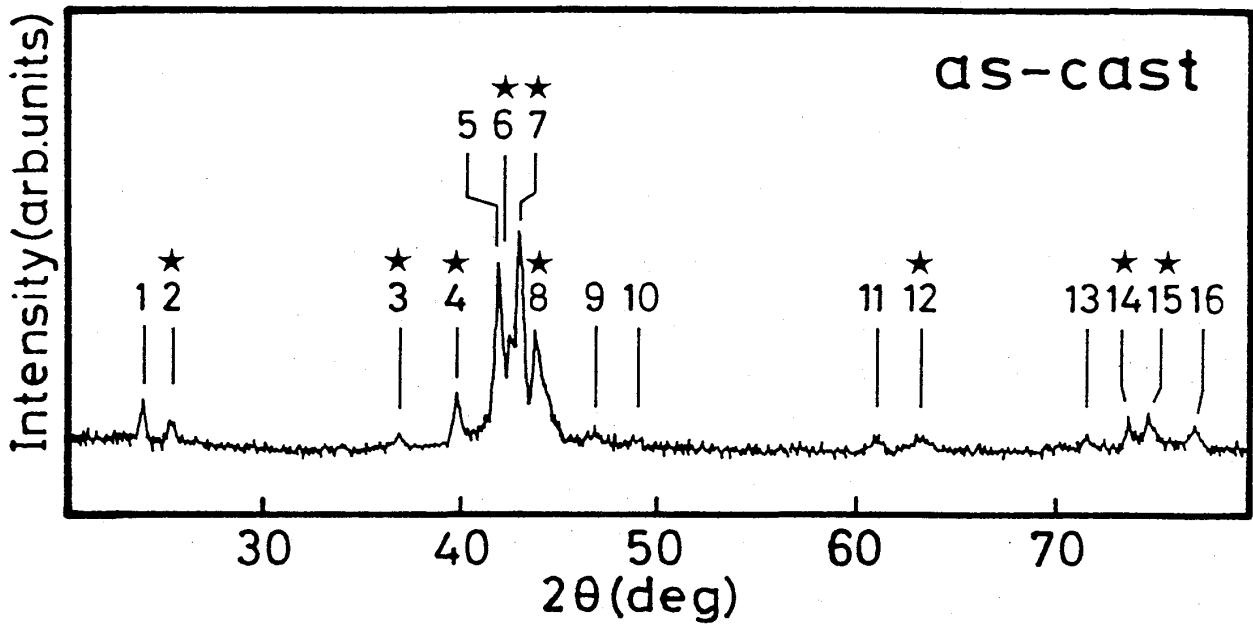


図 II-4; 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 as-cast 試料の X 線粉末回折パターン。各ピークに記した番号は表 II-2 の番号に対応している。星印がついているピークは De 相のピークである。

表 II-2

No	2θ (deg)	面間隔 (\AA)	物質	指数
1	24.0	3.72	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(300)、(104)
2	25.4	3.51	De 相	(11110 0)
3	37.0	2.43	De 相	(10000 0)
4	39.9	2.26	De 相	(10000 1/3)
5	42.1	2.15	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(502)、(330) (324)、(306)
6	42.7	2.12	De 相	(10000 1/2)
7	43.1	2.10	De 相	(00000 1)
8	43.9	2.06	De 相、?	(01100 0)
9	46.9	1.94	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(152)、(018)
10	49.1	1.86	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(600)、(244)
11	61.0	1.52	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(606)、(262)
12	63.4	1.47	De 相	(11001 0) (01100 1)
13	71.6	1.32	?	
14	73.7	1.29	De 相	(11001 5/6)
15	74.6	1.27	De 相	(10010 0)
16	77.0	1.24	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(636)

降旗 順一郎

$$e_4 = (00010 \ 0)$$

$$e_5 = (00001 \ 0)$$

$$e_6 = (00000 \ 1)$$

のように表記される。このようなベクトルの取り方は比較的強度の強い回折点(ピーク)を表記するのに便利である。この方法に従って、図Ⅱ-2の電子回折図形から求まる面間隔の値とX線粉末回折パターンから求まる値を照らし合わせながら、星印のついているDe相のピークを同定し指数を付けた。一般にDe相はX線粉末回折パターンにおいて(00000 1)が一番強度の強いピークである。図Ⅱ-4の結果から、as-cast試料はほとんどDe相と $Al_{17}Cr_9$ (六方晶; $a = 1.2910\text{nm}$, $c = 1.5677$)から構成されており、De相が近似的にas-cast試料の60%程を占めていることがわかる。図Ⅱ-5はX線粉末回折パターンの $2\theta = 39^\circ \sim 45^\circ$ の範囲を走査速度を遅くして(走査速度は $0.25^\circ/\text{min}$)測定した結果である。(a)には今回研究の対象になっている $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 合金の、(b)にはよく研究されてきた $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ 合金のそれぞれas-cast状態を示し、比較してある。(a)のパターンに見られるDe相のピークが(b)のパターンには全く見られないことから、我々が $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ 合金で観察したDe相がいかに微量であったかがわかる。すなわちこの結果から、Al-Cu-Cr系合金においてはI相の成分が $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ に近い一方で、De相の成分は $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ に近いものと予想される。De相の詳しい成分については(B)で触れることにする。更に、二つのパターンの比較からDe相と1/1近似結晶(I相の近似結晶)のピークが同じような位置にあることから、両者の構造に何らかの関係があることが予想されるが、これについての究明は今後の課題である。I相とDe相については、すでにいくつかの構造的関係と類似性が報告されている。^{62) 63)}

(B)1000°C、100時間熱処理試料

最初で述べたように、as-cast試料のDe相は1000°C、100時間の熱処理によっても結晶相に変態せず、安定相として存在していた。図Ⅱ-6にこの試料に観察されたDe相の電子回折図形をas-cast試料の場合(図Ⅱ-2)と同じように示してある。図Ⅱ-6(b)は図Ⅱ-6(d)の一部を拡大して表したものである。図中の矢印で示してある強度の弱い回折点明らかに観察され、Al-Cu-Cr系De相の周期が 3.78nm であることが確認される。10回対称軸入射の図Ⅱ-6(a)に示した回折図形について、その回折点はas-cast試料のDe相(図Ⅱ-2(a))に比べて非常にシャープになっていることがわかる。しかし回折点の位置に関しては、as-cast試料のDe相と同程度のずれが観察される。

図Ⅱ-7(a)は図Ⅱ-6(a)に示したDe相の10回対称軸入射の回折図形から得られた高分解能

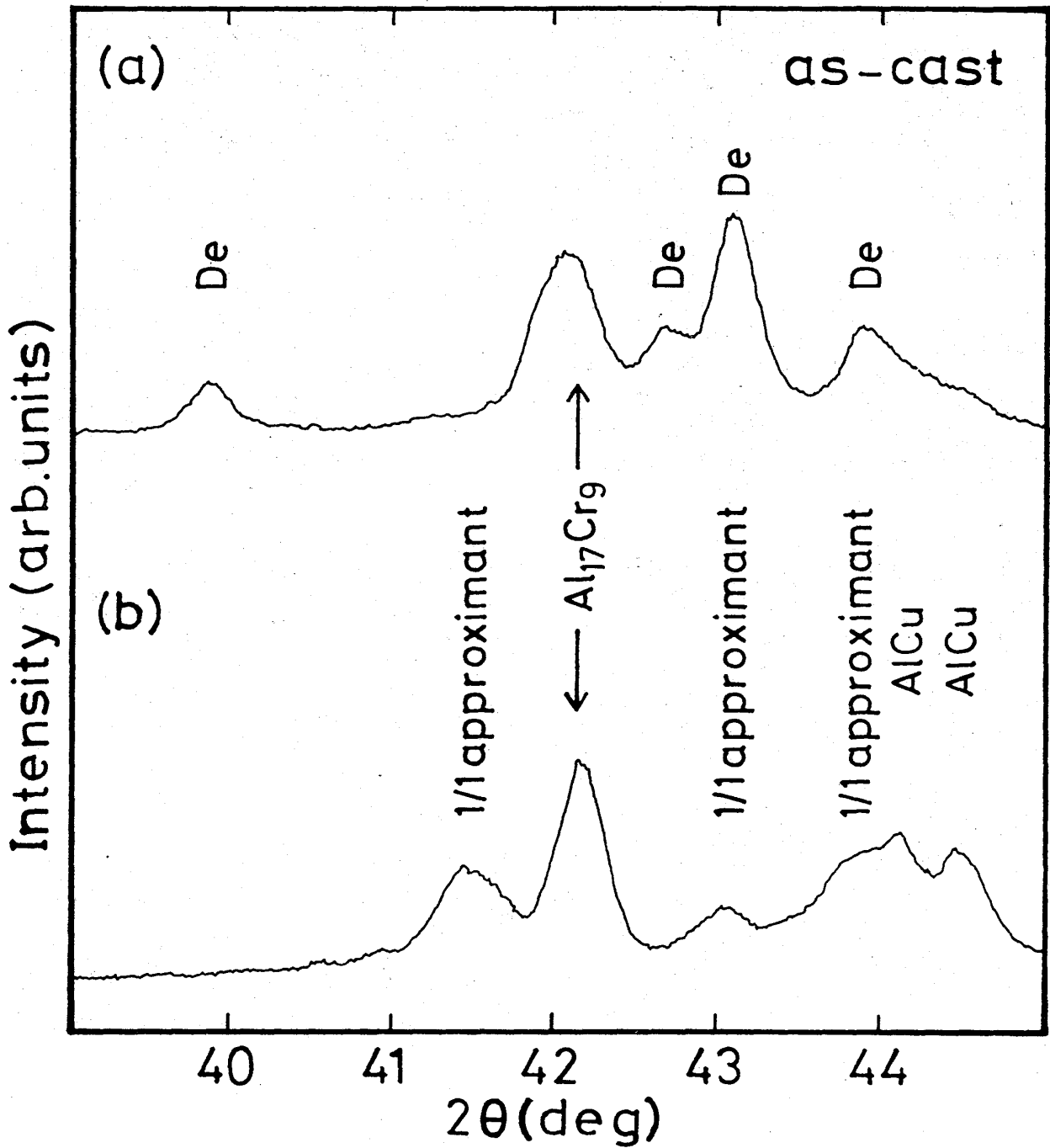


図 II-5; $2\theta = 39 \sim 45^\circ$ 付近を走査速度 $0.25^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 (a) と $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金 (b) の as-cast 試料の X 線粉末回折パターン。 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ 合金の as-cast 試料には De 相のピークは認められない。

降旗 順一郎

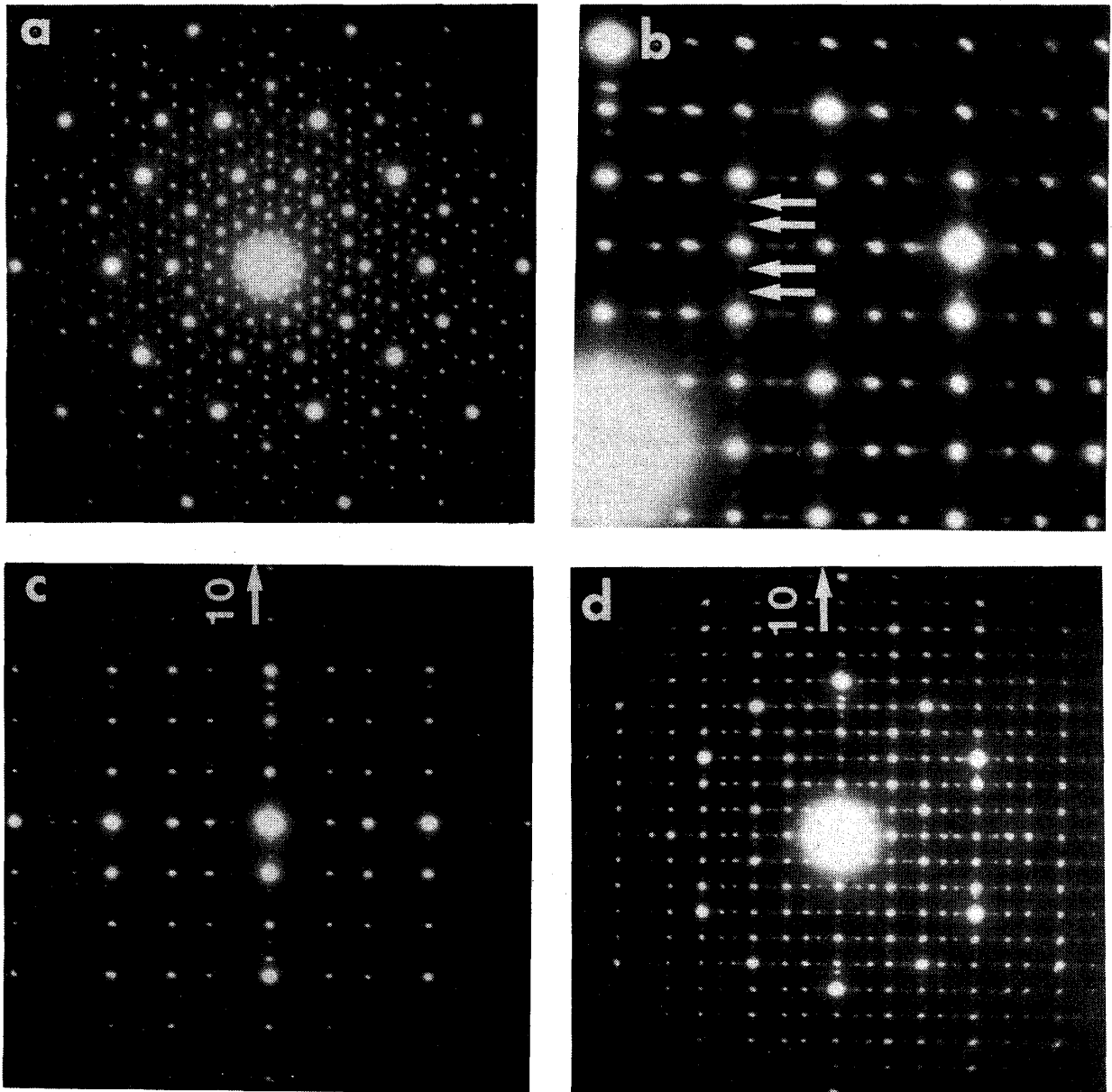
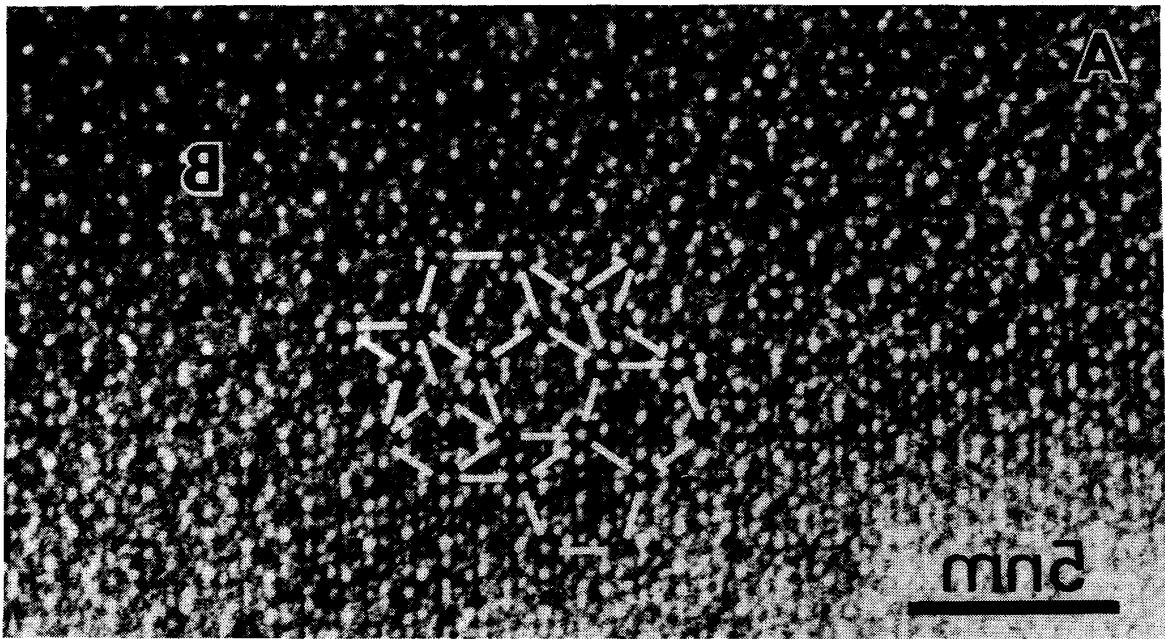
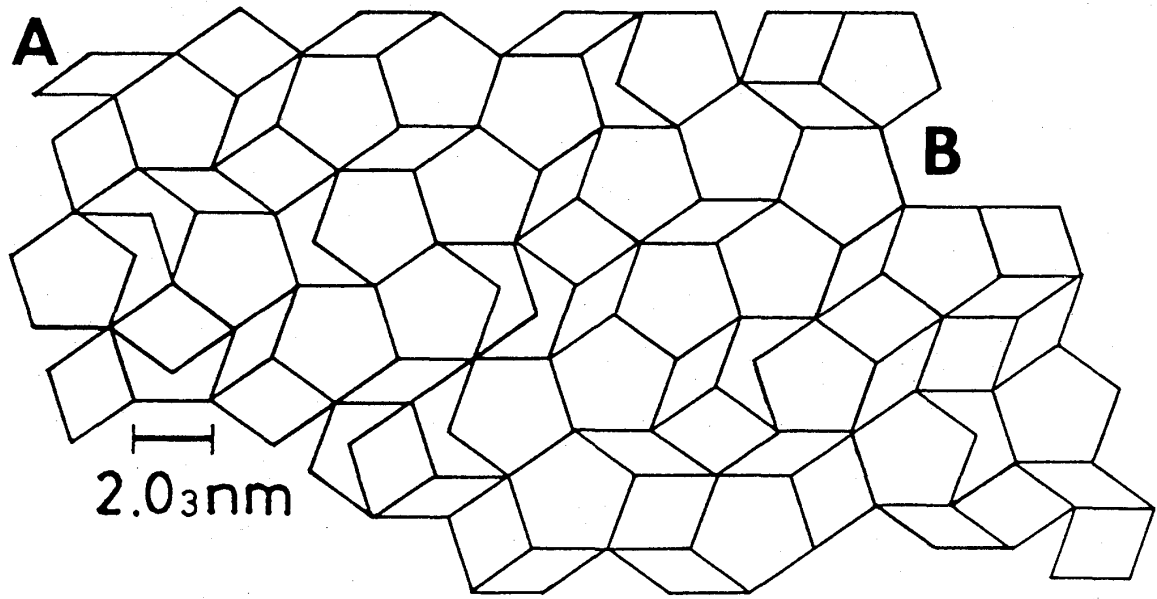


図 II - 6 ; 1000℃100時間熱処理試料に観察されたDe相の10回対称軸入射(a)、10回対称軸に垂直な2回対称軸入射(c、d)の電子回折図形。(b)は(d)のパターンの一部を拡大して示してあり、図中に矢印で示した強度の弱い回折点を考慮すれば、De相の周期は3.78nmである。



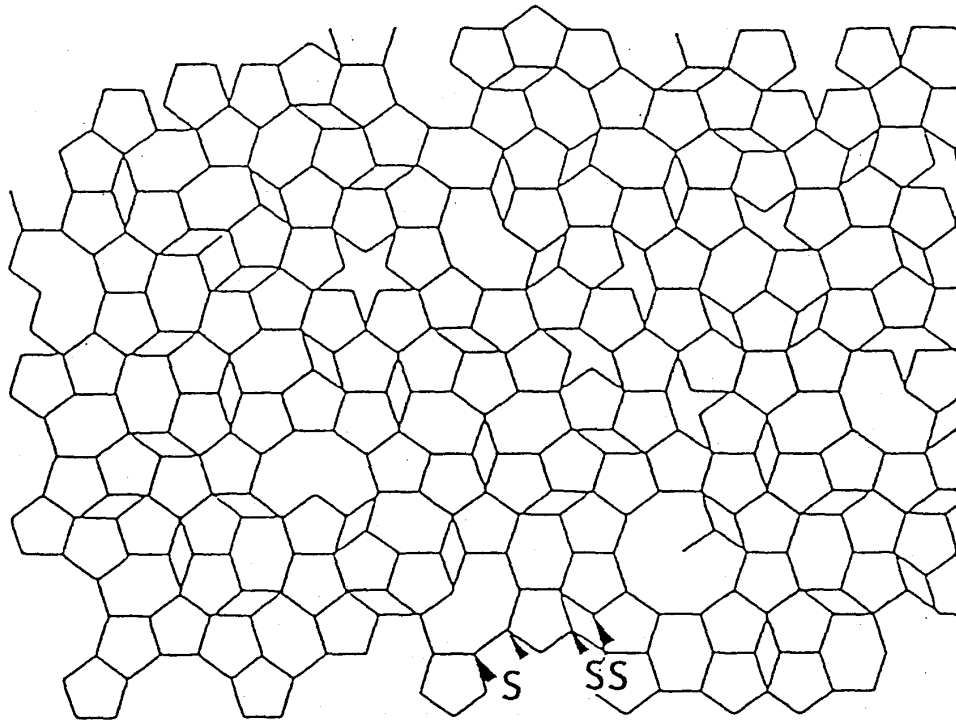
(a)



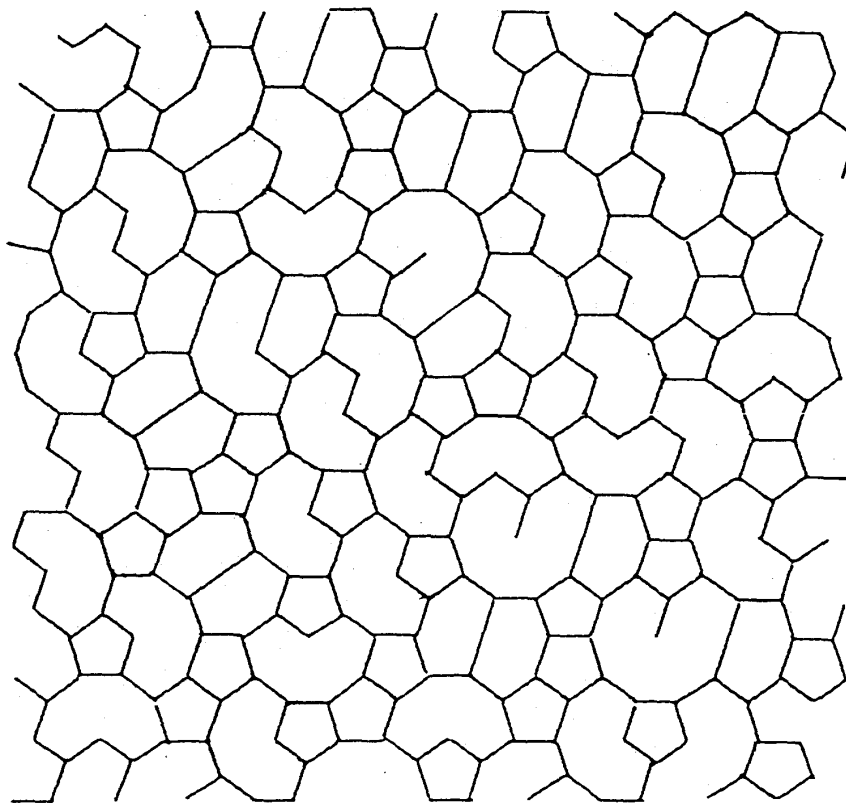
(b)

図 II - 7; 1000℃100時間熱処理試料に観察されたDe相の10回対称軸入射で得られる高分解能電子顕微鏡像(a)と、そのリングクラスターの中心を結んで作られるタイリング(b)。

電子顕微鏡像である。この高分解能電子顕微鏡像はas-cast試料の図II-3(a)で示した像から約450nmオーバーフォーカスの所で得られ、対称的に置かれた10個の明るい点をもつ“リング状”のコントラストを強めるものである。これはDe相の準周期面が10回対称を有する原子クラスターから構成されていることを意味している。この図の一部に示してあるように、“リングクラスター”の中心を結んで行くと、as-cast試料のDe相と同じような四種類のタイルから構成される非周期的なタイリングが生じ、その様子が図II-7(b)に与えられている。タイルの一辺の長さは 2.0_3nm であるが、この値は図II-3(b)に示したタイルの一辺の長さ 1.2_6nm の τ (黄金比 ≈ 1.618)倍とほぼ等しくなっている。as-cast試料の場合と同様にして図II-7(a)の高分解能電子顕微鏡像を5つの方向から斜めに眺めると、リングクラスターの直線的な配列が見られる。この直線は水平方向にのみ頻繁にステップが生じているだけで、他の4つの方向にはほとんどステップは見られない。このようにリニアフェイズン歪(ステップはリニアフェイズン歪を意味する)の起こる頻度が、方向によって異なる構造はAl-Pd-Mn系De相にも確認されている。以上のような結果は、as-cast試料に全ての方向でリニアフェイズン歪が存在していたことを考えれば、このDe相の熱処理によるリニアフェイズン歪の緩和効果が方向によって異なることを示している。一般的に、リニアフェイズン歪は準結晶が成長する過程でいったん導入されてしまうと、これを緩和するのにたくさんの原子クラスターが長距離の相関をもって移動しなければならないので、フェイズンの量が多いほどその完全消滅は容易でないと考えられている。しかし何故、Al-Pd-Mn系De相や今回のAl-Cu-Cr系De相が方向性によってフェイズン歪の緩和される量が異なるのかについては、準結晶の成長機構が解明されていない現段階でははっきりした答えは得られていない。平賀らは安定De相の準周期面での構造を、高分解能電子顕微鏡像に基づく原子クラスター間の結合の仕方によって議論している。⁴⁸⁾ 彼らは、高い準周期性をもつAl-(Cu, Ni)-Co系De相と多くのリニアフェイズンを含むAl-Pd-Mn系De相では、観察される高分解能電子顕微鏡像のリングクラスター(10回対称の原子クラスター)間の結合の仕方に明らかな違いがあるとして、前者が“S-S S”結合で後者が“S-L”結合であると考えている。ここでS S、S、Lは結合の距離を表し、それぞれは $L = \tau S = \tau^2 S S$ (τ :黄金比)の関係にある。平賀らによって示された二種類のタイリングを図II-8(a)にAl-Cu-Co系De相、図II-8(b)にAl-Pd-Mn系De相としてそれぞれ示してある。このタイリングは高分解能電子顕微鏡像のリングクラスターの中心を結んで得られたものである。両者のタイリングには正五角形が存在するがこの一辺の長さがSに、対角線の長さがLにそれぞれ対応する。S Sの長さは図II-8(a)に示してある。これらのタイリングを見てわかるように、リングクラスター間の結合の仕方の違いは、見方を換えればタイリングの中にペンローズの尖った菱形が含まれているものが“S-



(a)



10 nm

(b)

図 II-8: Al-Cu-Co系De相(a)とAl-Pd-Mn系De相(b)のリングクラスター配列。(a)に見られるペンローズの尖った菱形が(b)には存在しない。(平賀ら⁴⁸⁾による)

降旗 順一郎

S-S”結合であり、含まれないものが“S-L”結合になっていると考えることができる。この見方に従えば、Al-Cu-Cr系De相は図II-7(b)に示したタイリングの様子からAl-Cu-Co系De相の“S-S”結合型であることがわかる。高分解能電子顕微鏡像の結果に基づいてAl-Cu-Cr系De相の準周期面での実際の構造を特徴づければ、

- (1)10回対称をもつ原子クラスターが配向秩序を保ちながら非周期的に充填しており、
- (2)原子クラスター間の結合の仕方(充填の仕方)はAl-Cu-Co系De相に似ていて、
- (3)Al-Pd-Mn系De相のような方向性をもったリニアフェイゾン歪が多く存在する。

ということになるであろう。

X線粉末回折の結果をas-cast試料の場合と同様に図II-9と表II-3に示す。1000°C、100時間の熱処理試料のDe相は $Al_{17}Cr_9$ と Al_2Cu の二種類の結晶と共存しており、この試料を占めるDe相の割合はas-cast試料に比べて、むしろ少なくなっていることがわかる。

試料の破断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、至るところに窪んだ空洞が見られた。そしてそのなかを拡大して細かく観察すると、図II-13(a)に示すような長さが約 $15\mu m$ 、直径が約 $7\mu m$ 程度のきれいなファセットをもつ正10角柱がいくつか存在した。この正10角柱はDe相の成長形態であると考えられ、その対称性をよく反映している。この正10角柱表面のいくつかの点について、エネルギー分散型X線マイクロアナライザー(EDS)によって成分分析を行った結果、(原子量比で) $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ から少しずれた以下のような値を得た。

$$Al = 71.92 \pm 0.36$$

$$Cu = 11.78 \pm 0.46$$

$$Cr = 16.36 \pm 0.22$$

これらの値に近い成分をもつ $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 合金を作製し、そのas-cast状態をX線粉末回折によって調べたところ、この試料はDe相がほぼ“単相”で生成されることがわかった。これはDe相の成分が $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ に近い値であることと同時に、De相の成長形態が正10角柱であることも意味している。図II-10にはas-cast試料に関して、 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 合金と $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 合金のX線粉末回折パターンを比較して示してある。図中の星印はDe相のピークを示す。 $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 合金に多く見られる矢印で示した $Al_{17}Cr_9$ のピークが $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 合金ではほとんど消滅しているのがわかる。尚、 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 合金のパターンで、 $2\theta = 23^\circ$ 付近にあるDe相ピークの指数は(01001 0)であり、 $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 合金に見られないのは相対的にDe相の量が少ないためだと考えられる。

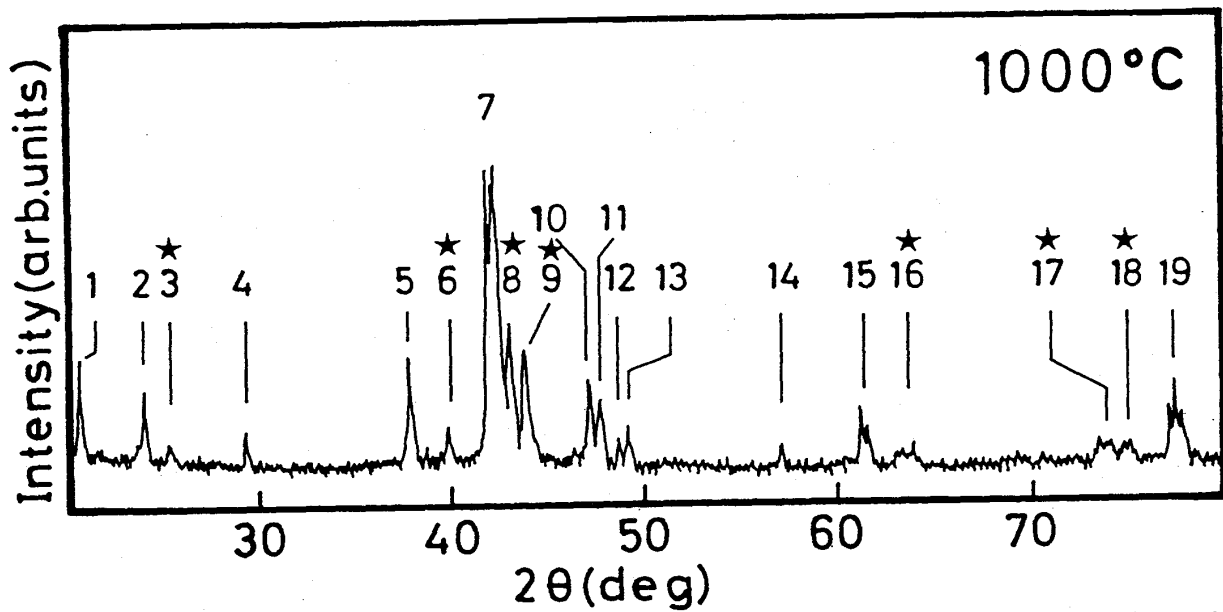


図 II-9: 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 1000°C 100時間熱処理試料のX線粉末回折パターン。各ピークに記した番号は表 II-3の番号に対応している。星印がついているピークはDe相のピークである。

表 II-3

No	2θ (deg)	面間隔(\AA)	物質	指数
1	20.6	4.31	Al_2Cu	(110)
2	24.0	3.71	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(300)、(104)
3	25.4	3.51	De相	(11110 0)
4	29.4	3.04	Al_2Cu	(200)
5	37.8	2.38	Al_2Cu	(121)
6	39.9	2.26	De相	(10000 1/3)
7	42.0	2.15	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(502)、(330)
	42.4	2.13	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(324)、(306)
	42.5	2.13	Al_2Cu	(112)
8	43.2	2.10	De相	(00000 1)
9	43.9	2.06	De相	(01100 0)
10	47.3	1.92	Al_2Cu	(130)
11	47.8	1.90	Al_2Cu	(202)
12	48.7	1.87	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(600)
13	49.2	1.85	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(244)
14	57.0	1.62	Al_2Cu	(222)
15	61.2	1.52	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(606)、(262)
16	63.6	1.46	De相	(11001 0)
				(01100 1)
17	73.6	1.29	De相	(11001 5/6)
18	74.6	1.27	De相	(10010 0)
19	77.4	1.23	Al_2Cu	(332)
				$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$

降旗 順一郎

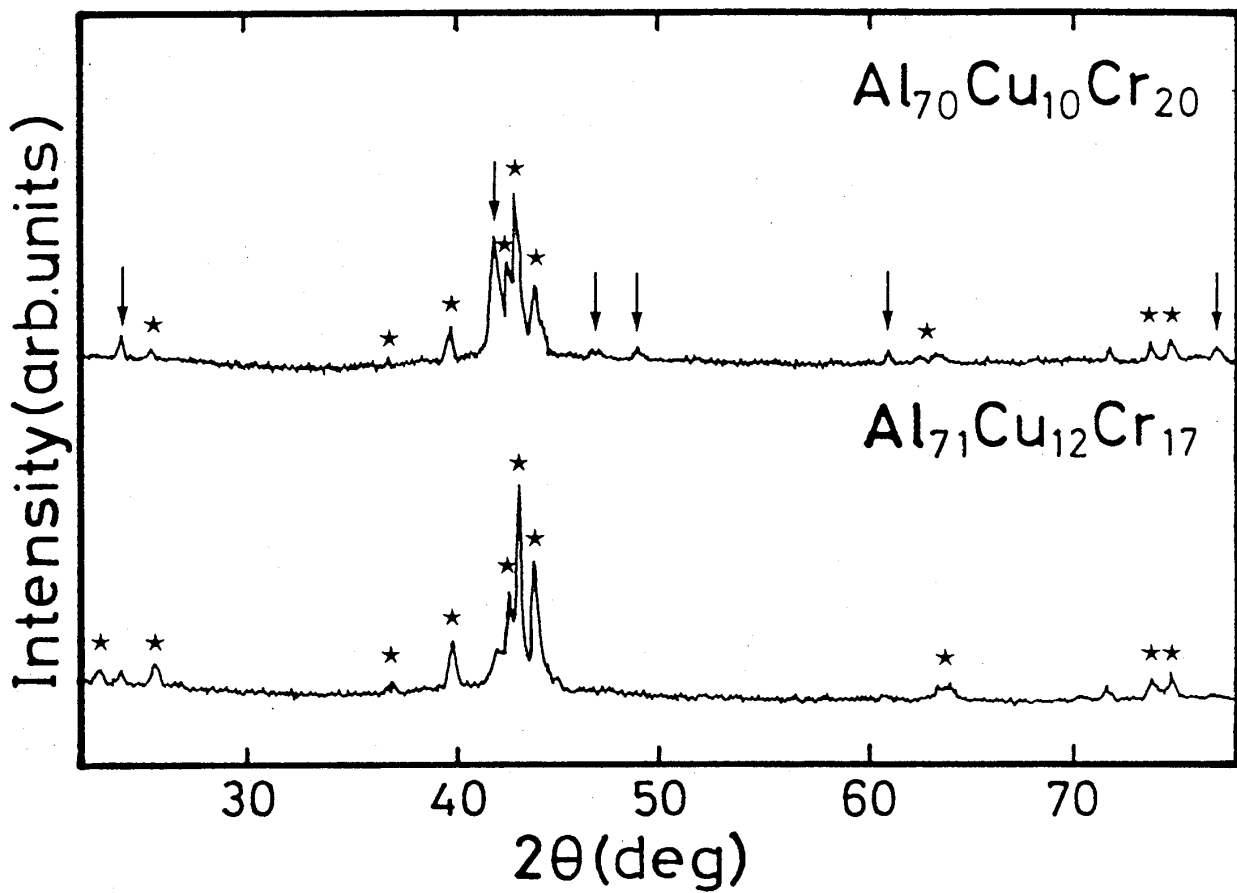


図 II - 10; $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金と $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ 合金のas-cast試料のX線粉末回折パターン。星印のピークはDe相のピークである。 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金のパターンに矢印で示した結晶 $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ のピークが $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ 合金のパターンではほとんど見当たらない。

(C)950°C、50時間熱処理試料

1000°Cの試料に存在したDe相は950°Cではすでに安定ではなく、De相と構造がよく似ている“微結晶状態”に相変態していた。ここではこの微結晶状態を疑似De相と呼び、De相と比較しながら主にそれらの違いと共通点について考察する。実のところ、この疑似De相がS. EbalardらがAl₆₅Cu₂₀Cr₁₅合金の徐冷試料に観察した“De相の近似結晶”に相当するように思われる(後述べるように、成分的には異差がある)。

図II-11には、(a)に1000°Cに観察されたDe相の、(b)に950°Cに観察された疑似De相の、それぞれ10回対称軸と疑似10回対称軸入射の電子回折図形の一部を拡大して比較してある。強い強度をもつ回折点については二つの回折図形にはっきりした違いは見られないが、強度の弱い細かい回折点に注目するといくつかの違いが生じていることがわかる。De相の回折図形では、矢印で示した5つの回折点がほぼ正五角形をつくっている(リニアフェイゾン歪の影響で正五角形から少し歪んでいるが)一方で、疑似De相の回折図形のこれに対応する5つの回折点はすでに五角形をも作らないことが図中の矢印で示してある。これはDe相における5つの回折点(なかでも特に強度の弱い2つの回折点)が、疑似De相ではかなりシフトしていることを示している。平均的に見て、疑似De相の回折点はDe相のそれに比べてかなりブロード化しており、強度の弱い回折点は消滅しているものもある。これらの事実は疑似De相が1000°CのDe相に更に多量のリニアフェイゾン歪を導入した構造であることを意味している。疑似De相の疑似10回対称軸方向の周期はDe相と変わらず3.78nmであることが電子回折図形から確認されたので、疑似De相はDe相の準周期面内の構造だけが変化したものと考えられる。

図II-12(a)は疑似De相の疑似10回対称軸入射で得られた図II-3(a)(as-cast試料の高分解能電子顕微鏡像)とほぼ同じフォーカスの高分解能電子顕微鏡像を示している。この図の一部に示してあるように、図中の明るい点を結んで行くと一辺の長さが1.2₆nmのいくつかのセルが周期配置していることがわかり、その様子を図II-12(b)に示してある。タイリングに見られる“引き伸ばされた六角形”は正五角形と王冠型から構成されていると考えられるので、図II-12(b)のタイリングはDe相を構成した四種類のタイルが周期配置したものと解釈できる。引き伸ばされた六角形は、De相のタイリングにも正五角形+王冠型という形で頻繁に現れている。図II-12(b)はこの六角形のみが周期配置している結晶領域と複数のセルが周期配置している結晶領域に分けて考えることができ、タイリング中にそれぞれの領域で取り得るユニットセルを太線で示してある。この二種類の結晶はこれを構成するタイルがDe相と同じであるので、De相の近似結晶であると考えられる。これらの結晶(ユニットセル)に対して疑似10回対称軸に平行

降旗 順一郎

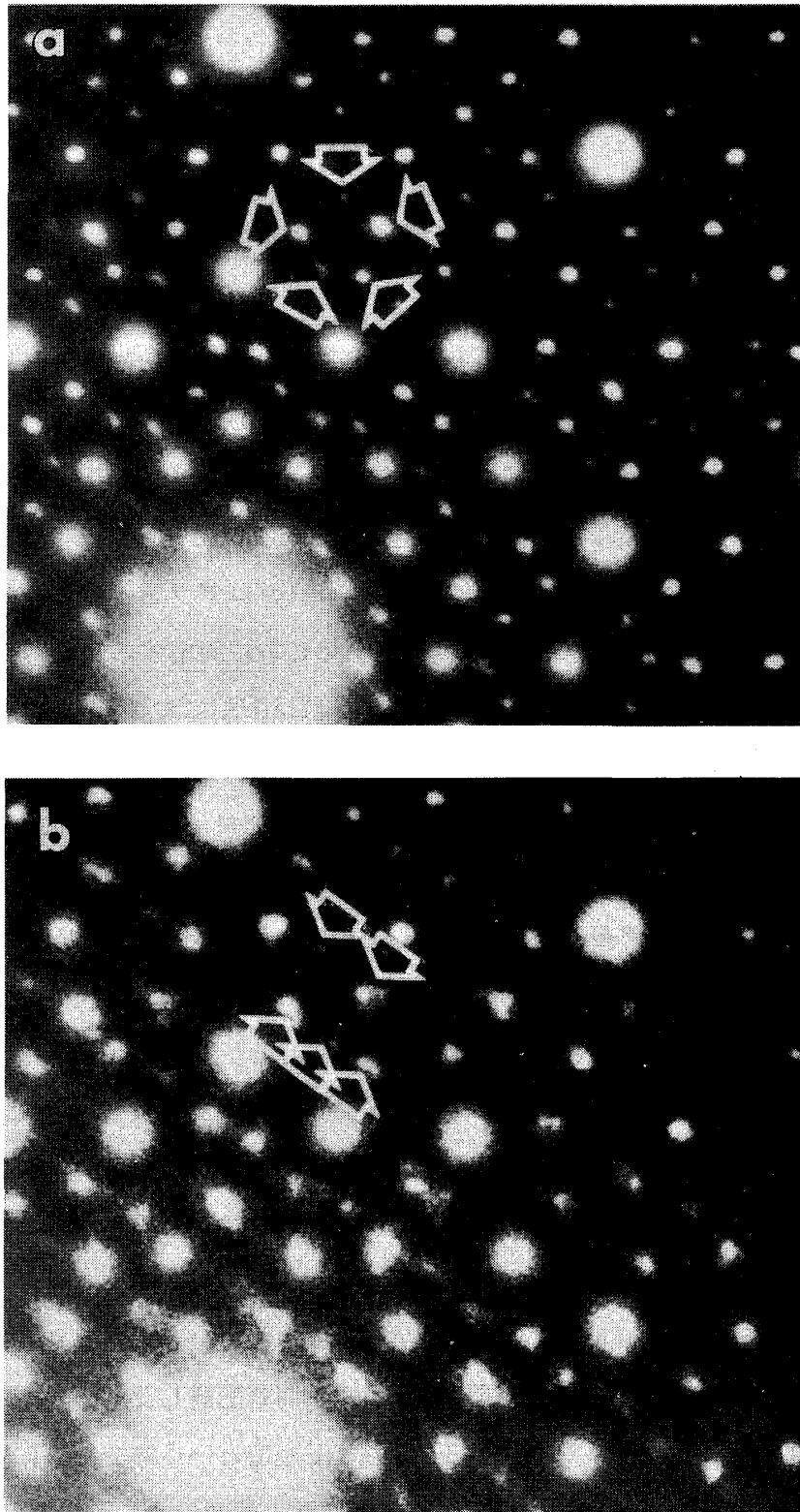
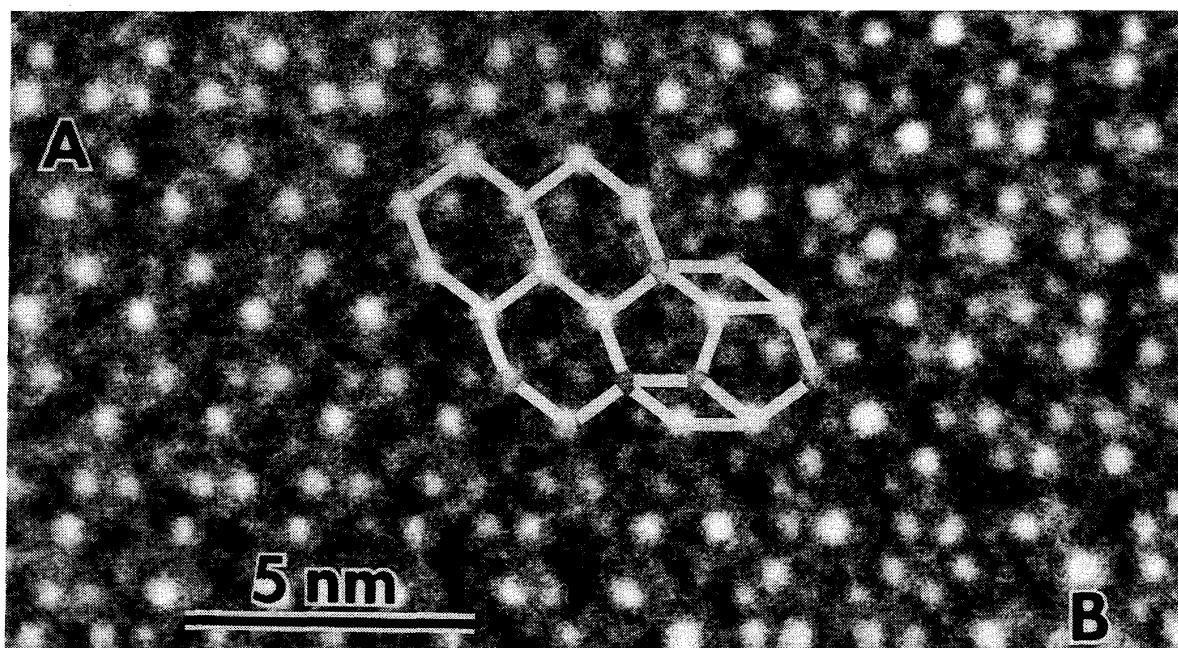
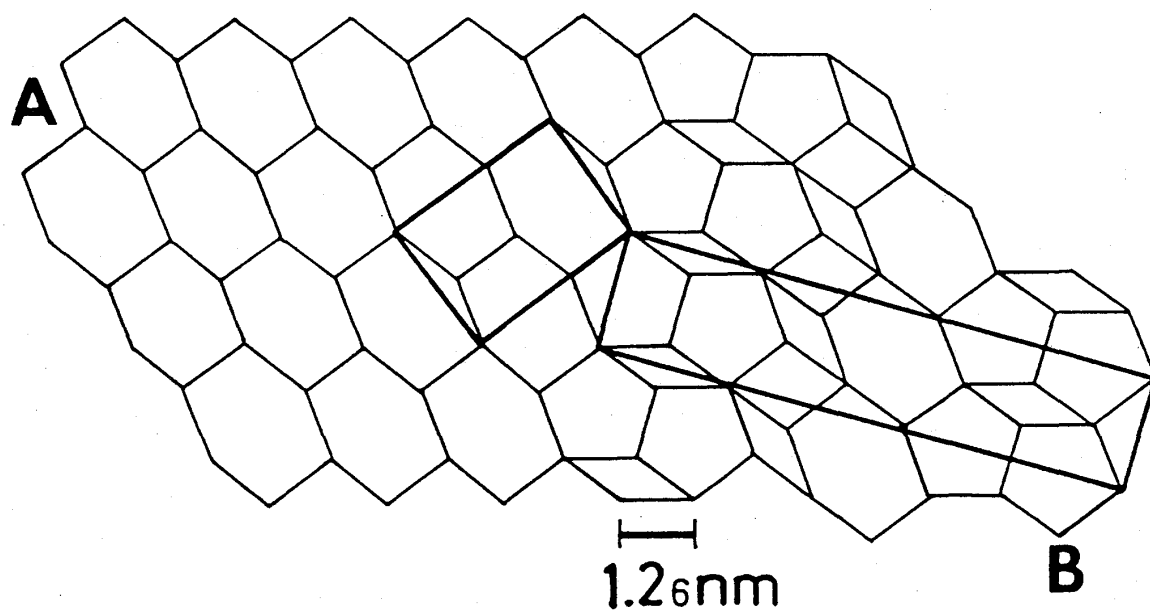


図 II - 11; De相(1000°C熱処理試料)10回対称軸入射(a)と疑似De相(950°C熱処理試料)疑似10回対称軸入射(b)の電子回折図形。De相では図中に矢印で示した5つの回折点がほぼ正五角形を作っているが、疑似De相ではそれらが五角形をも作らない。



(a)



(b)

図 II - 12: 950°C50時間熱処理試料に観察される疑似De相の疑似10回対称軸入射で得られる高分解能電子顕微鏡像(a)と、その明るい点を結んで作られるタイリング(b)。De相を構成する複数のセルが部分的に周期配置しており、タイリング中にはこの領域で取り得るユニットセルを太線で示してある。

降旗 順一郎

にb軸をとると、各々の格子定数は高分解能電子顕微鏡像と電子回折図形からはば、

$$a_s = 3.30 \text{ nm}$$

$$b_s = 3.78 \text{ nm}$$

$$c_s = 2.40 \text{ nm}$$

$$a_L = 9.28 \text{ nm}$$

$$b_L = 3.78 \text{ nm}$$

$$c_L = 2.04 \text{ nm}$$

で与えられる。添え字のS、LはSが六角形の配置のみで生じる結晶、Lが複数のセル配置で生じる結晶を表す。また、幾何学的な関係から a_s 、 c_s 、 a_L 、 c_L はタイル一辺の長さ d と黄金比 τ を用いて以下のように表せる。

$$a_s = \tau^2 d$$

$$c_s = (1 + \tau^2)^{1/2} d$$

$$a_L = \tau^2 c_s + 2(2\tau - 1)^{1/2} d$$

$$c_L = \tau d$$

(ここで、正五角形の対角線はその一辺の τ 倍であり、 τ について $\tau^2 = \tau + 1$ 、 $2\cos 36^\circ = \tau$ の関係を使ってある。)

S、L二種類の斜方晶の近似結晶は格子定数のみならず、図II-12(b)のタイリングに示すように方位的にも密接な関係がある。このような高分解能電子顕微鏡像の観察結果は、疑似De相の構造は二種類の近似結晶がある方位関係をもちながら、複雑な微結晶状態を形成していることを示している。今回の場合と同じような微結晶状態を示す高分解能電子顕微鏡像が、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5$ 合金の1200K、3時間熱処理試料に観察されている(この合金系には液体急冷試料にDe相とI相が共存する)⁶⁴⁾。

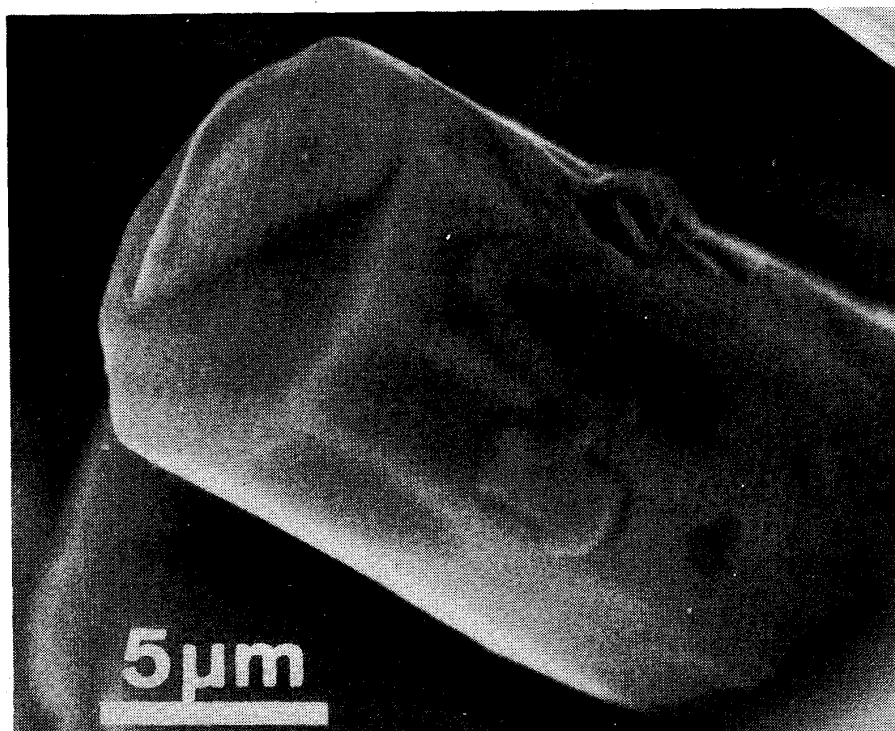
疑似De相の成長形態についてSEM像観察の結果を図II-13(b)に示す。De相と同じような柱状形態をしているが正10角柱ではないことが図II-13(a)との比較で明らかである。従って、疑似De相は成長形態からもDe相と区別することができる。この成長形態の成分分析値は原子量比で

$$\text{Al} = 74.70 \pm 1.42$$

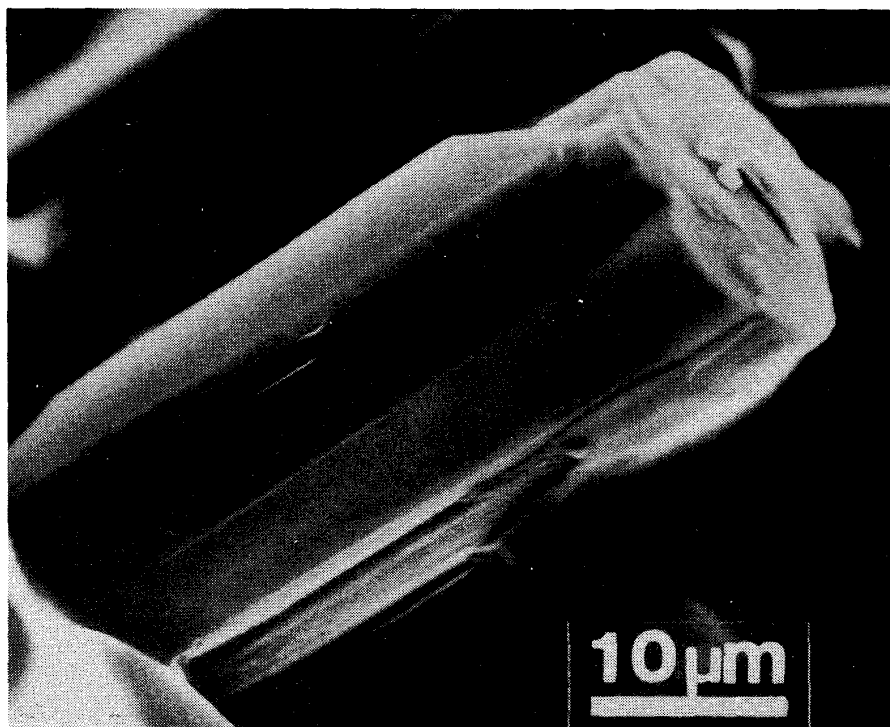
$$\text{Cu} = 9.021 \pm 0.83$$

$$\text{Cr} = 16.28 \pm 0.94$$

であり、AlとCuの比率がDe相の成分とわずかに異なっていることがわかる。また、S. Ebalardらが報告しているDe相の近似結晶 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Cr}_1$ に対しても成分的にはCuとCrに異差が認められ



(a)



(b)

図 II - 13; De相(1000℃熱処理試料)(a)と疑似De相(950℃熱処理試料)(b)の成長形態を示すSEM像。De相の成長形態はきれいなファセットをもつ正10角柱であるのに対し、疑似De相のそれは正10角柱とは異なっている。

降旗 順一郎

る。

図Ⅱ-14と表Ⅱ-4にX線粉末回折の結果を示す。この試料のほとんどは $Al_{17}Cu_9$ と Al_2Cu の結晶であり、疑似De相はごくわずかであることがわかる。疑似De相のピークで、はっきりわかるのはDe相の(00000 1)(周期方向の回折点)に相当する8番のピークのみである。図Ⅱ-15は $2\theta \approx 42^\circ \sim 45^\circ$ の範囲を走査速度を遅くして(走査速度は $0.25^\circ/\text{min}$)測定した結果であり、De相(1000°C)と疑似De相(950°C)のパターンを比較して示してある。De相のピークには指数が示されている。De相の(01 $\bar{1}$ 00 0)のピークは準周期面内の回折点であるが、疑似De相のパターンにはこのピークがもはや見られないことから、試料全体を平均的に見ても疑似De相では準周期性が失われているのがわかる。

(D) 820°C 、 870°C 50時間熱処理試料

これらの試料にはDe相や疑似De相は全く存在せず、これに代わって三元化合物の結晶が観察された。 820°C に観察された六方晶の三元結晶の電子回折図形を図Ⅱ-16(a)(b)(c)に示す。(a)は6回対称軸入射、(b)、(c)はそれに垂直な2回対称軸入射の回折図形である。(b)、(c)の回折図形は6回対称軸の周りに 30° 間隔で交互に現れる。(a)において水平方向の回折点列が(c)のそれに対応している。図Ⅱ-17(a)(b)(c)はそれぞれ $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 800°C (50時間)、 $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 820°C 、 $Al_{70}Cu_{10}Cr_{20}$ 870°C 熱処理試料のX線粉末回折パターンである。 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 800°C の試料にも六方晶の結晶が観察された。この結晶について、図Ⅱ-16(a)の回折図形とそれに垂直な入射で得られるいくつかの電子回折図形から回折点の面間隔を測定し、X線粉末回折パターンのピークに指数をつけると、図Ⅱ-17(a)の全てのピークはこの六方晶の結晶で解釈できる。この結果が指数と共に表Ⅱ-5に示してある。従って、 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ 800°C 熱処理試料には六方晶の結晶が単相で存在し、その成分はほぼ $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ であることがわかる(以後この結晶を六方晶 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ と呼ぶ)。また、格子定数は電子回折図形とX線粉末回折の結果から、

$$a = 1.77\text{nm}$$

$$c = 1.26\text{nm}$$

のように決定された。先に§2において、S. Ebalardらが $Al_{65}Cu_{20}Cr_{15}$ 合金の 750°C 、2日間の熱処理試料に $Al_{60}Cu_{30}Cr_{10}$ (面心立方; $a = 1.754\text{nm}$)と $Al_{71}Cu_{14}Cr_{15}$ (六方晶; $a = 1.76\text{nm}$ $c = 1.24\text{nm}$)の結晶を、H. Selkeらが同じ合金に $Al_{68}Cu_{16}Cr_{16}$ (六方晶; $a = 1.773\text{nm}$ 、 $c = 1.259\text{nm}$)の結晶をそれぞれ観察していることを述べた。今回観察した六方晶 $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ と彼らが観察して

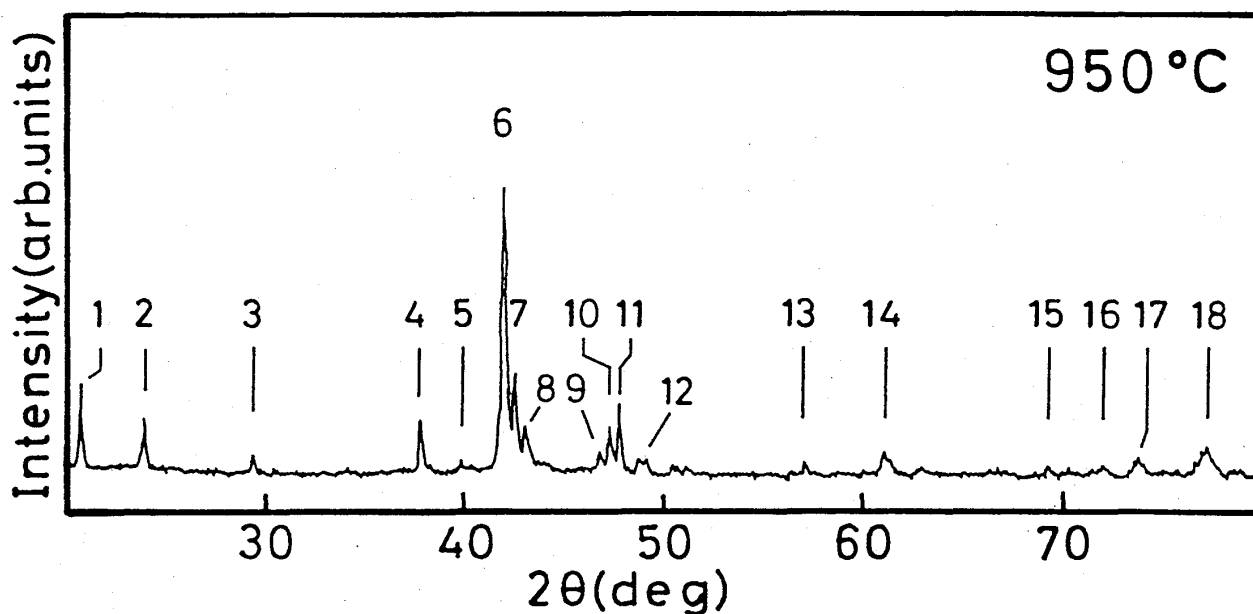


図 II - 14: 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 950°C 50 時間熱処理試料の X 線粉末回折パターン。各ピークに記した番号は表 II - 4 の番号に対応している。

表 II - 4

No	2θ (deg)	面間隔(\AA)	物質	指数
1	20.6	4.31	Al_2Cu	(110)
2	23.9	3.72	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(300)、(104)
3	29.4	3.04	Al_2Cu	(200)
4	37.9	2.37	Al_2Cu	(121)
5	39.9	2.26	疑似De相	(10000 1/3)
6	42.1	2.15	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(502)、(330) (324)、(306)
7	42.6	2.12	Al_2Cu	(112)
8	43.1	2.10	疑似De相	(00000 1)
9	46.9	1.94	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(152)、(018)
10	47.31	1.92	Al_2Cu	(130)
11	47.8	1.90	Al_2Cu	(202)
12	49.0	1.86	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(600)、(244)
13	57.1	1.61	Al_2Cu	(222)
14	61.1	1.52	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(606)、(262)
15	69.2	1.36	Al_2Cu	(240)
16	71.9	1.31	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(084)
17	73.6	1.29	Al_2Cu	(402)
18	77.0	1.24	$\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$	(636)、(332)

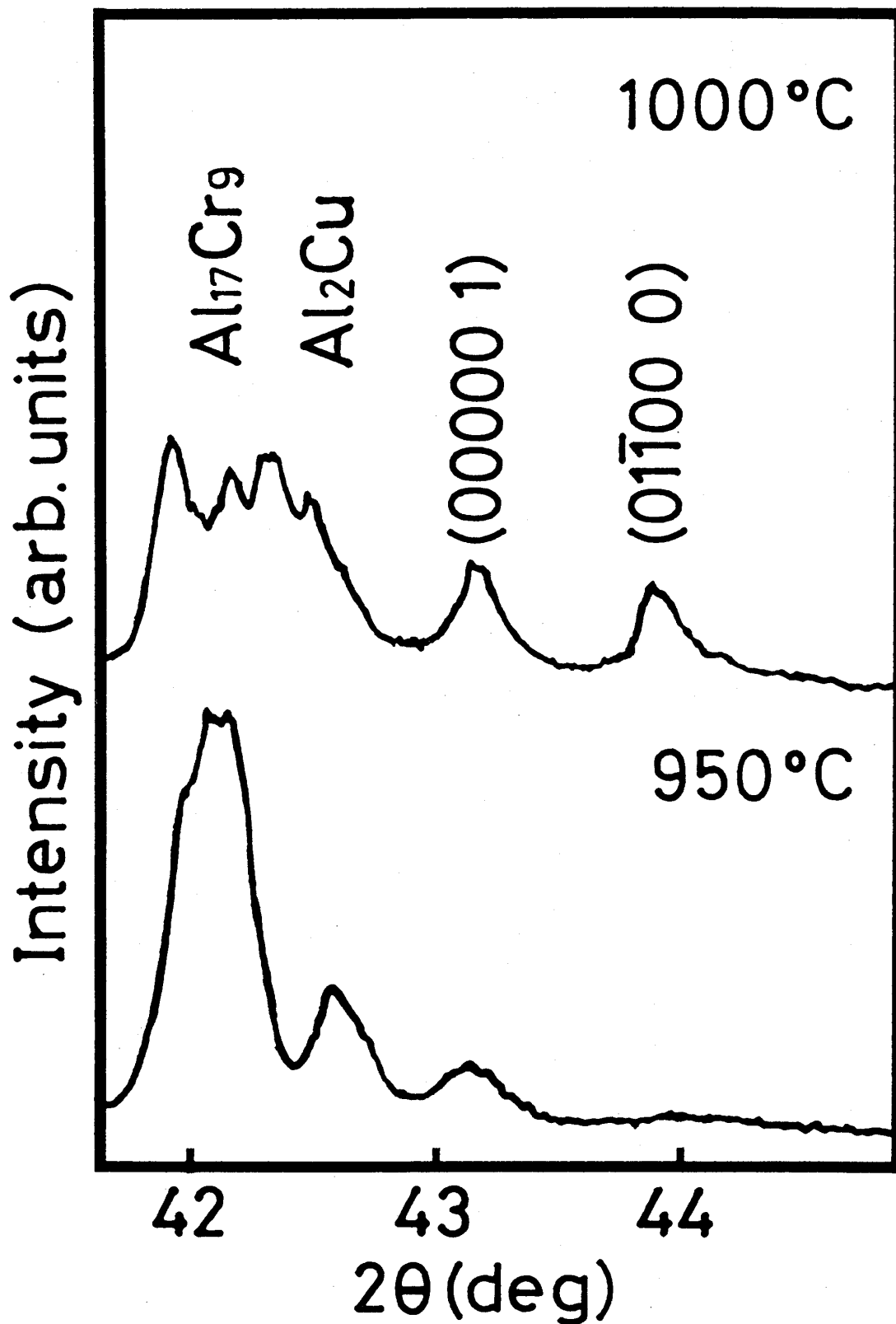


図 II - 15; $2\theta = 42 \sim 45^\circ$ 付近を走査速度 $0.25^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 1000°C 熱処理試料と 950°C 熱処理試料の X 線粉末回折パターン。 950°C 熱処理試料のパターンには De 相 $(0\bar{1}100\ 0)$ のピークがほとんど見られない。

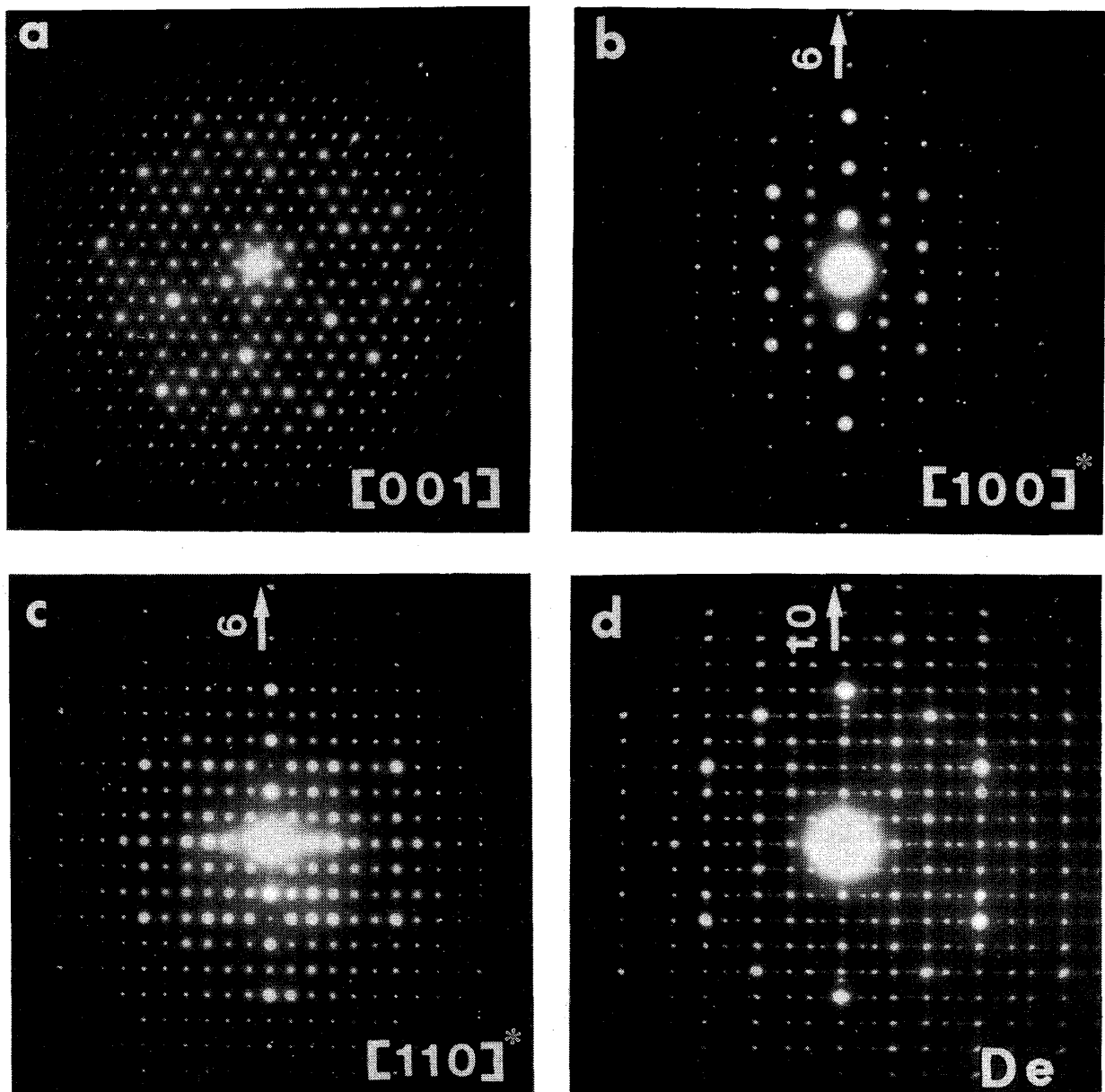


図 II - 16; $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 820°C 50 時間熱処理試料に観察された六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ の 6 回対称軸入射 (a)、それに垂直な 2 回対称軸入射 (c、d) の電子回折図形。(c) と、(d) に示す De 相 2 回対称の電子回折図形を比較すると六方晶の c 軸周期と De 相の周期の 1/3 が等しくなっている。

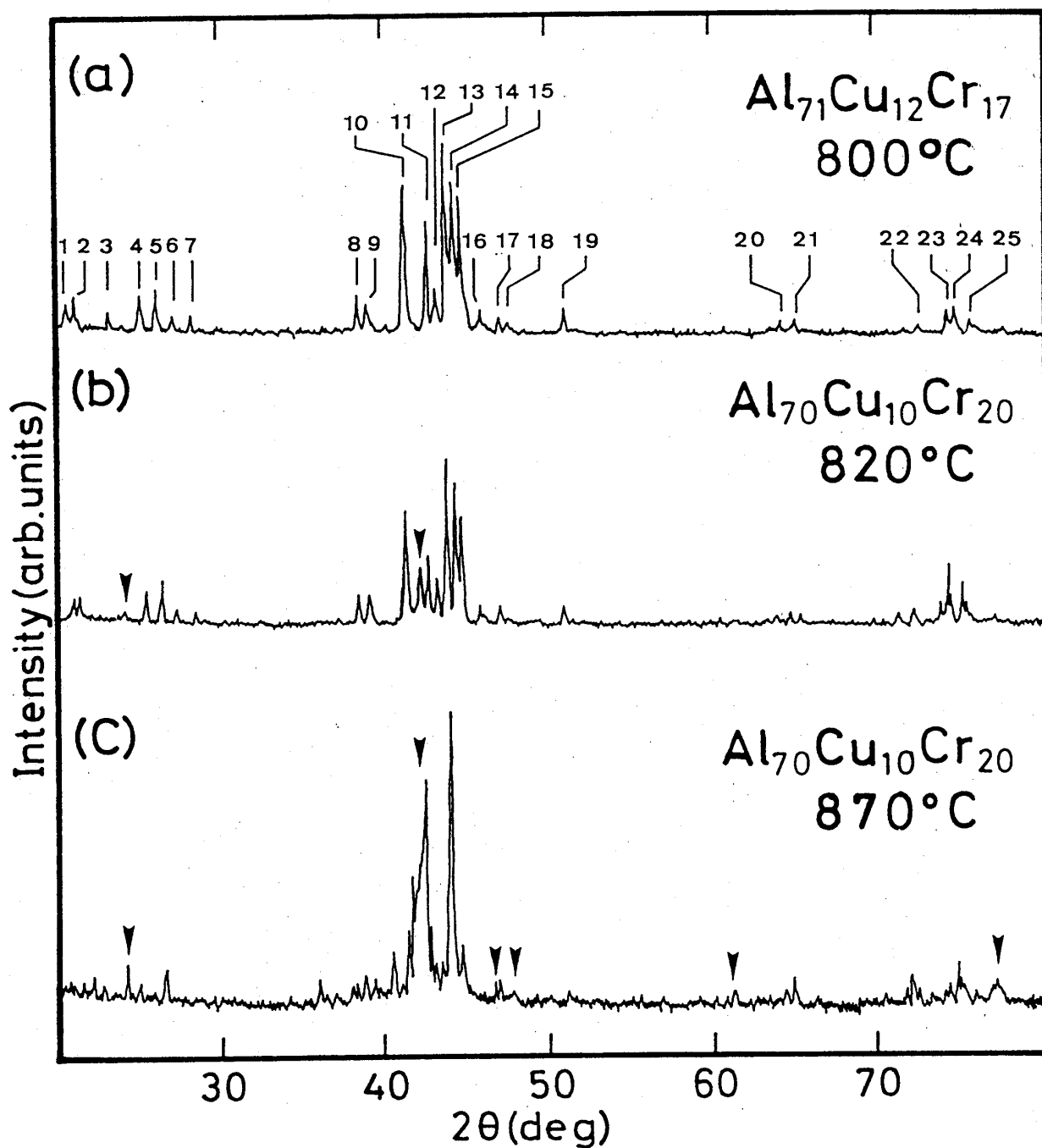


図 II - 17; 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ で測定した $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ 合金 800°C (a)、 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金 820°C (b)、 870°C (c)、50時間熱処理試料の X線粉末回折パターン。(a) に示した各ピークの番号は表 II - 5 の番号に対応しており、これらは全て六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ のピークである。(b) と (c) のパターンで印をつけたピークは結晶 $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ である。

表 II-5

No	2θ (deg)	面間隔(Å)	指数
1	20.9	4.25	(122)
2	21.4	4.16	(221)
3	23.6	3.77	(113)、(023)
4	25.4	3.51	(320)
5	26.4	3.38	(321)、(123)
6	27.3	3.27	(042)、(033)
7	28.4	3.14	(004)
8	38.6	2.33	(342)
9	39.1	2.31	(125)
10	41.4	2.20	(530)、(063)
11	42.8	2.12	(253)
12	43.2	2.10	(006)
13	43.9	2.07	(532)、(072)
14	44.3	2.05	(325)
15	44.7	2.03	(170)
16	45.8	1.98	(064)
17	47.1	1.93	(254)、(172)
18	47.6	1.91	(080)、(335)
19	51.0	1.79	(534)
20	63.9	1.46	(176)、(383)
21	63.9	1.44	(645)
22	72.1	1.31	(0105)
23	73.8	1.28 ₃	(583)
24	74.3	1.27 ₆	(538)、(078)
25	75.2	1.26	(1120)、(770)

降旗 順一郎

いる結晶は、存在温度、成分、格子定数、などが非常によく似ているため同じものと考えられる。図Ⅱ-17の(a)と(b)を比較すると、 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 820°CのX線粉末回折パターンは $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ のピーク(図中で印が付いている)が見られる以外は $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ 800°Cのパターンとほとんど同じであることがわかる。これは $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 820°C熱処理試料が $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ ($a = 1.77\text{nm}$ $c = 1.26\text{nm}$)、 $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ ($a = 1.2910\text{nm}$ 、 $c = 1.5677$)という二種類の六方晶の結晶から構成されていることを示している。

六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ ($a = 1.77\text{nm}$ $c = 1.26\text{nm}$)とDe相は、成分がほぼ等しい上に、六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ のc軸格子定数とDe相の周期の1/3が完全に一致している。図Ⅱ-16(d)にDe相の回折図形を比較のために示してある。De相の10回対称軸が六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ の6回対称軸に相当し、それらの方向で強い強度の回折点の周期が一致しているのが図Ⅱ-16(c)との比較でよくわかる。また、二つの回折図形は回折点の強度分布もほぼ似通っている。しかし、この他の方位では六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ とDe相の間に回折図形と角度関係の類似性が確認できず、六方晶 $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ がDe相の近似結晶であるかどうかについては問題がある。更に詳しい研究が必要であろう。

図Ⅱ-17(c)に示す $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 870°CのX線粉末回折パターンは印の付けてある $\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ のピーク以外は同定できず、大変複雑である。TEM観察の結果から、この試料にはまだ知られていないいくつかの3元結晶が存在していることが予想される。

以下では(A)~(D)の結果と考察に基づいてAl-Cu-Cr系安定De相の、(E)安定性と相変態、(F)e/a値と $K_p/2k_F$ 、の2点について他の合金系で存在する安定準結晶(I相、De相)と比較しながら議論する。

(E)安定性と相変態

De相は1000°Cで安定であるが950°Cではすでに疑似De相(微結晶状態)に相変態して安定ではない。De相が安定である温度範囲を調べるために、更に970°C、1030°C、1050°Cの異なる温度で50時間の熱処理を行った。熱処理方法は§4に述べた通りである。この結果、どの温度の試料にもDe相が存在しないことがわかった。970°Cの試料は950°Cとほぼ同じような状態であり二つの結晶($\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ と Al_2Cu)と疑似De相が観察された。1030°C、1050°Cの試料には二つの結晶($\text{Al}_{17}\text{Cr}_9$ と Al_2Cu)と二種類の“近似結晶”が観察された。これらの近似結晶はAl-Mn系合金⁶⁵⁾ ^{66) 67) 68)} やAl-Mn-Cu系合金^{69) 70)} に報告されているようなY相(斜方晶)、 π 相(底心斜方晶)

型の近似結晶であり、疑似De相を構成していたものとは格子定数も異なっていて、電子回折図形において回折点が明らかに周期配置している单相粒として存在していた。図II-18(a)にはY相の、図II-18(b)には π 相の、それぞれ互いに直交する方位入射で得られる電子回折図形を同じスケールで示す。近似結晶の格子定数は電子回折図形の結果から、

$$a_y = 1.48 \text{ nm}$$

$$b_y = 1.26 \text{ nm}$$

$$c_y = 1.27 \text{ nm}$$

$$a_x = 2.41 \text{ nm}$$

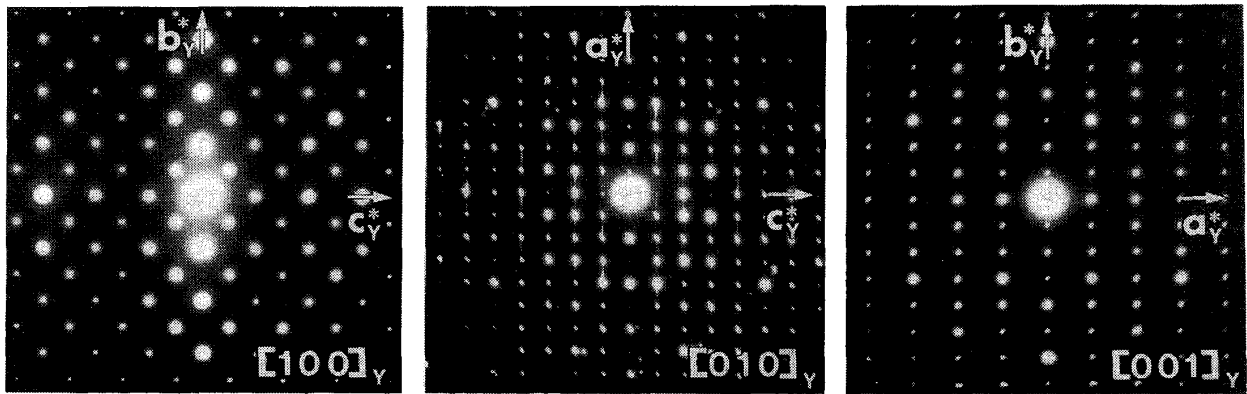
$$b_x = 1.26 \text{ nm}$$

$$c_x = 0.78 \text{ nm}$$

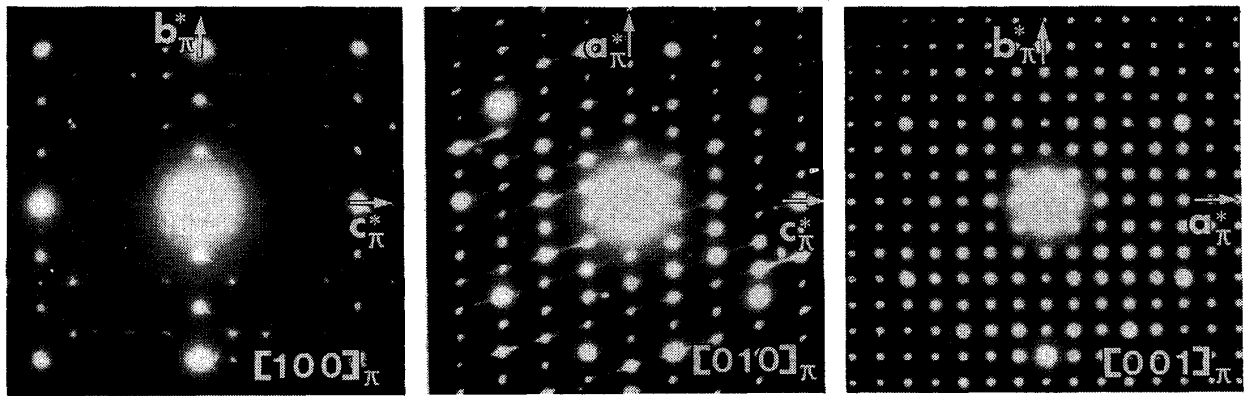
で与えられる。両者のb軸がDe相の10回対称軸に対応し、それぞれの回折図形にはDe相との類似性が認められるが、Al-Cu-Cr系合金ではAl-Mn、Al-Mn-Cu系合金の場合とは異なりb軸格子定数がDe相の周期とは一致しないことが図II-18(c)に示されている。図中De相の回折図形に矢印で示した強度の弱い回折点が近似結晶では消えている。また π 相のほとんどは单相粒で存在せず、Y相の所々に $[010]_y \parallel [010]_x$ 、 $(100)_y \parallel (\bar{1}01)_x$ の方位関係を満たしながら $[100]_y$ にのみ狭く帯状に存在していた。その様子を図II-19にY相 $[010]$ 入射で得られる高分解能電子顕微鏡像に示す。図中の a_y と a_x のなす角は 108° である。以上の結果から、Al-Cu-Cr系De相は 1000°C 付近の狭い温度範囲でのみ安定であることがわかる。ちなみに、Al-Cu-Co系De相の安定性はY. Heら⁷¹⁾によって詳細に調べられており、このDe相は $550^\circ\text{C} \sim 920^\circ\text{C}$ の範囲で安定であるとされている。また、Al-Pd-Mn系De相については $550^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で、少なくとも 800°C 付近では安定であると報告されている。¹⁷⁾

安定I相を形成する合金系のなかでもAl-Cu-Fe系、Al-Cu-Li系、Al-Pd-Mn系の合金については平衡状態図が一応調べられていて、これらのどのI相も液相から直接形成されず、液相と初晶した結晶の包晶反応を通して形成されることが示されている。^{24) 38)}特にAl-Cu-Li系合金では初晶がR相と呼ばれるI相の近似結晶であることが分かっている。安定De相については、はっきりした状態図がまだ報告されていない。実のところ、 $\text{Al}_{70}\text{Cu}_{10}\text{Cr}_{20}$ 合金の 950°C 以上の熱処理試料に観察された Al_2Cu の融点は 600°C 付近であり(Al-Cu系合金の平衡状態図⁷²⁾から)、 950°C 以上の高温では液相で存在していることになる。Al-Cu-Cr系合金の平衡状態図は非常に複雑であると考えられるが、この合金系のDe相が 1030°C 以上のY相、 π 相型近似結晶と Al_2Cu の液相の包晶反応で形成されている可能性は十分に考えられる。

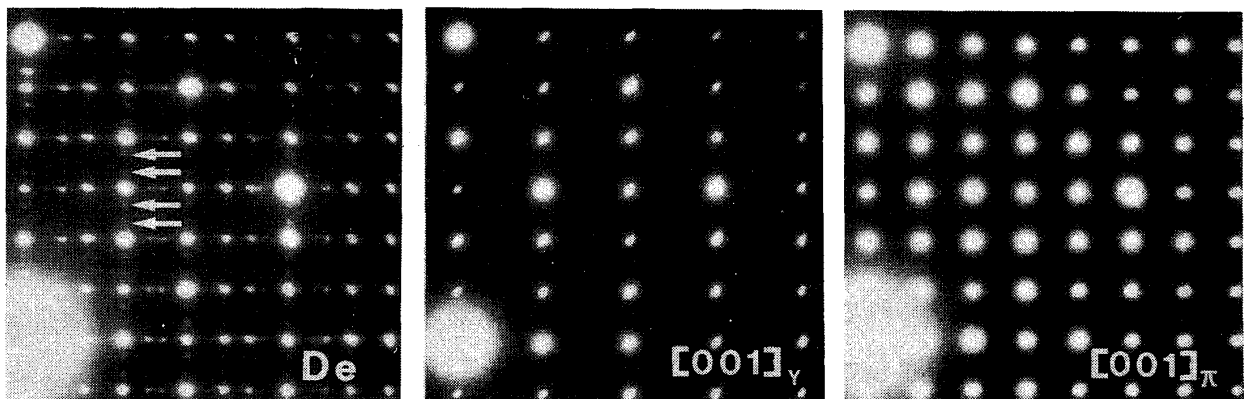
降旗 順一郎



(a)



(b)



(c)

図 II - 18; $\text{Al}_{71}\text{Cu}_{12}\text{Cr}_{17}$ 合金1050°C熱処理試料に観察されたY相(a)と π 相(b)のそれぞれ直交する方位入射で得られる電子回折図形。(c)にはY相と π 相の[001]入射の回折図形とこれに対応するDe相の回折図形を比較してある。近似結晶に対してDe相の周期に変化が認められる。

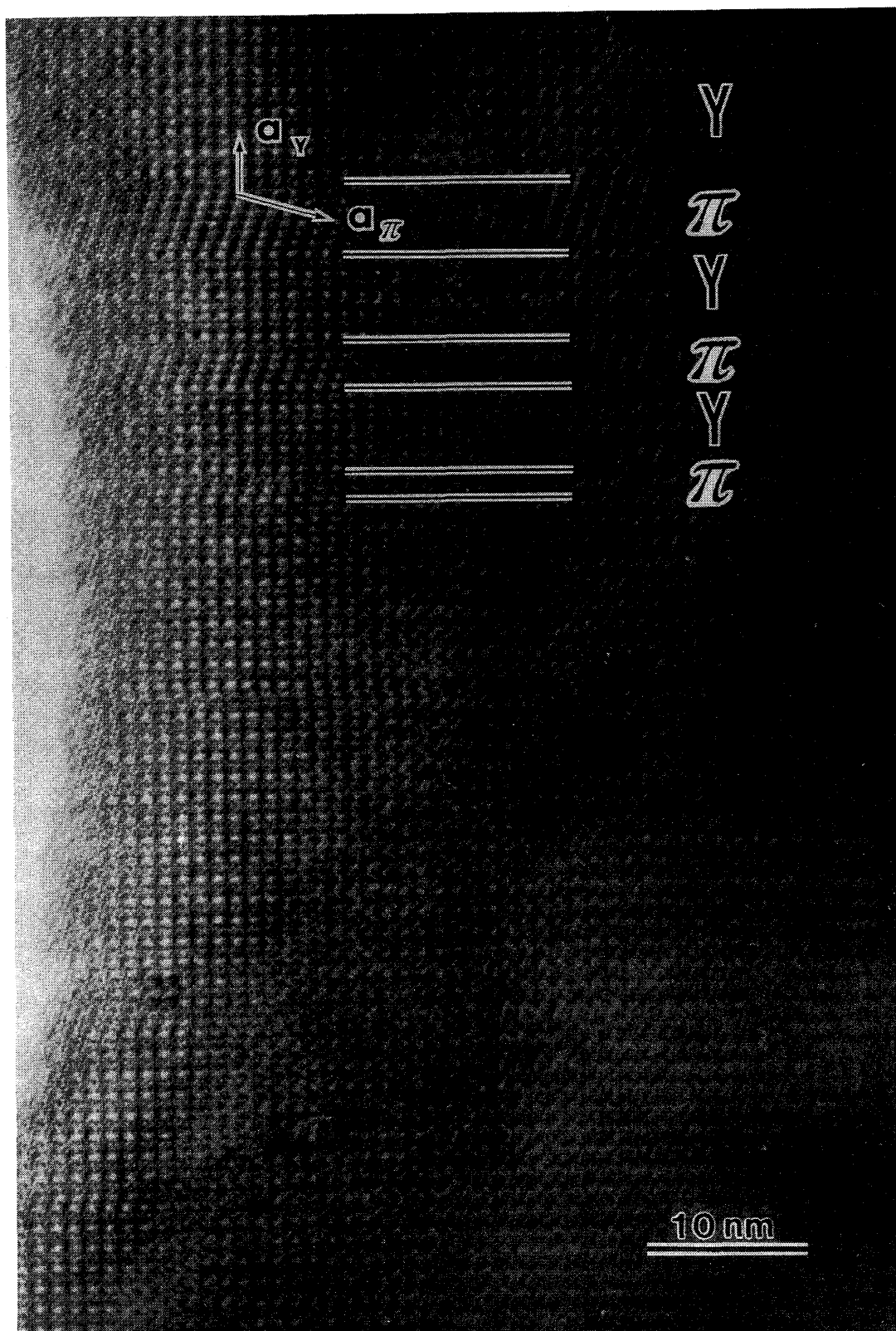


図 II-19; Y相[010]入射で得られる高分解能電子顕微鏡像。図中の a_Y と a_π のなす角は 108° である。 π 相は Y 相の所々に $[100]_Y$ 方向のみ狭く帯状に成長しており、単相粒ではほとんど存在しない。

今回観察されたDe相→疑似De相(970°C付近)のような準結晶→微結晶状態の相変態がAl-Cu-Fe系I相^{29) 30)}(700°C付近)やAl-Cu-Co系De相^{31) 73)}(550°C付近)でも確認されている。この相変態の意味するところは準結晶を構成する複数のセル(タイル)がその安定温度よりも低温では準周期性を保てず、部分的に周期配置してしまうということである。もし準結晶が配位エントロピーによって安定化し、基底状態では安定でありえないとするランダムタイリングモデルで説明されるならば、安定準結晶はある温度以下で結晶に相変態するであろうし、実際に高温で観察される準結晶は多くのフェイゾン歪を含むことが期待される。安定なAl-Cu-Cr系De相は、一見このようなランダムタイリングモデルの満たすべき条件を満足しているようである。しかし、(B)で考察したようにリニアフェイゾン歪が準結晶の成長段階で導入されて凍結し、しかもこれが熱処理によって緩和されにくいと解釈することもでき、観察されたフェイゾン歪がランダムタイリングモデルによる効果なのかについては問題が残る。現段階では、Al-Pd-Mn系やAl-Cu-Cr系安定De相の実際の構造は、10回対称を有する原子クラスターが特別なmatching ruleをもたずに結合した“ランダムタイリング”ではあるが、これが“ランダムタイリングモデルの考え方”に当てはまっているかどうかについては疑問である。

(F) e/a 値と $K_p/2k_F$

Al-Cu-Cr系De相の成分はほぼ $Al_{71}Cu_{12}Cr_{17}$ で与えられることが(B)の結果からわかっているので、このDe相の価電子濃度は、

$$\{3 \times 71 + 12 + (-4.66 \times 17)\} / 100 = \underline{1.458}$$

という値になる。

一方 $K_p/2k_F$ について、De相では K_p の値を X線粉末回折パターンの一番強度が強い(0000 1)のピーク(図II-4の7番のピーク)に取る。このピークの面間隔は0.21nmであるから、

$$K_p = 2\pi / 0.21\text{nm} = 29.92\text{nm}^{-1}$$

になる。De相は一方向に周期軸が存在するため、そのブリルアンゾーンはI相に比べて方向性があるように思われる。この意味で K_p はフェルミ面が“最初”にブリルアンゾーンに接触するところの値であると解釈する。フェルミ半径 k_F は自由電子モデル近似で計算する。この合金の原子密度は各元素単体にある時の値を成分によって平均すれば、

$$(60.23 \times 71 + 84.91 \times 12 + 83.27 \times 17) / 100 = 67.1084 \text{個}/\text{nm}^3$$

である。価電子濃度が1.458であるから、単位体積あたりの電子の数 N/V は $67.1084 \times 1.458 = 97.844 \text{個}/\text{nm}^3$ となる。従ってフェルミ半径は $k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3}$ より求まり、 $K_p/2k_F$ は以下のような値になる。

$$K_p/2k_F = 1.051$$

表 II-6 に今までに報告されている安定 De 相の e/a 値と $K_p/2k_F$ を Al-Cu-Cr 系 De 相の値と一緒に示してある。Al-(Cu, Pd)-TM 系安定 I 相の e/a 値が 1.75 に集中するのに対して Al-TM 系安定 De 相のそれは広い範囲に分布しているのがよくわかる。中でも Al-Cu-Cr 系 De 相の e/a 値は他の De 相に比べて小さい値になっている。 $K_p/2k_F$ についても、Al-(Cu, Pd)-TM 系安定 I 相に比べれば、1.0 付近である程度の範囲で広がりが見られる。これらの結果は De 相が少なくとも、I 相ほど Hume-Rothery-Jones 経験則を満たす電子化合物的な性質が強くないことを示している。しかし、この議論は安定 De 相が存在する合金系の平衡状態図と、De 相の電子状態が詳しく調べられた後に行うのが好ましいであろう。

表 II-6

De 相の組成	e/a	$K_p/2k_F$
Al ₇₀ Ni ₁₅ Co ₁₅	1.75	1.008
Al ₇₀ Ni ₁₀ Co ₂₀	1.70	1.019
Al ₆₅ Cu ₁₅ Co ₂₀	1.76	1.001
Al ₆₅ Cu ₂₀ Co ₁₅	1.89	0.978
Al ₇₁ Pd ₁₃ Mn ₁₆	1.54	1.050
★Al ₇₁ Cu ₁₂ Cr ₁₇	1.46	1.051

§ 6. 結論

Al-Cu-Cr 系合金には De 相が存在し、約 1000°C 付近の狭い温度範囲で安定である。De 相の成長形態はきれいなファセットをもつ正 10 角柱であり、その成分は Al₇₁Cu₁₂Cr₁₇ の近くである。Al-Cu-Cr 系 De 相は、現在までに報告されているどの合金系の De 相よりも長い周期をもち、その値は 3.78 nm = 0.42 × 9 nm である。また、準周期面内の構造は 10 回対称を有する原子クラスターがランダムに結合して、Al-Pd-Mn 系 De 相のように多くのフェイゾン歪を含んでいる。De 相は少なくとも約 970°C 以下、1030°C 以上では安定でなく、約 970°C 以下では De 相に構造がよく似た微結晶状態(疑似 De 相)に、1030°C 以上では Y 相、 π 相型近似結晶に相変態する。

降旗 順一郎

〈謝辞〉

私にとって“準結晶”を研究できた大学院生活の2年間はとても有意義で楽しいものでした。その間、いつも暖かく私を見守って下さった杉田吉充教授と、“準結晶”について私に数多くの問題提起をして頂いた岡部俊夫助教授と飯田敏助手に心から感謝致します。特に岡部俊夫助教授には無知で生意気な私を、研究テーマの設定から実験装置の扱い方まで直接指導して頂き、感謝の念に絶えません。本当にありがとうございました。また、本稿を作成するにあたり、適切な助言や議論をして頂いた教養部物理教室の森克徳教授に心より感謝致します。

準結晶試料作製時に用いるアーク炉の設計、製作に携わった本研究室卒業生の森下康司さん、X線粉末回折装置を使わせて頂いた理学部地球科学科地殻進化学研究室の堀越勲教授と氏家治助教授、示差熱分析を行って頂いたニッコー(株)の浦勝彦氏と工学部生物反応工学研究室の島崎長一郎教授に感謝致します。

私にとって良き先輩であり、様々な面で頼りになる相談相手になって頂いた研究生の沖津康平さんをはじめ、色々な事を教えてくれた結晶物理学研究室の仲間と、同じ時間を楽しく過ごせたことを幸せに感じています。充実した日々を本当にありがとうございました。

《参考文献》

第 I 章. 序論～準結晶について～

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53(1984)1951.
- 2) D. Levine and P. J. Steinhardt, Phys. Rev. B34(1986)569.
- 3) R. Penrose, Bull. Inst. Math and its Appl. 10(1974)266.
- 4) 例えば L. Bendersky, Phys. Rev. Lett. 55(1985)1461.
- 5) 例えば T. Ishimasa, H-U. Nissen and Y. Fukano, Phys. Rev. Lett. 55(1985)511.
- 6) 例えば N. Wang, H. Chen and K. H. Kuo, Phys. Rev. Lett. 57(1987)1010.
- 7) 例えば L. X. He, X. Z. Li, Z. Zhang and K. H. Kuo, Phys. Rev. Lett. 61(1988)1116.
- 8) B. Dubost, J. M. Land, M. Tanaka, P. Sainfort and M. Audier, Nature, 324(1986)48.
- 9) W. Ohashi and F. Spaepen, Nature, 330(1987)555.
- 10) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1505.
- 11) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1587.
- 12) A. P. Tsai, Y. Yokoyama, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM31(1990)98.
- 13) N. Koshikawa, S. Sakamoto, K. Edagawa and S. Takeuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)L966.
- 14) L. X. He, Y. K. Wu and K. H. Kuo, J. Mater. Sci. Lett. 7(1988)1284.
- 15) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM30(1989)300.
- 16) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM30(1989)463.
- 17) C. Beeli, H-U. Nissen and J. Robadey, Phil. Mag. Lett. 63(1991)87.
- 18) A. P. Tsai, T. Masumoto and A. Yamamoto, Phil. Mag. Lett. 66(1992)203.
- 19) A. P. Tsai, A. Sato, A. Yamamoto, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992)L970.
- 20) 例えば T. Ishimasa and M. Mori, Phil. Mag. Lett. 62(1990)357.
- 21) M. de Boissieu, M. Durand-Charre, P. Bastie, A. Carabelli, M. Boudard, M. Bessiere, S. Lefebvre, C. Janot and M. Audier, Phil. Mag. Lett. 65(1992)147.
- 22) L. X. He, Y. K. Wu, X. M. Meng and K. H. Kuo, Phil. Mag. Lett. 61(1990)15.
- 23) J. M. Lang, M. Audier, B. Dubost and P. Sainfort, J. Crystal Growth. 83(1987)456.
- 24) 竹内伸, 木村薫, 固体物理. 23(1988)433.
- 25) S. Ebalard and F. Spaepen, J. Mater. Res. 4(1989)39, Ibid, 572.
- 26) 例えば K. Hiraga and M. Hirabayashi, J. Electron Micros. 36(1987)353.
- 27) P. W. Stephens and A. I. Goldman, Phy. Rev. Lett. 56(1986)1168.

降旗 順一郎

- 28) C. L. Henley, *J. Phys.* **A21**(1988)1649.
- 29) P. A. Bancel, *Phy. Rev. Lett.* **63**(1989)2741.
- 30) M. Audier, Y. Brechet, M. Boissieu, P. Guyot, C. Janot and J. M. Dubois,
Phil. Mag. **B63**(1991)1375.
- 31) K. Hiraga, W. Sun and F. J. Lincoln, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(1991)L302.
- 32) 早稲田篤, 新木清, 木村薫, 井野博満,
日本物理学会第47回年会予稿集第3分冊。(1992年3月)181.
- 33) K. Hiraga, B. P. Zhang, M. Hirabayashi, A. P. Tsai and T. Masumoto,
Jpn. J. Appl. Phys. **27**(1988)L951.
- 34) 例えばA. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM***30**(1989)666.
- 35) L. Pauling, *Phys. Rev.* **54**(1938)899.
- 36) G. V. Raynor, *Progress in Metal Physics.* **1**(1949)1.
- 37) 特集:準結晶研究の発展 日本金属学会会報. **29**(1990)782.
- 38) 物理学論文選集II 準結晶 18.
- 39) H. Jones, *Proc. Phys. Soc. London.* **49**(1937)250.
- 40) S. R. Nagel and J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **35**(1975)380.
- 41) U. Mizutani, Y. Sakabe, T. Shibuya, K. Kishi, K. Kimura and S. Takeuchi,
*J. Phys., Condens. Matter***2**(1990)6169.

第II章. Al-Cu-Cr系合金における安定なDe相

- 42) K. Chattopadhyay, S. Lele, S. Ranganathan, G. N. Subbanna and N. Thangaraj,
Curr. Sci. **54**(1985)895.
- 43) K. Chattopadhyay, S. Ranganathan, G. N. Subbanna and N. Thangaraj,
Scripta. metall. **19**(1985)767.
- 44) L. X. He, Y. K. Wu and K. H. Kuo, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**(1988)1284.
- 45) A. R. Kortan, F. A. Theil, H. S. Chen, A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto,
Phys. Rev. **B40**(1989)9397.
- 46) A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya and S. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990)1603.
- 47) S. E. Burkov, *Phys. Rev. Lett.* **67**(1991)614.
- 48) K. Hiraga, W. Sun, F. J. Lincoln, M. Kaneko and Y. Matsuo,
Jpn. J. Appl. Phys. **30**(1991)2028.

- 49) 平賀賢二, 日本物理学会誌. 47(1992)640.
- 50) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM30(1989)666.
- 51) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, J. Mater. Sci. Lett. 7(1988)332.
- 52) A. Inoue, H. Kimura and T. Masumoto, J. Mater. Sci. 22(1987)1758.
- 53) H. Selke and P. L. Ryder, Mater. Sci. Engng. A134(1991)917.
- 54) S. Ebalard and F. Spaepen, J. Mater. Res. 5(1990)62.
- 55) S. Ebalard and F. Spaepen, J. Mater. Res. 6(1991)1641.
- 56) H. Selke, U. Vogg and P. L. Ryder, Phil. Mag. B65(1992)421.
- 57) V. Elser, Phys. Rev. B32(1985)4892.
- 58) J. W. Cahn, D. Shechtman, D. Gratias, J. Mater. Res. 1(1986)13.
- 59) B. Koopmans, P. J. Schurer, F. van der Woude and P. Bronsveld, Phys. Rev. B35(1987)3005.
- 60) A. Yamamoto and K. N. Ishihara, Acta. Crystallogr. A44(1988)707.
- 61) S. Takeichi and K. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. 56(1987)982.
- 62) K. K. Fung, C. M. Teng, Y. Q. Zhou, F. H. Li, J. G. Zhao and W. S. Zhan, J. Phys. F16(1986)L233.
- 63) K. K. Fung, C. M. Teng, Y. Q. Zhou, J. G. Zhao and B. G. Shen, Phys. Rev. Lett. 56(1986)2060.
- 64) C. Dong, J. M. Dubois, S. S. Kang and M. Audier, Phil. Mag. B65(1992)107.
- 65) J. D. Fitz Gerald, R. L. Withers, A. M. Stewart and A. Calka, Phil. Mag. B58(1988)15.
- 66) T. L. Daulton, K. F. Kelton and P. C. Gibbons, Phil. Mag. B63(1991)687.
- 67) X. Z. Li and K. H. Kuo, Phil. Mag. B65(1992)525.
- 68) X. Z. Li, D. Shi and K. H. Kuo, Phil. Mag. B66(1992)331.
- 69) G. Van Tendeloo, Alok Singh and S. Ranganathan, Phil. Mag. A64(1991)413.
- 70) X. Z. Li and K. H. Kuo, Phil. Mag. B66(1992)117.
- 71) Y. He, H. Chen, X. F. Meng, S. J. Poon and G. J. Shiflet, Phil. Mag. Lett. 63(1991)211.
- 72) M. Hansen, CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS. 84.
- 73) H. Chen, S. E. Burkov, Y. He, S. J. Poon and G. J. Shiflet, Phys. Rev. Lett. 65(1990)72.

その他

- 74) 石政勉, 森昌弘, 日本結晶成長学会誌. 18(1991)391.
- 75) 米沢富美子, 物理学最前線. 19(1990)135.
- 76) 木村薫, 固体物理. 26(1991)31.
- 77) K. Hiraga, J. Electron Microsc. 40(1991)81.

降旗 順一郎

- 78) 郭可信, 電子顕微鏡. 25(1990)69.
- 79) H-U. Nissen and C. Beeli, Per. Mineral. 59(1990)31.
- 80) P. W. Stephens, EXTENDED ICOSAHEDRAL STRUCTURE(Academic press, 1989)37.
- 81) INTRODUCTION TO THE MATHEMATICS OF QUASICRYSTALS(Academic press, 1989).
- 82) INTRODUCTION TO QUASICRYSTALS(Academic press, 1988).
- 83) 特集; 準結晶研究の発展 日本金属学会会報. 29(1990).
- 84) 物理学論文選集 II 準結晶.
- 85) J. M. Dubois and C. Janot, Phil. Mag. B61(1990)649.
- 86) 降旗順一郎, 平成2年度卒業論文.
- 87) T. Okabe, J. -I. Furihata, K. Morishita and H. Fujimori, Phil. Mag. Lett. 66(1992)259.