

# Al-Cu-Fe 準結晶における水素挙動

酒寄 一彦\*, 篠嶋 妥\*\*, 市村 稔\*\*, 今林 守\*\*

(平成3年8月29日受理)

## Hydrogen diffusivity in the Al-Cu-Fe Quasicrystal

Kazuhiko SAKAYORI\*, Yasushi SASAJIMA\*\*, Minoru ICHIMURA\*\* and Mamoru IMABAYASHI\*\*

**ABSTRACT**—Al-Cu-Fe quasicrystal ingots were obtained by means of melting in vacuum or pure argon gas atmosphere and solidifying in crucibles. After degassing the as-cast samples, these were equilibrated thermally with a constant pressure of purified hydrogen gas at 600°C. Then hot extraction from the gas charged samples was performed at 300–600°C and the apparent hydrogen diffusion coefficient and solubility were obtained. Comparing the values of diffusion coefficient of pure metals of Al, Cu and Fe with that of quasicrystals, the characteristics of diffusion of quasicrystal are considered.

### 1. 緒 言

準結晶は、1984年にシェヒトマンらによって、急冷したAl-Mn系合金リボンから発見された新しい物質相である<sup>(1)</sup>。その電子線回折パターンから、準結晶は5回対称性を有し準周期的かつ自己相似的に空間を埋め尽くすということが明らかにされ、従来の結晶学の常識を覆す長距離秩序相として認識されるに到った。

このような特異な構造を持つ準結晶の物性として、電気抵抗はアモルファス相に近く、機械的性質としては転位が導入されにくいいため硬くてもろいことが報告されている。しかし準結晶の持つ拡散性に関する報告はごくわずかで、その詳細は明らかにされていない。

本研究では、まず鑄造法により、融点まで安定なAl-Cu-Fe系準結晶合金を作製する<sup>(2)</sup>。この準結晶合金は、真空ならびに純アルゴン雰囲気中において溶解後、これを徐冷する事により得られる。

次に、得られた準結晶試料に水素ガスを導入し、真空加熱ガス抽出法を解析する事により、その水素の拡散係数並びに水素溶解度を求めた。なお、試料中の水素ガスの抽出は300°Cから600°Cまで、50°Cおきに行なった。算出された準結晶中の水素の拡散係数並びに水素溶解度を、純アルミニウム、純鉄、純銅のそれと比較することにより、準結晶の水素の拡散性を検討した。

---

\*茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻 (日立市中成沢町)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

\*\*茨城大学工学部物質工学科 (日立市中成沢町)

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

## 2. 実験方法

### 2.1 Al-Cu-Fe 準結晶合金の作製と構造評価

Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub>の原子組成になるように、純アルミニウム (99.99mass%)、純銅 (99.99mass%)、純鉄 (99.99mass%) をそれぞれ260.50 g, 188.75 g, 124.90 g 用意し、高周波真空溶解炉を用いて4.0×10<sup>-5</sup> Torrの真空中で1315°Cにおいてこれを溶解した。溶解後これを炉冷することによりAl-Cu-Fe準結晶合金鑄塊を得た。

同様の操作を純アルゴンガス雰囲気中でも行いAl-Cu-Fe準結晶合金鑄塊を作製した。溶解の際に用いたるつばは内径50mm、深さ150mmのアルミナつば (日本化学窯業CP-2) である。得られたAl-Fe-Cu鑄塊からガス分析試料をファインカッターにより切断し、純アルゴンガス雰囲気における溶解で作製した鑄塊から1個 (試料A)、真空溶解で作製した鑄塊から2個のガス分析試料 (試料B) を用意した。又、真空溶解で作製した鑄塊から、グラインダーにより円柱状のガス分析試料 (試料C) を2個用意した。

真空溶解または純アルゴン雰囲気中における溶解から得られた試料について、X線回折装置によって構造を評価した。測定はコバルト管電球を用い、管電流は10mA、管電圧は20kVに設定した。

### 2.2 水素分析

準備したガス分析試料について真空固相抽出法により、含有水素ガス量を300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°Cの条件下で測定した。水素の拡散係数はこの時得られた抽出曲線 (Fig. 1) から求められる。

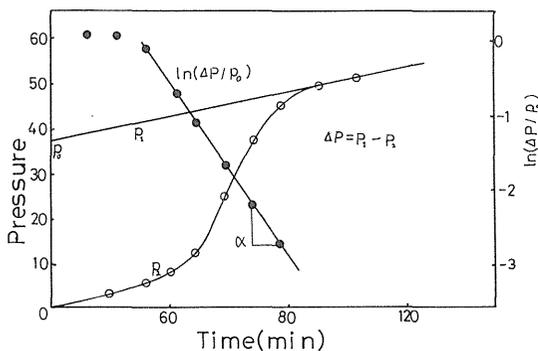


Fig. 1 Schematic representation of the relationship between the extraction pressure and time.

この図は、縦軸に圧力、横軸に抽出時間をとってある。

この抽出曲線において抽出完了と考えられる直線部分から引いた接線と時間  $t = 0$  との交点  $P_0$  は抽出された全ガス量に相当する。また、任意の時間  $t$  における試料内の水素ガス量  $\Delta P$  は  $P_1 - P_2$  に相当する。ここで求めた  $\Delta P$  より、任意の時間での  $\Delta P/P_0$  を求め、縦軸に  $\ln(\Delta P/P_0)$ 、横軸に抽出時間  $t$  をとるとこれらのプロットに直線部分が現われる。この直線の傾きを  $\alpha$  とすると直方体状試料の水素の拡散係数は次式より求められる<sup>(3)</sup>。

$$D^H \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = \frac{-\alpha}{\pi \{ (1/a_1^2) + (1/a_2^2) + (1/a_3^2) \}} \quad (1)$$

ここで  $a_1, a_2, a_3$  は直方体試料の縦、横、高さ方向の長さである。また、円柱状試料の水素の拡散係数は、

$$D^H \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)} = \frac{-\alpha}{\{ (\pi/l)^2 + (1/r)^2 \}} \quad (2)$$

で与えられる<sup>(3)</sup>。ただし、 $l$  と  $r$  は各々円柱状試料の長さと同半径である。また、全抽出ガス量は次式により算出される。

$$C^H \text{ (10}^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)} = \frac{100 \times 273 \times V \times P}{760 \times M \times t} \quad (3)$$

ここで、 $V$  は抽出系の有効体積 ( $\text{cm}^3$ )、 $P$  は抽出ガス圧力 ( $\text{mmHg}$ )、 $M$  は試料の重量 ( $\text{g}$ ) であり、 $t$  は室温 ( $\text{K}$ ) である。水素溶解度はSievertsの法則に従うと仮定すると

$$S^H \text{ (10}^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{ atm}^{-0.5}\text{)} = C \cdot (760/P_{\text{H}_2})^{-0.5} \quad (4)$$

で与えられる。 $P_{\text{H}_2}$  は600°Cの水素チャージ時における水素雰囲気圧力 ( $\text{mmHg}$ ) である。

## 3. 実験結果

### 3.1 X線回折による構造評価

Fig. 2, 3, 4 はそれぞれ試料A, 試料B, 試料CのX線回折図形を示している。Fig. 2 は準結晶の (100000) 面が2つに分裂している事を示している。この分裂は準

結晶と局所的構造のよく似た結晶相が存在するために生じると考えられる。Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると試料 Aの方が準結晶相を示すピークが多い。またFe相とCu相を示すピークも存在する可能性があるが、このピークは準結晶相のピークに近いのでその区別が困難である。なお試料Bは真空溶解の際アルミニウムが著しく蒸発したためこの分だけ純銅、純鉄が残留して準結晶相の存在比が試料Aに比べ低いと考えられる。

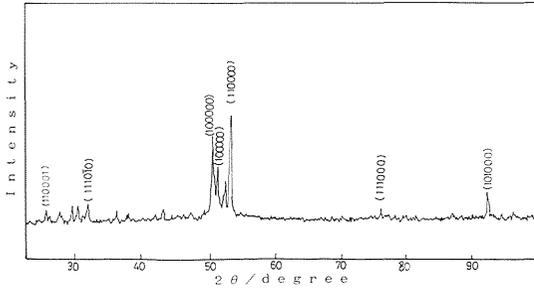


Fig. 2 The X-ray diffraction pattern for Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> quasicrystal alloy (sample A).

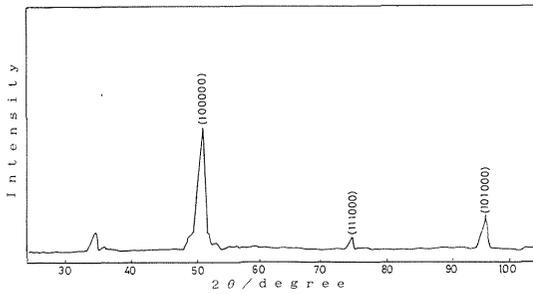


Fig. 3 The X-ray diffraction pattern for Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> quasicrystal alloy (sample B).

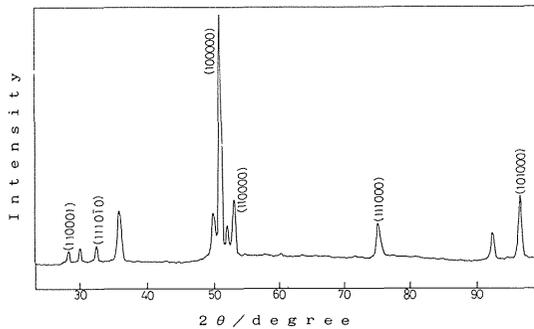


Fig. 4 The X-ray diffraction pattern for Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> quasicrystal alloy (sample C).

### 3.2 水素挙動

ガス分析試料の寸法及び重量をTable. I に示す。

Fig. 5 に準結晶中の水素拡散係数の抽出温度依存性を示す。それぞれの抽出温度の逆数に対し拡散係数をプロットすると直線となりアレニウスの式に従うと言える。ここで試料A, 試料Bについて注目すべき点は拡散係数がそれぞれ2種類求められたということである。つまり  $\ln(\Delta P/P_0)$  と抽出時間のグラフにおいて、試料Aと試料Bでは、より大きな傾き  $\alpha_1$  の直線部分(第一段階)とより小さな傾き  $\alpha_2$  の直線部分(第二段階)が現

Table. I The size and weight of quasicrystal samples.

Sample	size (mm)	weight (g)
A	16.4 × 12.6 × 10.15	6.9042
B1	18.0 × 10.1 × 9.35	7.9576
B2	18.35 × 10.4 × 10.3	9.4650
C1	10.6φ × 20.2	5.9463
C2	11.3φ × 22.9	7.9175

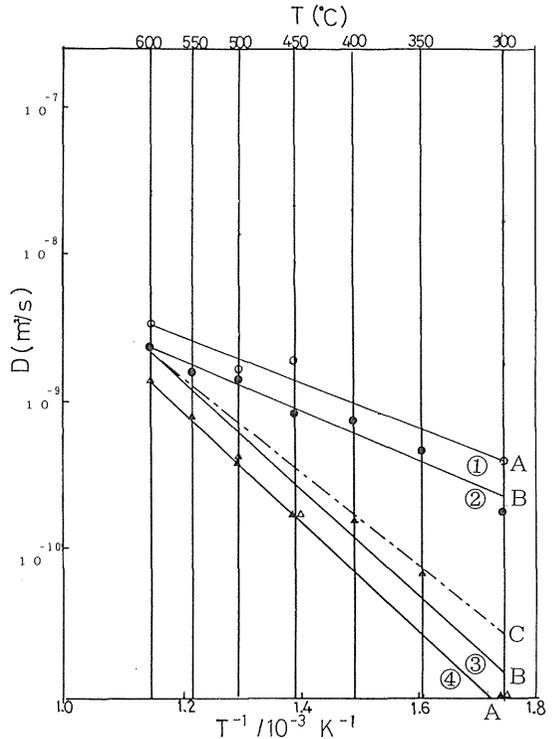


Fig. 5 The temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient for Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> quasicrystal.

れたため、それぞれの傾きから拡散係数が2種類ずつ求められた。 $\alpha_1$ は表面ガスによる傾きであり $\alpha_2$ は内部の水素ガス、すなわち準結晶中の水素の拡散に対応するものであると思われる。つまりFig. 5において直線①, ②は表面ガスによる拡散係数であり、直線③, ④は求めべき準結晶中の水素の拡散係数である。

この直線式は

$$D^H \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)} = D_0 \exp \left\{ -Q \text{ (kJ/mol)} / RT \right\} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 $D_0$ は振動因子 ( $\text{m}^2/\text{sec}$ ) であり、 $Q$ は活性化エネルギー、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。それぞれの試料について得られた振動因子、活性化エネルギーの値をTable. IIに示す。試料Aと試料Bにおいて活性化エネルギーの値は両者ともほぼ同じ値をとる。また準結晶試料と純アルミニウム<sup>(4)</sup>、純鉄<sup>(5)</sup>、純銅<sup>(5)</sup>の活性化エネルギーをそれぞれ比較すると準結晶試料の活性化エネルギーの方がより大きな値を示した。振動因子に関しては、試料Aと試料Bは活性化エネルギーと同様にほぼ同じ値となった。純アルミニウム、純銅、純鉄と準結晶試料を比較すると、この場合も準結晶試料の振動因子の方がより大きな値をとることが明らかとなった。

Table. II The frequency factor and activation energy of quasicrystal samples.

Sample	$D_0$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$Q$ ( $\text{kJ}$ )
A	$2.6 \times 10^{-5}$	71.3
B	$2.9 \times 10^{-5}$	70.0
C	$7.41 \times 10^{-6}$	59.6
Al	$4.58 \times 10^{-6}$	37.0
Cu	$1.13 \times 10^{-7}$	38.6
Fe	$4.2 \times 10^{-8}$	3.9

Fig. 5中に示された準結晶の拡散係数の温度依存性から、試料Aの水素の拡散係数は他の準結晶試料のそれより低いことは明らかである。X線回折の結果から、試料Aの準結晶のピークは他の試料よりも強く出ていることから、準結晶相の存在が、試料の拡散性を低くしていると考えられる。

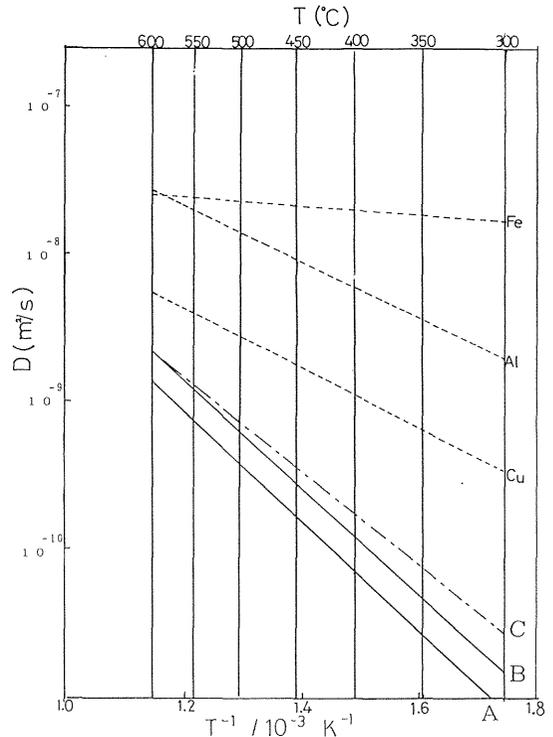


Fig. 6 The temperature dependence of hydrogen diffusion coefficient for  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  quasicrystal and pure aluminum, pure copper and pure iron.

Fig. 6に準結晶試料A, B, Cと純アルミニウム<sup>(4)</sup>、純鉄<sup>(5)</sup>、純銅<sup>(5)</sup>の水素の拡散係数の温度依存式を示す。この図からAl-Cu-Fe系準結晶合金の水素の拡散係数は、純アルミニウム、純鉄、純銅に比べかなり低い値をとることが明らかとなった。

次にAl-Cu-Fe準結晶の600°Cにおける水素溶解度をTable. IIIに示す。試料Aの水素溶解度は試料B、試料Cに比べ著しく大きな値となった。試料Aには、多量の微小空洞が確認されており、このため試料Aの水素溶解度は他の試料のそれよりも大きくなったと考えられる。

また、試料Aと試料Cに含まれる準結晶相は試料Bに比べ多く、準結晶相が試料中により多く含有されるとき、水素溶解度はそれに対応して大きくなると判断される。fcc構造、bcc構造と準結晶の骨格を表わす三次元ペンローズ構造を比較すると、三次元ペンローズ格子においては特有の複雑なサイト分布のために、fcc構造、bcc構造に比べて水素原子が存在すべきサイト数が相対的に多くなるため、水素溶解度が大きくなると考えられる。また、

Table. III The hydrogen solubility in Al-Cu-Fe quasicrystal alloys at 600°C.

Sample	$H$ S (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> · kg <sup>-1</sup> atm <sup>-0.5</sup> )
A	9.88
B1	0.57
B2	0.39
C	1.25
Al	0.24
Cu	2.08
Fe	11.81

準結晶試料と純アルミニウム<sup>(4)</sup>, 純銅<sup>(6)</sup>, 純鉄<sup>(7)</sup>の水素溶解度を比較すると, 準結晶の水素溶解度は純アルミニウムよりは大きな値をとるが, 純鉄のそれよりは小さいことが明らかとなった。

### 3.3 比重測定

Table. IVに準結晶試料A, B, Cの比重をそれぞれ示す。試料Aは, アルゴン雰囲気中で溶解したため, 試料内部にガス欠陥を生じ, また, 凝固過程において微小空洞が生じたためその比重は試料Bのそれより小さくなったと考えられる。また, 試料Aでは表面に多数の空洞(オープンポア)が見られ, そのために表面積はかなり増大していると思われる。

Table. IV The specific gravity of quasicrystal sample.

Sample	Specific gravity
A	4.872
B1	6.085
B2	5.961
C1	4.640
C2	4.660

### 3.4 光学顕微鏡観察

Fig. 7, 8はそれぞれ試料A, 試料Bの光学顕微鏡写真である。写真の黒い部分は空洞部を表している。2つの写真から試料Aと試料Bには灰色と白色の2種類の合

Table. V The micro Vickers hardness of sample A and sample B.

Sample	Hv
A (white)	850
(gray)	731
B	708

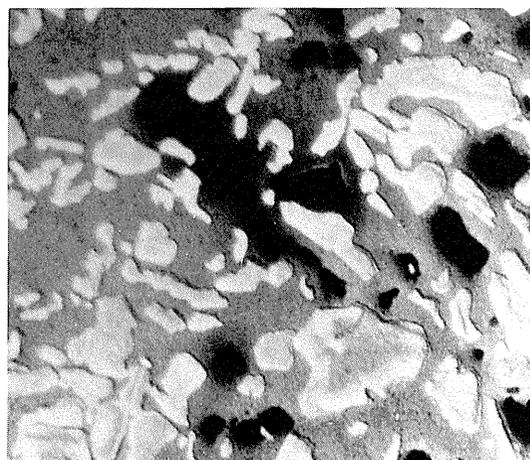


Fig. 7 Optical micrograph of quasicrystal sample (×105, sample A).

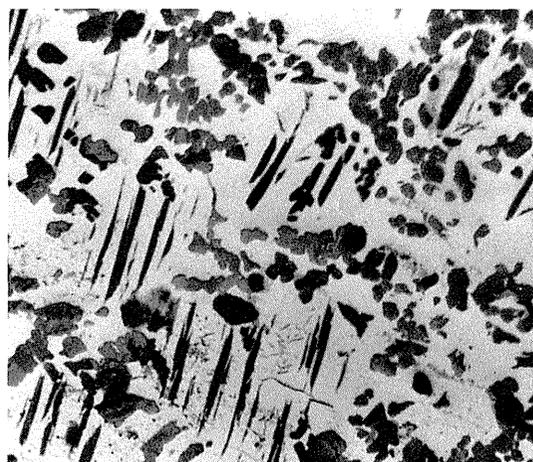


Fig. 8 Optical micrograph of quasicrystal sample (×105, sample B).

金相が存在することがわかる。試料A, Bのビッカース硬度をTable. Vに示す。これより写真の白色相も灰色相も高い硬度を有する事がわかる。X線回折図形より、試料Aの準結晶の(100000)面が2つに分離していることを考慮して、1つの相が準結晶相でありもう1つの相が準結晶の近似結晶相であろうと予測される。白色相と灰色相の硬さから判断するとより硬い白色相が準結晶であると考えられる。また試料Bの方が試料Aに比べ二相の分布が微細となっている。これは冷却速度が異なったためである。

#### 4. 結 言

Al-Cu-Fe準結晶を鑄造法により作製し、水素の拡散挙動を調べた。以下のような結論を得た。

- (1) Al<sub>65</sub> Cu<sub>20</sub> Fe<sub>15</sub>準結晶合金は真空溶解よりはむしろ不活性ガス雰囲気中で溶解作製する方が、安定な準結晶鑄塊を得ることができる。
- (2) 300-600°Cにおいて本合金系の水素の拡散係数は、純アルミニウム、純銅、純鉄に比べより低い値をとり、その温度依存式は以下ようになる。

$$D^H \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)} = 10^{-5} \exp \{ -70 \text{ (kJ/mol)} / RT \}$$

また本合金系の水素の拡散係数にはアレニウス型の温度依存性が見られた。

- (3) 試料中の準結晶相の存在比が高くなるほど、水素の拡散係数は低下する。
- (4) 600°Cの水素溶解度は準結晶相が多いほど大きくなり、その値は次のようになる。

$$S^H \text{ (} 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ atm}^{-0.5}\text{)} = 0.3 \sim 1$$

また準結晶試料の水素溶解度は純アルミニウムより大きく純鉄より小さい値をとる。

#### 参 考 文 献

- (1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn : Phys. Rev. Lett. 53, (1984) 1951.
- (2) A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L1505.
- (3) G. Vibrans : Arch. Eisenhüttenwes. 32, (1961) 667.
- (4) 市村 稔, 今林 守, 早川 政広 : 日本金属学会誌, 43, (1979) 876.
- (5) 深井 有 : 日本金属学会会報, 24, (1985) 707.
- (6) W. Eichenauer and A. Pebler : Z. Metallkde. 48, (1957) 373.
- (7) J. D. Fast : Interaction of Metals and Gases, Philips Technical Library, (1965) 127.