Ag-Li, Mn-In, Li-Pb 系におけるガンマ相合金の作製とその構造解析

水谷宇一郎*　青木正和**　則竹達夫**

Synthesis and Structure Analyses of Gamma-Brasses in Ag-Li, Mn-In and Li-Pb Alloy Systems

Uichiro MIZUTANI*, Masakazu AOKI** and Tatsuo NORITAKE**

The gamma-brass is known to crystallize into the structure containing as many as 52 atoms in its cubic unit cell with the space group of either $I\bar{4}3m$ or $P\bar{4}3m$. There exist more than twenty binary alloy systems, in which the gamma-brass phase is formed. It has received intense attention for many years as to why nature is able to stabilize such structurally complex intermetallic compounds. We have already studied the stability mechanism of several representative gamma-brasses like Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 and Al_8V_5. To gain further insight into the stability mechanism of these complex phases, we consider it important to study different types of gamma-brasses as systematically as possible. Among them, the synthesis of a single-phase gamma-brass and the subsequent structure analysis in Ag-Li, Mn-In and Li-Pb alloy systems have not been thoroughly studied in the past. The present paper reports on the attempt in synthesizing the gamma-brass and its structure analysis in these three alloy systems.

1. はしがき

Hume-Rothery は CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn のいずれもが bcc 構造を組み, 組成比が異なるにもかかわらず, その 1 原子あたりの平均の価電子数 (electrons per atom を以後 e/a と略す) がいずれも 3/2 で安定化していることを 1926 年に指摘した[1]. これら bcc 金属間化合物は単位胞に 2 個の原子を含みベータ相と呼ばれている. 組成比が 1:1 の場合, 低温で CsCl 型あるいは B2 構造と呼ばれる規則合金となる場合が多い. 本研究で扱うガンマ相合金は状態図において多くの場合, ベータ相に隣接して現われる. そのガンマ相はベータ相の単位胞を縦, 横, 高さ方向に 3 個づつ積んだ後, 中心とコーナーの原子を抜き, 生じた空孔を緩和するように残りの 52 個の原子を少しだけ変位して作られる複雑構造金属間化合物である. Bradley and Thewlis により提唱されたこの構造モデルを図 1(a) に示す[2]. この構造は 26 個の原子からなるクラスターを使うことで, よりわかりやすく理解出来る. 例えば, Cu_5Zn_8 ガンマ相合金は空間群 $I\bar{4}3m$ に属し, 26 個のクラスターが bcc 的に配列した構造を取る[3]. その様子を図 1(b) に示す. この 26-原子クラスターは中心の周りに形成する 4 面体 (inner tetrahedron を略して IT: ◓) の頂点を占める原子が 4 個, その外側の 4 面体 (outer tetrahedron を略して OT: ●) の頂点を占める原子が 4 個, さらに 8 面体 (octahedron を略して OH: ◌) の頂点を占める原子が 6 個, 一番外側に正 8 面体の各頂点を辺の中心で切り取って得られる立方 8 面体 (cubo-octahedron を略して CO; ○) と呼ばれる 14 面体の 12 個の頂点を占める原子からなる.

空間群が $P\bar{4}3m$ のガンマ相合金も存在する. その代表は Cu_9Al_4 である. Bradley (1929)[4] は Cu-Al 系 γ' 相が Cu_5Zn_8 と同様に単位胞に 52 個の原子を含むが, 中心とコーナーに入る 26 個の原子クラスターは等価でなく, CsCl 型に配列して Cu_9Al_4 と表されることを明らかにした. Cu_5Zn_8, Ag_5Cd_8…のみならず, Cu_9Al_4, Cu_9Ga_4…が e/a＝21/13 という特別な電子濃度で生成し, ガンマ相合金もベータ相と同様に Hume-Rothery 電子濃度則に従っていると最初に指摘したのは Westgren and Phragmen (1929)[5] であった. さらに, 複雑な構造のガンマ相合金が存在する. 52 個の原子からなる上述の立方格子を縦, 横, 高さ方向に 2 個づつ積んで超格子を組み, 空間群が $F\bar{4}3m$ でその単位胞に 416 個の原子を含む $Cu_{41}Sn_{11}$ ガンマ相[6], あるいは IT サイトに空孔が入り, 空間群が R3m に落ちた Al_8Cr_5 ガンマ相[7]も知られてい

2008 年 1 月 31 日 受理
* 豊田理化学研究所フェロー
** 豊田中央研究所

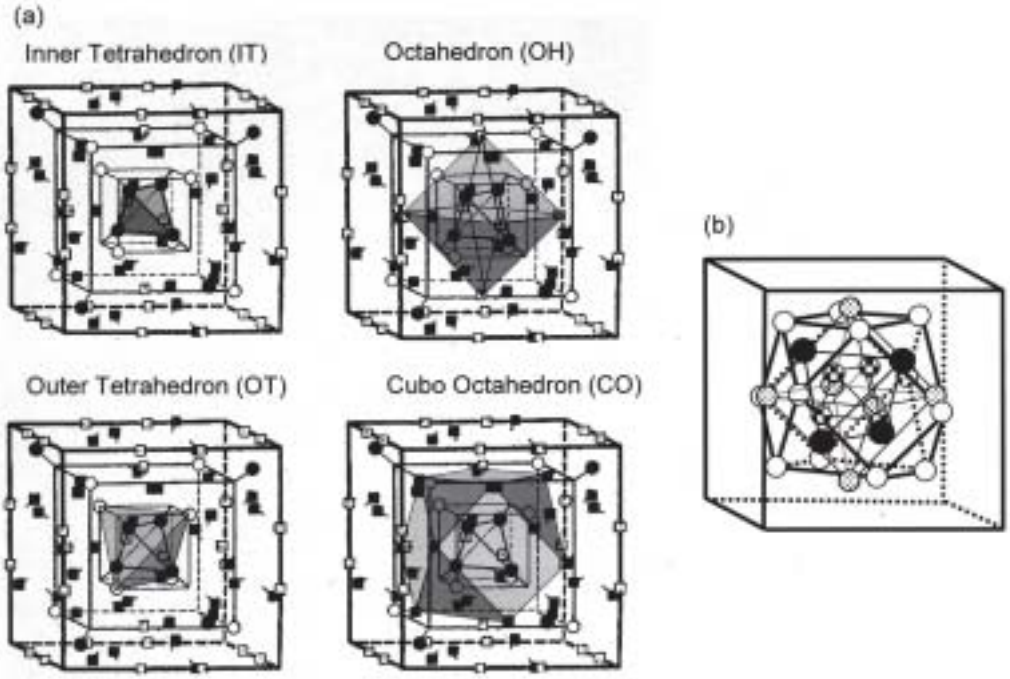

図 1. (a) Bradley and Thewlis 構造モデル[2]と IT, OT, OH, CO の頂点を結んで出来るクラスター構造の関係. (b) 26 個の原子から成るクラスター. IT, OT, OH, CO の頂点に乗る原子はそれぞれ◒, ●, ◌, ○で示した.

る. しかし, 大部分のガンマ相合金は $I\bar{4}3m$ あるいは $P\bar{4}3m$ のどちらかの空間群に属する. 本研究で扱うガンマ相合金はこのグループである.

自然はある条件が満たされるとどのような機構で単位胞に 50 個を超えるような沢山の原子を含む複雑構造を生成するのだろうか. Hume-Rothery 電子濃度則に関する理論を最初に提唱したのが Mott and Jones (1936)[8] であった. ガンマ相合金の場合, X 線回折スペクトルで最強線を与える {411} と {330} 回折線に対応する結晶面群が作る 36 面体の Brillouin zone に自由電子模型で得られるフェルミ球が内接する電子濃度が 21/13 に近いという理論であった. この素朴な疑問は準結晶の発見以降, 研究者の一層の関心を引くようになった[9]. Mott and Jones の自由電子模型が遷移金属を含む系に適用出来そうにないことは自明であったが, それを越える理論が確立しないまま 21 世紀を迎えてしまった. 我々は特定の電子濃度で安定化する複雑構造合金の電子構造を第一原理計算で明らかにし, Hume-Rothery 則の理論的な解明に挑戦してきた. 準結晶は単位胞が無限に大きく逆格子空間のバンド計算手法は使えない. そこで, 複雑系の中では単位胞内の原子数が 52 個と比較的少ないため, 計算が効率よく行えるだけでなく, 1930 年代から注目され, 現在では 2 元系に限っても 20 以上の系でガンマ相合金の生成が知られているという利点を活かして, 一連のガンマ相合金を選択することでこの問題を系統的に研究することを試みてきた[10)~18)].

最初に取り上げたのは e/a＝21/13 で安定化することが 1930 年代から知られてきた Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 ガンマ相合金であった[15]. FLAPW 計算で得た状態密度 (DOS) には二つの系に共通にフェルミ準位に深い擬ギャップが生成していた. さらに, その生成を支えている波動関数は逆格子ベクトルの 2 乗和 $\Sigma|\mathbf{G}|^2$ が 18 に等しい {411}, {330} 結晶面群と強い共鳴を起こして定在波を生み, ギャップを生成していることが明らかになった. こうして, この二つのガンマ相合金が経験則通り e/a＝21/13 で安定化することの必然性, すなわち Hume-Rothery 電子濃度則を第一原理バンド計算で証明することに成功した.

ガンマ相合金には Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4 のようにフェルミ準位が sp-band 内にあり電子構造がほぼ自由電子近似で扱える系とフェルミ準位近傍の DOS が d-band で覆われている系がある. 例えば, Cu_5Zn_8 と Cu_9Al_4 ガンマ相では, Cu, Zn, Al をそれぞれ 1, 2, 3 価と扱えば, それぞれ e/a が 21/13 となることは簡単にわかる. しかし, フェルミ準位近傍に d-band が広がる系では, 遷移金属元素の e/a 値が自明でなく Hume-Rothery 電子濃度則は曖昧となる. 例えば, Ekman (1931)[19] は TM_2Zn_{11} (TM＝Pd, Ni, Co, Fe) が単位胞に 52 個の原子を含み, Cu_5Zn_8 と類似な構造を持つガンマ相合金であることを最初に見出した. 彼は遷移金属元素 TM の価数をゼロにすると, e/a＝21/13 に近い値が実現すると述べている. また, Raynor (1949)[20]は遷移金属の濃度が最小の Al 化

合物 Al_7Cr, Al_6Mn, Al_9Co_2, Al_3Ni に注目し, 遷移金属元素に負の価数を仮定すると, これらの化合物が常に e/a＝2.05〜2.1 で安定化していると指摘し, これらも Hume-Rothery 則を満たすと主張した. しかし, 彼らの冶金学的アプローチでは理論的根拠に乏しく, 万人を納得させることは出来なかった.

化合物中の遷移金属の価数については今日まで定説がない状況が続いてきた. TM_2Zn_{11} (TM＝Pd, Ni, Co, Fe) 及び Al_8V_5 ガンマ相合金はいずれもフェルミ準位近傍に TM 元素の d-band を持つ. 我々はこれらのガンマ相合金の電子構造を FLAPW 法で計算し, 遷移金属を含むガンマ相合金の安定化機構を考察してきた. 特に, FLAPW-Fourier 法と呼ばれる手法を開発して, 遷移金属元素の e/a をユニークに決定することに成功した[16)17)]. TM_2Zn_{11} 型ガンマ相合金の中で, Ni_2Zn_{11} と Pd_2Zn_{11} に限っては, フェルミ準位直下に擬ギャップが形成しており, それを支える電子は $\sum|\mathbf{G}|^2 = 18$ の結晶面群と共鳴を起こしてギャップを形成し安定化していることを示した. しかし, Co_2Zn_{11} と Fe_2Zn_{11} さらに Al_8V_5 では TM 元素の d-band がフェルミ準位を中心に広がっている結果, e/a＝21/13 の黄金則が破綻していることを指摘した. FLAPW-Fourier 法で Pd, Ni, Co, Fe, V の価数はそれぞれ 0.07, 0.15, 0.26, 0.70, 0.23 と正の値を取ることを示し, Raynor 説を否定した.

2006 年度の豊田研究報告では, Al_8V_5 ガンマ相合金の作成とその構造決定に関する成果を報告した[10)]. 2007 年度には, その結晶構造を用いて, FLAPW 計算を実行し, Al_8V_5 ガンマ相の相安定化機構を明らかにした成果を述べた[11)]. 本年度は, 文献にガンマ相が生成すると報告されてはいるが, 構造が精度高く求められていないため, 第一原理計算に踏み切れないガンマ相合金に注目した. Ag-Li, Mn-In 及び Li-Pb 合金系の状態図[21)]と結晶構造の文献[22)]にはガンマ相の存在が記載されている. 文献のデータを参考にして, この 3 つの系でガンマ相合金の作製を試みた. ほぼ単相で質のよい試料が得られた Ag-Li 系ガンマ相合金については, SPring-8 放射光を用いて粉末試料の回折スペクトルを測定し, Rietveld 法によりその原子構造を精密決定した[18)]. そして, 実験で求めた構造を基にして FLAPW 電子構造計算に使うべき構造を提案することが出来た. 以下に系毎に得られた結果を報告する.

2. Ag-Li 系

2.1. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の作製

状態図[21)]によれば, 空間群 $P\bar{4}3m$ と記された γ_3 相の単相領域は 63-73at.% に広がっている. 我々は高純度化学から購入した純度 99.99% の Ag と純度 99＋% の Li を用いて, 64, 70, 73at.% Li 組成試料を作製した. 秤量した純金属を Mo るつぼに入れ, 純 Ar ガスをフローするグローブボックス内に設置した高周波炉で 30 秒間溶融した後, 室温に炉冷した. Li の蒸発は無視出来たので, 秤量組成をそのまま最終組成として採用した. 得られたインゴットはグローブボックス内の電気炉で 185℃ において 10 日間熱処理した. 64at.% Li 試料は比較的脆いため, めのう乳鉢で微粉末に粉砕出来た. しかし, 70 及び 73at.% Li 試料は柔らかく精密構造解析実験に使えるような配向性のない微細な粉を得ることは出来なかった.

得られた 3 つの試料は 15 mm 角の試料ホルダーに一様に敷き詰めた後, 酸化を防ぐため, 表面を 25 μm 厚のポリミイド膜で覆い, 単色化した Cu-Kα 線を用いて X 線回折スペクトルを測定した (理学, RINT-TTR). 回折スペクトルはガンマ相の他に少量のベータ相とわずかな酸化物相で指数付けされた. こうして得られたガンマ相の格子定数の Li 濃度依存性を図 2 に示す. 格子定数は Li 濃度の増加に伴い増加する. これは Ag, Li 原子の原子半径がそれぞれ 1.445, 1.562Å であることと矛盾しない.

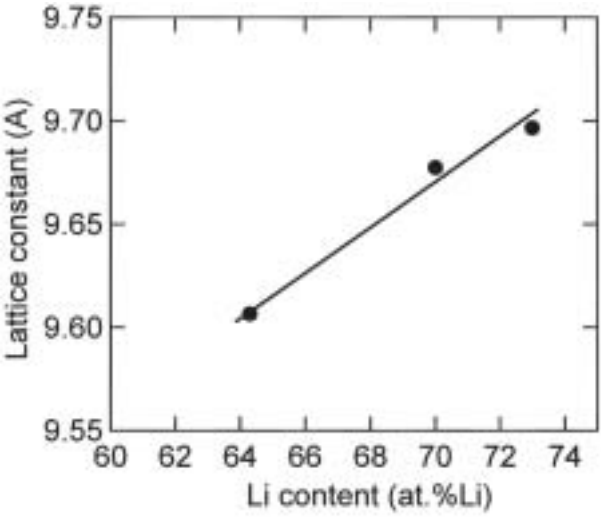

図 2. Ag-Li 系ガンマ相合金の格子定数の Li 濃度依存性[18)].

64at.% Li 試料については, 粉末試料の結晶子に選択配向性がないことを確認するため, {330}＋{411} 回折線を中心とする ω スキャン測定を行った. 滑らかな曲線より選択配向がない試料が得られたことを確かめた. そこで, この試料をグローブボックス内で内径 0.2 mm のキャピラリー管に詰め, 酸化防止のためその入口をアラルダイトで密封した. そして SPring-8 の BL 02 B 2 ラインで粉末結晶構造解析を行った.

2.2. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の精密構造解析

1972 年, Arnberg and Westman は $Ag_{30.2}Li_{69.8}$ γ_3 相について Cu-Kα 線を用いた X 線粉末回折スペクトルを測定し, その結果を 26-原子クラスターを使って解析し

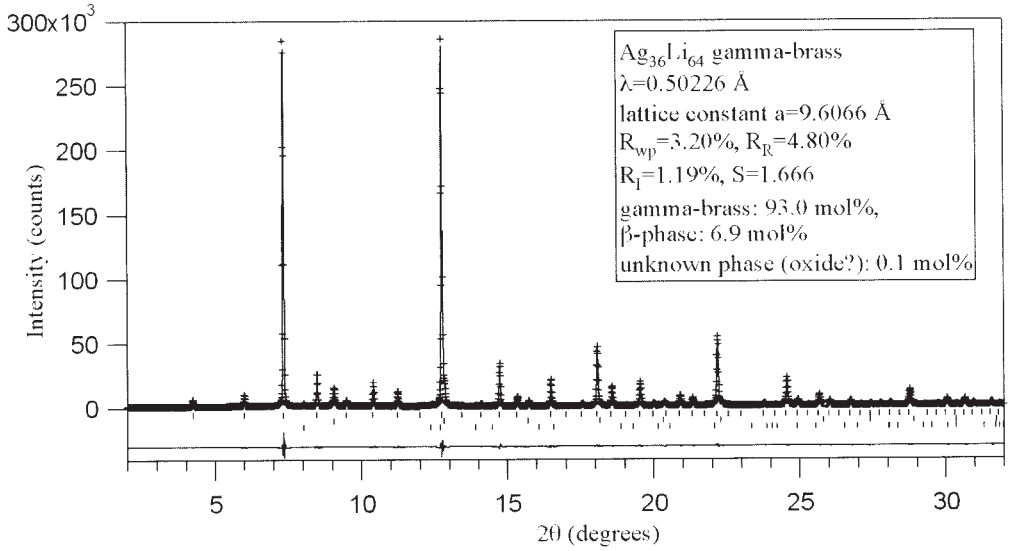

図 3. 波長 5.0226 nm の SPring-8 放射光を用いて測定した $Ag_{36}Li_{64}$ 粉末試料の回折スペクトルとその Rietveld 解析[18]. +: 測定点, 実線: 計算値を示す. 信頼因子, 格子定数などは挿入表に示す.

ている. しかし, 酸化の問題が回避出来ず, 信頼因子 R_I は 10% と大きかった. 本研究では, 放射光の波長を 5.0226 nm にチューニングして 64 at.% Li 試料の粉末回折スペクトルを測定した. 2θ 範囲が 2 度から 52 度のデータを用い, ガンマ相, ベータ相と未知の第 3 相の共存を仮定して, Rietveld 構造解析を行った[18]. 空間群は文献に記載された $P\bar{4}3m$ ではなく, $I\bar{4}3m$ と同定出来た. 回折スペクトル及び Rietveld 結果を図 3 に示す.

図 2 に示した Cu-Kα 線を使った格子定数測定実験では試料表面にポリミイド膜を張り, 酸化を防いだ. その際に 2θ=8.03 度における回折線が時間とともに成長したので, 測定中にその酸化が進行して生じた酸化物の回折線と判断した. 放射光実験で観察された未知相はこの回折線に相当するため, Li-(Ag) 酸化物と同定した. 放射光実験に用いた試料はキャピラリー管に密封されていたため, 酸化の進行は全くなかった. いずれにしろ, その量は十分に少なく全体の組成を変化させることはないと判断した. すでに述べたように, この試料は 185℃ で熱処理しているので, $Ag_{35.7}Li_{64.3}$ ガンマ相と $Ag_{41.1}Li_{58.9}$ ベータ相の 2 相に分離していると考えられる. そこで, この組成を持った 2 相が共存していると仮定して構造解析を進めた. 構造を最適化する最終段階で, IT 及び CO 上の Li の占有率を 1 に固定し, ガンマ相の組成が $Ag_{35.7}Li_{64.3}$ となるように OH 上の Ag の占有率を最適化した. こうして得られたガンマ相, ベータ相, 酸化物相のモル率はそれぞれ 93.0, 6.9 及び 0.1% となった. 最適化で得たガンマ相の組成 $Ag_{36.7}Li_{63.3}$ は秤量組成である $Ag_{36}Li_{64}$ と大きく違わなかったので, 以降このガンマ相を単に $Ag_{36}Li_{64}$ として引用することにした.

ガンマ相とベータ相に対して Rietveld 法で決定した結晶構造の結果を表 1 に示す. その信頼因子 R_{wp}, R_R, R_I 及び S は十分に満足なレベルまで下がったことがわかる. 1 節で述べたように, 空間群が $I\bar{4}3m$ の 26-原子クラスターはそれぞれ 4, 4, 6 及び 12 個の原子が IT, OT, OH, CO の頂点を占め, bcc 格子を形成する. IT 及び CO サイトは原子半径の大きい Li 原子が占め, OT, OH サイトは少量の Li が混じるものの原子半径の小さい Ag 原子が大部分を占める. したがって, OT, OH サイトには化学的不規則性がわずかに存在することになる. ベータ相における Ag1 サイトの Ag の占有率は 0.822 であった. これは組成が $Ag_{41.1}Li_{58.9}$ であり, 定比組成 Ag_5Li_8 から Li-rich 側にずれたことに対応する.

2.3. Ag-Li ガンマ相合金の構造

1 節で述べたように, ガンマ相構造は bcc 格子を基にして理解出来た. そこで 26-原子クラスターを形成する 4 つの多面体上の原子が元の bcc 位置よりどのように変位したかを調べることにした. 図 4 は $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金の 26-原子クラスターを形成する 4 つの多面体上の原子位置を元の bcc 格子を基準にして示す[18]. Li 原子が乗っている IT 及び CO 多面体は共に大きな収縮をする. 一方, Ag が支配する OT 及び OH 多面体は比較的小さな膨張をすることがわかる.

bcc 構造からガンマ相構造を形成する際の各多面体の体積変化を $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相合金のみならず Cu_5Zn_8[24)25)] 及び Al_8V_5 ガンマ相合金[10)26)]についても計算した. $(V_g - V_0)/V_0$ で定義した各多面体の変形率を表 2 に示す. ここに, V_g はガンマ相の多面体の体積, V_0 は bcc 格子の対応する多面体の体積である. 3 つのガンマ相合金に共通に IT の収縮率は −65% に達する. これは単位胞の中心に生じた空隙を埋める緩和効果である. この大きな収縮を

Table 1. Crystal structure of $Ag_{36}Li_{64}$ gamma-brass and $Ag_{41}Li_{59}$ beta-brass[18]

	Site	g	x	y	z	B_{eq}
$Ag_{35.7}Li_{64.3}$ $I\bar{4}3m$ (No. 217) a = 9.6066 (8) Å						
Ag1	OT 8(*c*)	0.931	0.8277 (1)	0.8277	0.8277	1.41
Li1	OT 8(*c*)	0.069	0.8277	0.8277	0.8277	1.41
Ag2	OH 12(*e*)	0.926 (1)	0.3541 (1)	0.0	0.0	1.46
Li2	OH 12(*e*)	0.074	0.3541	0.0	0.0	1.46
Li3	IT 8(*c*)	1.0	0.117 (1)	0.117	0.117	3.33
Li4	CO 24(*g*)	1.0	0.315 (1)	0.315	0.033 (2)	3.08
Interatomic distance (Å)						
(*a*) Ag2–Li4 = 2.74 (2)		(*j*) Li3–Li4 = 2.810 (2)		(*i*) Ag1–Ag2 = 2.921 (1)		
(*b*) Ag1–Li4 = 2.77 (2)		(*d*) Ag1–Li4 = 2.83 (2)		(*f*) Ag2–Li4 = 3.05 (2)		
(*c*) Ag2–Li3 = 2.778 (1)		(*k*) Li4–Li4 = 2.843 (5)		(*g*) Ag2–Li4 = 3.07 (1)		
(*h*) Ag2–Ag2 = 2.802 (2)		(*e*) Ag1–Li3 = 2.878 (7)		(*l*) Li3–Li3 = 3.17 (3)		
	Site	g	x	y	z	B_{eq}
$Ag_{41.3}Li_{58.9}$ $Pm\bar{3}m$ (No. 221) a = 3.1818 (3) Å						
Ag1	1(*a*)	0.822	0.0	0.0	0.0	1.83 (5)
Li1	1(*a*)	0.178	0.0	0.0	0.0	1.83
Li2	1(*b*)	1.0	0.5	0.5	0.5	1.83
Interatomic distance (Å)						
Ag1–Li2 = 2.756 (1)						

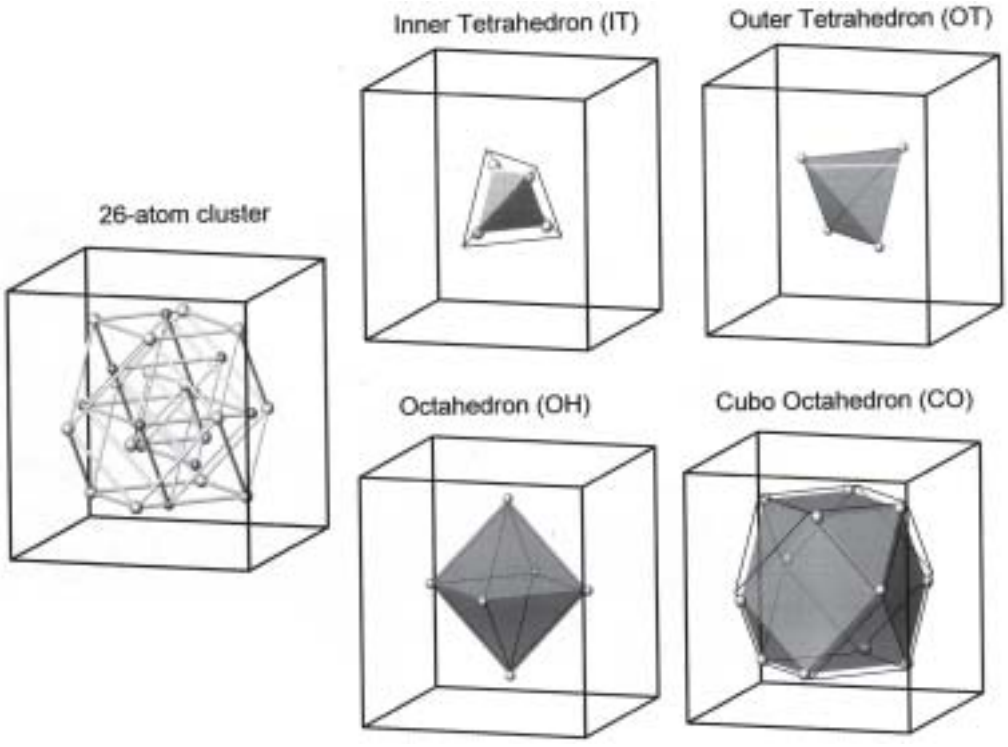

図 4. IT, OT, OH 及び CO 多面体からなる 26-原子クラスター[18]. bcc 構造の対応する多面体は細線で示す. bcc 格子における各多面体に対して IT, CO 多面体は収縮, OT, OH 多面体は膨張する.

補うように, OT, OH の両多面体は膨張する. 3 つのガンマ相にほぼ共通に OH の膨張率は 20% 程度であるが, OT のそれは約 10% と小さい. 一番外側の CO 多面体の収縮率は $Ag_{36}Li_{64}$ と Cu_5Zn_8 では −20% 程度だが, Al_8V_5 では −28% と大きい. 表 2 から相対的に大きい原子半径を持つ Li, Zn, Al が CO 及び IT に, 小さい原子半径を持つ Ag, Cu, V が OT 及び OH に入ることがわかる.

そこで CO 及び OT サイトには原子サイズの小さい原子が常に優先的に入るかどうかを調べた. 空間群 $I\bar{4}3m$

Table 2. Volume of the four polyhedra in the 26-atom cluster in the three gamma-brasses[18]

Alloys	$Ag_{36}Li_{64}$				Cu_5Zn_8				Al_8V_5			
Size ratio r_{IT}/r_{OT}	1.081				1.091				1.032			
Clusters	IT	OT	OH	CO	IT	OT	OH	CO	IT	OT	OH	CO
V_g (Å^3)	3.768	12.10	52.50	68.94	2.452	9.374	41.21	52.00	2.515	10.32	45.86	55.73
V_0 (Å^3)	10.95	10.95	43.78	87.56	8.528	8.528	34.11	68.23	9.623	9.720	38.88	77.76
$\Delta V/V_0$	−65.6	10.5	19.9	−21.3	−71.3	9.9	20.8	−23.8	−74.1	6.1	18.0	−28.3
Dominant atoms	Li	Ag	Ag	Li	Zn	Cu	Cu	Zn	Al/V	V	V	Al
Metallic radius (Å)	1.562	1.445	1.445	1.562	1.394	1.278	1.278	1.394	1.389†	1.346	1.346	1.432

† In the case of Al_8V_5, the IT sites are occupied by Al and V atoms with equal probabilities. Hence, an atomic radius of 1.389 Å was assigned by taking an average of the metallic radii of Al (1.432 Å) and V (1.346 Å).

Table 3. Size retio of atoms on IT over those on OT in different gamma-brasses with the space group $I\bar{4}3m$[18]

	Majority atom on IT	Majority atom on OT	r_{IT}/r_{OT}
$Ag_{36}Li_{64}$[a]	Li	Ag	1.081
Ag_5Zn_8[b]	Zn	Ag	0.965
Al_8V_5[c]	Al/V	V	1.032
Cu_5Cd_8[d, e, f]	Cu	Cu	1.000
Cu_5Zn_8[e, f]	Zn	Cu	1.091
$Co_{20}Zn_{80}$[g]	Zn	Co	1.113
Fe_3Zn_{10}[f, h]	Zn	Fe	1.094
Ir_2Zn_{11}[i]	Zn	Ir	1.027
$Ni_{20}Zn_{80}$[h]	Zn	Ni	1.119
Pd_6Zn_{20}[j]	Zn	Pd	1.013

References: (*a*) present work; (*b*) Marsh (1954); (*c*) Brandon, Pearson *et al.* (1977); (*d*) Bradley & Gregory (1931); (*e*) Heidenstam *et al.* (1968); (*f*) Brandon *et al.* (1974); (*g*) Asahi *et al.* (2005*b*); (*h*) Johansson *et al.* (1968); (*i*) Arnberg & Westman (1972*a*,*b*); (*j*) Edström & Westman (1969).

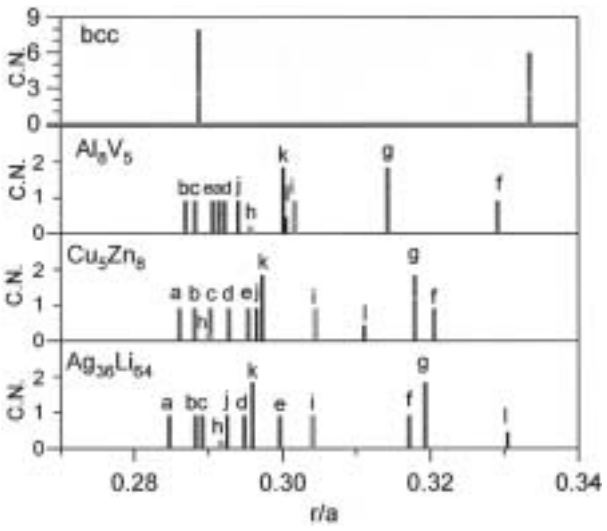

図 5. $Ag_{36}Li_{64}$, Cu_5Zn_8[24] 及び Al_8V_5[26] ガンマ相合金の動径分布関数 (RDF)[18]. 対応する B2 構造の AgLi 金属間化合物の RDF も比較のため示す. 横軸はそれぞれの格子定数で規格化した動径距離であり, 縦軸は配位数を示す. B2 格子の場合, $r/a = \sqrt{3}/6 = 0.288$ 及び $r/a = a/3 = 0.333$ に Ag-Li 対, Ag-Ag (Li-Li) 対に対応する配位数 8 と 6 のピークを持つ. アルファベット (a)-(l) で示すボンド対はそれぞれ以下の通りである. (a): CO-OH, (b): CO-OT, (c): OH-IT, (d): CO-OT, (e): OT-IT, (f): CO-OH, (g): CO-OH, (h): OH-OH, (i): OH-OT, (j): CO-IT, (k): CO-CO, (l): IT-IT.

を持つガンマ相の構造データを 9 つの系について文献[27)~30)] から得た. それぞれの多面体の頂点に入る原子種, 及び CO に入る原子のサイズと OT に入る原子のサイズの比を表 3 にまとめた. $Ag_{36}Li_{64}$, Cu_5Zn_8 及び Al_8V_5 ガンマ相合金[31)]におけるサイズ比は 1 より大きいが, Ag_5Zn_8 では間違いなく 1 より小さい[27)]. このことからガンマ相構造を決める因子としてサイズ効果は本質的な役割を演じていないと結論した.

ガンマ相構造の特徴についてさらに洞察を深めるために, 我々は本研究で扱っている $Ag_{36}Li_{64}$ に加えて Cu_5Zn_8[24)] 及び Al_8V_5[26)] ガンマ相合金について Rietveld 構造解析で得た原子分布から動径分布関数 (Radial Distribution Function を略して RDF) を計算した. その結果をそれぞれの格子定数 a で規格化した動径距離 r/a の関数として図 5 に示した. 対応する B2 構造に対する RDF も参考のため示した. B2 構造では注目する原子から第一隣接, 第二隣接に相当する原子位置に 8 及び 6 の配位数を持つ 2 本のピークからなる. 図 5 より, ガンマ相構造に緩和することで $r/a = 0.34$ 以下の範囲でこの 2 本は 12 本のピークに分裂することがわかる.

$Ag_{36}Li_{64}$ と Cu_5Zn_8 ガンマ相の RDF スペクトルが類似しているのに対して, Al_8V_5 ガンマ相のそれは特徴的に異なることに気づく. まず, 図 5 において (l) と記した IT 上の原子対の位置に注目する. 格子定数 a で規格化した距離は $Ag_{36}Li_{64}$ において最大で Cu_5Zn_8, Al_8V_5 の順に低下する. Al と V の原子半径の平均値は Zn の原子半径よりわずかに小さい. Al_8V_5 に関する構造解析結果[25)]によれば, IT サイトは Al と V 原子により等しい割合で占有されており, 距離 (l) を最も収縮させている. 表 2 に示したように, その結果, IT 体積の収縮率は最大となる. 一方, $Ag_{36}Li_{64}$ における距離 (l) は 3 つの系の中で最も大きい. これは IT クラスターが原子半径の最も大きい Li 原子で作られているからであり, これを反映して, その体積収縮率は最小となる. 以上の議論より, ボンド長 (l) の振る舞いは原子のサイズ効果で理解出来る.

図 5 に示す 3 つのガンマ相合金の RDF スペクトルをさらに観察すると, OH と CO の原子対の分布に特徴的な差があることがわかる. CO 上の原子と OH 上の原子を結ぶボンドには (a), (f), (g) の 3 種類がある. 図 6 の (i), (ii) に示すように, ボンド (a) と (f) は注目する 26-原子クラスターの OH 原子とその隣にある 26-原子クラスター内の CO 原子を結ぶ対であるのに対して, ボンド (g) は同一クラスター内の CO と OH 原子を結ぶ対である. ボンド (a) は 3 つのボンドの中で常に一番短い. それに対して, ボンド (f) と (g) は Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ ではほぼ

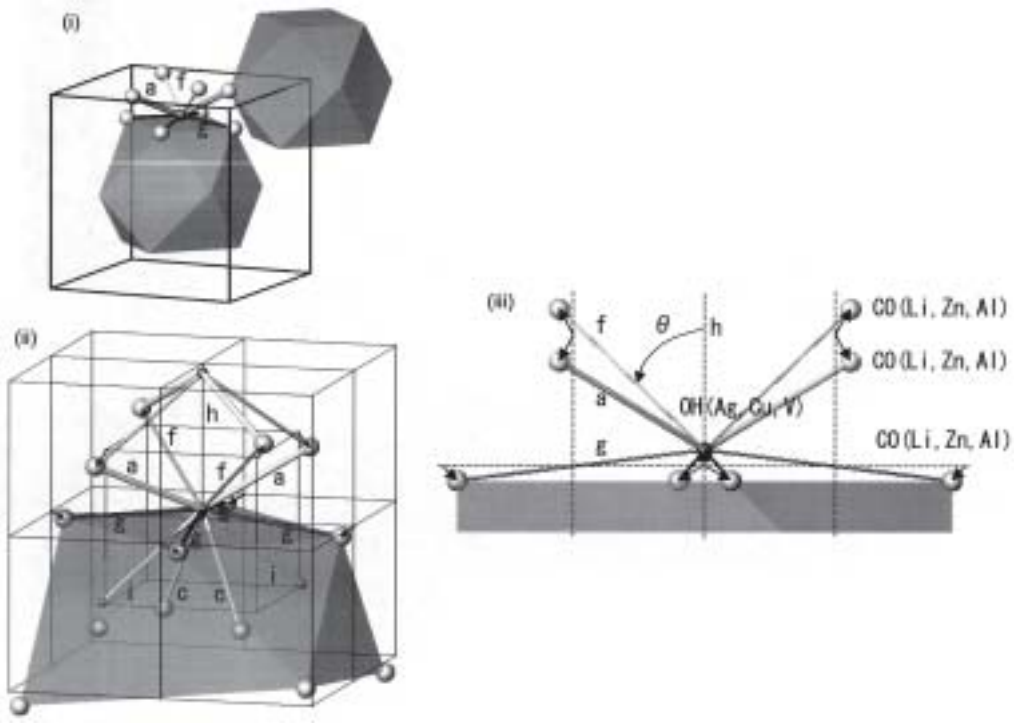

図 6. (i) ガンマ相における隣り合う 2 個の 26-原子クラスターと (a), (f) 及び (g) 原子対. (ii) 26-原子クラスター上の OH 原子とその上にあるクラスター上の CO 及び IT 原子. (iii) 原子対 (a), (f) 及び (g) に対するボンド角 θ. 矢印は bcc 格子からの変位ベクトルを示す[18].

Table 4. Bond angle of pairs connecting atoms on OH and CO relative to the z axis in the three gamma-brasses[18]

	b.c.c.	$Ag_{36}Li_{64}$			Cu_5Zn_8			Al_8V_5		
	θ	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$	Atom on CO	θ	$\Delta\theta$
a	54.7	Li	66.7	12.0	Zn	67.6	12.9	Al	68.2	13.4
f	54.7	Li	55.6	0.8	Zn	55.6	0.9	Al	55.3	0.6
g	90.0	Li	97.0	7.0	Zn	97.6	7.6	Al	98.0	8.0

The atoms on the OH are Ag, Cu and V in the respective gamma-brasses. $\Delta\theta$ indicates the departure of the bond angle from that in the b.c.c. lattice.

等しいが, Al_8V_5 では (f) は (g) よりかなり長い. その差は＋4.66% にも達し, $Ag_{36}Li_{64}$ が－0.6%, Cu_5Zn_8 が＋0.9%であるのに対して圧倒的な違いとなっている.

ボンド (f) と (g) の長さが Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ ではほぼ等しいのに Al_8V_5 では大きく異なる理由を考える. まず, 26-原子クラスターの上下にある OH 原子を結ぶ軸を z 軸とする. 図 6 (iii) に示すように, その z 軸と原子対 (a), (f) 及び (g) が作るボンド角を上記の 3 つのガンマ相合金について調べた. 表 4 にリストしたように, B2 構造からのずれは (f) が最小で (a) が最大である. しかし, ボンド角に関する限り, この 3 つのガンマ相合金で特徴的な差は認められない.

図 7 は $Ag_{36}Li_{64}$ (CO 上の原子を○で示す) 及び Al_8V_5 (CO 上の原子を●で示す) におけるボンド (a), (f), (g) を比較して示す. 3 つのボンドの違いを比較しやすいように, ボンド (f) と (g) は紙面に入るように描いている. しかし, それでも Al_8V_5 ガンマ相合金における (f) と (g) の 4.66% の差は小さ過ぎてわからない. この段階で, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金[27]について計算した RDF スペクトルについて指摘したい. このガンマ相合金に対する (a), (f), (g) 原子対の振る舞いは Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ のそれと同じ特徴を持っている. しかし, より小さい原子 Zn が CO に入り, より大きい Ag 原子が OH サイトに入るという点で Cu_5Zn_8 と $Ag_{36}Li_{64}$ の場合と異なる. この事実より Al_8V_5 ガンマ相合金における (f) と (g) の特徴的な差はサイズ効果ではない.

ボンド (f) に関して, Al_8V_5 ガンマ相合金と Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8ガンマ相合金に見られた特徴的な差を電子構造の特徴から考察する. FLAPW 第一原理バンド計算は Cu_5Zn_8[15] 及び Al_8V_5[17] について行われている. Cu_5Zn_8 の場合には, フェルミ準位近傍の遍歴電子が {411} と {330} 格子面群と共鳴して定在波を形成して擬

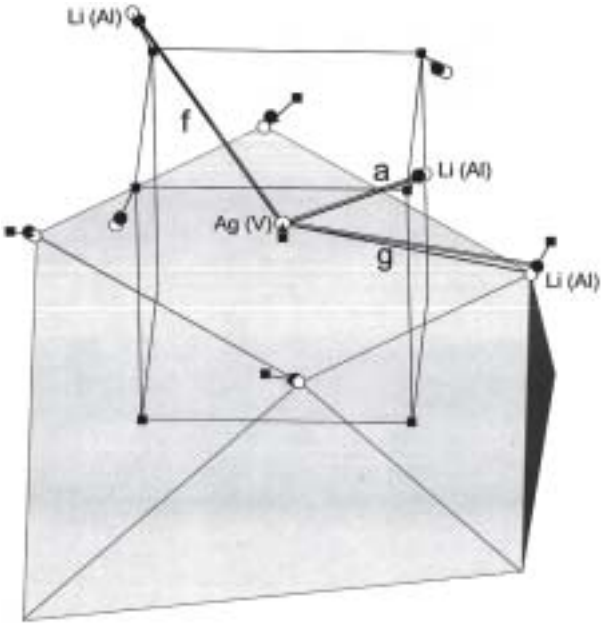

図 7. ボンド対 (a), (g), (f) の位置関係[18]. Ag_5Li_8 及び Al_8V_5 における CO 上の Li 及び Al 原子はそれぞれ ○ 及び ● で記した. 一方, OH 上の Ag 及び V 原子は原点に選んだので区別なく示した. 座標はそれぞれの格子定数で規格化してある. (f) と (g) の原子対ベクトルは共に紙面内に来るように描いた. 小さい ■ と矢印は元の bcc 格子の原子位置とガンマ相化した際の変位ベクトルを示す.

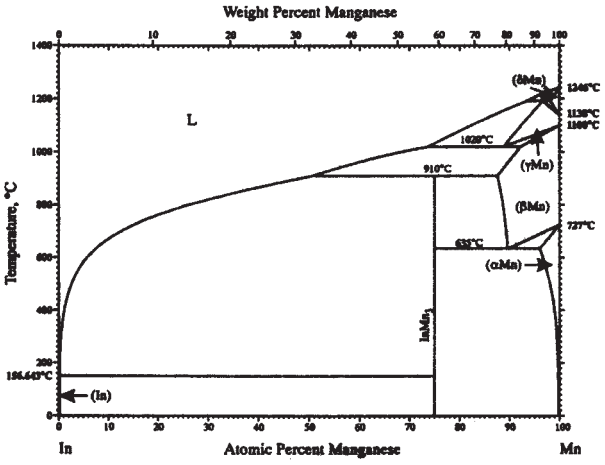

図 8. Mn-In 系の状態図[21].

ギャップを生み, この複雑構造の安定化に寄与している. $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相の場合も, そのフェルミ準位近傍の電子構造はほぼ自由な電子模型で記述されることが我々の最近の計算で明らかとなった. それに対して Al_8V_5 では, 特に, OH 上の V-3d 状態と CO 上の Al-3 p 状態が軌道混成して V-3d バンドは結合, 反結合バンドに分裂し, フェルミ準位の 0.5eV 上に深い擬ギャップを生む. 以上の結果から, 我々はフェルミ準位近傍でほぼ自由電子的な電子構造を持つ Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金ではその原子分布はより等方的となり, IT 上の原子を除けば, bcc 構造からの変位がほぼ 10% 以内に収まっている結果に反映していると解釈する. 逆に, Al_8V_5 ガンマ相合金では強い p-d 軌道混成の結果, 共有結合性が強く異方的な電荷分布を持つ結果として特に (f) は bcc 構造からのずれが 14% に達するという特徴的な差が生まれたと考えている. この異方的な傾向を強く持つ電子構造こそ Al-V 系のガンマ相が Al_8V_5 においてのみ定比化合物として存在出来る理由なのかもしれない. 一方, Cu_5Zn_8, $Ag_{36}Li_{64}$, Ag_5Zn_8 ガンマ相合金がいずれも固溶範囲を持つのはより等方的で自由電子的な電子構造を持つためと考えられる.

3. Mn-In 系

3.1. Mn_3In ガンマ相合金の作成

図 8 に示すように, Mn-In 系の状態図には Mn_3In が存在する. Brandon et al.[32] によれば, この化合物は空間群 $P\bar{4}3m$ を持ち, 単位胞に二つの異なる 26-原子クラスターが CsCl 格子を形成する構造と同定されている. 26-原子クラスターが CsCl 格子を作る A-B 2 元系の場合, IT, OT, OH, CO 各多面体に化学的不規則性を許さない化学量論組成は A_2B_{11}, A_4B_9, A_5B_8, A_7B_6, $A_{10}B_3$ の中の任意の二つの組み合わせとなる. Mn_3In はこの組み合わせからは生まれないので, 化学的不規則性を必ず含む構造となる. 実際, Brandon et al.[32]の構造解析では OH サイトと CO サイトに Mn と In が共存している. 絶対零度でこのような不規則性が残る相は熱力学に反するので, 熱力学的安定相として受け入れられないはずである.

Mn_3In ガンマ相が安定に存在するかどうかを確かめるためその作成を試みた. 図 8 によれば, Mn_3In は 910℃で液体と Mn-rich 相に分解する. In の融点が低いので, 溶けた In が固体の Mn を食いながら Mn_3In が生成すると期待して, Mn:In=3:1 の組成になるように秤量した 99%Mn と 99.99%In を石英管に Ar 封入して, 抵抗加熱炉を用いて溶解した. しかし, 820℃ 以上に加熱すると, Mn が石英管と反応することがわかった. そこで石英管をあきらめ, BN るつぼとアルミナるつぼをそれぞれ使って高周波溶解を試みた. 十分に溶解後, 図 9(a) に示すようなインゴットが得られた. BN るつぼの場合, るつぼとの反応があり, わずかに窒化物の存在が確かめられた. 一方, アルミナるつぼではそのような反応物はなく, よりきれいなインゴットが得られた. 図 10 に走査型電子顕微鏡 (JSM-7000 F: Scanning Electron Microscope を略して SEM) による反射電子像組織写真を示す. Mn_3In の他に In と Mn-rich 相が共存している. その包晶温度 910℃ 直下の 900℃ で 336 時間の熱処理により, In-rich 相は消滅したものの Mn-rich 相が残り, 単相化にはほど遠いことがわかった.

そこでアルミナるつぼで作成したインゴットを粉砕して, 液体急冷法で長さ 5-10 mm 程度で厚さが数 10 μm

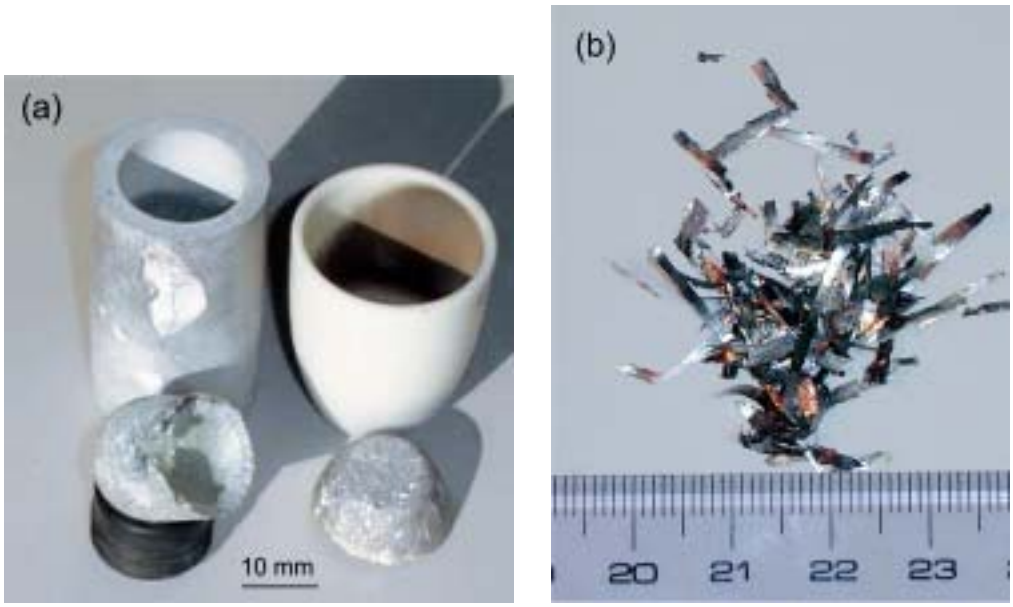

図 9. (a) アルミナるつぼ (右側) と BN るつぼ (左側) を用いて高周波溶解により作製した 25at.% In-Mn 合金. (b) 液体急冷法で作製した 25 at.% In-Mn 合金.

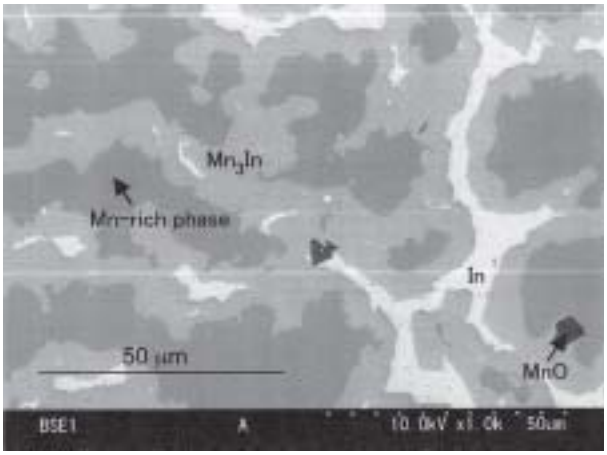

図 10. アルミナるつぼを使い高周波溶解で得た 25 at.% In-Mn インゴットから切り出した試料の走査型電子顕微鏡 (JSM-7000 F) による反射電子像組織写真.

の短いリボン試料を作成した (写真図 9(b)). 890℃ で 72 時間熱処理したリボン試料について, Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトルを図 11 に示す. Mn_3In ガンマ相に加えて α-Mn 相が依然としてかなり残っていることがわかる. この系では一旦 Mn-rich 相が出てしまうと, この相を消滅させることが極めて困難なことが判明し, 意図した粉末結晶構造解析実験に到達出来なかった. ちなみに Brandon et al.[32] は Mn_3In 組成に秤量した Mn と In を石英管に封入し, 最高温度 820℃ で溶解した後, 水中に焼き入れている. この急冷過程で, 液体は外側から固まり, 中心部には空洞が生じた. 外側表面は黒いが, 空洞の表面は金属光沢であった. その領域は In と Mn_3In から成っており, その中から小さな Mn_3In 単結晶試料を選び出しその単結晶を使って構造解析を行ったと

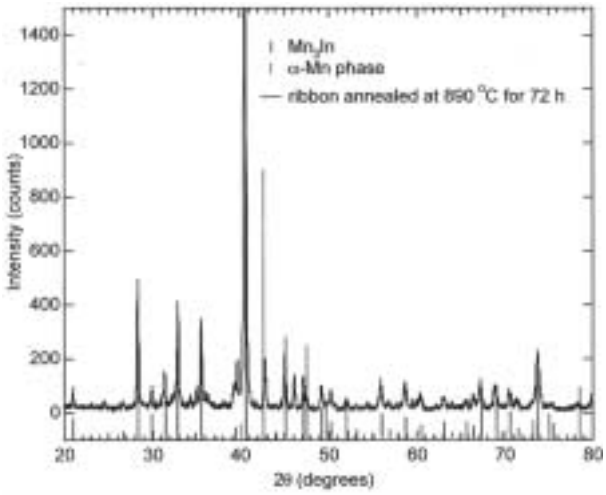

図 11. 図 10 に示した 25 at.% In-Mn 溶解試料の破片を液体急冷した後, 890℃ で 48 時間熱処理したリボン試料について, Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトル. Mn_3In ガンマ相の他に α-Mn 相が共存した.

報告している.

Mn_3In が安定相として存在するかどうかの結論は持ち越した. この系で Mn_3In ガンマ相単相を作るには, Mn_3In よりも In-rich に組成を選ぶことで, Mn-rich 相の析出を避け, In 相に埋もれたガンマ相を抽出する方法をさらに今後検討する必要があると考えている.

4. Li-Pb 系

4.1. $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相合金の探索

図 12(a) には Li-Pb 系の状態図を示す[21)33)]. $Li_{10}Pb_3$ は 22.5〜23.5 at.% Pb の範囲で存在し, 空間群 $P\bar{4}3\,m$ で Cu_9Al_4 と同様に単位胞に 52 個の原子を持つ相と記載さ

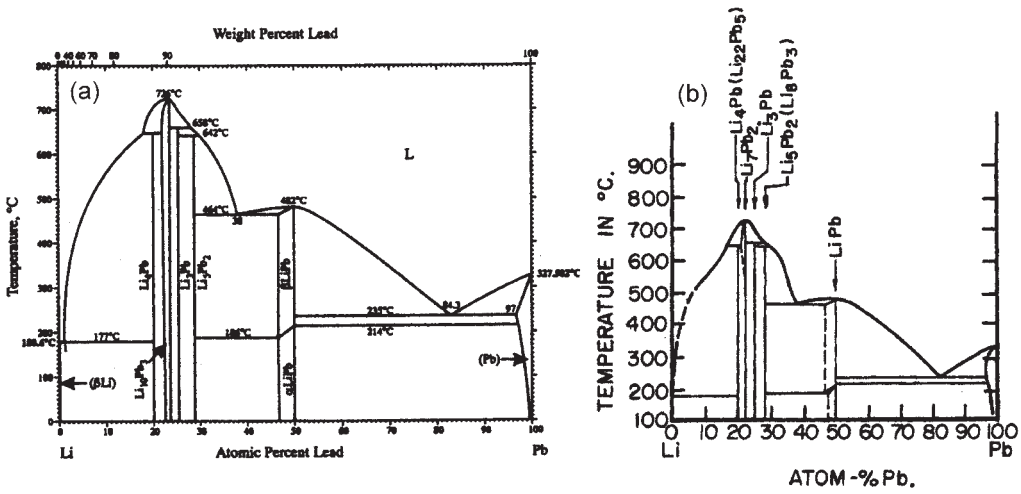

図 12. Li-Pb 系の 2 つの状態図. (a) Okamoto[21], (b) Zalkin and Ramsey[33][34].

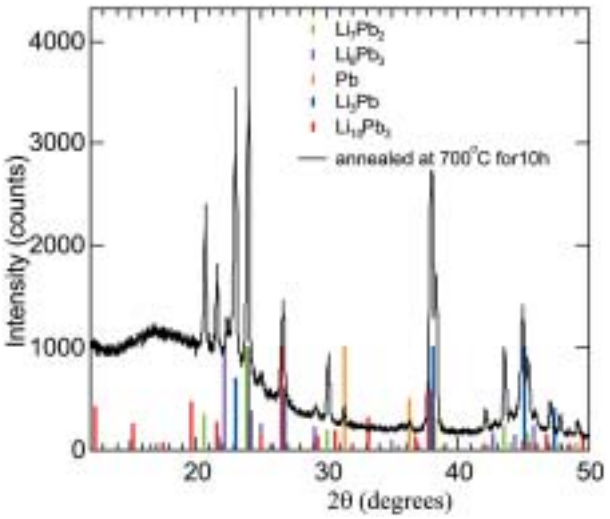

図 13. 溶解後 700℃, 10 時間熱処理した 23.0 at.% Pb-Li 合金の Cu-Kα 線を用いた X 線回折スペクトル. 縦線で示すように, Li_7Pb_2, Li_3Pb, Li_8Pb_3 の共存組織であることがわかる. ガンマ相の生成は否定された.

れている. まさにガンマ相合金であるが, Li が 1 価, Pb は 4 価であるので, その 1 原子当りの価電子数 e/a は 22/13 となりガンマ相に特有な e/a＝21/13 からわずかにずれる. e/a が 21/13 でなく 22/13 を中心とする組成でガンマ相が生成するとすれば電子論の立場から興味深い. しかし, Zalkin and Ramsey[34][35] は図 12(b) に示すように, $Li_{10}Pb_3$ 組成付近には Li_7Pb_2 と Li_3Pb のみが存在し, $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相は存在しないと述べている. そこで我々は $Li_{10}Pb_3$ ガンマ相合金が実際に存在するかどうかを調べるため, その作製を試みた.

純度 99＋% の Li シートと 99% Pb ショットを用いて $Li_{10}Pb_3$ 組成となるように秤量した. Ag-Li 合金と同様に, Mo るつぼを使い, 純 Ar ガスをフローするグローブボックス内に設置した高周波炉で 30 秒間溶融した後, 室温に炉冷した. Li の蒸発は無視出来たので, 秤量組成をそのまま最終組成として採用した. 得られたインゴットの一部を反応管に充填して密封した後, その反応管をグローブボックスの外に設置した電気炉で 700℃ において 10 時間熱処理した.

図 13 は 700℃ において 10 時間熱処理した試料について Cu-Kα 線で測定した X 線回折スペクトルである. 試料はアセテート膜で被覆することで測定中の酸化を防いだ. 観察された回折線は Li_3Pb 及び Li_7Pb_2 相が主相で, 不純物相として Li_8Pb_3 相及び Pb の存在が確認出来た. 図 13 から明らかなように, 本研究の結果は Zalkin and Ramsey を支持し, ガンマ相の生成は否定された. なお, Pb の回折線が時間とともに成長した. この事実から X 線回折実験中にアセテート膜の避けられないすき間から酸化が進行して Pb が析出してきたと解釈した.

5. ま と め

Ag-Li, Mn-In, Li-Pb 系においてガンマ相の作製を試みた. Ag-Li 系ではほぼ単相の $Ag_{36}Li_{64}$ ガンマ相粉末試料の作製に成功した. SPring-8 放射光を用いてその構造解析を行い, 単位胞内の 52 個の原子位置を決定した. Mn-In 系ではその主相がガンマ相であることは同定出来たが, Mn-rich 相の析出が排除出来ず, 精密構造解析を行うに至らなかった. Li-Pb 系では, $Li_{10}Pb_3$ 組成の合金を 700℃, 10 時間熱処理した試料の X 線回折スペクトルを解析した結果, Li_7Pb_2 及び Li_3Pb 相が主相であり, 不純物相として Li_8Pb_3 相を含む多相であることがわかった. Zalkin and Ramsey が主張したように, この系にはガンマ相は存在しないと結論した.

謝辞 本研究を遂行する上において, 組織観察及び EDX 分析では門浦弘明氏 (豊田中研), SPring-8 におけ

る粉末結晶構造解析実験では竹内恒博准教授 (名古屋大学), ガンマ相合金の作製では砥綿真一博士 (豊田中研) にお世話になりました. また, 本研究は科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号: 17560583) による支援を受けて実施されました. この場を借りてお礼申し上げます.

参 考 文 献

1) W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals, **35** (1926) 295.
2) A. J .Bradley and J. Thewlis, Proc. Roy. Soc., (A) **112** (1926) 678.
3) A. J. Bradley and P. Jones, J. Inst. Met., **51** (1933) 131.
4) A. J. Bradley, Phil. Mag. Ser. 7, **6** (1929) 878.
5) A. F. Westgren and G. Phragmen, Trans. Farad. Soc., **25** (1929) 379.
6) L. Arnberg, A. Johansson and S. Westman, Acta Cryst., **A31** (1975) S 98.
7) J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh and R. Stokhuyzen, Acta Cryst., **B33** (1977) 1088-1095.
8) N. F. Mott and H. Jones, “The Theory of Properties of Metals and Alloys”, (Dover, New York, 1958), pp.168-174.
9) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Letters, **53** (1984) 1951.
10) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 59 (2006) 45.
11) 水谷宇一郎, 豊田研究報告, No. 60 (2007) 49.
12) 水谷宇一郎, まてりあ‘入門講座’, “Hume-Rothery 電子濃度則と複雑構造金属間化合物の相安定化機構” (日本金属学会会報 **45** No. 8-11 (2006) 及び **46** No. 1-2 (2007)).
13) U. Mizutani, Prog. Mat. Sci., **49** (2004) 227.
14) U. Mizutani, “The Science of Complex Alloy Phases”, (edited by T. B. Massalski and P. E. A. Turchi), TMS (The Minerals, Metals & Materials Society, 2005) pp.1-42.
15) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev., **B71** (2005 a) 165103.
16) R. Asahi, H. Sato, T. Takeuchi and U. Mizutani, Phys. Rev., **B72** (2005 b) 125102.
17) U. Mizutani, R. Asahi, H. Sato and T. Takeuchi, Phys .Rev., **B74** (2006) 235119.
18) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, T. Takeuchi and U. Mizutani, Acta Cryst., **B63** (2007) 726.
19) W. Ekman, Z. Phys. Chem. Abt., **B12** (1931) 57.
20) G. V. Raynor, Prog .Met. Phys., **1** (1949) 1.
21) H. Okamoto, “Phase Diagrams for Binary Alloys”, (ASM International, OH, 2000).
22) W. B. Pearson, “A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys”, (Pergamon Press, London, 1958).
23) L. Arnberg and S. Westman, Acta Chem. Scand. **26** (1972) 1748.
24) O. v. Heidenstam, A. Johansson and S. Westman, Acta Chem. Scand. **22**, (1968) 653.
25) J. K. Brandon, R. Y. Brizard, P. C. Chieh, R. K. McMillan and W. B. Pearson, Acta Cryst., **B30** (1974) 1412.
26) J. K. Brandon, W. B. Pearson, P. W. Riley, C. Chieh and R. Stokhuyzen, Acta Cryst., **B33** (1977) 1088.
27) R. E. Marsh, Acta Cryst., **7** (1954) 379.
28) A. Johansson, H. Ljung and S. Westman, Acta Chem. Scand. **22** (1968) 2743.
29) L. Arnberg and S. Westman, Acta Chem. Scand. **26** (1972) 513.
30) V-. A. Edström and S. Westman, Acta Chem. Scand. **23** (1969) 279.
31) Cu-Zn ガンマ相は有限な固溶範囲を持つが, 定比組成 Cu_5Zn_8 では IT, OT, OH, CO のどのサイトにも化学的不規則性はなく完全に規則化している[24)25)]. 一方, Al_8V_5 ガンマ相合金は定比化合物としてのみ存在するにもかかわらず[21)], Brandon et al.[26)]及び我々の構造解析[10)]では, IT 及び OH サイトに Al と V が混在し化学的不規則性を持つ. Ag-Li ガンマ相合金はかなり広い固溶範囲を持つが, 定比組成の Ag_5Li_8 は固溶範囲の少し外側に位置する. 単相試料を作るため, 今回選択した $Ag_{36}Li_{64}$ は Ag_5Li_8 よりも意図的に Li-rich 側に組成をずらしている. 当然の結果として, 構造解析の結果は化学的不規則性の存在を示した. この理由で, Ag-Li 系ガンマ相合金は $Ag_{36}Li_{64}$, Cu-Zn 及び Al-V ガンマ相合金はそれぞれ Cu_5Zn_8 と Al_8V_5 と記した.
32) J. K. Brandon, H. S. Kim and W. B. Pearson, Acta Cryst., **B35** (1979) 1937.
33) A. Zalkin and W. J .Ramsey, J. Phys. Chem., **60** (1956) 234.
34) A. Zalkin and W. J. Ramsey, J. Phys. Chem., **62** (1956) 689.