

液体急冷した Al-Fe 合金における Fe 原子位置

Iron Atom Positions in Liquid-Quenched Al-Fe Alloys

井 野 博 満*・小 川 道 生**・市野瀬 英 喜*・梅 津 清*

Hiromitsu INO, Michio OGAWA, Hideki ICHINOSE and Kiyoshi UMEZU

1. は じ め に

最近、液体金属を急冷凝固することにより得られるアモルファス（非晶質）構造の合金が脚光をあげているが、一方で液体急冷により得られる結晶質合金も、その固溶限の拡大、新しい非平衡相の形成、結晶の微細化などの観点から注目されつつある。ところで構造用材料として広く普及している Al 合金においては、不純物として混入している Fe が金属間化合物相として存在し、合金の諸性質を劣化させている。また、Al-Fe 系は Fe の低い固溶限のため、固溶 Fe の状態についてよくわかっていない。そこで、液体急冷により得られる Al 合金中の Fe の存在状態がどのようなものになるかを調べることは、実用上からも、また基礎的見地からも興味深いことである。そこで、液体急冷した Al-Fe 合金中の Fe 原子の存在状態を調べることを本研究の目的とした。

2. 実験方法、試料

合金は、高純度 Fe (99.99%) と高純度 Al (99.999%) を電子ビーム溶解炉にて溶製し、その組成は Al-0.5, 0.7, 1, 2 at % Fe とした。急冷試料は、単ロール法および対ピストン法により作製した。単ロール法は、He ガス雰囲気中にて、高周波コイルにより石英ガラス管内で溶融した合金を、管先端の $\phi 0.5$ mm のノズルから 4,000~4,700 rpm で回転する銅製ロール面上に Ar ガス圧 0.5 kg/cm² で射出、凝固させた。ロールは直径 200 mm、幅 50 mm である。また、対ピストン法¹⁾は、真空中で高周波コイルにより浮遊溶融させた合金液滴を落下させ、直径 38 mm の一対の銅製ピストン間にはさみこみ、凝固させた。得られた試料の形状は、単ロール法によるものが幅 1~1.8 mm、厚さ 20~30 μ m の薄帯、対ピストン法によるものが直径約 20 mm、厚さ約 50 μ m の円板状薄片である。試料の構造解析には X 線回折・メスバウアー分光・超高压電顕 (1000 kV, 東大超高压電顕施設) を用いた。

メスバウアー分光からは、スペクトルの四重極分裂 ϵ

およびアイソマーシフト δ が求まる。四重極分裂 ϵ はメスバウアー核 (この場合、⁵⁷Fe 原子核) のまわりの結晶電場の対称性に関係した量で、

$$2\epsilon = eQV_{zz}\sqrt{1+\eta^2}/3/2$$

である。ここに、 e は単位電荷、 Q は核の四重極モーメント、 V_{zz} は結晶電場勾配テンソルの主軸の値 (ただし、 $|V_{zz}| \geq |V_{xx}|, |V_{yy}|$)、 $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ である。立方対称な結晶電場を受ける場合は、Laplace の方程式 $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ を考慮して、 $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ となるので、 $\epsilon = 0$ 、すなわち、スペクトルの分裂を生じない。一方、非立方対称の場におかれた Fe 原子では、 $\epsilon \neq 0$ となりスペクトルは doublet になる。次に、アイソマーシフト δ は、核位置の s 電子密度 $|\psi(0)|^2$ に比例した量で、外殻 s 電子密度や d 電子によるしゃへい効果の大きさによって決まる。

Al-Fe 合金において、fcc 相中に固溶原子として存在する Fe 原子は、立方対称の結晶電場中にあるので $\epsilon = 0$ で singlet スペクトルを与える²⁾ のに対し、化合物相中では対称性が低く $\epsilon \neq 0$ となる。³⁾ また、固溶 Fe 原子は電子を受け取り Fe の d 軌道を埋めるので、 $|\psi(0)|^2$ は減少し、化合物相中の Fe 原子にくらべて δ は正となることが期待される。このように、本実験の場合、メスバウアースペクトルの解析から、Fe 原子の存在状態を知ることができる。

3. 結果および考察

各試料から、X 線回折により求めた格子定数を図 1 に ●印で示す。Fe 原子の固溶によると考えられる格子定数の減少がいずれの試料でも観測されたが、濃度依存性は明確にできなかった。なお、図中に P と付けた試料 (1 at % Fe) のみ対ピストン法で急冷したものであり、他は全て単ロール法による。

各試料につき、fcc 相の X 線回折ピーク以外に金属間化合物によると思われる微弱なピークが 1~2 本観測されたが、従来報告されている金属間化合物相 (Al₃Fe, Al₆Fe など) のピーク⁴⁾ と同じであるとは確認できなかった。

図 2 は、1 at % Fe 組成対ピストン法試料のメスバウ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 徳山曹達藤沢研究所

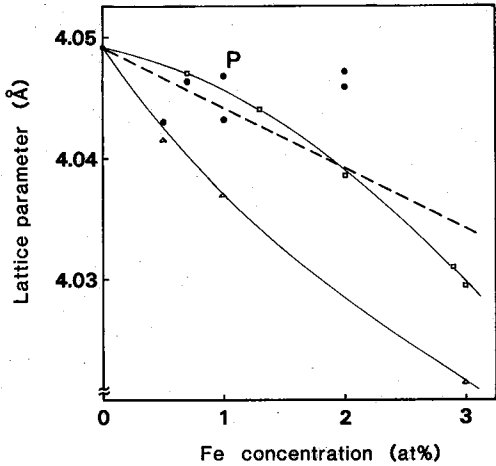


図 1 液体急冷した Al-Fe 合金の格子常数変化。●印は本実験の結果で、P は対ピストン法によるもの、他は単ロール法によるものである。□印は Toneji and Bonefacic, ²⁾ △印は Nasu et al.³⁾ の結果で、破線は Vegard の法則が成り立つときの格子常数変化である。

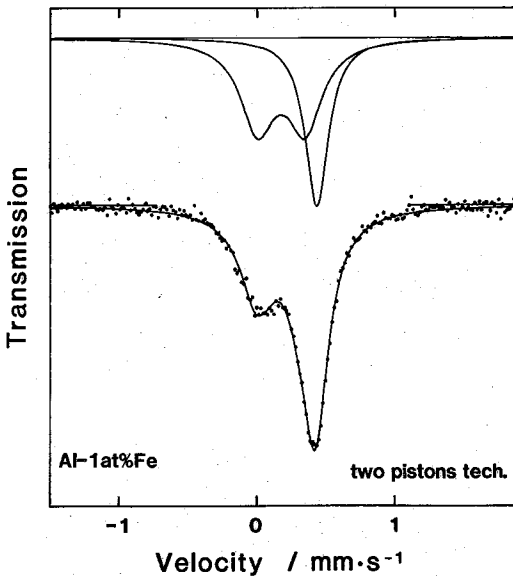


図 2 対ピストン法で急冷した Al-1 at % Fe 合金のメスバウアースペクトル。上は最小二乗法によるコンピュータ解析の結果で、下が測定データとフィッティング曲線である。

アースペクトルおよびコンピュータ解析の結果である。ピークを中心 (アイソマーシフト) が $\delta=0.43\text{mm/s}$ の singlet ピークは、単一固溶 Fe 原子によるものと同定され、そのピーク面積比は 39% である。doublet ピークは $\delta=0.17\text{mm/s}$ 、2つのピーク間隔 (四重極分裂) は $2\epsilon=0.34\text{mm/s}$ である。図 3 は、1 at % Fe 単ロール法試料の

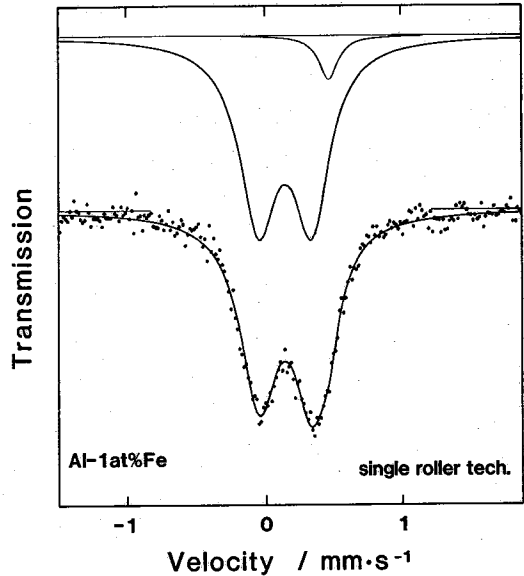


図 3 単ロール法で急冷した Al-1 at % Fe 合金のメスバウアースペクトル。測定データとコンピュータフィッティングの結果を示す。

スペクトルであるが、singlet ピークの面積比は 6%、doublet ピークは $\delta=0.15\text{mm/s}$ 、 $2\epsilon=0.39\text{mm/s}$ となっている。他の単ロール法試料のスペクトルも図 3 と類似した形となっている。ただし、単ロール試料の中にはパラメータを完全に自由にしたり取り束しなかったもの (0.5 at % Fe, 0.7 at % Fe) も含まれている。また、singlet ピークの半値幅が自然幅に近いのに対し、doublet ピークの半値幅は 1.5 倍程度広く、2 種類以上の Fe 原子状態の重ね合わせによる吸収と考えられる。表 1 に各試料のパラメータをまとめて示す。ここで、0.7 at % Fe 試料は試みに 3 成分に分けた解析結果で、図 4 にスペクトルを示してある。表 1 からよくわかるように、singlet ピークの占める割合は対ピストン法試料では 39% にのぼるのに対し、単ロール法試料ではたかだか 8% であり固溶量のはるかに少なく、単ロール法の方が冷却速度が遅かったと推測される。

写真 1, 2 はそれぞれ、対ピストン法、単ロール法による 1 at % Fe 組成試料の透過電顕像である。写真 1 では粒界に数 mm 程度の析出物もしくはクラスターが無数に存在している。また粒内にも同程度の析出物がわずかながら点在している。図 2 の doublet ピーク ($\delta=0.17\text{mm/s}$ 、 $2\epsilon=0.34\text{mm/s}$) は、これらの粒界の微細なクラスター (析出物) と粒内の少数の析出物によるものと考えられる。また fcc 相以外の X 線回折ピークは、粒界もしくは粒内の微細な析出物によるものであろう。一方

表1 液体急冷 Al-Fe 合金のメスbauer・スペクトルの解析

Specimen		Mössbauer parameter				
quenching methods	iron content (at %)	component	δ (mm/s)	2ϵ (mm/s)	half-width (mm/s)	fraction (%)
two piston	1.0	singlet	0.43	—	0.20	39
		doublet	0.17	0.34	0.30	61
single roller	0.5	singlet	(0.43)	—	(0.20)	4
		doublet	0.15	0.40	0.33	96
	0.7	singlet	(0.43)	—	(0.20)	4
		doublet 1	0.18	0.34	0.30	64
	doublet 2	0.16	0.60	0.24	32	
1.0	singlet	0.47	—	0.17	6	
	doublet	0.15	0.39	0.33	94	
	2.0	singlet	0.46	—	0.19	8
doublet	0.16	0.36	0.34	92		
2.0	singlet	0.43	—	0.20	2	
	doublet	0.16	0.44	0.33	98	

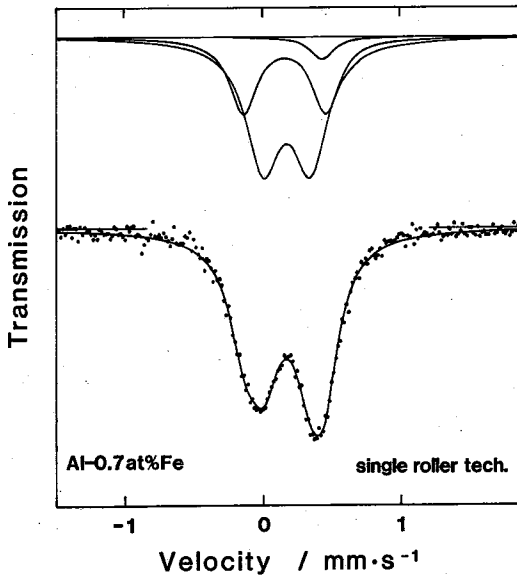


図4 単ロール法で急冷した Al-0.7 at % Fe 合金のメスbauer・スペクトル。doublet 成分、3つに分解して解析した結果を示す。

写真2では、量的には粒界の方が多いが粒内にも数10 nmの析出物が散在している。図3の doublet ピーク ($\delta = 0.15\text{mm/s}$, $2\epsilon = 0.39\text{mm/s}$)は、主としてこれら粒界に存在する析出物によるものと考えられる。

粒界に存在する析出物もしくはクラスターがどのようなメスbauer・スペクトルを与えるかを示す明確な実験は今まで報告されていない。Nasu et al.³⁾は gun 法により急冷した Al-Fe 合金のメスbauer・スペクトルを測

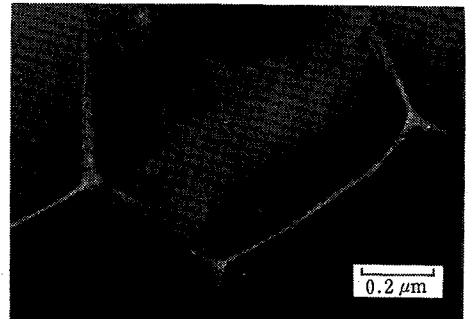


写真1 対ピストン法で作製した Al-1 at % Fe 合金の電子顕微鏡暗視野像写真。粒径は約 1 μm 程度であり粒界には 1~1.5 nm 程度の析出物がある。

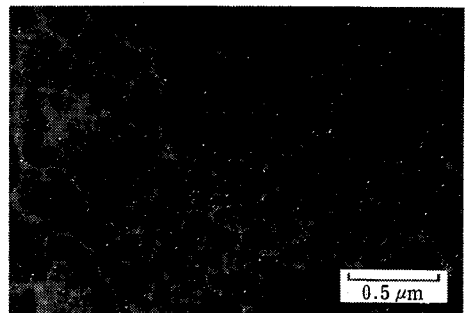


写真2 単ロール法で作製した Al-1 at % Fe 合金の電子顕微鏡暗視野像写真。粒径はほぼ 0.2~0.5 μm である。析出相が粒界および粒内に見られる。析出相のサイズは対ピストン法に依るものより大きく数 10 nm 程度である。

研究速報
 定し、われわれとほぼ同じ結果を得ているが彼らは、doublet成分をfcc Al相中に固溶したdimer, trimer(2つまたは3つのFe原子の結合体)などによるものと解釈している。彼らの得たdoubletピークのみスペクトルパラメータとわれわれの値(表1に示す)とは完全には一致していないので、両方でFe原子の存在状態が同じであるとは言えないが、われわれの電顕観察の結果では、結晶粒界に多くの析出物もしくはクラスターが存在しており、Nasu et al.の場合にそれらが全くなかったとは考えにくい。

結晶粒は、対ピストン試料では粒径約 $1\mu\text{m}$ で、比較的整然とした多角形であるのに対し、単ロール法試料では粒径約 $0.3\mu\text{m}$ で形状も複雑である。写真1,2のみで比較してみると、結晶粒径・形状から単ロール法試料の方が冷却速度が速いように見え、メスバウアースペクトルからの推論とは逆である。このことから、結晶粒径・形状、さらにはFe原子固溶量も、冷却速度のみならず、両急冷却法の違いに起因する種々の因子(点欠陥、転位、内部歪みなど)に依存して決定されることが考えられ、複雑である。なお、転位の導入は対ピストン法では多く、単ロール法ではほとんどみられない。

4. 結 論

i) 液体急冷したAl-Fe合金中のFe原子は単一固溶状態と、粒界の微細なクラスターもしくは析出物として存在することがわかった。なお、急冷条件等によって

は粒内にも析出物として現れる。量的には粒界における微細なクラスターもしくは析出物が量も多い。

ii) メスバウアースペクトルのsinglet成分から固溶Fe原子の存在比が求められた。対ピストン法で急冷した1at% Fe試料では約39%のFe原子が固溶状態で存在し、一方、単ロール法の場合は最大8%であった。

iii) Fe原子の固溶量から考えて、本実験においては対ピストン法の方が単ロール法にくらべて冷却速度が大きいと考えられる。ただし、急冷試料の結晶粒径や形状は、冷却速度のみでなく、急冷法のちがいに起因するさまざまな因子により決まると考えられる。

iv) 粒界に存在する微細な析出物やクラスターは、粒界での原子の乱れや歪みの影響を受けて形成されることが考えられ、そのメスバウアースペクトルのピーク位置は試料ごとに同じではない。今回の実験では、その結晶構造の同定は行えなかった。

なお、本研究は軽金属学会グループ研究の一環として行われ、その助成を受けた。(1983年4月25日受理)

参 考 文 献

- 1) 井野博満, 大屋広茂, 川野紘志郎, 七尾進, 並木徹, 吉岡振一郎: 生産研究 28, 58, 1976
- 2) A. Toneic and A. Bonafacic: J. Appl. Phys. 40, 429, 1969
- 3) S. Nasu, U. Gonser, P. H. Shingu and Y. Murakami: J. Phys. F, 4, L24, 1974
- 4) 伊藤邦夫, 軽金属 29, 246, 1979.

