

Splat-cool した Al-Fe 合金時効過程のメスバウアー解析

Mössbauer Analysis on the Aging Process of Splat-cooled Al-Fe Alloys

三 島 良 治*・石 田 洋 一*・加 藤 正 夫*

Riyouzi MISHIMA, Yōichi ISHIDA and Masao KATO

I. 緒 言

Splat-cool とは金属および合金を熔融状態から急速に室温あるいはそれ以下に冷却し凝固させる手法で Duwez 等¹⁾により発達させられたものである。その方法としては適当に冷却した銅板に対し熔融した金属数 g を音速に近い速度でぶつけてスプラットと呼ばれる約 10⁻⁴ cm の厚さの、一応に薄い膜に広げて作るもの (gun technique) と高速に回転している銅板上に熔融金属を落とし上記のごとき厚さに伸ばして作る方法とが一般的である。このようにして合金を液体から急激に冷却すると通常の焼入れや徐冷とは異なった組織が得られることが知られている。それらについては次のようなものが知られている。(1)非晶質状態、(2)準安定相の生成、(3)高温で存在する相の残留、(4)過飽和固溶体、(5)平衡組織ではあるが通常組織とは著しく異なったもの等である。このうち 1, 2, 3 は常温への急冷では起らないものとされている。このような効果が共晶反応を有する非常に多くの二元系合金について明らかにされている²⁾。われわれは Al-2% Fe は合金を splat-cool しその時効変化をメスバウーアースペクトルで解析し一方希薄合金につき通常の焼入れおよび時効処理をおこないスペクトルを比較した。

II. 試 料

99.99% Al と電解鉄とを融かし 2% Fe (共晶付近の組成図 1 参照) としたものをを使用した。一方希薄合金と

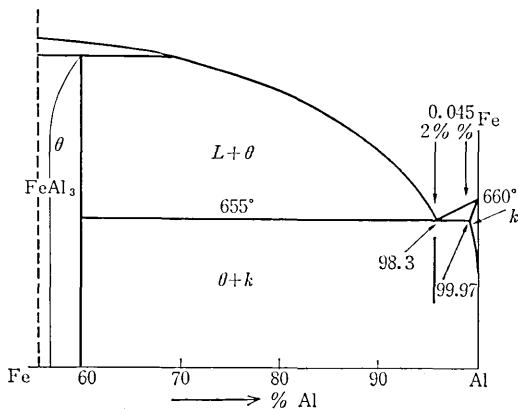


Fig. 1 Equilibrium Diagram of Al-Fe System

しては 99.999% Al に Fe⁵⁷ を 90% 富化した鉄の安定同位元素を添加し高純度のアルミナルツボでとかし 0.045% Fe としたものをを使用した。

III. 実 験 方 法

上記の 2% Fe のものを厚さ 1 mm に圧延したのから 5 mm×5 mm の試料をとり一回の Splat-cool の試片とした。装置は図 2 に示すようにタングステンワイヤーにつるした上記試片を高周波コイル中にて熔融し、高速回転 (1,400 r. p. m) している銅板にチツ素ガスで吹きつけたものである。一方、通常の焼入れ試料は上記 0.045% のものを 640°C で 1 日熔体化処理後約 90% 圧延したものを圧延したままのものと低温側から等時焼鈍していったものとである。

IV. 冷却速度の算定

この条件での冷却速度を算定する方法としてたとえば次のような式が提唱されている³⁾。これは冷却速度は銅板と合金との界面の熱伝導で律速されているとし、また途中での冷却速度は一定と仮定したものである。

$$dT/dt = (T_1 - T_2)h/C_p \cdot \rho \cdot d \dots \dots \dots (1)$$

T_1 : initial temp, T_2 : substrate temp

h : heat transfer coefficient, C_p : specific heat

ρ : speimen density, d : splat thickness

(1)式は

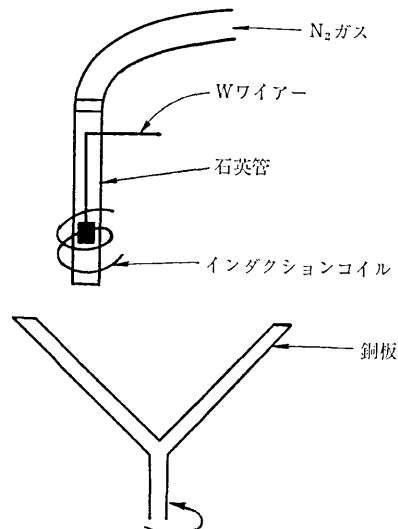


Fig. 2 Apparatus of Splat-cool

* 東京大学生産技術研究所 第4部

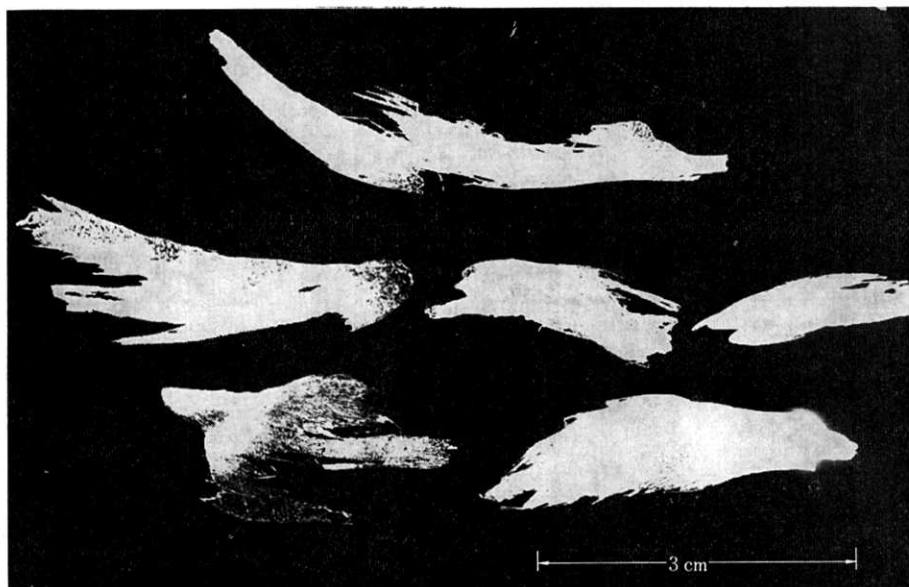


Photo. 1 Specimen of Splat-cooled.

$$h = -2.3 d C_p d(\log E)/dt \dots \dots \dots (2)$$

と等価であり銅板上での熱起電力を測定することにより求まる。Grant 等は上式を用いアルミ 1μ の厚さの冷却速度として $dT/dt \approx (1.5 \sim 3) \times 10^7 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ と求めている。われわれの試料は数 μ から数 10μ にわたっているから部分的には $10^6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度で冷却されていると推定される。ここで部分的とことわったのは実際には splat 法での冷却速度は銅板との界面からの厚さの関数として変化するものではなく銅板との不連続接点によりそこから核を生じ凝固していく組織であることが光顕ならびに電顕観察によりわかってきたからである⁹⁾。

V. 実験結果および考察

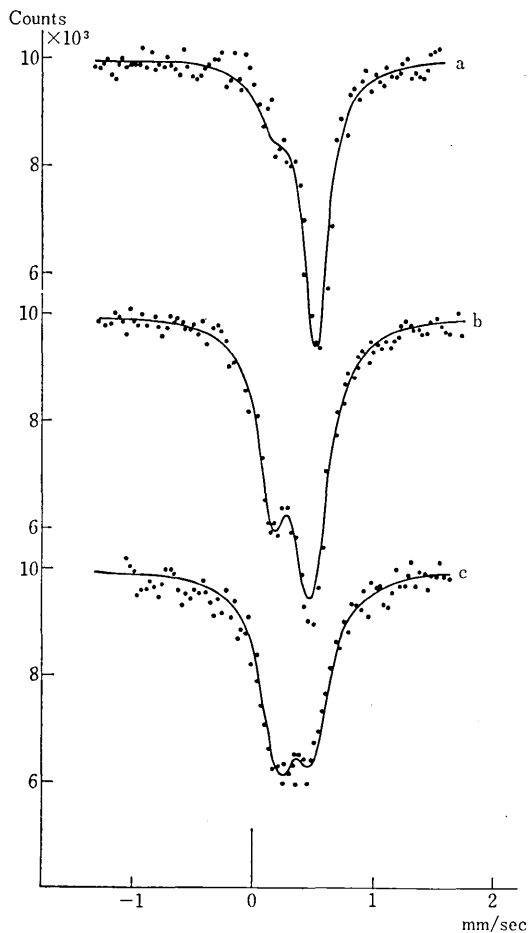
splat-cool した試料の形状は写真 1 に示す。厚さは数 μ から数 10μ にわたっており液体のドロップが最初銅板にぶつかってから円周方向にうすく伸ばされたことがわかる。いくらかねじているのは遠心力の効果である。大きさは液体ドロップの大小によりさまざまである。メスバウアー試料はこれらを数枚重ね合わせて作成した。

図 3, 図 4 は各々固体からの焼入れたものと splat-cool したものの時効によるメスバウアースペクトルの変化である。図 3 の (a) のピークは過飽和固溶体の Fe によるピークである。これを時効していくと生じてくる左側のピークは FeAl₃ 規則相中の Fe によるピークであることがすでにいくつかの実験結果からわかっている⁵⁾⁶⁾。本来 FeAl₃ は Orthrhombic な構造を持ちいくつかの定まった Fe の位置がありメスバウアースペクトルはそれらが重なり合っただけでブロードなものになっている図 4 (d)

splat-cool したもののメスバウアースペクトルは図 4 (a) に示した。このスペクトルが図 3 と異なるところは速度 $0 \text{ mm}/\text{sec}$ 付近に位置しているピークの存在である。その右側のかかなり広いピークはアイソマーシフトの位置から判定すると FeAl₃ 相のピークと splat-cool により過飽和に固溶した Fe のピークとの混合したものと思われる。

H. JONES⁷⁾ は Al-8% Fe を splat-cool したものについて X 線回折により格子常数の変化を求め最高 0.6% の Fe が溶体化されることを示している。本実験のメスバウアーピークから精度良く FeAl₃ と固溶体 Fe を分離することは不可能であるが、かなりの FeAl₃ がすでに生じていることがこの実験結果からわかる。左側の $0 \text{ mm}/\text{sec}$ 付近のピークはどのような構造のものであるか現在不明ではあるが、時効していくと $250^\circ\text{C} \text{ } 24 \text{ hr}$ ではほとんど変化なくただ通常の固体焼入れの場合と同じく過飽和の Fe が FeAl₃ に変化していると思われる図 4 (b)。これをさらに $350^\circ\text{C} \text{ } 24 \text{ hr}$ 時効すると左側のピークは消え FeAl₃ のピークのみになってくる図 4 (c), (d)。それゆえこの左側のピークは中間相と考えられる。

中間相の存在については H. JONES は 6% Fe 以上の合金を splat-cool した場合 FeAl₆ なる亜共折相が存在することを X 線回折により示している。また冷却速度が遅くなるにつれて亜共折相に代り過共折相が生ずることを示している⁷⁾。しかし本実験におけるメスバウアーピークの位置からは FeAl₆ の存在は考えられない。なぜなら Fe の周りの 4S 電子の濃度比によると FeAl₆ は $0 \text{ mm}/\text{sec}$ よりずっと離れた FeAl₃ の右側に位置す



(a) quenched and rolled, (b) rolled and annealed 300°C for 1 hr, (c) annealed 410°C for 1 hr

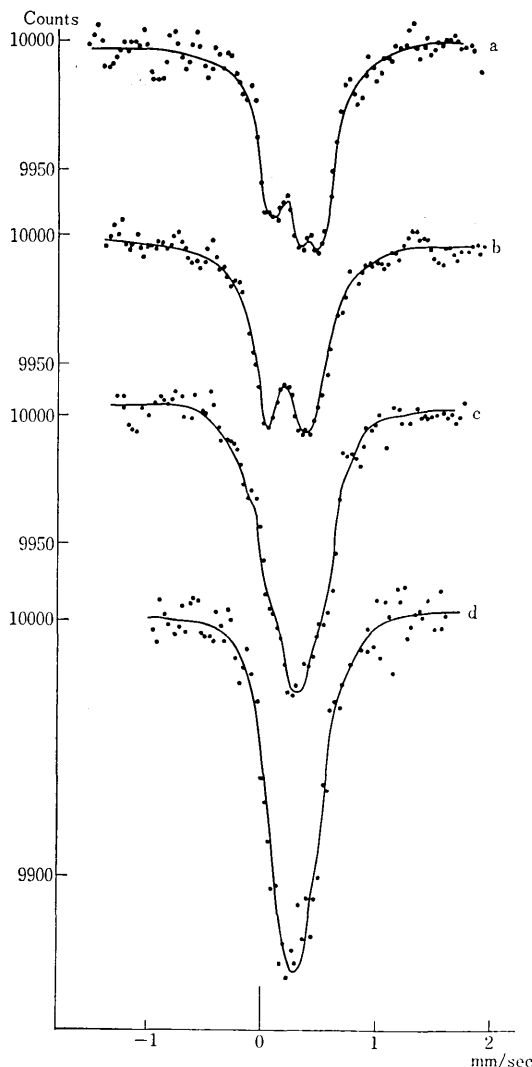
Fig. 3 Mössbauer Spectre of Al-0.045%Fe Alloy

ると考えられるからである。メスバウアーピークの位置から考えてこの中間相は、より Fe に富む相であると思われる。

(1970年11月25日受理)

文 献

- 1) Pol Duwez, R.H. Willens, and W. Klement: J. Appl. Phys., vol. 31, 1136 (1960)
- 2) P.K. Srivastava, B.C. Giessen and N.J. Grant Acta Met. vol. 16, 1199 (1968)
- 3) P. Predecki, A.W. Mullendore, and N.J. Grant



(a) as splat-cooled, (b) 25°C 24 hr annealed, (c) 350°C 24 hr annealed, (d) full annealed FeAl phase

Fig. 4

Trans. AIME vol. 233, 1581 (1965)

- 4) 三島, 石田, 加藤 (未発表)
- 5) 村上 (他)
日本金属学会講演予稿集, 1969年秋
- 6) R.H. Bush, C.A. Stickels, L.W. Hobbs Scripta Meta vol. 1, 75 (1967)
- 7) H. JONES Mater. Sci. Eng., vol. 5, 1 (1970)