研 究

急凝固と化学的処理の複合化プロセスによる Al-Co-Cu 合金からの
非平衡ナノ材料の作製山内 勇^{☆1}, 大森 誠^{☆2}, 大中 逸雄^{☆1}^{☆1} 大阪大学工学部材料開発工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1. ^{☆2} 大阪大学大学院工学研究科,
〒565 吹田市山田丘2-1.Production of Metastable Nano Size Materials by a Combination of the Rapid
Solidification and the Chemical Processing of Al-Co-Cu AlloysIsamu Yamauchi^{☆1}, Makoto Ohmori^{☆2} and Itsuo Ohnaka^{☆1}^{☆1} Dept. of Material Science and Processing, Faculty of Eng., Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita 565.^{☆2} Graduate School, Dept. of Material Science and Processing, Faculty of Eng., Osaka University,
2-1 Yamada-oka, Suita 565.

Received January 11, 1996

SYNOPSIS

A combination process of the rapid solidification and the chemical leaching processing was applied to get metastable nanocrystalline materials of Co-Cu. The structure and magnetic properties of the as-solidified and the leached alloys were examined by the X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and magnetization measurements. The rapid solidification of various $\text{Al}_{75}\text{Co}_x\text{Cu}_{25-x}$ ($x=0-25\text{at}\%$) alloys was quite effective to get supersaturated powders. The structure of the powders by the leaching of aluminum atoms in sodium hydroxide solution was drastically changed to a fcc phase with broad X-ray diffraction patterns. Very fine particles were observed by the transmission electron microscopy. The larger particles more than 40nm were faceted. The heat treatment of the leached specimen at 1073K for 1800s changed the structure to two fcc with sharp X-ray diffraction patterns corresponding to those of Co and Cu. The saturated magnetization of the leached specimen increased by the heating and its magnitude was larger in the specimens prepared by this combination process than that of the binary mechanically alloyed or rapidly solidified specimens.

KEY WORDS

rapid solidification, leaching, $\text{Al}_{75}\text{Co}_x\text{Cu}_{25-x}$, metastable, magnetization

1 緒 言

著者らはラネー合金¹⁾を作る時のAl合金を熱アルカリ溶液でリーチング処理をすることが化学的手法による新しい合金化とナノサイズの材料を得る方法であることを示してきた²⁻⁶⁾。例えば、ラネー銅の場合ではFig.1に示すように(a)のリーチング前の $\text{Al}_2\text{Cu}(\theta)$ 相の正方格子から(b)のようなAl原子が正方格子が抜けた状態が存在し、最終的に(c)のようにリーチングによって面心立方格子に再配列する。リーチング後の試料にはAlが数at%残存するがCu濃度が90at%以上であるため、この組成で安定なCuの面心立方格子に変化したものである。従って、この原子の再配列過程は一種の相変態であると考えられ、通常原子の易動度の低い常温付近で生じる点に興味を持たれる。図に示すように第三元素を θ 相に固溶させた場合、この原子がCu原子の再配列

を抑制すれば、準安定な状態が得られる可能性もあり、面心立方格子相の核生成を促進すれば微細な粒子(例えばナノサイズ)のものが得られる可能性がある。

従来のラネー合金に関する研究⁷⁾では第3元素を添加した場合の効果についても行われているが、これらの研究ではリーチングを行う前の試料(以下、前駆体と呼ぶ。)の調整法として通常の溶解鑄造を経て機械的に粉碎された粉末を使っている。このため、第三元素がリーチングされる相に固溶したかどうか金属学的に検討した例は少なく、また、リーチングされる相が单相であるかどうか不明な点も多い。

本研究では第三元素の量をさらに多くして、Alをリーチングした後の残りの元素間の相互作用を考え、Al-Co-Cu系を選んだ。

Co-Cu2元合金は平衡状態図⁸⁾からCo,Cuそれぞれの固

Fig.1 Schematic model of crystallographic structure change during the leaching.

溶限が非常に小さいため、常温では2相に分離する傾向の合金であり、最近では巨大磁気抵抗材料として注目され⁹⁾種々の作製方法が試みられている。本研究ではAl-Co-Cu3元系急冷凝固粉末合金を作成し、これからAl原子をリーチング処理することにより非平衡でナノサイズのCo-Cu合金の作製を試みた。SEM,TEMによる組織観察やXRD,DSCおよび磁気的性質についてVSMで調べた。

2 実験方法

リーチング後の試料作成法の影響を調べるために徐冷材と急冷材を作成した。試料組成をTable 1に示す。Al(純度99.99%), 電解Co(純度99.9%), 電解Cu(純度99.9%)を配合組成になるように秤量し、アルゴン雰囲気下で高周波溶解炉を用いて溶解後、不透明石英管(内径8mm)で吸い上げ、棒状試料を作成した。棒状試料の一部を粉砕し、徐冷粉末材とした。また、徐冷棒状試料材を使い、回転水噴霧装置⁹⁾によって急冷凝固粉末を作製した。急冷粉末試料作成条件をTable 2に示す。

リーチング処理の効果を調べるためにCo-Cu2元合金を作成した。組成はCo₅₀Cu₅₀(at%)とし、徐冷材・急冷材2種類の試料を作成した。徐冷材・急冷材はAlを含む3

Table1 Nominal composition of alloys(at%).

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Al	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0
Co	25.0	22.5	20.0	17.0	15.0	12.5	10.0	8.0	5.0	2.5	0
Cu	0	2.5	5.0	8.0	10.0	12.5	15.0	17.0	20.0	22.5	25.0

Table 2 Atomization condition of rapidly solidified powder.

number of drum revolution	500rpm
cooling medium	water
ejection pressure	0.15MPa
ejection temperature	about 1100K

元系と同様の条件で作成した。

リーチングに用いた実験装置の概要をFig.2に示す。リーチングには、20%NaOH溶液を使った。前駆体中のAlとは以下のように反応する。

この反応式では、Al 1molに対して1モルのNaOHが化学量論的には必要であるが、本研究ではモル比で10倍のNaOHを使って、333Kで1200sリーチングを行った。

リーチングに伴う構造の変化をSEM, XRD, DSCで調べた。また、リーチング後の微細構造をTEMによって

Fig.2 Experimental apparatus for leaching.

観察した。さらに、構造に敏感な磁気特性を振動試料型磁力計で測定した。常温での磁化曲線から飽和磁化を求めた。また展開後の試料について、飽和磁化の温度依存性を調べるため、真空中で10KOeの磁化を与え、昇温速度 0.167K/sで飽和磁化を測定した。

3 実験結果及び考察

3.1 徐冷材および急冷材の生成相

Fig.3に $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ 合金の徐冷材のSEMによる凝固組織観察結果を示す。徐冷材は、白い板状の相、灰色相、灰色相を取り囲む包晶相と思われる黒い暗灰色相、および白色相と層状共晶を構成している黒色相の4相から出来ている。これらの4相の濃度分析を行った結果

Fig.3 Microstructure of slowly solidified $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ alloy

をTable3に示す。

これから、黒色相はAlの相、白色相はCuに富む Al_2Cu 構造を持つ相と灰色の相はCoとCuを含む Al_7CoCu_2 構造を持つ相と思われ、また暗灰色は灰色相と白色相の包晶反応により生じた Al_9Co_2 構造を持つ相と考えられる。つまりCo,Cu原子が平衡状態ではほとんど固溶しないのと同様に、Al-Co-Cu3元系合金の徐冷材では、 Al_7CoCu_2 構造を持つ相以外はCo,Cu原子は固溶量は小さく、リーチングしてもCoとCuの固溶した状態を得ることが困難であることが予測される。これに対し急冷材の凝固組織

Table 3 EPMA analysis of slowly solidified $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ alloy (at%).

	Al	Co	Cu
Black phase	96.0	0.8	3.2
White phase	61.4	1.4	37.2
Dark grey phase	78.0	18.9	3.1
Grey phase	64.6	11.2	24.2

Fig.4 Microstructure of rapidly solidified $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ alloy

をFig.4に示す。急冷材では徐冷材に比べて組織の微細化と均一化が見られる。

徐冷と急冷の前駆体に対してX線回折を行った結果をFig.5に示す。徐冷材では平衡状態図¹¹⁾から予想され

Fig.5 X-ray diffraction patterns of slowly solidified and rapidly solidified precursors.

る相の回折線が観察され、ほぼ平衡凝固に近い形で凝固したことを示唆している。一方、急冷材では、徐冷材にみられる Al_7CoCu_2 構造を持つ相が減り、非平衡相の単純立方構造を持つ相が主な相として見られ、一部、未知相と Al_2Cu 相が生成している。また、Fig.6に示すDSC測定曲線から、急冷材に見られる Al_7CoCu_2 相は670Kと730K付近で発熱反応を伴って平衡相へと相変態する。670K付近での発熱反応は非平衡相の

Fig.6 DSC curves of rapidly solidified precursors.

Al_7CoCu_2 相への変態に伴うものであり、730K付近での発熱反応は Al_9Co_2 相への変態に伴うものである。徐冷材のようにCoとCuの濃度と結晶構造が異なる場合には、各相毎にリーチングによって生じる濃度と相が異なることが予想され、均一性が損なわれる。

以上の結果から、前駆体試料作成法として急冷凝固法は徐冷材よりも組織が均一でCoとCuがより固溶した前

駆体を得る目的には望ましいことが分かる。従って、リーチング後のCo原子とCu原子が固溶に近い状態であることが期待される。

3.2 リーチングによる生成相

3.2.1 リーチング前後での相変化

リーチング後の試料のSEM組織観察結果をFig.7 (a),(b)に示す。徐冷材および急冷材共に、多くの割れが観察されるが、見かけ上、前駆体の組織との差は顕著ではない。これらの試料のX線回折パターンをFig.8に示す。Fig.5と比べると、リーチングによって極めてブロードなfcc相が生成されていることが分かる。

この結果は隅山ら¹²⁾によるメカニカルアロイングしたAl-Co 2元系合金をリーチングした時に得られるbcc相とは異なっている。他の合金系でメカニカルアロイングやスパッタリングによる前駆体の場合にはリーチングによって凝固による前駆体の場合と異なった相が生成されたとの報告^{13,14)}があり、今後の検討課題である。

Fig.7 Microstructure of the leached specimens
(a) slowly solidified (b) rapidly solidified

Fig.8 X-ray diffraction patterns of leached specimens.

徐冷材をリーチングした試料の回折線は急冷材に比べてシャープであり、わずかに低角度側にシフトしている。また、一部Coの酸化物であるCoOが存在していることが分かる。リーチングされた試料は大気中で自然発火するほど活性であり、この酸化物はリーチング中あるいはその後の処理中に生じたものと思われる。

急冷材のfcc相の格子定数は0.3609nmで、純Coと純Cuのfcc相の格子定数である0.3544と0.36148nmに非常に近い値である。また、回折線がかなりブロードであることを考慮すれば、純Coと純Cuのブロードなfcc回折線が重なって、単一のピークに見かけ上見えている可能性がある。従って、X線回折結果のみからリーチング後の結晶構造がCoとCuを固溶した単相のfcc構造であるとは判断できない。しかし、急冷材でAl,Co,Cu原子が配合組成に近い状態で強制固溶された(つまり、CoとCu原子が非常に接近した状態で合金化された)非平衡

Fig.8 X-ray diffraction patterns after heat treatment at 073K for 1800s (rapidly solidified samples).

相が生成していることなどから、リーチング後のCo,Cu原子もそれぞれ固溶し合った状態で、単相のfcc構造を形成する可能性が高いと思われる。

急冷凝固材をリーチングした試料を熱処理(1073K,1800s)することにより、Fig.8のX線回折結果に示すように5種類の試料すべてがCo,Cu2相のfcc構造を形成し、相分離が進行したものと思われる。

3.2.2 リーチングされた試料のミクロ組織

Fig.9にリーチングされた状態の透過電子顕微鏡写真を示す。観察はリーチングされた試料を水中に懸濁させ、コロジオン膜を張ったメッシュですくったものを行った。電子線の透過しない大きさの粉末状の試料に、観察のために弱い電子線を当てるだけで粉末の形状が変化し、メッシュ上に微粒子が発散された。写真はこうにして得られた微粒子の像である。したがって、一部、メッシュの像が見られている。小さい粒子は球状であるが、40nm以上ではファセット性のある粒子になって

いる。観察に用いた試料はリーチング状態で活性で、大気中で容易に自然発火する。電子顕微鏡観察のための試料作成段階で発熱し、状態が変化することや、前述のように電子顕微鏡観察時の電子線照射で粗大化が起こるなどの問題がある。そのため観察した状態がリーチングされた状態を正確に表しているかどうか問題があるが、少なくとも10nm以上の大きさの粒子が観察される。これらの試料の制限視野回折パターンを見るとfccの回折位置に相当する所にスポットが観察され、個々の粒子が結晶性を持っていることが明かである。また、40nm以上の大きさの粒子にファセット性があることも注目すべき点である。ただし、この図では個々の粒子がCoのfccあるいはCuのfccで出来ているかを判断することは出来なかった。また、Fig.8の回折線の広がりからScherrerの式で粒子径を算出すると数nmであるので、前

Fig.9 Bright field images and selected area diffraction patterns of as-leached $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ specimens (a) slowly solidified (b) rapidly solidified

述のような理由で若干の粗大化が生じたものか、図で見られる粒子が数個の結晶から構成されているのかどちらかであろう。

これらの点に関しては、今後、STEM-EDXによる濃度分析ならびにナノビーム回折などで明らかにして行く必要がある。

3.3 リーチングされた試料の磁性変化

リーチング後の試料の状態を調べるためにCo原子が磁性をもつことに注目し、振動試料型磁力計(VSM)を用

Fig.10 Variation of the saturated magnetization with temperature in the leached $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ specimen, mechanically alloyed $\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50}$ specimen and rapidly solidified $\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50}$ alloy.

いて、飽和磁化の温度依存性を測定した結果をFig.10に示す。これらは $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ 組成の急凝固固材をリーチングしたもの、2元素の $\text{Co}_{50}\text{Cu}_{50}$ の組成の材料を 1.73×10^5 sメカニカルしたものおよび、回転水噴霧法によって急凝固させたものである。飽和磁化は温度上昇に伴い、500K前後までは緩やかに減少していく。その後は増加し、800Kから900K付近で最大に達する。600K以降、飽和磁化が急激に大きくなるのは、この温度付近でCo,Cu原子が再配列し始め、Co原子の再配列が起こると思われ、これらはリーチング材のDSC測定結果やX線回折結果と良く対応している。また、磁化の強さの変化は隅山らによるbcc Coの変化^[12]と類似している。いずれも、加熱段階で磁化の強さは温度と共に徐々に低下した後、Coの析出あるいは成長に伴って上昇する。冷却段階では温度の降下と共に徐々に飽和磁化が上昇している。すなわち、加熱によって800Kから900Kでほぼ平衡状態になり、その後の冷却段階ではキュリー・ヴァイス則に従っていると思われる。この結果では、急冷してリーチングしたものが加熱・冷却サイクル後室温における飽和磁化の強さの変化が最も大きい。このことは、リーチングされた試料が最も非平衡度が高いことを示唆するものである。Co-Cu系ではメカニカルアロイングとその後の熱処理によって微細Co粒子を析出させ、巨大磁気抵抗が発現している^[15]。これらのことから、リーチングした試料に適当な熱処理を行うことにより、巨大磁気抵抗が現れると考えら

れる。

なお、この図において冷却後の飽和磁化の強さが異なる理由の一つはリーチングされた試料には前述のように数at%のAlが残存していることおよび、メカニカルアロイングされた試料には容器からFeあるいはNiが不純物として混入したことなどによると考えられる。最近の著者らの研究によって急冷凝固法でなく、メカニカルアロイングによって前駆体を作成した場合には、前駆体として急冷材よりもさらに均一な前駆体が得られ、リーチング材の飽和磁化の温度変化を同様にVSMで測定した結果はさらに大きな磁化の変化が観察されている¹⁶⁾。

4 結 論

- 1 $\text{Al}_{75}\text{Co}_x\text{Cu}_{25-x}$ ($x=0.25$)合金の前駆体は徐冷凝固によって粗大な多相組織を示し、CoとCuの各相への分配は異なり、リーチング後のCoとCu濃度の不均一さを生じた。急冷凝固によって、微細な非平衡凝固相が生成し、均一な前駆体の作製法として望ましいことが明かとなった。
- 2 徐冷凝固および急冷凝固前駆体のリーチングによって、結晶構造は前駆体とは全く異なり、極めてブロードなX線回折線を持つfcc構造に変化した。
- 3 透過型電子顕微鏡によってリーチングされた試料に数十nm程度の微粒子が存在することが観察され、また、40nm以上の粒子はファセット状であった。
- 4 リーチングされた試料は極めて活性で、Al-Cu 2元系を除いては大気中では自然発火した。
- 5 リーチングされた試料に熱処理を行うとCo, Cu原子が再配列して、CoのfccとCuのfccの2つの相に明確に分離した。
- 6 リーチングによってAl-Cu 2元系を除くすべての組成の合金で磁性を示し、これを熱処理を行うと飽和磁化は大きくなった。急冷凝固した $\text{Al}_{75}\text{Co}_{12.5}\text{Cu}_{12.5}$ をリーチングした試料はCo-Cu 2元系をメカニカルアロイングしたものや急冷凝固したものよりも熱処理による磁化の変化は大きかった。

謝 辞

本実験を行うにあたり、ご協力頂いた元大阪大学工学部材料開発工学科学学生菅昌尊君に感謝致します。

文 献

- 1 F.Matsuda: Chetech, 7(1977), 306.
- 2 大中逸雄, 山内 勇, 板屋光彦: 日本金属学会誌, 56(1992), 973.
- 3 山内 勇, 大中逸雄, 村田昌彦: 日本金属学会誌, 56(1992), 1385.
- 4 山内 勇, 大中逸雄, 大橋勇司: 日本金属学会誌, 57(1993), 1064.
- 5 I.Ohnaka and I.Yamauchi: Materials Science and Enginnering A181/A182 (1994) 1190.
- 6 大中逸雄, 山内 勇: まてりあ, 34(1995), 969.
- 7 久保松照夫, 小松信一郎: ラネー触媒, 共立出版(1071)
- 8 "Binary Alloy Phase Diagrams" vol.1 p.760 Ed.by T.B.Massalski ASM(1986)
- 9 たとえば 湯岡教行, 深道明: まてりあ, 33(1994), 165.
- 10 大中逸雄, 福迫達一堤 浩章: 日本金属学会誌, 46(1982), 1095.
- 11 "Ternary Alloys A comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagram" Ed. by G.Petzow, G.Effenberg vol.4 p.168.
- 12 S.A.Makhlouf, E.Ivanov, K.Sumiyama, K.Suzuki: J.of Alloys and Compounds, 189(1992), 117.
- 13 E.Ivanov, S.A.Makhlouf, K.Sumiyama, K.Suzuki, G.Golubkuva: J.of Alloys and Compounds, 185(1992), 25.
- 14 S.A.Makhlouf, E.Ivanov, K.Sumiyama, K.Suzuki: J.Alloys Compounds, 187(1992), L1-L6.
- 15 Y.Ueda, S.Ikeda: Materials Trans JIM, 36(1995), 384.
- 16 大森 誠, 山内 勇, 大中逸雄: 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会講演概要集(1995.11) p.42.