研 究

単ロール急冷法により作製した Al-Cr-Si 合金の AFM による準結晶の観察

尾崎 公洋, 小林 慶三, 松本 章宏, 杉山 明, 西尾 敏幸

名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.

AFM Observation of Al-Cr-Si Quasicrystal by single roll quenching method

Kimihiro Ozaki, Keizo Kobayashi, Akihiro Matsumoto, Akira Sugiyama and Toshiyuki Nishio

National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hiratecho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received August 24, 1999

SYNOPSIS

The influence of composition and mechanically grinding (MG) on the heat characteristic and the quasicrystalline size in rapidly solidified Al-Cr-Si alloy is investigated. The size of quasicrystal is quantitatively measured with Atomic Force Microscope (AFM). $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ alloy ribbons are prepared by single roll quenching. $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ alloy consists of quasicrystalline single phase, and others consist of Al phase and quasicrystalline phase. The crystallization temperature of the quasicrystal becomes lower with increasing Al content in alloy. The size of quasicrystal in $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ ribbon is larger than 500nm, and the average sizes of quasicrystal in $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ ribbon and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ ribbon are 177 and 89nm, respectively. The reduction in the crystallization temperature relates to the size of quasicrystal. By mechanically grinding the crystallization temperature and the size of quasicrystal become lower and smaller. The average size of quasicrystal in mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ for 1800s is 76nm. The crystallization temperature decreases because of breaking the quasicrystal in MG.

KEY WORDS

atomic force microscope, rapidly solidified, aluminum chromium silicon quasicrystal, mechanical grinding, image processing

1 はじめに

Al-Cr系の合金は、超急冷することにより準結晶が析出することが知られており^{1,2)}、準結晶を含んだ分散強化型の高強度を有する材料として期待できるため³⁾、バルク体の作製が試みられている^{4,5)}。超急冷法としてガスアトマイズ法や単ロール法が有効な手段である。超急冷によりAl合金粉末を作製するためにはガスアトマイズ法を行うことが有効であるが、単ロール法に比べ急冷効果が低いため、準結晶以外に金属間化合物の生成が見られる³⁾。一方、単ロール法は急冷効果も高く酸化の問題も少ない。しかし、この手法では主にリボン状試料が作製される。リボン状試料を焼結などによってバルク化することは困難であるため、バルク体を作製するためには粉末状にする必要がある。Al-Cr-Si系では、 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ 組成で準結晶単相となることが報告されている³⁾。この組成のリボンは非常にもろく、乳鉢等での粉碎が可能である。しかし、Al相

と準結晶相の混合相の組成である $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ において、リボンは粘りがあり、したがって高強度が期待できるのだが、乳鉢での粉碎は困難である。このような粘りのあるリボンを粉末化する手法としてメカニカルグライディング(以下MGと略す)がある。しかし、ここで取り扱う準結晶のような準安定状態にある材料をMGする場合、ミリングすることによって準結晶状態からアモルファス状態に変化することが知られている^{6,7)}。すなわち、準結晶を含有したリボンをMGして準結晶を残したまま粉末化する際には、ミリング中の準結晶の状態に注意する必要がある。このような準結晶の状態変化はその熱特性に現れてくると考えられる。そこで、本研究では、単ロール法によって急冷凝固したAl-Cr-Si合金リボンについて、組成と熱特性の変化、およびこれを粉末化したときの粉末の熱特性の変化を調べ、原子間力顕微鏡を用いた準結晶の観察を通して、これらとの関係を調べた。

2 実験方法

単ロール急冷法により、 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ 、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ 、および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 合金の急冷リボンを作製した。日新技研製の単ロール急冷装置を用い、回転数 5000r.p.m. (ロール周速 24.4m/s)、チェンバー内雰囲気圧を減圧 (74.7kPa) Ar、噴射ガス圧 68.6kPa、ノズルロール間隔 0.4mm の条件にて作製した。作製した急冷リボンのうち $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ および $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ については、めこの乳鉢によって粉碎した。 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 組成については乳鉢による粉碎は困難であったので、遊星型ボールミル (伊藤製作所製) を用いて MG した。ミリングはステンレス製の容器とボールを用いてボール重量と粉末重量の比を 200 対 1 で行った。これ以外の組成については、めこの乳鉢によって粉碎した。いずれも粉碎した後ふるいにかけ直径 $45\mu\text{m}$ 以下の粉末を使用した。リボンおよび粉末は示差走査熱量計 (DSC: 島津製作所製)、X 線回折装置 (XRD: 島津製作所製)、走査電子顕微鏡-エネルギー分散型元素分析装置 (SEM-EDX: 日立製作所-堀場製作所製)、透過電子顕微鏡 (TEM: 日本電子製)、原子間力顕微鏡 (AFM: 島津製作所製) によって熱物性、構造、組成、結晶サイズ等を調べた。また、作製した粉末をパルス通電焼結装置 (住友炭鉱製 SPS-510L) によってチェンバ内真空度 13.3Pa 中で超硬型を使用し、加圧力 500MPa、温度 673K で焼結した。焼結温度は準結晶の結晶化温度以下でおこなった。焼結した試料も AFM によって観察した。AFM で観察する際には、試料表面を 10% NaOH 水溶液でエッチングを行った。

3 実験結果

3.1 組成による準結晶の結晶化温度変化

単ロール法によって作製した $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ 、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ 、および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 合金リボンの XRD 結果を Fig.1 に示す。 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ で

Fig.1 XRD patterns of rapidly solidified $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$.

はほとんど準結晶単相となっており、その他の合金では準結晶相と Al 相の混合相になっている。金属間化合物は観察されず、良好な急冷状態が達成されている。 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 組成を比べると、Al 量の多い $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ の方が Al 相のピークが高くなっている。これは、Fig.2 に示すように DSC の結果にも現れており、点線の矢印で示した Al 相の溶融に伴う吸熱量が $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ の方が多くなっていることがわかる。この準結晶は熱的に不安定であるので、加熱すると金属間化合物に変化する (結晶化)。この結晶化に伴って発熱反応が見られるため、DSC によって熱特性を調べると Fig.2 のように発熱が観測される。Al 相が増加するに従い準結晶相の発熱量が減少する。また、XRD で Al 相の増加とともに準結晶のピークが減少していることと合わせて考えると、Al 相が多くなるに従い準結晶相の量が減少していることがわかる。準結晶の結晶化温度は Fig.2 の実矢印で示したように、合金の Al 量が増加するに従い低温になる。XRD によると生成された準結晶の構造はいずれの組成でも同じであると考えられる。 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ 組成でほぼ準結晶単相であることから、この組成において準結晶は比較的安定に生成される。しかし、この組成より Al 量が増加すると、準結晶が生成しにくくなり、準結晶のサイズが Al 量の増加とともに小さくなると考えられる。このことが DSC における準結晶の結晶化温度の変化に起因するものであると思われる。

3.2 MG による結晶化温度変化

単ロールによって急冷された $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 合金を MG して作製した粉末の XRD 結果を Fig.3 に示す。先に述べたように、急冷リボンには Al を示すピークと準結晶を示すピークが存在しており、このリボンが Al 相と準結晶相の混合相材料であることがわかる。このリボンをミリング時間を変えて粉末化する

Fig.2 DSC patterns of rapidly solidified $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$.

と、ミリング時間の経過とともにピークがわずかながらブロード化していることがわかる。しかし、最大1800sのミリングによっても準結晶を示すピークの角度に変化は見られない。すなわち結晶構造には変化がないが、結晶が微細化していることが予想できる。これらの熱特性は、Fig.4に見られるように、準結晶の結晶化に伴う発熱ピークがミリングの時間とともに低温側に移動し、ミリング時間1800sで約100K低温になっていることがわかる。先のXRDの結果と併せて考えるとMGによって準結晶が破壊され微小になることによって、結晶化温度も低温になったと予想される。

Fig.3 XRD patterns of as quenched and mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ alloy.

Fig.4 DSC curves of as quenched and mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ alloy.

3.3 AFMによる準結晶の観察

AFMによって準結晶の観察を行い準結晶サイズを計測しその変化を調べた。調べるに当たって、AFMによって準結晶がどのように見えるかを知るために、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ 粉末を焼結し、その破断面を観察した。準結晶の形状を観察する際にこのような方法を採用したのは、準結晶の多結晶体が壊れる場合には、結晶界面が最初に破壊されると予想されるので形状を観察するには破断面が良いこと、従ってリボンの破断面を観察するのが良いがこれは困難であること、の2点の理由からである。Fig.5にその結果を示す。先に述べたように、この組成ではAl相と準結晶相の2相が存在するが、NaOH水溶液によるエッチングによってAl相が溶出し、準結晶のみが観察できる。Al-Cr-Si系の準結晶は正二十面体構造をしていることが知られている¹²⁾。正二十面体構造は正三角形で構成されており、AFM像にも部分的に観察できる。しかし、完全な正二十面体構造を観察することは困難であった。次に、TEM像との比較を行った。Fig.6に $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ の焼結体のTEM像と表面を研磨した後観察したAFM像を示す。この組成もAl相が存在するためアルカリエッチングによってAl相を溶出した後にAFM観察している。TEMでは、回折格子像から正二十面体の構造を持つ準結晶であることが確認できる⁹⁾。TEM観察試料はAl相を残しているためAl相が観察される。また、化合物等の結晶は観察されなかった。焼結によっても準結晶が結晶化していないことがわかる。TEM像AFM像ともに等方性を持った球形に近い結晶が得られ、これらの比較からAFM像とTEM像で確認できる準結晶サイズはほぼ同じであることがわかる。従って、AFMによって準結晶サイズを測定することができる。TEMに比べ、AFMを用いると観察試料の作製に手間がほとんどかからないため、特に大面積での変化を知る場合に有効な手段となる。

4 考 察

実験結果に見られたように、組成の違いあるいはMGに従って結晶化温度が変化するのは、準結晶のサイズが影響し

Fig.5 AFM image of rapidly solidified $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ alloy.

Fig.6 AFM image, TEM bright field image and selected area diffraction pattern of $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ quasicrystal.

Fig.7 AFM images of $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ and $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ rapidly solidified ribbons.

ていると予想した。これを確認するため、AFMにより準結晶を観察し、結晶サイズの比較を行った。まず、 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ 、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 組成の急冷粉末およびリボンのAFM像をFig.7に示す。この図から、明らかに準結晶のサイズが異なっていることがわかる。 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ はAl相がほとんどないために結晶粒が明確には現れないが、500nm程度の結晶が観察できる。一方Al量が多くなってくると準結晶サイズが小さくなり、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ では約200nm、 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ では約100nmとなる。これは、準結晶単相組成である $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ では比較的安定に準結晶が生成されるため、急冷過程で準結晶の成長が起こり、Al量が増加し準結晶単相組成からずれるに従い、準結晶の成長が妨げられるためであると考えられる。Al量が増加して準結晶が小さくなると、準結晶の表面積が大きくなり、Al相との接触面積が増加する。そのため、準結晶とAlとの間での反応が低温で起こりやすくなり、DSC結果で見られたよ

うな結晶化温度の低下が起こるものと考えられる。

次に、MGの影響を見るため、1800s間MGした後の準結晶のAFM観察を行った結果をFig.8に示す。粉末そのものを観察するのは困難であったため、MG粉末を焼結した後研磨してアルカリエッチングした試料を観察した。先に示したFig.7の $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 組成のリボンと比較するとその差は明確ではない。そこで、これらの像を画像処理することにより粒子径を定量的に評価した。その結果をFig.9に示す。図には $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ のリボンの準結晶粒径を合わせて示す。この図から、 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ と $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ の分布の違いが明確に現れている。 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ リボンおよび $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ リボンの平均粒径はそれぞれ177nmと89nmであった。一方、 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 組成の急冷リボンとMG試料との間では、100nm以上の領域で、MG試料が急激に減少しているのに対し、急冷リボンでは150nm程度まで分布しており、わずかに差が現れていることがわかる。また、

500nm

Fig.8 AFM image of mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$.

これらの平均粒径は急冷リボンが 89nm に対し MG 試料は 76nm であり、ミリングにより準結晶がわずかに小さくなっていることがわかる。 $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ と $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ との結晶化温度の差はおよそ 10K であり、 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ を 1800s 間 MG した場合の温度差は 100K である。このことと結晶粒の分布状態を考慮に入れ、組成による結晶粒微細化と結晶化温度の関係と MG した場合のこれらの関係を比較すると、MG することによる微細化の変化量に対し結晶化温度の低下が著しい。このことは、MG によって準結晶の構造が徐々に破壊されることにより、準結晶の熱的安定性が低下するためであると予想できる。

5 ま と め

$\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$, $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$ および $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 合金を単ロール法により急冷凝固させ、準結晶を生成し、その構造、熱特性を調べ、これらと準結晶サイズのことを AFM により求めた。また、MG することによる熱特性の変化についても AFM により結晶サイズを定量的に評価し、その関係を調べた。 $\text{Al}_{74}\text{Cr}_{20}\text{Si}_6$ は準結晶単相であるが Al 量が増加すると Al 相と準結晶相の混合相となった。Al 量が増加するに従い準結晶相が減少し、結晶化温度の低下が見られた。AFM による準結晶の観察結果、Al 量の増加とともに準結晶サイズが小さくなっていた。結晶化温度の低下は準結晶の結晶粒が小さくなったためであると考えられる。 $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ 合金を MG すると XRD で観測される準結晶のピークがブロード化し、結晶化温度が低下する。

Fig.9 Distribution of diameter of quasicrystal in $\text{Al}_{77}\text{Cr}_{13}\text{Si}_{10}$, as rapidly quenched $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$ ribbon and after mechanically ground $\text{Al}_{90}\text{Cr}_6\text{Si}_4$.

AFM 観察の結果、1800s の MG によって平均粒径約 10nm 程度小さくなった。MG による結晶化温度の低下は、準結晶が破壊されたためであると考えられる。AFM を用いることにより、従来よりも簡便に準結晶の形状やサイズを知ることが可能となった。

文 献

- 1) A.Inoue, H.M.Kimura, T.Masumoto: J. Mater. Sci., 22(1987)1864-68.
- 2) M.E.McHenry, V.Srinivas, D.Bahadur, R.C.O'Handley, D.J.Lloyd and R.A.Dunlap: Phys. Rev. B, 39(1989)3611-3615.
- 3) A.Inoue, H.M.Kimura, K.Sasamori and T.Masumoto: Mater. Trans., JIM, 35(1994)85-94.
- 4) K.Ozaki, K.Kobayashi, A.Sugiyama and T.Nishio: Proc. of the 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition Vol.2, European Powder Metallurgy Association, U.K., (1998)217-220.
- 5) 木村久道, 井上明, 笹森賢一郎, 河村能人: 粉体および粉末冶金, 44(1997)858-863.
- 6) 尾崎公洋, 小林慶三, 杉山明, 西尾敏幸: 粉体および粉末冶金, 45(1998)1076-1080.
- 7) M.Miglierini and S.Nasu: Mater. Trans. JIM, 34(1993)178-187.
- 8) V.Elser: Phys. Rev. B, 32(1985)4892-4898.