

平成21年 6月26日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560671

研究課題名(和文) 溶融・凝固挙動に及ぼすナノ界面構造の影響

研究課題名(英文) Effect of interface structures on melting and solidification behavior

研究代表者

アロク シン (ALOK SINGH)

独立行政法人物質・材料研究機構・新構造材料センター・主席研究員

研究者番号：60354213

研究成果の概要：ビスマス、スズ、鉛を添加した準結晶相とマイクロクリスタル相の界面構造とその溶融・凝固挙動について調査した。ビスマス添加は、格子の膨張と溶融時に9Kの加熱現象を示した。スズ添加は、準結晶相とマッチングの良い界面構造を形成し、凝固時に数カ所の過冷現象を示した。これは核形成サイトの存在と密接な関係があることを確認した。最後に、鉛の添加は、7K融点を低下させることが分かった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：準結晶, 構造解析, 界面, 溶融, 凝固, 透過型電子顕微鏡, 示差熱分析：DSC

## 1. 研究開始当初の背景

溶融・凝固に関する問題は、専門的なうえに非常に複雑であるため、完全には理解されていない。一方で、溶融・凝固挙動は、表面/界面に大きく影響を受け、例えば、表面/界面の存在比や大きさに影響を受ける。

界面構造の影響を理解するひとつの手法として、比較的融点の高い金属材料に粉末や粒子を挿入し、示差熱分析(DSC)を用いて繰り返し加熱・冷却により凝固・溶融挙動を調査

する方法が挙げられる。これらの研究は、ビスマス、スズ、鉛などの粉末や粒子をアルミニウムや銅、ニッケル、亜鉛などに挿入した試料において報告されている。添加した粉末や粒子の過熱現象は、界面構造に大きく関係し、例えば、不規則な界面構造を示す場合、融点は低くなると言われている。

本研究では、ビスマス、スズ、鉛をAl-Cu-Fe準結晶相に挿入し、透過型電子顕微鏡(TEM)とDSCを用いて、溶融・凝固挙動とその微細

組織について調査、検討した。

## 2. 研究の目的

本研究の主な目的は、下記の二点である

- (1) ビスマス、スズ、亜鉛を準結晶相に挿入した試料を作製し、TEMにより構造を理解
- (2) これらの添加元素の熔融・凝固挙動の影響について理解

最終的には、結晶学的構造と熔融・凝固挙動の関係について理解することにある。

## 3. 研究の方法

次の手順により本研究を遂行した。

- (1) **試料創製**：小型誘導炉を用いてアルゴン雰囲気中にて  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  を溶製した。その後、10wt.% ビスマス、スズ、鉛を添加し melt-spun 法にて作製した。
- (2) **熱処理**：試料をアルゴンガスで充填したガラス管に封入し、(i) 800°C にて 5、10、15、20 分間保持し、準結晶相を作製した。また、(ii) 安定なマイクロ結晶 (MC) 相を形成するため、600°C にて 4、8 時間保持した。
- (3) **微細組織観察**：Rigaku RINT-2500 の X 線回折および Spring 8 の中性子線回折により相の同定を行った。また、JEOL 2000FX、4000EX、Tecnai G20 の透過型電子顕微鏡および高分解能電子顕微鏡により微細組織観察を行った。試料は、Gatan Precision Ion Polisher を用いてイオンミリングにて作製した。
- (4) **熔融・凝固挙動**：Perkin Elmer の示差熱分析および JEOL 2000FX の透過型電子顕微鏡に付属した Gatan の高温ゴニオメーターにて熔融・凝固挙動を調査した。

## 4. 研究成果

本研究の結果と結論は次のとおりである。

- (1) **ビスマス添加**：ビスマスは準結晶相と次の二通りの方位関係を示した。(i)  $[0001]_{\text{Bi}} \parallel 2f$  および  $\{11-20\}_{\text{Bi}} \parallel 5f$  は、優先軸・面でおこる。(ii)  $[0001]_{\text{Bi}} \parallel 2f$  および  $\{01-12\}_{\text{Bi}} \parallel 5f$  は稠密面でおこる。(5f と 2f は五回軸および二回軸対称を表す) 800°C にて熱処理を施した試料は、Fig. 1a に示すように異なる大きさのビスマス粒子が存在し、100nm サイズの微細粒子は準結晶相内に、500nm サイズの粗大粒子は準結晶相との間に存在した。また、Fig. 1b に示す DSC の結果から、試料の融点と約 7°C 過熱した温度の二箇所ピークが観察された。一方で、再加熱した試料では、過熱ピークは消滅した。また、MC 相では、試料の融点以下の温度域にて融点が現れた。

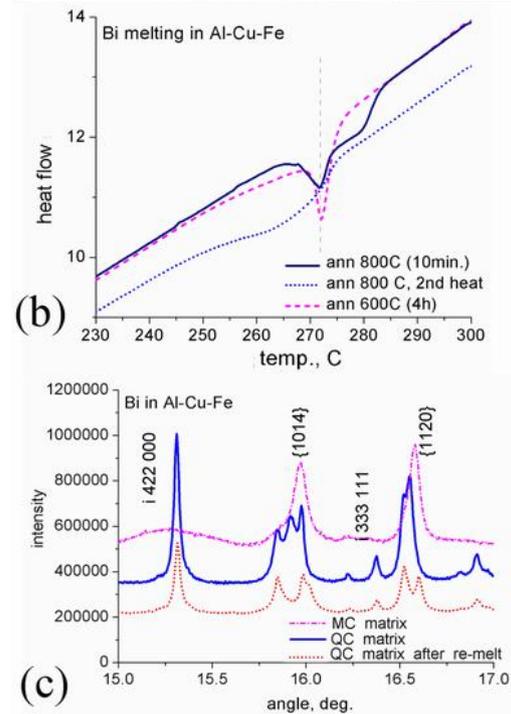
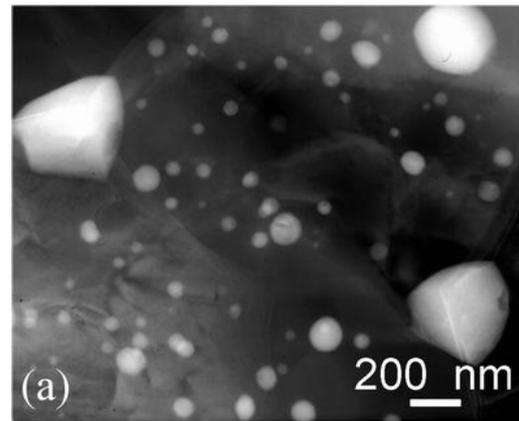


Fig. 1: (a) TEM による準結晶相の微細組織観察例、(b) DSC による準結晶相と MC 相の熔融挙動、(c) 準結晶相と MC 相のビスマスの  $\{10-14\}$  と  $\{11-20\}$  面に関する中性子線回折

Fig. 1c では、種々の試料のビスマスの  $\{10-14\}$  と  $\{1120\}$  面に関する中性子線解析の結果を示す。加熱前の準結晶相では、 $\{10-14\}$  面のピークが三つに、 $\{11-20\}$  面のピークは二つにそれぞれ分離した。一方、再加熱した試料では、 $\{10-14\}$  面で見られた三つの分離ピークは消滅し、過熱時にビスマスがなくなったことが分かる。

また、準結晶相は 3 格子分程度膨張し、再加熱挙動と関連付けることが出来る。

- (2) **スズ添加**：スズはアルミニウムに対して固相状態では溶けない。そのため、銅と鉄の

混合物から作製したが、完全な  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  相を作製できず、幾つかの相が混在し、X線回折ならびに微細組織観察から確認した。

MC相および melt-spun 法にて作製した試料にはナノオーダーからなる粒子が存在した。また、MC相を示す試料では、凝固時に  $35^\circ\text{C}$  の過冷却現象が起こった。準結晶相では、スズは完全に固溶しないため、表面に層状の様相を示して存在した。約  $1^\circ\text{C}$  程度の過熱・過冷現象を示し、界面エネルギーが非常に小さいことを示唆した。

準結晶相の微細組織と界面構造を TEM により詳細に観察した。その結果、準結晶相と 6 種類の方位関係を示し、準結晶相とスズの最密面が最もマッチングが良かった。Fig. 2 にその代表的な例を示す。結合界面は非常にマッチングが良く、鮮明に見える。また、前記のとおり、スズは MC 相に対してナノサイズで分散し、一方、準結晶相に対して粒界上に層状に存在することが確認できる。

Fig. 3a と b に溶解・凝固挙動曲線を示す。全ての試料のスズは、試料の融点近傍で溶解し、溶解挙動には変化がなかった。一方、凝固挙動に関して、 $800^\circ\text{C}$  5 分間熱処理を施した試料では、 $8^\circ\text{C}$  の過冷却現象を示した。また、 $800^\circ\text{C}$  にて熱処理時間が長くなるにつれ、 $19^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $37.5^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$  の過冷却現象を示した。

Fig. 3c に X 線回折結果を示す。スズの  $\{200\}$  と  $\{101\}$  面の回折ピーク強度比が変化することから、スズの優先結晶方位が変化することが分かる。また SEM 観察から、組織様相が変化、すなわち表面近傍にスズが集まること分かった。これらの結果は、準結晶相の組織変化と密接な関係があることを裏付けるとともに、結晶方位と溶解・凝固温度の関係から、界面エネルギーを評価することが可能であることを示唆している。

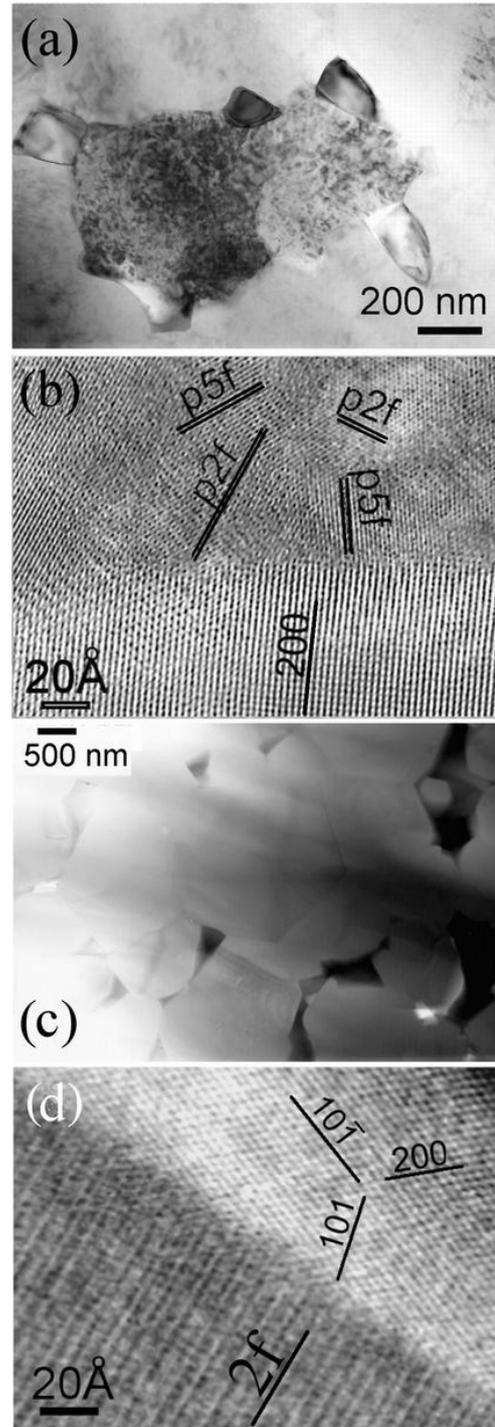


Fig. 2: (a) TEM による MC 相の微細組織観察例, (b) 高分解能 TEM による界面構造観察, (c) TEM による準結晶相の微細組織観察例, (d) 高分解能 TEM による界面構造観察

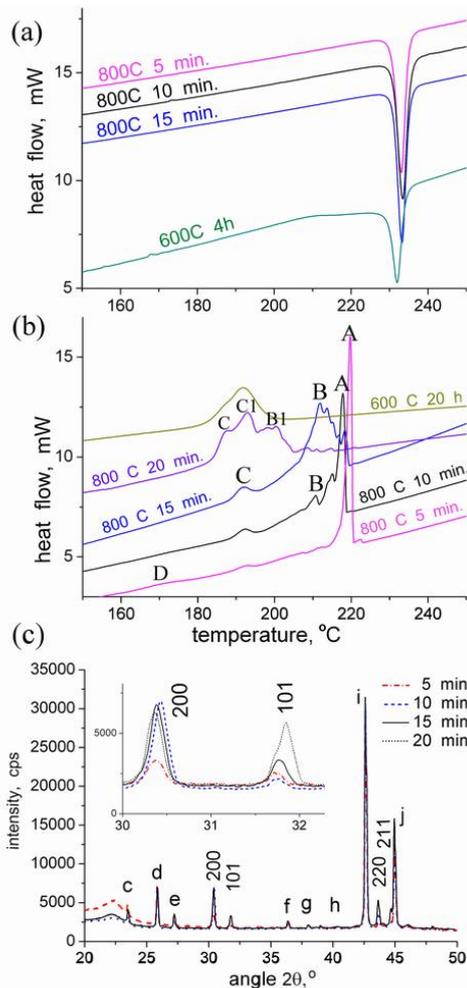


Fig. 3: (a) DSC による溶融挙動, (b) DSC による凝固挙動, (c) 800°C にて保持時間の異なる熱処理を施した準結晶相の X 線回折結果

また、過冷却点は核形成サイトの存在と関係がある。スズは、結晶粒界に集まる傾向にあるため、準結晶相と結びつき、多数の核形成サイトが存在すると推測される。そのため、スズの再冷却過程では、種々の異なる結晶方位関係を示す。この挙動は、その場 TEM 観察で確認している。また、その場 X 線回折と TEM 観察から、バルク材より界面の方が早く溶解することも確認している。

(3) 鉛添加：準結晶相に鉛を添加した試料では、鉛の融点にて溶解し、約 7°C 低い温度にて溶融した。一方で、MC 相に鉛を添加した試料では、鉛添加の差異が観察出来なかった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 5 件)

- ① Alok Singh, H. Somekawa, Y. Matsushita and A.P. Tsai, “Solidification of tin on quasicrystalline surfaces” (to be communicated)
- ② Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “In-situ studies on solidification of tin on quasicrystalline surfaces” (to be communicated)
- ③ Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Structure and interfaces of bismuth particles embedded in quasicrystalline matrix, and its effect on melting behavior of bismuth” (to be communicated).
- ④ Alok Singh and A.P. Tsai, “Quasicrystal-crystal interfaces in bulk materials” J. Physics: Condensed Matter, vol. 20, 2008, 314002 (12pp).
- ⑤ Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Interfaces made by tin with icosahedral phase matrix” Scripta Materialia, vol. 59, 2008, 699-702.

〔学会発表〕 (計 7 件)

- ① Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Solidification behavior of tin on quasicrystalline surfaces” TMS2009 138<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, 2009.2.15-19, Moscone West Convention Center, San Francisco, USA
- ② Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Interfaces of tin with Al-Cu-Fe quasicrystalline phase and its effect on solidification behavior of tin” TMS2009 138<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition, 2009.2.15-19, Moscone West Convention Center, San Francisco, USA
- ③ Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Variation in the interface structure of tin particles with Al-Cu-Fe quasicrystalline phase and its effect on the solidification behavior of tin” 平成 20 年度準結晶研究, 2008.12.15-17, 一関、日本.
- ④ Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Solidification of tin on quasicrystalline surfaces” 日本金属学会 2008 年, 2008.09.23-25, 熊本大学黒髪キャンパス, 熊本、日本.
- ⑤ Alok Singh, H. Somekawa and A.P. Tsai, “Solidification of tin on quasicrystalline surfaces” 10<sup>th</sup> International Conference on Quasicrystals, 2008.7.6-11, Swiss Federal Institute of Technology (ETH),

Zurich, Switzerland.

- ⑥ Alok Singh and A. P. Tsai, “Effect of interface on melting and solidification behavior of lead, bismuth and tin embedded in icosahedral quasicrystalline phase” TMS2008 137<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition of the Metals, Minerals and Materials Society, 2008.03.9-13, New Orleans, USA
- ⑦ Alok Singh and A. P. Tsai, “Effect of interface structures on melting and solidification behavior of bismuth nano-particles embedded in an icosahedral phase matrix” TMS2008 137<sup>th</sup> Annual Meeting and Exhibition of the Metals, Minerals and Materials Society, 2008.03.9-13, New Orleans, USA

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

アロク シン (ALOK SINGH)

独立行政法人物質・材料研究機構・新構造  
材料センター・主席研究員

研究者番号：6035421

### (2) 研究分担者

染川 英俊 (SOMEKAWA HIDETOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・新構造  
材料センター・主任研究員

研究者番号：50391222

### (3) 連携研究者

なし