研究論文

2024系アルミニウム PM 合金のミクロ組織と
機械的性質に及ぼす Fe, Ni 添加の影響*

松木 賢司**・木本 勉***・向 上***・時澤 貢**
横手 隆昌****・楠井 潤****・藤井 一男****

Effect of Fe and Ni addition on microstructure and
mechanical properties of PM 2024 aluminum alloys

Kenji MATSUKI**, Tsutomu KIMOTO***, Shang XIANG***, Mitsugu TOKIZAWA**
Takamasa YOKOTE ****, Jun KUSUI**** and Kazuo FUJII****

2024Al-3Fe-Ni alloy powders with nominal Ni contents of 0, 3, 5 and 10 mass% were produced by an air atomization technique, and consolidated to a full density by the cold isostatic pressing and hot extrusion at 723 K. The effect of Ni content on the improvement of mechanical properties of the extrudates has been investigated at temperatures from ambient temperature to 573 K, related with microstructure changes of the alloy powders and extrudates. By means of the X-ray diffraction for the powders, constituent phases of Al_3FeNi and Al_3Ni were identified in the specimens containing Ni higher than 3 mass% and 5 mass% respectively, while both phases of Al_3Fe and $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ were also identified for all alloys. The Al_3FeNi phase was found to be solidified as a very fine eutectic compound with the $\alpha\text{-Al}$. The amount of the eutectic microstructure was maximum in the powders with 5 mass%Ni. After extrusion at 723 K, the four alloys exhibited almost round shape intermetallic particles with diameters less than about 0.3 μm . The average particle size was minimum at 5 mass%Ni content at 573 K. The tensile strength of the extrudates increased linearly with Ni content at each testing temperature, although the extrudate with 10 mass%Ni addition showed extremely poor ductility at temperatures lower than 373 K. The tensile strength at high temperatures was discussed based on the attractive interaction between dislocations and dispersed particles.

Keywords: rapid solidification, 2024 Al-Fe-Ni alloy, high temperature strength, fine intermetallic particles, Al_3FeNi
(Received August 2, 1995)

1. 緒 言

近年、急冷凝固法を活用し、溶解鋳造材 (IM 材) では得られない優れた機械的特性を有するアルミニウム粉末成形合金の研究開発が進められ^{1)~3)}、一部すでに実用化されている。急冷凝固の効果を要約すると次の 2 項目に大別できる^{1)~3)}。①過飽和固溶体、準結晶やアモルファス相の作成等、原子オーダーでの組織制御および②初晶、共晶やセル組織の微細化等化合物粒子オーダーでの組織制御を可能とするものである。①の効果によって、強度特性に極めて優れた各種のアモルファスアルミニウム合金やナノ結晶粒子分散型アモルファスアルミニウム合金が開発されている^{1), 4), 5)}。ただ通常、Y, La, Ce 等の特殊な元素を必要とすること、またその固化成形時には急冷凝固で得られた固有の構造を保持するために困難性を伴うこと等の問題点があると考えられる。

一方、②の効果によって、Al-Si 系、Al-Fe 系、Al-Fe-Ni 系合金等で耐摩耗性や耐熱強度に優れた合金が多く研究開発されている^{2), 3)}。この場合、機械的性質の改善効果は①ほど大きくないが、IM 材より優れた機械的特性が得られること、また固化成形が比較的容易である等の実用的に優れた点も多い。

本実験では、急冷凝固の②の組織制御効果を利用し、自動車エンジン部品等への用途を想定して 473 K 程度までの温度範囲で強度特性に優れた合金の開発を目的とした。すなわち、強化因子として約 643 K まで熱的に安定とされる Al_3FeNi 化合物相を晶出し⁶⁾、T6 処理の可能性も期待できる 2024Al-Fe-Ni 系合金を対象とした。従来、この系の合金開発では、Al-Fe-Ni 系合金⁶⁾と同様に Al_3FeNi 相における構成原子比に基づき、Fe と Ni 量比は 1:1 とされている^{7), 8)}。しかし、2024 アルミニウム合金をベースとした場合、Cu, Mg 元素と Fe, Ni 元

* 軽金属学会第86回春期大会 (平成 6 年 5 月) で一部発表。

** 富山大学 (富山市)。Toyama University (Toyama-shi, Toyama)。

*** 富山大学大学院 (富山市)。Graduate School of Toyama University (Toyama-shi, Toyama)。

**** 東洋アルミニウム㈱ (八尾市)。Toyo Aluminum Co., Ltd. (Yao-shi, Osaka)。

素が化合物を形成することも考えられ、 Al_9FeNi 相を微細分散させるのに適切な合金の Fe/Ni 比を検討する必要がある。

そこで本実験では、2024Al-3 mass% Fe 合金を基本組成とし、それに対する 10 mass% までの Ni 元素の増大が粉末と押出材のマイクロ組織の微細化や押出材の機械的性質の向上に与える効果等を検討した。

2. 実験方法

本実験では 2024Al-3 mass% (以下%は mass%) Fe 合金をベースとし、それに Ni 元素を 0, 3, 5 および 10% 加えた 4 種類の合金の空気アトマイズ粉末を用いた。以後、これらを 3F0N, 3F3N, 3F5N および 3F10N 合金と呼ぶ。

Table 1 に合金粉末の化学組成を示した。粒径が 150 μm 以下の各合金粉末を冷間静水圧プレスし大気中で 723 K-1.8 ks 加熱保持後、幅 20 mm、肉厚 4 mm の板材に押出した。その際の押出比は 10 である。

これらの押出材から平行部長さ 22 mm、幅 5 mm の引張試験片を押出方向に切出し、インストロン型試験機を用いて室温、373, 473 および 573 K の各試験温度で 100 h 保持後引張試験を行い、0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$)、引張強さ (σ_B)、および伸び (E) を測定した。

粉末の組織は、樹脂埋めした各合金粉末をダイヤモンド研磨後ケラー氏液で腐食し走査型電子顕微鏡 (SEM; SUPERPROBE 733) による観察およびニッケルコーティングした後アトムシンニングで作成した薄膜の透過電子顕微鏡 (TEM; JEM-200 CX) による観察を行った。また、EDX と XRD によって合金粉末の金属間化合物相の同定を行った。

押出材の TEM 観察に際しては、メチルアルコールと硝酸の比が 2:1 の電解液を用い、ジェットポリッシングによって作成した薄膜を用いた。また、化合物粒子の画像解析には PIAS の画像処理装置 (LA-525) を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 粉末のマイクロ組織

押出材を作成する際粒径 150 μm 以下の粉末を用いたので、そのほぼ中間粉末粒径である 63~75 μm 範囲の粉

末の断面組織を SEM で観察し、Ni 元素添加量の増大がマイクロ組織変化に及ぼす影響を調べた。3F0N 粉末には、Fig. 1(a) に示したように、粉末全体に比較的粗い化合物相を含むデンドライト状組織が観察された。しかし、3F3N 合金ではセル組織に変化し、一部のセル内には微細な層状組織が認められた。Ni 添加量がさらに増大すると、粉末組織全体に占める層状組織の割合が多くなり、63~75 μm の粒径範囲の 3F5N 合金では、Fig. 1(b) に示したようにほぼ全面で層状組織が観察された。しかし、3F10N 合金粉末では、層状組織とともにデンドライト状の粗大な化合物が散在していた。すなわち、Ni 添加量約 5% 近くで微細な層状組織の割合が最も多くなることがわかった。

そこで、3F5N 合金粉末の微細な層状組織の TEM 組織およびその EDX 分析結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の TEM 組織には層状組織がコロニー状に認められ、EDX 分析結果によれば、層状を構成する暗いコントラストの化合物からは Al, Fe および Ni 元素、さらにわずかに Cu が検出された。また、明るいコントラストは $\alpha\text{-Al}$ であった。この結果と後で示す X 線回折結果とを

Fig. 1 Typical SEM photographs of sections of powders with diameters between 63 to 75 μm . (a) 3F0N alloy and (b) 3F5N alloy.

Table 1 Chemical composition of alloys (mass%)

Alloy	Cu	Mg	Fe	Ni	Si	Mn	Zn	Al
3F0N	4.31	1.22	3.01	0.01	0.55	0.59	Tr	bal.
3F3N	4.12	1.45	2.98	2.83	0.09	0.60	0.01	bal.
3F5N	3.98	1.37	2.96	4.81	0.04	0.52	0.02	bal.
3F10N	3.73	1.35	2.90	9.66	0.02	0.48	0.04	bal.

Fig. 2 TEM photograph and EDX analysis results for regions (1) and (2) in an 3F5N alloy powder.

合わせて考えると、この層状を構成する金属間化合物は Al_9Co_2 と同形のモノクリニック構造を有する Al_9FeNi 化合物であり⁹⁾、 $\alpha\text{-Al}$ と Al_9FeNi 化合物の共晶組織として晶出したと判定できる⁶⁾。

一般に粒径が微細な粉末ほど凝固速度が大きいため、同一化学組成の合金であっても、粉末粒径によって凝固組織が変化することが知られている。本実験で用いた4種類の合金粉末のミクロ組織に関しても粒径によって変化したが、粉末全体で見ても3F5N合金で層状組織（共晶）が最も多くなることは変わらなかった。その検討結果の詳細については次報で述べる。

つぎに、4種類の合金粉末組織を構成する金属間化合物相の同定のために、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末のX線回折実験を行った。その結果、3F5N合金粉末には $\alpha\text{-Al}$ 、 Al_9FeNi とともに Al_3Fe 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ および Al_3Ni 化合物相等の存在が認められ、合金粉末特有の複雑な構成を示した。Table 2に、FeやNi元素に関連した化合物相を他の3種類の合金粉末のX線回折結果と比較して示す。本実験で用いた4種類の合金粉末に共通して、 Al_3Fe と $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相が認められる。したがって、Fig. 1(a)の3F0N合金粉末で観察されたデンドライト組織を構成する化合物は、 Al_3Fe と $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相であると考えられる。一方、 Al_9FeNi 化合物は3%以上のNi添加で、また Al_3Ni 化合物は5%以上のNi添加で認められるようになった。

Table 2 Intermetallic compounds identified by X-ray diffraction analysis for four alloy powders

Alloy	Compound phases
3F0N	Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$
3F3N	Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_9FeNi
3F5N	Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_9FeNi , Al_3Ni
3F10N	Al_3Fe , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, Al_9FeNi , Al_3Ni

3.2 押出材のミクロ組織

粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いた4種類の合金押出材のTEM組織を観察した結果、一般的に、押出しによって化合物相は微細な楕円状または球状粒子に変化した。また、Ni元素添加によってその体積率が増加することおよび微細粒子で成長が抑制された亜結晶粒組織の存在することがわかった。Fig. 3(a)および(b)に、例として3F0Nと3F5N押出材のTEM組織を示すが、3F0Nに比較して3F5N押出材には微細な化合物粒子が多量に分散していることがわかる。また、3F5N合金ではFig. 3(b)に示したように、化合物粒子径がおおよそ $0.15\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ の微細領域（左上方）と $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の著しく微細な領域（右下方）が混在しており、粉末の凝固速度の差による組織不均一性の影響を反映している。このような傾向は、3F10N合金でも同様であるが、両領

Fig. 3 TEM photographs of the extrudates ($d_p \sim 150 \mu\text{m}$) of (a) 3F0N alloy and (b) 3F5N alloy.

域の粒子ともに 3F5N 合金より粗くなっていた。

次に、本実験では各試験温度で360 ks 焼きなまし後引張試験を実施した。そこで、Fig. 4 に573 K で360 ks 焼きなましした 3F5N 合金押出材の TEM 組織を示す。この条件での焼きなましによって、Fig. 3(b)に示した押しそのままと比較し化合物粒子が成長する傾向が認められる。このような傾向は他の合金でも同様であった。

そこで、化合物粒子が成長し比較的測定しやすい573 K で360 ks 保持後の4種類の各試験片について、Fig. 4 に示したような TEM 組織写真を5視野ずつ撮影し、画像処理によって化合物粒子の平均粒子半径($\bar{r}$)を求めFig. 5 に示した。その結果、 $\bar{r}$ の値は粉末で共晶組織が最も多かった3F5N 合金で最小値となった。Fig. 5 に示した傾向が他の低い温度でも同様と考えると、微細な化合物粒子を比較的多量に生じる5%程度のNi添加がミクロ組織的には適切と判定できる。

3.3 押出材の機械的性質

Fig. 6 に、2024Al-3Fe-Ni 合金押出材の機械的性質に及ぼすNi添加量の影響を示す。室温、373、473および573 K の4種類の試験温度で360 ks 保持後引張試験を実施し、0.2%耐力($\sigma_{0.2}$)、引張強さ(σ_B)、および伸び率を求めた。293 K では、3F0N 合金の、 $\sigma_{0.2}$ と σ_B はそれぞれ275 MPa と430 MPa で、伸びは約8.1%であった。

Fig. 4 TEM photograph of 3F5N alloy extrudate ($d_p \sim 150 \mu\text{m}$) annealed at 573 K for 360 ks.

Fig. 5 Change in average radius, $\bar{r}$, of dispersoids with Ni content estimated by image analysis method in the extrudates ($d_p \sim 150 \mu\text{m}$).

本合金では、2024アルミニウム合金をマトリックスとしているので、純アルミニウムをマトリックスとしたAl-3%Fe合金¹¹⁾で報告されている約137 MPa と約200 MPa に比較し $\sigma_{0.2}$ 、 σ_B ともに約2倍高い値となっている。Ni添加量が増すに従い強度は増大し、3F5N 合金では $\sigma_{0.2}$ と σ_B はそれぞれ約459.4 MPa と568.7 MPa に達したが、伸びは約3.1%に低下した。Ni元素を10%に増した3F10N 合金では、室温および373 K では脆性的であったため機械的性質の測定は困難であった。粉末のXRDの結果に基づけば、Ni添加量が5%を超えると Al_3Ni 相を晶出した。この傾向から推定すると3F5N 合金より3F10N 合金においてその体積率が増すと思われるが、 Al_3Ni 相は脆性の性質を示すことが知られている¹⁰⁾。3F10N 合金ではこの Al_3Ni 相を含め化合物粒子の体積率が著しく増加したことが上記の原因と考えられる。一方、試験温度が473 K 以上になると、4種類

Fig. 6 Effects of Ni content and testing temperature on mechanical properties of 2024Al-3Fe-Ni alloy extrudate. Specimens were annealed at each testing temperature for 360 ks before tensile tests.

の合金とも伸びが増大し、3F10N 合金でも延性を示すようになった。その結果、10%までの Ni 添加量の増大に伴い、 $\sigma_{0.2}$ と σ_B ともほぼ直線的に増加することがわかった。

そこで、各試験温度で、3F0N 合金に対する Ni 元素添加量の増大と、それに伴う $\sigma_{0.2}$ の増加割合の関係を Fig. 7 に示した。耐力の増加割合は、293 K と 373 K の低温度領域および 473 K と 573 K の高温領域とでは、それぞれ勾配の異なる 2 本の直線で整理でき、低温度側では高温側より大きな耐力の増加傾向を示した。Fig. 7 に示した結果から、3F0N 合金に対する Ni 添加量 (C_{Ni} (%)) と、それに伴う耐力の増加率 ($\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3F0N)$) の関係を実験式で表すと次のように整理できる。

$$\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3F0N) = 0.12C_{Ni} \quad (293 \text{ K} \sim 373 \text{ K})$$

$$\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3F0N) = 0.084C_{Ni} \quad (473 \text{ K} \sim 573 \text{ K})$$

次に、Fig. 8(a) および (b) に、373 K と 573 K で引張試験した 3F5N 試験片破断部近傍の TEM 組織をそれぞれ示す。373 K での破断後には、化合物粒子周囲に tangle した高密度の転位が観察され (Fig. 8(a))、オロ

Fig. 7 Relationships between $\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3F0N)$ and Ni content at each testing temperature. $\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3F0N)$ is the ratio of 0.2% yield strength of 3F0N alloy and increment by addition of Ni.

Fig. 8 TEM photographs of the 3F5N alloy specimens of tensile tested to fracture at (a) 373 K and (b) 573 K.

ワンタイプの粒子分散強化が起こったことを示している。一方、573 K では、化合物粒子は成長し、またそれらの周囲の転位密度は 373 K に比べ相当低い (Fig. 8(b))。さらに、母相/粒子界面で転位線のコントラストが観察されない個所が Fig. 8(b) に示したようにしばしば認められた。押出材に分散した化合物粒子のほとんどは、前述したように共晶およびデンドライト状に粉末凝固時に

晶出したものであり、母相と非整合な関係にある粒子と考えられる。拡散が起りやすい高温においては、このような非整合粒子と転位間に吸引力が作用し、転位は粒子界面に入って自己エネルギーを低下できることが指摘されている^{13)~15)}。変形中の転位は、理論的にはオロワン応力にはほぼ等しい、いわゆるボイド強化応力(σ_v)に打ち勝って転位はglideしなければならないため^{13)~15)}、結果として合金強化に寄与することになる。

Fig. 8(b)に示した結果は、本合金系の573 K付近の強化にはボイド強化応力が寄与をしているものと考えられるが、化合物粒子が成長したため、Ni添加量の増大による強化効率は低温度より低下した(Fig. 7)と考えられる。また、3F10N合金のように粗い化合物を多量に含有する場合、Al-Mn-Cr系合金におけるように²⁾化合物相の混合則による複合強化が影響することも考えられ、今後さらに詳細な検討が必要である。

4. 結 言

本実験で得られた結果を要約すると次のとおりである。

(1) 粉末のX線回折とSEMおよびTEMによる組織観察の結果によれば、Ni元素添加量の増加に伴い α -Alと Al_3FeNi 化合物で構成される微細共晶組織の割合が増し、63~75 μm 範囲の粉末粒径では5%のNi添加ではば全体が共晶組織となった。

(2) 573 Kで360 ks焼きなまし後の各合金押出材TEM組織の画像解析の結果によれば、化合物粒子寸法は共晶組織の最も多い5%Ni添加で最も微細となった。

(3) 押出材の強度は、5%まではNi元素添加量の増大に伴いすべての試験温度で増大した。しかし、10%添加では室温と373 Kで脆性的性質を示した。

(4) 3FON合金に対するNi添加量($C_{Ni}(\%)$)と、それに伴う耐力の増加率($\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3FON)$)の関係を実験

式で表すと次のように整理できた。

$$\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3FON) = 0.12C_{Ni} \quad (293\text{ K} \sim 373\text{ K})$$

$$\Delta\sigma_{0.2}/\sigma_{0.2}(3FON) = 0.084C_{Ni} \quad (473\text{ K} \sim 573\text{ K})$$

(5) 573 K付近での高温度では、ボイド強化応力が寄与していると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 井上明久, 増本 健: 軽金属, **40** (1990), 453.
- 2) 金子純一: 軽金属学会第40回シンポジウムテキスト“P/Mアルミニウム合金の最近の進歩”, (1992, 4), 1.
- 3) 大家正二郎, 宮木美光: 軽金属学会研究部会報告書 No. 28 “アルミニウム合金 P/M 材の組織と性質”, (1992, 9), 1.
- 4) 井上明久: 文献 2), 11.
- 5) K. Ohtera, A. Inoue, T. Terabayashi, H. Nagahama and T. Masumoto: Materials Trans., JIM, **33** (1992), 775.
- 6) M. K. Premkumar, A. Lawley and K. J. Koczak: Met. Trans., **32A** (1992), 3219.
- 7) 小林保夫, 与田道広, 鈴木義也: 軽金属, **38** (1988), 338.
- 8) 林 水根, 金子純一, 菅又 信: 軽金属, **41** (1991), 251.
- 9) L. F. Mondolfo: Aluminium Alloys: Structure & Properties, Butterworth, London, (1976), 483.
- 10) 柳沢 平, 矢野哲夫, 内田真人: 軽金属, **38** (1988), 811.
- 11) 渋江和久, 佐野秀男, 山内重徳: 軽金属, **37** (1987), 698.
- 12) R. L. Fullman: Trans. Met. Soc. AIME, **197** (1953), 447.
- 13) R. O. Scattergood and D. J. Bacon: Phil. Mag., **30** (1982), 1665.
- 14) 葉 英華, 中島栄治, 栗下裕明, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1246.
- 15) 葉 英華, 宮地正和, 中島栄治, 栗下裕明, 後藤正治, 吉永日出男: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1246.