Al-Fe 共晶合金の一方方向凝固組織と機械的性質*

中谷 義三**・大西 忠一**

Microstructures and mechanical properties of unidirectionally
solidified Al-Fe eutectic alloys*

UDC 669.715'12-176:539.4:539.24

Yoshizo NAKATANI** and Tadakazu OHNISHI**

Al-2.7 wt%Fe and Al-3.25 wt%Fe alloys were unidirectionally solidified where the temperature gradient G and solidification rate R were controlled and uncontrolled, respectively. The Al-2.7 wt%Fe alloy has three types of structures *i.e.* platelet eutectic, mixture of platelet and fibrous eutectics and flaky eutectic having primary α corresponding to G and R . The interphase spacing λ of FeAl_3 is: $R\lambda^2 = 5.8 \times 10^{-3}$ (cm^3/sec). The structure of the Al-3.25 wt%Fe alloy changes from Al- FeAl_6 eutectic cells including primary FeAl_3 with α halo to those including Al- FeAl_3 eutectic and finally to Al- FeAl_3 eutectic with primary FeAl_3 , corresponding to decrease in G , R and G/R . The spacing λ of regular rod-type FeAl_6 is expressed as $R\lambda^2 = 2.5 \times 10^{-10}$ (cm^3/sec). Transition from Al- FeAl_3 to Al- FeAl_6 eutectic occurs within a range of R from 2.6×10^{-2} to 4.6×10^{-2} cm/sec (G less than 9°C/cm). The Al- FeAl_3 alloy solidified at R from 1×10^{-3} to 2×10^{-3} cm/sec has maximum tensile strength. The micro-hardness of the Al- FeAl_6 eutectic increases with decrease in λ .

(Received May 3, 1978)

1. 緒 言

鉄は珪素と共に工業用純アルミニウムの主要不純元素として約 0.5% 以下含まれているが、凝固条件によつては平衡相 FeAl_3 、準安定相 FeAl_6 ¹⁾あるいは FeAl_m ²⁾の形態で晶出することが指摘されてきた。また、2元共晶合金では通常 Al-Si 系と同様に異常共晶として取り扱われてきたが、一方方向凝固試料では低凝固速度、高温度勾配において枝分れのない板状結晶が凝固方向に平行して $[\text{010}]\text{Al}_3\text{Fe}/[\text{100}]\text{Al}$ //成長方向) 成長するといわれている^{3), 4)}。さらに中程度の凝固速度では枝分れした板状晶が発達し、これらはいずれも不規則共晶組織を示すと説明されている。また凝固速度がさらに大きくなると成長方向に垂直な断面上での板状晶のアスペクト比が次第に減少し、ついにはロッド・タイプの Al- FeAl_6 規則共晶となることも認められている⁵⁾。

これらの変化は他の 2元アルミニウム共晶合金には見られない特徴的なものであつて、組織形態観察上興味あるばかりでなく、それらを支配する因子を知ることは実

用上きわめて大切であると思われる。

以上のような観点から、以下に示したような制御および無制御一方方向凝固した Al-Fe 共晶合金の組織観察結果と 2, 3 の機械的性質について報告する。

2. 実験試料と方法

平衡状態図における Al-Fe 合金の共晶点は **Fig. 1** に示すように 1.7 wt%Fe, 655°C とされているが不平衡凝固では図中影付けしたカップルト・ゾーンで示されるごとく Fe% の高い組成域に移行することが Scheil⁶⁾ らによつて示されている。それで本実験でも実験範囲の凝固条件に適合した共晶組成を予備実験テストによつて確かめ、制御一方方向凝固に対しては、ほぼ 2.7 wt%Fe, 無制御一方方向凝固で約 3.25 wt%Fe の試料が組織観察に適當であることがわかつた。これらの試料は 99.99%Al と 99.9%の電解鉄を配合してそれぞれ約 1 kg の鋳塊を準備した。制御一方方向凝固にはサーマル・パルプ法を用いたが、その詳細はすでに報告した⁷⁾ので省略する。しかしこの方法では用いた装置の関係上、凝固速度あるいは温

* 軽金属学会第49回 (50-11) 秋期大会にて発表した。

** 大阪府立大学工学部 (堺市)。Faculty of Engineering, University of Osaka Prefecture (Sakai).

Fig. 1 Coupled region for eutectic growth in Al-Fe phase diagram⁹⁾.

Fig. 2 Mold arrangement for naturally unidirectional solidification (G and R are uncontrollable).

度勾配に上限があるので、さらに大きな凝固速度を得るために無制御一方凝固を併用した。これは Fig. 2 に示したごとく水冷銅ブロックを一端に付設した断熱ソライト鋳型に 800°C から試料を鋳造し、チル端から一方凝固するという通常の方法で、各位置に挿入した CA 熱電対の示す冷却曲線から凝固条件を評価した。したがって凝固速度、温度勾配は共にチル端からの距離に伴って変化し、試料全体にわたって一定に保つことができない。このような意味でこの方法を無制御一方凝固と呼ぶことにした。したがってまた、この場合の組織観察は

各熱電対位置での断面上で行なつた。

3. 実験結果と考察

3.1 制御一方凝固試料の組織観察

制御一方凝固によって得られた試料の凝固速度 R は約 $2.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ cm/sec, 温度勾配 G は約 $1.8 \sim 20^\circ\text{C}/\text{cm}$ の範囲であつた。これらの試料の横断面上の代表的なマイクロ組織を凝固速度の小さいものから順に示すと Photo 1 のようになる。(a) は板状の FeAl_3 相であり、凝固速度が小さく温度勾配が大きいほど枝分れが少なく、成長方向の整列度がよくなるといわれているが^{8), 4)}、本実験のような低い温度勾配範囲では縦断面組織でも特に顕著な差異が認められなかつた。(b) は不規則に配列した繊維状晶の集団とそれを取り囲む板状晶から成り立っている。凝固速度がさらに大きくなると、(c) のように板状晶域が減少して繊維状晶集団の領域が次第に増加する。(d) は凝固速度が一層増加した領域で観察された組織であるが、1 次晶 α の晶出が顕著となり、共晶中の FeAl_3 相はアスペクト比の小さい片状晶となつて現われる。凝固速度の増加に伴うこのような組織変化は観察されているが⁷⁾、詳細な説明はない。Photo 2 (a), (b), (c) はこれらの各試料横断面上を沃化カリ・アルコール溶液中で電解腐食し、走査電子顕微鏡で観察した結果を示す。(a) は板状晶断面、(b) は混合組織の繊維状領域を示

Photo 1 1 Micrographs of transverse sections of Al- FeAl_3 eutectic alloy.

- (a) Platlet eutectic,
 $G = 13.1^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R = 2.55 \times 10^{-4}$ cm/sec
- (b) Mixed structure of platlet and fibrous eutectic,
 $G = 14.3^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R = 1.8 \times 10^{-3}$ cm/sec
- (c) Same as (b),
 $G = 9.8^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R = 1.9 \times 10^{-3}$ cm/sec
- (d) Mixed structure of primary α and flaky eutectic,
 $G = 3.3^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R = 9.3 \times 10^{-3}$ cm/sec

Photo 2 Scanning electron micrographs of transverse sections of Al-FeAl₃ eutectic alloy.

- (a) Platlet eutectic,
 $G = 13.1^{\circ}\text{C/cm}$, $R = 2.55 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$
- (b) Fibrous eutectic,
 $G = 14.3^{\circ}\text{C/cm}$, $R = 1.8 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$
- (c) Mixed structure of primary α and flaky eutectic,
 $G = 3.3^{\circ}\text{C/cm}$, $R = 9.3 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$

すが、ミクロ組織でロッド状と観察された FeAl₃ 相は幅の狭いリボン状形態であることがわかる。また (c) は初晶 α 周辺の片状晶を示すがその形態は複雑である。

以上のような3つの組織形態を凝固条件としての温度勾配 G と、凝固速度 R の座標上に組織別プロットした結果を **Fig. 3** に示す。観察試料数が少ないが、ほぼ図中に示した実線によって各領域が分割されると思われる。すなわち、 G/R 比の大きい領域では板状晶が安定に成長するが、 G/R 比が小さくなると成長界面が不安定となり、ファセットタイプの FeAl₃ 相は成長を助長するために局所的に枝分れを起して繊維状を呈し、その領域が次第に

Fig. 3 Transition of growth morphology with variation of solidification conditions in Al-FeAl₃ eutectic alloy.

全域に広がっていくことになる。この組織への変移条件 ($G/R \approx 70 \text{ sec}^{\circ}\text{C/cm}^2$) が単相 Al-Fe 合金のセルラーデンドライト成長に近い値をとることから、共晶相のセルラーデンドライト成長開始に伴って表われた組織と予想され、Rohatgi⁸⁾ や Chell⁹⁾ によつて観察されたように、繊維状共晶のデンドライト主軸とその枝間で、比較的緩やかに凝固した板状共晶の2重構造を示すと解釈される。 G/R 比がさらに減少すると1次晶 α が発生するようになるが、この場合 α 相の成長に伴う融解潜熱放出の影響を受けて共晶凝固時の速度はむしろ緩和され、FeAl₃ 相は繊維状晶と板状晶の中間に相当するような片状形態を表わすと考えられる。このことは、たとえばほぼ同じ凝固条件で成長させた 2.7 wt% および 3.2 wt% Fe 合金の組織を比較することによつて推測することができ、初晶 α を含む前者は片状共晶を示すのに対し、初晶を含まない後者では不規則な繊維状共晶である。

Fig. 4 は Smith ら¹⁰⁾ によつて提唱されたランダム・ライン・インターセプション法によつて測定した FeAl₃ 相の相間隔を凝固速度に対してプロットした結果を示す。凝固速度の大きい数点は α 初晶晶出領域に相当し、これらの点を除外するとほぼ図のような直線関係が成立する。Tiller¹¹⁾, Jackson¹²⁾ らの解析にしたがうとこの関係はほぼ

$$\lambda^2 R \approx 5.8 \times 10^{-9} \text{ (cm}^3/\text{sec.)}$$

となることがわかった。

Fig. 4 Relationships between the interphase spacing λ and the rate of solidification R in Al-FeAl₃ eutectic alloy.

3.2 無制御一方向凝固試料の組織観察

2 で述べたような方法で無制御一方向凝固した場合、冷却端からの半無限長円柱を仮定すると、各凝固高さ X と時間 t の関係は $X = 2\lambda\sqrt{k_s t}$ で与えられるから、凝固速度 R は

$$R = \frac{dX}{dt} = \lambda k_s^{1/2} t^{-1/2} = \frac{2\lambda^2 k_s}{X}$$

で表わせる。また液相内温度分布 T_l から、凝固界面における液相内の温度勾配 G は

$$G = \left(\frac{dT_l}{dx} \right)_{x=X} = \frac{2(k_s/k_l)^{1/2} \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot \exp[-(k_s/k_l)\lambda^2]}{\sqrt{\pi} \cdot X \cdot \operatorname{erfc}[\lambda(k_s/k_l)^{1/2}]}$$

となる。したがってまた、その比 G/R は

$$G/R = \frac{\Delta T \exp[-(k_s/k_l)\lambda^2]}{\sqrt{\pi} \cdot \lambda(k_s/k_l)^{1/2} \operatorname{erfc}[\lambda(k_s/k_l)^{1/2}]}$$

で与えられる。

ここで、 k_s , k_l : 融点における固相、液相の熱伝導度、

ΔT : 過熱度 λ : 凝固速度パラメーター

である。以上のような解析にしたがうと R , G ともに、凝固高さ X の増加に伴って減少し、 G/R は X に無関係となる。しかし現実には半無限長でないため、過熱度 ΔT は一定として取り扱うことができず、時間ひいては、凝固高さ X の増加と共に減少する。したがって、 R は X の増加につれて、 G は ΔT の減少と X の増加の相乗効果によつて、そしてまた G/R 比は X の増加に伴う ΔT の減少に対応していずれも減少することがわかる。

Fig. 5 は冷却端からの各位置に挿入した熱電対の冷却曲線から実測した R , G および G/R 比の X に伴う変化を示し、定性的には上述した傾向に準じ、 X の増加に伴って各パラメーターが減少することがわかる。測定された凝固速度は $2 \times 10^{-1} \sim 2.6 \times 10^{-2}$ cm/sec., 温度勾配は 110°C/cm 以下の範囲であつた。これらの測定範囲内において観察した組織の代表例を **Photo 3** に示す。(a)

Fig. 5 Changes of solidification rate R , temperature gradient G and G/R ratio with distance from the chill face.

Photo 3 Micrographs of transverse sections of Al-Fe eutectic alloy solidified unidirectionally under uncontrolled G and R .

- (a) Primary FeAl₃ with α halo and Al-FeAl₃ eutectic cell,
 $G = 43^\circ\text{C/cm}$, $R = 1.06 \times 10^{-1}$ cm/sec
- (b) Same as (a),
 $G = 110^\circ\text{C/cm}$, $R = 2.0 \times 10^{-1}$ cm/sec
- (c) Rod-type morphology of regular Al-FeAl₃ eutectic,
 $G = 3^\circ\text{C/cm}$, $R = 3.2 \times 10^{-4}$ cm/sec
- (d) Mixed structure of primary FeAl₃ with α halo, Al-FeAl₃ eutectic and Al-FeAl₃ eutectic,
 $G = -$, $R = 2.6 \times 10^{-2}$ cm/sec

は凝固高さ 15 mm (この位置での凝固速度 R は約 1.06×10^{-1} cm/sec. 温度勾配 G はほぼ 43°C/cm) の断面上

における共晶セル組織である。凝固高さ 30 mm ($R \div 6.4 \times 10^{-2}$ cm/sec, $G \div 20^\circ\text{C}/\text{cm}$) までの断面はほとんどこの共晶セル組織からなり、ところどころに $\alpha\text{-Al}$ に囲まれた 1 次晶 FeAl_3 相が観察されるが、不規則 Al-FeAl_3 共晶は認められなかった。セル形状は方形であるが、 G/R 比の大きいチル面に近づくにつれて (b) のような長形セルとなる。この傾向は高純金属のセル形成に類似し、したがってまた、さらに大きい G/R 条件を設定することによってセルの存在しない界面組織も期待されるが、成長条件から推測して技術的にはかなり困難であろう。セル境界内は (c) に示すように超顕微鏡的なロッド状規則共晶から成り立ち、X線回折および腐食特性からこれらは Al-FeAl_3 規則共晶であることが確かめられた。凝固高さ 45 mm の断面上では $\alpha\text{-Al}$ を伴った FeAl_3 1 次品の晶出が増加するとともに不規則 Al-FeAl_3 共晶も晶出し始め、60 mm 高さになるとこれらの相対量が益々増加し、 FeAl_3 1 次晶と $\alpha\text{-Al}$ 、 Al-FeAl_3 共晶および Al-FeAl_3 共晶の混在した複雑な組織を示す。しかし観察した最大高さ 75 mm でも (d) に示すごとく、なお僅かに Al-FeAl_3 共晶が残存していた。Photo 4 は規則共晶セル断面を沃化カリアルコール溶液で電解腐食し、走査電子顕微鏡で観察した結果を示す。(a) ではマトリックス α の除去された無数の FeAl_3 繊維が束状となって表われ、腐食の浅い部分をさらに拡大した (b) ではロッド状 FeAl_3 相の規則正しい配列が認められる。Fig. 6 は測定

Photo 4 Scanning electron micrographs of transverse sections of Al-FeAl_3 eutectic alloy.

$G = 43^\circ\text{C}/\text{cm}$, $R = 1.06 \times 10^{-1}$ cm/sec

Fig. 6 Relationship between interphase spacing λ and solidification rate R in Al-FeAl_3 eutectic alloy.

したこれらのロッド間隔を凝固速度に対してプロットした結果を示し、直線関係から

$$\lambda^2 R \div 2.5 \times 10^{-10} \text{ (cm}^3/\text{sec.)}$$

となることがわかった。

3.3 安定共晶から準安定共晶への変移

安定共晶の FeAl_3 相から変移して準安定共晶の FeAl_3 相が成長するための条件については多数の報告があり、冷却速度が $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上¹³⁾、 $150^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上³⁾、あるいは $60 \sim 600^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲³⁾ などといわれている。また一方凝固では $200 \sim 50^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配に対してそれぞれ $6 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ cm/sec. 以上の凝固速度³⁾で、あるいは 200°C の温度勾配で 1×10^{-2} cm/sec. 以上の速度で準安定共晶が成長するとされている¹⁴⁾。本実験のような不連続な 2 つの実験からは明らかな結論を得られないが、たとえば無制御一方凝固試料の最高凝固高さ 75 mm 位置でもなお若干の準安定共晶が残存し、この位置の冷却曲線から求めた冷却速度は約 $120^\circ\text{C}/\text{min}$ であつた。また凝固速度は約 2.6×10^{-2} cm/sec.、温度勾配は測定できなかったが、おそらく無視し得る程度に小さく、このような小さな温度勾配下では Adams³⁾ の結果を参照すると約 2.0×10^{-2} cm/sec 以上の凝固速度で準安定共晶が成長すると評価されるので、定性的には従来の観察結果とほぼ一致するように思われる。他方、安定共晶はまた凝固高さ、45 mm (この位置の凝固速度 4.6×10^{-2} cm/sec.、温度勾配 $\sim 9^\circ\text{C}/\text{cm}$) 以上の位置に共存するので、このような無制御一方凝固における両共晶の変移条件は、凝固速度 $2.6 \times 10^{-2} \sim 4.6 \times 10^{-2}$ cm/sec (温度勾配 $9^\circ\text{C}/\text{cm} >$) の範囲にわたっていることがわかる。

3.4 機械的性質について

制御一方凝固した Al-FeAl_3 共晶合金の試料は全体にわたってほぼ均一な凝固条件と組織を示すので引張試験を行なつたが、無制御一方凝固した Al-FeAl_3 共晶では各断面上のマイクロ硬度測定によって組織との関係を

Fig. 7 Plots of ultimate tensile strengths σ_B , 0.2% proof strengths $\sigma_{0.2}$ and elongation δ as a function of solidification rates R in Al-FeAl₃ eutectic alloy.

Fig. 8 Relationship between interphase spacing and micro-vickers hardness in Al-FeAl₃ eutectic alloy.

検討した。Fig. 7 は引張試験した試料の引張強さ、0.2%耐力および伸びを凝固速度に対してプロットしたもので、引張強さ、耐力ともに $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ cm/sec の凝固速度間で最大となるような傾向を示す。このような傾向はすでに報告された結果^{7), 15)}と一致し、ほぼ繊維状配列を示す状態で最大となり、それ以上の速度では成長方向の乱れや初晶 α の晶出によってむしろ強度が低下すると説明される。しかし強化の程度はきわめて低く複合

材料としての価値が乏しい。Fig. 8 は Al-FeAl₃ 共晶のマイクロ硬度を相間隔に対してプロットした結果を示し、硬度は相間隔 λ の減少に伴ってほぼ直線的に増加する。引張強度については現在検討中であるが、この系では Al-NiAl₃ 共晶に類似して規則配列した微細な繊維状 FeAl₃ 相が成長するので複合強化材料として期待される。それらの結果は後で報告する。

4. 結 論

制御および無制御一方凝固した Al-2.7 wt%, 3.25 wt% Fe 共晶合金の組織観察から次のような結果を得た。

1) 制御一方凝固した Al-FeAl₃ 共晶の横断面組織は不規則共晶であり、凝固条件 G/R 比の減少に伴って板状共晶領域から板状共晶と繊維状共晶の混合領域へ、そしてさらに初晶 α と片状共晶領域に変化した。

2) FeAl₃ 相の相間隔 λ は、初晶 α の晶出領域を除外すると、凝固速度 R の平方根の逆数に比例して増加し、この関係はほぼ $R\lambda^2 \div 5.8 \times 10^{-9}$ (cm³/sec.) で表わされた。

3) 無制御一方凝固した試料では凝固高さの増加に伴う G, R および G/R 比の減少につれて α -Al を伴った 1 次晶 FeAl₃ 相と Al-FeAl₃ 共晶セル、これに Al-FeAl₃ 共晶の加わった混合組織、そして最終的には FeAl₃ 1 次晶を含む Al-FeAl₃ 共晶組織へと変化する。Al-FeAl₃ 共晶はロッド状の規則共晶であり、相間隔 λ と凝固速度 R との間には、 $R\lambda^2 \div 2.5 \times 10^{-10}$ (cm³/sec) なる関係が見出された。

4) 無制御一方凝固試料の組織観察から、平衡 Al-FeAl₃ 共晶から準安定 Al-FeAl₃ 共晶へ変移する条件は、凝固速度 $2.6 \times 10^{-2} \sim 4.6 \times 10^{-2}$ cm/sec (温度勾配 $9^\circ\text{C}/\text{cm} >$) の範囲にあることが推測された。

5) 制御一方凝固した Al-FeAl₃ 共晶の引張強度は、凝固速度が $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ cm/sec の範囲で最大となり、無制御一方凝固した Al-FeAl₃ 共晶のマイクロ硬度は相間隔 λ の減少に伴ってほぼ直線的に増加した。

終わりに本研究実施に当たり、終始熱心に研究された島田敏則、岡田力、上西繁の諸君に謝意を表する。

参考文献

- 1) E. H. Hollingsworth, G. R. Frank and R. E. Willett: *Trans. Met. Soc. of AIME*, **224** (1962), 188.
- 2) 三木, 小菅, 長浜: 軽金属, **25** (1975), 1.
- 3) C. McL. Adam and L. M. Hogan: *J. Aust. Inst. of Metals*, **17** (1972), 81.
- 4) C. McL. Adam and L. M. Hogan: *Acta Met.*, **23** (1975), 345.

- 5) E. Scheil and Y. Masuda: *Aluminum*, **31**(1955), 51.
- 6) 中谷, 大西: 軽金属, **25** (1975), 259.
- 7) 丸山, 柳沢: 総合鋳物センター, 研究調査報告 **188** (1974), 2.
- 8) P. K. Rohatgi and C. M. Adams: *Trans. Met. Soc. of AIME*, **245** (1969), 1609.
- 9) M. F. Chell and H. W. Kerr: *Met. Trans.*, **8A** (1977), 520.
- 10) C. S. Smith and L. Guttman: *J. Metals*, **3** (1953), 81.
- 11) W. A. Tiller: "Liquid Metals and Solidification," ASM, Cleaveland (1958), 289.
- 12) K. A. Jackson and J. D. Hunt: *Trans. Met. Soc. of AIME*, **236** (1966), 1129.
- 13) L. Bäckerud: *Jernkont. Ann.*, **152** (1968), 109.
- 14) R. Hughes and H. Jones: *J. Met. Sci.*, **11** (1976), 1781.
- 15) 西, 加藤, 土井: 軽金属, **24** (1974), 106.