Al-0.5%Fe 合金に生じる Al_6Fe 相の相変化に及ぼす冷間加工の影響

鈴木 寿*・菅野 幹宏*・田辺 英男*

Effects of cold rolling on the phase change of Al_6Fe to Al_3Fe in an Al-0.5%Fe alloy

UDC: 669. 715'12:669. 785. 3:621. 771

Hisashi SUZUKI, Motohiro KANNO and Hideo TANABE

The phase change of metastable Al_6Fe to stable Al_3Fe phase in an Al-0.5%Fe alloy affected by cold rolling was studied in detail by means of optical and transmission electron microscopies etc. The alloys as-cast and cold-rolled were isothermally annealed at 500 to 600°C for short times mainly up to 30 sec. Working accelerates the phase change. The reason is attributed to the facts that: The Al_6Fe rod is divided into several parts, the number of which increases with the rolling reduction; The Al_3Fe phase nucleates during annealing at the front of divided rod. The total number of Al_3Fe nuclei increases in the cold-rolled alloy than in the usual as-cast alloy.

(Received May 25, 1979)

1. 緒 言

Al-Fe 合金に生じる準安定相 (Al_6Fe , Al_mFe) → 安定相 (Al_3Fe) の相変化を調べた著者らの結果^{1),2)}によると、準安定相の相変化は Al_3Fe の核発生位置、核発生数、 Al_6Fe の形態、Fe 原子の拡散速度などにより影響されることがほぼ明らかになり、それと共に相変化は Si 添加によつて加速され、Mg 添加によつて著しく遅れることなども明らかになった。ところで上記の研究過程で、冷間または熱間加工は相変化を加速するという事実が示され、この事実は小菅らの報告³⁾ともよく一致した。

Si 添加にせよ、加工にせよ相変化が速かになれば、縦の木組織は消滅しやすくなるわけであり、工業的に極めて意義のあることである。しかし、現在その機構は、前者についてはほぼ明確になっている²⁾が、後者については不明のままである。よつてここでは、加工によつて相変化が促進する機構を冷間加工の場合につき、主として、共晶組織の変化に注目して検討した。

2. 試料および実験方法

99.99% Al 地金と Al-9% Fe 母合金とを用い、金型鑄造により Al_6Fe 相を含む Al-0.5% Fe 二元合金を溶製し、次に30および60%の冷間圧延をほどこし、非加工材

(鑄造材)の他に二種の加工材を試料として用いた(厚さはそれぞれ10, 7, 4 mm)。

次にこれら三種の試料を500~600°Cで所定時間焼鈍し、焼鈍に伴う組織変化を調べた。結果的に長時間焼鈍では組織変化を詳しく捉えることができなかったもので、焼鈍時間を約30 min 以下、とくに30 sec 以下の短時間とした場合の焼鈍組織を詳しく調べた。組織観察には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡などを用い、圧延試料の場合は表面層の影響を除くため、表面から約1 mm 以上深部の組織を検討した。

3. 実験結果

まず上記三種類の試料を600°Cで焼鈍し、光顕およびX線回折などによりそれぞれの場合の相変化終了時間を調べ、Table 1 をえた。これより非加工材の相変化は約12~13 hr で終了するのに対し、例えば60%加工の場合

Table 1 Effects of cold reduction on the time required for phase change of Al_6Fe to Al_3Fe . Specimens were annealed at 600°C.

Cold reduction (%)	0	30	60
Time (hr)	12~13	10~11	8~9

* 東京大学工学部 (東京都)。Faculty of Engineering, University of Tokyo (Tokyo).

Photo 1 Transmission electron micrographs showing structural change at interface between primary crystal and eutectic region consisting of Al_3Fe . Specimens were annealed at 600°C for 30 min. (a)—as-cast, (b)—cast and coldrolled.

Photo 2 Scanning electron micrographs showing the change of eutectic structure during annealing at 600°C for 30 min. (a), (b) and (c), cold-rolled 0, 30, and 60% respectively.

は8～9 hrで終了し、既述の通り、加工により相変化が速まることが明らかである。

そこでこの原因を調べるために、まず60%加工材について Al_3Fe の形成または Al_3Fe の消滅過程を組織観察により追求した。既報¹⁾で述べたように、非加工材の場合は焼鈍によつて共晶領域と初晶 $\alpha\text{-Al}$ の境界上に Al_3Fe が優先的に形成されたが、この点は30 min 焼鈍の場合について **Photo 1** に示すように、加工材の場合も同様であつた。それゆえ、加工材を焼鈍した時の組織変化の特徴は共晶内部の変化にあると思われたので、以下共晶内部の組織変化を短時間焼鈍により調べた。

Photo 2 には各加工度（0，30，60%加工度）の試料を 600°C で30 min 焼鈍した時の共晶内部の組織変化を走査電顕で調べた結果を示した。これより加工すると、 Al_3Fe ロッドが分断され、その度合は加工度が大きいほど大きくなること、それら組織の焼鈍による変化は加工度が大きい場合ほど速かとなつて Al_3Fe ロッドの球状化も速かになることなどがわかる。

そこで、次にこのような組織変化を透過電子顕微鏡を用いてさらに検討した。**Photo 3** には、60%加工材を 600°C で30 sec 以下の短時間焼鈍した時の組織変化例を示した。加工状態の組織(a)をみると、photo 2 に関連し

Photo 3 Transmission electron micrographs showing the change of eutectic structure during annealing at 600°C for 0 to 30 sec. Cold-rolled 60%.

Photo 4 Transmission electron micrographs of the specimen cold-rolled 60% and subsequently annealed at 500°C for 1 sec. Pores are seen with white contrasts between divided Al_6Fe rods. (a)—low magnification; (b)—high magnification.

て述べた Al_6Fe ロッドの分断箇所が、この場合は白いコントラスト (矢印) をもって観察されている。すなわち、この部分は空隙であるとしてよい。600°C で 1 sec 焼鈍の組織 (b) では、各 Al_6Fe ロッドがやや球状化しつつあり、それと共に矢印で示したような小さな半球状粒子が Al_6Fe の端部に認められる。600°C で 5 sec 焼鈍の組織 (c) では、今述べた半球状粒子が成長しており、この粒子は制限視野回折の結果 Al_6Fe であることがわかった。600°C で 30 sec 焼鈍の組織 (d) では、 Al_6Fe の球状化がさらに進み、 Al_6Fe の成長もみられ、 Al_6Fe の周りの Al_6Fe が消滅しているのがわかる。なお、上記の空隙は焼鈍時間約 5 ~ 10 sec の時点で全く見られなくなり、その消滅速度の極めて速いこともわかった。

そこで、次に共晶領域内での Al_6Fe の発生場所を明らかにする目的で、より低温の 500°C で短時間焼鈍し組織変化を追求した。**Photo 4** には 60% 加工材を 500°C で 1 sec 焼鈍した時の組織を低倍率 (a) および高倍率 (b) で示した。まず、低倍率の (a) をみると、 Al_6Fe ロッド間に形成された空隙が、この焼鈍により若干形状を変えてきている。この代表例は高倍率の (b) の通りであり、大抵の場合空隙は Al_6Fe の分断面に付着する形で形状を変化させている。

Photo 5 には、500°C で 3 sec 焼鈍の場合について、各種の Al_6Fe 分断領域での組織変化を示した。(a) はまだ空隙が Al_6Fe 分断面に付着している場合の例であるが、矢印で示されるように、この空隙に面した Al_6Fe ロッ

Photo 5 Examples of transmission electron micrographs of the specimen cold-rolled 60% and subsequently annealed at 500°C for 3 sec. Note that Al_3Fe precipitate forms at the front-interface of divided Al_6Fe rod as shown by the arrows.

Photo 6 Examples of electron micrographs of the specimen cold-rolled 60% and annealed at 500°C for 30 sec.

ド上に小粒子を生じているのが明らかである。この小粒子は既述の電子線回折の結果によれば、 Al_3Fe 粒子としてよいと思われる。(b)は空隙が、分断された Al_6Fe ロッド間のほぼ中央部に遊離して存在（球状化している）している場合の例であるが、この場合も(a)と同様 Al_3Fe ロッドの分断面上に Al_3Fe が形成されている。(c)および(d)は分断されたロッド間の距離がかなり小さい場合の例であるが、この場合の空隙の消滅速度は距離が大きい場合(a), (b)よりもやや速くなるように見受けられた。しかし、この場合といえども、 Al_6Fe の分断面上に Al_3Fe が形成されることは前と同様であつた。

Photo 6 は500°Cで30 sec 焼鈍した時の組織変化例である。 Al_6Fe 分断面上に生じる Al_3Fe はかなり成長し、大きな半球状または塊状を呈している。そして、このよ

うな組織は、600°Cで1 sec 焼鈍の組織(photo 3 (b)) とよく似ており、500°Cの組織変化と600°Cのそれとは本質的に同様であることを示している。なおここで、 Al_3Fe は一般に二つの分断面の片側にのみ形成され、両側に形成される(b)のような場合は極めて稀であつた。なお付記すれば、500°C焼鈍における空隙の消滅時間は、ロッド間距離が大きい場合も小さい場合も約50~60 sec 程度であつた。

Photo 7 には、加工度30%の試料を同じく500°Cで焼鈍した時の組織変化例を念のために示した。この場合も60%加工の場合と同様、加工により Al_6Fe ロッドが分断され、(a)のようにその間に空隙を生じるが、空隙の寸法および分布密度は60%加工の場合よりも小さくなっている。これは当然のことである。さて加工組織を焼鈍す

Photo 7 Electron micrographs of the specimen cold-rolled 30% and subsequently annealed at 500 °C for indicated times.

ると、(b)において矢印で示すように、この場合も Al_3Fe がロッドの分断面上に形成されている。しかし、 Al_6Fe の分断箇所が60%加工の場合よりも少なくなるために、共晶領域での全体の Al_3Fe 粒子の発生数は減少した。これは Al_6Fe の焼鈍による消滅時間が、加工度が大きい場合ほど速くなるとした既述の結果とよく対応する。

4. 考 察

以上の実験結果をまとめると、① $\text{Al}_6\text{Fe} \rightarrow \text{Al}_3\text{Fe}$ の相変化は加工度が大きい場合ほど短時間で終了する。②加工すると Al_6Fe ロッドが分断され、その部分に空隙を生じ、その大きさや分布は加工度が大きくなるほど大となるが、それら空隙は 500~600 °C の焼鈍で速かに消滅する。③焼鈍により Al_6Fe ロッドの分断面上に Al_3Fe 粒子を生じる。そして、その発生数は加工度が大きい場合ほど大となり、その成長と共に Al_6Fe が消滅する。④共晶領域/初晶 α の境界上にも焼鈍の初期に Al_3Fe を生じるが、その発生数は共晶領域内におけるよりもかなり少ないなどが主な結果である。要するに、加工により相変化が加速されるのは、②、③の現象に基づいているので、以下に主としてこれらの現象について考察する。

まず、②の現象は Al_6Fe 自体が脆性的であるために圧延過程でそれが破壊され、圧延方向にそれが引き伸ば

されたことによるとしてよい。この時、加工によりマトリックス中またロッド中に種々の欠陥が導入されるとか、ロッドの分断によつて生じた空隙が焼鈍により形状を変化させながら速かに消滅することなどは当然のことである。500~600 °C の焼鈍において空隙が速かに消滅することの定量的取扱いは、文末に掲げる付記に示す通りである。空隙がその消滅過程で、 Al_6Fe ロッドの分断面に付着したり、ロッド間に孤立したりする理由はいくつかあるが、これは恐らく空隙の界面エネルギーの関係でそのようになったのであろう。空隙が非常に長い場合は、付着空隙と孤立空隙が同時にできるのが普通であった。

次に③の現象を考える。 Al_3Fe 粒子が Al_6Fe ロッドの側面上に生じることがほとんどなく、大抵の場合ロッドの分断面上に生じた理由は、一般的にいって、空隙がロッド分断面に接している焼鈍のごく初期に、分断面上に Al_3Fe 核が生じたことによると思われる。この場合、 Al_3Fe はいわゆる表面上核生成をしたことになる。これは通常安定相の析出が、粒内や粒界などに先立つて試料表面で優先的に生じることとよく対応する。それゆえこのようにして Al_3Fe が分断面上に核発生すると、その後は空隙の消滅に伴って原子空孔濃度が平衡値よりも上昇することにより、Fe 原子の拡散が助長され、 Al_3Fe 核

が分断面上で成長したと考えられた。この場合、500～600℃の焼鈍では、加工転位は焼鈍の初期に速かに消滅するので、Fe 原子の移動に対してそれはほとんど寄与しないと思われた。以上の議論では、 Al_3Fe が分断面の片側にだけ生じる理由が明らかでないが、その原因は目下わからない。

以上のことから、加工度の増加と共に Al_3Fe の消滅時間が短くなるのは、加工度と共に Al_3Fe 核の発生数が増加すること、およびこのときの空隙の発生数の増加に起因して Fe 原子の拡散が促進されることによる。

実験結果によると、ごくまれではあつたが Al_6Fe ロッドの側面上やマトリクス内にも Al_3Fe が生じる例がないでもなかつた。後者は主として加工転位の回復過程で生じたサブ・バウンダリ上への不均一析出によると思われた。しかし、このようにして生じた Al_3Fe の数は、共晶領域/初晶 α の界面に生じる Al_3Fe の数と同様、共晶領域内に生じる Al_3Fe の数に比べると極めて少なく、したがってそれらは Al_6Fe の消滅には支配的役割を果さないはずである。

以上の結果により、縦の木組織の消滅を容易にするには、Si 添加のような場合を除けば、鋳塊表面になるべく強度の冷間加工（スキンプス、ショット・ピーニングなどを含む）を加え、 Al_6Fe ロッドを効果的に分断させた後、高温焼鈍することの有効であることが示唆された。

5. 結 論

$\text{Al}-0.5\% \text{ Fe}$ 二元合金に生じる準安定相 Al_6Fe の相変化過程に及ぼす冷間加工の影響を、500～600℃の短時間焼鈍により検討し、以下の諸結果をえた。

(1) Al_6Fe の相変化は加工度が大きい場合ほど短時間で終了することが確められた。

(2) 冷間加工により Al_6Fe ロッドは分断され、その分断箇所は加工度と共に増加し、その部分に空隙を生じる。そして焼鈍と共に空隙は速かに消滅し、分断面上には Al_3Fe が核発生する。 Al_3Fe 核は次の時点で近接する Al_6Fe ロッドを消滅させながら成長する。すなわち、加工度が大きい場合ほど Al_3Fe 核が多量に生じるので、

$\text{Al}_6\text{Fe} \rightarrow \text{Al}_3\text{Fe}$ の相変化に要する焼鈍時間が短縮される。

(3) 共晶領域/初晶 α の界面上または Al_6Fe ロッドの側面上などにも Al_3Fe 核を生じるが、その数は Al_6Fe ロッド分断面上に生じる数に比べるとわずかであつた。したがって、共晶領域/初晶 α の界面上などに生じる Al_3Fe は、この場合 Al_6Fe の相変化に対し主役を演じていないと考えられた。

(4) 以上により、縦の木組織の消滅を促進させる一手法としては、強度の冷間加工を鋳塊表面に与え、 Al_6Fe ロッドを効果的に分断させることが有効と思われた。

付記（空隙の消滅速度について）

半径 r で長さ l の円柱状空隙を考え、円柱の側面からのみ原子空孔が流出するものとする。空孔の流出量は単位時間当たり $2\pi r l D_V \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \approx 2\pi r l \cdot D_V \cdot \Delta C/r$ と近似できる。ここで、 D_V は空孔の拡散係数、 r は時間 t における円柱状空隙の半径、 $\Delta C/r$ は空孔の濃度勾配を示す。また、 ΔC は表面エネルギーを γ 、原子容を δ^3 、平衡空孔濃度を C_0 としたとき、 $\Delta C \approx C_0 (\gamma \delta^3 / kT) \cdot 1/r$ とかける。さて、この流出量は空隙の単位時間当りの収縮量（収縮速度） $-\frac{dr}{dt}$ に等しいとおけるから、

$$-dr/dt \approx D_V \cdot C_0 (\gamma \delta^3 / kT) \cdot 1/r^2$$

$$\therefore r_0^3 - r^3 = (3\gamma \delta^3 / kT) \cdot D_A \cdot t$$

ただし、 D_A は原子の拡散係数である。よって $r=0$ となる時間 t は、 $t = r_0^3 kT / 3\gamma \delta^3 D_A$ となる。そこで Al_6Fe ロッドを細長い円柱と仮定すると、その半径は約 $0.2 \mu\text{m}$ であるので、 $r_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/deg}$ 、 $\gamma = 10^3 \text{ erg/cm}^2$ 、 $\delta^3 = (4.04 \times 10^{-8} \text{ cm})^3/4$ とすると、500℃および600℃における空隙の消滅時間を求めることができ、その値はそれぞれ約 50 sec、および約 6 sec となる。

参 考 文 献

- 1) 鈴木、菅野、田辺、糸井：軽金属，**28** (1978)，284.
- 2) 鈴木、菅野、田辺、糸井：軽金属，**28** (1978)，558.
- 3) 小菅、水上：軽金属，**22** (1972)，437.