準安定 Al-Fe 規則共晶の成長条件と機械的性質*

中谷 義三**・大西 忠一**
岡田 力***・上西 繁****

Growth conditions and mechanical properties of metastable
Al-Fe regular eutectic alloys*

UDC: 669.715' 12-176: 539.4: 620.186

Yoshizo NAKATANI**, Tadakazu OHNISHI**, Chikara OKADA*** and Shigeru KAMINISHI****

Al-1.1 to 4.1%Fe alloys were directionally solidified at solidification rates 30 to 1,000 $\mu\text{m}/\text{sec}$ under temperature gradient 50 to 70°C/cm. Seven ranges of microstructures are classified depending on compositions and solidification rates. A metastable Al-FeAl₆ eutectic grows at the rate above 130 $\mu\text{m}/\text{sec}$ independent on compositions. A coupled region of Al-FeAl₆ eutectic lies at Fe 2.5 to 3.2%, in which the shape of FeAl₆ changes from ribbon to rod-like with increase of solidification rates. It takes a fine rod-type regular eutectic at the rates above 500 $\mu\text{m}/\text{sec}$. The interphase spacing of FeAl₆ λ and the solidification rate R are: $R\lambda^2 = 270 \mu\text{m}^3/\text{sec}$. A rod-type regular eutectic has the maximum strength about 27 kg/mm² two times or more than the strength of Al-FeAl₃ eutectic. The Al-FeAl₆ eutectic also has the strength about two times larger than that of Al-FeAl₃ eutectic at 200° and 300°C. Typical stress-strain curves and fractographs are represented.

(Received July, 16, 1979)

1. 緒 言

前報¹⁾で方向凝固した 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検討し, 急速方向凝固した試料では Al-NiAl₃ 共晶に類似した微細な繊維状の Al-FeAl₆ 規則共晶が成長することを報告した。これらの規則共晶は繊維強化複合材料としての利用価値があると予想されるが, 凝固条件に制限されて様な組織になりがたい。したがって組織観察や共晶部のマイクロ硬度測定結果に関してはいくつかの報告^{2), 3)}があるが, 引張試験を行なった結果は皆無である。

本研究では Fe% の異なる Al-Fe 合金をほぼ一定温度勾配の下で, 凝固速度のみを変化して方向凝固し, 準安定規則共晶の成長条件とそれらの引張強度について検討したので報告する。

2. 実験試料と方法

99.99%Al と 99.9%電解鉄を用いて Al-10%Fe中間合金を溶製し, この中間合金と 99.99%Al を配合して Table

1 に示す組成の Al-Fe 合金をそれぞれ約 2 kg ずつ準備した。試料溶製間, Si の導入をさけるためにすべて高純度アルミナ質の CP-るつぽを使用した。2 kg の各鋳塊から適量採取して再度 CP-るつぽ中で溶解し, 5 × 5 × 115 mm の銅製鋳型に鋳造した。試料はその後 3.5 mmφ × 300 mm まで線引きし, SSA-S 質の高純度アルミナチューブに収め, 炉移動方式によつて方向凝固した。装置の概略図は Fig. 1 に示す。すなわち, 試料の一端を水冷銅ブロックによつて冷却し, 温度勾配を持った抵抗炉内で再溶解後, シンクロモーターとギヤーの組合わせによつて定速度で炉を引上げて方向凝固させた。

凝固速度, 温度勾配はアルミナチューブ外壁に 20 mm 間隔にアルミナセメントで固定した 3 本の CA シース熱電対の示す冷却曲線を多ペンレコーダで記録することによつて算定した。なお, この方法で記録した冷却曲線は, 熱電対を直接試料内に挿入して記録した冷却曲線とほとんど差異のないことを確かめた。炉内温度は炉下部に別にセットした熱電対の示す温度を常に一定温度に保持することによつて一定温度勾配をもつように調整し

* 軽金属学会第52回 (52-5) 春季大会にて発表した。

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

*** 大阪府立大学大学院 (堺市)。現三徳金属工業(株) (神戸市)。Graduate School, University of Osaka Prefecture (Sakai). Presently at Santoku metal Industries, Co Ltd (kobe)

**** 大阪府立大学大学院 (堺市)。Graduate School, University of Osaka Prefecture (Sakai).

Table 1 Composition of Al-Fe Alloys

Specimen No.	1	2	3	4	5
Fe wt%	1.1	1.3	1.7	2.0	2.2
Specimen No.	6	7	8	9	10
Fe wt%	2.5	2.8	3.2	3.7	4.1

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for uni-directional solidification.

た。

このようにして測定した本実験での凝固条件としては、温度勾配が約 50~70°C/cm 間ではほぼ一定になり、凝固速度は約 30~1000 $\mu\text{m}/\text{sec}$ ($3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ cm}/\text{sec}$) の範囲で変化させた。種々の凝固速度で一方凝固したこれらの試料について組織観察と引張試験を行なったが、いずれもこの温度測定範囲内で検討した。

組織観察には光学顕微鏡と走査電子顕微鏡を併用し、光学顕微鏡観察では試料の縦横両断面上を電解研磨後、0.5% HF 水溶液で腐食したが、走査電顕用試料は 5%-NaOH 水溶液で深食し、30% HNO_3 水溶液で腐食生成物を除去して観察した。

Fig. 2 Solidification rates R versus alloy compositions plots showing a range of coupled growth for Al-Fe alloys.

引張試験にはインストロン 万能試験機 を用い、0.5 mm/minの引張速度で試験した。試験片としては、標点間距離 15mm、平行部直径 3 mm ϕ 、チャック部長さ 20 mm に仕上げたものを用い、最小限 2 本の試片について検討した。また、引張破断後の破面も走査電顕によつて観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 組織観察

光学顕微鏡で観察した試料横断面上の組織は、組成および凝固速度に依存して次の 7 種に分類された。

- (a) α 初晶 + E_3 共晶, (b) E_3 共晶
- (c) FeAl_3 初晶 + E_3 共晶, (d) α 初晶 + E_6 共晶,
- (e) E_6 共晶, (f) FeAl_3 初晶 + E_6 共晶,
- (g) α' 初晶 + E_6 共晶,

但し、 E_3 共晶；Al- FeAl_3 共晶， E_6 共晶；Al- FeAl_6 共晶，

α 初晶；デンドライト状初晶，

α' 初晶；初期初晶 (Jones ら³⁾ により incipient α と指摘された初晶)

これらの代表組織を **Photo 1 (a)~(g)** に示す。また **Fig. 2** は観察した全試料の組織を組成と凝固速度の座標上に組織別プロットした結果を示す。Fig. 2 から明らかに、すべての Fe% にわたつて凝固速度、 R が約 130 $\mu\text{m}/\text{sec}$ ($1.3 \times 10^{-2} \text{ cm}/\text{sec}$) 以上で E_3 共晶から E_6 共晶に変化する。このことは 2.8% Fe 合金の 97 $\mu\text{m}/\text{sec}$ (Photo 1 (c)) と 130 $\mu\text{m}/\text{sec}$ (Photo 1 (f)) の共晶組織を比較することによつて明らかであり、また X 線回折によつても同定された。Fe% の低い合金 (1.1~1.7% Fe) ではどの試料にも α 初晶が現われ (Photo 1 (a), (d))、 R の増加に伴つてその量は増加する。2~2.5% Fe 合金では R

Photo 1 Transverse microstructures of Al-Fe alloys solidified unidirectionally under following condition:

a) 1.1%Fe, $R = 116 \mu\text{m/sec}$ b) 2.2%Fe, $R = 39 \mu\text{m/sec}$ c) 2.8%Fe, $R = 97 \mu\text{m/sec}$ d) 2.2%Fe, $R = 771 \mu\text{m/sec}$
 e) 2.8%Fe, $R = 523 \mu\text{m/sec}$ f) 2.8%Fe, $R = 130 \mu\text{m/sec}$ g) 2.5%Fe, $R = 468 \mu\text{m/sec}$

Photo 2 Scanning electron micrographs of transverse (a, b) and longitudinal (c, d) sections of Al-FeAl₃ eutectics solidified at a rate of 380 $\mu\text{m}/\text{sec}$ (a, c) and 530 $\mu\text{m}/\text{sec}$ (b, d).

の小さいところで全域が E_3 共晶となり (Photo 1 (b)), R の増加に伴って現われる E_6 共晶中には Jones ら³⁾ によって指摘された微小の初期初晶, α' (Photo 1 (g)) が含まれていた。もちろん, R がさらに増加すると, これらは樹枝状 α 初晶に発達し, E_6 共晶との混合組織となる (Photo 1 (d))。2.8, 3.5 %Fe 合金は R の小さい範囲で FeAl₃ 初晶を含んだ E_3 (Photo 1 (c)), あるいは E_6 共晶となるが, R の増加に伴って完全な E_6 共晶へと変化する。また, 3.7, 4.1%Fe合金では実験範囲内の凝固速度で, すべての試料に FeAl₃ 初晶が晶出していた。

以上のように E_6 共晶に変移する凝固速度以上では (I) $\alpha + E_6$ 共晶, (II) $\alpha' + E_6$ 共晶, (III) E_6 共晶, (IV) FeAl₃ 初晶 + E_6 共晶の4組織領域に分割される。そしてこれらを分割する E_6 共晶のカップルト領域および E_3 共晶のカップルト領域はそれぞれ図中の実線によって示される。また, E_3 から E_6 共晶への変移凝固速度 (約 130 $\mu\text{m}/\text{sec}$) における E_6 共晶の濃度はほぼ2.2~2.3%Feと推定され, 以前に示された報告³⁾と一致する。なお, Jones らの研究では(II)の領域を共晶領域(III)に含めて組織分類しているが, 初期初晶が晶出しているため, 本来ならば(I)の領域に含めるべきであろう。ところで本

実験では特に中間領域(II)として(I), (III)の領域と区別して検討することにした。

2.8%Fe 合金では約230 $\mu\text{m}/\text{sec}$ から900 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の凝固速度範囲にわたってほぼ完全な E_6 共晶が成長するが, これらのカップルト領域内の条件では常にセル組織が観察され, 一般に凝固速度, R の小さい範囲では板状セルで, 速度が大きくなり, G/R 比が減少するにつれて方形状に近づく傾向がある¹⁾。 E_6 共晶内の FeAl₃ 相もまた凝固速度の増加に伴ってその形態および分布状態が変化する。**Photo 2 (a)~(d)** はその代表例として2.8%Fe 合金を走査電顕で観察した結果を示す。(a), (c)は380 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で成長した試料の横, 縦断面組織で, (a) から第2相の FeAl₃ ロッドは太くて相間隔も大きい上に, ロッドが連結してリボンタイプとなつた形態が混在していることが分る。このリボンタイプの第2相は特にセルバウンダリー領域に多く認められ, また凝固速度が小さくなるほどその数および幅が増加するが (Photo 1 (f)), 約 500 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 以上で消失し, (b)の530 $\mu\text{m}/\text{sec}$ で成長した横断面組織のようにロッド配列がきわめて規則正しくなると同時にロッド間隔も減少する。2.8%Fe, 4.1%Fe合金の共晶部についてロッド間隔, λ を測定し, $R^{-1/2}$ に対してプロ

Fig. 3 Relationships between the interphase spacing λ and the rate of solidification R in Al-FeAl₆ eutectic alloys.

ットすると **Fig. 3** のごとく直線となり、 $R\lambda^2 \div 270 (\mu\text{m}^3/\text{sec})$ と表わされる。この関係はまた前報¹⁾の結果とほぼ一致することが分つた。強く腐食した縦断面組織はPhoto 2 (c), (d) に示すごとく、いずれもマトリックスが除去されたために配列が乱れて観察された。個々の繊維を取出すことはできなかったが、(c)では直径が平均 $0.3 \mu\text{m}$ 、(d)では平均 $0.15 \mu\text{m}$ であり、長さは確定できないが約 $100 \mu\text{m}$ 以上のものも多数認められた。

3.2 引張試験

3.1の Fig. 2 に示した各組織領域 (I) ~ (IV) 内の代表試料を新めて溶製し、常温、 200° 、 300°C における引張試験を行なった。**Fig. 4** は常温試験での最大引張強さ、 σ_B を凝固速度に対してプロットした結果を示す。(I)の領域に相当する Al-1.1%Fe 合金では初晶 α が常に存在し、凝固速度の増加に伴ってその体積量が増加するにもかかわらず、強度が僅かに増大しているのは、共晶組織が E_3 から E_6 へ変化するためであると考えられる。(II)の領域を代表する Al-2.2%Fe 合金は $100 \mu\text{m}/\text{sec}$ 以下の E_3 共晶域で、(III)、(IV)領域の試料と共に、試験した最低速度でやや強度が高くなるという傾向を示す。これはその延長線で外挿したように、 E_3 共晶の成長領域においても凝固速度のある範囲で最大値を示すという前報の結果¹⁾に順ずるためと思われる。凝固速度が増加して E_6 共晶が現われると次第に強度は増加し、初期初晶、 α' を含んでいるにもかかわらず約 $400 \sim 500 \mu\text{m}/\text{sec}$ の凝固速度まで完全 E_6 共晶の(III)領域試料に匹敵する強度となり、それ以上の速度増加に伴って次第に強度が低下する傾向を示す。(III)の E_6 共晶もほぼ同様に变化するが、測定された最高強度は約 $27 \text{ kg}/\text{mm}^2$ で、 E_3 共晶の2倍以上に相当する。領域(IV)の Al-4.1%Fe 合金試料は、いずれの試料も脆弱な FeAl₃ 初晶を含んでいるために相対的な強度レベルは低い、凝固速度の変化に対しては (II)、(III)領域と類似した傾向を示すことが分る。

Fig. 4 Plots of ultimate tensile strengths σ_B as a function of solidification rates R in Al-Fe alloys.

Fig. 5 Plots of ultimate tensile strengths σ_B as a function of inverse square roots of interphase spacings $\lambda^{-1/2}$ in Al-FeAl₆ alloys.

以上のように領域(III)以外の各試料は共晶の外に α (領域 I, II), FeAl₃ 初晶 (領域IV) を含み、凝固速度の変化に伴ってそれらの相対量が変化する上に、強度低下に寄与するセル組織の形態や大きさもまた変化するため、強度におよぼす組織的な影響はきわめて複雑である。しかし共晶成分の多い(II)、(IV)の領域の試料も完全共晶(III)領域の試料とほぼ同様な傾向を示すことから推測して、凝固速度変化に伴うこれらの強度変化は主として共晶組織の変化に起因するものと考えられる。すなわち、2.1で観察した2.8%Fe共晶合金の凝固速度に伴う組織変化は約 $500 \mu\text{m}/\text{sec}$ までの強度増加とよく対応しており、凝固速度の増加に伴うリボン状 FeAl₆ 相の減少と FeAl₆ 繊維直径およびそれらの相間隔の減少が強化に寄与していると推測される。**Fig. 5** は2.8%Fe、4.1%Fe合金について測定した繊維間隔、 λ と最大強度、 σ_B との関係プロットした結果を示す。いずれも約 $500 \mu\text{m}/\text{sec}$ の最大強度に達するまでの範囲であるが、 σ_B と $\lambda^{-1/2}$ の間に直線関係が成立し、Hall-Petch型の強化が認められた。しかし、この関係には形態変化に伴う強化も含まれているので単純に論ずることはできない。 $500 \sim 600 \mu\text{m}/$

Fig. 6 Typical stress-strain curves of Al-Fe alloys tested at room temperature.

sec 以上の凝固速度における強度低下は、また他の共晶系でも観察されているように⁴⁾ 速度の増加に伴って共晶セルの成長方位が試料軸からずれてくるためであると考えられ、700 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 以上の速度ではほぼ 10° 位のずれ角が認められた。

セル組織の存在しない高強度のロッド状 E_6 共晶を成長させるためには、高純度の地金を用いなければならないことは勿論であるが、約500 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 以上の高い凝固速度でセルを形成しないような凝固条件（高 G/R 比）に匹敵した高温勾配（約300 $^\circ\text{C}/\text{cm}$ の高温勾配でもセル組織が現われると報告されている^{21,23)}）を必要とするので技術的にはかなり困難である。したがって、本研究でも種々検討したが、セルを含まない E_6 共晶で複合則を満足するような試料を育成することができなかつた。

Fig. 6 は供試試料の公称応力-歪み曲線を代表する4つのタイプを示す。(a), (b), (c), (d)はそれぞれ $\alpha + E_3$ 共晶, E_3 共晶, $\alpha' + E_6$ 共晶および E_6 共晶組織をもつ試料に対応する。初晶 FeAl_3 を含んだ試料の強度は低い(d)と同様なタイプの応力-歪み曲線となるので省略した。いずれの系でも共晶の両構成相が弾性域にある第1段階の変形後、マトリックスだけが塑性域に入る第2段階の変形過程をたどるが、 α 初晶の多い(a)では著しく延性を示して破断する。 E_3 共晶の(b)では FeAl_3 相の破断後、断面減少のために少し応力が低下し、その後共晶中の α 相による延性伸びが現われる。(c)も同様な挙動を示すが、この場合はロッドタイプの FeAl_3 相を共晶成分として含んでいるため最高応力は高く、また α' による延性の寄与は僅かである。 E_6 共晶の(d)は脆性繊維を含む強化型合金に特有な曲線で強度は高いが伸びはきわめて小さい。これは第2段階の変形終了点で応力を負担している繊維が破断することによって複合体が破断し、マトリックスの延性が感知できないからである。

つぎに共晶複合金の重要な特性の1つは耐熱性と高

Fig. 7 Stress-strain curves of the Al-Fe eutectic alloy tested at several temperatures.

Table 2 Tensile strength of Al-Fe eutectic alloys at various temperatures (kg/mm^2)

Temperature alloys	R.T.	200 $^\circ\text{C}$	300 $^\circ\text{C}$
Al-2.2%Fe (E_3 eutectic)	12.2	7.0	3.5
Al-2.8%Fe (E_6 eutectic)	26.7	14.9	7.7

温における組織の熱的安定性である。 E_6 共晶の熱的安定性についてはいくつかの詳細な研究^{25,26,27)}があるので本実験では200 $^\circ$, 300 $^\circ\text{C}$ で高温引張試験を行ない、同一条件で試験した E_3 共晶試料の強度と比較した。Fig. 7 (a), (b)は両試片における応力-歪み曲線を示し、 E_3 共晶ではいずれの温度においても最大応力を示した後塑性不安定となり、温度が高くなると伸びは増加するが強度は著しく小さくなる。 E_6 共晶では200 $^\circ\text{C}$ 試験で伸びは若干増加するが尚複合強化挙動を呈し、300 $^\circ\text{C}$ では最大応力を示した後、次第に応力が低下して0になる。この様な変化は Al-NiAl₃ 共晶の高温引張においても観察されており²²⁾、おそらく繊維のプルアウトに起因するものであろう。今、これらの最大応力を表示するとTable 2のごとなり、 E_6 共晶は200 $^\circ$, 300 $^\circ\text{C}$ においてもなお E_3 共晶の約2倍の強度を保持しているといえることができる。

3.3 破断面観察

最後に、引張試験で破断した試片破面を走査電顕によって観察した代表例を示す。Photo 3 (a)は E_3 共晶の破面であるが、共晶相間隔が大きいために、延性的に破断した α 相のディンプルの中心に板状の FeAl_3 相が明瞭に観察される。 α 初晶を含む共晶の場合はさらに延性的な破面を有する。 E_6 共晶試片の破面は巨視的にはセルバウンダリーに沿って断層を生じた脆性破面となるが、セル

Photo 3 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of a) Al-FeAl₃ eutectic, b), c) Al-FeAl₃ eutectic and d) primary FeAl₃ + Al-FeAl₃ eutectic.

内を拡大すると(b)のように微細なディンプルが観察される。個々のディンプルは各1本のロッド状 FeAl₃ 相を含んでおり、このことは破面を5%カセイソーダ水溶液で腐食した写真(c)と対応させることによつて明らかである。以上のような観察から、これらの試片ではセル内の FeAl₃ 繊維が主として応力を負担し、高応力下で繊維が破断すると同時に複合体が破断したことを暗示している。

また、写真(d)は初晶 FeAl₃ 相を含むE₆ 共晶の破面で、共晶領域は(c)と同様な微細なディンプルを形成しているが、巨大な初晶 FeAl₃ 相には著しく割れが発生している。この割れは変形曲線の第2段階途中において既に発生していることが認められ、応力集中による割れの伝播がこれらの試料の強度を低下しているものと考えられる。

4. 結 論

Al-Fe(1.1%~4.1%Fe) 合金をほぼ一定温度勾配下(約50~70℃/cm), 種々の凝固速度(30~1000 μm/sec)で一方向凝固し、それらの組織観察と引張試験から次の

様な結果が得られた。

1) 凝固条件と組成に依存して7種の組織領域が観察され、準安定 Al-FeAl₃ 規則共晶は組成に関係なく約130 μm/sec 以上の速度で成長した。Al-FeAl₃ 共晶のカップルト領域は約2.5~3.2%Fe範囲にわたっており、これらの結果から130 μm/sec における Al-FeAl₃ 共晶の組成は約2.2~2.3%Fe であると推定された。

2) Al-FeAl₃ 共晶のカップルト領域内ではすべてセル組織を形成し、約500 μm/sec の凝固速度まではリボンタイプとロッドタイプの FeAl₃ 相が混在し、500 μm/sec 以上で規則配列したロッドタイプとなる。これらの相間隔, λ と凝固速度, R の間には $R\lambda^2 \div 270 \mu\text{m}^3/\text{sec}$ なる関係が成立した。

3) 各組織域の代表試料について常温における強度を対照すると、並列したロッド状Al-FeAl₃ 共晶が約27kg/mm² の最高値を示し、この値は一方向凝固した Al-FeAl₃ 平衡共晶の2倍以上であつた。高強度試片の応力-歪み曲線は脆性繊維を含む他の共晶複合金に類似して強度は高いが、伸びはきわめて小さかつた。

4) Al-FeAl₃ 規則共晶の200°, 300℃における強度は

温度と共に低下し、伸びは増加するが、同じ温度で試験した Al-FeAl₃ 共晶に比べてなお 2 倍程度の強度を保っていた。

5) 常温試験で破断した Al-FeAl₃ 共晶の破面は延性的なディンプルパターンを示すが、Al-FeAl₃ 規則共晶の破面はセルパターンを持った脆性破面である。しかし微視的には個々の繊維に対応したディンプルが観察され、これらの合金ではセル内の FeAl₃ 繊維が主として応力を負担し、繊維破断と同時に破断したことを暗示している。

終りに、本研究の一部は昭和52年度文部省科学研究費補助金の援助によつて行なわれたことを付記し、感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 中谷, 大西: 軽金属, **28** (1978), 336.
- 2) C. McL. Adam and L. M. Hogan: *J. Aust. Inst. Metals*, **17** (1972), 81.
- 3) I. R. Hughes and H. Jones: *J. Materials Science*, **11** (1976), 1781.
- 4) W. H. S. Lawson and H. W. Kerr: *Met. Trans.*, **2** (1971), 2583.
- 5) I. R. Hughes and H. Jones: *J. Materials Science*, **12** (1977), 323.
- 6) 鈴木, 菅野, 田辺, 糸井: 軽金属, **28** (1978), 284, 553.
- 7) 小菅, 高田: 軽金属, **29** (1979), 64
- 8) B. Cantor and G. A. Chadwick: *J. Materials Science*, **10** (1975), 578.