研究論文

Al-Fe-Zr 系粉末冶金合金の高温変形挙動に及ぼす Cu, Mg 添加の影響

アンダース・ソーダグレン*・清水 遵*・岩尾 修*

Effects of copper and magnesium additions on tensile deformation behaviour
at elevated temperatures of aluminum PM-alloys containing Fe and Zr

Anders P. SODERGREN*, Jun SHIMIZU*
and Osamu IWAO*

Tensile tests at temperatures from 25°C to 490°C and initial strain rates from 10^{-4} to $10^{-1} \cdot s^{-1}$ were carried out on Al-3%Fe-1.5%Zr alloys to which Cu and Mg had been added by 1.5%, respectively. The strength increases at low temperatures below 200°C and decreases at high temperatures above 370°C, and the ductility is improved over a range of elevated temperatures. These effects are attributed to differences in work hardening rate, recovery rate and necking behavior among the alloys. The tensile elongation at high temperatures and low strain rates is governed by the formation and growth of voids.

Keywords: Al-Fe-Zr-X PM-alloys, extrusion, tensile properties, microstructures, voids

(Received February 15, 1988)

1. 緒 言

最近の耐熱アルミニウム合金の最高使用温度は300～350°Cまで上昇してきた。これは急冷凝固技術を用いることにより、Al中での拡散速度が遅いFe, Cr, Zr, Mn, Mo, V等の高融点遷移金属元素を多量に含んだ合金の製造が可能となったからである^{1)～6)}。急冷凝固技術を用いることによって得られるこれら添加元素の微細な晶出物は、高温においても組織を安定に保つと共に、その機械的性質を維持させる効果をもつ。

この種の耐熱合金の一つの欠点は、通常の加工温度での変形能が十分でないために、最終形状への成形加工をかなり高い温度で行う必要があり、それが組織の粗大化と機械的性質の劣化を招く点にある。したがってこれらの合金の高温変形挙動を理解することは、合金成分と熱間加工条件の最適化を図るために、きわめて重要である。

本研究では、Al-Fe-Zr系粉末冶金合金の高温変形挙動に及ぼすMg,あるいはCu添加の効果を、機械的性質およびひずみ速度感受性に注目し、組織との関連にお

いて考察した。

2. 試 料

本研究に用いた合金粉末は100メッシュ (150 μm) 以下に分級した空気アトマイズ粉であり、その合金成分と粒度分布をTable 1およびTable 2に示す (以下Al-

Table 1 Composition of alloys (mass%)

	Fe	Mg	Zr	Cu	Si	Others
Base	3.43	0.03	1.62	0.05	0.68	<0.1
1.5Cu	3.46	0.02	1.43	1.74	0.62	<0.1
1.5Mg	3.41	1.54	1.49	0.02	0.55	<0.1

Table 2 Powder particle size distribution (mass%)

	Particle size (μm)					
	+150	+106	+75	+63	+45	-45
Base	trace.	4.2	7.8	7.4	12.4	68.2
1.5Cu	trace.	8.0	12.8	11.0	13.0	55.2
1.5Mg	0.2	9.6	15.0	9.6	14.6	51.6

* 東洋アルミニウム(株)研究開発本部研究所 (八尾市)。Laboratory Section, Research and Development, TOYO Aluminum K.K. (Yao-shi Osaka)。

3Fe-1.5Zr, Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu, Al-3Fe-1.5Zr-1.5Mg をそれぞれベース合金, 1.5Cu 合金, 1.5Mg 合金と呼ぶ。

粉末は圧力 $4000 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の冷間静水圧プレス (CIP) で密度約70%の予備成形体とし, 400°C で30分間空气中で加熱した後, 同一温度で直径10 mmの丸棒に押し出した。押し出比は10, ラム速度は $2.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。引張試験片は平行部直径6 mm, 標点間距離40 mmのものを, 押し出棒から機械加工により作製した。

3. 実験方法

引張試験は赤外線イメージ炉を備えた島津サーボパルサ (EHF-ED5) を用い, 大気中で定引張速度で行った。温度範囲は $370 \sim 490^\circ\text{C}$ とし, 変形初期のひずみ速度は $1 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。また, 試片は引張試験前10分間, 試験温度で保持した。さらに室温と 200°C での機械的性質を求める時の初期ひずみ速度は, 室温では $1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 200°C では $1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ および $1 \times 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

真応力 (σ)-真ひずみ (ϵ) 曲線*はレコーダーで得られた曲線より計算により求めた。

組織観察は光学顕微鏡と透過型電子顕微鏡 (JEM-200 CX, 加速電圧200 kV) を用い, 破面近傍からサンプルを採取した。薄膜試料はエメリー紙による試料の薄片化後, 20%の過酸化水素・エタノール溶液で常温電解研磨により作製した。

4. 実験結果

4.1 機械的性質

Fig. 1 に1.5Cu 合金の 450°C における各ひずみ速度での σ - ϵ 曲線を示す。ひずみ速度の増加と共に, 変形応

Fig. 1 True stress-true strain curves for Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu at 450°C and different strain rates.

* $\sigma = P/A(1+\epsilon)$, $\epsilon = 1/n(1+\epsilon)$ ここで P は荷重, A は初期試料断面積, ϵ は公称ひずみ

力と伸びが増加する傾向は他の二つの合金系でもまったく同様である。 σ - ϵ 曲線の初期で応力が最高値を示すことと, その後の長い均一伸びは, アルミニウム合金の高温変形では一般的である。

Fig. 2 には各ひずみ速度と各試験温度における最大応力を示す。すべてのひずみ速度で, 試験温度が 370°C から 490°C まで上昇すると最大応力が約50%低下すること, また1.5Cu 合金, 1.5Mg 合金の強度はベース合金よりも低く, さらに試験温度の上昇に伴い急激に低下することがわかる。

Fig. 3 には同様に, 各ひずみ速度, 各試験温度におけ

Fig. 2 Variation of maximum flow stress with temperature at different strain rates. (a) Al-3Fe-1.5Zr, (b) Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu, (c) Al-3Fe-1.5Zr-1.5Mg.

Fig. 3 Variation of tensile elongation with temperature at different strain rates. (a) Al-3Fe-1.5Zr, (b) Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu, (c) Al-3Fe-1.5Zr-1.5Mg.

る伸びを示す。高ひずみ速度では、破断までの伸びが試験温度の上昇と共に増加するが、低ひずみ速度では、逆

Fig. 4 Variation of strain rate sensitivity value, m , with temperature.

にわずかに減少するか、あるいはほとんど変化しない。以上の結果より、典型的な固溶強化元素である Cu や Mg は、この温度範囲では強化にまったく寄与しないが、高ひずみ速度域 ($1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) における伸びを大きく向上させる効果があることがわかる。

最大応力におけるひずみ速度感受性指数 (m) は次式により求めた⁷⁾。

$$\sigma_{\epsilon, T} = C \cdot \dot{\epsilon}^m$$

ここでは σ として $\sigma_{\max}$, $\dot{\epsilon}$ として $\dot{\epsilon}_0$ ($\dot{\epsilon} \sim \dot{\epsilon}_0$ at low ϵ) を採用した。C は材料定数である。最大応力までのひずみ (ϵ_u) は低ひずみ速度で約 0.01, 高ひずみ速度で約 0.04 の範囲で変化した。この程度の ϵ_u の変化は m 値の算出にほとんど影響を及ぼさない。

各合金の各温度における m 値を Fig. 4 に示す。log σ -log $\dot{\epsilon}$ プロットの相関係数は、合金の種類、温度によらず 0.96 以上であった。求められた m 値は 370~490 °C の範囲で $0.05 \leq m \leq 0.12$ と非常に小さい。また、合金の種類によらず m 値は変形温度の上昇と共に増加するが、3 種の合金の中では Mg 添加合金が最も高い値を示している。

室温および 200 °C における機械的性質を Table 3 に示す。Cu と Mg の添加は、室温においてベース合金の伸びを大きく低下させずに、強度を増加させる効果を持

Table 3 Tensile properties at room temperature and 200 °C

	R.T.		200 °C			
	$\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		$\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	
	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm ²)	El. (%)	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm ²)	El. (%)	$\sigma_{\max}$ (kgf/mm ²)	El. (%)
Base	48.2	6.5	29.6	15	25.4	17
1.5Cu	50.4	6.5	29.6	23	24.7	27
1.5Mg	53.7	5.3	35.0	17	31.4	18

つ。また、200°Cにおいては、Cuの添加が伸びの向上に、Mgの添加が強度の増加にそれぞれ大きく寄与している。3種の合金共、200°Cで正の m 値を示すが、370~490°Cでの変形と異なり、低ひずみ速度では伸びが若干増加する。この伸びの増加は、低ひずみ速度での変形中に生じる動的回復と、ポイドの形成と成長が200°Cではこれらのひずみ速度域で見られないことに起因する。後で述べるように、370~490°Cの変形では、ポイドの形成と成長が伸びに大きく影響を及ぼす。

4.2 組織観察

Fig. 5に押出材の透過電子顕微鏡組織を示す。セルサイズと分散粒子サイズに若干の差が見られるものの、三つの合金の組織はよく類似しており、いずれも微細なFe化合物（主として FeAl_6 と $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{Al}_{15}$ ）が見られる。Zr化合物（立方晶 ZrAl_3 ）はZrのAlに対する固溶限の低さから、すでに粉末中に晶出していたと考えられるが、押出材中で同定できなかった。

Fig. 6に初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で高温変形した1.5Cu合金の組織変化を示す。410°Cまでの変形組織はほとんど押し直後の組織を維持しているが、450~490°Cの変形においては、組織および分散粒子の成長が認められる。

Fig. 7にはベース合金をひずみ速度 $1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ で410°Cおよび490°Cで引張変形させた後の組織を示す。490°Cでは部分的に再結晶が生じている。

Angersら⁸⁾はAl-8.8Fe-3.7Ce合金で生じる分散粒子の成長は、主として結晶粒界に沿った溶質原子の拡散により生じることを示しているが、本研究で見られた分散粒子の成長も、同様の機構により生じていると考えられる。

分散粒子および結晶粒あるいは転位セル組織の成長と共に、高温においては ZrAl_3 のコントラストが明瞭になる。この立方晶準安定 ZrAl_3 は合金の成分に関係なく、すべての合金で観察された。Fig. 8およびFig. 9に、

Fig. 5 Transmission electron micrographs of extruded alloy.

Fig. 6 Transmission electron micrographs of Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu alloy tensile tested at $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(a) 410°C

(b) 490°C

Fig. 7 Transmission electron micrographs of Al-3Fe-1.5Zr alloy tensile tested at $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot s^{-1}$.

Fig. 8 Diffraction pattern with $AlAl_3$ super lattice spots. Al-3Fe-1.5Zr. 490°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot s^{-1}$.

Fig. 9 Dark field micrograph of $ZrAl_3$ precipitates. Al-3Fe-1.5Zr. 450°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$.

$ZrAl_3$ の超格子スポットとその暗視野像を示す。 $ZrAl_3$ 析出物の成長は転位セル組織において優先的である。Fig. 9 に見られる暗いコントラスト部は、 $FeAl_6$ 粒子である。

Fig. 10 に 1.5Cu 合金の引張破断面の光学顕微鏡組織を示す。変形温度の上昇、又はひずみ速度の低下がボイドの形成と成長を促進させるのがわかる。ひずみ速度の低下は試料の変形時間の増加に対応しているので、ボイ

(a) 450°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot s^{-1}$ (b) 450°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-4} \cdot s^{-1}$ (c) 490°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1 \times 10^{-1} \cdot s^{-1}$

Fig. 10 Optical micrographs of voids in fractured tensile specimens in Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu alloy.

ドの体積分率の増加は、引張変形を受けている時間の増加とその変形温度に対応しているといえる。また、破断は分散粒子のまわりに発生成長したボイドが、**Fig. 11** に示されるようにせん断あるいはネッキングにより合体することにより生じているのがわかる。

5. 考 察

本研究で求めた三つの合金の m 値は 370~490°C の範囲で $0.05 \leq m \leq 0.12$ と非常に小さい。変形温度の上昇と共に m 値が若干増加するのは、高ひずみ速度域 ($\dot{\epsilon} > 1 \times 10^{-2} \cdot s^{-1}$) での伸びの増加とよい一致を示す。この

Fig. 11 Voids and cracks in Al-3Fe-1.5Zr tested at 450°C.

種の耐熱合金で m 値を求めた例はほとんどないが、一般に分散強化型合金の m 値は小さく、たとえば Al-8.4Fe-3.6Ce において、ひずみ速度が $1 \times 10^{-5} \cdot s^{-1} \sim 1 \times 10^{-3} \cdot s^{-1}$ の圧縮試験で、 $m = 0.07 \sim 0.16$ (350~500°C) という値が報告されている⁹⁾。

一方、低ひずみ速度域においては、前に述べたようにひずみ速度感受性よりも変形を受ける温度と時間がより重要であると思われる。すなわち、低ひずみ速度に対応する変形時間の増加が分散粒子の粗大化を引起こすと共にボイドの形成を促し、それが試片の伸びを抑制する。したがってこの低ひずみ速度での変形はその後の機械的性質の低下にも影響するので、避ける必要がある。

Cu あるいは Mg の添加は低温側では強度向上に寄するが、高温側では逆に強度を低下させる。これは低温では添加により加工硬化能力が増加するが、高いストロードエネルギーが溶質原子の拡散を促進し高温では回復が早まるためであろうと思われる。

高温でこれらの合金の伸びが増加するのは、変形とネッキングの均一性に起因すると思われる。すなわち回復により分散粒子のまわりの応力集中が緩和されること、あるいは、Mg, Cu が添加されることにより変形時のすべり帯形成が好げられ、変形が非常に均一となり、分散粒子のまわりのボイドの形成が抑制されること等が考えられる。また、ネッキング発生箇所では局部的にひずみ速度が高くなるため、Cu, Mg 原子が転位や空孔と相互作用を持ち、地域的な加工硬化を引起こし、ネッキング形成を遅らせる可能性もある。しかしながら本研究で得られた結果は限られており、変形機構のより詳細な考察には、なお十分な検討を要する。

6. 結 言

3 種の粉末冶金合金、Al-3Fe-1.5Zr, Al-3Fe-1.5Zr-1.5Cu, Al-3Fe-1.5Zr-1.5Mg を室温から 490°C の範囲で引張試験に供し (初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \cdot s^{-1} \sim 1 \times 10^{-1} \cdot s^{-1}$)、次の結論を得た。

(1) Al-3Fe-1.5Zr 合金に Cu や Mg を 1.5% 添加したときの強度は低温 ($\leq 200^\circ\text{C}$) では増加し、高温 ($\geq 350^\circ\text{C}$) では逆に低下する。一方伸びは、低温ではほとんど低下しないが、高温では増加する。これらはとくに Mg を添加したときに顕著である。したがってこれらの添加元素は、材料の 200°C 近傍の強度を低下させずに、より高温での鍛造性を向上させる効果を持つ。

(2) 応力と伸びは 370°C~490°C の範囲では、すべての合金で初期ひずみ速度の増加と共に向上する。 m 値の範囲は約 0.05~0.12 と小さいが、変形温度と共に増加し、3 種の合金の中では Mg 添加合金が最も高い値を示す。

(3) 370°C~490°C の範囲でひずみ速度が $\varepsilon \leq 1 \times 10^{-2} \cdot s^{-1}$ のとき、伸びは m 値に依存し、 m 値と温度の上昇に伴い増加する。

(4) 370°C~490°C の範囲でひずみ速度が $\varepsilon \geq 1 \times 10^{-2} \cdot s^{-1}$ のときは、ボイドの形成と成長が伸びを抑制する。

(5) 変形温度の上昇に伴い、分散粒子、結晶粒あるいは転位セル組織は粗大化するがとくに 450°C 以上で顕著である。

参 考 文 献

- 1) L. Arnberg, U. Backmark and N. Backstrom: *Int. Journal of Rapid Solidification*, **2** (1986), 55.
- 2) T. Sheppard and M. A. Zaidi: *Mat. Science and Technology*, **2** (1986), 69.
- 3) C. M. Adam: *Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys*, Edit., B. H. Kear, B. C. Giessen and M. Cohen, Elsevier Science Publishing Co. Inc., (1982), 411.
- 4) W. S. Miller and I. G. Palmer: *Metal Powder Report*, **41** (1986), No. 10.
- 5) K. Okazaki and D. J. Skinner: *Scripta Met.*, **18** (1984), 905.
- 6) I. G. Palmer and M. P. Thomas: *Metall.*, **41** (1987), No. 6.
- 7) P. Olla and P. F. Virdis: *Met. Trans.*, **18A** (1987), 293.
- 8) L. Angers, M. E. Fine and J. R. Weertman: *Met. Trans.*, **18A** (1987), 555.
- 9) D. L. Yaney and W. D. Nix: *Met. Trans.*, **18A** (1987), 893.