研究

溶射法による Al-8wt%Fe 急冷合金粉熱間押出し材の 機械的性質におよぼす焼鈍の影響について*

横 田 勝**, 上 田 太 次**
黒 田 隼 雄***, 庄 司 啓一郎†

Masaru Yokota, Taiji Ueda, Hayao Kuroda and Keiichiro Shoji: Influence of Annealing on Mechanical Properties of Flame Sprayed and Rapidly Solidified Al-8wt%Fe Alloy Powder Extruded Materials.

Rapidly solidified Al-8 wt%Fe alloy powders were produced by flame spraying method. The powders were cold pressed to billet and then hot-extruded at the temperature 573 K and the extrusion ratio of 41 to rod of 5 mm diameter. The influence of annealing of mechanical properties of extruded materials was investigated. Results obtained were as follows:

(1) Mechanical properties of as-extruded materials were as follows: tensile strength; 37 kgf/mm², elongation; 9.5%, proof strength (0.2%); 27 kgf/mm² and hardness; 100 kgf/mm². These mechanical properties measured at room temperature were maintained up to 773 K of annealing for 1 hour. Beyond that, opposite to the increase of elongation, the other mechanical properties decreased with the annealing temperature.

(2) At the annealing temperature 773 K, hardness was decreased rapidly with the prolong of annealing time. The same tendency against annealing time was observed in the X-ray diffraction experiment; the X-ray intensity of Al_mFe ($m=4.4$) metastable phase was increased rapidly with the prolong of annealing time.

The mechanism of strengthening of rapidly solidified Al-Fe alloys is thought to be the dispersion strengthening, and fine Al_mFe particles formed during solidification might play a role of dispersoids.

(Received September 24, 1986)

I 緒 言

Al 基-Fe 系急冷粉末の熱間押出し材または熱間鍛造材は比強度や高温強度が高く、じん性も比較的に良好なため、開発段階ではあるが多くの研究と実験が進められている。筆者らも高合金急冷粉末の作製法として溶射ガンを用いて Al-Si 系¹⁾ および Al-Fe 系²⁾ に適用し、両者いずれも急冷微細組織の粉末を得ることができた。したがって今回は前回得られた Al-8wt%Fe 急冷粉末を用いて熱間押出し材を作製し、その機械的性質におよぼす焼鈍の影響について検討することを目的とした。

II 試料および実験方法

本実験方法の流れ図は Fig. 1 に示すとおりであり、まず出発原料となる Al 粉および Fe 粉は前報²⁾ と同様、それぞれ-250メッシュの噴霧 Al 粉と平均粒径 2.5 μm のカーボニル Fe 粉を主として用い、また比較のために、-100メッシュと-200メッシュの市販噴霧 Al 粉および市販噴霧 Fe 粉も使用した。以下の溶射急冷粉の作製工

程までは前報とまったく同様である。このようにして得られた粉末を 3 t/cm² の成形圧で一軸圧縮により φ30 mm×40mm 高さの円柱状圧粉体とした。この場合の密度比は約85%であった。この圧粉体を大気中 673K で10分間加熱してから、押出し用金型の内壁を潤滑剤として黒鉛粉を機械油にけん濁させて塗布しておき、その中に圧粉体を押入してただちに押出しを開始した。押出し材として φ5 mm の線材を得るために押出し比を41とした。

機械的性質としては硬さ、引張り強さ、伸びおよび0.2%耐力を測定した。これらの諸性質に対して室温から 820 K までの範囲内でそれぞれ1時間加熱空冷により室温まで冷却し、すべて室温で測定した。まず硬さはロックウェル試験機を使用し、材料の硬さがFスケールとHスケール(荷重 60 kgf, 鋼球の直径はそれぞれ3.17 および 1.59 mm)におよんでいたの単位を統一するた

* 昭和61年5月本協会春季大会にて一部発表、昭和61年9月24日受理。

** 大阪大学工学部金属材料工学科、〒565 吹田市山田丘2-1。

*** 東洋精機(株)、〒660 尼崎市長洲本通2-1。

† 大阪大学工学部、〔(現)近畿大学理工学部〕。

Fig. 1 Flow chart of production of hot extrusion Al-8%Fe alloy.

めに、圧痕の直径を測微顕微鏡により測定してブリネル硬さを求める際の関係式、 $H = 2P/\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})$ (P : 荷重, D : 鋼球の直径, d : 圧痕の直径) により硬さを kgf/mm^2 として表示した。硬さの測定面は押し方向に直角な切断面である。

引張り強さ、伸びおよび 0.2% 耐力の測定は押し線材を 40 mm 長さに切断し、旋盤により中心部約 20 mm を断面が円形の平行部とした。この断面の直径は約 4.5 mm であった。伸びは上記試験片に標点間距離を 15 mm として測定した。0.2% 耐力は応力-歪み線図上から求めた。引張試験のクロスヘッド速度は 1.8 mm/分の一定である。

原料粉および熱間押し材の微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察した。ここで用いた腐食液はケラー試薬である。また焼鈍による相変化を調べるために溶射粉末を精製水素気流中 773 K で 10 分から 10 時間まで変化させた試料につき、X 線デフラクトメーターによる回折図形から種々の金属間化合物の相対強度を求め、それらの相対変化量を追跡した。本実験で得られた急冷粉末には前報で述べたように安定相の Al_3Fe と準安定相の Al_mFe ($m=4.4$) が主な化合物であることがわかっていたので、積分強度を求めるためのピークは他の回折ピークと重複しないように Al_3Fe では回折角 $2\theta = 21.85, 21.98$ および 22.42° の 3 線を、 Al_mFe では $2\theta = 20.1^\circ$ の回折線を使用した。ただし X 線は $\text{CuK}\alpha$ ($K\alpha_1 = 1.54051\text{\AA}$, $K\alpha_2 = 1.54433\text{\AA}$) を採用している。

III 実験結果および考察

まず溶射用線材の原料となる純 Al 粉および純 Fe 粉の粒度に対する最終熱間押し材の硬さ変化を焼鈍温度

Fig. 2 Relation between Rockwell hardness (load=60 kg, diameter of steel ball=3.17 or 1.59 mm) and annealing temperature for pure Al and Al-8 wt% Fe extruded materials (Measurement were made on transverse sections annealed for 1 hour prior to each test).

を変えて比較した。Fig. 2 はその結果を示したものであり、比較のために純 Al 粉の場合も示してある。これら試料の作製工程はすべて同一であり、実験方法の項で述べたとおりである。焼鈍温度は 825 K までの範囲とし、焼鈍時間はすべて一定の 1 時間であり、室温にまで空冷後硬さの測定を行っている。図で示されるように純 Al に対して Fe を添加したものはすべて硬さは上昇しているが、とくに原料粉末の粒度が細かいものほどその効果は大きい。これはすでに報告したように³⁾、原料粉末が細かいものほど急冷粉の凝固組織も微細となることに対応するようである。とくに原料粉として -250 メッシュの噴霧 Al 粉と平均粒径 2.5 μm のカーボニル Fe 粉を使用したものでは室温での硬さが純 Al の硬さに対して約 3 倍にもなり、焼鈍による硬さの低下があらわれる温度は、他のものでは 550~600 K になるのに対して、この場合では約 725 K までほとんど変化しないという良好な結果を得た。

つぎに熱間押し材の各種機械的性質に対する焼鈍の影響について得られた結果をまとめて Fig. 3 に図で示

Fig. 3 Mechanical properties of Al-8 wt% Fe extrusions (Measurements were made on transverse sections annealed for 1 hour prior to each test).

す。各性質は約 620 K までの範囲で1時間の加熱によっても初期の値とほとんど変わらず、引張り強さ、硬さおよび耐力は約 620 K まで保持されるが、この温度を過ぎるとこれらの値は漸減する。伸びもそれに対応して約 650 K までは初期の値を保つが、それ以上では著しい伸びを示す。ここで各機械的性質は約 620 K までほとんど変わらず一定値を示すが、それらの値はそれぞれ引張り強さは約 37 kgf/mm²、硬さは約 101 kgf/mm²、0.2%耐力は 27.5 kgf/mm²、伸びは7.5%であった。

つぎに硬さに対する種々温度での焼鈍時間の影響を調べた。Fig. 4 は機械的性質がもっとも良好と思われる -250メッシュの噴霧 Al 粉と平均粒径 2.5 μm のカーボニル Fe 粉を原料とした試料に関する結果である。焼鈍温度は 423 K から 823 K までの範囲であり、時間は最高500時間までとした。焼鈍温度が高い 773 K と 823 K では硬さは焼鈍の初期で大きく低下するが、573 K 以下では約100時間まで増加の傾向を示し、焼鈍温度が中間の 523 K と 573 K ではその後漸減し、約300時間経過後に出発点の硬さより低くなる。焼鈍温度が低い 423 K と 473 K では約100時間後に最高となり、その値は500時間までの範囲内ではほとんど低下しない。なお 573 K 以下での焼鈍で硬さが漸増するのは、Fe が α-Al 中に急冷により過飽和に固溶し、その後の焼鈍によって時効析出（その析出物は現段階では不明である）したためと考えられるが、いずれにしてもこの時効による強化の程度は大きくはない。

ここで Al-8wt%Fe 急冷粉を用いた熱間押し材の主として引張り強さに関する従来報告された主なものを Table 1 にまとめて示す。ただし比較しやすいように押し出し温度は知れるかぎり 673 K でのデータを引用した。このような結果を比較する場合、急冷粉の製造法や押し出し比などがそれぞれの研究者らによって異なるので単純ではないが、ただ押し出し温度が同じ場合、押し出し比を大きく変化させないかぎり、機械的性質もほとんど変わらないことが報告されているので^{4,5)}、引張り強さ、伸び、そして硬さは急冷粉製造時に採用した急冷法によって決まるようである。押し出しのままの状態での研究者らの

Fig. 4 Relation between hardness change and annealing time for the hot extruded Al-8 wt% Fe alloy by using rapidly cooled alloy powders.

結果を比較するかぎりでは、本実験による引張り強さや伸びの各性質は良好な材料の部類に入るものと思われる。これらの性質は Fig. 3 で示したように約 650 K までの温度範囲内で1時間の焼鈍によってもほとんど低下せず、押し出しのままの状態を保持する。

Photo. 1 に引張り破面の SEM 像を示す。(a) および (b) には熱間押しのままの試料について、(c) および (d) は押し出し材を 773 K で1時間焼鈍した試料の引張り破面である。(a) または (c) から明らかなように、これらの試料は表面が大きな凹凸のある不均質な破面を示し、じ

Photo. 1 Fractographs of rapidly solidified Al-8 wt% Fe alloy powder extrusions; (a) and (b): as-extruded at 673 K, (c) and (d): annealed at 823 K for 3.6 ks in H₂ gas.

Table 1 Mechanical properties data of rapidly solidified Al-8 wt% Fe alloy powder (foil) extrusion.

Authors (reference in parentheses)	Production method of powders (foils)	Extrusion temperature (K)	Extrusion ratio	Tensile strength (kgf/mm ²)	Elongation (%)
Shibue et al (4)	Gas atom.	673	15	15	20
Thursfield et al (5)	Splat cooled	673	8	38	12.5
Bryukhovets et al (6)	Gas atom.	673	—	35	10
Akechi et al (7)	Air atom.	—	—	38	3
Arnhold et al (8)	Splat cooled	673	23	30.6	19.3
Towner (9)	Gas atom. (Al-7.6% Fe)	—	—	32	16
Esslinger et al (10)	Splat cooled (foil)	—	—	22.7	—
Present work	Air atom.	673	41	37	7.5

ん性が劣るように思われるが、(b) の高倍率写真で観察されるように微細なディンプルが全面を被っており、このような性質が伸びを有することにつながっているものと思われる。このような傾向は Grant ら¹¹⁾ も報告しており、Al 系急冷粉の熱間押し材の特長とも思われる。Photo. 1 (c) および (d) は熱間押し材を 773 K で 1 時間焼鈍した後の引張り破面であり、低倍率による破面はやはり大きな凹凸状であるが、微視的には焼鈍によるじん性の改善があらわれ、ディンプルパターンがいく分大きくなっているのがわかる。

このように Al-8wt%Fe 急冷粉を用いた押し材が高温強度に優れていることは明らかであるが、その強化機構についてはいまだ明らかでないように思われる。前報²⁾ で述べたように、従来は α -Al 中への Fe の過飽和固溶による固溶体強化によって説明されていたが、本実験では $\sim 10^5$ K/s の急冷によっても α -Al 中への Fe の固溶限の拡大はほとんどないものと結論し、また最近の Al-Fe の急冷組織に関する研究¹²⁻¹⁴⁾ によっても同様な方向にあるようである（もちろん従来の研究報告にも Al-Fe 系急冷金属で α -Al 中に Fe はほとんど固溶しないとの報告もあった）。またこのような Al-Fe 系急冷金属の強化機構について最近分散強化機構が有力視されている^{4,9)}。筆者らもそのような立場に立つものであるが、強化に寄与する分散相は何かについてはまた研究者らによって意見が分かれるところである。すなわち急冷凝固時に α -Al 中に晶出した安定相としての Al_3Fe ¹⁵⁾、 α -Fe¹⁴⁾、または準安定相としての Al_6Fe ¹⁶⁾、S-phase¹⁷⁾ などが報告されている。本実験で得られた Al-8wt%Fe 急冷粉中には X 線回折実験で知るかぎり、安定相としての Al_3Fe と準安定相の Al_mFe^* および微量の Al_6Fe が検出された。Fe 含有率によって様子は異なるが、この合金系を比較的ゆっくり冷却した場合には安定相の Al_3Fe が晶出し、中間の冷却速度でのみ Al_6Fe が晶出可能であり²⁰⁾、それより速い速度でのみ Al_mFe が晶出するとされている^{21,22)}。したがって高温強度を高める分散相の役割りを果たしているのは Al_mFe が最も有力と考えられる。その目的で熱間押し材を 773 K で種々時間焼鈍した場合の硬さの変化と Al_mFe および Al_3Fe の回折ピークの変化を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。ただし Al_3Fe の回折ピークは $2\theta = 21.85^\circ, 21.98^\circ$ および 22.42° の 3 線を、 Al_mFe に関しては $2\theta = 20.1^\circ$ のものを使用し

* 準安定相の Al_mFe に関してはその結晶構造は bct とされているが¹⁸⁾、詳細はほとんど明らかにされていない。前報²⁾ で述べたように本実験では鈴木ら¹⁹⁾ の実験結果を参照して Al_mFe を確認したが、 Al_mFe と断定するには到っていない。なぜならばつぎの Fig. 5 に示す回折図形から回折角 2θ が 20.1° と 25.5° では鈴木らの結果とよく一致するが、 $2\theta = 41.5^\circ \sim 43^\circ$ では回折角度と強度が一致していない。またこれも Fig. 5 に示されているが、 $2\theta = 37^\circ$ 付近に弱い強度の不明なピークが存在することも事実である。

Fig. 5 Influence of annealing time on the X-ray intensity of Al_3Fe and Al_mFe ($m=4.4$) for the as flame sprayed powders and the hardness change for the as extruded material.

た。硬さの変化に対する両化合物の相対強度の変化を比較すると、 Al_3Fe 強度の変化は硬さの変化とあまり対応しないようであるが、 Al_mFe 強度は 773 K で約 1 時間までの範囲内で急激に増大し、その後著しい減少を示す。このような変化と硬さの変化は一見して対応しないように思われるが、焼鈍時間 1 時間までの Al_mFe ピーク強度の急激な増大と硬さの急激な低下はよく対応しているように思われる。したがって分散強化に寄与する晶出相は他に見当たらないのでこの準安定な Al_mFe が分散相の役割りを果たしている可能性が高い。ただし硬さの低下と Al_mFe の増大とがどのように関わっているのかは全く不明であるが、母相の α -Al と Al_mFe 分散相との整合性の立場から説明できることも考えられるが¹⁸⁾、いずれにしても今後の課題として残される。Photo. 2 は α -Al 母相の透過電顕写真であり、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の板状分散相が観察される。この微粒子の種類と結晶構造は解析を行っていないので不明である。このような Al-Fe 系急冷合金の晶出微粒子の電顕による解析はいくつかの報告があり、安定相としての Al_3Fe ¹⁵⁾、準安定相としての Al_6Fe ¹⁶⁾、 Al_mFe ($m=4.4$)^{21,23)}、 Al_xFe ($x=5$)²⁴⁾ があげられるが、 Al_mFe を除く他の化合物は冷却速度が比較的低い場合のみ晶出するといわれており^{20,21,25)}、また冷却速度の低い合金粉末を用いた場合には強度も上がらないことと関連させるとやはり高温強度を高めるのは

Photo. 2 Transmission electron micrograph of rapidly cooled Al-8 wt%Fe alloy powder extrusion at 673 K.

Al_mFe 相の可能性が十分と考えられる。ただしこの Al_mFe 相についてはいまだ十分明らかとなっておらず、また一方では微細な非晶質に近い Fe-rich の $\alpha-Al$ 相の存在が最近報告されている²⁶⁾。要するにこの急冷合金の強化機構は今だ明らかにされていないと考えるのが妥当と思われる。

IV 結 言

溶射法による $Al-8wt\%Fe$ 急冷粉を用いた熱間押し材の機械的性質におよぼす焼鈍の影響について実験と検討を行った。得られた結果を以下に要約する。

- (1) 押し温度 473 K, 押しし比 41 の場合, 引張り強さ 37 kgf/mm², 伸び 9.5%, 0.2% 耐力 27 kgf/mm², 硬さ 100 kgf/mm² となった。これらの値は焼鈍時間を一定の 1 時間として焼鈍温度を種々変化させた場合, 約 773 K までは室温での上記各値を保持したが, それ以上の焼鈍温度では伸びは増大し, それ以外の性質は低下の傾向を示した。
- (2) 焼鈍温度を一定の 773 K で焼鈍時間を変えて硬さと準安定相 Al_mFe ($m=4.4$) の回折ピーク強度を比較したところ, 硬さの急激な低下に対応して, Al_mFe 相の回折ピーク強度が急激に増大するのが認められた。本合金系 (急冷の場合) の強化機構は分散強化に起因するものと思われ, その分散相の役割りは急冷凝固時に晶出した微細な Al_mFe 相と思われるが断定的な結論を得るには到らなかった。

最後に, 本研究を遂行するにあたり, 実験の便宜をお取りいただいた大阪府立工業技術研究所の辻栄次氏ならびに花立有功氏に心から感謝します。

文 献

- 1) 横田, 庄司, 三浦, 伊佐: 粉体および粉末冶金, **33** (1986), 182.
- 2) 横田, 上田, 浅倉, 庄司: 粉体および粉末冶金, **34** (1987), 14.
- 3) 横田, 浅倉, 庄司: 粉体粉末冶金協会昭和60年度秋季大会講演概要集, p 62.
- 4) 渋江, 佐野, 山内, 犬丸: 住友軽金属技報, **26** (1985), 75.
- 5) G. Thursfield and M. J. Stowell: J. Mat. Science, **9** (1974), 1644.
- 6) A. A. Bryukhovets, N. N. Barbashin, M. G. Stepanova and I. N. Fridlyander: Poroshkovaya Metall., **1** (1970), 108.
- 7) 明智, 小谷, 黒石: 住友電気, [125] (1984), 186.
- 8) V. Arnhold and J. Baumgarten: Powder Met. Int., **17** (1985), 168.
- 9) R. J. Towner: Met. Progress, **73** (1958), 70.
- 10) P. Esslinger: Z. Metallkde., **57** (1966), 109.
- 11) M. Lebe and N. J. Grant: Met. Trans., **5** (1974), 1547.
- 12) H. Ichinose and H. Ino: "Proc. 5th Int. Confer. on Rapidly Quenched Met.", (1980), Würzburg, Germany, p 933.
- 13) P. Renaut and G. Lapasset: "Proc. 5th Int. Confer. on Rapidly Quenched Met.", (1980), Würzburg, Germany, p 815.
- 14) W. J. Boettinger, L. Bendersky and J. G. Early: Met. Trans., **17A** (1986), 781.
- 15) P. J. Blank: Acta Cryst., **8** (1955), 175.
- 16) L. K. Wolford: Acta Cryst., **18** (1965), 287.
- 17) W. H. Jacobs: J. Mat. Science, **9** (1974), 1631.
- 18) 小菅: 軽金属, **30** (1980), 217.
- 19) 鈴木, 菅野, 田辺, 糸井: 軽金属, **28** (1978), 284.
- 20) L. Backerud: Jernkontorets Annaler, **152** (1968), 109.
- 21) 小菅, 水上: 軽金属, **25** (1975), 48.
- 22) 浅見, 田中, 秀野: 軽金属, **28** (1978), 321.
- 23) 小菅, 高田: 軽金属, **29** (1979), 64.
- 24) R. M. K. Young and T. W. Clyne: Scripta Met., **15** (1981), 1211.
- 25) C. McL. Adam and L. M. Hogan: J. Austrailian Inst. Met., **17** (1972), 437.

会 告

第3回先端材料技術協会 (SAMPE Japan) シンポジウム

主 催: 先端材料技術協会 (SAMPE Japan), シンポジウム委員会
協 賛: 粉体粉末冶金協会他
日 時: 昭和62年12月1日 (火) 9:00~17:00
会 場: 東京大学生産技術研究所講堂
定 員: 100名

参加費: 会員, 賛助会員, 協賛会員 ¥5,000 (論文集代含む)

一 般 ¥7,000 (〃)

学 生 ¥3,000 (〃)

内 容: 素材, 目的材, 技術それぞれの分野におけるオリジナルな発表及び工学分野における境界技術に関する萌芽的発表が行われる。

問合先: 先端材料技術協会 (SAMPE Japan) 事務局
〒141 品川区上大崎 3-1-5

目黒駅東口ビル301

TEL03(449)0091