

Al-Fe 合金における準安定 Al-Fe 相の高 温加熱時の相変化*

小菅 張弓**・高田 秀男**

Phase change of the metastable phases in Al-Fe alloys
at elevated temperatures*

UDC : 619. 715' 12 : 621. 785. 3 : 620. 187

Harumi KOSUGE** and Hideo TAKADA**

Rapidly solidified Al-0.6%Fe and Al-0.8%Fe-0.1%Mg alloys containing metastable Al_6Fe and Al_mFe were isochronally and isothermally heated at elevated temperatures. X-ray diffraction and optical and transmission electron microscopies were carried out on the phase change of these metastable phases. The metastable phases are directly transformed into stable Al_3Fe not through any intermediate compound. The phase change mainly proceeds in the following process; that is, dissolution of the metastable phase in matrix and precipitation of Al_3Fe phase at fresh sites of dendrite cell boundaries. The activation energy for the change is evaluated to be 70 ± 10 kcal/mol. The rate determining step of the change seems to be diffusion of Fe atoms in Al matrix.

(Received October 16, 1978)

1. 緒 言

低濃度の Fe を含有する Al-Fe 系合金を急冷凝固すると、準安定相 Al_6Fe ^{1),2)}, Al_mFe ^{3),4)} などが生成する。これらの相が生成する冷却速度範囲内で、工業的直接水冷半連続鋳造は行なわれるので、鋳塊中には化学的性質の異なる金属間化合物が局在することになり、いわゆる縦の木組織の生成原因となつている^{5),6)}。

Al_6Fe 相は高温度で加熱されると、安定相 Al_3Fe へ変化する^{1),6),7),10)}。Hollingsworth ら¹⁾は Al_6Fe 相の Al_3Fe 相への変化は直接でなく、ある種の間相の形成を伴うと述べている。小菅、水上⁶⁾は Al_6Fe 相の高温加熱時の相変化を、硫酸陽極酸化皮膜色を測定手段として検討した。そして Al_6Fe 相の地への溶解、 Al_3Fe 相の析出および Al_6Fe 相の Al_3Fe 相へのその場変態などが起ることを見出した。鈴木ら^{7),10)}は Al_6Fe 相および Al_mFe 相の 500~600°C での加熱時の相変化を、X線回折およびミクロ組織観察から検討している。

本研究では、凝固時の冷却方法を適当に選択すること

によつて Al_6Fe 相が単独で存在する試料を、さらに Mg の添加によつて比較的遅い冷却速度で Al_mFe 相が形成されるので⁵⁾、少量の Mg の添加と適当な冷却方法を選択することによつて、 Al_mFe 相が単独で存在する試料をそれぞれ作成し、これらの相の Al_3Fe 相への変化を、X線回折およびミクロ組織観察を手段として、速度論的に検討した。

2. 実験方法

供試材は 99.9% Al 地金に、Al-10% Fe 母合金 (Si < 0.01%) または 99.8% Mg 地金を所定量添加して、大気中で電熱炉の黒鉛のつぼ中で溶解した。Al-0.6% Fe 合金は厚さ 10 mm の金型に鋳造した。一方、0.1% Mg を添加した Al-0.8% Fe 合金は 97 mmφ のピレットに水冷半連続鋳造した。供試材の化学組成を **Table 1** に示す。

予備実験において、各鋳塊の横断面を 20°C の 15% H_2SO_4 水溶液中で、電流密度 2.5 A/dm² で 50 分間陽極酸化処理を行ない、その皮膜色から、Al-0.6% Fe 合金には Al_6Fe 相が、そして Al-0.8% Fe 合金鋳塊の表面から約

* 第54回軽金属学会春期大会(53-5)に発表

** (株)日本軽金属総合研究所(静岡県蒲原)。

10~30 nm の範囲には Al_mFe 相が存在することを推定した。また $2\theta=10\sim50^\circ$ の範囲でX線回折 (ステップ・スキャン方式) することによって、これらの相の存在を確認した。さらに、マイクロ組織の観察によつて、他相の混在していないことを確認した。

各鑄塊から、2 mm (厚さ) \times 15 mm (幅) \times 20 mm (長さ) の寸法を有するX線回折用試料を切り出し、所定温度に保持した塩浴中で、あらかじめ定めた時間加熱し、次いで水冷した。各試料は加熱の前後に $2\theta=10\sim50^\circ$ の範囲でX線回折を行ない、存在する相を測定した。またその存在量をX線回折強度より求めた。X線回折強度の測定は Al_mFe 相では $d_{200}=4.42$ Å, Al_6Fe 相では $d_{112}=3.26$ Å, Al_3Fe 相では $d_{402, 311}=3.67$ Å の回折線について行なつた。これらの回折線は強い回折強度を有し、かつ他の相の回折線と重複しないので選択した。

熱処理前後のマイクロ組織の変化の観察は、光学顕微鏡および電子顕微鏡によつて行なつた。電子顕微鏡観察は、バルク試料を熱処理後、薄膜を作成し行なう場合と、薄膜を電子顕微鏡筒内の加熱ステージで加熱し、組織変化をその場観察する場合の二通りの方法で行なつた。

3. 結 果

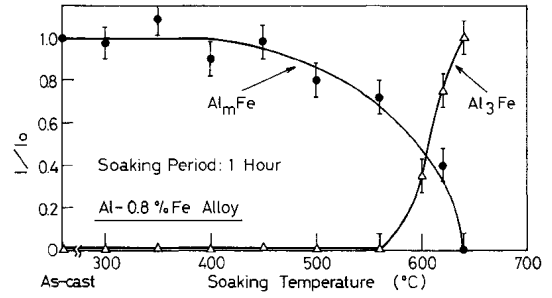
3.1 等時加熱処理および等温加熱処理

Al_6Fe 相のみが存在する Al-0.6% Fe 合金、ならびに Al_mFe 相のみが存在する Al-0.8% Fe 合金を 300~640 °C の温度で、各 1 時間塩浴中で等時加熱したときのX線回折相対強度を加熱温度に対して示したものが Fig. 1(a) および Fig. 1(b) である。X線回折相対強度は、 Al_6Fe 相および Al_mFe 相では鑄造のままの状態での積分強度に対する各加熱処理後の積分強度の比であり、一方 Al_3Fe 相では、640°C で 1 hr 加熱後の積分強度に対する各加熱処理後の積分強度の比である。 Al_6Fe 相も Al_mFe 相も加熱によつて、その積分強度は 500°C 付近から減少し始め、640°C でゼロになっている。一方、 Al_3Fe 相は 560°C 付近から存在が認められ始め、加熱温度が上昇するにつれて、増加する。なお各試料は $2\theta=10\sim50^\circ$ の範囲でX線回折を行なつたが、 Al_6Fe 相、 Al_mFe 相、 Al_3Fe 相以外の相は見い出されなかつた。したがつて、 Al_6Fe および Al_mFe 相は、中間相を経ずに直接 Al_3Fe 相へ変化したものと考えられる。

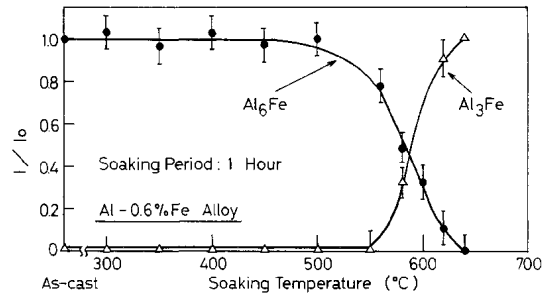
加熱時の相変化を知るため、準安定相 Al_6Fe および

Table 1 Chemical composition of the specimens

Alloy	Fe (wt%)	Si (wt%)	Cu (wt%)	Mg (wt%)
Al-0.6%Fe	0.65	0.01	<0.01	<0.01
Al-0.8%Fe	0.86	0.01	<0.01	0.10



(a)



(b)

Fig. 1 Variation of X-ray diffraction intensity of the intermetallic compounds with soaking temperature.

- a) Al_mFe and Al_3Fe in Al-0.8% Fe alloy
b) Al_6Fe and Al_3Fe in Al-0.6% Fe alloy

Al_mFe が安定相 Al_3Fe へ変化する温度域で等温加熱を行なつた。Fig. 2 (a) および (b) に等温加熱後のX線回折相対強度の加熱時間に対する変化を示す。各温度での変化はいずれも $\log I/I_0 = -kt$ なる直線関係で表わされる。ここに I/I_0 はX線回折相対強度、 t は加熱時間、そして k は加熱温度に依存した定数である。次に $I/I_0 = 0.5$ となる時間 t を Fig. 2(a) および (b) より求め、その時間を加熱温度の逆数に対して示したものが Fig. 3 である。測定値はほぼ直線関係を満足している。この勾配から活性化エネルギーを求めると、Al-0.6% Fe 合金に対して、 70 ± 10 kcal/mol (3.04 ± 0.4 eV)、Al-0.8% Fe 合金に対して 69 ± 10 kcal/mol (2.99 ± 0.4 eV) であつた。

3.2 光学顕微鏡によるマイクロ組織観察

等時加熱および等温加熱時のマイクロ組織の変化を光学顕微鏡により観察した。Photo 1 に Al_mFe 相のみの存在する Al-0.8% Fe 合金のマイクロ組織の変化を示す。500 °C 以下では、凝固時に生成した晶出相粒子にほとんど変化がみられず、また析出物もみられない [Photo 4 (a), (b)]。500°C 以上では、加熱温度の上昇と共に晶出相粒子の球状化が進行する。またデンドライト・セル内部およびデンドライト境界に板状の析出物が生ずる [Photo 4 (c), (d)]。加熱時間が長くなると、晶出粒子は粗大化し、

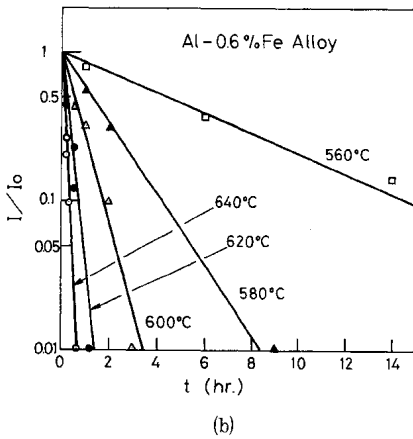
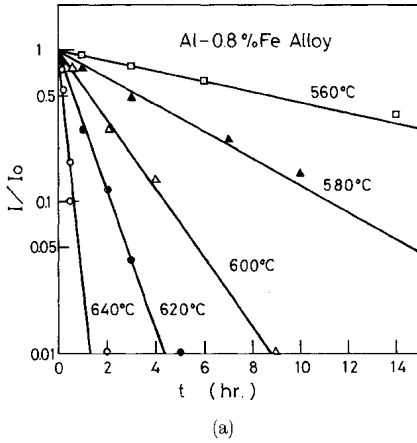


Fig. 2 Isothermal decay of X-ray diffraction intensity of the metastable phases with soaking time.
 a) Al_mFe in Al-0.8% Fe alloy
 b) Al_6Fe in Al-0.6% Fe alloy

その数は減少する。さらに、析出物もその数は減少するが著しく成長する [Photo 4 (e), (f)]。

なお、 Al_6Fe 相のみ存在する Al-0.6% Fe 合金についても、上述の Al-0.8% Fe 合金の結果と同様の結果が得られた。

3.3 電子顕微鏡によるマイクロ組織観察

X線回折用試料および光学顕微鏡組織観察試料と同時に、加熱処理した試料から透過電顕用薄膜を作成して、加熱によるマイクロ組織の変化を電子顕微鏡観察した。

Photo 2 に Al-0.8% Fe合金の場合の代表的なマイクロ組織の変化を示す。鋳造のままの状態では棒状の共晶がみられるが [Photo 2(a)], 500°C 以上に加熱すると 晶出粒子にくびれが生じ始める。さらに Photo 2 (b)において矢印で示したように、棒状の晶出粒子のところに新しい相が核生成していることが、まれではあるがみられた。デンドライト・セル内の析出物は 500°C 以上でみられた。

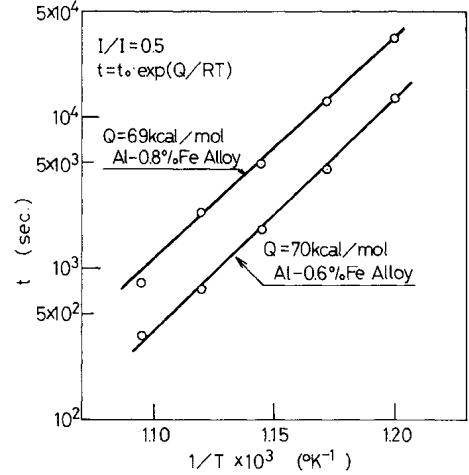


Fig. 3 Temperature dependence of decay time.
 t: decay time elapsed to a half level of initial X-ray diffraction intensity
 T: soaking temperature

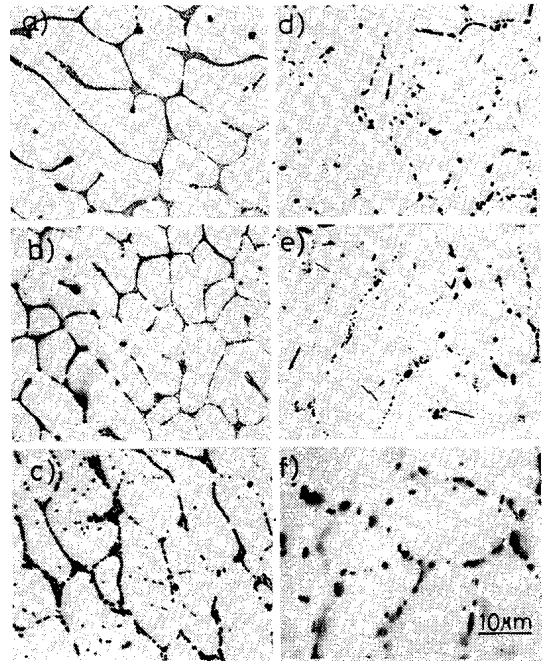


Photo 1 Optical micrographs of Al-0.8% Fe alloy
 a) as-cast
 b) soaked at 450°C for 1 hr
 c) soaked at 580°C for 1 hr
 d) soaked at 580°C for 27 hr
 e) soaked at 640°C for 1 hr
 f) soaked at 640°C for 5 hr

また析出物はデンドライト・セル内だけでなく、亜粒界にも生じている [Photo 2 (c)]。加熱温度が高くなると、粗大な板状に析出物は成長している [Photo 2 (d)]。一方、

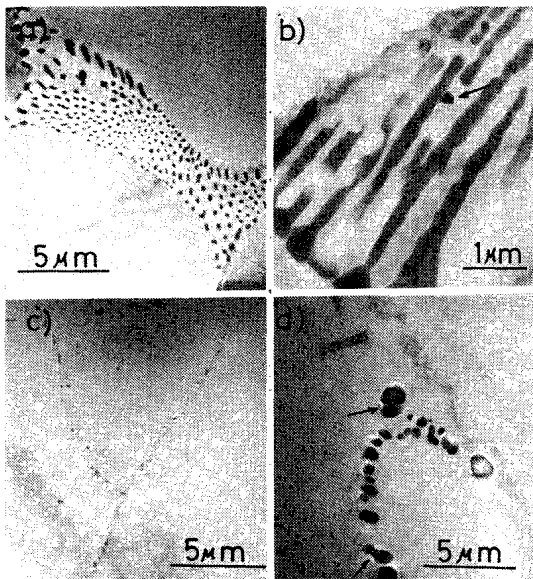


Photo 2 Transmission electron micrographs of structural change in Al-0.8% Fe alloy isothermal heat treated.

- as-cast
- soaked at 500°C for 1 hr. Note, nucleation of Al_3Fe interface.
- soaked at 580°C for 1 hr
- soaked at 640°C for 1 hr. Note, the boundaries in particles.

晶出粒子は加熱温度が高くなると、球状化が進む。加熱により Al_3Fe 相に変化した第二相粒子の内には、Photo 2 (d)の矢印で示すように、内部に境界を有するものがしばしばみられた。なお、Al-0.6% Fe 合金についても観察したが、結果は Al-0.8% Fe 合金と同様であった。

次に铸造のままの状態の薄膜を電子顕微鏡筒内の加熱ステージで加熱し、準安定相の加熱時の変化をその場観察した。Photo 3 は Al-0.8% Fe合金を615°Cで加熱した場合である。铸造のままの状態で棒状であった晶出相粒子は、加熱によって矢印で示すように分断され [Photo 3 (a), (b)], 加熱時間が長くなるにつれて、球状化が進行する。また dendrite-cell 内およびセル境界には板状析出物が生じてくる [Photo 3 (c)]。なお、この板状析出物は冷却後電子回折によつて、 Al_3Fe 相であることが同定された。Photo 4 は Al-0.6% Fe 合金を580°Cで加熱した場合で、この場合も晶出相粒子の分断および球状化が起つている。また他へ固溶していく [Photo 4 (b) (c), (d), (e), (f)]。そして矢印で示すように、粒子の中には他の粒子と合体して粗大化するものがみられる [Photo 4 (c)]。合体の結果、矢印 B で示すように、粒子内に境界を有するものもある [Photo 4 (f)]。紙数の制限から、

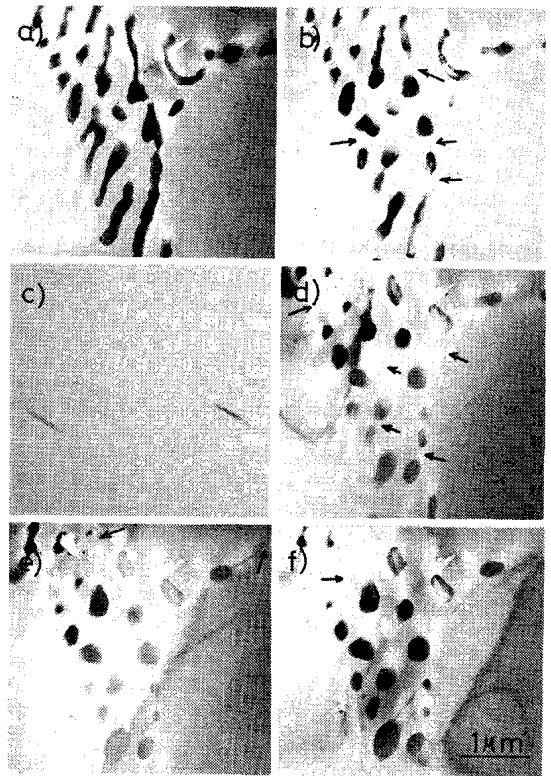


Photo 3 In situ observation of structural change at 615°C in Al-0.8% Fe alloy.

- as-cast
- 20 min
- 40 min, precipitates in matrix
- 60 min
- 80 min
- 120 min

二つの例を示したが、このような変化は Al-0.6% Fe 合金および Al-0.8% Fe 合金に共通のものであった。なお、その場観察においては、バルク試料でみられた晶出相粒子と地との界面での新しい相の生成は観察されなかった。

4. 考 察

凝固時に生成した準安定相 Al_mFe および Al_6Fe は500°C以上の加熱によつて、中間相を経ずに、直接安定相 Al_3Fe へ変化した。この事実は鈴木ら²⁾によつても、Al-1% Fe 合金において報告されている。

準安定相 Al_mFe の消滅過程の活性化エネルギーは 69 kcal/mol (2.99 eV) で、一方、準安定相 Al_6Fe の消滅過程の活性化エネルギーは70 kcal/mol (3.04 eV) であった。小菅、水上⁶⁾は、DC 铸造した Al-0.6% Fe 合金に生成した縦の木組織の消滅過程を15% H_2SO_4 陽極酸

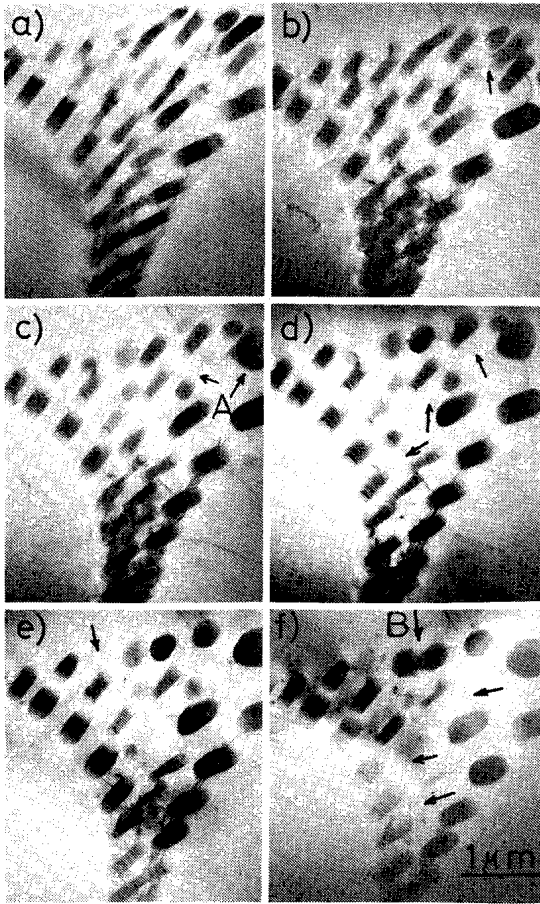
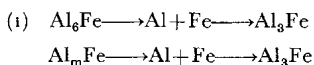


Photo 4 In situ observation of structural change at 580°C in Al-0.6% Fe alloy

- a) as-cast
- b) 15 min
- c) 40 min
- d) 65 min
- e) 90 min
- f) 125 min

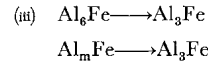
化皮膜色を測定手段として研究し、 Al_6Fe の消滅過程の活性化エネルギーとして、 $75 \pm 10 \text{ kcal/mol}$ の値を得ている。皮膜色より消滅時間を決定する方法の誤差を考慮すると、本研究で求めた Al_6Fe 相の消滅過程の活性化エネルギーは、これとほぼ一致すると考えられる。

次に、本研究で求めた活性化エネルギーの意味について考察する。加熱時のマイクロ組織の変化に関する光学顕微鏡ならびに電子顕微鏡観察の結果から、次の三つの過程が観察された。



すなわち、準安定相粒子は地に固溶する、そして安定相 Al_3Fe が準安定とは無関係な場所に新しく核生成し、

成長する場合である。



すなわち、準安定相粒子と地との界面に、安定相が核生成し、成長する場合である。

なお、本研究の試料は、比較的急速な凝固で作成されているので、過飽和に地に固溶している Fe 原子が加熱時に析出すると考えられる。(i)の過程にはこの過飽和固溶体からの Fe の析出も含まれる。

(i)の過程がバルク試料でも、薄膜の加熱ステージにおけるその場観察でも、主に観察された。この過程は小菅、水上⁹⁾が DC 铸造した Al-0.6% Fe 合金において、また鈴木ら⁷⁾が Al-1% Fe 合金において観察している。また(ii)の過程についても、小菅、水上⁹⁾が報告している。(iii)の過程はバルク試料にまれにみられたもので、本研究における準安定相の安定相への変化の主過程とは考えられない。なお、鈴木ら^{7), 10)}は Al_3Fe 相の Al_6Fe 相界面での核生成は、Al-0.5% Fe 合金では見い出されなかったが、Al-1% Fe 合金では多く見出ししている。本研究の場合、Fe 含有量は 0.6% または 0.8% と、鈴木ら^{7), 10)}の Fe 添加量の中間にある。したがって、鈴木ら¹⁰⁾が指摘しているように、共晶内部での Al_3Fe 相の核生成は共晶領域の広さに関係すると考えられる。さらに鈴木ら¹⁰⁾は 0.79~1.12% Mg を含有する Al-0.5% Fe 合金において、準安定相の界面に Al_3Fe 相の核生成を多く観察している。本研究の結果との相違は Mg 含有量の増加によつて、準安定相の界面での Al_3Fe 相の核生成が促進されたことによるかも知れない。

(i)と(ii)の過程はいずれも Al 格子中での Fe 原子または Al 原子の拡散が必要である。一方、(iii)の過程では、準安定相中へ安定相 Al_3Fe が成長する場合は、金属間化合物中での Fe 原子または Al 原子の拡散が必要であり、準安定相は地に固溶していき、安定相 Al_3Fe は地の中へ成長していく場合は、金属間化合物中での Fe 原子または Al 原子の拡散よりもむしろ母相中の Fe 原子の拡散が必要となる。ところで Lundy と Murdock⁸⁾、および Stoebe ら⁹⁾によると、Al の自己拡散の活性化エネルギーは、おのおの 34 kcal/mol (1.47 eV) および 30.5 kcal/mol (1.33 eV) である。一方、Al 中の Fe 原子の拡散の活性化エネルギーは **Table 2** にまとめられる。Table 2 で Hirano ら¹⁰⁾の求めた値は、転位線にそつた短回路拡散の活性化エネルギーとされている。Al 中の Fe 原子の拡散の活性化エネルギーは低い値と高い値とが報告されているが、Hood¹²⁾の注意深い実験以来ほぼ $2.5 \sim 2.9 \text{ eV}$ の範囲の値が報告されている。さらに平野、菱沼¹⁷⁾は FeAl 規則格子中の相互拡散の活性化エネルギーとして、 $3.0 \sim 3.2$

Table 2 Diffusion of Fe in Al

D_0 (cm^2/sec)	Q (eV)	Method	Researchers
4.1×10^{-9}	0.60	Tracer	Hirano et al ¹⁰⁾ (1962)
135	2.0	Tracer	Alexander & Slifkin ¹¹⁾ (1969)
9.1×10^6	2.68	Tracer	Hood ¹²⁾ (1970)
0.12	1.4	Mössbauer's effect	Sørensen ¹³⁾ (1973)
—	2.59	Decomposition	Tonejc ¹⁴⁾ (1973)
—	2.5	Decomposition	Elsayed ¹⁵⁾ (1973)
5.4×10^6	2.87	Tracer	Agarwala et al ¹⁶⁾ (1975)

eVを報告している。準安定相 Al_6Fe および Al_mFe 中で相互拡散の活性化エネルギーは既知でないが、金属間化合物中での拡散は金属中に比べて大きな活性化エネルギーが必要であるとされており¹⁸⁾、高い値をとると推定される。

したがって、以上のことから、X線回折の変化測定から求めた準安定相の消滅過程の活性化エネルギーはアルミニウム中の Fe 原子の拡散の活性化エネルギーに相当すると考えられる。

本研究で求めた Al-0.6% Fe 合金中での Al_6Fe 相の Al_3Fe 相への変化の活性化エネルギーと、0.1% Mg を含有する Al-0.8% Fe 合金における Al_mFe 相の Al_3Fe 相への変化の活性化エネルギーは、前述のようにほぼ同じであった。一方、同一温度で比較した場合、Al-0.6% Fe 合金中の Al_6Fe 相の消滅時間は、Al-0.8% Fe 合金中の Al_mFe 相の消滅時間に比べて、1桁近く短くなっている。鈴木ら⁷⁾によると Al_6Fe 相は Al_mFe 相よりも遅く消滅することが報告されている。したがって Mg 原子の存在が、 Al_mFe 相の Al_3Fe 相への変化に対し、何らかの遅滞作用を及ぼしたと考えられるが、詳細については今後検討されるべき点であろう。

5. 結 論

Al-0.6% Fe 合金および 0.1% Mg を含有する Al-0.8% Fe 合金において、凝固に際して生じた準安定相 (Al_mFe , Al_6Fe) が等時加熱または等温加熱によって変化する過程を、X線回折およびマイクロ組織観察によって詳細に検討し、次の結論を得た。

(1) 準安定相 Al_mFe および Al_6Fe のいずれの相も、加熱に際して安定相 Al_3Fe へ、中間相を経ずに変化した。

(2) 準安定相 Al_mFe および Al_6Fe の安定相 Al_3Fe への変化は、準安定相の地への消滅と、 Al_3Fe 相のデンドライト・セル境界での析出によって主に進行した。その変化の活性化エネルギーは 70 ± 10 kcal/mol であった。この変化の律速段階は Al 中の Fe 原子の拡散過程であると考えられる。

(3) 準安定相と地との界面に、安定相が核生成することは比較的少なかった。

参 考 文 献

- 1) E. H. Hollingsworth, G. R. Frank Jr. and E. E. Willet: *Trans. AIME.*, **22** (1962), 188.
- 2) L. Baeckerud: *Jernkontorets Annaler*, **152** (1968), 109.
- 3) 小菅, 水上: 軽金属 **25** (1975), 48.
- 4) 三木, 小菅, 長浜: 軽金属 **25** (1975), 1.
- 5) 浅見, 田中, 秀野: 軽金属 **28** (1978), 321.
- 6) 小菅, 水上: 軽金属 **22** (1972), 437.
- 7) 鈴木, 菅野, 田辺, 糸井: 軽金属 **28** (1978), 284.
- 8) T. S. Lundy and J. F. Murdock: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 1671.
- 9) T. G. Stoebe, R. D. Gulliver and R. A. Huggins: *Acta Met.*, **13** (1965), 71.
- 10) K. Hirano, R. P. Agarwala and M. Cohen: *Acta Met.*, **10** (1962), 857.
- 11) W. Alexander and L. M. Slifkin: *Am. Phys. Soc.*, **14** (1969), 388.
- 12) G. M. Hood: *Phil. Mag.*, **21** (1970), 305.
- 13) K. Sørensen and G. Trumpy: *Phys. Rev.*, **B7** (1973), 1791.
- 14) A. Tonejc: *Phil. Mag.*, **27** (1973), 753.
- 15) H. Elsayed and I. Kovacs: *Phys. Stat. Sol.*, **24** (1974), K45.
- 16) R, P, Agarwala: 軽金属学会シンポジウム「Al 中の遷移金属」p. 57.
- 17) 平野, 菱沼: 日本金属学会誌, **32** (1968), 516.
- 18) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solids" (1933), 162, McGraw-Hill Co.
- 19) 鈴木, 菅野, 田辺, 糸井: 軽金属 **28** (1978), 558.