

# 急冷凝固したAl-8Fe-2Zr合金の硬さにおよぼす 稀土類元素の影響

## *The Effect of Rare Earth Metals on the Hardness of Rapid Solidified Al-8Fe-2Zr Alloy*

金田 博之\*      上野谷敏之\*      藤井 俊之\*\*  
Hiroyuki Kaneda      Toshiyuki Uenoya      Toshiyuki Fujii

Al-8Fe-2Zr-2RE and Al-8Fe-2Zr-5RE alloys (RE:Gd, Er and Nd) were produced in the form of ribbon by rapid solidification processing. The room temperature hardness of the Al-Fe-Zr-RE annealed at the temperature below 450°C is much higher than that of the Al-8Fe-2Zr alloy. By the rare earth additions the supersaturated solid solution of the Al-Fe-Zr-RE alloy could be easily produced and consequently the microstructure of the alloys could be refined further. It has been found that Al-Fe-Zr-RE alloys annealed at 600°C have three different types of the dispersoid; a ternary phase of Al-Fe-RE and the intermetallic compounds of Al-Fe and Al-Zr. Particle size distributions for Al-Fe-Zr-RE alloys indicated that coarsening rate of the dispersoid of Al-Fe-RE was lower than that of the intermetallic compound of Al-Fe.

### 1. 緒言

溶融状態から $10^3$ °C/s以上の冷却速度で合金を急冷することで、合金元素を多量に固溶し時効処理で微細な析出物を均一に分散させ、合金の強度を大幅に改善できる<sup>(1)</sup>。チタン合金、銅合金、ステンレスなど多くの合金系で急冷凝固法による新素材の開発が試みられている。比強度の高い材料を開発する上で、マグネシウムやアルミなどの軽量金属の強化にこの手法が期待されている。特にアルミニウム合金はチタン合金に替わる軽量高温材料としての期待もあり最も盛んに研究が行われている。現在ではAl-FeとAl-Siをベースにした合金系がこの研究の主流となっているが、350から400°Cの温度での加熱で強度の低下が著しく、十分に耐熱性のある材料は開発されていない。ニッケル基耐熱合金がその融点の75%の温度まで耐熱性を有していることの類推から425°Cまでの温度でも十分使用に耐えるアルミニウム合金の開発は可能であると考えられている<sup>(2)</sup>。

本研究ではAl-8Fe-2Zrに稀土類元素Gd, Er, Ndを2%,

5%添加したアルミニウム合金で急冷凝固を行い、種々の温度で焼鈍後、室温で硬さ測定しこれらの合金の耐熱性について調べた。稀土類元素が球状の析出相の形成を促進し、急冷凝固アルミニウム合金の脆性の改善に寄与するとして、Al-Zr-Gd, Al-Fe-Ceなどの合金で稀土類元素の添加の効果が調べられている<sup>(3)</sup>。本研究では軽, 中, 重稀土類の中からNd, Gd, Erを選んで3元素アルミニウム合金におよぼす影響について調べた。

### 2. 実験方法

99.99%のアルミニウム、電解鉄、原子力用ジルコニウム、市販純度のガドリニウム、エルビウム、およびネオジウムを用い、真空溶解を行い母合金Al-17Fe, Al-20Zr, Al-18Gd, Al-17Er, Al-20Ndを作製した。これら母合金から急冷凝固用試料に供するため、次の7種類の合金をアーク溶解炉で溶製した。Al-8Fe-2Zr, Al-8Fe-2Zr-2Gd, Al-8Fe-2Zr-5Gd, Al-8Fe-2Zr-2Er, Al-8Fe-2Zr-5Er, Al-8Fe-2Zr-2Nd, Al-8Fe-2Zr-5Ndの7つで、それぞれ合金1, 合金2...合金7と呼ぶこととする。合金の分析値を表1に示す。図1に単ロール急冷凝固装置を示す。ロールはアルミニウム製のブーリーに厚み5mmの純銅製のリングをはめ込んだもので直径が150mmである。先端に

\* 評価技術部 機能評価研究室

\*\* 材料技術部 金属材料研究室

直径1 mmのノズルのある不透明石英チューブに約4 g合金を入れ、ロール直上の電気炉で1250~1350℃の温度に加熱し合金が溶け落ちたのち、チューブをロール直上1 mmにまで降ろし圧力0.3kgf/cm<sup>2</sup>のアルゴンガスで3500~

表1 合金の分析値  
Compositions of alloys investigated

		分析元素 (wt%)					
		Fe	Zr	Gd	Er	Nd	Al
合金1	Al-8Fe-2Zr	9.0	2.0	—	—	—	Bal
合金2	Al-8Fe-2Zr-2Gd	7.8	1.6	1.9	—	—	Bal
合金3	Al-8Fe-2Zr-5Gd	8.4	1.9	5.1	—	—	Bal
合金4	Al-8Fe-2Zr-2Er	8.5	1.8	—	3.1	—	Bal
合金5	Al-8Fe-2Zr-5Er	8.1	1.6	—	4.7	—	Bal
合金6	Al-8Fe-2Zr-2Nd	8.0	2.0	—	—	2.3	Bal
合金7	Al-8Fe-2Zr-5Nd	8.0	1.7	—	—	5.0	Bal

4500rpm (周速度27~35m/s) で回転するロールに溶湯を噴出させた。厚み約20μm, 幅2~3 mm, 長さ数mの試料が得られた。各合金試料を100, 200℃, そして200℃以上では50℃置きに600℃までの温度で真空中で1時間焼鈍を行った。熱処理を行った試料の硬さを微小硬さ計で測定した。荷重は10g, 保持時間は15秒とした。600℃で時効した試料については、圧痕が大きくなりすぎるため5gの荷重で測定した。組織観察は試料の断面を走査電子顕微鏡で行った。腐食液にはKeller試薬を用いた。時効処

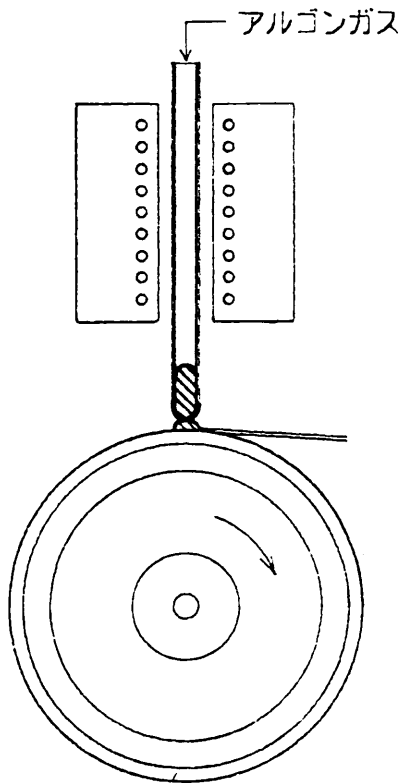


図1 急冷凝固装置

Schematic drawing of the single roller apparatus

理で現れる析出相を調べるためにX線回折も行った。また、析出相の分析をEDX付き走査電子顕微鏡(エリオニクス社製)で行った。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 冷却速度

急冷凝固を行った合金がどの程度の速度で急冷されたかは、急冷後の凝固組織のデンドライトのアーム間隔から推定されるが、本実験試料ではデンドライト組織は認められなかったので神尾ら<sup>(4)(5)</sup>が行った方法で共晶組成のAl-Cu合金を用いて、共晶組織のラメラ間隔から冷却速度を求めた。ロールの周速度と冷却速度との関係を図2に示す。図から本実験での合金は10<sup>3</sup>℃/sのオーダーの速度で急冷されているものと思われる。

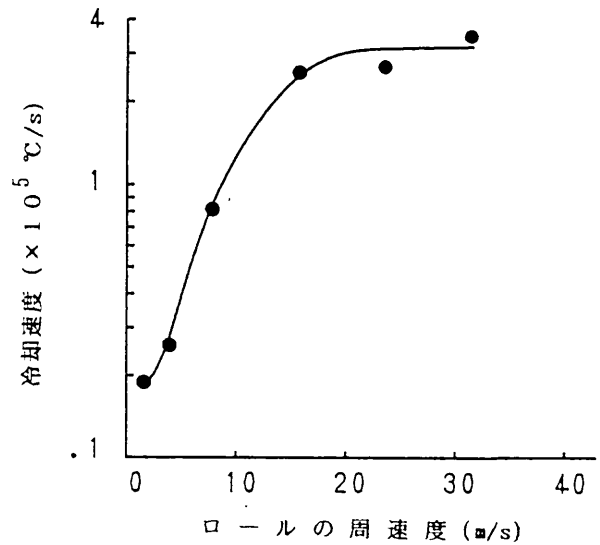


図2 ロールの周速度と冷却速度との関係

The variation of cooling rate with the roller surface velocity

#### (2) 焼鈍による硬さの変化

試料のロールに接した面とその反対側の自由表面では冷却速度が異なり、ロール面側の硬さが自由表面での硬さより高くなっている。ここでは硬さの測定はロール面側で行った。各温度で1時間焼鈍後室温で10点測定を行った。バラツキがかなりあるので、最大値、最小値を除いた8点の平均値を硬さのデータとした。図3に合金1と合金2, 3の硬さと焼鈍温度との関係を、合金4, 5については図4に、合金6, 7については図5に示す。いずれの合金も300℃までの焼鈍でも急冷のままの硬さを維持している。300~350℃から硬さが急に低下する。合金1にGd, Er, Ndを添加することで合金1の硬さが大幅に改善されるが、その効果についてはGd, Er, Nd間に差は認められない。添加量についても2%でも5%でも差はわずかである。450℃以上の焼鈍では合金1と他の4

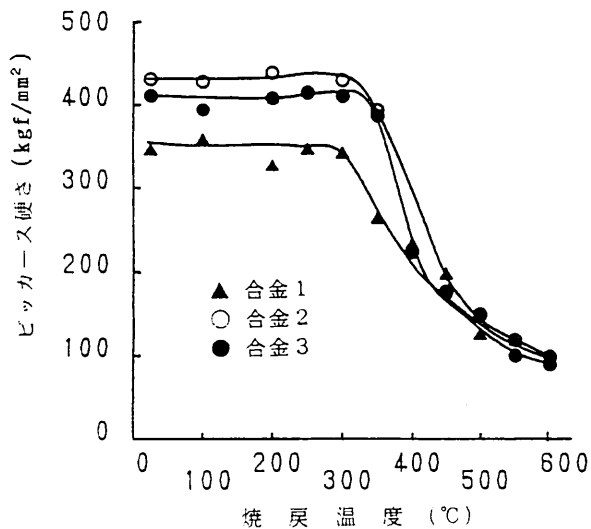


図3 合金1および合金2, 3の硬さと焼鈍温度との関係  
The variation of the hardness of the alloy 1, alloy 2 and alloy 3 with annealing temperatures

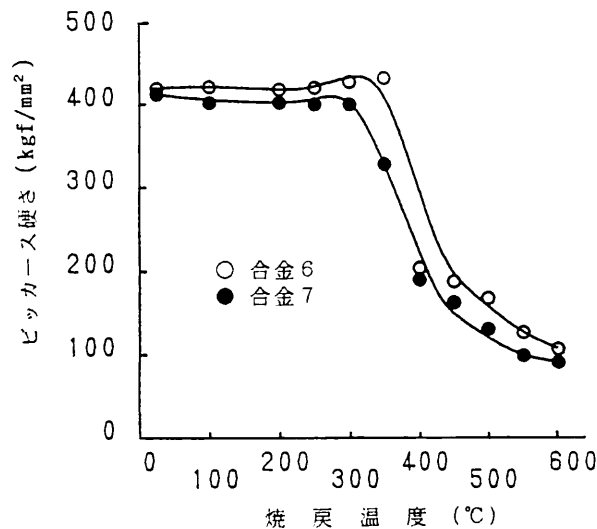


図5 合金6, 7の硬さと焼鈍温度との関係  
The variation of the hardness of the alloy 6 and alloy 7 with annealing temperatures

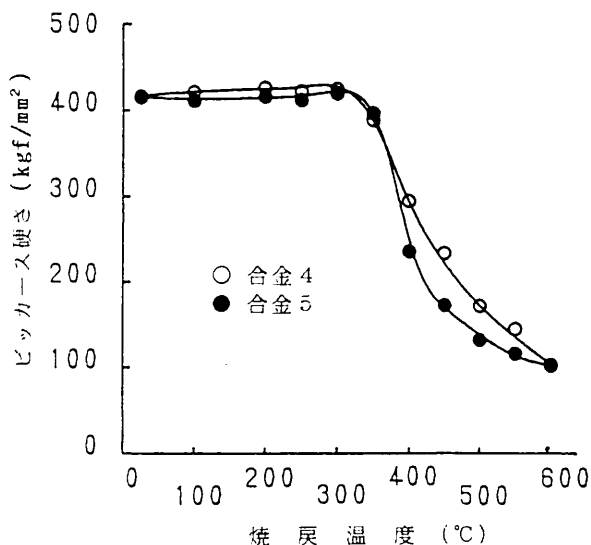


図4 合金4, 5の硬さと焼鈍温度との関係  
The variation of the hardness of the alloy 4, alloy 5 with annealing temperatures

元系合金とでは硬さに差はなくなる。

稀土類元素添加による硬さ上昇の理由として、後に述べるように次の3つが考えられる。

1. 急冷の効果がより顕著に現れ、稀土類元素のアルミ中への固溶はもちろんのこと合金1よりもFe, Zrの固溶量が多いと思われる。
2. 急冷中の凝固過程や冷却過程で生成する晶出物、析出物が合金1よりもより微細であると考えられること。
3. 稀土類元素を含む微細3元化合物が焼鈍処理で微細に析出する。

凝固過程で生成する化合物ができるだけ少なく、細かく、そして他元素をより多くマトリックスに固溶出来るかで、うまく急冷されたかどうかの判断になると考えら

れる。このことは硬さを計ることでわかるが、急冷後試料をKeller試薬などの腐食液でエッチングした時の腐食される具合である程度わかる。急冷がうまくいけば全く腐食されないし、不十分であると腐食される。

腐食の全くされない合金1の急冷凝固試料を作ることには出来なかった。稀土類元素を含む合金は比較的容易に急冷された試料を得ることが出来た。3つの稀土類元素のうちGdがこの点で最も優れていた。次にNd, Erの順であった。

### (3) 焼鈍による組織の変化

図6に合金2の断面の組織を示す。急冷のままのものには組織らしいものも、晶出物や析出物らしいものも見られない。M.H.Jacobsら<sup>(6)</sup>はAl-8Fe-1Zr合金で微細なFeAl<sub>3</sub>準安定相を報告しており、また神尾ら<sup>(4)</sup>もAl-8Fe-3Zr合金で微細結晶とFeAl<sub>3</sub>相が晶出しているとしている。またAl-8Fe-0.7Zr-2Ce合金で微細な板状のAl-Fe-Ce準安定相の析出が、冷却速度が遅い領域ではAl<sub>3</sub>CeFe<sub>3</sub>安定相が報告されている<sup>(7)</sup>。合金2の急冷材にも当然SEMでは検出できない微細な粒子やAl-Fe-Gdの安定、準安定の化合物が晶出しているものと思われる。300°Cで1時間焼鈍しても組織に全く変化はみられない。X線回折でも300°Cまでの焼鈍ではアルミ以外の回折ピークは観察されず、報告されているような化合物相は検出できなかった。

300°Cの焼鈍では急冷時の化合物がわずかに成長する程度で、相変化は見られないとされている。350°Cでは析出物らしいものが認められるが、X線回折では化合物相の回折ピークは観察されなかった。400°Cになると組織写真にも大きな変化が見られ、X線でも多くの回折ピークが現れる。個々のピークの同定は出来なかったが、観察された化合物相は、後の析出相の分析結果から想像されるよ

うにAl-Fe-Gdの3元化合物相, Al-FeおよびAl-Zrの2元化合物相であると思われる. 400°C以上の焼鈍では化合物相が成長するだけで新たな組織変化はない. 500, 600°Cと焼鈍温度を上げてもX線の回折線のパターンに変化がないことからわかる.

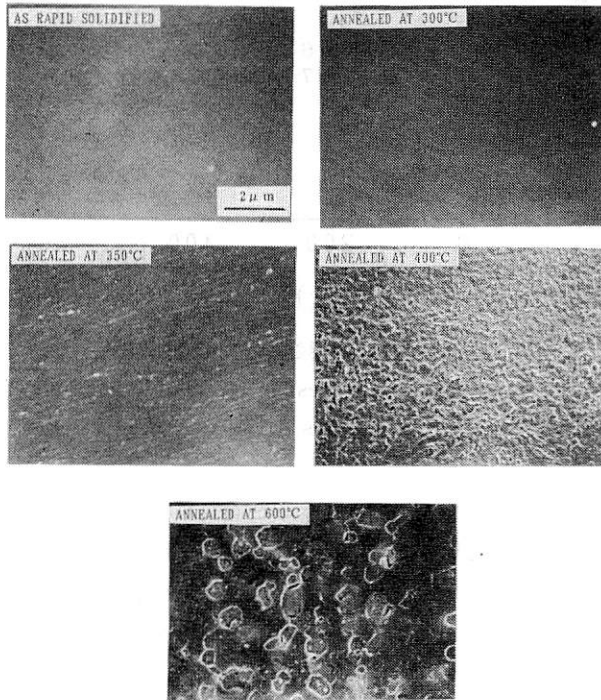


図6 急例のまま、そして300, 350, 400, 600°Cで1時間焼鈍したときの合金2の組織写真  
Micrographs of the alloy 2 as rapid quenched and annealed at 300, 350, 400 and 600°C for 1 hour

(4) 析出相の分析

EDX付き走査電子顕微鏡で分析するためには粒子の大きさが数ミクロンなければ精度よく成分分析が出来ないので、試料を600°Cで最高10日間焼鈍を行って析出粒子を大きくした. 図7に見られるように2種類の粗大粒子がある. 白い粒子と灰色の粒子である. 分析はこの2つの粒子とマトリックスについて, 600°Cで1時間から24時間焼鈍した試料で行った. 小さな粒子の中にZr濃度の高いものが, 数は少ないが観察されたので, それについても分析を行った. 合金2での測定結果を表2に示す. またEDXの測定誤差を調べるため, 合金2についてICPで測定した値とEDX測定値を比較した. Feは10%強高めに, Gdも30%近く高めに測定される. Zrについてはほぼ同じ様な値になっている. 白色粒子にはGdが数%含まれているが, 灰色粒子には測定誤差程度しか含まれていない. Zrもわずかあるが, Al-Fe-Zr 3元系でもAlとFeおよびAlとZrの2元系金属間化合物が別々に析出するだけで, またCeを含む4元系でもZrを含まない化合物しか報告されていない. 従って白色粒子はAl-Fe-Gd 3元化合物と, 灰色粒子はAlとFeの2元化合物と考えられる. 白色粒子で

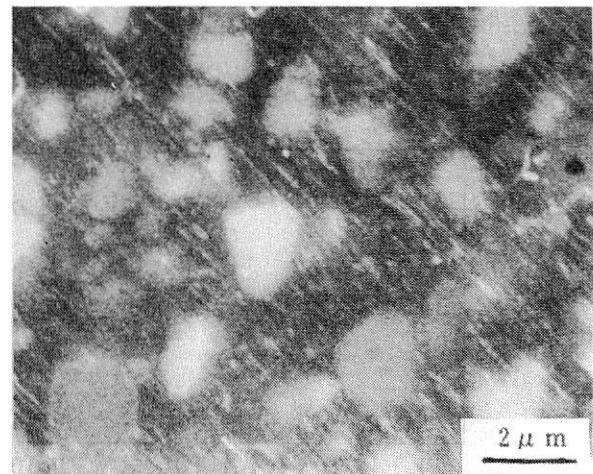


図7 600°Cで18時間焼鈍した合金4の粗大粒  
Large particles in the alloy 4 annealed at 600°C for 18 hours

表2 合金2の粒子のEDX分析値  
The EDX microanalysis of coarse dispersoids in the alloy 2  
白色粒子

焼鈍条件	Al at %	Gd at %	Fe at %	Zr at %
600°C × 1 h	91.74	1.92	5.86	0.94
600°C × 18 h	88.27	3.83	7.58	0.32
600°C × 4 d	87.93	3.36	8.31	0.42
600°C × 10 d	86.00	4.60	8.70	0.70

灰色粒子

焼鈍条件	Al at %	Gd at %	Fe at %	Zr at %
600°C × 1 h	90.68	0.62	8.09	0.61
600°C × 18 h	85.75	0.42	13.23	0.62
600°C × 4 d	85.72	0.53	13.12	0.64
600°C × 10 d	88.12	0.44	11.00	0.43

細粒

焼鈍条件	Al at %	Gd at %	Fe at %	Zr at %
600°C × 4 d	92.82	0.95	3.81	2.42

マトリックス

焼鈍条件	Al at %	Gd at %	Fe at %	Zr at %
600°C × 1 h	92.67	0.54	6.30	0.48
600°C × 18 h	95.49	1.04	3.00	0.47
600°C × 4 d	94.77	0.61	4.02	0.61
600°C × 10 d	96.37	0.48	2.64	0.51

は焼鈍時間が長くなるとGdとFeが増え, Alが減少している. この白色粒子は一定の原子比の化合物でなく, ある

組成範囲のある化合物と思われる。灰色粒子については、AlとFeの成分に変動があるのか、ないのかははっきりしない。合金4、6の分析結果でも増えている場合もあり、減少している場合もある。灰色粒子では成分に変動がないと考えると、Al-FeやAl-Fe-Zr合金で観察されるAl<sub>3</sub>Feに近い化合物と思われる。しかしAl<sub>3</sub>Feは準安定相で安定相Al<sub>3</sub>Fe変に変わっていくので、600℃で長時間焼鈍しても存在しているとは考えにくい。次に細粒については、1 μm以下の大きさなので粒子以外の周りの情報を取り込むことになるので、分析値にかなりの誤差が生じるが、マトリックスにはほとんどZrがないことを考えると、この粒子のZr濃度はかなり高いと思われる。Feの分析値はマトリックスをそのまま反映していると考え、この細粒はAl-Zr二元化合物でAl<sub>3</sub>Zrではないかと思われる。この粒子は数が少なく、まれにしか観察されない。これらの他にも小さな粒子が多くあるが同定することは出来なかった。

白色粒子と灰色粒子の粒子サイズについて調べてみた。粒子の長径と短径の平均値を粒子サイズとし、各サンプルで70から150の粒子を測定し度数分布を求めた。図8、図9、図10に600℃96時間焼鈍を行った合金2、4、6の粒子サイズの度数分布を示す。図からわかるように白色粒子には小さいものが多く、灰色粒子には大きいものが多い。このことは、GdがAl<sub>3</sub>Feとて三元化合物を形成することで粒子の成長を抑制していることを示している。Er、Ndについても同様のことが言える。

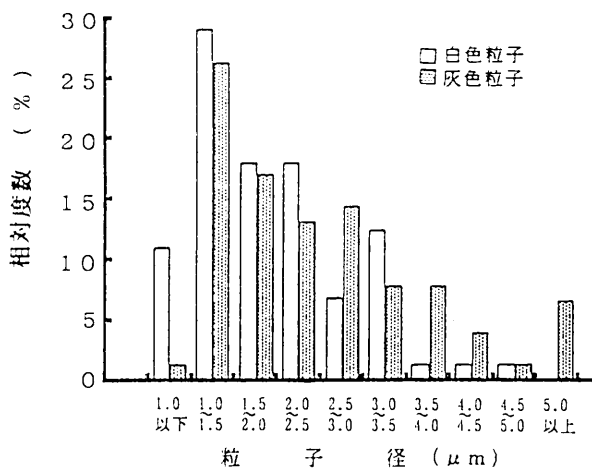


図8 96時間焼鈍を行った合金2の粒子サイズの度数分布  
The particle size distribution for the alloy 2 annealed at 600°C for 96 hours

析出相についてここで述べたことは、高温で長時間焼鈍し粗大化した粒子についてであり、強度への寄与が全くなくなった段階での話である。300℃、400℃での粒子にそのまま当てはまるかはわからないが、大きく違うということはないと思われる。

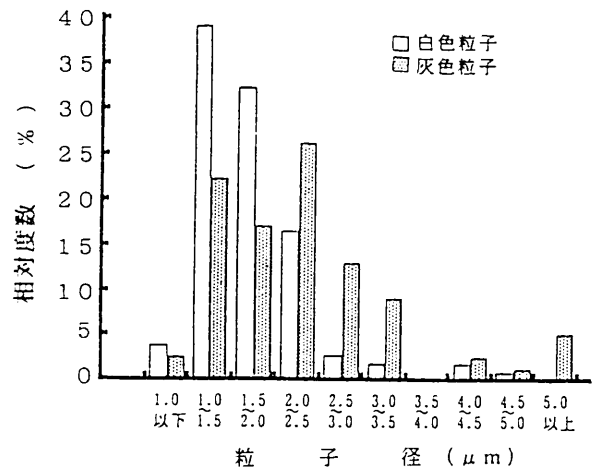


図9 96時間焼鈍を行った合金4の粒子サイズの度数分布  
The particle size distribution for the alloy 4 annealed at 600°C for 96 hours

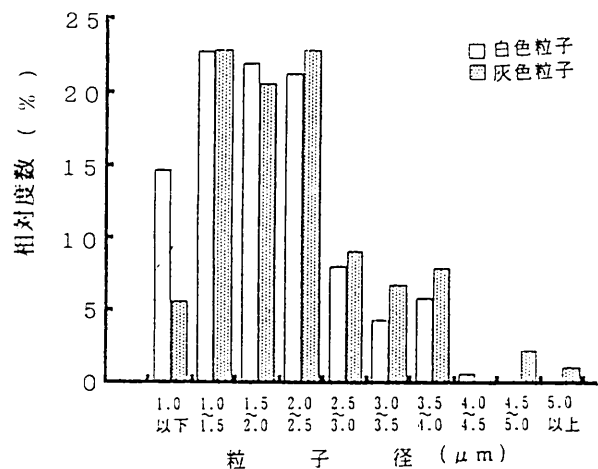


図10 96時間焼鈍を行った合金6の粒子サイズの度数分布  
The particle size distribution for the alloy 6 annealed at 600°C for 96 hours

#### 4. まとめ

急冷凝固を行ったAl-8Fe-2Zrの硬さにおよぼす稀土類元素Gd、Er、Ndの影響について調べた。稀土類元素は急冷の効果を高める。Gdが最もよく次にNd、Erの順であった。その結果として合金元素のアルミニウム中への固溶度を大きくし、凝固過程での品出物を微細にし、強度に大きく寄与する。また希土類元素は焼鈍過程で品出物や析出物の成長を抑制すると思われる。主な化合物はAl-Fe-Gd三元化合物、Al-Feの金属間化合物とAl<sub>3</sub>Zrと思われる化合物であった。

おわりに、急冷凝固装置を作るにあたりロールのことで光金属株式会社と菱三工業株式会社、また当研究所の山本松雄氏に機械加工で大変お世話になりました。お礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) L.E.Collins : Canadian Metall. Quart., **25**, 59 (1986)
- 2) M.S.Zedalis and M.E.Fine : Metall.Trans., **17A**, 2187 (1986)
- 3) Y.R.Mahajan and S.D.Kirchoff : Scripta Met., **21**, 1125 (1987)
- 4) 神尾彰彦, 手塚裕康, 鈴木 聡, T.H.Long, 高橋恒夫 : 軽金属, **37**, 109 (1987)
- 5) M.H.Burden and H.Jones : J.Inst.Met., **98**, 249 (1970)
- 6) M.H.Jacobs, A.G.Dogget and J.Stowell : J.Mater. Sci., **9**, 1631 (1974)
- 7) 神尾彰彦, 手塚裕康, 村上 雄, 吉永直樹, 桜井喜宣 : 軽金属, **40**, 13 (1990)