

# 積層圧延および後熱処理による Fe-Al 系金属間化合物相の生成挙動

西本明生\*・緒方裕之\*\*・中尾和祺\*・赤松勝也\*

## Formation Behavior of Fe-Al Intermetallic Compounds by Multi-Layered Rolling and Heat Treatment

Akio NISHIMOTO, Hiroyuki OGATA, Kazuyoshi NAKAO and Katsuya AKAMATSU

### 【概 要】

Fe と Al 箔の繰返し圧延接合と積層 Fe / Al 箔の後熱処理を行い、Fe / Al 界面に形成される金属間化合物相について、光学顕微鏡および SEM により観察するとともに EDX 分析を行った。実験の結果、繰返し冷間圧延接合により積層 Fe / Al 箔を得ることができた。拡散焼鈍後は Fe / Al 界面に FeAl<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl<sub>2</sub> および FeAl の 4 種類の相が観察された。  
 (2003 年 7 月 16 日受理)

**Key words** : Iron Aluminide, Intermetallic Compound, Accumulative Roll Bonding, Interfacial Reaction, Heat Treatment

### 1. 緒 言

近年、高温材料の使用環境がしだいに厳しくなるに従い、より優れた耐酸化性および耐食性を兼ね備えた材料が要求されるようになってきた。このような観点から最近、斬新な物性を示す金属間化合物に期待が寄せられるようになってきた。金属間化合物のなかでも Fe-Al 系に存在する化合物は、ステンレス鋼や Ni 基超合金等の既存の高温材料に比べると密度が低く、耐酸化性および耐硫化性にも優れていることから、その代替材料として注目を集めている<sup>(1)~(4)</sup>。

このような金属間化合物を製造する方法として粉末冶金法や鋳造法が一般的に応用されている<sup>(5)~(11)</sup>。Zhu ら<sup>(5)</sup>は、MA および HIP 処理により粒径 200 nm からなる緻密な Fe<sub>3</sub>Al を得ているが、HIP 時の圧力が 980 MPa と非常に大きく、工業化に際しては装置が大型化すると思われる。Deevi<sup>(6)</sup>は、FeAl のアトマイズ粉末からロール圧延により 0.2 mm 厚の板を得ているが、ロール圧延時にメチルセルローズのような高分子を助剤として用いるため、成形後にこの助剤を取り除く必要があり工程が煩雑になるという欠点がある。また鋳造法では

偏析が生じ組成が不均一になりやすいため、押出し、鍛造等の加工や長時間の熱処理等の付加的加工が必要となってくる。粉末冶金法や鋳造法以外にも、薄板を積層しこれをホットプレスすることにより金属間化合物が得られることが Nb-Al 系<sup>(12)</sup> や Ti-Ni 系<sup>(13)</sup> で報告されているが、単相からなる均質な化合物を得るためには長時間の熱処理が必要となってくる。これらの方法に対して、板状の素材から出発し、これらを数十枚積層し圧延接合を施したのち、焼鈍処理により拡散を起こさせることにより均質な材料を得ようとする積層圧延接合法に興味もたれている<sup>(14)~(18)</sup>。この方法は他の方法に比べ、比較的簡単であるとともに低温度短時間の処理で種々の合金の調製が行えることが長所としてあげられる。この積層圧延接合法による金属間化合物の作製については、Ti-Al 系<sup>(14)~(16)</sup>、Al-Ni 系<sup>(17)</sup> および Ti-Ni 系<sup>(18)</sup> で報告されているが、Fe-Al 系での報告は見当たらない。

本研究では、Fe 箔および Al 箔を用いて積層圧延接合を行い、Fe / Al 界面に生成する金属間化合物の生成挙動を調べ、単相 Fe-Al 系金属間化合物を調製するための条件について見いだせるのではないかと考えた。

### 2. 実験方法

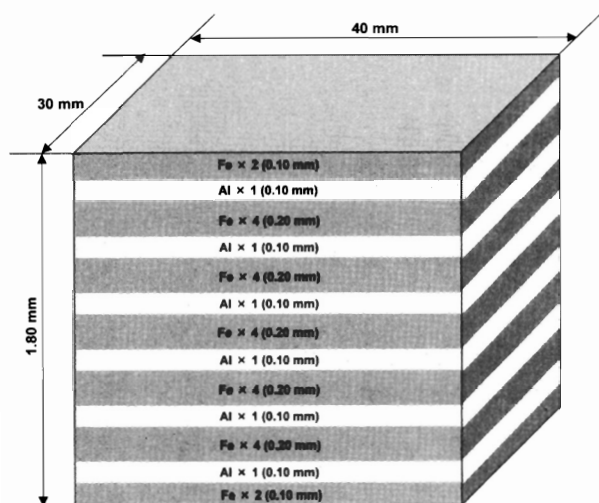
実験試料として、市販の純度 99.8 % の Fe 箔 (厚さ 50 μm) および市販の純度 99.5 % の Al 箔 (100 μm) を用いた。いずれの箔も加工硬化されている。Fe 箔お

\* 関西大学工学部, 工博 (Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho Suita-shi Osaka 564-8680)

\*\* 関西大学大学院 (Graduate Student, Kansai University)

**Table 1** Treating conditions of multi-layered Fe / Al foil before diffusion annealing

No.	Treatment
1	90 % rolling
2	55 % rolling → process annealing at 673 K for 3.6 ks → 90 % rolling
3	Annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks → 90 % rolling
4	Annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks → 55 % rolling → process annealing at 673 K for 3.6 ks → 90 % rolling



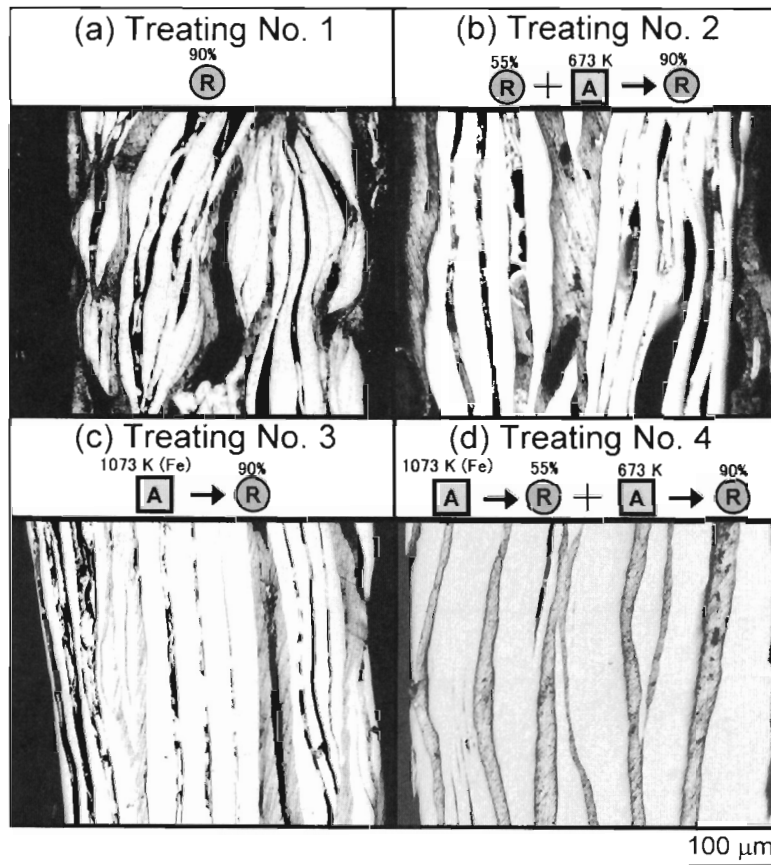
**Fig. 1** Schematic diagram of the multi-layered Fe / Al foil prior to roll-bonding

および Al 箔の積層方法の模式図を Fig. 1 に示す。単相になった場合に高温での耐酸化性に優れるといわれる  $Fe_3Al$  となるように Fe 箔と Al 箔を合わせて 30 枚積層した。積層前においては Fe および Al のいずれの箔の表面もワイヤブラッシング等の表面加工は行っていない。積層した試料は冷間圧延を施し、圧延と同時に接合させるロールボンディング処理を施した。圧延接合した試料は、圧延方向に対して垂直に二等分に切断し、再び積層の後、圧延接合を施した。このサイクルを繰り返すことにより、層間隔の小さい積層材料を得ることができた。圧延時のロールの周速度は  $3 \text{ m/min}$  とした。冷間圧延接合における圧下率は最終的に 90 % となるようにした。Table 1 に全圧下率 90 % までの処理条件を示す。No. 2 は圧下率 55 % の冷間圧延接合後、673 K で 3.6 ks の中間焼鈍を施すプロセス、No. 3 は積層前に 1073 K、3.6 ks で Fe 箔の焼鈍を施すプロセスである。No. 4 では Fe 箔の焼鈍と中間焼鈍の両プロセスを組み合わせている。得られた積層材料は圧力  $10^{-3} \text{ Pa}$  の真空中で 673 K、18 ks あるいは 773 K、18 ks および 36 ks で拡散焼鈍処理を施した。熱処理の際は試料の反りを防ぐために、試料を厚さ 9 mm のアルミナ板で挟み、その上にステンレス片の重り（圧縮応力：15 kPa）を載せた。圧延接合の進行状態を確認するために、各処理後に得られた試料の断面を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡により観察した。また Fe / Al 界面における反応生成物の同定のために EDX による面分析および定量分析を行った。組織観察は、試料を圧延方向に対して垂直に切断しアルミニウム板に挟み、断面を湿式エメリー紙で #1500 まで研磨しアルミナ懸濁液を用いて鏡面に仕上げた。

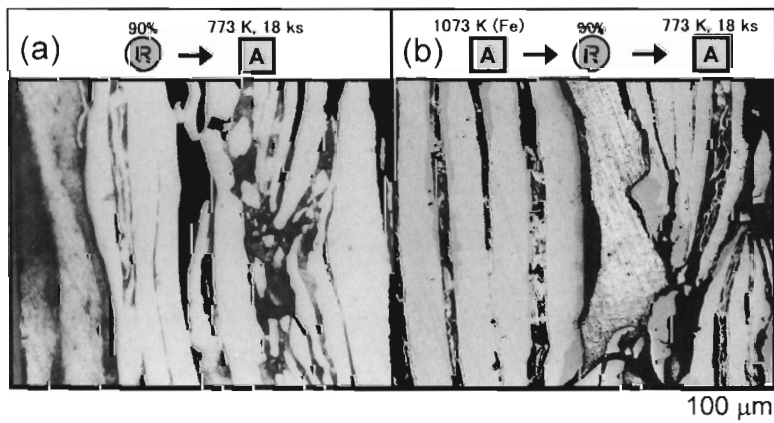
### 3. 結果および考察

Fig. 2 に各冷間圧延接合後における光学顕微鏡による断面組織観察結果を示す。図中の丸の中の R は圧延、四角の中の A は焼鈍を示している。繰返し圧延接合により Fe 箔と Al 箔とから Fe / Al 多層材の作製が可能であった。冷間圧延後の組織を比べると、Fe 箔の焼鈍を施していないプロセス No. 1 および No. 2 の場合、冷間圧延により、Fe および Al の各層に割れやうねりおよび空隙が多数発生して良好な接合組織が得られなかった。一方、Fig. 2 (c) および (d) に示すように、Fe 箔の焼鈍を施したプロセス No. 3 および No. 4 においては、比較的直線的な接合組織を得ることができた。これは冷間圧延前の焼鈍により Fe 箔が軟化し Fe と Al の変形能の差が縮まることにより、Fe および Al の各層の割れやうねりや空隙が減少したためと考えられる。Fig. 2 (a) および Fig. 2 (c) に示される試料に対して 773 K で 18 ks の拡散焼鈍処理を施し、試料断面を観察した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) に示すように、Fe 箔の焼鈍なしに圧延後拡散焼鈍した試料については、圧延時に導入された割れや空隙のため Fe / Al 界面における反応生成物はほとんど観察されなかった。一方、Fig. 3 (b) に示すように、Fe 箔の焼鈍処理を加えると反応生成物が観察されるようになった。以上のことより、積層圧延前の Fe 箔の焼鈍処理は、拡散焼鈍処理後に金属間化合物を得るために必要な処理であることがわかった。

次に 1073 K で Fe 箔の焼鈍を行ったのち、90 % の圧延を施し、673 K および 773 K で 18 ks の拡散焼鈍処理を施した試料について SEM による断面組織観察した結果を Fig. 4 に示す。拡散焼鈍後、Fe / Al 界面に反応生成物が形成されていた。Fig. 4 (a) に示すように、焼鈍温度 673 K では  $10 \mu\text{m}$  以下の厚さの反応生成物が認められ、EDX 分析の結果  $FeAl_3$  と同定された。焼鈍温度の高い 773 K では Fig. 4 (b) に示すように、反応生成物の厚さが拡大し、約  $15 \mu\text{m}$  の反応生成物が確認



**Fig. 2** Microstructure of cold roll-bonded multi-layered composites of Fe and Al treated at 90 % rolling (a), 55 % rolling, process annealing at 673 K for 3.6 ks and 90 % rolling (b), annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks and 90 % rolling (c), and annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 55 % rolling, process annealing at 673 K for 3.6 ks and 90 % rolling (d)



**Fig. 3** Microstructure of diffusion annealed Fe / Al composites at 773 K for 18 ks after cold roll-bonding without annealing of Fe foil before rolling (a) and with annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks before rolling (b)

され、EDX 分析の結果  $\text{FeAl}_2$  と同定された。また Fe 箔の焼鈍と中間焼鈍処理を行い、18 ks の焼鈍処理を施した場合においても、Fe / Al 界面に反応生成物の形成が認められ、焼鈍温度 773 K において厚さ 15  $\mu\text{m}$  の反応生成物が確認された。

Fig. 5 に冷間圧延後および Fe 箔の焼鈍後冷間圧延を施したのち、773 K で 36 ks の拡散焼鈍処理を施した試料における SEM による断面組織観察および EDX による元素分析を行った結果を示す。36 ks の拡散焼鈍処理を施すと、Fig. 5 (a) に示すように、冷間圧延のみの場

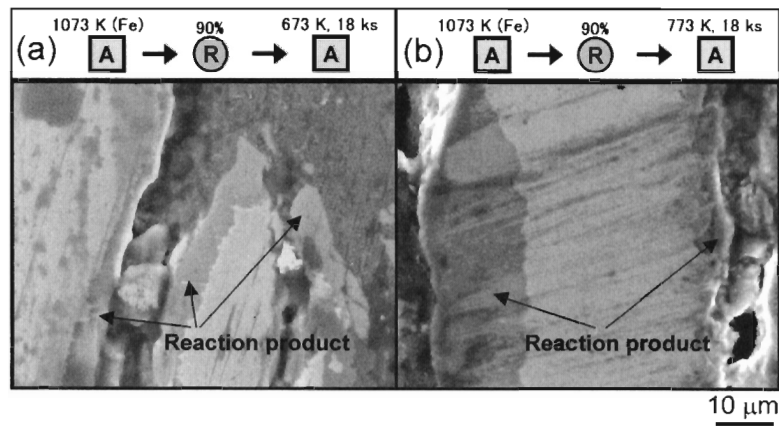


Fig. 4 SEM micrographs of Fe / Al composites treated at annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 90 % rolling and diffusion annealing at 673 K for 18 ks (a), and annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 90 % rolling and diffusion annealing at 773 K for 18 ks (b)

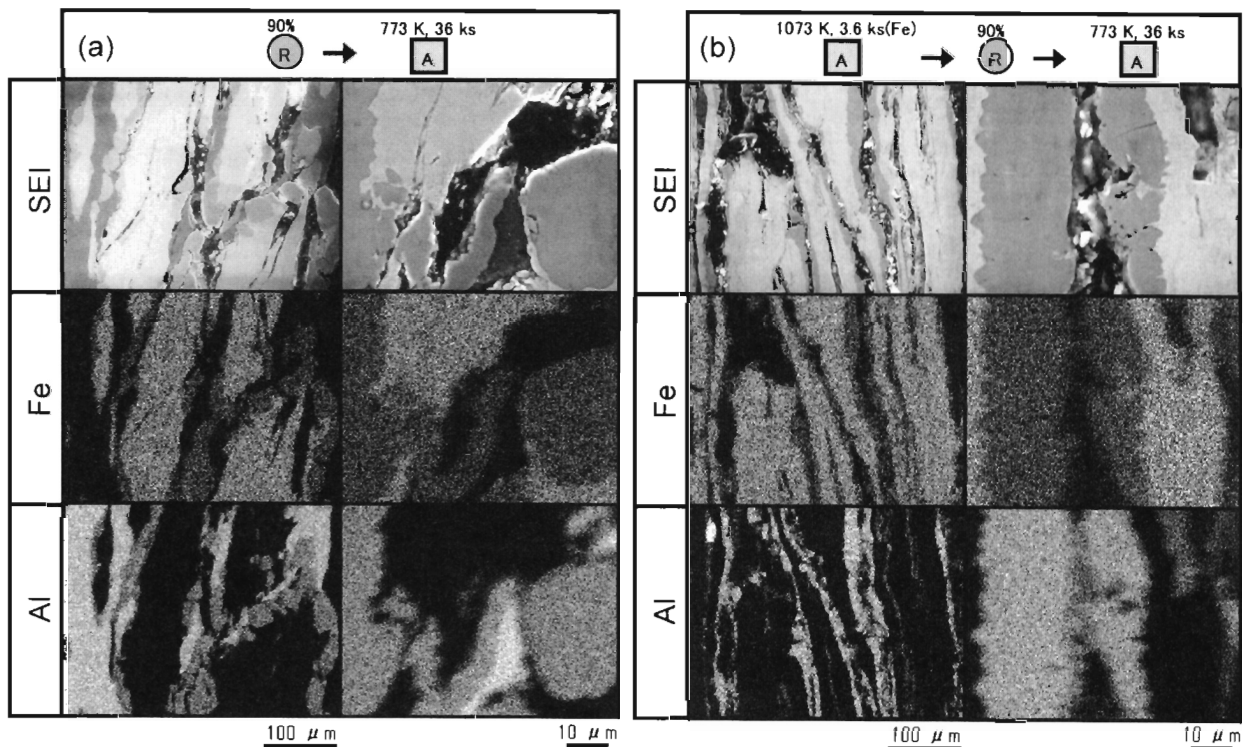
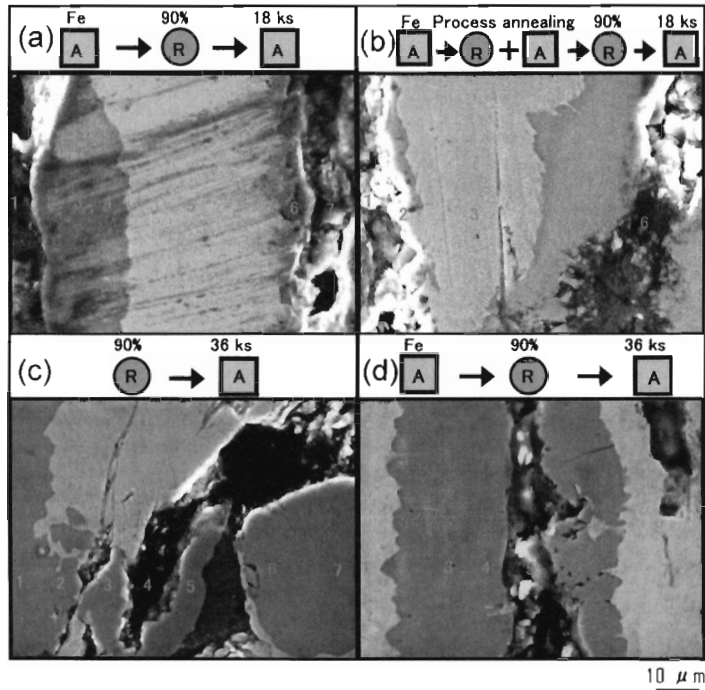


Fig. 5 SEM micrographs and EDX analyses of diffusion annealed Fe / Al composites at 773 K for 36 ks after cold roll-bonding without annealing of Fe foil before rolling (a) and with annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks before rolling (b)

合においても、Fe / Al 界面に Fe と Al の反応生成物が形成されているのが観察された。しかし Fig. 5 (b) に示す Fe 箔を焼鈍した場合と比べると、冷間圧延時に導入される割れや空隙のため、反応生成物は均一に広がらず、部分的に形成されていた。反応生成物の厚さについてはいずれの場合も約 20 μm であった。

次に、Fe / Al 界面に形成される反応生成物を同定するために 773 K において拡散焼鈍処理を施した試料の断面を EDX による点分析を行った。Fig. 6 に 773 K に

おいて拡散焼鈍処理を施した試料断面を SEM により観察した結果を示す。Fig. 6 中の数字は EDX による点分析を行った位置を示している。また、Table 2 は Fig. 6 中の数字の位置における EDX による分析結果から推測される相を示している。18 ks の拡散焼鈍処理を施した試料については  $\text{FeAl}_2$  が認められ、部分的に  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  金属間化合物が確認された。36 ks の拡散焼鈍処理を施した場合、未反応の Fe は未だ残存するが Al は消失していた。また反応生成物については、90 % の冷間圧延の



**Fig. 6** SEM micrographs of Fe / Al composites treated at annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 90 % rolling and diffusion annealing at 773 K for 18 ks (a), annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 55 % rolling, process annealing at 673 K for 3.6 ks, 90 % rolling and diffusion annealing at 773 K for 18 ks (b), 90 % rolling and diffusion annealing at 773 K for 36 ks (c), and annealing of Fe foil at 1073 K for 3.6 ks, 90 % rolling and diffusion annealing at 773 K for 36 ks (d)

**Table 2** EDX point analyses represented by the corresponding numbers in Fig. 6

Position	Reaction product			
	(a)	(b)	(c)	(d)
	Treating No. 3 + 773 K-18 ks	Treating No. 4 + 773 K-18 ks	Treating No. 1 + 773 K-36 ks	Treating No. 3 + 773 K-36 ks
1	Al	Al	FeAl <sub>2</sub>	Fe
2	FeAl <sub>2</sub>	Fe	FeAl <sub>2</sub>	FeAl
3	FeAl <sub>2</sub>	Fe	FeAl <sub>2</sub>	FeAl
4	FeAl <sub>2</sub>	FeAl <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeAl <sub>2</sub>
5	Fe	FeAl <sub>2</sub>	Fe	Fe
6	FeAl <sub>2</sub>	Al	FeAl <sub>2</sub>	FeAl
7	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	FeAl <sub>2</sub>	FeAl <sub>2</sub>	Fe

みの場合、FeAl<sub>2</sub> および Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 金属間化合物が認められたが、Fe 箔の焼鈍処理を施した条件においては、より拡散が進行し、FeAl<sub>2</sub> のほかに FeAl 金属間化合物が認められた。この結果から、Fe と Al の接合状態が良好で拡散焼鈍温度が高く、焼鈍時間が長くなるに従い、より拡散が進行し Fe / Al 界面に形成される反応生成物の厚さは拡大し、形成される反応生成物は FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub>, FeAl と Fe 濃度の高い金属間化合物になる傾向が認められた。同様の傾向は、Fe / Al 接合界面<sup>(19)~(21)</sup>

において観察されている。まず Fe / Al 界面で Fe 側に Al が拡散することにより Al 濃度の高い FeAl<sub>3</sub> が生成され、その後、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub> のように変化し、その後 Al が消費され化合物相中に Fe が拡散することにより Fe 濃度の高い FeAl が形成されたと思われる。また本研究では Al 側への Fe の拡散および Fe 側への Al の拡散は認められなかった。迎ら<sup>(19)</sup> は Fe / Al 界面に反応生成物としていったん金属間化合物が生成されると、Fe と Al は金属間化合物の生成に消費されると説明しており、本研究の結果と一致している。Fig. 6 (c) および (d) に示したように、36 ks の拡散焼鈍処理を施した場合の反応生成物の厚さは約 20 μm であったが、未反応の Fe や Al が未だ残存している。本研究では Fig. 4 に示したように、拡散焼鈍温度を 673 K から 773 K に変化させることにより Fe / Al 界面に形成される反応生成物の厚さは 5 μm 以上厚くなった。全圧下率は 90 %で行っているが、さらなる圧延を施す余地が残されており、Fe / Al の層間隔を圧延により前もって狭くしておくことにより、均質な Fe-Al 系金属間化合物が得られると考えられる。また、MA による Fe と Al の混合粉末の DTA 測定の結果より、Al が融解した直後の 933 K 付近<sup>(22)</sup> や 1123 K<sup>(11)</sup> で激しい発熱反応が認められている。

この発熱反応を利用すれば単相 Fe-Al 系金属間化合物を得るための条件のひとつになると考えられる。

#### 4. 結 言

Fe 箔および Al 箔を用いて積層圧延接合を行い Fe/Al 界面に生成する金属間化合物の生成挙動を調べた結果、次の事項が明らかとなった。

(1) 繰返し圧延接合により Fe 箔と Al 箔とから Fe/Al 多層材の作製が可能であった。

(2) 圧延前に Fe 箔の焼鈍あるいは圧延接合中に中間焼鈍を施すと、割れやうねりの発生が減少した。

(3) 拡散焼鈍後、Fe/Al 界面には  $\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 、 $\text{FeAl}_2$  および  $\text{FeAl}$  の反応生成物が観察された。

#### 参 考 文 献

- (1) McKamey, C. G., DeVan, J. H., Tortorelli, P. F., and Sikka, V. K. : *J. Mater. Res.*, **6**, p.1779 (1991).
- (2) Mehrer, H., Eggersmann, M., Gude, A., Salamon, M., and Sepiol, B. : *Mater. Sci. Eng.*, **A239-240**, p.889 (1997).
- (3) Ko, S. H., Gnanamoorthy, R., and Hanada, S. : *Mater. Sci. Eng.*, **A222**, p.133 (1997).
- (4) Checchetto, R., Tosello, C., Miotello, A., and Principi, G. : *J. Phys. Condens. Matter*, **13**, p.811 (2001).
- (5) Zhu, S. M., Tamura, M., Sakamoto, K., and Iwasaki, K. : *Mater. Sci. Eng.*, **A292**, p.83 (2000).
- (6) Deevi, S. C. : *Intermetallics*, **8**, p.679 (2000).
- (7) Wolski, K., Car, G. L., Delcroix, P., Fillit, F., Thevenot, F., and Coze, J. D. : *Mater. Sci. Eng.*, **A207**, p.97 (1996).
- (8) Eelman, D. A., Dahn, J. R., MacKay, G. R., and Dunlap, R. A. : *J. Alloy. Compd.*, **266**, p.234 (1998).
- (9) 石田恒雄 : 高温学会誌, **24**, p.82 (1998).
- (10) 橋井光弥 : 粉体および粉末冶金, **46**, p.1079 (1999).
- (11) Varin, R. A., Bystrzycki, J., and Calka, A. : *Intermetallics*, **7**, p.917 (1999).
- (12) 鄭棟碩, 富田洋祐, 榎学, 岸輝雄 : 日本金属学会誌, **63**, p.1043 (1999).
- (13) 鈴木徹也, 谷垂希子, 片倉規貴, 友田陽, 羽鳥仁人, 太田弘道 : 熱処理, **42**, p.111 (2002).
- (14) 井上博史, 永田佳央, 石尾雅昭, 高杉隆幸 : 日本金属学会誌, **64**, p.731 (2000).
- (15) Luo, J. G., and Acoff, V. L. : *Weld. J.*, **79**, p.239s (2000).
- (16) Oh, J., Lee, W. C., Pyo, S. G., Park, W., Lee, S., and Kim, N. J. : *Metall. Mater. Trans. A*, **33A**, p.3649 (2002).
- (17) Battezzati, L., Pappalepore, P., Durbiano, F., and Gallino, I. : *Acta Mater.*, **47**, p.1901 (1999).
- (18) Tomus, D., Tsuchiya, K., Inuzuka, M., Sasaki, M., Imai, D., Ohmori, T., and Umemoto, M. : *Scripta Mater.*, **48**, p.489 (2003).
- (19) 迎静雄, 西尾一政, 加藤光昭, 井上李明, 住友賢治 : 溶接学会論文集, **12**, p.528 (1994).
- (20) 及川初彦, 斉藤亨, 永瀬隆夫, 切山忠夫 : 鉄と鋼, **83**, p.641 (1997).
- (21) 西尾一政, 加藤光昭, 河野隆之 : 溶接学会論文集, **18**, p.18 (2000).
- (22) 井上雅博, 伊藤優一郎, 菅沼克昭 : 軽金属, **63**, p.1043 (1999).

