

包晶反応組成の Al-Cr 合金における初晶微細化と機械的性質

大橋 照男・市川 理衛

金属工学科
(1976年9月10日受理)

Refinement of Intermetallic Compounds and Mechanical Properties of Al-Cr Alloys with Peritectic Composition:

TERUO OHASHI and RIEI ICHIKAWA

Department of Metallurgical Engineering
(Received September 10, 1976)

An investigation was conducted both on an effect of cooling rate on the solidification structures of Al-3~11% Cr alloys and on the mechanical properties. The results obtained were as follows: 1) Primarily crystallized intermetallic compounds in the higher concentrated Al-Cr alloys could be refined markedly by increasing cooling rate above about 800°C/sec and also the addition of the chemically active elements such as Li, Na, K, Be, Mg, and Ca into the molten alloys improved the distribution of these primaries. 2) It was shown that the supercooling of the solidification temperature of the primary crystals could be linearly related to a logarithmic scale of cooling rate. 3) Mechanical properties such as Vickers hardness, 0.2% yield strength and tensile strength of the Al-Cr alloys, which were obtained by means of squeezing a droplet between parallel counterrotating rollers at 700rpm. were improved with increasing Cr content, but the rates of strengthening with Cr content were somewhat lower than those of the supersaturated solid solutions containing Cr upto 3%. The dependence of the tensile strength on temperature, ranging R. T. to 200°C, was less in the alloys with the closely distributed finer compounds and a high heat resistance was shown.

1. 緒言

一般にアルミニウムへの遷移金属の固溶量は少ないが、これの元素で Cr, Ni, Mn, Zr などの微量添加によってアルミニウムの耐食性、耐熱性は著しく向上することが認められており合金元素としては極めて重要である¹⁾。しかしこれらの元素の一つの欠点としては共晶または包晶反応組成(固溶限)以上にその添加量を増すと凝固中に粗大な金属間化合物が形成されやすいことである。このためこれらの元素を多量に添加し合金の強化を計るこ

とは困難である。一方 Falkenhagen, Hofmann の論文²⁾に代表されるように、これらアルミニウム—遷移金属系の合金は急冷凝固によって平衡固溶限以上の固溶体域を持つ“強制固溶体”を形成することが出来る。この方法によってアルミニウム—遷移金属合金の固溶硬化や熱処理による析出硬化も期することが出来る³⁾。ここでこのような急冷凝固法において、遷移金属の添加量をさらに増していくと強制固溶されない元素の量も次第に増加し、その結果母相と Al と金属間化合物を形成し初晶として凝固組織に現われるようになるがそれらの形状は微細になり、適当な合金組成及び冷却速度では緻密な組織を得

ることが出来る⁴⁾。この結果一種の粒子分散強化的な効果によって機械的性質の向上と熱的に安定な合金が期待される⁵⁾。

本研究ではアルミニウム—遷移金属合金の中、Al-Cr系について初晶が化合物相 θ -CrAl₇, η -Cr₂Al₁₁⁶⁾となるような組成の合金を種々の凝固条件で作製し、そのときの組織との対応性と機械的性質について検討した。

2. 実験方法

供試材は市販の工業用純アルミニウム (99.7%) Al-11% Cr 合金 (Fe \sim 0.24%) *を主に一部 99.99% アルミニウムと 99.99% クロムとで作った Al-10.9% Cr 合金を母合金として用い、3~11% Cr の組成範囲で以下の実験に供した。なお高純度金属による Al-10.9% Cr 合金の分析は JIS-H 1358-1972 によった。冷却条件による初晶化合物の形状、分布の変化はクサビ形水冷鑄型⁷⁾に素材を所要組成に秤量配合して溶解した溶湯を鑄込み光学顕微鏡によって調べた。またクサビ形試片の各肉厚における冷却速度は純アルミニウムの溶湯を鑄込んで CA 熱電対により測定した結果⁷⁾を利用した。さらに第3元素の凝固組織への影響を調べるために添加された元素は Li, Na, Be, Mg, Ca であり、添加量を最少 0.05 から最大 1% までの間で、鑄込み直前に添加した。ただし、Li, Na, K, Ca は燃焼しやすく純金属の形で添加したためすべて添加量 1% とした。

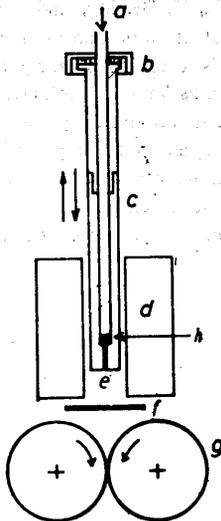


Fig. 1 Apparatus for rapid solidification by direct rolling a droplet: a-argon gas, b-crucible holder with water jacket, c-graphite crucible, d-electric resistance furnace, e-nozzle, f-radiation shield, g-roller, h-sample.

機械的性質の検討は溶湯を Fig. 1 に示す直接ロール圧延する方法によって急冷された 0.2mm 厚、幅 5mm、長さ 50 mm の試料を用いて引張り試験及びマイクロビッカース硬さ試験によって行った。溶湯直接圧延法の概要はロール径 52 ϕ 、回転数 700 rpm、の砲金製ロールの間に黒鉛製のルツボ兼ノズル (径 1 ϕ) から液相線温度の上約 100°C に加熱した溶湯をアルゴン・ガス (圧力 3~4 kg/cm²) で押し出し噴射し急冷する。この急冷用に用いる試料はあらかじめ所要組成に配合した合金を電気炉で溶解し、これを 10 \times 15 \times 100 鋳鉄製鑄型に鑄込み、得られた鑄塊を厚さ 2 mm までに熱間圧延した板材を 1~2 g 切り取った小片を用いた。

3. 実験結果及び考察

i) 凝固組織について

Fig. 2 は Al-Cr 系平均状態図⁸⁾を示すが、ここで扱った合金組成内では初晶として晶出する化合物相及びそ

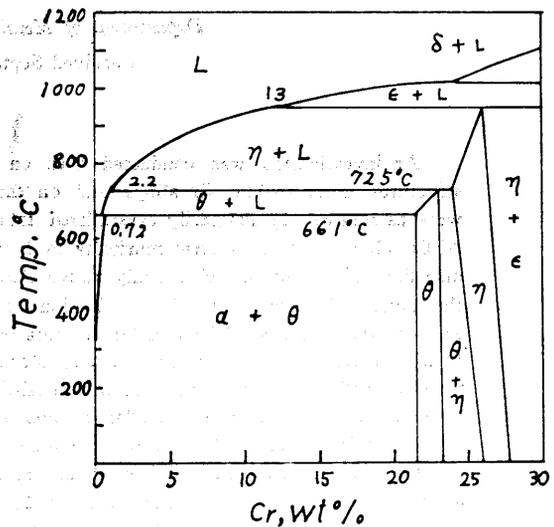


Fig. 2 Phase diagram of Al-Cr alloy

これらの晶出組成範囲は θ -CrAl₇, 0.41~1% Cr, η -Cr₂Al₁₁, 1~13% Cr であると考えられる。Photo. 1 は 5% Cr 及び 11% Cr を含む Al-Cr 二元合金をクサビ型鑄型に急冷させたときの肉厚の異なる個所での組織を示す。ここでこれらの合金の冷却速度による組織変化を比較する。Al-5% Cr 合金では冷却速度が小さいとき、粗い粒状及び角柱状 (prismatic) の化合物が認められ冷却速度の増加と共にこれらは微細に分布する傾向を示す。一方 Al-11% Cr 合金では冷却速度が小さいとき粗大な角柱状晶 (初晶, prolonged prismatic) の周囲を囲むように別の

* 以下すべてパーセントは重量パーセントで表わす。

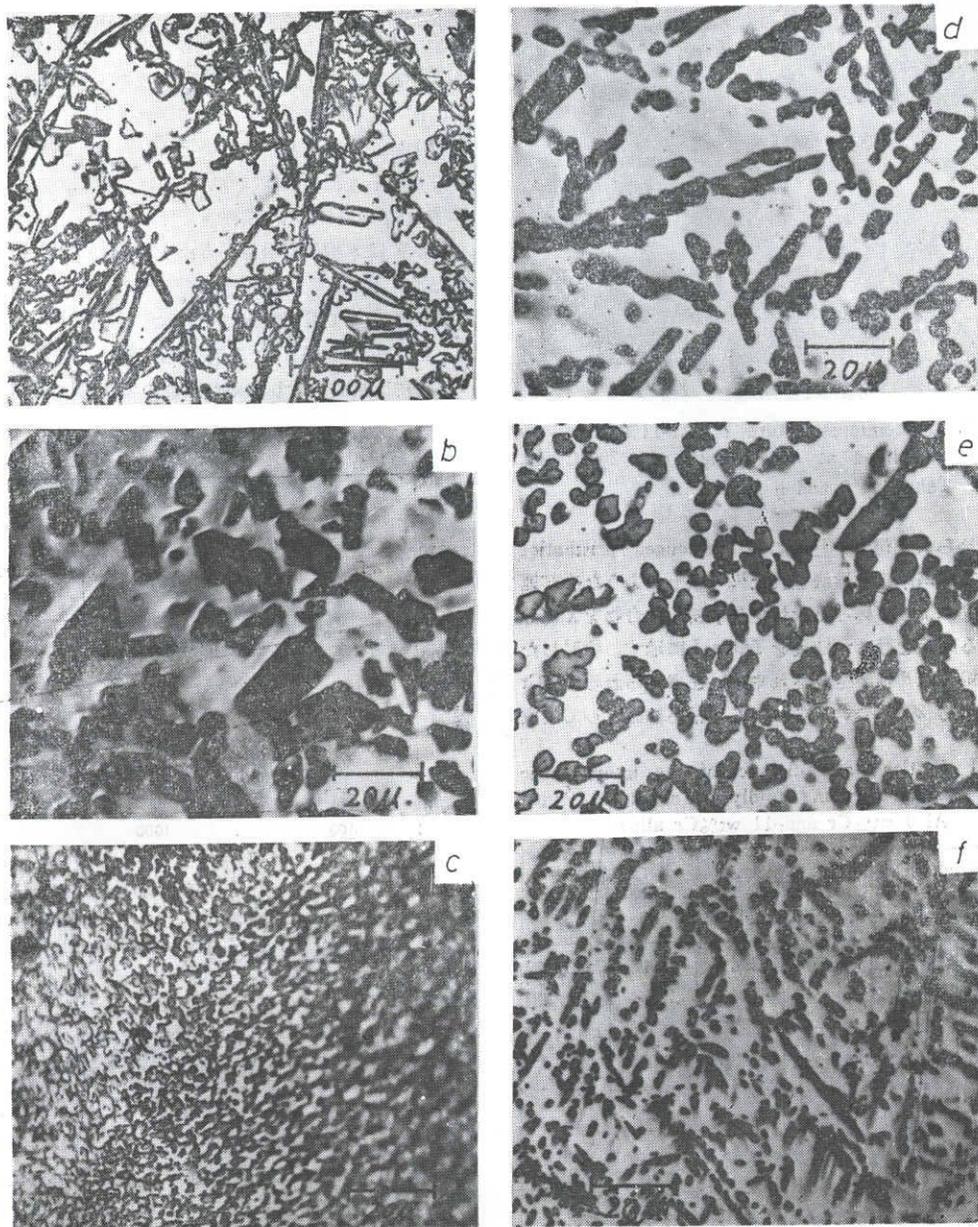


Photo. 1 Changes in the microstructures of Al-5%Cr (d~f) and Al-11% Cr (a~c) alloys by cooling rate (v): $v=200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $\bigcirc\times\Delta$ (a); $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, \bigcirc (b); $800^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, \bullet (c); $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $\bigcirc\times$ (d); $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, \bigcirc (e); and $1000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$, $\bullet\times$ (f).

化合物が晶出した包晶組織, Photo. 2, が見られるが, 冷却速度の増加と共にこのような組織は認められなくなり $800^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の冷却速度になると Photo 1c のように著しく微細な化合物が緻密に分布した組織が得られる。ここでこのような冷却速度の大きい場合に生じる化合物について次のように考えられた。Pratt, Raynor⁸⁾, Eβlinger⁹⁾ によると η 相は極めて過冷されやすく, 冷却条件

によってはその生成が阻害されること及び θ 相には irregular prism (凸凹のある角柱状) 及び多角形板状化合物の二種類の存在を認めていることから, Al-5% Cr 合金で観察された化合物はその形状から θ 相と考えられ, また Al-11%Cr 合金で $500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上で認められた粗い塊状または粒状の化合物もこれに相当すると考えられた。 η 相は Al-11%Cr 合金で $200^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下の冷却速

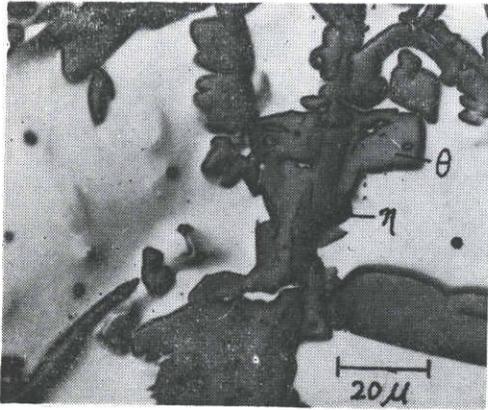


Photo. 2 Photomicrostructure of Al-11%Cr alloys solidified at cooling rate of $\sim 200^\circ\text{C}/\text{sec}$, showing θ and η phases.

度で認められた粗大角柱状の相 (prolonged prismatic) がこれに相当すると推測された⁹⁾。以上のような冷却速度, 組成によって異った形状を示す初晶化合物をX線分析による同定を行った結果を Table I に示す。検討した試料の組成は θ 相が生成されやすいと考えられる 3%Cr と徐冷 (約 $200^\circ\text{C}/\text{sec}$) において η 相が初晶として生成

Table I Lattice plane distance of the intermetallic compounds in rapidly or slowly solidified Al-3 wt%Cr and-11 wt%Cr alloys

| Al-11 wt%Cr | | Al-3 wt%Cr | | θ -CrAl ₇ ^{10),11)} | |
|-------------|--------|------------|--------|--|----------|
| d-rapid | d-slow | d-rapid | d-slow | d | h k l |
| 2.46 | 2.46 | — | 2.47 | 2.47 | 113, 131 |
| 2.41 | 2.43 | — | 2.43 | 2.43 | 204, 331 |
| 2.35 | 2.36 | — | 2.37 | 2.29 | 023 |
| 2.29 | 2.30 | — | 2.29 | 2.26 | 531 |
| 2.27 | 2.28 | — | 2.27 | 2.24 | 532 |
| 2.24 | 2.25 | — | — | — | — |
| 2.22 | 2.23 | 2.22 | 2.22 | — | — |
| 2.19 | 2.19 | 2.18 | 2.20 | 2.20 | 512 |
| 2.17 | 2.18 | 2.17 | 2.18 | 2.19 | 114 |
| 2.15 | 2.15 | 2.15 | — | 2.15 | 621, 604 |
| 2.13 | 2.14 | — | 2.12 | 2.14 | 530 |
| 2.09 | 2.09 | 2.08 | 2.09 | 2.10 | 132, 313 |
| 2.06 | 2.06 | 2.06 | 2.06 | 2.07 | 602 |

されやすいと考えられる 11%Cr とした。急冷 (約 $800^\circ\text{C}/\text{sec}$) 及び徐冷 (約 200°C) したこれらの試料中の化合物の格子面間隔 d-rapid, d-slow の間は殆んど CrAl₇ (monoclinic, $a=25.31$, $b=7.62$, $c=10.92\text{\AA}$, $\beta=128^\circ 12'$)^{10),11)} と誤差内で一致する。これらと一致しない回折線は η 相によると考えられるが, これが正しいとすれ

は η 相は双方の試料共冷却速度に大きく依存することなく生成されていることになる。しかし, η 相は結晶構造が θ 相と同じでありそれらの単位胞の大きさはほぼ等しく, 従ってX線回折パターンも極めて類似しているため両者を区別することが難しいと伝えられている^{9),12)}。このことから η 相の有無についてX線分析によって明らかにするためにさらには検討を要する。

Fig. 3 は η 相晶出温度が過冷されやすいことを確認するため, 冷却速度による液相線温度の変化を求めた結果である。ここで温度変化は初晶凝固温度 (液相線温度) T_L と $L+\theta=\alpha(\text{Al})$ なる包晶反応温度 T_P との差 T_L-T_P を熱分析曲線より求めた。この場合 Al-10%Cr 合金

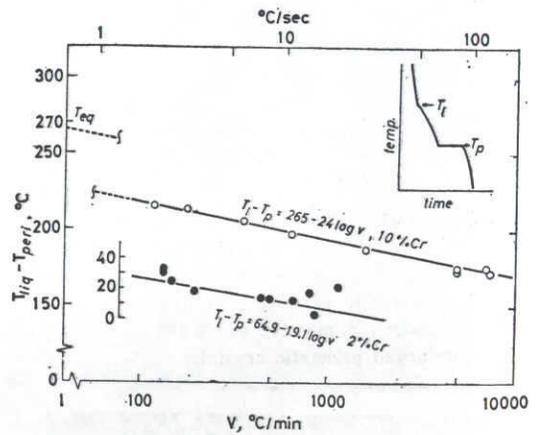


Fig. 3 Effect of cooling rate on the difference between liquidus and $L+\theta=\alpha$ peritectic temperature of Al-10%Cr and 2%Cr alloys.

では初晶は η 相であり, Al-2%Cr 合金では θ 相となる (Fig. 2)。これら 2つの組成の異なる試料の T_L-T_P の値は冷却速度の増加と共に減少し, これらの関係は冷却速度を $V(^\circ\text{C}/\text{min})$ として実験式 (最小二乗法による) $T_L-T_P=265-24 \log V$, (Al-10%Cr) $T_L-T_P=64.9-19.1 \log V$, (Al-2%Cr) で表わすことが出来た。ここで, $V=1^\circ\text{C}/\text{min}$ とすると T_L-T_P 値はそれぞれ 265°C , 64.9°C となるが, この値は平衡状態図 (Fig. 2) から得られる温度差とほぼ一致する。また上記の2つの実験式の対数項の係数値から η が初晶となる場合の方が冷却速度依存性が大きく, これはまた η 相が θ 相と比較して過冷されやすいことを示していると考えられる。

以上のような冷却速度にともなう初晶化合物の形状, 分析の変化をクサビ形試料において先端からの各位置で観察し, その結果 Cr 濃度に対して図式的に表示すると Fig. 4 のようになる。(分類記号は Photo. 1 による)。初晶が微細 (黒丸印, $2\sim 3\mu$ 径) になるのは 7%Cr 以上で $800^\circ\text{C}/\text{sec}$ 以上の冷却速度が必要である。3%Cr ま

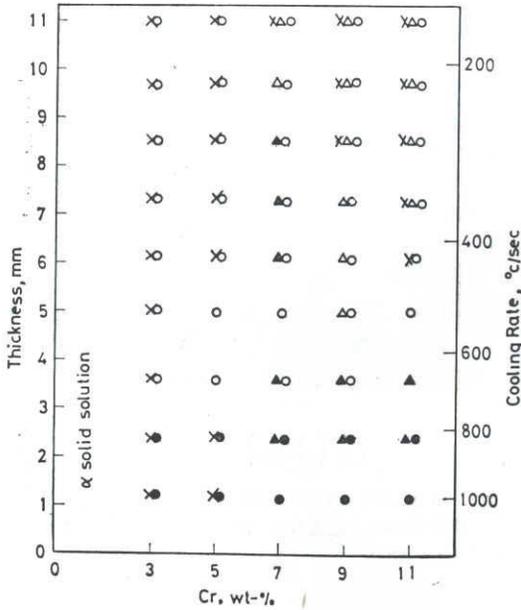


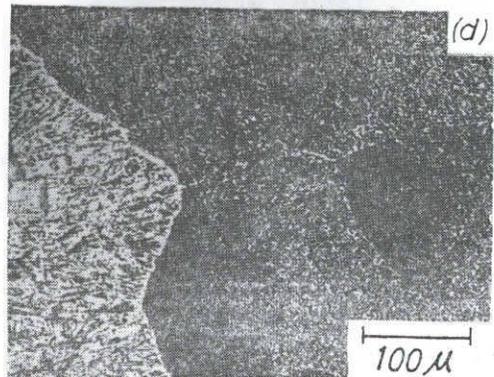
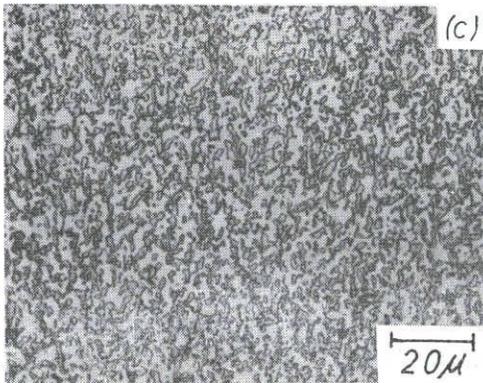
Fig. 4 Graphical representation of the variation of shape of the intermetallic compounds in Al-Cr alloys with cooling rate and Cr content. ●: fine particle, ▲: thin dendrite, ×: prismatic crystal, ○: massive equi-axed crystal, △: prolonged prismatic crystal.

では得られた最大冷却速度では強制固溶体を形成し⁷⁾化合物の分布は認められない。また、5%Cr までは化合物の形成がクサビ形試料全体に認められるが、それらの分布は最大冷却速度を示す個所でもこれより高 Cr 合金の場合よりも微細ではなく、10~20 μ の長さの角柱状の化合物が多く混在する (Photo 1f)。

Photo. 3は初晶の形状分布に及ぼす第3元素の影響の例で、高純度アルミニウム及びクロムより作った。Al-10%Cr 合金に Mg 及び Li を添加したときの組織を示す。1000°C/sec 程度の大きい冷却速度では初晶化合物の分布は添加されない場合、Photo. 4、と比較して微細化する傾向は強くなる。Fig. 5 初晶化合物の形状分布に及ぼす数種の第3元素の影響を比較した結果を示す。第3元素としては主に活性な金属、I。族及び II。族の一部について検討したがいずれも無添加の場合と比較して微細な化合物の分布は冷却速度の小さいクサビ形試料の肉厚部にまで拡大される。しかし同時に細い針葉状のデンドライト (thin dendrite) (photo 3b, d, e, photo. 4c) が混在する範囲が増加する。Fig. 5 では点線と実線が並列する部分がこれに相当する。

ii) 直接溶湯圧延による急冷試料の組織と機械的性質

Al-Cr 合金の溶湯を高速回転するローラー間で急冷凝固した試料の組織を Photo. 5 に示す。冷却速度はクサビ形試料先端部より大きいと考えられ、11%Cr 合金で



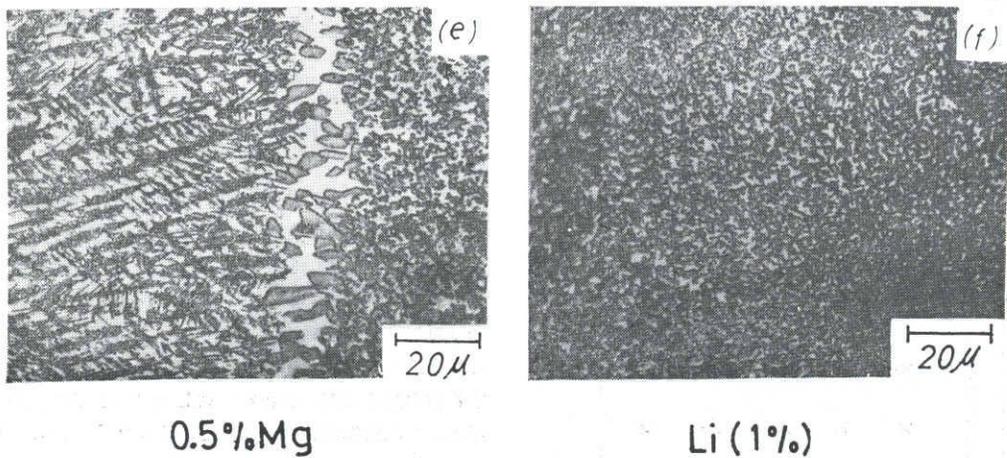


Photo. 3 Effect of the additional elements of Mg (a~c) and Li (d~f) on the microstructures of Al-10%Cr alloys: cooling rate: 200°C/sec, ○▲(a), 500°C/sec, ●▲(b); 1000°C/sec, ●(c); 500°C/sec, ●▲(d); 500°C/sec, ●○▲(e); 1000°C/sec, ●(f).

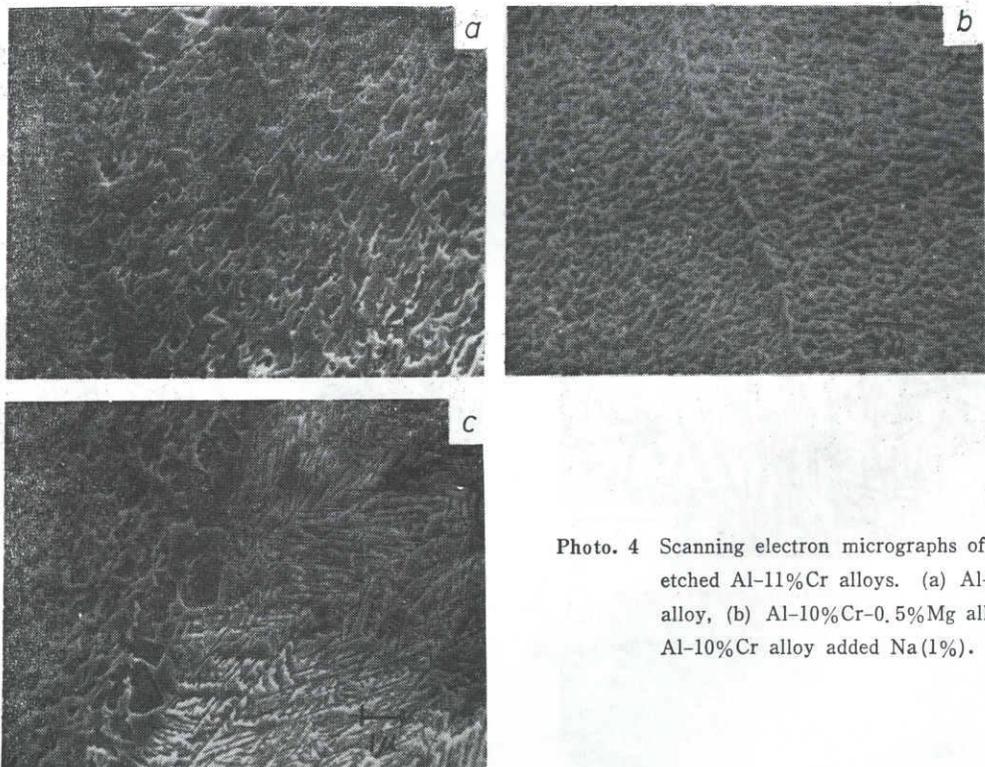


Photo. 4 Scanning electron micrographs of deeply etched Al-11%Cr alloys. (a) Al-11%Cr alloy, (b) Al-10%Cr-0.5%Mg alloy, (c) Al-10%Cr alloy added Na(1%).

も Photo. 5 (b)に示す如く化合物の形成されていない部分は相当量の Cr がアルミニウム中に強制固溶されていると考えられる。またこの場合でも Mg の添加による組織の微細化効果は Photo. 5c, d に認められるように著しい。ここでこれらの化合物は素地結晶粒内に分布し、

粒界には認められない。このため分布状態も素地結晶粒の大きさによって Photo 5c, d のように異なる。

Fig. 6 は急冷試料の Cr 量による母相アルミニウムの格子定数の変化を示す。Cr が強制固溶されるのが出来るのは約 3%までであり、Cr 濃度がこれを越すと固

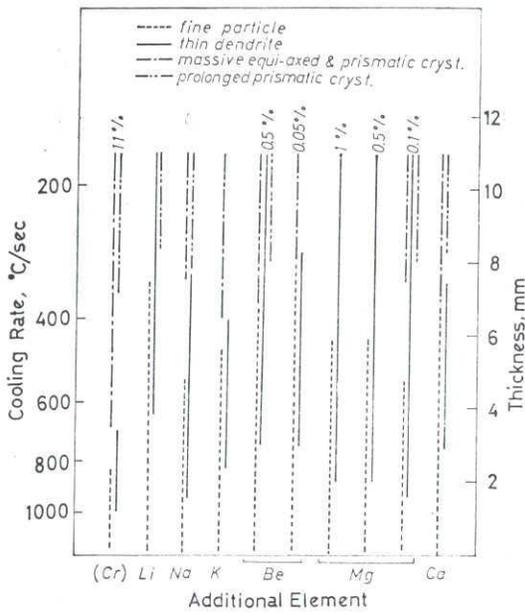


Fig. 5 Graphical representation of the variation of shape of the intermetallic compounds in Al-10%Cr alloys to which some elements of I_a and II_a groups were added.

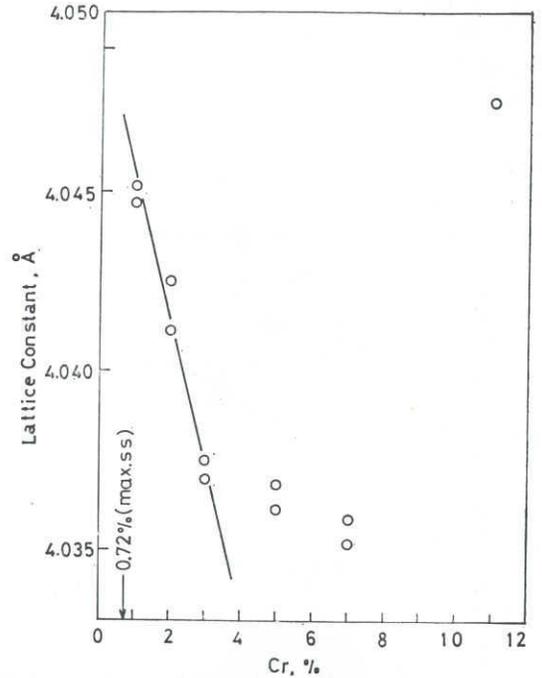


Fig. 6 Lattice constant vs. Cr content in rapidly solidified Al-Cr alloys.

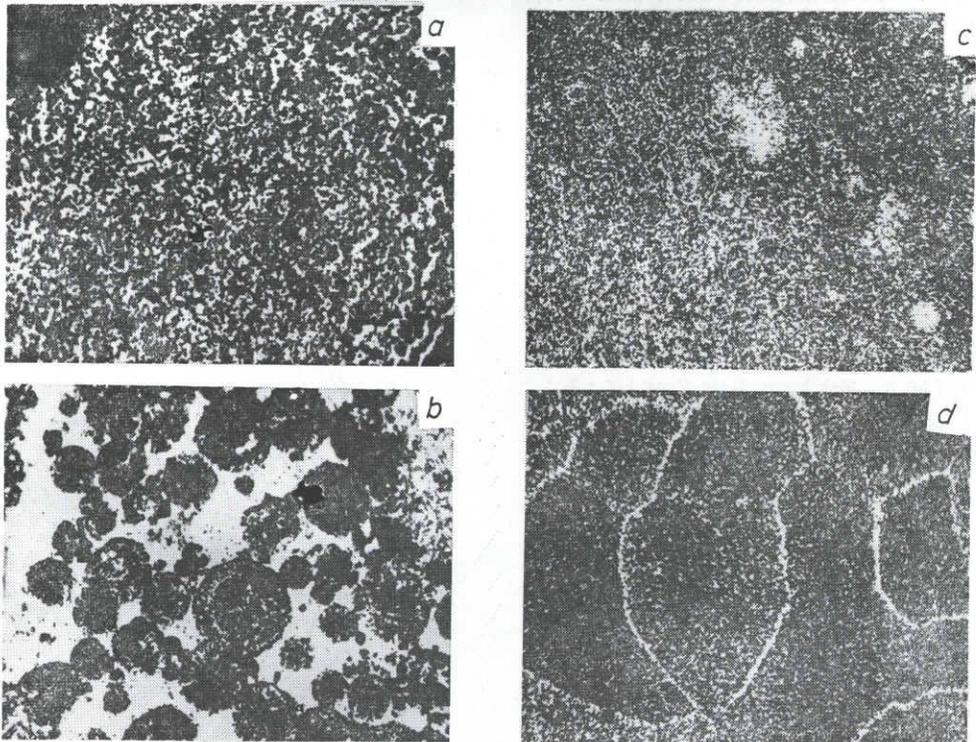


Photo. 5 Photomicrostructures of Al-Cr alloys by direct rolling of droplets. (a), (b): Al-11%Cr alloy; (c), (d): Al-10%Cr-0.5%Mg alloy.

容量の増加はほとんどみられない。Cr 濃度が最も大きい 11%Cr 合金では固溶する Cr 量は減少する。これは高 Cr 濃度になると初晶化合物の量も増し、凝固中に本来強制固溶され得る Cr はこれらの初晶化合物に拡散しその成長に寄与するためであろう。以上のような Cr 含有量による組織変化に対応する機械的性質については次のようである。

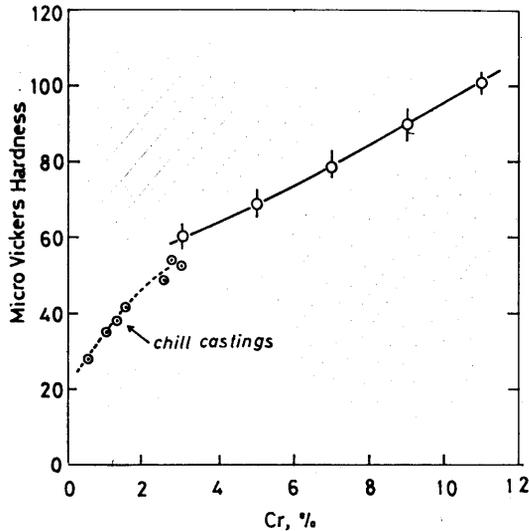


Fig. 7 Micro vickers hardness vs. Cr content in rapidly solidified Al-Cr alloys.

Fig. 7 は Cr 量とマイクロ・ピツカース硬さの変化を示す。破線は 3ϕ の水冷銅鑄型に急冷した強制固溶体域にある試料の硬さ変化⁷⁾を、実線は本実験で得られた結果を示す。Cr 量による硬さの上昇は強制固溶体域で大きく、3%Cr 以上になるとその上昇率は少し減少する。この上昇率の差は合金の強化機構が異なるためであると考えられ、3%Cr 以上の硬さの上昇は初晶化合物の分布量の増加による複合強化的な要素が支配的となるからであろう。引張り強さ (T.S.)、0.2% 降伏強さ (Y.S.)、伸びの結果は Fig. 8 に示すようであり、Cr によるこれらの強さの上昇は Fig. 7 の場合と同様の傾向を有するが、8~9%Cr 以上になると強さの上昇は鈍り、特に T.S. において明瞭となる。これは伸びの Cr 量による変化から推測出来るように延性の低下が大きな原因であろう。

室温から 300°C までの引張り試験による微細化した初晶化合物を含む試料の高温強さを検討した結果を Fig. 9 に示す。各曲線は Cr 量を変えて化合物の分散量の異なる場合の引張り強さ (T.S.)、0.2% 降伏強さ (0.2% Y.S.) の試験温度による変化を表わす。温度上昇にともなう軟化現象は Cr 量の少ない試料で大きく、この傾向は引張り強さ (T.S.) の変化において明らかである。また化合物の分布が最も緻密である 11%Cr を含む試料では T.S.

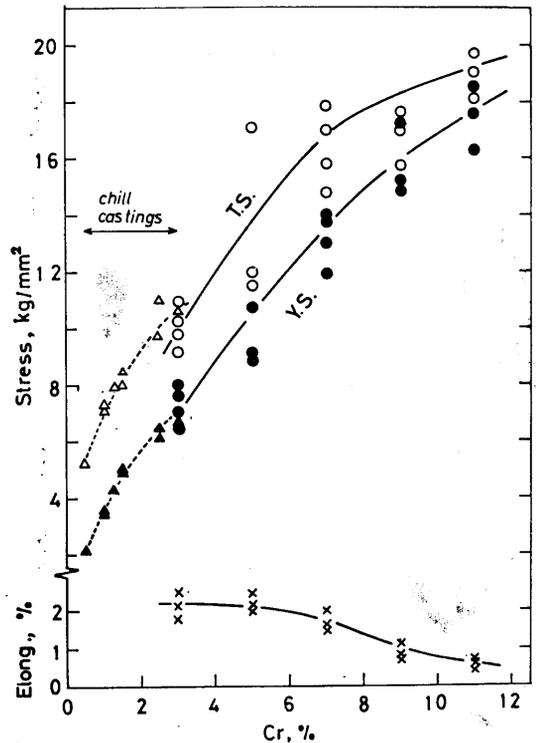


Fig. 8 Tensile strength vs. Cr content in rapidly solidified Al-Cr alloys.

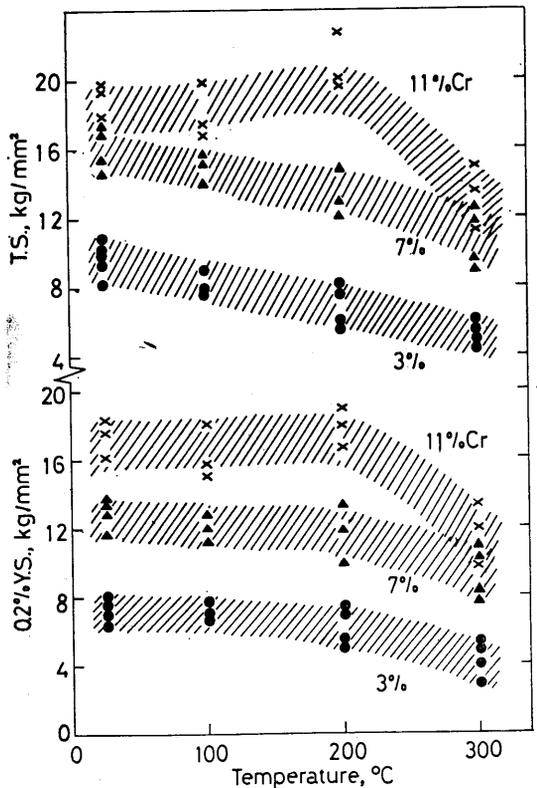


Fig. 9 Effect of testing temperature on the tensile strength of rapidly solidified Al-Cr alloys

及び 0.2%Y.S. 共に 200°C までは室温の値とほとんど変わらず分散化合物による軟化抵抗の効果を示すが、それ以上の高温では急激にその効果は減ずる。

4. 総 括

包晶反応組成域の Al-3~11%Cr 合金の初晶化合物の形状、分布に対する冷却速度の影響とそれともなう機械的性質の変化について検討した結果は次のようである。

i) 冷却速度 (200~1000°C/sec) による初晶化合物 (θ , η) の形状、分布の変化は著しく、冷却速度の増加に従って粗大な角柱状 (prismatic) や塊状の形から 2~3 μ 径の微細分散した粒状の形へと変化する。また I, II。族元素の Li, Na, K, Be, Mg, Ca を第3元素としてそれ添加することによってさらに微細化効果は増す。

ii) 初晶凝固温度 (液相線温度) は冷却速度の対数に対して直線関係で表示することが出来、この結果から η 相の晶出のさいの冷却速度による過冷度の増加は θ 相のそれよりも大きいことが示された。

iii) 溶湯を直接圧延することによって急冷し微細化した初晶化合物を含む試料についての機械的性質で、引張り強さ 0.2%降伏強さ、硬さとも Cr 量と共に増加するが、その増加率 (Cr% に対する) は 3%Cr までの強制固溶による固溶強化より小さい。これらの試料の高温引張り強さは均一に初晶化合物が微細分散した Al-11%Cr 合金では 200°C まではほとんど変化がなく、室温と同一強さを示し、これらの化合物による高温強さへの効果が大きいことを示す。

終りに本実験は卒業研究生新保悟及び近田稔両氏の助力によって行われたこと、また試料のための素材の一部は日本軽金属 (株) からご提供頂きたいことを記し謝意を表します。

文 献

- 1) K.R. Van Horn: *Aluminum*, vol. I, p. 163, ASM (1967).
- 2) G. Falkenhagen u. W. Hofmann: *Z. Metallkd.*, 43 (1952), 6969.
- 3) 市川, 大橋: *軽金属*, 18 (1968), 314, *日本金属学会誌*, 34 (1970), 604; 森, 村上: *軽金属*, 18 (1968), 97; P. Furrer: *Int. Conf. Strength Met. Alloys*, 3rd I, p. 46
- 4) P. Esslinger: *Z. Metallkd.*, 57 (1966), 12; H. Ahlborn and D. Merz: *Aluminium*, 47 (1971), 671.
- 5) P. Esslinger: *Z. Metallkd.*, 57 (1966), 109.
- 6) M. Hansen: *Consitution of Binary Alloys*, McGrawHill, (1958) N.Y
- 7) 市川, 大橋: *日本金属学会誌*, 34 (1970), 115.
- 8) J.N. Pratt and G.V. Raynor: *J. Inst. Metals*, 80 (1951-52), 449.
- 9) P. Esslinger, F. Quatrehomme and H. Bleidorn: *Z. Metallkd.*, 56 (1965), 735.
- 10) M. J. Cooper: *Acta Cryst.*, 13 (1960), 257.
- 11) 長浜, 三木: *軽金属*, 24 (1974), 77.
- 12) A. J. Bradley and S. S. Lu: *J. Inst. Metals*, 60 (1937), 319.
- 13) 市川, 大橋, 池田: *日本金属学会誌*, 34 (1970), 929