

急冷凝固した Al-Cr-Si 三元系合金の機械的性質

大橋照男・市川理衛・山瀬徳夫

金展工学教室
(1969年9月11日受理)

Mechanical Properties of Chill Cast Al-Cr-Si Alloys.

Teruo OHASHI Riei ICHIKAWA and Tokuo YAMASE

Department of Metallurgy
(Received September 11, 1969)

Investigations were made on the cast structures and mechanical properties of Al-2wt% Cr-Si ternary alloys cast in the massive copper mold. Due to the rapid cooling, these alloys are supersaturated with solute elements and composed of a fine dendritic cell structure of the α phase. The minimum cooling rate for the formation of such a structure is affected especially by the addition of Si. The improvement of the mechanical properties of these alloys can be achieved by the addition of Mg, which contributes to precipitation hardening with Si in Al. It is shown that the decomposition of these supersaturated solid solutions occurs by annealing at about 200°C for 1 hour.

1. 緒 言

Al-Cr 系平衡状態図¹⁾にみられるような固体 Al 中への溶質の固溶限が非常に小さい場合、均一溶融状態から急冷凝固することによって一般に固溶限を拡大することが可能である。Al-Cr 系においては Cr の Al 中への最大平衡固溶限は 0.72wt% であるが、G. Falkenhagen, W. Hofmann²⁾ はこれを均一溶融状態から急冷 ($\sim 10^{4-5}$ °C/sec) することによって、Cr の Al への溶解度が最大平衡値の約 8 倍に拡大することを示し、いわゆる強制固溶体³⁾を生成することを示した。その後、M. Burov, N. I. Varich⁴⁾ によって、この強制固溶体の熱的安定性について、また P. Eßlinger⁵⁾ によって機械的諸性質などについて研究されているが、強制固溶体の生成条件などについてはまだ明瞭でない点があった。筆者らは Al-Mn 系強制固溶体の生成条件⁶⁾のときと同じ方法で本系についてこれらを検討した⁷⁾。ここでは主として Al-Cr 系強制固溶体の機械的性質におよぼす。第三、第四添加元素の影響および時効性について調べた結果をまとめた。

2. 実験方法

使用した純 Al は 99.8% 純度で、これに 10%Cr-Al, 12.7% Si-Al 母合金、蒸溜 Mg, Zn, 電解 Cu を所要成分に秤量配合し合金組成を決定した。試料溶解は黒鉛ルツボで flux を用い大気中で行ない、溶解および鋳込み温度は 800°C とした。

急冷のために用いた鋳型は Fig. 1 および Fig. 2 (a)

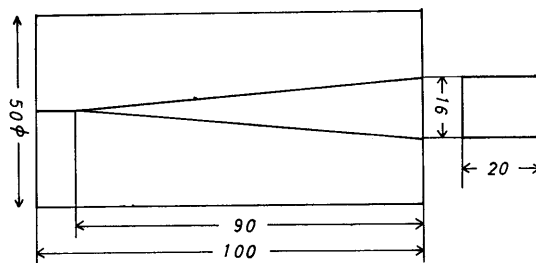


Fig. 1 Wedge-shaped copper mold which gives the continuous variation of cooling rate.

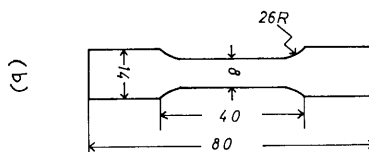
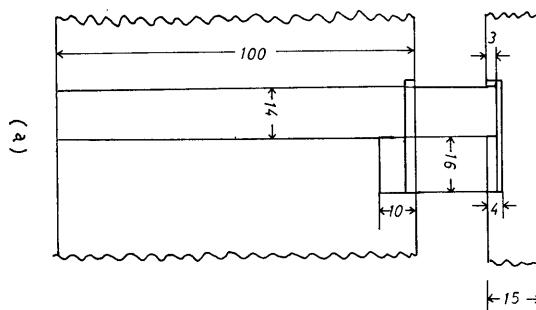


Fig. 2 Plate-like copper mold (a) used to prepare the specimens (b) for the mechanical tests.

に示す。冷却速度の影響を検討するためにはクサビ形銅鋳型を、機械的性質を検討するためには平形銅鋳型(図のような型が銅板に計10個刻んである)を使用した。これらの鋳型は氷水にて冷却し一定温度に保つようにした。

クサビ形銅鋳型の冷却速度の位置的变化はクサビの肉厚と指数関数的性関係がほぼ成立し⁷⁾、先端から10mmの位置(肉厚1.8mm)、で約1000°C/sec、70mmの位置(肉厚12.5mm)で約100°C/secとなる。尚、溶解量はクサビ形試料の場合30~35g、平形試料の場合全量350gである。また引張り試験片の大きさは、Fig. 2 (b)に示す。

3. 結果と考察

3-1 初晶の相の生成におよぼす冷却速度と第三元素の影響

最大平衡固溶限より多くCrを含むAl-2wt%Cr合金

の冷却速度による組織および硬さの変化をFig. 3, Fig. 4それぞれの一例を示す。即ち冷却効果の大きいクサビ形試料の先端部分では α 固溶体が初晶として凝固したデンドライトセル組織を示し、上部の冷却効果の小さいところでは平衡凝固過程に近づくことによって初晶としてCrAl₇化合物が晶出する。このような組織的变化によって、機械的性質も当然変化し例えば硬さはFig. 4に示されるように先端部分の肉厚の薄いところから厚いところへ行くに従って低下する。ここでAl-2wt%Crの場合、クサビ形試料に急冷凝固することによって先端からほぼ2mmの距離(厚さ3.6mm、冷却速度約600°C/sec)までAl中に強制固溶されることが格子定数の変化から明らかになっており⁷⁾、Fig. 4に示す硬さの変化もほぼそれに対応してクサビ形試料のこの位置から急に低下しているのが認められ、Crによる固溶体硬化現象を示している。

次にAl-2wt%Cr合金について初晶が α 相として凝固

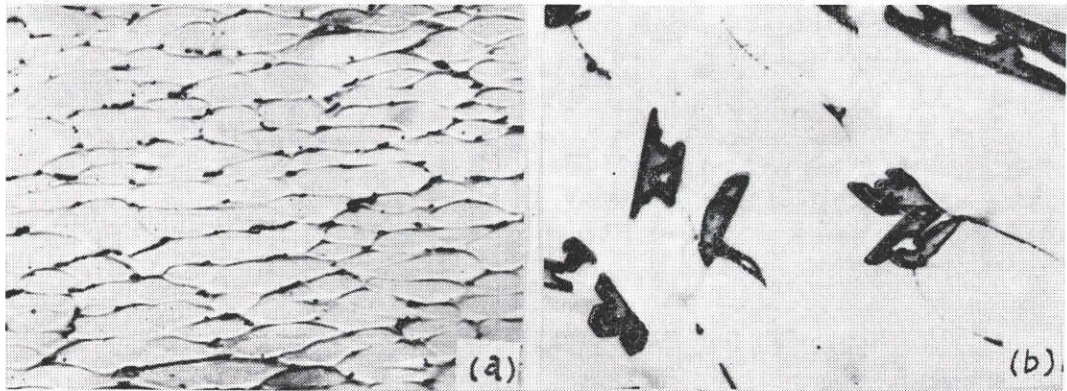


Fig. 3 Microstructures of Al-2wt% Cr alloys cast in the wedges-shaped copper mold. (a) the part of tip and (b) the part of upper end. (X800)

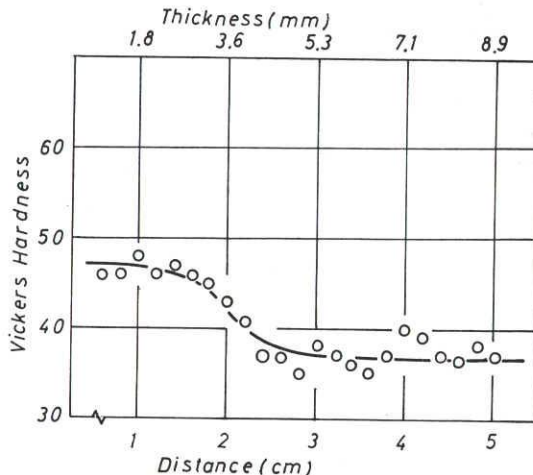


Fig. 4 Relation between hardness and distance from the tip (or thickness) in the wedge-shaped specimen of Al-2wt% Cr alloy.

するための冷却速度におよぼす第三添加元素の影響について、同様にクサビ形鋳型に急冷した試料の顕微鏡観察を行なって α 相の境界を求めた。Fig. 5, Fig. 6はその結果を示し、縦軸はクサビ形試料のある位置での厚さを、横軸は第三添加元素量を示す。Fig. 7に示すようにこの図中の曲線の下側は初晶が α 相である範囲を示し、これにより上側は第二相が初晶として晶出する範囲となる。Fig. 5に示す第三元素Cu, Mg, Znではこの α 相の範囲を変化することが認められ難いが、Fig. 6, Fig. 8で特に示されるようにSiを添加したとき、4~5wt% Siの附近で α 相の範囲が低い冷却速度の方に移動するのが認められた。しかしSiによって顕微鏡的に観察された α 相について更に電気抵抗、格子定数測定を行なった結果⁸⁾からすれば、二元系のときよりもCrの固溶量はSiの添加量が増すに従って減少するのがみられた。従ってSiの添加によって見掛上 α 相は生成しやすくな

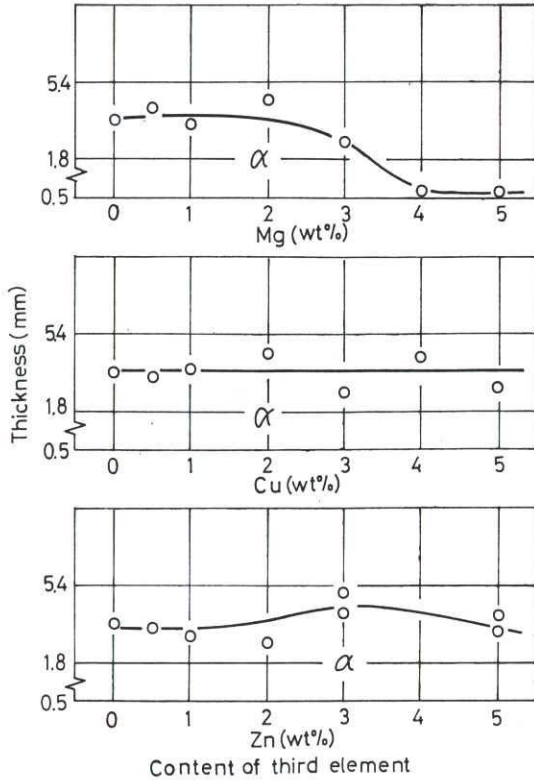


Fig. 5 Effect of the third elements on the thickness of specimens having the primarily crystallized α phase in the wedge-shaped specimens of Al-2wt% Cr alloy.

るが固溶する Cr 量は減少し, 残りの Cr は $\text{Al}(\alpha) + \alpha'$

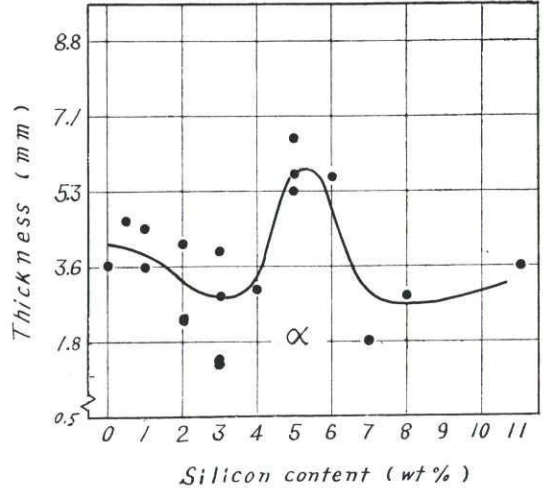


Fig. 6 Effect of Si on the thickness of specimens having the primarily crystallized α phase in the wedge-shaped specimen of Al-2wt% Cr alloy.

+Si, (α' : $\text{Cr}_4\text{Al}_{13}\text{Si}_4$)⁹⁾ の三元共晶として晶出するものと考えられる。

このような均一微細なデンドライトセル組織をもつ合金の機械的性質は一般に良好であることが期待されるため, 特に Al-2wt% Cr-Si 系合金を主体にして以下これらを検討した。

3-2 機械的性質および時効性

Al-2wt% Cr 合金の Si 量による機械的性質の変化を Fig. 9 に示す。硬さ, 引張り強さは Si 量の増加と共に

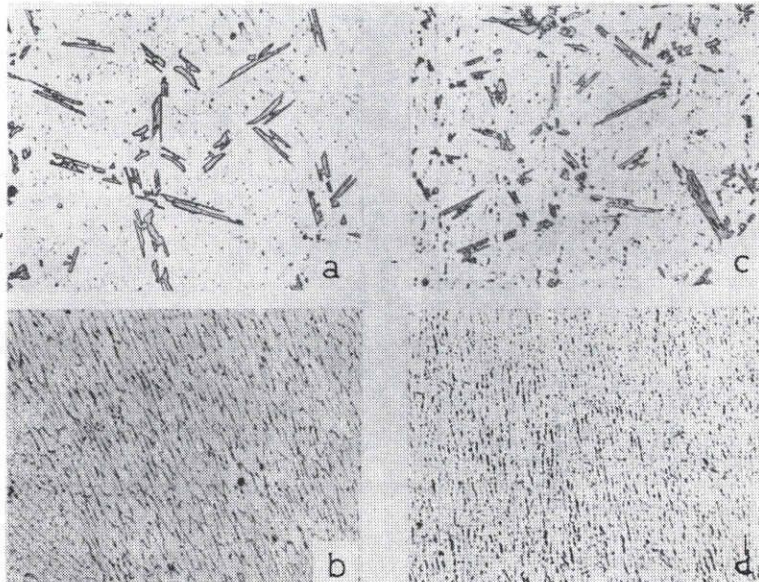


Fig. 7 Typical microstructures of Al-2wt% Cr alloys added 2wt% Cu (left) and 2wt% Mg (right). (a) and (c) the part of tip, and (b) and (d) the part of upper end in the wedge-shaped specimen. (X100)

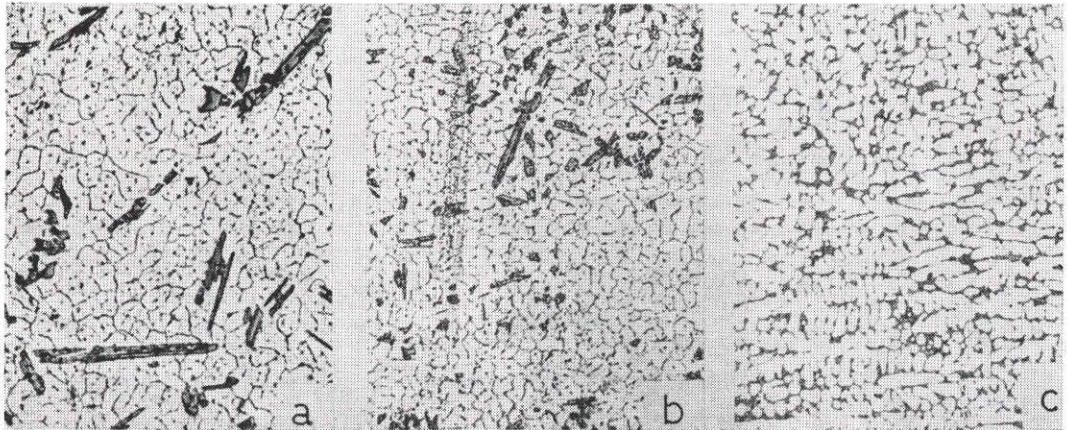


Fig. 8 Change of microstructures of Al-2wt% Cr alloys with Si content at the position of 25 mm from the tip. (a) 1wt% Si, (b) 3wt% Si and (c) 5wt% Si, respectively. (X100)

増すが、これは Si が Al 中に強制固溶された固溶体硬化によって説明することは前述の考察から困難であり、むしろ冷却速度の大きいため Si 量が増してもその一部は Cr と α' 相を形成して微細な三元共晶を初晶 α のデンドライトセル粒界につくような、即ち組織の微細化が主が原因と考えられる。この点について比較のために行なった急冷効果の大きい直径 4 mm の棒状銅鑄型で得られた試料の引張り強さは平形試料より約 5 kg/mm^2 高く、またこれらの一部の合金を砂型に鑄込んだ試料よりも約 10 kg/mm^2 高く、伸びも同じく冷却効果の大きい程大きくなることが認められた。

次にこれらの Cr を過飽和に固溶した Al-Cr-Si 三元

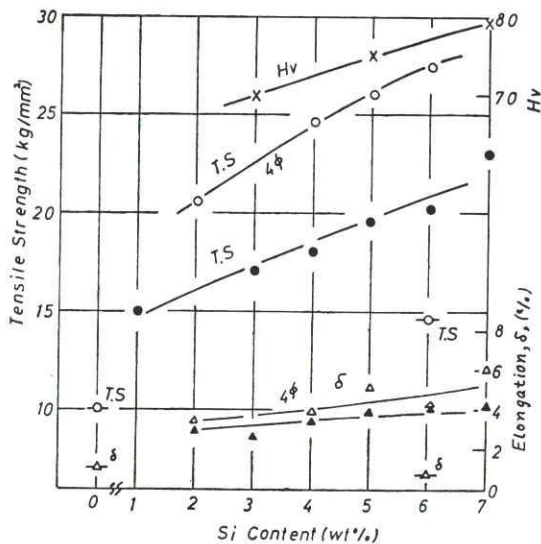


Fig. 9 Relation between the mechanical properties and Si content in Al-2wt% Cr alloys. Hv: Vickers hardness, T.S.: Tensile strength, δ : Elongation, open circle and triangle with stick: cast in sand mold.

合金および更に Mg, および Cu を添加した四元合金の時効性について検討した。Fig.10, Fig.11 は各温度に一時間加熱した等時焼鈍後の硬さ, 引張り試験結果を示す。

Fig.10, 11 (left) に示す Al-2wt% Cr-Si 三元合金で約 200°C までは殆んど硬さ, 引張り強さの変化は認められないが、それ以上の温度になると徐々に強度は低下し、強制固溶体の分解を示す。この分解温度は示差膨脹測定⁸⁾によっても確認された。これらの三元系合金に時効硬化性を与える目的で Mg, および Ca を添加したときの等時焼鈍による硬さ, 引張り試験結果を Fig.10, 11 (right) に示す。これらの内 Mg を添加したとき最も硬化が著しく、Ca においては三元系の場合と同程度の変化しか示さない。Mg 添加による時効硬化は、Al-Mg₂Si 系における折出硬化と同じく Mg₂Si を折出

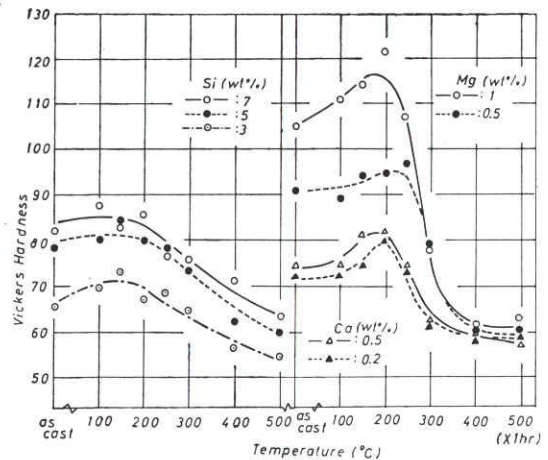


Fig.10 Effect of the third and the fourth elements on hardness and temperature relation in Al-2wt% Cr (left) and Al-2wt%Cr-5wt%Si (right) alloys.

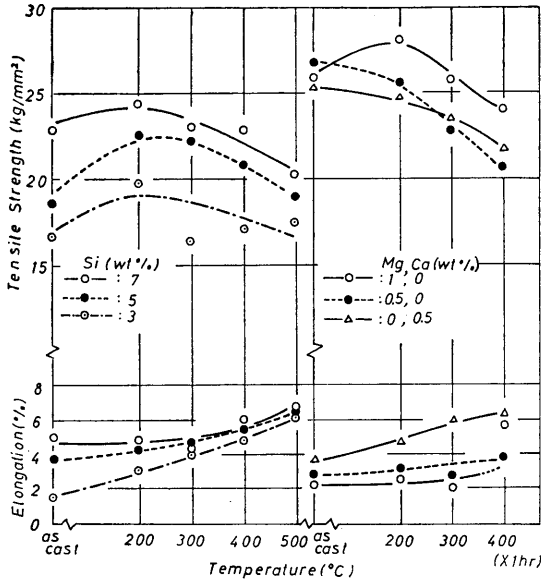


Fig.11 Effect of the third and the fourth elements on tensile strength and temperature relation in Al-2wt% Cr (left) and Al-2wt% Cr-5wt% Si (right) alloys.

する段階で生じると考えらる。

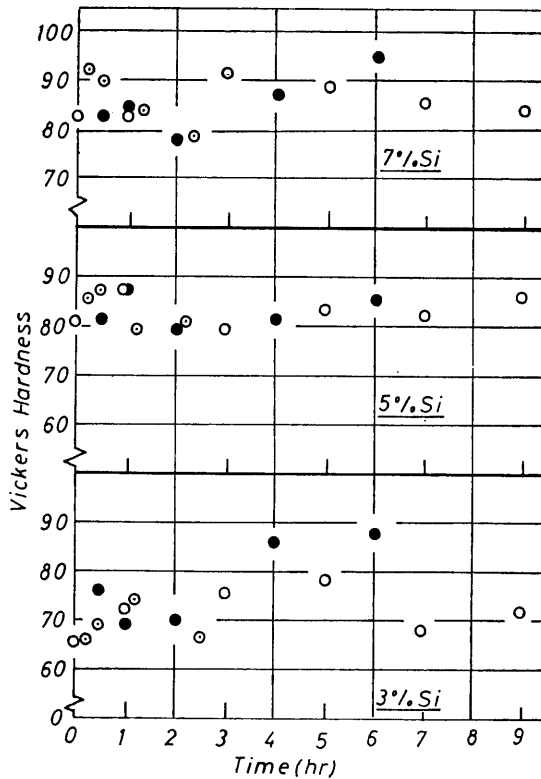


Fig.12 Relation between hardness and aging time in Al-2wt%Cr-Si alloys. ○:at 150°C, ●:at 200°C, ◐:at 250°C.

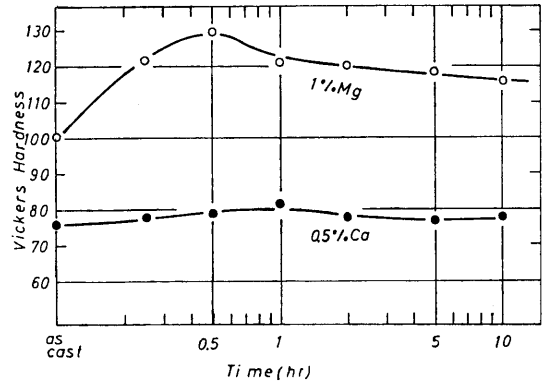


Fig.13 Effect of Mg and Ca on the hardness of Al-5wt%Cr-5wt% Si alloys during aging at 200°C.

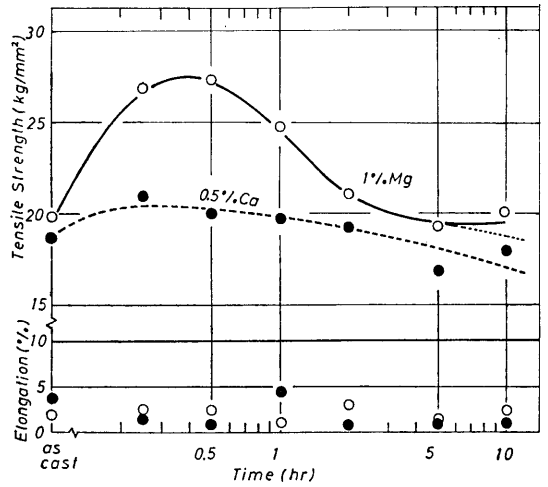


Fig.14 Effect of Mg and Ca on the tensile properties of Al-2wt%Cr-5wt% Si alloys during aging at 200°C.

Fig.12, Fig.13, Fig.14 は以上の合金系について等温焼鈍を行なった結果を示す。Fig.12 に示す Al-2wt% Cr-Si 三元系では 150°C~250°C の間でも時効による硬さの変化は殆んど認められないが、Fig.13, Fig.14 に示す Mg を添加した四元系では 200°C, 1/2hr で析出による硬化は最大となる。Ca を添加した場合は等温焼鈍の結果と同様殆んど時効硬化現象は認められない。

4. 総括

Al-2wt% Cr-Si 合金の急冷凝固によって得られる強固固溶体の組織、機械的性質などについて検討した結果は次のようである。

- 1) Al-2wt% Cr 強固固溶体に Cu, Mg, Si, Zn を夫々添加したとき、顕微鏡的に α相が初晶として晶出す

るための最低冷却速度を小さくする元素は Si であり、5wt% 前後で最も顕著となる。

2) Al-2wt% Cr 強制固溶体は第三元素として Si (7 wt% まで) を添加したとき、硬さおよび引張り強さとも Si 量とともに、また冷却速度の増大によっても相対的に上易する。

3) 小さい冷却速度でも α 相を初晶として晶出しやすい Al-2wt% Cr-3~7wt% Si 強制固溶体の分解温度は 150~200°C (1 時間) となる。またこのときの折出にもなる硬化は殆んど認められない。

4) Al-2wt% Cr 5wt% Si 合金に Mg を添加し急冷凝固した四元系強制固溶体は時効によって共存する Si と Mg_2Si を形成する段階で硬化し、引張り強さおよびビッカース硬さは 200°C, 1/2 hr で 27kg/mm² および 130前後となる。

終りに本研究に対して軽金属奨学会および文部省科学

研究費より援助を受けたこと、また日本軽金属株式会社よりアルミニウム素材の提供を受けたことに深く謝意を表します。

4. 参 考 文 献

- 1) M. Hansen and K. Anderko : Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, N. Y. (1958).
- 2) G. Falkenhagen and W. Hofmann : Z. Metallk., **43** (1952), 69.
- 3) 大日方, 畑 : 日本金属学会誌, **17** (1953), 496.
- 4) M. Burov and N. I. Varich : Phys. Met. Metallog., **16** (1963), 33.
- 5) P. Eßlinger : Z. Metallk., **57** (1966), 109.
- 6) 市川, 大橋 : 軽金属, **16** (1966), 304
- 7) 市川, 大橋 : 日本金属学会誌 **34**(1970), 115
- 8) 市川, 大橋 : 日本金属学会誌 印刷中
- 9) I. N. Pratt and G. V. Raynor : J. Inst. Met, **79** (1951), 211.