急冷凝固法による Al-6~8%Mn-1~3%Cr 合金の組織と性質

木村 典史*・金子 純一**・菅又 信**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 50, No. 1 (2000), pp. 12-17

Structure and properties of rapidly solidified Al-6~8 mass%Mn-1~3 mass%Cr alloys

Norihito KIMURA*, Junichi KANEKO** and Makoto SUGAMATA**

In order to assess the optimum alloying composition, rapidly solidified P/M materials were prepared for Al-Mn-Cr ternary alloys containing 6~8 mass%Mn and 1~3 mass%Cr. Effects of alloying composition on precipitation hardening were studied with a purpose of obtaining precipitation-hardened materials with some acceptable ductility. The critical composition to observe precipitation hardening was identified as 8.8 mass%Mn+Cr, above which hardening increased with increasing Mn+Cr. The largest hardening was observed for 7Mn-3Cr alloy containing highest Mn+Cr. CrAl₇ was formed in as rapidly solidified state, and precipitation of MnAl₆ occurred during hot extrusion in alloys of lower Cr content. Finally, G phase, (Mn, Cr)Al₁₂ was formed during heating of hot-extruded materials, thereby hardening occurred when amount of G phase formation is sufficiently large. For the as-extruded P/M materials, the highest tensile strength of 480 MPa was obtained at room temperature for 7Mn-3Cr with 7% elongation. Elongation of the as-extruded P/M materials kept unchanged up to 473 K but increased appreciably at 673 K. However, the heat-treated P/M materials showed poor ductility and hence tensile strength decreased with aging time regardless of occurrence of hardening. Increases in elastic modulus were observed after precipitation heat treatment.

(Received July 2, 1999)

Keywords: Al-Mn-Cr alloy, rapid solidification, powder metallurgy, precipitation hardening, mechanical property

1. 緒 言

アルミニウム中において、遷移金属は最大平衡固溶限が小さく、不純物拡散係数も小さいなどの特徴を示す。急冷凝固法によって遷移金属元素を微細な化合物粒子として晶出させるか、あるいは、アルミニウム中に強制固溶させた後に微細な析出物として分散させることにより、常温および高温における強度の向上を図ることができる。このため、Alcoa社のAl-Fe-Ce¹⁾、P & W社のAl-Fe-Mo²⁾、Allied Signal社のAl-Fe-V-Si^{3),4)}系などの急冷凝固P/M (Powder Metallurgy) 合金がこれまでに開発されている。

遷移金属を含むアルミニウム基の急冷凝固合金の中において、Al-Mn-Cr系合金はきわめて興味深い挙動を示す。すなわち、急冷凝固によって強制固溶されたMn, Crが固化成形時やその後の加熱によってG相 (Mn, Cr)Al₁₂として析出し、その際に材料の硬化をもたらす^{5)~8)}。析出硬化量は80 HVに達するほど大きく、析出処理温度が673~773 Kと高いので、高温強度にすぐれた材料の開発が期待できる⁹⁾。また、析出処理に先立つ塑性変形の導入によって析出硬化量が増大すること⁹⁾、NiやZrの添加によって強度と延性が向上

すること¹⁰⁾が報告されている。しかし、これまでの研究では、Mn+Cr量が10 mass%以上で大きい硬化が得られており、7 mass%まではほとんど硬化を示していない。また、硬化が起こった材料においては、引張試験ができない程度にまで延性が極端に低下している。Mn+Cr量が7~10 mass%の組成範囲においては、析出硬化量を抑えて延性の極端な低下を防止する可能性があるにもかかわらず、これまでに報告例がない。

本研究は、析出硬化を起こすための臨界組成を明らかにするために、Mn+Cr量が7~10 mass%の範囲においてMn, Cr量を変化させて、急冷凝固材を作製した。この範囲での合金組成が析出硬化に及ぼす影響を調べて、極端な延性低下を伴わずに析出硬化が得られる急冷凝固合金の開発を図ることを目的とした。

2. 実験方法

本実験に用いた試料の配合および分析組成、試料表示記号をTable 1に示す。分析値はP/M押出材についての測定値である。6~8 mass%Mn, 1~3 mass%Crが添加されており、Mn+Cr量では8~10 mass%の比較的狭い範囲内にある。

* 日本大学大学院 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1) [現在: NKK (株) (横浜市)]. Graduate Student, Nihon University (1-2-1, Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575) [Present: NKK Corp. (Yokohama-shi, Kanagawa)].

** 日本大学生産工学部機械工学科 (習志野市). Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba).

Table 1 Nominal and analyzed composition and designation of tested alloys

Nominal Composition (mass%)	Designation	Analyzed Composition (mass%)			
		Mn	Cr	Al	Mn+Cr
Al-6%Mn-2%Cr	6M2C	6.16	2.02	Bal.	8.18
Al-6%Mn-3%Cr	6M3C	6.42	3.35	Bal.	9.77
Al-7%Mn-1%Cr	7M1C	7.33	1.04	Bal.	8.37
Al-7%Mn-2%Cr	7M2C	7.45	2.14	Bal.	9.59
Al-7%Mn-3%Cr	7M3C	7.36	3.12	Bal.	10.48
Al-8%Mn-1%Cr	8M1C	7.85	1.02	Bal.	8.87

Fig. 1 Process flow chart of the test materials.

合金の溶製は、高純度 Al (99.99%) を 1073 K において溶解保持し、純 Mn と純 Cr (いずれも純度 99.9%) の小塊を添加した。その後、各組成について見積もった液相線温度よりも約 200 K 高い温度に上げて、十分な攪拌と保持を行った後、金型に铸込んで铸塊とした。各合金の溶解量は 2.5 kg で、溶解は大気中で行っている。急冷凝固は、ガスアトマイズ法と単ロール法を組合せた既報の装置¹⁾を用い、溶製した合金铸塊を一回当たり約 0.4 kg ずつ再溶解して行った。得られた急冷凝固フレークを集めて、冷間プレス、真空脱ガス処理の後、熱間押し出しによって直径 7 mm の P/M 押出丸棒に加工した。P/M 材に至る材料作製工程と諸条件を Fig. 1 に示す。

金型铸塊、急冷凝固フレーク、P/M 押出材について、常温～873 K の各温度で 7.2 ks の等時加熱後の硬さを測定した。硬さ試験は、急冷凝固フレークは荷重 98 mN、铸塊と P/M 材は 49 N で、荷重保持時間 20 s 行い、5 個の測定値の平均を求めた。時効硬化曲線の測定には、急冷凝固フレークと P/M 押出材を 573, 673, 773 K で時効処理を行って、硬さの変化を求めた。溶体化のための熱処理は一切行っていない。P/M 材については押出方向に平行な断面で硬さ測定を行った。引張試験は、平行部直径 4 mm、標点間距離 40 mm の試験片を用いて、常温から 473 K までの範囲において行った。同一条件当たり最低 3 本の試験を行い、平均値によって実験結果を示した。高温試験においては、試験温度に到達後 300 s 保持してから試験を開始した。常温では試験片にクリップタイプのひずみゲージを装着して試験を行い、弾性係数も測定した。そのほか、光顕および電顕による組織観察、X 線回折による構成相の同定、P/M 押出材の密度測定など

Fig. 2 Hardness changes of cast materials after heating at various temperatures for 7.2 ks. **Fig. 3** Hardness changes of rapidly solidified flakes after heating at various temperatures for 7.2 ks.

も行った。

3. 実験結果および考察

3.1 急冷凝固フレークの組織と硬さ

Al-Mn-Cr 系合金の析出硬化は、急冷凝固による強制固溶体の分解によることを確認するため、まず通常の冷却速度で凝固させた金型铸塊について加熱による硬化の有無を調べた。Fig. 2 に、金型铸塊を各温度で 7.2 ks 加熱した場合の硬さ変化を示す。铸塊では粗大な初晶化合物が生成していたため、硬さはマトリックスの α Al 部分で測定しているが、加熱による変化は認められない。なお、X 線回折によると、粗大な初晶化合物は G 相、 $(\text{Mn}, \text{Cr})\text{Al}_{12}$ であり、母相の格子定数は純 Al の値とほぼ等しかった。このことから、凝固冷却速度が遅い場合は、Mn, Cr の強制固溶は起こらず、したがって析出硬化を示さないことがわかった。

これに対して、急冷凝固フレークの加熱による硬さの変化を Fig. 3 に示す。急冷凝固のままでは Mn+Cr 量の多い合金ほど硬さが大きい傾向で、7Mn-3Cr 合金で最高の HV127 を示した。Mn+Cr 量が 8 mass% の 7Mn-1Cr と 6Mn-2Cr 合金では加熱による硬化が認められないが、他の合金では 773 K まで加熱温度とともに硬さが増加したが、873 K で

Fig. 4 Age hardening curves at 673 K of rapidly solidified flakes.

Fig. 5 TEM micrograph of as rapidly solidified flake of 7Mn-1Cr.

7.2 ks の加熱では急冷凝固のままに比べて軟化している。

急冷凝固フレークの673 Kにおける時効硬化曲線を Fig. 4 に示す。1.2×10³ ks の加熱でもまだ過時効軟化域に達していないが、Mn+Cr 量の多い合金ほど硬化が大きく、7Mn-3Cr 合金では217 HV に達している。Mn+Cr 量が9 mass% の合金では、7Mn-2Cr で硬化が大きく、以下6Mn-3Cr, 8Mn-1Cr の順になる。7.2 ks の加熱ではほとんど硬化しなかった7Mn-1Cr と6Mn-2Cr でもわずかな硬化を示している。573 K では1.2×10³ ks の加熱でも硬さは上昇中であつたが、773 K では400~600 ks でピーク硬さに達しており、その後若干の過時効軟化が認められた。773 K でのピーク硬さは673 K での値よりも低い。

なお、得られた急冷凝固フレークの厚さは、中央部で約50 μm、周辺部で約150 μmであり、合金間の差はほとんど認められなかった。7Mn-1Cr 合金の急冷凝固のままの透過電顕組織を Fig. 5 に示す。急冷凝固のままでは、明瞭なデンドライトセル組織を呈し、そのセル間隔は約1~2 μm程度である。セル境界に晶出物がわずかに観察されるだけで、Mn+Cr の大部分は強制固溶された状態にある。急冷凝固フレークを673 K で7.2 ks 加熱後の電顕組織を示したのが Fig. 6 で、(a)は7Mn-1Cr、(b)は7Mn-3Cr 合金の組織である。急冷凝固のままに比べて第2相粒子の量は著しく増えており、673 K で7.2 ks の加熱によって強制固溶体の分解が起こったことがわかる。7Mn-1Cr(a)に比べて7Mn-3Cr(b)では析出粒子のサイズはほぼ同じであるが、析出量において著しい差を示しており、前者はデンドライトセル境界付近にのみ析出しているが、後者では全面にわたって大量に析出している。このような組織の差は、673 K で7.2 ks の加熱による硬化の有無 (Fig. 3 参照) とよく対応している。

Fig. 6 TEM micrographs of rapidly solidified flakes heated at 673 K for 7.2 ks, (a) 7Mn-1Cr and (b) 7Mn-3Cr.

Fig. 7 Hardness changes of extruded P/M materials after heating at various temperatures for 7.2 ks.

3.2 P/M 押出材の組織と硬さ

得られたP/M押出材の密度は、最も低い6Mn-2Crが2.814 Mg/m³、最も高密度の7Mn-3Crが2.879 Mg/m³であった。P/M押出しま材を各温度で7.2 ks加熱した際の硬さ変化を Fig. 7 に示す。押出しま材ではMn+Cr量の多い合金ほど硬さが大きい傾向を示し、7Mn-3Cr合金で最高のHV143の硬さであった。Mn+Cr量が8 mass%の7Mn-1Crと6Mn-2Cr合金では加熱による硬化が認められず、773 K以上での加熱によってむしろ軟化した。他の合金では673と773 Kでの加熱によって硬さが増加し、7Mn-3Crでは773 Kの加熱によって242 HVに達した。873 Kで7.2 ksの加熱では押出しま材に比べて軟化しているものと硬化しているものとがあった。

P/M押出しま材の673 Kにおける時効硬化曲線を Fig. 8 に示す。1.2×10³ ksの加熱でもまだ過時効軟化域に達していないが、Mn+Cr量の多い合金ほど硬化が大きく、7Mn-3Cr合金では247 HVに達している。Mn+Cr量が9 mass%

Fig. 8 Age hardening curves at 673 K of extruded P/M materials.

Fig. 9 TEM micrographs of extruded P/M material of 7Mn-1Cr, (a) as-extruded and (b) heated at 673 K for 7.2 ks.

である 7Mn-2Cr, 6Mn-3Cr, 8Mn-1Cr の 3 合金では到達硬さに大きな差は認められない。7.2 ks の加熱では硬化しなかった 7Mn-1Cr と 6Mn-2Cr でもわずかな硬化を示している。573 K では 1.2×10^3 ks の加熱でも硬さは上昇中であったが、773 K では 20~50 ks でピーク硬さにほぼ達したが、その後の過時効軟化はほとんど認められなかった。773 K でのピーク硬さは 673 K での値よりも 10~20 HV 低くなった。

7Mn-1Cr と 7Mn-3Cr 合金の P/M 材の電顕組織をそれぞれ Fig. 9 と Fig. 10 に示す。(a) の押出しま材では両合金とも長さ約 $1 \mu\text{m}$ の棒状の粒子が分散しており、7Mn-3Cr のほうが粒子の分散量が多い。673 K で 7.2 ks 加熱後の組織 (b) では、両者において $0.1 \mu\text{m}$ 程度の細かい塊状の粒子が生成しているが、7Mn-3Cr では $1 \mu\text{m}$ 程度の大きい粒子も大量に生成している。7Mn-1Cr では、押出しま材で見られた $1 \mu\text{m}$ 程度の棒状分散粒子は 673 K で 7.2 ks の加熱によって消失している。後述の X 線回折結果から、7Mn-1Cr の押出しま材では CrAl_7 と MnAl_6 が生成しており、これらが棒状の粒子と思われる。また、これを加熱することにより G 相 $(\text{Mn, Cr})\text{Al}_{12}$ が塊状に生成する。したがって、加熱によって 7Mn-3Cr に生成した塊状の微細粒子と粗大粒子とは

Fig. 10 TEM micrographs of extruded P/M material of 7Mn-3Cr, (a) as-extruded and (b) heated at 673 K for 7.2 ks.

Fig. 11 Changes of lattice parameter of Al at various stages.

もに G 相 $(\text{Mn, Cr})\text{Al}_{12}$ であり、粗大な G 相粒子は P/M 押出しま材の段階で生成していたものが加熱によって成長したものと考えられる。一方、7Mn-1Cr では、押出しま材では G 相は生成しておらず、その後の加熱時に生成したため、微細な G 相粒子のみが観察される。7Mn-1Cr では硬化が起こらないことから、大量の G 相粒子の析出によって硬化が起こることがわかる。

本系合金急冷凝固材の析出強化は、大量の G 相の生成によってもたらされることから、硬い G 相の体積率増大に伴う一種の複合則硬化によるものであると考えられる。またそのため、過時効軟化をほとんど示さないこともわかる。7Mn-1Cr 合金では微細な G 相のみの生成のため、その体積率も十分な量でなく、しかも分散強化をもたらすほどは粒子間距離が短くない。したがって、G 相の生成による析出硬化をほとんど示さない。

Fig. 12 X-ray diffraction patterns of 7Mn-1Cr at various stages.

3.3 X線回折結果

Al(311)の回折角より格子定数を求めた結果をFig. 11に示す。すべての合金において、急冷凝固フレークを673 Kで600 ks加熱した場合、熱間押ししま材とその673 Kで7.2 ksの加熱材では、ほぼ純Alの格子定数と等しくなっており、MnとCrのほぼ全量が析出していることを示している。したがって、押ししま材を673 Kで7.2 ks加熱することによってもたらされる析出硬化 (Fig. 8) は、Alの格子定数の変化を伴わない。一方、急冷凝固のままでの格子定数は純Alの値と大きく異なっている。1 mass%の固溶によって、Mnの場合は 3.5×10^{-13} m, Crの場合は 4.0×10^{-13} m 格子定数が減少することが知られている¹²⁾。したがって急冷凝固のままでは、後述のようにCrAl₇のみが晶出していることから、Mnのほぼ全量とCrの一部が強制固溶していることになる。Cr添加量をさらに増加させると凝固時のCrAl₇の晶出が起りやすくなり、急冷凝固P/M材の強度が凝固冷却速度に影響されるようになる^{6), 7)}。本実験よりもCrリッチ側の合金組成は、この点からも望ましい組成とは言えない。

7Mn-1Crと7Mn-3Crの各段階におけるX線回折結果をそれぞれFig. 12およびFig. 13に示す。(a)の急冷凝固のままでは、両者とも第2相としてはCrAl₇のみが存在しており、Mnは強制固溶されている。これを673 Kで600 ks加熱した(b)においては、両者ともG相の生成が認められるが、そのほかに7Mn-1CrではMnAl₆、7Mn-3CrではCrAl₇からの回折線が現れている。さらに、押ししま材(c)においては、7Mn-1CrではMnAl₆とCrAl₇、7Mn-3CrではG相とCrAl₇からの回折線が認められる。押し材を673 Kで600 ks

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of 7Mn-3Cr at various stages.

加熱した場合の(d)では、7Mn-1CrではG相とMnAl₆、7Mn-3CrではG相とCrAl₇になっている。以上の結果から、急冷凝固時にCrAl₇が生成しており、Mn添加量が多くてCr添加量が少ない場合はその後の加熱によってMnAl₆が生成し、さらに加熱が進むとすべての合金でG相が生成する。硬化が起こるためにはG相の生成が不可欠であるが、逆にG相の生成が必ずしも硬化をもたらさない。これはG相がある程度以上大量に生成しないと硬化が起こらないことを示唆していると考えられるが、G相の析出量と硬化量との定量的な関係については今後さらに検討する必要がある。

3.4 P/M押し材の引張特性

P/M押ししま材の引張強さを試験温度に対して示したのがFig. 14である。引張強さはほぼMn+Cr量に対応しており、7Mn-3Crが最も高く、常温で480 MPaを示した。この値は、8Mn-2Crの470 MPa⁹⁾とほぼ同じである。試験温度とともに引張強さは低下し、573 Kではすべて250 MPa以下、673 Kでは100 MPa前後になり合金間の差も小さくなった。伸びは、常温では7~16%であり、引張強さの高いものが低い伸びを示す傾向にあった。573 Kまでは伸びにあまり変化はなかったが、673 Kではすべて10%以上に増大した。

常温での引張強さと伸びについて、673 Kでの析出処理の加熱時間による変化を示したのがFig. 15である。処理時間とともに引張強さはむしろ低下した。G相の生成に伴い伸びがほぼゼロに低下して、弾性域で破断が起こるため、硬さに見合う引張強さが得られないことが原因である。析出硬化を示さない7Mn-1Crや6Mn-2CrもG相の生成に伴って伸びがほぼゼロに低下しており、析出硬化の有無にかかわら

Fig. 14 Tensile strength of as-extruded P/M materials at various temperatures.

ず、G相の生成は極端な延性の低下をもたらすことが明らかである。常温での弾性率は析出処理時間とともにすべての合金で増加する傾向を示した。最も高い弾性率を示した7Mn-3Crでは、押出しま材で85.7 GPaであったが、673 Kで100 ksの析出処理によって94.7 GPaに増加した。G相の生成は弾性率を向上させることが明らかになった。

なお、673 Kでの引張強さと伸びに及ぼす析出処理の影響を調べた実験結果によると、処理時間とともに引張強さは増加する傾向を示した。これは、この温度では延性は析出によって低下したがゼロにまではならず、そのため正当な引張強さが評価できるようになるためである。以上の実験結果より、Al-Mn-Cr系の合金の急冷凝固P/M材では、押出しま材のように、G相の析出硬化が十分に起こる前の段階の材料が機械的特性としてはすぐれていることがわかる。

4. 結 言

Mn+Cr量が7~10 mass%の範囲においてMn, Cr量を変化させて、急冷凝固材を作製した。この範囲での合金組成が析出硬化に及ぼす影響を調べて、析出硬化が得られる限界組成を明らかにするとともに、強度と延性の両面から最適な組成を見出すことを目的とした。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) P/M押出材の673 Kにおける析出硬化量は、7Mn-3Crで約100 HV、7Mn-2Crと6Mn-3Crでは約50 HVであったが、7Mn-1Crと6Mn-2Crではほとんど硬化しなかった。

(2) したがって、析出硬化を示すための臨界組成が存在し、本実験結果によるとMn+Cr量が8.8 mass%以上では硬化が起こった。Mn+Cr量が最大の7Mn-3Cr合金では最大の析出硬化が得られた。

(3) 押出しま材では、7Mn-3Cr合金が常温で480 MPaの高い引張強さと約7%の伸びを示した。いずれの合金とも、伸びは常温から473 Kまでは同レベルであったが、673 Kになると延性の向上が認められた。

(4) すべての合金において、析出処理を行ったP/M材は弾性域内での引張破断を起こすため、硬さに見合った引張強さは得られなかった。しかし、673 Kにおいては、引張強さ

Fig. 15 Changes of tensile strength and elongation of extruded P/M materials with heating time at 673 K.

は析出処理によって向上することが認められた。

(5) いずれの組成においても、弾性率は析出処理によって向上することが認められた。したがって、析出硬化の有無にかかわらずG相の生成が弾性率の向上と延性の低下をもたらすことが明らかになった。

(6) 急冷凝固のままではCrAl₇が晶出しており、Mnのほぼ全量が強制固溶されていた。Mn量が多くてCr量が少ない場合はその後の加熱によってMnAl₆が生成し、さらに加熱が進むとすべての合金でG相が生成した。

(7) 析出硬化をもたらすG相の析出量と硬化量との定量的な関係については今後さらに検討する必要がある。

おわりに、卒業研究生として本実験に協力された雨宮豊忠、杉本洋明の両氏に感謝する。なお、本研究の一部は(財)軽金属奨学会のご援助によったことを記して、ここに謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) S. L. Langenbeck, W. M. Griffith, G. J. Hildeman and G. W. Simon: Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys, ed. M. E. Fine and E. A. Starke, ASTM, STP 890, (1984), 213.
- 2) J. W. Zindel, P. Kurath and H. L. Frazer: High Strength Powder Metallurgy Aluminum Alloys II, ed. G. J. Hildeman and M. J. Koczak, TMS, (1986), 213.
- 3) D. J. Skinner: Dispersion Strengthened Aluminum Alloys, ed. Y. W. Kim and W. M. Griffith, TMS, (1988), 181.
- 4) D. Raybould: *ibid.*, 199.
- 5) L. Arnberg, U. Backmark and N. Backstrom: *Inter. J. Rapid Solidification*, 2 (1986), 55.
- 6) P. Liu, G. L. Dunlop and L. Arnberg: *Inter. J. Rapid Solidification*, 3 (1987), 147.
- 7) P. Liu, G. L. Dunlop and L. Arnberg: *Inter. J. Rapid Solidification*, 5 (1990), 229.
- 8) 申 熙澤, 金子純一, 菅又 信: 日本金属学会誌, 56 (1992), 15.
- 9) 申 熙澤, 金子純一, 菅又 信: 日本金属学会誌, 55 (1991), 1159.
- 10) 申 熙澤, 金子純一, 菅又 信: 日本金属学会誌, 56 (1992), 1248.
- 11) 菅又 信, 磯村裕臣, 金子純一, 堀内 良: 軽金属, 37 (1987), 366.
- 12) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, Structure and Properties, Butterworths, (1976).