鑄造用 Al-4.5% Mg 合金の機械的性質に およぼす Mn, Cr の影響*

柴田 政勝**・西 成基***

Effects of Mn and Cr on mechanical properties
of Al-4.5%Mg casting alloy*

UDC : 669. 715 '721 '74 '26-14 : 539. 4 : 620. 18

Masakatsu SHIBATA** and Seiki NISHI***

Al-4.5% Mg alloys containing Mn 0.3 to 1.0% and ones containing Cr 0.03 to 0.35% were unidirectionally solidified. Mn and Cr refine the dendrite arm spacing. They dissolve to the solid solution and strengthen the alloys, but decrease the elongation and absorbed energy. The alloys containing Mn 0.3% or more or Cr 0.23% or more include intermetallic compounds containing Mn or Cr and have the absorbed energy considerably decreased. The proof stress and UTS of the alloys containing Mn and Cr are increased but the absorbed energy is considerably lowered at -196°C to a greater degree than those at room temperature.

(Received January 12, 1981)

1. 緒 言

鑄造用 Al-4.5Mg 合金は、非熱処理型合金であるにもかかわらず比較的高い強度と靱性を有している。しかしさらに強度の向上を図るため Mn, Cr 等の元素を添加する試みがなされているが、一部外国においては Mn, Cr を有害元素として扱っている国もある¹⁾ ほどで、それらの影響についてはいまだ確立されていない。特に最近 Premium quality castings と呼ばれ、厳密な鑄造計画法に基づいた信頼度の高い鑄物が要求されるようになり、したがって不純物あるいは添加元素量を厳密に管理する必要が生じてきた。

本合金の機械的性質に及ぼす Mn の影響についてはすでに森永ら²⁾ の詳しい報告があるが、使用地金が比較的低い純度であるため厳密な意味の Mn 単独の影響ではなく、また彼らの Mn 添加量は $Mn \leq 0.6\%$ であり $Mn > 0.6\%$ の場合についても検討する余地がある。さらに本系合金はアルミホイール材としても期待されている³⁾ が、その際特に重要となる靱性に関するデータは不足している。したがって著者らは高純度地金を使用し、 $Mn \leq 1\%$ 、 $Cr \leq 0.35\%$ の広範囲にわたって添加量を変え、機械的性質に及ぼす Mn, Cr 元素の影響を知ることがを目的と

した。

さらに本系合金は耐食性も優れているため展伸材は LNG タンカー等の低温用压力容器として盛んに使用されており、鑄造材としても低温における機械的性質を詳しく知る必要があるが、データは乏しく特に Mn, Cr 元素の影響を系統的に調べた報告はあまり見当たらない。よって液体窒素温度において引張、衝撃試験を行ない低温における機械的性質の挙動を知ることがを第 2 の目的とした。

2. 実験方法

99.99% 高純度 Al, 99.9% Mg, Al-10.8% Mn および Al-3.7% Cr 合金をアルミナライニングを施した黒鉛るつぽを用いて電気炉で大気溶解した。この際 Mg の損失を防ぐため Al-5% Be 合金を用いて Be 0.005% 添加し、脱ガスは六塩化エタン ($CCl_3 \cdot CCl_3$) によって行なった。本系合金は酸化消耗が著しく Mg 含有量にばらつきが多くなることが予想されたので、一度に約 5 kg を溶解しこれから切出して 500 g を一本の試料とした。この切出した試料を再溶解して下端に水冷した銅チルプレートを置いた予熱イソライト製鑄型に鑄込んで一方向凝固させた。鑄型寸法は $15 \times 90 \times 130 \text{ mm}^3$ とした。本合金を急

* 軽金属学会第56回春期大会 (54-5) にて一部発表した。

** 津山工業高等専門学校 (岡山県)。Tsuyama Technical College (Okayama)。

*** 豊橋技術科学大学 (豊橋市)。Toyohashi University of Technology (Toyohashi)。

Fig. 1 Tensile test specimen. (mm)

Table 1 Chemical composition of alloys.

Element Specimen	Mg	Mn	Cr	Si	Fe
Al-4.5%Mg	4.23	0.05	tr.	0.05	0.02
-0.3%Mn	4.48	0.33	tr.	0.05	0.02
-0.5%Mn	4.62	0.51	tr.	0.05	0.02
-0.8%Mn	4.70	0.82	tr.	0.05	0.02
-1.0%Mn	4.60	0.98	tr.	0.05	0.02
-0.03%Cr	4.49	0.06	0.03	0.05	0.02
-0.09%Cr	4.31	0.06	0.09	0.05	0.02
-0.23%Cr	4.43	0.06	0.23	0.05	0.02
-0.35%Cr	4.45	0.06	0.35	0.05	0.02

冷方向凝固すると羽毛状晶が発生しやすいが、種々検討した結果溶解温度780℃、鑄込温度680℃、鑄型予熱温度680℃とすることにより羽毛状晶の無い試料を作ることができた。

このようにして作製した一方向凝固試料についてチルプレートに近い底部より1, 2, 3, 4.5, 6.5 cmの各部分を切出して組織観察を行ない、デンドライト1次, 2次枝間隔および第2相の分布を測定した。デンドライト1次, 2次枝間隔の測定方法は前報⁴⁾のとおりである。試験片は引張、衝撃試験とも柱状晶の成長方向に直角に切出した後、エメリ紙で表面仕上げを行ない加工傷を除去した。引張試験は歪速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 、衝撃試験は容量30 kg-mのシャルピ衝撃試験機を用いて室温および液体窒素温度で行ない、試験後は走査電顕により破面を観察した。引張試験片の形状はFig. 1に示すとおりで、衝撃試験片は10×10×55 mmの標準Vノッチ4号試験片である。なおTable 1に分析結果を示す。

3. 実験結果および考察

3.1 凝固条件と凝固組織の関係

Fig. 2は一方向凝固したAl-4.5%Mg合金のチル面に近い底部から種々の距離における冷却速度の変化を示したものである。この冷却速度Vは固液共存域における平均冷却速度で底部からの距離をx cmとすると、Mn, Cr添加合金とも $V = 2.5 x^{-1.5} \text{ °C/min}$ の関係が成り立つ。Mn, Crを添加するとわずかではあるが冷却速度が減少する。Mn添加合金について一方向凝固した底

Fig. 2 Change of cooling rate with distance from bottom of unidirectionally solidified alloys.

Fig. 3 Effects of cooling rate on primary and secondary dendrite arm spacings in alloys.

面から各距離のデンドライト1次枝間隔, 2次枝間隔とFig. 2の冷却速度との関係をFig. 3に示す。いずれのMn濃度についてもデンドライト1次枝間隔は冷却速度の -0.51 乗, 2次枝間隔は -0.30 乗に比例し従来報告されている結果⁵⁾とよく一致した。そしてMn, Crいずれの添加合金も添加量とともに1次, 2次枝間隔はやや減少するが、その影響はCrの方が大きい。

Photo 1は第2相として晶出したMn, Cr化合物でMn添加合金ではMn 0.3%以上になると多角形状として現われ、Mn 0.8%以上ではデンドライト状へと変化する。数個の化合物につきEPMA分析を行なった結果、多角形状はAl 81.3, Mg 2.8, Mn 11.7, Fe 4.2at%, デンドライト状はAl 81.1, Mg 1.8, Mn 14.9, Fe 2.3

Photo 1 Compounds in (A) Al-4.5%Mg-0.5%Mn (B) Al-4.5%Mg-1.0%Mn and (C) Al-4.5%Mg-0.35%Cr alloys.

at%であつた。いずれの形状の化合物も $(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Mn}, \text{Fe})$ と表わされるが、多角形状では $\text{Mn} : \text{Fe}$ が約 3 : 1 に対しデンドライト状では約 6 : 1 である。Al-Mg-Mn 合金の Al 側の平衡晶出相は Al_6Mn でこの中には Mg はほとんど固溶されないと報告されている⁶⁾が、著者らの実験では非平衡凝固であるためわずかに Mg を固溶したものと考えられる。Cr 添加合金では Cr 0.23% 以上になると多角形状として現われ、形状は 1 種類であつたが、組成は Al-Mg-Cr と Al-Fe-Cr の 2 種類が存在した。

Fig. 4 にこれらの化合物の分布を示しているが、晶出量が少なくかつデンドライト状では細い枝として現われるため、通常行なわれる点算法などにはよらず分布密度は 400 倍の顕微鏡にて約 100 視野観察しそれらの個数を実測した。サイズは、Mn 化合物は Photo 1 に示したように形状変化するが多角形状のものは最大辺を、デンドライト状のものは幹のうちの最大長を実測しそれらを平均して求め形状による区別はしなかつた。平面上における最近接粒子間距離は先に測定した分布密度より計算によって求めた⁷⁾。Mn, Cr いずれの添加合金も、添加量の増加および冷却速度の減少とともにサイズ、分布密度は増加する。**Fig. 5** は 0.5%Mn, 0.35% Cr 合金の一方方向凝固試料中の平均溶質濃度分布を測定した結果で、Mg, Mn, Cr いずれの溶質元素もほとんど偏析は認められなかつた。

3.2 機械的性質

3.2.1 室温における機械的性質の変化

Fig. 6 は室温における機械的性質の変化におよぼす Mn, Cr の影響を示しており、図中の一点は試験片 3 ~ 4 本の平均値である。Mn 添加合金では 0.2% 耐力、引張強さ (U. T. S.) とともに Mn 0.5% までは増加するが 0.5% 以上ではほとんど変化しない。伸びは Mn 0.5% までは変化しないが 0.5% を越えると減少し、冷却速度の小さい試料ほど減少度大きい。吸収エネルギーは Mn 添加により急激に減少し、Mn 0.8% になると 2 ~ 4 kg-m と非常に低い値を示す。Cr 添加合金では 0.2% 耐力、U. T. S. とともに Cr 添加量とともに増加しその度合は Mn とほぼ同様である。伸びも Mn と同様に 0.35% までは

Fig. 4 Effects of Mn and Cr contents on size, density and nearest particles distance of Mn and Cr compounds in alloys.

Fig. 5 Distribution of solute contents of unidirectionally solidified alloys.

Fig. 6 Changes of mechanical properties with Mn and Cr contents in alloys at room temperature.

ほとんど変化しないが、吸収エネルギーは Cr 添加量とともに減少しその割合は Mn よりも小さい。Mn, Cr 添加による以上の傾向に対して冷却速度によるちがいはほとんどないが、冷却速度の大きい試料ほど強度および延・靱性ともすぐれた値を示す。これは Fig. 3, 4 に示したように冷却速度が大きくなるほどデンドライト1, 2次枝間隔が小さくなると同時に化合物の晶出量も減少するためである⁹⁾。

尹ら⁹⁾によると耐力, U.T.S. など強度はデンドライト枝間隔, 第2相よりも固溶度によって著しい影響を受ける。そこで, Mn, Cr 添加による格子定数の変化を調べた。Fig. 7 にその結果を示す。格子定数の測定は板状では高角度での回折線が少ないため粉末にした後, Cu $K\alpha_1$, α_2 , β により 99.999%Si 標準試料とともに $\theta \geq 60^\circ$ について回折線を得て, Nelsen-Riley 関数によりプロットし $\theta = 90^\circ$ への外そう値を用いた¹⁰⁾。いずれの冷却速度の試料も Mn 0.5%までは増加するがそれ以上では格子定数はほとんど変化しない。Cr の場合は添加量とともに一様に減少する。これらの変化は Fig. 6 に示した0.2%耐力および U.T.S. の変化とよく対応しており, 強度はマトリックスの固溶度に大きく依存すること

Fig. 7 Changes of lattice parameter with Mn and Cr contents in alloys.

がわかる。

靱性に最も影響を与える因子は第2相であることはよく知られているが, Fig. 4 に示した Mn, Cr 化合物の分布と吸収エネルギーの関係を Fig. 8 に示す。ややばらつきはあるが吸収エネルギーは化合物のサイズのほぼ1乗, 密度の0.5乗に反比例し化合物のサイズが大きくなるほどまた量が増えるほど吸収エネルギーは減少する。しかし Mn, Cr の影響を比較すると同一添加量では Cr の方がその化合物はサイズ, 密度とも大きいにもかかわらず, 吸収エネルギーの低下は Mn よりも小さく矛盾するが, この点については形状や化合物自体の強度を考慮するなど今後の検討が必要である。以上述べた事柄より, Mn 0.5%までは延・靱性の低下は小さく強度は増加し有効であるが, それ以上では延・靱性の低下が著しく有害である。Cr 0.35%までは強度も増加し, 延・靱性の低下は小さいので有効である。

3.2.2 低温における機械的性質の変化

Fig. 9 は -196°C における機械的性質への Mn, Cr の影響を示す。Mn 添加合金では0.2%耐力は Mn 0.8%, U.T.S. は Mn 0.5%までは添加量とともに増加するが, それ以上での増加量は小さく室温の場合とほぼ同じ傾向を示す。しかし室温での値に比べ全体的に0.2%耐力で約 2 kg/mm^2 , U.T.S. で約 10 kg/mm^2 高くなり低温で強度が増加する。ただし冷却速度の小さい6.5 cmの試料では U.T.S. はほとんど増加しない。これは延性低下により最高強度に達しないうちに破断するためであろう。伸びは Mn 添加とともに減少するが特に冷却速

Fig. 8 Relationship between absorbed energy and Mn and Cr compounds in alloys.

度の小さい試料において著しい。吸収エネルギーの低下は室温よりも大きくわずかに Mn 0.3% 添加により 4 ~ 6 kg-m で無添加の1/2になり、0.8%では 1 ~ 2 kg-m でほとんど靱性がなくなる。室温の場合と同様に Mn 固溶化により強度は上昇するが晶出した化合物は延・靱性を著しく低下させる。

次に Cr 添加合金では、0.2%耐力、U.T.S.ともに室温の場合と同様に Cr 添加量とともに増加するが、全体的に室温での値に比べ 0.2%耐力で 2 kg/mm²、U.T.S.は 10 kg/mm² 高くなる。伸びは冷却速度の大きい 1, 3 cm の試料はほとんど変化せずしかも室温での値とほぼ同じであるが、冷却速度の小さい 6.5 cm の試料はわずかの Cr 添加により著しく低下する。吸収エネルギーの減少は著しく Cr 0.35% でほとんど靱性はなくなり、室温の場合とかなり異なる傾向を示す。したがって本系合金を低温で使用する場合は Mn 0.3%, Cr 0.1% と室温より添加量を低く抑える方が望ましい。

3.3 破面観察

3.2 で述べたように Mn, Cr は強度を増加させるが、延・靱性特に靱性を減少させかつ低温においてその影響は著しい。そこで衝撃破壊に対する Mn, Cr の挙動をさらに詳しく調べるため、冷却速度のほぼ一定（底部から 3 cm）の試料について衝撃試験後の破面を観察した。室温

Fig. 9 Changes of mechanical properties with Mn and Cr contents in alloys at -196°C.

における破面を **Photo 2**、低温での破面を **Photo 3** に示す。室温での破面はいずれの冷却速度、添加量でもディンプルパターンを示し、ディンプル底にはほとんどの場合晶出物が見られこれらの晶出物がディンプル生成の核となったものと考えられる。Mn, Cr 無添加ではディンプルは深く絞られかつディンプル側壁には多数のひだが見られるが、添加量の増大につれてディンプルは浅くなり、側壁のひだも少なくなる。Mn 0.8% 合金ではディンプル底に割れた大きな晶出物が観察され、ディンプルも絞られずやや剝離的に破壊するため吸収エネルギーが低い値を示す。低温での衝撃破面は Mn, Cr 無添加ではディンプルと平坦なへき開的な面の混在を示す。Mn, Cr を添加すると試験片の一端から他端まで柱状晶の成長方向に長くのびた平坦で剝離的な面が現われ、添加量の増加につれてディンプル破面はなくなり全体が平坦な剝離破面となる。この平坦な破面はデンドライトセル境界で剝離的に破断している。

従来、面心立方金属では低温における脆化は起こらないと考えられていたが、最近 Al-Mg 合金において展伸材では圧延方向に平行な層状破壊が起こり¹¹⁾、また溶接部でも著者の結果と同様にデンドライトセル境界で剝

Photo 2 Microfractographs of impact fractured specimens at room temperature.

Photo 3 Microfractographs of impact fractured specimens at -196°C.

離したと見られる破面が観察され¹²⁾、これらのことは低温で脆化が存在することを示すものである。これらの破壊は粒界破壊に相当すると考えられるが、低温における粒内破壊から粒界破壊への変移については十分な説明はなされていない。そこでこの理由について **Fig. 10** のように考えた。面心立方金属では粒内破壊はほとんどすべり変形によるものであるから、粒内強度を支配する因子

の一つとして降伏強さが考えられ、それは **Fig. 9** に示したように低温で上昇し温度を T とすると $\tau_i \propto T^{-1/2}$ ¹³⁾ である。ただし τ_i は降伏強さである。一方、粒界構造は転位壁模型と非結晶性の数原子層からなるものの2つに大別される¹⁴⁾が、粒界における破壊はすべりによるものではないからいずれの粒界構造にしろ粒界強度を支配する因子は原子間の結合力であり、この場合も低温では増

Fig. 10 Temperature dependence of Transgranular strength and Intergranular strength.

加する。すなわち、粒内および粒界強度いずれも低温になるほど増加するが粒内強度の方が増加度が大きいと考える。したがって固溶硬化などにより粒内強度が増加すれば、粒内破壊から粒界破壊への遷移温度 T_c は高温側に移行し粒界破壊が起こりやすくなる。また粒界に不純物や晶出物が存在すれば粒界強度は弱まるため粒界強度曲線は下方に移行し粒界破壊が起こりやすくなる。これらの現象は定性的に著者らの結果と一致し一般的に認められている。さらにこの考えによれば不純物を極めて少なくすることにより極低温でも粒内破壊が可能となるが、事実木村らは超高純鉄は4.2Kでもすべり変形を起こすことを報告している¹⁵⁾。

したがって温度低下によるマトリックスの強化に加え Mn, Cr の固溶化により粒内強度が上昇し、一方 Mn, Cr 化合物のデンドライトセル境界への晶出により粒界強度が減少したため $T_c > -196^\circ\text{C}$ となりデンドライトセル境界での破壊が起こり脆化したものと考えられる。一般に粒界破壊は脆性を示すことが多いから、靱性の点からいえば粒界破壊を起こさないように純度を上げるとか、あまりに固溶強化しないことが望ましい。

4. 結 言

高純度地金を用いて一方向凝固させ、Al-4.5%Mg 合金の凝固組織および機械的性質におよぼす Mn, Cr の影

響を調べ、次の結果を得た。

(1) Mn, Cr 添加によりデンドライト1次枝, 2次枝間隔とも減少し、本実験範囲内の冷却速度では $\text{Mn} \geq 0.3\%$, $\text{Cr} \geq 0.23\%$ になるとそれらの化合物が晶出する。その晶出量は冷却速度が小さくなるほど増加する。

(2) 室温における機械的性質に対しては Mn 0.5%までは延・靱性の低下は小さく強度は増加し有効である。Cr 0.35%までは強度も増加し、延・靱性の低下は小さい。

(3) -196°C では強度、伸びは増加するが靱性は著しく低下する。したがって Mn 0.3%, Cr 0.1%と低く抑える方が望ましい。

(4) 強度の変化は固溶度の変化と対応し強度に対しては固溶度が最も大きい影響を与える。靱性は晶出物のサイズ、分布密度が大きくなると低下する。

(5) 室温での衝撃破面は晶出物を起点にして発生したディンプルパターンを示すが、低温ではデンドライトセル境界に沿う平坦な剝離の破面となる。

最後に試料の分析にご協力頂いた神戸製鋼所名古屋工場鈴木敏夫氏ならびに EPMA 観察でお世話になった同浅田研究所主席研究員高村昭氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 森永, 高橋, 小島: 軽金属, **22** (1972), 113.
- 2) 森永, 高橋: 軽金属, **13** (1963), 41.
- 3) 佃, 鈴木: 軽金属, **29** (1979), 297.
- 4) 柴田, 西: 軽金属, **28** (1978), 433.
- 5) M. C. Flemings: *Solidification Processing*, McGRAW-HILL, (1974), 148.
- 6) A. T. Little, G. V. Raynor and W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **69** (1943), 423.
- 7) R. T. DEHOFF, F. N. RHINES; 計量形態学 (牧島訳), 内田老鶴圃新社 (1972), 315.
- 8) 加藤, 小林: 軽金属, **30** (1980), 140.
- 9) 尹, 西: 軽金属, **29** (1979), 159.
- 10) 日本金属学会編: 物理冶金測定法 I, (1959), 81.
- 11) 浅野, 藤原: 軽金属, **26** (1976), 27.
- 12) 小林, 石田: 軽金属, **22** (1972), 555.
- 13) 幸田: 金属物理学序論, コロナ社, (1967), 252.
- 14) 市之瀬: 軽金属, **20** (1970), 256.
- 15) 木村, 高木: 日本金属学会会報, **15** (1976), 685.