Al-Mg 合金に晶出する巨大金属間化合物について*

柴田 政勝**・西 成基***

Giant intermetallic compounds in Al-Mg alloys*

Masakatsu SHIBATA** and Seiki NISHI***

Crystallization and redissolution of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg alloys containing 0.25%Cr were studied. Giant intermetallic compounds in those alloys crystallized at temperatures from 640°C to 680°C. The higher the crystallization temperature is, the larger the size is and the less the number is. The compounds redissolve so slightly in molten alloys and it takes an hour to dissolve even at 800°C. A giant intermetallic compound CrAl_7 has micro-vickers hardness Hv 429 and density 3.12 g/cm³.

Keywords: giant intermetallic compound, Al-Mg alloy, CrAl_7 crystallization, redissolution

(Received June 24, 1985)

1. 緒 言

Al-Mg 合金には応力腐食割れ防止や強度の向上のため, Mn, Cr が添加されるが, それらの添加元素は溶解鑄造条件によつて巨大な金属間化合物 (以下巨大化合物と略) を発生させる。この巨大化合物はその後の熱間加工性や機械的性質の低下をひきおこし, さらに切削加工時には工具の破損の原因となつている。Al-Zn-Mg-Cu 合金中における巨大化合物の晶出については L. E. Steele ら¹⁾, 寺井ら²⁾, Al-Mg 合金中のそれについては吉川ら³⁾の報告があり, 巨大化合物の生成する温度および組成範囲等について詳しく調べられている。本実験では巨大化合物のサイズや分布密度の時間的变化を詳しく調べることによつて, 巨大化合物の生成および成長過程を明らかにすると共に, いったん晶出した巨大化合物の溶湯中への溶解挙動を調べた。次いで, 巨大化合物を電解抽出し, 結晶形や硬さ, 比重を測定し Al-Mg 合金中に晶出する巨大化合物の性状を明らかにした。

2. 実験方法

99.99%Al, 99.9%Mg, Al-5%Cr, Al-10.8%Mn 合金をアルミナライニングを施した黒鉛るつぼ中で大気溶解し, Table 1 に示す組成合金を一度に約 3 kg 溶製した。

これを約 1 cm 角に切断したものからできる限り組成が均一になるように正確に 50 g 採取し, 高純度黒鉛棒より作製したるつぼ中で再溶解し, 一定温度で所定時間保持した後るつぼごと水中に急冷した。凝固後, 2 つに縦割りし, 顕微鏡観察によつて巨大化合物のサイズ, 個数を測定した。サイズは長辺と短辺の平均とし, 個数は分割面に存在する巨大化合物の全数とした。顕微鏡観察後は EPMA により化合物の組成分析を行い, さらに 0.2 規定フタル酸水素カリウム, E.D.T.A. 2Na および 0.2 規定塩酸の混合液を用いて電解抽出し, 巨大化合物の結晶形や比重を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 巨大化合物の性状

Fig. 1 は本系合金を 650°C で 2 時間保持後, 水中に急冷した時, るつぼ底に観察される巨大化合物を示す。パフ研磨面で観察される巨大化合物は互いに平行な辺をも

Table 1 Chemical composition of the alloy (wt%)

Mg	Mn	Cr	Fe	Si	Al
4.6	0.53	0.25	0.18	0.03	bal

* 軽金属学会第66回春期大会 (59-5) にて一部発表した。

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

*** 名古屋大学 (名誉教授)。Nagoya University (Professor emeritus)。

Fig. 1 Photomicrograph of giant intermetallic compounds at the bottom of specimen.

Fig. 2 Scanning electron micrograph of the extracted giant intermetallic compounds.

つ6角形が多い。EPMAによる分析結果ではCr6.5~6.9at%, Mn4.0~4.2at%, Fe2.0~2.3at%, Al残部であり, CrAl₇にMn, Feが固溶したもので, 吉川ら³⁾の報告とほぼ一致している。Fig. 2は上記試料より巨大化合物を電解抽出し, 走査型電顕によつて観察したもので, 互いに平行な面をもつ6角柱で隣接する各面のなす角は, 135°, 120°, 105°であつた。結晶形は過共晶 Al-Si 合金中に晶出する初晶 Si に類似しているが, 走査電顕による拡大観察から初晶 Si のように6角形の薄片晶が6角形面で幾重にもくつついたもの⁴⁾ではなく, 一個の単結晶と推定される。CrAl₇の単位格子は諸説があるがほぼ $a=20.43\text{\AA}$, $b=7.62\text{\AA}$, $c=25.31\text{\AA}$, $\beta=155^\circ 10'$ に近い単斜晶系であり⁵⁾, 格子点密度が大きい面が最も発達するから, 6角柱の側面は(100), (001), (10 $\bar{1}$)で成長方向は[010]と推定される。

Table 2 Microvickers hardness of giant intermetallic compound (Load=500 g)

	CrAl ₇	matrix
Hv	429	76.6

巨大化合物を含むアルミニウム合金素材を切削加工する際, よく工具が摩耗したり折損する。これは巨大化合物が金属間化合物であり, アルミニウム合金など軟質のマトリックスに比べ非常に硬いからである。Table 2は本実験試料のマトリックスおよび生成した巨大化合物の硬さをマイクロビッカース硬さ計で測定した結果である。CrAl₇の硬さはマトリックスの5~6倍で極めて硬く工具の折損は充分起こりうると考えられる。なお巨大化合物の硬さ測定は抽出したものではなく, アルミニウム合金中に晶出したままマトリックスと同時に削ったが, 巨大化合物に比べて圧痕は数分の1程度の大きさでまた巨大化合物の周りのマトリックスにはすべり線など変形した跡はほとんど見られなかつたことから, 巨大化合物の硬さはほぼ信用できる値と思われる。

比重は電解抽出した約2gの巨大化合物を比重びんを用いて測定した。巨大化合物の比重は3.12であり, Al-4.5%Mg合金溶湯の比重2.43に比べて約1.3倍である。したがつてFig. 1に見られるようになるつば底に沈殿する傾向を有し, 鑄造に際しては下部の方に堆積することが予想される。

3.2 晶出過程

Fig. 3は本系合金を750°Cで2時間保持後, るつばごと素早く取り出し, 640~670°Cの各温度で保持した時, 生成する巨大化合物の平均サイズ $\bar{L}$, 全個数 n および全晶出量の時間的変化を示す。なお, 晶出量は $n\bar{L}^3$ とし, 形状係数が不明なため相対的値である。3.1で述べたように巨大化合物はるつば底に堆積しており均一に分布していないため, 体積比としては求めなかつた。サイズは保持温度に到達後, わずか数分で100 μ に近くなり, 時間の経過と共に徐々に増大し2~4時間で飽和に達する。これらの値は平均であるため最大では1mm以上のものもあり肉眼でも充分観察できるほどである。保持温度が高くなるほど $\bar{L}$ は大きくなり, 670°Cでは300 μ 近くなる。680°C以上においてはほとんど晶出せず, したがつて本合金組成の巨大化合物の晶出温度範囲は640~680°Cで吉川ら³⁾のデータとほぼ一致している。個数は640, 650°Cでは最初急激に増え, 約1時間でほぼ一定になるが, 660~670°Cでは徐々に増加し約4時間で飽和し, 保持温度が高いほど少ない。晶出量は時間の経過につれてゆるやかに増加し約2時間で飽和する。保持温度が低いほど過飽和度は大きいので晶出量も大である。

Fig. 3 Changes of the mean size $\bar{L}$, the number n and the volume $n\bar{L}^3$ of giant intermetallic compounds with holding time.

Fig. 4 は成長初期における $\bar{L}$ と保持時間を両対数でプロットしたものである。成長速度を正確に求めるには、単結晶を用いてある面に垂直な方向の単位時間あたりの長さ変化を測定することが必要であり、さらに合金では成長途中における溶質の濃度変化も起こるので、攪拌や対流の有無も考慮しなければならない。本実験では静置したままであり、また $\bar{L}$ も平均値であるため正確な成長速度は求まらない。したがって、Fig. 4 の直線の傾き R をもって目安としての成長速度とした。保持温度が高いほど R は小さくなり、成長速度が小さくなることが推察される。本合金系の巨大化合物の晶出温度を 680°C とし、それと保持温度との差を過冷度 ΔT として、 ΔT と Fig. 4 に示した各直線の R との関係を示したグラフが Fig. 5 である。 R は ΔT と共に増加し、本合金系の巨大化合物の成長速度も、一般の結晶成長と同様に過冷度と共に増加することが予想される。

Fig. 6 は Fig. 3 に示した $\bar{L}$, n および $n\bar{L}^3$ がほぼ飽和したと見られる時の値と過冷度との関係を示す。 ΔT が増加するほどサイズの飽和値 L_s は減少し、個数の飽和値 n_s は増大する。飽和時における晶出量 $n_s\bar{L}_s^3$ は ΔT と共にゆるやかに増加し、L. E. Steele¹⁾ らが指摘したように巨大化合物の溶湯への溶解限度曲線が温度の上昇につれて高 Cr 濃度側に傾いていることがわかる。一般的に

Fig. 4 Relationship between $\bar{L}$ and holding time in the initial stage of the crystallization of giant intermetallic compounds.

Fig. 5 Relationship between the tentative growth rate R of giant intermetallic compounds and supercooling ΔT .

は n_s と ΔT は双曲線の関係になる⁶⁾が本実験では ΔT の範囲が狭いためか、必ずしも双曲線にはならなかった。 ΔT が増加するほどサイズが減少するのは次のように考えられる⁷⁾。溶質濃度が一定ならば、 ΔT が大きくなると過飽和度も大きくなり、成長に必要な臨界核は小さくて済む。その結果、 ΔT が大きくなるほど $\bar{L}_s$ は小さくなりかつ過飽和度は大きいから晶出量 $n_s\bar{L}_s^3$ は増え n_s は増加する。

3.3 晶出した巨大化合物の溶湯中への溶解

3.2 で述べたように本系合金中での巨大化合物の生成、成長は極めて早く、晶出温度範囲においてはわずかな数分

Fig. 6 Relationship between the saturated size $\bar{L}_s$, number n_s , volume $n\bar{L}_s^3$ of giant intermetallic compounds and supercooling ΔT .

でかなり大きな化合物となる。したがって合金添加などにより、一時的に溶湯温度が低下し巨大化合物が生成することが予想される。したがってこの晶出した化合物を再溶解させることが重要になってくるが、巨大化合物の溶湯中への溶解についてのデータはほとんど見られない。そこで、いったん650°Cで2時間保持して巨大化合物を晶出した後、晶出温度以上である720~800°Cで保持して巨大化合物を溶解させた。その結果をFig. 7に示す。 $\bar{L}$ はいずれの温度においても、初期の減少度は小さいがしばらくすると急速に減少する。一方、 n および $n\bar{L}^3$ は時間の経過につれて指数関数的に減少する。720~740°Cでは溶解は極めて遅く、4時間でもわずしか減少しない。760~780°Cではいくぶん早くなるが2時間でもまだ残っており、完全に溶解するには4時間要する。800°Cになると約1時間で消失する。溶解が進行するにつれて巨大化合物の溶解により、溶湯中の溶質濃度が上昇し、過飽和度すなわち溶解の駆動力が小さくなるが、加えて本実験のように無攪拌の場合は、化合物周辺の溶質濃度は平均濃度よりもはるかに高くなるため、一層拡散速度が小さくなったものと予想される。これらの結果により、本実験のように強制攪拌なしに静置したままではいったん晶出した巨大化合物を溶解消失させるのは極めて困難であることがわかる。

Fig. 8は t 時間後に残存している巨大化合物の量 $n\bar{L}^3$ と $t=0$ における量 $n_0\bar{L}_0^3$ との比 $\ln(n\bar{L}^3/n_0\bar{L}_0^3)$ の溶解時間に伴う変化を示す。いずれの温度においてもほぼ直線関

Fig. 7 Changes of $\bar{L}$, n and $n\bar{L}_s^3$ with holding time.

Fig. 8 Relationship between $n\bar{L}^3/n_0\bar{L}_0^3$ and holding time.

係が成立する。直線の傾きが溶解速度を与え、これより各温度における溶解速度定数 K を求め、 $1/T$ との関係を示したグラフがFig. 9である。この直線の傾きより、溶解の活性化エネルギーを求めると82.9 kcal/molとなった。先に述べたように溶解速度も成長速度と同様に合金においては溶質濃度の不均一さを考慮することが重要であり、攪拌や対流の有無によって大きく変化すると考え

Fig. 9 Relationship between rate constant of giant intermetallic compounds redissolution in molten metals and $1/T$.

Fig. 10 Effects of heating or cooling rate from 640°C to 680°C on $\bar{L}$ and n .

られる。すなわち、著者らの実験のように無攪拌による溶解では、溶解速度は小さい。熔融 Al-Si 合金中で Al 棒を回転あるいは静止することによって熔融金属中への固体金属の溶解速度を求めた実験によると、静止した場合の溶解の活性化エネルギーは $60\sim 75\text{ kcal/mol}$ であるが、回転した場合の溶解速度は著しく大きくなることが報告されている⁸⁾。

Fig. 11 Relationship between $\bar{L}$, n and various heating or cooling rates i.e. holding time at $640\sim 680^{\circ}\text{C}$.

3.4 巨大化合物の生成に及ぼす溶解加熱速度および凝固冷却速度の影響

実際操作においては、巨大化合物は一定温度に保持することによって生成するよりもむしろ生成温度域を連続的に上昇あるいは下降する際に生成することの方が多と考えられる。したがって、実用的には生成温度域を種々の速度で溶解加熱あるいは凝固冷却する時の巨大化合物の生成挙動を知ることが大切である。Fig. 10はその生成温度範囲 $640\sim 680^{\circ}\text{C}$ を 13.3°C/min (3 min), 4°C/min (10 min), 1.33°C/min (30 min), 0.66°C/min (60 min) および 0.33°C/min (120 min) (括弧内は生成温度範囲の通過時間) で連続的に加熱あるいは冷却した時の $\bar{L}$, n の変化である。加熱あるいは冷却速度が大になるほど生成温度範囲を通過する時間が短くなるため、 $\bar{L}$ および n とも減少するのは当然であるが、加熱時には n が著しく大であるのに対し冷却時には極めて少ないことは注目し値する。そこで $640\sim 680^{\circ}\text{C}$ 通過時間を一定温度での保持時間とみなし、Fig. 3 に加熱時と冷却時の $\bar{L}$, n を重ねてプロットした。その結果を Fig. 11 に示す。加熱の場合は 640°C 、冷却の場合は 670°C における変化と類似していることから、連続的に加熱あるいは冷却していく時、核生成に温度範囲が存在する場合は核が生成しはじめる最初の温度でほぼ $\bar{L}$, n が決まることがわかる。加熱時における n は 640°C における n よりもかなり大きな値になっているが、これは実際に核生成する温度が 640°C よりいくぶん低いためであろう。また、本組成

合金で巨大化合物の生成を完全に防止するには640～680°C範囲を3 minより短い時間で加熱あるいは冷却することが必要である。

4. 結 言

Al-Mg 合金中に晶出する巨大金属間化合物の生成および溶湯中への溶解挙動を調べ、さらにそれらを電解抽出して結晶形、硬さおよび比重を測定し、巨大金属間化合物の性状を明らかにした。得られた結果は次のとおりである。

(1) 本合金中に晶出した巨大金属間化合物は CrAl_7 であり、結晶形は互いに平行な(100), (101), (110)をもつ6角柱である。硬さはHv429でマトリックスの5～6倍である。比重は3.12でAl-Mg合金溶湯に比べ大きいいため沈殿する。

(2) 巨大金属間化合物の晶出温度範囲は640～680°Cであり、保持後わずか数分で晶出し、2～4時間で完了する。保持温度が高いほどサイズは大きくなるが個数は

減少する。

(3) いったん晶出した巨大金属間化合物の溶湯への溶解は困難で、740°Cでは4時間でもほとんど溶解せず800°Cでも約1時間要する。

終りに、有益な助言を頂いた名古屋大学上田叔完教授ならびに豊橋技術科学大学小林俊郎教授に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) L. E. Steele, D. L. W. Collins: *J. I. M.* **88** (1959), 260.
- 2) 寺井, 馬場: 住友軽金属技報, Vol. 15 (1964), 19.
- 3) 吉川, 坂本, 森, 高田: 軽金属, **29** (1979), 144.
- 4) 宮手: 軽金属, **23** (1973), 481.
- 5) Smithells: *Metals Reference Book*, 5th, Butterworth, (1976), 127.
- 6) 中川, 久保, 早川, 水渡: 粉体, 丸善 (1968), 49.
- 7) 金子秀夫: 金属熱処理原論, 丸善 (1967), 80.
- 8) 小坂峯雄, 町田充秀, 平井章男: 日本金属学会誌, **33** (1964), 465.