研究論文

急冷凝固した Al-2.75%Cr 合金の析出

堀 茂徳*・松本 英一**・田井 英男***
古城 紀雄*・佐々木 明****

Precipitation behavior during aging of rapidly solidified Al-Cr alloys

Shigenori HORI*, Eiichi MATSUMOTO**, Hideo TAI***
Norio FURUSHIRO* and Akira SASAKI****

Microstructures of Al-Cr alloys containing Cr up to 10% solidified by various cooling methods and precipitation behavior during aging at 200~600°C of a melt spun Al-2.75%Cr alloy were investigated. No precipitates can be observed in splat quenched Al-10%Cr nor in melt spun Al-2.75% alloys. The hardness of chill cast alloys increases with Cr content up to about 4%. Electrical resistivity of the melt spun 2.75%Cr alloy shows a two stage sigmoidal recovery during isothermal aging at 200~600°C. Electron microscopy observation of aged samples concludes that the first and the second stages of electrical resistivity change correspond to preferred precipitation at grain boundaries and within grains, respectively. The size R , half of the length, and S , thickness of the grain boundary precipitated particles during isothermal aging are proportional to t^n , where t is isothermal aging time. The time dependent exponent n for R and S are 0.077~0.083 and 0.11~0.17, respectively.

Keywords: rapid solidification, precipitation, Al-Cr alloy, aging, grain boundary precipitation

(Received July 28, 1987)

1. 緒 言

耐熱性 Al-Cr-Zr 合金の開発研究の一環としてさきに Al-1.8%Cr-1.7%Zr***** 合金の相分解について報告した¹⁾。それによると超急冷した Al-1.7%Zr 合金の相分解が粒界反応析出によって進展するのに対して、Al-1.7%Zr 合金にクロムを添加すると Al-Zr 系合金の粒界反応析出が抑えられて、結晶粒内に準安定な微細粒子が析出して大きな時効硬化をもたらすことが明らかになった。これは添加したクロムが粒界上に優先析出して粒界移動を抑制し、したがって粒界反応析出の進展が抑えられると考えたが、Al-Cr-Zr 合金の析出におけるクロムの効果を明らかにするにはアルミニウム中に強制固溶し

たクロムの析出の様相を明確にしておくことが必要であった。

他方 Al-Mg 系や Al-Zn-Mg 系合金をはじめ高力アルミニウム合金にはクロムが添加されたものが多い。これはアルミニウムのクロムによる固溶硬化、結晶粒の微細化、再結晶温度の上昇あるいは耐応力腐食割れ性の改善などをねらいとしている。これらのねらいに対してはアルミニウム中でのクロムの存在形態、分布状態などが大きく影響すると考えられる。アルミニウム中へのクロムの固溶限は低温では小さく、析出現象は認められてはいないもののクロムの体拡散が非常に遅いため²⁾もあって、これまで本系合金の析出現象を研究したものが比較的少ない。最近鈴木らは Al-Zr-Mg-Cu 合金におけるクロム化合物の析出について研究し、クロム化合物が η 相

***** 組成は以下も含めて mass% で示す。

* 大阪大学工学部金属材料工学科 (吹田市)。Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University (Suita).

** 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市)。^{〔現在：住友電気工業株式会社 (伊丹市)〕}。Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita), ^{〔Presently at Sumitomo Electric Ind. Ltd. (Itami)〕}.

*** 富山工業高等専門学校 (富山市)。Toyama National College of Technology (Toyama).

**** 大阪大学工学部学生 (吹田市)。^{〔現在：三菱アルミニウム(株) (裾野市)〕}。Student, Osaka University (Suita), ^{〔Presently at Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (Susono)〕}.

を核生成サイトとして析出することを確めている³⁾。これまでの急冷凝固した Al-Cr 合金についてのいくつかの研究では、加熱による格子定数の変化^{4)~6)}、熱膨張係数⁷⁾、微小硬度⁸⁾などについて測定されている。しかし相分解による性質とマイクロ組織変化との対応は必ずしも明らかにされているとは言えない。本研究では特に電気抵抗変化を測定し、また結晶粒界上に析出したクロム化合物の成長について観察を行うこととした。

2. 実験方法

純度99.99%のアルミニウムおよびクロムを用いて Al-10%Cr 母合金を真空溶解鋳造によって溶製した。液体からの急冷凝固には、すでに報告したチルキャスト法、単ロール法およびスプラットクエンチ法を用いた^{9),10)}。急冷凝固のための試料として、チルキャスト法には約10 g、単ロール法には約2 g、スプラットクエンチ法には約0.1 g となるよう純アルミニウムと母合金を秤量し、小型タンマン管で溶解した。この際の溶湯温度はそれぞれの合金組成の液相線温度より約100°C高い温度とした。

単ロール法で得られたリボン状試料については、溶湯がロールと接触したロール面側と自由表面側との双方について硬度を測定したが、両者の測定値に大きな差異は見られなかった。またリボン状試料について、液体ちっ素中で四端子法によって電気抵抗測定を行った。その際リボン状試料を石英ガラス棒で作製した枠に固定し、電圧リード線として0.3 mmφの純アルミニウム細線を試料にスポット溶接した。

3. 実験結果

単ロール法によって急冷凝固した Al-2.75%Cr 合金は透過電子顕微鏡観察によれば、単相組織となっておりクロムがアルミニウム中に強制固溶したと認められた。またスプラットクエンチ法によれば Al-10%Cr 合金でも Fig. 1 に示すように、何らの晶出物も認められなかった。急冷凝固によるアルミニウム中へのクロムの強制固溶限の拡大に関する従来の研究によれば、ガン法による急冷凝固で、Al-6.7%Cr 合金は強制固溶、Al-8.5%Cr 合金では Al₂Cr の晶出が観察されたと報告されている¹¹⁾。また Blettry によれば、冷却速度が $10^6 \sim 10^8$ K/s では11.0%以上クロムがアルミニウム中に強制固溶している¹²⁾。本研究で用いたスプラットクエンチ法による凝固速度は 10^7 K/s 程度と推定されているので、本研究の結果は従来の研究と矛盾するものではない。

つぎにクロム添加によるアルミニウムの硬度変化をチルキャストした試料について測定した。Fig. 2 にみるように、約4%Cr 近くまで硬度はクロム量の増加につれ

Fig. 1 TEM microstructure of splat quenched Al-10%Cr alloy.

Fig. 2 Relation between micro Vickers hardness (load 50 g) and Cr content of chillcast Al-Cr alloy.

高くなった。光学顕微鏡観察では3%Cr までは晶出物が認められなかったが、Fig. 3(b)のように4%Cr になると樹枝状を呈する晶出物がまばらにみられた。アルミニウムにわずかのクロムを添加するとアルミニウムの結晶粒が細かくなったが、クロム量が1%をこえると微細化の程度はほとんど変化しなくなった。Fig. 2 のクロム量の増加に伴うアルミニウムの硬度増大は主としてクロム原子に基づく固溶硬化によると考えられる。なおクロム量が多くなって晶出物が存在するようになるとその後はあまり硬度増大を示さないようである。

ところで時効析出の進行に伴う硬度変化は合金系によって様々である。Al-Cr 系についてみると、チルキャストした Al-3%Cr 合金および単ロール法で作製した Al-1.8%Cr 合金¹⁾をそれぞれ550°Cおよび400°Cで時効した場合、Al₂Cr 相 (X 線回折法によって同定) が明白に析出していると電顕観察された試料においても硬度は時効

Fig. 3 Optical microstructures of chillcast Al-Cr alloy. (a) Al-3%Cr, (b) Al-4%Cr.

前とほとんど変わらず、時効時間が長くなると時効軟化がみられた。したがって本合金系の場合、時効初期を含めた析出反応を定量的に検討するための実験的基礎を硬度測定に置くことは不適当と考えられたので、析出に伴う母相中のCr濃度の変化に敏感である電気抵抗を測定することにした。試料としては、電気抵抗の測定に適した形状を持つ、単ロール法によるリボン状試料を用いることにした。組成はAl-2.75%Crで、電気抵抗測定と共に組織観察も行った。

Fig. 4にみられるように、加熱温度200°Cでは、1 hrから 10^3 hrにわたり、加熱によっても電気抵抗比 ρ/ρ_0 (ρ_0 は加熱する前の抵抗、 ρ は加熱後の抵抗値である。)はほとんど変化しなかった。加熱温度を250°C、300°Cと高くした場合には、 ρ/ρ_0 は加熱初期から時間と共にわずかに低下した。300°Cの場合には、長時間側で電気抵抗比の変化曲線の傾きは大きくなった。350°Cでは曲線の形はシグモイド型を呈することがわかる。しかし400°Cおよび450°Cでは、Fig. 4にみられるように、電気抵抗比の変化は単調な1段階変化ではなくて、2段階の変化をしていることが明らかである。第2段階の変化の始まる時期は加熱温度が高くなるほど短時間側に移りその時の ρ/ρ_0 の値はより高くなっている。500°C以上では1 hrですでに第2段階に入っているようである。このように電気抵抗比の変化からみると析出反応は2段階に分けることができると思われた。電気抵抗比変化の第1段階と第2段階が析出のどのような反応と対応するのかを確かめるために 5×10^3 hrまでの加熱で ρ/ρ_0 の2段階変化がみられた加熱温度を400°Cおよび450°Cとした場合について、 ρ/ρ_0 の変化と電子顕微鏡組織の変化を対応させた。

はじめに400°Cの組織変化を観察した。 $\rho/\rho_0=0.90$ の析出初期では結晶粒界に沿って薄く析出している。結晶粒内での析出は認められない。Fig. 5に示す ρ/ρ_0 曲線の形からみて第1段階の終了に近い、 $\rho/\rho_0=0.55$ の時点での組織はFig. 5(b)のように結晶粒内に析出物はまだみられないが、粒界上の析出物は塊状になり、粒界の3重点に位置しているものも多い。第2段階変化の進行が始まるとみられる $\rho/\rho_0=0.40$ の試料ではFig. 5(c)のように粒界上の析出物の分布は(b)と類似していたが、

Fig. 4 Change in electrical resistivity ratio of melt spun Al-2.75%Cr ribbon with annealing time at various temperatures. ρ_0 and ρ are electrical resistivity measured before and after annealing, respectively.

Fig. 5 Variation of electrical resistivity ratio of Al-2.75%Cr alloy annealed at 400°C and its microstructure change.

Fig. 6 Variation of electrical resistivity ratio of Al-2.75%Cr alloy annealed at 450°C and its microstructure change.

結晶粒内には不均一に分布した板状の析出物がみられた。すなわち電気抵抗比の変化から第1段階反応とみられるものは析出が粒界でのみみられ、第2段階反応になると粒界上の析出に続く結晶粒内での不均一析出が進行していると認められた。

Fig. 6 は単ロール法で作った Al-2.75%Cr 合金リボン

を450°Cに加熱したときの電気抵抗比および組織の変化である。第1段階反応の開始初期にあたる $\rho/\rho_0=0.90$ では結晶粒界上にわずかの析出物がみられた。析出が進行して $\rho/\rho_0=0.60$ の(b)の時点になると曲線からみて第1段階の反応がかなり進んでいる。Fig. 6 中の写真(b)をみると析出は結晶粒界にのみ限られており、しかもそれらの析出物は(a)にくらべて大きくなり塊状となっている。つぎに $\rho/\rho_0=0.50$ の(c)点では、粒界上に分布する析出物と共に結晶粒内でも板状析出物が認められた。(d)点では第2段階目の反応も終了に近づき、粒界析出物の粗大化と共に粒内では板状析出物の成長がみられた。(d)点では $\rho/\rho_0=0.10$ でクロム原子の過飽和度はほとんどなくなったことになる。なおX線回折によれば粒界、粒内析出物ともに Al_7Cr と判定された。以上述べた電気抵抗比変化と電子顕微鏡組織変化との対応から本合金の析出反応は第1段階と第2段階に分けられ、前者は結晶粒界上の析出に、後者は主として結晶粒内析出に対応することが確認された。このことを他の加熱温度についても確かめるために250°C, 1 hr ($\rho/\rho_0 \approx 1.0$) の試料を電子顕微鏡観察したが、粒界析出はまったく認められなかった。 2×10^3 hr 加熱ではきわめてまれに粒界析出がみられた。また第1段階反応に続く第2段階反応が開始していると考えられる600°C, 1 hr の試料では、粒界上の析出と共に結晶粒内に板状析出物を認めた。以上の観察からみると、Fig. 4 の電気抵抗比曲線で200°Cから350°Cまでの曲線には本実験範囲内で第1段階反応のみが、400°Cおよび450°Cの曲線には2段階の析出反応が、そして550°Cおよび600°Cの曲線には第2段階反応が表われているということができる。

Fig. 4 をみると500, 550および600°Cでは2段階目の反応の終了後、 ρ/ρ_0 値はほぼ一定値を保っており、このとき試料はそれぞれの加熱温度におけるクロムの平衡濃度に達したと考えられる。500, 550および600°Cの各温度における ρ/ρ_0 値はFig. 4 から0.180, 0.128および0.092である。平衡状態における ρ/ρ_0 値は次式で与えられる。

$$\rho/\rho_0 = \frac{\rho_{\text{Al}} + \text{Ce}R}{\rho_{\text{Al}} + \text{Co}R}$$

Table 1 Resistivity ratio ρ/ρ_0 at equilibrium state

Temperature (°C)	ρ/ρ_0 (calculated)	ρ/ρ_0 (measured)
600	0.183	0.180
550	0.129	0.128
500	0.089	0.092
450	0.060	—
400	0.042	—

ここで,

ρ_{Al} : 純 Al の液体ちっ素温度での電気比抵抗で
0.245 $\mu\Omega\text{cm}$

R : 単位クロム量当たりの電気比抵抗の増加量で
8.4 $\mu\Omega\text{cm/at}\%\text{Cr}^{(3)}$

Co : 加熱前のクロム濃度で 1.41 at%Cr

Ce : アルミニウム中のクロムの平衡固溶度

Hansen の状態図集⁽⁴⁾より得られる Ce 値を上式に代入して求められた p/p_0 値と, Fig. 5 の p/p_0 の平衡値を Table 2 に示したが, 両者はよく一致していると言えよう。

4. 考 察

Fig. 4 でみたように, 等温加熱による電気抵抗比変化は 2 段階で減少し組織変化とよく対応したことから, その第 1 段階変化が粒界上の析出に, それに続く粒内における析出が第 2 段階の変化であることが確かめられた。結晶粒界上の析出物についての電子顕微鏡組織観察によると, はじめは結晶粒界に沿って薄い膜状に析出し, 加熱時間が長くなると薄い析出物はしだいに厚みを増すようにみられた。同時に新たな粒界析出も進行しており析出物の数も増え, 大きさもしだいに増していく。このように粒界上に優先析出がおこるのは結晶粒界には多くの優先析出サイトがあること, 粒界へのクロムの平衡偏析およびクロムのアルミニウム中での格子拡散に対して粒界拡散のしやすいことなどに基づいていると考えられる。

いま粒界上の析出物についてみると, 加熱時間が長くなるにつれてその厚さを増して行き, Fig. 7(a)にみるようなレンズ状に近づいていく。そこで粒界析出物が Fig. 7(b)のような形状をとるとして大まかに R 方向と S 方向とに分けて, 加熱時間に対する平均サイズの変化を測定した。測定には各加熱時間における引伸し写真上の析出物約 100 個について, それぞれの R および S を測定し算術平均を求めた。その結果は Fig. 8 のようになる。350, 400 および 450°C の 3 つの温度ともに析出物サイズの対数と加熱時間の対数との関係は直線で示され, 本実験の範囲内では $R > S$ で, しかも粒界析出物の成長方向の時間依存は S の方が大きい。このことは析出初期には粒界に沿って薄く膜状をなし, 後期には S 方向の成長が大きくレンズ状をなして塊状に近づくことを示している。

Aaron らは粒界拡散, 析出物と母相の界面拡散を考慮した粒界上の非整合析出物の成長モデルを提案し, R 方向に対しても粒界拡散のみでなく体拡散にも支配されるとして “Collector model”⁽¹⁵⁾を援用している。すなわち Fig. 9 に示されるように粒界上の膜状析出物は粒界拡散によって成長し Collector plate として働く。そしてクロ

(a)

(b)

Fig. 7 (a) Precipitates on grain boundary of Al-2.75%Cr alloy annealed at 400°C for 10 hr and (b) schematic of a precipitate, showing thickness (S) and length (R).

Fig. 8 Variation of size of precipitate on grain boundary with annealing time at various temperatures.

ムが希薄になった粒界に向かって結晶粒内から拡散がおこる。したがって粒界上の析出物の成長は粒界拡散にも体拡散にも支配されると考えられる。また S 方向の成長は母相と析出物の界面エネルギーによって律速されるとした。そして

$$R = kt^{1/4}, \quad S = 2kt^{1/2}$$

を与えているが, 本実験では時間依存指数は Fig. 8 から R 方向で 0.077~0.083, S 方向で 0.11~0.17 であって上式が示す R 方向の 0.25, S 方向の 0.5 に対してかなり低い。これは上式で析出粒子が成長している間でも核生成が順におこっていることを考慮していないためでないかと考えられる。事実, 粒界析出の数は加熱の初期には

Fig. 9 Schematic of right-angled "collector plate" mechanism for growth of precipitate on grain boundary¹⁵⁾.

Fig. 10 Variation of size distribution of precipitate on grain boundary with annealing time at 400°C.

時間と共に増えており、しかも Fig. 10 において各時間における R と S のサイズ分布をみると、加熱初期にはサイズの小さい側に度数が高く、時間がたつとサイズ分布は広がりを示し、度数も下る。これは成長と共に核生成も同時に進行していることを表わしている。なお Fig. 10 の度数分布の中の矢印は全析出物のサイズの平均値を示している。

5. 結 言

アルミニウムに10%までのクロムを添加し、いろいろな凝固方法によって急冷凝固させ、光学顕微鏡ならびに透過型電子顕微鏡による組織観察および微少硬さ測定を行った。

次に単ロール法で急冷凝固させ、単相組織であることを確認した Al-2.75%Cr 合金リボンに200~600°Cで等温加熱し、時効析出に伴う組織と電気抵抗の変化について詳しく調べた。得られた結果を要約すると次のようになる。

(1) スプラットクエンチ法で急冷凝固させた Al-10%Cr 合金および単ロール法によった Al-2.75%Cr 合金は透過電顕観察によって、析出物は認められなかった。

(2) チルキャスト法で凝固させた Al-Cr 合金の硬さは、クロムが約4%まで、クロム量と共に増大した。

(3) 単ロール法によって急冷凝固した Al-2.75%Cr 合金を200~600°Cの各温度で等温加熱したところ、電気抵抗は2段階にわたりシグモイドに減少した。電顕観察との対応によって、第1段階は粒界への優先析出に、第2段階は粒内析出に起因することが判明した。

(4) 長時間加熱後の抵抗値は、平衡状態図に示されているアルミニウム中のクロムの固溶度とよく対応した。

(5) レンズ状の粒界析出物の長さの1/2を R 、厚さの1/2を S とすると、等温加熱にともなって R および S は、時間 t の n 乗に比例して大きくなった。成長の時間温度指数 n は R について0.077~0.083、 S について0.11~0.17であった。

本研究の費用の一部は軽金属奨学会グループ研究資金の援助によった。記して謝意を表わします。

参 考 文 献

- 谷口靖, 古城紀雄, 田井英男, 堀茂徳: 軽金属, **37** (1987), 300.
- N. L. Peterson and S. J. Rothman: *Phys. Rev.*, **131** (1970), 3264.
- 鈴木寿, 斉藤洋: 軽金属, **36** (1986), 3.
- 大橋照男, 市川理衛: 日本金属学会誌, **34** (1970), 356.
- G. Falkenhagen and W. Hofmann: *Z. Metallkde.*, **43** (1952), 69.
- L. M. Burov and A. A. Yakumin: *Russ. J. Phys. Chem.*, **39** (1965), 1055.
- L. M. Burov and N. L. Varichi: *Fiz. Metall. Metalloved.*, **16** (1963), 530.
- E. Babic, E. Girt, R. Krsnik, B. Leontic, M. Ocko, Z. Vucic and I. Zovic: *Phys. Status Solidi*, (a) **16** (1973) K21.
- 堀茂徳, 北川広明, 榎谷知樹, 竹原晃: 軽金属, **27** (1977), 129.
- 堀茂徳, 田井英男, 成田幸郎: 軽金属, **32** (1982), 596.
- H. Warlimont, W. Zingg and P. Furrer: *Mat. Sci. and Eng.*, **23** (1976), 101.
- J. Bletry: *J. Phys. Chem. Solids*, **31** (1970), 1263.
- F. R. Ficktt: *Cryogenics*, **11** (1971), 347.
- M. Hansen and K. Anderko: "Constitution of Binary Alloys", 2nd Ed., (1958) McGraw-Hill Book Co.
- H. B. Aaron and H. I. Aaronson: *Acta met.*, **16** (1968), 789.