技 術 論 文

Cu-Al-Ni-Fe 4 元 系 合 金 の 徐 冷 鋳 物 の 諸 性 質 に つ い て*

金 森 政 雄** 植 田 昭 二** 松 尾 信 太 郎** 坂 口 弘 志**

Masao Kanamori, Shôji Ueda, Shintarô Matsuo and Hiroshi Sakaguchi: On the Properties of Cu-Al-Ni-Fe Alloys in Slowly Cooled Casting. (Nickel-Aluminium Bronze for Marine-Propeller Alloy, 4th Report). The relationships between cooling rate, structures and mechanical properties in slowly cooled 9.7/4.7/5.3 cast nickel aluminium bronze are described. The relation between the proof stress depending on the rate of cooling, and the number of κ phases in unit area N is discussed. The following formula is approximately true and this relation could be explained in dealing with the nickel aluminium bronze as a precipitation-hardening alloy.

$$\sigma_s \approx K\sqrt{N} \quad K: \text{constant}, N \geq 1$$

(Received July 29, 1959)

I. 結 言

推進器のごとき大型鋳物にあつては冷却速度は極めて小さく 30t 程度のものの boss 部冷却速度は 0.1°/min 程度であることが知られている。徐冷される場合には金属組織的に種々の変化がおこり、したがって機械的性質などに大きな影響をおよぼすと考えられるから、基礎実験に使用した小型試験片をもつて直ちに大型鋳物の実体性質を推量することは難しい。したがって本報では Ni-Al 青銅の徐冷に伴う金属組織ならびに機械的性質の変化を調べ、また徐冷により低下する機械的性質の向上を目的とする添加元素の影響ならびに不純物元素の添加影響などについても調べた。

II. 実 験 試 料 と 方 法

実験に供した試料はすべて現場的に溶解鋳造したもので、JIS 4 号試験片を採取して機械試験を行った。冷却速度はつぎに示す 7 段階に分けたが、徐冷処理はエレマー電気炉により 1000~450° 間を行った。すなわち、

冷却速度 (°C/min)

24.....金型冷却速度

5.....砂型冷却速度

2.0.....直径 1,000 ϕ 程度の推進器 boss 部の冷却速度

1.5, 1.0, 0.5

0.1.....重量 30 t 程度の大型推進器 boss 部の冷却速度

Cu-Al-Ni-Fe 4 元基合金では κ 相の凝集状況が他の性質に影響をおよぼすと考えられるから、冷却速度により κ 相の析出が影響される場合には機械的性質も変化をもたらす

恐れがある。この κ 相は 950° 附近から析出を初めるから、1000° からの冷却によつても析出-凝集の冷却速度の差に基づく変化は知りうる。冷却速度がおよぼす他の因子は結晶粒度であるが、液相-固相線での温度を考えると β 相の結晶粒度が問題となる。しかし初晶として凝固した β 相は 1000° 以下の温度で α 相に分解し、常温においては β 相粒界は消失して α 相境界が新しく結晶粒界となる。もちろんこの α 相粒度および κ 相凝集過程も β 相の結晶粒度に影響されるが、1000° からの冷却によつても析出物の凝集、 α 相粒度の 2 大因子はほとんど完全に近いほど影響されると考えられるから、本報で述べる諸結果からも徐冷による諸性質の変化の大概は知り得る。

III. 実 験 結 果 と 考 察

1. 金属組織と耐力の関係について

析出硬化型合金において一般に析出物の全量が等しくその析出分散度が異なるときの降伏応力 σ_s は析出粒子の間隔を D とした場合ほぼ次式の通り分散度に逆比例して減少すると考えられる⁽¹⁾。ただし過時効状態においてであるが、幸いなことに Ni-Al 青銅にあつては 24°C/min 程度の冷却速度を示す一般の金型鋳物においてもすでに過時効状態を示すので、一応次式は成立すると考えてよい。すなわち、

$$\sigma_s \approx 2\alpha\mu b/D \quad (1)$$

ただし α : 常数 (0.5~1.0), μ : 剛性率, b : パーガスヴェクトル ($\leq a_0/\sqrt{2}$)

降伏応力に関係する他の因子に結晶粒度があるが、これは σ_s に対し 1/2 乗で影響するため冷却速度により析出物の凝

** 三菱造船株式会社研究部

* 1959 年 4 月本会東京大会に一部発表; 推進器用 Ni-Al 青銅の研究 (第 4 報)

(1) E. Orowan: *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, Institute of Metals (1948), 451.

集と結晶粒成長が同じ程度に変化すると仮定すれば、(1)式から κ 相の析出分散度の因子が高次に影響することになる。

Fig.1 The relationship between temperature, phase fields and composition in 5/5.5 alloys.

過時効範囲を考えれば析出全量は同一と考えられ、凝集による分散度だけが高温域での保持時間すなわち冷却速度などに支配されて変化することになる。Photo.1~5にこれ

Photo.1 24°C/min

Photo.2 5°C/min

Photo.3 1.0°C/min

Photo.4 0.5°C/min

Photo.5 0.1°C/min

Photo.1~5 The relationship between microstructure and cooling rate. $\times 400$

ら冷却速度により変化する金属組織を示したが、さらに冷却速度と κ 相凝集の関係をFig.2で示す。またFig.3に種々の冷却速度により得られた κ 相の凝集状況と耐力の関係を示すが、ここでは(1)式の D の代りに $25\mu \times 25\mu$ 内に析出した κ 相の析出数で表わし、また σ の代りに0.15%

耐力を採用した。析出数 N と析出粒子間隔 D との関係は $D=k/\sqrt{N}$ となるから(1)式は近似的に次式のように書き

Fig.2 The relationship between number of κ -phase and cooling rate in 9.7/4.7/5.3 alloys.

Fig.3 The relationship between 0.15% proof stress and $\sqrt{N}$.

代えられる。すなわち、

$$\sigma_{0.15} = K\sqrt{N} \quad (2) \quad \text{ただし } N \geq 1$$

Fig.3が示す結果はかなりのバラツキはともかく、近似的には(2)式に従うことを示しており、従つてNi-Al青銅の機械的性質は一般の析出硬化型合金の場合と同様に析出粒子の析出分散度から大略の見当がつけられることが考えられた。

Fig.4に24°C/minおよび5°C/minの冷却速度で凝固させた試料について、それぞれ1000°Cから徐冷させた場合の変化を応力-歪曲線で示すが、1.0°C/min以下の徐冷条件では24°C/min~5°C/min程度の液相/固相線間での冷却速度の影響が認められなくなる。この現象はNi-Al青銅の機械的性質が初晶として析出する β 相の結晶粒度よりも、1000°C以下で析出する κ 相および α 相粒度に主に影響されることを示している。

2. 機械的性質の変化について

Ni-Al青銅鋳物が徐冷される場合 κ 相が凝集するに従つて降伏応力が低下するが、耐力と引張り強さの関係は第2

報で述べた如く略々直線関係にあるから引張り強さも低下することが予想される。Fig. 5 に各冷却速度に相当する機

Fig. 4 The effect of cooling rate on the stress-strain curve in 9.7/4.7/5.3 alloys.

Fig. 5 The effect of cooling rate on the mechanical properties in 9.7/4.7/5.3 alloys.

械的性質を示すが、過時効状態では引張り強さの低下に対

Photo. 6

Photo. 7

Photo. 8

Mn 3.92% added $\alpha + \delta + \kappa$ Co 0.38% added $\alpha + \kappa$ P 0.34% added $\alpha + \kappa$
Photo. 6~8 The microstructure, slowly cooled at 0.1°C/min from 1000° to 450°.

して伸びの上昇を示し、一般の析出硬化型合金の特性と同様になる。従つて溶解鋳造過程での欠陥がなければこの Ni-Al 青銅は徐冷される場合には伸びは上昇し、自己焼鈍と呼ばれた徐冷脆性に対する懸念は必要なく、むしろ引張り

強さの低下に注意すべきである。この引張り強さの低下を軽減する方法としては α 固溶体の強度を上昇さすべきか、または κ 相の析出凝集速度を遅らせるか、さらに析出速度の遅い元素を添加することが考えられる。Dennison が 6~7% Al を含む α Al 青銅について Co, Ti および Zr などの析出効果を調べている⁽²⁾が、600° の低温でしかも数時間程度の時効ですでに過時効状態に入るため大型推進器の冷却速度を対象とする場合にはその効果は期待出来ない。この Ni-Al 青銅に対してもそれぞれの目的で Mn, Co および P を添加した場合の影響を調べたが Fig. 5 で示される如くバラツキ程度で特別の変化は認められない。顕微鏡

Fig. 6 The effect of impurities on the mechanical properties in 9.7/4.7/5.3 alloys, slowly cooled at 0.1°C/min from 1000° to 450°.

組織についても Photo. 6~8 で示される通り κ 相の凝集程度には何ら変化は観察されなかつた。Photo. 6 は高 Mn 成分であるため $\alpha + \delta$ 共析相が析出している。以上のことからこの Ni-Al 青銅は 0.1°C/min という極めて遅い冷却条件では引張り強さは 55~60 kg/mm² 程度に低下し、これを防止出来る添加元素はこの実験範囲では発見出来なかつた。

3. 不純物の影響について

徐冷された場合の機械的性質におよぼす不純物元素の影響を Fig. 6 に示す。試料数が少いためとくに伸びにバラツキが出て不明瞭な点もあるが、得られた結果は一般の鋳造条件での傾向と同様である。これはこれら不純物元素が析出に影響をおよぼすよりも ($\alpha + \delta$ 共析相の析出については別の意味であるが) α 相に固溶することによる影響であるため、Photo. 9~12 で示される金属組織についても κ 相の凝集状態にわづかの差がある他大きな変化は認められない。

IV. 総括

Ni-Al 青銅の徐冷性質に関しおこなつた実験結果、ならびに考察した事項を総括するとつぎの通りである。すなわち、

(1) Ni-Al 青銅の徐冷に伴う機械的性質の変化は金属組織的に

κ 相の凝集と関係づけて考えることが出来る。この場合 Ni-Al 青銅は析出硬化型合金として取扱つてよい。

(2) したがつて徐冷による脆化現象は全く認められず、

(2) J. P. Dennison: J. Inst. Metals, **83**(1954~55), 465.

徐冷により伸びは増加するため、むしろ引張り強さの低下に注意すべきである。

(4) $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の徐冷条件では機械的性質に影響する徐冷温度区間は 1000° 以下の κ 相および α 相析出範囲

Photo.9 Sn 0.29% added $\alpha + \delta + \kappa$ Photo.10 Pb 0.17% added $\alpha + \kappa$ Photo.11 Si 0.22% added $\alpha + \kappa$ Photo.12 Zn 0.73% added $\alpha + \kappa$
Photo.9~12 The microstructure, slowly cooled at $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 1000° to 450° . $\times 300$

(3) $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ という極めて遅い冷却条件では引張り強さは $55 \sim 60 \text{ kg}/\text{mm}^2$ 程度に低下するが、これを防止出来る添加元素は本報で述べた実験では発見出来なかつた。

のところである。

(5) 徐冷に際して示す不純物元素添加影響は小型試料におけると同じ傾向を示し、特別の変化は認められない。