Al-Mg 合金における巨大金属間化合物の晶出におよぼす Fe, Ti の影響

柴田 政勝* 西 成基**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 11 (1987), pp. 1069-1075

Effects of Iron and Titanium on Crystallization of Giant Intermetallic Compounds in Al-Mg Alloys

Masakatsu Shibata* and Seiki Nishi**

In the presence of excess amounts of manganese or chromium in Al-4.5%Mg alloys the crystallization of giant intermetallic compounds containing those elements is known to occur. This study was carried out to make clear the effects of iron or titanium on the crystallization region, crystallization temperature, sizes and numbers of giant intermetallic compounds.

(1) Iron or titanium makes the crystallization region of giant intermetallic compounds shift towards low concentration of manganese and chromium:

In the case of iron addition at 933 K.

$$[\text{mass}\% \text{Mn}] + 3.20[\text{mass}\% \text{Cr}] + 0.21[\text{mass}\% \text{Fe}] - 1.25 = 0.$$

In the case of titanium additions at the same temperature,

$$[\text{mass}\% \text{Mn}] + 3.20[\text{mass}\% \text{Cr}] + 5.6[\text{mass}\% \text{Ti}] - 1.25 = 0.$$

(2) Crystallization temperature of giant intermetallic compounds rises with iron or titanium content and rises by about 40 K with 0.2 mass% titanium.

(3) Iron or titanium additions resulted in decreasing the size of giant intermetallic compounds and increasing the number of those compounds.

(Received March 9, 1987)

Keywords: aluminum-magnesium alloy, giant intermetallic compound, CrAl_4 , crystallization region, crystallization temperature

I. 緒 言

Al-Mg 合金には応力腐食割れ防止や結晶粒微細化の目的で, Mn, Cr が添加されているが, これらの添加元素は溶解鑄造時に巨大な金属間化合物を形成することがある⁽¹⁾⁻⁽³⁾. そして, これらの巨大金属間化合物はその後の熱間加工性や最終製品の機械的性質を低下させ, コンピュータ用磁気ディスク装置材として使用された場合, 巨大金属間化合物の存在は各種の信号エラーの原因となる⁽⁴⁾. そのため本合金系において巨大金属間化合物が生成する Mn, Cr の組成範囲ならびにその組成範囲におよぼす Fe, Ti の影響についても一部調べられており, Fe, Ti はその組成範囲を小さくすることが報告されている⁽³⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. しかしながら, その精度には問題があり, また温度によってその組成範囲がどのように変化するかについては明らかではない. そこで著者らは高純度地金を用いて巨大金属間化合物

を生成させる Mn, Cr の組成範囲や晶出温度ならびに巨大金属間化合物のサイズ, 個数におよぼす Fe, Ti の影響を詳しく調べ, 併せてそれらの理由についても検討したので報告する.

II. 実験方法

純度 99.99 mass% Al, 99.9 mass% Mg (以下, 特に断わらない限り % は mass% とする) および各種アルミニウム中間合金をアルミナライニングを施した黒鉛のつぼ中で大気溶解し, 1 種類の組成につき約 5×10^{-1} kg 作製した. これを約 1×10^{-2} m 角に切断したものから, できるかぎり組成が均一になるように正確に 5×10^{-2} kg 採取し, 高純度黒鉛棒から作製したるつぼ中で再溶解し, 各温度で所定時間保持して巨大金属間化合物を晶出させた後, るつぼごと水冷した. 凝固後, 2 つに縦割りし, 顕微鏡観察ならびに EPMA による組成分析を行った. 分析装置は日立 X650

* 津山工業高等専門学校金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Tsuyama National College of Technology, Tsuyama)

** 名古屋大学名誉教授 (Emeritus Professor of Nagoya University)

Table 1 Chemical composition of specimen and X-ray microanalysis of giant intermetallic compounds.

Alloy					Chemical composition(mass%)						Giant intermetallic compound(mass%)					
No.	Fe	Ti	Cr	Mn	Si	Fe	Mn	Mg	Ti	Cr	Mg	Cr	Mn	Fe	Ti	Al
1	0.0	0.0	0.2	0.8	0.02	0.03	0.82	4.98	0.00	0.21	0.98	12.71	5.84	0.00	0.00	bal.
2	0.0	0.0	0.3	0.2	0.02	0.02	0.24	4.50	0.00	0.33	1.06	19.79	3.45	0.00	0.00	bal.
3	0.4	0.0	0.2	0.8	0.07	0.51	0.76	4.28	0.00	0.17	0.81	12.21	10.29	1.41	0.00	bal.
4	0.4	0.0	0.3	0.3	0.05	0.51	0.39	5.76	0.00	0.28	0.83	17.54	4.35	1.33	0.00	bal.
5	0.8	0.0	0.1	0.7	0.04	0.83	0.72	4.40	0.00	0.12	0.71	0.72	11.49	12.78	0.00	bal.
6	0.8	0.0	0.3	0.4	0.05	0.90	0.39	4.35	0.00	0.28	0.98	16.18	4.96	2.84	0.00	bal.
7	1.2	0.0	0.1	0.8	0.05	1.31	0.91	4.79	0.00	0.13	0.70	0.91	9.84	14.21	0.00	bal.
8	1.2	0.0	0.3	0.1	0.05	1.20	0.16	4.88	0.00	0.27	0.90	18.37	1.36	4.16	0.00	bal.
9	0.0	0.03	0.2	0.5	0.03	0.02	0.51	4.89	0.02	0.25	0.90	8.75	7.02	0.00	1.04	bal.
10	0.0	0.06	0.1	0.7	0.02	0.02	0.69	5.13	0.05	0.09	0.97	6.57	13.85	0.03	2.74	bal.
11	0.0	0.06	0.2	0.4	0.02	0.02	0.38	4.49	0.05	0.22	0.90	14.65	6.34	0.00	2.07	bal.
12	0.0	0.1	0.1	0.5	0.02	0.02	0.51	5.01	0.10	0.10	0.96	8.62	10.91	0.04	2.18	bal.
13	0.0	0.1	0.2	0.4	0.03	0.03	0.40	4.98	0.09	0.21	0.86	13.02	7.02	0.11	2.77	bal.
14	0.0	0.2	0.1	0.6	0.03	0.03	0.58	4.71	0.15	0.11	—	—	—	—	—	—
15	0.0	0.2	0.2	0.4	0.03	0.03	0.39	4.96	0.10	0.15	0.89	12.54	7.56	0.00	2.91	bal.

および堀場 EMAX-2200 である。巨大金属間化合物の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金属間化合物の全数を数えた。大気中溶解のため、Mg の酸化損失が考えられるが、巨大金属間化合物の生成組成範囲や晶出温度に与える Mg の影響は極めて小さい⁽³⁾⁽⁵⁾ので、特にアルゴン雰囲気にはしなかった。代表的な試料の分析値を Table 1 に示す。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 巨大金属間化合物の生成組成範囲

Fig 1 は Mn, Cr を含む Al-4.5%Mg 合金を 1023 K で溶解後 3.6 ks 保持し、933 K まで急冷しさらにその温度で 14.4 ks 保持した時、試料底部に観察される巨大金属間化合物を示す。大きなものは数 mm に達し肉眼でも観察できるほどである。また比重も Al 溶湯よりも大きい⁽¹⁾ため沈殿する傾向がみられる。保持温度における温度のばらつきは約 ± 3 K であり、保持時間を 14.4 ks に選んだ理由はその温度範囲で巨大金属間化合物の晶出が完了するのにほぼ 14.4 ks 要する⁽¹⁾⁽³⁾ためである。Fig.2 は同条件で溶解および凝固を行った時、Fe, Ti を含まない Al-4.5%Mg

Fig.1 Giant intermetallic compounds at the bottom of the ingot.

合金において巨大金属間化合物が生成する Mn, Cr の組成範囲を示す。図中、白丸は晶出、黒丸は非晶出を表わしており、直線より右側の Mn, Cr の高濃度側で巨大金属間化合物が晶出する。Fe 0-1.2% 添加した合金についての晶出限界を表わす各直線をまとめたグラフが Fig.3, Ti 0-0.1% 添加した合金についてのそれが Fig.4 である。巨大金属間化合物の化学組成はⅢ. 4 に示すように CrAl_7 に Mn, Fe, Ti が固溶したものであり、Fe や Ti の添加量が多くなると、 FeAl_3 や TiAl_3 が晶出し巨大金属間化合物との区別がつきにくくなるが、エッチング液を変えることによって、両者を判別した。Fe, Ti はいずれも限界直線を Mn, Cr の低濃度側に移行させ、したがって Fe, Ti の添加により、巨大金属間化合物が生成しやすくなることがわかる。特に Ti は微量でもその影響は大きい。ややばら

Fig.2 Crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys at 933 K. ○ : crystallized, ● : not crystallized.

つきはあるが、これらの直線が Fe, Ti 量に比例して移行すると仮定し、直線の回帰式を求めると、Fe について

$$[\% \text{Mn}] + 3.20[\% \text{Cr}] + 0.21[\% \text{Fe}] - 1.25 = 0 \quad (1)$$

Ti については

$$[\% \text{Mn}] + 3.20[\% \text{Cr}] + 5.6[\% \text{Ti}] - 1.25 = 0 \quad (2)$$

となった。これより Ti は Fe の 26 倍近い影響を与えることがわかる。吉川ら⁽³⁾によると、Fe 0.16–0.18%, Ti 0.03%, Mg 4.6% を含む Al-Mg 合金の限界直線は 914 K で $[\% \text{Mn}] + 3.18[\% \text{Cr}] - 0.875 = 0$ である。Mg 濃度は著者

らとほぼ同じ値であり、かつ $[\% \text{Mg}]$ の影響は極めて小さい⁽³⁾ので、Mg 濃度の影響は無視し、式(1), (2)の $[\% \text{Fe}]$, $[\% \text{Ti}]$ に上の値を代入すると定数項は式(1)で -1.22, 式(2)で -1.1 となる。すなわち $[\% \text{Mn}]$, $[\% \text{Cr}]$ の係数は吉川らとほぼ等しいが、定数項は異なり、したがって著者らの求めた直線は吉川らの直線より Mn, Cr の高濃度側に平行移動した形になっている。これは保持温度の違いによるもので、後述するように高温になるほど Cr の液相への溶解度が増すためであると考えられる。

次に Fe, Ti 添加による巨大金属間化合物の限界直線が Mn, Cr の低濃度側へ移行する理由について考える。Fig. 5 は種々の Fe, Ti 量を含む Mn 0.6%, Cr 0.3% 合金のマトリックスを EPMA により分析した結果を示す。分析範囲は約 30–50 μm 平方で微小部分分析であるので偏析が考えられるが 1 試料につき約 20 視野測定し平均値とした。分析値のばらつきは 0.02–0.08% であり、分析は巨大金属間化合物やその他の介在物を避けて行った。Fe 添加の場合、添加量が増えるに従って Mn+Cr+Fe 濃度の総和は減少し、かつ Mn, Cr 濃度も減少するが、代わりに Fe の濃度は増える。一方、Ti 添加合金では 0.06% 添加により Mn+Cr+Ti, Mn, Cr 濃度いずれもやや減少するがそれ以上ではそれらはほぼ一定であるのに対し、Ti 濃度だけ増加している。すなわち、マトリックス中に固溶できる Mn+Cr+Fe または Mn+Cr+Ti 濃度の総和は Fe または Ti の増加につれて減少するかはほぼ一定であるのに対して Fe または Ti が固溶していくため、その分だけ固溶可能な Mn, Cr 濃度が減少する。しかしながら、Fig. 3, 4 に示したよう

Fig. 3 Effect of Fe contents on the crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys at 933 K.

Fig. 4 Effect of Ti contents on the crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys at 933 K.

Fig. 5 Effects of Fe and Ti contents on concentration of solutes in α -Al of Al-4.5%Mg-0.6%Mn-0.3%Cr alloys.

に限界直線を Mn, Cr の低濃度側へ移行させる度合は Fe よりも Ti の方が影響が大きいにもかかわらず Fe, Ti 添加による Mn, Cr 固溶量の減少には Fe の方が大きい影響を与える。したがって Mn, Cr 固溶量の減少のみで限界直線の移行の理由を論ずることはできないが大きな原因の 1 つと考えられる。Fig.6, 7, 8 はそれぞれ Fe, Ti 0%, Fe 1.2%, Ti 0.1% 添加合金について巨大金属間化合物の晶出組成範囲におよぼす保持温度の影響を調べた結果である。いずれの組成合金についても保持温度が低くなるほど

限界直線は Mn, Cr の低濃度側へ移行し、巨大金属間化合物が生成しやすくなる。この温度範囲における本合金系の巨大金属間化合物の晶出までの時間はわずか数分であり⁽¹⁾⁽³⁾、現場操作においては溶湯温度の低下は巨大金属間化合物の生成に極めて重要な影響を与えることが予想される。Fig.9, 10 は Fig.6-8 に基づいて巨大金属間化合物

Fig.6 Effect of holding temperature on crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys.

Fig.7 Effect of holding temperature on the crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr-1.2%Fe alloys.

Fig.8 Effect of holding temperature on the crystallization field of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-Mn-Cr-0.1%Ti alloys.

Fig.9 Effect of Fe contents on liquidus surface in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys.

Fig.10 Effect of Ti contents on liquidus surface in Al-4.5%Mg-Mn-Cr alloys.

の初晶面を立体的に図示したものである。図中に吉川ら⁽³⁾によって与えられた 941 K における初晶線を一点鎖線で記入したが、先に述べた合金組成を考慮するとよく一致している。

2. 巨大金属間化合物の晶出開始温度

Fig. 11 は、Mn 0.6%, Cr 0.3% 合金における巨大金属間化合物の晶出開始温度におよぼす Fe, Ti の影響を表わす。通常この種の実験では晶出開始温度は熱分析曲線より求められるが、熱分析曲線には巨大金属間化合物の晶出による変曲点が現われなかったもので、953 K 以上の 5 K おきの各温度に 14.4 ks 保持した後、つばごと水冷し、晶出の有無を顕微鏡観察によって調べた。Fe 0.6% 付近までは、ほぼ 953 K で一定であるが Fe 1.0% で 963 K, 1.2% で 973 K となり Fe 量にほぼ比例して上昇していく。Ti も同様に晶出開始温度を上昇させるがその影響は著しく、Ti 0.06% で 973 K, 0.2% で 993 K であり、僅か 0.2% Ti 量で約 40 K も上昇させる。このように、Fe, Ti は巨大金属間化合物の組成範囲を狭くするのみならず、晶出開始温度を上昇させ、溶湯の温度変動によっても巨大金属間化合物が生成しやすくなる。

Fig. 11 Effects of Fe and Ti contents on crystallization temperature of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-0.6%Mn-0.3%Cr alloys. ○, □: crystallized, ●, ■: not crystallized.

3. 巨大金属間化合物のサイズと個数

Fig. 12 は Mn 0.6%, Cr 0.3% 含む Al-4.5% Mg 合金を 933-953 K で 14.4 ks 保持した時、晶出する巨大金属間化合物の平均サイズと個数におよぼす Fe, Ti の影響を示す。巨大金属間化合物の比重は 3.12⁽¹⁾ であり Al-Mg 合

Fig. 12 Effects of Fe and Ti contents on the size and the number of giant intermetallic compounds in Al-4.5%Mg-0.6%Mn-0.3%Cr alloys.

金溶湯に比べて大きいため沈殿する。したがって巨大金属間化合物の晶出量は初期の溶解量に比例すると考えて、最初の溶解量を正確に 5×10^{-2} kg 秤量し、沈殿した巨大金属間化合物についてサイズと個数を測定した。個数は光学顕微鏡によって分割面に存在する全数を数えた。Fe, Ti の添加により、サイズは減少し個数は増加する。この場合も Ti の影響は著しく微量でもその影響は大である。なお、Ti による結晶粒の微細化説に対して TiAl_3 がその核になることが指摘されていることから Ti が巨大金属間化合物の核となることが予想される。しかし EPMA によって多くの巨大金属間化合物について Ti 濃度の偏析を測定したが、Ti は巨大金属間化合物中にほぼ均一に固溶し、特に中心付近の Ti 濃度が大になるようなことはなかった。Fig. 11 に示したように Fe, Ti の添加により巨大金属間化合物の晶出開始温度が上昇するが晶出開始温度と保持温度との差を ΔT とし、Fig. 12 に示す巨大金属間化合物のサイズ、個数を ΔT の関数として表したグラフが Fig. 13 である。例えば保持温度 933 K の Fe 0.2% 添加合金の場合、晶出開始温度は Fig. 11 より 973 K であるので $\Delta T = 973 - 933 = 40$ K となる。一方、同条件に対応するサイズ、個数は Fig. 12 よりそれぞれ 94 μm , 91 個とプロットされる。サイズと ΔT の関係は Fe, Ti いずれにおいても双曲線になり、 ΔT の増加につれて減少する。一方、個数は ΔT の増加とともに増大する。また、Fe または Ti どちらか一方の合金に限れば、いずれの保持温度においてもサイズあるいは個数の変化はほぼ 1 本の曲線で表され、したがってそれらの変化は ΔT の関数として取り扱えることが示唆される。一般の化学反応における溶液中からの析出においても析出物のサイズと過冷度は双曲線の関係であり⁽⁷⁾,

Fig.13 Relation between the size, the number of giant intermetallic compounds and ΔT . ΔT is the difference of crystallization temperature and holding temperature.

Al 合金溶湯からの巨大金属間化合物の晶出についても同様に扱えることがわかった。個数が ΔT の増加とともに増大するのは ΔT が大きくなると過飽和度も大きくなり、その結果、成長に必要な臨界核は小さくなるからであろう。

4. 巨大金属間化合物の化学組成

初期溶湯組成の異なる合金に晶出した巨大金属間化合物を EPMA で分析した結果を Table 1 および Fig. 14, 15 に示す。座標の原点の近くにあるいくつかの点は初期溶湯組成である。吉川ら⁽³⁾も指摘するように初期溶湯中の Mn 濃度の高い溶湯からは Mn 濃度の高い巨大金属間化合物が、Cr 濃度の高い溶湯からは Cr 濃度の高い巨大金属間化合物が生成する。したがって、この直線は巨大金属間化合物が初晶として現れる線を示している。Fe, Ti を含まない合金についての直線は横軸と 22.8% で交わり、したがって $\text{CrAl}_{6.5}$ となるが Al-Cr 純 2 元系における CrAl_7 には若干の組成範囲がある⁽⁸⁾ことから、この巨大金属間化合物は CrAl_7 であることが予想される。Fe または Ti が添加されるとこれらの直線は Mn, Cr の低濃度側へと移行するが、縦軸を Mn+Fe または Mn+Ti としてプロットすると Fe, Ti の添加量の如何によらず Fe, Ti 0% の場合の初晶を表す線と完全に一致し、したがって Fe と Ti は CrAl_7 中に固溶することがわかる。これらは吉川ら⁽³⁾, Raynor と Little⁽⁹⁾ の結果ともよく一致している。分析の結果、Fe は最大 17-18 at%, Ti は最大 3.25 at% まで固溶し巨大金属間化合物への Ti の固溶度は小さい。固溶度を支配する因子は主に電気陰性度や溶質原子と置換原子の原子径(a.d.)の差などである⁽¹⁰⁾が、Cr は bcc で a.d.

Fig.14 Chemical composition change of giant intermetallic compounds with the chemical composition of initial liquid in Al-4.5%Mg-Mn-Cr-Fe alloys.

Fig.15 Chemical composition change of giant intermetallic compounds with the chemical composition of initial liquid in Al-4.5%Mg-Mn-Cr-Ti alloys.

は 0.249 nm, Fe も bcc で a.d. は 0.248 nm であり、極めて置換されやすい。一方、Ti は cph で a.d. は 0.295 nm (ただし a 軸方向)であり、Cr と結晶構造が異なり、かつ a.d. 差も大きいのでわずかししか固溶しないと考えられる。

IV. 結 言

Al-4.5%Mg 合金中の巨大金属間化合物の生成によらず Fe, Ti の影響を調べ、次の結果を得た。

(1) Fe, Ti はいずれも巨大金属間化合物の晶出する Mn, Cr の晶出限界直線を Mn, Cr の低濃度側に移行させ、

933 K における直線は次の式によって表せる。Fe 添加の場合は

$$[\% \text{Mn}] + 3.20[\% \text{Cr}] + 0.21[\% \text{Fe}] - 1.25 = 0$$

Ti の場合は

$$[\% \text{Mn}] + 3.20[\% \text{Cr}] + 5.6[\% \text{Ti}] - 1.25 = 0$$

であり Ti は Fe の約 26 倍の影響を与える。

(2) 晶出限界直線が Mn, Ti の添加により Mn, Cr の低濃度側へ移行するのは, Al マトリックス中への Mn+Cr+(Fe または Ti)の固溶量が減少するかほぼ一定であるのに加えて, Fe や Ti が固溶し, その結果 Mn, Cr の Al マトリックスへの固溶量が減少するためである。

(3) 巨大金属間化合物の晶出開始温度は Fe 1.2% 添加により約 20 K, Ti 0.2% 添加により約 40 K 上昇する。

(4) Fe, Ti の添加により, 巨大金属間化合物のサイズは減少し個数は増加し, 特に Ti の影響は著しい。

(5) Fe は最大 18 at%, Ti は最大 3.25 at% まで巨大金属間化合物中に固溶する。

最後に試料の分析にご協力頂いた神戸製鋼所主任研究員鈴木敏夫氏に謝意を表します。

文 献

- (1) 柴田政勝, 西 成基: 軽金属, 36(1986), 99.
- (2) 寺井士郎, 馬場義雄: 住友軽金属技報, 15(1964), 19.
- (3) 吉川克之, 坂本敏正, 森 隆資, 高田 寿: 軽金属, 29(1979), 144.
- (4) 福井利安: 軽金属, 35(1985), 234.
- (5) L.F.Mondolfo: TMS, Paper Selection, A72-41, 405.
- (6) L. E. Steele and D. L. W. Collins: J. I. M., 88(1959), 260.
- (7) 中川徳三, 久保輝一郎, 早川宋八郎, 水渡英二: 粉体, 丸善, (1968), 49.
- (8) M.K.B.Day: J. Inst. Metals, 85(1956-57), 263.
- (9) G.V.Raynor and K.Little: J. Inst. Metals, 71(1945), 493.
- (10) Hume-Rothery and G.V.Raynor: *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, (1962), p.104.