



Title	複合鋳込み遠心鋳造法による過包晶Al-Cr合金における初晶金属間化合物の微細化と偏在化
Author(s)	大参, 達也; 木村, 欣晃; 伊藤, 洋一; 工藤, 昌行; 松浦, 清隆
Citation	日本金属学会誌, 60(5), 490-496 <a href="https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.60.5_490">https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.60.5_490</a>
Issue Date	1996-05
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/74675">http://hdl.handle.net/2115/74675</a>
Type	article
File Information	1-11.pdf



[Instructions for use](#)

# 複合鋳込み遠心鋳造法による過包晶 Al-Cr 合金 における初晶金属間化合物の微細化と偏在化

大参達也 木村欣晃<sup>†</sup> 伊藤洋一  
工藤昌行 松浦清隆

北海道大学大学院工学研究科物質工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 5 (1996), pp. 490-496

## Refinement and Localization of Primary Intermetallic Compounds in Hyperperitectic Al-Cr Alloy by Centrifugal Duplex Casting

Tatsuya Ohmi, Yoshiaki Kimura, Youichi Itoh,  
Masayuki Kudoh and Kiyotaka Matsuura

Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo

A novel process named Centrifugal Duplex Casting has been proposed: it is a manufacturing process of aluminum cast pipes with *in-situ* composite layer which contains fine intermetallic compounds. In this process, two kinds of molten metals, i. e. molten aluminum (first melt) and molten Al-Cr alloy with higher liquidus temperature (second melt), are cast in sequence at a given interval in a rotating mold. The second melt collides with the meniscus of the spinning first melt, and is dispersed as fine fluid clumps. These fluid clumps are rapidly quenched, migrate toward the outer periphery, and accumulate to form the composite layer. The intermetallic compounds in this composite layer are much smaller in particle size than the Al-Cr alloy centrifugally cast by the conventional process. The solidification structure of the cast pipe produced by Centrifugal Duplex Casting is controlled by cooling capacity of the first melt. For instance, when the first melt has superheat at the time of the pouring of the second melt, coarse intermetallic particles grow inside of the refined composite layer. On the other hand, when the first melt has partially been solidified, the growth of the particles is suppressed. Therefore, the time interval from first to second pouring is an important parameter in this process.

(Received November 29, 1995)

**Keywords:** composite material, intermetallic compound, hyperperitectic aluminium-chromium alloy, centrifugal casting, mixing, rapid solidification, refinement, structure control, solidification

## I. 緒 言

Fe, Cr, Ni 等の遷移金属を多量に含む過共晶ないし過包晶のアルミニウム-遷移金属合金は、初晶として硬質の金属間化合物粒子を晶出する。最近、これらの合金に遠心鋳造法を適用することにより、鋳造材の表面近傍に初晶金属間化合物を集中分布させて耐摩耗性を強化する試みがなされている<sup>(1)-(3)</sup>。このような表面複合鋳物では、機械的強度や加工性の低下あるいは相手材に対する攻撃性の増大を防ぐ観点から、金属間化合物を微細に分散させることが望ましい<sup>(4)</sup>。アルミニウム-遷移金属合金の金属間化合物の微細化には、急冷凝固法の適用が有効である。しかし、通常の遠心鋳造法では、初晶の移動に要する時間の確保と急冷凝固とを両立させることは、一般に困難である。

そこで本研究では、初晶の微細化に有効な複合鋳込み法<sup>(5)</sup>と遠心鋳造法とを組み合わせた「複合鋳込み遠心鋳造法」を新たに考案し、微細な金属間化合物が外周表面側に偏在した表面複合遠心鋳造管を作製することを試みた。

## II. 複合鋳込み遠心鋳造法の原理

本研究では、複合鋳込み遠心鋳造実験に用いる合金として、Al-Cr 合金を選択した。Fig. 1 に、Al-Cr 系状態図<sup>(6)</sup>のアルミニウム側部分を示す。本系では、最終凝固の反応型が包晶反応(液相 + Al<sub>7</sub>Cr → Al 固溶体)であるため、金属間化合物は基本的には初晶を基盤として生成すると考えられる。このため、Al-Fe 系や Al-Ni 系などのように共晶反応を伴う合金系と比べて組織形成過程の解析が容易である。

複合鋳込み遠心鋳造法では、組成の異なる2種類の溶湯を遠心鋳造装置の回転鋳型内に時間差鋳造する。本研究では、最初に鋳込む溶湯(1次溶湯)にAlを、後から鋳込む溶

<sup>†</sup> 北海道大学大学院生, 現在: 新日本製鐵(株)

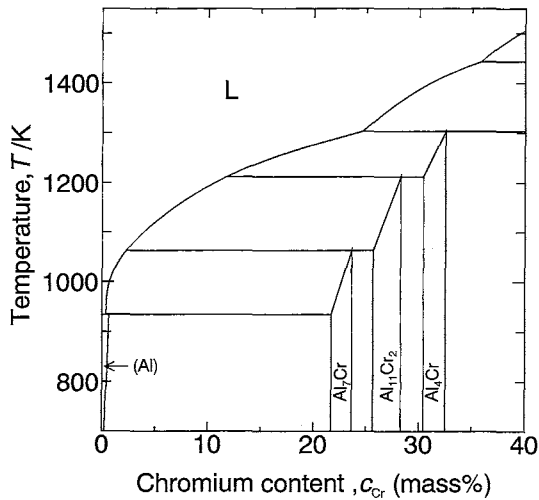


Fig. 1 Aluminum-side portion of the Al-Cr phase diagram.

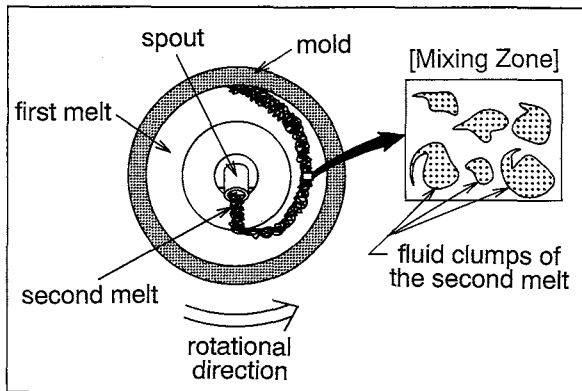


Fig. 2 Schematic illustration of the basic concept of Centrifugal Duplex Casting.

湯(2次溶湯)に高Cr濃度の過包晶Al-Cr合金を使用した。Fig. 2に本手法の概念図を示す。この図では、既に回転鋳型中に鋳込まれて温度が低下した1次溶湯に、液相線温度の高い2次溶湯が混合していく様子が示されている。2次溶湯は、高速で回転する1次溶湯の湯面に衝突し、1次溶湯との密度差†により外周側に移動していく。この過程で2次溶湯は分散・急冷され、微細な初晶金属間化合物を多数含んだ半凝固状態で外周部に集積して表面複合層を形成する。この機構により、金属間化合物粒子の微細化と偏在化とが同時に達成される。

† Al溶湯の密度は  $2.385(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$  である<sup>(7)</sup>。一方、Al-Cr合金溶湯の密度は、例えばAl-10 mass%CrおよびAl-20 mass%Cr合金では各々2.54および2.72  $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$  である。また、金属間化合物  $\text{Al}_7\text{Cr}$  相および  $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$  相の密度は、各々2.78および2.82  $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$  と報告されている<sup>(8)</sup>。なおAl-Cr合金溶湯の密度値は、液体Alと液体Crの密度値<sup>(7)</sup>をもとに、合金の比体積がCr濃度の一次式で表されると仮定することによって推算したものである。

また、複合鋳込み法では、1次溶湯から一部固相を晶出させ、それが高温の2次溶湯との混合により再溶解する際の熔融潜熱吸収効果を利用して、2次溶湯の冷却を促進する<sup>(9)(10)</sup>。本研究でもこの潜熱吸収効果に着目し、二段階の鋳込み操作の間の時間差を調節することにより1次溶湯の固相率を変化させ、複合層近傍の組織を制御することを試みた。

### III. 実験方法

Fig. 3に、本実験で使用した横型遠心鋳造装置の鋳型部と回転軸部の概略を示す。鋳型には断熱レンが製の円筒形容器(内径80 mm・奥行き40 mm・肉厚10 mm)を用いた。実験では、鋳型内壁から半径方向に0, 5, 10 mmの位置に3本の熱電対を設置し、スリッピング機構を介して試料内の温度を計測した。なお、鋳型の子熱は行わなかった。鋳型の回転速度は  $19\text{ s}^{-1}$  であり、このとき試料外周における遠心力の重力倍数は59 Gとなる。

1次溶湯には純Alを、2次溶湯にはAl-10 mass%CrまたはAl-20 mass%Cr合金を使用した(以下、濃度単位のmass%を%と略記する)。1次溶湯の質量  $W_1$  と2次溶湯の質量  $W_2$  との比は3:1と7:1との2水準とした。また、鋳造時の溶湯過熱度は、1次溶湯は100 K、2次溶湯は50 Kに設定した。鋳造される溶湯の総質量は336 gであり、作製される管状試料の肉厚は約16 mmである。

また比較実験として、Al-2.5%Cr合金およびAl-5%Cr合金を用いた通常の遠心鋳造を行った。この場合の溶湯過熱度は、いずれの合金も70 Kとした。

得られた試料のマクロ組織の顕出には、 $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{HNO}_3:\text{HF}=50:15:25:10$ の混液を用いた。

### IV. 結果および考察

#### 1. 通常遠心鋳造材の組織

Fig. 4(a)および(b)は、それぞれ通常の遠心鋳造法により得られたAl-2.5%Cr合金およびAl-5%Cr合金試料のマクロ組織写真である。これらは管状試料の長手方向中央部にお

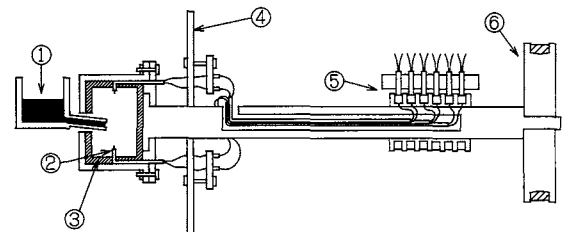


Fig. 3 Schema of mold and main shaft of the centrifugal caster. ① Melt. ② Thermocouple. ③ Mold (insulation brick). ④ Heat-shielding plate. ⑤ Slip ring. ⑥ Pulley.

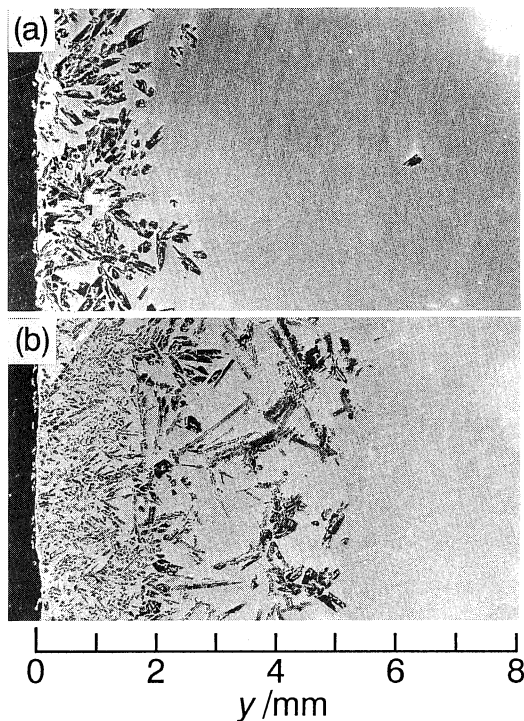


Fig. 4 Macrostructures showing the formation of intermetallic compounds particles in the outer periphery region of the centrifugally cast pipes by the conventional process.  $y$ : Distance from the outer periphery of the cast pipe.

(a) Al-2.5 mass%Cr alloy, (b) Al-5 mass%Cr alloy.

る横断面の外周部近傍の組織を示している。いずれの試料においても、外周側に金属間化合物(黒色の粒子)が集中して存在している様子が観察される。金属間化合物のサイズは大きなものでは数 mm にも及んでいる。また金属間化合物の分布領域の厚さは、Al-2.5%Cr 合金では約 2 mm, Al-5%Cr 合金では約 5 mm 程度であり、Cr 濃度の高い合金ほど厚さが増大する傾向が見られる。

Fig. 5(a) および(b)は、それぞれ Al-2.5%Cr 合金と Al-5%Cr 合金の通常遠心铸造材の金属間化合物のマイクロ組織写真である。いずれも SEM による反射電子線像を示している。EPMA による組成分析の結果、Al-2.5%Cr 合金試料の金属間化合物は  $Al_7Cr$  相であった。一方、Al-5%Cr 合金では Fig. 5(b) に示すように、 $Al_{11}Cr_2$  相と  $Al_7Cr$  相との 2 相から成る粒子が存在した。この結果は、Al-5%Cr 合金の遠心铸造材の初晶が  $Al_7Cr$  相であるとする村田らの報告<sup>(2)</sup> や  $Al_{11}Cr_2$  相の存在を否定した J. G. C. Neto らの状態図<sup>(11)</sup> とは一致せず、Fig. 1 に引用した Murray の状態図<sup>(6)</sup> を支持するものとなっている。

## 2. 複合鋳込み遠心铸造材の組織

### (1) 鋳込みの時間差の影響

Fig. 6 に複合鋳込み遠心铸造材の組織の一例を示す。

Fig. 6(a) は外周部近傍のマクロ組織, (b) および(c) は複合

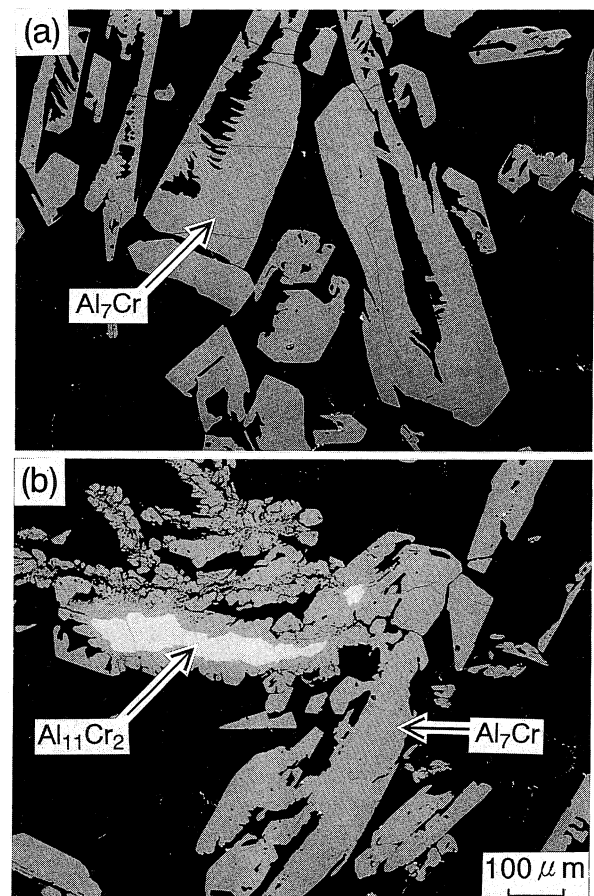


Fig. 5 Microstructures of the composite layer of the centrifugally cast pipes by the conventional process. Back-scattered electron images by SEM.

(a) Al-2.5 mass%Cr alloy, (b) Al-5 mass%Cr alloy.

層のマイクロ組織である。本試料は、1 次溶湯が凝固を開始する直前に Al-10%Cr 合金の 2 次溶湯を鋳込むことにより得られたものである。このときの鋳込みの時間差  $\Delta t$  は 30 s である。また、1 次溶湯と 2 次溶湯の質量比は 3 : 1 である。

Fig. 6(a) によると、最外周部には厚さ約 3 mm にわたって微細な白い点の分布した層が見られ、その層と内周側の Al 単相域との境界に比較的粗大な金属間化合物が生成している。

Fig. 6(b) に示した外周層のマイクロ組織から、この領域には極めて微細な金属間化合物粒子(白色の粒子)が均一に分布していることが確認できる。そこで、この領域を微細粒子複合層と呼ぶことにする。また、粗大な金属間化合物が分布する領域を粗大粒子複合層と呼ぶことにする。Fig. 6(c) は両層の遷移領域のマイクロ組織を示しているが、これによると両層の境界は明瞭である。なお、いずれの層においても金属間化合物は  $Al_7Cr$  相であった。

以上のように、複合鋳込み遠心铸造材の外周部に微細粒子複合層が観察されたことから、本手法により初晶金属間化合物の微細化と偏在化とが可能であることが確認された。しか

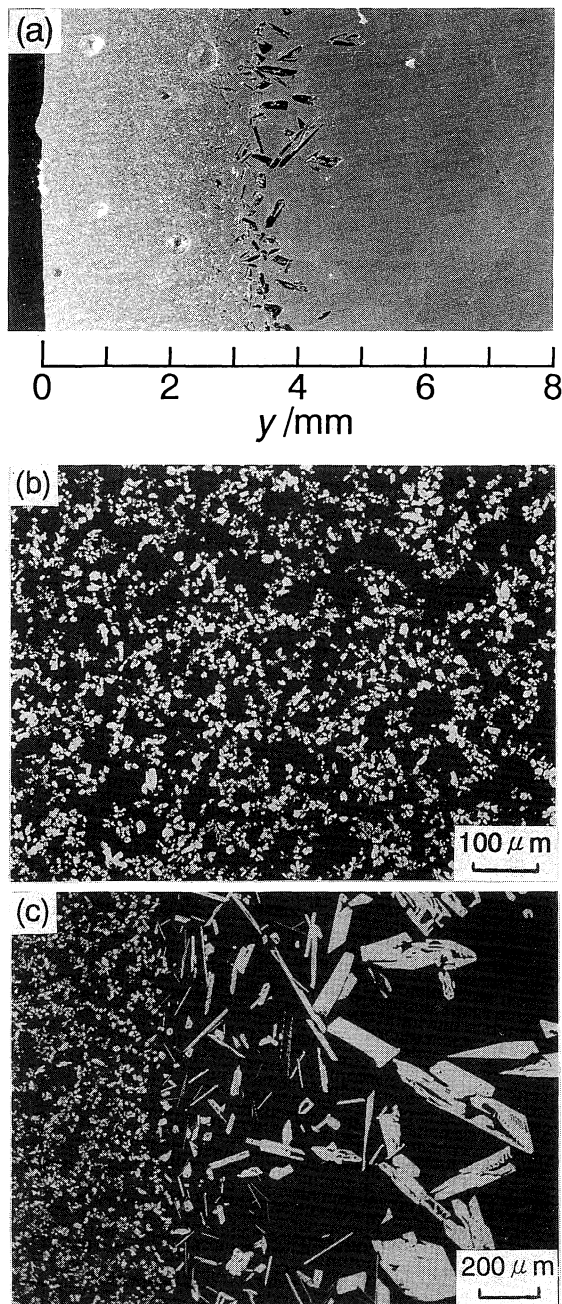


Fig. 6 Structures of the composite layer of the cast pipe produced by Centrifugal Duplex Casting. The second melt is Al-10 mass%Cr alloy. The mass ratio of the first melt to the second melt,  $W_1/W_2$ , is 3. The time interval from first to second pouring,  $\Delta\tau$ , is 30 s. The temperature of the first melt was just above its melting point when the second melt was poured. (a) Macrostructure. (b) Microstructure of the refined composite layer. (c) Microstructure of fine-coarse transition region in the composite layer.

し、粗大粒子複合層には通常遠心鋳造材に匹敵する粗大な金属間化合物が存在する。このような粗大な金属間化合物は破壊の起点になりやすいため、複合層と Al 単相領域との境界が脆弱になることが懸念される。粗大粒子複合層の生成機構についての実験的な検討は今後の課題だが、現時点では、お

よそ以下のように推測している。

まず、粗大金属間化合物粒子が微細粒子複合層より内周側に分布することは、その晶出時期が微細粒子よりも遅いことを示している。本手法では、2次溶湯は1次溶湯と接触して急冷されるが、このとき同時に、2次溶湯中の溶質 Cr の一部が1次溶湯側に拡散することが考えられる。1次溶湯中に含有された Cr 成分は、2次溶湯の混合・急冷過程が終了して試料全体が冷却する段階で金属間化合物として晶出する。そして、その段階での冷却速度が小さいために、金属間化合物は粗大に成長することになると推測される。

1次溶湯側への溶質 Cr の拡散を最小限に抑える方策としては、2次溶湯を最終凝固反応の包晶温度以下まで急冷して、拡散の進行する時間的余裕を与えずに金属間化合物を全て晶出させることが考えられる。そこで、1次溶湯の一部を凝固させ、それが再溶解する際の潜熱吸収効果によって、1次溶湯の冷却能を向上させることを試みた。

Fig. 7 は、複合鋳込み遠心鋳造材のマクロ組織に及ぼす鋳込みの時間差  $\Delta\tau$  の影響を示している。Fig. 7(a) は、1次溶湯が過熱度 50 K の完全液相状態のときに2次溶湯を鋳込んだ場合 ( $\Delta\tau=10$  s) であり、Fig. 7(b) は、1次溶湯の固相率 ( $f_{S1}$ ) が約 0.33 となった時点で2次溶湯を鋳込んだ場合 ( $\Delta\tau=150$  s) である (Fig. 7(b) の写真は暗視野照明下で撮影した)。ここで、 $f_{S1}$  は1次溶湯全体に対する固相の質量割合

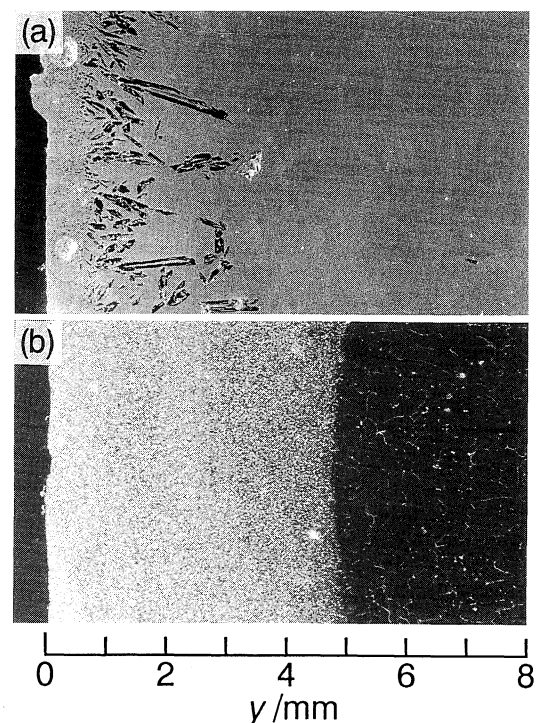


Fig. 7 Effects of time interval,  $\Delta\tau$ , on the structure of the composite layer. The second melt is Al-10 mass%Cr alloy, and  $W_1/W_2=3$ . (a)  $\Delta\tau=10$  s, (b)  $\Delta\tau=150$  s (photographed in a dark-field illumination).

であり、1次溶湯の凝固過程における固相量の増加速度 $\xi$ が一定であると仮定して求めた。また、 $\xi$ の値は1次溶湯のみの遠心铸造実験から得た。

Fig. 6(a), Fig. 7(a)およびFig. 7(b)の3種類の試料を比較すると、鑄込み時間差の増加に伴って粗大粒子複合層が縮小し微細粒子複合層が拡大する傾向が見られる。Fig. 8は、Fig. 7(b)の試料における複合層とAl単相領域との境界部のマイクロ組織を示しているが、これによると、粗大粒子複合層の生成はほぼ完全に抑制されている。

次に、Fig. 7(b)の試料の温度履歴曲線をFig. 9に示す。図中では3点の測温位置に対応する曲線が示されているが、2次溶湯の鑄込みの直後以外は、大きな温度差は見られない。ここで注目されるのは、2次溶湯の混合に伴う最外周位置( $y=0$  mm)での温度上昇が極めて小さいことである。この温度上昇幅は10 Kであり、2次溶湯の凝固区間幅の約

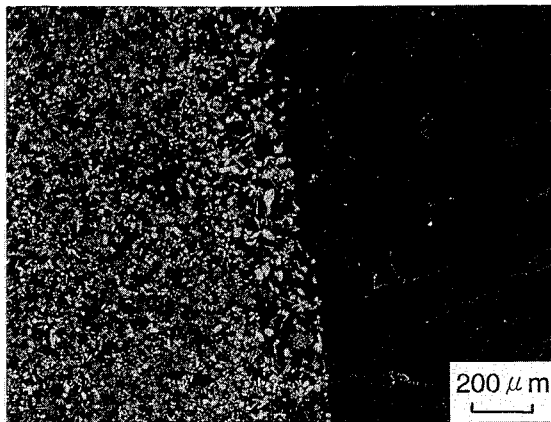


Fig. 8 Microstructure near the boundary between the composite layer and the aluminum-single phase region. The second melt is Al-10 mass%Cr alloy,  $W_1/W_2=3$ , and  $\Delta\tau=150$  s.

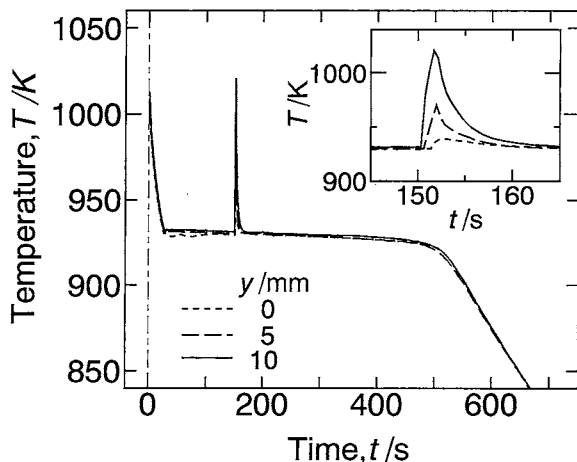


Fig. 9 Time-temperature curves measured during Centrifugal Duplex Casting. The second melt is Al-10 mass%Cr alloy,  $W_1/W_2=3$ , and  $\Delta\tau=150$  s.

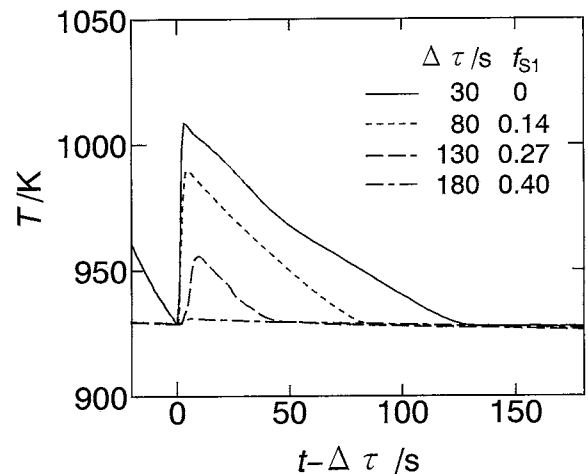


Fig. 10 Effects of time interval,  $\Delta\tau$ , on the temperature change at the outer periphery ( $y=0$  mm) after pouring of the second melt.  $f_{S1}$ : Fraction solid of the first melt just before the second pouring.

4%程度である。このことは、1次溶湯中を通過して最外周部に到達した2次溶湯の流体塊が最終の包晶温度近傍まで急冷されていたことを示している。

Fig. 10に、2次溶湯混合後の最外周位置における温度変化に及ぼす $\Delta\tau$ の影響を示す。 $\Delta\tau$ の増加に伴い $f_{S1}$ も増加するが、これにより温度上昇が抑制されることが確認できる。

以上のように、固相が再溶融する際の潜熱の吸収を利用して1次溶湯の冷却能を向上させた結果、粗大金属間化合物の生成を防ぐことができた。

なお、 $f_{S1}$ を0.33以上にした試料では、長手方向両端の外周側コーナー部に、1次溶湯の固相の一部が未溶解のまま残存していた。これは、第一に、長手方向中央部より端部の方が1次溶湯の凝固の進行が速いこと、第二に、注湯ノズルの先端の位置(Fig. 2参照)が中央部に固定されているため、2次溶湯の流れが端部に及び難いことに起因する。このことから、長手方向に均質な長尺鑄造管を製造するためには、①複数ノズルの使用、②移動式の注湯樋の使用、あるいは③両者の併用等の方策が必要と思われるが、詳細な検討は今後の課題である。

## (2) 溶湯質量比の影響

Fig. 11に、1次溶湯と2次溶湯との質量比を7:1とした場合の macros 組織を示す。2次溶湯にはAl-10%Cr合金を使用し、 $f_{S1}=0.13$ とした。Fig. 11によると、複合層のほぼ全域が微細粒子複合層となっている。本条件では、冷却媒体である1次溶湯の質量割合がFig. 7(b)の場合(溶湯質量比3:1)より高いため、より低い固相率で粗大金属間化合物の生成を抑制することが可能になった。また、複合層の厚さは約2 mmであり、Fig. 7(b)の場合(約5 mm)よりも薄くなっている。

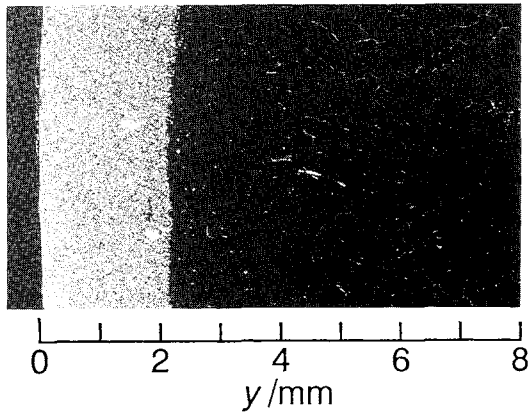


Fig. 11 Macrostructure of the outer periphery region (photographed in a dark-field illumination). The second melt is Al-10 mass%Cr alloy,  $W_1/W_2=7$ , and  $\Delta\tau=85$  s.

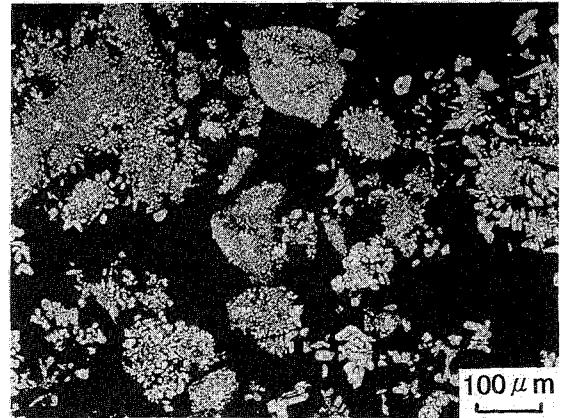


Fig. 13 Microstructure of the refined composite layer when the second melt is Al-20 mass%Cr alloy, and  $W_1/W_2=7$ . The temperature of the first melt was just above its melting point when the second melt was poured.

(3) 複合層における金属間化合物の平均粒径と体積分率

Fig. 12(a)および(b)に, Fig. 7(b)および Fig. 11の試料における金属間化合物の平均粒径と体積率との半径方向分布の測定結果を示す. 平均粒径は面積等価直径の算術平均値である. また, 図中の破線は複合層と Al 単相域との境界を示している.

Fig. 12(a)では, 外周からの距離に伴って, 粒径は5~10 μmの間で緩やかに増加し, 一方, 体積率はおよそ0.3~0.2の間で緩やかに減少している. Fig. 12(b)においてもほぼ同様の傾斜分布傾向が見られる.

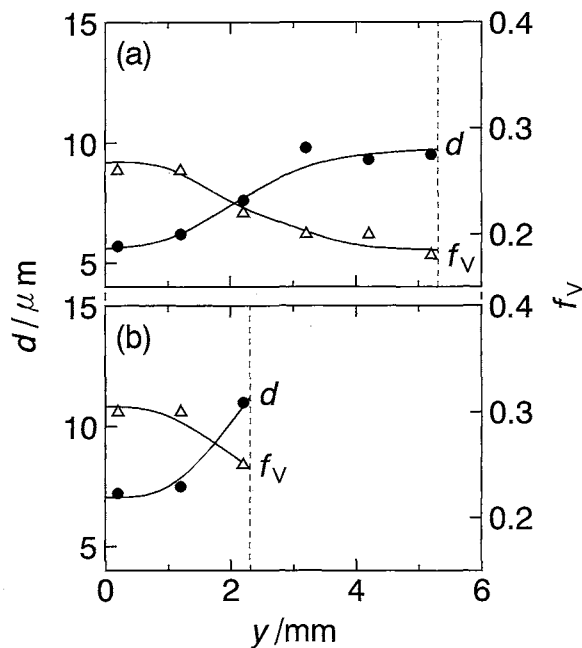


Fig. 12 Distributions of the mean particle size,  $d$ , and the volume fraction,  $f_V$ , of the intermetallic compounds. (a)  $W_1/W_2=3$  (shown in Fig. 7(b)), (b)  $W_1/W_2=7$  (shown in Fig. 11).

以上の結果は, 溶湯質量比の調節により, 粒径や体積率の水準を大きく変えることなく, 複合層の厚さのみを独立に制御することが可能であることを示している.

(4) 2次溶湯組成の影響

Fig. 13に, Al-20%Cr合金の2次溶湯を用いた試料の微細粒子複合層のマイクロ組織を示す. 本試料は, 1次溶湯が凝固を開始する直前に2次溶湯を鋳込むことにより得られたものである. また, 1次溶湯と2次溶湯の質量比は7:1である.

Fig. 13には微細な金属間化合物が集合した島状の集団が見られる. 金属間化合物は $Al_7Cr$ 相である. 類似の島状集団組織は過共晶 Al-Si合金の複合鋳込み材でも観察されており<sup>(9)(12)</sup>, 2次溶湯が流体塊として分散された状態のまま最終凝固に至った組織であると考えられる. すなわち, 本試料では, 2次溶湯の組成が $Al_7Cr$ 相の組成に近い場合, 流体塊の急冷過程で急速に見掛けの粘度が増加し, その結果, 流体塊の変形や金属間化合物粒子の分散が困難になったものと推測される. このような島状集団の存在は, Fig. 2に示した本手法の概念が妥当であることを示している.

なお, 複合層の組織の均一性という観点からは, Fig. 13のような組織は好ましくない. しかし, 島状集団同士をより密に充填できるならば, 強化粒子の体積率の制御という点で有意義であると思われる. この問題については今後さらに検討する予定である.

V. 結 言

複合鋳込み法と遠心鋳造法とを組み合わせることで新たに考案した「複合鋳込み遠心鋳造法」を過包晶 Al-Cr合金に適用し, 外周表面側に微細な金属間化合物粒子を偏在させた管状の表面複合材を作製することを試みた. また, 表面複合層の組織に及ぼす鋳込みの時間差, 溶湯質量比, および2次溶湯組



成の影響を調査した。得られた結果を要約して以下に示す。

(1) 複合鋳込み遠心鋳造法により、外周部に微細な金属間化合物の分布する領域(微細粒子複合層)を持つ遠心鋳造管を作製することができる。

(2) 1次溶湯の冷却能が不十分な場合、微細粒子複合層の内周側に粗大な金属間化合物の分布する領域(粗大粒子複合層)が形成する。粗大粒子複合層の形成の抑制には、1次溶湯の一部を凝固させてその冷却能を向上させることが有効である。すなわち、複合層の組織を制御する上で、鋳造条件に応じた適切な鋳込み時間差の選択が重要である。

(3) 1次溶湯と2次溶湯との質量比を変化させることにより、金属間化合物のサイズや体積率の水準を大きく変えることなく、複合層の厚さのみを独立に制御することができる。

(4) 2次溶湯としてAl-10%Cr合金を用いた場合、微細粒子複合層内の金属間化合物の分散状態は良好である。これに対し、Al-20%Cr合金を用いた場合には、金属間化合物の著しく密集した島状集団が互いに独立して存在する不均一な分布となる。

最後に、本研究は平成7年度文部省科学研究費補助金奨

励研究(A)(No. 07750808)による援助のもとで行われたものであることを記して、ここに謝意を表す。

## 文 献

- (1) 村田 清, 高田正毅, 中田 毅, 梅田高照: 鋳物, **64**(1992), 537.
- (2) 村田 清, 原田博隆, 中田 毅, 梅田高照: 鋳物, **66**(1994), 110.
- (3) 福井泰好, 山中 昇, 渡辺義見, 清宮義博: 軽金属, **44**(1994), 622.
- (4) 杉下潤二: 鋳物, **58**(1986), 707.
- (5) 大参達也, 工藤昌行: 日本金属学会誌, **54**(1990), 700.
- (6) J. L. Murray: *Binary Alloy Phase Diagrams (2nd. Ed.)*, Ed. by T. B. Massalski, ASM, (1990), 138.
- (7) 金属データブック(改訂3版), 日本金属学会編, 丸善, (1993), 16.
- (8) T. Ohnishi, Y. Nakatani and K. Okabayashi: Bull. Univ. Osaka Prefect., **24**(1975), 183.
- (9) 大参達也, 工藤昌行, 大笹憲一: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1064.
- (10) 大参達也, 工藤昌行, 伊藤洋一, 松浦清隆: 日本学術振興会提出資料(19委-11573, 凝固プロセス-48), (1995).
- (11) J. G. C. Neto, S. Gama and C. A. Ribeiro: Journal of Alloys and Compounds, **182**(1992), 271.
- (12) 大参達也, 工藤昌行, 大笹憲一, 伊藤洋一, 松浦清隆, 石井邦宜: 軽金属, **44**(1994), 91.