

## アルミニウム・クロム合金の研究

アルミニウム・クロム合金の平衡状態圖並に機械的性質及耐蝕性に就て\*

(日本鐵鋼協會第 15 回講演大會講演)

堀 慥 爾\*

## STUDY OF CERTAIN ALUMINIUM-CHROMIUM ALLOYS.

By Soji Hori.

**SYNOPSIS:**—The phase boundaries in the equilibrium diagram of aluminium and chromium alloys, containing up to about 50% of chromium, have been determined by the thermal, fusion, and microscopic analysis between 450° and 1,100°C.

Three peritectic reactions were ascertained to take place at 1,018°, 803°, and 660°C., where two chemical compounds, having the compositions of  $Al_2Cr$  and  $Al_4Cr$ , and a solid solution are formed, respectively.

The limit of solid solubility of chromium in aluminium at 640°C. was found to be between 0.67 and 0.80%, and the value is constant as the temperature falls down to 470°C.

Rolled sheets of the alloys, containing up to 1.6% of chromium, were subjected to mechanical and corrosion tests after heat-treatments. The tensile properties slightly rise as the chromium increases. The alloy of about 0.7% of chromium showed remarkably higher tensile strength on the annealing than those of surrounding compositions. The phenomenon was assumed to, probably, be due to its higher recrystallization temperature than the others.

Corrosion tests were carried out by the "alternate wet and dry" method in the artificial sea water for a month, and the corrosion which occurred was observed by change in mechanical properties.

The samples of about 0.7% of chromium, which had been annealed, were found to be exceptionally resistant comparing those of surrounding compositions, and even better than the annealed pure aluminium.

Corrosion resisting property of this alloy of particular composition which has been annealed seems worth while to be considered in connection with its abnormal high tensile strength stated above.

## 緒 言

$Al-Cr$  合金の平衡状態圖に關しては、既に發表せられたるもの多く、就中 Hindrichs<sup>1)</sup>, Guillet<sup>2)</sup>, Guertler-Corson<sup>3)</sup>, 後藤博士-銅金氏<sup>4)</sup> 及近くは Fink-Freche<sup>5)</sup> 等の研究は其主なるものであるが、猶不審の點が残されて

居る。例へば此合金系に於て成生される化合物の組成に就て今日迄發表せられたものを挙げれば、 $Al_7Cr$ ,  $Al_4Cr$ ,  $Al_2Cr$ ,  $AlCr$ ,  $AlCr_3$  及  $AlCr_4$  等の多數に上り、又  $Cr$  の  $Al$  に對する固溶限度に就ては、之が研究は漸く一、二に過ぎぬ現状である。次に其機械的性質並に之が熱處理に依る影響或は其耐蝕性に就ては、從來發表せられたものは餘り多く無い様である、本文は此等に關して行つた二、三の實驗結果を纏めたものである。

I.  $Al-Cr$  合金の平衡状態圖

1. 試料 原料としてアルミニウムは純度 99.92%,

第 1 表 試料の組成

試料 組成 %						試料 組成 %						試料 組成 %						試料 組成 %					
No.	Cr	Si	Fe	Cu	Al	No.	Cr	Si	Fe	Cu	Al	No.	Cr	Si	Fe	Cu	Al	No.	Cr	Si	Fe	Cu	Al
1	—	0.05	0.02	0.01	殘	9	2.64	0.06	0.03	0.01	〃	17	10.60	0.07	0.02	0.01	〃	24	—	0.06	0.02	0.01	〃
2	0.29	0.06	0.02	0.01	〃	10	2.70	0.06	0.02	0.01	〃	18	10.65	0.07	0.02	0.01	〃	25	0.12	0.06	0.02	0.01	〃
3	0.48	0.06	0.02	0.01	〃	11	3.19	0.06	0.03	0.02	〃	19	13.00	0.08	0.02	0.01	〃	26	0.35	0.07	0.02	0.01	〃
4	0.55	0.06	0.02	0.02	〃	12	4.11	0.06	0.03	0.02	〃	20	13.40	0.08	0.03	0.02	〃	27	0.50	0.06	0.03	0.01	〃
5	0.59	0.05	0.02	0.02	〃	13	5.39	0.07	0.02	0.01	〃	21	16.87	0.08	0.03	0.01	〃	28	0.74	0.07	0.02	0.01	〃
6	0.80	0.05	0.03	0.01	〃	14	7.25	0.07	0.02	0.02	〃	22	32.00	0.08	0.03	0.02	〃	29	1.20	0.07	0.03	0.01	〃
7	0.84	0.05	0.02	0.01	〃	15	8.09	0.06	0.02	0.02	〃	23	48.11	0.08	0.02	0.01	〃						
8	1.90	0.06	0.02	0.02	〃	16	9.70	0.07	0.03	0.01	〃												

第2表 “時間-温度” 曲線に於ける屈曲及停止點並に停止時間

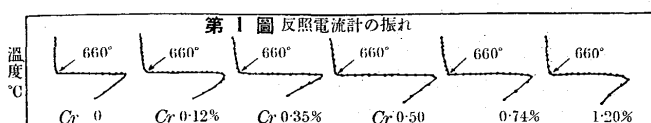
試料番號	Cr %	屈曲點 (冷却) °C	第1停止點			第2停止點			第3停止點		
			(加熱) °C	(冷却) °C	(停止時間) 秒	(加熱) °C	(冷却) °C	(停止時間) 秒	(加熱) °C	(冷却) °C	(停止時間) 秒
1	—	660	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0.29	659	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	0.48	659	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0.55	—	—	—	—	—	—	658	650	1,000	—
5	0.59	—	—	—	—	—	—	658	650	980	—
6	0.80	—	—	—	—	—	—	655	658	940	—
7	0.84	—	—	—	—	—	—	658	658	980	—
8	1.90	—	—	—	—	—	—	656	655	930	—
9	2.64	750	—	—	—	—	—	658	650	820	—
10	2.70	760	—	—	—	—	—	658	653	850	—
11	3.19	—	—	—	—	—	—	653	650	820	—
12	4.11	780	—	—	—	—	—	657	653	700	—
13	5.39	—	—	—	—	835	770	10	655	650	600
14	7.25	—	—	—	—	840	775	10	655	650	600
15	8.09	—	1,020	1,015	10	837	768	30	659	650	620
16	9.70	—	1,020	1,015	30	840	765	40	658	658	720
17	10.60	—	1,020	1,012	20	835	763	30	657	658	580
18	10.65	—	1,020	1,016	40	835	774	60	660	660	480
19	13.00	—	1,020	1,015	35	840	771	60	661	661	520
20	13.40	—	1,020	1,005	60	833	768	85	657	657	480
21	16.87	—	1,020	1,013	70	830	763	90	658	658	420
22	32.00	—	—	1,010	100	830	772	110	656	655	100
23	48.11	—	—	1,017	200	835	771	20	—	—	—

クロムは電解に依つて得たものを用ひた。而して内面をアラシウムを以て被覆した黒鉛坩堝内にアルミニウムを熔融し、之に豫め造られたる Al-Cr 中間合金を添加溶解せしめ、Cr 約 0~50% を含有する各約 70g の試料 29 個を準備した。此等試料の組成を示せば第1表の通りである。

2. 熱分析 其1 各試料は總て 1,100°C に約 30 分間保持し、之より冷却速度毎分 3°C の割合で約 600°C 迄降下せしめ、更に再び加熱して 1,100°C に達せしめた。此間 20 秒毎に温度を記録して“時間-温度”曲線を作つた。斯くして得た各曲線の屈曲及停止點並に冷却中停止點に於ける停止時間を列記すれば第2表の様である。

更に Al 側の試料に就て次の一、二の實驗を行つた。

3. 熱分析 其2 Cr 0~1.2% を含有する合金 No. 24 ~29 の 6 種に就て、上記同様熔融の後冷却を行ひ、示差法に依り標準體として Al-Si (Si 12%) 合金を用ひ第1圖に示す結果を得た。



之に依れば、Cr 1.2% 迄は冷却曲線上に現はれる停止點は總て 660°C で、純アルミニウムの凝固點と同温である。又此等の試験から 660°C 以上に於ける液相線を現は

す點を見出し得なかつたので、之を知る爲に次の實驗を行つた。

4. 熔融試験に依る液相線の決定 Cr 約 2.2% を含有する合金 1,500g を熔融し、924°C に 30 分間保持したる後豫め同温度に加熱せられた耐火粘土製小杯にて熔融體より試料を採取し、冷金型に注ぎ急速に凝固せしめて化學分析試料となす。合金が次第に其温度降下し最後に殆ど凝固するに至る迄の諸温度に於て順次上記の様に試料を取り、此等を分析して第3表に示す結果を得た。

第3表 各温度に於ける熔融部分の Cr 含有量

温度 °C	Cr 含有量 %	温度 °C	Cr 含有量 %	温度 °C	Cr 含有量 %
924	2.20	781	2.21	690	0.74
897	2.18	758	2.14	666	0.55
855	2.17	742	1.60	660	0.49
810	2.24	720	1.21		

本結果と第2表に示した屈曲點とより第4圖に示す液相線を得た。

5. Cr の Al に對する固溶限度の決定 Cr が Al に固溶體として含有せらるゝ限度を決定する爲に、Cr の含有量を異にする試験片を種々の温度から急冷したものに就て、電氣抵抗及硬度を測定したが、此點に就て明な解答を得られなかつたので、下記の如く顯微鏡試験を行つた。即ち Cr 0~1.5% を含有する 8 種の合金の厚さ 1mm の板に壓延せられたもの(1)を、470, 515, 565 及 640°C

1) 詳細後記

の諸温度に各 85 時間保持したる後投水急冷して、其顯微

第 4 表 Cr 含有量と組織

Cr 含有量%	組織
0	固溶體
0.10	〃
0.28	〃
0.48	〃
0.67	〃
0.86	固溶體 + 化合物結晶
1.07	
1.50	

鏡組織を検した。其結果成分と組織との關係は第 4 表に示す様であつて、此關係は上記の温度を通じて不變である事を確めた。

此結果に依ると各温度を通じて Cr 0.67% 迄は固溶體

で 0.86% 以上となれば化合物の結晶が現はれる。

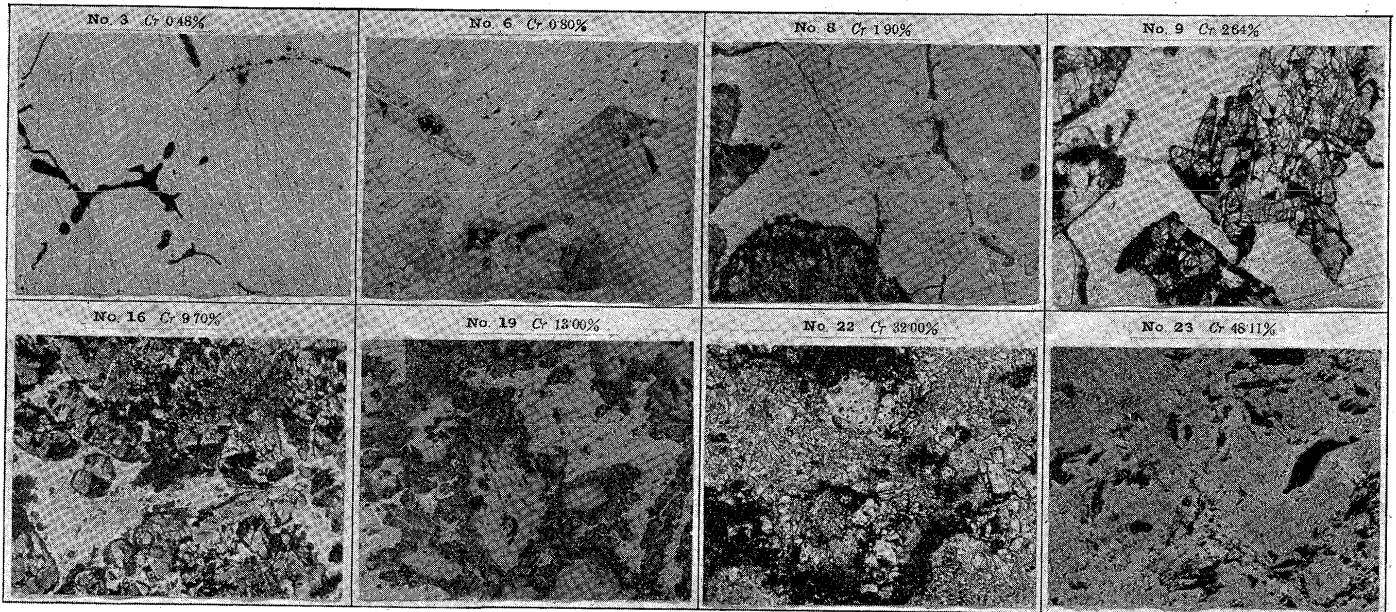
即ち Cr の固溶限度は 0.67~0.86% の間に在り、而も温度 640~470°C の間に於て不變である事が判つた。

6. 化合物其 1 の組成 Cr 0.67~0.86% の間で折出す

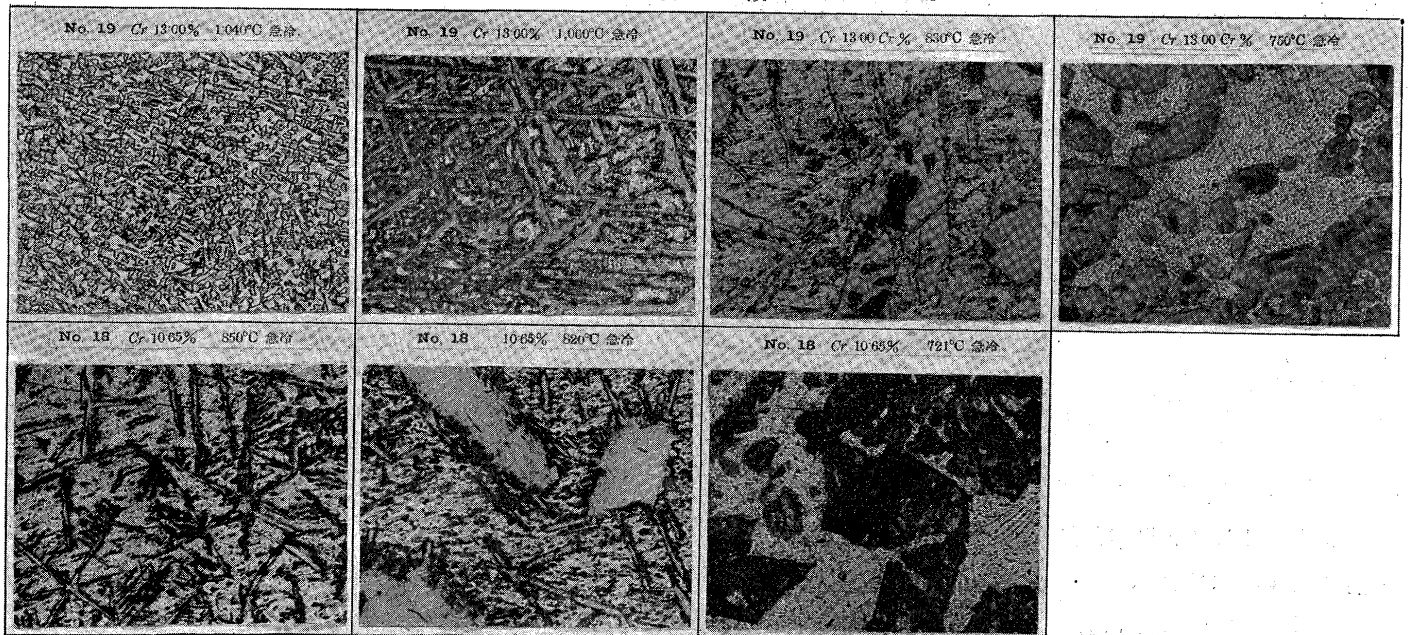
る化合物の組成を知る爲に、Cr 約 2% を含有する合金を熔融し、坩堝のまゝ靜に冷却すれば、其底に硬質で脆い化合物の層が出来る。之を上層の軟質部分より撰別し、破碎して結晶粒の大なるもののみを集め、更に之を粉碎した後 5% 苛性曹達溶液で處理すれば、残留せる Al-Cr 固溶體は溶解し去られて純化合物のみが残る。此物に就て Cr の定量を行へる結果 Cr 32.96% なるを知つた。之より化合物の組成が  $Al_4Cr$  (Cr=32.6) に相當する事が判明した。

7. 顯微鏡試験 Cr 0~48.11% を含有する合金に就て顯微鏡試験を行つた。試験片は熱分析に使用したものから取つたが、坩堝内にて凝固した合金塊で化合物結晶を多く

第 2 圖 顯微鏡組織 ×100 ×0.65



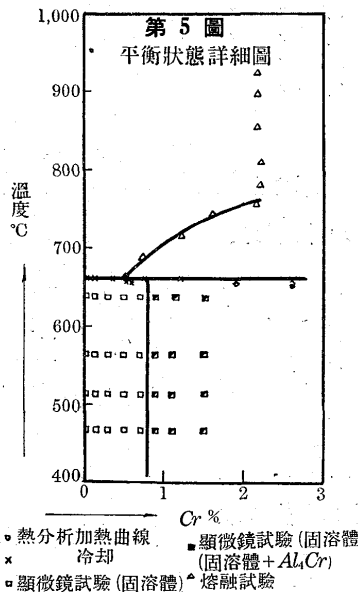
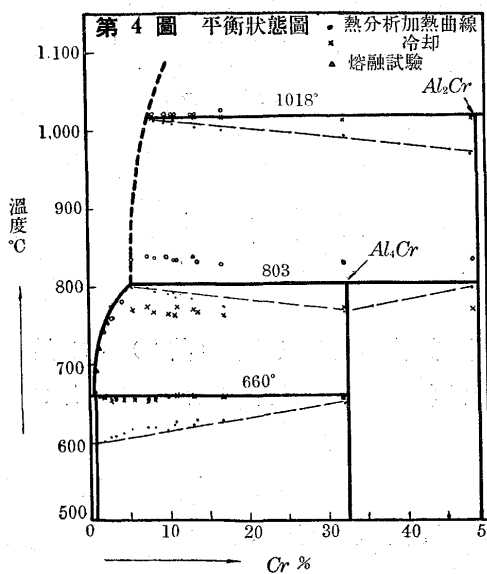
第 3 圖 顯微鏡組織 ×200 ×0.65



含むものにありては其上下の間に組織の不同著しいものがある爲に、合金塊を縦に2等分し、其断面に就て代表的と思はれる部分の組織を比較した。猶此等は總て600°Cより爐内徐冷せるものと急冷せるものに就て夫々試験したが、兩者の結果には大差が認められなかつた。Crの含有量に従ひ主なるもの8種の組織を示せば第2圖の様である。

猶Cr含有量高き合金の高温度に於ける状態を知る爲に、次の様に一部熔融せる状態より急冷して組織を検した。Cr 13.0%合金を1,100°Cより爐内徐冷、1,040, 1,000, 830及750°Cに各1時間保持した後、夫々氷水中に投入急冷、又Cr 10.65%合金を1,100°Cより爐内徐冷850, 820及720°Cにて同様夫々急冷した。之等の組織は第3圖の様である。猶此等の諸組織に就ては第8項に於て詳述する事とする。

8. 平衡状態圖 以上の試験結果を綜合して第4圖に示す状態圖を得た。



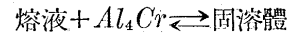
即ち各成分のもの、現はす第1、第2及第3停止點を夫々連ぬる線は、各々の加熱及冷却曲線上の同點の平均温度によつて得た。第1停止點を連ぬる直線1,018°CのAl側に近い端即ち第1包晶點はCr 7.25~8.09%の間にあり、之を7.5%とした。第2停止點(803°C)に於ける第2包晶點はCr 4.11~5.39%の間に在り、冷却線上停止點に於ける停止時間の關係並に熔融試験に依りて決定せられた化合物 $Al_4Cr$ に對する液相線等から、之を5.0%とした。此直線に就ては第2停止點に對する各試料の加熱及冷却兩曲線上の温度の差が何れも甚だ大であり、且つ又後

述せんとする顯微鏡組織に就ても此點に關して多少不審な點が存する様である。

次に第3停止點を結ぶ直線は660°Cとし、Cr 0.49%迄のもの、現はす屈曲點を結ぶものと同一直線に連なる。

Cr 約2%迄の合金に就ては第5圖に擴大して其状態を示す。

即ちCr 0.49%を含むもの、660°Cに於ける變移は一種の包晶反應にして、



の作用に依るものである。而て固溶成分のもの、液、固兩相線が極めて相接近せる爲各々の屈曲點に就て之が判別困難なものと考えられる。

第3停止點を連ぬる直線他端はCr 32.00%を含有する試料の極めて短い停止時間及803°Cに於ける停止時間の最大並に顯微鏡組織(第2圖 No. 22)の示す凡そ其全部が單一なる化合物よりなる事から、化合物 $Al_4Cr$ の成分に相當するものと考へられる。更にCr含有量増して

49.1%に於て第2の化合物が現はれる、此點は1,018及803°Cに於ける冷却曲線上の停止時間及顯微鏡組織より $Al_2Cr$ なる成分を有するものと想像される。

顯微鏡寫眞第2圖は上述範圍内に於ける主なる組織を示す。化合物 $Al_4Cr$ は硬度高く、而も脆くして、研磨に際して容易に壊れ落ち、又細研磨に於ては浮彫となりて周圍と凸凹を生じ易い。固溶體と共存せるものを苛性曹達溶液にて腐蝕すれば、化合物は灰色乃至黑色を呈す。結晶は時に依り六方晶系の正しき形を現す。第2の化合物 $Al_2Cr$ は $Al_4Cr$ より更に脆く、研磨甚だ

困難であつて其組織に關しては明でない。

次に高温度より急冷せる、Cr含有量13.00及10.65%の兩試料の組織に就て見るに、1,018°C以上の温度より急冷せるものは第3圖1に示す様に、X結晶と熔體より成りし組織を示し、1,018~803°C間の温度1,000°又は850°Cより急冷せるものは、夫々同圖2及5の様な針狀結晶 $Al_2Cr$ と熔體なりし部分を示す。次に803~660°C間の温度750°又は720°Cより急冷せるものは、同圖4及7の様に塊狀乃至多角形結晶 $Al_4Cr$ と熔體なりし部分を示す。

然るに 830° 又は 820°C より急冷せるものは同圖 3 及 6 の様に針状及多角形の兩種結晶よりなり、而も前者は後者に恰も併呑せられんとする様な様子が見える。803°C の停止點が加熱及冷却曲線に於て著しい差を有する事と關係がある様に考へられる。此等の點に就て更に研究が望ましい。

## II Al-Cr 合金壓延板の機械的性質及組織

1. 試料 原料として Al 及 Cr の純度を異にせる各 2 種を用ひ、第 5 表に示す組成を有する 17 種の各厚さ 20 mm の鑄塊 (2 kg) を造り、之を壓延して厚さ 5 及 1 mm 板となし、之より所要の試験片を採取した。

第 5 表 試料の組成

試料 No.	A 組成 %					B 組成 %				
	Cr	Fe	Si	Cu	Al	Cr	Fe	Si	Cu	Al
1.	—	0.35	0.10	0.045	殘	—	0.17	0.06	痕跡	殘
2.	0.11	0.33	0.10	0.043	〃	0.10	0.15	0.07	〃	〃
3.	0.32	0.35	0.09	0.043	〃	0.28	0.13	0.05	〃	〃
4.	0.54	0.33	0.08	0.044	〃	0.48	0.15	0.07	〃	〃
5.	0.72	0.33	0.08	0.045	〃	0.67	0.13	0.07	〃	〃
6.	1.01	0.33	0.09	0.045	〃	0.86	0.14	0.06	〃	〃
7.	1.16	0.35	0.10	0.044	〃	1.07	0.13	0.07	〃	〃
8.	1.45	0.35	0.09	0.043	〃	1.50	0.14	0.06	〃	〃
9.	1.61	0.36	0.10	0.044	〃					

2. 機械的性質と其熱處理に依る變化 (其 1) 厚さ 1 mm 板に就て壓延の儘及次の熱處理を施したるもの、抗張力、降伏點、伸及反覆屈曲回数を測定した。

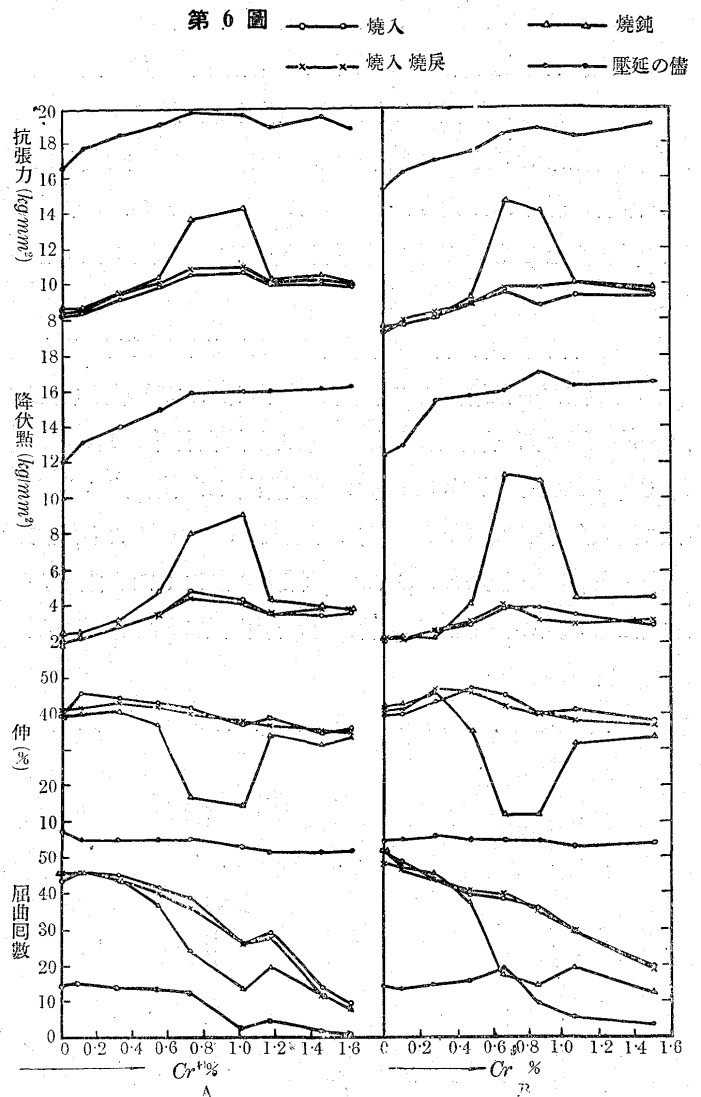
焼入—510°C に 3 時間加熱、水冷

焼戻—上記焼入後、150°C に 20 時間加熱、空冷

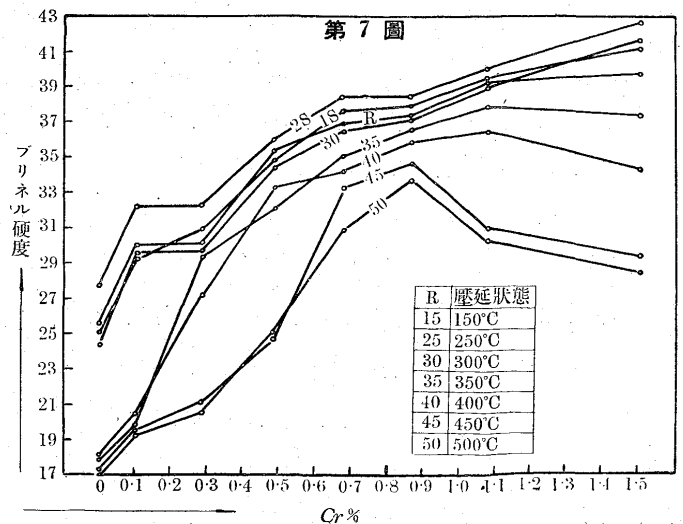
焼鈍—350°C に 5 時間加熱、爐冷

抗張試験片は板の壓延方向から日本標準規格第 5 號試験片を、屈曲試験片は横方向から幅 20 mm のものを夫々取つた。試験結果を第 6 圖に示す。

以上の結果に依れば、材料 A 及 B とともに大體に於て Cr の量と共に抗張力及降伏點は僅に増し、伸及屈曲性は減ずる。熱處理を施したものは總て壓延状態のものに比し、抗張力及降伏點共に低い。又焼鈍せるものは Cr 0.72~1.01% (A), 0.67~0.86% (B) に於て抗張力及降伏點は急に増し伸は減じて夫々最高最低を示す。斯く Cr 0.67~1.01% を含むものは他の成分のものに比し高い事に因るものと思はれる。其他材料 A 及 B の間に以上の性質に關して著しい差は認められぬが B の方抗張力、降伏點稍々低く、伸及屈曲回数稍々高い。

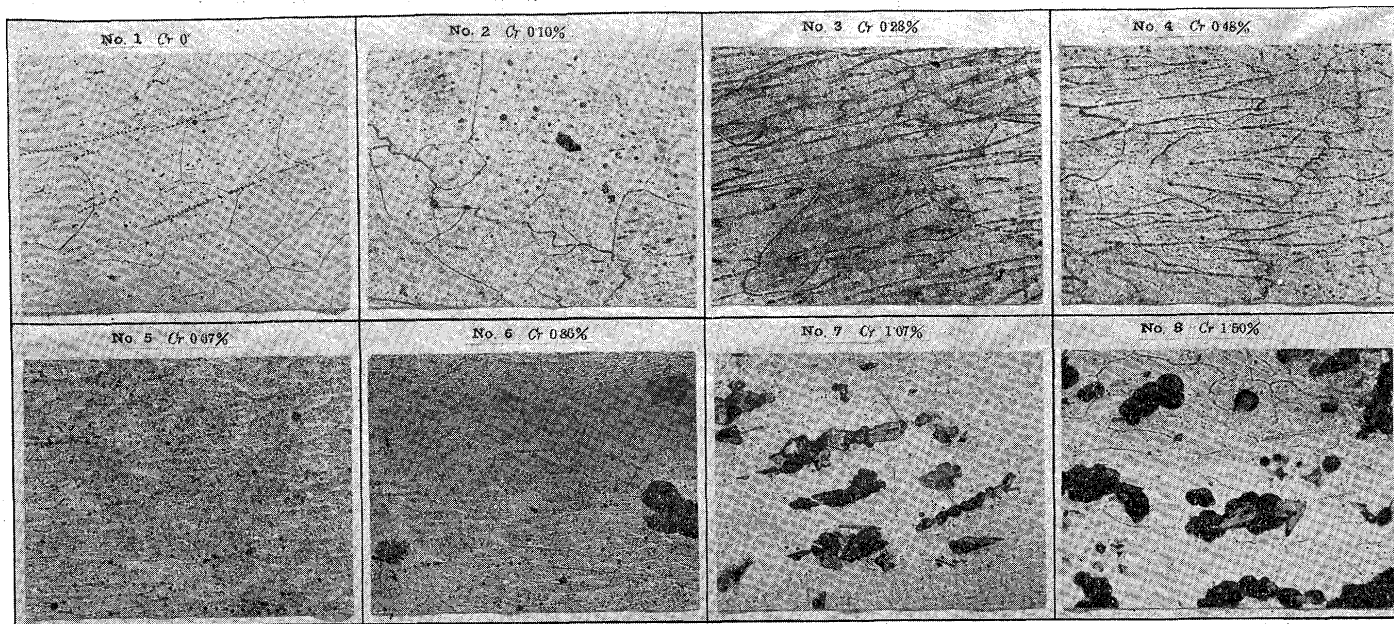


3. 機械的性質と其熱處理に依る變化 (其 2) 次に焼鈍に依る硬度の變化を検する爲に材料 B よりなる、厚さ 5 mm 壓延板の壓延状態のものを用ひ、150, 250, 300, 350, 400, 450 及 500°C の各温度に 5 時間加熱後投水して硬度を測つた結果は第 7 圖の様である。





第 8 圖 顯微鏡組織 試料 B×100×0.65



此結果に依ると 500 及 450°C に加熱したものは Cr 0.67 ~ 0.86% の合金が硬度の最高を示し又 400 及 350°C に加熱したのも同様の傾向を示す、此等は類似の現象を抗張的性質の變化に於て認め得る事前述せる所である。

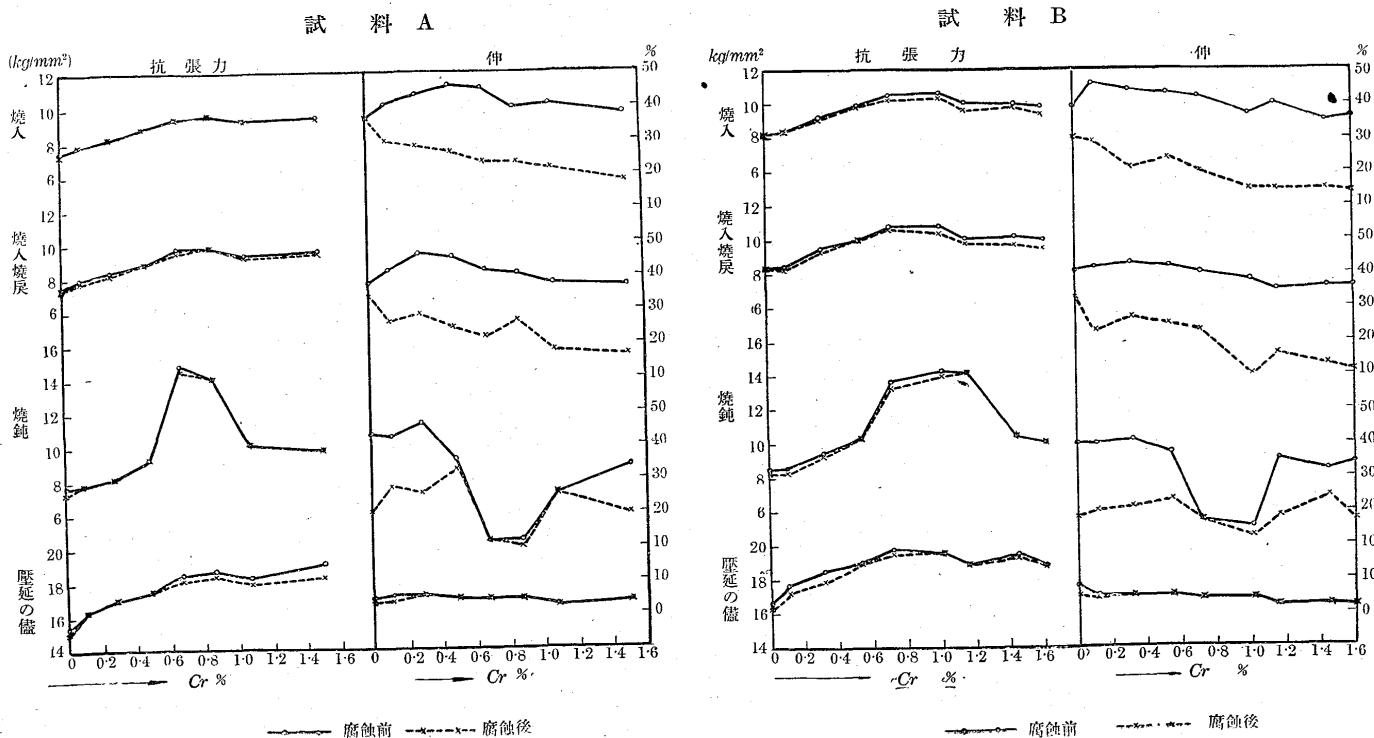
4. 顯微鏡組織 材料 B よりなる厚さ 5mm 板を 550°C に 15 時間焼鈍、爐内冷却せるものに就て、顯微鏡試験を行つた。第 8 圖は Cr 0~1.5% を含む B No. 1~8 の組織である。即ち化合物  $Al_4Cr$  の結晶は Cr 0.86% を含むものより現れ初め、Cr の量と共に次第に其量を増す。

Cr 0.67% 以下は總て單一な固溶體である。猶固溶體の結晶は Cr 0.1% を含むものに於て最大で、Cr の量と共に次第に其大きさを減じ、化合物の結晶を生じ初めてより再び多少大きさを増し、Cr 1.5% で稍大となる。

III. Al-Cr 合金壓延板の腐蝕試験

1. 試料 試料は前項機械試験に用いた A 及 B の壓延板(厚1mm)より取つた。
2. 試験片の熱處理と腐蝕試験 後に抗張試験を行ひ得

第 9 圖 腐蝕試験結果



る様、板の壓延方向から幅 40, 長さ 200mm の試験片を取り次の熱処理を施した。

焼入—510°C に 3 時間加熱水冷

焼戻—同上焼入後 150°C に 20 時間加熱空冷

焼鈍—350°C に 5 時間加熱爐冷

腐蝕試験は人造海水に依る乾濕交互法(1ヶ月)に依り、腐蝕前後の抗張力及伸を測つて其耐蝕性を知らんとする方法に據つた。試験結果は第9圖の様である。

以上の結果に依れば、抗張力に於ては腐蝕に因る減少は各組成及熱処理のものを通じて極めて僅少であるが、伸に於ては可なり著い減少を示すものがある。即焼入又は焼入焼戻せるものは、純アルミニウムに比し其減少一般に大である。焼鈍せるものでは、Cr 0.5~1.0% を含むものに於て其減少率は他の組成のものよりも著く少く、此點 B 材料に於て特に明である。壓延の儘のものは伸の減少率各組成のものを通じて甚だしい。

#### IV. 總 括

1. Cr 0~48.11% を含有する Al-Cr 合金に就て、500~1,100°C の溫度範圍内に於ける平衡状態を、熱分析、顯微鏡試験及熔融試験等に依りて研究した。其結果を大約すれば

(i) Cr の Al に對する固溶限度は 640°C に於て約 0.75% にして、溫度 470°C 迄降下するも此値は不變である。

(ii) 固溶體から析出する化合物は Cr 32.6% よりなる  $Al_2Cr$  に相當するもので、其生成溫度は 803°C である。

(iii) 第2の化合物  $Al_2Cr$  が Cr 49.1%, 1,018°C に於て生成す。

2. Al に Cr を 0~1.6% を添加せる合金の壓延板に就て種々の熱処理を施した後其機械的性質を檢した。其結果に依ると

(i) 板の抗張力及降伏點は Cr の量と共に稍上昇し伸及反覆屈曲回數は之と共に降下す。

(ii) Cr 約 0.7~0.8% を含むものは約 350°C の焼鈍に依つて Cr の含量之より大なるもの及小なるものに比し遙に高い強度を示す。之は此成分のもの、再結晶溫度が他のものに比して高い事に因るものである事を知つた。

3. 前項機械的性質試験に用ひたと同じ壓延板に種々の熱処理を施したる後、人造海水中にて乾濕交互腐蝕試験を行つた。其結果に依ると

(i) Cr を含有するものは腐蝕に依り一般に抗張力は餘り低下せぬが、伸が減少する。壓延状態のものは兩者とも減少極めて僅少である。

(ii) Cr 約 0.7% を含有するもの、焼鈍されたものは伸に於ても減少少く、純アルミニウムの焼鈍されたものに優る。

終りに臨み御懇篤なる御指導を賜つた當社研究部長理學博士松田孜氏に深甚なる謝意を表す。