

Cu-13.5%Al-3.0%Ni 防振合金鋳物の 鋳造組織におよぼす添加元素の影響*

Effect of Additional Elements on the Cast Structure
in a Cu-13.5%Al-3.0%Ni High Damping Cast Alloy

松本 弘 司¹⁾ 入 沢 毅²⁾
Hiroshi MATSUMOTO Tsuyoshi IRISAWA

The effect of addition of Ti, Co, V, B, Zr, W, or Ca-Si to a Cu-13.5% Al-3.0%Ni ternary alloy has been investigated by means of optical microscope, X-ray diffractometer, EPMA and micro-hardness tester. Parameters affecting the microstructure were changed and the following conclusion were obtained.

- (1) Addition of nucleats such as Ti, V, Co, B, Zr, W, or Ca-Si was examined and the formation of equi-axed grains was observed in samples with Ti, V, Co, B, Zr and Ca-Si.
- (2) Martensite phase was obtained in the ternary alloy and all quaternary alloy added with Ti, Co, V, B, W or Zr, respectively. It was shown that the critical cooling velocity for the formation of martensite on cooling from the beta-field was about 50°C/sec in the case of the ternary alloy and of the quaternary alloy with 1.0%Ti.
- (3) When a small piece of ternary alloy was reheated up to 950°C, the proeutectoid γ_2 -phase which precipitated from the beta-phase on cooling after solidification, dissolved rather quickly. Complete dissolution was confirmed metallographically to occur within 2 min at 950°C.
- (4) Hardness values of 260 and 400 VHN were obtained in specimens of Cu-13.5%Al-3.0%Ni ternary alloy with martensite and ($\alpha + \gamma_2$) pearlite structure, respectively.

1. 諸 言

一般に、金属材料は強靱性、耐疲労性および耐摩耗性に優れた特性を有することから産業機械、輸送機械あるいは構造物を構成する材料として広く利用されている。ところが、その反面弾性係数が高いため木材やプラスチックなどに比して減衰能が低く、振動や音を発生しやすい欠点を有している。この振動や騒音は近年工場あるいは輸送機械などにおいて公害問題として取り上げられ、その対策として高減衰能、高強度を有する防振合金（例えば、ソノストーン、インクラミュート、サイレントロイ、NIVCO-10など）が開発され注目されている。またこれらの防振合金のうちいくつかの合金は防振効果と形状記憶効果をも有することが見出され、この形状記憶効果を利用したいくつかの応用開発（例えば、油圧パイプ

*昭和56年2月2日 原稿受理

1), 2) 大阪産業大学工学部交通機械工学科

の継手, 自動車用ファンクラッチ, サーボ駆動ユニットへの応用など) が行なわれつつある。防振合金の中でもCu-Al-Ni合金は極めて優れた防振効果および形状記憶効果をもたらせており興味ある合金の一つとして挙げることができる。

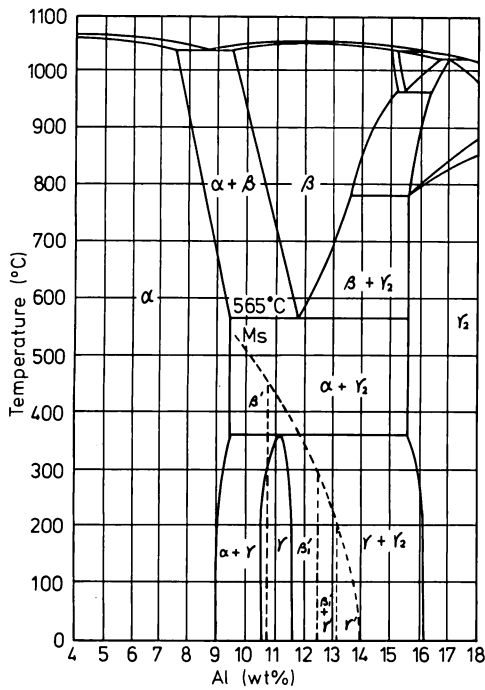


Fig.1 Equilibrium phase diagram for the Copper-rich Portion of the system Cu-Al. (1) (2) (3) (4)

このCu-Al-Ni合金は Fig.1 のCu-Al系2元平衡状態図によって便宜的に示すように熱弾性型マルテンサイト変態を生じ母相 β_1 と γ' マルテンサイト相の間には可逆的な変態がおこる。形状記憶効果は γ' 相内に生じる内部双晶境界と γ' 相から β_1 相への逆変態によって生じるといわれている。またマルテンサイト内で γ' 相内の双晶境界および γ' 相と β_1 相との界面においてきわめて大きな内部摩擦を生じ、高い減衰能がえられる。このようにCu-Al-Ni合金は、工業的に大きな興味をもたれていることは言うまでもないが、両効果の原因はともに上述の双晶境界の働き易さに関連しており、この点、学問的にも興味をもたれている。

Cu-Al-Ai合金に関してのこれまでの研究では比較的単結晶を作製しやすいことから、単結晶を用いた内部摩擦測定、形状記憶効果の機構などについての結晶学的な解明に関するものがほとんどのようで、第4元素の影響、熱処理の影響などその実用化のための研究はまだ少ないようである。(5) (6)

筆者らは前報で報告したようにCu-14%Al-3.0%Ni-X (X:Ti, Cr, Mo, Co, V) 4元合金のマクロ組織観察を行ない、Cr, Mo, CoおよびVの添加が微細

な等軸晶を生成し、しかも減衰能がCu-Al-Ni3元合金のように逆変態点以上の温で激減せず、低下が緩慢であることなど防振材料として有望であることを明らかにしてきた。(7)

そこで、本研究では種々の添加元素による等軸晶の生成条件ならびに凝固後種々の冷却条件で冷却中に形成されたミクロ組織を光学顕微鏡観察、硬さ試験、X線ディフラクトメーターおよびEPMAなどの方法を用いて調べ、本合金を工業材料として使用するための微細等軸晶の生成、固体内での冷却条件ならびに熱処理条件を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2-1. 試料の溶製

電解銅と電解ニッケルから、アーク炉を用いてCu-50%Ni母合金を溶製した。組成を均一にするために、母合金を1350°Cに加熱したシリコニット炉内の100mmφの黒鉛管中で再溶解したのち、電解銅と電解アルミニウムを加えて全量3000grのCu-13.5%Al-3.0%Ni合金の組成に調整し20mmφの金型中へ鋳込んだ。第4元素の添加は1350°Cに加熱したシリコニット炉内の黒鉛製ルツボ中で調整した1300grのCu-13.5%Al-3.0%Ni合金を再溶解し溶湯の中に粉末状のTi(0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%および2.5%), Co(0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.2%, 1.5%, 2.0%および2.5%), V(0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%および2.5%), Ca-Si(0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%および2.5%), Zr(0.3

%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%および2.5%), W (0.3%, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%および2.5%), B (0.3%, 0.5%, 1.0%および1.5%)をそれぞれ加え, 30mm ϕ ×80mmの金型中へ鑄込んでマクロ組織観察用試料とした。またCu-13.5%Al-3.0%Ni合金およびCu-13.5%Al-3.0%Ni合金に1.0%のTiを添加した試料については溶解後, それぞれ冷却条件が異なる金属製または黒鉛製鑄型中へ鑄込み, 冷却速度をそれぞれ変化させた。とくに本実験では凝固後の固体中の冷却速度を正確に求めるために, 熱接点を露出させた熱電対を用いて温度変化を測定した。マクロおよびミクロ組織観察に用いた腐食液は塩化第二鉄の塩酸溶液(塩化第二鉄5, 塩酸10, 水100)である。

2-2. 熱 処 理

まずCu-13.5%Al-3.0%Ni合金とこれに1.0%Tiを添加した合金溶湯の凝固後, 冷却過程で800から700°Cまでの冷却速度をCu-13.5%Al-3.0%Ni合金では, 3°C/sec, 11°C/sec, 38°C/secおよび83°C/secとし, また1.0%Tiを添加した合金では, 2°C/sec, 15°C/sec, 42°C/secおよび80°C/secとして冷却させ, ミクロ組織を光学顕微鏡を用いて観察した。つぎにこのうちCu-13.5%Al-3.0%Ni合金の3°C/sec, およびこれに1.0%Tiを添加した合金の2°C/secで冷却させたときの初析 γ_2 相が析出した試料については β 領域に再加熱したときの初析 γ_2 の溶け込みを調べるために, 1×2×5mmの小片を大気中で950°Cに保持した炉中へ入れ, それぞれ1, 2, 3および4min保持したのち, 水焼入れし組織観察した。さらにCu-13.5%Al-3.0%Ni およびCu-13.5%Al-3.0%Ni-1.2%Co合金についてはそれぞれ950°Cの β 領域に再加熱し, 1/2, 1, 2, 4 および10hr保持したさいの結晶の成長過程を調べた。

2-3. 硬 さ, X線回折およびEPMA測定

凝固後それぞれ固体内で冷却速度が異なる試片について, 微小硬度計を用いて, 荷重500gr, 負荷時間20secの測定条件で硬さを測定し, 組織との関係について検討した。Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金に1.0%Tiを添加した試片は島津製作所製ARL-SM型X線マイクロアナライザー(EPMA)によりTi, AlおよびCuなどの元素の線分析ならびにX線像の観察を行なった。そのときの加速電圧は25kv, 試料電流は0.34Aである。またX線ディフラクトメーターを用いてCu-13.5%Al-3.0%Ni合金とCu-13.5%Al-3.0%Ni-1.0%Ti合金の比較を行なった。対陰性にはCuを用い, 管電圧30kv, 管電流15mAとした。測定時のゴニオメーターの走査速度および記録計の送り速度はそれぞれ1°/min, 10mm/minとした。

3. 実験結果および考察

3-1. 鑄造試料の組織観察

Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金にTi, Co, V, Cu-Si, W, ZrおよびBをそれぞれ添加したときのマクロ組織をPhoto.1に示す。Zr, Wを除くTi, Co, V, Cu-Si, およびBをそれぞれ1.0%添加することによって等軸晶が現われ, 結晶が微細化する傾向がある。

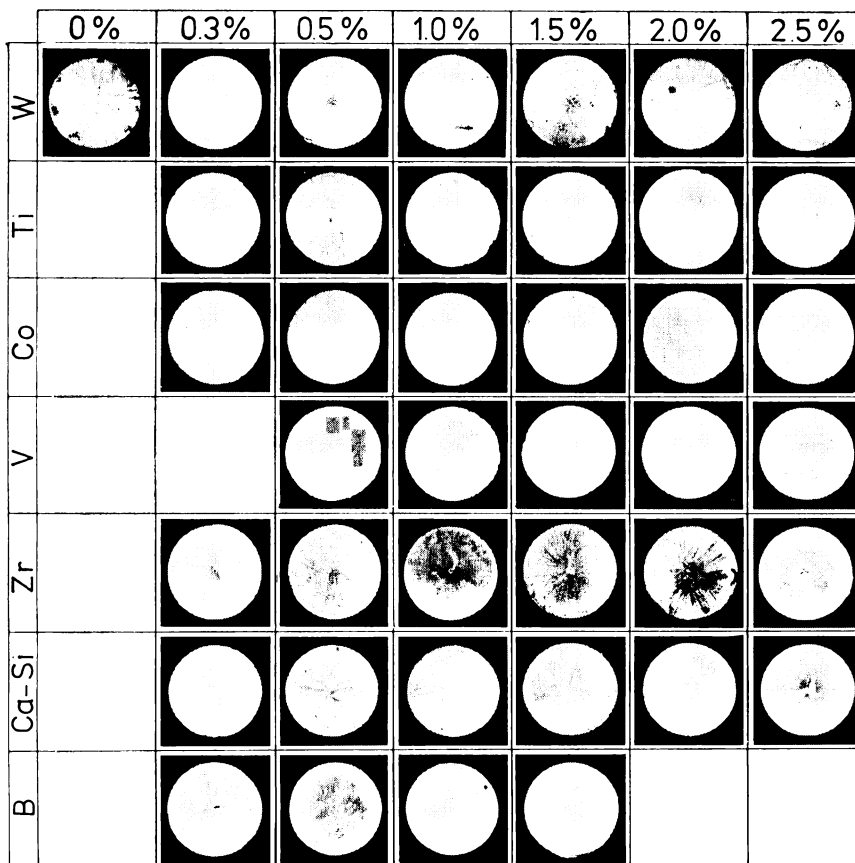


Photo. 1 Photographs showing the cast structures of a Cu-13.5%Al-3%Ni alloy added with various amount of Ti, Co and V.

Cu-14.0%Al-3.0%Ni, Cu-13.5%Al-3.0%Ni, Cu-13.5%Al-3.0%Ni-1.0%TiおよびCu-13.5%Al-3.0%Ni-1.2%Co合金を種々の冷却条件で凝固させたときの凝固時間を求め、凝固時間に対して結晶粒の大きさをプロットすると Fig.2 のようになる。柱状晶域での凝固時間と結晶粒の大きさの間にはTiおよびCo添加に関係なく反比例の関係にある。

次に、Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金を種々の冷却条件で凝固させたときの組織を調べた。

Photo. 2 はCu-13.5%Al-3.0%Niの代表的な铸造組織を示す。ここでの冷却速度は初析 γ_2 相が析出する800~700°Cまでの温度勾配から求めたものである。Photo. 2において初析 γ_2 相とマルテンサイトとの間には何らかの関係があって、初析 γ_2 相が析出しはじるとマルテンサイトは生成されにくくなり共析($\alpha+\gamma_2$)組織(以下これをパーライト組織と呼

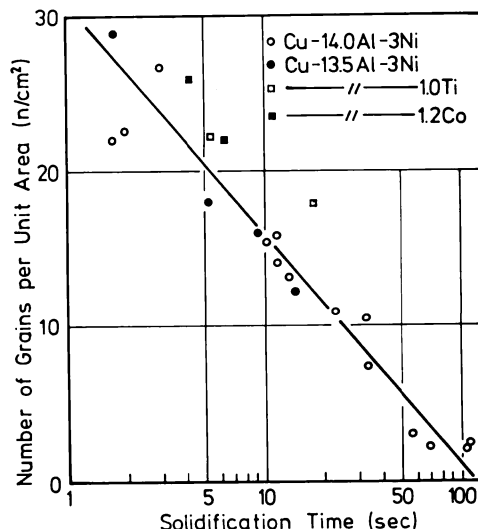


Fig.2 Relationship between number of grains per unit area and solidification time of Cu-Al-Ni alloys.

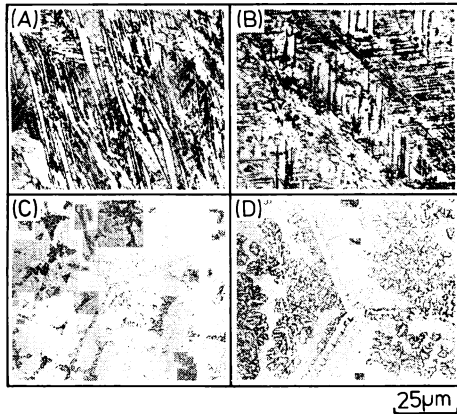


Photo.2 Microphotographs of a Cu-13.5% Al-3.0%Ni alloy cooled at various cooling rate.
(A:83°C/sec, B:38°C/sec, C:11°C/sec, D:3°C/sec)

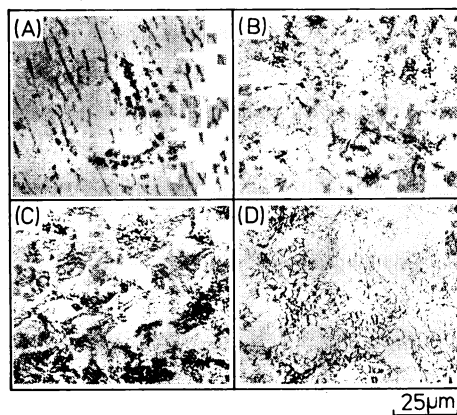


Photo.3 Microphotographs of a Cu-13.5% Al-3.0%Ni alloy added with 1.0% Ti cooled at various cooling rates.
(A:80°C/sec, B:42°C/sec, C:15°C/sec, D:2°C/sec)

次にデンドライト状に析出する初析 γ_2 相のデンドライトの幹間隔, d を測定し, $800\sim 700^\circ\text{C}$ での冷却速度, V に対してプロットすると Fig.3 のようになる。 d と V の両者の間には関数関係にあり, d は冷却速度 V の平方根に反比例することが知られ, 次の式が成立する。

$$d = 0.063/\sqrt{V}$$

ここで d および V はそれぞれ mm , $^\circ\text{C}/\text{sec}$ を単位とする。

ぶ) が現われる。このようなことから, 冷却速度をあえて初析 γ_2 相が析出する温度領域から求めた。Photo.2 から明らかなように, 冷却速度が $83^\circ\text{C}/\text{sec}$ では全面マルテンサイトの組織が観察された。これよりさらに冷却速度が小さくなると, 初析 γ_2 相がわずかに現われ, $38^\circ\text{C}/\text{sec}$ で初析 γ_2 相とマルテンサイトの混合組織となる。冷却速度が $11^\circ\text{C}/\text{sec}$ になると, 初析 γ_2 とパーライト組織となる。冷却速度が $3^\circ\text{C}/\text{sec}$ まで小さくなると, 初析 γ_2 相は大きくなる。Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金の場合のマルテンサイト生成のための臨界冷却速度は約 $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ であることが知られる。Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金に 1.0%Ti を添加した場合も Photo.3 に示すようにほぼ $50^\circ\text{C}/\text{sec}$ の臨界冷却速度がえられた。また 1.0%Ti を添加すると, Cu-Al-Ni合金ではみられないセル状組織が観察された。

以上の組織観察の結果から, Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金およびこれに 1.0%Ti を添加した合金におけるマルテンサイトの生成はかなり緩慢な冷却速度でも得られることが明らかとなった。このマルテンサイト組織は凝固後の冷却過程で初析 γ_2 相が析出するような場合には共析点の温度で $\beta \rightarrow \gamma'$ 変態をとらずに $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$ の共析組織が形成されやすいようである。

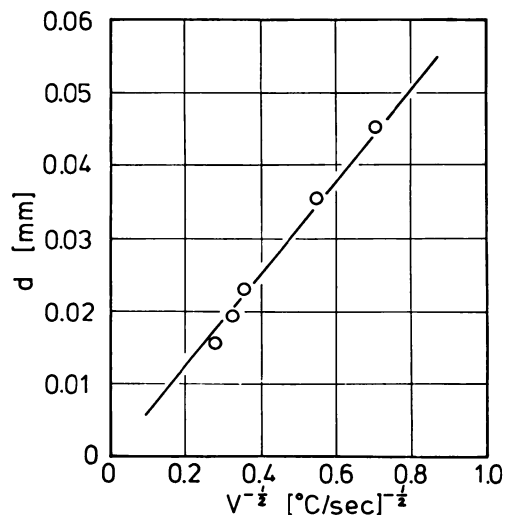


Fig.3 Relationship between dendrite arm spacing, d and cooling rate, V in a Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy.

3-2. 鑄造試料の硬さ測定

Cu-13.5%Al-3.0%Ni 合金の800~700°Cの区間の冷却速度に対して硬さをプロットすると Fig. 4 の

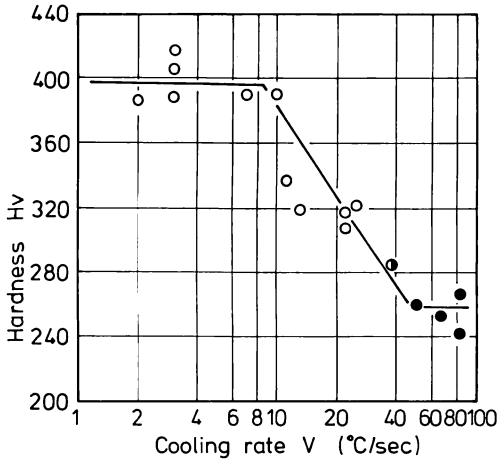


Fig. 4 Relationship between microhardness and cooling rate of a Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy. (○: proeutectoid γ_2 + pearite, ◐: proeutectoid γ_2 + martensite, ●: martensite)

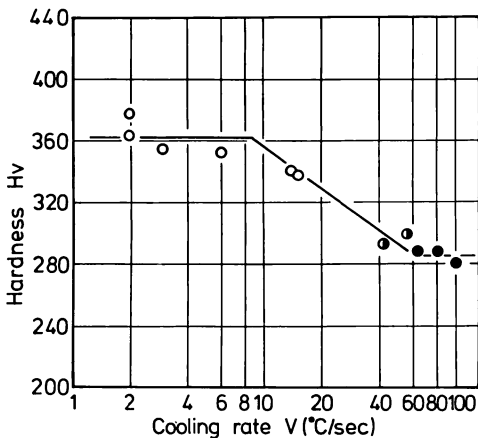


Fig. 5 Relationship between microhardness and cooling rate of a Cu-13.5%Al-3.0%Ni-1.0%Ti alloy. (○: proeutectoid γ_2 + pearite, ◐: proeutectoid γ_2 + martensite, ●: martensite)

ようになる。Fig. 4 から明らかなように、冷却速度が2°C/sec から 10°C/secの間の初析 γ_2 とパーライト組織において硬さはほぼ一定で、VHN400となる。これより冷却速度が大きくなるにつれて硬さは直線的に低下し、マルテンサイト組織がえられる50°C/secでVHN260に達して再び一定となる。ここで10°C/secから50°C/secの領域での著しい硬さの変化は初析 γ_2 相の体積率の変化に相当するものと考えられる。この硬さの結果は Photo. 2 で示した組織観察の結果とよく対応しているのがわかる。また、Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金に1.0%Tiを添加した場合も Fig. 5 に示すように、冷却速度2°C/secから10°C/secにおいて硬さはほぼVHN360で一定で、これより冷却速度が大きくなるにつれて硬さは直線的に低下し50°C/secでVHN290に達して再び一定となる。この結果は Photo. 3 で示した組織観察の結果とよく対応している。Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金に1.0%Tiを添加した合金の硬さは、Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金に比してマルテンサイト相においてVHN40低くなり、 γ_2 相では逆にVHN30高くなっている。これは Photo. 3 で観察されたセル状組織の影響によるものと考えられる。

3-3. 熱処理試料のX線ディフラクトメーターおよびEPMAによる測定

Cu-13.5%Al-3.0%Ni合金およびこれに1.0%Tiを添加した合金の代表的な組織を比較するためにX線ディフラクトメーター法による回折を行なった。その結果を Fig. 6 に示す相の同定にさいしては Nakanishi⁽⁸⁾のデータを用いた。図中(A)はCu-13.5%Al-3.0%Ni合金を850°Cで30min保持した後再び550°Cで30min保持し、炉冷した。(B)は(A)と同じ試料を950°Cで60min保持後、水焼入れしたもの。(C)は(A)合金に1.0%Tiを添加した合金を950°Cで10

min保持後、水焼入れしたもの。(D)は(C)と同一試料を950°Cで60min保持後、再び700°Cで60min保持して炉冷したものである。炉冷した(A)と(D)においては α 相と γ_2 相の2相のみで、 β 領域から水焼入れした試料の(B)と(C)では γ' および β' マルテンサイトであることが知られる。しかし(C)および(D)のTi添加による別の相(以下X相と呼ぶ)はX線回折によって明確に確認することはできなかった。Ti添加によるセル状組織についてEPMAで分析した結果が Photo. 4と Fig. 7 である。用いた試料は950°

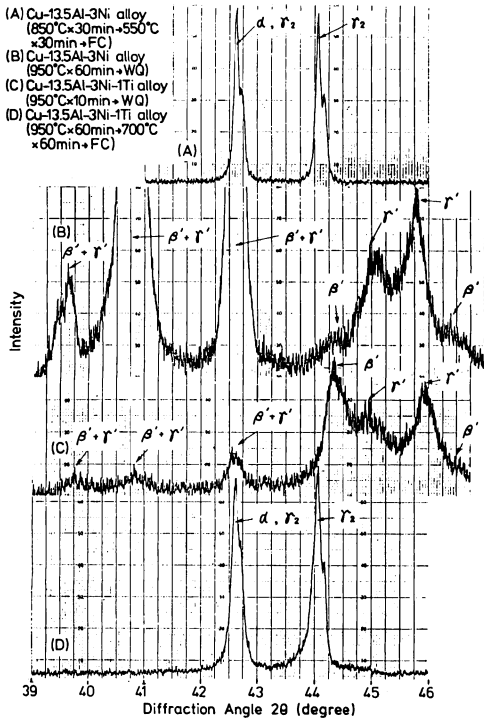


Fig. 6 X-ray diffraction of Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy and Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.0%Ti.

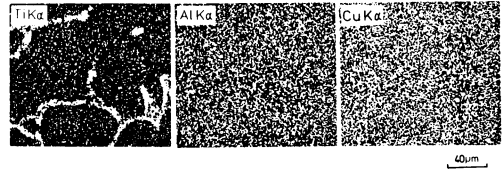


Photo. 4 Scanning X-ray images of Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.0%Ti held at 950°C for 10 min and then water-quenched.

Cで10min保持後、水焼入れしたものである。セル組織ではPhoto. 4およびFig. 7から知られるように、セル境界にTiの濃化がみられるが、AlおよびCuの濃度変化は認められない。Niについては図中に示していないが、AlおよびCu同様濃度の変化は認められなかった。光学顕微鏡およびEPMAでX相が確認されているにもかかわらずX線回折において認められなかったことについては現在のところ明らかではないが、Tiを含むX相の結晶構造がきわめて複雑なためか、あるいはX相の体積率が小さいために回折ピークが弱く確認できなかったかもしれない。ただ形状がセル状であることおよびPhoto. 4からも知られるようにβ領域に再加熱してもセルが

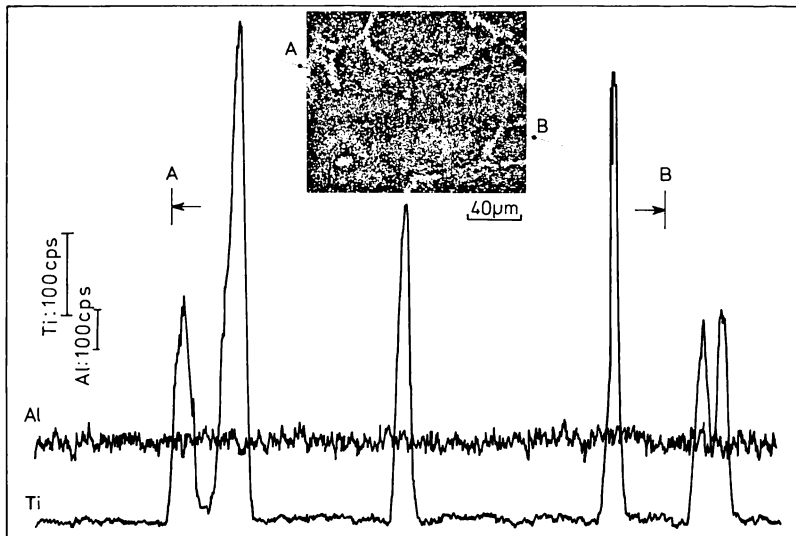


Fig. 7 Distribution profile of Ti and Al in a Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy held at 950°C for 10min and then water-quenched.

残留していることから、このセル組織は凝固のさいβ相の晶出後β相間でTiが濃化し形成されたものと考えられる。このことはβ領域から徐冷した初析 r_2 とパーライトを含む組織においてPhoto. 5に示すように、初析 r_2 相がX相から成長しているのが観察され、β領域ですでにX相が存在していたことを

物語っており、X相が初析 γ_2 相のnucleation siteとして作用するものと考えられる。

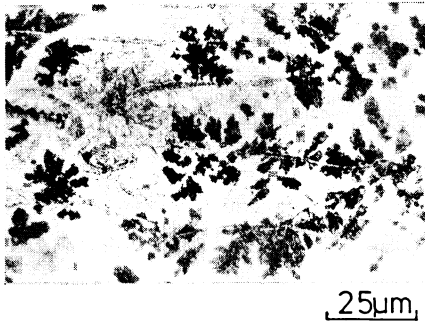


Photo. 5 Microphotographs of Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.0%Ti held at 950°C for 10min and then air-cooled to room temperature.

3-4. 初析 γ_2 相の加熱による再溶解

初析および共析 γ_2 相が析出すると防振記憶効果に必要な γ' 相の形成がさまたげられる。それで、いったん析出した初析 γ_2 相を β 領域に加熱し、保持したさいの γ_2 相の再溶解について調べた。その結果をPhoto. 5, 6および7に示す。試片は加熱にさいして速やかに平衡温度に到達できるように小片(1×2×5mm)とし、保持時間は950°Cの炉中へ入れたその直後から水焼入れするまでの間とした。組織観察から明らかなように、きわめて短時間で初析 γ_2 相が溶解することが知られ、ほぼ2minの保持時間で初析 γ_2 相が完全に消失する。いま、Cu中のAlの拡

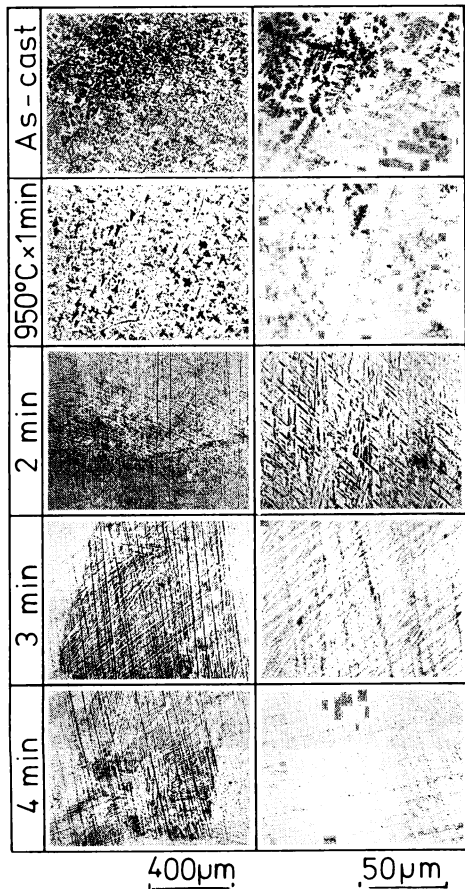


Photo. 6 Microphotographs showing the change of water quenched structure of a cast Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy as a holding time at 950°C.

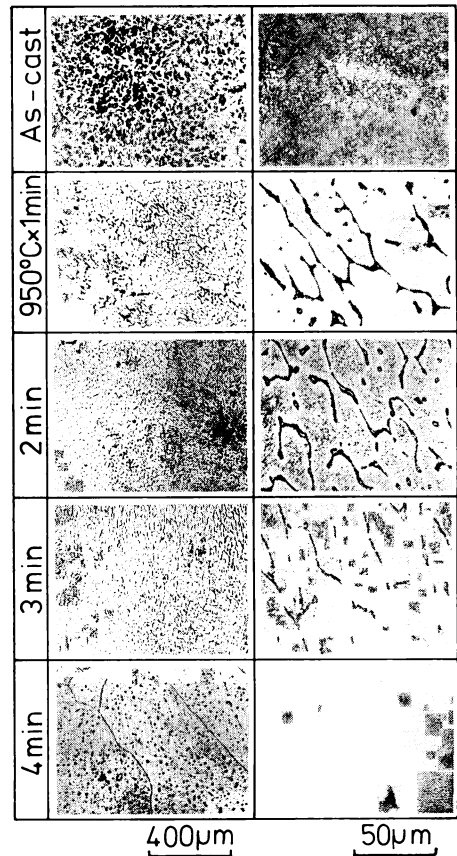


Photo. 7 Microphotographs showing the change of water quenched structure of a cast Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.0%Ti as a function of holding time at 950°C.

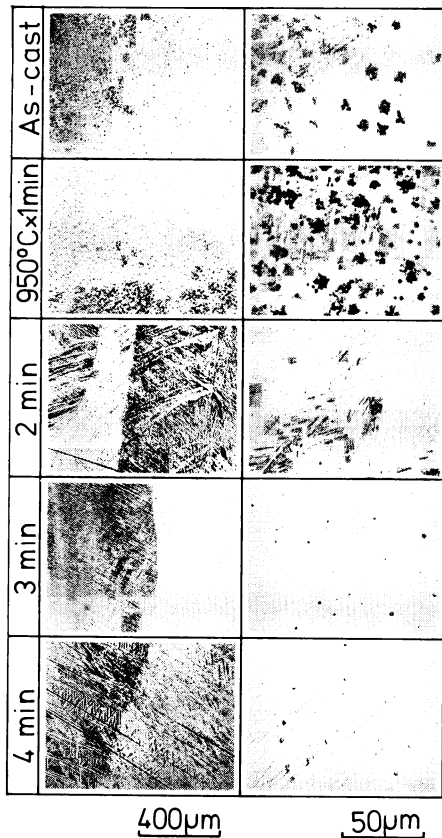


Photo. 8 Microphotographs showing the change of water quenched structure of a cast Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.0% Co as a function of holding time at 950°C.

散係数を 950°C において $D = 1 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$ とすると、拡散方程式の近似式 $\sqrt{x^2} = \sqrt{2D \cdot t}$ から 100 sec でほぼ Al が 6 mm 移動することになり、このことから初析 γ_2 の溶解が速いことがうかがえる。950°C の β 領域に加熱したさいの結晶粒の成長過程を Photo. 9 および 10 に示す。Photo. 9 および 10 から明らかなように結晶粒は 4 hr までの保持時間では変化はみられず、10hr になると結晶粒が生成し、粗大化するのが知られる。

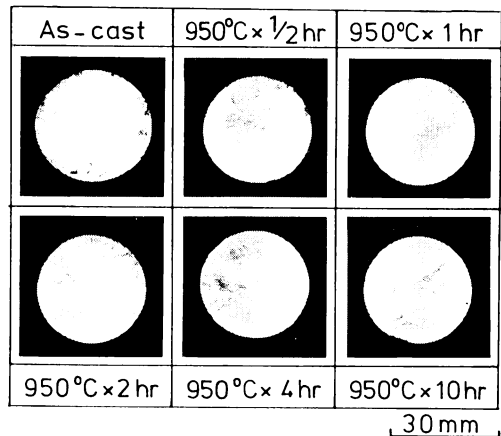
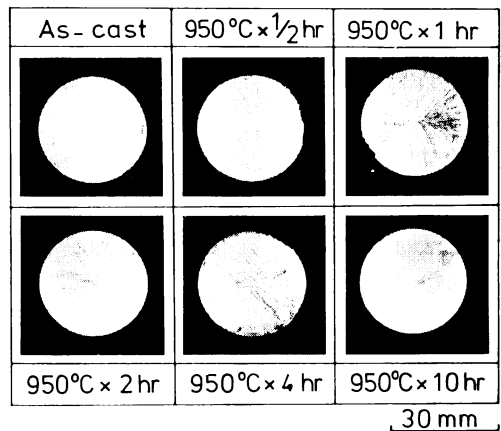


Photo. 9 Macrophotographs showing the change of structure of a Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy as a function of holding time at 950°C.



Cu-13.5Al-3Ni-1.2Co

Photo. 10 Macrophotographs showing the change of structure of a Cu-13.5%Al-3.0%Ni alloy added with 1.2%Co as a function of holding time at 950°C.

4. 結 言

Cu-13.5%Al-3.0%Ni 合金および Cu-13.5%Al-3.0%Ni-X (X:Ti, Co, V, Zr, W, Ca-Si および B) 合金鑄物のマクロ組織, 凝固後の固体中での冷却速度とミクロ組織, 熱処理による初析 γ_2 相の溶解および鑄造組織の硬さについて調べ次のような結果がえられた。

- (1) 等軸晶生成するための核作用として Ti, Co, V, Zr, W, Ca-Si および B を添加し, Ti, Co, V, Ca-Si および B において等軸晶が得られた。
- (2) Cu-13.5%Al-3.0%Ni 合金および 1.0%Ti, Co, V を添加した合金鑄物においてマルテンサイト組織が得られた。マルテンサイト生成のための臨界冷却速度は Cu-13.5%Al-3.0%Ni 合金およびこれに 1.0%Ti を添加した合金鑄物で約 50°C/sec である。
- (3) 初析 γ_2 とパーライトを含む徐冷合金鑄物の小片 (1 × 2 × 5 mm) を 950°C に再加熱したとき, 初析 γ_2 の溶解は 2min で完了する。次いでこれを 950°C より水焼入れするとマルテンサイトがえられた。
- (4) Cu-13.5%Al-3.0%Ni 合金における γ' および β' マルテンサイト組織および初析 γ_2 とパーライト組織でのヴィッカース微小硬さはそれぞれ VHN260 および VHN400 となる。

最後に, 本研究を遂行するにあたり, 一部大阪産業大学産業研究所 特別研究費の助成によってなされたことを付記し, 感謝の意を表します。

参 考 文 献

- (1) M. Hansen and K. Audekerk ; Constitution of Alloys.
McGraw Hill, New York (1958) 84
- (2) T. Gorecki, S. Krol and M. Tokarshi ; Trans. JIM 20 (1979) 24
- (3) P. R. Swann and H. Warlimont ; Acta. Met., 11 (1963) 511
- (4) 杉本孝一, 岡本平, 太田健一 ; 日本金属学会第85回大会 シンポジウム講演予稿, 昭和54年10月17日 P. 71
- (5) 杉本孝一, 唯木喬子 ; 日本学術振興会, 内部摩擦第133委員会 第79回研究会資料 昭和50年 6月27日
- (6) 杉本孝一 ; 自動車技術 ; 33 (1979) 1024
- (7) 松本弘司, 田中武雄, 入沢毅, 杉本隆史, 杉本孝一, 亀井清 ; 伸銅技術研究会誌, 17 (1978) 92
- (8) N. Nakanishi ; Bull. of Univ. of Osaka Prer. ser. A1 (1961) 109