研究報告

純アルミニウムの結晶組織の生成*

神尾 彰彦** 本間 梅夫*** 雄谷 重夫****

Formation of crystal structures in pure aluminum

(UDC 669. 75: 548. 23)

KAMIO Akihiko**, HONMA Umewo***, OYA Shigeo****

This is the first progressive report on the crystallization of metals and alloys from liquid and describes the formation of macrostructures in pure aluminum. The controlling variables on forming macrostructures have been determined on the basis of the distance-time curves of the waves of freezing start and end taken from various sets of cooling curves.

High purity, commercial purity and grain refined aluminum have particular types of macrostructures. Movement of the wave of freezing start is rather important than that of freezing end. The starting wave progresses parabolically at the early stage of directional freezing and linearly at the final stage. The transformation of structure from columnar to equiaxial occurs near this transitional point. The substantial location of the structural transformation is dependent on the purity of aluminum or existing stable nuclei. Although most of the thermal variables during freezing are not so important in forming the structure, only the thermal gradient in the liquid just ahead of growing solid is critical for each purity of aluminum. The ratio(linear freezing rate)^{1/2} / (temperature gradient in liquid) first proposed by Tiller and Rutter probably depends on the temperature gradient to a great degree. The critical temperature gradient for structural transformation also depends on the stability and numbers of existing heterogeneous nuclei. Unfortunately, the substance, numbers, size and distribution of the heterogeneous nuclei have not yet determined particularly on the quantitative basis.

(Received August 8, 1964)

1. ま え が き

金属および合金の凝固について、最近二つの面からの研究が行われてきた。一つは Bishop および Pellini¹⁾ によつて代表される研究であり、それは鋳物およびインゴット中の巨視的な凝固波の移動条件と健全性との関係を求めている。いま一つはたとえば Hollomon および Turnbull²⁾ による微視的な研究であり、それは核生成から生長に到る過程を主として定性的に求めている。前者では、健全な鋳物およびインゴットの製造に实际的な指針を与えることができるが、結晶生成の詳細な現象の解明に欠けている。一方、後者は結晶生成の過程を定性的には説明できたが、定量的な面、たとえば実際に現れる結晶組織の複雑さと不規則性についての処理および結晶生成のための限界条件に対する説明が不十分である。またこれらの研究の間の密接な関連が不十分なままであ

る。このような点から、凝固過程における実際の現象は、微視的にも、そして巨視的にも、さらに可能ならば定量的に解析されることが望ましい。

現在、われわれの研究室で、金属組織学および結晶学上のいろいろな型の金属と合金の結晶組織の生成について、一連の研究を行なっている。すなわちマクロ組織の生成のための支配因子についての研究および微視的な核生成とそれに続く生長の過程の研究とである。この報告はこの一連の研究の第一報であり、前者のマクロ組織生成のための支配因子についての研究で純アルミニウムの鋳造ブロックに生ずる代表的なマクロ組織の生成のための限界条件を解析した。

2. 実験方法

使用した材料は99.8%純度の市販アルミニウム、99.998%の高純度アルミニウムおよび核生成剤としてチ

* 軽金属研究会第25回秋期大会(1963)に発表

** 早稲田大学大学院理工学研究科 Graduate Student, School of Science and Engineering, Waseda University.

*** 早稲田大学鋳物研究所 Research Assistant, The Castings Research laboratory, Waseda University.

**** 早稲田大学鋳物研究所, 教授, 工博

Professor, The Castings Research Laboratory, Waseda University, Dr. Eng.

Fig. 1 Mold arrangement and temperature measurement.

Fig. 2 Typical set of cooling curves in high purity aluminum (99.99%).

Photo. 1 Typical macrostructures of high purity, commercial purity and grain refined aluminum. $\times 1/2$

- (a) High purity aluminum (99.99%)
- (b) Commercial purity aluminum (99.8%)
- (c) Grain refined aluminum (0.1% Ti)

タンあるいはポリボロンを添加したアルミニウムである。これらのアルミニウムを粘土/黒鉛ルツボ中でガス燃焼炉で溶解し、鋳造前に高温保持、塩素ガス・フラッシング、窒素ガス・フラッシングあるいは結晶微細化処理を行なった。核生成剤の添加は窒素をキャリア・ガスとした NaBF_4 あるいは TiB によって行なった。

これらの処理を行なった熔融金属は、760°で **Fig. 1** に

示す鋳型に鋳造した。この鋳型は多孔性の石膏鋳型で底面に鋳鉄チル (20×25×5 cm) を置き、鋳造した熔融金属は其中でチル面から上へ向って均一方向性凝固させるようにした。この石膏鋳型は中空の四角核で、その鋳型空間の寸法は 6×6×19cm で、鋳型空間の中心線にそってチル面から 1.0, 2.5, 4.0, 5.5 および 7.0cm の位置に 5 本のクロメル—アルメル熱電対を置き、注入時から凝固終了までの冷却曲線を電磁オシログラフで記録した。

凝固したブロックの中心線上にある各熱電対のビードの位置を通る縦断面で、生成したマクロ組織を測定した。マクロ組織は水平方向にはほとんど均一であり、組織変化は熱流方向にだけ生じた。これは、凝固波が熱流方向に対して水平の平面として、チル面からブロックの頂部に向って、均一方向性をもって進行していることを示す。このマクロ組織と冷却線から凝固開始波および終了波の移動、それらの間隔、温度勾配、固相/液相界面の面積などを求め、それらから種々のマクロ組織の生因および限界条件を求めようとした。

3. 実験結果と考察

溶解処理、すなわち高温での保持およびガス吸収あるいは脱ガス処理とは無関係に、生成したマクロ組織は使用材料の違いによって、**Photo 1** のように、つぎの三つに分類できる。すなわち; i) 99.99% 高純度アルミニウムで生ずる組織で、全域にわたる柱状晶 (**Photo. 1a**) ii) 99.8% 市販純アルミニウムに生じる組織で、チル面に接

Fig. 3 Typical set of cooling curves in commercial purity aluminum (99.8%).

Fig. 4 Typical set of cooling curves in grain refined aluminum (0.02%TiB).

Fig. 5 Movement of start-of-freeze and end-of-freeze waves in high purity aluminum.

Fig. 6 Movement of start-of-freeze and end-of-freeze waves in commercial purity aluminum.

Fig. 7 Movement of start-of-freeze and end-of-freeze waves in grain refined aluminum.

する底部から柱状晶が伸び、その上に等軸晶の範囲がある (Photo. 1 (b)), そして iii) 結晶微細化剤の加えられたアルミニウムに生じる組織で、ほとんど全域にわたる微細な等軸晶、ときには底部に細い柱状晶域がわずかに生じることがある (Photo. 1 (c))。冷却曲線もまた、マクロ組織と同じように、使用材料によって三つの型に分類できる。Figs. 2, 3 および 4 に、それぞれ高純度アルミニウム、市販純アルミニウムおよび結晶微細化されたアルミニウムの代表的な冷却曲線群を示す。

凝固前線すなわち固相/液相界面は、凝固の間、熱抽出の逆方向に向って移動していく。けれども、この界面は熱軸方向に垂直な単一平面ではなく、生長しつつあるデンドライトの全表面を含む複雑なものである。そこ

Table 1 Representatives of macrostructures and various factors of freezing waves in commercial purity aluminum, high purity aluminum and grain refined aluminum.

Class Mark	Commercially Pure Aluminum					High Purity (99.99%) Aluminum		Grain Refined Aluminum		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Treatment	As-mo- lten	As-mo- lten	Held at 1030 °C	Cl ₂ Flushing	Cl ₂ Flushing	Cl ₂ +N ₂ Flushing	Held at 900 °C	0.1% B	0.1% Ti	0.02% TiB
Depth of Column, cm.	5.0	5.8	5.0	5.0	4.73	12.0	6.2	2.7	0	3.35
Width of Column, cm.	0.42	0.34	0.67	0.46	0.50	0.60	0.37	0.12	—	0.13
Equiaxial Grain Dia- meter, cm.	0.30	0.19	0.16	0.16	0.22	—	0.30	0.11	—	0.13
Distance of Freezing Waves at a Moment of Structural Chan- ge, cm.	1.5	1.5	0.9	1.0	1.2	—	2.0	0.2	0.11	0.2
Time Interval of Free- zing Waves at a Po- int of Structural Ch- ange, sec.	42	40	32	34	32	—	64	6	—	5
Transition Rate of St- art Wave (R), cm/ sec.	0.22	0.11	0.125	0.24	0.06	—	0.29	0.04	—	0.045
Extrapolated Transi- tion Rate of Start Wave (R'), cm/sec.	0.044	0.040	0.048	0.034	—	—	0.033	—	—	—
Transition Rate of End Wave, cm/sec.	0.031	0.036	0.029	0.029	0.041	—	0.032	0.038	—	0.037
Relative Area of Free- zing Front*, at a Moment of Structu- ral Change	7.2	8.8	2.86	4.6	4.90	—	10.9	3.48	—	3.24
Temperature Gradient in Liquid ahead of Growing Solid at a Moment of Structu- ral Change (G), °C/cm.	1.5	1.2	1.5	1.5	1.2	0	0.6	4.5	7.0	3.1
R ^{1/2} /G	0.312	0.276	0.235	0.326	0.188	—	0.90	0.140	—	0.068
Freezing Constant (q),	0.630	0.700	0.738	0.719	0.675	0.775	0.786	—	—	—

* Relative area of freezing front = $\left\{ 1 + \frac{4 \text{ (Distance of freezing waves at a moment of structural change)}^2}{(\text{Width of column})^2} \right\}^{1/2}$

で、凝固前線を二つの波、すなわち凝固開始波あるいは核生成波および凝固終了波に分けて考えられる¹⁾。これら凝固波の移動を時間と距離との関係で示すと、高純度アルミニウム、市販純アルミニウムおよび結晶微細化アルミニウムについて、それぞれ Fig. 5, 6 および 7 の関係がえられる。さらに、マクロ組織、冷却曲線および凝固波移動曲線から導かれた諸因子を Table 1 に記す。

Fig. 5 は高純度アルミニウムの凝固波の移動状態を示している。開始波については、市販純アルミニウムでははつきりした変曲が認められるが (Fig. 6)、高純度アル

ミニウムでは二つの波は互いに逆の曲率をもつ 2 次曲線を描き、マクロ組織は全域にわたる柱状晶となつてゐる。したがつて、これらの凝固波移動曲線から、柱状晶から等軸晶への組織変態のための諸因子の限界値を求めることはできない。

Fig. 6 は 99.8% 純度の市販純アルミニウムの代表的な凝固波移動曲線である。二つの凝固波は初期の段階ではほとんど重なつてゐる。すなわち固相/液相界面は熱抽出方向に垂直な平面である。しかし、開始波は時間とともに次第に終了波よりも先行し、そしてついには時間に

Fig. 8 Movement of end-of-freeze wave vs. square root of time in various types of aluminum.

対してほとんど直線的に急速に移動するようになる。これに対して、終了波はほとんど全域にわたって時間に関して2次曲線的に進行している。開始波が2次曲線から直線に変る位置、あるいはそれよりも直線側で、マクロ組織が柱状晶から等軸晶に変化している。

このように、マクロ組織の変化点がこの凝固開始波曲線上の変化点あるいはそれよりもいく分上にあるから、組織変化のための開始波の速度は臨界的なものではあり得ない。しかし、この組織変化のための開始波の転位速度を開始波曲線の切線の勾配として求めると、だいたい0.1～0.4 cm/secである。柱状晶自体の線生長は、**Fig. 6**の凝固開始波の移動曲線において、初期の2次曲線部を柱状晶の最大長さまで外挿して考えることができる。凝固開始波曲線の2次曲線部は $l=kt^2$ (l は開始波の移動距離、 k は定数、 t は時間)をほぼ満足するから、この式によつて2次曲線をマクロ組織の柱状晶の長さまで外挿して、その点での接線の勾配から、**Fig. 6**のように、柱状晶生長の最終速度を求めると、**Table 1**の R' の項に示されるように、前述の R の値よりもはるかに狭い範囲になり、0.03から0.05 cm/secの間にある。一方、終了波は全体になだらかな2次曲線で、組織の生成に関しては開始波ほど重要とは思われない。いま、一応その転位速度を求めると、表のように、約0.03 cm/secである。けれども、これらの開始波と終了波の転位速度はまた柱状晶の巾と長さおよび等軸晶の大きさとにほとんど関係がない。

Fig. 7は結晶微細化処理をしたアルミニウムの凝固波の移動を示す。この場合は、開始波曲線の直線への移行が非常に速く、そして速度がほとんど無限大になる。す

Fig. 9 Idealized freezing front at the end of columnar growth. Relative area of freezing front $A = (1 + 4h^2/u^2)^{1/2}$

なわち、このアルミニウムのブロック内では一定時間以後、あるいはチル面から一定深さ以上ではほとんど同時に全体で核生成する。柱状晶の生長は市販純アルミニウムとは逆に、開始波曲線の変曲点以前で終了している。この場合、組織の変化点での開始波および終了波の速度は市販純アルミニウムより速いが、一定ではない。

凝固の時間について、これまで $D=q\sqrt{t}-C$ (D は金属/鋳型界面から凝固前線までの距離、 t は時間、 q および C は定数)の関係が成立すると報告されている³⁾。そして凝固定数とよばれる定数 q の決定のためにいくつかの研究がなされている。この式は鋳型による熱抽出量と金属の放出熱量が等しいとして導かれたもので、これにはさらに完全平面の凝固前線、凝固期間中金属/鋳型界面の温度が一定、金属と鋳型の熱的性質は温度に無関係、鋳型は無限大の熱容量をもつなどの仮定がある。この式における定数 q の決定は実際の鋳物の凝固時間の計算に指針を与えることはできても、結晶組織の生成に関係するとは思われない。けれども、今終了波について、距離 D と時間 t の平方根との関係を求めると、**Fig. 8**のようになる。このように、高純度アルミニウムと市販純アルミニウムでは、終了波の移動が前述の放物線関係を大体満足し、定数 q の値は約0.7となる。またこの定数 q はマクロ組織の変化に対応して変化することはない。一方、核生成物質を含んだ微細化アルミニウムでは、距離 D と時間 t の平方根の関係は直線ではなく、したがって定数 q は決定できない。すなわち、ここでは $D=qt^{1/2}-C$ における時間 t の指数が $1/2$ よりも変化していて、このことは微細化されたアルミニウムが他のアルミニウムとは異なつた凝固機構をもつことを示している。

Table 1のその他の因子すなわち組織が柱状晶から等軸晶に変化する位置における二つの凝固波の時間間隔と距離間隔は、それぞれの純度のアルミニウムでは、ある範囲の中にあるが、各純度間に特定の相関関係は認めら

Fig. 10 Temperature distribution in high purity aluminum near the advancing start wave and temperature gradient in liquid ahead of advancing start wave.

Fig. 11 Temperature distribution in commercial purity aluminum near the advancing start wave and temperature gradient in liquid ahead of advancing start wave.

れない。また、これらの値と各組織の範囲と寸法との間にも特定の関係は存在しない。

凝固界面の進行状態について著者らはつぎの状態を仮定して考えてみた。すなわち、凝固界面の進行は、上述のように、最初是一个の平面で出発する。そして次第にそれぞれのコラムの断面を底とする多角錐を形成して高さを増していく。つぎの段階では、等軸晶の生成のために界面は連続したものではなく、さらにその広さを増していく。いま、**Fig. 9** および **Table 1** のように、柱状晶の断面を正方形と仮定し、柱状晶が四角錐を形成して凝固が進行すると考えると、柱状晶の生長終了時の界面面積は、界面が単一平面であるときの 1 に対する相対比として、つぎの式であたえられる。

$$A = \left(1 + \frac{4h^2}{w^2}\right)^{1/2}$$

ここで、 A は界面の比面積、 h は組織変化時の凝固開始波と終了波の間隔、 w は柱状晶の平均巾である。けれど

Fig. 12 Temperature distribution in grain refined aluminum near the advancing start wave and temperature gradient in liquid ahead of advancing start wave.

も、表に示すように、この界面面積の時間に対する増加の過程で、マクロ組織変化の臨界的数値は認められない。もちろん、界面は単純な角錐ではなく、デンドライトの凹凸をもっているはずである。けれども、もし臨界の界面面積が存在するなら、それは **Table 1** に示された数値に一定の係数をかけたものになると考えられる。したがって、組織変化のための臨界的界面面積は存在しないことになる。

Fig. 10 は高純度アルミニウムのブロック中の温度分布と凝固開始波直前の液相側の温度勾配を位置の函数として示している。ここでは液相側の温度勾配が0になっても、柱状晶は生長を続ける。**Fig. 11** は同じ関係を市販純アルミニウムの代表例について示している。柱状晶先端の液相の温度勾配は凝固の進行にしたがつて次第に減少し、 $1.2 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で柱状晶の生長が止まり、それ以下では等軸晶が生成する。結晶微細化されたアルミニウムでは、**Fig. 12** および **Table 1** に示されるように、組織変化位置における液相中の温度勾配は核生成剤の種類と量によつて異なるが、前述の高純度および市販純度のアルミニウムの場合よりもはるかに大きく、 $3 \sim 10^\circ\text{C}/\text{cm}$ で柱状晶の生長が止まり、等軸晶が生成する。これらの臨界温度勾配 G と柱状晶の長さとの関係を **Fig. 13** に示す。以上の事実、すなわち生長しつつある柱状晶の先端に接している液相側の温度勾配がアルミニウムの各純度あるいは微細化剤の含有の程度によつて大きく異なり、しかも同じ純度ではほとんど一定である事実はつぎのことを示唆する。すなわち、マクロ組織の生成を支配するもつとも重要な因子は凝固時の、あるいは凝固開始波直前での核生成であり、単なる熱的条件は二次的因子になる。そしてこの核生成は均質核生成ではなく、異質核生成でなければならない。いいかえれば、つぎのようになる；アルミニウムが非常に高純度で異質核をもたない場合、熱抽出が方向をもつなら、凝固は熱抽出の逆方向への柱状生長として進行し、柱状晶よりも先の液相側の温度勾配が0となつても、生長はそのまま進み、新しい均質核生成はほとんどおこらない。一方、市販純アルミニウムには凝固開始以前にすでに異質核が存在し、液相の温度勾配が約 $1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ 以下となつたとき、既存の異質核からの自由な生長が柱状生長を抑制する。より安定な異質核を多数含んでいる微細化処理アルミニウムでは、それらの核の数と安定の程度にしたがつて、この臨界温度勾配が大きくなる。

Tiller および Rutter^{3),4),5)} は $\{(凝固線速度)^{1/2}/液相の温度勾配\}$ の比が臨界値をこえると、マクロ組織が柱状晶から等軸晶へ変化することを指摘している。また Plaskett および Winegard⁶⁾ はアルミニウム—マグネシウム系合金でこの事実を確かめている。これらの実験で

は、材料が2元系合金であり、純アルミニウムについては直接実験が行なわれていないが、合金についての曲線を外挿すると、この比の臨界値が無限大になる。すなわち、純アルミニウムでは、一度柱状晶が生成しさえすれば、液相の温度勾配が0になつても、凝固は柱状晶の生長としてだけ進行し、均質核生成による新しい等軸晶は、温度勾配の反転（たとえば逆方向からの冷却）がないかぎり、生成しないことになる。

現在の実験においても、前述のように、高純度アルミニウムでは、温度勾配 G が0になつても、すなわち $R^{1/2}/G$ が無限大になつても、柱状晶が生長し続けている。けれども、市販純アルミニウムでは、**Table 1** に示されるように、凝固の線速度を凝固開始波曲線の切線の勾配 R によると、組織変化点における液相側の温度勾配 G と比較すると、 G が $1.2 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ で比較的臨界的であるに反して、 $R^{1/2}/G$ この間の差はむしろ大きい。また、微細化剤添加のアルミニウムでは、**Table 1** に示されるように、 $R^{1/2}/G$ はとくに G の大きな違いのために、大きく変化しやすい。以上のように、純アルミニウムの生成組織を決定するもつとも大きい要因は凝固の間にすでに存在する異質核と、それによつて決定される液相中の臨界的温度勾配 G であると思われる。 $R^{1/2}/G$ 比は前述の2因子が定まれば、おそらく、自動的に定まるものであり、さらにこれら以外の熱的条件はより二義的なものになる。けれども、異質核生成は組織生成のもつとも重要な支配因子であるにもかかわらず、これについての知識は、核生成剤添加の場合の定性的な知識以外には、ほとんどえられていない。

4. 結 論

純アルミニウムの凝固組織は、核生成剤添加の場合を除いて、その溶解時の処理、たとえばガス吸収処理、脱ガス、高温保持その他によつてはほとんど変化をうけず、使用材料の純度によつて異なる。その凝固組織は高純度アルミニウム、市販純アルミニウム、および微細化処理アルミニウムの三つの型に分類できる。

二つの凝固波の中では、凝固開始波が組織の生成に関して支配的であり、前述の3種のアルミニウムはそれぞれ特性的な開始波曲線を示す。開始波の移動は最初時間に対して2次曲線的に、そしてある点以後は直線的に進行する。この変曲点付近で柱状晶が等軸晶に変化するが、その位置はアルミニウムの純度あるいはすでに存在している異質核によつて異なり、純度が高いほど直線側に、そして純度が低いほど2次曲線側になる。このため、組織変化のための臨界的な熱的因子はほとんど認められない。けれども、生長しつつある固相先端の液相中

Fig. 13 Relation between critical temperature gradient in liquid ahead of growing solid and depth of columnar crystals.

の温度勾配 G だけは純度あるいは保有核に応じて臨界的な値となり、高純アルミニウムでは G が 0 以下、そして市販純アルミニウムでは G が $1.3 \sim 1.5^\circ\text{C}/\text{cm}$ に下ると、柱状晶が等軸晶に変化する。核生成剤添加の場合には、異質核の数および定数の程度にしたがつて $1.5 \sim 1.0^\circ\text{C}/$

cm の値になる。{(凝固線速度) $^{1/2}$ /液相の温度勾配} の比が臨界値をこえると、マクロ組織が柱状晶から等軸晶へ変化するといわれている。この関係においては、凝固線速度よりも温度勾配ははるかに支配的であり、しかもそれは保有核によつて定まる。したがつて、純アルミニウムの凝固組織は凝固以前に保有している異質核と液相の温度勾配によつて決定され、それら以外の因子は付随的なものになる。

この研究の一部は軽金属奨学会の助成金によつて行なわれたものであり、著者らは同奨学会に深く感謝する。

文 献

- 1) H. F. Bishop, E. T. Myskowski and W. S. Pellini; Trans. AFS., Vol. 63 (1955), 271.
- 2) D. Turnbull and J. H. Hollomon; Physics of Power Metallurgy (1951), McGraw-hill Books Co.
- 3) W. A. Tiller and J. W. Rutter; Canadian Journal of Physics, Vol. 34 (1956), 96.
- 4) W. Morris, W. A. Tiller, J. W. Rutter and W. C. Winegard; Trans. ASM., Vol. 47 (1955), 463.
- 5) E. Holmes, J. W. Rutter and W. C. Winegard; Canadian Journal of Physics, Vol. 35 (1957), 1223.
- 6) T. S. Plaskett and W. C. Winegard; Trans. ASM., Vol. 51 (1959), 222.