一方向凝固した純アルミニウムおよび希薄 Al-Zn 合金の 固相—液相界面の組織について

高橋 恒夫*・神尾 彰彦*・小島 陽*・

グエン・アン・チュン*

Morphologies of solid-liquid interface in unidirectionally
solidified aluminum and aluminum-zinc alloys.

UDC 669.715 : 536.421

TAKAHASHI Tsuneo*, KAMIO Akihiko*, KOJIMA Yo* and TRUNG Nguyen An*

The transition of solid-liquid interface morphologies in unidirectionally solidified aluminum and aluminum-zinc alloys was investigated in relation to the freezing conditions and the redistribution of solute.

The morphology of solid-liquid interface in 99.997% aluminum changed from plane to depression, irregular cell, elongated cell, hexagonal cell, successively, with the decrease in the ratio of (temperature gradient, G)/(freezing rate, R). Each critical value of G/R for each transition of morphology was constant.

On the other hand, the critical values of G/R in aluminum-zinc alloys were larger than those in aluminum and depended upon the zinc contents. The morphologies of depression and irregular cell were formed in wide ranges of G/R and zinc concentration.

Solute segregation at depressions was found on the irregular cell interface in aluminum-0.50% zinc alloy solidified at $G/R = 11.6 \times 10^3$ °C. sec/cm², and its concentration of zinc was 0.9~1.4%. However, the zinc concentration at cell nodes was 2.0~2.4% on the hexagonal cell interface at $G/R = 4.1 \times 10^3$ °C. sec/cm².

(Receive Sept. 22, 1970)

1. 緒 言

鑄造のままあるいは鑄造後熱処理などを行なうアルミニウム合金の性質は、その凝固組織に大きく影響される。そしてその凝固組織の生成過程は、とくに凝固時における固相—液相界面の液相中の温度勾配、凝固速度および溶質の挙動が支配的である。

融液の流動がなく、固相—液相界面の液相側に正の温度勾配が存在する一方向凝固において、凝固の進行に伴ない、平滑な固相—液相界面で固相からの溶質原子（あるいは不純物原子）の排出が起こる。この界面での溶質の濃縮にもとづく液相の平衡凝固温度 T_E と液相の実際の温度 T_A との関係において、 $(dT_E/dx)_{x=0} > G_L$ (x は固相—液相界面から液相側への距離、 G_L は界面の液相側における実際の温度勾配 T_A/dx) の場合には、界面前方の液相中に溶質の濃縮に起因する組成的過冷却が生じる。この過冷却の発生条件は Tiller ら¹⁾ によつて、溶質の移動が拡散のみによつて行なわれる場合について、つぎのように与えられている。

$$\frac{G_L}{R} < -\frac{m_L C_0}{D_L} \cdot \frac{1-k}{k}$$

ここで R は固相—液相界面の移動速度、 m_L は液相線の勾配、 C_0 は溶質の初期濃度、 D_L は液相中の溶質の拡散係数、そして k は平衡分配係数である。組成的過冷却の発生によつて平滑な界面は不安定となり、その過冷却の大きさにより種々の組織形態を呈する。

凝固時における界面形態についての研究は、これまでおもに、鉛、亜鉛、ビスマスおよびそれらの合金などの低融点合金について詳細に行なわれてきた¹⁻⁶⁾。けれどもアルミニウム合金についての系統的な実験はあまり多くはない⁷⁻⁹⁾。

そこで本実験では、99.997%純度のアルミニウムと、平衡分配係数が1より小さく、しかも比較的大きな値 ($k=0.47$) をもつ Al-Zn 合金を一方向凝固させ、デカンテーション法により凝固時における固相—液相界面の形態と成長条件との関連を求め、凝固時における溶質の挙動を観察し、考察を行なつた。

* 東京工業大学工学部 (東京都) Tokyo Institute of Technology. (Tokyo)

2. 実験方法

実験に用いた一方向凝固装置を **Fig. 1** に示す。純銅チルプレート上面に黒鉛円板をはめこみ、その上に内径25 mm ϕ 、高さ 150 mm の断熱鑄型を置き、鑄型外周に上下方向に可動の縦型環状炉を設置した。この鑄型へあらかじめ溶解した純アルミニウムおよび種々の組成の Al-Zn 合金を鑄込み、溶湯表面とチルプレート下面をガスバーナで加熱した。そして注入温度とチルプレートの温度を変化させることにより、種々の温度勾配と凝固速度のもとで徐冷一方向凝固させ、その後デカンテーション法により、凝固時の固相-液相界面形態を観察した。なお、チルプレートと黒鉛との間に溶融鉛を注入することにより、良好な接触がえられた。温度勾配と凝固速度の測定は、鑄型側壁から溶湯内へ挿入した2対の熱電対による温度測定と探針法によつた。

実験に使用したアルミニウムの純度を **Table 1** に示す。これは鑄型へ注入する直前に採取した分析用試料の化学分析値を示す。Siは0.0010~0.0026%, Feは0.0009%以下、そして Cu は0.0008%以下で、純アルミニウムの実験に使用したすべての溶湯は99.998~99.996%の純度に保たれた。**Table 2** は Al-Zn 合金における Zn と不純物量の分析結果を示す。実験した合金の Zn は0.005

Fig. 1 Schematic drawing of apparatus for uni-directional solidification.

~1.01 wt % であつた。不純物としての Si, Fe および Cu はそれぞれすべて 0.001 wt % 以下で、純アルミニウムの場合と同様の純度が保たれた。

3. 結果および考察

3.1 純アルミニウムにおける凝固界面の形態

純アルミニウムを種々の温度勾配と凝固速度のもとで一方向凝固させ、デカンテーション法によりえた固相-液相界面の形態を **Photo. 1** に示す。実験における変動因子で、界面形態に影響を与える凝固条件、すなわち温度勾配と凝固速度の比 G/R の大きさにしたがって界面形態の遷移過程を観察すると、 G/R が非常に大きく $23.9 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合、固相-液相界面は完全に平滑な面で、結晶粒界のみがみられる。 G/R が減少すると結晶粒内に少数の浅い小さなくぼみが生成する。そして G/R が $5.5 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ ではくぼみの発生が多くなり、幾分深くなつていく。 G/R が $4.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ になると、各結晶粒内において、分離していくくぼみがつながり、副粒界を形成し、不定形セルの界面形態を呈するようになる。不定形セル内のくぼみは、 G/R の減少に伴ないしだいに長形のくぼみとなり、そしてそれらが結合することによつて長形セルが形づくられる。不定形セル内のくぼみの配列が規則的になると、くぼみのつながりは直線的となり、非常に長い長形セルが形成される。 G/R がさらに減少すると、長形セルにくびれが生じ、分割され、そして六角形セルが形成される。

純アルミニウムの界面形態と遷移過程を温度勾配と凝固速度を関数として表わすと **Fig. 2** のようになる。温

Table 1 Chemical analysis of aluminum.

Mark	Chemical composition, wt%		
	Si	Fe	Cu
A 7	0.0017	0.0008	0.0003
A 8	0.0023	0.0009	0.0003
B 1	0.0026	0.0009	0.0002
B 4	0.0012	0.0003	0.0002
B 9	0.0010	0.0005	0.0008

Table 2 Chemical analysis of Al-Zn alloys.

Mark	Chemical composition wt%			
	Zn	Si	Fe	Cu
C 14	0.011	<0.001	<0.001	<0.001
C 3	0.022	<0.001	<0.001	<0.001
C 10	0.090	<0.001	<0.001	<0.001
C 9	0.136	0.001	<0.001	<0.001
C 8	0.191	<0.001	<0.001	<0.001
D 5	0.500	<0.001	<0.001	<0.001

度勾配が大きくそして凝固速度が遅いほど平滑な界面が形成される。そして凝固速度の上昇に伴って、また温度勾配の低下とともに平滑界面からくぼみをもつ界面へ、そして不定形セル、長形セルへと変化し、さらに形状的に安定な六角形セル界面へと遷移する。これらの界面形態が遷移する臨界条件はほぼ一定の G/R であることが示され、それらの G/R はそれぞれおよそ 10×10^3 , 5.1×10^3 , 3.4×10^3 および $1.9 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ である。

3.2 Al-Zn 合金における凝固界面の形態

Al-0.09%Zn 合金における凝固条件 G/R の変化に伴う固相-液相界面形態の遷移過程を **Photo. 2** に示す。 G/R が $27.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ で非常に大きい場合、界面はほとんど平滑である。 G/R が減少して $16.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ になると、小さく浅いくぼみがわずかに生成する。この G/R の条件は純アルミニウムでは完全な平滑界面がえられる条件である。さらに G/R が減少すると、生成したくぼみが連らなつて不定形セルを形成する。そして不定形セル内のくぼみがしだいに長形となり、それらが直線的に連結することにより長形セル形態が形づくられる。長形セルはくびれて、 G/R が $2.3 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ では六角形セルが形成される。これらの界面形態の遷移過程は純アルミニウムの場合と同様であるが、遷移する臨界条件の G/R の値が非常に異なっており、とくにくぼみが発生する条件の G/R は高い値である。したがって溶質 Zn の存在が界面形態に大きく寄与していることが示される。

Photo. 3 は G/R が $3.8 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合、Zn 含有量を変化させたときの界面形態の遷移状態を示す。0.01% Zn の存在では、 G/R が比較的小さいため、割合大きくくぼみをもつ不定形セルが形成され、0.03%Znで

はくぼみがより長形に発達し、短範囲でのつながりがみられる。Zn 含有量がさらに増して0.08%では完全な長形セル形態が観察され、そして0.12%Zn の存在で長形セルはくびれ、それ以上のZn の存在によりついには六角形セルへと遷移する。0.19%Zn の存在では六角形セルがいくぶんくずれた状態となり、これ以上のZn 含有量ではしだいにデンドライト状セルへと変化していく。0.50%Zn の存在では G/R が $4.1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ で一部デンドライト状セル、そして0.96%Zn の場合では G/R が $23 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ でデンドライト界面であつた。

Al-Zn 合金の凝固界面形態を Zn 含有量と G/R を関数として表わすと **Fig. 3** のようになる。Zn 含有量が多く、 G/R が小さい場合は六角形セルが形成される。 G/R の増大に伴ない、また Zn 含有量の減少とともに界面は長形セル、不定形セル、くぼみそして平滑な界面へと遷移する。図中の界面形態の境界を示す破線において、Zn 含有量が0の場合は純アルミニウムにおける遷移点を示す。いずれの界面の遷移においても G/R の値は純アルミニウムよりも大きい。ここで示される特徴は不定形セルおよびくぼみの形成される範囲が非常に広いことである。これはAl-Zn合金の分配係数が比較的大きいため、凝固時における固相-液相界面の液相側での溶質の濃縮が少なく、それによつて生じる組成的過冷却はとくにZn 含有量が少なくそして液相中の実際の温度勾配が大きい場合は小さいためであると考えられる。

3.3 Al-Zn 合金の凝固界面における溶質の分布

前項において、Al-Zn 合金の凝固界面形態の遷移過程が溶質 Zn 含有量によつて大きく支配されることが示された。そこで固相-液相界面における溶質の分布状態が明らかにされねばならない。X線マイクロアナライザに

Fig. 2 Freezing conditions governing the transition of solid-liquid interface from plane to hexagonal morphology in 99.997% aluminum.

Fig. 3 Concentration of solute and freezing conditions governing the transition of solid-liquid interface from plane to hexagonal morphology in Al-Zn alloy.

(a)

(d)

(b)

(e)

(c)

(f)

Photo. 1 Transition of solid-liquid interfacial morphology in 99.997% aluminum. (a) plane, $G/R = 23.9 \times 10^3$ (b) depression, $G/R = 5.5 \times 10^3$, (c) irregular cell, $G/R = 4.2 \times 10^3$, (d) irregular cell, $G/R = 3.8 \times 10^3$, (e) elongated cell, $G/R = 2.3 \times 10^3$, and (f) hexagonal cell, $G/R = 0.7 \times 10^3^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$. ($\times 140$).

(a)

(d)

(b)

(e)

(c)

(f)

Photo. 2 Transition of solid-liquid interface morphology in Al-0.09%Zn alloy. (a) plane, $G/R = 27.6 \times 10^3$, (b) depression, $G/R = 16.3 \times 10^3$, (c) irregular cell, $G/R = 7.8 \times 10^3$, (d) irregular cell, $G/R = 4.8 \times 10^3$, (e) elongated cell, $G/R = 3.8 \times 10^3$, and (f) hexagonal cell, $G/R = 2.3 \times 10^3$ °C sec/cm². ($\times 140$)

0.01% Zn

0.12% Zn

0.03% Zn

0.16% Zn

0.08% Zn

0.19% Zn

Photo. 3 Effect of solute concentration on the morphology of solid-liquid interface in Al-Zn alloys. $G/R = 3.8 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$. ($\times 140$).

よる溶質の分布の観察をより容易にするため、Al-0.50%Zn合金において種々のG/Rのもとで形成した界面形態におけるZnの分布を測定した。なおZn含有量の定量にはあらかじめいくつかの組成の標準試料を作製した。

G/Rが $11.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合の不定形セル界面において孤立したくぼみおよびくぼみの間を通る線分析によるZnの分布状態をFig. 4に示す。平滑な固相面および孤立したくぼみとくぼみの中間の固相中のZnは約0.2%であるが、くぼみでは1.42%にZnが濃縮されている。Fig. 5は同一界面において、くぼみとくぼみを連結する溝と孤立したくぼみを通しての線分析結果である。孤立したくぼみは、Fig. 4におけると同様に、1.41%、また少し小さなくぼみで0.93%のZnが偏析している。一方、くぼみをつなぐ溝の部分ではZn量は0.71%である。そして平滑な固相面は0.2%のZnを固溶している。このように、くぼみ組織には界面の固相中のZn含有量のおよそ4.6~7倍、また初期溶質量の2~3倍のZnが偏析している。

Fig. 4 Redistribution of solute zinc on irregular cell interface in Al-0.50%Zn alloy showing segregation at isolated depression. $G/R = 11.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

平滑な界面の成長とともに界面前方の液相側に溶質が排出される。界面での溶質の濃縮によつて、前記の式に示されるように、G/Rと関連して界面前方の液相中に、過冷度の小さい組成的過冷域が生じ、界面は不安定となる。この不安定さを解消するため、濃縮した溶質は、Biloni ら⁶⁾が述べているように、結晶の欠陥、とくに転位のある場所に拡散する。このように溶質が拡散した場所は高濃度融液となるため、周囲の平滑な面より凝固が遅れ、その結果その個所はくぼみとして残存する。そしてそこにはAl-Zn合金ではZnが、また純アルミニウムでは不純物元素が偏析している。初期溶質量の増加あるいはG/Rの減少によつて、組成的過冷却が大きくなり、そしてその解消のために界面における偏析部の面積を増すので、くぼみの数が増加し、さらにくぼみが相互に連結し、界面の形態は不定形セルから長形セル形態へと変化する。

六角形セル界面でのZnの分布は、Fig. 6に示されるように、六角形セルの6つの交点 (node) に極端に濃縮されており、G/Rが $7.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合では、

Fig. 5 Redistribution of solute zinc on irregular cell interface in Al-0.50%Zn alloy showing segregation at isolated and connected depressions. $G/R = 11.6 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

1.47~1.6%のZnが偏析している。またセル壁の部分も中央で0.38%Znで、ノードに近いほどZn含有量は多くなる。一方、固相セル内部のZnは0.17~0.24%の範囲内にある。セル・ノードの部分はセル内部にくらべて約7~8倍であり、初期溶質量のおよそ3倍のZnを偏析していることが示される。G/Rが $4.1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ に低下すると、六角形セルの形態が少しくずれた状態となる。**Fig. 7**は六角形セルが変形し、四角形になったセルのノードからセル壁に沿って線分析した結果を示す。ノード部には2.04~2.37%のZnが偏析し、セル壁の中央部には0.73%Znが観察される。セル内部はほぼ0.2%のZnを固溶しており、したがって固相セル内のZn含有量にくらべてノード部は10~12倍、セル壁は3.6倍のZnを偏析していることが示される。しかしセル・ノード部における溶質の偏析度は他の合金系にくらべて比較的小さい。これはAl-Zn合金の分配係数が比較的大きいためと考えられる。

このように、G/Rの減少による組成的過冷却の増大を解消するため、長形セルの最初にくぼみのあつた個所か

ら長形セル壁と交差する方向に溶質が拡散して界面での偏析部の面積を増し、形状的に安定な六角形セル形態を形成する。

4. 結 言

99.997%純度のアルミニウムおよび希薄Al-Zn合金を一方凝固させ、凝固時における固相-液相界面の形態と温度勾配、凝固速度および溶質量との関係を調べ、凝固時における溶質の挙動を観察した。

99.997%アルミニウムにおいては、固相-液相界面形態は凝固条件G/Rの大きさによって平滑界面からくぼみ、不定形セル、長形セルおよび六角形セル界面へと遷移する。それらの臨界のG/Rの値は、平滑からくぼみへの遷移ではほぼ 10×10^3 、くぼみから不定形セルでは 5.1×10^3 、不定形セルから長形セルは 3.4×10^3 、そして長形セルから六角形セルへの遷移では $1.9 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ である。

Fig. 6 Redistribution of solute zinc on hexagonal cell interface in Al-0.50%Zn alloy showing segregation at nodes and cell wall. $G/R = 7.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

Fig. 7 Redistribution of solute zinc on hexagonal cell interface in Al-0.50%Zn alloy showing segregation at nodes and cell wall. $G/R = 4.1 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

Al-Zn 合金において Zn 含有量が一定の場合は、純アルミニウムと同様に、 G/R の減少とともに平滑界面から六角形セル界面へと遷移する。一方 G/R が一定の場合、Zn が 0.005~0.50% に増すにしたがつて、Zn 含有量を一定とした場合と同様に、平滑から六角形セルまで遷移し、さらにデンドライト状セルへと移行する。臨界遷移条件 G/R は純アルミニウムにおけるそれらよりすべて大きく、Zn 量によつて変化する。また、Al-Zn 合金ではくぼみおよび不定形セル界面形態が生成する範囲が広い。

Al-0.50%Zn 合金において、 $G/R = 11.6 \times 10^3 \text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ における不定形セル界面形態の場合、不定形セル内のくぼみの部分には平滑固相面の約 4.5~7 倍および初期溶質量の 2~3 倍の Zn が偏析している。また六角形セル界面では、セル・ノード部に、 $G/R = 7.2 \times 10^3 \text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合でセル内部の 7~8 倍、そして $G/R = 4.1 \times 10^3 \text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ の場合はセル内部の 10~12 倍ならびに初期溶質量の約 5 倍の Zn の偏析が認められる。

本研究の一部は軽金属奨学会資金によつて行なわれた。記して感謝意を表わす。

参 考 文 献

- 1) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers: *Acta Met.*, **1** (1953), 428
- 2) J. W. Rutter, B. Chalmers: *Cand. J. Phys.*, **31** (1953), 15.
- 3) J. J. Krammer, G. F. Bolling, W. A. Tiller: *Trans. AIME*, **227** (1963), 374.
- 4) H. Biloni, G. F. Bolling: *Trans. AIME*, **227** (1963), 1351.
- 5) G. S. Cole, W. C. Winegard: *J. Inst. Metals*, **93** (1965), 153.
- 6) H. Biloni, G. F. Bolling, G. S. Cole: *Trans. AIME*, **236** (1966), 930.
- 7) H. Biloni, G. F. Bolling, H. A. Domian: *Trans. AIME*, **233** (1965), 1926.
- 8) J. Forstein, H. M. Miekko-oja: *J. Inst. Metals*, **95** (1967), 143.
- 9) 大平, 佐藤: *軽金属*, **17** (1967) 5, 276.