工業用純アルミニウム鋳塊中の金属間化合物について*

村上 陽太郎**・那須 三郎**・増山 章一郎***
河辺 彰***・大西 東洋司***・岸本 勉***

Study on intermetallic compounds in a commercially pure aluminum-ingot*

UDC 669.71 : 541.4 : 620.186

MURAKAMI Yotaro**, NASU Saburo**, MASUYAMA Shoichiro***, KAWABE Akira***,
ONISHI Toyoji*** and KISHIMOTO Tsutomu***

The relationship between the cast structure of commercially pure aluminum ingots and the intermetallic compounds were studied by using an E. P. M. A., a scanning electron microscope, an X-ray diffractometer and a Mössbauer effect spectrometer. The intermetallic compounds were extracted out of several regions of A1100 ingots made by semi-continuous casting with the method reported previously. The size of the intermetallic compounds was found within the range of $0.8\ \mu$ and $50\ \mu$. The intermetallic compounds in the inner region of the "Fir tree" structure were mainly Al_6Fe , while outside this region the intermetallic compounds were mostly Al_3Fe . However, besides these two major compounds, the unknown compound, which presumably corresponded to the Al-Si-Fe phase, was also found.

(Received July 23, 1973)

1. 緒 言

工業用半連続鋳塊の鋳造組織は、多くの異なつた組織を含んでおり、これらの組織と鋳造時に出現する金属間化合物は、密接な関係があると推定される。

連続鋳塊の鋳造組織は、一般に次の様な領域に分けられる。最外側は、微細な結晶粒のチル晶領域、やや内部に入ると粗大な結晶粒の柱状晶領域（粗大セル領域）、それより内部は、微細な結晶粒が等方的配列をした等軸晶領域（微細セル領域）である。また、これらの領域には、異常組織として浮遊結晶、羽毛状晶が部分的に混入する場合もあり、椀の木模様と呼ばれる組織が鋳塊の広い範囲に生成する事もある。これらの異常組織の生成機構については、多くの研究がなされており、たとえば、Hollingsworth¹⁾は、Al-2%Fe合金を用いて、冷却速度の差により生成される晶出物が異なる事を述べ、また小管ら²⁾は、椀の木模様を有する工業用純アルミニウムを加熱して、 Al_6Fe が Al_3Fe に変化する過程について述べている。一方、浮遊結晶、羽毛状晶に関しては、H. Kostron & Schippers³⁾、中谷⁴⁾らは、それらの生成機構について、述べているが金属間化合物との関連について

は、触れていない。

本研究では、鋳塊組織の各領域に着目して、異なつた組織に含まれる金属間化合物が、どのような形状で、どのような組成であるかを明らかにしようとするものである。研究方法として、第1報で述べた電解抽出法によつて金属間化合物のみ抽出し、それをE. P. M. A.、走査型電子顕微鏡、粉末X線回折、メスパワー効果等によつて検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

供試料として、特に異常組織（椀の木模様、浮遊結晶、羽毛状晶）を含む連铸スラブを選んだ。このスラブはJIS. A1100に相当し、形状は、幅 1,000 m/m 厚さ 300 m/m である。供試料の化学組成をTable 1に示す。この試料のFeとSiの含有量は、それぞれ0.58と0.11 wt%である。また、その鋳塊のマクロ組織(10%NaOH, エッチ)と、模式図をFig. 1に示す。Fig. 1に示す様に、鋳塊表面より、チル晶領域、次に柱状晶領域、さらに内部に向かって、椀の木模様に含まれない微細セル領域と、それに含まれる微細セル領域が存在し、また椀の

* 軽金属学会第43回秋期大会 (47-11) にて発表した。アルミニウムおよびアルミニウム合金中の金属間化合物について (第2報) Study on the intermetallic compounds in aluminum alloys (2nd report)

** 京都大学工学部 (京都市) Department of Metallurgy, Kyoto University (Kyoto)

*** 昭和アルミニウム株式会社 (堺市) Showa Aluminum Co., Ltd. (Sakai)

Table 1 Chemical compositions of the specimen

	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Ti
A 1100	99.10	0.15	0.11	0.58	0.01	0.01	0.02	0.03

Table 2 Condition of electrolysis.

Electrolyte	PH 3.6
Total volume	2,000 ml
Temperature	25~30°C
Current density	5mA/cm ²
Time	50 hr

木模様に含まれる中央部には、浮遊結晶、端部には、羽毛状晶が混入している。

2.2 電解条件

電解条件は、既報⁵⁾の電解抽出条件に準ずるものであり、pH 3.6 の HCl+フタル酸水素カリウム+E. D. T. A. 2Na の電解液（全容 2,000 ml）を用いて、電流密度 5 mA/cm² とし、電解液温、25~30°C、電解時間、50 h^r で行なった。その条件をまとめて、**Table 2** および **Table 3** に示す。なお、電解によって得られた抽出物は、0.45 μ のマイクロ・フィルターを用い、アスピレーターで吸引濾過（水圧 1 kg/cm²）した。

2.3 金属間化合物の大きさ・形状

電解抽出した金属間化合物の粒度分布を調べるため、超音波篩分け装置（発振周波数、19 KHz、出力 0~100 W）を使用した。すなわち、0.45 μ 以上の抽出物について、孔径 0.8 μ のニュー・クレボア・フィルター（有機質）および 5, 10, 15 μ 目孔径のメタリック・ファイン・メッシュ・フィルター（金属性フィルター）を用い、超

Table 3 Electrolyte employed (P. H. 3, 6)

Medium	Composition	Note
0.2N HCl	100 ml	—
E. D. T. A. 2 Na	10 g	Inhibitor for Al (OH) ₃
0.2N C ₆ H ₄ (COOH)(COOK)	500 ml	Stabilizer of P. H. (Clark & Lubs buffer solution)
Deionized water	Bal.	Total volume 2,000 ml

音波振動させながら篩分けた。なお、超音波発振周波数は 19 KHz、出力は、30W とした。

大きさについては、約 100 個の金属間化合物を光学顕微鏡および日本電子製 JSM-2 型走査型電子顕微鏡で観察し、その中の最大長さのものを選んで測定した。

2.4 金属間化合物の組成

金属間化合物の組成の同定は、メスパワー効果、X線回折、さらに E. P. M. A. で行なった。

メスパワー効果の測定は、等加速度一時間法による共鳴吸収法で行ない、γ線源は、Co⁵⁷ を含む Cu 合金板を用い、吸収体として、各組織領域より電解抽出した抽出物を用いた。

メスパワー駆動装置は、島津 M. E. G-I 型で東芝 400 チャンネル波高分析器を用い、ディテクターは、Royter Stokes 社製の封入型比例計数管を用いた。ドップラー速度軸の検量は、b. c. c. の α 純鉄を標準試料として測定されるスペクトルの 6 本のピークの内、中央の 2 本のピーク間隔より比例計算で行なった。

X線回折による化合物の同定は、ステップ・スキャンニング法（1 ステップ、1/10 度、積分時間、30 sec.）で行なった。X線源は鉄ターゲットにより、モリブデン・フ

Fig. 1 Macro-structure and schematic drawing of the A1100 ingot.

フィルターを通つた $\text{Fe K}\alpha$ を用いた。

さらに E. P. M. A. により抽出物の構成元素の分布状態を調べるため、Al, Fe, Si の特性X線像を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 金属間化合物の大きさ・形状

各領域より、電解抽出した抽出物の粒度分布を、Fig. 2 に示す。各領域での抽出物の大きさは、 15μ 以上の範囲に含まれるものは、ほぼ同程度であるが、それより細かいものは、領域によつて、じやつかん、異なるものもある。チル晶の部分では、 $0.45\sim 0.8\mu$ のものが、全体の46%を占めているが、粗大セル領域では、24%程度である。鋳塊の大部分を占める微細セル領域からの抽出物は、縦の木模様に関係なく $0.45\sim 5\mu$ のものが50%程度である。また、浮遊結晶、羽毛状晶から抽出したものは、いずれも同じ様な分布状態であると言える。

各領域における抽出物を光学顕微鏡で観察し、その最大長さについて調べた結果を Table 4 に示す。Table 4 より、粗大セル領域、羽毛状晶領域の化合物の最大長さは、 50μ 程度で各領域中、最も長い。またチル晶領域の化合物の最大長さは、 24μ で最も短い。さらに微細セル・浮遊結晶領域の化合物は、その中間の $30\sim 40\mu$ 程度である。なお、微細セル領域に縦の木模様が存在しているが、縦の木内外で化合物の大きさには、差は認められない。

抽出した金属間化合物を鋳塊の状態で測定した金属間化合物と比較した場合、その最大長さは、チル晶領域では、その差が認められないが、粗大セル・微細セル・浮遊結晶領域のものに対しては、4～6 倍の長さに相当する。通常、光学顕微鏡観察した場合、立体的形状が判

ないので、短く見える。この点は、十分注目しておく必要がある。

各領域から抽出した金属間化合物の走査電顕写真を Photo 1 に示す。チル晶領域の化合物は、短い針状、羽毛状晶領域の化合物は、長い針状を呈している。他の領域の化合物は、針状の他に櫛状の化合物が認められる。これらの櫛状の化合物は、共晶組織のものが、そのまま抽出されたものと考えられる。なお、櫛状の化合物については、櫛の歯に比べ支えになる部分の方がより長い。この点に関して、共晶組織は、化合物とマトリックスが同時に晶出するものとするのが普通であるが、この場合には、化合物が優先して晶出している事がわかり、共晶凝固に対して、一つの興味深い知見を与えている。

3.2 金属間化合物の組成

メスパワー効果の測定によるスペクトルを Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

古賀の研究⁶⁾では、Al-Fe 2 元系に現われる Al_3Fe_2 , Al_3Fe , および Al_6MnFe 化合物を作成し、これらの化合物の示すメスパワー・スペクトルを得た結果、 Al_3Fe は、3 本のピークをもつスペクトルが現われ、この事は、電気的4重極相互作用があるいは、単位胞に等価でなく異なつたアイソマー・シフトの値をもつ Fe_{57} 原子の存在を示し、また Al_6MnFe では、2 本にスプリットしたピークを示し、 Al_6Fe は、単位胞に一種類の Fe 位置のみであるから電気的4重極相互作用の存在が判明し、このようなスペクトルを与えるものと思われる。

以上のスペクトルを参考にして、Fig. 3 および Fig. 4 のスペクトルについて半定量的な判定を行なつた。その結果、縦の木模様に含まれない領域では、 Al_3Fe が主成

Fig. 2 Size distribution of residues extracted by an ultrasonic sieving method.

Table 4 Shape and size of extracted intermetallic compounds.

Region	Size & Shape	Shape	Maximum length of extracted residues (μ)	Note
				Maximum length of inter-metallic compounds by microscopic observation (μ)
Outer region of "Fir tree" structure	Chill	Short Needle	24	20
	Coarse cell	Needle (comb)	51	11
	Fine cell	Needle (comb)	42	7
Inner region of "Fir tree" structure	Fine cell	Needle (comb)	38	8
	"Schwebekristall"	Needle (comb)	33	8
	Feathery crystals	Long Needle	50	27

分であるが、 Al_6Fe も少量存在する。また、粗大セルおよび微細セル領域には、構造の不明な化合物が存在し、Phragmen⁷⁾ の報告にある α (Fe, Si) ではないかと考えられる。縦の木模様に含まれる領域では、 Al_6Fe が主成分で、 Al_3Fe も一部認められる。

ステップ・スキャンニング法によるX線回折結果を、Fig. 5 に示す。X線回折の解析に当って、 Al_3Fe は、A. S. T. M. カードから、 Al_6Fe は、Hollingsworth また、 α (Fe, Si) は、Phragmen⁷⁾ が、各々決定した結晶構造を

もとにして、そのX線回折ピークの位置を参考にした。

縦の木模様に含まれない領域は、 Al_3Fe が主成分であり、 Al_6Fe の小さいピークも存在する。縦の木模様に含まれる領域では、 Al_6Fe が主成分で Al_3Fe も認められる。なお、縦の木模様に含まれない粗大セル・微細セル領域には、不明なピークが存在し、Phragmen⁷⁾ の報告にある α (Fe, Si) とも考えられるが、E. D. T. A. 4H ともまた、良く一致している。

Photo 2 に縦の木模様に含まれないチル 晶、粗大セ

Photo 1 Scanning electron micrographs of extracted intermetallic compounds.

ル、微細セル各領域からの抽出物の AlK_α , FeK_α , SiK_α の特性X線像を示す。ここでは、Al と Fe がほとんどであるが、Si のイメージもじやつかん見られ、Al-Fe-Si 系の化合物が存在するものと考えられる。ただ、チル晶領域の Si イメージは Fe のイメージと対応していない。

Photo 3 に縦の木模様に含まれる微細セル・浮遊結晶・羽毛状晶領域からの抽出物の特性X線像を示す。これらは、すべて Al と Fe のイメージのみで、Si のイメージは、見られない。

以上、メスパワー・スペクトルの解析、X線回折、E. P. M. A. 分析の各結果をまとめると **Table 5** のごとく

になる。

チル晶は、主に金属間化合物 Al_3Fe が存在している。縦の木模様に含まれない粗大セル・微細セル領域は、 Al_3Fe がほとんどで、じやつかん、Phragmen⁷⁾ の報告にある $\alpha(\text{Fe, Si})$ が存在するものと考えられる。以上の領域には、すべて Al_6Fe が、一部認められる。

縦の木模様に含まれる微細セル・浮遊結晶・羽毛状晶各領域では、すべて、 Al_6Fe が多く、一部、 Al_3Fe が存在している。

Hollingsworth¹⁾、小管ら²⁾ は、縦の木模様に含まれる部分は、 Al_6Fe であり、それに含まれない部分は、 Al_3Fe

Fig. 3 Mössbauer spectrum of extracted intermetallic compounds.

Table 5 Composition of extracted intermetallic compounds.

Region	Methods	Mössbauer effect	X-ray diffraction	E. P. M. A.
Outer region of "Fir tree" Structure	Chill	$\text{Al}_3\text{Fe} > \text{Al}_6\text{Fe}$	$\text{Al}_3\text{Fe} > \text{Al}_6\text{Fe}$	Al-Fe
	Coarse cell	$\text{Al}_3\text{Fe} > \text{Al}_6\text{Fe}$ Other phase	$\text{Al}_3\text{Fe} > \text{Al}_6\text{Fe}$	Al-Fe Al-Fe-Si
	Fine cell			
Inner region of "Fir tree" Structure	Fine Ccell	$\text{Al}_6\text{Fe} > \text{Al}_3\text{Fe}$	$\text{Al}_6\text{Fe} > \text{Al}_3\text{Fe}$	Al-Fe
	"Schwebekristall"	$\text{Al}_6\text{Fe} \geq \text{Al}_6\text{Fe}$		
	Feathery crystals	$\text{Al}_6\text{Fe} > \text{Al}_3\text{Fe}$

Fig. 4 Mössbauer spectrum of extracted intermetallic compounds.

であると報告しているが、本実験において、金属間化合物と Al_3Fe と Al_6Fe の存在量に差があるものとする。

4. 結 言

以上の実験結果から得られた主な結論は、次のとおりである。

(1) 金属間化合物の大きさ

各領域から電解抽出した金属間化合物の粒度分布は、類似した傾向にあり、 $0.45\sim 0.8\mu$ のもの、 15μ 以上のものが多い。ただし、チル晶領域では、 $0.45\sim 0.8\mu$ のものがやや多く、粗大セル領域では、 $10\sim 15\mu$ のもの

が、多少、多い傾向にある。

各領域の金属間化合物の最大長さは、鋳塊組織観察の場合に比べて、かなり長く、2～6倍程度ある。とくに粗大セル領域・羽毛状晶領域の化合物が長い。

(2) 金属間化合物の形状

各組織領域とも、針状を呈している。しかし、粗大セル・微細セル・浮遊結晶領域の共晶組織部分では、針状の他に櫛状の化合物も認められる。

(3) 組成について

縦の木模様に含まれない領域は、 Al_3Fe が多く、一部に Al_6Fe も存在している。

Fig. 5 Schematic diagram of X-ray diffraction patterns of extracted residues.

縦の木模様に含まれる領域では、 Al_6Fe が多く、一部 Al_3Fe にも存在している。

縦の木模様に含まれない粗大セル・微細セル領域には、Phragmen⁷⁾ の報告にある $\alpha(\text{Fe}, \text{Si})$ が、じやつかん、存在しているものとする。

5. 謝 辞

本研究の遂行に当り、金属間化合物の E. P. M. A. 分析にご援助下さった昭和電工株式会社、軽金属加工研究所、及川博士に深く感謝する。なお、走査電顕観察にご協力くださった上村工業株式会社、中央研究所、黒崎重彦博士に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) E. H. Hollingsworth, G. R. Frank Jr. and E. E. Willet: Trans. AIME, **224** (1962), 188.
- 2) 小管, 水上: 軽金属, **22** (1972), 437.
- 3) H. Kostron & Schippers; Z Metallkunde **44** (1953), 489.
- 4) 中谷, 清水: 軽金属, **18** (1968), 217.
- 5) 増山, 新井, 河辺: **23** (1973), 487.
- 6) 古賀一生: 京都大学, 工学部, 冶金学科卒業論文 (昭和47)。
- 7) G. Phragmen: J. Inst. Metals, **77** (1950), 489.

Region E.B.S. Image	Outer region of "Fir tree,, structure		
	Chill	Coarse cell	Fine cell
Sample current image [10 μ]
Al K α X-ray image [10 μ]
Fe K α X-ray image [10 μ]
Si K α X-ray image [10 μ]

Photo 2 Electron beam scanning images of intermetallic compounds extracted by an electrolytic method.

Region E.B.S. Image	Inner region of "Fir tree,, structure		
	Fine cell	"Schwebekristall,,	Feathery crystals
Sample current image [10μ
Al Kα X-ray image [10μ
Fe Kα X-ray image [10μ
Si Kα X-ray image [10μ

Photo 3 Electron beam scanning images of intermetallic compounds extracted by an electrolytic method.