研究論文

Al-Mg 合金の一方方向凝固組織と機械的性質について*

柴田 政勝**・西 成基***

Structures and mechanical properties of Al-Mg alloys unidirectionally solidified*

UDC 669.715'721-176 : 620.18 : 539.4

Masakatsu SHIBATA** and Seiki NISHI***

Al-Mg alloys were unidirectionally solidified. Changes of dendrite arm spacing and size, density, interparticle distance and volume fraction of nonequilibrium second phase were examined. Primary dendrite arm spacing Z_1 and secondary one Z_2 decrease with increase of cooling rate and are expressed as:

$$Z_1 = 4.8 \times 10^{-2} \sqrt{C_0/V} \quad Z_2 = 3.7 \times 10^{-3} V^{-0.31}$$

where Z_1 and Z_2 are in cm, C_0 is Mg%, and V is the average cooling rate in °C/sec in the solid-liquid zone. Volume fraction of nonequilibrium second phase g_0 decreases with increase of cooling rate:

$$g_0 = kV^{-3}$$

Proof stress slightly increases and U.T.S., elongation, absorbed energy greatly increase with increase in cooling rate. Elongation and absorbed energy decrease with increase of g_0 .

(Received March 20, 1978)

1. 緒 言

鋳物あるいは鋳塊の凝固組織が、その後に続く熱処理の難易や機械的性質を支配することはよく知られている¹⁾けれども、従来、両者の関係については定性的説明しかされていなかった。しかしながら最近 Premium quality casting と呼ばれ、厳密な鑄造計画法に基づいた信頼度の高い鋳物が要求されるようになり、凝固組織と鋳物あるいは鋳塊の性質を定量的に関連づける必要が生じてきた。

本実験では、その研究の端緒としてまず冷却条件による凝固組織の変化を明らかにすることを試みた。冷却条件により凝固後の粒度、デンドライトの大きさ、非平衡第2相の量、形状、分布および気孔などが著しく変化し、これらが複雑に重なりあつてその後の熱処理や機械的性質を左右しているが、これらの因子のうちでも特にデンドライトの大きさ、非平衡第2相の影響は大きい¹⁾。非平衡第2相については、Flemingsら²⁾によればその量は冷却速度と共に増加するが、一方、高橋³⁾らによると冷

却速度に逆比例しており未だ定説がない。

したがって、本実験では実用合金である Al-Mg 合金を用いて急冷一方方向凝固を行ない、冷却速度によるデンドライトの枝間隔と非平衡第2相の量、分布などの変化を求め、一部それらと機械的性質の関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 一方方向凝固試料の作製

99.99%Al と 99.9%Mg をアルミナライニングを施した黒鉛るつぼを用いて電気炉で大気溶解した。この際 Al-5%Be 合金を用いて Be を 0.01% 添加し脱ガスは特に行なわなかった。本合金は酸化消耗が激しく Mg 含有量にばらつきが多いことが予想されたので、これを少なくするため1度に3.5kg溶解しこれから切り出して300gを1本の試料とした。この試料を再溶解して下端に水冷銅チルプレートを用いた予熱イソライト鑄型に鑄込んだ。鑄型寸法は15×90×130mmとした。Mg濃度が高くなると急冷一方方向凝固法では羽毛状晶が発生しやすくなる

* 軽金属学会第50回春期大会 (51—5) にて一部発表した。

** 津山工業高等専門学校 (岡山県)。Tsuyama Technical college (Okayama)。

*** 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya)。

が、種々検討した結果溶解温度780℃、 casting温度660℃、 casting予熱温度680℃とすることにより羽毛状晶の無い試料を作ることができた。

2.2 デンドライトと非平衡第2相の測定

あらかじめ鋳型中にチル面より各距離に熱電対をセットしておき各部の冷却曲線を求めた。デンドライト1次枝間隔は、写真上の一定面積 s あたりの十字形の個数 n をかぞえ、それが正方配列しているとして $\sqrt{s/n}$ より求め、2次枝間隔は凝固方向に平行な断面のマイクロ組織写真より実測した。第2相の量は一定数の格子点上で写真上の第2相が占める格子点数をかぞえ、それより体積比を求める点算法⁴⁾により、大きさ、分布等は球状と仮定して求めた⁵⁾。腐食はデンドライトについては H_2O 100ml, NaOH 10g を50℃に加熱して行ない、非平衡第2相は0.5%HF水溶液にて行なった。

試験片は引張、衝撃試験ともに柱状晶の成長方向に直角に切り出した後、エメリ紙で表面仕上げを行ない加工傷を除去した。引張試験は歪速度 $4.2 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ 、衝撃試験は容量10kg-mを用いてともに室温で行なった。引張試験片の形状は Fig. 1 に示すとおりで、衝撃試験片は $10 \times 10 \times 55 \text{mm}$ の標準Vノッチ4号試験片である。なお、Table 1 に分析結果を示す。

Fig. 1 Tensile test specimen (mm).

Table 1 Chemical composition of materials (wt%).

Alloy	Mg	Si	Fe	Al
Al-5%Mg	4.90	0.04	0.03	bal
6%Mg	6.12	0.06	0.07	bal
7%Mg	7.10	0.05	0.06	bal
8%Mg	7.99	0.04	0.06	bal

3. 実験結果および考察

3.1 デンドライト組織

Photo 1 は底部から種々の距離における試料の顕微鏡組織を示したもので、熱流とはほぼ平行な逆方向に一方凝固しており、デンドライト組織をもつ柱状晶が成長していることが観察される。試料上部に進むほど冷却速度が小さくなるためデンドライトは粗大化しており、横断面において十字形に見えるのが1次枝で、縦断面において小さく横にのびているのが2次枝であり、本合金

試料のデンドライト1次枝は板状で直交していることがわかる。これらのデンドライトの1次枝間隔 Z_1 および2次枝間隔 Z_2 と冷却速度 V との関係求めたグラフが Fig. 2 である。ただし V は Flemings らのデンドライト

Photo 1 Microstructures of Al-8%Mg alloy at 2, 3, 4.5, 6.4, 6.5 cm from bottom ($\times 30$).
Right: Transverse section
Left: Longitudinal section

Fig. 2 Primary dendrite arm spacing Z_1 and secondary arm spacing Z_2 vs cooling rate V .

Fig. 3 Primary dendrite arm spacing Z_1 vs C_0/V .

粗大化理論⁶⁾を考慮して固液共存域での平均冷却速度とした。 Z_1 と V を両対数でプロットするとほぼ直線になり、これらの直線より傾きを求めると全組成ともほぼ -0.5 となつたが、 Z_1 そのものの値はMg濃度の高い合金ほど大きな値を示した。

Mg濃度による Z_1 の変化を調べるため、 Z_1 と C_0/V (C_0 はMg%)の関係を求めたグラフがFig. 3である。このグラフの傾きもほぼ 0.5 となり、測定によるばらつきを考慮に入れると $Z_1 = k\sqrt{C_0/V}$ と置くことができ、したがって、 Z_1 は V の 0.5 乗に逆比例しMg濃度の 0.5 乗に正比例することがわかつた。これらはAl-Cu、Al-Si合金について調べた茨木らの結果⁷⁾とよく一致しており、Al-Mg合金についても同様の関係が成立することが確かめられた。 Z_2 も V との間に比例関係が成立し、最小2乗法によりそれらの関係を求めると $Z_2 = 3.7 \times 10^{-3} V^{-0.31} \text{cm}$ (V の単位は $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)となつたが、Mg濃度による系統的な差は見られなかつた。 Z_2 と V との関係については冷却速度の $-1/3$ 乗に比例することが報告⁸⁾されており本実験とよい一致を示したが、溶質濃度による Z_2 の変化は未だ明確でなく、茨木ら⁷⁾によれば濃度による変化はないがHorwath, Mondolfoら⁹⁾によれば濃度の増加は Z_2 を小さくする。

Fig. 4はAl-8%Mg合金の一方方向凝固試料中のMg濃度分布を示したもので、本実験で測定した範囲内ではマクロ偏析はほとんど存在しなかつた。

3.2 非平衡第2相の大きさ、分布密度および量

実際の凝固では、冷却速度が有限であることより凝固途中に拡散が十分行なわれず、その結果、液相内の溶質が濃化されるため非平衡の第2相を生ずる。本実験では

Fig. 4 Distribution of solute content of Al-8%Mg alloy.

Fig. 5 Changes with cooling rate of size, density and interparticle spacing of nonequilibrium second phase.

Fig. 6 Relationship between volume fraction of nonequilibrium second phase and cooling rate.

この非平衡第2相は、Photo 1に見られるようにデンドライト側枝間に分離共晶として晶出し、その形状は球に近い塊状であつた。この非平衡第2相の大きさ、分布密度、粒子間隔と V との関係を示したものがFig. 5であり、 V が増加するほど大きさ、密度は減少するが粒子間隔は増大する。そしてMg濃度が高くなるほど大きさ、密度は増加し粒子間隔は減少する。

さらに、非平衡第2相の体積比 g_0 と V との関係を求めたグラフがFig. 6で、 g_0 は V に反比例しほぼ $g_0 = kV^{-3}$ が成り立ち、最小2乗法によつて k を求めると6%Mgで 1.5×10^{-6} 、7%Mgで 2.6×10^{-5} 、8%Mgで 7.2×10^{-5} となつた。ただし V の単位は $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ である。

g_0 と V との定量的関係についてはFlemingsらの理論¹⁰⁾があり、 $\alpha (= D_s \cdot \theta_f / l^2)$ 、 D_s は溶質の固相内拡散係数、 θ_f は局部凝固時間、 l はデンドライト枝間隔の $1/2$)

Fig. 7 Relationship between mechanical properties and cooling rate of Al-8%Mg alloy.

値の大きい範囲 ($\alpha \geq 0.01$) では成り立つことが実証されていて、 V と共に g_0 は増加する。一方、本実験のように α 値が小さい ($\alpha \leq 0.008$) 場合は Teghtsoonian ら¹¹⁾ も指摘しているように検討の余地が残されている。最近、高橋ら³⁾ は本実験とほぼ同様の冷却条件で、Al-6.3%, 10.7% Mg 合金の一方凝固を行ない、冷却速度による溶質分布ならびに非平衡共晶量の変化を求めているが、 V が大きくなるほど実効分配係数は増加し偏析が小さくなり、したがって非平衡共晶量も減少することを報告し、著者らの結果と同様の傾向を示している。

3.3 機械的性質

Fig. 7 は Al-8%Mg 合金について冷却速度による機械的性質の変化を示したものである。0.2% 耐力は冷却速度にあまり依存しないが引張強さ、伸び、吸収エネルギーは冷却速度と共に著しく増加する。冷却速度が大になるほど機械的性質が向上するのは、3.1, 3.2項に示したように冷却速度の増加とともにデンドライト1次、2次枝間隔が小さくなり、かつ非平衡第2相の量も少なくなるからであると考えられる。

次に、非平衡第2相がこれらの機械的性質に及ぼす影響を調べるため、溶体化処理を行なって非平衡第2相を固溶させた時の機械的性質を求めたが、その結果を Fig. 7 に同時に示した。ただし、非平衡第2相の晶出している as cast 材を溶体化処理すると、初期にこの第2相が固溶すると同時にマトリックスの均一化が起ころいはじめ、さらに進行するとデンドライト2次枝を消失しながらマトリックスが完全に均一化する。したがって、Fig. 7 中の溶体化処理後の値は完全に溶体化が行なわれマトリックスまで均一化された時でなく、非平衡第2相のみが消失した時の値を採用した。溶体化処理を施さずと伸び、吸収エネルギーは増加するが、0.2% 耐力、引張強さはむ

Fig. 8 Reduction of elongation and absorbed energy with g_0 of Al-8%Mg alloy.

しろ減少する傾向が見られた。Cahoon ら¹²⁾ は一方凝固固材の機械的性質を調べているが、0.2% 耐力と $g_0 < 18\%$ の時の引張強さはマトリックスによつて支配され、伸びは第2相の量によつて決定されると報告している。また、吸収エネルギーは一般に伸びと類似の変化をし、第2相の影響が大きいと考えられるので伸びと吸収エネルギーについて非平衡第2相の影響を調べた。

Fig. 7 中の溶体化処理後の値から as cast での値を差引いた値と、それに対応する非平衡第2相の量との関係を表わしたグラフが Fig. 8 である。このグラフは厳密にはマトリックスの固溶度やデンドライトなどの因子も含まれているが、大部分非平衡第2相の影響によるものと考えられる¹²⁾。ともに非平衡第2相の体積比の増加につれて著しく減少し、伸びは体積比が1%で約9%、体積比が0.1%でおよそ1%減少する。吸収エネルギーは体積

Photo 2 Microfractographs of the impact fractured specimen. (a) $V = 16^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) $V = 46^\circ\text{C}/\text{min}$

比が1%で約0.8 kg-m, 0.1% になると約0.4 kg-m 低下する。このグラフより伸び, 吸収エネルギーと非平衡第2相との定量的関係を求めると, 伸びは体積比の増加とともに直線的に減少し, 吸収エネルギーは体積比のおよそ $\frac{1}{2}$ 乗に反比例する。ただし, 体積比が0.1%以下になるとこの関係は成り立たなくなるが, これは第2相が非常に少なくなると他の因子の影響が相対的に大きくなるからであろう。

3.4 破面観察

Al-8%Mg 合金の衝撃試験後の破面観察を行なった。

Photo 2 (a) は冷却速度の小さい $V = 16^\circ\text{C}/\text{min}$ の試料の破面であるが, 非平衡第2相が多く存在し, またデンドライト枝間隔も大きいのでディンプルは大きくて底が浅く靱性に乏しい。**(b)** は冷却速度の大きい $V = 46^\circ\text{C}/\text{min}$ の試料の破面で, 非平衡第2相も少ないためディンプルは(a)に比べて小さくかつ深く絞られており靱性に富んでいることがわかる。これらのディンプルの底には第2相が観察され, 衝撃破壊に対して第2相の存在が大きな影響を及ぼしている。

4. 総 括

Al-Mg 合金を水冷銅チルプレートを用いて一方向凝固させ, 冷却曲線の測定と顕微鏡観察によりデンドライト枝間隔, 非平衡第2相の大きさ, 分布密度, 量などと冷却条件の関係を求めた。また, これらの凝固組織が機械的性質にどのような影響を及ぼすかを調べるため, 引張, 衝撃試験を行なった。

(1) デンドライト1次枝間隔 Z_1 , 2次枝間隔 Z_2 はともに冷却速度 V の増加につれて減少し次の式で表わされる。 Z_1 は Mg 濃度の増加とともに大きくなるが Z_2 は Mg 濃度に依存しない。

$$Z_1 = 4.8 \times 10^{-2} \sqrt{C_0/V}, \quad Z_2 = 3.7 \times 10^{-3} V^{-0.31}$$

$$Z_1, Z_2: \text{cm} \quad V: ^\circ\text{C}/\text{sec} \quad C_0: \text{Mg}\%$$

(2) 非平衡第2相は V の増加につれてその大きさ, 分

布密度は減少するが粒子間隔は増大する。

(3) 非平衡第2相の体積比 g_0 は V の増加につれて減少し次の式で示される。

$$g_0 = kV^{-3}$$

(4) 0.2% 耐力は冷却速度による変化は小さいが引張強さ, 伸び, 吸収エネルギーは冷却速度とともに増加する。

(5) 伸び, 吸収エネルギーに及ぼす非平衡第2相の影響を求めた。それらはともに非平衡第2相の体積比の増加につれて減少し, 体積比が1%で伸びは約9%, 吸収エネルギーは約0.8 kg-m 低下する。

参 考 文 献

- 1) 軽金属学会シンポジウムテキスト: 鋳塊の熱処理, (1971).
- 2) T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 624.
- 3) 高橋, 神尾: 第52回軽金属学会講演概要, (1977), 46.
- 4) J. E. Hillard, J. W. Cahn: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221** (1961), 344.
- 5) 佐久間, 西沢: 日本金属学会会報, **10** (1971), 279.
- 6) T. Z. Katmis, M. C. Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1504.
- 7) 茨木, 岡本, 岸武: 日本金属学会誌, **30** (1966), 1068.
- 8) M. C. Flemings: "Solidification Processing," McGRAW-HILL, (1974), 148.
- 9) J. A. Horwath, L. F. Mondolfo: *Acta. Met.* **10** (1962), 1037.
- 10) H. D. Brody and M. C. Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, **236** (1966), 615.
- 11) F. Weinberg and E. Teghtsoonian: *Met. Trans.* **3** (1972), 93.
- 12) J. R. Cahoon, H. W. Paxton: *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969), 1401.