アルミニウム合金の成長方位とセルーデンド ライト遷移挙動*

神尾 彰彦**・手塚 裕康**
町田 邦雄***・高橋 恒夫**

Cell-dendrite transition in aluminum alloys growing in different directions*

UDC: 669.715-14 : 548.5 : 620.186

Akihiko KAMIO**, Hiroyasu TEZUKA**, Kunio MACHIDA*** and Tsuneo TAKAHASHI**

A metallographic work was carried out of Al-Ti and Al-Cu alloys (partition coefficient k ; 7.8 and 0.17 respectively) unidirectionally solidifying in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions. Cell-dendrite transition is governed by the heat flow direction and constitutional undercooling. Dendrite arms branch from cells at an early stage along the heat flow not in the $\langle 100 \rangle$ preferred growth orientation. The growing arms gradually shift toward the preferred orientation with increase in $C_0 \cdot R/G$. Branching and growth of the branched arms delay, when the preferred orientation is at a large angle to the heat flow. Pronounced constitutional undercooling accelerates the branching and the growth of branched arms. Characteristic transition behaviors in $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ directions are described in detail.

(Received February 1, 1979)

1. 緒 言

分配係数の異なる種々のアルミニウム合金について、平滑からデンドライト状への凝固界面組織形態の変化を調べ、すでに次のことが明らかにされてきた。すなわち、すべての合金系において、凝固界面液相側の温度勾配 G 、凝固速度 R および初期溶質濃度 C_0 からなる個々の臨界条件 $C_0 \cdot R/G$ のもとで、界面組織形態は遷移する^{1),2),3)}。同じ凝固条件のもとでも、個々の結晶粒の方位に応じて組織形態の遷移挙動が異なり、それぞれ特徴をもつ形態および遷移過程が示される⁴⁾。

本実験では、成長方位に応じた界面組織形態の遷移挙動をより明確にするため、分配係数 k が 1 よりも大きい Al-Ti 合金 ($k=7.8$) および k が 1 よりも小さい Al-Cu 合金 ($k=0.17$) を $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に成長させ、セル状組織からデンドライト状組織への界面組織形態の遷移挙動を調べた。

2. 実験方法

種々の組成の Al-Ti および Al-Cu 合金を $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ に一方向成長させ、セルーデンドライト遷移過程における組織形態を観察した。実験に使用した Al-Ti 合金 (0.025~0.15 wt%) および Al-Cu 合金 (0.5~3.0 wt%) は、99.997% 純アルミニウム、スポンジチタン、99.98% 電解銅を用いて作成した。成長方位の制御には種結晶を使用した。種結晶には 99.997% アルミニウム単結晶を、長手方向がそれぞれ $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ になるように $5 \times 5 \times 30$ mm の大きさに切り出した単結晶を用いた。縦型一方向凝固装置内の黒鉛るつぼ (電極用黒鉛を加工) の底部に $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ あるいは $\langle 111 \rangle$ 種結晶ならびにそれらを組合せて設置し、種結晶の一部が溶解する温度に炉を制御してから、あらかじめ別の炉で溶解しておいた種々の組成の合金を注湯し一方向凝固させた。凝固界面が種結晶上面より 40~50 mm の位置まで進行したとき炉を急速に引き上げ、残留液体

* 軽金属学会第50回春期大会 (51-5)

軽金属学会第51回秋期大会 (51-11) にて一部発表した。

** 東京工業大学 (東京都)。Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

*** 東京工業大学大学院 (東京都)。(現日本エヌ・シー・アール, 東京都)。Graduate School, Tokyo Institute of Technology (Tokyo), (Present address : Japan NCR Co., Ltd, Tokyo)。

Photo 1 Dendrite morphology of $\langle 100 \rangle$ crystals in Al-Ti alloys. (a) $G/R = 2.0 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$, $C_0 = 0.025 \text{ wt}\%$, (b) $G/R = 1.4 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$, $C_0 = 0.12 \text{ wt}\%$.

Photo 2 Dendrite morphology of $\langle 100 \rangle$ crystal in Al-Cu alloy. $G/R = 2.1 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$, $C_0 = 1.0 \text{ wt}\%$.

をデカントして凝固界面を出現させた。この位置は、純アルミニウム種結晶による組成の変動ならびに成長開始時の熱的不安定がない安定成長領域である。炉の制御ならびに凝固条件はるつぽ側壁より直接挿入した 6 対のクロメル-アルメル 熱電対により測定した。使用したるつぽの内径は種結晶が 1 ~ 2 個のときは 20 mm, 3 個のときは 25 mm であった。得られた試料は成長方位をマクロ組織および X 線背面ラウエ法により確認した後、所定の方位の面で切断し、組織観察を行なった。

Al-Ti 合金においては、凝固初期に形成される Ti 富の固相が内部組織として観察され、この組織が成長過程をトレースしているので³⁾、過塩素酸+エチルアルコール溶液での電解研磨と改良タッカー氏液での化学腐食により、Ti 富の内部組織を現出させた。

3. 実験結果および考察

3.1 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶の組織形態

3.1.1 $\langle 100 \rangle$ 結晶

Al-Ti 合金および Al-Cu 合金の $\langle 100 \rangle$ 結晶の凝固界

Photo 3 Morphological change from cellular to dendritic in $\langle 110 \rangle$ crystal of Al-0.025 wt% Ti alloy. Growth conditions were changed immediately from (b) 1.2×10^4 to (a) $2.2 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ when the solid-liquid interface arrived at position A.

Photo 4 Dendrite morphology of $\langle 110 \rangle$ crystal in Al-0.025 wt% Ti alloy grown under $G/R = 2.1 \times 10^8 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

Photo 5 Dendrite morphology of $\langle 110 \rangle$ crystal in Al-0.5 wt% Cu alloy grown under $G/R = 3.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

面近傍における凝固方向に平行な $\{100\}$ の組織をそれぞれ **Photo 1** および **Photo 2** に示す。セル状組織からデンドライト状組織への遷移過程における枝の成長挙動は温度勾配 G と凝固速度 R との比 G/R 値および初期溶質濃度 C_0 により大きく影響され、枝分れ初期においてはデンドライト枝は fcc 金属におけるデンドライト優先成長方位 $\langle 100 \rangle$ からずれて成長する。すなわち、Al-Ti 合金においては、 G/R 値が $2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ と比較的大きく、 C_0 が 0.025 wt% と小さい場合、Photo 1-(a)、セルから僅かに枝分れが起っている状態で、生成枝数も少なく成長方向も熱流方向すなわち凝固方向に対し僅かに傾いている程度である。これに対し、 $G/R = 1.4 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ と小さく、 $C_0 = 0.12 \text{ wt}\%$ と大きな場合は、Photo 1-(b)、枝分れが著しく細かな枝が熱流方向に対し大きく傾き、かなりはつきりとしたデンドライト形態を示している。すなわち、 $C_0 \cdot R/G$ 値の増加に伴いセルからの枝分れが増大し、枝の成長方向は熱流方向に対し順次その傾き角度を広げ、デンドライト枝の優先成長方位である熱流方向と 90° を成す $\langle 100 \rangle$ に近づく。

このような枝の成長挙動は Al-Cu 合金においても同様である⁵⁾。しかし、Photo 1-(b) および Photo 2 に示されるように、枝の成長方向は主軸から枝分れした初期と後期では Al-Cu 合金と Al-Ti 合金では異なっている。枝分れ初期、つまり主軸の近傍では熱流方向となす傾き角度が小さく、成長とともに角度を増している。枝

Photo 6 Dendrite morphology of $\langle 110 \rangle$ crystal in Al-0.1 wt% Ti alloy grown under $G/R = 0.85 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

分の発生位置は凝固界面に突出した主軸先端の曲率によりきまるとされている^{6),7)}。その後の成長は、Al-Cu 合金の場合、固相の成長に伴う界面での溶質の濃縮により、界面前方液相の溶質濃度が增大することにより枝の傾き角度を増す。一方、Al-Ti 合金の場合、デンドライトの内部組織内つまり成長初期では Ti 濃度が高くほぼ一定であり、後期の境界付近では極端に Ti 濃度が希薄となる⁴⁾。したがって、主軸より枝分れした枝は初期には急速に熱流方向との角度を増し成長するが、後期では再び角度を減じる。

3.1.2 $\langle 110 \rangle$ 結晶

$\langle 110 \rangle$ に成長させた Al-0.025 wt% Ti 合金結晶の熱流方向に平行な $\{100\}$ および垂直な $\{110\}$ の組織を **Photo 3** に示す。凝固界面が A の位置に達したとき炉の移動速度を上昇して凝固条件を変化させたもので、熱流に平行な $\{100\}$ において G/R 値の大きい下部 ($G/R = 1.2 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$) ではセルから僅かに枝分れした枝が熱流方向にほとんど平行に成長しており、炉の移動速度を速くした上部では G/R 値が減少し ($G/R = 2.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$)、細かく枝分れした枝が V 字形に成長している。そして、Photo 3-(b) では Ti 富の枝の断面が円形に現われ、枝分れの進んだ Photo 3-(a) では細かい枝の円形断面が密に整列している。この整列した長手方向は $\langle 110 \rangle$ である。このように G/R 値の変化に伴い組織形態は連続的に変化し、各凝固条件の下で特徴ある組織形態

Photo 7 Change of dendrite morphology of $\langle 110 \rangle$ crystal in Al-Ti alloys with increase of C_0 and decrease of G/R . Morphologies were observed at parallel plane (001) and transverse plane (110) against growth orientation $\langle 110 \rangle$.

を示す。

$\langle 110 \rangle$ に成長させた Al-0.025 wt% Ti 合金および Al-0.5wt% Cu 合金の組織を **Photo 4** および **Photo 5** に示す。両図において、(a)は成長方向に垂直な凝固界面近傍の $\{110\}$ 、(b)および(c)は成長方向に平行な $\{100\}$ および $\{110\}$ を示す。両合金とも成長方向に垂直な $\{110\}$ において観察されるように、長手方向が $\langle 110 \rangle$ で成長方向に平行な $\{100\}$ を板面とする板状の組織形態を呈している。(b)の $\{100\}$ では、はつきりと枝分れた枝がV字状に成長している。Al-Ti 合金では Photo 4-(c)に示されるように、成長方向に平行な $\{100\}$ でV字に観察される枝が $\{110\}$ で切断されてU字状の内部組織として現われている。一方、Al-Cu 合金では Photo 5-(c)に示されるように、熱流方向に対し角度を持った枝分れの成長がみられる。

C_0 が0.1 wt%、 G/R 値が $0.85 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec} / \text{cm}^2$ で、 $C_0 \cdot R/G$ 値が大きい Al-0.1 wt% Ti 合金における組織形態を **Photo 6**に示す。(b)の成長方向に平行な $\{100\}$ では熱流方向との角度をさらに広げたV字状の枝が一層細かく成長しており、またこの面に垂直な $\langle 100 \rangle$ への顕著な枝の成長が(a)および(c)の $\{110\}$ で観察される。

(b)および(a)に示される成長方向と平行な $\{100\}$ ならびに成長面の $\{110\}$ での内部組織の発達状況から、 $\langle 110 \rangle$ 結晶におけるデンドライトの枝分れ挙動の凝固条件 $C_0 \cdot R/G$ による変化を **Photo 7**に示す。成長方向に平行な $\{100\}$ における内部組織は $C_0 \cdot R/G$ の増加に伴い枝分れが多くかつ細くなり、枝と熱流方向とのなす角度も徐々に増大する。すなわち、セルから発生した枝は熱流に対して、 $C_0 \cdot R/G = 0.03 \times 10^{-4} \text{ wt\%} \cdot \text{cm}^2 / ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}$ では約 15° 、 0.19×10^{-4} では約 20° 、 1.2×10^{-4} では約 40° 傾き、 $C_0 \cdot R/G$ 値の増加に伴って、熱流方向と 45° をなす2つの $\langle 100 \rangle$ 優先成長方位に漸近する。また、この $\{100\}$ に垂直なもう一つの $\langle 100 \rangle$ への枝分れは遅れて起り、 $C_0 \cdot R/G$ 値の増加とともに枝分れが著しくなり、 $\{110\}$ 成長面における板状組織の幅が広がる。

以上のように、 $C_0 \cdot R/G$ の増加に伴い凝固界面での液相中の組成的過冷が大きくなり、多くの枝分れと枝の線成長が助長され、熱流の拘束に対し fcc 金属のデンドライト枝の3つの $\langle 100 \rangle$ への優先成長性が強く現われる。

しかし、熱流方向に対して最も大きな角度 (90°)をもつ $\langle 100 \rangle$ の枝の成長は他の2つの $\langle 100 \rangle$ の枝 (45°)よりも成長が遅れる。その結果板状形態の配列した組織が形

Photo 8 Dendrite morphology of $\langle 111 \rangle$ crystal in Al-0.025 wt% Ti alloy grown under $G/R = 2.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

Photo 9 Dendrite morphology of $\langle 111 \rangle$ crystal in Al-0.05 wt% Ti alloy grown under $G/R = 1.3 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$.

成される。このような板状組織形態は、 $\{110\}$ がデンドライトの1次の枝の優先成長方向である正方晶金属のSn-Bi合金⁸⁾とSn-Pb合金⁹⁾のデンドライト成長形態と類似している。これらの合金の板状組織は成長面の $\{110\}$ に配列した板状組織の長手方向が $\langle 001 \rangle$ で、成長方向に平行な板面が $\{110\}$ である。そして、二次枝の成長は $\{112\}$ 、 $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ および $\{1\bar{1}1\}$ であり、熱流方向に対する角度が小さい $\{112\}$ (54.7°)の枝の成長が著しく、 $\langle 111 \rangle$ (90°)が遅れる結果板状配列を示す。

3.1.3 $\langle 111 \rangle$ 結晶

$\langle 111 \rangle$ に成長したAl-0.025 wt% Ti合金組織を**Photo 8**に示す。(a)は成長方向に垂直な凝固界面近傍の $\{111\}$ 、

Photo 10 Growth structure of $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ crystals of Al-0.025 wt% Ti alloy grown under $G/R = 8.0 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ in a mold. Structure was observed at parallel plane near solid-liquid interface against growth direction of bicrystal.

Photo 11 Growth structure of $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ crystals of Al-0.5 wt% Cu alloy grown under $G/R = 3.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ in a mold. Structure was observed at parallel plane near solid-liquid interface against growth direction of bicrystal.

(b)は成長方向に平行な $\{110\}$ の組織である。熱流方向に対し 54.7° 傾いた3つの $\langle 100 \rangle$ 方向のうちの1つが(b)の $\{110\}$ に含まれており、その角度よりも熱流方向に傾いて成長している枝が観察される。すなわち、 $\langle 111 \rangle$ に成長した結晶のデンドライトの枝分れは熱流方向に対し、等価な3方向に起り、(a)ではそれぞれの枝の切断面が3方向に延びたような長円として観察される。さらに、 $C_0 \cdot R/G$ 値が大きくなると**Photo 9**に示すように、成長方向に平行な $\{110\}$ から僅かに傾いた面では2方向の $\langle 100 \rangle$ への枝分れがより発達したデンドライト形態が観察される。

3.2 結晶成長方位による枝分れの優先性

$\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 種結晶より同一るつぼ中で同時に成長させたAl-0.025 wt% Ti合金およびAl-0.5 wt% Cu合金の凝固方向に平行な凝固界面近傍の組織を**Photo 10**

Photo 12 Growth structure of $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ crystals of Al-0.025 wt% Ti alloy grown under $G/R = 8.0 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ in a mold. Structure was observed at parallel planes near solid-liquid interface against growth direction of tricrystal.

および **Photo 11** に示す。Photo 10 は Al-Ti 合金の $\langle 100 \rangle$ 結晶 (A) と $\langle 110 \rangle$ 結晶 (B) の組織で、観察面は両結晶とも成長方向に平行な $\{100\}$ である。 $\langle 100 \rangle$ に成長した結晶では枝分れが開始した状態で、枝の成長方向も熱流方向に平行である。一方、 $\langle 110 \rangle$ に成長した結晶では、V 字形の明瞭な枝分かれが起っており、細かい枝の発達がみられる。Photo 11 は Al-Cu 合金の $\langle 100 \rangle$ 結晶および $\langle 110 \rangle$ 結晶の成長組織を示し、Al-Ti 合金と同様に $\langle 110 \rangle$ に成長した結晶の枝分れが顕著である。

$\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 種結晶より同一るつぼ中で同時に成長させた 3 結晶の成長方向に平行な断面の組織を **Photo 12** に示す。 $\langle 111 \rangle$ 結晶の成長方向に平行な $\{110\}$ ではデンドライトの枝分れした成長が明瞭に観察され、 $\langle 100 \rangle$ 結晶よりも枝分れが顕著である。しかし、 $\langle 111 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 結晶の枝分れの程度の差はあまり明確ではない。

以上のように、 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶のセル状組織からデンドライト状組織への移行過程は各結晶方位において特徴ある組織形態をとるが、いずれの結晶方位からの成長においてもデンドライトの枝の安定成長方向は、結晶学的優先成長方向の $\langle 100 \rangle$ である。しかし、セル状組織から枝分れが開始しはじめる状態の凝固条件では、熱流による成長方向抑制が大きく、熱流に対して大きな角度をもったデンドライトの枝の線成長は抑えられる。そのため、セルからの明瞭な枝分れの開始は、熱流に対する角度がデンドライトの枝の優先成長方向 $\langle 100 \rangle$ と近い角度を持つ $\langle 110 \rangle$ の結晶 (45°) で一番早く、次に 54.7° の $\langle 111 \rangle$ 結晶で、 90° の $\langle 100 \rangle$ 結晶が一番遅くなる。

一方、セル形態からデンドライト形態への移行について、Morris ら¹⁰⁾ は Pb-Sn 合金において $\langle 111 \rangle$ 結晶が最も早く、Sharp ら¹¹⁾ は Al-Cu 合金において $\langle 110 \rangle$ 結晶が $\langle 100 \rangle$ 結晶よりも早いことを報告している。著者ら⁴⁾ もセル形態の変化が $\langle 100 \rangle$ 結晶よりも $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 結晶において早く起ることを示した。 $\langle 111 \rangle$ 結晶の固相一

液相界面では溶質の濃縮あるいは枯渇が最も著しく、組織的過冷度も大きくなるので枝分れが起りやすい。しかし、熱流方向と枝の成長方向との角度の点から、 $\langle 111 \rangle$ 結晶と $\langle 110 \rangle$ 結晶におけるより優先的な枝分れはあまり明確には現われなかった。Al-Ti 合金と Al-Cu 合金における各結晶成長方位における枝分れ挙動は本質的には同じであるが、凝固界面における溶質分配の差から、枝分れした枝の成長挙動に相違を生じた。

4. 結 言

Al-Ti および Al-Cu 合金におけるセル-デンドライト移行挙動を一方向成長した $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶において観察した。

1) 各方位の結晶とも、セルからの枝分れ初期の凝固条件 $C_0 \cdot R/G$ のもとではとくに熱流による枝の成長方向の抑制が大きく、枝分れした枝は $\langle 100 \rangle$ から大きくずれて熱流に僅かに傾いて成長し、 $C_0 \cdot R/G$ 値の上昇とともに生成した枝の線成長方向は $\langle 100 \rangle$ に近づく。従って、 $\langle 100 \rangle$ が熱流に対して大きな角度をもつデンドライトの枝分れおよびその線成長は遅くなる。

2) $\langle 110 \rangle$ 結晶では、熱流方向に対して 45° 傾いた 2 つの $\langle 100 \rangle$ の枝の枝分れが優先して開始し、 90° 傾いた他の $\langle 100 \rangle$ への枝分れは遅れる。その結果、板面が $\{100\}$ で板の長手方向が $\langle 110 \rangle$ の板状形態が整列したデンドライト組織となる。この板状組織の幅は $C_0 \cdot R/G$ 値の上昇とともに増加する。

3) $\langle 100 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶では、それぞれの結晶の成長方向 (熱流方向) に対して等価な 2 および 3 方向の $\langle 100 \rangle$ の枝の枝分れが同時に起る。

4) セルからの明瞭な枝分れは $\langle 100 \rangle$ 結晶よりも $\langle 110 \rangle$ および $\langle 111 \rangle$ 結晶で早く起る。

5) Al-Ti および Al-Cu 合金におけるデンドライトの枝分れ挙動は本質的には同じであるが、枝分れ後の枝の成長挙動が異なる。

参 考 文 献

- 1) 高橋, 神尾, 小島, NG. *Trung : 軽金属*, **20** (1970), 611.
- 2) 高橋, 神尾, 小島, NG. *Trung : 軽金属*, **21** (1971), 463.
- 3) 高橋, 神尾, NG. *Trung : 軽金属*, **25** (1975), 134.
- 4) 高橋, 神尾, 手塚: *軽金属*, **28** (1978), 20.
- 5) 梶山, 梅田, 加藤: *日本金属学会誌*, **38** (1974), 1.
- 6) M. E. Glicksman and R. J. Schaefer: *Act Met.*, **14** (1966), 1126.
- 7) 加藤, 梅田, 浜地: *日本金属学会誌*, **41** (1977), 691.
- 8) P. J. Ahearn and M. C. Flemings: *Trans Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 1590.
- 9) T. Okamoto and K. Kishitake: *J. Crystal Growth*, **29** (1975), 137.
- 10) L. R. Morris and W. C. Winegard: *J. Crystal Growth*, **6** (1968), 61.
- 11) R. M. Sharp and A. Hellawell: *J. Crystal Growth*, **11** (1971), 77.