アルミニウム合金の凝固

神尾 彰彦*

Solidification of aluminum alloys

Akihiko KAMIO*

1. ま え が き

金属および合金の凝固は核生成と成長の過程であり、凝固組織の形成の過程である。鋳物および鋳塊の凝固組織は凝固時の熱および溶質の移動挙動に依存し、また、化合物や介在物の分布、偏析、ポロシティなどの欠陥は凝固組織の形成挙動に支配される。ここでは、凝固組織の形成過程と溶質の分布について概説する。

2. 核 生 成

2.1 均質核生成

原子配列がランダムな液体の温度が低下して平衡凝固温度に達すると、熱的ゆらぎの結果ある確率で、液体中に固体と同じ原子配列をもつ原子集団（クラスター）が生じる。このクラスターの形成が凝固における核生成のきっかけで、均質核生成と呼ばれる。いま、生成したクラスターを半径 r の球とし、液体と固体の単位体積当りの自由エネルギー差を ΔG_v 、単位面積当りの液体-固体界面自由エネルギーを γ_{SL} とすると、固体クラスターの生成による系全体の自由エネルギー変化 ΔG は、

$$\Delta G = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (1)$$

γ_{SL} は温度に依存せず正であるが、 ΔG_v は平衡凝固温度 T_E 以上で正で、それ以下では負である。 T_E より ΔT 過冷した温度 T_1 では、 $\Delta G_v = -L\Delta T/T_E$ である。ここで、 L は凝固潜熱を表わす。

第1図は(1)式によるクラスターの成長に伴う ΔG の変化を示す。 $r < r^*$ のクラスターの成長は ΔG を増加させるため、原子の拡散運動でクラスターの生成と分散が繰返される。この大きさのものはエムブリオ (embryo, 結晶の芽) と呼ばれる。 $r > r^*$ のクラスターでは、連続的成長が ΔG を減少させ、エネルギー的に安定となり、結晶核 (安定核, stable nucleus) となる。 r^* の大きさのクラスターを臨界核、 r^* を臨界半径という。 r^* における ΔG の最大値 ΔG_{homo}^* は均質核生成のための活性化エネルギー

である。 r^* は(1)式を微分して次のように得られる。

$$r^* = 2\gamma_{SL} T_E / L\Delta T \quad (2)$$

また、(2)式を(1)式に代入して ΔG_{homo}^* が求められる。

$$\Delta G_{\text{homo}}^* = 16\pi\gamma_{SL}^3 T_E^2 / 3L^2 \Delta T^2 \quad (3)$$

過冷度 ΔT が増加すると臨界核の半径 r^* は減少し、核生成の活性化エネルギー ΔG_{homo}^* が低下するため、核生成は容易になる。

均質核生成速度 I_{homo} は r^* 以上の半径をもつ結晶核の生成頻度で、過冷却に一義的に依存する。

$$I_{\text{homo}} \propto \exp(-C/\Delta T^2) \quad (4)$$

ここで、 C は定数である。核生成速度は過冷却がある臨界値に達すると急激に上昇する。その時の過冷却を核生成時の最大過冷却または臨界過冷却という。第1表¹⁾は各種金属の最大過冷却度 ΔT_{max} を示す。アルミニウムの均質核生成には130℃の過冷却を必要とする。平衡凝固温度 T_E (℃) と ΔT_{max} の間には、 $\Delta T_{\text{max}} \approx 0.18 T_E$ の関係がある。

2.2 異質核生成

実際の鋳造では均質核生成に必要な過冷却より非常に小さな過冷却で凝固が開始する。したがって、熔融金属中に核生成を促進させる触媒の働きをする異物質が存在し、それは液体中に浮遊している固体粒子、酸化物、鋳型表面などであると考えられている。これら異物質の表面上に原子がデポジットしてエムブリオを形成し、 r^* の曲率半径をもつ臨界核になる場合を異質核生成と呼ぶ。

いま第2図に示すように、異物質固体粒子 C の表面を介して球面をもつ結晶核 S が形成されるとする。液体、固体結晶および異物質粒子が互いに接する界面では、液体と固体結晶の界面エネルギー γ_{SL} 、異物質粒子と固体結晶の界面エネルギー γ_{CS} 、異物質粒子と液体の界面エネルギー γ_{CL} がバランスし、次の関係が成り立つ。

$$\gamma_{CL} = \gamma_{CS} + \gamma_{SL} \cos\theta \quad (5)$$

ここで、 θ は接触角である。異質核生成に伴う自由エネ

* 東京工業大学工学部金属工学科 (東京都)。Tokyo Institute of Technology (Tokyo)。

第1図 クラスターの成長に伴う自由エネルギー変化。過冷度 ΔT の増加によって、臨界核の大きさ r^* が減少し、結晶核生成のための活性化エネルギー ΔG^* は低下する。

第1表 各種金属の最大過冷度

金 属	平衡凝固温度℃	最大過冷度
Sn	231.9	118
Pb	327.5	80
Al	660.4	195
Ag	961.9	227
Au	1064.4	230
Cu	1084.5	236
Mn	1246	308
Co	1494	330
Fe	1538	295

ルギー変化 ΔG は(1)式と同様に次式で示される。

$$\Delta G = \left(-\frac{4\pi r^3 L \Delta T}{3T_E} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \right) f(\theta) \quad (6)$$

ここで、 $f(\theta)$ は接触角の関数で、 $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$ である。したがって、異質核生成における活性化エネルギー ΔG_{het}^* は

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_E^2}{3L^2 \Delta T^2} f(\theta) \quad (7)$$

ΔG_{het}^* は ΔG_{homo}^* に $f(\theta)$ を乗じたものになる。 $f(\theta)$ は0と1の間の値を取り、 $\theta = \pi$ なら $f(\theta) = 1$ で、 $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{homo}^*$ となり、液体中に存在している異物質粒子は触媒作用をもたず、均質核生成が行なわれる。 $\theta = \pi/2$ のときは、 $\Delta G_{het}^* = (1/2)\Delta G_{homo}^*$ となり、均質核生成に比べて異物質粒子表面で容易に核生成が行なわれる。 $\theta = 0$ では $\Delta G_{het}^* = 0$ で、もはや核生成のためのエネルギー障壁はなくなり、異物質粒子を基盤として原子のデポジットによる成長過程となる。すなわち、接触角 θ が小さいほど核生成のための活性化エネルギーは減少

第2図 異物質表面上での結晶の核生成

し、接触角 θ が小さい異物質粒子ほど有効な異質核となる。

異質核生成における核生成速度 I_{het} は、

$$I_{het} \propto \exp \left(-\frac{C'}{\Delta T^2} f(\theta) \right) \quad (8)$$

ここで C' は定数である。 I_{het} は θ が小さいほど小さな ΔT で急激に上昇し、小さな最大過冷度で核生成が起こる。

有効な異質核となる物質としては、異質核と固体結晶の界面エネルギー γ_{cs} が小さいほどよく、 $\gamma_{cs} \approx 0$ となるには異質核と固体結晶との結晶格子の整合性が良いことが必要であると考えられている。Turnbullら²⁾ は、異質核と固体結晶の結晶格子の不整合度 δ (disregistry) を、 $\delta = (\Delta a_0/a_0) \times 100$ と定義し、異質核の有効性を論じている。ここで、 a_0 は固体結晶の低指数面の格子定数、 Δa_0 は異質核と固体結晶の格子定数の差である。 δ が小さいほど整合性が良く、界面エネルギーは小さくなる。しかしこの δ と実際の過冷度との関係は必ずしも多くの金属と異物質に対して 適合しなかった。Mondolfo ら³⁾ は低指数面における互いに直交する2方向での結晶格子の不整合度 $\delta^2 = \delta_1^2 + \delta_2^2$ を提案し、不整合度の減少が界面エネルギーの低下を導くことを示した。アルミニウムに対して有効な異質核といわれている Ti 化合物などについて、Mondolfoら⁴⁾ は不整合度と核生成時の過冷却の関係を調べ、第2表の結果を示している。また、固体結晶と異質核との結晶構造が違う場合にも十分適用できるとして、Bramfitt⁵⁾ は低指数面における3方向での不整合度とその方向のずれを考慮して、次のように δ を提示した。

$$\delta = \sum_{i=1}^3 \frac{\frac{|d[uvw]_c|^4 \cos\theta - d[uvw]_s|^4}{d[uvw]_s^4}}{3} \times 100 \quad (9)$$

ここで、 $d[uvw]_c$ および $d[uvw]_s$ はそれぞれ異質核および固体結晶の低指数面における最密原子間距離、 θ は両物質の最密方位間のなす角度である。Bramfitt はFeと種々の窒化物、炭化物との δ を求め、それらを添加したFeの核生成に必要な最大過冷却 ΔT を測定し、 $\Delta T = \delta/8$

第2表 アルミニウムと化合物との不整合度ならびに過冷度

異質核物質	方 位 関 係	不整合度%		過冷度 ℃
		δ_1	δ_2	
$\left. \begin{array}{l} \text{TiAl}_3 \\ \text{と} \\ (\text{TiB})\text{Al}_3 \\ \text{ZrAl}_3 \\ \text{VAl}_{10} \\ \text{AlB}_2 \\ \text{NiAl}_3 \end{array} \right\}$	$(221)\text{Al} // (001)\text{TiAl}_3; [010]\text{Al} // [113]\text{TiAl}_3$	0	-0.25	0
	$(001)\text{Al} // (001)\text{TiAl}_3; [100]\text{Al} // [100]\text{TiAl}_3$	+5.2	+5.2	3 ~5
	$(011)\text{Al} // (001)\text{TiAl}_3; [011]\text{Al} // [110]\text{TiAl}_3$	-0.6	+5.2	0
	$(011)\text{Al} // (001)\text{ZrAl}_3; [100]\text{Al} // [100]\text{ZrAl}_3$	+0.9	+0.9	0
	$(001)\text{Al} // (001)\text{VAl}_{10}; [100]\text{Al} // [110]\text{VAl}_{10}$	-1.3	-2.1	0
	$(111)\text{Al} // (001)\text{AlB}_2; [110]\text{Al} // [110]\text{AlB}_2$	-5.9	-5.0	0.5~1
	$(111)\text{Al} // (\text{TiI})\text{NiAl}_3; [0\bar{1}1]\text{Al} // [110]\text{NiAl}_3$	+5.1	-3.6	7 ~8

の関係を報告している。

アルミニウムへの Ti 添加によつて核生成数が著しく増加し、結晶粒が微細になることは古くから知られ、1949年 Cibula⁶⁾が報告して以来工業的に広く利用されている。しかし、Ti ならびに Ti+B による結晶粒微細化についてはいまだ完全には統一された機構がなく、 TiAl_3 粒子の異質核説、 TiC 粒子の異質核説、 TiB_2 粒子の異質核説、 $\alpha\text{-Al}$ 初晶の増殖説などが提案されている^{7)*}。

2.3 動的核生成

圧力や振動により液体が動的に刺激されて核生成することが指適されている⁹⁾。圧力の付加は凝固温度変化 dT/dp を生じ、それは Clapeyron の式で示される。

$$dT/dp = T_E (V_L - V_S)/L \quad (10)$$

ここで、 V_L と V_S は液体と固体の平衡凝固温度 T_E での体積、 L は凝固潜熱である。 $(V_L - V_S)$ は凝固に伴う体積変化量で、凝固の際に体積収縮する金属は圧力の増加とともに凝固温度が上昇する。大気圧下で異質核生成の温度近くまで冷却された液体に高圧力を作用させると凝固温度が上昇し、液体全体が急激に過冷状態になるため、異質核が有効に働き、凝固組織は極端に微細になる⁹⁾。

振動の核生成への効果は、液体中で生成したキャビテーションの破壊時の圧力増加ならびに液体中に形成された結晶の機械的破断による結晶の増殖である。核生成時の過冷度は、周波数にはほとんど影響されず、ある一定の振幅すなわち個々の振動エネルギー以上で小さくなる¹⁰⁾。また、振動を付加する時期により形成する結晶数は大きく変化し、熔融状態およびそれに続く凝固初期における振動の付加により結晶粒は著しく微細化される¹¹⁾。一般に、純金属では結晶破壊効果が小さく、デンドライト結晶では大きい。したがって、 $|1-k|$ 値 (k は平衡分配係数) が大きい合金ほど、デンドライト・ア

ームの破断や溶湯表面からの結晶の遊離が容易になり、新しい凝固中心となる結晶が増殖される。ガス吹込みによる液体のじょう乱もこの結晶増殖効果を促進し、結晶粒微細化をもたらす¹²⁾。また、水冷した振動子を熔融金属中に挿入し、結晶増殖を一層高めた冷却振動法¹³⁾も提案されている。

3. 凝固時における溶質の分布とミクロ組織の形成

3.1 平らな固液界面の凝固における溶質の分布

成長した固相内の溶質分布は、凝固に伴つて固液界面に排出された溶質あるいは不純物 ($k < 1$ の合金系の場合) が拡散や流動によつてバルク液相にいかにか混合されるかに依存する。第3図に示す二元系合金の初期溶質濃度 C_0 の組成の合金において、溶質の分布を次の3つの場合について考えてみよう。なお、凝固速度 R および液相中の溶質拡散係数 D_L は一定で、固体内拡散はないとし、平らな固液界面が正の温度勾配のもとで一方向に進行する場合を考える。

(1) 完全混合

固液界面に排出された溶質は、界面で濃縮することなく直ちに液相全体に均一に混合される。凝固しつつある固相の濃度 C_S は固相率 f_S に対して次式で与えられる^{14), 15)}、第4図の濃度分布を示す。

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{k-1} \quad (11)$$

凝固は C_0 の液相から kC_0 の固相の晶出で始まり、完全混合により凝固界面の C_L の上昇が漸増的なため、初期には比較的低濃度領域が存在する。その結果最終凝固領域の液相中に溶質が濃縮し、第3図に示す単相組成の合金においても、最終凝固領域に非平衡共晶相が晶出する。固相全体の溶質分布の面からは最大の偏析度合を示す。

(2) 液相内に流動がない場合

対流等による液相の流動がないため、液相側に排出された溶質は界面に濃縮し、界面からバルク液相に向つて

* アルミニウムの Ti および Ti+B による結晶粒微細化とその問題点については、文献7)を参照のこと。

第3図 二元系状態図の一部。 T_0 はAlの融点, m は液相線の勾配, C_0 は初期溶質濃度, k は平衡分配係数。

第4図 完全混合状態における凝固時の固相および液相の溶質分布 (実線)。上側の破線 (C_L) は凝固期間を通しての液相の濃度変化を示す。下側の実線と破線 (C_S) は(11)式で示される固相内の濃度変化を示す。

濃度分布が生じる。溶質の移動は拡散のみで行なわれ、この濃縮領域は溶質拡散層と呼ばれる。全体の溶質分布は第5図に示されるように3つの領域にわけられる; 初期トランジェント, 定常領域, 終末トランジェント。

初期トランジェントでは, 固液界面の液相濃度 $C_L(1)$ は C_0 から C_0/k まで上昇し, それと平衡して C_S は kC_0 から C_0 にまで次式で示されるように増加する¹⁶⁾。

$$C_S(x) = C_0[1 - (1 - k_0)\exp(-kRx/D_L)] \quad (12)$$

界面の液相濃度 C_L が C_0/k に達して C_0 の固相が生成すると定常状態になり, 単位時間に固相から排出される溶質量と単位時間に拡散層内を拡散する溶質量は等しくなる。

第5図 液相内に流動がない場合の凝固時の固相および液相の溶質分布。3か所の凝固界面での液相中の濃度分布 $C_L(1), (2), (3)$ が示されている。実線 $C_S(x)$ は凝固後の固相内の濃度分布を, また破線は凝固時における凝固界面の液相の濃度変化を示す。

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (13)$$

境界条件を, $x=0$ のとき $C_L=C_0/k$, $x=\infty$ のとき $C_L=C_0$ として(13)式を解くと, 拡散層内の濃度分布 $C_L(2)$ は(14)式で示される¹⁶⁾。

$$C_L(2) = C_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{Rx}{D_L}\right) \right] \quad (14)$$

固液界面が凝固終了端近くに進むと拡散層内の溶質が最終凝固部に集まる。この領域の距離は拡散層の距離 D_L/R に等しい。

(3) 不完全混合

凝固時の液相の流動は攪拌や電磁誘導などにより, また液相中の温度差あるいは組成差による密度差によって生じる。実際の流動による溶質の混合は, 拡散層をすべて除去するほど完全ではない。第6図に示すように, 拡散層は流動がない場合に比べて幅 δ は狭く, 溶質濃度も低い。一方, バルク液相内の溶質濃度は均一になる。このような流動がある場合に凝固した固相内の溶質濃度は実効分配係数 k_e によって次式で示される¹⁵⁾。

$$C_S = k_e C_0 (1 - f_s)^{k_e - 1} \quad (15)$$

k_e は固液界面の固相濃度 C_S とバルク液相の濃度 C_L' によって, $k_e = C_S/C_L'$ で表わされ, 次式で与えられる¹⁷⁾。

$$k_e = k/[k + (1 - k) \exp(-R\delta/D_L)] \quad (16)$$

k_e は $k < k_e < 1$ の間にあり, 全体の固相の溶質分布は第6図に示されるようになる。

3.2 平らな界面の安定性とセル組織の形成

合金および不純物を含有する純金属において, 固液界

2

第6図 不完全混合の場合の凝固時の固相および液相の溶質分布。上側の破線 (C_L) は凝固時の凝固界面の液相濃度を、下側の実線と破線 (C_S) は凝固後の固相内の濃度分布を示す。 δ は溶質拡散層の幅を示す。

面の液相側の温度勾配が正の場合でも、凝固時の溶質の分配と熱の移動に関連して、固液界面は不安定となり、その形態は平らな面からセル状、デンドライト状に変化し、組織形態を形成する。平らな界面の安定性については、Tiller ら¹⁶⁾ によつて提案された組成的過冷却と、Mullins ら¹⁸⁾ による摂動解析によつて説明されている。

(1) 組成的過冷却

いま、第3図に示す低濃度組成の二元合金の一方凝固を考える。固液界面の液相側には正の温度勾配が存在し、液相内に流動がなく、成長に伴う固液界面での熱的過冷がなく、液相中の溶質の混合が拡散のみで行なわれる時、定常状態の成長では固液界面の液相側に排出された溶質は拡散層を形成し、液相中に4式で示される濃度分布 C_L が生じる、第7図。したがつて、液相の平衡凝固温度 (液相線温度) T_E も C_L に対応して固液界面からの距離とともに第7図の下図のように変化する。

$$T_E(x) = T_0 + mC_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp \left(-\frac{Rx}{D_L} \right) \right] \quad (17)$$

液相内の実際の温度分布を T_A 、その温度勾配を G_L とすると、界面前方の $0 < x < x_0$ の領域で過冷却が生じる。これは溶質元素の分配によつて生じた過冷却で、組成的過冷却¹⁶⁾ と呼ばれる。この組成的過冷却の発生条件は、 $G_L < (dT_E/dx)_{x=0}$ なので、

$$G_L < -mC_0(1-k)R/kD_L \quad (18)$$

$$\text{あるいは、} G_L/R < -mC_0(1-k)/kD_L \quad (18')$$

第7図 固液界面の液相側の溶質濃縮層における濃度分布 C_L 、平衡凝固温度 T_E の変化ならびに組成的過冷却の発生。

G_L/R 値が小さくなると組成的過冷却は大きくなり、固液界面の不安定さが増す。

99.997%Al (Fe 0.001%, Si 0.002%) を種々の G_L および R のもとで一方向凝固させると、写真1および第8図¹⁹⁾ に示すように、大きな G_L/R のもとでは固液界面の成長面は平らであるが、 G_L/R 値が減少すると組成的過冷却が発生して界面が不安定になり、界面にくぼみが生成する。さらに G_L/R 値が減少するとくぼみが連結した溝による不定形セル、長形セル、規則的な六角形セルへと界面形態は変化し、セル組織が形成される。

この純度の Al-Mn ($k=0.79$) および Fe ($k=0.03$) を添加すると、第9図²⁰⁾ に示すように、Mn および Fe の初期濃度 C_0 の増加、 G_L/R 値の減少とともに平らな面から六角形セルへと組織形態は遷移する。これらの組織形態の変化のための臨界 G_L/RC_0 値は合金系の k の値によつて異なり、 $k < 1$ の系では k が小さいほど、また $k > 1$ の系では k が大きいほど、臨界 G_L/RC_0 値は大きくなり、わずかの合金元素の添加で組織形態は変化する。臨界 G_L/RC_0 値はまた、界面の成長方位によつても異なる²¹⁾。

(2) 摂動理論

Mullins と Sekerka らは、平らな界面に小さな振幅の

写真1 99.997%アルミニウムにおける凝固界面形態。(a)平らな面, $G_L=33.5$, $R=1.7 \times 10^{-3}$, (b) くぼみ, $G_L=34.6$, $R=6.2 \times 10^{-3}$, (c) 不定形セル, $G_L=31.0$, $R=6.1 \times 10^{-3}$, (d) 長形セル, $G_L=10.0$, $R=5.0 \times 10^{-3}$, (e) 六角形セル形成開始, $G_L=30.0$, $R=15.5 \times 10^{-3}$, (f) 六角形セル, $G_L=19.5^\circ\text{C/cm}$, $R=23.7 \times 10^{-3}$ cm/sec.

第8図 99.997%アルミニウムの凝固界面形態における平らな面-六角形セル遷移に及ぼす温度勾配 G_L と凝固速度 R の影響

温度および濃度のゆらぎ (perturbation) が存在し、その乱れが広がって界面が不安定になるか否かにより界面の安定性を厳密に解析した^{18), 22)}。彼らは、固液界面での平衡、等方的界面エネルギーならびに対流がないことを仮定し、界面が不安定になる条件として次式を示した。

$$-\frac{2K_L}{K_s + K_L} \cdot \frac{k}{1-k} \left(\frac{G_L}{R} + \frac{L}{2K_L} \right) \frac{D_L}{mC_s^i} < S \quad (19)$$

ここで、 K_s と K_L はそれぞれ固体と液体の熱伝導度、 L は凝固潜熱、 C_s^i は固液界面の固相濃度で、定常状態では C_0 となる。そして S は Sekerka の安定関数²²⁾ である。(19)式は、組成的過冷理論に対して、溶質濃度と界面濃度に乱れの補正項を付した形で、 $L/2K_L = 0$, $2K_L/(K_s + K_L) = 1$, $S = 1$ のときは、(18)式と同じになる。

佐藤ら^{23), 24)} は、アルミニウム合金において平らな界面が乱れる臨界に対する摂動理論と組成的過冷理論を実験的に比較している。すなわち、平らな界面の安定条件は、

$$\text{摂動理論では} \quad : G^* > mG_c$$

$$\text{組成的過冷理論では} : G_L > mG_c$$

である。ここで、 $G^* = \frac{2K_L}{K_s + K_L} \left(G_L + \frac{LR}{2K_L} \right) \frac{1}{S}$, $G_c = RC_s^i$ ($k-1)/kD_L$ である。彼らは、アルミニウム合金の界面組織形態を $G^* - mG_c$ と $G_L - mG_c$ の関係で整理すると、平らな界面からくぼみの生成によるセルへの遷移は、摂動理論による方が実験と良い一致を示すことを報告している。

以上のように、平らな界面が乱れてくぼみや溝が形成すると、界面に濃縮された高溶質濃度の液相を固相内にトラップする。その結果、組織形態は固相内の偏析部で形づくられる。第10図¹⁹⁾ は、Al-0.5%Zn 合金の六角形セル組織の濃度分布を示す。セル内部は初期濃度のおよそ1/2で、セル壁(六角形の辺)では約1.2倍、ノード部

2

第9図 Al-Mn および Al-Fe 合金における凝固界面形態の平らな面-六角形セル遷移に及ぼす初期溶質濃度 C_0 と凝固条件 G_L/R の影響。

(三重点)で約3倍の溶質が濃縮している。一方、 $k > 1$ の合金系ではセル壁、ノード部は溶質が枯渇している。

3.3 デンドライト組織の形成

(1) セル-デンドライト遷移

六角形セル形成の凝固条件より G_L/R 値が減少すると、規則的な形状がくづれ、側枝がわずかに生成したデンドリティック・セル、そして枝がさらに明瞭に分歧して成長したデンドライトへと遷移する。第11図²⁶⁾は、Al-Fe ($k=0.03$), Al-Zn ($k=0.47$), Al-Ti ($k=7.8$) 合金の六角形セル-デンドリティック・セル遷移の凝固条件を示す。組織遷移の臨界凝固条件は $G_L/R^{1/2}C_0$ 値で直線関係を示す。臨界 $G_L/R^{1/2}C_0$ 値は、 $k < 1$ の合金系では k が小さいほど、また $k > 1$ では k が大きいほど、大きな値を示す。 $G_L/R^{1/2}C_0$ 値の減少とともに枝分れが明瞭とな

第10図 Al-0.5%Zn 合金における六角形セル組織内の溶質 Zn の濃度分布。 $G_L/R=7.2 \times 10^3 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{sec/cm}^2$ 。

第11図 Al-Zn, Al-Fe, Al-Ti 合金における凝固界面形態の六角形セル-デンドライト遷移に及ぼす初期溶質濃度 C_0 と凝固条件 $G_L/R^{1/2}$ の影響。

り、 $\langle 100 \rangle$ への二次アームの成長が著しくなる。

セル-デンドライト遷移も固液界面の結晶の成長方位に影響される。結晶の成長面が(110), (111)ならびにそれらの晶帯上の成長面における方が、デンドライトの優先成長面である(100)よりも、より大きな $G_L/R^{1/2}C_0$ 値のもとで優先的にセルからの枝分れが生じる^{26), 27)}。

第12図 Al-4～5% Cu 合金の二次デンドライト・アーム間隔 d_2 と局部凝固時間 θ_f との関係。
 $d_2 = 7.5\theta_f^{0.39}$

(2) デンドライト・アーム間隔

デンドライト形態や凝固組織を定量的に表示するため、またマイクロ偏析に関連して、デンドライトの一次および二次アーム間隔が測定される²⁸⁾。

方向性凝固した柱状デンドライトの一次アーム間隔 d_1 は、次式に示すように、凝固時間 θ の $1/2$ 乗²⁹⁾ ならびに冷却速度 V の $-1/2$ 乗³⁰⁾ に比例することが示されている。

$$d_1^2 = 8D_L \Delta C \theta / C_0 (1 - k) \quad (20)$$

$$d_1 = 2\epsilon [m D_L C_0 (k - 1)]^n / V^{1/2} \quad (21)$$

ここで、 ΔC は一次アーム間隔内の液相中央部と固液界面部との溶質濃度差、 ϵ は成長形態の補正係数で、アルミニウム合金では $\epsilon = 0.125$ 、 $n = 0.38$ である。一方、柱状デンドライトの定常凝固において、 d_1 が G_L および R の関数として次のように導かれている。³¹⁾

$$d_1 = [64\gamma_{SL} T L^{-1} D_L m (k - 1) C_0]^{1/4} / G_L^{1/2} R^{1/4} \quad (22)$$

ここで、 γ_{SL} は固液界面エネルギー、 T は凝固している温度、 L は凝固潜熱である。

二次アーム間隔 d_2 は、アーム径が凝固期間中 Ostwald 成長により粗大化すると、Kattamis ら³²⁾ が理論的に解析した。等間隔に整列して成長した二次アームにおいて、系全体の界面エネルギーを小さくするためアームの固液界面面積を減じようとする結果、隣接したアームのうち細いアームが溶解して太いアームが成長するとした場合、 d_2 は凝固時間 θ の $1/3$ 乗に比例する。

$$d_2^3 \propto -D_L \gamma_{SL} T \theta / C_0 (1 - k) L m \quad (23)$$

$d_2 \propto \theta^{1/3}$ の関係は実験的にも広く認められているが、一次アームからの二次アームの発生と成長が実際のデンドライト成長では必ずしも等間隔ではないため、 θ のべき数が $1/3$ より小さくなることも報告されている³³⁾。第12図³⁴⁾ は θ に、第13図^{35), 36)} は V に対する d_2 の測定結果を示しており、 d_2 は θ の $1/3$ 乗、 V の $-1/3$ 乗にほぼ比例する。

第13図 各種アルミニウム合金の二次デンドライト・アーム間隔と冷却速度の関係。43合金：Al-Si (5%)、220合金：Al-Mg、142合金：Al-Ni-Mg-Cu、319合金：Al-Si-Cu、355、A356：Al-Si-Mg。

(3) 自由凝固におけるデンドライト成長

熱の流れを特定の一方方向に制御しない場合の通常の自由凝固では、液相線から固相線あるいは共晶線までの凝固温度範囲における凝固は、初晶 α -デンドライトの生成と成長として進行する。第14図³⁷⁾ は、Al-5%Si 合金の凝固期間中でのデンドライトの生成と成長の挙動を示す。液相から核生成した固相は直ちにデンドライトの骨格を形成して成長する。生成デンドライト数は凝固開始とともに急激に増加し、液相線以下およそ 10°C でデンドライトの生成段階は終了する。生成したデンドライトの各次のアームはそれらの長手方向に優先的に成長し、液相線温度以下 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ で最大長さに達し、デンドライト生成段階で各次のアームの著しい線成長が起り、結晶粒の大きさが決定される。デンドライト固相の晶出量は液相線以下約 20°C までにおよそ 80% に達し、その後の α 相の増加は共晶温度まで非常にわずかである。

3.4 デンドライト凝固におけるマイクロ偏析

デンドライト・アーム内の溶質分布の最も簡単な近似は、アーム間隙の液相が完全混合し、固相内拡散を無視すれば、(11)式で表わされる。Al-4.5%Cu 合金の二次アーム内の濃度分布を(11)式から求めると、第15図の破線でその一部が示されるように、アーム中心の Cu 濃度は 0.61% ($=kC_0$) で、アームの成長によつて C_s は漸増し、 f_s が 0.9 を越えると最大固溶度の 5.65% に達して、アーム間隙の残留液相濃度は 33% になり、非平衡共晶相が晶出する。

Brody ら³⁸⁾ は、凝固時の固体内拡散を考慮し、アーム間隙の液相内は完全混合であると仮定して、第15図に示すようにアームが厚化して隣接アームに接するまでの成長時の溶質分布について解析した。アームの成長速度 $dx/d\theta = l/\theta_f$ で一定であるとする (θ_f はアームの凝固

2

第14図 自由凝固した Al-5%Si 合金の α -デンドライトの生成と成長挙動.

第15図 デンドライト・アーム内の溶質分布に対する凝固時の固体内拡散の効果。(24)式にもとづく計算結果で、 $\theta_f/l^2=3.3 \times 10^8 \text{cm}^2/\text{sec}$ の場合である。図中の破線は固体内拡散を無視した(11)式による結果を示す。

時間、局部凝固時間という), アーム成長界面での固相濃度 C_s^* は次式で示される。

$$C_s^* = kC_0 \left(1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k}\right)^{k-1} \quad (24)$$

ここで、 $\alpha = D_s \theta_f / l^2$, $l = d_2/2$, D_s は固体内の拡散係数で

ある。Al-4.5%Cu 合金のアーム内の溶質分布を(24)式を用いて求めた結果を第15図に示す。アーム中心の濃度 $C_{\min}$ (最低溶質濃度) は、凝固開始時の0.61%から、非平衡晶出した共晶の凝固終了直後の1.34%, 室温までの冷却で1.38%にまで固体内拡散により上昇する。固体内拡散は αk に依存し、 $\alpha k \ll 1$ のとき(24)式は(11)式になり、偏析の度合は大きくなる。また、 θ_f / l^2 が増加すると C_s^* は上昇し、 $C_{\min}$ も高くなり、非平衡共晶量 f_{non} は減少する。 θ_f / l^2 が一定なら、 θ_f の値すなわち冷却速度にかかわらずマイクロ偏析の度合は変わらない。

一方、Bolling ら³⁹⁾ は、液相中に流動がなく、成長界面に拡散層を伴って凝固する場合のデンドライト成長を解析し、 $k < 1$ の合金系では実効分配係数が凝固速度の上昇によって高くなることを示した。また、Burden ら⁴⁰⁾ は、成長速度がおよそ 10^{-2}cm/sec 以上では、柱状デンドライト先端の温度は成長速度に逆比例して低下し、その溶質濃度は成長速度の上昇によって高くなることを導いた。

Melford ら^{41), 42)} は鋼鑄塊のデンドライト・アーム中心濃度 $C_{\min}$ を測定し、柱状晶の $C_{\min}$ は等軸晶のそれよりも高いことを示した。Weinberg ら⁴³⁾、相山ら⁴⁴⁾、尹

第16図 Al-10%Mg 合金の自由凝固および一方方向凝固における非平衡共晶晶 出量 f_{non} , デンドライト・アーム中心の最低溶質濃度 $C_{\min}$ と凝固時の平均冷却速度との関係。

ら⁴⁵⁾は一方凝固した柱状デンドライトにおいて、チル面からの距離の増加、すなわち凝固速度の低下とともに $C_{\min}$ が減少し、 $C_{\min}$ は θ_f/d_2^2 が上昇しても減少し、 f_{non} は増加することを報告している。神尾ら⁴⁶⁾は、マイクロ偏析度は冷却速度に影響され、また凝固様式によっても異なることを示した。すなわち、第16図⁴⁶⁾に示すように、凝固時の平均冷却速度が上昇すると、自由凝固の等軸デンドライトでは一次アームの $C_{\min}$ は低下し、 f_{non} は増加するが、一方凝固では柱状デンドライトおよび等軸デンドライトとも $C_{\min}$ は上昇し、 f_{non} は減少する傾向を示す。これは、実際のデンドライト凝固ではアームの成長界面には溶質拡散層が存在し^{44)~47)}、その溶質濃度は一方凝固では大きい、自由凝固では対流等の混合により非常に低く、凝固過程における成長界面の固相濃度が異なること、ならびに冷却速度の上昇によつて一方凝固では実効分配係数が増加するが、自由凝固では流動が大きくて液相中の溶質の混合作用が著しくなることによると考えられる。

4. マクロ組織

アルミニウムおよびその合金のマクロ組織には、チル晶、柱状晶、等軸晶に加えてアルミニウムに特有な羽毛状晶、樅の木組織がある。

(1) チル晶

チル晶は、鑄造された溶湯が鑄型壁に接して過冷され、多量に生成した結晶がランダムな方向に成長した細かい結晶粒である。生成結晶数は有効異質核数と鑄型からの熱抽出速度による。熱抽出速度は鑄造温度、鑄型温度、鑄造合金と鑄型の熱的性質に依存する。また、一定の過冷度のもとでは、 $|1-k|$ 値が大きいほどおよび溶質量が多いほど結晶の生成数は増加し、チル晶は微細になる。

(2) 柱状晶

柱状晶は、チル晶のうち優先成長方位（アルミニウムでは $\langle 100 \rangle$ ）が熱流と平行な結晶がより優先的に成長した結晶で、温度勾配が大きいほど鑄物や鑄塊内部にまで成長しやすい。溶湯内に流動があると、成長中の柱状晶は流動する液相の上流へ傾斜し、流れが強いほどその傾き角度は大きくなる^{48), 49)}。

(3) 等軸晶

等軸晶の生因についてはいくつかの考えが提案されている。(i)異質核生成：Ti、Ti+Bなどの結晶粒微細化剤の添加により全体が微細な等軸晶になる。柱状晶前方で等軸晶が生成する場合には、新たな異質核生成に必要な過冷却は組成的過冷によつて与えられる^{50), 51)}。しか

し、組成的過冷は柱状晶前方のわずかの領域に限られ、その過冷度も小さいことから、柱状晶前方の液相中での新たな核生成は困難であろうといわれている。(ii)自由チル晶：鑄造中鑄型壁で急冷されて生成した結晶（チル晶）が内部の溶湯中に運ばれて等軸晶に成長する⁵²⁾。(iii)デンドライトアームの再溶解：生成したアームの根元が凝固潜熱や溶湯流動によつて再溶解し、そのアーム片が溶湯内部に運ばれて等軸晶の凝固中心となる⁵³⁾。組成的過冷のパラメーターはアーム成長界面での溶質の濃縮（枯渇）による根元のくびれに寄与する。(iv)結晶のシャワリング：溶湯自由表面で生成したデンドライト結晶が沈降して等軸晶として成長する⁵⁴⁾。このシャワリングは溶湯自由表面と鑄型壁が接する隅部で最も著しい⁵⁵⁾。また、溶質の濃縮度（枯渇度）が大きいほどアームの根元のくびれが大で遊離しやすく、振動や攪拌は結晶の遊離を促進する。

以上の考えのうち(i)の異質核生成を除くとすべて結晶の増殖によるものである。実際の鑄造ではこれらすべてが関与していると考えられる。Burdenら⁵⁶⁾は、柱状晶一等軸晶遷移をすでに液相中に存在している微小結晶と柱状晶の競争成長の結果として説明している。柱状晶成長界面前方で温度勾配が0になると既存の微小結晶が成長し、凝固潜熱を放出する。そのため柱状晶前方に温度勾配が生じて柱状晶の成長に必要な過冷却を大きくし、その成長速度を減じる。その結果等軸晶の成長が早まり、組織変化が起こる。

(4) 羽毛状晶（成長双晶）

アルミニウム鑄塊にみられる羽毛状晶は、冷却端近くで発生して熱流に平行に成長した厚さ30~100 μm の板状結晶が積層したもので、結晶内には双晶面がある^{57), 58)}。双晶面は(111)で、(100)が54.7°の角度で鏡面対称をなして成長し、マクロ的な優先成長方向は[112]である⁵⁸⁾。連続鑄造鑄塊では速い凝固速度、高い鑄造温度、溶湯静止状態の条件で多く認められている。アルミニウムの柱状晶の優先成長面は(100)であるが、溶質元素の添加、振動などによりその優先性が乱されて、(112)が熱流方向に $\pm 10^\circ$ 以内になる結晶が増すと、この方位に成長しつつある界面上に成長双晶の二次元核が発生する。この二次元核は積層欠陥、結晶粒界、ポロシティ、介在物などの結晶格子の不連続位置から発生する^{58), 59)}。

(5) 樅の木組織

樅の木組織はDC鑄塊にしばしば見られる組織で、冷却速度に応じて生じる種々の結晶構造のAl-Fe化合物の化学的性質が異なるために現れる組織である。冷却速度

2

の上昇とともに、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 Al_mFe が晶出する⁶⁰⁾。縦の木組織の内側には主に Al_6Fe 、外側には主に Al_3Fe と Al_mFe が晶出する^{60), 61)}。 H_2SO_4 水溶液での陽極酸化により、 Al_3Fe と Al_mFe は酸化されるが、 Al_6Fe は酸化されず、それらが晶出している領域の境界線が縦の木状に観察される。 Al-Fe 化合物の晶出は凝固条件、合金組成に影響される^{60)~62)}が、その形態の成因などまだ不明な点が多い⁶⁴⁾。

5. おわりに

凝固組織の形成過程について簡単に概説した。凝固組織ならびに溶質の分布は、鋳物のみならず加工材においても、それらの熱処理、機械的性質、耐圧性、表面処理性、耐食性、加工性などに直接関係し、最終製品の品質に大きな影響を及ぼす。実際の鋳造における多元系合金の凝固は、ここで述べた多くの基本的現象が重複し、相互に関連し合っている。したがって、個々の鋳造において凝固の進行状況を明らかにし、種々の凝固条件のもとでの組織の形成過程と溶質の分布挙動がさらに基礎的に解明されなければならない。なお、ここでは熱解析、マクロ偏析、均質化処理、多相合金の凝固など多くのことがらについて触れることができなかった。

参 考 文 献

- 1) D. Turnbull: *J. Appl. Phys.*, **21** (1950), 1022.
- 2) D. Turnbull, R. Vonnegut: *Ind. Eng. Chem.*, **44** (1952), 1292.
- 3) P. B. Closley, L. F. Mondolfo: *The Solidification of Metals*, Iron and Steel Inst., (1967), 10.
- 4) J. A. Marcantonio, L. F. Mondolfo: *J. Inst. Metals*, **98** (1970), 23.
- 5) B. L. Bramfitt: *Met. Trans.*, **1** (1970), 1987.
- 6) A. Cibula: *J. Inst. Metals*, **76** (1949-50), 321, 354.
- 7) 軽金属学会研究部会報告 No. 1「アルミニウムおよびアルミニウム合金の結晶粒微細化について」, (1979).
- 8) B. Chalmers: *Principles of Solidification*, (1964), 62.
- 9) 雄谷, 松浦, 高田, 神尾, 小沢: 軽金属, **18** (1968), 377.
- 10) J. J. Frawley, W. J. Childs: *Trans. AIME*, **242** (1968), 256.
- 11) 神尾, 雄谷: 鋳物, **41** (1969), 450.
- 12) R. T. Southin: *The Solidification of Metals*, ISI, (1968) 305.
- 13) 手島, 梅村: 鋳物, **46** (1974), 898.
- 14) E. Scheil: *Z. Metallk.*, **34** (1942), 70.
- 15) W. G. Pfann: *Zone Melting*, John Wiley, (1958).
- 16) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers: *Acta Met.*, **1** (1953), 428.
- 17) J. A. Burton, R. C. Prim, N. P. Slichter: *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1987.
- 18) W. W. Mullins, R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.
- 19) 高橋, 神尾, 小島, NG. An Trung: 軽金属, **20** (1970), 611.
- 20) T. Takahashi, A. Kamio, NG. An Trung: *J. Crystal Growth*, **24/25** (1974), 477.
- 21) 高橋, 神尾, 手塚: 軽金属, **28** (1978), 20.
- 22) R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 264.
- 23) T. Sato, G. Ohira: *J. Crystal Growth*, **40** (1977), 78.
- 24) K. Shibata, T. Sato, G. Ohira: *J. Crystal Growth*, **44** (1978), 419.
- 25) 高橋, 神尾, NG. An Trung: 軽金属, **23** (1973) 501; **25** (1975), 134.
- 26) 神尾, 手塚, 町田, 高橋: 軽金属, **29** (1979), 347.
- 27) 雄谷, 須藤, 渡部: 軽金属, **30** (1980), 204.
- 28) 岡本: 日本金属学会報, **17** (1978), 731.
- 29) P. E. Brown, C. M. Adams, Jr.: *Trans AFS*, **69** (1961), 879.
- 30) 岡本, 岸武: *J. Crystal Growth*, **29** (1976), 137.
- 31) J. D. Hunt: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society. (1979), 3.
- 32) T. Z. Kattamis, J. C. Coughlin, M. C. Flemings: *Trans AIME*, **239** (1967), 1504.
- 33) 坪田, 江見: 日本金属学会誌, **42** (1978), 612.
- 34) T. F. Bower, H. D. Brody, M. C. Flemings: *Trans AIME*, **236** (1966), 624.
- 35) R. E. Spear, G. R. Gardener: *Trans AFS*, **71** (1963), 209.
- 36) 小菅: 軽金属学会第4回シンポジウム, (1974), 14.
- 37) 神尾, 本間, 雄谷: 軽金属, **15** (1965), 20.
- 38) H. D. Brody, M. C. Flemings: *Trans. AIME*, **236** (1966), 615.
- 39) G. F. Bolling, W. A. Tiller: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 2587.
- 40) M. H. Burden, J. D. Hunt: *J. Crystal Growth*, **22** (1974), 99, 109.
- 41) R. D. Doherty, D. A. Melford: *J. Iron & Steel Inst.*, **204** (1966), 1131.
- 42) D. A. Melford, D. A. Granger: *The Solidification of Metals*, ISI, (1968), 289.
- 43) F. Weinberg, E. Teghtsoonian: *Met. Trans*, **3** (1972), 93.
- 44) 梶山, 梅田, 松山: 鉄と鋼, **60** (1974), 1094.
- 45) 尹, 西, 篠田: 鋳物, **49** (1977), 585.
- 46) 神尾, 手塚, 高橋: 軽金属学会第52回講演概要, (1977), 45; 第58回講演概要, (1980), 9.
- 47) 森, 大城, 松田: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1276.

- 48) 桃野, 井川: 軽金属, **27** (1977), 560.
49) 梅田, 伊沢, 木村: 日本金属学会シンポジウム「伝熱と対流と偏析」, (1977), 1.
50) T. S. Plaskett, W. C. Winegard: *Trans. ASM*, **51** (1959), 222.
51) L. A. Tarshis, J. L. Walker, J. W. Rutter: *Met. Trans*, **2** (1971), 2589.
52) B. Chalmers: *J. Aust. Inst. Metals*, **8** (1963), 255.
53) K. A. Jackson, J. D. Hunt, D. R. Uhlman, T. P. Seward III, *Trans AIME*, **236** (1966), 149.
54) R. T. Southin: *Trans AIME*, **239** (1967), 220.
55) A. Ohno, H. Hayata: *Trans ISIJ*, **11** (1971), 18.
56) M. H. Burden, J. D. Hunt: *Met. Trans*, **6A** (1975), 240.
57) 中谷, 清水, 福田, 橋本: 軽金属, **18** (1968), 217.
58) 松石, 本間, 雄谷: 軽金属, **19** (1969), 287.
59) 渡辺, 本間, 雄谷: 軽金属, **19** (1969), 279.
60) 小菅, 水上: 軽金属, **25** (1975), 48.
61) 浅見, 田中, 秀野: 軽金属, **28** (1978), 321.
62) J. Baeckerud: *Jernkontorets Annaler*, **152** (1968), 1091.
63) C. Adam, L. M. Hogan: *J. Aust. Inst. Metals.*, **17** (1972), 81.
64) 小菅: 日本金属学会報, **19** (1980), 178.