アルミニウム合金の凝固現象

——方向性凝固による平らな界面の乱れ——

大平 五郎*

Solidification of aluminum alloys

——Morphological instability of planar solid-liquid interface——

Goro OHIRA*

1. はじめに

金属合金の凝固に関しては古くはタンマンの理論¹⁾によつて定性的に知られていたが、1950年以後 Tiller, Jackson, Rutter, Chalmers など²⁾によつて方向性凝固による研究方法が採用され始めてから、凝固の進行状態、固液界面の状況が明らかになってきた。溶質を僅かに含んだ金属溶体から結晶が成長する場合、 G_L を界面での溶体の温度勾配、 v を界面の進行速度、 c_∞ を界面から十分離れた溶体中の溶質濃度とすればこれは溶体中の始めの溶質濃度 c_0 と見做せるので G_L/vc_0 が小さくなるにつれて平らな界面からセル状、ついで樹枝状晶になることはよく知られた通りである。平らな界面からセル状界面への変化は1950年代から組成的過冷²⁾という概念で説明され、理論的な計算で出したものと実験結果とが、ほぼ一致しているので、この考えは正しいものとされてきた。しかしその後、Mullins と Sekerka によつて擾動理論 (Perturbation theory または M-S 理論³⁾) が現れ、まへの組成的過冷が熱力学的な、むしろ静的な立場に基づいてのに対し、より動的な因子を導入して一層一般化された理論と考えられるに至つた。しかしこれに関する実験的根拠が少ないので、ここでは主としてこれについて述べることにした。

2. セル状界面の現れる経過

さきに述べたように G_L/vc_0 の変化によつて、図 1 に示すように、平らな界面から長形セル、不規則セル状の形態を経てセル状界面に変化していく。微量の Cu を合金させた純アルミニウムを 3 cmφ×70 cm の電極黒鉛棒に断面 1 cm×2 cm の溝を切つた鋳型へ鋳造し、溶質濃

度、温度勾配、凝固界面の移動速度をいろいろ変化させて方向性凝固によつて凝固条件と長形セルの幅 d を測定した結果⁴⁾は図 2 になり、いずれの合金でも $dv^{1/2} G_L^{1/4} c_0^{1/5} = 8.0 \times 10^{-5} (\text{cm s } ^\circ\text{C wt}\%)$ が大体成立することがわかつた。これをマクロ的に観察すると、遷移はまず図 3 のように底部で始まり、ついで周辺部に及ぶ一方、自由表面から界面を左右に二分するように底部に向つて進み、最後に二分されたそれぞれの中心部へと進行する。この長方セルの生成過程を $6.3 \times 10^{-2} \text{ wt}\% \text{ Cu-Al}$ 合金について縦断面および横断面の組織観察からしらべてみると次のようになる。

図 4 は界面後方約 1 mm の所で界面に平行に切つた面で、遷移の初期にまず結晶粒界に偏析が起り、漸次これが図 5、図 6 のように長形セルに変つていく。この縦断面をみると、図 7、図 8 のように固液界面で 100~200 μm の穴ができていて、これが小円球の連続として形成されたことがわかる。図 9 は界面に平行な面で長形セルであり、セル境界偏析の内部に周期的に溶質の高濃度の部分を見ることができる。図 10 は長形セルが六角形セルに変るところで、長形セル境界にうねりを生じ、境界内の高濃度の部分が隣の境界の高濃度の部分と近づき六角形セルを形成する。図 11 は六角形セルの界面より約 1 mm、4 mm 後方で界面に平行に切断したもので、後方ほど境界の幅が広がっている。高温保持時間の長い場合固体内の溶質拡散が著しいことがわかる。X 線マイクロアナライザーによる分析結果では、粒界では Cu の偏析があり、ことに三重点では著しい偏析があることが認められた。

以上のことから平らな界面からセル状界面への遷移は、Al-Cu 合金についての実験から、まず結晶粒界の凹み

* 日本大学工学部 (郡山) College of Engineering, Nihon University (Kooriyama)
東北大学名誉教授 Professor Emeritus, Tohoku University.

14

図1 デカンティングでえられた Al-Si 合金の固相-液相界面

- (a) 平滑界面 (×88)
 (b) 分離したくぼみおよび長形セル (×70)
 (c) 長形セルおよび六角形セル (×70)
 (d) 六角形セル (×70)

図2 長形セルの幅(d)に及ぼす凝固条件の影響

の増加, 不規則に分布する穴の発生, その整列, 長形セル境界の形成, 六角形セル境界への変化という経過をとって進行することがわかった。

3. 揺動理論による界面の不安定化

近年になって Mullins と Sekerka³⁾は, 平らな界面か

図3 転移過程のマクロ的状況

らセル状界面への遷移を, もつと動的な立場から解明することを行つた。すなわち平らな界面に小さな乱れを想定し, これを sine 曲線と仮定して, 凝固条件と振幅の増減の関係を検討した。もし振幅が増す方向であれば乱れは広がり, 振幅が減少する方向なら 0 に収斂して平らな界面に戻ることになる。一般的には, 通常の凝固条件のもとでは, 組成的過冷の現れる条件になると乱れが増加するが, 必ずしもそうならない場合があること, また

|||||14

図4 結晶粒界の優先的偏析（横断面）

$c_0: 6.3 \times 10^{-2} \text{ wt\%Cu}$, $v: 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, $G_L: 21.1^\circ\text{C/cm}$

図5 セル遷移の開始（横断面）

$c_0: 2.5 \times 10^{-2} \text{ wt\%Cu}$, $v: 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, $G_L: 9.2^\circ\text{C/cm}$

図6 整列した点状偏析と長形セル境界（横断面），図4と同じ試料

図7 ロザリオ状偏析（長手断面）図6と同じ試料
界面に整列した孔が高Cu濃度のひとと玉になつている

図8 長形セル境界の溝とロザリオ状偏析（長手断面）図6と同じ試料

14

図9 長形セル (横断面)

$$c_0: 2.5 \times 10^{-2} \text{ wt\% Cu}$$

$$v: 4.8 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$G_L: 11.7^\circ\text{C/cm}$$

やや屈曲した長形セル境界に周期的高濃度域がみられる

図10 長形セルから六角形セルへの転移 (横断面)

図9と同じ試料

図11 六角形セル (横断面)

$$c_0: 2.5 \times 10^{-2} \text{ wt\% Cu}$$

$$v: 7.7 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

$$G_L: 10.4^\circ\text{C/cm}$$

(a) 固溶界面の後約 1 mm

(b) 固溶界面の後約 4 mm

溶質拡散の効果が明瞭

(c) (a)に同じ、高倍率

乱れが振幅を増し始めるとき、それは凝固条件で定まる特定波長のものであること³⁾を示している。この理論は組成的過冷説よりも動的な立場に一步ふみ込んだものであるが、いずれの場合でも、平らな界面に小さな乱れを期待する点では同じである。この概念は理論としては精巧なものであるが、実験的事実が不十分のために確信をもつて迎えられるには至らなかった。そこで著者らは黒鉛鋳型を用いて 5 mm × 3 mm × 225 mm の試料を方向性凝固させる方法により、微量の Cu⁵⁾, Cr⁶⁾, Ti^{6),7)}および Zn^{8),9)}を純アルミニウムに添加した合金についてこれを確かめることにした。

いま、 G_L を界面における溶体の温度勾配、 G_e をそこにおける溶体中の溶質の濃度勾配、 m を液相線の傾斜とした場合に、平らな界面が不安定になってセル状界面に移る条件は、組成的過冷の場合は

$$G_L > mG_e \quad (1)$$

で表される。一方遙動理論によれば、この条件は次の式によつて示される。

$$G^* < mG_e \quad (2)$$

ここに

$$G^* = \frac{2K_L}{K_S + K_L} \left(G_L + \frac{L_v}{2K_L} \right) \frac{1}{S}$$

で S は Sekerka の安定関数として次の式から求められる。

$$S = 1 + \frac{A}{2k} \frac{3}{2} A^{\frac{1}{2}} r - \frac{1-2k}{4k} A r^2 \quad (3)$$

$$r^3 + (2k-1)r - 2kA^{-\frac{1}{2}} = 0 \quad (4)$$

$$A = kT_M F (v/D)^2 mG_e \quad (5)$$

でここに、

K_L, K_S : 溶体、固体の熱伝導度

G_L, G_e : 溶体、固体の温度勾配

k : 分配係数

(a) 横断面

(b) 長手断面

$G_L = 31.7^\circ\text{C/cm}$, $v = 9.73 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, $c_0 = 0.103 \text{ wt}\%$

図12 Al-Cu 合金の界面遷移

T_M : 溶媒の凝固点

v : 固液界面の移動速度

D : 溶体中での溶質の拡散係数

Γ : 界面エネルギー γ と凝固潜熱 L の比

平らな界面で丁度乱れの始まりを示したのが図12~15で、(1)式、(2)式による安定、不安定の境界を示したのが図16~19である。この図から平らな界面の不安定化に関しては組成的過冷よりも遙動理論の方が合理正なことがわかる。図17の Al-Cr 合金系では両方の理論による直線が一致している。これは平らな界面の乱れが起るのが、 $S=0.6$, $G_L \gg L_v/2K_L$ ($< 2^\circ\text{C/cm}$) で、さらに $2K_L/(K_S+K_L)=0.602$ であるためである。もし v が非常に小さく、 $S \approx 1$ ならば、界面エネルギーが界面の安定度に及ぼす影響は小さい。従って v の増加は G^* が G_L に近づくこと、すなわち遙動理論による(2)式が組成的過冷による(1)式とほぼ一致することを示す。

これらの実験に当っては、合金の状態図を自ら作製して m の値を求めるか、あるいは Van't Hoff の式 $m = RT_M^3(k-1)/L$ を用いて求めた。これは実験において、界面進行途中で焼入れた試料の X 線マイクロアナライザーによる分析によつて D と同様に k も決定できるか

(a) 横断面

(b) 長手断面

$G_L = 30.5^\circ\text{C/cm}$, $v = 2.30 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$, $c_0 = 0.328 \text{ wt}\%$

図13 Al-Cr 合金の界面の遷移

らである。これらの値を表1に示す。

4. 平らな界面での乱れの始まりと界面エネルギー

平らな界面から乱れの始まる場所は図12~15に示した通りであり、その様子は合金の種類によって異なる。Al-Cu 合金では乱れの場所も一様でなく、またその波長も不規則である。しかし Al-Cr, Al-Ti, Al-Zn 合金では、あるものは周辺から、あるものは中央部から乱れが始まっているが、比較的規則的な波長をもっている。このことから、

$$\frac{T_M \Gamma v^2}{4kmG_c D} \sqrt{1 + \left(\frac{2D}{v} \omega_c \right)^2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2D}{v} \omega_c \right)^2} + 2k - 1 \right)^2 = 1^{(3)}$$

の式によつて合金の界面エネルギーを求めることができる。これを表2に示す。ただしここに示す ω_c は平らな界面の乱れの始まった時の波の振動数であり、実際に測定するのは、ある程度界面が乱れたときの振動数 ω_m で

14

(a) 横断面

(b) 長手断面

$G_L = 74.5^\circ\text{C}/\text{cm}$, $v = 5.64 \times 10^{-4} \text{cm/s}$, $c_0 = 0.089 \text{wt}\%$

図14 Al-Ti 合金の界面の遷移

(a) 横断面

(b) 長手断面

$G_L = 9.4^\circ\text{C}/\text{cm}$, $v = 1.80 \times 10^{-3} \text{cm/s}$, $c_0 = 0.083 \text{wt}\%$

図15 Al-Zn 合金の界面の遷移

- ▲ ▲ 普通のセル
- 中心部：くぼみ+長形セル
- 周辺：セル
- 中心部：平ら
- 周辺：くぼみ+長形セル

図16 Al-Cu 合金中の平滑 固相-液相界面の安定-不安定転移
(a) 変動 (b) 組織的過冷却

図17 Al-Cr 合金の平滑 固相-液相界面の安定-不安定転移
(a) 揺動 (b) 組織的過冷却

図18 Al-Ti 合金の平滑 固相-液相界面の安定-不安定転移
(a) 遙動 (b) 組成的過冷却

ある。しかし実験値を理論式に入れて計算してみると $\omega_c \approx \omega_m^{71)}$ であることが証明できる。また図12~15を見ても Al-Cu 合金以外は、乱れは規則的に起つていて、測定も十分に可能である。

5. アルミニウム合金の結晶粒微細化

これまでの記述はアルミニウム合金に関して、ミクロ的というよりはやや物性論的立場からの説明であつて、

アルミニウム合金以外でもこれらの関係は成立つはずである。しかし著者らによつて初めて実験的に証明されたもので、あえてここに記した次第である。

アルミニウム合金に関して、実用的な立場からもつと重要なのは結晶粒の微細化の問題であろう。従来工業的にも Ti を 200~300 ppm, B を 10~20 ppm 添加して、純アルミニウムの結晶粒微細化が行われており、Ti を単独で高純度アルミニウムに添加しても微細化するので、

14

図19 Al-Zn合金の平滑 固相-液相界面の安定-不安定転移
(a) 遙動 (b) 組成的過冷却

表1 溶質境界層中の溶質分布から求めた D および k

	$D (\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$	k	$m (^\circ\text{C}/\text{wt}\%)$
Al-Cu 合金	5.19	0.128	-2.51
	5.55	0.131	
	5.19	0.131	
	5.54	0.151	
	平均 5.36	0.135	
Al-Cr 合金	2.48	1.77	2.7
	2.18		
	2.03		
	2.43		
	平均 2.28	1.77	
Al-Ti 合金	2.22	9.0	35.3
	2.37	10.6	
	2.47	10.8	
	2.40	10.6	
	平均 2.37	10.3	
Al-Zn 合金	4.88	0.42	-1.55
	4.72	0.45	
	4.98	0.43	
	4.46	0.46	
	平均 4.76	0.44	

Ti 単独でも効果があると思われる。

これについてはいろいろな機構が提案されてきたが、大別すれば(a)異質核生成によるものと、(b)結晶増殖によるものとであろう。これについて詳細に研究した結果¹⁰⁾によれば次の各項が得られた。

(1) 溶体アルミニウムに Ti または B を単独に添加し

ただけでは核生成過冷は小さくならない。しかし Ti と B とが共存すると非常に小さくなる。

(2) その必要量は一般に考えられている溶解度よりはかなり小さく、高純度アルミニウムに含まれている微量な B でも、Ti 添加のみによつて核生成過冷は小さくなる。

(3) 溶体アルミニウムへの Ti と B の添加量と分析値を比較すると、 TiB_2 粒子の沈殿を示している。このことから過冷の減少は TiB_2 化合物が核生成触媒として作用することが考えられる。

なお、Ti と B とを添加した試料で、結晶増殖を抑えるようにして行つた方向性凝固の実験からは、次の結果が得られた。

(4) B を含まない Al-Ti 合金では、Ti が 0.15 wt% 以下である限り等軸晶はできない。

(5) 試料底面と縦断面の結晶粒径は、溶体アルミニウム中の溶質 Ti と B 量に依存して小さくなる。

(6) 結晶粒が柱状晶から等軸晶への遷移には、 TiB_2 化合物と溶質 Ti が必要で、 TiB_2 化合物量の増加とともに必要な溶質の Ti 量は減少する。

(7) これらのことから Ti と B の添加による結晶粒組織の柱状晶から等軸晶への遷移は、溶質 Ti によつて組成的過冷した溶体中で、核生成触媒 TiB_2 粒子上への異質核生成によるものと結論できる。

6. むすび

アルミニウム合金の方向性凝固によつて、平らな界面からセル状界面に変化する経過をまず組織的にしらべ

表2 観察された界面波の振動数およびえられた界面エネルギー

	$v (\times 10^{-4} \text{ cm/s})$	$mG_c (\text{ }^\circ\text{C/cm})$	$\omega (\text{cm}^{-1})$	$\gamma (\text{erg/cm}^2)$
Al-Cu 合金	9.73	20.7	測定不能	測定不能
	9.69	20.6		
	11.1	23.6		
	11.5	24.5		
Al-Cr 合金	39.6	20.6	524	122
	23.0	38.5	566	144
				Av. 133
Al-Ti 合金	5.64	66.7	960	69.0
	2.48	64.6	763	69.8
	1.89	60.2	743	56.6
	2.09	51.3	734	54.1
				Av. 62.4
Al-Zn 合金	54.6	21.7	375	120
	62.8	25.6	390	141
	60.3	24.0	404	117
				Av. 126

た。ついで、この遷移は一般には組成的過冷によるものと説明されているが、むしろ遙動理論によるものとする方が、より正確であることを、微量な Cu, Cr, Ti, Zn を合金させたアルミニウムについて確かめた。さらにこの研究の途中経過において、アルミニウム溶体中への Cu, Cr, Ti, Zn などの分配係数、拡散係数なども求められた。また遙動理論の応用によつて、これらの元素を含むアルミニウム溶体の凝固界面での界面エネルギーを算出することも可能にした。

この他に、アルミニウム合金の結晶粒微細化についても若干触れた。ここに記述された殆んどの研究は著者が東北大学在勤中佐藤有博士との共同実験によるもので、同博士に深謝するとともに、さらに詳細についてはそれぞれに示した文献を参照されることを希望する次第である。

参 考 文 献

- 1) G. Tammann: *Lehrbuch der Metallkunde* (Springer, 1932).
- 2) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: *Acta. Met.*, **1** (1953), 438.
- 3) W. M. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.
- 4) 佐藤有, 大平五郎: 日本金属学会誌, **34** (1970), 690.
- 5) T. Sato and G. Ohira: *J. of Crystal Growth*, **40** (1977), 78.
- 6) K. Shibata, T. Sato and G. Ohira: *J. of Crystal Growth*, **44** (1978), 419.
- 7) T. Sato and G. Ohira: Symposium "Q.C. of Engineering alloys and roll of Metal Science," (1977) Delft, 47.
- 8) T. Sato, K. Ito and G. Ohira: *Trans. Japan Inst. of Metals*, **21** (1980), 451.
- 9) G. Ohira: U.S.-Japan Seminar "Solidification Processing" (1983) MIT. 1.
- 10) 佐藤有, 井川克也: 学振19委員会第3分科会, 凝固現象協議会特別講演 (東京, 昭60.5.16).