研究論文

7N01アルミニウム合金のジルコニウム系
初晶金属間化合物の生成挙動

吉川 克之*・安堂 優一*

坂本 敏正**・高橋 徹***

Formation behavior of the Zr primary compounds in 7N01 aluminum alloys

Katsuyuki YOSHIKAWA*, Yuichi ANDO*

Toshimasa SAKAMOTO** and Tooru TAKAHASHI***

The formation and growth behavior of the Zr primary compounds in Al-Zn-Mg alloys corresponding to the 7N01 alloy containing Cr, Mn, Zr and Ti has been investigated. Time, t (min), necessary for crystallization of the Zr primary phase of (Zr, Ti)Al₃ from liquid is found as:

$$t = 0.167 \cdot \exp \left(\frac{0.143}{[\%Zr] + 0.909[\%Ti] - 0.138} \right) \quad (\text{at } 654^\circ\text{C})$$

These compounds grow up to about 30 μm within 30 minutes after beginning of crystallization. The formation behavior of the compounds in continuous casting was also studied and discussed with the above equations. It is possible to predict and prevent the precipitation of the compounds in continuous casting by applying the above equation.

Keywords: giant intermetallic compound, Zr primary compound, Al-Zn-Mg alloy, continuous casting, solidification

(Received March 9, 1994)

1. 緒 言

溶接構造用 Al-Zn-Mg 系合金では、3000, 5000 系合金と同様、連続鋳造時“Giant compound”と称される巨大な金属間化合物^{1)~6)}が発生する場合があります、このような巨大化合物は熱間加工性や最終製品の品質の低下の一因となるため、その発生を防止することが重要である。著者らはこれまで代表的 Al-Zn-Mg 系合金である 7N01 合金の巨大化合物の生成挙動を検討し、本合金で生成する Cr 系, Zr 系の 2 種類の化合物について、生成機構、防止方法等を状態図的、平衡論的に明らかにしてきた⁷⁾。これら化合物のうち、Cr 系化合物は 5000 系合金に発生する巨大化合物^{1)~3)}と同種のものであり、その成長挙動等は比較的详细に調査されているが、Zr 系化合物は、Zr が添加される本合金特有の化合物であり、その生成挙動については調査されていないのが実状である。本研究では 7N01 合金で発生する巨大化合物のうち、Zr 系化合物に着目してその生成、成長挙動を調査した。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 試料

前報⁷⁾で明らかにしたように、7N01 合金では Cr 系, Zr 系の 2 種類の初晶化合物が生成し、その晶出限界線ならびに生成温度 T (°C) は、それぞれ次のように表される。

Cr 系化合物:

$$[\%Mn] + 3.25[\%Cr] = 0.905 \quad (648.8^\circ\text{C}) \quad (1)$$

$$T_{Cr} = 600.2 + 53.70([\%Mn] + 3.25[\%Cr]) \quad (2)$$

Zr 系化合物:

$$[\%Zr] + 0.909[\%Ti] = 0.127 \quad (648.8^\circ\text{C}) \quad (3)$$

$$T_{Zr} = 589.0 + 470.5([\%Zr] + 0.909[\%Ti]) \quad (4)$$

ここに、 $[\%Mn]$, $[\%Cr]$ 等は各元素の濃度を示す。したがって、Cr, Mn 濃度を $[\%Mn] + 3.25[\%Cr] < 0.905$, Zr, Ti 濃度を $[\%Zr] + 0.909[\%Ti] < 0.127$ となるように制御すれば、平衡論的には両化合物を防止することができる。

そこで、本実験では、Zr 系初晶化合物の生成挙動を明らかにするため、Cr 系初晶化合物の生成を抑制した Cr, Mn 濃度を選択し、Zr, Ti 濃度が上記 (3) 式の平衡

* (株)神戸製鋼所技術開発本部 (神戸市)。Technical Development Group, Kobe Steel Ltd. (Kobe-shi, Hyogo)。

** (株)神戸製鋼所アルミ銅事業本部 (下関市)。Aluminum and Copper div., Kobe Steel Ltd. (Shimonoseki-shi, Yamaguchi)。

*** (株)神戸製鋼所アルミ銅事業本部 (東京都)。Aluminum and Copper div., Kobe Steel Ltd. (Chiyoda-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical composition and slab size of the continuously cast ingots. The crystallization temperature is calculated by equation (4)

No.	chemical composition (mass%)									$\frac{[\%Zr]}{+0.909[\%Ti]}$ (mass%)	crystallization temperature of Zr compound T_{Zr} (°C)	slab size (mm)
	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Zr			
A	0.068	0.083	0.256	0.392	0.97	4.20	0.174	0.045	0.134	0.175	671.3	400×1100 ^w
B	0.095	0.100	0.304	0.406	0.96	4.10	0.174	0.062	0.162	0.218	691.7	400×1460 ^w

Fig. 1 Experimental apparatus.

値を越える二つの組成の連続铸造铸塊を造塊し、試料とした。Table 1 に铸造した铸塊の組成と寸法を示す。また、同表には各合金の $[\%Zr]+0.909[\%Ti]$ 値ならびに、(4)式から求めた Zr 系化合物の生成温度 T_{Zr} (°C)を合わせて示した。これらより、A, B 各合金の Zr, Ti 濃度は晶出限界線(3)式を超える過飽和組成であり、B 合金の方が過飽和度が大きいことがわかる。また、各合金の Zr 系化合物の生成温度は、平衡論的には各々 670, 690°C 前後であることがわかる。造塊は通常の DC 铸造法で行い、铸塊厚さは 400 mm である。この铸塊より 1 cm 角程度の小片を切出し、次節の等温保持実験用の試料とした。

2.2 等温保持実験

本合金で生成する巨大化合物は、 α -Al が晶出する温度以上で晶出する初晶であり、その晶出温度は前節(2)、(4)式、Table 1 等にした通りである。そこで、巨大化合物の生成、成長挙動を明らかにするため、 α -Al の晶出温度（通常、この温度を本合金の液相線温度としている）以上で液相を保持する等温保持実験を行った。実験装置、方法は前報と同じであり、Fig. 1 に示す電気炉上部に塩浴を設置した等温保持実験装置を使用した。実

験手順としては、試料 50 g を高純度アルミナ製するつぼ ($\phi 25 \text{ mm} \times \phi 20 \text{ mm} \times$ 高さ 100 mm) に入れ、別の電気炉で溶解後（溶解温度 850°C）、分析用試料 5~10 g を採取した後、所定温度に保持された上記塩浴中にするつぼごと浸漬し、所定時間保持した。保持後の試料はすばやく塩浴から取出し、水中へるつぼごと急冷した後、縦方向に切断し、光学顕微鏡観察、X 線マイクロアナライザーによる分析等を行った。また、初晶化合物の成長挙動を調査するため、保持時間を変化させた等温保持実験を行い、試料底部に生成した初晶化合物の大きさを測定した。測定は、光学顕微鏡下で観察される初晶化合物 10~20 個について長さ L と幅 W を測定し、その平均 $(L+W)/2$ で評価した。

2.3 連続铸造铸塊の組織調査

等温保持実験結果と連続铸造時の巨大化合物の生成挙動を比較するため、前述の連続铸造铸塊の組織調査を行い、初晶金属間化合物の発生状況を調査した。調査は、铸塊トップより 400 mm の位置において、幅方向中央部を厚さ方向について組織観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 Zr 系初晶化合物の生成挙動

Fig. 2 および Fig. 3 は、前報⁷⁾の平衡実験より求めた晶出限界線と、Table 1 に示す試料 A, B の組成を比較したものである。Fig. 2 は、前述(1)式の Cr 系化合物の晶出限界線 ($[\%Mn]+3.25[\%Cr]=0.905, 648.8^\circ\text{C}$) を示したものであり、A, B 両合金とも Cr, Mn 濃度はほぼ晶出限界線上にあり、Cr 系初晶化合物はほとんど生成しない、もしくは、生成してもその生成量は極めて少ないことが予想される。一方、Fig. 3 は、同じく、前述(3)式の Zr 系化合物の晶出限界線 ($[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.127, 648.8^\circ\text{C}$) を示したもので、A, B 両合金の Zr, Ti 濃度は(3)式の晶出限界線を超える高濃度側に位置しており、平衡論的には Zr 系初晶化合物が生成することが予想される。なお、この晶出限界線は、前報で明らかにしたように温度依存性を有し、Fig. 2 および Fig. 3 の両図では、以下で述べる等温保持実験の保持温度 654°C における晶出限界線を合わせて示した。

Fig. 2 Primary crystallization field of the Cr compound in the 7N01 alloy and chemical compositions of ingots A and B.

Fig. 4 および Fig. 5 は、A, B 両合金について、 α -Al の晶出温度 (648.8°C) の直上 654°C において、保持時間を変化させた等温保持実験を行った場合の結果を示したものである。ここで、Table 1 に示した各合金の Zr 系化合物の平衡論的晶出温度 T_{Zr} (°C) との比較からわかるように、この 654°C の等温保持は、A, B 各合金を各々約 17, 37°C の過冷状態に試料を保持したことに相当する。Fig. 4 上段は A 合金について等温保持後急冷した試料底部の観察結果であり、 $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.175$ の A 合金では、保持後 6 min では Zr 系初晶化合物の生成

Fig. 3 Primary crystallization field of the Zr compound in the 7N01 alloy and chemical compositions of ingots A and B.

は認められず、保持時間が 18.3, 27.9 min になると Zr 系初晶化合物のるつば底部への沈澱が認められ、また、その大きさは保持時間とともに次第に大きくなっていくことがわかる。Zr, Ti 濃度の高い B 合金 ($[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.218$) では、同図下段に示すように、保持後 2.6 min ですでに試料底部に微細な Zr 系初晶化合物が沈澱し、A 合金と同様、保持時間とともに次第に成長していることがわかる。Fig. 5 は、これらの結果を横軸に保持時間、縦軸に $[\%Zr]+0.909[\%Ti]$ 濃度をとって整理したものである。図中、 $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.138$ の破線は、654°C における晶出限界線であり、この

A alloy $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.175$ 50 μm			
Holding time (min)	6 . 0	18 . 3	27 . 9

B alloy $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.218$ 50 μm			
Holding time (min)	2 . 6	10 . 5	24 . 0

Fig. 4 Effect of holding time on crystallization of the Zr primary compound.

Fig. 5 Effect of Zr and Ti contents and holding time on crystallization of the Zr primary compound.

線より上側は過飽和組成に相当する。図中○印は Zr 系初晶化合物の生成が認められなかった場合、●印は認められた場合である。同図より、 $[\%Zr]+0.909[\%Ti]$ が 0.175% のときには、保持開始後約 8 min で Zr 系化合物が生成し、この値が 0.218% のとき、すなわち、平衡値からの過飽和度が大きくなったときには、保持開始後 2 min 以内ですでに生成している。ここで、本研究における化合物の“生成”とは、光学顕微鏡（倍率 200~400 倍）下での観察で生成が認められたものである。そこで、以上の Zr 系化合物の生成開始時間を定量化しておこう。

ファセット状結晶が凝固するときの結晶成長速度 R と過冷度 ΔT との間には次のような関係式が成立することが提案されている⁸⁾。

$$R = a \cdot \exp\left(\frac{-b}{\Delta T}\right) \quad (a, b: \text{定数}) \quad (5)$$

したがって、結晶が観察可能なある大きさ L まで成長するに要する時間 t と過冷度の関係は次のようになり、また、Fig. 6 に示す状態図上の液相線の温度勾配 G 、過冷度 ΔT 、過飽和度 ΔC との間に成立する近似的関係、 $\Delta T = G \cdot \Delta C$ を代入すると次のように変形できる。

$$t = \frac{L}{R} = \frac{L}{a} \cdot \exp\left(\frac{b}{\Delta T}\right) = A \cdot \exp\left(\frac{B}{\Delta C}\right) \quad (6)$$

ここで、 A, B は各々、 $A = L/a, B = b/G$ なる定数である。また、Fig. 3 に示した A, B 両合金のように、Zr, Ti 濃度が 654°C の晶出限界線 $[\%Zr]+0.909[\%Ti] = 0.138$ 以上の濃度となる合金の場合、過飽和度 ΔC は、 $\Delta C = [\%Zr]+0.909[\%Ti]-0.138$ と表せるから、これを (6) 式に代入して

$$t = A \cdot \exp\left(\frac{B}{[\%Zr]+0.909[\%Ti]-0.138}\right) \quad (7)$$

Fig. 6 Schematic illustration of relation among undercooling (ΔT), supersaturation (ΔC) and temperature gradient (G).

上式に、654°C の等温保持で得られた A, B 両合金に関する Fig. 5 の結果、すなわち、 $t=8$ min, $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.175$ (A 合金)、 $t=1$ min, $[\%Zr]+0.909[\%Ti]=0.218$ (B 合金) を代入し、定数 A, B を決定すると次式が得られる。

$$t = 0.167 \cdot \exp\left(\frac{0.143}{[\%Zr]+0.909[\%Ti]-0.138}\right) \quad (654^\circ\text{C}) \quad (8)$$

ここに、 t は、各 Zr, Ti 濃度に応じて Zr 系化合物が生成し始める時間（生成所要時間、min）である。本式を用いれば、非平衡凝固時の Zr 系化合物の生成挙動をある程度予測することができる。

3.2 Zr 系初晶化合物の成長挙動

前節の等温保持実験で Zr 系初晶化合物が生成した試料について、Zr 系化合物の大きさを測定した結果を Fig. 7 に示す。Zr 系初晶化合物は、保持開始後約 10 min までは成長を続け、それ以降はあまり成長しない傾向が認められる。また、その大きさは、数百 μm にまで達する Cr 系初晶化合物に比べ^{1)~3)}、一桁小さい 20~30 μm であることがわかる。また、大きさに及ぼす Zr, Ti 濃度の影響について見れば、 $[\%Zr]+0.909[\%Ti]$ 濃度の高い場合は、低い場合に比べその大きさは若干大きくになっている。

3.3 連続铸造鋳塊内の Zr 系初晶化合物の生成挙動

上記実験室的に検討した結果と実際の連続铸造時の初晶化合物の挙動を比較するため、Table 1 の A, B 両合金の連続铸造鋳塊の組織調査を行った。結果の一例を Fig. 8 に示す。これより、A 鋳塊（合金 A）では Cr 系、Zr 系いずれの初晶化合物も生成は認められず、 α -Al の凝固時にマイクロ偏析で生成した共晶晶出物が認め

Fig. 7 Effect of Zr and Ti contents and holding time on growing behavior of the Zr primary compound.

られるだけである。一方、B 鋳塊（合金 B）では鋳塊表面から中心までの各位置において、Cr 系初晶化合物は認められないが、Zr 系初晶化合物が生成している。このように、Zr 系化合物に関しては、A、B 鋳塊いずれも前述の(3)式の晶出限界線を越える Zr、Ti 濃度であるにもかかわらず、A 鋳塊では Zr 化合物は生成せず、B 鋳塊では生成しており、等温保持実験結果との相違が認められる。

3.4 連続鋳造時の Zr 系初晶化合物の非平衡凝固挙動

前節までで述べたように、Zr 系初晶化合物の晶出挙動は、平衡値からの予測と実鋳塊検査の結果とは異なる

Table 2 Pool depth and solidification time of aluminum melt during continuous casting

alloy	slab thickness (mm)	casting speed (mm/min)	pool depth (mm)	solidification time of poured Al melt (min)
A1100	300	50	140	2.8
A3004	400	43	320.5	7.5
A5083	500	45	450	10.0

程度の“ずれ”が存在する。すなわち、A 合金で見られたように、10 min 以上の等温保持実験では明らかに初晶化合物が晶出することが確認されるにもかかわらず、非平衡凝固する連続鋳塊では晶出が認められない。このことは、有限の大きさの冷却速度を持つ実鋳塊では、平衡実験で求めた Fig. 3 の晶出限界線の高濃度側へのずれこみが起こることを示唆している。そこで、このような平衡値に近い等温保持実験と非平衡凝固とのずれの原因を、前述(8)式を用いて今少し定量的に考察する。

連続鋳造スラブのプール深さは鋳塊サイズ、合金、鋳造条件（主として鋳造速度）等に依存し、その一例を Table 2 に示す。著者らはこれまで、Al-Mg 系合金を断面厚さ500×幅1500 mm の鋳塊に連続鋳造したときのプール内の測温結果を報告したが、その結果によれば、鋳型内に入った溶湯はスクリーン内ではある程度のスーパーヒートを保有するものの、スクリーンを出ると急速にスーパーヒートを失い、プール内には鋳造された合金の液相線温度（ α -Al の晶出温度）に相当する広い等温領域が

Fig. 8 Microstructures in the continuously cast ingots of the A and B alloys.

Fig. 9 Estimated change of the primary crystallization field of the Zr compound with the change of ingot size.

形成されることが判明している⁹⁾。したがって、鋳型内に入った溶湯が、プール内で滞留せず、速やかに凝固に到るものと仮定すれば、溶湯が固相線以下の温度に達するのに要する最大時間はプール深さを鋳造速度で除すことにより求められ、Table 2 に示すように、300, 400, 500 mm の各鋳塊厚さで各々2.8, 7.45, 10.0 min の値となる。一方、(8)式はZr, Ti濃度により、Zr系化合物が生成し始める時間を求めたものであるから、7N01合金でもTable 2 とほぼ同じプール深さが実現されているものと仮定すると、これらの値を代入することにより、各鋳塊サイズでZr系化合物が生成し始める限界のZr, Ti濃度、すなわち、晶出限界線がわかる。その結果をFig. 9 に示す。同図より、鋳塊サイズの減少に従い、許容Zr, Ti濃度は増加していくことがわかる。

以上の結果より、A, B両合金の連続鋳造時のZr系初晶化合物の生成挙動は次のように説明できる。Fig. 9には、前述A, B両合金のZr, Ti濃度も合わせてプロットしたが、A合金の組成は400 mm厚鋳塊での晶出限界線上にあり、したがって、Zr系初晶化合物はほとんど生成しないことが予想され、実際、前述鋳塊組織調査結果でもその生成は認められていない。一方、B合金は、その組成が400 mm厚鋳塊の晶出限界線より高濃度側にあるため、Zr系初晶化合物の生成を阻止することはできず、前述の鋳塊組織調査結果に見られたように鋳塊内にその生成が認められたものと考えられる。したがって、B合金でZr系初晶化合物の生成を防止するためには、Fig. 9 からわかるように、300 mm厚鋳塊等の浅いプー

ル深さ (= 冷却速度の大きい) を実現できる鋳造条件を選択する必要がある。

3.5 生成挙動予測時の誤差

以上のように、連続鋳造時のZr系初晶化合物の生成挙動は(8)式等の非平衡凝固の観点から説明、予測が可能であるが、本式の適用に際しては、より厳密には次のような誤差が含まれていることに注意しておく必要がある。まず、化合物の発生量が微量である場合、平衡値をごくわずかに越えた濃度では、たとえ平衡に近い凝固が起ったとしても化合物の生成量は微量であるため、視野数の限られた顕微鏡検査では検出できないであろう。また、連続鋳造時、鋳型内に注湯された溶湯が速やかに凝固に至らず、プール内を対流あるいは停滞した場合、プール深さだけから計算される凝固時間と、実際の核生成、成長の時間との間には差異が生じ、誤差になるであろう。

4. 結 言

(1) Zr系化合物の生成挙動を調査した結果、Zr系化合物の生成時間 (min) は次式で表せる。

$$t = 0.167 \cdot \exp \left(\frac{0.143}{[\%Zr] + 0.909[\%Ti] - 0.138} \right) \quad (654^\circ\text{C})$$

(2) Zr系化合物は654°C、約30 minの等温保持で20~30 μmの大きさにまで成長する。

(3) 連続鋳造時のZr系初晶化合物の生成挙動は、平衡実験により求めた晶出限界線からの予測とずれを生じた。これは、実鋳塊では非平衡的に凝固が進行すること起因するためであり、上記(1)項の生成時間式により、非平衡からのずれを説明できる。

参 考 文 献

- 1) 吉川克之, 坂本敏正: 軽金属, **29** (1979), 144.
- 2) 吉川克之, 坂本敏正: 軽金属, **33** (1983), 602.
- 3) K. Yoshikawa, T. Sakamoto and H. Takada: Light Metals, (1982), 817.
- 4) L. E. Steele and D. L. W. Collins: J. Inst. Metals, **88** (1959-60), 260.
- 5) L. F. Mondolfo: Light Metals, (1972), 405.
- 6) D. J. Beerntsen: Metall. Trans. B, **8B** (1977), 687.
- 7) 吉川克之, 安堂優一, 坂本敏正, 飯塚健三: 軽金属, **44** (1994), 715.
- 8) Flemings: Solidification Processing, McGraw-Hill (1974), 309.
- 9) 吉川克之, 坂本敏正, 浅野和彦, 飯塚健三: 軽金属学会第52回春期大会講演概要, (1977), 11.