2 元合金鋳塊での粒状晶域生成の条件*

茨木正雄** 岡本 平** 岸武勝彦***

Masao Ibaraki, Taira Okamoto, Katsuhiko Kishitake : Conditions for the Columnar-Equiaxed Transition During Solidification of Binary Alloys. The growth conditions and the effect of solute elements for the columnar-equiaxed transition during solidification of castings of binary alloys have been investigated using aluminum base alloys whose equilibrium distribution coefficient, k_0 is less than unity. The transition have been accounted for on the basis of the mechanism of nucleation in the constitutionally supercooled region. The value of $G_L/R^{1/2}$, where G_L is the temperature gradient in liquid ahead of growing dendrite tips and R is the freezing rate, at the position of the transition is proportional to the solute content, C_0 . When the growth condition is constant, the solute content required for the transition is inversely proportional to a parameter, $-m(1-k_0)$, as the constitutional character of alloys, where m is the liquidus slope. Accordingly, when the following relation is satisfied, the columnar-equiaxed transition occurs: $-mC_0(1-k_0)R^{1/2}/G_L \geq B$, where B is a constant.

(Received June 2, 1966)

I. 緒 言

合金鋳塊の凝固において, Winegard, Chalmers⁽¹⁾は進行している柱状晶の固液界面前方における組成的過冷却の量はそこで新しく核生成するに十分なほど大きくなるだろうと推測し, 粒状晶の生成に対する一つの見解を示した. この見解は Plaskett, Winegard⁽²⁾の Al-Mg 系, Elliot⁽³⁾の Sn-Pb 系に対する実験から妥当なようである. Tiller⁽⁴⁾は同様な考えのもとに, 柱状晶がデンドライト状に成長する場合に, 固液界面の前方で生ずる組成的過冷却の量を理論的に算出し, 柱状晶から粒状晶に移りかわるための条件を定量的に論じた. この結果, 合金の凝固範囲が広いほど, 粒状晶が生成されやすくなることが知られる. しかし, ここで, Tiller による組成的過冷却の算出の基礎となるデンドライト成長の固液界面での液体内濃度のとり方には問題があるように考えられるので, Tiller の理論が適用しうるかどうかを実験的に確かめる必要があろう. それで, この研究では平衡分布係数 $k_0 < 1$ で, 初晶として Al 固溶体が少量に生成される組成領域の Al 基 2 元合金を使って, 柱状晶から粒状晶へ移行かわるために凝固条件, 溶質の種類, 濃度がどのような作用をもつかを調べ, 粒状晶生成条件として, 一つの考えを提案した.

II. 実 験 方 法

ここでは, まず柱状晶から粒状晶に移りかわるための凝

固条件を調べ, ついで溶質元素の作用を調べるために 2 種類の実験を行なった.

凝固条件を調べるための実験はつぎのように行なった.

99.99%Al, 98.0%Si, 99.9%Cu を用いて, 27 mm 直径, 100 mm 高さの円柱状の種々の溶質濃度の Al-Si, Al-Cu 合金鋳塊を作り, この鋳塊を 27 mm 内径の黒鉛製 ルツボに入れ, ルツボの外側より所定の高さのところで, 水平に鋳塊内部に 4 mm 外径の石英管を保護管とするアルメル・クロメル熱電対の熱接点を挿入した. このルツボを縦型管状炉内に吊して, 鋳塊溶湯を液相線以上 50°C で 30 min 保持したのち, ルツボの底部に水冷銅管の水平端部を接触させるか, またはルツボの底部をウッド・メタル浴中に浸漬して, 溶湯の底部より一方向凝固させて, 溶湯の各位置での冷却曲線を記録計を使つて求めた. 水冷銅管を接触させる方法はウッド・メタル中に浸漬する方法より奪熱速度が小さく, 冷却効果が小さい. また, この実験では溶湯内での熱的变化を冷却曲線上にはつきりとつかむために熱電対の熱接点を石英管を保護管として溶湯内に挿入したが, 実験の範囲内では, 溶湯内に存在する石英管が粒状晶の生成に特別の影響をおよぼさないことを確かめた. 以上のようにして, 一方向凝固した試料のなかで, 柱状晶域と粒状晶域との両方をもつ試料のみについて, 柱状晶から粒状晶に移りかわる位置での凝固速度, 液体中での温度勾配を求め, これらの値が粒状晶生成にどのような関係をもつかを調べた.

つぎに溶質元素の種類の影響を調べるために, 上記素材および 99.9%Sn, 99.9%Ag, 99.99%Zn, 99.9%Mg および電解 Ni を使つて, 各種溶質濃度の Al-Si, Al-Cu, Al-Sn, Al-Ag, Al-Zn, Al-Mg, Al-Ni の 7 種の約 250 g 2 元合金鋳塊を作つた. このような 2 元合金は Hansen の 2 元合金状態図をもとに, 溶質元素を添加することによつて平衡分布係数 $k_0 < 1$ であること, 共晶を作る合金では凝固現象を考えるうえで複雑とならないように, 共晶温度が純 Al の溶融点 (660°C) よりかなり低いものであることを基準とし

** 大阪大学産業科学研究所 (Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Osaka)

*** 大阪大学大学院学生 Graduate Student, Osaka University, Osaka)

* 1966 年 4 月本会東京大会に発表

(1) W.C.Winegard and B.Chalmers: Trans. ASM, **46** (1954), 1214.

(2) T.S.Plaskett and W.C.Winegard: Trans. ASM, **51** (1959), 222.

(3) R.Elliot: Br. Foundryman, **57** (1964), 398.

(4) W.A.Tiller: Trans. AIME, **224** (1962), 448.

て選んだ。したがって、溶質として Mn, Fe, Ti などは研究の対象としなかった。前述の鋳塊は黒鉛製ルツボを使って、液相線以上 100°C に 10 min 過熱したのち、48 mm 内径 (肉厚 6 mm), 65 mm 高さ (底の肉厚 2 mm) の円柱状黒鉛製鋳型に鋳込み、高さ約 50 mm の鋳塊を作った。これを半分の高さのところで水平に切断し、マクロ組織から、柱状晶域の巾を測り、どのような溶質元素が粒状晶生成に有効であるかを検討した。なお、鋳塊の溶解にさいして、Al-Mg 系は NaCl, $MgCl_2$ を 2 : 3 に混合したフラックスで、他の系は黒鉛粉末で溶湯をおおった。この報告では溶質元素の含有量はすべて wt% で示した。

III. 実験結果

1. 凝固条件の影響

底面より一方向凝固した各試料の柱状晶域での各位置における凝固速度 R 、デンドライトの先端における固液界面に接する液体中での温度勾配 G_L を、冷却曲線をもとに、前報⁽⁵⁾におけると同様に求めた。この結果を一例として、三つの試料について図示すると Fig.1 のようになる。底面

Fig.1 Change in freezing rate (R) and temperature gradient in liquid adjacent to interface (G_L) with distance from bottom of cylinders of three alloys.
AS 4; 6.76%Si, SI-1; 1.36%Si, C 15; 16.75% Cu.

より離れるにしたがつて、 G_L は次第に減少する。 R もまた次第に減少するが、場合によつてはたとえば試料 SI-1 のように、試料上部で逆に大きくなることもある。Photo. 1 は一方向凝固した 3 試料のマクロ組織で、AS 1, AS 2 は柱状晶域と粒状晶域とを含むが、AS 3 は粒状晶域のみよりなっている。柱状晶から粒状晶に移りかわる位置での R と G_L を柱状晶域での値より外挿して求め、これらをそれぞれ R' および G_L' として示すと、これらの値は Table 1 のようになる。ここで試料の記号の S は Al-Si, C は Al-Cu 合金であることを示し、A は水冷銅管を使って冷却したことを示す。

これまでの研究によると、柱状晶から粒状晶に変移する位置での G_L/R^n の値、すなわち G_L'/R'^n は溶質濃度 C_0 に

AS 1 1.16%Si AS 2 2.38%Si AS 3 3.56%Si

Photo.1 Macrostructures of cylinders frozen unidirectionally from bottom.

Table 1 Freezing rate (R') and temperature gradient (G_L') at the position of transition from columnar to equiaxed grains.

Specimen	Solute content, C_0 (wt%)	R' (cm/min)	G_L' (°C/cm)	Columnar length (cm)
AS 1	1.16	0.8	0.9	4.0
AS 2	2.38	1.0	1.3	5.5
AS 4	6.76	1.6	6.2	4.5
AS 5	7.48	1.65	8.0	4.3
S 1	1.25	3.5	1.6	7.0
S 1-1	1.36	4.3	1.6	8.0
S 2-4	1.96	4.4	4.3	7.7
S 3	4.28	3.8	6.2	6.0
C 10	10.56	2.3	4.6	8.3
C 15	16.75	3.6	9.3	8.4

比例するといわれている。ここで、 n の値は Plaskett ら⁽²⁾ によると $1/2$ であり、Elliot⁽³⁾ によると 1 である。一方 Patterson, Engler⁽⁶⁾ はバルミチン酸およびステアリン酸において、 G_L' は $R'^{1/2}$ に比例することを示している。このような関係がわれわれの実験においても成り立つためには、 $\log(C_0/G_L')$ と $\log R'$ との関係が $-n$ なる勾配の直線で示されねばならない。この点を確かめるために、Table 1 の値より $\log(C_0/G_L')$ と $\log R'$ との関係を図示すると、両者のあいだにはばらつきは大きい、約 $-1/2$ の勾配の直線がひかれる。このことから、 C_0 は $G_L'/R'^{1/2}$ に比例することが知られる。Fig. 2 は $G_L'/R'^{1/2}$ の代りに $G_L/R'^{1/2}$ を横軸とし、これと溶質濃度との関係を図示したもので、この図は柱状晶の成長条件が図中の直線よりも下の領域の場合は、粒状晶が生成しないことを意味し、一方、上の領域では粒状晶が生成することを意味している。この結果から、粒状晶は温度勾配が小さくなるか、溶質濃度および凝固速度が大きくなると、生成されやすくなることがわかる。また溶質元素として Cu よりも Si の方が粒状晶生成により効果的であることが知られる。

(6) W. Patterson and S. Engler: Giesserei tech.-wiss. Beihefte, 13 (1961), 123.

2. 溶質元素の影響

黒鉛製鋳型内に鋳込んでえられた鋳塊の水平断面のマクロ組織の一例を **Photo. 2** に示す。この組織より柱状晶の長さを鋳塊の半径の百分率として求め、合金元素の含有量

Fig. 2 Effect of growth conditions upon the transition from columnar to equiaxed grains for Al-Si and Al-Cu alloys.

に対して図示すると、**Fig. 3** のようになる。ここで、溶質元素の含有量をますと柱状晶は短くなり、粒状晶域はより長くなることが知られる。溶質元素の含有量をまたしたことによっておこる柱状晶の長さの減少割合は溶質元素が Ni や Zn の場合、他にくらべて大きい。Ni や Zn のこのような挙動が何に起因するかはわからないが、つぎのようなことが推論しうる。Al-Ni 合金の共晶点は 5.7%Ni で 640°C であるから、この実験で、粒状晶を生成する組成領域では液相線と共晶点とが近くなっている。それで、成長しているデンドライト先端と共晶の固液界面とは接近し、この結果として、柱状晶の成長の様相ならびに鋳塊内の凝固条件、とくに温度勾配が他の合金系と異なると考えられる。つぎに、Zn は蒸気圧の高い元素で、この実験での Al-Zn 合金溶湯の処理温度は Zn の蒸発温度の 905.7°C よりかなり低いとはいえ、Zn の蒸発は全く無視しえないであろう。もし、Zn がわずかとはいえ蒸発するならば、凝固中の鋳塊内で、溶湯の対流現象に変化をもたらすであろう。鋳型内で凝固する溶湯に対流をおこすと粒状晶の生成を容

Photo. 2 Macrostructures of ingots of aluminum binary alloys.

Fig. 3 Effect of solute content upon columnar length of ingots of aluminum binary alloys.

易にするのから、Zn の蒸発によつて対流が変化すると、粒状晶生成に対する Zn の作用は他の合金系と異なつたものになると考えられる。

この実験で、75% の柱状晶長さ、すなわち 25% の粒状晶域を示すために必要とする溶質元素の含有量は Si, Ni, Mg, Cu, Sn, Zn, Ag の順に多くなる。この順位は粒状晶の生成を容易とする溶質の順位とみなすことができる。また、この溶質の順位は溶質の単位含有量当りでの合金の凝固範囲の長さとか、平衡分布係数の大きさにおよぼす溶質の順位と直接関係がない。

IV. 考 察

柱状晶から粒状晶に移りかわるための凝固条件に関する上述の実験結果から、一方向凝固せる Al-Si, Al-Cu 合金の場合、成長している柱状晶のデンドライトの前方での粒状晶生成は組成的過冷却に基づくと考えられる。この考えは溶湯の対流を無視しえない鋳型内での Al 基 2 元合金鋳塊の凝固のさいの粒状晶生成の機構としても妥当であろう。それで、柱状晶から粒状晶に移りかわるための凝固条件、溶質元素の種類および濃度の作用を明らかにする手がかりとして、これらの因子と組成的過冷却の量との関係を考える必要がある。前報⁽⁷⁾での結果から、セルラー・デンドライトの主軸が凝固の主方向に凝固速度 R で成長しているとき、デンドライト主軸は液体中に棒状に突出し、これより {100} 面上に、凝固方向に平行に板状の成長がおこる。ここで、この板状の成長に基づく組成的過冷却は無視しうるから、成長しているデンドライトの前方に組成的過冷却が生ずるところは、凝固の主方向に垂直な固液界面を有するデンドライト先端と考えられる。

Kramer ら⁽⁸⁾の実験結果より、凝固速度が大きくなつたり、または液体中での温度勾配が小さくなつたりすると、成長しているデンドライトの先端前方の液体中に発生する組成的過冷却を消去するために、デンドライト先端の曲率半径が小さくなるようにデンドライトはより尖つた形に変

Fig. 4 Schematic illustration for the formation of equiaxed grains in liquid ahead of a growing columnar crystal.

化し、デンドライト先端の温度は Fig. 4 に示した平均濃度 C_0 の液相線温度 T_L に近づくと考えられる。デンドライトがよく発達し、柱状晶より粒状晶に変移する凝固条件に近づくと、デンドライト先端の曲率半径は過冷却を消去するために、できるだけ小さい値をとり、界面温度は T_L に接近する。曲率半径が小さくなると、Gibbs-Thomson 効果によつて、過冷却を大きくする傾向があるから、曲率半径の減少にも限度があるだろう。凝固条件を一定とした場合、溶質元素の種類が変化しても、デンドライト先端が球面をなし、その曲率半径に大きな差がないと仮定すると、デンドライト先端の温度が T_P 、先端の固体濃度が C_{PS} 、先端に接する液体の濃度が C_{PL} の場合 (Fig. 4 参照)、凝固の主方向に垂直なデンドライト先端の界面が凝固速度 R で進行することによつて、単位面積当りに、単位時間に液体中にはき出される溶質は $R(C_{PL} - C_{PS}) = R(C_{PL} - C_0) + R(C_0 - C_{PS})$ となる。ここで、 $R(C_{PL} - C_0)$ は凝固の主方向に拡散する溶質であり、 $R(C_0 - C_{PS})$ は凝固の主方向よりはなれた方向に拡散する溶質である。 $(C_{PL} - C_0) / (C_{PL} - C_{PS})$ は凝固によつてはき出された溶質のうち、凝固の主方向に拡散する割合であつて、これは凝固条件が一定であれば一定になると考えられる。それで、 $(C_{PL} - C_0) / (C_{PL} - C_{PS}) = \alpha$ とすると、Fig. 4 の ΔS は

$$\Delta S = T_L - T_P = \frac{-mC_0(1-k_0)}{k_0 - 1 + (1/\alpha)} \approx -mC_0\alpha(1-k_0) \quad (1)$$

ここで、 m は液相線の勾配である。凝固の主方向における液体内での溶質の濃度分布が指数関数によつて変化すると、平衡凝固温度 T_E は

$$T_E = T_L - \Delta S \cdot \exp\left(\frac{-RX}{D}\right) \quad (2)$$

ここで、 D は液体内での溶質の拡散恒数、 X は界面より液体中への距離である。

一方、液体内での温度勾配を G_L とすると、液体内での実際の温度 T_A は

$$T_A = T_L - \Delta S + G_L X \quad (3)$$

デンドライト先端に接する液体内で生ずる組成的過冷却 ΔT は、 $\Delta T = T_E - T_A$ であるから、(1) (2) (3) 式より、

$$\Delta T = -mC_0\alpha(1-k_0) \left[1 - \exp\left(\frac{-RX}{D}\right) \right] - G_L X \quad (4)$$

(4) 式を X で微分して、 ΔT の最大値 $\Delta T_{\max}$ を求めると、 $D \ll \alpha$ であれば、

$$\Delta T_{\max} \approx -mC_0\alpha(1-k_0) \quad (5)$$

核生成に必要な過冷却を ΔT_N とすると、 $\Delta T_{\max} \geq \Delta T_N$ のとき、成長しているセルラー・デンドライトの固液界面の前方の液体中に粒状晶生成が可能となる。 ΔT_N は純 Al について、マイクロ・ボルトメーターを使つて熱分析した結果、Fig. 5 に一例を示すように約 1.5°C となつて、かなり小さい。Bower ら⁽⁹⁾は Al-4.5%Cu 合金で初晶の晶出にさ

(7) G.S.Cole and G.F.Bolling: Trans. AIME, **233** (1965), 1568.

(8) J.J.Kramer, G.F.Bolling and W.A.Tiller: Trans. AIME, **227** (1963), 374.

(9) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings: private communication.

いしておくる過冷度は 2°C 以下であるとのべている。

いま、 ΔT_N が溶質の種類、濃度によって、変化しないとすると、

Fig. 5 The degree of undercooling for nucleation of equiaxed grains in pure aluminum.

$$\Delta T_{\max} \approx -m C_0 \alpha (1 - k_0) \geq \Delta T_N \quad (6)$$

なる場合に粒状晶が生成する。 α は凝固条件によつてきまる値ゆえ、一定の凝固条件では $-m C_0 (1 - k_0)$ がある値以上となりさえすれば、粒状晶が現われることとなる。したがつて、一定の凝固条件のもとで、粒状晶を生成するに必要な溶質濃度 C_0 は、(7) 式に示すように、溶質固有の値である $-m(1 - k_0)$ に逆比例することとなる。

$$C_0 = -A/m(1 - k_0) \quad (7)$$

ここで、 A は凝固条件に依存する定数である。

(7) 式の関係が成立するかどうかを調べるために、一定の凝固条件のもとで、粒状晶が現われるに必要な溶質濃度として、黒鉛製鋳型に鋳込んだ鋳塊の中心より半径の $1/4$ のところに粒状晶が現われるに必要な溶質濃度、すなわち柱状晶の長さが 75% になるときの濃度を Fig. 3 より求めた。このようにして求めた濃度は各鋳塊の鋳込温度が一定ではないので、一定の凝固条件での値としてはかなりの誤差を含んでいるであろう。けれども、この濃度と Table 2

Table 2 Values of liquidus slope (m) and equilibrium distribution coefficient (k_0) of aluminum base alloys.

Solute		$-m$	k_0	$-m(1 - k_0)$
Si	at 2%	5.76	0.09	5.49
	at 3%	6.10	0.10	
	at 5%	7.05	0.12	
Ni		3.51	0.01	3.48
Mg	at 5%	5.00	0.28	3.60
Cu	at 5%	2.94	0.18	2.41
Sn	at 5%	1.52	0.001	1.52
Zn	at 10%	1.66	0.43	0.95
Ag	at 20%	1.11	0.37	0.69

に示した各溶質の $-m(1 - k_0)$ の逆数との関係を図示すると、Fig. 6 のように、両者のあいだに Zn を除いて非常によい直線関係がえられる。Zn がずれるのは、さきにものべたように、Zn の蒸発によつて溶湯の対流が他の合金系よりもはげしくなるためかもしれない。Zn に関する問題点は残されているけれども、粒状晶の生成に対する溶質元素の効果は (7) 式によつてよく説明しうるから、(7) 式が成立するとみなしてもよいであろう。

つぎに、Fig. 2 に示した結果から、 A は $G_L/R^{1/2}$ に比例

すると考えられるから、(7) 式は

$$C_0 = -\frac{B}{m(1 - k_0)} \frac{G_L}{R^{1/2}} \quad (8)$$

Fig. 6 Relationship between the solute concentration required for formation of equiaxed grains and a parameter, $-1/m(1 - k_0)$.

と書きうる。(8) 式は粒状晶生成に必要な溶質濃度と凝固条件との関係が溶質の種類によつてどのように変化するかを示したもので、 B は定数である。(8) 式は Fig. 2 の結果を適切に表わすといえる。

Patterson, Döpp⁽¹⁰⁾ は可鍛鋳鉄用白鋳鉄で C 含有量をますと、オーステナイトの粒状晶が出にくくなると報告している。この結果は、2 元合金で溶液含有量をますと、粒状晶が出やすくなるというわれわれの結果に相反している。この理由は第三元素の作用によると考えられるので、Fe-C 系をも含めて、第三元素の影響を系統的に調べる必要があろう。

V. 総 括

2 元合金の鋳塊で、柱状晶から粒状晶に移りかわるための凝固条件、溶質元素の作用を明らかにすべく Al 基 2 元合金を使つて、研究を行なつてきた。この結果、Winegard, Chalmers によつて提案された組成的過冷却の機構によつて、柱状晶から粒状晶への変移の条件がうまく説明しうることがわかつた。

2 元合金で、粒状晶は

$$-\frac{m C_0 (1 - k_0) \cdot R^{1/2}}{G_L} \geq B$$

なるときに生成される。ここで G_L はデンドライト先端に接する液体中での温度勾配、 R は凝固速度、 m は 2 元合金の液相線の勾配、 k_0 は平衡分布係数であつて、 B は定数である。この関係から、溶質元素として、 m および k_0 が大きいほど、また溶質の含有量が多いほど、また凝固速度が大きくなるか温度勾配が小さくなると、粒状晶が生成しやすくなると結論できる。

(10) W. Patterson und R. Döpp : Giesserei tech.-wiss. Beihefte, 16(1964), 49.