鋳塊における柱状晶のサブ組織について*

鈴木 章** 中村実人** 坂本敏正**

Akira Suzuki, Jitsuhito Nakamura and Toshimasa Sakamoto : Substructures of Columnar Grains in Ingots. The present work was carried out so as to investigate the substructures of columnar grains in Al-Cu alloy ingots in connection with the growth conditions.

The change of substructures of columnar grains was observed in aluminium ingots under a high pressure applied during solidification. Further experiments were performed on Al-0.2, 1 and 2% Cu alloys, and it was found that columnar grains grown under a high pressure, 2,072 kg/cm², exhibited a simpler morphology than those grown under the atmospheric pressure. And in Al-0.2% Cu ingots solidified under the atmospheric pressure, the columnar grains grew in a cellular dendritic manner in the ingot cast in the mold at 15°C, and in a dendritic manner in the mold at 500°C.

The above-mentioned change and difference in the substructures of columnar grains are hardly explainable in terms of growth parameter, G/V , where G is the temperature gradient in the liquid phase ahead of the freezing front and V is the growth rate of dendrite tips. However, taking G for the temperature gradient behind the freezing front, the dependence of growth morphology of columnar grains on G/V is consistent with the previously confirmed results.

(Received April 24, 1970)

I. 緒 言

融液から成長する金属結晶の成長形態は、固液界面前方の液体中の過冷の大きさによって変化すると説明されている。すなわち純金属では固液界面前方に負の温度勾配があると、デンドライト状になり⁽¹⁾、合金の場合には固液界面前方の温度勾配が正であっても、界面前方に溶質が build-up するので、組成的過冷が形成され、組成的過冷の大きさによって、セル状あるいはデンドライト状の形態となる⁽²⁾。

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe)

* 1969年3月本会東京大会に発表

- (1) F. Weinberg and B. Chalmers : Can. J. Phys., **29** (1951), 382.

前報で⁽³⁾⁽⁴⁾、鋳塊を加圧し高圧下で凝固させたとき、加圧によって柱状晶のサブ組織が変化することを報告した。しかしこの変化は、組成的過冷によって説明することがむずかしかったので、さらに検討するため、Cu 濃度を変えた Al-Cu 合金で二、三の実験を行なった。

II. 実験方法

前報では注入後鋳塊を加圧すると、セル状の柱状晶が一時的側枝のあるデンドライトになるが、完全加圧後はセル状

- (2) J. W. Rutter and B. Chalmers : Can. J. Phys., **31** (1953), 15.

- (3) 鈴木, 中村 : 金属学会誌, **33** (1969), 830.

- (4) 鈴木, 中村, 坂本 : 金属学会誌, **33** (1969), 834.

の形態にもどるのが観察されたので、加圧前と完全加圧後の成長形態の差をより明確にするために、Cu 含有量を変化させ、前回と同様にして加圧下で鋳塊を凝固させ、柱状晶のサブ組織の変化をしらべた。すなわち、Cu 含有量が 0.2, 1, 2% の Al 合金を用い、注入温度を 720°C (0.2, 1% Cu), 713°C (2% Cu) とした以外は、前回と全く同様の方法で加圧下で凝固させた。

また、Al-0.2% Cu 合金鋳塊の柱状晶はセル状に近い組織を示すが、鋳塊の上表面にはデンドライトが生成することを観察した⁽⁴⁾。これは凝固速度あるいは温度勾配が小さいためにデンドライト状になるものと考え、鋳型の予熱温度を大きく変えて鋳造し、大気圧下で凝固した鋳塊の柱状晶のサブ組織と凝固条件の関係を比較検討した。すなわち、鋳型の温度を 15°C および 500°C とし、Al-0.2% Cu 合金を 740°C で注入し、Fig. 1 に示す位置でその凝固過程を测温した。

マクロ組織の観察は鋳塊の縦断面で行ない、腐食には Al-0.2% Cu では塩化銅 アンモン、Al-1% および 2% Cu

では苛性ソーダ水溶液を用いた。サブ組織の観察は、柱状晶の成長方向に平行な断面と直角な断面で行ない、組織の現出には、重クロム酸を 20% 溶かしたリン酸溶液中 (90°C) で電解研磨後、同液中で陽極酸化する方法と、硫酸銅を飽和したリン酸溶液中 (15°C) で陽極酸化後、同液中で銅めっきを行ない、最後に軽くバフ研磨を行なう方法の二つを用いた。

III. 実験結果

1. 加圧下凝固鋳塊

Photo. 1 に加圧鋳塊のマクロ組織を示す。各鋳塊とも等軸粒がみとめられるが、ここでは鋳塊側面より成長した柱状晶の加圧前後のサブ組織についてのみ検討した。

Photo. 2, 3 に 0.2% Cu および 2% Cu-Al 合金鋳塊の柱状晶のサブ組織を示す。1% Cu 合金は 2% Cu 合金とはほぼ同様であるので写真を省略した。Photo. 2, 3 で、(a), (c), (e) は柱状晶に平行な断面であり、(b), (d), (f) は垂直断面を示す。また、(a), (b) は大気圧下で凝固した部分で、(c), (d) は加圧途中、(e), (f) は完全加圧後に凝固した部分である。

Al-0.2% Cu の場合は、前に報告したように⁽³⁾⁽⁴⁾、加圧前に側枝のないセルラードエンドライトまたはセル状の柱状晶が、加圧途中で側枝をもつデンドライトになるが、完全加圧後にはセル状になり、加圧前よりも非常に微細になっていることが観察される (Photo. 2)。Al-0.2% Cu では、加圧前に大気圧下で凝固した部分が 2 次以上の高次のアームをもつデンドライトのためと思われるが、加圧途中では微細化はみとめられるが形態の変化は観察されなかった。しかし完全加圧後は明らかにセル状の形態を示している (Photo. 3)。

2. 大気圧下凝固鋳塊

Fig. 1 の鋳型に注入した Al-0.2% Cu 鋳塊の大気圧下

Fig. 1 Mold and thermocouples

Photo. 1 Macrostructures of the ingots solidified under 2,072 kg/cm²

(a) Al-0.2% Cu ingot poured at 720°C, (b) Al-1% Cu ingot poured at 720°C, (c) Al-2% Cu ingot poured at 713°C ($\times 1 \times 9_5$)

Photo.2 Change of substructure of columnar grains due to pressurization, corresponding to Photo.1(a). (a), (b) Solidified before pressurization; (c), (d) solidified during pressurization; (e), (f) solidified after complete pressurization. (a), (c), (e) Longitudinal sections; (b), (d), (f) transverse sections ((a) ~ (e) ($\times 100 \times \frac{2}{3}$), (f) ($\times 200 \times \frac{2}{3}$))

Photo.3 Change of substructure of columnar grains due to pressurization, corresponding to Photo.1(c). Captions for (a) ~ (f) are the same as in Photo.2

Fig.2 Cooling curves for the three positions in Al-0.2% Cu ingot (see Fig.1). Pouring temperature: 740°C. Mold temperature: (a) 15°C, (b) 500°C

における凝固過程の測温結果を Fig.2 (a), (b) に示す。(a) は鋳型温度が 15°C の場合で、注入開始後中心の熱電対③が液相線温度を示すまで 14 sec, 凝固終了まで約 52 sec かかったことを示す。(b) は鋳型を 500°C とした場合で、鋳塊中心においては注入後 22 sec で過熱が消失し、約 122 sec で凝固が完了したことを示す。いずれの場合も、過熱がなくなった後は溶湯中に温度勾配はみとめられなかった。なお

Photo.4 Macrostructures of Al-0.2%Cu ingots poured at 740°C and solidified under the atmospheric pressure
Mold temperature: (a) 15°C , (b) 500°C
($\times 1 \times \frac{3}{5}$)

Photo.5 Substructure of columnar grains, corresponding to Photo.4(a)
(a) Longitudinal section, (b) transverse section ($\times 50$)

Photo.6 Substructure of columnar grains, corresponding to Photo.4(b)
(a) Longitudinal section, (b) transverse section ($\times 50$)

両鋳塊の断面マクロ組織は全面柱状であった (Photo.4).

両鋳塊の熱電対②の位置における柱状晶のサブ組織を Photo.5, 6 に示す。Photo.5 (a), (b) は 15°C の鋳型に注入した場合で、柱状晶はセル状であることを示す。鋳型温度が 500°C の場合は、Photo.6 (a), (b) から明らかなように、柱状晶は 2 次アーム (側枝) をもつデンドライト状の形態を示す。

IV. 考 察

融液からの結晶の成長形態は、組成的過冷の大きさを示すパラメータ G/V に依存することがみとめられているので⁽⁵⁾⁽⁶⁾、まずこのような考えに基づいて検討してみよう。ここで G は固液界面前方液相中の温度勾配、 V は成長速度である。

1. 加圧前および完全加圧後に凝固した柱状晶のサブ組織について

加圧前および完全加圧後の界面前方の温度勾配を G_1 , G_2 , 成長速度を V_1 , V_2 とすれば、前報⁽⁴⁾ Fig.2 (b) の加圧鋳塊の凝固過程の測温結果から、加圧後凝固した柱状晶は加

(5) J.O.Coulthard and R.Elliott: *The Solidification of Metals*, ISI Pub.110, (1968), 61.

(6) 鈴木, 長岡: 金属学会誌, **33** (1969), 658.

圧前に比し数倍の速度で成長したことが推定される。すなわち

$$V_1 < V_2 \quad (1)$$

また, Photo. 2, 3 から明らかなように, 加圧後の成長形態の方が, 加圧前よりも単純な形態を示しているので

$$G_1/V_1 < G_2/V_2 \quad (2)$$

(1), (2) より次の関係がでてくる。

$$G_1 < G_2 \quad (3)$$

しかしながら, 加圧時には液相中の過熱はなくなっており⁽³⁾⁽⁴⁾, 温度勾配は観察されず ($G_1 \approx 0$), 加圧後は凝固点上昇により界面温度が上昇するので, 界面前方の温度勾配が負または 0 となり ($G_2 \leq 0$), G_2 が G_1 より大きくはならないと考えられ, (3) 式の結果と矛盾する。

2. 鋳型温度のことなる大気圧下凝固鋳塊の柱状晶のサブ組織について

注入時の鋳型温度が 15°C および 500°C の場合, 熱電対②の位置における柱状晶の成長速度を V_3, V_4 とすれば, Fig. 2 より $V_3 = 3.5 \text{ cm/min}$, $V_4 = 1.9 \text{ cm/min}$ がえられるので

$$V_3 > V_4 \quad (4)$$

また, Photo. 5, 6 の結果は, 鋳型温度が 500°C のとき柱状晶はデンドライト状で, 15°C のときはセル状の形態を示した。熱電対②の位置に凝固界面がきたとき, 界面前方の温度勾配を G_3 (鋳型温度 15°C), G_4 (鋳型温度 500°C) とすれば,

$$G_3/V_3 > G_4/V_4 \quad (5)$$

(4), (5) より次の関係がでてくる。

$$G_3 > G_4 \quad (6)$$

しかしながら, Fig. 2 から明らかなように, 注入後過熱が消失すると, 鋳塊内部の溶湯中の温度勾配は観察されず, このことは Backerud and Chalmers⁽⁷⁾ も精密な測温結果にもとづいて確認している。すなわち, 実際には $G_3 \approx 0 \approx G_4$ であり, (6) 式の結果と矛盾する。

以上のように, 加圧することにより, 一つの鋳塊内で凝固している柱状晶の成長条件を途中で変化させたとき, および鋳型温度を変えることにより, 柱状晶の成長条件を変化させたとき, 観察された柱状晶のサブ組織の変化を, 従来実験的に証明されていることに基づいて検討したところ, 実際と矛盾する結果になった。

このことは (2) および (5) 式の関係が再検討されなければ

(7) L. Backerud and B. Chalmers : Trans. Met. Soc. AIME, 245 (1969), 309.

ならないことを示している。しかしながら, 成長形態と G/V の関係についての従来の実験結果も, 簡単に否定されるべきではないので, これまでこの関係を求めるために行なわれた実験方法について検討してみた。その結果, ほとんどが液相中の温度勾配と固相中の温度勾配とがほぼ等しいか, あるいは何らかの関係のある状態の下で実験が行なわれていることがわかった。したがって, 本実験におけるように鋳塊の柱状晶の成長形態を検討するとき, G を界面後方の温度勾配とすれば, 従来の実験結果とも矛盾しなくなると考えられる。このような考えに基づいて (3) および (6) 式の結果を再検討してみた。(3) 式の結果は, 加圧により鋳塊と鋳型との接触がよくなり, 鋳塊表面の温度が下がること, および凝固点上昇による界面温度の上昇により, 大いにありうることであり, (6) 式の結果も Fig. 2 からえられる結果, $G_3 = 23.7^\circ\text{C/cm}$, $G_4 = 7.8^\circ\text{C/cm}$ と一致し, 矛盾はなくなる。

また, 加圧途中の組織の変化も, 高圧による凝固点上昇の効果があらわれる前に, 鋳型と鋳塊の接触がよくなることなどにより, 界面後方の G よりも成長速度 V の増大が大きくなり, 一時的に G/V の値が小さくなり, 成長形態が複雑になったものとして説明することができる。

このように, G を界面後方の温度勾配とすることによって, 鋳塊の柱状晶の成長形態を G/V との関係でよく説明することができるが, 従来考えられてきた組成的過冷の大きさによって結晶の成長形態を説明することが困難になった。したがって G/V の物理的意味が問題であり, 今後検討を要するであろう。

V. 結 論

加圧下で凝固させた鋳塊の加圧前後の柱状晶のサブ組織の変化, および鋳型温度を大幅に変えることにより, 凝固条件を変化させた鋳塊における柱状晶のサブ組織の差を検討し, つぎの結論をえた。

従来, 結晶の成長形態は組成的過冷の大きさによって変化すると説明され, これを示すパラメータとして G/V が用いられているが, 鋳塊における柱状晶の成長形態は G/V の大きさによって説明することは困難である。

しかし, G を凝固界面前方液相中の温度勾配のかわりに, 界面後方のそれとすれば, 従来実験的に確認されている成長形態と G/V の関係は, 鋳塊の柱状晶の成長形態をよく説明することができる。しかしこの場合の G/V の物理的意味については再検討を要する。