Al-Cr, Al-Mn および Al-Zr 合金の凝固時の 過 冷 現 象 に つ い て

市川理衛* 大橋照男* 池田徹之**

Riei Ichikawa, Teruo Ohashi and Tetsuyuki Ikeda : Supercooling in the Solidification of Al-Cr, Al-Mn and Al-Zr Binary Alloys. An investigation was made on supercooling phenomena in Al-Cr, Al-Mn and Al-Zr binary alloys, which have a strong tendency to form metastable solid solutions by rapid cooling of these molten alloys, by means of an improved technique of thermal analysis and microscopic observation. The results obtained were as follows :

(1) The square of the degree of supercooling was proportional to cooling rate in the solidification of the alloys of which the solute concentration was less than the maximum solid solubility (C_e) at the equilibrium state. In case of solute concentration more than C_e , this relation was satisfied under the conditions in which the primary crystals were metastable solid solutions.

(2) The minimum cooling rate to form the metastable solid solutions containing solute atoms above C_e increased in the following sequence : 120°C/sec for Al-Mn, 180°C/sec for Al-Cr and 190°C/sec for Al-Zr alloys, and when the cooling rate exceeded each minimum value the concentration of super-saturatedly dissolved solute and supercooling rose with cooling rate.

(3) A phase relation which gives the primary crystallization ranges of the metastable solid solutions ($C > C_e$), solid solutions ($C < C_e$), intermetallic compounds and pure solvent can be expressed by the three factors : composition (C), cooling rate (v) and supercooling (ΔT), that is, by $C-v-\Delta T$ non-equilibrium phase diagram.

(4) A relation between supercooling (ΔT) and dendrite spacing (λ in μ) can be shown by

$$\log \lambda = 2n \log \Delta T + A, \text{ where } n=0.32 \text{ and } A \text{ is a constant.}$$

(Received May 18, 1970)

* 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学大学院 (Graduate School, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

I. 緒 言

金属または合金が溶融状態から固体状態へと変化するときの核生成のための driving force として、平衡凝固温度からのずれである過冷度による embryo の体積自由エネルギー変化が問題にされる。一般に過冷度は不均質核生成の場合溶湯の過熱度、スラグ処理など⁽¹⁾によって変化する異質核物質の数およびその核生成触媒能力 (embryo と触媒との接触角⁽²⁾) によって支配されることが明らかにされている。

しかし、一方このような過冷度を支配するもう一つの因子として冷却速度が考えられ、これについては既に二、三の報告の中にも見出すことが出来るが⁽³⁾、明瞭な関係はまだ得られていない。

筆者らは Cr, Mn, Zr などの遷移金属を含む Al 合金溶湯を急冷凝固することにより強制固溶体が生じ易いことを示したが^{(4)~(6)}、その生成機構を解明する目的でこれらの合金系を急冷凝固させた場合の熱分析を行ない、凝固組織の生成条件におよぼす過冷度と合金組成の影響について検討した。

II. 実験方法

1. 試料および装置

実験に供した合金は Al-Mn, Al-Cr および Al-Zr 合金の 3 種で、工業用純 Al (99.7%) に Al-5.12% Zr, Al-

9.96% Cr, Al-17.1% Mn 母合金をそれぞれ所要の組成に配合し溶解して作った 300~350 g の鋳塊を使用した。合金組成は以下図中にそれぞれ示す。熱分析にはこれらの鋳塊から 35~40 g を秤量し、Al-Mn, Al-Cr 合金は 840°C, Al-Zr 合金は平衡状態図⁽⁷⁾にもとづき液相線温度の約 50°C 上の各温度で溶解し約 5 分間保持後、熱電対を設置したクサビ形水冷銅鋳型に鋳込み急冷凝固させた。

装置は Fig. 1 に示すように溶解炉中に置かれた底に孔をあけた黒鉛ルツボと、その下に置かれた狭角約 7° のクサビ形凝固試料が得られるように作った銅鋳型よりなる。使用した熱電対は直径 0.3 mm のアルメル・クロメル線であり、その接点はクサビ形中心線上に位置するように、またクサビ形の厚さに応じて一定間隔に 5 箇所鋳型に固定出来るようにした。あらかじめ鋳型内の熱電対に小電流を通して溶湯温度近くに予熱しておき、溶解炉中の黒鉛ルツボ中で溶解された溶湯はストッパーを開いて落下する時、特定回路⁽⁸⁾でのリレーを切換え、溶湯温度を熱電対で読ませて冷却過程を記録計で記録させる方法をとった。

2. 冷却曲線の解析方法

本実験において自然落下によって鋳込まれた溶湯は攪乱が著しいものと推測され、したがって溶湯からの熱放出は溶湯-鋳型、鋳型-冷却水間の伝熱係数と鋳型の熱伝導率とにより決まる「総括伝熱係数」によって支配されるとすれば、注湯温度から凝固点までの冷却過程における温度分布

Fig. 1 Constitution of apparatus;
s: stopper, c: crucible,
t: trigger, j: water jacket,
w: water, m: wedge-shaped copper mold

Photo. 1 Photomicrographs of the surface region of specimens ($\times 200$)
(a) Al-1 wt% Cr alloy and (b) Al-3 wt% Mn alloy

- (1) J. Fehling und E. Scheil: Z. Metallk., **53** (1962), 593; G. F. L. Powell and L. M. Hogan: J. Inst. Metals, **93** (1964-65), 505, et al.
- (2) P. B. Crosley, A. W. Douglas and L. F. Mondolfo: *The Solidification of Metals*, Iron Steel Inst., London (1967), 10.

- (3) V. Kondic and D. Shutt: J. Inst. Met., **78** (1950-51), 105; J. A. E. Bell and W. C. Weingard: ibid, **94** (1966), 226; 高橋, 鈴木, 市川: 金属学会誌, **32** (1968), 821.
- (4) 市川, 大橋: 軽金属, **16** (1966), 304.
- (5) 市川, 大橋: ibid, **18** (1968), 314.
- (6) 市川, 大橋: 金属学会誌, **34** (1970), 115.
- (7) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill (1958).
- (8) 市川, 篠田: 名古屋工業大学学報, vol. 21 (1970) 印刷中.

は、溶湯内ではその中心から鋳型壁近くまでは一定であり、鋳型壁近くにおいてのみ温度勾配を有すると考えた。このような場合の凝固形式は試料断面の顕微鏡組織(Photo. 1)で示されるように、鋳型壁から垂直に中心に向かってデンドライトセルが柱状晶として成長していることから、本実験においては鋳型壁が核生成の触媒として作用していると考えられた。

以上のように予熱した熱電対と溶湯温度が一致してから、凝固開始までの冷却速度を次のような Predecki ら⁽⁹⁾と類似の仮定が成立つとして求めた。

(1) 溶湯内および鋳型内における温度勾配および熱流の方向は鋳型壁に対して垂直である。

(2) 総括伝熱係数は測定された温度範囲内では温度によって変化しない。

(3) 熱分析時の鋳型の冷却水温度は一定に保持されている。

以上の仮定に基づいて今試料中の熱電対の熱接点の断面積 A (cm²) を持つ鋳型壁に垂直な円筒状の要素を考え、これより鋳型壁を通して外部に単位時間に放出する熱損失 q は

$$q \text{ (cal/sec)} = -V\rho C_p \frac{dT}{dt} = 2hA(T_1 - T_2) \quad (1)$$

で表われ、ここで V : 円筒状要素の体積 (cm³)、 ρ : 溶湯の密度 (g/cm³)、 C_p : 溶湯の比熱 (cal/g·°C)、 T_1 , T_2 : 鋳込

み直後の溶湯温度および冷却水温度 (°C)、 t : 時間 (sec)、 h : 総括伝熱係数 (cal/cm²·°C·sec)

上式を解くと総括伝熱係数は

$$h = -2.303 \rho C_p \frac{V}{2A} \frac{d \log E}{dt} \quad (2)$$

となる。ここで E は熱起電力の相対値を表わす。(1) および (2) 式から冷却速度 v は

$$v = \frac{dT}{dt} = 2.303 (T_1 - T_2) \frac{d \log E}{dt} \quad (3)$$

冷却速度 v は熱分析曲線より $d \log E/dt$ を求め、これを (3) 式に代入して、またクサビ形試料の肉厚の薄い部分で熱電対により実測出来ない冷却速度 (約 600°C/sec 以上) は、(2) 式から求めた h が同一クサビ形試料のどの部分でも変わらないとして、肉厚 ($d=V/A$) の関数として次のように求めた。すなわち、Fig. 2 は例として Al-Cr, Al-Mn 合金について (2) 式に従って求めた総括伝熱係数 h とそのときの冷却速度 v との関係を、熱電対がセットされた位置の試料の肉厚 d をパラメーターとして表わすが (ρ および C_p の値は各合金とも純 Al の値を代用した)、各合金系とも v , h , d の関係は $h/v = 4.5 \times 10^{-4} d$ で表わされ肉厚の薄い部分の冷却速度は本式により求めた。

III. 実験結果と考察

1. 冷却速度と凝固組織

前述のような冷却速度を求めるための仮定の有効性の確認と、過冷度 ΔT にもなる凝固組織 (デンドライトセルの大きさ) の変化を知る目的で、Al-Mn 合金についてクサビ形試料の厚さの異なる部分の表面でのデンドライトセルの大きさ (λ) と、その部分の肉厚より計算された冷却速度 (v) との関係を、両対数軸でプロットした。その結果 Fig. 3 に示すように双方はほぼ直線の関係を示し、Matyja ら⁽¹⁰⁾によって得られた splat-cool による 2×10^7 °C/sec 程度、および Dean, Spear⁽¹¹⁾による powder cool 法で得られた 3×10^4 °C/sec 程度の場合のセルの大きさと、100°C/sec 程度以

Fig. 2 Overall heat transfer coefficient of the wedge-shaped copper mold cooled with water (d is thickness (cm) of the wedge-shaped specimens)

Fig. 3 Variation of dendrite spacing with cooling rate for Al-Mn alloys (broken lines show the range of dendrite spacing for several Al-Cu alloys⁽¹¹⁾)

(9) P. Predecki, A. W. Mullendore and N. J. Grant: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1581.

(10) H. Matyja, B. C. Giessen and N. J. Grant: J. Inst. Metals, **96** (1968), 30.

下でのデンドライトアーム間隔の変化を結ぶ直線 ($\lambda \propto v^n$: $n=0.32$) に載り, またこのような関係は Alexander, Rhines⁽¹²⁾ による報告と同様にデンドライトアーム間隔またはセルの大きさは溶質濃度および種類によっては殆んど変化しないことがわかる. したがって前述での仮定はこの実験条件で満足されていると考えられたため, 過冷にともなう組織変化はすべて試料表面において検討した.

2. 冷却速度と過冷度

冷却曲線の一例として Fig. 4 に Al-Zr 合金の場合の冷

Fig. 4 Representative cooling curves of Al-Zr alloys cast in the wedge-shaped copper mold cooled with water

却速度がほぼ一定としたときの組成による変化を示す. このような冷却曲線から過冷度を求めるにあたって, いずれの合金系においても標準状態での固液共存温度範囲が非常にせまく, また化合物晶出組成範囲でも液相線の傾斜が急なため液相線温度は記録され得なかったため, 基準にした温度はすべて固相線温度, 共晶温度または包晶温度を選んだ.

Fig. 5 Relation between the degree of supercooling and cooling rate in Al-Cr alloys

Fig. 5~7 は各合金系についてその組成を変えた場合の冷却曲線から求めた冷却速度と過冷度との関係を示す. なお比較のために純 Al (99.7%) の場合についても同時に示したが, α 相 (固溶体) と純 Al は過冷度 ΔT と冷却速度 v との間に $\Delta T^2 = k_1 v$, k_1 : 定数, の関係が成立するとみることが出来, これは過冷度と凝固速度との関係⁽¹³⁾ に類似していることがわかる. また一定冷却速度に保ったときの過冷度は組成によって著しく影響され, かつ合金元素の種類によってその程度が異なることを示す.

Fig. 6 Relation between the degree of supercooling and cooling rate in Al-Mn alloys

Fig. 7 Relation between the degree of supercooling and cooling rate in Al-Zr alloys

- (11) W. A. Dean and R. F. Spear: Proc. the 12 th Army Materials Research Conf., Syracuse, N. Y. (Syracuse Uni. Press), (1966), p. 235.
- (12) B. H. Alexander and F. N. Rhines: Trans. AIME, 188 (1950), 1267.
- (13) K. A. Jackson: *Liquid Metals and Solidification*, ASM, (1958), 174.

なおこれらの $\Delta T-v$ の関係を求めるにあたって, Al-Zr 合金の場合は, 前節で述べたように組成によって加熱温度を変えたため, 溶湯の加熱温度の変化によって異質核物質の溶解または分解による過冷度への影響を当然考慮されるべきではあるが, Fig.7 に示されたように $\Delta T-v$ の関係には, このような過熱度起因する異質核物質によると思われる ΔT の変化は認められ難い. すなわちこのことは凝固にさいして, 核生成はすべて鋳型壁面を触媒として生じるという本実験での考え方の一つの裏付けとなる.

ここで各合金系の組成によるこれらの $\Delta T-v$ の関係について, さらに詳しく記述するために, Fig.5~7 において表わされた曲線群を $\Delta T^2 = k_1 v$ の関係に従う $00_1', 00_2', \dots, 00_m'$ と不連続的な変化を示す $0bc$ および $0bb_1c_1, 0bb_2c_2, \dots$ に分類した. 最大平衡固溶限以下の合金組成ではその組成に対応した曲線 $00_2', 00_3', \dots$ に応じて 0 点を原点として連続的に ΔT は v と共に $\Delta T^2 = k_1 v$ の関係で変化し, また溶質濃度の増加によって一定冷却速度に対する過冷度は増す傾向を示す. 合金組成が最大平衡固溶限より多くなると, 各組成に応じた ΔT は v と共に $0bb_1c_1, 0bb_2c_2, \dots$ の曲線上に載って変化し, 特に曲線 $b_1c_1, b_2c_2, \dots$ は最大平衡固溶限以下の組成の合金の場合の $\Delta T-v$ の関係と同様に, いずれも原点 0 にこれらは外挿されることが出来, また特定の冷却速度以上でこれらの曲線は $\Delta T^2 = k_1 v$ の関係を満足すると考えられる.

以上のような $\Delta T-v$ の関係を示すときの組織観察を行なった.

Photo.2 は Al-Cr 合金の場合の組織変化の一例であり, Photo.2(A) の 1 wt% Cr および 1.5 wt% Cr を含有する場合は, Fig.5 において曲線 b_1c_1, b_2c_2 上のある点で表わされる凝固条件を満足する組織であり, いずれも 1 次固溶体の α 相からなるデンドライトセル組織を示す. 一方曲線 bc 上の凝固条件を満足する組織 (Photo.2(B)) は初晶として Al_7Cr が晶出し, また冷却速度の増加にと

とも小さくなることを示す. 他の合金系についても同様な組織変化が認められ, 結局曲線 bc 上に載る凝固条件では初晶化合物と α 相との 2 相混合の凝固組織を示し, 曲線 $00_2', 00_3', \dots$ および $b_1c_1, b_2c_2, \dots$ 上に載る凝固条件では α 相からなるデンドライトセル組織を示すことになる.

以上のような組織の変化から Fig.5~7 で示された曲線 $b_1c_1, b_2c_2, \dots$ に相当する冷却条件では, それらの合金組成

Photo.2(A) Microstructures of completely supersaturated solid solutions; (a) $\Delta T: 70^\circ\text{C}$, $v: 342^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-1 wt% Cr alloy and (b) $\Delta T: 77^\circ\text{C}$, $v: 360^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-1.5 wt% Cr alloy ($\times 200$)

Photo.2(B) Microstructures of uncompletely supersaturated solid solutions; (a) $\Delta T: 53^\circ\text{C}$, $v: 223^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-1 wt% Cr alloy, (b) $\Delta T: 111^\circ\text{C}$, $v: 509^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-2 wt% Cr alloy, (c) $\Delta T: 89^\circ\text{C}$, $v: 393^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-2 wt% Cr alloy and (d) $\Delta T: 64^\circ\text{C}$, $v: 270^\circ\text{C}/\text{sec}$ for Al-2 wt% Cr alloy ($\times 200$)

Photo.2 Variation of microstructures in the surface of the specimens of Al-Cr alloys with ΔT and v

に対応するその凝固組織が、 CrAl_7 などの化合物が初晶として晶出する平衡凝固組織とはならず、 α 相のデンドライト組織であることから、Al 中に過飽和に溶質が固溶されたいわゆる強制固溶体が核として生成される凝固条件を満足する範囲であるとみてよい。したがってこれらの曲線と曲線 bc とが交わる点 $b_1, b_2, \dots$ はそれぞれ溶質濃度に応じた完全強制固溶体 (含有された合金元素をほぼ完全に固溶した単一相のみからなる固溶体) を生成するための最小冷却速度を示すことになる。またこれに対し曲線 bc は不完全な強制固溶体から完全強制固溶体を生成するまでの遷移過程を表わし、この曲線と最大平衡固溶度以上の組織の場合の $\Delta T-v$ の曲線 (破線で示す) との交点 b は、最大平衡固溶限の組成をこえて強制固溶が開始される最低冷却速度を示すことになる。点 b の冷却速度を各合金系について求めると、Al-Mn, Al-Cr, Al-Zr の各系でそれぞれ約 $120^\circ, 180^\circ, 190^\circ\text{C/sec}$ となる。これまでの $\Delta T-v$ 座標上に示された相関係を模式的に整理すると、Fig. 8 のよう

Fig. 8 Phase range in the relation between the degree of supercooling and cooling rate

になる。領域 $0'0_m'$ は組成が最大平衡固溶限より低い場合で、生成される相は α 相のみから成る。領域 $b0_m'$ は組成が最大平衡固溶限以上の場合で、生成される相は強制固溶体 α_s のみから成る。これらの二つの相領域を囲み純溶媒の $\Delta T-v$ を示す曲線 $00'$ 、最大平衡固溶限の組成をもつ α 相 (α_m) のそれを示す曲線 $00_m'$ 、 α_m 相と化合物 θ の 2 相の生成を示す曲線 $0b$ 、さらに α_s 相と θ の 2 相の生成を示す曲線 bc が $\Delta T-v$ 座標に存在することになる。

以上のような完全強制固溶体を生成する曲線 $\Delta T^2 = k_1 v$ と不完全強制固溶体を示す曲線 $\Delta T^2 = k_2 v + k_3$ (k_2, k_3 : 定数) をある一定の冷却速度の下で k_1 を未知数として解き、固溶量と k_1 の関係⁽¹⁴⁾ よりその冷却速度における強制固溶量を求めた。得られた固溶量を用いて冷却速度の増加にともなう強制固溶の程度 (強制固溶量 C /最大平衡固溶量 C_e) の変化を Fig. 9 に示す。これより強制固溶は Al-Mn,

Al-Cr, Al-Zr の順の冷却速度で開始され、冷却速度が約 300°C/sec までは強制固溶度は急増を示す。これは embryo から核に成長する間に一旦強制固溶された溶質原子は最大平衡固溶量まで未凝固溶液中に排出できなくなるためであり、したがってこのような強制固溶度が急増する過程で、

Fig. 9 Relation between the degree of supersaturation (C/C_e) and cooling rate; C : dissolved solute concentration, C_e : max. equilibrium solid solubility limit

溶質原子の拡散が支配的であると考えられる。さらに冷却速度が大きくなると、強制固溶度の冷却速度にともなう増加の程度は次第に減少し始め、Zr, Mn, Cr の順に小さくなる傾向を示す。このことは冷却速度の増加によって embryo 中に強制固溶した溶質原子が多くなり溶質原子間距離が減少し、ある臨界値に達すると溶質原子の相互作用、Al 原子と溶質原子との親和力が自由エネルギーの急増をもたらすためと考えられる。これはまた Al とこれらの 3 元素との電気陰性度の差⁽¹⁵⁾ を考慮すると Mn, Cr は Zr に比較して 7~10 倍大きく、Al との親和力は前者 2 元素が著しく大きいことが推測されることから説明出来る。強制固溶度の漸増後は溶質原子間距離がすでに臨界値に達していることと、冷却速度の増加による過冷度も著しく大きくなるため、再び溶質原子の拡散が支配的になり、特に固体 Al 中での Cr の拡散係数が Mn に比べて非常に小さいため⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ 100°C 以上過冷された溶湯中の溶質の拡散は固体中の拡散係数に近づくことから Cr の強制固溶度は Mn のそれをうわまわることも予想される⁽¹⁸⁾。

以上の結果を種々の冷却速度における相領域を、温度-組成の状態図に破線によって示すと、Fig. 10 のような準安定平衡状態図が得られる。これらは急冷された場合の凝固過程が平衡状態図に従わないという報告⁽¹⁹⁾ と一致する

(15) L. Darken and R. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, (1953).

(16) R.P. Agarwala, S.P. Murarka and M.S. Anand: *Acta Met.*, **12** (1964), 871.

(17) T.S. Lundy and J.F. Murdock: *J. Appl. Phys.*, **13** (1962), 1671.

(18) G. Falkenhagen und W. Hofmann: *Z. Metallk.*, **43** (1952), 69.

(19) E. Butcher, G.W. Raynor and W. Hume-Rothery: *J. Inst. Metals*, **69** (1943), 209.

(14) 市川, 大橋, 池田: 軽金属学会第 37 回 (昭和 44 年度) 秋期大会講演概要集, 41.

ものであり、強制固溶開始冷却速度までは Al の融点、 α 相の液相線、共晶および包晶反応線が $\Delta T-v$ の関係に従

って低温側へ移行し、さらに冷却速度が増大すると強制固溶が開始される相領域が高濃度側へ拡大されると同時に液相線、包晶および共晶反応線も低温側へ移行することを示す。

IV. 総 括

強制固溶体を生成されやすいとされている Al-Cr, Al-Mn および Al-Zr 合金について急冷凝固させたときの熱分析結果をまとめると次のようになる。

(1) 合金組成が最大平衡固溶限 (C_e) より小さい場合、過冷度の 2 乗は冷却速度に比例し、また組成が C_e より大きい場合、この比例関係は初晶が強制固溶体を生成するような条件を満たすとき成立する。

(2) 最大平衡固溶濃度 C_e 以上の溶質を固溶し始める強制固溶開始の冷却速度は、Al-Mn, Al-Cr, Al-Zr 合金の順にそれぞれ約 120° , 180° , 190°C/sec となり、これらの値より冷却速度が増加するにつれて固溶濃度も C_e より上昇する。

(3) 合金溶液の凝固において組成、冷却速度、および過冷度の三つの因子の変化による凝固相の範囲を $\Delta T-v$ の関係で示すと、単一相のみが凝固する場合、(a) 最大平衡固溶限以下の組成をもつ 1 次固溶体を生成する領域と、(b) 強制固溶体を生成する領域とに分けることが出来、さらに二つの相が凝固した 2 相混合組織を示す場合は曲線によって示されることが出来た。

(4) $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ とデンドライト間隔 $\lambda(\mu)$ との関係は $\log \lambda = 2n \log \Delta T + A$ ($n=0.32$, A : 定数) で表わされることが出来た。

終りに本研究を遂行するにあたって、Al 素材を提供された日本軽金属株式会社に謝意を表わすとともに、研究費の一部を軽金属学会奨学資金および文部省科学研究費より得たことを併せて記し謝辞とします。

Fig.10 Metastable phase diagrams of Al-Cr (a), Al-Mn (b) and Al-Zr (c) systems (v_a , v_b and v_c are 180° , 120° and 190°C/sec ; v_1 , v_2 , v_3 and v_4 are 200° , 300° , 400° and 500°C/sec , respectively)