

一方向凝固させたAl-Cu合金中の共晶相の結晶方位について

On the Orientation of Eutectic Phases in Unidirectionally Solidified Al-Cu Alloys

片岡 邦 郎*

Kunio KATAOKA

1. ま え が き

共晶合金を一方方向凝固させると、硬い中間相（金属間化合物）が、軟らかい母相中に、凝固方向に平行にラメラ状あるいはロッド状に晶出して、その方向での、各種機械的性質を著しく増大させ、また高温長時間の加熱にも、安定で劣化しないことが知られている。¹⁾しかし、共晶組織がえられるのは、coupling領域を考慮しても、共晶周辺のごく狭い範囲に限られ、それを拡大する試みは、まだ細管で成功しているに過ぎない。²⁾

一方、亜共晶組成外で、軟らかい母相が、デンドライトとなっている範囲でも、相当量の中間相が、母相中に含まれていれば、複合則により、共晶組成には及ばなくとも、やはり補強効果があり、ことに高温でその効果が大きいことが、Cahoonらにより、Al-Cu、Al-Mg合金で確かめられている。³⁾また過共晶で、硬い中間相がデンドライトのときは、軟らかい α 相との共存により、組成範囲を広くし、破断じん性が改善されるといわれる。⁴⁾著者は、合金の強化の見地から、一方方向凝固させたデンドライト中の晶出中間相の効用について検討し、とくに高温安定性と密接な関連がある、共晶各相間界面の結晶方位関係を把握する目的で、方位関係のよく知られている、Al-CuAl₂合金について、その亜共晶、共晶、過共晶各合金を一方方向凝固させ、X線回折極点図形測定により、Al- α 相と晶出中間相であるCuAl₂- θ 相の結晶方位を測定した。この方法は、電子線回折等に比べ、測定精度は劣り、決定的なことは云えないが、測定がはるかに容易で、また後述するように、デンドライト中の晶出中間相は、存在形態が、複雑多岐で、局所的な結晶方位を見ても、あまり意味がなく、むしろ全体的傾向を把握する必要があると考えたためである。なお本報では、亜共晶範囲についてのみ報告する。

2. 実験方法

2-1 試料製作 99.99w%のAl, Cuから製作した所要の組成の合金（Al-14.9w%Cu, -24.0w%Cu）から、5×16×175mmの短冊型試料を作り、黒

鉛鋳型に入れ、横型移動式電気炉の炉心管内に挿入し、鋳型の一端を水冷銅製金型に密着させ、冷却しつつ10⁻³Torr下で加熱溶融し、脱ガスしたのち、Arガス雰囲気にかえ、電気炉を一定速度で移動し、一方方向凝固させた。凝固試料は、後半部位で切断し、表裏両面を切削後、機械、電解研磨して、 $\sim 0.10 \times 16 \times 20$ mmの薄片とし、極点図形測定用の試料とした。これら試料をSchulz反射および透過法により、Al- α {200}, CuAl₂- θ {200}, θ {110}の各面のX線回折強度角度分布を測定し、極点図形を製作した。極点図形測定装置は、理学B5型、CuまたはCo対陰極にフィルターを使用し、試料の傾斜の α 回転は2°間隔、反射法は、 $\alpha = 30^\circ \sim 90^\circ$ 、透過法は、 $\alpha' = 0^\circ \sim 30^\circ, 40^\circ$ 、上下の γ 振動は一部を除きなしで、レコーダー連続測定または定時計数測定を行った。

2-2 吸収補正 X線極点図形測定では、試料の傾斜によるX線回折強度の吸収補正が必要とされる。通常これは、同組成のランダム結晶方位の試料との比較により補正するのがよいとされるが、本実験では、回折ピークが、第1図に見られるように鋭く、補正の誤差は小さいと考えられるので、透過法では、Schulzの式⁵⁾により、傾斜角度と回折強度の補正曲線を画き、これで補正した。また反射法では、影響が小さいので省略した。

3. 実験結果

一方方向凝固させたAl-14.9w%Cu, -24.0w%Cuの鏡鏡組織を、写真1～4に示した。Al-14.9w%Cuでは、凝固速度が遅いとき、(凝固速度R = 0.48mm/min. 凝固界面での温度勾配G = 32.2°C/cm)、母相の α 相は、最初微細な結晶粒が巨大化して柱状晶になるが、凝固進行にともなって、溶質の濃縮のため、柱状セル（白色）側面に二次枝（側枝）が発達する。晶出中間相の θ 相（黒色）は、分離共晶として、粒状晶境界に発生し、柱状セルの間で、棒状、板状に発達する（写真1）。凝固速度が速いと、最初から二次枝が発達し、共晶がその間を埋めて成長している。Al-24w%Cuでは、凝固の遅速にかかわらず、デンドライトの間を、共晶が緻密に満し、2次枝をかこむ θ 相のハローからラメラが成長している（写真2(a)）。これら共晶ラメラの成長傾向

*東京大学生産技術研究所 第1部

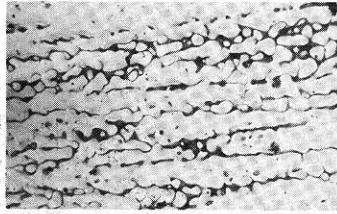


写真1 一方向凝固させた Al-14.9 wt% Cu 合金の
検鏡組織 凝固方向に平行

Growth
Direction

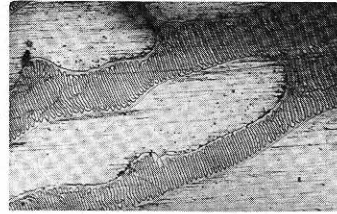


写真2(a) 同前 Al-24 wt% Cu R=0.46 mm/
min, G=20.3°/cm 凝固方向に垂直断面

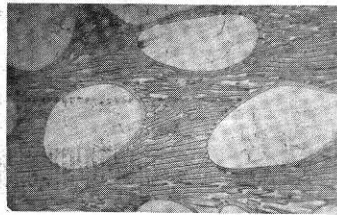


写真2(b) 同前試料の平行断面

G. D.

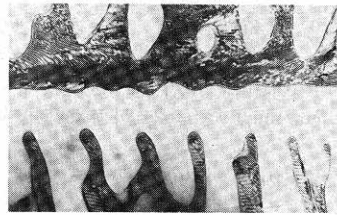


写真3 同前 Al-24 wt% Cu 急冷試料の平行断面
R=15.8 mm/min, G=20.7°/cm

G. D.

を見ると、写真2(b)に見られるように、デンドライト二次枝の上流側では、多くの場合、二次枝をかこむ θ 相のハローがないか、または切れていて、ラメラ中の α 相は、直接二次枝につながっている。一方下流側では、ハローがあって、それからラメラが成長している。また上流側から来て、二次枝の輪郭に接した θ 相ラメラの一枚は、二次枝表面に沿って、迂回するようによびてハローを形成し、それから再び共晶が成長している。これは、 α 相デンドライトの凝固速度が速く、固液界面からやや突出して成長し、¹⁾ラメラの固液界面は、水位がだんだん上昇するように、凝固しつつ、デンドライトの間を埋めて行ったものと考えられる。従って、ラメラは、デンドライトとは、一応独立に自律的に成長していると考えべきであろう。しかし全く無関係ではなく、とくに凝固速度が速くなると、写真3のように、ラメラの方向の乱れ方が大きくなり、二次枝表面の各部分で、 θ 相の nucleationを繰り返しているように見える。このような現象がなぜ起きるのか明らかでない。ただ速い凝固速度でも、個々のデンドライト中のラメラは、おおよその傾向としては、一定の方向、主に凝固方向にそろっており、その傾向は、一つのデンドライトの根本から末端まで変わらないから、ラメラが繰り返し nucleation してるとは考えにくい。

3-2 X線回折極点図形 第2~3図に、Al-14.9 wt% Cuの遅速2種類の凝固速度の $\theta\{200\}$ 、 $\alpha\{200\}$ の極点図形を示した。 $\theta\{200\}$ の場合は、いずれも、上下10mmの γ 振動を行った。 $\alpha\{200\}$ は、X線ラウエ法によ

り、デンドライトの結晶方位を測定したもので、R=12.6 mm/minの図は同様なので略した。また第4~5図に、24 wt% Cuで、同様凝固条件による各相の極点図形を示した。この場合は、各相の結晶方位の対応をなるべく出すため、 γ 振動は行わなかった。

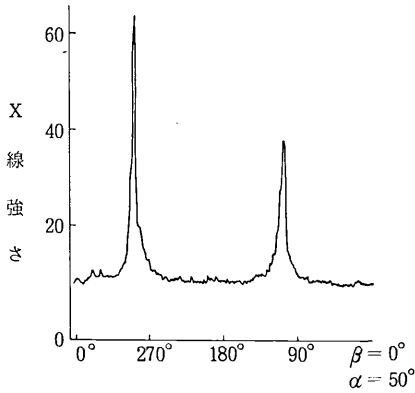
4. 考 察

Al-14.9 wt% Cu、-24.0 wt% Cuなど、母相が、Al- α 相のデンドライトであるときの、 $\alpha\{200\}$ 、 $\theta\{200\}$ 極の密度分布には、共通して一定の傾向が見られた。まず、 $\alpha\{200\}$ 極は、E-W線上および、N、S極附近に強いピークが集中していた。これは、Alの優先成長方向が、 $\langle 100 \rangle$ 方向であるため、当然のことで、組織の大部分を占めるデンドライトによる反射であろう。一方共晶ラメラ中の α 相の $\{200\}$ 反射は、デンドライトのそれと区別できないが、p.3に見られたように、共晶の α 相とデンドライトとが直接接続しているのが多く見られることから、やはり母相と同一方位のものが多くはないかと考えられる。

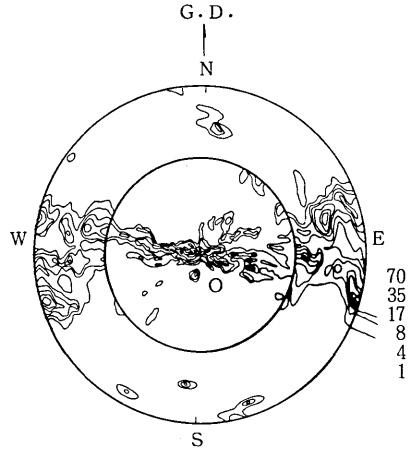
一方 $\theta\{200\}$ 極は、大体の傾向として、E-W線上またはそれをさきむように、左右対称の扇形に分布していた。 θ 相は、正方晶なので、これは、 $\theta\{001\}$ 極が、成長方向にはほぼ平行またはその回りをやや傾きながら、回転するように成長していることを意味する。

Al-CuAl₂共晶合金の α 、 θ 各相間の結晶方位関係については、多くの研究があるが、⁶⁾実験条件が異なるためか、それらは必ずしも一致していなかった。その後、Kraft等によって、X線回折回転結晶法により、詳細な

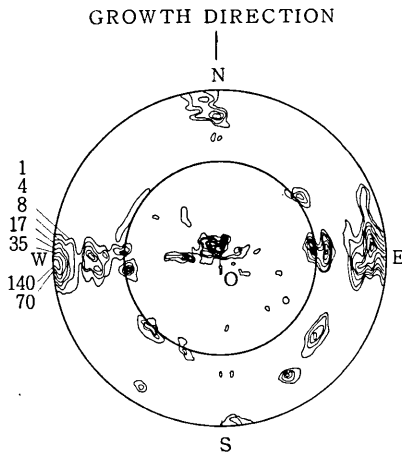
研究速報



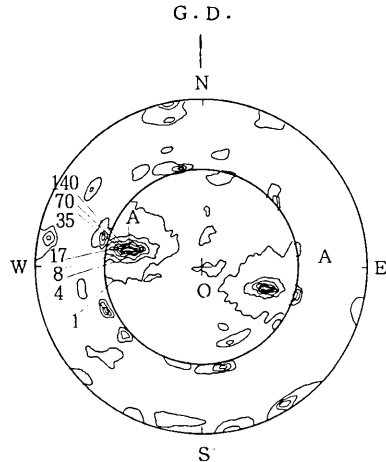
第1図 一方向凝固試料(Al-24.0w% Cu, R=0.46 mm/min)のAl- α {200}面X線回折強度曲線



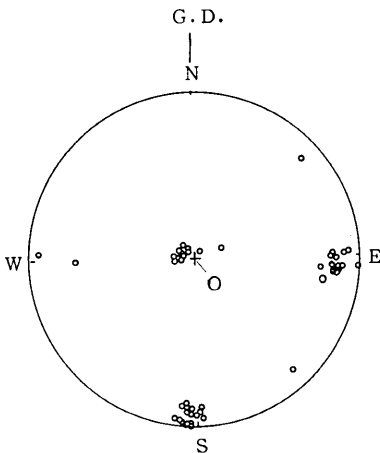
第3図 Al-14.9w% Cu R=12.6 mm/min 急冷試料の θ {200}極点図形



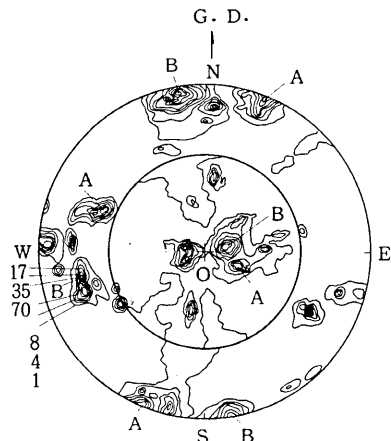
第2図 a) Al-14.9w% Cu, R=0.48 mm/min 徐冷試料の θ {200}極点図形



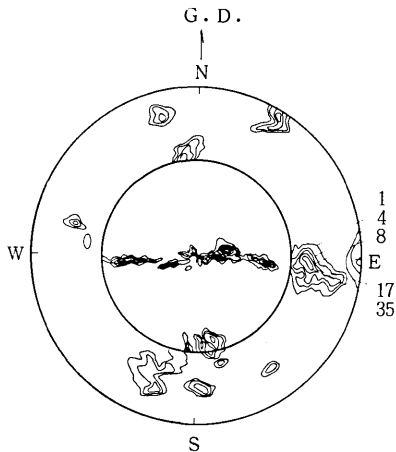
第4図 a) Al-24.0w% Cu R=0.46 mm/min 徐冷試料の θ {200}極点図形



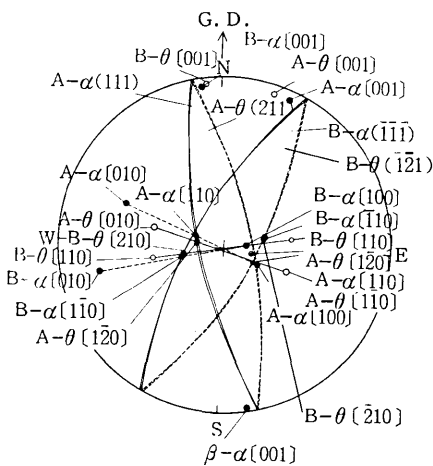
第2図 b) 同上試料のAl- α 相 dendライトの α {200}面極点分布 反射ラウエ法により求めた



第4図 b) 同上試料の α {200}極点図形



第5図 Al-24.0w%Cu R=15.9mm/min
急冷試料の $\theta\{200\}$ 極点図形



第6図 第4図より求めた成長方向(G.D.)にも
とも平行に近い、Al- $\alpha\{111\}$ $\theta\{211\}$ 平
衡界面。他にもっと傾いた平衡界面が、A、
B各結晶に3組ずつ、合計8組考えられる。

研究が行われ、一方向平衡凝固させたAl-CuAl₂ 共晶
各相間の結晶方位は次の関係で与えられるとされた。⁷⁾

$$\begin{aligned} & \text{共晶界面} \parallel \text{Al-}\alpha\{11\bar{1}\} \parallel \text{CuAl}_2\text{-}\theta\{21\bar{1}\}, \\ & \alpha\{110\} \parallel \theta\{120\}, \text{成長方向} \parallel \alpha\{112\} \end{aligned}$$

その後若干の研究者により、電子線回折、菊池線解析
等により検討され、基本的には上記の関係が、平衡凝固
について確認されたが、固相間界面に $\sim 10^\circ$ の偏りがある
としている報告もある。⁸⁾

いまの場合、比較的是っきり結晶方位関係がきめられ
ると思われる、Al-24.0w%Cu, R=0.46mm/min,
試料の $\alpha\{200\}$, $\theta\{200\}$ 極点図第4図a), b)について、
各面の極間角度が 90° になる強いピークをえらんで結ん
でみると、 $\alpha\{200\}$ は黒丸と点線、 $\theta\{200\}$ は、白丸と
実線のようになり、A、B二つの結晶粒に大別できるこ

とがわかった(第6図)。なお結晶Bは、該当するような
 $\theta\{200\}$ の強いピークが認められないので、同試料につ
いて、同時に測定した $\theta\{110\}$ の極点図から求めた。こ
れを見ると、結晶A、Bとも、それぞれの $\alpha\{110\}$ と $\theta\{120\}$ 、 $\alpha\{001\}$ と $\theta\{001\}$ はほぼ平行であり、また
成長方向S→Nに最も平行に近い $\alpha\{111\}$, $\theta\{211\}$ 面
を画いてみると、図のように殆んど一致しており、Kraft
の平衡結晶方位の条件に従っていることがわかる。しかし、
この図からわかるように、 $\alpha\{111\}$, $\theta\{211\}$ 各面
は、成長方向とは平行でなくかなり傾いている。一方、
写真2(b)に見られるように、この試料のラメラは、常に
成長方向にはほぼ平行に成長しており、固相間界面は、上
記の平衡界面とは一致しない。

他方急冷試料でも、写真3のように、デンドライト主
幹と平行に走っているラメラが多いのに、 $\theta\{200\}$ の強
いピークは、第5図のように、E-W線上に分布しており、
 $\theta\{001\}$ と最少でも、 38.5° の傾角をもつ、前記の
 $\theta\{211\}$ 面が、これら共晶ラメラの固相間界面となっ
ているとは考えにくい。

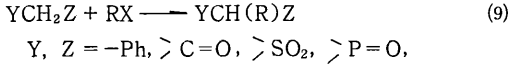
これらのことは次のように考えられる。一方向凝固さ
せたAl- α 相デンドライト中に凝固晶出する単独の θ
相あるいは共存する共晶中の θ 相と、デンドライトや共
晶中の α 相との、結晶方位関係は、全体として、共晶の
みの場合におけるKraftのいわゆる平衡結晶方位関係と、
同じであろうと推定されるが、両相間の界面は、 θ 相の
みの場合には勿論、共晶ラメラとして、デンドライト間を
成長している場合でも、前記の平衡界面をとっていない
場合の方が多いと考えられる。これは、最初Al- α 相
デンドライトの表面に、 θ 相が、核生成する場合には、
 α 相、 θ 相間の界面エネルギーが小さい、いわゆる平衡
界面、 $\alpha\{111\}$, $\theta\{211\}$ 面に、平衡方位関係をとって、
発生するが、これらの平衡界面は、凝固方向との傾きが
大きいため、その後の成長でこれを維持できず、固相間
の結晶方位関係は変わらないままで、共晶ラメラが、固液
界面に垂直になるようその方向を変え、成長していくの
であろう。また、真に平衡凝固と云えるほど、極くゆる
やかに凝固(R ~ 0.2 mm/min)したときはどうか
と云えば、この場合でも、共晶のみのときのように、凝
固方向に平行な共晶ラメラの界面が、前記の平衡界面を
とることはないであろう。それは、これまで見てきたよ
うに、凝固中途での θ 相の繰返し nucleation はないに
しても、 θ 相の結晶方位が、 α 相デンドライトのそれに、
かなり拘束されていることは、明らかだからである。

(1977年5月25日受理)

研究速報

り向上しない。

活性メチレン化合物のアルキル化反応をPTC系で行った例は、これまで多数報告されている³⁾。これらの場合、アルキル化されるのは、(9)式に示すように2個の活性基



Y, Z = -Ph, >C=O, >SO₂, >P=O,
-CN, -S-

にはさまれたメチレンまたはメチングループに限られていた。すなわち、十分大きい酸性度を有するプロトンを持つ炭素のみが、効率良くアルキル化されることを示しているが、本研究に示したように、単純ケトンのアルキル化も適当な条件下では可能であることがわかる。

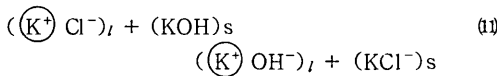
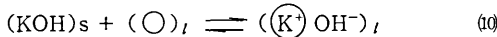
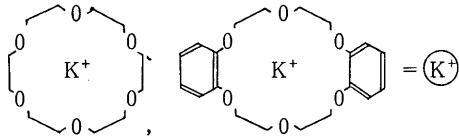


表1に示したように、18-クラウン-6および15-クラウン-5は、KOHまたはNaOH水溶液を用いる二液

相間反応では、ほとんど触媒効果を示さないが、固体KOH-有機相間反応では有効な触媒として作用する。この場合には、クラウンエーテルのカリウムイオン錯体(上図)が、アンモニウムイオンと同様な作用を行い、(3)および(4)と類似の反応を行い、最終的には(11)式の反応でサイクルを完成するものと推定される。

以上にのべたように、比較的安価なアセトンおよびイソブレンを原料として、温和な条件下でMHを合成することが可能であることが示されたが、先にのべたような副反応の抑制による収率の向上が残された課題である。また、ケトンのアルキル化には、従来 *n*-BuLi, NaNH₂, NaH等の強塩基が用いられ、したがって湿気のしゃ断が必要とされていたが、一般にNaOH水溶液を用いるPTC反応が可能であれば、合成上便利な方法になると考えられるため、さらに一般的な反応への応用を検討している。

(1977年3月23日受理)

参考文献

- 1) 田中順太郎, 片桐孝夫, 山田恵敏, 日化誌, **87**, 877 (1966)
- 2) H. H. Freedman, R. A. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, 3251 (1975)
- 3) M. Makosza, *Tetrahedron*, **24**, 175 (1968); M. Makosza, *ibid*, **30**, 3723 (1974)

(continued from p. 21)

(25ページよりつづく)

References

- 1) T. Kawai, 'A New Discrete Model for Analysis of Solid Mechanics Problems', *Seisan Kenkyu*, Vol. 29, No. 4 (April, 1977)
- 2) T. Kawai and K. Kondou, 'New Beam and Plate Bending Elements in Finite Element Analysis', *Seisan Kenkyu*, Vol. 28, No. 9 (September, 1976)
- 3) T. Kawai and Y. Toi, 'A New Element in Discrete Analysis of Plane Strain Problems', *Seisan Kenkyu*, Vol. 29, No. 4 (April, 1977)
- 4) W. Flügge, 'Viscoelasticity', Blaisdell Publishing Company (1967)
- 5) Y. Yamada, 'Plasticity and Viscoelasticity', Baifukan (1972) (in Japanese)
- 6) O. C. Zienkiewicz and I. C. Cormeau, 'Viscoplasticity - Plasticity and Creep in Elastic Solids - A Unified Numerical Solution Approach', *Int. J. for Num. Meth. in Eng.*, Vol. 8, 821-845 (1974)
- 7) F. K. G. Odqvist and J. Hult, 'Kriechfestigkeit Metallischer Werkstoffe', Springer-Verlag (1962)

参考文献

- 1) Kurz, W.; Sahn, P. R.; *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*, Springer-Verlin, 1975
- 2) Mollard, F. R.; Flemings, M. C.; *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, 1534
- 3) Cahoon, J. R.; Paxton, H. W.; *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 245, 1969, 1401
- 4) Rinaldi, M. D.; Sharp, R. M.; Flemings, M. C.; *Met. Trans.*, 3, 12, 1972
- 5) Schulz, L. G.; *J. Appl. Phys.*, 20, 10, 1949
- 6) Elwood, E. C.; Bayley, K. Q.; *J. Inst. Metals*, 76, 1949, 631~42; Takahashi, N.; *J. Apply. Phys.*, 1960, 31, 7, 1287~90; Mehl, R. F.; Barrett, C. S.; Rhines F. N. *Trans. A. I. M. E.* 1932, 99, 203~33
- 7) Kraft, R. W.; *Trans. A. I. M. E.*, 224, 2, 1962
- 8) Garmon, G.; *Met. Trans.*, 6A, 7, 1965, 1335~43; Double, D. D.; Hellowell, A.; *Phil. Mag.* 19 (1969) 1299; Cantor, B.; Chadwick, G. A.; *J. Cryst. Growth*, 23, 1, 1974, 12~20