

アルミニウム—銅低濃度合金凝固組織の マイクロ偏析観察

An Observation on the Micro-segregation of the Solidified Structure of the Aluminium-Copper Low Concentration Alloy

片岡 邦郎*・一色 貞文*・高 正植*・山沢 富雄*

Kunio KATAOKA, Sadabumi ISSHIKI, Seishoku KO and Tomio YAMAZAWA

1. ま え が き

鋳造材、溶接材など金属合金の凝固組織に生じた溶質元素の局所的な濃度不均——マイクロ偏析——は、脆性の金属化合物や割れなど欠陥の発生原因となり、凝固材料の機械的性質に著しい悪影響を与え、その後の圧延、鍛造などの機械的加工や焼鈍拡散処理などによって、その影響を除去することは著しく困難である。したがって金属合金の凝固条件とえられる凝固組織およびそれらの組織におけるマイクロ偏析との関係——とくに定量的関係を明らかにすることは実用的にも有意義と考えられるが、これについての実測結果は、まだ少なく、またマイクロ偏析生成の理論も十分に確立されているとはいえない。

著者等は、最近金属組織の微小部分の元素濃度測定に盛んに利用されているX線マイクロアナライザー (XMA) を使用して、金属合金の凝固条件と凝固組織およびそのマイクロ偏析との関係を検討する目的で、低濃度アルミニウム—銅二元合金について、一方向凝固実験を行ない、試料の凝固各部分金属組織の鏡検観察と XMA による Cu 濃度の定量を行ない、マイクロ偏析の成立過程について考察した。紙面の関係上この報告では、鏡検による組織観察についてのみ紹介し、XMA によるマイクロ偏析定量の結果、およびその凝固条件との関係等については、別報に譲ることとする。Al—Cu 二元系は、Al 側の α 相固溶限が 5.70 W% Cu と比較的大きく、低濃度をえらば、 θ 相の晶出、析出も少なく、XMA 測定が容易で、凝固条件とデンドライト主幹、枝間隔等の関係もよく検討されており³⁾⁶⁾、そのマイクロ偏析を調べることは、実用的にも意義があると考えられる。

2. 実験装置と方法

(1) 凝固実験試料の製作

99.99 W% のアルミニウム切片と 99.999 W% の銅板切片とをアルゴン雰囲気アーク炉中で混合溶解して母合金ピレットを作り、これを黒鉛のつばに入れ、電熱炉で再溶解し、十分溶質の混和をはかったのち、鋳型に鋳込んで棒状試料を作り、切断して、 $10 \times 7 \times 185$ mm 寸法の試料を多数作った。溶質濃度は、Al—0.5 A% Cu と 0.25 A% Cu の 2 種類としたが、一方向凝固実験を行な

ったのち、3本づつの試料の未凝固部分から試片を取って化学分析した結果は次のようであった。

表 1 Al—Cu 凝固実験試料分析結果

試料の種類	Cu W%	Cu A%	Si W%	Fe W%	Ti, Mn W%
C-I	1.12±0.02	0.480	0.01	0.05	0.001>
C-II	0.53±0.02	0.230	0.02	0.05	0.001>

(2) 凝固実験装置と方法

上記棒状試料をポート状黒鉛鋳型に入れて、試料の一端を銅製水冷鋳型にねじ止めした。ポート状鋳型はさらに断面が半月型で中央に凹型のみぞを掘った黒鉛製外鋳型のみぞに入れて2重構造とした。またポート鋳型は長さ方向に6個に分断して、試料が熱伝導により側壁方向から冷却されることをできるだけ抑制した。また試料の凝固前半部一定位置 (試料末端から 80 mm) に 10 mm 間隔で、上から穴をあけて C. A. 熱電対を設置した。熱電対からの信号は切替スイッチによって、温度計または自動接点切替器を通じて、記録計に連絡し、試料凝固時における冷却速度、および凝固直前の液相中の温度勾配を測定した。

さらにこれらを、移動式電気炉内に配置された磁製炉心管に挿入した。写真1に電気炉、懸引装置、温度測定

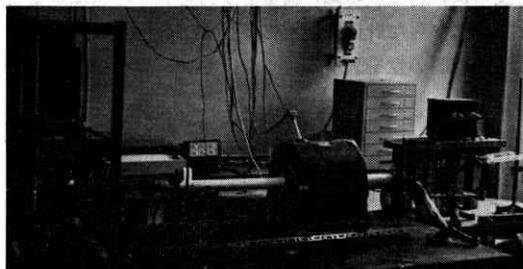


写真 1 一方向凝固実験の移動式電気炉、温度測定系

記録装置を示す。

試料の昇温融解中および融解後約 20 分間炉心管内を真空に引いて、脱ガスをはかったのち、アルゴンガスを送気して、中立性雰囲気保ち、電気炉を移動させて、試料の一方向凝固実験を行なった。凝固速度は毎分 0.4 cm, 0.12 cm, 0.27 cm および 2.7 cm の 4 種類として、同一組成、同一速度につき 2~3 回の凝固実験を行なっ

* 東京大学生産技術研究所 第1部

た。

凝固速度は 0.27 cm/M までは電気炉の移動速度をそのまま取り、2.7 cm/M は温度記録から算出した。凝固部分の長さは約 12 cm であった。

(3) 鏡検試料の製作

一方向凝固の終了後、凝固部分のうち、凝固開始先端部(試片 I-開始端から 2 cm)、前半中央部(試片 II-同 4.5 cm)、凝固後半中央部(試片 III-7 cm)、末端部(試片 IV-11 cm)のほぼ一定位置で切断して、4 箇の鏡検、XMA 検査用試片をとった。切断面は、機械研磨および電解研磨したのち、Lacombe による磷酸-カルピトール-沸酸水溶液で⁶⁾電解腐食して、酸化被膜をつけ、凝固組織と Cu の濃度分布が見られるようにした。

3. 実験結果

(1) 凝固条件と金属組織の観察結果

Chalmers, Tiller 等の組成的過冷却の理論²⁾によると、金属凝固組織に影響する凝固条件として、結晶の方向性を考えなければ、溶質組成 C_0 、凝固速度 R 、固液界面での液相中の温度勾配 G_L とが考えられるが、この実験で使用した装置は、 G_L を任意に変えることができず、実験によって大きな相違がなく、また G_L の影響は液相中の対流の効果なども含み、一義的に断定できないとの報告⁷⁾もあるので、主として濃度 C_0 と凝固速度 R の影響を中心に考察することにした。

(2) C-I (0.53 W% Cu 試料)

凝固速度 0.04 cm/M: 凝固前半部の切断面 I、II と後半部の III は写真 2 (a) に示すような、直線の粒界をもつ若干個の巨大晶から成っていた。これは凝固速度が遅いため、凝固界面での溶質の拡散が十分均一に行なわれ、固液界面が平坦面を保ちつつ凝固したのであろう。XMA で Cu について線分析すると、ほとんど平坦であった。

末端部の断面 IV では、巨大粒の内部に部分的に、写真 2 (b) に示すように、やや茶褐色の幅広い帯状の配列の中にやや大きく大きい斑点の列が認められた。この斑点や帯の列に直角に XMA 線分析して見ると、図 1 のよう

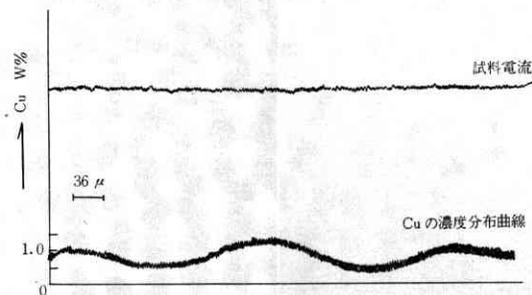
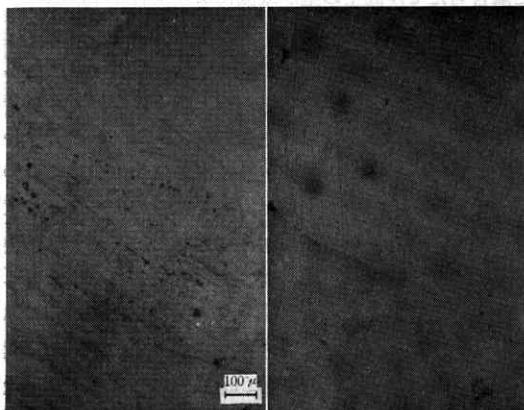


図 1 写真 2 (b) 部分の Cu についての XMA 線分析

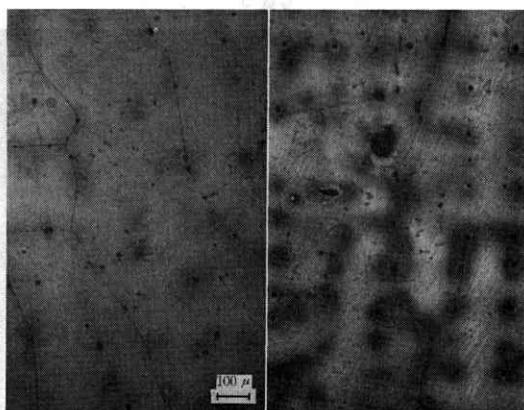
に Cu にやや富んだ山ができていた。これは凝固の進行にともない Cu が凝固面に蓄積され、温度勾配 G の減少ともなっていて、いわゆる組成的過冷却を生じ、凝固面に深いみぞをもった Chalmers 等のいう六角形セル (Hexagonal Cell) や長形セル (Elongated Cell) を生じて、セル中央部が突出しつつ凝固が進行し、最後に凝固するセル境界である細いみぞの部分に Cu が濃縮され、帯状や斑点状 (Node) の Cu 分布として残ったものであろう。

0.12 cm/M および 0.27 cm/M: 0.12 cm/M 試料では、水冷して、 $G_L=23^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ のとき、各断面は前例と同様な巨大晶になったが、水冷をやめて $G_L=12^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ としたとき、断面 I ~ IV は、いずれもほぼ垂直に長く伸びた多数の結晶粒となった。写真 3 (a), (b)。断面 I に対応する写真 3 (a) では、色は薄い、大きな間隔で長く伸びた Node の配列が認められる。これは、前述したように凝固面にできた長形セルによりもたらされたものと考えられ、Node の間の Cu の少ない長く伸びた部分が



(a) C-1-凝固速度 $R=0.04 \text{ cm/M}$ -試片 No. I $\times 85$
(b) C-1 0.04 cm/M -No. IV $\times 85$, 偏光

写真 2



(a) C-1 0.12 cm/M , No. I, $\times 85$
(b) C-1 0.12 cm/M , No. IV, $\times 85$

写真 3

研究速報

さらに成長すれば、セルラーアンドライトの主幹³⁾になるのであろう。末端の断面IVでは(写真3(b)), 主幹からさらにデンドライトアーム(枝)³⁾が出かかっており、

セルラーデンドライトのできる経過がわかる。

0.27 cm/M 試料でも、傾向は 0.12 cm/M とほぼ同様であって、ただデンドライトアームの幅あるいは Node

の相互間隔がかなり狭くなっており、また Node の大きさが末端になるほど大きくなっている [4(a), (b), (c)].

2.6 cm/M: この速度では断面 I~IV のいずれもセルラーデンドライト状凝固であって、写真5(a), (b) に示すように、デンドライトの主幹アームの間隔が前述の例にくらべて著しく狭く、一方 Node の大きさは小さく数は顕著に増大している。料面 I~IV の間で、デンドライト模様により差が認められないのは、凝固速度が早いので、凝固面に溶質が濃縮され

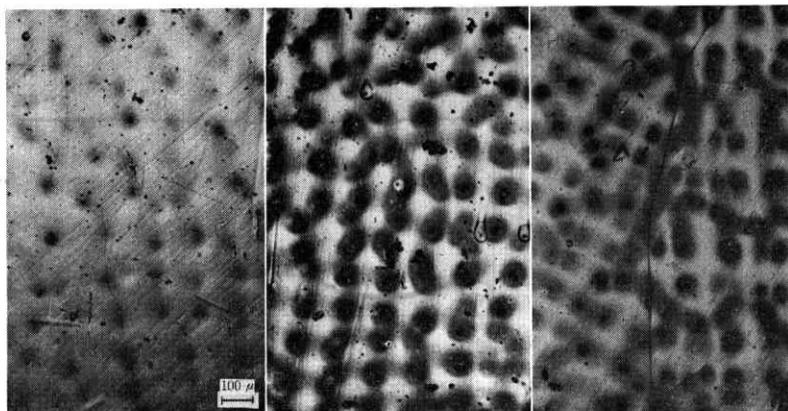
つつ前進する暇がなかったためであろう。

C-2 (1.12 W% Cu 試料): 溶質濃度を2倍に増加させると、デンドライトの発達や Node の生成はより顕著になるが、傾向は 0.53 W% の場合とあまり変わらない。

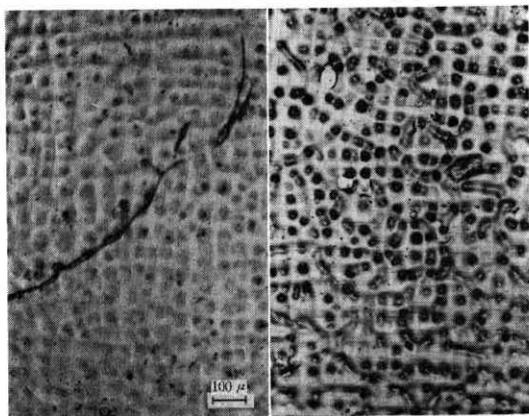
0.04 cm/M: 断面 I, II は、0.53 W% Cu のときと同様な少数の巨大晶であったが、断面 III では、結晶粒は小さく数も多く、内部の Node も写真6(a) に示すようにより数が多く、より明瞭であった。これをほぼ同じ場所での縦断面を見ると、写真6(b) のように、Node が凝固進行方向にほぼ平行またはある傾きで長く断続的に延びており、これが同時に粒界やセル境界になっていることが多い。これは前述したセル境界になっているみぞが凝固の進行にともなって、固相中に深く入り込み、次第に隣合ったセル同士の壁が凝固により接着して、最後に

残った部分がパイプ状になって、Cu に著しく豊んだ Node となるのであろう。断面 IV では、写真3(b) と同様なアーム間隔の大きいデンドライトのほか、試料面の上部に写真6(c) のようなセル状組織が観察された。デンドライト部、セル上部のいずれも、そのX線背面ラウエ写真は、多数の分散したラウエ斑点より成り、凝固速度が遅いため、優先成長方向でない成長方向の結晶粒も多く残っていることを示していた。

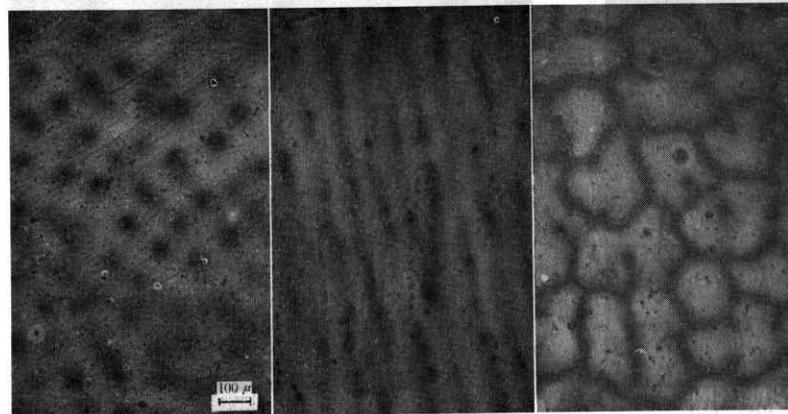
0.12 cm/M および 0.27 cm/M:



(a) C-1 0.27 cm/M, No. I, $\times 85$ (b) C-1 0.27 cm/M, No. III, $\times 85$ (c) C-1 0.27 cm/M, No. IV, $\times 85$
写真 4



(a) C-1 2.6 cm/M, No. I, $\times 85$ (b) C-1 2.6 cm/M, No. III, $\times 85$
写真 5



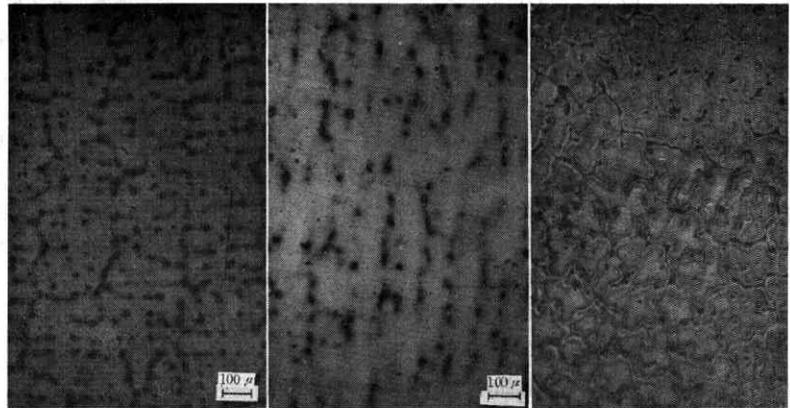
(a) C-2, 0.04 cm/M No. III, $\times 85$, 偏光 (b) C-2, 0.04 cm/M No. III たて断面, $\times 85$, 偏光 (c) C-2, 0.04 cm/M No. IV, $\times 85$
写真 6

この場合も 0.52 W% Cu と同傾向にあり、0.12 cm では、断面 I, II で、比較的大きい結晶粒の中に並列している Node の配列があり、断面 III, IV では、さらにセルラードライトのアームが発達しかけている。0.27 cm 試料では、断面 I は、写真 4 (a) と同様な Node 配列であるが、II では、相当発達したアームをもったデンドライトになっており、断面 IV になると、写真 7 (a), (b) のようにアームのよく発達したデンドライトあるいは写真 7 (c) のように十字形で、デンドライト主幹が長く伸びていないデンドライトができています。前者は、断面中心部、後者は、上部のふち近くにできたもので、両者の X 線反射ラウエ写真をとって見ると、方位がよくそろって単結晶のようであり、そのラウエ斑点はさらに小さい斑点群より成り、後者の場合も十字形の一つづつが方位のよくそろったデンドライトセルであることがわかる。これは 0.4 mm の場合と異なっており、凝固速度が早いほど、デンドライトセルも、成長方向が優先成長方向に沿ったものが、生残り易いためと考えられ、この傾向は 2.7 cm の場合も変わらない。

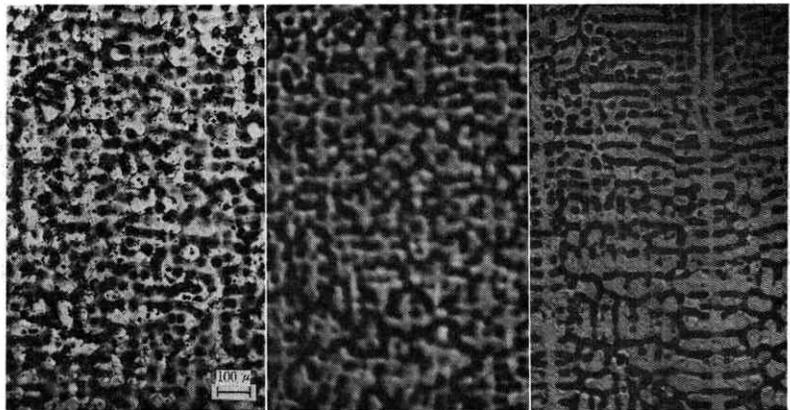
2.7 cm: 0.52 W% Cu の場合と同様に、デンドライトの主幹、アーム相互間の間隔が減少し、Node の数が著しくふえている [写真 8 (a), (b)]。また写真 8 (b) に見られるようにデンドライトセルの 1 個づつは、小さくなっており、方位も 0.53 W% Cu の同種のものよりやや分散しているが、これらのセルが多く集って一個の結晶粒を構成する点是不変。なお試料の周辺部には、側壁からの急冷による通常の過冷却によって、側壁に垂直方向に成長したデンドライトが認められた [写真 9 (c)]。

4. ま と め

Tiller 等⁸⁾によれば、 C_0, R, G_L 等の凝固条件とえられる凝固組織との関係を、縦座標に C_0 または C_0/K_0 、横座標に $G/R^{1/2}$ をとると、平坦凝面、セルラードライト凝面等の区域を類別できるとし



(a) C-2, 0.27 cm/M No. IV, ×70 (b) C-2, 0.27 cm/M No. IV たて断面, ×85 (c) C-2, 0.27 cm/M No. IV, ×85 写真 7



(a) C-2, 2.7 cm/M No. I, ×85 (b) C-2, 2.7 cm/M, No. IV ×85, 偏光, 強くエッチして, 集点をボケさせた像 (c) C-2, 2.7 cm/M No. IV, 85 写真 8

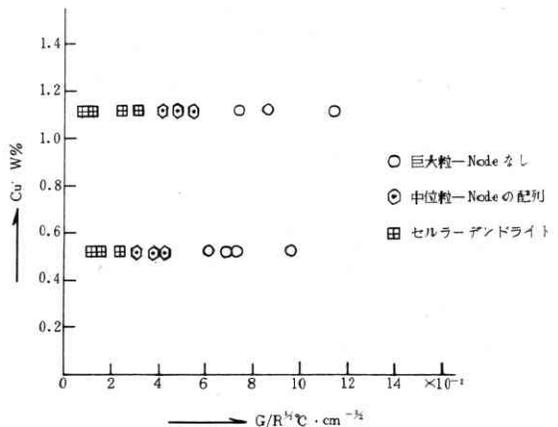


図 2 低温度 Al-Cu 合金の凝固条件と鏡検組織

ている。その理論的根拠は明らかでないが、この表示法に従って、えられた凝固条件と熱伝対のそばの断面における凝固組織とを表示すると、図 2 のようになった。こ

研 究 速 報

れによると R が小さく、 G_L が大きく、また C_0 が少ないほど、溶質が均一に分布した巨大晶がえやすく、その逆になるとデンドライトになり易いといえる。

また Tiller 等⁸⁾は、組成的過冷却の進行にともない、セル状凝固からデンドライト凝固への遷移を、長形セル→六角形セル→セルラーデンドライトの形式を考え、六角形セルのセル境界から、周囲のみぞへ突出 (Side Branching) ができることがデンドライトアームのできる始まりであるとしている。写真 6 (c), 7 (c) のような小さい一個づつが孤立しているセルは、このようにしてできたのであろう。一方写真 2 (b), 3 (a), (b), 5 (a) のような断面の中心にある結晶粒内の Node の規則的配列の場合は、これらも六角形セル境界の Side Branching によってできたと考えすることは困難であって、凝固面に並列してできた長形セルが、凝固の進行とともに、六角形セルを作る段階を経ないで、長形セルの側面からみぞへ規則的に間隔をおいてデンドライトアームが板状に突出し、アームの間にはさまれた部分に溶質が濃縮され、最後に凝固して、著しく溶質に富んだ部分 (Node) ができるのではないかと考えられる。そしてこれらの経過の選択は、セル主幹の成長方向と優先成長方向、表面エネルギー、不純物の影響、熱流の方向などによって決まるのであろう。以上を要約すると、

1) Al-Cu 低濃度合金凝固組織において、溶質の Cu

はセル境界、デンドライトアーム境界等に様に濃縮分布するのではなく、特に Cu に富んだ偏析箇所 (Node) が飛び石状にできる。

2) 前デンドライト段階と見られる溶質の帯状あるいは斑点状 (Node) 配列が凝固の初期に観察される。

3) セルラーデンドライト組織は、凝固速度が早く、液相中での温度勾配が小さく、また溶質濃度が高いほどセルやアームの数が増大し、したがって Node の数も増加する。
(1969年9月10日受理)

文 献

- 1) Ward, R.G., : J. of Iron & Steel Inst., 4 (1958), 337; Weinberg, F., McLaren, E.H.: Trans. of A. I. M. E., 227, 2 (1963), 112, 223, 231.
- 2) Tiller, W.A.: Acta Metallurgica, 1, 7 (1953), 428.
- 3) 茨本・岡本・岸武: 金属学会誌, 30, 11(1966), 1068.
- 4) 鈴木・岩田・戸田: 金属学会誌, 33, 7 (1969), 839; Weinberg, F., McLaren, E.H.: Trans. Met. Soc. of A. I. M. E., 227, 2 (1963).
- 5) Horwath, J.A. Mondolfo, L.F., : Acta Metallurgica, 10 (1962), 1037.
- 6) Lacombe, P., Monflard, M., : Metaux (Corrosion Ind.) 28 (1953), 471; Biloni, H., Bolling, G.F.: Trans. of Met. Soc. of A. I. M. E., 227, 2(1963), 1351.
- 7) Utech, H.P., Brower, W.S., Early, J.G.: Proc. of Int. Conf. on Crystal Growth, 6 (1966), 201, Pergamon Press.
- 8) Tiller, W.A. Rutter, J.W., : Can. J. of Physics, 34 (1956), 96.

