

氏名(本籍)	永田明彦(東京都)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第244号
学位授与年月日	昭和45年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	アルミニウム合金の凝固組織と溶質元素 との関連に関する研究

(主査)

論文審査委員	教授 和泉 修 教授 幸田 成康
	教授 大平 五郎

## 論文内容要旨

金属および合金の凝固組織は鋳物の場合は勿論であるが、加工材においても材料の性質に少なからぬ影響を与えている。凝固組織は大別すると、溶質原子あるいは不純物原子の偏析に基づく組織(セルあるいはデンドライト組織等)と転位の分布配列による組織に分けられる。溶質原子に基づく組織の生成は組成的過冷の概念および最近の一方向凝固による固液界面の研究より、次第に明らかになって来た。しかし転位組織に関する研究は純金属で僅かに行なわれているだけで、溶質による組織との関連で転位の発生および分布配列を調べた研究はほとんどない。本研究では、かかる観点より工業的に使用されている広範な凝固速度で、種々のアルミニウム二元合金を一方向凝固し、その凝固微細構造を、特に溶質元素の偏析による組織(たとえばセル組織)と転位配列との関連において調べた。

第1章は序論であり、凝固組織における溶質元素の影響、ならびに考えられる転位発生機構につ

いて概説し、さらに本研究の目的および概要を述べた。

第2章では、少量の溶湯を冷却板上に落し箔状に急冷凝固した場合においても、一方向凝固した場合と同様にセル組織等が観察されるので、種々のアルミニウム二元合金を溶湯より箔状に急冷凝固し、その溶質によるセル組織と転位配列との関連を調べた。この方法では凝固後の冷却速度が極めて速く、溶質および転位の拡散はほとんど起らず、転位は発生したままの状態を観察できた。この場合の凝固速度は  $0.4 \text{ cm/sec}$  以上であり、工業的には溶接の場合の凝固条件とほぼ対応している。実験に使用した合金の溶質元素としては、アルミニウム（原子半径： $1.58 \text{ \AA}$ ）中の主な不純物であり、比較的第三相粒子の晶出しやすい系をつくる鉄（ $1.40 \text{ \AA}$ ）および珪素（ $1.68 \text{ \AA}$ ）以外は、組成的過冷の条件式の定数部分を偏析の目安とし、アルミニウムと原子半径の差を格子歪の目安として次の六種類の元素を選んだ。偏析が大きいと考えられるうえ、さらに原子半径差の大きい銅（ $1.41 \text{ \AA}$ ）およびマグネシウム（ $1.76 \text{ \AA}$ ）、偏析は比較的大きいと考えられるが原子半径差の小さい亜鉛（ $1.53 \text{ \AA}$ ）および銀（ $1.59 \text{ \AA}$ ）、および原子半径差は大きい偏析は小さいと考えられるマンガン（ $1.43 \text{ \AA}$ ）およびジルコニウム（ $1.71 \text{ \AA}$ ）を添加元素として選んだ。これらの金属を高純度アルミニウムに添加し、種々の濃度のアルミニウム二元合金を溶製した。少量の溶湯をドライアイスで冷却した銅板上に落し急冷凝固し、電解研磨後、電子顕微鏡、光学顕微鏡およびX線マイタロアナライザーで組織を調べた。

箔面に垂直方向の組織は比較的規則正しい一方向凝固を示した。各合金系で溶質濃度の変化により  $p_{ox}$ 、セルあるいはデンドリティックセル組織が観察され、溶質濃度が高いほどデンドリティックセルを示す。等溶質濃度での組織を各合金系で比較すると、Al-Fe、Al-Si 合金等でデンドリティックセルを示しても、Al-Mn、Al-Zr 合金等はセルを示す。この事は組成的過冷の考えより説明でき、Al-Mn 合金等では組成的過冷が起きにくいため比較的高溶濃度でもセル組織を示す。

これまで溶質の偏析のみで定義されていたセル境界は、転位の分布配列をも考慮に入れると次の三種類の型に分類できる。

- I型：転位はなく溶質の偏析だけのセル境界
- II型：転位がもつれて連なる偏析のあるセル境界
- III型：共晶晶出物が多量に現われた亜粒界の連なるセル境界

各合金系における三種セル境界の現われる溶質濃度範囲を表1に示した。最大固溶限の小さい Al-Fe、Al-Si、Al-Cu 合金では全部のセル境界が観察されるが、Al-Zn、Al-Ag 合金では高溶質濃度においてもI型のセル境界しか観察されない。他の合金系では主としてII型のセル境界が観察される。転位密度はII型のセル境界を示す合金系のうち Al-Mg、Al-Cu 合金で高く、Al-Mn、Al-Zr 合金で低いが、共にセル境界に沿った等溶質濃度線をたどる様な転位配列を示した。I型の Al-Zn、Al-Ag 合金では転位は極めて少なく、Al-Fe、Al-Si 合金では中間

表 1. 種々のアルミニウム二元合金における転位配列を考慮に入れた三種セル境界の現われる溶質濃度範囲 (wt%)

合金系	I 型	II 型	III 型
Al - Fe	< 0.005	0.01 ~ 0.1	> 0.3
Al - Si	< 0.01	0.05 ~ 0.3	> 1.2
Al - Cu	<< 0.1	0.1 ~ 2	> 4
Al - Mg	<< 0.1	0.1 ~ 3	—
Al - Zn	< 6	—	—
Al - Ag	< 4	—	—
Al - Mn	< 0.1	0.5 ~ 6	—
Al - Zr	< 0.3	0.8 ~ 1.2	—

的な転位密度であった。

各合金系における転位配列および転位密度の比較から転位発生機構が考察でき、これまでに提案されている六種機構のうち、第二相粒子の所での局部応力による機構と偏析による格子歪を緩和するための機構が多量の凝固転位の発生に有効である事が明らかになった。Al-Fe, Al-Si, Al-Mn 合金では第二相粒子が現われ、その近くではより多数の転位が観察された。これらの転位は第二相粒子とアルミニウムマトリックスとの冷却中の熱収縮の差により発生したものである。しかしこの様にして発生する転位はそれほど多くなく、さらに Al-Mg 合金の如くセル境界に沿った転位は説明できない。X線マイクロアナライザーの結果では、Al-Cu, Al-Mg, Al-Zn, Al-Ag 合金ではセル境界での溶質の偏析量 ( $\Delta C$ ) は高く、Al-Fe, Al-Mn, Al-Zr 合金では低かった。転位密度は溶質濃度当りのアルミニウムの格子常数変化 ( $da/dC$ ) の大きい Al-Cu, Al-Mg 合金で高く、 $da/dC$  の小さい Al-Zn, Al-Ag 合金で低い。しかし  $da/dC$  が大きくても  $\Delta C$  の小さい Al-Mn, Al-Zr 合金では低い。偏析による格子歪は  $\Delta C$  と  $da/dC$  の積に比例するので、 $\Delta C$  および  $da/dC$  の共に大きい Al-Cu, Al-Mg 合金で転位の多量の発生がみられ、偏析による格子歪を緩和するために多量の転位が発生する事が明らかになった。各合金系で典型的な組織を示した溶質濃度の合金における  $da/dC$  および  $\Delta C$  でまとめた転位密度を表 2 に示す。

以上の如く、溶湯より凝固した場合の転位発生機構としては偏析による格子歪を緩和するための機構が最も有効であり、次に第二相粒子に基づく機構が有力である。

第 3 章では、前章の箔状凝固の結果が塊状試料にも適応できるかを調べるため、第 2 章で典型的

表 2. 各アルミニウム二元合金の溶質，溶媒原子半径の差 ( $\Delta r$ ) および溶質濃度当りの格子常数変化 ( $d a/d C$ )，および代表濃度合金におけるセル境界での溶質の偏析量 ( $\Delta C$ ) および転位密度

合金 (wt%)	$ \Delta r  (\text{\AA})$	$d a/d C (\text{\AA}/\text{at}\%)$	$\Delta C$	転位密度
Al - 0.1 Fe	0.18	0.0073	小	中
Al - 0.1 Si	0.10	0.0020	中	中～高
Al - 2 Cu	0.17	0.0049	大	高
Al - 1 Mg	0.18	0.0048	大	非常に高
Al - 3 Zn	0.05	0.0008	大	低
Al - 1 Ag	0.01	negligible small	大	非常に低
Al - 3 Mn	0.15	0.0064	小	低
Al - 1.2 Zr	0.13	—	小	低

な転位組織を示した合金 (Al-Fe, Al-Si, Al-Mg, Al-Zn, Al-Mn) を 10mmφ のカーボンルツボ中で急速に一方向凝固した。この場合の凝固速度は 0.2～0.5 cm/sec，凝固後の冷却速度は 10～30 °C/sec であった。これは工業的には連続鋳造の凝固速度とほぼ対応している。凝固後，無歪的に試料を切出し，電解研磨後，電子顕微鏡および光学顕微鏡で組織観察し，箔状凝固の場合と比較検討した。

ほとんどの材料で，比較的均一なセルあるいはデンドリティックセル組織を示した。組成的過冷の起きやすい合金系（たとえば Al-Fe）では，凝固界面がデンドリティックセルを示しても，全体を凝固した後その組織を観察するとセル結合点のみが特に溶質の偏析が高い事がわかるが，はっきりとした組織を示さない。しかし組成的過冷の起きにくい合金系（たとえば Al-Mn）では，凝固後の組織は固液界面と全く同じ組織を示す。

転位発生は前章と同様，溶質の偏析が高く，そのうえ偏析による格子歪の大きい合金（Al-Mg）で多く，次に第二相粒子が多数現われる合金（Al-Fe）で多く観察される。しかし前章で提案した転位配列をも考慮に入れて三種類に分類したセル境界は本凝固条件では適応できない。なぜなら，冷却速度が箔状凝固に較べると遅いため，転位は再配列を起こし亜粒界を組んでいるものが多い。しかし  $d a/d C$  の大きい合金あるいは第二相粒子の多数現われた合金では，そのような亜粒界は，それぞれ比較的セル境界近傍あるいは第二相粒子の所に連なっている傾向が認められる。

さらに塊状試料の急速凝固の場合は，凝固後の固体中での急激な温度勾配による熱応力に基づく

転位発生も可成り認められ、この転位発生機構をも考慮する必要がある。

第4章では、前記の如く、偏析による格子歪の大きい合金および第二相粒子の多数現われる合金で多量の転位発生が観察されたので、それぞれの代表的合金としてAl-3 wt%Mgおよび工業用純アルミニウム（不純物として鉄を0.22 wt%、珪素を0.48 wt%含む）を選び、前章より遅い種々の凝固速度で一方向凝固し、溶質元素によるデンドリティックセル組織と転位配列、特に亜粒界との関連を調べた。凝固速度は0.5～0.008 cm/secで、工業的には普通の铸造凝固速度に相当している。

両材料とも、研究した凝固速度範囲で、全部デンドリティックセル組織を示し、凝固速度が遅くなるとセルサイズは大きくなる。Al-3 wt%Mgでは全凝固速度範囲で第二相粒子は全く認められないが、工業用純アルミニウムでは第二相晶出物がセル境界に現われている。工業用純アルミニウムの晶出物は、凝固速度が速い場合は主としてAl<sub>3</sub>Feであるが、凝固速度が遅くなるとAl<sub>3</sub>FeとAl-Fe-Si三元化合物と思われる相が現われる様になる。

転位組織に関しては、凝固速度の速い場合は、Al-3 wt%Mgではマグネシウムの偏析により発生した多量の転位が観察されるが、すでに再配列をして転位網を組んでいる。しかし工業用純アルミニウムでは珪素の偏析により発生した多量の転位がセル境界にもつれて観察される。凝固速度が遅くなるにしたがい、セルサイズは大きくなり、さらにセル境界への溶質の偏析の勾配も小さくなるので、偏析により発生する転位の量は少なくなる。さらに冷却速度も遅くなり、転位はほとんど亜粒界の形で観察される様になる。これらの亜粒界は、Al-3 wt%Mgではマグネシウムの偏析の高いセル結合点を、工業用純アルミニウムでは第二相晶出物の現われたセル境界を結ぶ様に配列している。さらにこれらの亜粒界は凝固方向にはほぼ平行に連なっており、いわゆるstriation境界と考えられる。

第5章では、凝固速度が遅くなると凝固方向に平行な亜粒界が屢々観察されるので、これらの亜粒界の成因を調べるため、種々の溶質元素を添加したアルミニウム二元合金を遅い速度で凝固し、溶質と亜粒界との関連を研究した。試料としては、高純度アルミニウム（99.999%）、Al-0.3 wt%Fe、Al-0.3 wt%Si、Al-1 wt%Mgを用い、0.003 cm/secの凝固速度でChalmers法で一方向凝固し、その組織の詳細を調べた。

エッチピットを出し転位密度を調べると、前章までの結果と同様、偏析歪の大きいAl-Mg合金と第二相晶出物の多量に現われているAl-Fe合金で転位密度は高い。凝固方向に平行な亜粒界はAl-Si、Al-Mg合金で屢々観察され、その間隔は約0.3 mmである。一方、このような亜粒界はAl-Fe合金では少なく、さらに高純度アルミニウムではほとんど観察されない。これらの亜粒界の間隔と溶質元素による組織の間隔の比較より、亜粒界は、溶質の偏析により凝固界面のすぐ後方

で発生した転位が冷却中に極めて高温でその近傍で再配列し、凝固方向に平行に入っているものと考えられる。

この様な亜粒界の方位差は、Al-Si, Al-Fe 合金では約10分から数度であるが、Al-Mg 合金では20分以下の亜粒界が多かった。さらに亜粒界の構造はAl-Si, Al-Fe 合金では複雑な転位配列を示すが、Al-Mg 合金では規則転位網を組んだ亜粒界や単純な tilt 境界が観察された。

第6章は全体の結論である。転位発生は、凝固速度の如何にかかわらず、偏析歪の大きい合金系で偏析の高い場合に多量に起こる。この様に格子歪を緩和するための転位発生機構が最も多量の転位を発生する事が明らかになった。次に有効な転位発生機構は第二相粒子の所での局部応力による機構である。これらの機構で発生した転位は、凝固速度が速い場合は偏析の高いセル境界にもつれて連なっているが、凝固速度が遅くなると亜粒界の形に再配列し、 $d_a/d_C$ の大きい合金では溶質の偏析の高い所(たとえばセル結合点)、あるいは第二相粒子の現われた所を結ぶ様に、凝固方向に比較的平行に連なっている。

## 審査結果の要旨

金属および合金の凝固組織は鋳物として使用される場合は勿論であるが、加工材においても材料の性質に少なからぬ影響を与えている。最近、凝固微細組織に関する研究が次第に行なわれつつあるが、凝固体に導入される転位に関する研究は少なく、特に溶質元素による組織と転位配列との関連についての研究はほとんどない。本論文は、かかる観点より工業的に用いられる広範な速度で種々のアルミニウム二元合金を一方向凝固し、それら組織の関連を明らかにしたもので全編六章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、偏析性ならびに格子歪への影響を基に合金添加元素(Fe, Si, Cu, Mg, Zn, Ag, Mn, Zr)を選択し、各アルミニウム二元合金を箔状に急冷凝固し(凝固速度 $> 0.5 \text{ cm/sec}$ )、溶質によるセル組織と転位配列との関係を調べている。すなわちセル境界は転位配列をも考慮に入れると三つの型に分類できる事、さらに転位発生機構については先ず偏析に基づく格子歪を緩和する為の機構が最も妥当である事、次には冷却中にマトリックスと第二相粒子との間の熱収縮の差により生ずる局部応力による機構が有効である事を明らかにしている。

この結果が塊状試料にも適応できるかを調べるため、典型的な組織を示した各アルミニウム二元合金について、第3章では棒状に急速に(凝固速度:  $0.2 \sim 0.5 \text{ cm/sec}$ )、また第4章ではさらに遅い種々の速度( $0.2 \sim 0.01 \text{ cm/sec}$ )で一方向凝固し、凝固微細組織におよぼす凝固速度の影響を調べ、上記転位発生機構の妥当性を確認している。

第5章では、前章で屢々亜粒界が観察されたので、数種のアルミニウム二元合金を遅い速度( $0.003 \text{ cm/sec}$ )で一方向凝固し、転位発生および溶質元素と亜粒界の関連を検討している。

第6章は結論である。

以上要するに本論文はアルミニウム合金の凝固微細構造に関し系統的な検討を加え、特に従来未詳であった転位の発生とその挙動を溶質元素との関連において明らかにしたものであって、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。