

高分解能観察を利用したアルミニウム合金の凝固現象の解明 Clarification of Solidification Behavior of Al-based Alloys with Use of Direct Observation Technique

中塚 憲章^a, 山口 勝弘^a, 堀口 元宏^a, 稲葉 雅之^b, 安田 秀幸^c
Noriaki Nakatsuka^a, Katsuhiko Yamaguchi^a, Motohiro Horiguchi^a, Masayuki Inaba^b, Hideyuki Yasuda^c

^a(株)神戸製鋼所, ^b(株)コベルコ科研, ^c京都大学
^aKobe Steel. Ltd, ^bKobelco Research Institute. Inc., ^cKyoto University

自動車材, キャン材等に広く用いられる 5000 系 (Al-Mg 系) Al 合金の強度と延性に影響する Al-Fe 化合物の形態制御技術を確認するため, 生成過程のその場観察を行った. 高真空下で溶解した試料を等降温速度で冷却し, 等時間間隔で凝固挙動を撮影した. その結果, Al-Fe 系化合物の形状の時間変化を捉えることができ, 冷却速度が大きいほど Al-Fe 系化合物の晶出開始温度が低下し, 成長速度が大きくなることを明らかにした.

キーワード: Al-Mg 系合金, X 線イメージング, Al-Fe 系化合物, 晶出

背景と研究目的:

5000 系 (Al-Mg 系) Al 合金は強度と延性に優れており自動車材, キャン材等に広く用いられているが, 地金・スクラップ由来の難除去性不純物元素である Fe 起因の化合物により, 製品板の成形性や強度が低下することが知られている [1, 2]. 化合物による製品特性の劣化を抑制する方法として高純度地金使用高純度地金の使用は有効であるが高コスト化を招き, 産業上有効な手段とは言えない. 従って, Al-Fe 系化合物の形態制御技術が重要であるが, 鑄造過程における生成温度, 成長速度, ならびに生成形態についての知見は乏しい. そこで, 2016A 期では Al-Fe 系化合物の制御指針明確化を目的とし, その生成メカニズムを解明すべく凝固過程のその場観察を試みた.

実験:

実験は, BL20XU で実施した. X 線の上流側から, 光源, モノクロメーター, X 線シャッター・スリット, 溶解炉・試料, 検出器 (可視光変換型 C-MOS カメラ, 空間分解能: 0.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$, 時間分解能: 1-15 fps) を配置した. 溶解炉および試料はチャンバー内に配置されており, 雰囲気制御が可能となっている. また, 本実験では X 線が試料を通過する際の元素や密度に依存する吸収量の差をコントラストして利用したイメージングを行っており, チャンバーおよび溶解炉には X 線の光路上に窓 (穴) を設け, 入射した X 線は主に試料ならびにそれを保持するセルで吸収された後, 検出器に到達するよう設計されている[3]. なお, X 線エネルギーは 15-30 keV 程度の範囲で Al 合金の固相と液相のコントラストが明瞭に見られる値を選択した.

試料は Al-4%Mg-0.1%Fe (mass%) 合金を用いた. 試料サイズは 7 mm 角×厚さ 0.1 mm とし, BN および Al₂O₃ から成る観察用セル内に装入し, 厚さ方向が入射 X 線と平行になるように設置した. ターボ分子ポンプを利用し 0.1 Pa 程度まで減圧した後, 昇温を開始した. 試料溶解後は冷却速度 6 K/min~約 70 K/min の範囲で降温し, 凝固過程を観察した. なお, 温度測定は R 熱電対を用い, 観察セルに極力近づけた状態で測定した.

結果および考察:

Al-4%Mg-0.1%Fe 合金を 6 K/min で冷却した時の凝固過程を図 1(a)~(c)に示す. 図 1(a)において画面中央から左下端部の明るい灰色の部分は液相であり, 画面上部及び右端部で樹枝状の形状をした暗い灰色部が初晶 Al デンドライトである. 図 1(b)はデンドライトが画面に現れてから 245 秒後の X 線透過像であり, 凝固収縮ならびに異相間での X 線の干渉のため粒界が白く映っている. また, 図 1(b)は Al-Fe 系化合物が生成する直前の透過像であり, 画面内の白色と黒色が対になっ

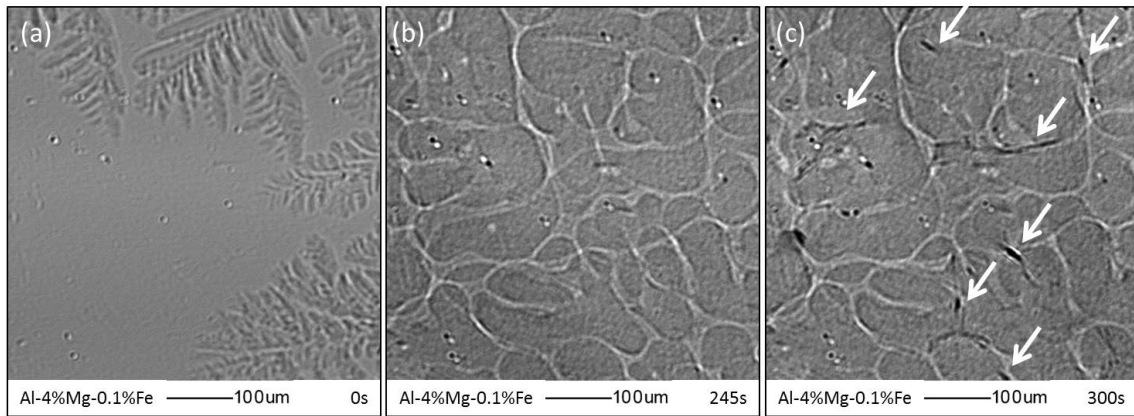


図1 Al-4%Mg-0.1%Fe合金の凝固過程

(a)Al dendriteの成長の様子, (b)Al-Fe系化合物の生成直前の様子, (c)Al-Fe系化合物の生成後の様子

た円形部分は試料表面の凹み,あるいは試料やセルに付着した異物に起因して現れたコントラストであり,Al-Fe系化合物ではない.図1(c)は,Al-Fe系化合物が生成した後のX線透過像であり,矢印で示した黒色の部分がAl-Fe系化合物である.Al-Fe系化合物は多くは図1(b)の粒界部分から晶出し,その後,針状または粒界に沿った形状に成長した.Al-Mg系合金は極めて酸化しやすく,試料表面に形成された酸化皮膜による画質の劣化のために微細なAl-Fe系化合物の観察は困難である.本実験においては,ターボ分子ポンプの使用により溶解・凝固過程における試料表面の酸化皮膜の形成を抑制することで,図1に示す様なAl-Fe系化合物の晶出・成長過程を明瞭に観察することが可能となった.

晶出物の生成挙動を明らかにするためには,まず生成温度を正確に把握する必要がある.本実験においては,熱電対を出来るだけ試料に近づけているものの,チャンパー内を0.1 Pa程度まで減圧しているため,熱電対の温度と試料内部温度には差があると考えられる.そこで,図1(a)の様に,画面内にAl dendriteが観察された時点で試料内部温度が液相線温度に達したと仮定し,そこから化合物が生成するまでの時間と冷却速度からAl-Fe系化合物の生成温度を算出した.

冷却速度を6 K/min, 20 K/min, 約70 K/minとしてAl-Fe系化合物の生成・成長過程を調査したところ,液相線温度からAl-Fe系化合物の生成までの温度は,それぞれ27 K, 31 K, 46 Kとなり,高冷却速度ほど低温で生成することが分かった.また,Al-Fe系化合物が生成してから数秒間における平均成長速度はそれぞれ11 μm/sec, 10 μm/sec, 22 μm/secであり,冷却速度の増大にともない成長速度も増大した.冷却速度の増加に伴いAl-Fe系化合物の生成開始温度が低下した理由は,古典的な核生成モデルに従ったためと考えられる.また,冷却速度の増大により成長速度も増大したことから,凝固末期に晶出するAl-Fe系化合物の成長には,Feの拡散の他に凝固過程での溶質の排出や凝固収縮に伴う流動の影響が大きいと考えられる.

今後の課題:

本課題実験を通して,Al-Mg系合金の凝固過程で晶出する微細なAl-Fe系化合物の生成・成長過程が観察できることがわかった.今後はAl-Fe系化合物の成長速度の時間変化を詳細に観察し,化合物の成長においてFeの拡散が律速するまでの過程とそれまでの形状の変化を明らかにし,晶出物の成長モデルを確立していく.さらに,今回の実験では不明瞭だったAl-Fe系化合物の生成直後の観察方法を検討する.

参考文献:

- [1] 特開 2001-262263.
- [2] 鈴木覚 他, 古河電工時報, 104(1999), p.94.
- [3] 安田秀幸 その他, Spring-8 利用者情報, 16 (2011).