



Title	合金鑄塊の凝固組織と偏析に関する基礎的研究
Author(s)	岸武, 勝彦
Citation	大阪大学, 1976, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1694
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

合金鑄塊の凝固組織と偏析に
関する基礎的研究

岸 武 勝 彦

目次

第1章 緒 論	1
第2章 立方晶構造合金のデンドライト組織	5
2.1節 Al基2元合金のデンドライト組織	6
I 緒 言	6
II 実験方法	6
III 実験結果	8
(1) 冷却速度の測定結果	8
(2) セルラーデンドライトの形態	11
(3) 1次アーム・スペーシング	16
(4) 2次アーム・スペーシング	21
IV 考 察	24
(1) セルラーデンドライトの形態	24
(2) 1次アーム・スペーシング	25
(3) 2次アーム・スペーシング	29
V 結 言	32
2.2節 Cu基2元合金のデンドライト組織	33
I 緒 言	33
II 実験方法	33
III 実験結果	35
(1) Cu合金のデンドライト組織	35
(2) 1次アーム・スペーシング	35
(3) 2次アーム・スペーシング	39
IV 考 察	40
V 結 言	44
2.3節 Al-Cu-Si 3元合金のデンドライト組織	44
I 緒 言	44
II 実験方法	45

III	実験結果	45
(1)	1次アーム・スペーシング	45
(2)	2次アーム・スペーシング	48
IV	考察	48
V	結言	51
2.4節	デンドライト組織に及ぼす液体流動の影響	53
I	緒言	53
II	実験方法	53
III	実験結果	55
(1)	静止液体中での成長	55
(2)	流動液体中での成長	58
IV	考察	60
V	結言	64
第3章	正方晶構造合金および稠密六方晶構造合金のデンドライト組織	65
I	緒言	65
II	実験方法	65
III	実験結果	68
(1)	Sn合金のデンドライトの形態	68
(2)	Zn合金のデンドライトの優先成長方位と形態	70
(3)	デンドライトの大きさ	73
IV	考察	80
V	結言	82
第4章	合金鑄塊における等軸晶の生成について	85
I	緒言	85
II	実験方法	86
III	実験結果	87
(1)	凝固条件の影響	87
(2)	溶質の影響	88
IV	考察	90
V	結言	95

第5章	マクロ偏析およびマイクロ偏析	97
I	緒言	97
II	実験方法	99
(1)	融液中での温度のゆらぎの測定	99
(2)	偏析の測定	100
III	実験結果	102
(1)	融液中での温度のゆらぎ	102
(2)	マクロ偏析	102
(3)	マクロ偏析指数	110
(4)	マイクロ偏析	112
IV	考察	117
(1)	マクロ偏析	117
(2)	マイクロ偏析	119
V	結言	120
第6章	総括	123
	謝辞	127
	参考文献	129
	本論文に関連した発表論文	135



第 1 章 緒 論

金属製品のほとんどは凝固の過程を経て製造されている。凝固後、特別な処理をしないで使用される鋳物製品はいうに及ばず、凝固後塑性加工および熱処理される製品においても、凝固時に生じた組織および欠陥は製品の品質に影響することが知られている。また、凝固時に発生する種々の欠陥は凝固組織の形成と関係あるものが少なくない。したがって、良い製品を作るには凝固組織を制御することが非常に重要であり、凝固組織の形成とその制御に関して多くの研究が行なわれてきた。その結果、実際的な問題に対して経験的な解答が見いだされてきたが、必ずしも科学的な基礎に基づくものではなかった。

しかし、Rutter と Chalmers⁽¹⁾ が組成的過冷却の概念を提案し、Tiller ら⁽²⁾ がそれを理論的に解析してから、凝固組織の形成が理論的に取り扱われるようになった。さらに、凝固現象を研究する手段として方向性凝固を利用することによって、結晶の成長速度と温度勾配が正確に測定されるようになり、凝固条件が定量的に論じられるようになった^{(3)~(8)}

単一固溶体合金からなる鋳物および鋳塊の凝固組織は普通、肉眼で観察される結晶粒の形状と大きさを示すマクロ組織と、結晶粒内の偏析を示すマイクロ組織とに分けられる。マクロ組織はチル晶域、柱状晶域および等軸晶域の三領域の一つあるいはそれ以上からなり、鋳物および鋳塊のマクロ組織は目的に応じて、適当な結晶粒の形態と大きさが要求される。このようなマクロ組織の形成は核生成に関連して古くから研究が行なわれている。そしてチル晶域および柱状晶域の形成機構は明らかになっているが、等軸晶域の形成機構については未だ統一的な見解が得られていない現状である。鋳物および鋳塊のマイクロ組織は一般にデンドライト組織を示し、デンドライト組織の粗さは機械的性質および凝固後の均質化焼きなましの難易に影響することが知られている^{(9)~(19)}。したがって、鋳物および鋳塊の品質の改良に関連して、デンドライト組織の制御は重要な問題である。

鋳物および鋳塊の凝固時の現象でもう一つの重要な問題は偏析である。凝

固時に生じる偏析は、製品全体にわたるマクロ偏析とマイクロ組織の形成に伴って生じるマイクロ偏析とに大きく分けられる。マイクロ偏析は加工および熱処理によって除去されうるが、マイクロ偏析の強さはマイクロ組織の粗さと同様に、均質化処理の難易に大きく影響を及ぼす。またマクロ偏析は加工や熱処理などを施しても容易に除かれず欠陥となる。したがって、凝固の過程で偏析の無い均質な材料を製造することが望ましく、凝固時に生じる偏析に関しては多くの実験および理論的解析がなされてきた。マクロおよびマイクロ偏析は凝固時の融液の混合と密接な関係があることが知られており、凝固が平らな固液界面で進行する場合には、凝固後の溶質分布が理論的に解析されている⁽²⁰⁾。しかし、固液界面がセル状あるいはデンドライト状となると、この平らな界面を前提とした解析は適用されえない。しかも固液共存域における融液の混合が理論的に解析されていないため、凝固後の溶質分布を定量的に予測することは不可能である。

以上のような観点から、本研究は一方向凝固の方法を駆使し、合金鑄塊の凝固組織の形成および偏析に及ぼす凝固条件の影響を定量的に調べて、鑄物および鑄塊の凝固組織および偏析を制御するための基礎的な知見を得ることを目的に行なったものである。

本論文の構成と内容はつぎのとおりである。

第1章は緒論であり、本研究の必要性と目的について述べている。

第2章においては、立方晶構造の固体が初晶出する合金およびシクロヘキサノールを一方向凝固して、デンドライト組織を成長させ、デンドライトの1次アーム・スペーシングおよび2次アーム・スペーシングが凝固条件、溶質元素およびその含有量とどのような関係にあるかを定量的に明らかにした。第1節ではAl基2元合金、第2節ではCu基2元合金、第3節ではAl-Cu-Si 3元合金を用いて実験を行ない、1次アーム・スペーシングについては理論的に解析して得られた結果と一致することを確認した。第4節では、溶融のエントロピー変化が小さく、立方晶構造の合金と類似の凝固形態をとる透明物質であるシクロヘキサノールを一方向に成長させて、1次および2次アーム・スペーシングを測定し、凝固条件との関係を調べた。また液体の流

動が1次および2次アーム・スペーシングに及ぼす影響を明らかにした。

第3章においては、正方晶構造の合金および稠密六方晶構造の合金のデンドライト組織を観察し、デンドライトの層間隔およびセル間隔に及ぼす凝固条件、溶質元素およびその含有量の影響を明らかにした。

第4章においては、マクロ組織の形成について調べ、等軸晶生成機構として組成的過冷却に基づく核生成で説明されることを示した。

第5章においては、Al-Ag, Al-Mg合金を上向きおよび下向きに一方向凝固して、マクロ偏析およびミクロ偏析を調べ、固液界面がセル状あるいはデンドライト状で凝固が進行する場合のマクロ偏析およびミクロ偏析に及ぼす凝固界面の形態と融液の対流の影響を明らかにした。

第6章は本研究で得られた諸結果を総括し、さらに、本研究の工業的利用価値について述べた。



第 2 章 立方晶構造合金のデンドライト組織

純金属では、液体が過冷却されて固液界面における液体中への温度勾配が負の場合にのみ、デンドライトが形成されるが、溶質が含まれて合金になると、この温度勾配が正の場合でも、凝固条件に依存して固液界面の液体に組成的過冷却を生じて、デンドライトが形成される。結晶成長時の固液界面の形態については多くの研究^(3~9)があり、Waltonら⁽³⁾によって、界面の形状変化は組成的過冷却に起因することが明らかにされた。凝固条件が組成的過冷却を大きくするように変化するにつれて、界面の形状はそれを消去するために、平滑界面からセル状の形態に変化する。さらに組成的過冷却を大きくするような凝固条件になると、セルはデンドライト状セルとなる。このような界面形態をもって形成された組織はセルラーデンドライト組織と名付けられている。⁽²¹⁾ Kattamis と Flemings⁽¹³⁾によれば、セルラーデンドライトは凝固の主方向に棒状となって、液体中に突出して主軸となり、固相が立方晶となるものでは、ついでこれに垂直に枝が凝固方向に平行な $\{100\}$ 面にはり出す。この枝と枝との隙間は、枝がはり出した直後に埋まって、あたかも板状の成長がおこったかのようなになる。この板状のものより垂直に第2の枝がはり出し、この枝より第3の枝と、デンドライトは順次成長していく。

デンドライトのアーム・スペーシングを定量的に研究したのは Alexander と Rhines⁽²²⁾が最初であろう。彼らは数多くの合金系でデンドライト・アームの間隔を測定し、冷却速度の減少と溶質含有量の増加がデンドライト・アームの間隔を増すと報告している。その後、若干の研究によって、デンドライト・アームの間隔に及ぼす凝固条件の影響が明らかにされた。しかし、デンドライト・アームの間隔と凝固条件の定量的な関係および溶質含有量の影響については必ずしも一致していない。この理由は研究者により測定したデンドライト・アームの次数が異なることと、凝固条件のとり方が異なるためであろう。したがって、凝固条件と成長形態を明確に把握して、デンドライトのアーム・スペーシングを測定することが必要である。そこで、デンドライトの組織を明確にするために、Bowerら⁽²³⁾にしたがって、熱流の方向に成

長するセルラーデンドライトの主軸を1次アームと呼び、この1次アームから張り出す枝を2次アーム、2次アームから出る枝を3次アームと呼ぶことにする。

2.1節 Al基2元合金のデンドライト組織

I 緒言

本節では、種々のAl基2元合金を一方向凝固させて、凝固条件、溶質の種類と含有量がデンドライトの形態と大きさにどのように影響するかを調べ、デンドライトの1次アーム・スペーシングおよび2次アーム・スペーシングを決める因子を明らかにした。調べた合金系は、溶質の作用を明らかにするために、Al基亜共晶2元合金のなかで、平衡分配係数が1より小さくて、しかもかなり異なった値をもつAl-Si、Al-Ni、Al-Cu、Al-Ag、Al-Snの5種類の合金系である。これらの合金系の平衡状態図を図2.1に示す⁽²⁴⁾。

II 実験方法

99.99% Al、98.0% Si、99.99% Cu、99.9% Ag、99.9% Sn、および電解Niを用いて、種々の溶質含有量(wt%で示す)のAl基2元亜共晶合金を溶製し、1.8 cm径、10 cm高さの鋳塊を作った。この鋳塊を内径が1.8 cmの黒鉛製ルツボに入れて、鋳塊の下端から1.5 cm間隔で5個所に、ルツボの外側から水平に穴をあけ熱電対をさし込んだ。熱電対として0.6 mm アルメル・クロメル熱電対を用い、石英管で保護し、熱電対の熱接点か鋳塊の中心線上にくるように設置した。このルツボを縦型管状炉内に吊して、合金鋳塊を熔融し、液相線温度以上100°Cに10~30 min保持したのち、ルツボの底部を水冷銅管上のウッドメタル沿中にわずかに浸漬させて底部から上方に一方向凝固した。凝固中、熱電対を設置した各位置での温度変化を記録計を使って自記させた。この一例を図2.2に示す。この冷却曲線をもとに、図2.2に示した折点の位置での曲線の勾配から、熱電対設置位置での初晶晶出開始直後の固液共存域の冷却速度Vを求めた。

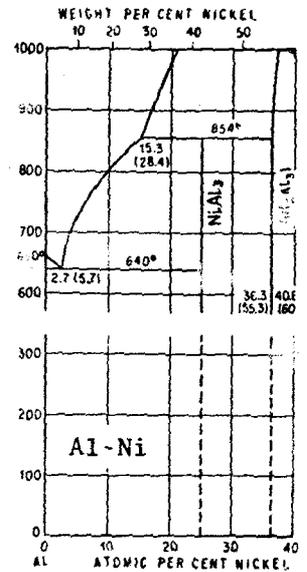
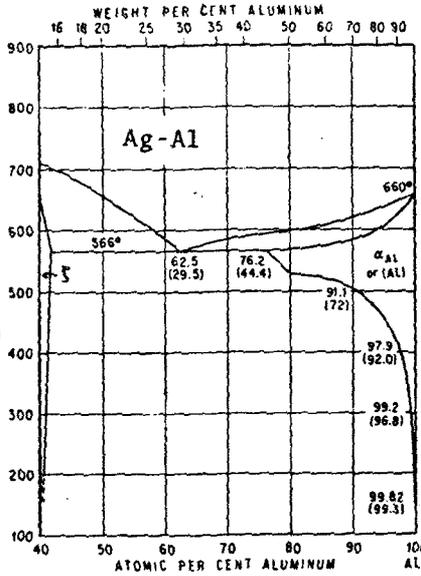
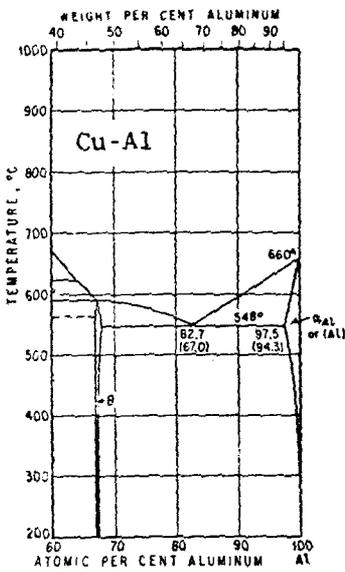
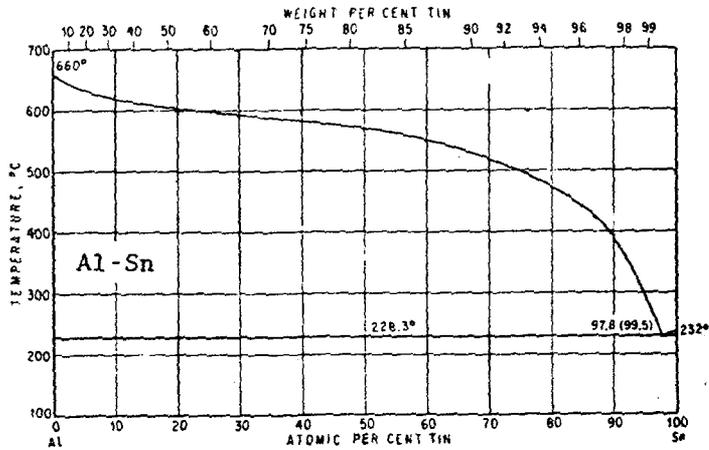
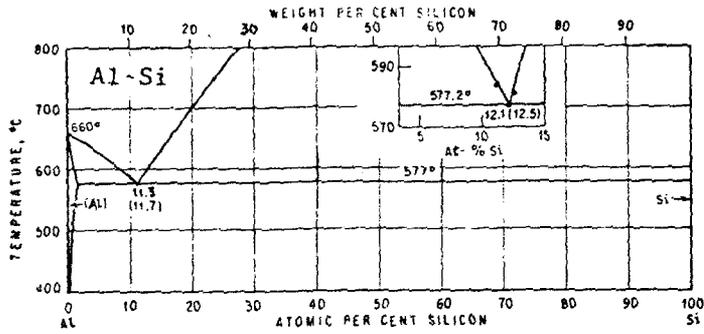


図 2.1 実験に供した Al 2 元合金の平衡状態図

一方向凝固した鋳塊を種々の位置で成長方向に垂直および平行に切断して、それらの断面の組織を観察し、セルラーデンドライトの1次アーム・スペーシング Z_1 と2次アーム・スペーシング Z_2 を測定した。組織観察のために、過塩素酸 60 cc + メチルアルコール 590 cc + ブチルセロソルブ 350 cc の溶液を使って電解研磨後、フッ化水素希薄水溶液または苛性ソーダ希薄水溶液で研磨面を腐食した。Al-Cu 合金のあるものは Cu の濃度差を顕出する

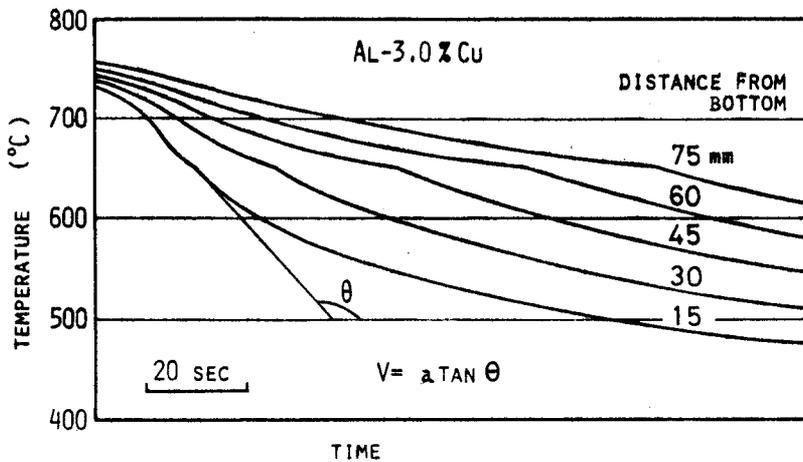


図 2.2 一方向凝固鋳塊の冷却曲線の一例

ために、3%硫酸銅水溶液中で陽極酸化した。1次アーム・スペーシングは、横断面での組織から、隣接している10個以上の1次アーム間の距離の平均値を、同一断面の数個所で求め、これらをさらに平均して求めた。2次アーム・スペーシングは、縦断面での1次アームに近いところで張り出した枝の間隔を鋳塊の底面からほぼ等距離にある5個所以上の位置で求め、これらを平均して算出した。

III 実験結果

(1) 冷却速度の測定結果

図 2.2 に一例を示したような冷却曲線から、デンドライト先端が測温位置

を通過することによって生ずる冷却曲線上の折点は、ほぼ液相線温度に一致して現われることが知られる。一方向凝固した各鋳塊において、このような冷却曲線の折点の位置での曲線の勾配から、初晶晶出開始直後の冷却速度 V を求めて、鋳塊の底面からの距離に対して図示すると、例えば Al-Si 合金の場合、図 2.3 のようになる。勾配から求めた V の測定誤差はたかだか $\pm 6\%$ であった。 V は鋳塊の上部で減少し、また Si 量が低下するにつれて増加する傾向を示す。これは初晶の晶出温度が Si 量の低下につれて高くなるためである。全試料について、横断面の組織を観察した各位置での冷却速度を表 2.1 に示す。

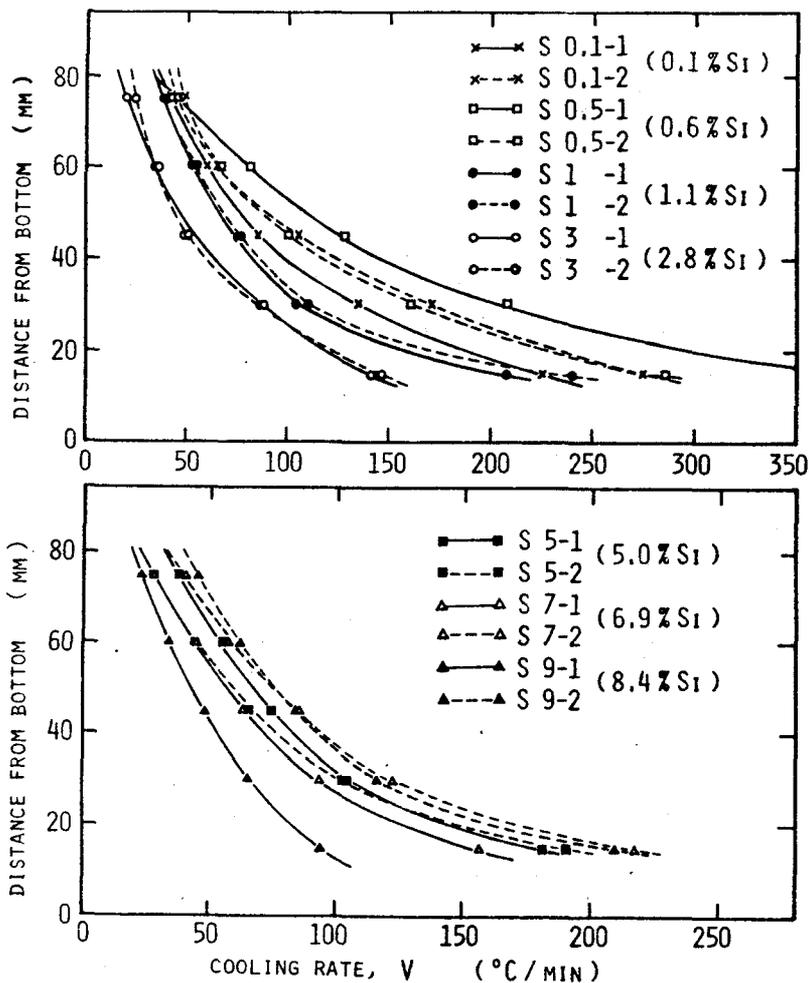


図 2.3 Al-Si 合金の冷却速度と鋳塊底面からの距離との関係

表 2.1 鋳塊の底面から種々の距離における冷却速度, V
(°C/min)

Al-Si alloys							
distance from bottom	S 01-1 (01%Si)	S 01-2 (01%Si)	S 05-1 (06%Si)	S 05-2 (06%Si)	S 1-1 (11%Si)	S 1-2 (11%Si)	S 3-1 (28%Si)
20 mm	183	227	280	230	145	155	103
35	112	140	170	136	90	95	64
50	75	90	113	87	65	65	44
65	55	56	66	55	45	44	28
80	45	35	33	34	29	28	14
	S 3-2 (28%Si)	S 5-1 (50%Si)	S 5-2 (50%Si)	S 7-1 (69%Si)	S 7-2 (69%Si)	S 9-1 (84%Si)	S 9-2 (84%Si)
20 mm	98	140	143	123	166	80	157
35	62	90	88	80	108	59	104
50	42	65	59	56	75	43	76
65	28	47	38	37	51	30	55
80	19	30	24	21	34	19	40
Al-Ni alloys							
distance from bottom	N 01-1 (01%Ni)	N 01-2 (01%Ni)	N 05-1 (05%Ni)	N 05-2 (05%Ni)	N 1-1 (10%Ni)	N 1-2 (10%Ni)	N 2-1 (20%Ni)
20 mm	220	310	250	400	172	270	192
35	140	182	148	230	122	152	110
50	92	122	95	142	86	100	72
65	64	86	60	94	64	66	46
80	45	60	38	60	50	40	28
	N 2-2 (20%Ni)	N 3-1 (32%Ni)	N 3-2 (32%Ni)	N 4-1 (39%Ni)	N 4-2 (39%Ni)	N 5-1 (48%Ni)	N 5-2 (48%Ni)
20 mm	320	270	154	214	171	354	282
35	166	178	90	132	100	190	156
50	104	104	54	78	60	118	95
65	70	66	36	41	40	88	64
80	50	-	-	22	25	71	48
Al-Cu alloys							
distance from bottom	C 1 (10%Cu)	C 3 (30%Cu)	C 5 (50%Cu)	C 10 (106%Cu)			
15 mm	160	210	250	180			
30	80	110	120	70			
50	48	50	60	40			
70	20	30	35	20			
Al-Sn alloys				Al-Ag alloys			
distance from bottom	Sn 1-1 (10%Sn)	Sn 1-2 (10%Sn)	Sn 3-1 (30%Sn)	Sn 3-2 (30%Sn)	Sn 5 (50%Sn)	Ag 5-1 (50%Ag)	Ag 5-2 (50%Ag)
20	250	207	380	114	170	123	105
35	158	118	220	73	110	82	68
50	103	74	130	48	72	59	46
65	65	44	86	32	48	42	32
80	40	24	56	26	32	30	22

(2) セルラーデンドライトの形態

セルラーデンドライトは各合金系とも、低溶質含有量で冷却速度が速い場合は、板が格子状に組合わさったような形の組織になる。写真 2.1 は電解研磨後、50 °C の苛性ソーダ水溶液で腐食した Al-1.1% Si 合金の成長方向に垂直な面（横断面）の組織で、デンドライトが網目状に現われている。写真 2.2 は Al-0.1% Si 合金の横断面の組織で、セルラーデンドライトの各 1 次アームを境づける亜結晶粒界のみが顕出されている。写真 2.1 のようなデンドライト形態で成長した横断面をもつ試片でも、腐食液の濃度、温度および腐食時間が変わると、顕微鏡組織は網目状にみえずに、亜結晶粒界しか現われないことがある。この亜結晶粒界は比較的直線性がよいため、組織観察からはその成長形態がセル状固液界面をともなったものとまちがいがやすい。写真 2.3 は Al-0.6% Si 合金の横断面の組織で、亜結晶粒界と十字形に近い Si の等濃度線とみなされる曲線が現われた興味ある顕微鏡組織を示す。この曲線は腐食時間が短いときは小さい四角形状に現われ、腐食時間を増すにつれて次第に十字形に近い形を呈し、さらにその十字形が幅広く広がっていく。この曲線の移りかわりから、セルラーデンドライトの成長の仕方を知ることができる。亜結晶粒界は凝固後の冷却中に移動するため、写真 2.3 には Si の等濃度線と亜結晶粒界が交叉するようなところもあるが、一つの亜結晶粒にはセルラーデンドライトの一つの 1 次アームが対応していなければならない。写真 2.4 は Si 含有量を多くした試料（4.28% Si）の組織で、1 次アーム・スペーシングがかなり大きくなり、3 次アームもよく発達している。写真 2.5 は Al-3.04% Cu 合金の顕微鏡組織で、Cu 濃度の濃淡を顕出する腐食を行なったものである。(a) は縦断面の組織で、(b) は横断面の組織である。黒いところは Cu 濃度が高く、白いところは Cu 濃度が低いことを示し、横断面で Cu 濃度の低い十字形の部分がみられる。これは凝固の初期に 1 次アームから {100} 面上に板状に成長した 2 次アームであって、同じ方位をもつ多数の十字形は同一の結晶粒に属するものである。そして十字の中心はデンドライトの 1 次アームに相当する。写真 2.6 は Al-5.03% Cu で、縦断面で枝がはり出しているのが観察される。写真 2.7 は Al-5.0% Ag 合金の横断面の組織で、(a) は固液共存域での冷却速度が 67 °C/min,

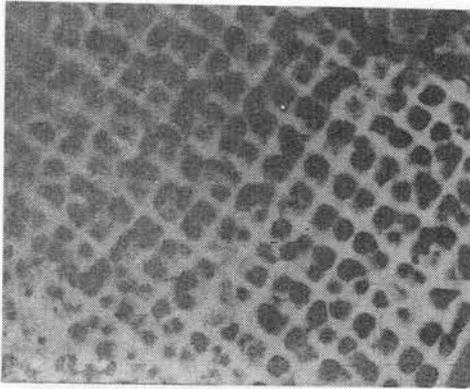


写真 2.1 Al-1.1% Si 合金の成長方向に垂直な断面の顕微鏡組織。格子状のセルラーデンドライトを示す。(×40)

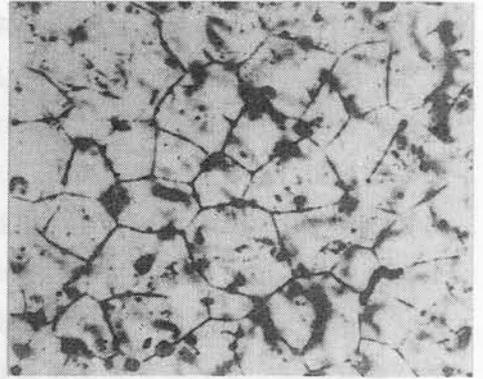
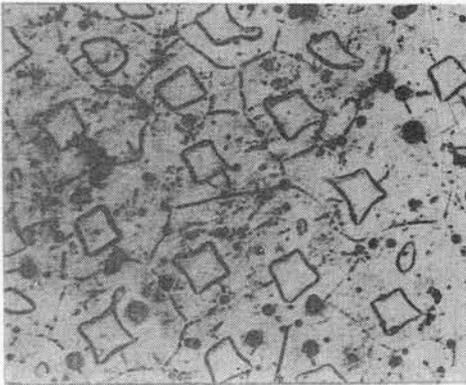
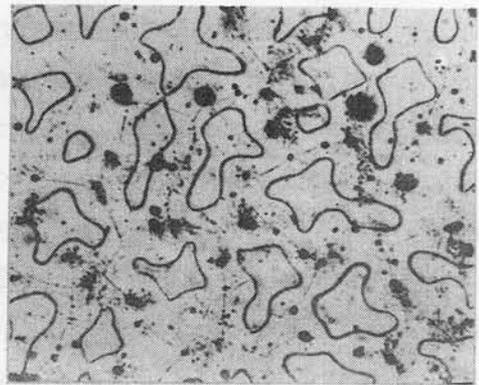


写真 2.2 Al-0.1% Si 合金の成長方向に垂直な断面の顕微鏡組織。亜結晶粒界を示す。(×80)



(a)



(b)

写真 2.3 Al-0.6% Si 合金の成長方向に垂直な断面の顕微鏡組織。亜結晶粒界と Si の等濃度線を示す。(a)と(b)は同一試料で腐食時間を変えたものである。(×80)

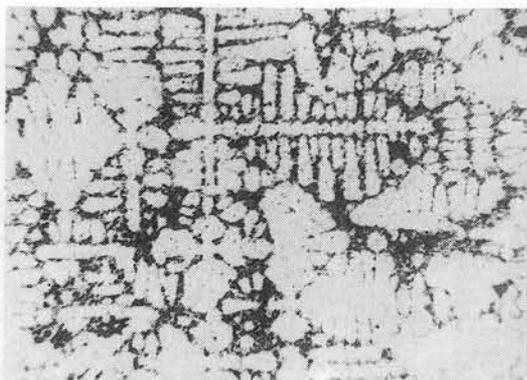
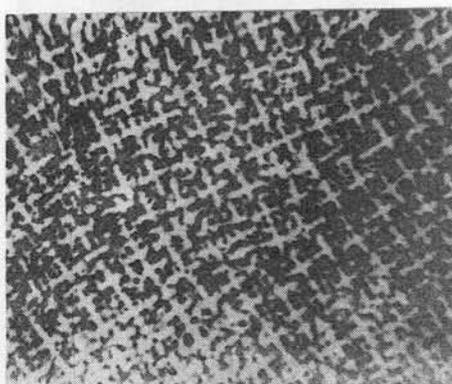


写真 2.4 Al-4.28% Si 合金のセルラーデンド
ライト組織 (×35)



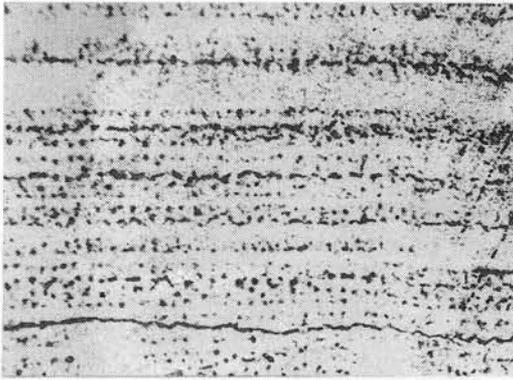
(a)



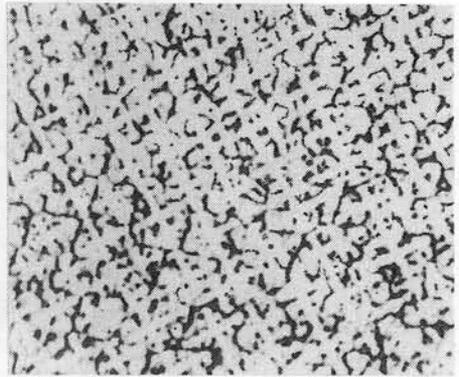
(b)

写真 2.5 Al-3.04% Cu 合金のセルラーデンド
ライト組織

(a) 縦断面 , (b) 横断面 (×35)



(a)



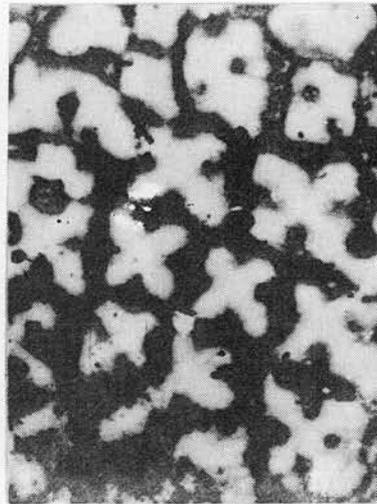
(b)

写真 2.6 Al-5.03% Cu 合金のセルラーデンドライト組織

(a) 縦断面, (b) 横断面 (×35)



(a)

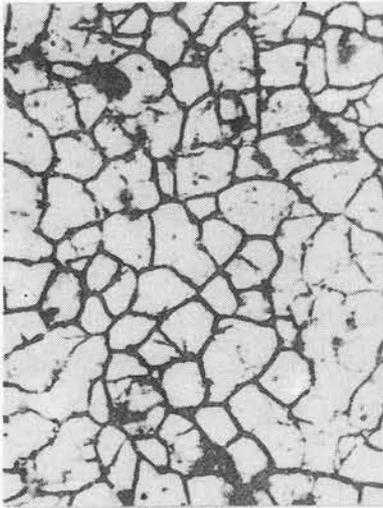


(b)

写真 2.7 Al-5.0% Ag 合金のセルラーデンドライト組織
成長方向に垂直な断面

(a) 冷却速度 $V = 67^{\circ}\text{C} / \text{min}$,

(b) $V = 32^{\circ}\text{C} / \text{min}$ (×60)



(a)

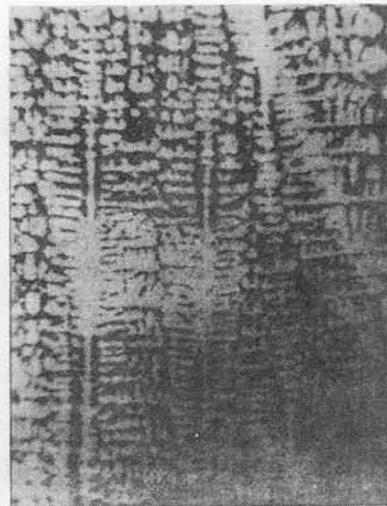


(b)

写真 2.8 Al-Sn 合金のセルラーデンドライト組織
 成長方向に垂直な断面 冷却速度 $V = 200^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 (a) Al-1.0% Sn (b) Al-3.0% Sn
 ($\times 60$)



(a)



(b)

写真 2.9 (a) Al-10.6% Cu および (b) Al-6.9% Si
 合金の成長方向に平行な断面のセルラーデンドライト
 組織 ($\times 50$)

(b)は $32^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のものである。固液共存域での冷却速度が遅くなるにつれて、デンドライトが発達してデンドライト状の偏析は明瞭になるとともに、1次アーム・スペーシングは大きくなることわかる。写真2.8はAl-Sn合金の横断面の組織を示す。(a)はAl-1.0%Sn, (b)はAl-3.0%Snで固液共存域での冷却速度は大体 $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。いずれの合金系においても、溶質含有量を増すことは、冷却速度を遅くしたのと同じような影響を横断面の組織上に現わす。写真2.9にデンドライトの縦断面の組織を示す。(a)はAl-10.6%Cu, (b)はAl-6.9%Si合金である。

(3) 1次アーム・スペーシング

セルラーデンドライトの1次アーム・スペーシング Z_1 を鋳塊の底面からの距離に対してプロットすると、Al-Si合金では図2.4のようになる。この図から鋳塊の底面からの距離が増すにつれて、すなわち冷却速度が遅くなるにつれて、 Z_1 は大きくなることわかる。

つぎに各合金系について、 Z_1 を冷却速度 V に対してプロットした結果を図2.5~2.9に示す。これらの図から、 Z_1 は V の平方根にほぼ反比例し、 $Z_1 = A/\sqrt{V}$ の関係が成立するといえる。ここで、 A は図2.5~2.9の Z_1 と $V^{-\frac{1}{2}}$ との関係を示す直線の勾配に相当するものであって、溶質とその含有量に依存する定数である。Al-Si合金では、1次アーム・スペーシングは溶質含有量の増加につれて大きくなる。またその傾向は低含有量域で著しい。Al-Cu, Al-Ni, Al-Sn合金においても、溶質含有量を増すにつれて1次アーム・スペーシングは大きくなる傾向にあるが、Al-Si合金ほど顕著ではない。

1次アーム・スペーシングに及ぼす溶質およびその含有量の影響をみるために、図2.5~2.9の原点を通る直線の勾配 A を求めた。ここで、 Z_1 をmm、 V を $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で示したときの A の値は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で凝固したときの1次アーム・スペーシングに相当する。各合金系に対して、勾配 A と溶質含有量 C_0 の関係を示すと、図2.10のようになる。図から、Al-Ni系を除いて、溶質含有量が比較的低い領域では A は溶質含有量の平方根にほぼ比

例し、溶質含有量が多くなると、Aの値は低含有量域での比例関係から期待される値よりも小さくなることわかる。

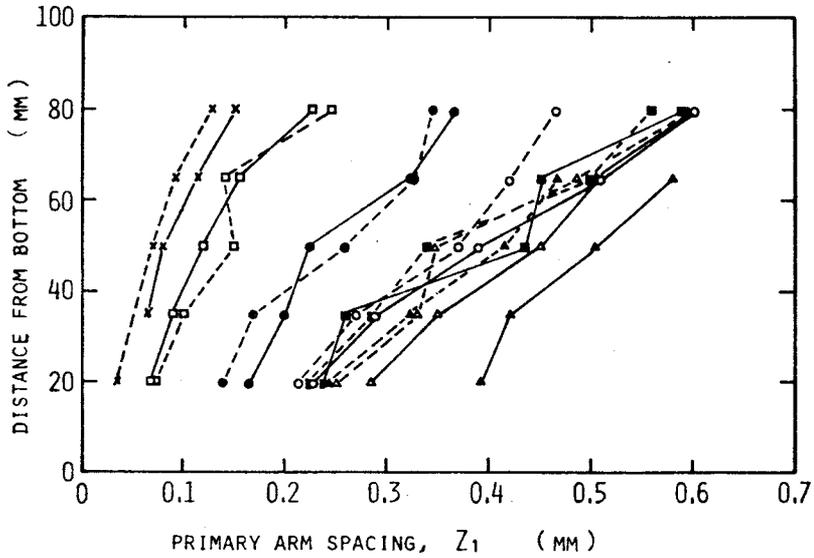


図 2.4 Al-Si 合金の 1 次アーム・スペーシングと
 鑄塊の底面からの距離の関係。
 記号は図 2.3 と同じ。

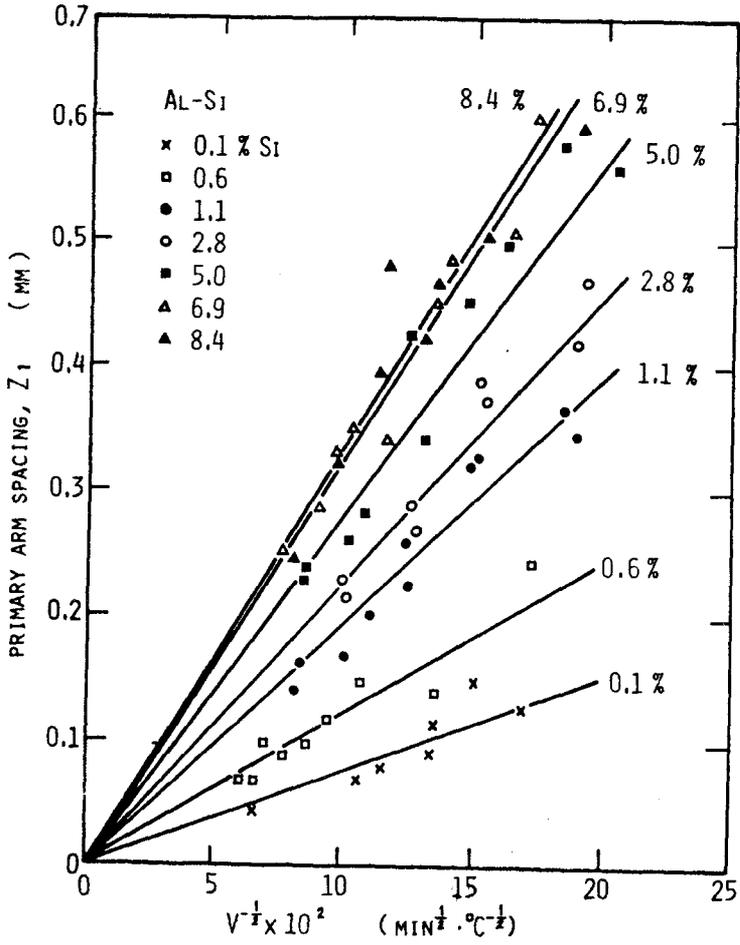


図 2.5 Al-Si 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係。

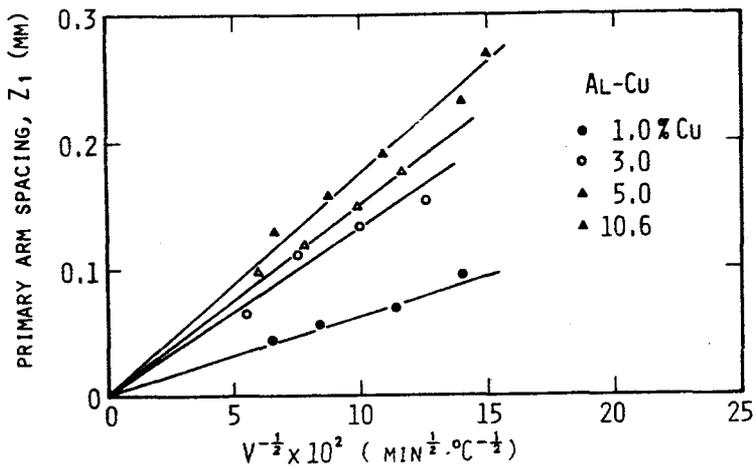


図 2.6 Al-Cu 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係。

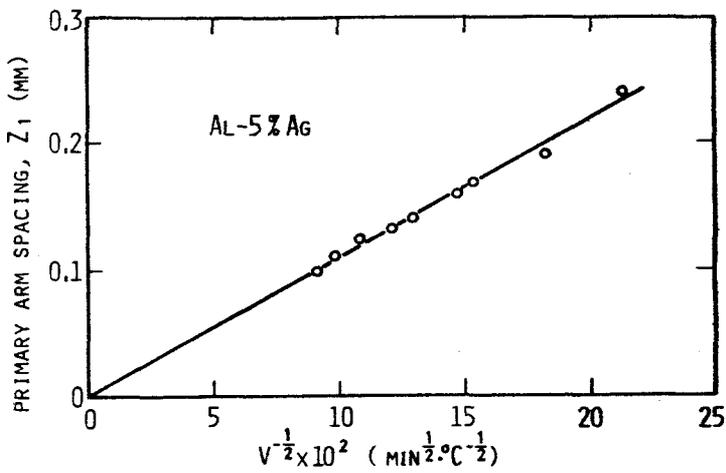


図 2.7 Al-Ag 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係。

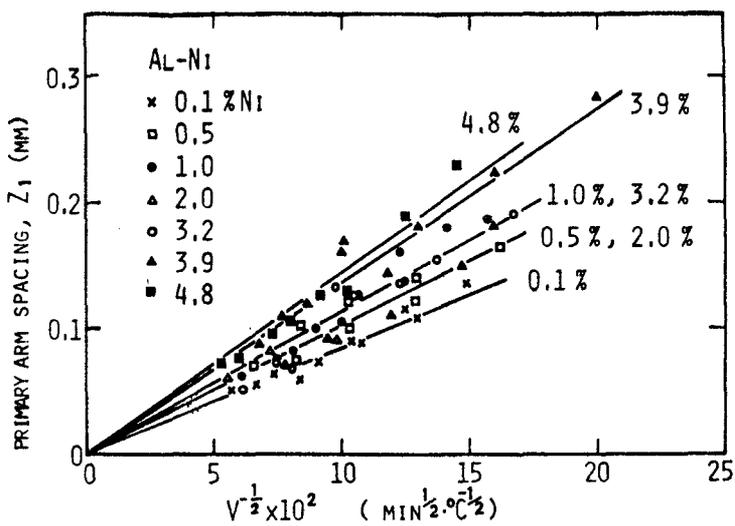


図 2.8 Al-Ni 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係。

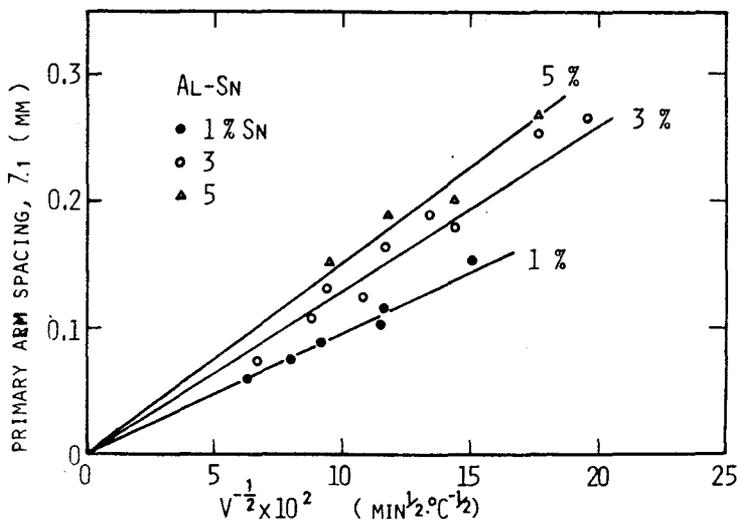


図 2.9 Al-Sn 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係。

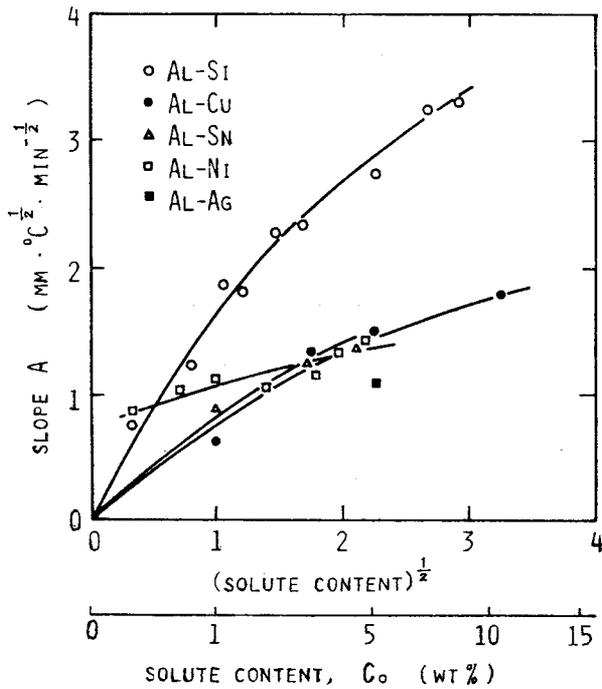


図 2.10 図 2.5 ~ 2.9 の直線の勾配 A と溶質含有量の関係

(4) 2次アーム・スペーシング

デンドライトの成長方向に平行な断面（縦断面）で観察される2次アーム・スペーシング Z_2 を鋳塊の底面からの距離に対してプロットすると、Al-Si 合金では図 2.11 のようになる。各合金系について、 Z_2 と固液共存域での冷却速度 V との関係を示すと図 2.12 と 2.13 のようになり、 Z_2 はおよそ V の4乗根に反比例するとみなすことができる。そして、いずれの合金系においても溶質含有量が増すと、 Z_2 は小さくなる傾向がある。

Z_2 に及ぼす溶質含有量および溶質の種類の影響を明らかにするために、 V が $100^\circ\text{C}/\text{min}$ のときの Z_2 の値を図 2.12 と 2.13 から求め、これを

溶質含有量に対して図示すると図 2.14 のようになる。これから、 Z_2 は溶質含有量の平方根と直線関係にあり、Al-Si 合金と Al-Ni 合金では、溶質含有量の増加につれて Z_2 は著しく小さくなるが、Al-Cu 合金では Z_2 の減少は著しくないことがわかる。

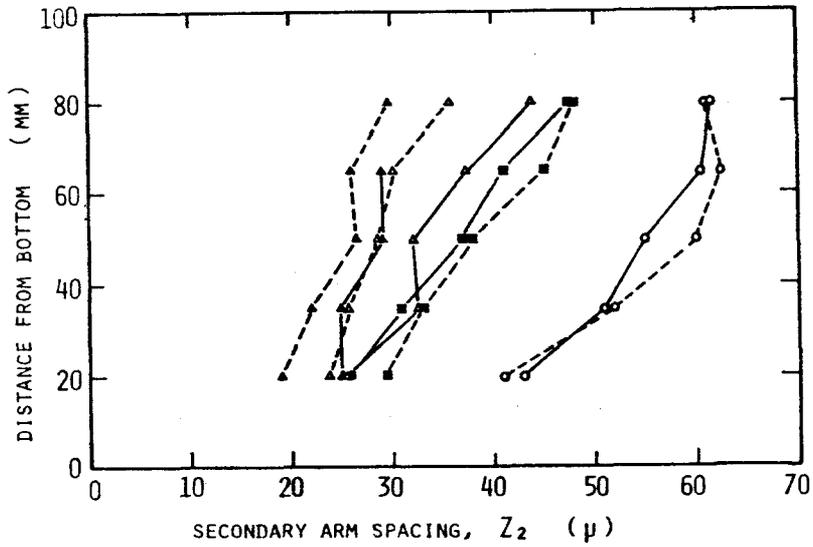


図 2.11 Al-Si 合金の 2 次アーム・スペーシングと鑄塊の底面からの距離の関係
記号は図 2.2 と同じ

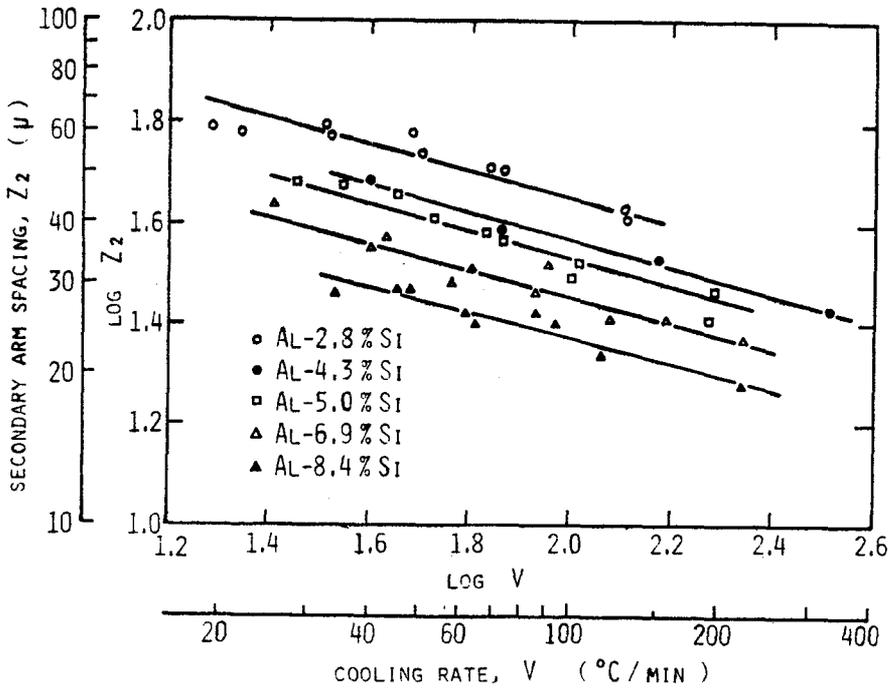


図 2.12 Al-Si 合金の 2 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

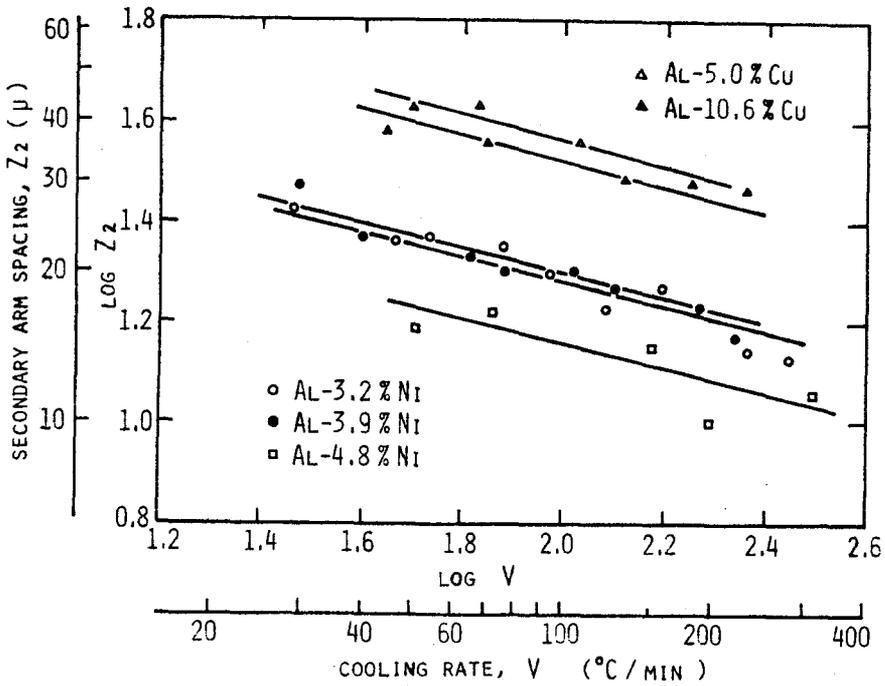


図 2.13 Al-Cu 合金および Al-Ni 合金の 2 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

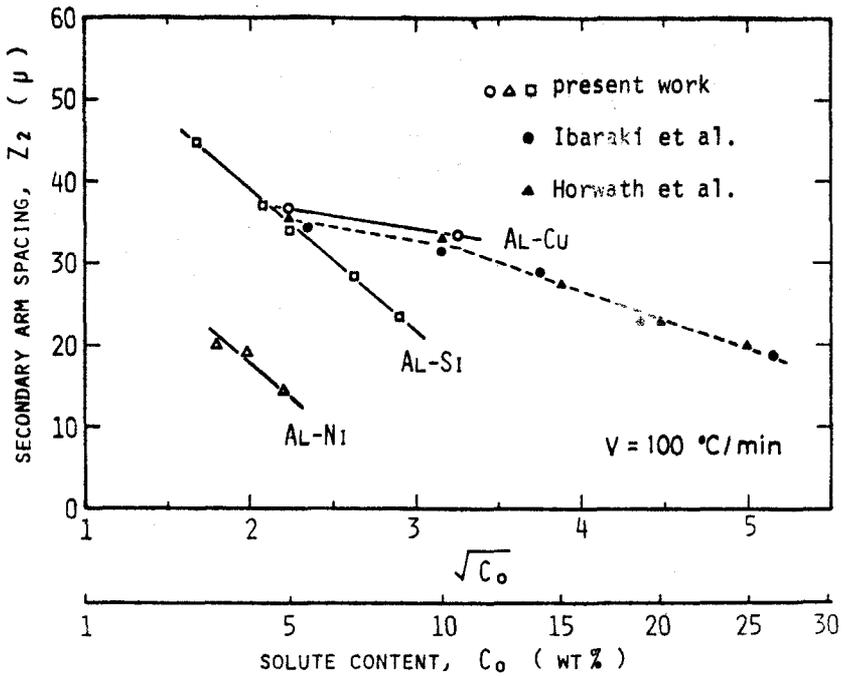


図 2.14 図 $V = 100 \text{ }^\circ\text{C/min}$ における2次アーム・スペーシングと溶質含有量の関係

IV 考 察

(1) セルラーデンドライトの形態

セルラーデンドライトの成長の仕方は凝固条件によって異なるが、本実験の凝固条件の範囲では、溶質含有量が低い場合、1次アームが凝固方向に棒状に突き出し、これより横方向に{100}面上に板状の成長がおこる。この結果、成長方向に垂直な断面では十字形を形作ることになる。溶質含有量を増すと、この板状のものより垂直に枝がはり出し、棒状のアームを形成する。さらに溶質含有量を増すと、2次アームは板状とならずに棒状で成長する。また冷却速度を遅くすると、組織は溶質含有量を増したときと同じような変化をする。

組織観察から、セルラーデンドライトが成長しているときの{100}面での成長方向に平向な断面における固液界面の形態は、図 2.15 に示される

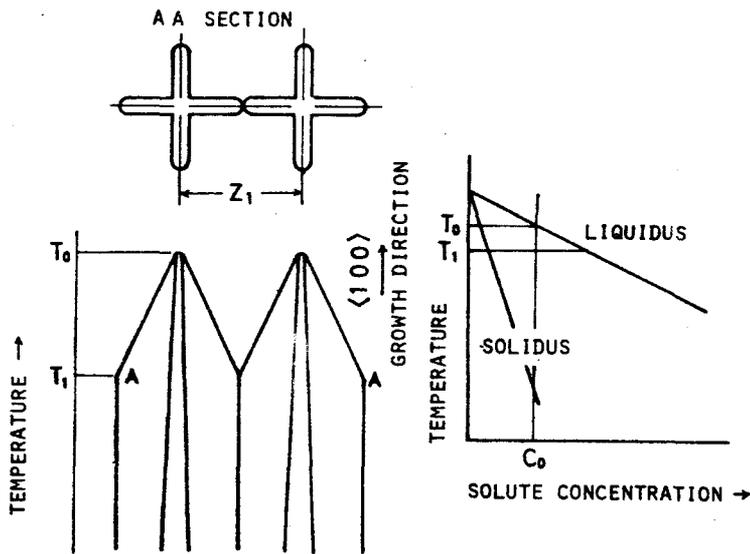


図 2.15 セルラーデンドライトの固液界面の形態

ようなものと考えられる。

(2) 1次アーム・スペーシング

BrownとAdams⁽²⁵⁾は1次アーム・スペーシングに影響を及ぼす因子を理論的に解析して、次の関係式で示されると述べている。

$$L^2 = \frac{8D\Delta C t}{(1-k)C_0} \quad (2.1)$$

ここで、Lは1次アーム・スペーシング、Dは融液中での溶質の拡散係数、 ΔC は2次アームの表面における融液の溶質濃度とデンドライト間隙の中心部における溶質濃度の差、tは凝固時間、kは平衡分配係数、 C_0 は溶質含有量である。その後、RohatgiとAdams⁽²⁶⁾は1次アーム・スペーシングを凝固時間の代りに凝固速度の関数として示した。凝固中、凝固速度が一定の場合には、凝固速度は凝固時間の逆数に等しくなる。Al-Cu合金で得られた彼らの実験結果は、Lと凝固時間あるいは凝固速度との関係に関しては、

解析結果とよく適合している。しかし、(2.1)式における ΔC は C_0 に依存し、 ΔC と C_0 の関係は解析的に知ることができないので、1次アーム・スペーシングに及ぼす溶質含有量の影響に関する理論的な解析は不充分である。さらに、1次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の種類の影響を解析した研究はほとんど無い。そこで、つぎに1次アーム・スペーシングに及ぼす凝固条件および溶質の種類と含有量の影響の理論的解析を試みた。

立方晶構造の合金では2次アームが板状に成長し、隣接する1次アームから張り出す2次アームによってとり囲まれた融液の凝固は2次アームの板が厚くなることによって進行すると考えると、凝固の初期に固液界面に接する融液の溶質濃度 C_L (wt%)は近似的に次式によって与えられる。⁽²⁷⁾

$$C_L = \frac{C_0}{k} [1 - (1-k) \exp(-k R_L x/D)] \quad (2.2)$$

ここで、 C_0 は溶質含有量(wt%)、 k は平衡分配係数、 D は融液内での溶質の拡散係数(cm^2/sec)、 R_L は2次アームの厚化速度(cm/sec)、 x は2次アームの中央から固液界面までの距離(cm)である。(2.2)式を時間 t (sec)で微分すると、

$$\frac{dC_L}{dt} = C_0(1-k) \frac{R_L}{D} \frac{dx}{dt} \exp(-k R_L x/D) \quad (2.3)$$

$R_L = dx/dt$ で、凝固初期では、 $x \ll D/k R_L$ であるから、

$$\frac{dC_L}{dt} = C_0(1-k) \frac{R_L^2}{D} \quad (2.4)$$

凝固初期の冷却速度を V ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$)、液相線の勾配を m ($^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$)とすると、

$$\frac{dC_L}{dt} = \frac{V}{-m} \quad (2.5)$$

(2.4)式と(2.5)式から、

$$R_L = \sqrt{\frac{VD}{-mC_0(1-k)}} \quad (2.6)$$

R_L の速度で成長している界面前方で溶質の拡散が起こる距離 L (cm)は次式で与えられる。

$$L = \frac{D}{R_L} = \sqrt{\frac{-m(1-k)DC_0}{V}} \quad (2.7)$$

デンドライト間隙への2次アームの成長は両側から起こるので、1次アーム・スペーシングはLの2倍である。したがって、

$$Z_1 = 2 \sqrt{-m(1-k)DC_0} / \sqrt{V} \quad (2.8)$$

2次アームが平面でなく、セル状あるいはデンドライト状界面で厚化するとき、 R_L は大きくなり、 Z_1 は(2.8)式から期待される値より小さくなる。したがって、 Z_1 は次のように表わされる。

$$Z_1 = 2\varepsilon \sqrt{-m(1-k)DC_0} / \sqrt{V} \quad (2.9)$$

ここで、 ε は1より小さい定数である。この式は1次アーム・スペーシングと冷却速度および溶質の種類とその含有量の関係を示すものである。この解析結果によると Z_1 がVの平方根に反比例することになり実験結果とよく一致するといえる。また、この式が成立するならば1次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の作用は $\sqrt{-m(1-k)D}$ によって示すことができるはずである。Al融液内での溶質の拡散係数が溶質の種類に関係なく大体一定とみなすと、 Z_1 に及ぼす溶質の作用を表わすパラメーターは $\sqrt{-m(1-k)}$ となり、この値を求めると表2.2のようになる。

表 2.2 Al基2元合金の液相線の勾配m, 平衡分配係数kおよび $\sqrt{-m(1-k)}$ の値

solute	- m	k	$\sqrt{-m(1-k)}$
Ag at 10 wt%	1.5	0.30	1.03
Cu at 5	2.9	0.17	1.55
Si at 2	5.8	0.09	2.30
at 5	7.1	0.12	2.50
Ni at 3	3.5	0.01	1.86
Sn at 5	1.5	0.005	1.22

この値と図 2.10 に示された A の値とを比べると，1 次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の作用は $\sqrt{-m(1-k)}$ によって比較的良好にあらわされるといえる。(2.9) 式の $2\varepsilon\sqrt{-m(1-k)}DC_0$ は図 2.5 ~ 2.9 から求められた勾配 A の値に相当し，A の値は溶質含有量 C_0 の平方根に比例することになる。図 2.10 からわかるように，Al-Ni 合金を除いて，溶質含有量が比較的低い領域では，A は C_0 の平方根にほぼ比例するといえる。溶質含有量が多くなると，A の値は低含有量域での比例関係から期待される値よりも小さくなり，溶質含有量の増加であまり増加しなくなる。これは溶質含有量の増加にともなって，2 次アームの成長形態がよりデンドライト状に変化して， ε が小さくなるためと考えられる。

Al-Ni 合金では，初晶 Al につづいて Al-Al₃Ni 共晶が現われるが，この共晶温度は 640°C であり，Ni 含有量の高い領域では，初晶の晶出のすぐあとに共晶が晶出し，共晶の晶出が初晶のデンドライトの成長に影響するようになる。図 2.10 で Al-Ni 合金の A の値が，Ni 含有量の高いところであまり大きくならないのはこの理由によるものと考えられる。

溶質含有量が低い領域での ε の値を推定するために，溶質含有量 2 wt% における $A/\sqrt{C_0}$ の値を図 2.10 から求めて， $\sqrt{-m(1-k)}$ の値に対して図示すると図 2.16 のようになる。図 2.16 から， $A/\sqrt{C_0}$ は $\sqrt{-m(1-k)}$ にほぼ比例し，その勾配は $0.56\text{mm}/\text{min}^{\frac{1}{2}}$ ($0.0072\text{cm}/\text{sec}^{\frac{1}{2}}$) であることがわかる。Al 融液中での溶質の拡散係数を $5 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ とすると，⁽²⁸⁾ ε の値は約 0.5 となる。

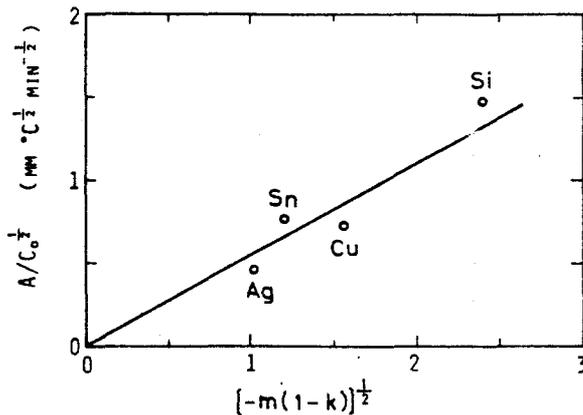


図 2.16 $A/\sqrt{C_0}$ と $\sqrt{-m(1-k)}$ の関係

Flemings⁽¹⁰⁾ は 1 次アーム・スペーシングが凝固時間 θ の平方根に比例することを報告している。また Kattamis らは Fe-25%Ni 合金において 1 次アーム・スペーシングが θ の 0.48 乗に比例することを示している。ここで、凝固時間は液相線温度から固相線温度まで冷却するに必要な時間であり、液相線温度と固相線温度の差を ΔT とすると、 $\theta = \Delta T / V$ となる。したがって、1 次アーム・スペーシングは冷却速度の平方根に反比例することになる。また最近 Flemings ら⁽³⁰⁾ は Fe-26%Ni 合金および Fe-1.5%Cr-1.0%C 合金の 1 次アーム・スペーシングが凝固温度範囲における平均冷却速度の平方根に反比例するという結果を報告しており、冷却速度のとり方は異なっているが、本実験結果と全く一致する結果を示している。

1 次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の種類と含有量の影響について定量的に研究した報告は非常に少ない。Flemings ら⁽³¹⁾ は 10%Ni および 26%Ni を含有する Fe-Ni 合金で Ni 含有量の多い方が 1 次アーム・スペーシングが大きいことを示している。Rohatgi と Adams⁽²⁶⁾ は Al-Cu 合金で 1 次アーム・スペーシングを最高冷却速度の関数として示したとき、1 次アーム・スペーシングは溶質含有量の 1 次関数で大きくなると述べている。鈴木ら⁽³²⁾ は 0.48%~3.80%C を含有する Fe-C 合金において、C 含有量の増加につれて 1 次アーム・スペーシングがわずかに大きくなることを報告している。茨木ら⁽³³⁾ は 3%以上の C を含む亜共晶 Fe-C 合金で、1 次アーム・スペーシングは C 含有量に依存しないことを見いだしている。Kotler ら⁽³⁴⁾ は Pb-Sb 合金で Sb 量が多い方が 1 次アーム・スペーシングはわずかに大きくなることを示している。これらの結果は上述の本実験の報告よりも後に報告されたものであるが、本実験のように溶質の種類と含有量の影響を定量的に明らかにしていない。しかし、溶質含有量を増すと 1 次アーム・スペーシングが大きくなるという点では多くの研究者による結果と一致している。

(3) 2 次アーム・スペーシング

デンドライトの 2 次アーム・スペーシングに及ぼす凝固条件の影響に関しては比較的多くの研究がある。1961 年に Flemings ら⁽³⁵⁾ は 2 次アーム

・スペーシングが鋳型のチル面からの距離に比例することを示した。1962年 Horwath と Mondolfo⁽³⁶⁾ は一方向凝固した Al-Cu 合金の 2 次アーム・スペーシングを測定し、2 次アーム・スペーシングを S (μ), 冷却速度を V ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) で表わすと、

$$S = 8.7 \exp(-0.25 \ln V - 3.2 M) \quad (2.10)$$

で示されることを報告している。ここで、 M は Cu 含有量 (モル分率) である。この結果は 2 次アーム・スペーシングが冷却速度の 4 乗根に反比例するという本実験結果と一致する。その後、Flemings ら^(34, 37, 38) は 4~5% Cu を含む Al-Cu 合金の 2 次アーム・スペーシングは凝固時間の関数となり、2 次アーム・スペーシングを d (μ), 凝固時間を θ (sec) で示すと、

$$d = 7.5 \theta^{0.39} \quad (2.11)$$

で表わされると述べている。また最近、Flemings⁽³⁰⁾ は Fe-26% Ni 合金の 2 次アーム・スペーシングが凝固範囲での平均冷却速度の $1/4$ 乗に反比例するという本実験結果を同じ関係を得ている。鈴木ら^(32, 39, 40) は炭素鋼、HK 合金、Cr-Mo 鋼の 2 次アーム・スペーシングが冷却速度の 0.36~0.39 乗に反比例することを示している。茨木ら^(33, 41) は 2.5~4.1% C を含む Fe-C 合金の 2 次アーム・スペーシングは冷却速度の 0.28 乗に反比例することを報告している。これらの結果から、2 次アーム・スペーシングは冷却速度の 0.25~0.40 乗に反比例するといえる。研究者により 2 次アーム・スペーシングに及ぼす冷却速度の影響が異なるのは、冷却速度のとり方が異なることも一因であろう。

2 次アーム・スペーシングに及ぼす溶質含有量の影響に関する研究は少なく、必ずしも一致した結果は得られていない。Flemings ら^(34, 37, 38) は 2 次アーム・スペーシングは凝固時間が一定であれば、合金の種類および溶質含有量によってあまり変化しないことを示している。鈴木ら^(39, 42) は冷却速度が一定の場合、Fe-C 合金の 2 次アーム・スペーシングが C 含有量 1.8% 以下の鋼の領域では C 含有量によって変化しないが、1.8% 以上では C 含有量の増加で減少することを示している。茨木ら^(33, 41) は鑄鉄領域での Fe-C 合金の 2 次アーム・スペーシングが C 含有量の増加で小さくなることを報告している。Horwath ら⁽³⁶⁾ は (2.10) 式で示したように、Al-Cu 合金の

2次アーム・スペーシングが溶質含有量を増加すると小さくなることを示した。彼らのデータから冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における2次アーム・スペーシングを溶質含有量に対してプロットすると、図2.14の▲印で示すようになる。また茨木と岡本⁽⁴³⁾の結果を●印で示す。低溶質含有量域での両者のプロットと本実験のプロットはよく一致している。これらの結果から、Al-Cuが約10%までは溶質含有量を増しても2次アーム・スペーシングはあまり小さくならないが、10%以上になると溶質含有量の増加で著しく小さくなることがわかる。このように2次アーム・スペーシングの溶質含有量依存性が変わるのは、溶質含有量を増すと2次アームの成長形態が板状から棒状に変わることによって、Cu含有量が低い領域では、アーム・スペーシングとして測定したのは実際は板状の2次アームから棒状に成長した3次アームの間隔であり、Cu含有量が高い領域では2次アームの間隔を測定していることによるのであろう。Al-Si合金およびAl-Ni合金での2次アーム・スペーシングと溶質含有量との関係は大きい負の勾配で示されることは、これらの合金系が小さい平衡分配係数をもち、2次アーム・スペーシングの測定を行なった溶質含有量ですでに完全な棒状の2次アームの成長形態を示すためであろう。

Kattamisら^(38, 44~47)はデンドライト状に凝固する合金を固液共存温度に恒温保持すると、デンドライト組織は“Ostwald ripening”によって粗大化することを報告しており、連続冷却による凝固中にもこのような粗大化が起こり、2次アーム・スペーシングは2次の枝が消失する速度によって決められ、したがって2次アーム・スペーシングは部分凝固時間(local solidification time)の関数で示されると述べている。そこで、本実験で測定された2次アーム・スペーシングを部分凝固時間に対して示すと図2.17のようになる。図からばらつきは大きいですが、2次アーム・スペーシングは溶質の種類と含有量に無関係に、部分凝固時間のみ依存し、 Z_2 は θ の約 $\frac{1}{3}$ 乗に比例するとみなされる。しかし、これらのプロットを溶質の種類と含有量によって個々の関係を求めると、点線で示したように明らかに溶質の種類と含有量の影響がみられる。各試料について関係を求めた場合には、 Z_2 はほぼ θ の $\frac{1}{4}$ 乗に比例し、また溶質含有量を増すにつれて減少するこ

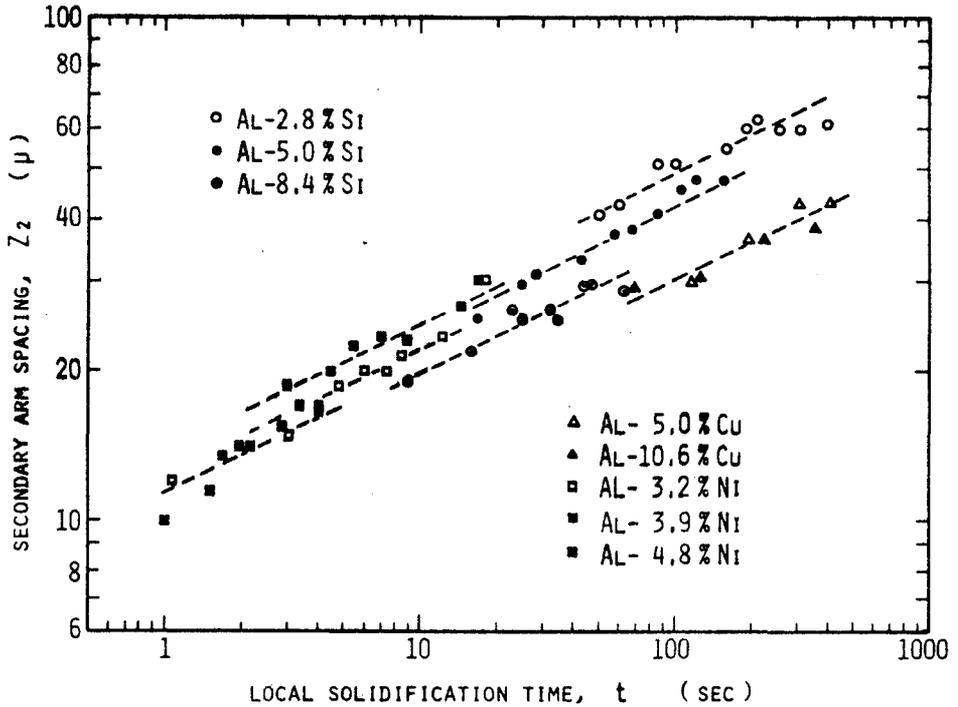


図 2.17 Al 2 元合金の 2 次アーム・スペーシングと
部分凝固時間との関係

とは 2 次アーム・スペーシングを部分凝固時間の関数として表示する場合も、溶質の種類と含有量の影響を無視できないことを示すものである。

V 結 言

Al 2 元合金を一方向凝固して、デンドライトの形態、デンドライトの 1 次および 2 次アーム・スペーシングに及ぼす凝固条件、溶質の種類ならびに含有量の影響を調べて、次の結果を得た。

(1) デンドライトの成長の仕方は Kattamis と Flemings によって示されてきたのと大差なく、デンドライト 1 次アームから凝固方向に平行な {100} 面上への成長は、溶質含有量の増加につれて板状から棒状へと形態を変える。

(2) デンドライトの 1 次アーム・スペーシング Z_1 を決定する因子を解析

した結果、 Z_1 は次式で表わされる。

$$Z_1 = 2 \varepsilon \sqrt{-m(1-k)DC_0} / \sqrt{V}$$

ここで ε : 1 より小さい定数

m : 液相線の勾配

k : 平衡分配係数

D : 融液中での溶質の拡散係数

C_0 : 溶質含有量

V : 固液共存域での冷却速度

この解析結果は Z_1 が V の平方根に反比例し、低溶質含有量では C_0 の平方根に比例し、そして溶質として $-m(1-k)$ が大きいほど Z_1 が大きくなるという実験結果とよく一致する。

(3) デンドライトの 2 次アーム・スペーシング Z_2 は V の $1/4$ 乗に反比例し、溶質含有量が増すと小さくなる傾向がある。また、溶質として平衡分配係数が小さいほど Z_2 は小さい。

2.2 節 Cu 基 2 元合金のデンドライト組織

I 緒 言

本節では Cu-Sn と Cu-Zn 2 元合金のデンドライト組織を調べて、Al 基合金において明らかにされた関係が Cu 基合金にも適用できるかどうかを検討した。供試合金系として Cu-Sn 系および Cu-Zn 系 2 元合金を用いたのは、両合金系が工業的に広く用いられていること、および平衡分配係数が表 2.3 に示すように、1 より小さくしかもその値が両合金系でかなり異なることによる。供試合金系の平衡状態図を図 2.1 8 に示す⁽²⁴⁾。

II 実験方法

99.9% 純度の Cu, Sn および Zn を用いて、7 ~ 23 wt % Sn あるいは 8 ~ 35 wt % Zn を含有する Cu-Sn, Cu-Zn 2 元合金を溶製し、1.8 cm 径 × 10 cm 高さの鋳塊を作った。一方向凝固の方法およびアーム・スペーシングの測定方法は 2.1 節の実験方法と同様である。組織観察は高溶質含有量の Cu-Sn 合金に対しては、硝酸 300 cc + メチルアルコール 700 cc 混合液で電解腐食し、低溶質含有量の Cu-Sn 合金および Cu-Zn 合金に対しては、10% 塩化銅アンモニウム + アンモニア水で化学腐食して行なった。

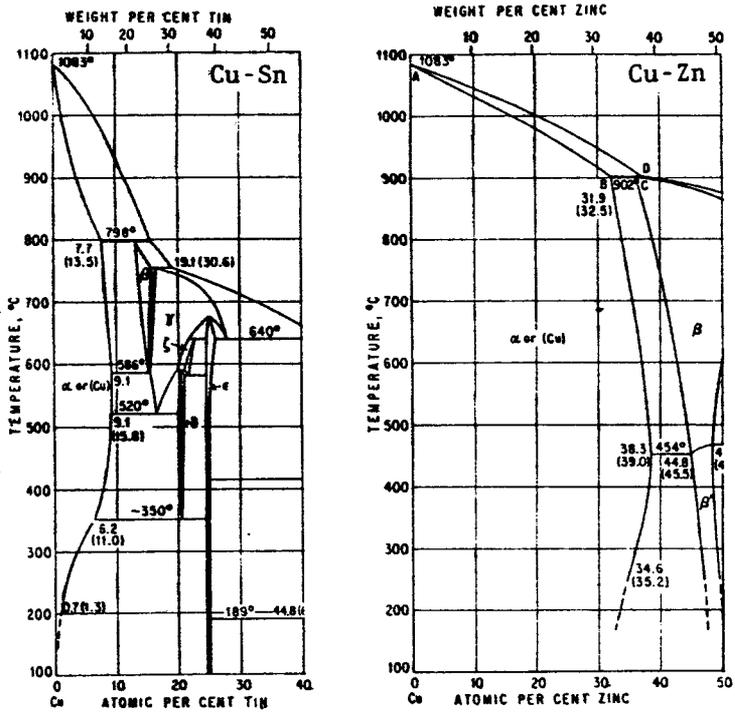


図 2.18 Cu-Sn および Cu-Zn 合金の平衡状態図

表 2.3 Cu-Sn および Cu-Zn 2元合金の液相線の
 勾配 m , 平衡分配係数 k および $\sqrt{-m(1-k)}$ の
 値

solute	$-m$	k	$\sqrt{-m(1-k)}$
Sn at 10 wt%	9.0	0.17	2.73
20	15.2	0.37	3.09
Zn at 10	4.0	0.74	1.02
20	4.7	0.79	0.99

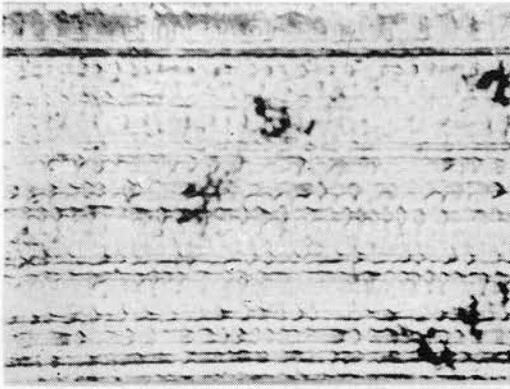
Ⅲ 実験結果

(1) Cu合金のデンドライト組織

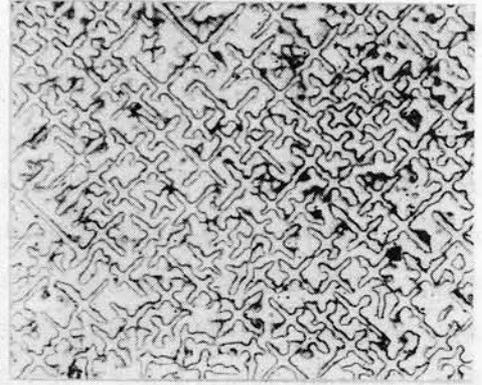
写真2.10はCu-8.0% Sn合金、写真2.11はCu-33.5% Zn合金を一方方向凝固したデンドライト組織で、セルラーデンドライトの組織を示す。それぞれの写真の(a)は縦断面の組織、(b)は横断面の組織である。Cu-Zn合金では、横断面で観察される1次アームの大きさは同一横断面上ではほぼ等しく均一であるが、Cu-Sn合金においては写真2.12に示すように、同じ結晶粒内に数十個の細かい1次アームを含む領域と粗い1次アームを含む領域が混在しているのが観察される。写真2.12に見られる結晶粒界は個々の結晶粒を識別できるように、写真上に描かれたもので腐食によって顕出されたものではない。粗い領域での1次アーム・スペーシングは細かい領域でのその1.5~2倍である。この合金の組織が成長にともなってどのように変化するかを調べるために、成長方向に沿って連続的に横断面の組織を観察した。この結果の一部を写真2.13に示す。これは同一結晶粒を中心に、チル面から9、13、17および20mmの位置における横断面の組織を示したもので、この写真における結晶粒界は写真2.12と同様に描いたものである。また、矢印は同一結晶粒の同じデンドライト1次アームの位置を示す。この一連の組織観察から、1次アームの細かい領域は鑄塊下端のチル晶近傍の柱状晶中に現われ、凝固の進行にともなってそれを含まない結晶粒が消滅しないかぎり、粒内で消滅したりまた新しく現われたりしないことが知られる。同一結晶粒内に1次アームの粗い領域と細かい領域が混在することから、これらの領域の形成は結晶方位の差によるものではなく、また必ずしも結晶粒界とは関連しないようである。

(2) 1次アーム・スペーシング

上述のように、同一横断面上における1次アーム・スペーシングはCu-Zn合金ではほぼ均一であるが、Cu-Sn合金では不均一で、場所によって著しい差がある。それで、Cu-Zn合金では、同一横断面の数個所で、隣接する10個以上の1次アームの間隔を測定してそれらの平均値を求め、1次アーム・スペーシング Z_1 とした。一方、Cu-Sn合金では、1次アームの粗い領域と細かい領域でそれぞれ平均の1次アーム・スペーシング Z_1 を求

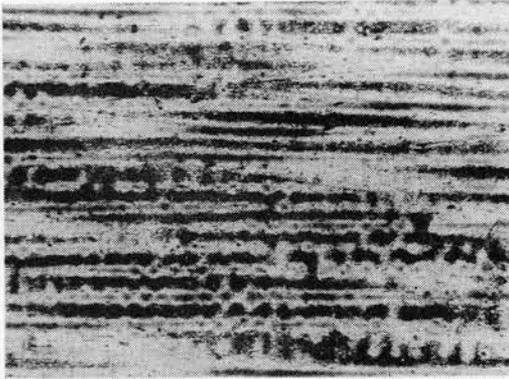


(a)

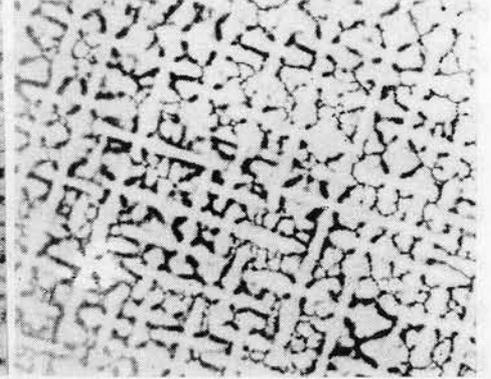


(b)

写真 2.10 Cu-9.6% Sn 合金のセルラーデンドライト組織
(a) 縦断面, (b) 横断面 (×50)



(a)



(b)

写真 2.11 Cu-33.5% Zn 合金のセルラーデンドライト組織
(a) 縦断面, (b) 横断面 (×50)

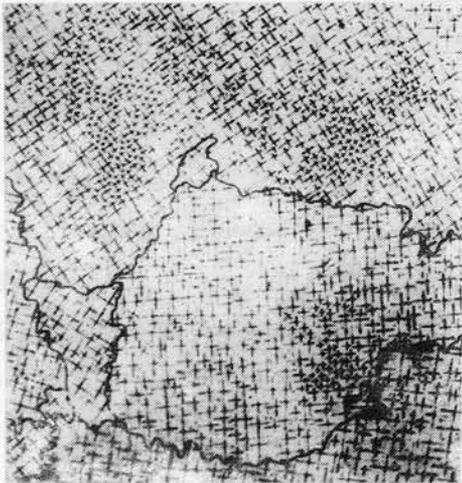


写真 2.12

Cu-9.6% Sn 合金の横断面の
組織結晶粒界は写真上に描いた
ものである。 (×20)

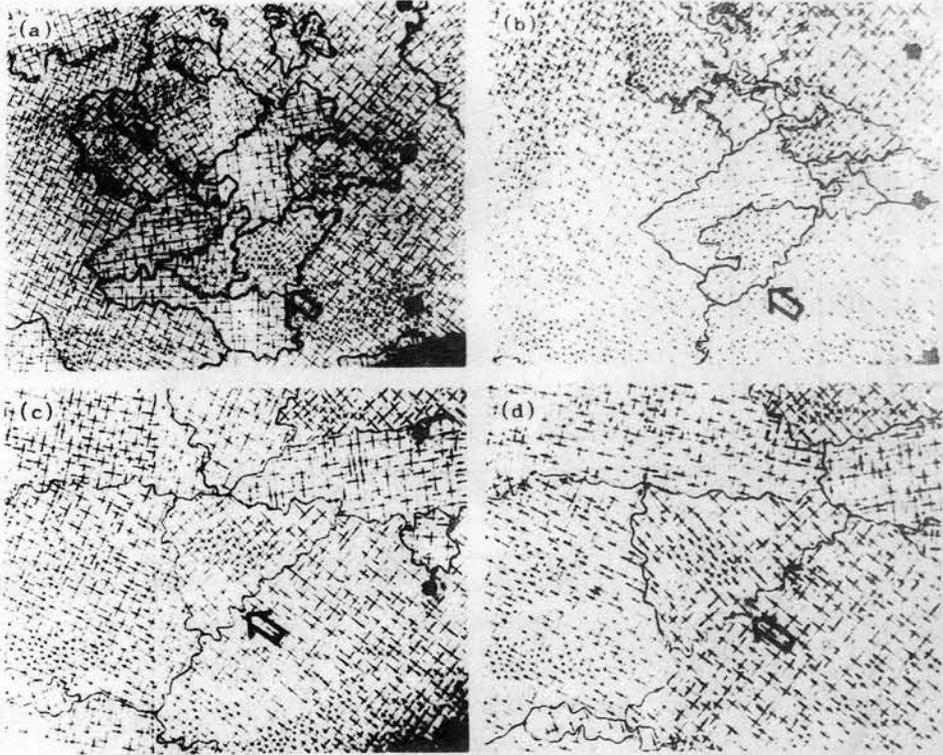


写真 2.13 Cu-9.6% Sn 合金のセルラーデンドライトの横断面の組織。鑄塊の底面からの距離、(a) 9 mm, (b) 13 mm, (c) 17 mm, (d) 20 mm。矢印は同じ結晶粒を示す。結晶粒界は写真上に描いたものである。
(×20)

めた。このようにして求めた Z_1 と固液共存域での冷却速度 V との関係を示すと、図 2.18 と 2.19 のようになる。Cu-Sn 合金に対する図 2.18 での Z_1 の測定値の上端と下端の値は 1 次アームの粗い領域と細かい領域でのそれぞれの 1 次アーム・スペーシングの平均値である。Cu-Zn 合金の場合、最大値と最小値の差でもって示された Z_1 の測定値のばらつきは、例えば Cu-8.6% Zn で図 2.19 に示すようになる。Cu-Sn 合金も含めて、このような測定値のばらつきを考えると、Al 基合金の場合と同様、 Z_1 の対数と V の対数はほぼ直線関係にあるといえる。これらのプロットの勾配の測定から、 Z_1 は V の 0.4 ~ 0.5 乗に反比例する。両合金系とも溶質含有量が増

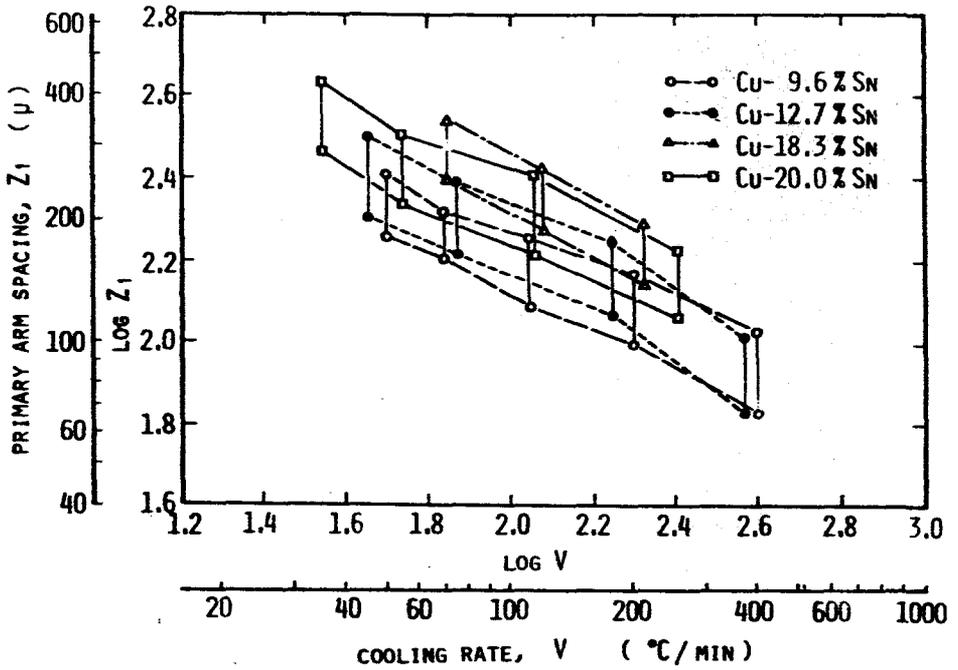


図 2.18 Cu-Sn 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

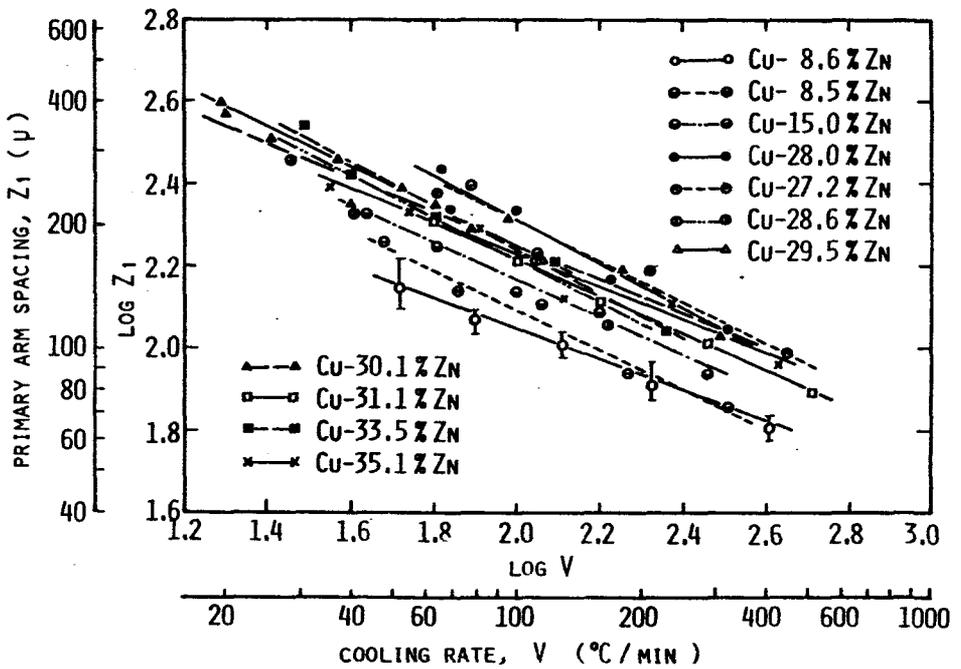


図 2.19 Cu-Zn 合金の 1 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

すにつれて、1次アーム・スペーシングは大きくなる傾向がある。図2.18と2.19の結果から求められた冷却速度が $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における1次アーム・スペーシングの値と溶質含有量の関係は図2.20のようになり、Al基2元合金の場合と同様、1次アーム・スペーシングは溶質含有量の平方根にほぼ比例するといえる。

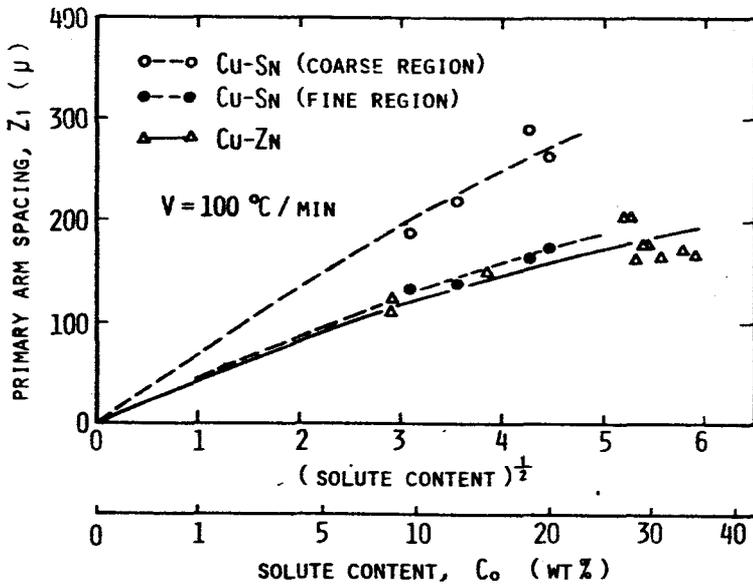


図 2.20 $V = 100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における1次アーム・スペーシングと溶質含有量との関係

(3) 2次アーム・スペーシング

鋳塊の各位置におけるデンドライトの2次アーム・スペーシング Z_2 とその位置における固液共存域での冷却速度 V の関係は図2.21と2.22のようになる。 Z_2 を鋳塊の底面からほぼ等距離の数個所で求め、その最大値と最小値の差で測定値のばらつきを示すと、例えばCu-9.6% Sn合金の場合図2.21のようになる。このような測定値のばらつきを考えると、図2.21と図2.22に示されたプロットは直線関係にあり、 Z_2 は V の0.2~0.3乗に反比例するとみなされる。

Z_2 に及ぼす溶質含有量の影響を明らかにするために、 V が $100^\circ\text{C}/\text{min}$ のときの Z_2 の値を図2.21と2.22から求め、これを溶質含有量に対して図示すると図2.23のようになる。Cu-Zn合金では2次アームが観察される溶質量の範囲が狭くて、溶質含有量の影響を明らかにすることができないが、Cu-Sn合金では、 Z_2 は溶質含有量の平方根と直線関係にあり、溶質含有量の増加につれて小さくなることわかる。

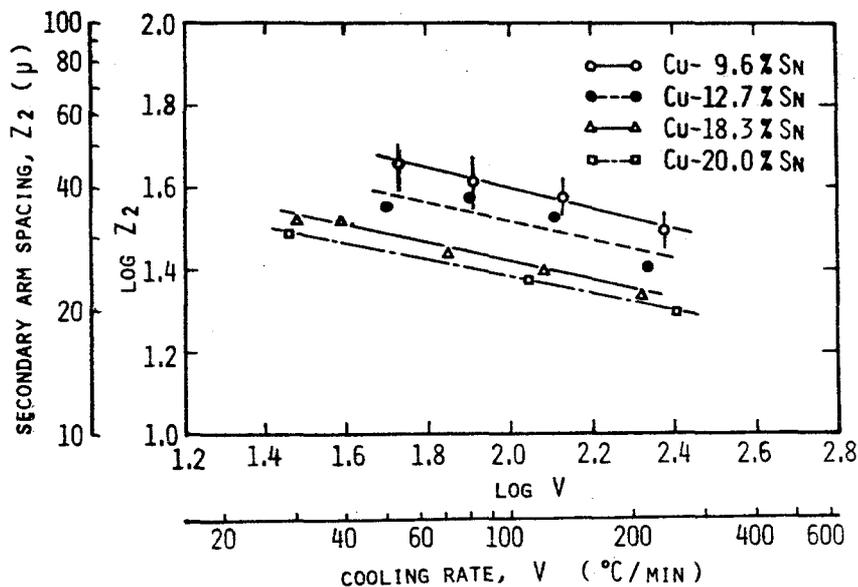


図 2.2 1 Cu-Sn合金の2次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

IV 考 察

Cu-Sn合金では、写真2.12に示したように1次アームの細かい領域と粗い領域が共存して現われる。この原因を両領域で冷却速度に差があることによるとすると、同一横断面上で場所によって冷却速度が異ならねばならない。そのためには凝固界面にゆらぎが生じ、成長速度が周期的に変動する必要がある。しかし、写真2.13から明らかなように、1次アームの細かい集団は柱状晶の縦方向に連なっており、成長速度の周期的な変動は起こって

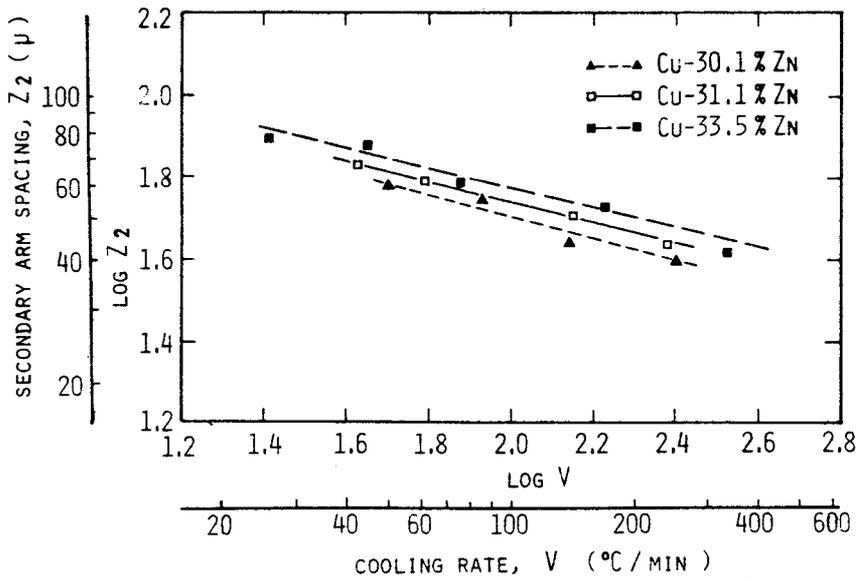


図 2.22 Cu-Zn 合金の 2 次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

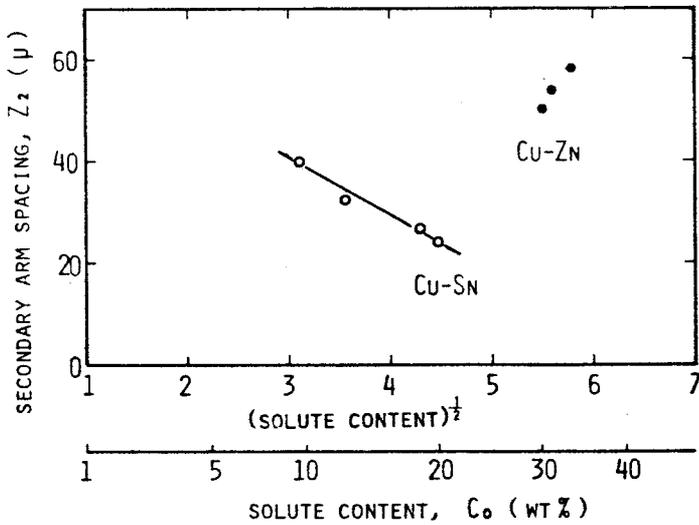


図 2.23 $V = 100 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min}$ における 2 次アーム・スペーシングと冷却速度との関係

ないと考えられる。したがって、この現象は冷却速度の局所的な差異では説明できない。1次アーム・スペーシングを支配するもう一つの因子は溶質含有量であり、溶質含有量を増すと、1次アーム・スペーシングは大きくなる。Biloni と Bolling⁽⁴⁸⁾ は Sn-0.2 wt% Pb 合金で、セル境界より強い偏析を有するマクロモザイク組織が存在することを観察している。セルラードライイト組織でも同様に、数十個の1次アームを含むセルが生じ、溶質濃度が場所によって異なることも考えられる。そこで、Cu-9.6% Sn 合金を石英管内に真空封入し、600°Cで100hr均質化焼鈍してデンドライト偏析を除去したのち、1次アームの粗い領域と細かい領域のSn濃度をX線マイクロアナライザーで分析した。600°C×100hrの焼鈍は、デンドライト状のマイクロ偏析を消去するが、1次アームの粗い領域と細かい領域との濃度差、すなわちマクロ偏析がある場合、このマクロ偏析を均一化するには不十分である。写真2.14に均質化焼鈍する前の組織と、a-d線上での均質化焼鈍前と後の分析結果を示す。ここで、Sn濃度はSn L_α線の相対強度で示す。b-cの範囲は1次アームが細かい領域で、a-bおよびc-dの範囲は粗い領域である。この結果から明らかのように、両領域においてSn濃度はほとんど差がないことがわかる。したがって、場所による1次アーム・スペーシングの差は溶質濃度の局所的な差異によるものでもないと考えられる。この現象はCu-Sn合金の凝固温度範囲がAl基合金も含む他の供試合金にくらべ相当広いことに関連しているのではないかと考えられるが、いまのところその成因は不明である。

Cu合金の Z_1 は V の0.4~0.5乗に反比例し、 Z_2 は0.2~0.3乗に反比例することから、Cu基2元合金でのデンドライトアーム・スペーシングと冷却速度との関係はAl基2元合金での場合と同じであるとみなされる。したがって、 Z_1 に及ぼす溶質の作用は $\sqrt{-m(1-k)D}$ で与えられるはずである。状態図から求められた $\sqrt{-m(1-k)}$ の値は表2.3のようになる。表2.3から、Cu融液中でのSnとZnの拡散係数に差がないと仮定すると、Cu-Sn合金の Z_1 はCu-Zn合金の Z_1 より約3倍大きくなるはずである。ところが図2.20によると、Cu-Sn合金の Z_1 は粗い領域でCu-Zn合金の Z_1 の約2倍、細かい領域ではほぼ等しい。これはCu融液中でのSnと

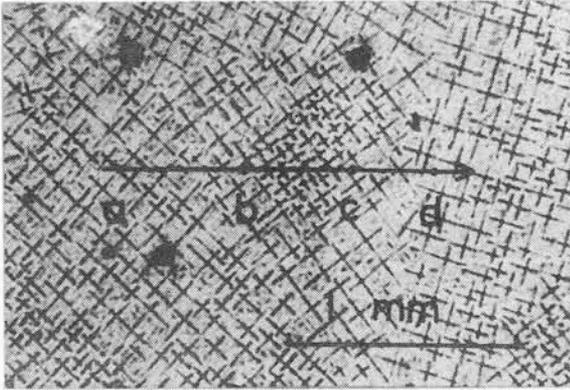
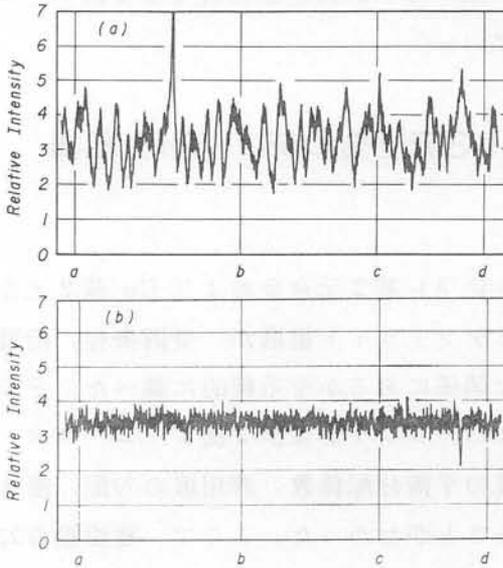


写真 2.14

Cu-9.6% Sn 合金の均質化焼鈍前の組織（上）と写真上に示した矢印に沿って（a）均質化焼鈍前と（b）均質化焼鈍後の X線マイクロアナライザーによる Sn の分析結果。



Zn の拡散係数の差によるか、あるいは Al 基 2 元合金も含めて他の供試合金に比べて、Cu-Zn 合金の平衡分配係数がかなり大きいため、2 次アームが厚化する時の固液界面が平滑面に近く、(2.9) 式の ε の値が 1 に近いことによるのであろう。

Cu-Sn 合金の 2 次アーム・スペーシング Z_2 は溶質含有量 C_0 の増加につれて、 $C_0^{\frac{1}{2}}$ と直線的に減少する。また平衡分配係数の小さい Cu-Sn 合金の Z_2 が Cu-Zn 合金の Z_2 より著しく小さいことから、Cu 合金の 2 次アーム・スペーシングに及ぼす溶質およびその含有量の影響は Al 基 2 元合金

の場合と同様である。

V 結 言

Cu-Sn と Cu-Zn 2 元合金のデンドライト組織を調べて、Al 基 2 元合金で明らかにされた関係が Cu 基合金にも適用できることが明らかになった。ただ Cu-Sn 合金では、同一横断面で観察される 1 次アームの大きさは均一ではなく、同一結晶粒内に粗いものと細かいものがグループをなして混在している。この 1 次アームの粗い領域と細かい領域は成長方向に連続しており、また両領域での溶質濃度にはほとんど差がない。大きさの異なる 1 次アームの混在が何に起因するのか明らかでない。

2.3 節 Al-Cu-Si 3 元合金のデンドライト組織

I 緒 言

前節で平衡分配係数が 1 よりも小さい Al 基 2 元合金および Cu 基 2 元合金を一方向凝固したときに形成されるデンドライト組織が、凝固条件、溶質の種類およびその含有量とどのような関係にあるかを系統的に調べた。その結果、デンドライトの 1 次アーム・スペーシングおよび 2 次アーム・スペーシングは凝固条件、溶質含有量、溶質の平衡分配係数、液相線の勾配、液体内での溶質の拡散係数などに関係することがわかった。ここで、液相線の勾配および平衡分配係数は、2 元合金の場合には平衡状態図から容易に求められるが、3 元系以上の多元系合金となると、凝固中の固液界面で接触している液相と固相の溶質濃度を知る必要があって、個々の溶質の 2 元合金から算出することができない。それゆえ、多元系合金のなかでも最も単純な 3 元合金でさえも、成長している結晶の固液界面での個々の溶質の挙動を 2 元合金でのそれから推論できない。

本節では、多元系合金のデンドライト組織、おもに 1 次および 2 次アーム・スペーシングへの影響因子を明確にする目的で、多元系のなかで最も単純な 3 元合金の一つである Al-Cu-Si 合金を供試合金として、その初晶 Al 固溶体のデンドライト組織が、凝固条件ならびに共存する溶質の量によって

どのように変化するかを調べた。Al-Cu-Si 3元合金の状態図⁽⁴⁹⁾は図2.24に示すようなものであり、Al-CuおよびAl-Si 2元合金融液中でのCu⁽²⁸⁾およびSi⁽⁵⁰⁾の拡散係数はほぼ同じ値である。

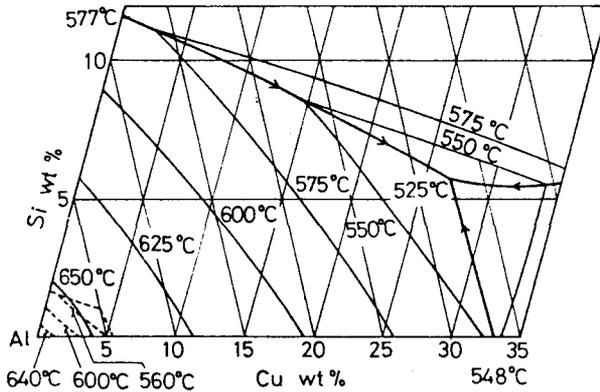


図 2.24 Al-Cu-Si 3元合金平衡状態図の液相面と固相面

II 実験方法

99.9% Al, 98.0% Si, 99.9% Cuを用いて、AlにCuが3~15%、Siが1~6%含まれた1.8 cm径×10 cm高さのAl基3元合金鋳塊を作った。一方向凝固の方法およびデンドライトのアーム・スペーシングの測定方法は前節と同じである。

III 実験結果

(1) 1次アーム・スペーシング

2元合金では、1次アーム・スペーシング Z_1 は固液共存域の冷却速度 V の平方根に反比例する。それで、3元合金となってもこの関係が適合するかどうかを知るために、各試料の Z_1 を $V^{-\frac{1}{2}}$ に対してプロットすると、図2.25のようになる。

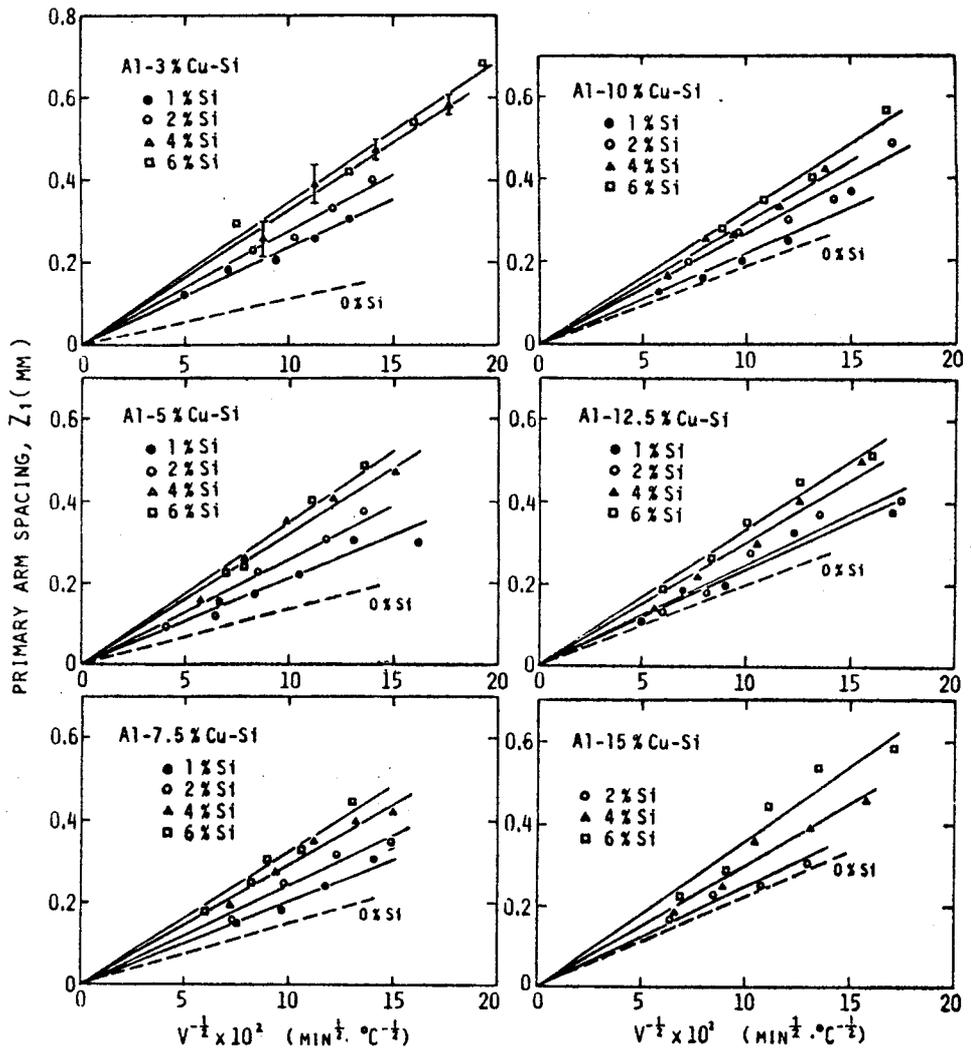


図 2.25 Al-Cu-Si 3元合金の1次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

隣接する1次アームの10個以上の平均値を同一垂直断面の数個所で求めて、その最大値と最小値とで測定値のばらつきを示すと、その一例は図2.25のAl-3%Cu-4%Si合金に対して図示したようなものとなる。このような測定値のばらつきを考えると、図2.25に示されたプロットは Z_1 が $V^{-\frac{1}{2}}$ にはほぼ比例するという関係を満足しているとみなされる。したがって、3元合金においても2元合金におけると同様に、 $Z_1 = A/V^{\frac{1}{2}}$ の関係が成立するといえる。ここで、Aは図2.25の直線の勾配に相当するものであって、溶質含有量によって変わる定数である。Aの値を実験の結果から算出して、CuおよびSi含有量に対して図示すると図2.26のようになる。図から明らかのように、Al-Cu-Si合金のAの値はSi量がふえると大きくなる。一方、Cuの作用はSiが共存すると複雑で、Aの値はCu量の増加で大きくなるとは限らない。Siが共存しない場合には、CuはSiにくらべてその影響力が小さいとはいえ、Aの値を大きくする作用をもっているが、Siが共存すると、Cuのこの作用は弱められることがわかる。2元合金では、溶質含有量が増すと、Aの値は大きくなる。しかし、3元合金では溶質含有量を増したからといって、Aの値が大きくなるとは限らない。

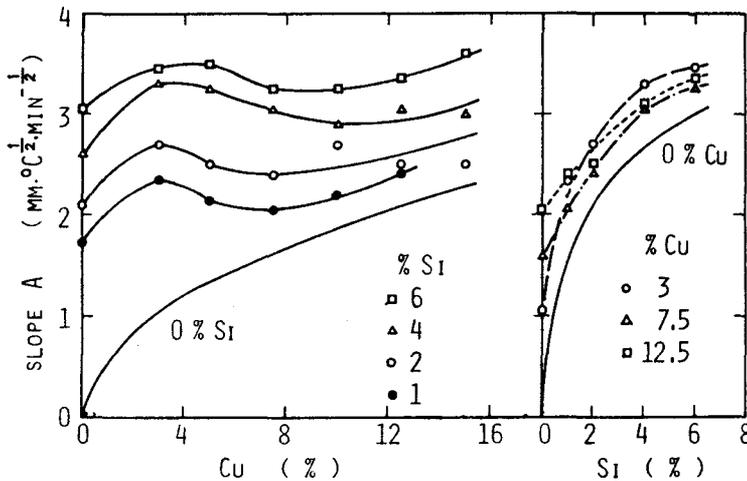


図 2.26 図 2.25 の直線の勾配 A と溶質含有量の関係

(2) 2次アーム・スペーシング

2元合金では、2次アーム・スペーシング Z_2 は固液共存域の冷却速度 V の4乗根に反比例する。3元合金の場合の Z_2 と V との関係を示すために、両者の対数を取りプロットすると図 2.27 のようになる。0.5 mm の距離内に存在する2次アームの数の測定によって求められた2次アーム・スペーシングを、鋳塊の底からはほぼ等距離の数個所で求め、その最大値と最小値で測定値のばらつきを示すと、たとえば Al-7.5% Cu-1% Si 合金の場合、図 2.27 (c) に示されたようになって、かなり大きいことがわかる。このような測定値のばらつきを考えると、図 2.27 に示されたプロットは勾配が $-\frac{1}{4}$ の直線上にのるとみなしてよいだろう。したがって、 Z_2 は V の4乗根に反比例するという関係が3元合金でも成立するといえる。すなわち、 $Z_2 = BV^{-\frac{1}{4}}$ で示すことができる。ここで B は溶質含有量に依存する定数である。

2次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の影響を明らかにするために、 V が $100^\circ\text{C}/\text{min}$ のときの Z_2 をとって、これと溶質含有量との関係を図示すると図 2.28 のようになる。デンドライトの枝の形態が乱れてくる多量の Cu および Si を含む試料、Al-15% Cu-6% Si 合金に対する結果を除くと、Cu および Si 量が増すと、2次アーム・スペーシングが小さくなる。3元合金となって Si が共存しても、Cu 量と2次アーム・スペーシングとの関係を示す線の勾配は Al-Cu 2元合金のそれとほぼ似ていて、2次アーム・スペーシングに及ぼす Cu の作用は Si の共存によって大きな変化をうけないようである。一方、2次アーム・スペーシングと Si 量との関係を示す線の勾配は 10% 以下の Cu が共存すると小さくなり、2次アーム・スペーシングに及ぼす Si の作用は弱められるようである。

IV 考 察

3元合金となると、デンドライト組織におよぼす個々の溶質の作用は2元合金でのそれとかなり異なる。この相違の理由は、凝固のさい溶質の挙動が3元系と2元系とで変化することによるのであろう。Tiller⁽⁵¹⁾ は、多元系合金での凝固のさいの溶質の挙動を明らかにするには、固相と液相への元素の分配を示す系全体としての溶質の分配係数 (gross distribution

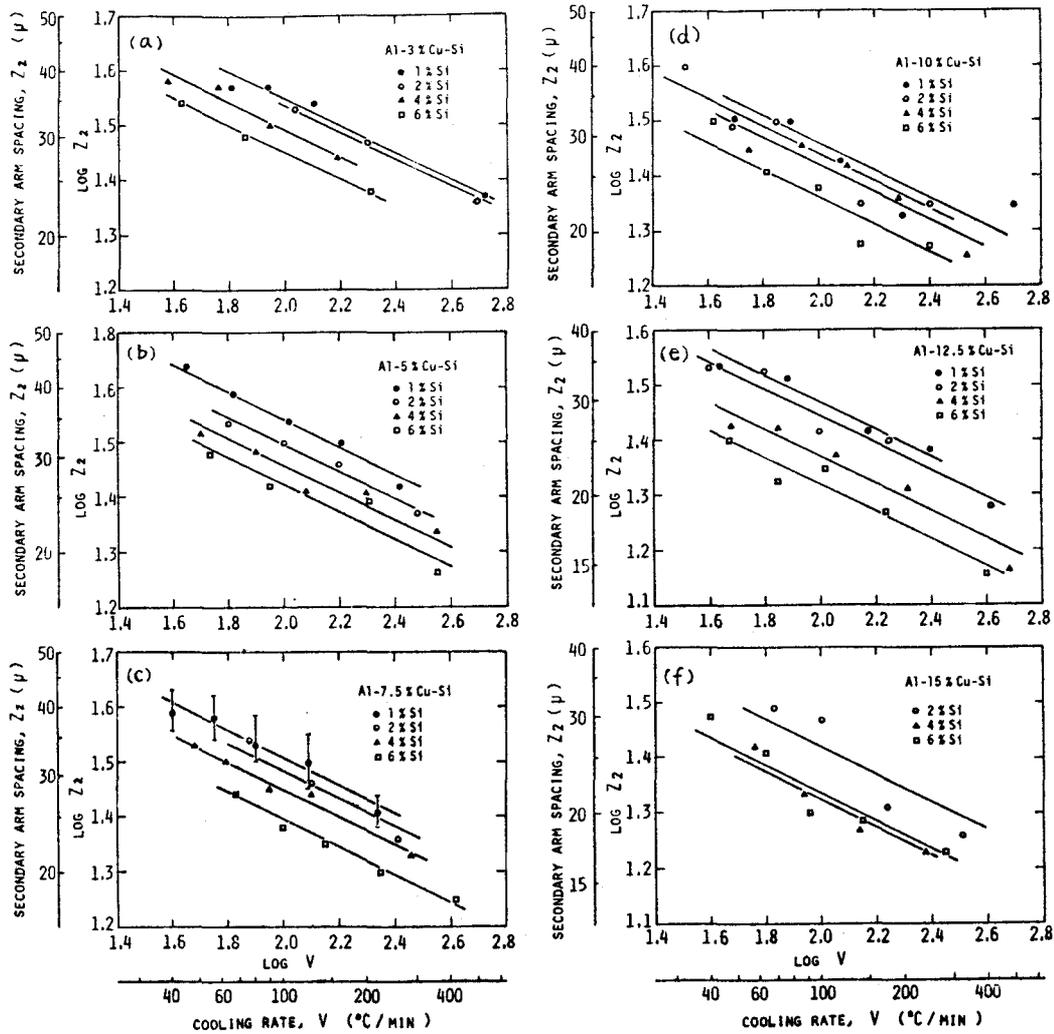


図 2.27 2次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

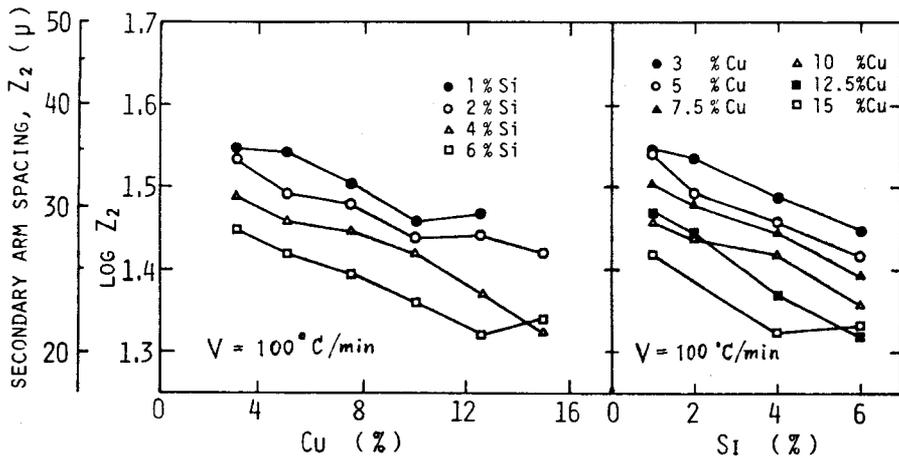


図 2.28 $V = 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における 2 次アーム・
 スペーシングと溶質含有量の関係

coefficient) K をとらねばならないことを指摘している。ここで問題となるのは、3 元合金では組成によって拡散路 (diffusion path) が異なり、3 元合金での K および液相面の勾配 M が組成によって変化することである。そして組成と K および M との関係が知られないと、3 元合金における 1 次アーム・スペーシングと組成との関係を 2 元合金の場合のように解析的に求めることができない。

そこで、デンドライトの 1 次アーム・スペーシングおよび 2 次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の作用をより明らかにするために、溶質含有量として Cu 量と Si 量との和をとって横軸とし、縦軸に 1 次アーム・スペーシングを示す A の値をとると図 2.29 が得られ、また固液共存域の冷却速度が $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のときの 2 次アーム・スペーシングをとると図 2.30 が得られる。図 2.29 と 2.30 で、実線は Cu および Si が単独の場合の結果であって、点線は Si 量が一定のとき、破線は Cu 量が一定のときの結果である。図 2.29 から、 $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Si}$ 合金中の溶質含有量の総和が一定である場合には、1 次アーム・スペーシングは溶質が Si 単独のときに最大となり、 Cu

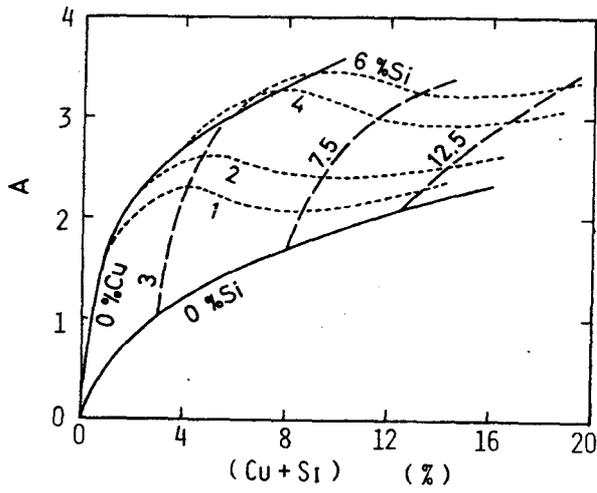


図 2.29 勾配 A で表わされる 1 次アーム・スペーシングと溶質含有量 (Cu+Si) の関係

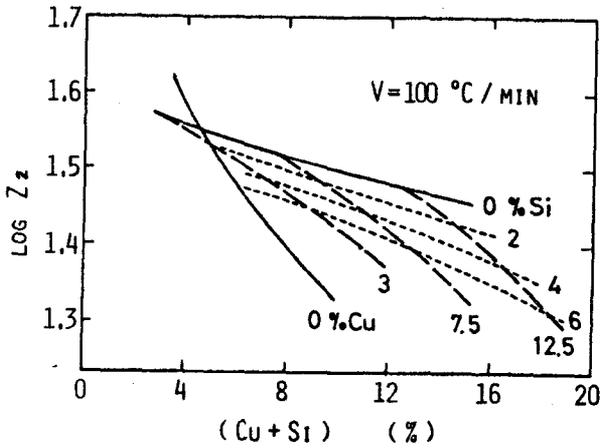


図 2.30 $V = 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ における 2 次アーム・スペーシングと溶質含有量 (Cu+Si) の関係

単独のときに最小になることがわかる。さらに溶質含有量の総和が一定のとき、含まれている Si 量と Cu 量との比を大きくすると、1 次アーム・スペーシングが大きくなることがわかる。図 2.30 をみると、溶質含有量の総和が一定のときには含まれている Si 量と Cu 量との比が大きくなると、1 次アーム・スペーシングとは逆に、2 次アーム・スペーシングは次第に小さくなることがわかる。そして、Si 単独のときに最小となり、Cu 単独のときに最大となる結果を示している。

V 結 言

多元系合金のデンドライト組織，とくにデンドライトの 1 次アームおよび 2 次アーム・スペーシングへの影響因子を明らかにするために，Al-Cu-Si 3 元合金を一方向凝固して，デンドライト組織と凝固条件および溶質含有量との関係を調べて，次の結果を得た。

(1) 3 元合金となっても，2 元合金と同様，1 次アーム・スペーシングは固液共存域の冷却速度の平方根に反比例し，2 次アーム・スペーシングは固液共存域の冷却速度の 4 乗根に反比例する。

(2) 3 元合金の溶質含有量の総和が一定のときは，1 次アーム・スペーシングは含まれている Si 量と Cu 量との比を大きくすると大きくなり，溶質が Si 単独のとき最大となり，Cu 単独のとき最小となる。2 次アーム・スペーシングは逆に Si 量と Cu 量との比を大きくすると小さくなり，そして Si 単独のとき最小で，Cu 単独のとき最大となる。

2.4 節 デンドライト組織に及ぼす液体流動の影響

I 緒 言

一般に鋳物および鋳塊の凝固時には、鋳込みによる溶湯の攪乱，対流および気泡の浮上などにより液体はたえず流動している。この流動は凝固組織の形成に重要な役割を演ずることが知られている。しかし、デンドライト組織に及ぼす液体流動の影響を定量的に調べた研究は数少ない。そこで、本節では液体の流動がデンドライト組織とその粗さにどのように影響するかを明らかにすることを目的とした。供試材として、凝固時のデンドライトの挙動を直接観察するために、透明で、融点が低くて取扱いが容易であり、しかも熔融エントロピーが小さくて、凝固の特性が立方晶金属に類似しているシクロヘキサノール ($C_6H_{11}OH$) を使用した。⁽⁵²⁾

II 実験方法

純粋のシクロヘキサノールの融点は $24^{\circ}C$ である。本実験で使用したシクロヘキサノールの凝固開始温度は $17\sim 19^{\circ}C$ であった。シクロヘキサノールは吸湿性があり、不純物は主に水と考えられるので、図 2.31 に示した水-シクロヘキサノールの状態図⁽⁵³⁾ からわかるように、供試のシクロヘキサノールの純度は $99.6\sim 99.8\%$ に相当する。

一方向凝固装置の概略図を図 2.32 に示す。2枚のスライドガラスで 200μ 厚さの隙間をもったセルを作り、シクロヘキサノールを注入したのち注入口をガラスとエポキシ樹脂で封じて、シクロヘキサノールが水分を吸収するのを防いだ。セルの大きさは $15\times 60\text{mm}$ である。凝固時の凝固条件を測定するため、ガラスセルの中心部に 100μ 径のアルメル・クロメル熱電対を挿入した。このガラスセルの一端を一定温度に保持した銅製ジャケット上へのせ、他端は恒温保持した大気中の銅板上へのせた。銅製ジャケットは恒温槽から水を循環させて一定温度に保持し、この恒温槽の温度を変えることによって、セル内に種々の温度勾配がえられた。つづいてガラスセルを一定速度 ($0.6\sim 4.6\text{ cm/hr}$) で引張り、シクロヘキサノールをデンドライト状

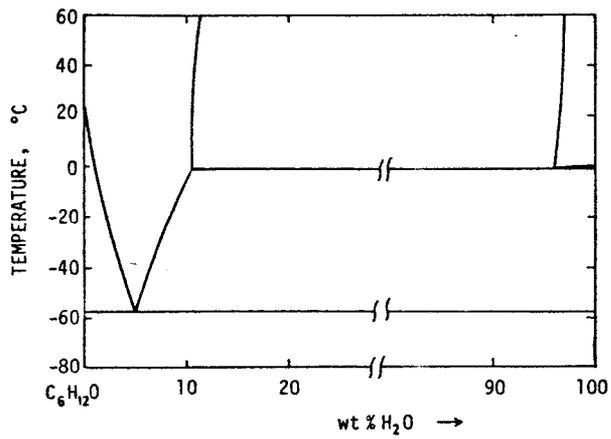


図 2.3 1 $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ の平衡状態図⁽⁵³⁾

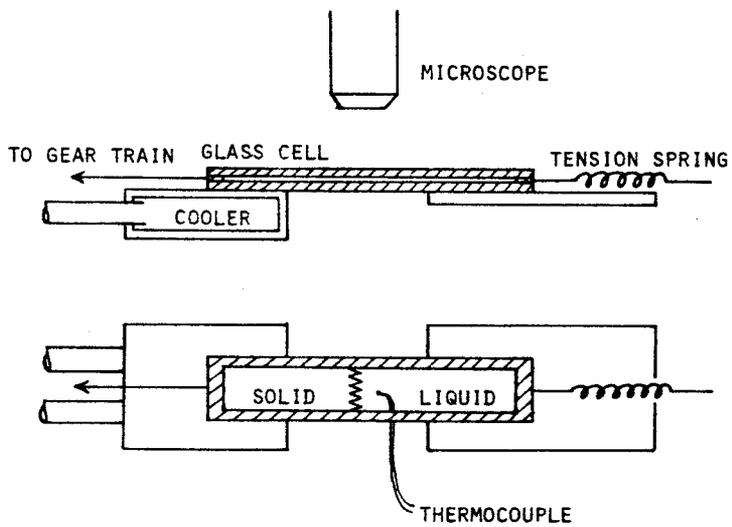


図 2.3 2 シクロヘキサノールの一方向凝固装置

で一方向に成長させ、デンドライト先端がガラスセルの中央をすぎた所で16mmシネカメラで撮影してデンドライト組織を調べた。一方向凝固中、デンドライトの先端は顕微鏡視野内ではほぼ静止していたので、デンドライトの成長速度はガラスセルの移動速度に等しいとみなしうる。

流動液体中で成長するデンドライトを調べるために、ガラスセルのほぼ中央の両側に、シクロヘキサノールを流入させるための入口と流出させるための出口をつけたガラスセルを使用した。流入するシクロヘキサノールは大気中の水分を吸収しないように大気と遮断し、また流入管の一部を恒温槽に浸漬して約18°Cの一定温度に保持した。流入する液体はおよそ2 cm/minの速さでデンドライトの成長方向に垂直に流し、静止液体中での実験と同様にデンドライト組織を調べた。

凝固中、セル内に設置した熱電対で冷却曲線を記録し、この冷却曲線からデンドライト先端が熱電対の位置を通過した直後の冷却速度を求めた。この冷却速度を成長速度で割って、デンドライト先端から固体中への温度勾配を求めた。

III 実験結果

1) 静止液体中での成長

静止液体中で成長するシクロヘキサノールのデンドライト組織を写真2.15に示す。

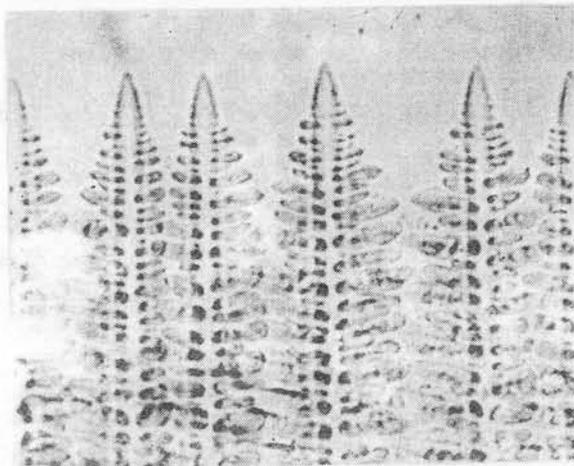


写真 2.15 静止液体中で成長するシクロヘキサノールのデンドライト組織

デンドライトの1次アーム・スペーシング Z_1 (μm) と冷却速度 V ($^{\circ}\text{C}/\text{hr}$) 関係を図 2.33 に示す。図から Z_1 の対数と V の対数をとると、両者には直線関係があることがわかる。最小 2 乗法を使ってこの関係を表示すると、

$$Z_1 = 480 V^{-0.45} \quad (2.12)$$

で表わすことができ、既述の金属に対する結果と同様に、1次アーム・スペーシングは冷却速度の平方根にほぼ反比例すると結論できる。また重回帰法を使って Z_1 を成長速度 R (cm/hr) と温度勾配 G ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) との関数として表示すると、

$$Z_1 = 440 R^{-0.50} G^{-0.38} \quad (2.13)$$

で表わすことができる。これから R は G よりも1次アーム・スペーシングにわずかに強い影響力をもつといえる。

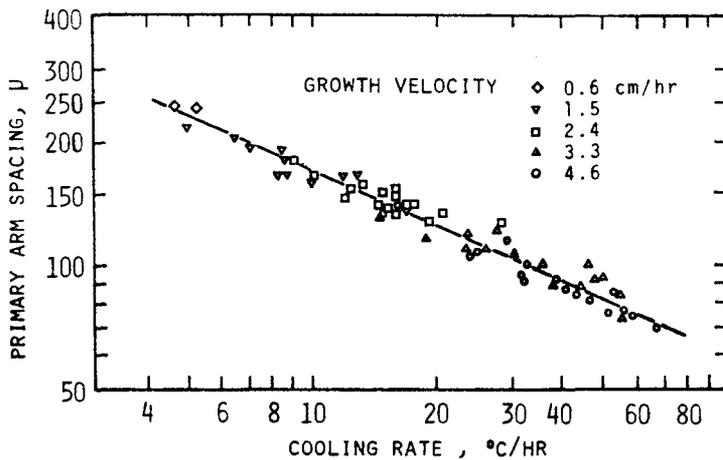


図 2.33 1次アーム・スペーシングと冷却速度の関係

図 2.34 に示すように、1次アームの先端部において、2次アームが出始めるときの2次アーム・スペーシング Z_2' (μm) と冷却速度との関係を図 2.35 に白マークで示す。 Z_2' と冷却速度、成長速度、温度勾配などの凝固変数との関係は

$$Z_2' = 38 V^{-0.45} \quad (2.14)$$

$$Z_2' = 35 R^{-0.49} G^{-0.40} \quad (2.15)$$

となる。2次アームが成長して、隣接する1次アームから垂直に張り出した

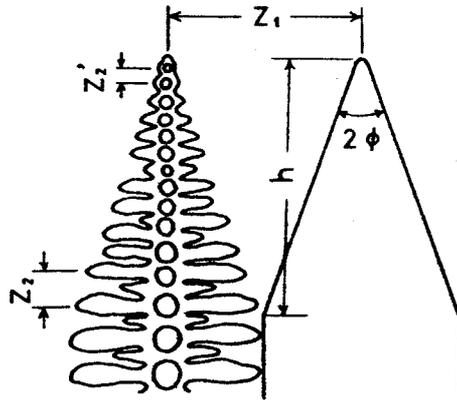


図 2.3 4 シクロヘキサノールのデンドライトの模式図。
1次アームおよび2次アーム・スペーシング
およびデンドライトの形状を表わすパラメー
ターを示す。

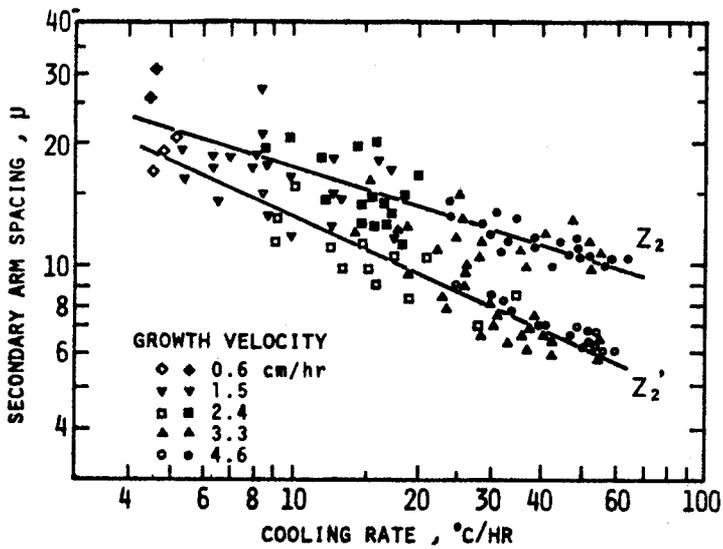


図 2.3 5 2次アーム・スペーシング Z_2' , Z_2 と
冷却速度の関係。

2次アームと接触する位置で測定した2次アーム・スペーシング Z_2 (μm) を冷却速度に対して図示すると図 2.3 5 の黒マークのようになる。 Z_2 と凝固変数との関係は

$$Z_2 = 36 V^{-0.31} \quad (2.16)$$

$$Z_2 = 30 R^{-0.40} G^{-0.17} \quad (2.17)$$

となる。図から2次アームが形成され始めるところ、すなわち1次アームの先端部での2次アーム・スペーシングは冷却速度の平方根にほぼ反比例する。また一度形成された2次アーム・スペーシングは不変のものではなく、凝固の進行につれて大きくなることが知られる。同時に冷却速度への依存性が小さくなることがわかる。このことは冷却速度が速いほど、すなわち先端部での2次アーム・スペーシングが小さいほど粗大化が著しいことを意味している。

1次アームの先端の位置から2次アームが隣接する1次アームより成長した2次アームと接触する位置までの距離 h (μm) は温度勾配のみならず成長速度の関数となり次式で示される。

$$h = 510 R^{-0.35} G^{-0.67} \quad (2.18)$$

2次アームの先端に接線を引いたとき形成される溝の角度 2ϕ (図 2.3 4 参照) は1次アームの成長速度に対する2次アームの成長速度の比に関係し、1次アームの成長速度を R 、2次アームの成長速度を R_0 とすると、 $R_0 = R \tan \phi$ となる。角度 ϕ に対する凝固変数の影響を調べると、

$$\tan \phi = 0.45 G^{0.17} \quad (2.19)$$

で示され、 ϕ は温度勾配のみの関数となり、成長速度に依存しない。温度勾配を3から $20^\circ\text{C}/\text{cm}$ まで変えると、 ϕ は 29° から 38° まで増加した。

(2) 流動液体中での成長

写真 2.1 6 は液体を流動し始めた直後のデンドライト組織を示す。液体の流れは写真の右から左である。写真上の点線は流動を開始したときのデンドライト先端の位置を示す。液体を流動させると、1次アームの成長方向は静止液体中での成長方向から上流側に数度傾く。1次アームが上流側に傾く角度を成長速度に対して図示すると図 2.3 6 のようになり、成長速度が減少す

るにつれて傾き角は大きくなるのがわかる。また2次アームは上流側にのみ伸びて、下流側にほとんど出なくなる。

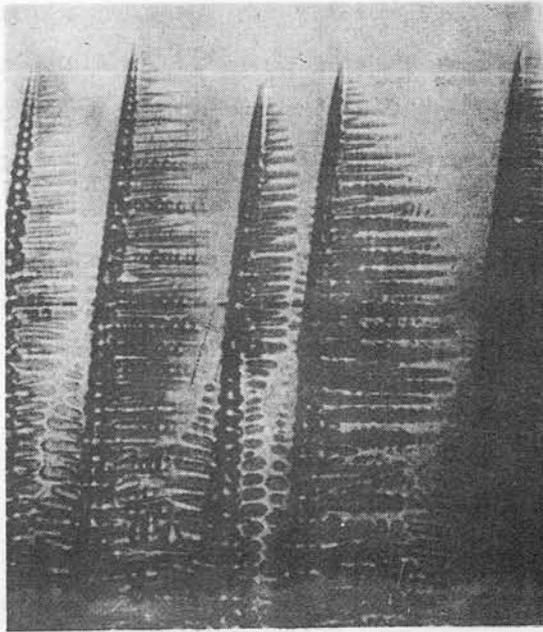


写真 2.16 液体を流動したときのデンドライトの成長形態。
デンドライト先端が点線の位置に達したとき、
液体を右から左へ流動させた。

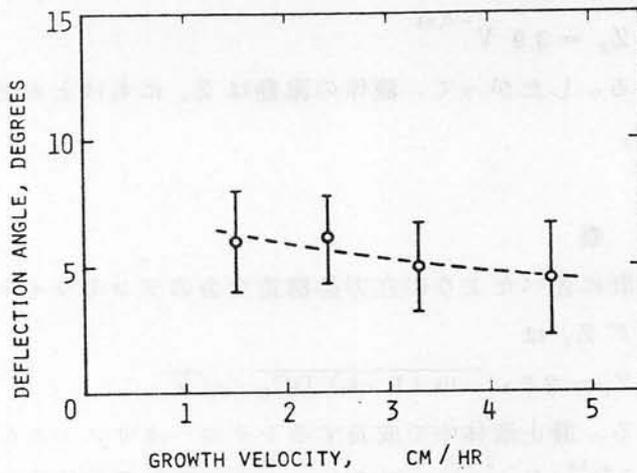


図 2.36 液体を流動させたとき1次アームが傾く角度と成長速度との関係。

静止している液体を流動させると、いくつかの1次アームは次第に成長がおくれて消滅していく。このようにして1次アームはその数を減少しながら成長し、定常状態になって、1次アーム・スペーシングは一定値になることが観察される。流動液体中で成長するデンドライトの1次アーム・スペーシングと冷却速度の関係を図2.37に示す。静止液体中での成長にくらべて、液体が流動しているときには1次アーム・スペーシングは非常に大きくなり、冷却速度に依存しないことがわかる。

流動液体中で成長するデンドライトの1次アーム先端部における2次アーム・スペーシング Z_2' と冷却速度の関係は図2.38の白マークで示すようになり、

$$Z_2' = 26 V^{-0.35} \quad (2.20)$$

で表わされる。 Z_2' と V との関係式は(2.14)式と明らかに異なるけれども、 Z_2' の値は成長条件が同じであれば静止液体中での Z_2' とあまり差がないから、液体の流動はデンドライト先端部での2次アーム・スペーシングにほとんど影響を及ぼさないといえる。つぎに、流動液体中で成長したデンドライトの2次アーム・スペーシング、 Z_2 を静止液体中で成長したデンドライトの Z_2 の測定位置と同じ距離だけ1次アームの先端からはなれた位置で測定した。こうして求めた Z_2 を冷却速度に対して図示すると、図2.38の黒マークのようになり、

$$Z_2 = 39 V^{-0.34} \quad (2.21)$$

で表わされる。したがって、液体の流動は Z_2 にもほとんど影響を及ぼさないといえる。

IV 考 察

2.1節で既に述べたように立方晶構造合金のデンドライトの1次アーム・スペーシング Z_1 は

$$Z_1 = 2\varepsilon \sqrt{-m(1-k)DC_0} / \sqrt{V} \quad (2.22)$$

で与えられる。静止液体中で成長するシクロヘキサノールの Z_1 は $V^{-0.45}$ あるいは $G^{-0.38} R^{-0.50}$ に比例し、(2.22)式が比較的よく適合するといえる。鈴木ら⁽³²⁾ は鋼の1次アーム・スペーシングは成長速度よりも温度勾

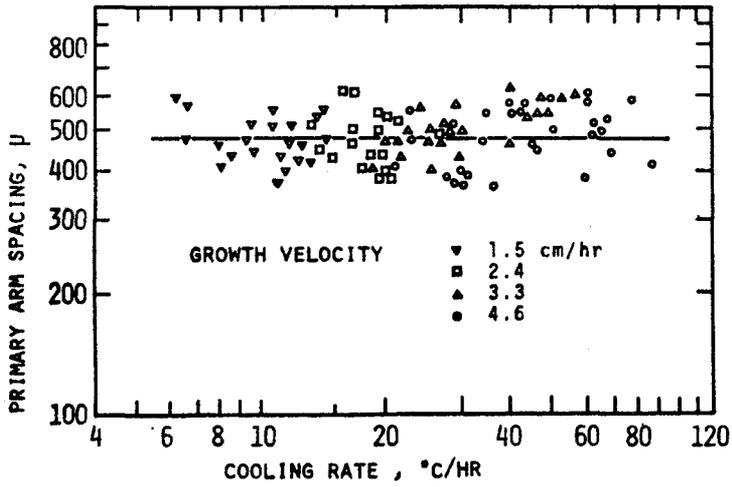


図 2.37 流動液体中で成長するデンドライトの1次アーム・スペーシングと冷却速度との関係。

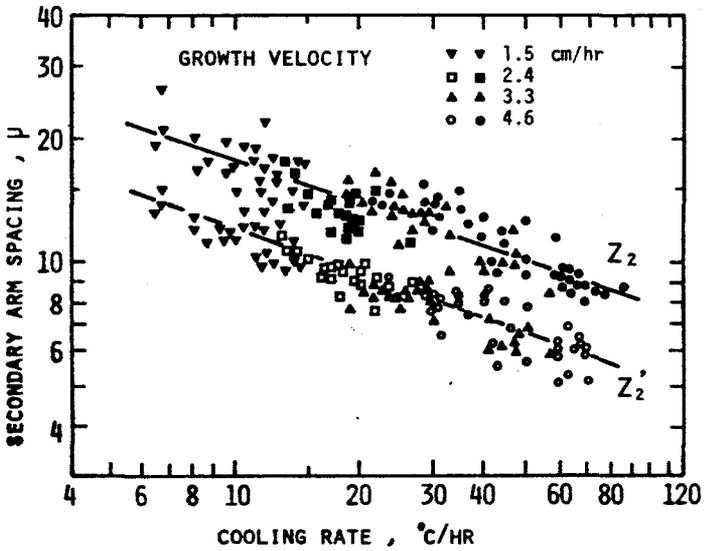


図 2.38 流動液体中で成長するデンドライトの2次アーム・スペーシング Z'_2 および Z_2 と冷却速度の関係。

配に強く依存することを示した。一方、Kotlerら⁽³⁴⁾はPb-Sb合金で温度勾配よりも成長速度に強く依存することを示している。本実験の結果は1次アーム・スペーシングが温度勾配より成長速度に強く依存するということではKotlerらの結果に近いが、彼らのデータによると、1次アーム・スペーシングは $G^{-0.5}$ および $R^{-0.7}$ に比例しており、本実験結果とも少し異なっていることがわかる。しかし、Kotlerらの実験結果は実験値の数が少ないために十分に信頼しうる値をえていないと考えられる。

1次アームの先端部で2次アームが生じ始めるときの2次アーム・スペーシングを測定した研究は他には全くない。Coriellら^(54~58)はMullinsとSekerkaの理論⁽⁵⁹⁾を用いて過冷した水および水溶液中で成長する円柱状の氷の結晶の安定性を調べて、過冷水溶液中で円柱状の氷が太る場合、軸方向に生じるパーターベーションの波長が円柱の径と過冷度に依存することを理論的に導き、実験とよく一致することを報告している。写真2.17に示すように、シクロヘキサノールの場合も、1次アーム先端近くでの2次アームの発生を観察すると、氷の円柱状結晶の成長と同様に円柱状の1次アームの回りにパーターベーションが生じて、2次アームが発達するものと考えられる。しかし、現在のところ一方向凝固中の合金のデンドライト先端部におけ

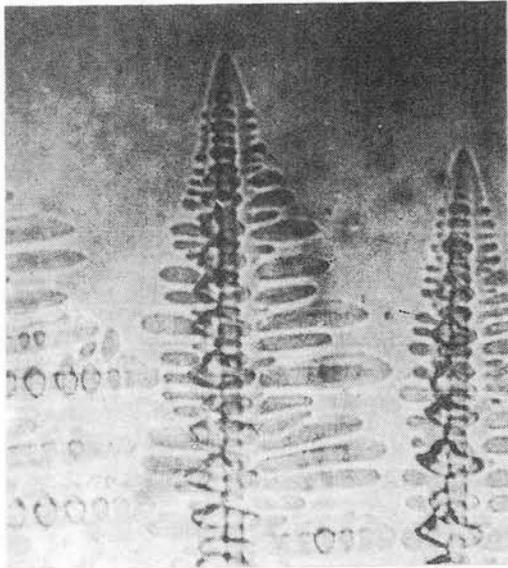


写真 2.17

デンドライト先端付近での
2次アーム発生の状態。

る円柱部分の過冷度を求めることができないので、 Z_2' と凝固変数との関係を理論的に導出することはできない。

デンドライトの1次アーム先端部で生じた2次アームは隣接する1次アームから成長した2次アームと接する位置まで競合して成長し、成長を阻止されたアームはKattamisら^(38, 44~47) が述べているように、消失したりあるいは合体して凝固中に粗大化するであろう。図2.35からわかるように、2次アームの粗大化は2次アーム・スペーシングが小さいほど著しくなるために、凝固の進行につれて冷却速度依存性が小さくなる。このようなデンドライトの成長にともなう2次アーム粗大化は合金においても同様におこるものである。写真2.18はPb-5% Sb合金を凝固途中で急冷してデンドライト先端の縦断面の組織を示したものであるが、シクロヘキサノールと全く同様に、凝固の進行にともなう2次アームの粗大化が観察される。

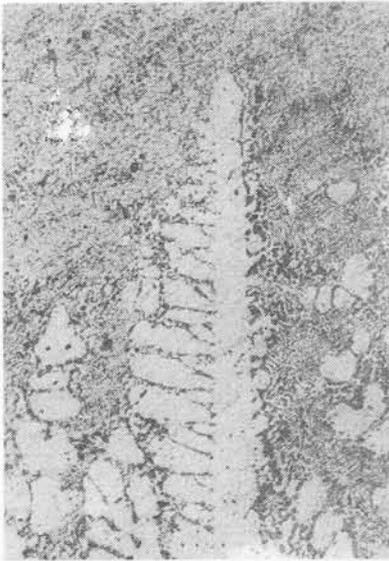


写真 2.18

Pb-5% Sb合金のデンドライトの先端付近の形態。凝固途中急冷して固液界面の形状を観察。

2次アーム・スペーシングは1次アーム・スペーシングと異なり、液体の流動にはほとんど影響をうけない。このことは2次アーム・スペーシングが溶質の拡散に支配されるものでないことを暗示している。

V 結 言

デンドライト組織に及ぼす液体流動の影響を調べるために、シクロヘキサノールをガラスセル内で一方向凝固してデンドライト組織を観察した。その結果次のことが明らかになった。

(1) 1次アーム・スペーシングは冷却速度のほぼ平方根に反比例し、温度勾配よりも成長速度にわずかに強く影響される。

(2) 1次アーム先端部で生じた2次アームのスペーシングは冷却速度のほぼ平方根に反比例する。

(3) 2次アーム・スペーシングは成長時に粗大化し、次第に冷却速度依存性が小さくなる。

(4) 液体の流動は1次アーム・スペーシングを著しく大きくして、冷却速度依存性を減少させる。一方、2次アーム・スペーシングには流動がほとんど影響を及ぼさない。このことは1次アーム・スペーシングが溶質の拡散に直接依存するが、2次アーム・スペーシングは依存しないことを意味している。

第 3 章 正方晶構造合金および稠密六方晶構造合金のデンドライト組織

I 緒 言

第 2 章において、立方晶構造の固体がデンドライト組織を形成する場合に、この組織に及ぼす冷却速度ならびに溶質の種類とその含有量の影響を明らかにした。本章では、正方晶構造および稠密六方晶構造の固体がデンドライト組織を形成するさいに、この組織に及ぼす凝固条件および溶質の影響を明らかにすることを目的とした。このために正方晶構造の合金として、平衡分配係数が 1 より小さい Sn-Pb 系と 1 より大きい Sn-Sb 系の 2 種類の 2 元合金および Sn-Pb-Sb 系を対象に、また稠密六方晶構造の合金として、Zn-Sn 系を対象に実験を行なった。これらの 2 元合金⁽²⁴⁾ および Sn-Pb-Sb 3 元合金⁽⁶⁰⁾ の平衡状態図を図 3.1 と図 3.2 に示す。

正方晶構造金属のデンドライトの優先成長方位は $\langle 110 \rangle$ であることが知られている。稠密六方晶構造金属のデンドライトの優先成長方位は、Wineberg ら⁽⁶¹⁾ によって純 Zn のデンドライトについて調べられ、 $\langle 1010 \rangle$ であると報告されている。その後、Hellowell ら⁽⁶²⁾ は Zn-0.2 wt % Cd 合金を一方向凝固して、柱状晶の優先成長方位を調べ、デンドライト状で成長するときは、図 3.3 の結果が示すように、 $\langle 1210 \rangle$ が優先成長方位であると述べており、Wineberg らの結果と異なる結果を出している。そこで、Zn-Sn 合金においては、デンドライトの優先成長方位も調べた。

II 実験方法

99.9%純度の Sn, Zn, Pb および Sb を用いて、初晶として Sn 固溶体および Zn 固溶体が晶出する範囲で、種々の溶質含有量の Sn-Pb, Sn-Sb および Zn-Sn 2 元合金ならびに Sn-Pb-Sb 3 元合金を溶製した。Sn 合金の場合は、液相線温度より約 100°C 高い温度の融液を底部に銅製水冷チルをもった黒鉛製鋳型に鋳込んだ。鋳型は内径 1.8 cm, 高さ 12 cm で、側面を管状炉で加熱した。Zn 合金の場合は、内径 1.8 cm, 高さ 12 cm の黒鉛製ルツボで再溶解し、第 2 章 2.1 節の実験方法と同様にルツボの底面に

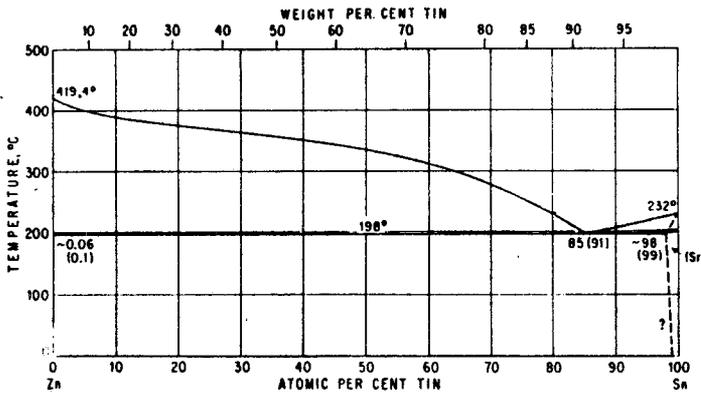
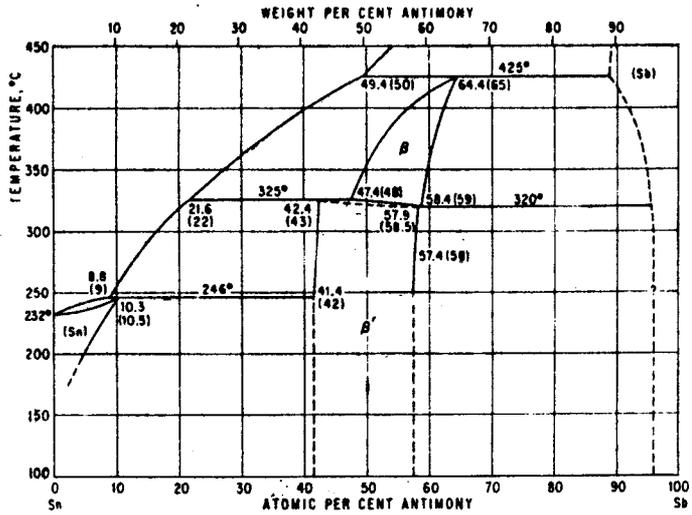
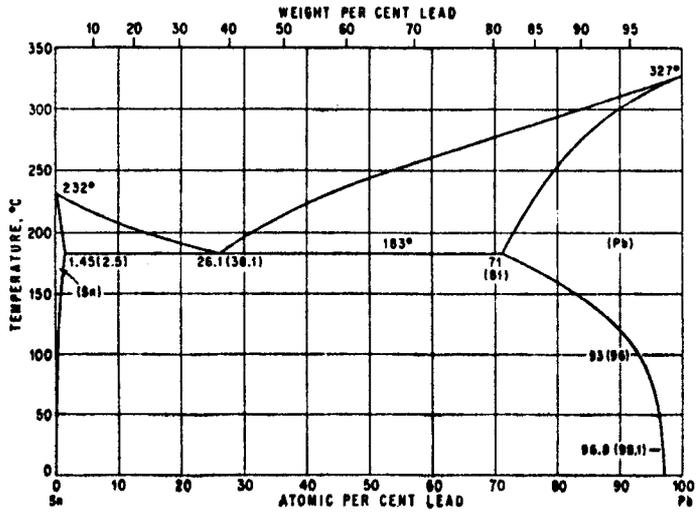


図 3.1 Sn-Pb, Sn-Sb および Zn-Sn 系の平衡状態図 ⁽²⁴⁾

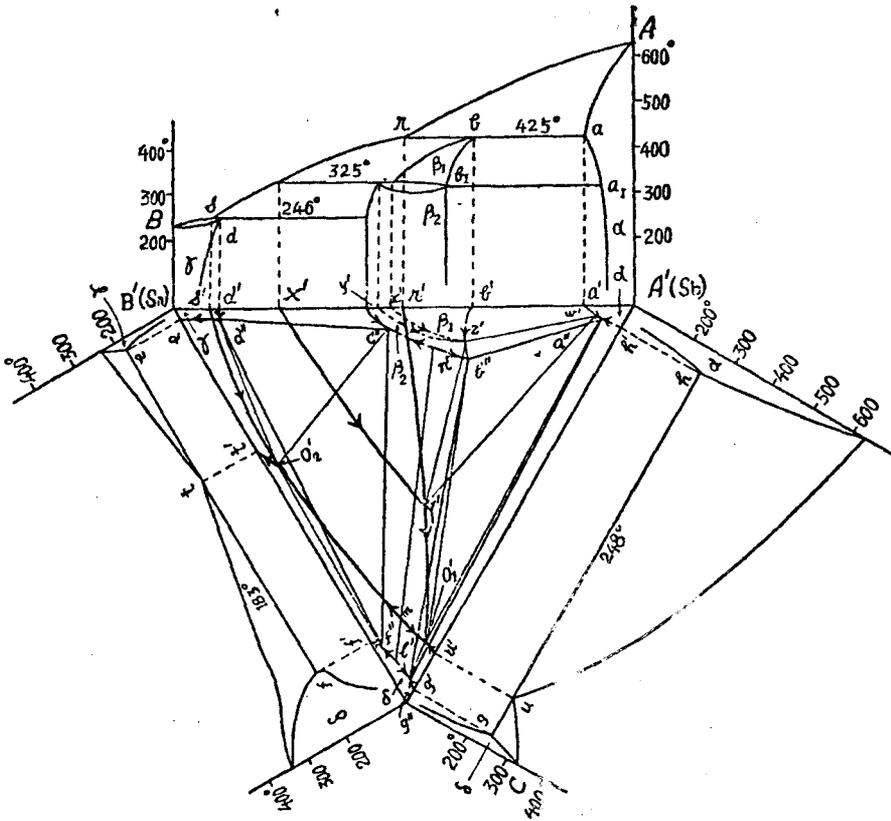


図 3.2 Sn-Sb-Pb 3元系の平衡状態図⁽⁶⁰⁾

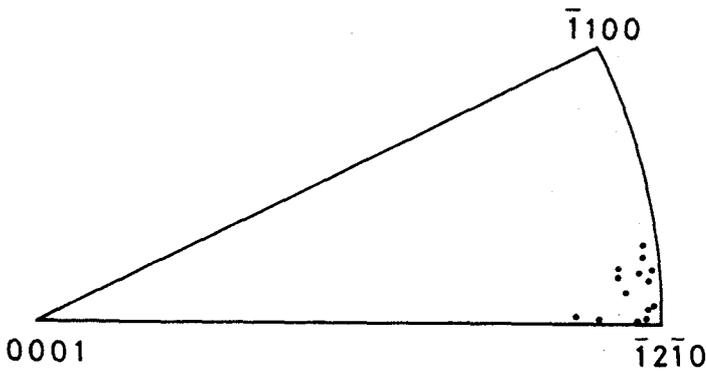


図 3.3 Hellawellらが求めた Zn の柱状晶の優先成長方位⁽⁶²⁾

水冷銅管上のウッドメタルを接触させて一方向凝固した。凝固時の鋳塊の冷却曲線は、所定の位置に鋳型壁あるいはルツボ壁を通して水平に挿入した熱電対で記録された。冷却速度の求め方およびデンドライトアーム・スペーシングの測定は第2章2.1節と同様である。

Zn のデンドライトの優先成長方位の決定は、Zn-5.0% Sn 合金を管状炉内で一方向凝固してデンドライトのよく発達した結晶を成長させて、デンドライト主軸の成長方向に垂直な面で背面反射ラウエ回折図を撮影して方位測定を行なった。

III 実験結果

(1) Sn 合金のデンドライトの形態

Ahearn と Flemings⁽⁶³⁾ によると、Sn 合金のデンドライト主軸の成長方向は $[110]$ で、枝は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ と $[112]$ 方向に成長する。Sn-12% Bi 合金では、 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ および $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向は $[110]$ 方向に直角となり、 $[112]$ 方向は $[110]$ 方向と 37.6° となる。そしてデンドライトの成長方向に垂直な断面では、図3.4に示すように、Y字形のデンドライトが一方向に並んで、 $(1\bar{1}0)$ 面を境とするような層状の組織が観察される。

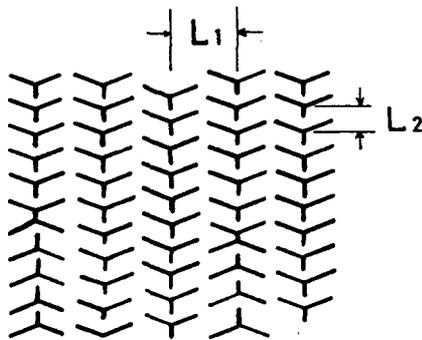
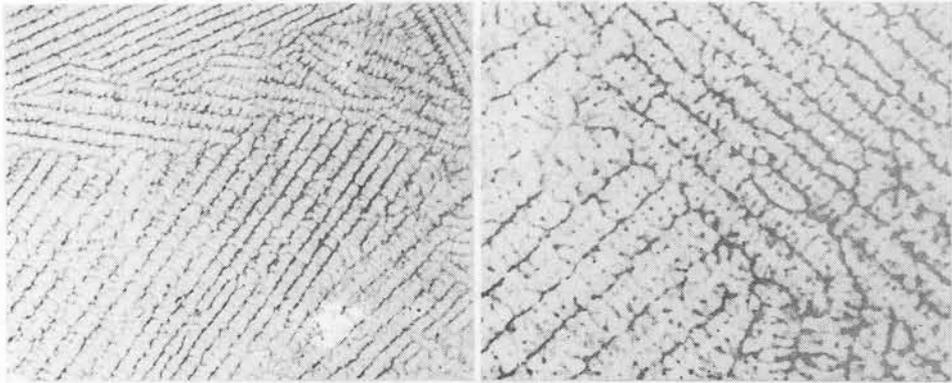


図3.4 Sn 合金の成長方向に垂直な断面でのデンドライト組織の模式図。デンドライトの層間隔 L_1 とセル間隔 L_2 を示す。

写真3.1は(a) Sn-2.0% Sb, (b) Sn-6.2% Sbの成長方向に垂直な断面(横断面)の組織を示す。楕円形のセルが列を作って並び、層状組織を作っているのがみられる。写真3.2は Sn-2.1% Sb-4.0% Pb 合金の横断面の組織で、

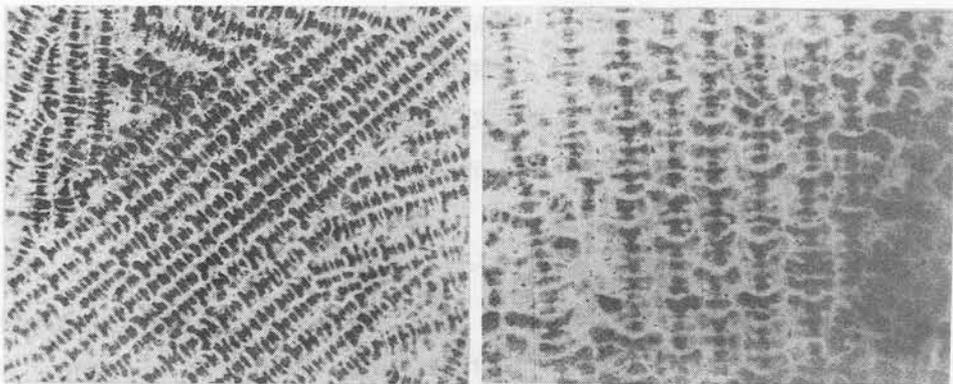
固液共存域での冷却速度は(a) 62, (b) 28 °C/minである。冷却速度が遅くなるにつれて、デンドライト組織は粗くなる。写真 3.3 は Sn-7.0% Pb 合金の柱状晶の縦断面の組織を示す。これは横断面でみられるデンドライトの層に平行に近い断面であり、斜め上方向に伸びた枝は [112] 方向の枝である。このように2次アームが形成される場合は、横断面でみられる楕円形のセルは1次アームの断面とこの1次アームから [112] 方向に成長した枝の断面であることがわかる。



(a)

(b)

写真 3.1 (a) Sn-2.0% Sb および (b) Sn-6.2% Sb 合金のデンドライト組織。成長方向に垂直な断面。(×40)



(a)

(b)

写真 3.2 Sn-2.1% Sb-4.0% Pb 合金のデンドライト組織。成長方向に垂直な断面。冷却速度：(a) 62, (b) 28 °C/min (×40)

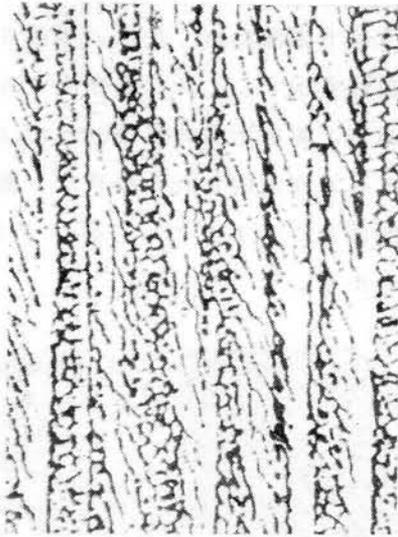


写真 3.3 Sn-7.0% Pb 合金の成長方向に平行で、
 ほぼ $\{110\}$ 面に平行な断面のデンド
 ライト組織。 ($\times 40$)

(2) Zn 合金のデンドライトの形態と優先成長方位

Zn 合金のデンドライトの優先成長方向に X 線ビームを平行に入射して得られた背面反射ラウエ回折写真の一例を写真 3.4 に示す。こうして数個のデンドライトについて方位測定した結果を図 3.5 に示す。これからデンドライトの優先成長方位は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であると結論される。ラウエ回折写真の斑点から求められたデンドライト層間の方位差は最大 1° であった。最近、阿部らは Zn-1.5 wt% Cd において、デンドライトの優先成長方位 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であることを報告している。さらに、Audero と Biloni は⁽⁶⁵⁾ Zn-Cd 合金のデンドライトの形態を詳細に調べて、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が優先成長方位であることを確かめている。Wineberg ら⁽⁶¹⁾ はデンドライトの優先成長方位が最大数の稠密面より成る角錐の軸に相当することを見いだしている。稠密六方晶構造において最稠密面は (0001) 面であるが、この面はたがいに交叉しない。



写真 3.4 Zn-5.0% Sn 合金のデンドライトの成長方向に垂直な断面からの背面反射ラウエ回折図形。

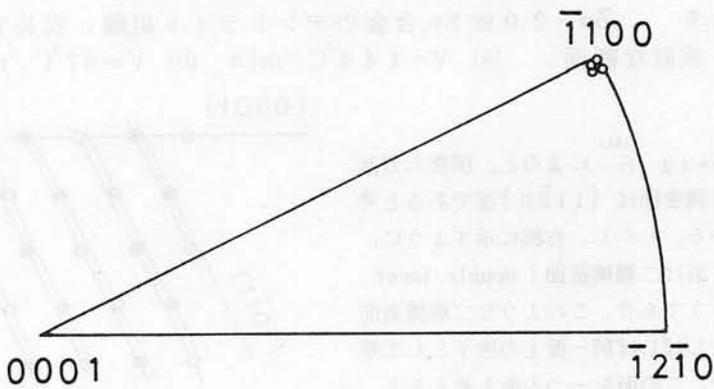


図 3.5 Zn のデンドライトの優先成長方位。

その次に稠密な面は $\{10\bar{1}1\}$ 面である。^{*} $\{10\bar{1}1\}$ 面で作られる角錐は二種類あり、その軸方向は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ と $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ である。純 Zn では、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ が軸をなす角錐の頂角は 120° と 129.5° 、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が軸をなす角錐の頂角は 60° と 93° であり、結晶がデンドライト状で成長するときには $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ が軸をなす角錐の方が優先的に成長する。したがって、Zn 合金のデンドライトの優先成長方向は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であると結論できる。

写真 3.5 は Zn-2.0% Sn 合金の成長方向に垂直な断面の組織を示す。(a) は固液共存域での冷却速度 V が $144^\circ\text{C}/\text{min}$ 、(b) は $V = 67^\circ\text{C}/\text{min}$ である。このように Zn 合金では層状のデンドライト組織を形成し、層間隔は冷却速度が遅くなると大きくなる。層間の境界は X 線解析の結果によると (0001) 面である。

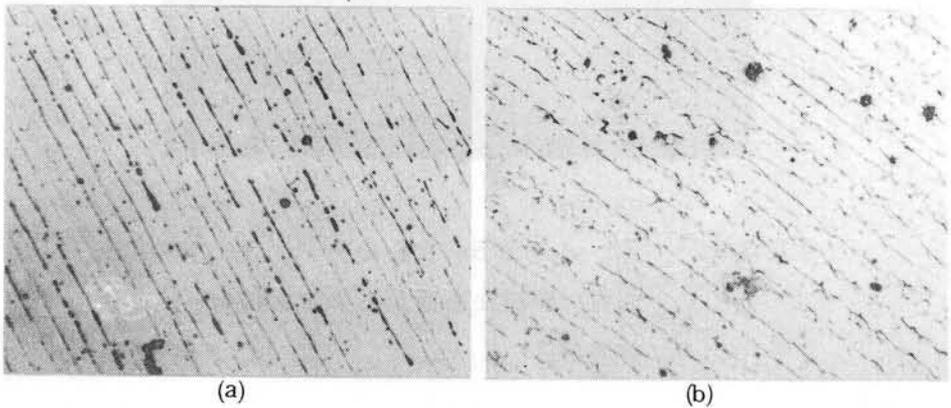
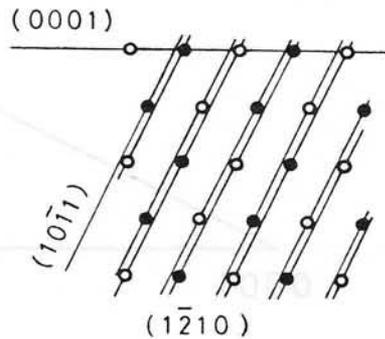


写真 3.5 Zn-2.0% Sn 合金のデンドライト組織，成長方向に垂直な断面。(a) $V = 144^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) $V = 67^\circ\text{C}/\text{min}$ ($\times 50$)

⁽⁶¹⁾
* Weinberg によると、稠密六方晶構造の第 2 稠密面は $\{11\bar{2}0\}$ 面であると考えられている。しかし、右図に示すように、 $\{10\bar{1}1\}$ 面は二層構造面 (double layer structure) であり、このような二層構造面上の原子はしばしば同一面上の原子として挙動するので、この面を一つの面と考えると、 $\{10\bar{1}1\}$ 面が第 2 稠密面となる。



Zn の $(12\bar{1}0)$ 面上の原子配列
黒丸は 1 段上の原子を示す。

(3) デンドライトの大きさ

Sn 合金のデンドライト組織は写真 3.1 のように、楕円形あるいは Y 字形のセルが並んで列を作り、これが層状組織を作るので、デンドライトの大きさを表わすものとして、デンドライトの層間隔 (図 3.4 の L_1) とセルの間隔 (図 3.4 の L_2) を測定した。Zn 合金のデンドライト組織も層状組織となるので、同様に層間隔を測定して L_1 とした。 L_1 および L_2 と固液共存域での冷却速度 V の関係を示すと図 3.6 ~ 3.10 のようになる。図 3.6 ~ 3.8 はそれぞれ、Sn-Sb, Sn-Pb, および Zn-Sn 合金の L_1 と V の関係を示し、図 3.9 と 3.10 は Sn-Sb および Sn-Pb 合金の L_2 と V の関係を示す。これらの図から、 L_1 および L_2 の対数と V の対数とのあいだにはほぼ直線関係があり、その勾配はいずれも約 $-\frac{1}{2}$ であることがわかる。したがって、 L_1 および L_2 は V の平方根に反比例し、次式で表わされる。

$$L_{1,2} = A/V^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

ここで A は溶質の種類と含有量によって決まる定数で、 L_1 および L_2 に対して異なった値をとる。そこで、溶質の種類と含有量の影響を調べるために、(3.1) 式の A の値を各試料に対して求めた。 L_1 および L_2 に関する A の値を溶質含有量 C_0 に対して図示すると、図 3.11 と 3.12 のようになる。これらの図から明らかなように、 L_1 に関する A の値と C_0 の関係は立方晶構造合金での 1 次アーム・スペーシング Z_1 に関する A の値と C_0 との関係と同じ傾向がある。Sn 合金の L_2 に関する A の値は溶質含有量が低い領域では C_0 の増加につれて大きくなるが、Sn-Pb 合金では、さらに C_0 が増すと小さくなる。

2 元合金の場合と同様に、Sn-Pb-Sb 3 元合金の L_1 および L_2 の対数と V の対数との関係を図示すると、図 3.13 と 3.14 のようになる。 L_1 および L_2 の対数と V の対数とのあいだにはほぼ直線関係があり、その勾配から L_1 および L_2 は V の平方根に反比例するといえる。すなわち (3.1) 式が成立する。各合金について (3.1) 式の A の値を求めて、Sn-Pb-Sb 3 元組成図上に A の値がほぼ等しい組成域を示すと、図 3.15 と 3.16 のようになる。図 3.15 は L_1 に関する A の値と組成の関係を示し、 $A = 0.6$ の曲

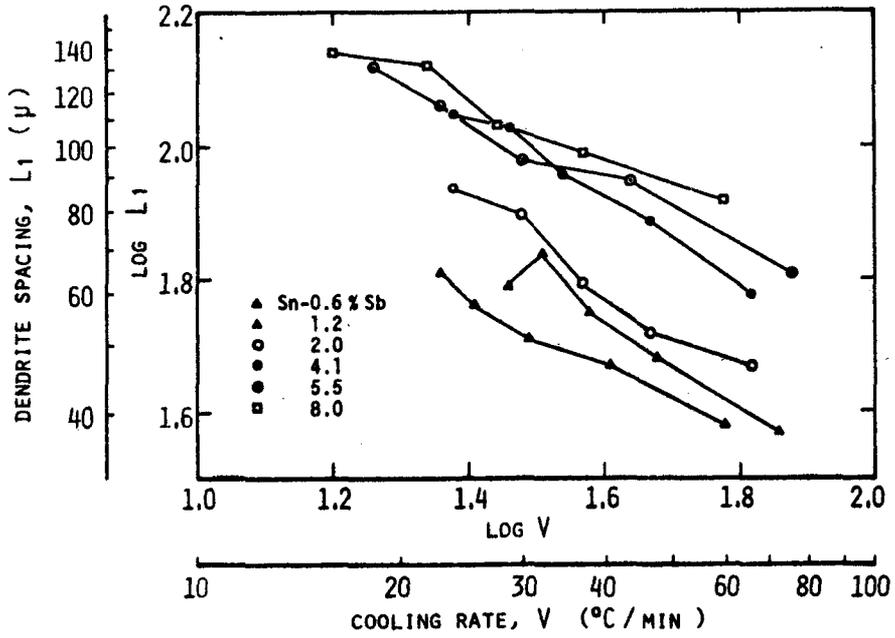


図 3.6 Sn-Sb 合金のデンドライト層間隔と冷却速度の関係

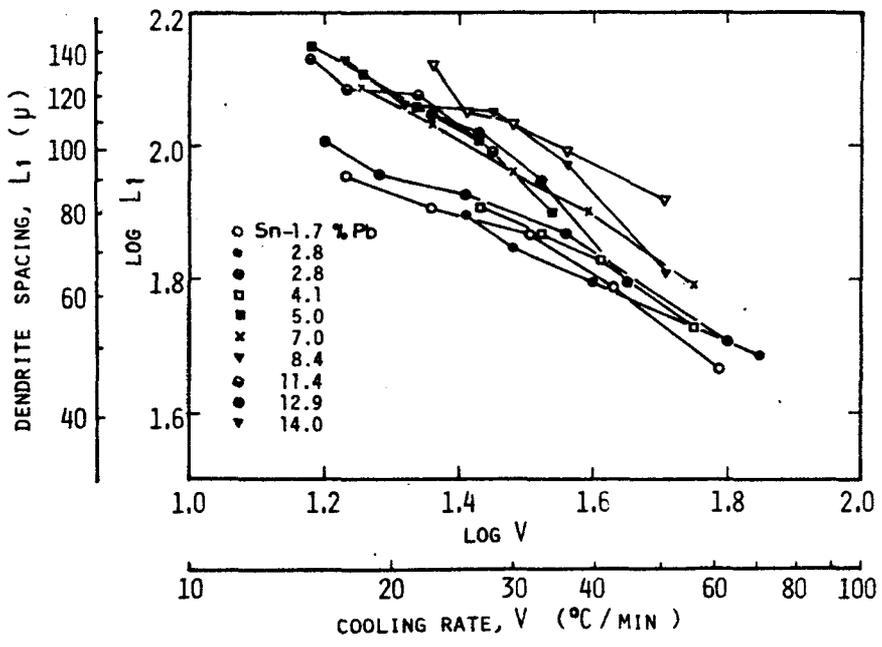


図 3.7 Sn-Pb 合金のデンドライト層間隔と冷却速度の関係

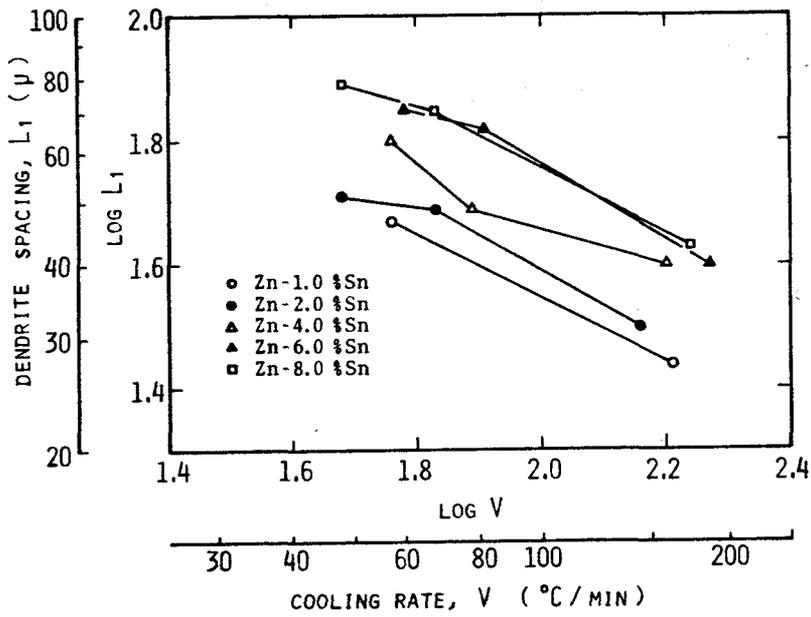


図 3.8 Zn-Sn 合金のデンドライト層間隔と冷却速度の関係

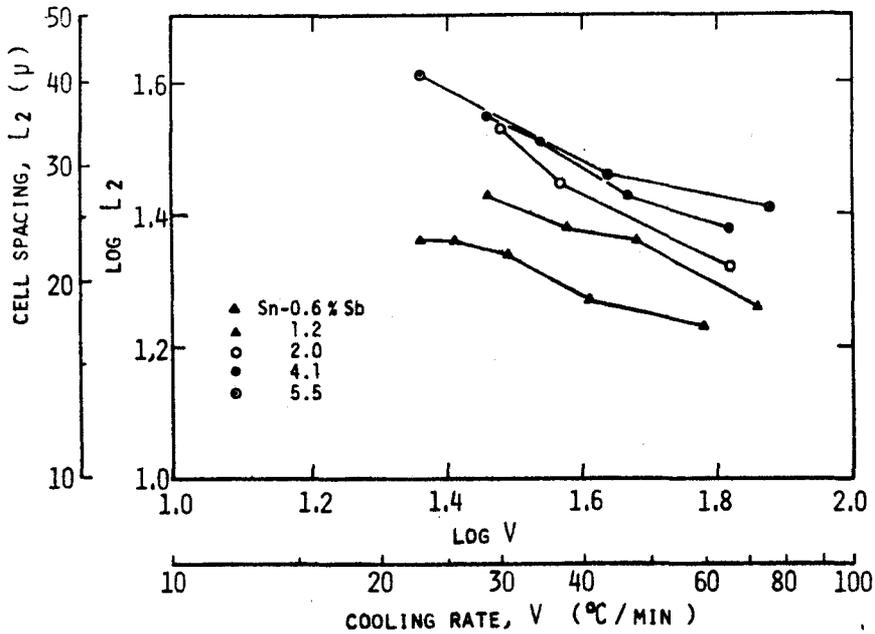


図 3.9 Sn-Sb 合金のセル間隔と冷却速度の関係

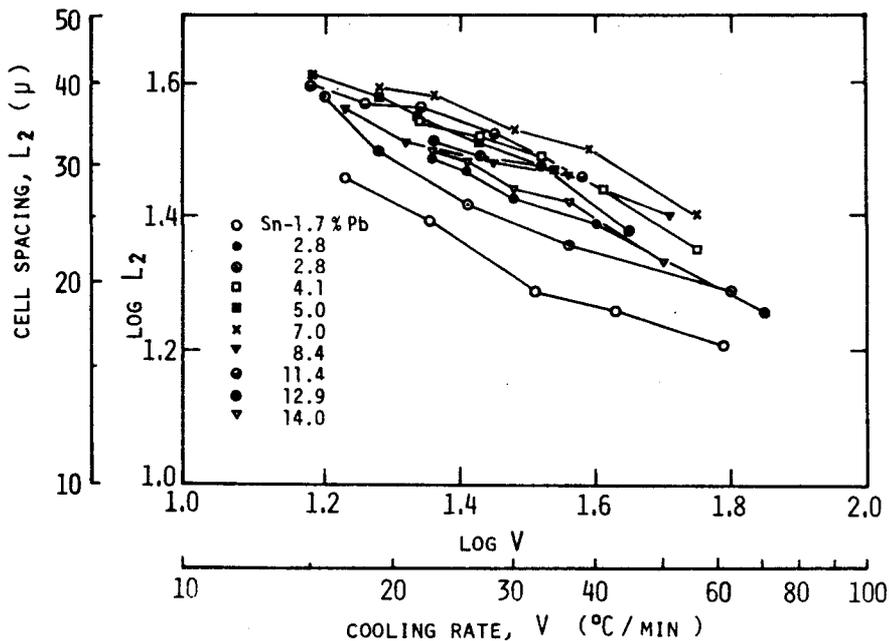


図 3.10 Sn-Pb 合金のセル間隔と冷却速度の関係

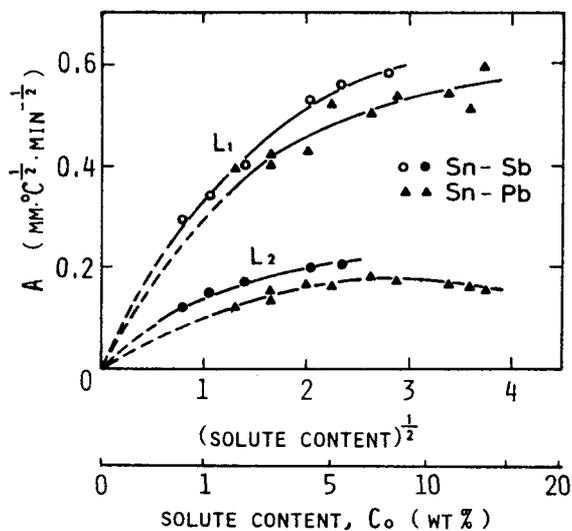


図 3.11 Sn 合金の L_1 および L_2 に関する A の値と溶質含有量の関係

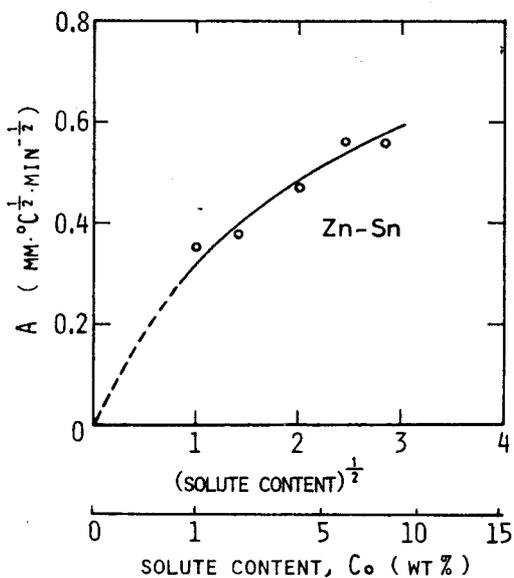


図 3.12 Zn 合金の L_1 に関する A の値と溶質含有量の関係

線より溶質含有量を増してもAの値は大きくなりません。この図から、デンドライトの層間隔は8% Sbと16% Pbを結ぶ線までは、溶質含有量の増加につれて大きくなり、溶質の影響は2元合金におけるSbの効果とPbの効果を加えたものにほぼ等しいことがわかる。図3.16は L_2 に関するAの値と組成との関係を示す。3元合金におけるセル間隔 L_2 と組成との関係は複雑

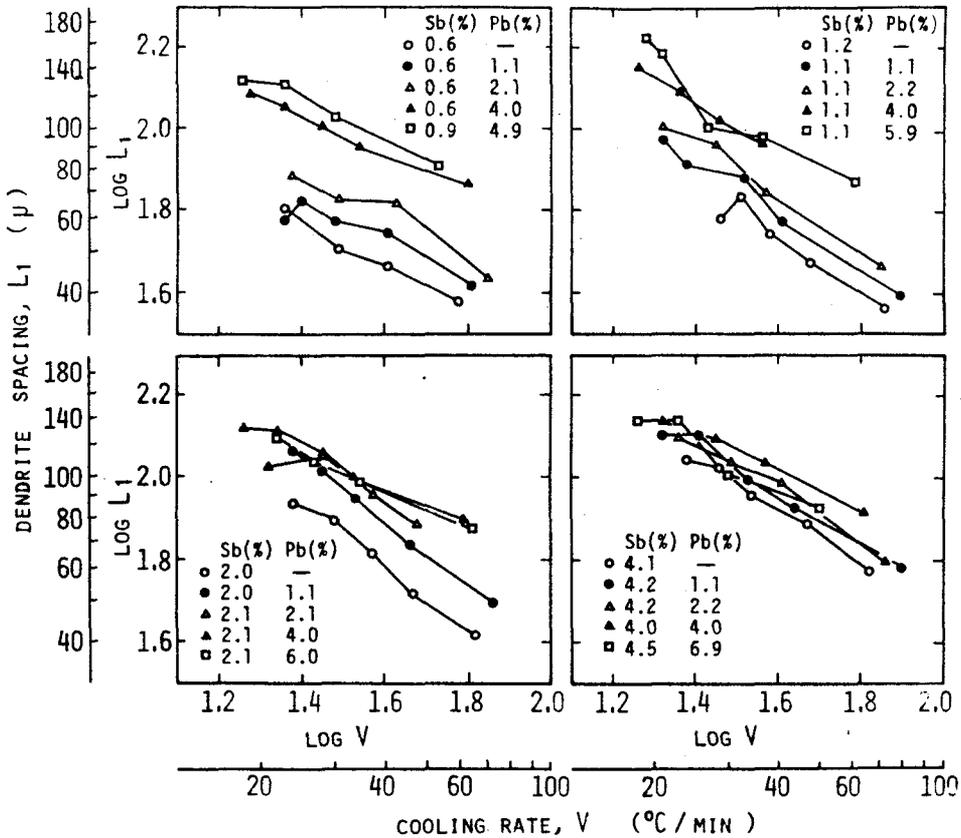


図 3.13 Sn-Pb-Sb 合金のデンドライトの層間隔と冷却速度の関係

で、 L_1 と組成の関係とは異なった傾向を示し、 $Sb\% + Pb\%$ が一定の場合は $Sb\% / Pb\% = 1/2$ の組成比でAの値は最小になり、この比からずれるほど大きくなる。

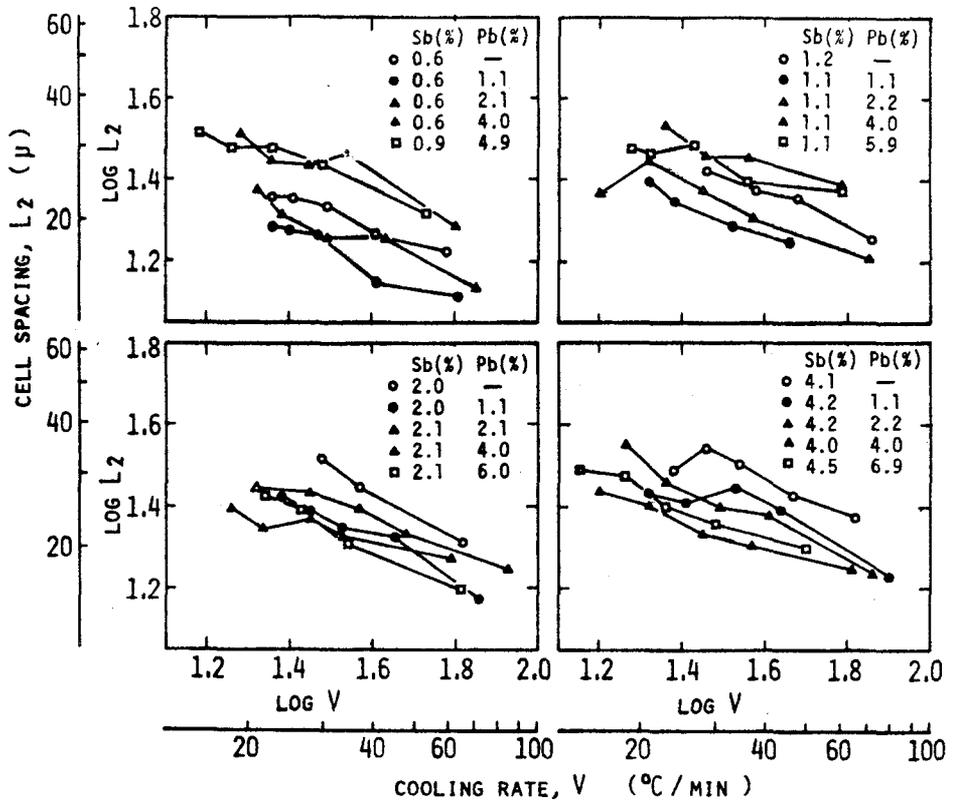


図 3.14 Sn-Pb-Sb 合金のデンドライトのセル間隔と冷却速度の関係

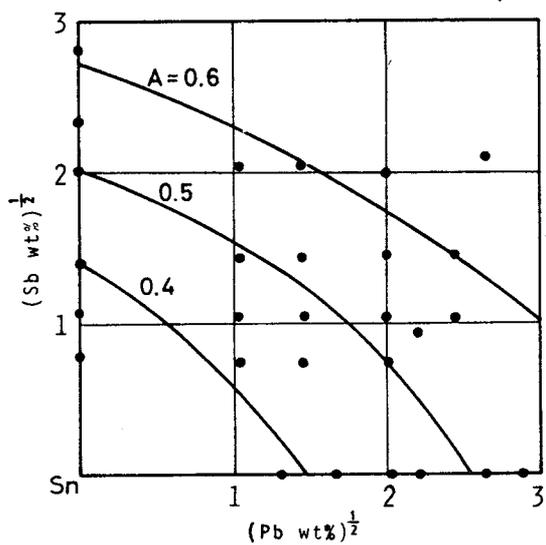


図 3.15 Sn-Pb-Sb 合金の L_1 に関する A の値と組成との関係

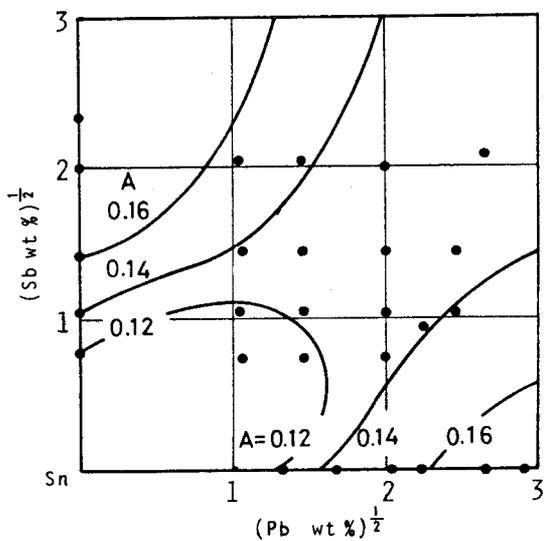


図 3.16 Sn-Pb-Sb 合金の L_2 に関する A の値と組成との関係

IV 考 察

第2章2.1節で立方晶構造合金のデンドライトの1次アーム・スペーシングは次式で表わされることを示した。

$$Z_1 = 2\varepsilon \sqrt{\frac{-m(1-k)DC_0}{V}} \quad (3.2)$$

ここで、
 Z_1 : 1次アーム・スペーシング ε : 1より小さい定数
 m : 液相線の勾配 k : 平衡分配係数
 D : 融液中での溶質の拡散係数 C_0 : 溶質含有量
 V : 固液共存域での冷却速度

Sn合金およびZn合金のデンドライトは板状の形態で成長するので、デンドライトの層間隔 L_1 は立方晶構造合金のデンドライトの1次アーム・スペーシングと同様に表わされるはずである。したがって、 L_1 に及ぼす溶質の作用は $\sqrt{-m(1-k)D}$ ⁽⁶⁶⁾ によって示されるであろう。Davies は Sn合金の固液界面の形態と凝固条件の関係を調べた実験結果を基に、融点におけるSn融液中での溶質の拡散係数を求め、表3.1の値を得ている。この値は算出の基礎となる実験結果によりかなり異なるが、両者の値を平均してそれぞれ融点におけるSn融液中のSbおよびPbの拡散係数を求めると、
 $D_{sb} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{pb} = 6.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ となる。また、

表3.1 固液界面形態と凝固条件の関係から算出した融点におけるSn融液中の溶質の拡散係数⁽⁶⁶⁾

solute	D (cm ² /sec)	reference
Pb	7.6×10^{-5}	67
	5.6×10^{-5}	68
Sb	1.4×10^{-5}	67
	3.2×10^{-5}	68

Sn-Sb⁽⁶⁹⁾ および Sn-Pb 状態図⁽²⁴⁾から液相線の勾配 m および平衡分配係数 k を求め、 $\sqrt{-m(1-k)D}$ を計算すると表 3.2 のようになる。この表から、溶質含有量が同じならば Sn-Sb 合金と Sn-Pb 合金の L_1 はほぼ同じ大きさになることが期待され、実験結果とよく一致することがわかる。

表 3.2 Sn 基 2 元合金の液相線の勾配 m ，平衡分配係数 k および $\sqrt{-m(1-k)D}$ の値

solute	m	k	$\sqrt{-m(1-k)D}$
Sb at 2 wt%	3.0	3.0	12×10^{-3}
4 wt%	2.1	2.6	8.8×10^{-3}
Pb at 10 wt%	-1.5	0.10	9.4×10^{-3}
20 wt%	-1.1	0.09	8.8×10^{-3}

図 3.11 から $C_0 = 2 \text{ wt}\%$ のときの A の値を求め ϵ を計算すると、両合金系とも約 0.35 となり、Al 合金の場合より小さい。これは Sn 合金のデンドライト層間の厚化は $\langle 111 \rangle$ 方向の枝の成長によっておこるので、厚化時の固液界面が Al 合金の 2 次アームの厚化時の固液界面よりかなりでこぼこしているためであろう。

Sn 合金の L_2 は $[112]$ 方向に伸びる枝が十分に発達してない場合は、1 次アームの間隔であり、 L_1 に類似の傾向を有することが理解される。溶質含有量が高くなって $[112]$ 方向の 2 次アームが形成され、よく発達した場合は、セルは 1 次アームと $[112]$ 方向の 2 次アームの断面となる。したがって、溶質含有量が低い領域では、 L_2 は溶質含有量の増加につれて大きくなるが、溶質含有量が高くなると、 L_2 はむしろ小さくなることが既述の立方晶構造合金での 2 次アーム・スペーシングと溶質含有量の関係から推論することができる。

3 元合金における A の値に及ぼす溶質の影響は、 L_1 に関しては 2 元合金

におけるそれぞれの溶質の効果を加えたものとなる。L₂に関してはL₁と全く異なった傾向を示す。これは〔112〕方向の2次アームが成長すると、L₂は1次アームと〔112〕方向の2次アームの断面の間隔となり、おそらく平衡分配係数が2次アーム・スペーシングに大きな影響を及ぼすためであらう。

Bell⁽⁷⁰⁾らは0.286 at% (0.47 wt%) Pbおよび1.132 at% (1.84 wt%) Pbを含有するSn-Pb合金のデンドライトの層間隔dを測定し、次の結果を得ている。

$$d = (a - b \ln G) R^{-n}, \quad n < 1 \quad (3.3)$$

ここで、Gは液体中の温度勾配、Rは成長速度であり、a、b、nは定数で、溶質含有量の増加につれて大きくなる。Bellらの結果をAdams⁽⁷¹⁾は

$$1000 d = \frac{2.43 + 2.01 x}{\sqrt{RG}} \quad (3.4)$$

で表示でき、冷却速度をとる方が合理的であると述べている。ここでxは溶質含有量(at%)で、他の単位はcgs単位を使っている。(3.4)式を

(3.1)式に書き変えてAの値を求めると、0.47% Pbでは0.23、1.84% Pbでは0.36となり、本実験での値よりわずかに低い値をとる。これはBellらの実験では液体中の冷却速度がとられているためで、もし固液共存域での値がとられると、Aの値は本実験の値に近くなると考えられる。

V 結 言

正方晶構造合金および稠密六方晶構造合金の初晶デンドライトの形態を観察し、デンドライトの大きさに及ぼす凝固条件、溶質の種類および含有量の影響を調べて、つぎの結果を得た。

1) Znのデンドライトの優先成長方位は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であり、Zn合金のデンドライト組織は(0001)面を境とする層状組織になる。

2) Sn合金のデンドライと組織は成長方向に垂直な断面では、楕円形あるいはY字形のセルが並んで列を作り、これが層状組織になる。

3) Sn合金およびZn合金のデンドライトの層間隔L₁ならびにSn合

金のセル間隔 L_2 は固液共存域での冷却速度 V の平方根に反比例し、
 $L_{1,2} = A/\sqrt{V}$ で表わされる。ここで、 A は溶質の種類と含有量によって
決まる定数である。

4) L_1 に関する A の値は溶質含有量の増加につれて大きくなり、デンド
ライトの層間隔は立方晶構造合金の1次アーム・スペーシングの場合と同様
に考えられる。

5) Sn 2元合金の L_2 に関する A の値は溶質含有量の低い領域では、 L_1
と同様の傾向があるが、溶質含有量が高くなると、溶質含有量を増しても大
きくならない。

6) Sn-Pb-Sb 3元合金の A の値に及ぼす溶質の影響は、 L_1 に関し
ては2元合金におけるそれぞれの溶質の効果を加えたものになる。 L_2 に関
しては L_1 と異なった傾向を示し、 A の値は Sb % の Pb % の和が等しい場
合は $Sb\% / Pb\% = 1/2$ の比からずれるほど大きい。

第 4 章 合金鑄塊における等軸晶の生成について

I 緒 言

一般に、鑄塊のマクロ組織はチル晶域、柱状晶域および等軸晶域に分けられる。チル晶域と柱状晶域の形成機構はほぼ明らかになっているが、等軸晶域の形成機構については種々の提案がなされており、未だ統一の見解が得られていない。

Winegard と Chalmers⁽⁷²⁾ は柱状晶として凝固進行中の固液界面前方の組成的過冷却された融液内で不均質核生成が起こり、この結果として等軸晶域が形成されるという考え（組成的過冷却説）を提案した。のちに Chalmers⁽⁷³⁾ は、鑄型に合金融液を鑄込んだときに、融液が鑄型壁に接して核生成し、このようにして作られた核が融液内を浮上するか、あるいは対流によって鑄物中心部に運ばれ、そこで成長して等軸晶になるという考え（自由チル晶説）を発表した。Jackson ら⁽⁷⁴⁾ は透明な有機物質の凝固現象を観察し、柱状晶の成長過程において対流などによっておこる融液の流動のため、柱状晶を構成するデンドライトの枝がその根本において局部的に再溶解して、その先端が主に対流により成長している柱状晶の前方に運ばれ、そこで成長して等軸晶を作ることができる（デンドライト・アームの再溶解説）と述べている。Southin⁽⁷⁵⁾ は鑄塊の自由表面で輻射による熱損失のためデンドライト層が生成し、これからデンドライト粒子が分離沈降し、成長して等軸晶になる（表面デンドライト粒子沈降説）と述べている。以上は合金鑄塊での等軸晶域の形成機構として提案されている主なものである。

組成的過冷却によって柱状晶前方において核生成し、等軸晶域を形成するという見解は Plaskett と Winegard⁽⁷⁶⁾ の Al-Mg 系、Elliot⁽⁷⁷⁾ の Sn-Pb 系に対する実験から妥当なようである。Tiller⁽⁷⁸⁾ は同様な考えのもとに、柱状晶がデンドライト状に成長する場合に、固液界面の前方で生ずる組成的過冷却の量を理論的に算出し、柱状晶から等軸晶に移りかわるための条件を定量的に論じた。しかし Tiller の解析は、液体の温度降下が速い有限の大きさの鑄型内での凝固と異なった特殊な場合に限られ、この解析

は等軸晶の生成についてはほとんど説明できないと指摘されている。⁽⁷⁹⁾

そこで本章では、第1の実験として、等軸晶が組成的過冷却によって生成されるかどうかを確かめるため、自由チル晶、デンドライト・アームの再溶解および表面デンドライト層が生じないような条件下で、柱状晶から等軸晶へ移りかわるために凝固条件がどのような作用をもつかを調べ、第2の実験として、等軸晶域形成に対する溶質の種類および含有量の影響を調べ、等軸晶域形成条件として一つの考えを提案した。

II 実験方法

ここではまず柱状晶から等軸晶に移りかわるための凝固条件を調べ、ついで溶質の作用を調べるために2種類の実験を行なった。

凝固条件を調べるための実験はつぎのように行なった。99.99% Al, 98.0% Si, 99.9% Cuを用いて、2.7 cm径、10 cm高さの円柱状の種々の溶質濃度のAl-Si, Al-Cu合金鋳塊を作り、この鋳塊を2.7 cm径の黒鉛製ルツボに入れ、ルツボの外側より所定の高さのところ、水平に鋳塊内部に石英管を保護管とするアルメル・クロメル熱電対の熱接点を挿入した。このルツボを縦型管状炉内に吊して再溶解し、液相線温度以上50°Cに30 min保持したのち、ルツボの底部に水冷銅管の水平端部を接触させるか、またはルツボの底部をウッドメタル浴中に浸漬して、溶湯の底部より一方向凝固させて、溶湯の各位置での冷却曲線を記録計を使って求めた。水冷銅管を接触させる方法はウッドメタル中に浸漬する方法より奪熱速度が小さく、冷却効果が小さい。また、この実験では溶湯内での熱的变化を冷却曲線にはっきりとつかむために、熱電対の熱接点を石英管を保護管として溶湯内に挿入したが、実験の範囲内では、石英管が等軸晶の生成に特別の影響を及ぼさないことを確かめた。以上のようにして、一方向凝固した試料のなかで、柱状晶域と等軸晶域との両方をもつ試料のみについて、柱状晶から等軸晶へ移りかわる位置での成長速度および液体中での温度勾配を求め、これらの値が等軸晶生成にどのような関係をもつかを調べた。成長速度および液体中での温度勾配の求め方は次のようである。得られた冷却曲線をもとに、冷却を始めてから凝固が始まる迄の時間を試料の各測温位置において求め、これと

底面から各位置までの距離との関係を示す曲線の接線から成長速度を求めた。また冷却曲線より、デンドライトの先端が測温位置の0.5 cm前方にあるときの測温位置での液体の温度と、デンドライトの先端が測温位置に達したときの温度との差を求めて、この温度差を2倍して、デンドライト先端に隣接する液体中の温度勾配を求めた。

つぎに、溶質の種類の影響を調べるために、上記素材および99.9% Sn, 99.9% Ag, 99.99% Zn, 99.9% Mg, 電解Niを使って、各種溶質濃度のAl-Si, Al-Cu, Al-Sn, Al-Ag, Al-Zn, Al-Mg, Al-Niの7種の2元合金鑄塊約250gを作った。このような2元合金は平衡分配係数 $k < 1$ であること、共晶を作る合金では凝固現象を考えるうえで複雑とならないように、共晶温度が純Alの融点よりかなり低いものであることを基準として選んだ。したがって、溶質としてMn, Fe, Tiなどは研究の対象としなかった。前述の鑄塊は黒鉛製ルツボを使って、液相線温度以上100°Cに10min保持したのち、48mm内径(肉厚6mm)、65mm高さ(底の肉厚2mm)の円柱状黒鉛製鑄型に鑄込み、高さ約50mmの鑄塊を作った。これを半分の高さのところで水平に切断し、マクロ組織から柱状晶域の長さを測り、どのような溶質が等軸晶生成に有効であるかを検討した。なお、鑄塊の溶解にさいして、Al-Mg合金は塩化ナトリウムと塩化マグネシウムを2:3に混合したフラックスで、他の合金は黒鉛粉末で溶湯をおおった。溶質の含有量はすべて重量%で示した。

III 実験結果

(1) 凝固条件の影響

柱状晶から等軸晶に移りかわる位置での成長速度 R と液体中の温度勾配 G_L とを、柱状晶域での値より外挿して求めると表4.1のようになる。ここで記号Sの試料は水冷銅管を使って冷却したものである。

これまでの研究によると、柱状晶から等軸晶へ変移する位置での G_L/R^n の値は溶質含有量 C_0 に比例するといわれている。ここで、 n の値はPlaskettら⁽⁷⁶⁾によると $1/2$ であり、Elliot⁽⁷⁷⁾によると1である。またPattersonとEngler⁽⁸⁰⁾はパルミチン酸およびステアリン酸において、

表 4.1 柱状晶から等軸晶へ移りかわる位置における成長速度 R と温度勾配 G_L

specimen	solute content (wt%)	R (cm/min)	G_L ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	columnar length (cm)	
Al-Si, S	1	0.8	0.9	4.0	
	2	1.0	1.3	5.5	
	3	1.6	6.2	4.6	
	4	1.65	8.0	4.3	
	1	1.25	3.5	1.6	7.0
	2	1.36	4.3	1.6	8.0
	3	1.96	4.4	4.3	7.7
	4	4.28	3.8	6.2	6.0
Al-Cu	1	2.3	4.6	8.3	
	2	16.8	3.6	9.3	

n は $\frac{1}{2}$ であることを示している。このような関係が本実験においても成り立つためには、 $\log(C_0/G_L)$ と $\log R$ の関係が直線で示されねばならない。この点を確認するために、表 4.1 の値から $\log(C_0/G_L)$ と $\log R$ との関係を図示すると、両者のあいだにはばらつきは大きいですが、約 $-\frac{1}{2}$ の勾配の直線がひかれる。このことから、 C_0 は $G_L/R^{\frac{1}{2}}$ に比例することが知られる。図 4.1 は $G_L/R^{\frac{1}{2}}$ を横軸とし、これと溶質含有量との関係を図示したもので、柱状晶の成長条件が図中の直線よりも下の領域では等軸晶が生成しないことを意味し、上の領域では等軸晶が生成することを意味している。この結果から、等軸晶は温度勾配が小さくなるか、溶質含有量および成長速度が増すと生成されやすくなることがわかる。また溶質として Cu よりも Si の方が等軸晶生成により効果的であることが知られる。

(2) 溶質の影響

黒鉛製鋳型内に鋳込んでえられた鋳塊の水平断面のマクロ組織から、柱状晶の長さを鋳塊の半径の百分率として求め、溶質含有量に対して図示すると図 4.2 のようになる。ここで、溶質の含有量を増すと柱状晶は短くなり、等

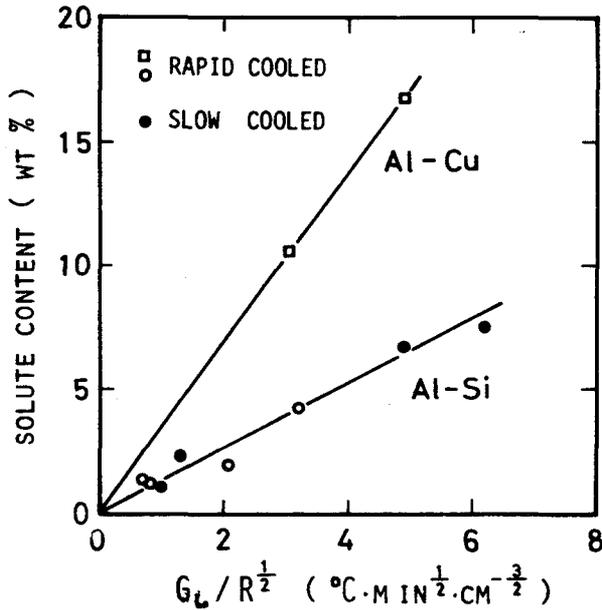


図 4.1 Al-Si および Al-Cu 合金における柱状晶から等軸晶へ移りかわる凝固条件と溶質含有量の関係

軸晶域はより長くなることが知られる。溶質含有量を増したことによっておこる柱状晶の長さの減少割合は、溶質が Ni の場合他にくらべて大きい。Ni のこのような挙動が何に起因するかわからないが、つぎのことが推論される。Al-Ni 合金の共晶点は 5.7% Ni で 640°C であるから、この実験で等軸晶を生成する組成領域では液相線と共晶点とが近くなっている。それで、成長している dendrite 先端と共晶の固液界面とは接近し、この結果として、柱状晶の成長の様相ならびに鑄塊内の凝固条件、とくに温度勾配が他の合金系と異なると考えられる。

この実験で、75% の柱状晶長さ、すなわち 25% の等軸晶域を形成するために必要とする溶質含有量は Si, Ni, Mg, Cu, Sn, Zn, Ag の順に多くなる。この順位は等軸晶の生成を容易にする溶質の順位とみなすことができる。また、この溶質の順位は溶質の単位含有量当りでの合金の凝固範囲の長さとか、平衡分配係数の大きさに及ぼす溶質の順位と直接関係がない。

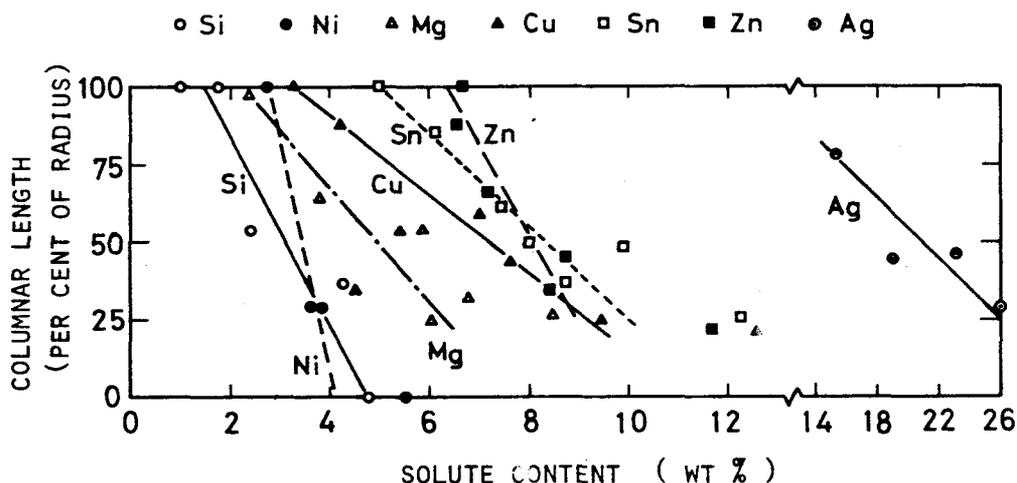


図 4.2 Al 2元合金鑄塊の柱状晶の長さ及び溶質含有量の影響

IV 考 察

柱状晶から等軸晶へ移りかわるための凝固条件に関する上述の実験においては、溶湯をルツボ内で凝固させており、鑄込みの過程がないので、本実験での等軸晶の生成原因に対して、自由チル晶説およびデンドライトアームの再溶解説は適当ではない。また、管状炉内で下部から冷却して一方向凝固しているため、表面デンドライト層も形成されないであろう。したがって、一方向凝固した Al-Si および Al-Cu 合金の場合、成長している柱状晶のデンドライトの前方での等軸晶生成は組成的過冷却に基づくと考えられる。この考えは溶湯の対流を無視しえない鑄型内での Al 2元合金鑄塊の凝固のさいの等軸晶生成の機構としても妥当であろう。そこで、柱状晶から等軸晶に移りかわるための凝固条件、溶質の種類および含有量の作用を明らかにする手がかりとして、これらの因子と組成的過冷却の量との関係を考える必要がある。

第2章での結果から、セルラーデンドライトの1次アームは液体中に棒状に突出して、これに垂直に {100} 面上に2次アームがはり出し、この枝と

枝との隙間は枝がはり出した後埋って凝固方向に平行に板状の成長がおこったようになることが明らかにされた。ここで、この板状の成長に基づく組成的過冷却は無視しうるから、成長しているデンドライトの前方に組成的過冷却を生ずるところは、凝固の主方向に垂直な固液界面を有するデンドライト先端と考えられる。

Kramer ら⁽⁸¹⁾の実験結果より、成長速度が大きくなるか、または液体中の温度勾配が小さくなると、成長しているデンドライトの先端前方の液体中に発生する組成的過冷却を消去するために、デンドライト先端の曲率半径が小さくなるようにデンドライトはより尖った形に変化し、デンドライト先端の温度は図 4.3 に示した平均濃度 C_0 の液相線温度 T_0 に近づくと考えられる。デンドライトがよく発達し、柱状晶から等軸晶に変移する凝固条件に近づくと、デンドライト先端の曲率半径は過冷却を消去するために、できるだけ小さい値をとり、界面温度は T_0 に接近する。曲率半径が小さくなると、Gibbs-Thomson 効果によって、過冷度を大きくする傾向があるから、曲率半径の減少にも限度があるだろう。溶質の種類が変化しても、柱状晶から等軸晶に変移するときのデンドライト先端の曲率半径に大きな差がないと仮定すると、デンドライト先端の温度が T_p 、先端の固体濃度が C_{ps} 、先端に接する液体の濃度が C_{pl} の場合（図 4.3 参照）、凝固の主方向に垂直なデン

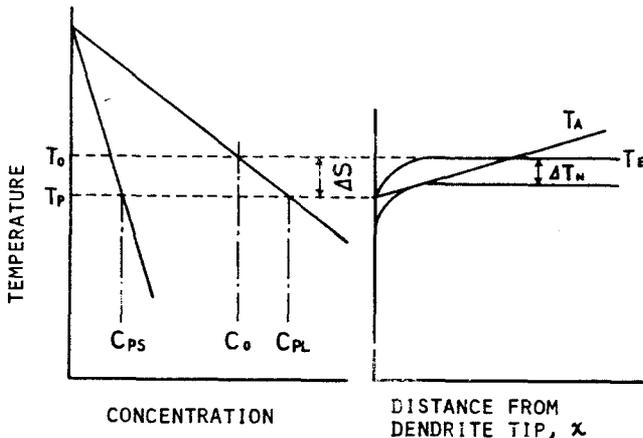


図 4.3 デンドライト状固液界面で成長している柱状晶前方の融液中で生じる組成的過冷却を示す模式図

ドライト先端の界面が成長速度 R で進行することによって、単位面積、単位時間に液体中にはき出される溶質は

$$R (C_{pL} - C_{ps}) = R (C_{pL} - C_o) + R (C_o - C_{ps}) \quad (4.1)$$

となる。ここで、 $R (C_{pL} - C_o)$ は凝固の主方向に拡散する溶質、 $R (C_o - C_{ps})$ は凝固の主方向よりはずれた方向に拡散する溶質である。 $(C_{pL} - C_o) / (C_{pL} - C_{ps})$ は凝固によってはき出された溶質のうちで、凝固の主方向に拡散する割合であって、これは凝固条件が一定であれば一定になると考えられる。それで、 $(C_{pL} - C_o) / (C_{pL} - C_{ps}) = \alpha$ とすると、図 4.3 の ΔS は

$$\Delta S = T_o - T_p = \frac{-m C_o (1-k)}{k-1 + (1/\alpha)} \simeq -m C_o \alpha (1-k) \quad (4.2)$$

ここで、 m は液相線の勾配である。凝固の主方向における液体中での溶質の濃度分布が指数関数によって変化すると、平衡凝固温度 T_E は

$$T_E = T_o - \Delta S \exp(-Rx/D) \quad (4.3)$$

で示される。ここで、 D は液体内での溶質の拡散係数、 x は界面から液体中への距離である。一方、液体内での温度勾配を G_L とすると、液体内での実際の温度 T_A は

$$T_A = T_o - \Delta S + G_L x \quad (4.4)$$

デンドライト先端に接する液体内で生ずる組成的過冷却 ΔT は

$$\Delta T = -m C_o \alpha (1-k) [1 - \exp(-Rx/D)] - G_L x \quad (4.5)$$

(4.5) 式を x で微分して、 ΔT の最大値 ΔT_{max} を求めると、 $D \ll R$ であれば、

$$\Delta T_{max} \simeq -m C_o \alpha (1-k) \quad (4.6)$$

核生成に必要な過冷度を ΔT_N とすると、 $\Delta T_{max} \geq \Delta T_N$ のとき、成長しているセルラーデンドライトの固液界面の前方の液体中に等軸晶生成が可能となる。 ΔT_N は純 Al についてマイクロボルトメーターを使って熱分析した結果、図 4.4 に一例を示すように約 1.5°C となって、かなり小さい。

Bower⁽²³⁾ は Al-4.5% Cu 合金で初晶の晶出にさいしておこる過冷度は 2°C 以下であると述べている。いま、 ΔT_N が溶質の種類および含有量によって変化しないとすると、

$$\Delta T_{\max} \approx -m C_0 \alpha (1-k) \geq \Delta T_N \quad (4.7)$$

の場合に等軸晶が生成する。 α は凝固条件によってきまる値であるから、一定の凝固条件では $-m C_0 (1-k)$ がある値以上になれば、等軸晶が現われることになる。したがって、一定の凝固条件のもとで等軸晶を生成するに必要な溶質含有量 C_0 は、(4.8)式に示すように溶質固有の値である $-m(1-k)$ に反比例することになる。

$$C_0 = -A/m(1-k) \quad (4.8)$$

ここで、 A は凝固条件に依存する定数である。

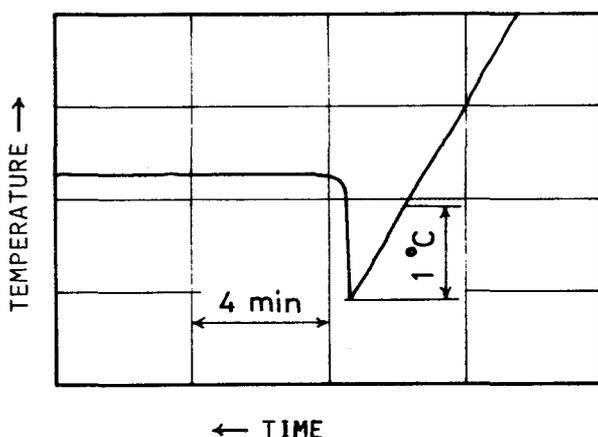


図 4.4 純 Al において等軸晶の核生成に必要な過冷度

(4.8)式の関係が成立するかどうかを調べるために、一定の凝固条件のもとで、等軸晶が現われるに必要な溶質含有量として、黒鉛製鋳型に鋳込んだ鋳塊の中心から半径の $1/4$ のところに等軸晶が現われるに必要な溶質含有量、すなわち柱状晶の長さが75%になるときの含有量を図4.2から求めた。このようにして求めた溶質含有量は各鋳塊の鋳込温度が一定ではないので、一定の凝固条件での値としてはかなりの誤差を含んでいるであろう。けれどもこの溶質含有量の値と表4.2に示した各溶質の $-m(1-k)$ の逆数との関係を図示すると、図4.5のように両者のあいだにZnを除いてよい直線関係がえられる。したがって、等軸晶の生成に対する溶質の効果は(4.8)式によって表わされるとみなしてもよいであろう。

図 4.1 の結果から、 A は $G_L / R^{\frac{1}{2}}$ に比例すると考えられるから、(4.8) 式は

$$C_0 = - \frac{B G_L}{m(1-k) R^{\frac{1}{2}}} \quad (4.9)$$

と書きうる。(4.9) 式は等軸晶生成に必要な溶質濃度と凝固条件との関係が溶質の種類によってどのように変化するかを示したもので、 B は定数である。(4.9) 式は図 4.1 の結果を適切に表わすといえる。

表 4.2 Al 基 2 元合金の液相線の勾配 m ，平衡分配係数 k および $-m(1-k)$ の値

solute		$-m$	k	$-m(1-k)$
Si	at 2 wt%	5.8	0.09	5.3
	5 wt%	7.1	0.12	6.2
Ni	at 3 wt%	3.5	0.01	3.5
Mg	at 5 wt%	5.0	0.28	3.6
Cu	at 5 wt%	2.9	0.17	2.4
Sn	at 5 wt%	1.5	0.005	1.5
Zn	at 10 wt%	1.7	0.43	1.1
Ag	at 10 wt%	1.1	0.37	0.7

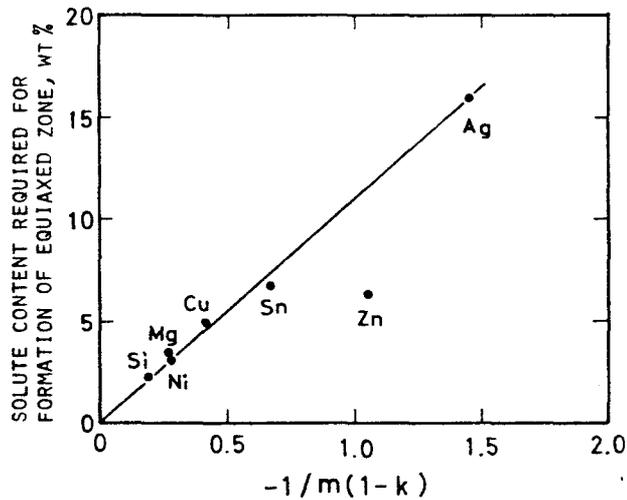


図 4.5 等軸晶生成に必要な溶質濃度と $-1/m(1-k)$ の値との関係

Thomas と Spittle⁽⁸²⁾ は塩化アンモニウム溶液の凝固のさいの等軸晶生成機構を調べて、凝固初期に上部の水に富化した溶液中で不均質核生成がおこり、この核が沈降して等軸晶を形成することを観察した。この機構は鋳塊の上部のみで不均質核生成が起こるという点で Winegard らの提案した組成的過冷却説と異なっているが、組成的過冷却説の拡張と考えられると述べている。Haworth と Oliver⁽⁸³⁾ は純 Sn および Sn - Pb 合金を一方向凝固して等軸晶生成機構を調べ、デンドライト・アームの溶断による核の増殖によることを報告している。最近 Tarshis ら⁽⁸⁴⁾ は Ni - Cu 合金融液に種々の過冷度で機械的衝撃を与えて核生成させ、過冷度と結晶粒度との関係を調べて、過冷度が小さいときと、非常に大きいときには結晶粒が微細化することを明らかにした。その理由として、過冷度が小さいときの結晶粒微細化はデンドライト・アームの溶断に起因し、過冷度が非常に大きいときには、結晶の成長にともなって生ずる衝撃による核生成に起因すると述べている。大野と早田^(85, 86) はデンドライト・アームの溶断遊離により等軸晶が生成されることを報告した。さらに大野らは Sn 合金の凝固現象を直接観察し、鋳型壁で生成した結晶が凝固初期に遊離し沈殿堆積して等軸晶域を形成することを明らかにし、^(87, 88) またこのような現象は一方向凝固時にも起こりうることを報告している。⁽⁸⁹⁾ 鈴木ら^(90, 91) は等軸晶の起源はすべて結晶の増殖によるものであり、増殖をおこすデンドライトの生成場所によって、核生成以外の種々の説が提案されていると結論している。

このように、鋳塊における等軸晶生成の機構について多くの実験が報告され、種々の説が提案されているが、凝固条件および溶湯の組成によってどの機構も起こりうるものと考えられる。

V 結 言

2 元合金の鋳塊で、柱状晶から等軸晶に移りかわるための凝固条件、溶質の作用を明らかにするために、Al 基 2 元合金を使って実験を行なった。この結果、Winegard と Chalmers によって提案された組成的過冷却の機構によって、柱状晶から等軸晶への変移の条件がうまく説明しうるということがわかった。

2元合金で、等軸晶は次式の条件のときに生成される。

$$\frac{-mC_0(1-k)R^{\frac{1}{2}}}{G_L} \geq B$$

ここで、 G_L は dendrite 先端に接する液体中での温度勾配、 R は成長速度、 m は液相線の勾配、 k は平衡分配係数、 C_0 は溶質含有量、 B は定数である。この関係から、溶質として $-m(1-k)$ が大きく、溶質含有量が多いほど、また凝固条件として成長速度が大きくなるか、温度勾配が小さくなると、等軸晶が生成しやすくなると結論できる。

第 5 章 マクロ偏析およびマイクロ偏析

I 緒 言

合金鑄塊の凝固時に生じる合金元素の分布の不均一、すなわち偏析は鑄塊全体にわたるマクロ偏析と、マイクロ組織の形成に伴なって生じるマイクロ偏析とに大きく分けられる。鑄塊内でのこれらの偏析に関して多くの実験および理論的解析がなされており、偏析は融液の混合と密接な関係があることが知られている。液固にともなう固体の溶質分布は固体内での溶質拡散が無視できるならば次のように与えられる。融液の混合が完全であると、凝固率 g において晶出する固体の溶質濃度 C_s は、

$$C_s = C_0 k (1-g)^{k-1} \quad (51)$$

となる。ここで、 C_0 は鑄塊の平均溶質濃度、 k は平衡分配係数である。融液の混合が不完全であるときは、

$$C_s = C_0 k_e (1-g)^{k_e-1} \quad (52)$$

で与えられる。ここで、 k_e は実効分配係数であり、固液界面が平面で一方向に凝固している場合、Burtonら⁽⁹²⁾によって、

$$k_e = \frac{k}{k + (1-k) \exp(-R\delta/D)} \quad (53)$$

の関係が求められている。ここで、 δ は境界層厚さ、 R は凝固速度、 D は融液中での溶質の拡散係数である。固液界面がセル状あるいはデンドライト状となると、このような平滑界面を前提とした解析は適用されえない。また、固液共存域を有して凝固が進行する場合、固液共存域における融液とバルク融液との混合が理論的に解析されていないため、凝固後の溶質分布を定量的に求めることができないのが現状である。

マイクロ偏析すなわちマイクロ組織の形成に伴なう溶質分布は、固液共存域での融液の混合の強さによって決められることが知られている。Brody と Flemings⁽⁹³⁾ は、デンドライト間隙内での融液が完全に混合すると仮定して

計算した溶質分布は実際の測定値と一致すると述べている。一方 Thresh⁽⁹⁴⁾は、融液内での混合作用が無いと仮定したときの溶質分布になると報告している。Doherty⁽⁹⁵⁾は融液の混合は完全ではないと述べている。このように、溶質分布を決定するデンドライト間隙内の融液の混合に関しても未だ議論がなされている。マイクロ偏析で実際に重要なものは偏析指数であり、偏析指数に及ぼす凝固条件とくに冷却速度の影響に関しては多くの研究が報告されている。しかし、マクロ偏析が生じるような条件、すなわち固液共存域の融液とバルク融液との混合がおこるような場合に、偏析指数がどのように影響されるかはほとんど調べられていない。また、偏析指数に及ぼす溶質含有量の影響に関する研究は非常に少ない。

このような観点から、本章では、固液界面がセル状あるいはデンドライト状で凝固が進行する場合のマクロ偏析とマイクロ偏析に及ぼす凝固界面の形態および融液の対流の影響について基礎的な知見を得る目的で、偏析と凝固条件、溶質の種類および溶質含有量との関係を調べた。

融液の対流は、融液の密度が下部よりも上部で大きいときに生じる。本実験では、温度の不均一による対流および溶質濃度の不均一による対流が起こるように、合金系として Al より比重の大きい Ag および比重の小さい Mg を含有する Al - Ag および Al - Mg 合金を使い、上から下向きおよび下から上向きに一方向凝固して、マクロおよびマイクロ偏析を調べた。温度の不均一による対流は融液の温度が下方よりも上方で低い場合に現われる。溶質濃度の不均一による対流は、溶質濃度の増加につれて融液密度が減少する場合は、その合金系の平衡分配係数が 1 より小さければ上向きに凝固するときに現われ、平衡分配係数が 1 より大きいと下向きに凝固するときに現われる。溶質濃度の増加につれて融液密度が増加する合金系の場合には、対流が生じる条件は逆になる。この関係を図 5.1 に模式的に示す。図 5.1 の(a)と(b)は上向きに凝固する場合で、(c)と(d)は下向きに凝固する場合の融液の密度分布である。(a)と(c)は Al - Ag 合金のように、溶質濃度の増加によって密度が増加する場合、(b)と(d)は Al - Mg 合金のように、溶質濃度の増加によって密度が減少する場合を示す。(b), (c), (d) のように融液の下方より上方の密度が高くなると、融液内に対流が起こると考えられる。

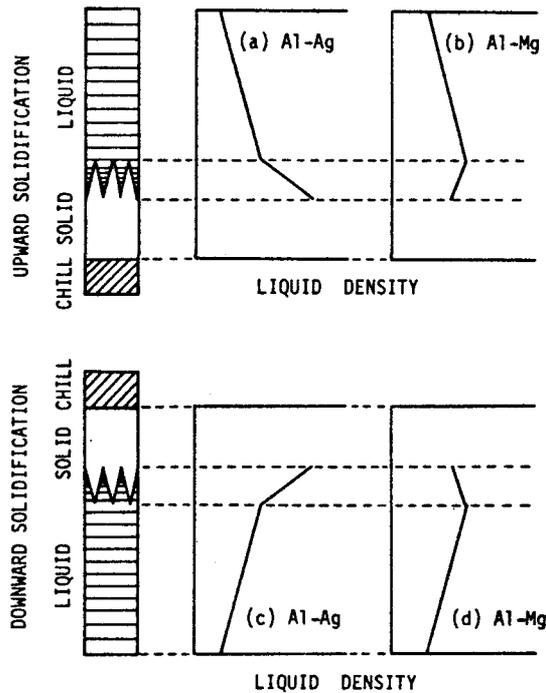


図 5.1 Al - Ag および Al - Mg 合金を上向きに凝固するとき (a, b) と下向きに凝固するとき (c, d) の液体中の密度分布

II 実験方法

(1) 融液中での温度のゆらぎの測定

99.99%純度の Al, Ag および 99.9%純度の Mg を用いて, 1.2 cm 径, 13 cm 長さの純 Al および種々の溶質含有量の Al - Ag 合金, Al - Mg 合金の円柱状鋳塊を作り, これを内径 1.2 cm の黒鉛管に入れ, 一端に水冷管をつけた。鋳塊の冷却端から 5 cm の位置に, 黒鉛管の壁を通して, 熱電対の熱接点が鋳塊の中心にくるように熱電対を設置した。熱電対は 0.3 mm 径のアルメル・クロメルを使い, 熱接点はジルコンセメントで薄く被覆した。これを管状炉内に吊って, 水冷管に近い一部を残して再溶解し, 一定速度で移動させて, 下から上方へあるいは上から下方へ方向凝固した。凝固時の

冷却曲線を微小直流電圧計を用いて記録し、凝固時の温度変動を測定した。

(2) 偏析の測定

(1)と同様にして、1.2 cm径、10 cm長さの Al - Ag および Al - Mg の円柱状鋳塊を作り、黒鉛管に入れて、一端に水冷管を設置した。図 5.2 に下向きに凝固する場合の装置の模式図を示す。一方向凝固用管状炉は、融液中での温度勾配を変えられるように2分割され、それぞれPID温度調節器で温度制御した。上向きに凝固する場合は、水冷管を鋳塊の下側につけた。黒鉛管の壁の温度は、鋳塊の冷却端からの距離が等しい位置での融液の温度とほとんど差がないことを確かめて、鋳塊の冷却端から1 cmと7 cmの距離に黒鉛管の壁に穴を作り熱電対を設置した。そして冷却端から1 cmを残して再溶解したのち、試料を一定速度で移動させて一方向凝固した。冷却端から7 cmの位置に設置した熱電対で得られた冷却曲線の凝固温度における勾配から、固液共存域での冷却速度 V を求め、 V と成長速度 R の比から固液共存域の温度勾配 G を求めた。一方向凝固した鋳塊は長さ方向に5 mm間隔で切断し、硬質ガラス管内に真空封入し、Al - Ag合金は 500°C 、Al - Mg合金は 450°C で50 hr均質化焼鈍した。この試料からマクロ偏析の分析用試料を作製し、X線マイクロアナライザーで分析した。

マイクロ偏析は凝固後室温まで冷却中に、固体内拡散によって均質化されるので、凝固後観測されるマイクロ偏析は、結晶成長時に発生したマイクロ偏析が冷却中に均質化された後測定されたものである。そして室温までの冷却中に均質化される程度は冷却速度に強く依存する。本実験では、とくにマイクロ偏析発生時の偏析の強さに及ぼす融液の溶質濃度および凝固条件の影響、ならびに凝固界面の形態との関連を調べるために、凝固直後のマイクロ偏析を測定することとした。そこで、マクロ偏析測定の場合と同様に一方向凝固して、凝固開始端から約4 cm凝固したとき試料を水冷管ごと引き出し、強風を吹きつけて急冷した。この試料の縦断面の組織観察から、固液共存域の固相線に相当する位置を通るように、凝固フロントに対して約 20°C の角度で切断した。この横断面を研磨したのち、10%苛性ソーダ水溶液で溶質濃化部の位置を識別できる程度に軽く腐食して、固液共存域の固相線に相当する位置で、X線マイクロアナライザーを使って溶質濃度を測定した。最小溶質濃度

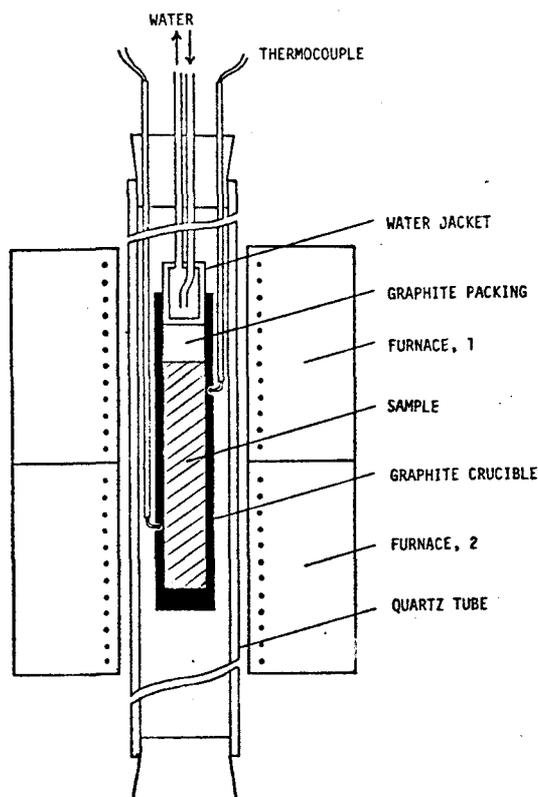


図 5.2 上から下向きに一方向凝固するときの装置図

C_s はセルの中心部あるいはデンドライトの1次アームの中心部で測定した。最大溶質濃度 C_i は C_s を測定した位置の近傍のセル境界のノード部、あるいはデンドライトの最終凝固部の5個所で測定し、これらの溶質濃度の平均値を C_i とした。各々の C_s に対する C_i から、マイクロ偏析指数を $I_s = C_i / C_s$ として求めた。また、凝固フロントから 1.5 cm の位置で凝固方向に垂直に 1mm の距離にわたって線分析して、バルク融液の平均溶質濃度 C_L を求めた。

X線マイクロアナライザーは島津 ARL-EMX II 型を使用し、測定条件は

次のようである。

加 速 電 圧	20 kV
試 料 電 流	0.02 μ A (Al ₂ O ₃ 上で)
電 子 線 径	2 μ m
分 光 結 晶	ADP

Ag については Ag L α 線, Mg については Mg K α 線を用いて, 積分時間 10 sec で 5 回計数し, その平均値を求めた。溶質濃度の決定はそれぞれ Al-Ag および Al-Mg 合金の標準を作製し, それから得られた検量線を使って行なった。

X線マイクロアナライザーで溶質濃度を測定した試料は, 電解研磨したのち腐食して, ミクロ組織を観察した。

III 実験結果

(1) 融液中での温度のゆらぎ

図 5.3 は Al-5.0% Ag 合金を成長速度 10 cm/hr で下向きおよび上向きに凝固したときの温度変動を示す。上向きに凝固したときには温度のゆらぎがみられず, 下向き凝固の場合には温度のゆらぎが観察される。図 5.4 は Al-4.0% Mg 合金を成長速度 10 cm/hr で凝固したときの温度変動を示す。Al-Mg 合金においても, 上向きに凝固したときは温度のゆらぎがみられないが, 下向き凝固の場合には温度のゆらぎが観察される。Al-Mg 合金を上向きに凝固すると, 溶質濃度の不均一による対流によって融液は流動すると考えられるが, 温度のゆらぎとして観察されないことが注目される。また温度のゆらぎが凝固中の固液存域内での融液の動きとどのように関係するかは明らかでない。

(2) マクロ偏析

図 5.5 および図 5.6 は一方向凝固した鋳塊の溶質分布測定結果の数例であり, 縦軸は溶質濃度, 横軸は鋳塊の冷却端からの距離である。各鋳塊について, この溶質分布を凝固開始端からの距離, すなわち凝固率に対してプロットした溶質分布曲線を図 5.7 ~ 5.9 および図 5.11 ~ 5.13 に示す。縦軸は鋳塊の各位置における平均溶質濃度 C_s と鋳塊全体の平均溶質濃度 C_0 との

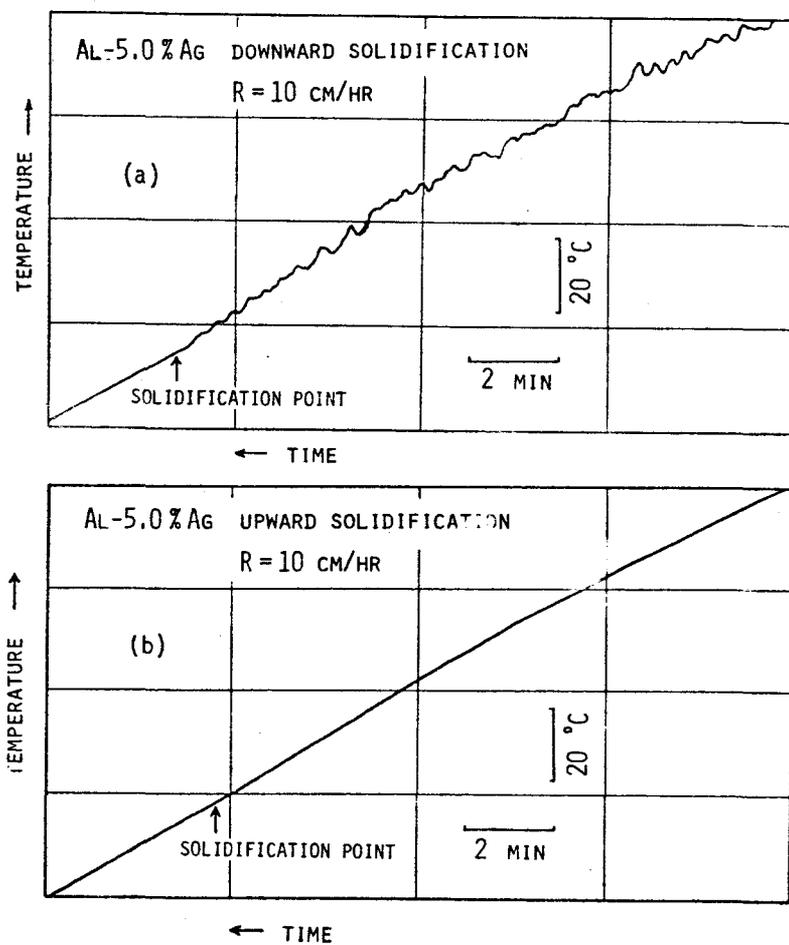


図 5.3 Al-5.0% Ag 合金を成長速度 10 cm/hr で (a)下向きおよび(b)上向きに一方方向凝固したときの冷却曲線

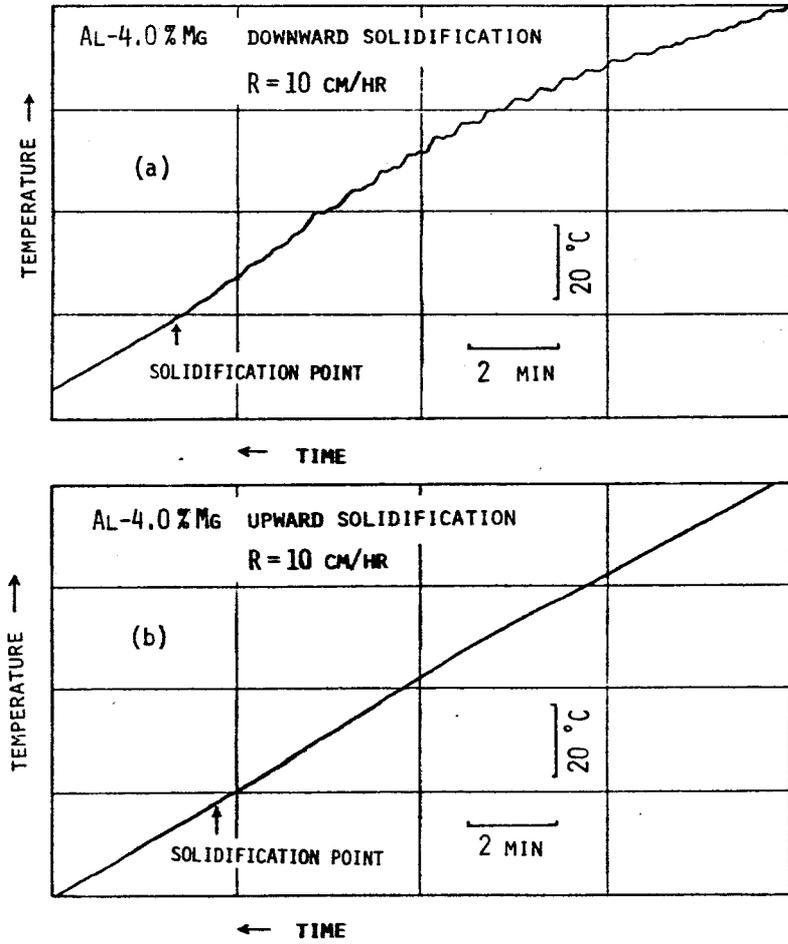


図 5.4 Al-4.0% Mg 合金を成長速度 10 cm/hr で (a)下向きおよび(b)上向きに一方方向凝固したときの冷却曲線

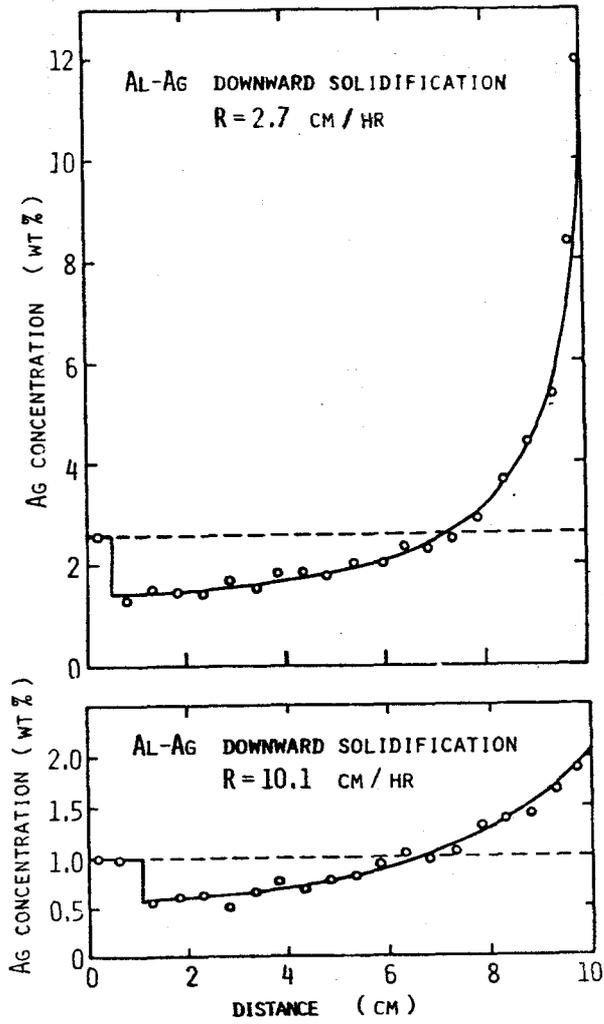


図 5.5 Al-Ag 合金を下向きに一方方向凝固した
 鋳塊の溶質分布

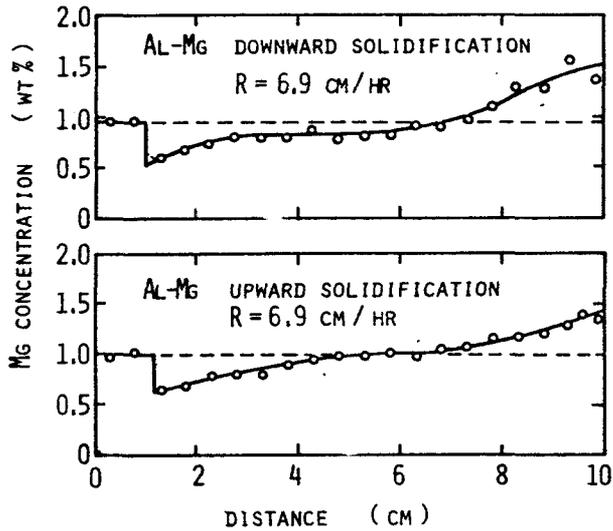


図 5.6 Al-Mg 合金を下向きおよび上向きに一方向凝固した鑄塊の溶質分布

比で、相対溶質濃度を示し、横軸は凝固した距離をもとに凝固率を示している。図 5.7 は Al-Ag 合金を約 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で下向きに凝固した場合である。これらの結果から、成長速度を増すとマクロ偏析は減少することが知られる。また、成長速度が等しいときには、平均溶質濃度が増すとマクロ偏析が減少することがわかる。図 5.8 は Al-Ag 合金を約 $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で下向きに凝固した場合で、図 5.7 と比較すると、温度勾配の減少はマクロ偏析を減少することがわかる。図 5.9 は Al-Ag 合金を $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で上向きに一方向凝固したとき、マクロ偏析を生じた試料の溶質分布曲線である。図 5.11 は Al-Ag 合金を $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で上向きに凝固したとき、マクロ偏析が生じる条件を成長速度と平均溶質濃度に対して示したものである。●印は図 5.9 に示したようにわずかにマクロ偏析を生じることを示し、○印はマクロ偏析を生じないことを示す。

図 5.11 は Al-Mg 合金を約 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で一方向凝固したときの溶質分布曲線である。Al-Ag 合金を下向きに凝固したときと同様に、成

DOWNWARD, SOLIDIFICATION

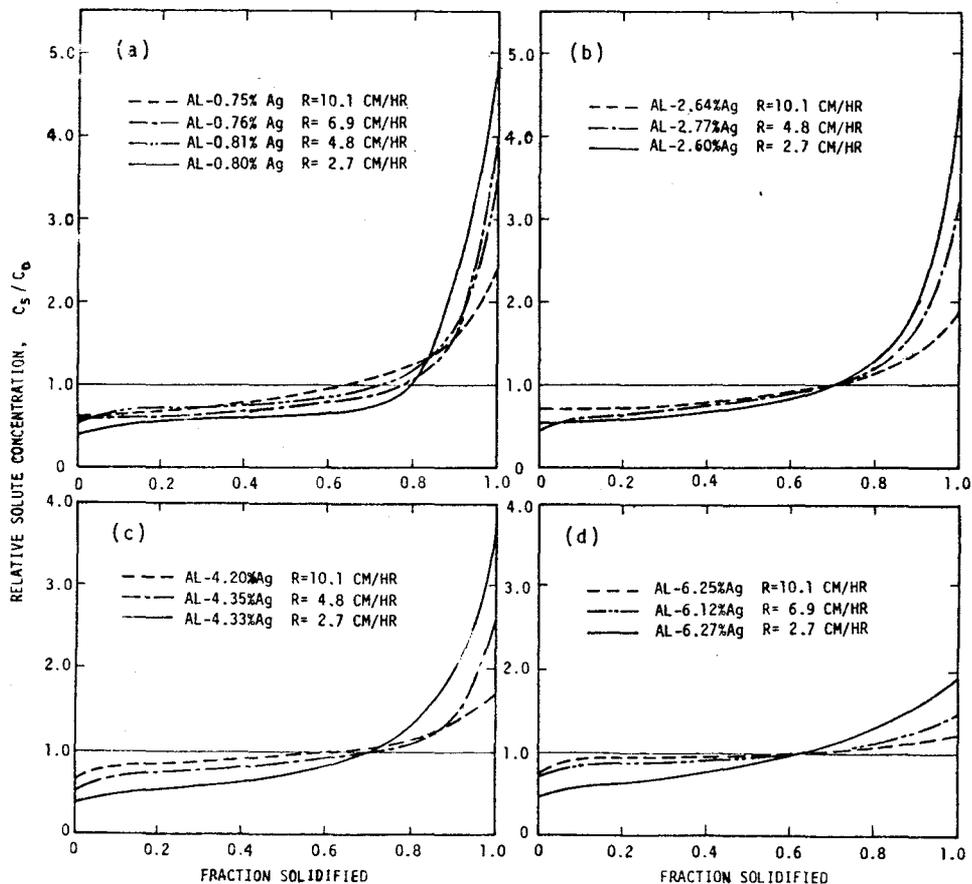


図 5.7 Al-Ag 合金を約 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で下向きに一方凝固した鑄塊の溶質分布曲線

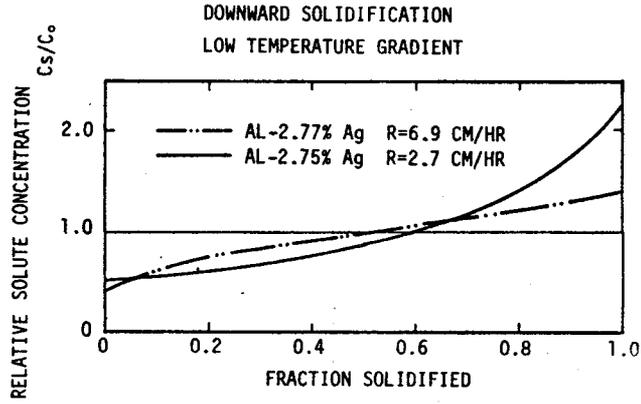


図 5.8 Al-Ag 合金を約 $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で下向きに一方方向凝固した鋳塊の溶質分布曲線

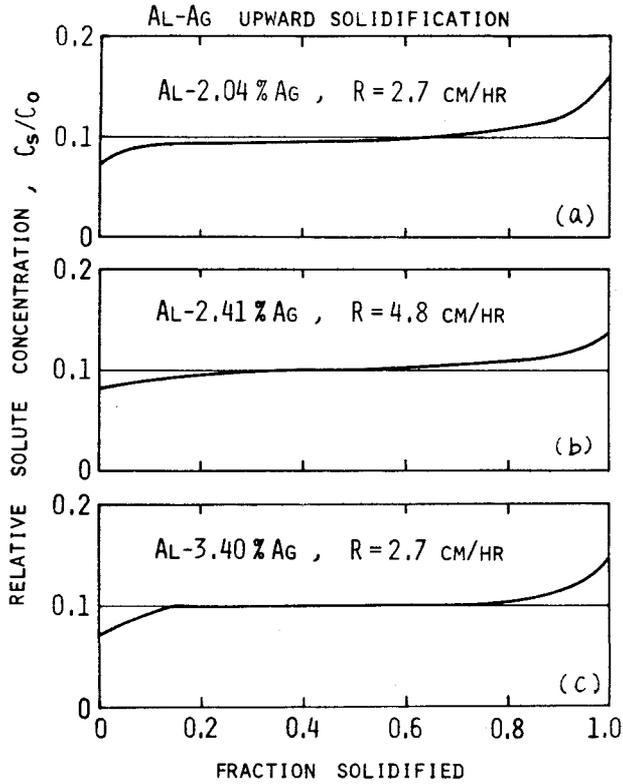


図 5.9 Al-Ag 合金を $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で上向きに一方方向凝固した鋳塊の溶質分布曲線

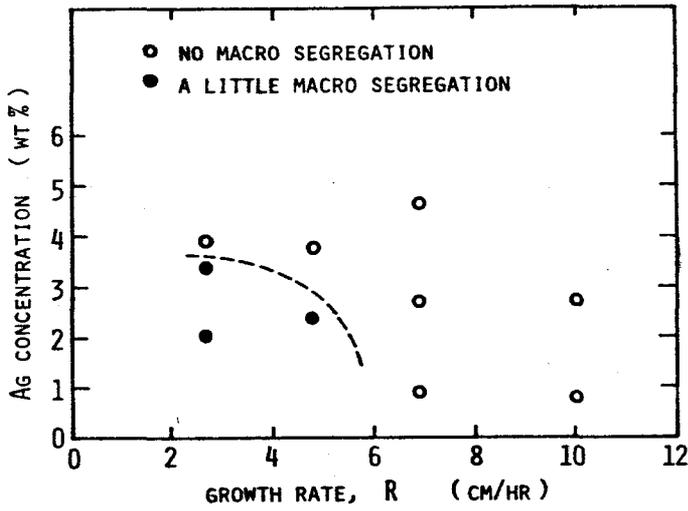


図 5.10 Al-Ag 合金を $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で上向きに一方方向凝固したとき、マクロ偏析が生じる条件

長速度の増加および平均溶質濃度の増加につれて、マクロ偏析は減少することがわかる。しかしマクロ偏析の程度は Al-Ag 合金よりかなり小さい。

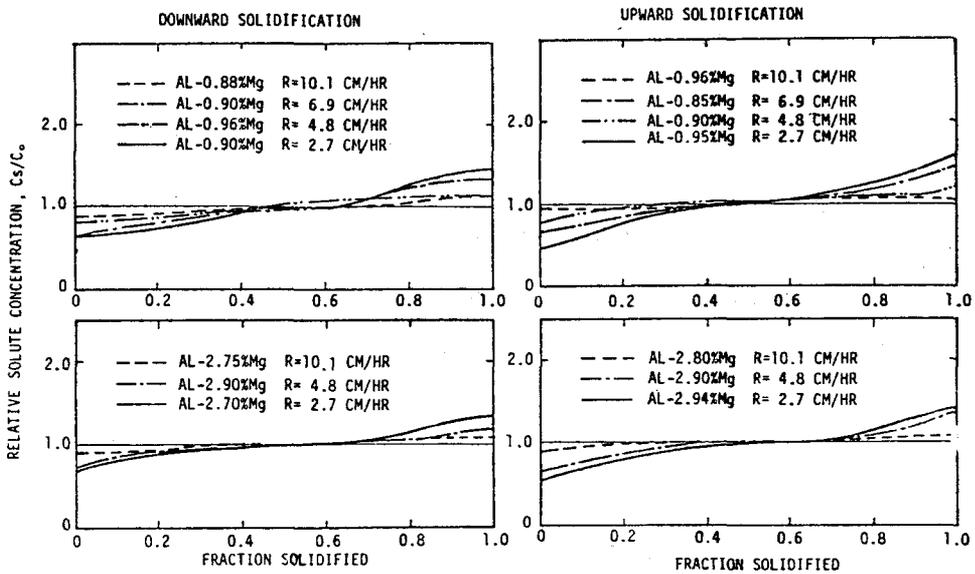


図 5.11 Al-Mg 合金を約 $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で一方方向凝固した鑄塊の溶質分布曲線

(3) マクロ偏析指数

マクロ偏析の程度は従来マイクロ偏析指数と同様にして、鑄塊内のある位置における溶質濃度と平均溶質濃度との比、あるいは平均溶質濃度からの偏差と平均溶質濃度との比で表わされ、それぞれ偏析度および偏析率と呼ばれている。このような表わし方は、局所的な最高溶質濃度が問題となるマイクロ偏析の程度を表わすにはよい方法であるが、鑄塊全体の溶質の分布を問題とするマクロ偏析の程度を表わすには適当でない。そこで、鑄塊全体の溶質分布が表わせるように、マクロ偏析指数 I_M というものを定義し、これを各試料の溶質分布曲線から次のようにして求めた。

図 5.12 に示すように、各鑄塊の溶質分布曲線で $C_s/C_0 < 1$ となる範囲

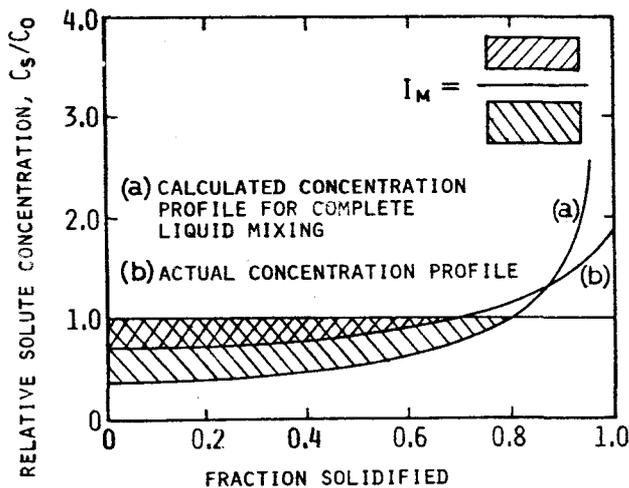


図 5.12 マクロ偏析指数 I_M の定義

で、 $C_s/C_0 = 1$ の直線と溶質分布曲線とで囲まれる面積から偏析した溶質量 M' を求め、つぎに融液の混合が完全であるとき、すなわち (5.1) 式に基づく溶質分布曲線から $C_s/C_0 < 1$ となる範囲で、 $C_s/C_0 = 1$ の直線と溶質分布曲線とで囲まれる面積を求めて、融液の混合が完全であるときの偏析量 M を求めた。そして、比 M'/M をマクロ偏析指数 I_M と名付けた。こうして求めた I_M はマクロ偏析の程度を表わす指数である。これを成長速度に

対して図示すると、図 5.13 と図 5.14 のようになる。 $I_M = 1$ は融液の混合が完全で、実効分配係数が平衡分配係수에等しいときのマクロ偏析に相当する。 $I_M = 0$ はマクロ偏析が全くないことを表わす。図 5.13 から Al - Ag 合金を下向きに凝固したとき、 I_M は成長速度の増加および溶質含有量の増加によって減少することがわかる。また温度勾配を小さくすると I_M は小さくなり、溶質含有量の増加あるいは成長速度の増加と同様の効果がある。Al - Ag 合金を上向きに凝固したときマクロ偏析を生じた鑄塊について、そのマクロ偏析指数を求めると図 5.13 の \blacktriangle , \blacksquare で示すような値になり、下向きに凝固した鑄塊で組成の近いものと比較すると、その値は非常に小さい。

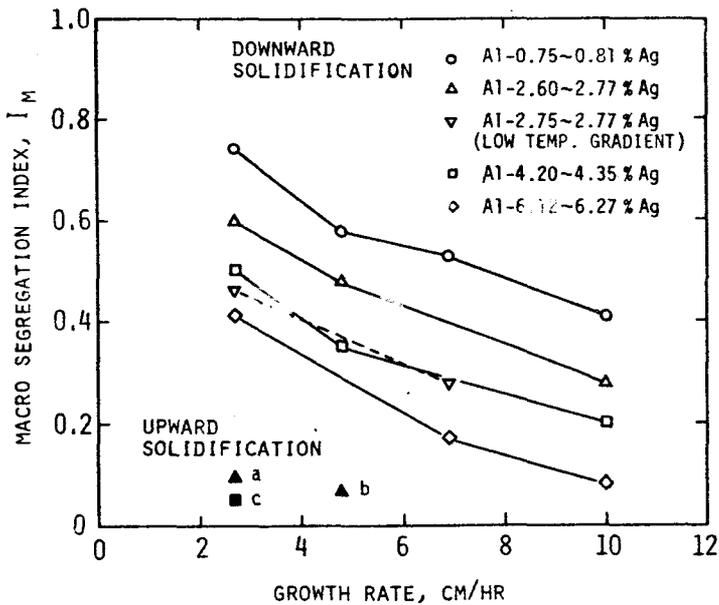


図 5.13 Al - Ag 合金のマクロ偏析指数と成長速度の関係。 \blacktriangle , \blacksquare は上向きに凝固した鑄塊のうち、マクロ偏析を生じた試料のマクロ偏析指数を示す。
 a : Al - 2.04% Ag, b : Al - 2.41% Ag
 c : Al - 3.40% Ag

Al-Mg 合金の場合も、溶質含有量を増すと I_M は小さくなるが、その効果は下向き凝固の方が顕著である。

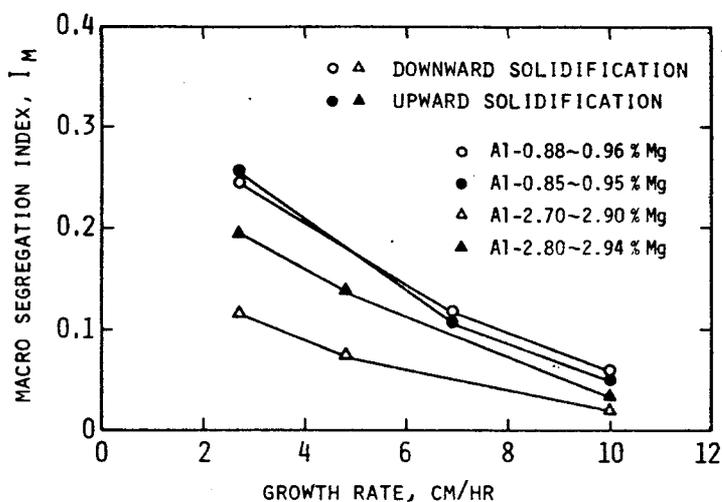


図 5.14 Al-Mg 合金を下向きおよび上向きに一方向凝固した鋳塊のマクロ偏析指数と成長速度の関係

(4) ミクロ偏析

写真 5.1 は Al-Ag 合金を下向きに一方向凝固している途中急冷した鋳塊の縦断面の組織を示す。急冷する前、液体であったところは組織が細かく、また濃度差による腐食の差から、凝固フロントが明瞭に顕出されている。写真 5.2 と 5.3 はそれぞれ Al-Ag および Al-Mg 合金を上向きおよび下向きに一方向凝固した鋳塊を固液共存域の固相線に相当する位置で切断した横断面の組織を示す。これらの写真から、成長速度を増すと組織は微細になることがわかる。また Al-Mg 合金では成長速度が同じ場合、下向きに凝固したときが組織は微細である。

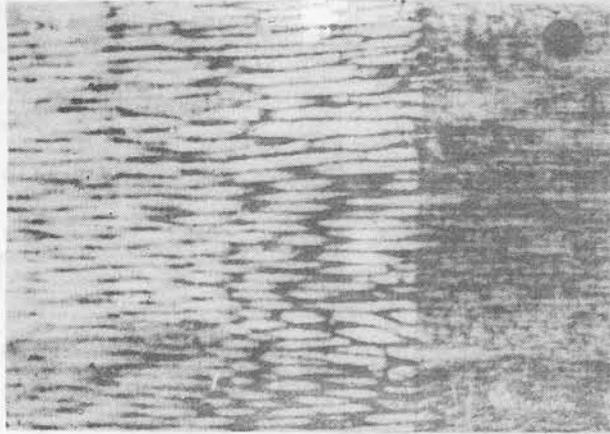
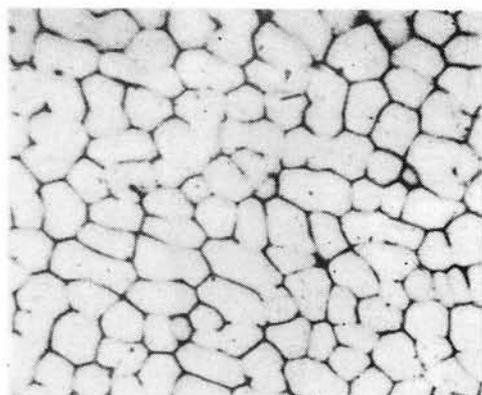


写真 5.1 Al-Ag 合金を下向きに一方向凝固途中急冷した鑄塊の縦断面の組織

$$C_L = 3.34\%Ag, R = 6.9 \text{ cm/hr } (\times 10)$$

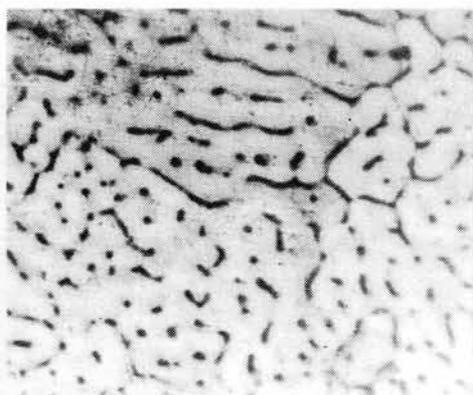
最大溶質濃度と最小溶質濃度の比で示されるマイクロ偏析指数 I_s を成長速度に対してプロットすると、図 5.15 と 5.16 のようになる。図 5.15 は Al-Ag 合金を約 $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で一方向凝固したときの I_s の測定結果である。Al-Ag 合金においては、成長速度を増すと I_s はわずかに低下し、バルク融液の溶質濃度 C_L が増すと I_s はかなり小さくなることが知られる。また、 C_L および成長速度が等しいときには、 I_s は上向き凝固より下向き凝固のときが小さい。図 5.16 は Al-Mg 合金を約 $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配で一方向凝固したときの I_s の測定結果である。Al-Mg 合金では、成長速度を増すと、 I_s はわずかに低下するが、凝固方向には依存しない。

UPWARD SOLIDIFICATION

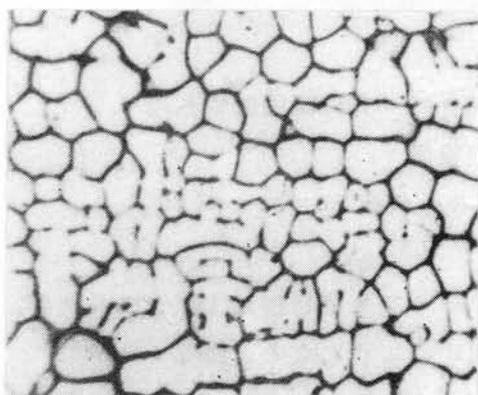


$C_L = 6.63\% \text{ Ag}, R = 2.7 \text{ cm/h}$

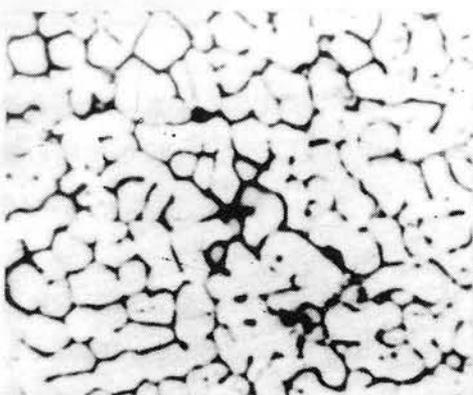
DOWNWARD SOLIDIFICATION



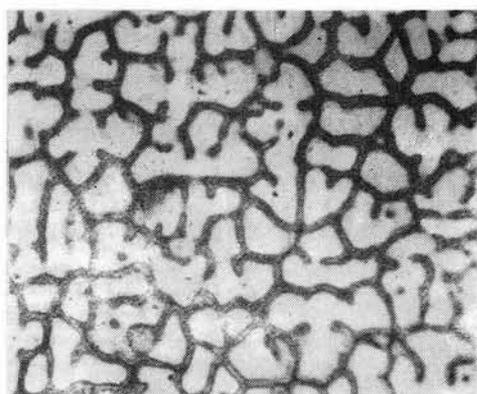
$C_L = 7.63\% \text{ Ag}, R = 2.7 \text{ cm/h}$



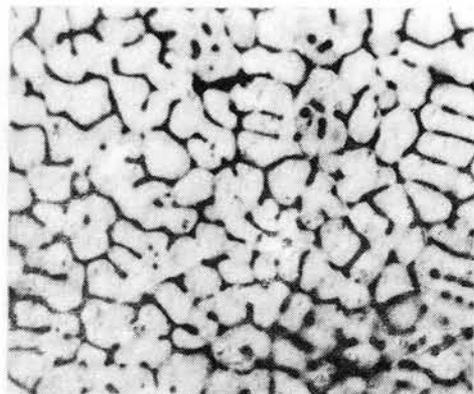
$C_L = 6.44\% \text{ Ag}, R = 6.9 \text{ cm/h}$



$C_L = 8.29\% \text{ Ag}, R = 6.9 \text{ cm/h}$



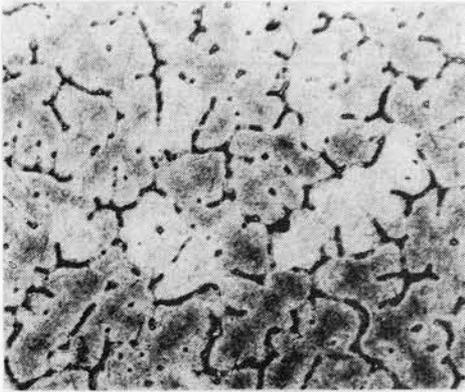
$C_L = 6.38\% \text{ Ag}, R = 10 \text{ cm/h}$



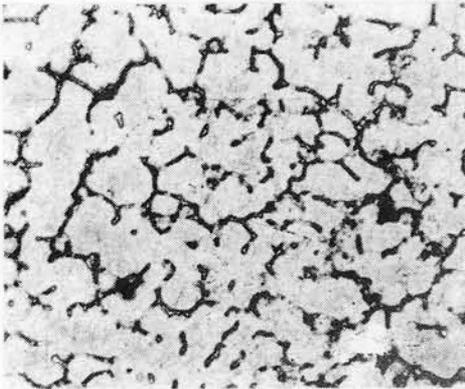
$C_L = 7.54\% \text{ Ag}, R = 10 \text{ cm/h}$

写真 5.2 Al-Ag 合金を上向きおよび下向きに凝固したときの凝固形態
($\times 30$)

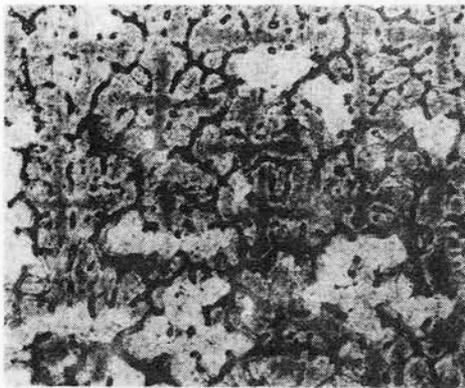
UPWARD SOLIDIFICATION



$C_L = 2.75\% \text{Mg}$, $R = 2.7 \text{ cm/h}$

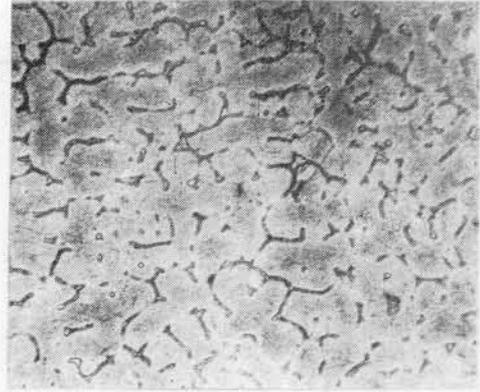


$C_L = 2.68\% \text{Mg}$, $R = 6.9 \text{ cm/h}$

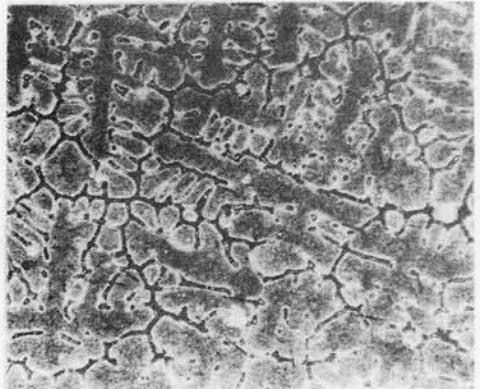


$C_L = 2.87\% \text{Mg}$, $R = 10 \text{ cm/h}$

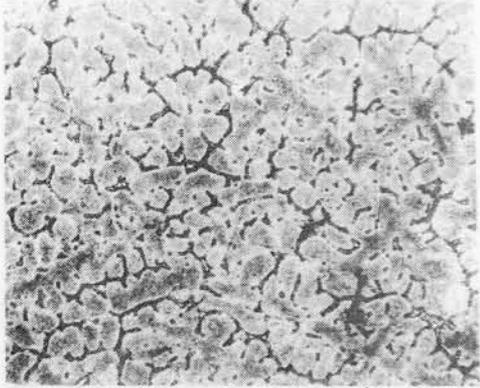
DOWNWRD SOLIDIFICATION



$C_L = 3.79\% \text{Mg}$, $R = 2.7 \text{ cm/h}$



$C_L = 3.54\% \text{Mg}$, $R = 6.9 \text{ cm/h}$



$C_L = 3.75\% \text{Mg}$, $R = 10 \text{ cm/h}$

写真 5.3 Al-Mg 合金を上向きおよび下向きに凝固したときの凝固形態 (×30)

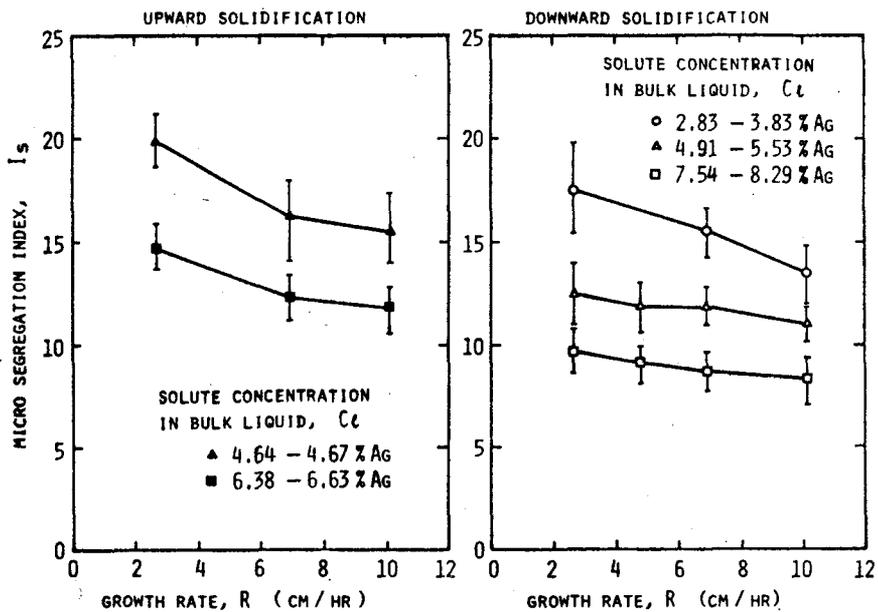


図 5.15 Al-Ag 合金のマイクロ偏析指数と成長速度の関係

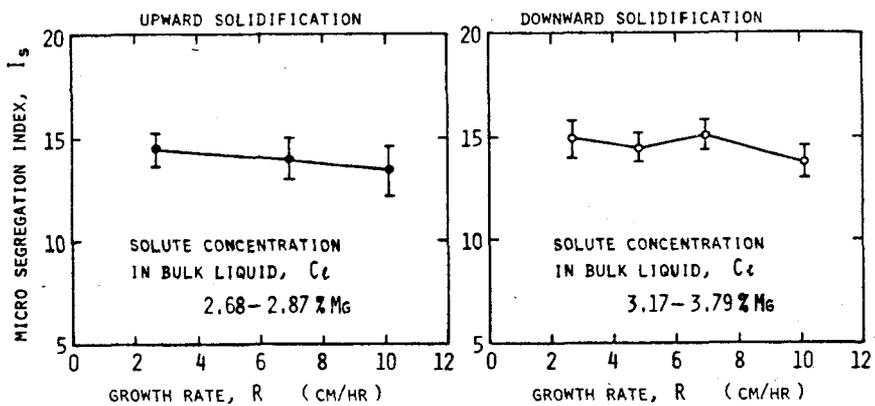


図 5.16 Al-Mg 合金のマイクロ偏析指数と成長速度の関係

IV 考 察

(1) マクロ偏析

凝固時に融液が混合されると、平衡分配係数が1より小さい合金系では、凝固の進行につれて融液の溶質濃度を増し、それにもなつて晶出する固体の溶質濃度も増加してマクロ偏析を生じる。本実験では融液の強制攪拌を行っていないので、融液の混合は温度の不均一および溶質濃度の不均一に基づく密度差に起因する対流と溶質の拡散による。固液界面が平滑でない場合、デンドライト先端前方へ排出される溶質量は非常に少ないので、⁽²³⁾ 拡散による混合はほとんど無いと考えてよいだろう。したがって、固液界面が平滑でない場合のマクロ偏析は固液共存域の融液とバルク融液が混合することによって生じ、マクロ偏析の強さはこの混合の強さに依存する。

Al-Mg合金を下向きに凝固するときは、図5.1に示すように固液共存域の密度は下方が大きくて、デンドライト間隙内の融液は対流を起こさないと考えられるが、図5.14から知られるように、かなりのマクロ偏析を生じた。これはバルク融液の熱的対流がデンドライト間隙の融液の流動に影響することを示唆している。

Al-Mg合金を上向きに凝固するときは組成的対流によって、またAl-Ag合金を下向きに凝固するときは組成的対流と熱的対流によってマクロ偏析を生じる。Copleyら⁽⁹⁶⁾は上向き凝固のとき溶質濃化した融液が浮上する駆動力を解析し、フレックルポテンシャルを提案した。彼らの結果によると、溶質含有量を増すにつれてフレックルポテンシャルは増加する。しかし本実験結果では溶質含有量を増すにつれてマクロ偏析は抑制され、フレックルポテンシャルでマクロ偏析の強さを表わすことはできない。マクロ偏析のように、デンドライト間隙内の融液とバルク融液との混合の強さが関係する場合には、デンドライト間隙内での融液の流れを考えることが必要となる。

PiwonkaとFlemings⁽⁹⁷⁾はデンドライト間隙内での融液の流れに対してDarcyの法則が適用できることを示した。したがって、 $\Delta P/h$ の圧力勾配があるデンドライト間隙での固液共存域側からバルク融液側への融液の流速 v は次式で示される。

$$v = K \frac{\Delta P}{\mu h} \quad (5.4)$$

ここで、 K は透過能係数、 Δp はデンドライト間隙内での圧力差、 h は固液共存域の深さ、 μ は融液の粘性係数である。BlakeおよびKozenyはDarcy⁽⁹⁸⁾の法則を修正した次式を提案した。

$$v = f_L^3 \Delta P / n \mu S^2 h \quad (5.5)$$

ここで、 f_L は液体の体積率、 S は固液界面の表面積、 n は実験的に求められる定数である。

固液界面の表面積、 S に及ぼす成長速度および溶質含有量の影響を調べるために、一方向凝固の途中急冷した試料を固液共存域の固相線に相当する位置で切断し、 S の値を測定した結果を図5.17に示す。この結果から測定値のばらつきを考えると、 S は溶質含有量に関係なく、近似的に次式で表わされる。

$$S \propto R^{\frac{1}{3}} \quad (5.6)$$

また、 $\alpha = \partial \rho / \partial T$ 、 $\beta = \partial \rho / \partial C$ とすると、 ΔP は

$$\Delta P = \pm g (1-k) C_0 (\alpha m + \beta) / k \quad (5.7)$$

となる。ここで、 g は重力加速度、 k は平衡分配係数、 C_0 は溶質含有量、 m は液相線の勾配である。なお+符号は下向き凝固、-符号は上向き凝固のときである。デンドライト間隙内での温度勾配を G とすると、固液共存域の深さ h は次式で示される。

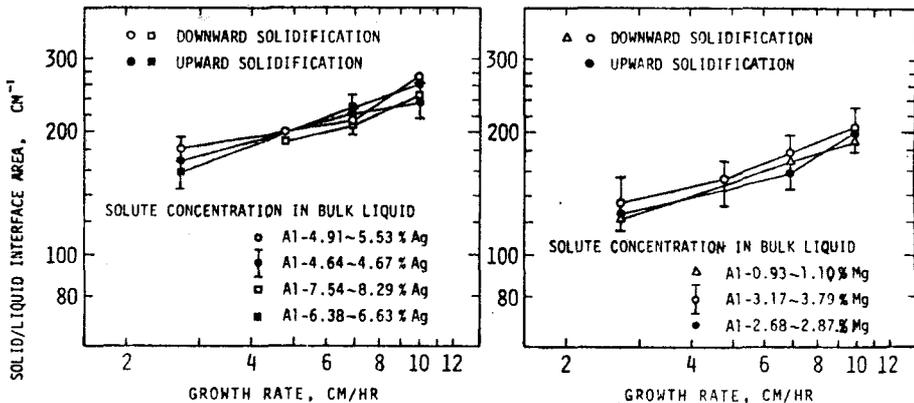


図 5.17 固液界面の表面積に及ぼす成長速度と溶質含有量の影響

$$h = -m (1 - k) C_0 / k G \quad (5.8)$$

固液共存域全体の融液の体積率を一定と考えると、(5.5) ~ (5.8) から

$$v \propto \pm \frac{g (\alpha m + \beta) G}{(-m) \mu R^{\frac{2}{3}}} \quad (5.9)$$

の関係が得られる。デンドライト間隙内の融液とバルク融液との混合の強さ Q は $(v - R) / h$ で表わされる。したがって

$$Q \propto \left\{ \pm \frac{g (\alpha m + \beta) G}{(-m) \mu R^{\frac{2}{3}}} - R \right\} \frac{k G}{(-m) (1 - k) C_0} \quad (5.10)$$

ただし、+符号は下向き凝固、-符号は上向き凝固のときである。 $v > R$ のときに、デンドライト間隙の融液とバルク融液は混合し、 Q の値は凝固速度および溶質含有量の増加と温度勾配の減少によって小さくなる。これはマクロ偏析が抑制されることを示し、定性的に実験結果と一致する。

Al-Ag 合金を下向きに凝固するときは、デンドライト間隙内での密度差による対流とバルク融液の熱的対流がデンドライト間隙内の融液の混合に寄与していると考えられる。

Al-Ag 合金を上向きに凝固するときは、融液密度は下方が大きくなり、対流は起こらないはずであるが、図 5.13 に示したように、成長速度が遅くて溶質含有量が少ないときにはマクロ偏析を生じた。これはデンドライト組織が十分に発達せずに、セルまたはデンドライト先端で凝固方向への拡散が生ずるためであろう。

(2) ミクロ偏析

マクロ偏析が生じないような条件の下では、ミクロ偏析は固液共存域での混合が強いほど大きくなることが知られている。Al-Ag 合金の I_s は下向きに凝固したときより上向きに凝固したときの方が大きいことから、固液共存域の融液とバルク融液が混合するような場合には、混合が起こらないときより、 I_s は小さくなることがわかる。またマクロ偏析の結果から、溶質含有量を増すかあるいは成長速度を増すと、融液の混合は抑制されることが知られたが、 I_s も小さくなることから、ミクロ偏析には融液の混合のほかに、凝固形態が影響を及ぼすものと考えられる。温度勾配が一定のときには、成

長速度を増すか、溶質含有量を増して、組成的過冷却を大きくするような条件になるにつれて、凝固形態は平滑面からセルへ、セルからセルラー・デンドライトへと変化することが知られている。また第2章で明らかにされたようにデンドライトの2次アーム・スペーシングは成長速度と溶質含有量の増加で小さくなる。そして、マイクロ組織が微細になるほど、溶質濃化部の分布密度は増して、 I_s が低下するのであろう。

Al-Mg 合金の場合も、成長速度を増すと I_s は小さくなるが、バルク融液の濃度が 2.68~2.87% Mg の Al-Mg 合金を上向きに凝固したときより、3.17~3.79% Mg の Al-Mg 合金を下向きに凝固したときが、マイクロ組織は微細であるにもかかわらず、 I_s はほぼ等しい値であった。この理由は、Al-Mg 合金を下向きに凝固するときは、溶質濃化した融液の密度が小さくなって、固液共存域の融液とバルク融液の混合が抑制されるためであろう。このことは 2.70~2.90% Mg を含有する Al-Mg 合金を下向きに凝固したときのマクロ偏析がかなり小さいことから理解される。

マイクロ偏析指数に及ぼす冷却速度の影響については数多く調べられている。Kattamis と Flemings⁽¹³⁾、Thresh ら⁽⁹⁴⁾ および Ahearn と Quigley⁽⁹⁹⁾ は鋼での実験で、 I_s は冷却速度の変化であまり変らないと述べている。一方、Weinberg と Buhr⁽¹⁶⁾、Doherty と Melford⁽¹⁰⁰⁾ および鈴木ら⁽¹⁰¹⁾ は冷却速度を減少すると I_s が大きくなることを報告している。一方向凝固では、冷却速度は温度勾配と成長速度の積であり、本実験結果は冷却速度を増すと I_s は小さくなるという結果と一致する。

V 結 言

Al-Ag および Al-Mg 合金を上向きおよび下向きに一方向凝固して、マクロ偏析とマイクロ偏析に及ぼす凝固条件と溶質含有量の影響を調べて、次の結果を得た。

- 1) 融液内での温度のゆらぎは熱的対流によるものがはっきり現われるが、組成的対流によるものは現われない。
- 2) Al-Ag 合金を上向きに凝固したとき(熱的および組成的対流が生じない場合)は、成長速度が非常に遅い場合を除いて、マクロ偏析は生じない。

- 3) マクロ偏析の程度を表わすために、マクロ偏析指数 I_M を定義した。
Al-Ag 合金を下向きに凝固したとき（熱的および組成的対流がともに起こる場合）は、著しくマクロ偏析を生じ、 I_M は成長速度と溶質含有量の増加および温度勾配の減少で小さくなる。
- 4) 約 0.9% Mg を含有する Al-Mg 合金は上向きに凝固したとき（熱的対流は生じないが、固液共存域内で組成的対流が生じる可能性がある場合）も、下向きに凝固したとき（熱的対流をおこすが、固液共存域内では組成的対流とともに起こらないと考えられる場合）も、同じ程度のマクロ偏析を生じた。また溶質含有量を増すと I_M は小さくなる。
- 5) ミクロ偏析指数 I_s は成長速度を増すと小さくなる。
- 6) Al-Ag 合金では、バルク融液の溶質濃度が増すと I_s はかなり小さくなり、また上向き凝固より下向き凝固のときが I_s は小さい。Al-Mg 合金では凝固方向の違いは I_s に差を生じない。

以上のことは凝固時の融液の熱的対流，組成的対流，凝固形態および固液共存域の融液とバルク融液の混合を考慮することによって説明される。

第 6 章 総 括

本研究は合金の凝固組織の形成および偏析に影響を及ぼす種々の因子を明らかにすることを目的として、一方向凝固の方法を使って凝固条件を定量的に測定し、理論的な解析を加えて検討したものである。

第 1 章は緒論であり、本研究の必要性和目的を述べた。

第 2 章においては、立方晶構造合金のデンドライトの形態、デンドライトの 1 次アーム・スペーシングおよび 2 次アーム・スペーシングが凝固条件、溶質元素およびその含有量とどのような関係にあるかを明らかにした。

2.1 節では、Al 基 2 元合金を一方向凝固して、デンドライト組織を観察し、アーム・スペーシングを決定する因子を明らかにした。また 1 次アーム・スペーシングを理論的に解析した結果と実験値が一致することを確かめた。得られた主な結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) デンドライトの 1 次アーム・スペーシング， Z_1 は固液共存域での冷却速度， V の平方根に反比例し，低溶質含有量では溶質含有量， C_0 の平方根に比例する。 Z_1 を決定する因子を解析した結果， Z_1 は次式で示される。

$$Z_1 = 2 \varepsilon \sqrt{-m(1-k)DC_0} / \sqrt{V}$$

ここで， m ：液相線の勾配

k ：平衡分配係数

D ：融液中での溶質の拡散係数

ε ：1 より小さい定数

この解析結果は実験結果とよく一致する。

(2) デンドライトの 2 次アーム・スペーシング， Z_2 は V の 4 乗根に反比例し，溶質含有量が増すと小さくなる。また溶質として平衡分配係数が小さいほど Z_2 は小さい。

2.2 節では，Cu 基 2 元合金を一方向凝固してデンドライト組織を調べた結果，Cu 合金のデンドライトの 1 次および 2 次アーム・スペーシングと凝固条件，溶質の種類および含有量との関係は，Al 合金の場合と同様に考え

ることができることを明らかにした。

2.3節では、多元系合金のデンドライト組織を明らかにするために、多元系のなかで最も単純で、しかも両溶質の拡散係数にあまり差のないAl-Cu-Si合金を一方向凝固してデンドライト組織を調べた。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 3元合金でも1次アーム・スペーシングは V の平方根に反比例し、2次アーム・スペーシングは V の4乗根に反比例する。

(2) 3元合金では、組成によって平衡分配係数および液相面の勾配が変わるため、デンドライトの1次および2次アーム・スペーシングに及ぼす溶質の作用は複雑になる。

2.4節では、透明で熔融エントロピーが小さく、凝固形態が立方晶構造の合金と類似しているシクロヘキサノールを一方向凝固して、デンドライト組織に及ぼす凝固条件および液体流動の影響を明らかにした。得られた結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 1次アーム・スペーシングは V の平方根にほぼ反比例し、温度勾配よりも成長速度にわずかに強く影響される。

(2) 1次アーム先端部で生じた2次アーム・スペーシング、 Z_2' は V の平方根にほぼ反比例する。また2次アーム・スペーシングはデンドライトの成長時に粗大化し、次第に冷却速度依存性が小さくなる。

(3) 液体を流動すると、1次アーム・スペーシングを著しく大きくするが、2次アーム・スペーシングにはほとんど影響を及ぼさない。

第3章においては、正方晶構造合金および稠密六方晶構造合金のデンドライト組織に及ぼす凝固条件および溶質の影響を明らかにした。得られた主な結果を要約するとつぎのようである。

(1) Znのデンドライトの優先成長方位は $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ であり、Zn合金のデンドライト組織は(0001)面を境とする層状組織になる。Sn合金のデンドライト組織は成長方向に垂直な断面では、楕円形のセルが並んで層状組織を作る。

(2) Sn合金およびZn合金のデンドライトの層間隔、 L_1 は V の平方根に反比例し、溶質含有量の増加につれて大きくなる。 L_1 は立方晶構造合金

の Z_1 と同様に考えられる。

第4章においては、等軸晶生成機構を明らかにするために、2元合金の鑄塊で柱状晶から等軸晶に移りかわるための凝固条件、溶質の作用を調べてつぎの結果を得た。

(1) 本実験の場合、等軸晶の生成は組成的過冷却の機構によって説明される。

(2) 等軸晶は溶質として $-m(1-k)$ が大きく、また溶質含有量が多いほど生成しやすい。また成長速度が大きくなるか温度勾配が小さくなると生成しやすくなる。

第5章においては、固液界面がセル状あるいはデンドライト状で凝固が進行する場合、マクロ偏析とマイクロ偏析に及ぼす凝固界面の形態と融液の対流の影響を明らかにすることを目的に、Al-Ag, Al-Mg合金を上向きおよび下向きに一方向凝固して、マクロ偏析およびマイクロ偏析に及ぼす凝固条件、溶質含有量の影響を調べた。得られた主な結果を要約するとつぎのようである。

(1) 融液内での温度のゆらぎは熱的対流によるものは現われるが、組成的対流によるものははっきり現われない。

(2) Al-Ag合金を上向きに凝固したときは、ほとんどマクロ偏析を生じない。

(3) Al-Ag合金を下向きに凝固したときは、著しいマクロ偏析を生じ、マクロ偏析指数 I_M で表わされるマクロ偏析の強さは、成長速度および溶質含有量の増加につれて小さくなる。

(4) Al-Mg合金は上向きに凝固したときも下向きに凝固したときもマクロ偏析を生じる。また成長速度および溶質含有量の増加で I_M は小さくなる。

(5) ミクロ偏析指数 I_S は成長速度を増すとわずかに小さくなり、バルク融液の溶質濃度が増すとかなり小さくなる。

実用合金の鑄物および鑄塊の凝固組織はほとんどデンドライト組織を示し、本研究によって明らかにされたデンドライト組織とそれに影響を及ぼす種々の因子との関係は、凝固組織の制御に適用することが可能であることはいうまでもなく、また逆にデンドライト組織から大型鑄塊や連続鑄造スラブのあ

る場所における凝固条件を推定することにも利用できるものである。例えば、デンドライト組織の微細化が問題となっている一例として、鉄鋼の薄板圧延に用いられる冷間圧延機用低合金鋼ロールのデンドライト状はだ荒れ⁽¹⁰²⁾がある。これはロールの凝固組織におけるデンドライト状マイクロ偏析に基づく摩耗差によるものであるが、これを改善するためには、デンドライト組織の微細化とマイクロ偏析の低減が必要である。本研究結果はこのような改善のための凝固条件および合金元素などを検討するのに有益な情報を提供するものである。

最近、研究用および実用上単結晶の利用がますます普及してきたが、ブリッチマン法によって単結晶を作製する場合、マクロ偏析に関してあまり注意が払われていないようである。本研究の一方凝固時の偏析の研究から、マクロ偏析の無い単結晶を作製するには、融液とくにデンドライト間隙の融液が対流を起こさないようにすることおよびデンドライト間隙を細長くすることが有効であることが明らかにされており、とくに溶媒より比重の軽い溶質を含む合金の単結晶を作製するときは、このような注意が必要である。また、Mg合金の単結晶の作製は非常に難しいが、一方純Mgでは単結晶の作製は容易で、等軸晶の鋳塊を作製することが困難であることは、第4章の等軸晶生成機構により理解される。

さらに、キルド鋼大型鋳塊で見られる逆V偏析⁽¹⁰³⁾および連続鋳塊スラブの中心偏板、また合金鋼やNi鋼などでみられるフレックル^(96, 104)と呼ばれる欠陥はデンドライト間隙の融液の対流に関係があることが知られており、本研究結果はこれらの改善あるいは防止にも示唆するところ大であると思われる。

このように、体系的な凝固組織の研究および凝固組織と密接な関係を有する偏析の研究は、実際の鋳物および鋳塊の凝固機構の理解に有益であるばかりでなく、工業的な問題に対する解決策を見出す上でひ益するところが大きいと思われる。

謝 辞

本研究は大阪大学産業科学研究所において、元大阪大学教授故茨木正雄博士ならびに大阪大学教授岡本平博士の御指導と御鞭撻をいただいて遂行し得たものである。ここに心から謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学金属^{材料}工学科三谷裕康教授、堀茂徳教授、山根寿己教授および冶金工学科福迫達一教授ならびに産業科学研究所清水謙一教授には、有益な御討論と御助言をいただきましたこととお礼申し上げます。

また、実験を遂行するにあたって、種々の御助言をいただいた杉本孝一博士、松本弘司氏および多大の御協力をいただいた多数の卒業生の方々に感謝いたします。

昭和50年7月

参 考 文 献

- 1) J. W. Rutter and B. Chalmers : Can. J. Phys., 31 (1953), 15
- 2) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers : Acta Met., 1 (1953), 428
- 3) D. Walton, W. A. Tiller, J. W. Rutter, and W. C. Winegard : Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), 1023
- 4) W. Morris, W. A. Tiller, J. W. Rutter, and W. C. Winegard : Trans. ASM, 47 (1955), 463
- 5) W. A. Tiller and J. W. Rutter : Can. J. Phys., 34 (1956), 96
- 6) H. L. Holmes, J. W. Rutter, and W. C. Winegard : Can. J. Phys., 35 (1957), 1223
- 7) W. A. Tiller : JISI, 192 (1959), 338
- 8) T. S. Plaskett and W. C. Winegard : Can. J. Phys., 38 (1960), 1077
- 9) R. E. Spear and G. R. Gardner : Trans. American Foundrymen's Society, 71 (1963), 209
- 10) M. C. Flemings : Modern Castings, 46 (1964), 353
- 11) R. F. Polich and M. C. Flemings : Modern Castings, 47 (1965), 84
- 12) M. C. Flemings : "Controlled Solidification", 12th Sagamore Army Materials Research Conference, August, 1965
- 13) T. Z. Kattamis and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 992
- 14) P. J. Ahearn and F. C. Quigley : JISI, 204 (1966), 16
- 15) S. F. Frederick and W. A. Bailey : Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968), 2063
- 16) F. Wineberg and R. K. Buhr : JISI, 207 (1969), 1114
- 17) S. N. Singh and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 245

- (1969), 1803
- 18) S. N. Singh, B. P. Bardes, and M. C. Flemings : Met. Trans, 1
(1970), 1383
 - 19) E. Erginer and J. Gurland : Z. Metallkde., 61 (1970), 606
 - 20) W. R. Wilcox : "Fractional Solidification" vol. 1, edited
by M. Zief and W. R. Wilcox, Marcel Dekker Inc., (1967),
47
 - 21) B. Chalmers : "Principles of Solidification", J. Wiley
& Sons, (1964), 164
 - 22) B. H. Alexander and F. N. Rhines : Trans. Met. Soc. AIME,
188 (1950), 1267
 - 23) T. F. Bower, H. D. Brody, and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc.
AIME, 236 (1966), 624
 - 24) M. Hansen : "Consttution of Binary Alloys" 2nd edition,
McGraw-Hill (1958)
 - 25) P. E. Brown and C. M. Adams, Jr. : Trans. Am. Foundrymen Soc.,
69 (1961), 879
 - 26) P. K. Rohatgi and C. M. Adams, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME,
239 (1967), 1337
 - 27) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, and B. Chalmers,
Acta Met. 1 (1953), 428
 - 28) C. J. Smithells : "Metals Reference Book" : 3rd edition,
vol. 2, Butterworth & Co., (1962), 600
 - 29) T. Z. Kattamis and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME,
236 (1966), 1523
 - 30) M. C. Flemings, D. R. Poirier, R. V. Barone, and H. D. Brody :
JISI, 208 (1970), 371
 - 31) M. C. Flemings, R. V. Barone, and H. D. Brody : Interim Report
of Army Materials and Mechanics Research Center,
Contact No., DA-19-020-AMC-5443(X)

- 32) 鈴木, 長岡: 金属学会誌, 33 (1969), 658
- 33) 茨木, 岡本, 松本: 金属学会誌, 32 (1968), 396
- 34) G.R.Kotler, K.W.Casey, and G.S.Cole: *Met. Trans.*, 3 (1972), 723
- 35) M.C.Flemings, R.V.Barone, S.E.Uram, and H.F.Taylor: *Trans. Am. Foundrymen Soc.*, 69 (1961), 422
- 36) J. A.Horwath and L.F.Mondolfo: *Acta Met.*, 10 (1962), 1037
- 37) B. P. Bardes and M.C.Flemings: *Modern Castings*, 50 (1966), 100
- 38) T. Z.Kattamis, J. C. Coughlin, and M.C.Flemings: *Trans. Met. Soc. AIME*, 239 (1967), 1504
- 39) 鈴木 (章), 鈴木 (武), 長岡, 岩田: 金属学会誌, 32 (1968), 1301
- 40) 鈴木, 中村, 落田: 鑄物, 40 (1968), 206
- 41) 茨木, 岡本, 松本: 金属学会誌, 33 (1969), 214
- 42) 鈴木, 長岡: 金属学会誌, 34 (1970), 925
- 43) 茨木, 岡本: 金属学会誌, 31 (1967), 450
- 44) T. Z.Kattamis, U. T.Holmberg, and M.C.Flemings: *J. Inst. Metals*, 95 (1967), 343
- 45) K.H.Chien and T. Z.Kattamis: *Z. Metallkde.*, 61 (1970), 475
- 46) J. J. Reeves and T. Z.Kattamis: *Scripta Met.*, 5 (1971), 223
- 47) N.J.Whisler and T. Z.Kattamis: *J. Crystal Growth*, 15 (1972), 20
- 48) H.Biloni and G.F.Bolling: *Trans. Met. Soc. AIME*, 227 (1963), 1351
- 49) W. L. Fink: "Physical Metallurgy of Aluminum Alloys" *Am. Soc. Metals*, (1949), 75
- 50) J. H.Wernick: *J. Chem. Phys.*, 25 (1956), 47
- 51) W.A.Tiller: "Physical Metallurgy", edited by R.W.Cahn, North-Holland Publishing, (1965), 385
- 52) K. A. Jackson and J. D.Hunt: *Acta Met.*, 13 (1965), 1212

- 53) "Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen", 6
Auflage, II Band, 2 Teil, Bandteil b, Springer Verlag
(1962), 3-415
- 54) S. C. Hardy and S. R. Coriell : J. Appl. Phys., 39 (1968), 3505
- 55) S. C. Hardy and S. R. Coriell : J. Crystal Growth,
3 (1968), 569
- 56) S. R. Coriell and S. C. Hardy : J. Appl. Phys., 40 (1969), 1652
- 57) S. C. Hardy and S. R. Coriell : J. Crystal Growth, 7 (1970),
147
- 58) S. C. Hardy and S. R. Coriell : J. Crystal Growth, 5 (1969),
329
- 59) W. W. Mullins and R. F. Sekerka : J. Appl. Phys., 34 (1963),
323
- 60) 岩瀬, 青木 : 金属の研究, 8 (1931), 253
- 61) F. Weinberg and B. Chalmers : Can. J. Phys., 30 (1952), 488
- 62) A. Hellawell and P. M. Herbert : Proc. Roy. Soc. A, 269 (1962),
560
- 63) P. J. Ahearn and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 239
(1967), 1590
- 64) 阿部, 戸叶 : 金属学会誌, 35 (1971), 243
- 65) M. A. Audero and H. Biloni : J. Crystal Growth, 12 (1972),
297
- 66) G. J. Davies : "The Solidification of Metals" Iron & Steel
Institute, (1967), 66
- 67) T. S. Plaskett and W. C. Winegard : Can. J. Phys., 37 (1959),
1555
- 68) G. S. Cole and W. C. Winegard : J. Inst. Met., 92 (1963-4),
322
- 69) B. Predel and W. Schwermann : J. Inst. Met., 99 (1971), 169
- 70) J. A. E. Bell and W. C. Winegard : J. Inst. Met., 92 (1963-4), 357

- 71) C.M.Adams, Jr : J. Inst Metals, 93 (1964-5), 132
- 72) W.C.Winegard and B.Chalmers : Trans. ASM, 46 (1954), 1214
- 73) B.Chalmers : J. Aust. Inst. Metals, 8 (1963), 255
- 74) K.A.Jackson, J. D.Hunt, D.R.Uhlmann, and T. P. Seward, III :
Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), 149
- 75) R.T. Southin : Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 220
- 76) T. S. Plaskett and W. C. Winegard : Trans. ASM, 51 (1959),
222
- 77) R.Elliott : Brit. Foundryman, 57 (1964), 398
- 78) W. A. Tiller : Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 448
- 79) B. Chalmers : "Principles of Solidification", John Wiley
& Sons, (1964), 267
- 80) W. Patterson and S. Engler : Giesserei tech-wiss. Beihefte,
13 (1961), 123
- 81) J. J. Kramer, G. F. Bolling, and W. A. Tiller : Trans. Met. Soc.
AIME, 227 (1963), 374
- 82) R. M. Thomas and J. A. Spittle : J. Inst. Metals, 99 (1971),
167
- 83) C. W. Haworth and B. F. Oliver : Trans. Met. Soc. AIME, 239
(1967), 1129
- 84) L. A. Tarshis, J. L. Walker, and J. W. Rutter : Met. Trans, 2
(1971), 2589
- 85) 大野, 早田 : 鉄と鋼, 55 (1969), 475
- 86) 大野, 早田 : 金属学会誌, 33 (1969), 1049
- 87) 大野, 茂木, 早田 : 金属学会誌, 35 (1971), 11
- 88) A. Ohno, T. Motegi, and H. Soda : Trans. Iron Steel Inst.
Japan, 11 (1971), 18
- 89) 大野, 茂木 : 金属学会誌, 36 (1972), 739
- 90) 鈴木, 中村, 坂本 : 金属学会誌, 34 (1970), 802
- 91) 鈴木, 中村, 坂本 : 金属学会誌, 34 (1970), 808

- 92) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter : J. Chem. Phys.,
21 (1953), 1987
- 93) H. Brody and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, 236
(1966), 615
- 94) H. Thresh, M. Bergeron, F. Weinberg, and R. K. Buhr : Trans.
Met. Soc. AIME, 242 (1968), 853
- 95) R. D. Doherty and A. Feest : "The Solidification of Metals",
Iron & Steel Inst., (1967), 102
- 96) S. M. Copley, A. F. Giamei, S. M. Johnson, and M. F. Hornbecker
: Met. Trans., 1 (1970), 2193
- 97) T. S. Piwonka and M. C. Flemings : Trans. Met. Soc. AIME,
236 (1966), 1157
- 98) P. C. Carman : Trans. Inst. Chem. Eng., 15 (1937), 168
- 99) P. J. Ahearn and F. G. Quigley : J I S I, 204 (1966), 16
- 100) R. D. Doherty and D. A. Melford : J I S I, 204 (1966), 1131
- 101) 鈴木, 岩田, 戸田 : 金属学会誌, 33 (1969), 839
- 102) 星, 八重樫, 清野 : 日立評論, 56 (1974), 997
- 103) R. J. McDonald and J. D. Hunt : Trans. Met. Soc. AIME, 245
(1969), 1993
- 104) A. F. Giamei and B. H. Kear : Met. Trans., 1 (1970), 2185

本論文に関連した発表論文

1. “2元合金における柱状晶のデンドライト組織”
金属学会誌, 30 (1966), 1068
2. “2元合金鑄塊での粒状晶域生成の条件”
金属学会誌, 30 (1966), 1159
3. “Dendritic Structure in Columnar Crystals of Binary Alloys” *Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ*, 24 (1967), 107
4. “The Columnar-Equiaxed Transition During Solidification of Binary Alloys” *Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ*, 24 (1967), 117
5. “Al-Cu-Si 3元合金鑄塊での粒状晶域生成の条件”
金属学会誌, 31 (1967), 1112
6. “Al基2元合金における柱状晶のデンドライト組織と溶質元素との関係”
金属学会誌, 32 (1968), 670
7. “Structure in Columnar Crystals of Al-base Binary Alloys and Metastable Fe-C Alloys”
Memoirs of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ, 25 (1968), 101
8. “Al-Cu-Si 3元合金での柱状晶のデンドライト組織”
金属学会誌, 33 (1969), 209
9. “Cu-SnとCu-Zn 2元合金の柱状晶のデンドライト組織”
金属学会誌, 35 (1971), 107
10. “Sn合金の柱状晶のデンドライト組織”
金属学会誌, 36 (1972), 869
11. “Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys”
J. Crystal Growth, 29 (1975), 137
12. “Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Cyclohexanol”
J. Crystal Growth, 29 (1975), 131

13. "Normal Macrosegregation due to Natural Convection
during Dendritic Growth"

J. Crystal Growth 投稿中