一方向凝固における凝固界面形態 (Al-Si 合金について)

大平 五郎* 佐藤 有**

Interfacial transition of Al-Si alloys in unidirectional solidification

UDC 669.715' 782-14: 536.421

OHIRA Goro* · SATO Tamotsu**

Interfacial transition (from smooth plane to cellular structure) of Al-Si alloys in unidirectional solidification was investigated. The transition occurred at

where $C_0 = 1.6 \times 10^{-6} G/R$

C_0 : Initial content of Si in molten aluminum

G : Temperature gradient in molten metal

R : Rate of solidification

It was assumed that isolated pits on the interface were the starting points of transition. It was observed that the change of the width of elongated cells was inversely proportional to the value of $G^{1/4} \times R^{3/4}$. The shape of adhered layer on the decanted interface was often different from that of real interface.

(Received Feb. 10, 1967)

1. は し が き

金属の凝固界面は、大きく三種の形態に分類される。すなわち(1)平滑界面、(2)セル状界面、(3)デンドライト状界面である。(1)は結晶粒界および結晶の下部組織である筋(striation)の境界のみが凹部となつて存在する。(2)は長方形、六角形あるいはそれらの変形したものの網状の形態を持ち、境界の部分では k_0 (溶質の平衡分配係数) < 1 の時は溶質が濃縮し⁽¹⁻⁵⁾, $k_0 > 1$ の時は希薄になり、いずれの場合も中心部より凹む。(3)はセル境界が崩れ、突出した境界を持つ段階からいわゆる樹枝状の突起を持つまでを含む。

約15年ほど前から、組成的過冷という概念でセル状界面の出現を説明する実験⁽⁶⁻¹⁰⁾ がなされてきたが、それは鉛基、すず基の低融点合金にかぎられていた。Tiller ら⁽¹¹⁾ の解析によれば、組成的過冷の出現は $C_0 = D/m \cdot k_0 / (1 - k_0 \cdot G/R)$ (C_0 : 溶質濃度, m : 液相線の勾配, D : 溶質の融液中における拡散係数, G : 融液中の温度勾配, R : 凝固速度。)の時に生ずるから、セル状界面の出現を以つて組成的過冷の出現とみなせば、凝固現象を解析する際の重要な因子である凝固点直上の溶質の拡散係数を求めることができる。最近平滑界面からセル状界面への

遷移の始まりと見なされていたあばた (pox) の形成に対し疑問が持たれ⁽¹²⁾, Biloni ら⁽¹³⁾ は Pb-Sn 合金 Sn-Sb 合金で, James⁽¹⁴⁾ は H_2O-NH_4F 溶液で、平滑界面にあばたではなく凹みが生じ、長形セル (elongated cell) に変化して行くことを報告している。著者らは、Al-Si 合金を一方方向凝固させ平滑界面からセル状界面への変化を観察し、Si の拡散係数を求めるとともにセルの形態が、凝

(a) graphite mold	(f) water cooled aluminum block
(b) movable graphite mold	(g) argon outlet
(c), (d) thermocouple	(h) argon inlet
(e) furnace	

Fig. 1 Apparatus

* 東北大学工学部教授 工博 Prof., Fac. of Engineering, Tohoku University., Dr. Eng.

** 東北大学大学院 工修 Graduate Student, Fac. of Engineering, Tohoku university

固条件でどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

Fig. 1 のように $3\text{ cm}\phi\times 70\text{ cm}$ の電極黒鉛棒に断面 $1\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ の溝を切り型とし、かつ (a) と (b) の2つの部分に分けられるようにした。帯溶融精製したアルミニウム (99.999%以上) と 99.99% Si を用い、所定の組成の合金を作り、 $1.0\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}\times 15\text{ cm}$ の棒状に成型し試料とした。これを黒鉛型内に装入し、 $1\times 10^{-2}\text{ mm Hg}$ 程度の真空にした後アルゴン雰囲気にし、黒鉛型的一端を水冷し、所定の温度に上げた炉を一定速度で水平に移動させるか、あるいは炉を固定し放冷することによって一方向凝固を行なった。融液に入る部分に Al_2O_3 と CaO (1:1) の粉末を水で練ったセメントを塗って融液と絶縁した Pt-Pt Rh (13%) 熱電対を **Fig. 1** のように 2 cm の間隔を置いて設定し、その起電力とポテンシオメータによって与えた $6,000\text{ mV}$ との差を記録し冷却曲線をえた。熱電対の被覆に SiO_2 の含まれているものを使用することは、Si が還元されて融液中に入る恐れがあるから避けた。凝固界面が、二つの熱電対の間に入った時に、黒鉛型の (b) の部分を動かすことにより融液と固相を分離し (decanting) 現われた界面を顕微鏡観察する。この時まで融液中にある熱電対 (d) も型と同時に動くようにして、自由表面に形成される酸化膜が凝固界面を覆って観察の妨げになるのを防止した。(c) の熱電対が凝固を示してからデカンティングまでに要した時間

と (c) から凝固界面までの距離から凝固速度 (R) を求め、凝固界面から (d) の熱電対までの距離とデカンティングの時に (d) の熱電対が示した温度とアルミニウムの凝固点 660°C との差から温度勾配 (G) を求めた。一定時間ごとに自由表面に小さな波を作り、その時の固液界面を記録して凝固速度を求める方法¹⁵⁾は、酸化膜の形成を防止できないために用いなかった。

3. 結果

デカンティングを行なつて凝固界面を観察する際に最も問題になることは、融液から固体を完全に分離することはできず、いくらかの融液が界面に残り、急冷された融液が真の界面形態と異なつた様相を見せはしないかということである。Weinberg¹⁶⁾ と Chadwick¹⁷⁾ は、付着する融液の厚さは数十ミクロンであることを示した。共晶合金を一方向凝固させ同様にデカンティングを行なうと、付着した融液は急冷されるために本体よりはるかに細い層状組織を示すことから付着した融液の厚さを知ることができる。Al-CuAl₂ 共晶についての結果を **Photo. 1** に示す。自由表面近傍ではほとんど付着層は見られず ($<10\mu$) 下に行くにつれて厚くなっているのがわかる。中心部ではほぼ 60μ 位である。したがって自由表面近傍を観察すれば、真の固液界面形態を知ることができる。最初に Al-3.3 $\times 10^{-3}\text{ wt}\%$ Si 合金について、 G と R を変化させた場合に固液界面形態はどのように変つて行くかを調べた。界面形態の代表的な例を **Photo. 2~7** に

Photo. 1 Adhesive layer on the decanted interface ($\times 130$) Al-CuAl₂ eutectic
 $R = 5.5 \times 10^{-4}\text{ cm/sec}$
 $G = 13.6^\circ\text{C/cm}$

Photo. 2 Planar interface ($\times 82$)

Si: $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 9.3 \times 10^{-4}\text{cm/sec}$, $G = 4.9^\circ\text{C/cm}$

Grain boundary at solidification, grain boundary at room temperature and black spots are seen. Black spots are not pox, because they are distributed on the present grain, but maybe oxidation products.

示す。写真でもわかるように G が減少するにつれ、 R が増加するにつれ孤立した凹みから溝が走り、長形セルに変化し、六角形の蜂の巣セルへ移行して、あばたはその変化の過程に参与していない。**Photo. 8** はあばたと

Photo. 3 Planar interface ($\times 70$)

Si: $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 8.9 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, $G = 19.3^\circ\text{C/cm}$

Striation boundary and pox are seen.

Photo. 4 Isolated depression and elongated cell ($\times 65$)

Si: $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 7.7 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, $G = 10.8^\circ\text{C/cm}$

Photo. 5 Striation boundary and elongated cell ($\times 35$)

The same sample as Photo. 4.

Photo. 6 Elongated cell and regular (hexagonal) cell ($\times 65$)

Si: $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 13.9 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, $G = 11.0^\circ\text{C/cm}$

Photo. 7 Regular cell (hexagonal cell) ($\times 65$)

Si: $8.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 6.2 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, $G = 5.7^\circ\text{C/cm}$

共存している細い長形セルを示すが、これらは付着した融液の示す現象であると考えられるもので、後で考察する。孤立した凹みが現われる臨界の条件と、長形セルがなくなり蜂の巣セルのみになる臨界の条件を調べると、いずれも、 G/R =定数であることが知られた。これを **Fig. 2** に示す。ついで同様な変化を C_0 と G/R について調べたのが **Fig. 3** である。平滑界面から長形セルへの変化は $C_0=1.6 \times 10^{-6} G/R$ 、長形セルから蜂の巣セルへの変化は $C_0=4.5 \times 10^{-6} G/R$ で起つた。長形セルの巾 (d) が凝固条件でどのように変るかを調べたのが **Fig. 4 ~ 6** で実験的に

$$dR^{\frac{1}{2}}G^{\frac{1}{2}}=5.2 \times 10^{-4}(\text{cm}^{\frac{3}{2}}\text{sec}^{-\frac{3}{2}}\text{G}^{\frac{1}{2}}) \quad (1)$$

なる関係がえられ、実験範囲内で d は C_0 にほとんど依存しないことがわかった。

Photo. 8 Thin elongated cell and pox ($\times 70$)
Si: $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$, $R = 5.3 \times 10^{-3}\text{cm/sec}$, $G = 10.5^\circ\text{C/cm}$
They appeared in central part of interface, whereas interface showed large elongated cells near the free surface.

Fig. 2 Plane to cell transition
($3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%\text{-Si}$)

4. 考 案

Tiller ら¹¹⁾の予想通り、平滑界面からセル状界面への変化は $C_0=A(G/R)$ の時に起つた。Tiller らの理論によると、 $A=D/m \cdot k_0/1-k_0$ であるから **Fig. 3** の勾配より $D=6.6 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ となる。定数およびこれまで知られていた D の値を **Table 1** に示す。700°Cにおいて、アルミニウム中の Si の拡散係数は、一般の金属融液中の金属の拡散係数より約一桁大きいことが知られていたが、凝固点直上では、大きいけれども、その差が非常に

Fig. 3 Plane to cell transition

Fig. 4 Effect of R (rate of solidification) on d (cell width)

G (temperature gradient) = 11°C/cm
 G_0 (concentration of Si) = $3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$

Fig. 5 Effect of G on d
 $C_0 = 3.3 \times 10^{-3}\text{wt}\%$

Table 1 Comparative values of D

Alloy	k_0	m	$D (\times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1})$	
			(a)	(b)
Al-Si	0.14	6.9(°C/wt%)	6.6*	81 (700°C) (19)
Al-Cu				7.2(700°C) (19)
Sn-Pb	0.13	3.6(°C/at%)	4.3	3.7 (11)
Sn-Sb	1.6	2.0(°C/at%)	3.0	2.0 (11)
Pb-Sn	0.56	3.0(°C/wt%)	7.0	(9)
Pb-Ag	0.04	9.2(°C/at%)	5.3	(9)
Pb-Au	0.006	7.5(°C/at%)	2.1	3.7(500°C) (9)

(a) by unidirectional solidification

(b) by other method

* present work

Fig. 6 Effect of Co on d **Fig. 7** Schematic section through a elongated cell-edge **Photo. 9** Elongated cell subdivided because of adhesion of melt ($\times 65$)Si: $3.3 \times 10^{-3} \text{wt}\%$, $R = 10.4 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$, $G = 14.3^\circ \text{C/cm}$

Lower part: Thick adhesion

小さくなることがわかった。

Fig. 7 のような長形セルのモデルを考えた時、 d はセル頭部に接している融液中に濃縮した溶質がセル境界へ拡散する距離によって決定されるとする。 $(x=0, y=0)$ における融液の溶質濃度と、 $(x=0, y=d/2)$ におけるそれとの差が、 (G/R) が増せば小さくなるとすれば、 d は R/G の増加につれて大きくなる。一方濃度差が一定であれば、 R が増加すにつれて d は減少する。したがって

$$d = f(R/G) \cdot g(1/R) \quad \text{ここに } f(Z), g(Z) \text{ は増加函数。}$$

仮りに $f(Z) = k, Z^{-1/2}, g(Z) = k_r Z$ とすれば、

$$d = k \cdot G^{-1/2} R^{-3/2}$$

がえられる。しかし、 $f(z), g(Z)$ の形を決定することができないから推論の域を出ない。一方 Bolling と Tiller による長形セルの巾 (d) の推定がある¹⁸⁾が種々疑問な点がある。

Photo. 8 は自由表面近傍では巾 108μ の長形セルを示したが、中心部近傍ではあばたや約 20μ の長形セルが現われたものである。**Photo. 1** わかるように、付着層の厚さは中心部へ行くほど大きくなるから、これらの形態は、付着層の現象ではないかと考えられる。**Photo. 1** の本体の層間隔 (lamella width) は 4.7μ 、付着層の層間隔は 0.22μ である。共晶の層間隔は $R^{-1/2}$ に比例することが知られているから、つぎのようにして付着層の凝固速度で求めることができる。

$$\lambda_b / \lambda_{ad} = \sqrt{R_{ad}} / \sqrt{R_b}$$

$$\therefore R_{ad} = (\lambda_b / \lambda_{ad})^2 R_b$$

 λ_b : 本体の層間隔 λ_{ad} : 付着層の層間隔 R_b : 本体の凝固速度 R_{ad} : 付着層の凝固速度 $\lambda_b = 4.7 \mu$, $\lambda_{ad} = 0.22 \mu$, $R_b = 5.5 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$ であるから

$$R_{ad} = 0.26 \text{ cm/sec}$$

付着層の温度勾配 (G_{ad}) がわかり (1) 式が使えるとすれば、付着層にできる長形セルの大きさが推定できる。付着層は、突然融液から熱の供給が断たれて凝固するのであるから、 G_{ad} は本体が凝固した時の温度勾配 (G_b) よりはるかに小さいと思われる。しかも G は d に対し $1/4$ 乗の寄与しか持たないからかなりあい近似的に許される。 $G_b = 10.5^\circ \text{C/cm}$ であったことから、 $G_{ad} \approx 4^\circ \text{C/cm}$ とすると (1) 式より $d = 10 \mu$ がえられる。熱の供給が断たれ凝固速度が急激に増加しても、その速度に対応する溶質分布になるにはかなりの時間を要する。わずか 60μ 程度の凝固では、ほとんど変化しなかったと考えても良い。 $R = 5.3 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$, $G = 4^\circ \text{C/cm}$ は **Fig. 2** の長形セルの領域に入っている。

(1) 式は溶質分布および R, G が定常状態の時に求めた式であり、 $3.9 \times 10^{-3} \text{cm/sec} \leq R \leq 13.9 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$,

$3.8^{\circ}\text{C}/\text{cm} \leq G \leq 18.6^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の範囲で成立した式であるから付着層の解析に用いること自体あらい近似であることを考えれば、 $d=10\mu$ という値がえられたことから、**Photo. 8** の長形セルは本体の長形セルと同じ機構でできたものであり、ただ付着層の非常に急冷されるために凝固速度が大きく、拡散に許される時間が短くなり、このような細い長形セルとなったと考えられる。**Photo. 9** はデカンティングの時にかなりの融液が付着した場合であるが、付着層の部分で長形セルが急冷されたために小さな不定形のセルに変化したことを示している。さらに**Photo. 3** で、筋境界と約 30μ の間隔で浅い溝が走つていてあたかも2つの長形セルが並んでいるようであるが、その凝固条件では(1)式より 90μ の巾にならないから付着層の現象であると考えられる。

あばたは、溶質濃度一定の場合、**Photo. 4** のような凹みが現われる前に出現し、長形セルがかなり発達するまで消えなかった。Biloni ら¹³⁾ は、あばたは界面の凹みや長形セルと異なり、固相になんら溶質の偏析を残さないが、平滑界面からセル状界面への遷移の過程で現われ消えることから、界面の不安定性となんらかの関係を保持していることを認め、それはセルの発達とは関係ないが、中間段階の下部組織であるといっている。J. A. Spittle ら¹²⁾ は、これは付着した融液が凝固する時の収縮で現われたデンドライトであるかも知れないと考え、六角形の蜂の巣セルになると消えるのは、付着した融液がセル境界の溝に流れ込むためであるといっている。付着層が $10\sim 60\mu$ あり、それは長形セルを形成する場合もあること、さらに本体の方に偏析を示さないことから、あばたも付着層の現象であると考えるのが妥当であろう。Biloni ら¹³⁾ は組成的過冷が生じると現われる凹みはあばたと異なり、本体に偏析を残すことを示し、固液界面に存在する転位を考慮に入れた発生機構を考えている。

5. 結 論

1. 平滑界面からセル状界面への遷移は、界面に孤立した凹みが生じることから始まる。
2. 平滑界面からセル状界面への遷移および長形セルから蜂の巣セルへの遷移は、それぞれ $C_0=(G/R) \times 1.6 \times 10^{-6}$ 、 $C_0=(G/R) \times 4.5 \times 10^{-6}$ (単位: cm, sec, $^{\circ}\text{C}$, wt%) で起こる。
3. 平滑界面から、セル状界面への遷移から、凝固点

直上におけるアルミニウム中の Si の拡散係数は、 $6.6 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ である。

4. 長形セルの巾 (d) と凝固条件の間には $dR^{\frac{3}{2}}G^{\frac{1}{2}}=5.2 \times 10^{-4}(\text{cm}^{\frac{3}{2}}\text{sec}^{-\frac{3}{2}}\text{C}^{\frac{1}{2}})$ なる関係がある。
5. 付着層は $10\sim 60\mu$ あり、真の界面形態と異なった形態を示すことがある。

参 考 文 献

- 1) J. J. Kramer, G. F. Bolling and W. A. Tiller: Trans, ALME **227** (1963), 374.
- 2) H. Biloni and G. F. Bolling: Trans, AIME **227** (1963) 1351.
- 3) F. Weinberg: Trans, ALME **227** (1963), 223.
- 4) H. Biloni, G. F. Bolling and H. A. Domian: Trans, ALME **233** (1965), 1926.
- 5) K. G. Davis: Trans, ALME **236** (1966), 742.
- 6) J. W. Rutter and B. Chalmers: Can J. Phys. **31** (1953), 15.
- 7) D. Walton, W. A. Tiller, J. Rutter and W. C. Winegard: Trans, ALME, **203** (1955), 1023.
- 8) W. A. Tiller and J. W. Rutter: Can, J. Phys. **34** (1956), 96.
- 9) T. S. Plaskelt and W. C. Winegard: Can, J. Phys. **37** (1959), 1555.
- 10) G. S. Cole and W. C. Winegard: J. Inst. Met. **92** (1963~64) 322.
- 11) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: Acta Met. **1** (1953), 428.
- 12) J. A. Spittle, M. D. Hunt, and R. W. Smith: J. Inst. Met. **93** (1964~65), 234.
- 13) H. Biloni, G. F. Bolling and G. S. Cole: Trans. ALME, **236** (1966), 930.
- 14) D. W. James: Trans, ALME, **236** (1966), 936.
- 15) E. Teghtsoonian and B. Chalmers: Can, J. Phys. **29** (1951) 370.
- 16) F. Weinberg: Trans. ALME, **224** (1962), 628.
- 17) G. A. Chadwick: Acta Met. **10** (1962), 1.
- 18) G. F. Bolling and W. A. Tiller: J. Appl. Phys. **31** (1960), 2040.
- 19) B. Chalmers: "Physical Metallurgy" John Wiley & Sons (New York) (1959), 384.