アルミニウム 2 元合金の固液界面近傍における溶質分布

梶山 正孝*・梅田 高照*・加藤 寛**

Solute distributions at the solid-liquid interface of binary aluminum alloys

UDC 669.715 : 548.52 : 620.186

SUGIYAMA Masataka*, UMEDA Takateru* and KATO Hiroshi**

Binary aluminum alloys (Al-2.0 wt%Si, Al-0.4 wt%Cr, Al-0.2 wt%Fe and Al-1.7 wt%Mn) were solidified unidirectionally and quenched into oil to study the solid-liquid interface. Following results were obtained:

- (1) The curvature of the planar interface of the Al-Si alloy is larger than that of the other alloys. This suggests that the interface of the Al-Si alloy has different characteristics from that of the other alloys. In the Al-Cr alloy, there is a banded zone which shows a trace of the movement of the interface during quenching.
- (2) The mean diffusion coefficients of solutes in the liquid have the tendencies identical to those in the solid, except Mn which diffuses rapidly in the liquid. The calculated diffusion coefficients are $9.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the Al-Si alloy, $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the Al-Mn alloy and $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the Al-Fe alloy.
- (3) The solute distribution coefficients at the solid-liquid interface are close to the equilibrium coefficients.

(Received February 21, 1974)

1. 緒 言

純金属の凝固では試料内の温度分布が時間的にどのように変化するかににより、固液界面の移動速度および固液界面の進行形態などが決定される。これに対して、合金では試料内温度分布の時間的变化に加えて、溶質の挙動が凝固に重要な役割を演じる。すなわち、凝固進行の際には、一般に固液界面前方の液相中で溶質濃度が高くなっている（これは平衡分配係数 k_0 が 1 より小の場合であり、 $k_0 > 1$ の場合は逆に低くなる）。そのために界面前方の液相中で測定される温度分布と、溶質濃度分布から期待される温度分布に差を生じるが、後者が前者より高い（いわゆる組成的過冷却の発生）と平滑界面は不安定になり存在できないと言われている¹⁾。このように固液界面近傍における溶質の挙動は凝固組織の形態を決定し、さらに凝固後の溶質分布にも重大な影響をおよぼしている。

アルミニウム合金の凝固組織に関する実験は多くなされているが、凝固完了後の組織を用いる場合が多く²⁾、凝固進行中の界面近傍を直接あるいは間接に観察した報告は少ない。間接的な方法としては排出法 (decanting method) あるいは pour-out method) および急冷法

(quenching method) が多く用いられている。排出法による報告としては、大平らの Al-Si 合金に関する報告³⁾、高橋らの Al-Zn の合金に関する報告⁴⁾、Al-Fe 合金、Al-Mn 合金、Al-Cr 合金に関する報告⁵⁾ などがある。急冷法による報告としては、著者らの Al-Cu 合金に関する報告^{6), 7)}、佐藤らの Al-Cu 合金に関する報告^{8), 9)} などがある。これらの報告では液相中の拡散係数 D_L を推定しているが、排出法による実験では組成的過冷却発生の条件より、急冷法による実験では固液界面前方での液相中の溶質分布より D_L を推定している。

本報告ではアルミニウム 2 元合金として代表的な Al-Si 合金および、アルミニウム中の添加物・不純物としてその挙動が注目されている Cr, Mn, Fe を含むアルミニウム 2 元合金を対象に選んだ。試料を下から上へ一方に凝固させていき、途中で急冷することにより固液界面近傍の溶質分布状態を固定させ、得られた固液界面の形態・界面近傍の溶質挙動などを観察・測定した。

2. 実験方法

本実験に用いた合金の目標組成および各合金作製に用いた素材を **Table 1** に示す (EPMA による溶質量測定では各合金とも目標組成より低い値を示した)。各成分の铸

* 東京大学工学部 (東京都) Faculty of Engineering, University of Tokyo (Tokyo).

** 東京大学大学院 (東京都) Graduate School of University of Tokyo (Tokyo).

塊を作製後、溝型圧延・線引により直径約 1.8 mm の線とした。この線材を長さ約 130 mm に切断して高純度黒鉛鑄型 (Fig. 1) に挿入し、アルゴン (Ar) 雰囲気にした一方向制御凝固炉 (以後、UDS 炉と略称する。Fig. 2) 内につるして (Fig. 2 の G の中) 再溶解・凝固を行ない一次試料とした。

得られた一次試料を水冷銅管に取り付け、UDS 炉内に固定した。炉内を Ar 雰囲気にした後に所定の炉内温度 (本実験では 1000°C) まで昇温し、炉内温度および試料内温度が定常になった事を確認してから炉体を上昇させた (本実験では 8.8 mm/hr の引上げ速度で行なった)。したがって、凝固は下から上に進行する。所定の急冷時間にストッパーをはずし、鑄型を水冷銅管とともに油槽中 (Fig. 2 の B で真空油が入っている) に急冷した。急冷時間は、炉体を上昇させ始めてから固液界面が鑄型下端より 7 cm の位置にくるまでの時間を後述の温度時間曲線より読み取って決定した。

本実験では各合金に対して一定の凝固条件で凝固させたが、試料内温度分布の時間的变化は、先に行なった Al-4.5 wt% Cu 合金の実験⁹⁾ で得られた温度-時間曲線より推定した。したがって、凝固速度・温度勾配はそれぞれ $R_L = 1.15 \times 10^{-4}$ cm/sec, $G_L = 53.0^\circ\text{C}/\text{cm}$ であり、 $G_L/R_L = 4.61 \times 10^5$ $^\circ\text{C} \cdot \text{sec}/\text{cm}^2$ となっている。急冷後の界面位置は鑄型下端より 7 ~ 8 cm の位置にあったが、各合金系の融点の違いによるばらつきが多少見られた。しかし、凝固速度・温度勾配は凝固進行中にあまり変化せず、炉内の状態によく対応してかなり制御されていた⁹⁾ ので、各試料間の差は小さいものと思われる。

急冷した一次試料から固液界面を含むように試料片を切り出し、凝固方向に平行に切削・研磨を行なった後に、光学顕微鏡観察および EPMA (Electron-Probe Micro-Analyzer) による溶質分布の測定を行なった。光学顕微鏡観察に際しては、2.5 vol% HNO₃, 1.5 vol% HCl, 1 vol% HF を含む水溶液を用いて試料の腐食を行ない、溶質分布の測定に際しては試料面をバフ仕上げをした。

溶質分布の測定には島津製 EMX-SM 型 EPMA を用い、加速電圧 15 KV, 試料電流 0.05 μA の条件で行なった。電子線をできるだけ絞った状態 (ビーム径は 1.5 μ 程度であつたと推定しているが、X線発生領域はこの 2 ~ 3 倍になっていると思われる) にして測定した。急冷前に液相であつた部分は急冷によりひじょうに細かい組

Fig. 1 Schematic diagram of a graphite mold

Table 1 Nominal concentration of alloys and raw materials.

* From EPMA analysis of specimens, concentrations of solutes are all lower than the nominal values.

Solute	*	Raw materials
Si	2.0 wt%	99.99 wt% pure Al + 99.995 wt% pure Si
Cr	0.4	" + (Al - 75wt% Cr)
Mn	1.7	" + (Al - 75 wt% Mn)
Fe	0.2	" + pure Fe wire

織になっており、溶質分布は急冷前の状態に比べてひじょうに複雑になっていた。このために、単純な線分析の結果から急冷前の溶質濃度あるいは溶質分布を推定することは困難であつた。したがって、測定はいわゆる掃査分析 (sweep-scan analysis. 走査方向に対して直角に電子ビームを振らせながら測定していく方法) により行なった。走査速度 (scan speed) は 100 ~ 200 μ/min , 掃査幅 (sweep width) は 100 ~ 400 μ であつた。得られた比強度を補正して溶質濃度を推定したが、補正はつぎのように行なった。まず、掃査分析によつて得られた比強度に補正係数を乗じて点分析の比強度に相当する値に直した。その後に各補正計算を行なった。吸収補正は Philibert^t の方法、連続X線による蛍光補正は Castaing の方法、原子番号補正は Poole-Thomas の方法により行ない、特性X線による蛍光補正は必要になつた。なお、吸収補正は

Fig. 2 Schematic diagram of a unidirectionally solidifying furnace (UDS furnace). A; silicon nitride resistance furnace, B; oil bath, C; motor controller for lifting of furnace, D; SCR temperature controller, E; main switch, F; voltage control lever, G; alumina tube, H; to vacuum pump and Ar gas inlet or outlet, I; lift of oil bath.

補正係数が収束するまでくり返し、他の補正は影響が少ないことがわかったので1回だけ行なった。各補正は溶質の比強度だけを用いて行なったために、得られた溶質濃度が真の値に比べて低くなっている恐れがあるが、各試料の溶質濃度は低く、比強度にほぼ比例しているのので、後の解析には影響を及ぼさない。

3. 実験結果および考察

凝固進行中の試料を急冷した場合は、急冷した瞬間に固液界面が停止する（急冷前に存在していた固液界面の形態から、瞬間的に急冷によつて生じた細かい凝固組織に変化する）のではなく、元の固液界面形態のまましばらく進んだ後に急冷に伴う凝固組織に移行することが知られている^{7),10)} (Fig. 3)。したがって、各段階の固液界面を区別する必要があるが、本報告では急冷後に試料中に見られる、凝固組織の遷移部を急冷後の固液界面あるいは単に固液界面と言う (Fig. 3 A'—B')。

3.1 固液界面近傍の組織観察

急冷後の固液界面近傍を Photo 1 に示す。Photo 1(a) は Al-2.0 wt% Si 合金である。界面形態は平滑であるが、他の合金系と比較して界面の曲率が大きくなっている。この事は、Al-Si 合金の固液界面における界面張力、つまり界面エネルギー、あるいは毛細管効果が他の合金系と大きく異なっていることを予想させる。さらに、固液界面前方の液相であつた領域中に、急冷の際に晶出したと思われる Si の紐状組織が見られる（実際は界面前方に面状に晶出している）。なお、写真の右側に見られる黒い棒状部分は凝固組織ではなく、界面位置の確認につけたきずである。

Photo 1 (b) は Al-0.4 wt% Cr 合金である。写真でははっきりしないが、固液界面後方の固相部に約 100 μ の

幅で黒みがかつた帯状部分が見られる（写真中の A—B より上の領域。この帯状部分は焦点をずらせるとはつきり見えるようになるので、焦点を少しずらせて写真撮影を行なった。そのために、全体が少しぼけている。）。

この帯状部分の近傍を EPMA により掃査分析（走査速度 20 μ /min, 掃査幅 100 μ ）した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の領域 A の長さは約 100 μ であり、Photo 1 (b) 中の帯の幅に一致している。また、この帯状部分以外には掃査分析の結果が説明されず、帯状部分の溶質濃度が低下しているものと結論された。この点より、帯状部分は凝固進行中の固液界面が急冷に伴つて移動したために生じた跡であろうと推定された。つまり、先に述べたように、急冷に伴つて凝固進行中の固液界面が移動することは知られており、Cr の拡散が遅いと考えれば、この固液界面が移動する際、界面直前の液相中へ遠方の液相から溶質の供給ができず (Al-Cr 系では溶質の平衡分配係数が 1 より大きいために)、溶質濃度が低下した状態で固相が形成されたものであろうと推定された。界面前方には、前述の Al-Si 合金とは異なつて、セルあるいはセルラーデンドライトが太くかつひじょうに長く伸びているのが見られる。

Photo 1 (c) は Al-1.7 wt% Mn 合金である。ひじょうに平坦な界面形状をなしているが、写真の左側ではわ

Fig. 3 Typical transition of solidification substructure after quenching.

A—B; the solid-liquid interface position just before quenching,

A'—B'; transition line of solidification substructure. The solid-liquid interface line found in specimens after quenching is A'—B'.

Fig. 4 Concentration profile in front of the solid-liquid interface of the Al-0.4 wt% Cr alloy. The length of region A is about 100 micrometer.

ずかにへこんだ個所が見られる。このへこみは急冷に伴う界面の移動の際に生じた可能性もあるが、他の試料においては見られず急冷前の固液界面にすでに存在していたものと考えられるが、なぜこのようなへこみを生じたのかは明らかではない。界面前方の急冷組織は、Al-Si系と同様に細かいセルが発生し、その後デンドライトに移行している。

Photo 1 (d) は Al-0.2 wt%Fe 合金である。固液界面は平滑ではなく、全体にうねりを生じている。写真の左側では界面が facet 状になっており、界面前方の急冷組織も他の部分のそれとは異なっているように思われる。また、左側で下に伸びているのは晶出した FeAl_3 と思われる。Photo 2 は固液界面後方（凝固方向に対して逆の方向へ向かつて）数mmの位置を示しており、 FeAl_3 が針状（あるいは板状とも思われる）に析出しているのが見られる。これらには晶出した FeAl_3 も含まれているが、凝固方向および熱流方向（先の実験⁹⁾により、熱流は鋳型壁から試料中心に向って流れているものと推定している。したがって、熱流は試料を下るにしたがって試料中心に近づく。）からずれた方向に伸びており、全体としては試料上方にいくにつれて試料中心に向かっている。

Photo 3 は Al-0.05 wt%Fe 合金を同一の凝固条件で凝固させた場合の固液界面近傍である。固液界面は平滑

になっており、Al-Si 合金ほどではないが界面がわん曲している。界面前方の急冷組織は Photo 1 (d) の Al-0.2 wt%Fe 合金の場合とは異なり、細かいセルあるいはセルラーデンドライトが長く成長している。

3.2 溶質分布測定

固液界面前方の急冷前に液相であつた部分の溶質分布を、EPMA を用いて凝固方向に長範囲にわたつて (4 ~ 8 mm) 測定した。その結果を Fig. 5 に示す。一次元の定速凝固を考え、凝固進行に伴う溶質分布が定常になった（固液界面を原点とする移動座標系の上で）場合は、液相中の拡散方程式は次のようになる。ただし、固相拡散および凝固時の密度変化を無視する。

$$\frac{d}{dx} \left(D_L \frac{dC_L}{dx} \right) + R_L \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (1)$$

ここで、 D_L は液相中の拡散係数、 C_L は液相中の溶質濃度、 x は固液界面から凝固方向にとつた座標である。一般の凝固における境界条件は、

$$x = 0 \text{ において, } R_L(C_L - C_s^i) = -D_L \frac{dC_L}{dx}$$

$$x = \infty \text{ において, } C_L = C_L^\infty \text{ および, } \frac{dC_L}{dx} = 0$$

となる。ここで、 C_s^i は固液界面における固相濃度、 C_L^∞ は固液界面からひじょうに遠く離れた液相中の溶質濃度

(a)

(b)

(c)

(d)

Photo 1 Quenched solid-liquid interface. Solidification conditions of specimens are same; $R_L = 1.15 \times 10^{-4}$ cm/sec, $G_L = 53.0$ °C/cm. (a) Al-2.0 wt%Si alloy, (b) Al-0.4 wt%Cr alloy, (c) Al-1.7 wt%Mn alloy, (d) Al-0.2 wt%Fe alloy.

Photo 2 Precipitation of FeAl_3 some millimeters below the solid-liquid interface of the Al-0.2 wt%Fe alloy.

Photo 3 Quenched solid-liquid interface of Al-0.05 wt%Fe alloy. Solidification condition is the same as in the other specimens.

である。Chalmers ら¹⁾は、液相中の拡散係数が一定であると仮定し、

$$C_L = (C_L^i - C_L^\infty) \exp\left(-\frac{R_L}{D_L} x\right) + C_L^\infty \quad (2)$$

の解を出している。ここで C_L^i は固液界面における液相中の溶質濃度である。(文献(1)中の表現は(2)式とは少し異なっている。) (2)式より、

$$\ln(C_L - C_L^\infty) = -\frac{R_L}{D_L} x + \ln(C_L^i - C_L^\infty) \quad (3)$$

となる。したがって、 $\ln(C_L - C_L^\infty)$ と x は直線関係を示す。本実験では C_L および C_L^∞ を実測し、(3)式の関係より D_L および C_L^i を算出した。算出は最小二乗法によった。なお、実測の結果、 C_L^i と C_L^∞ とはほぼ同一の値を示していたので、本実験では凝固が定常的に進行していることがわかった。また、溶質濃度の減少が長範囲にわたっており、ほぼ拡散支配の凝固が進行していると考えられた。一般に、拡散係数は溶質濃度および温度の関数となっている。したがって、本実験で得られた D_L は測定した領域での平均値としての意味を持っている*。また、固相密度 ρ_s と液相密度 ρ_L は一般に異なっており、この密度差に基づく液相の移動を考慮して R_L に ρ_s/ρ_L を乗じると近似がよくなるが、本実験では R_L を用いて計算を行なった。

Table 2 には、溶質分布を重量分率で表示した場合の平均液相拡散係数(見かけの拡散係数)、溶質分布をモル分率で表示した場合の平均液相拡散係数(測定領域について平均した液相中の相互拡散係数)の他に、他の実験者によつて測定された液相拡散係数(すべて排出法によっている)、平衡分配係数、および実測により得られた固液界面における分配係数($k' = C_s^i/C_L^i$)を各成分について示してある。なお、Al-Cu合金の結果は先に報告

Fig. 5 Concentration profile in front of the solid-liquid interface.

(a) Al-2.0 wt%Si alloy, (b) Al-1.7 wt%Mn alloy, (c) Al-0.2 wt%Fe alloy.

Table 2 Diffusion coefficient in the liquid and distribution coefficient

D_{LW} for concentration profile given in weight percentage

D_{LA} for concentration profile given in atomic percentage

D_L^* by other workers

$k' = C_s^i/C_L^i$ distribution coefficient at the solid-liquid interface

Solute	D_{LW} (cm ² /sec)	D_{LA} (cm ² /sec)	D_L^* (cm ² /sec)		k_0	k'
Si	9.73×10^{-5}	9.73×10^{-5}	6.6×10^{-5}	ref. (3)	0.143	0.119
Cr			2.4	ref. (5)	1.756	1.319
Mn	2.74	2.63	2.1	ref. (5)	0.700	0.830
Fe	1.30	1.30	1.7	ref. (5)	0.029	0.085
Cu	2.6				0.17	0.15

したものであり^{6),7)},他の成分との比較のために加えた。アルミニウム2元合金の固相内拡散については, Siの拡散はひじように速く,遷移系元素のCr, Mn, Feはひじように遅いことが示されている¹¹⁾。本実験によつて得られた液相中の平均拡散係数においても, Siの拡散は速いことがわかる。この結果は, 大平らの得た傾向と一致しているが, 数値の一致は悪い。著者らの得た値は彼らの得た値の1.5倍程度になつており, かなり大きくなつた。Crについては拡散係数を推定できなかつたが, 急冷時の溶質挙動から拡散がひじように遅いものと予想している。しかし, 高橋らの得た拡散係数の値によると Crの拡散はそれほど遅くはなく, むしろCuと同程度の値を示している。彼らの結果は固相中の拡散とは異なつた傾向で

あるが, 後述のMnのような結果も得られており, 著者らの予想した傾向と彼らの得た傾向との不一致が何に原因するのかは不明である。MnはCuと同程度の拡散係数を得, 固相中とは異なつた傾向になつたが, 高橋らの得た傾向とは一致している。Feの拡散係数はCuの半分であり, 本実験で最も低い値を示した。この値は高橋らの得た値より一層低くなつてゐる。

ここで, 急冷法による拡散係数の推定方法と排出法による推定方法とを簡単に比較してみる。急冷法では急冷後の界面前方における溶質分布から液相拡散係数を推定するのであるから, 急冷後の溶質分布が急冷前とほとんど違つていないという条件が必要である。本実験では試料径を2 mmとし, 鋳型材に黒鉛を用いたために急冷速

* 液相中の拡散係数 (D_L^* とする) が溶質濃度と温度の関数になつてゐる場合は, 溶質分布はつぎのようになる。まず, 本文中の(1)式を積分すると,

$$D_L^* \frac{dC_L}{dx} = -R_L \cdot C_L + \text{Const.}$$

$x = \infty$ の時, $C_L = C_L^\infty$, $dC_L/dx = 0$ であるから,

$$\frac{dC_L}{dx} = -\frac{R_L}{D_L^*} (C_L - C_L^\infty)$$

積分すると,

$$\ln (C_L - C_L^\infty) = -R_L \int_0^x \frac{dx}{D_L^*} + \text{Const.}$$

したがつて,

$$C_L = \text{Const.} \cdot \exp \left(-R_L \int_0^x \frac{dx}{D_L^*} \right) + C_L^\infty$$

ここで, $x = 0$ における境界条件により,

$$C_L^i = C_L^\infty$$

となる。また, 液相側の界面濃度を C_L^i とすると,

$$C_L^i = \text{Const.} + C_L^\infty \quad \therefore \text{Const.} = C_L^i - C_L^\infty$$

したがつて,

$$C_L(x) = (C_L^i - C_L^\infty) \cdot \exp \left(-R_L \int_0^x \frac{dx}{D_L^*} \right) + C_L^\infty$$

得られた溶質分布と, Chalmers らの得た関係 (本文中の(2)式) とを比較すると,

$$\frac{1}{D_L} = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{dx}{D_L^*}$$

となる。

度はかなり大きいと予想している。また、急冷の影響は主として凝固方向に対して直角に働くので、凝固方向への溶質分布はほぼ急冷前と同様であつたと思われる。なお、急冷により界面直前の溶質分布は大きく変化していると思われるが、長範囲な溶質分布には影響を及ぼしていない。しかし、前述したように凝固速度は本実験では実測せず、先の実験結果から推定しているため、多少の差を生じている恐れがある。得られた拡散係数にはこの差に基づく誤差が含まれていると思われる。さらに、凝固に伴う収縮による誤差が入ってくるが、凝固後の試料を観察した結果ではすべての試料について最大1割程度の収縮を示しているため、拡散係数としては最大2割程度の増加（一方向凝固が進行している時の液相中の溶質分布に対する補正として1割程度増加する。この補正は後述する排出法においても必要となってくる。また、急冷時の凝固収縮は解析の際の距離を見かけ上減少させているから、この補正として最大1割の増加を加える）になる。

これに対して、排出法では組成的過冷却の発生条件¹⁾ $G_L/R_L = mC_0(1 - k_0)/k_0D_L$ より液相中の拡散係数を推定している。この条件式は液相中を拡散が支配している場合に適用されるが、一般に排出法を行なう際には液相の排出をできるだけ完全にするために試料径を比較的大きくしている。この点から、試料中で熱的対流を生じる可能性が大きくなるが、この場合には得られる拡散係数は真の値より大きくなっていく。また、残留液相を完全に除くことはできず、最も薄い場合でも数10 μ の液相膜が残ることが示されている。大平ら³⁾ はこの効果について Al-CuAl₂ 共晶を用いて実験を行ない、その結果により最適条件を見い出して試料観察を行なっているが、この場合にも薄い液相膜は残っている。したがって薄膜を通して固液界面を見ていることになり、薄膜状液相部の凝固が問題になってくるであろう。一般には、この膜は急速に凝固するから、界面形態の臨界条件が見かけ上変化する恐れがある。（さらに、液相の排出に要する時間が問題になる場合があるが、これは薄膜の急速凝固と同様な効果を示す。）この変化が拡散係数の推定に及ぼす影響は前述の熱的対流の及ぼす影響とは逆に、実測の拡散係数の値を真の値より小さくする方向に働く。以上の点より、排出法においては熱的対流の効果と薄膜効果とのバランスにより、得られた拡散係数の値が真の値より大きくなったり、小さくなったりする。つぎに、拡散係数を温度と溶質濃度の関数とした場合は、急冷法では、測定領域の平均値としての値が得られると述べたが、排出法では固液界面直前の拡散係数 ($D_L^*(x=0)$) が得られる。

急冷法と排出法による拡散係数の推定における問題点

を述べてきたが、この点を考慮して **Table 2** を見てみる。Mn, Fe に関しては本実験で得られた値と高橋らの得た値とは近くなつており、Si に関しては大平らの得た値とはかなり違っている。この差が本質的なものであるかどうかは、上に述べてきたことにより明らかではないが、Mn, Fe については相異なる方法による測定結果が近い値を示しており、真の値はこの近傍にあると思われる。

固液界面における分配係数 k' が Table 2 に示されているが、 k' の算出に用いた固相側界面濃度 C_s^I 、液相側界面濃度 C_L^I の決定方法について述べる。一方向に凝固進行中の試料を急冷すると固液界面は急冷前の形態を保ったままで少し前進することは先に述べたが、この際に固相濃度および液相側界面濃度が高くなることがわかつている^{10), 12)}。したがって、 C_s^I と C_L^I を決定する際にはこの点に注意しなければならない。本実験においては溶質分布測定の際に走査速度を 200 μ /min とかなり速く行なつたので、固液界面における両相の濃度の立ちあがりとはつきりとは測定されなかつた。そのために、固相側界面濃度としては界面近傍の測定値の平均値を用い、液相側界面濃度は液相中の長範囲な溶質分布より最小二乗法により外挿して決定した。しかし、急冷に伴う液相中の溶質分布に乱れが生じており、この点より k' は急冷前の分配を完全には再現せず、多少の変動を含んでいる。これらの点を考慮すると、測定された固液界面における分配係数は平衡分配係数に近い値を取っている。Fe については、固相濃度がひじょうに低く、少しの誤差が大きな影響を及ぼすために、分配係数は見かけ上大きな値になつたものと思われる。

4. 結 論

Al-2.0 wt%Si 合金、Al-0.4 wt%Cr 合金、Al-0.2 wt%Fe 合金、Al-1.7 wt%Mn 合金について溶質挙動を知る目的で実験を行なつた結果、つぎのことが明らかになつた。

- (1) 平滑界面をなす場合、Al-Si 合金は他のアルミニウム合金に比べて界面の曲率が大きく、固液界面において他の合金系とは異なつた性質を有すると推定された。Al-Cr 合金では急冷に伴つて固液界面が移動した跡と思われる帯状の領域が見られた。
- (2) 測定領域での平均液相拡散係数はほぼ固相中と同じ傾向を有するが、Mn の拡散はかなり速くなっている。得られた値は、Al-Si 合金では 9.7×10^{-5} cm²/sec、Al-Mn 合金では 2.7×10^{-5} cm²/sec、Al-Fe 合金では 1.3×10^{-5} cm²/sec である。
- (3) 固液界面における溶質の分配係数を実測した結果、各合金とも平衡分配係数に近い値が得られた。

参 考 文 献

- 1) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers: *Acta Met.*, **1** (1953), 428.
- 2) 代表的な例としては, T. F. Bower, H. D. Brody and M. C. Flemings: *Trans. AIME.* **236** (1966), 624.
- 3) 大平, 佐藤: *軽金属*, **17** (1967), 276.
- 4) 高橋, 神尾, 小島, グエン・アン・チュン: *軽金属*, **20** (1970), 611.
- 5) 高橋, 神尾, 小島, グエン・アン・チュン: *軽金属*, **21** (1971), 463.
- 6) 梶山, 梅田, 加藤: *日本金属学会誌*, **38**(1974), 1.
- 7) 梶山, 梅田, 加藤: *金属学会誌*, **38** (1974), 154.
- 8) 佐藤, 大平: *金属学会誌*, **34** (1970), 690.
- 9) 大平: 文部省特定研究「結晶成長」報告書, (1972), 69.
- 10) R. M. Sharp and A. Hellawell: *J. Crystal Growth*, **6** (1970), 334.
- 11) たとえば, 平野賢一: *軽金属シンポジウム「鋳塊の熱処理」*, (1972), 5に種々のデータが示されている。
- 12) R. M. Sharp and A. Hellawell: *J. Crystal Growth*, **5** (1969), 155.