銅-鉛合金の偏晶反応凝固*

雄谷重夫** 神尾彰彦***

Shigeo Oya and Akihiko Kamio: Monotectic Solidification of the Copper-Lead Alloy. Principles of monotectic solidification of the binary copper-lead alloy are introduced from the observation of crystallizing courses of direction-free and unidirectional solidification in the monotectic and hyper-monotectic alloys. In the direction-free solidification the α -solid of a monotectic product grows in volume spherically unlike dendritic growth in the hypo-monotectic alloy. The released L_2 liquid accompanied by generation of the α -solid lies in the α -solid sphere radiately, while the initial L_2 does in the boundaries. Columnar growth of the α -solid of a monotectic product occurs in an opposite direction of heat flow during unidirectional solidification. The monotectic cell is produced in which the α -solid of a monotectic product grows in an opposite direction of heat flow surrounding the released rod-like L_2 liquid. In the unidirectional solidification at temperature gradient $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ and freezing rate 60 mm/min abnormal condensation of the L_2 in the liquid in advance of the monotectic cell results in the bell-shape aggregation in the hyper-monotectic copper-50% lead alloy. At temperature gradient 10° to $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ and freezing rate 0.5 to 4.0 mm/min widening the (L_1+L_2) layer causes arrangement of coarse and rod-like L_2 liquid within the monotectic cell. The inter-rod spacing is in inverse proportion to the square root of freezing rate and is reduced with temperature gradient in the liquid. Both copper and lead in the monotectic cell grow preferentially in the $\langle 110 \rangle$ direction at high rate of freezing and in $\langle 111 \rangle$ at slow rate.

(Received July 5, 1968)

I. 緒 言

銅-鉛合金の凝固組織の生成過程は工業的にも金属組織学的にも非常に興味ある問題である。すなわち前者においては軸受材料としての銅-鉛合金が鉛の形状・分布によってその軸受性能を支配され、後者においては代表的な偏晶反応を有するからである。これまで著者らは銅-鉛系合金の凝固組織の生成過程について一連の研究を行なってきた^{(1)~(3)}。亜偏晶組成の合金の凝固はデンドライトの生成と成長の過程として進行し、初晶 α -デンドライトの核生成およびそれにつづく各次の枝の線成長は凝固初期の段階で終了し、それ以後は生成した個々のデンドライトの太っていく成長段階となる。初晶デンドライト間隙や各次の枝およびセル間隙に位置する偏晶組成の残留液相から偏晶反応によって生成する α 固相は新たな相を形成することなく、周囲の既存の α -デンドライトへデポジットする。一方、過偏晶組成の合金の結晶組織の生成過程は、銅-鉛系平衡状態⁽⁴⁾によれば初晶が偏晶反応によって晶出するので、亜偏晶合金の生成過程とは異なることが考えられる。

そこでここでは、過偏晶組成の合金を二つの異なつた条件、すなわち自由凝固と一方向性凝固とを行なわせ、その結晶組織の生成過程を知り、銅-鉛二元合金における偏晶反応の凝固形態を明らかにしようとする。

II. 実 験 方 法

1. 自由凝固

偏晶反応における α 固相の生成過程を調べるため、偏晶反応期間中の種々の段階で合金を水中急冷して、そのとき以後の α 相の生成と成長を阻止し、それぞれの凝固段階を再現することにより、結晶組織の形成過程を観察した。

純度 99.99% の銅と鉛を用いて、50 wt% 銅-50 wt% 鉛および 20 wt% 銅-80 wt% 鉛の過偏晶組成の合金 50 g を電気抵抗炉によりアルゴン雰囲気下のアルミナるつぼ内で溶解し、 1130°C から約 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で冷却した。冷却速度はるつぼ内の溶金のはぼ中心と、るつぼの外壁にセットした白金/白金-ロジウム熱電対と自動温度記録計を用いて制御した。そして凝固期間中の多くの段階で水中急冷した合金の顕微鏡組織から、偏晶反応による α 固相の生成と成長の過程ならびに分離された L_2 相の分布の挙動を観察した。

2. 一方向性凝固

64 wt% 銅-36 wt% 鉛および 50 wt% 銅-50 wt% 鉛組成の溶金を 150°C の過熱温度から純銅のチル・プレート上にセットした石膏鋳型へ注入し、注入完了直後チル・プレートの下面に水を噴射させて一方向性凝固を行なわせた。鋳型とチル・プレートはあらかじめ 200°C に加熱された。鋳型空間(上部 $45 \times 45\text{ mm}$ 、底部 $55 \times 55\text{ mm}$ 、高さ 130 mm)

** 早稲田大学理工学部 (Department of Metallurgy, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学大学院 (Department of Metallurgy, Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

* 1967 年 10 月本会札幌大会に発表

(1) 雄谷, 本間, 神尾: 鋳物, **37** (1965), 589.

(2) 雄谷, 神尾: 鋳物, **40** (1968), 359.

(3) 雄谷, 青木, 神尾: 鋳物, **40** (1968), 263.

(4) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd edition (1958), McGraw-Hill Book Co.

に3本の熱電対を挿入し、冷却曲線を記録させ、温度勾配と凝固速度を測定した。この装置では温度勾配は約 $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 、凝固速度は約 $60\text{ mm}/\text{min}$ であった。

温度勾配と凝固速度を小さくするため、 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の可変の温度勾配を持つ筒型環状炉を用いた。アルミナライニングした黒鉛のつぼ(内径 20 mm 、外径 30 mm 、高さ 125 mm)を炉内の上方よりモリブデン線でするし、これにあらかじめ溶製した $57\text{ wt}\%$ 銅- $43\text{ wt}\%$ 鉛組成の溶金を注入し、シンクロナイズドモータを用いて $0.5\sim 4.0\text{ mm}/\text{min}$ の速度で降下させ、単一方向性凝固を行なわせた。炉内は溶金の酸化を防ぐためアルゴン雰囲気を保った。温度勾配は上方から炉内へ挿入した4本の熱電対の指示により調節した。

III. 結果 および 考察

1. 自由凝固

50% 銅- 50% 鉛および 20% 銅- 80% 鉛合金が均質液相領域から冷却されると、2液相共存領域において、温度降下

Photo.1 L_1+L_2 liquid phases in unmiscibility region, in which melts were quenched in water ($\times 100$)

とともに 50% 銅- 50% 鉛組成では L_1 液相内に L_2 液相が、 20% 銅- 80% 鉛組成では L_2 液相内に L_1 液相が凝集する (Photo.1)。このような混合液相が 954°C に冷却されると、Photo.2 に示されるように、 L_1 液相内に α 相が核生成し、その結晶粒子の全表面へ周囲の L_1 液相から α 結晶がデポジットする。 α 結晶のデポジットと同時に L_2 液相が分離するので、 α 固相と L_2 液相は中心の α 結晶に向って放射状に位置し、全方向へ成長する。その結果偏晶反

応生成物である α 固相は L_2 液相を包含したほぼ球に近い粒状を呈す。この α 固相の形状は亜偏晶組成の合金におけ

Photo.2 α -solids just generated at the initial stage of monotectic reaction ($\times 100$)

る初晶のデンドライト形状とは全く異なり、偏晶反応独自の晶出形態である。

偏晶反応凝固の進行はすでに生成した α 固相粒子の成長

と新しい α 固相粒の発生とである。すなわち Photo.3 に示されるように、その全表面に α 結晶がデポジットするので体積膨張的成長を行なう。個々の α 固相粒はその成長段階において近隣の α 粒と接してより大きな α 相を形成する。さらに、その表面への液相からの α 結晶の晶出と α 小粒の付着により、球状から不規則な塊状へとその大きさを増す (Photo.4)。一方偏晶反応により分離された L_2 液相は α 固相内に包含されとともに液相側にも押し出され、Photo.5 に示されるように、周囲の既存の L_2 液相に加わり大きな不定

Photo.3 Expanding growth of α -solid particles of the monotectic product ($\times 200 \times \frac{1}{3}$)

形の集合相として α 粒の境界に位置する。

偏晶反応は L_1 液相の消失により終了し、それ以後は約

Photo.4 Mode of the advance of the monotectic reaction. Specimen was quenched at the middle stage of the monotectic reaction in 50% copper-50% lead alloy ($\times 20 \times \frac{2}{3}$)

Photo.5 Distribution of L_2 -liquid phases in 50% copper-50% lead alloy ($\times 20 \times \frac{2}{3}$)

Photo.6 α -solid crystallized from L_2 -liquid after the monotectic reaction in 20% copper-80% lead alloy ($\times 100$)

13% 銅を含有する L_2 液相から温度降下とともに溶解度の減少にしたがつて α 成分が晶出する。 L_2 液相から晶出する α 固相は、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の遅い冷却速度の場合、50% 銅-50%

鉛組成では残留 L_2 液相内に独自の形状を示すことなく、周囲の偏晶反応生成物である α 固相へデポジットする。けれども 20% 銅-80% 鉛組成では、 L_2 液相中の α 成分は L_2 液相内で独自に α 固相を生成し、完全なデンドライト形状を呈する (Photo.6)。また完全な L_2 組成である 9% 銅-91% 鉛合金では初晶は α -デンドライトであることが示された。したがって L_2 液相の凝固は本質的には α -デンドライトの生成と成長の過程として進行する。

2. 一方向性凝固

(1) 凝固速度が大きい場合

チル・プレート上で急速に一方向性凝固した偏晶および過偏晶組成の合金では、チル面上で生成した α 固相への液相からの α 結晶のデポジションが熱の流れに沿つてのみ行なわれるので、 α 固相は熱流と平行で逆方向へ柱状に成長する (Photo.7 および 8)。そしてデンドライトの枝のような横方向への成長は行なわれない。 α 固相の生成と同時に

transverse section

longitudinal section

Photo.7 Microstructures of copper-36% lead alloy in rapidly unidirectional freezing ($\times 100$)

分離した L_2 液相は、自由凝固での放射状とは異なり、熱流と平行に細い棒状を呈して α -マトリックス内に存在し、その結果柱状の α 固相内に多くの L_2 相を含んだ一つのセルが形成される。分離された L_2 液相の 1 部はさらにセル/液相界面の液相側に排出され、液相は ($L_1 + L_2$) 2 液相混合

状態となる。そして L_2 液相はセル間隙の溝に流入し、セル境界を作る。

温度勾配を 10° および $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ とし、凝固速度を 0.5, 1.0, 2.0 および $4.0\text{ mm}/\text{min}$ の遅い速度で 57% 銅-43%

Photo.8 Microstructures of copper-50% lead alloy in rapidly unidirectional freezing ($\times 100$)

この凝固の機構は 64% 銅-36% 鉛偏晶組成と 50% 銅-50% 鉛過偏晶組成の合金において本質的には同じである。しかし 50% 銅-50% 鉛合金では、凝固に先立つて液相が 2 相に分離し、その共存域は広く L_2 液相量が多いため、セル内とその境界の L_2 相は大きく、かつ形状は乱れている (Photos. 8(a) および (b))。さらに L_1 液相からの偏晶セルの生成と成長に伴ない、セルと残留液相との界面に既存の L_2 液相が集合し、上方に押し上げられて濃縮し、ついには過飽和状態となる。その際の凝固界面は割合平滑であるため L_2 相は底面が平らで、上面は上側の L_1 液相に富む融液と接するのでその界面エネルギーのため球状となり、全体として半球状の形態を呈する (Photos. 8(c) および (d))。この半球形 L_2 液相は鋳塊底面からのある範囲にほぼ集まっている。この半球形 L_2 液相の形成により極端な濃縮が解消されると、 L_1 液相から再び急な温度勾配のため偏晶セルが形成され、上方へ成長する。半球形 L_2 液相に溶解されている α 成分は冷却速度が非常に大きいため、徐冷の自由凝固の場合とは異なり、周囲の α 固相へデポジションしきれず、 L_2 液相内に新たにデンドライト状 α 固相を形成する。

(2) 凝固速度が小さい場合

鉛合金を単一方向性凝固させた。Photos. 9 および 10 はこれらのいくつかの凝固組織を示す。底部で偏晶反応によって生成した α 固相は、急速冷却の場合と同様に、偏晶セルを形成して熱流と平行で逆方向へ成長する。けれども、分離した L_2 液相は凝固速度が遅いほど凝集のための十分な時間を持ち、また温度勾配が小さいほど液相中の 2 液相共存領域が広がり、 L_2 液相は凝集しやすくなる。したがって L_2 液相は大きな比重差により α 固相の境界に集積され、より太く長い棒状を呈する。

棒状 L_2 相 (凝固終了後は鉛相) の間隔と凝固速度との関係が Fig. 1 に示される。棒状 L_2 相の間隔は凝固速度が大きいほど狭く、凝固速度の平方根の逆数に対してほぼ比例的な関係にある。また温度勾配が小さい方が 2 液相共存域が広く、 L_2 液相が凝集しやすいので、より大きな棒状を形成し、その相互の間隔は広くなる。

3. 偏晶反応生成物の成長方位

偏晶および過偏晶合金を自由凝固させると、Photo. 3 に示すように、 α 固相は球に近い粒状を呈し、体積膨張的成長を行なう。したがって亜偏晶組成および 87% 鉛以上の液相から初晶として晶出する α -デンドライトとは異なり

優先成長方向を持たない。一方、一方向性凝固させると、偏晶セルが熱流に平行で逆方向へ成長し、成長方向を持つ

よび鉛相の優先成長面を調べた。一方向性凝固インゴットから切り出されたX線回折用試料はエマリー紙およびパフ

Photo.9 Microstructures of copper-43% lead alloy unidirectionally solidified.
Temperature gradient : $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ($\times 10$)

Photo.10 Microstructures of copper-43% lead alloy unidirectionally solidified.
Temperature gradient : $30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ($\times 30$)

ようになる。そこで一方向性凝固を行なわせた試料の凝固方向に垂直な断面において、X線回折により α 固相(銅)お

研摩後リン酸溶液で電解研摩した。定時計測法により、測定面に存在する結晶粒の結晶面の回折強度から成長面の優

先性を求めた。測定した結晶面の計測値を直接比較するため、200 mesh 以下の銅と鉛の粉末試料を作製し、粉末標準

Fig.1 Relationship between freezing rate and inter-rod spacing of lead

試料の回折強度の比率の逆数を試験片の各々の結晶面の回折強度に乗じて補正した。そして各試験片において最も優先的な結晶面の補正計数値を 100 とし、他の面の計数値を比で表わした。

Tables 1 および 2 は急速および徐冷一方向性凝固した

Table 1 Intensity of growing facet of columnar crystals solidified rapidly

Section	Growing facet Alloy	Copper				Lead					
		(111)	(200)	(220)	(311)	(111)	(200)	(220)	(311)	(331)	(222)
Transverse	Cu	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cu-20% Pb	—	100	—	—	7	100	10	—	—	—
	Cu-36% Pb	—	—	100	—	2	—	100	—	—	—
	Cu-50% Pb	10	—	100	34	95	42	100	20	89	38

Table 2 Intensity of growing facet in copper-43% lead alloy solidified slowly

Section	Growing facet Freezing rate	Copper				Lead					
		(111)	(200)	(220)	(311)	(111)	(200)	(220)	(311)	(331)	(222)
Transverse	0.5 mm/min	100	12	24	—	100	45	43	20	—	49
	4.0 mm/min	100	—	—	—	100	28	24	17	12	45

偏晶および過偏晶合金ならびに比較のため純銅(99.99%)と亜偏晶合金についての結果を示している。偏晶セルを構成している銅相および鉛相の成長面は純銅および亜偏晶組成の α -デンドライトならびに純鉛の優先成長面とは異なっており、またその偏晶セルの成長面は凝固速度によつて異なっている。面心立方構造の純銅および亜偏晶組成の80%銅-20%鉛合金の α -デンドライトの優先成長面は(100)面であるが、偏晶および過偏晶組成の合金の偏晶セルは急速一方向性凝固の場合(220)面が非常に優先的であり、鉛も同じ成長面をもつ。鉛量の多い50%銅-50%鉛合金では凝固時における偏晶セル/液相界面に L_2 液相が多量に

存在するため優先性が少し乱れる。一方、徐冷一方向性凝固では偏晶セルの銅相の優先成長面は(111)面である。これは本実験での徐冷単一方向性凝固方法により、銅がある程度純粋化した結果、Tiller らが純鉛で述べているように⁽⁵⁾、面心立方金属における最稠密面の(111)面が“habit preferred orientation”として成長したことが考えられる。

一方、鉛はいずれの場合にも銅相と同じ優先成長面を示している。これは両方の金属が面心立方金属であるという簡単な理由だけではない。なぜなら偏晶反応生成物である α 銅相と鉛相とは大きな凝固温度差をもち、実験操作上鉛相が凝固するまで一方向性凝固が保持されていないからである。したがつてこのことは鉛相が周囲の銅相上にエピタキシャルに晶出したことを示唆する。

IV. 結 論

偏晶および過偏晶組成の合金において、偏晶反応によつて生成する α 固相は、亜偏晶組成の合金系と異なり、自由凝固させた場合球に近い粒状を呈して生成し、体積膨張の成長でその大きさを増す。同時に分離した L_2 液相は α 固相内に包含され、また周囲の液相へ排出されて既存の L_2 相に加わり α 固相粒界に位置する。偏晶反応終了後の L_2 液

相からの α 成分の晶出は、冷却速度が非常に遅い場合には周囲の偏晶反応生成物である α 固相ヘデンボジットするが、冷却速度が速い場合には L_2 液相内にデンドライトとして生成する。また高鉛組成の20%銅-80%鉛合金では徐冷の場合でも L_2 液相から α -デンドライトが晶出する。最終凝固組織は α -マトリックス内に不定形の鉛が分散分布している。

一方向性凝固させると、偏晶反応で生成した α 相への α 結晶のデポジションは熱流に沿つてのみ行なわれるので、

(5) A. Rosenberg and W. A. Tiller : Acta Met., 5 (1957), 565.

偏晶 α 相は熱流と平行で逆方向へ柱状に成長する。そして同時に分離した L_2 液相を棒状に包含して横方向への成長のない偏晶セルを形成する。温度勾配が約 $50^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、凝固速度が $60\text{ mm}/\text{min}$ の速い一方向性凝固の場合、過偏晶 50% 銅- 50% 鉛合金では凝固しつつある偏晶セル前方の液相中に L_2 液相が異常に濃縮され、インゴット底面からのある範囲に大きな半球形の集合相を形成する。一方、温度勾配 $10^\circ\sim 30^\circ\text{C}/\text{cm}$ 、凝固速度 $0.5\sim 4.0\text{ mm}/\text{min}$ の小さい温度勾配と遅い凝固速度では液相中の 2 相共存域が広が

り、 L_2 液相は偏晶セル内に太くて長い棒状を呈して包含される。 L_2 相 (凝固終了後は鉛) の相互の間隔 (inter-rod spacing) は凝固速度の平方根の逆数にはほぼ比例して凝固速度の増大とともに減少し、液相中の温度勾配が大きいほど狭くなる。

一方向性凝固で生成した偏晶セルの銅相および鉛相の成長方向は急冷の場合 $\langle 110 \rangle$ 、徐冷の場合 $\langle 111 \rangle$ 方向が優先的であつた。