Al-Cu-Si 3 元合金での柱状晶のデンドライト組織*

茨木 正雄** 岡本 平** 岸武勝彦**

Masao Ibaraki, Taira Okamoto and Katsuhiko Kishitake : The Structure of Columnar Dendrite in Al-Cu-Si Ternary Alloys. To make clear factors influencing the structure of columnar dendrite, especially the dendrite element size and the dendrite arm spacing, of primary solid solution in a polycomponent system, the authors have investigated the effect of freezing condition and solute elements on the structure of columnar dendrite in Al-Cu-Si aluminum-base ternary alloys. The relationship between freezing variables and the structure in the ternary alloys is similar to that for aluminum-base binary alloys. That is, the dendrite element size and the dendrite arm spacing are inversely proportional to the square root and the forth root, respectively, of the cooling rate in the solid-liquid coexisting region. In order to know the behavior of the solute elements in the ternary alloys during freezing, it is necessary to consider the gross distribution coefficient and gross solute content which correspond to the distribution coefficient and solute content in a binary system. By taking these two, the effect of solute elements in the ternary alloys on the structure of columnar dendrite can be determined as in the case of binary alloys. When the sum of solute contents is constant, the larger the ratio of silicon content to copper content becomes the larger the dendrite element size, and the smaller the dendrite arm spacing. This may be attributed to the decrease of the gross distribution coefficient with increasing ratio of silicon content to copper content.

(Received August 8, 1968)

I. 緒 言

著者らは平衡分布係数が 1 よりも小さい Al 基 2 元合金を一方向凝固したときに形成される柱状晶の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, その結果を報告してきた^{(1)~(3)}. これによると, 柱状晶のデンドライト組織は凝

固のさいに結晶の成長にともなつて融液内に排出される溶質が固液界面に濃化する程度に関係せられるようである.

この溶質濃化の程度は, 凝固条件が一定ならば, 溶質含有量, 溶質の平衡分布係数, 融液内での溶質の拡散係数などによつてきまるものである. ここで, 平衡分布係数は 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

** 大阪大学産業科学研究所 (The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Suita)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 茨木, 岡本, 岸武: 本誌, **30**(1966), 1068.

(2) 茨木, 岡本: 本誌, **31**(1967), 450.

(3) 茨木, 岡本, 岸武: 本誌, **32**(1968), 670.

ている液相と固相の溶質濃度を知る必要があつて、個々の溶質の2元合金での平衡分布係数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。

この報告は多元系合金での柱状晶のデンドライト組織、主にデンドライト・エレメントの大きさおよびデンドライトのアーム・スペーシングへの影響因子を明確にする目的で、多元系のなかでも最も単純な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 固溶体の柱状晶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つて、どのように変化するかを調べ、その結果についてのべたものである。Al-Cu-Si 3元合金の状態図は Fig.1 に示すようなものであり、Al-Cu および Al-Si 2元

Fig.1 Equilibrium diagram of Al-Cu-Si ternary alloy

合金融液中での Cu および Si の拡散係数はほぼ同じである。

II. 実験方法

99.99% 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元合金鋳塊を作成した。この鋳塊を 1.8 cm 内径の黒鉛製ルツボに入れて、鋳塊の下部から 1.5 cm の間隔で、ルツボの外側から水平に孔をあけ、これに 4 mm 外径の石英管を保護管としてアルメル・クロメル熱電対を挿入した。このさい熱接点の中心線上にくるように石英管をルツボに固定した。このルツボを縦型管状炉内に吊りして、鋳塊を溶融し、液相線温度以上 100°C に 10 min 保持したのち、ルツボの底部を水冷銅管上のウッド・メタル浴中に浸漬して、合金溶湯を底部から上に向かって一方凝固させた。熱電対設置位置での溶湯の冷却曲線から、その位置での固液共存域の冷却速度を求めた。本文では溶質含有量を wt% で示す。

一方凝固した試料は種々の位置で、凝固方向に垂直におよび平行に切断して、それらの断面での顕微鏡組織を観察した。凝固方向に垂直な断面の凝固組織から、隣接している 10 個以上のデンドライト・エレメントの主軸間の

幅の平均値を、同一断面の数ヶ所で求め、これらを平均して、デンドライト・エレメントの大きさを求めた。つぎに凝固方向に平行な断面の凝固組織から、デンドライト・エレメントの主軸または板状の枝の近くで、0.25 mm または 0.5 mm の距離内に含まれる凝固方向に平行にならんだ棒状の枝の数から、アーム・スペーシングを求めた。このような幅を鋳塊の底からほぼ等距離にある 5 ヶ所以上の位置で求め、これらを平均してデンドライトのアーム・スペーシングを算出した。

III. 実験結果

1. デンドライト・エレメントの大きさ

2元合金ではデンドライト・エレメントの主軸間の幅 Z は固液共存域の冷却速度 V_s の平方根に反比例する。それで、3元合金となつても、この関係が保たれるかどうかを知るために、各試料の Z を $V_s^{-1/2}$ に対してプロットすると、たとえば Fig.2~Fig.4 のようになる。隣接する 10 個

Fig.2 Relationship between dendrite element size, Z and cooling rate, V_s for Al-3% Cu-Si alloys

Fig.3 Relationship between dendrite element size, Z and cooling rate, V_s for Al-5% Cu-Si alloys

以上のデンドライト・エレメントの主軸間の幅の平均値を同一垂直断面の数ヶ所で求めて、その最大値と最小値とでもつて測定値のばらつきを示すと、その一例は Fig.2 の Al-3% Cu-4% Si 合金に対して図示したようなものとなつて、測定値のばらつきは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、Fig.2~Fig.4に示されたプロットは Z が $V_s^{-1/2}$ にほぼ比例するという関係を満

Fig.4 Relationship between dendrite element size, Z and cooling rate, V_s for Al-10% Cu-Si alloys

足しているとみなしてもよいだろう。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、 $Z = A/\sqrt{V_s}$ の関係が成立するといえる。ここで A は Fig.2~Fig.4 の各試料の Z と $V_s^{-1/2}$ との関係を示す直線の勾配に相当するものであつて、溶質含有量によって変る定数である。

いま、 Z を mm, V_s を $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で示したときの A の値は V_s が $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で冷却した場合のデンドライト・エレメントの大きさ (mm) に相当する。このような 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、Fig.5 のようになる。図から明らかなように、Al-

Fig.5 Effect of solute content on dendrite element size expressed by $A = Z\sqrt{V_s}$

Cu-Si 合金では Si 量が増えると A の値が大きくなる。一方、 A の値におよぼす 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 を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まると、 A の値は大きくなる。ところが、3元合金となると、溶質含有量を増加したからといって、 A の値が大きくなるとは限らないようであ

る。このことは3元合金でのデンドライト・エレメントの大きさにおよぼす溶質の作用が2元合金での個々の溶質の作用と異なっているためであろう。

2. デンドライトのアーム・スペーシング

2元合金ではデンドライトのアーム・スペーシング Z_a は固液共存域の冷却速度 V_s の4乗根に反比例する。3元合金の場合の Z_a と V_s との関係を示すために、両者の対数をとってプロットすると、たとえば、Fig.6~Fig.8 のよう

Fig.6 Relationship between dendrite arm spacing, Z_a and cooling rate, V_s for Al-3% Cu-Si alloys

Fig.7 Relationship between dendrite arm spacing, Z_a and cooling rate, V_s for Al-7.5% Cu-Si alloys

Fig.8 Relationship between dendrite arm spacing, Z_a and cooling rate, V_s for Al-12.5% Cu-Si alloys

になる。0.25 または 0.5 mm の距離内に存在するデンドライトの枝の数の測定から求められたデンドライトのアーム・スペーシングを鋳塊の底からはほぼ等距離の数ヶ所で求め、その最大値と最小値で、測定値のばらつきを示すと、これはたとえば、Fig.7 の Al-7.5% Cu-1% Si 合金に対して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慮して、Fig.6~Fig.8 に示されたプロットをみると、勾配が $1/4$ の直線上に、プロットがのるとみなしてよいだろう。したがって、 Z_a は V_s の 4 乗根に反比例するという関係が 3 元合金でも成立つといえる。すなわち、 $Z_a = B/\sqrt[4]{V_s}$ と書くことができる。ここで B は溶質含有量に依存する定数である。

デンドライトのアーム・スペーシングにおよぼす溶質元素の影響を明らかにするために、 V_s が $100^\circ\text{C}/\text{min}$ のときの Z_a の値をとって、これと溶質含有量との関係を図示すると、Fig.9 のようになる。デンドライトの枝の形態が乱

Fig.9 Effect of solute content on dendrite arm spacing at the cooling rate of $100^\circ\text{C}/\text{min}$

れてくる多量の Cu および多量の Si を含む試料、Al-15% Cu-6% Si と Al-15% Cu-5% Si 合金に対する結果を除くと、Cu および Si 量がふえると、アーム・スペーシングが小さくなる。3 元合金となつて、Si が共存しても、Cu 量とアーム・スペーシングとの関係を示す直線の勾配は Si を含まない Al-Cu 2 元合金でのそれとはほぼ似ていて、アーム・スペーシングにおよぼす Cu の作用は Si の共存の有無によつて大きな変化をうけないようである。一方、アーム・スペーシングと Si 量との関係を示す直線の勾配は少量の Cu が共存することによつて小さくなり、アーム・スペーシングにおよぼす Si の微細化作用は弱められるようである。

IV. 考 察

3 元合金となると、柱状晶の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相違する。この相違の理由を考えるには、凝固のさいの溶質の挙動が 3 元系と 2 元系とで、どのように変化するかをまず知る必要がある。Tiller⁽⁴⁾ 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布係数 (Gross distribution coefficient) をとらねばならないことを指摘している。この分布係数を K_0 で示すと、Al-Cu-Si 合金での K_0 はつぎのようにして求めることができる。Al-3% Cu-6% Si 合金、Al-7.5% Cu-4% Si 合金および Al-15% Cu-2% Si 合金を一方凝固したときの 2 元共晶開始温度はそれぞれ 570° 、 551° および 535°C となつて、これらは状態図上で Al の座標原点と各合金組成とを結ぶ延長線上に、その合金の 2 元共晶開始温度がある。このことから、初晶出する Al 固溶体の濃度は合金組成を示す点と Al の座標原点とを結ぶ線上に近いとみなしてもよいだろう。上述のような簡単な関係で、初晶出する Al 固溶体の濃度がきめられうるならば、Al-Cu-Si 3 元合金での凝固のさいの溶質の挙動を合金組成を示す点と Al の座標原点とを結ぶ線によつて切断された切断状態図をもとに、ちょうど 2 元合金のように考えることができる。このさい溶質はただ一つの“溶質元素”が含まれているものとして取り扱うことができ、その分布係数 K_0 を切断状態図上に現われた液相線と固相線の“溶質”濃度比で示すことができるはずである。ここで“溶質”の量は含まれている溶質元素の量の総和で示すのがよいであろう。Al-Cu-Si 合金で、この K_0 は、Fig.1 から Si 量と Cu 量との比が大きくなると次第に小さくなることがわかる。 K_0 が最大の合金は Cu 単独の Al-Cu 2 元系であり、最小の合金は Si 単独の Al-Si 2 元系である。

デンドライト・エレメントの大きさおよびデンドライトのアーム・スペーシングにおよぼす溶質の作用をより明白にするために、溶質含有量として、Cu 量と Si 量との和をとって横軸とし、縦軸にデンドライト・エレメントの大きさを示す A の値をとると、Fig.10 が得られ、また固液共存

Fig.10 Dendrite element size expressed by A as a function of the sum of solute content

域の冷却速度が $100^\circ\text{C}/\text{min}$ のときのデンドライト・アーム・スペーシングをとると、Fig.11 が得られる。

Fig.10 と Fig.11 で、実線は Cu および Si が単独の場合の結果であつて、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。Fig.10 から、Al-Cu-Si 合金中の溶質含有量の総和が不変である場合には、デンドライ

(4) W.A. Tiller: *Physical Metallurgy*, Edited by R.W. Cahn, North-Holland Publishing Co., (1965), 385.

ト・エレメントは溶質が Si 単独のときに最大となり, Cu 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

と Cu 量との比によつて変化する現象は Si 量と Cu 量との比と分布係数 K_0 との関係を考えに入れることによつて, 定性的にはあるが, 説明される。

Fig.11 Dendrite arm spacing at the cooling rate of 100°C/min as a function of the sum of solute content

の総和が一定のとき, 含まれている Si 量と Cu 量との比 ($\% \text{Si} / \% \text{Cu}$) を大きくすると, デンドライト・エレメントが大きくなることがわかる。Fig.11 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, デンドライト・エレメントの場合とは逆に, デンドライトのアーム・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。

2 元合金では平衡分布係数が小さくなると, または溶質含有量がふえると, デンドライト・エレメントは大きくなり, デンドライトのアーム・スペーシングは小さくなる。Al-Cu-Si 合金のデンドライト・エレメントの大きさおよびデンドライト・アーム・スペーシングが含まれている Si 量

V. 総 括

多元系合金での柱状晶のデンドライト組織, とくにデンドライト・エレメントの大きさおよびデンドライトのアーム・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 元合金での柱状晶の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た。この結果, 3 元合金となつても, 2 元合金と同様, デンドライト・エレメントの大きさは固液共存域の冷却速度に反比例し, デンドライトのアーム・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。

つぎに 3 元合金での溶質含有量の影響を考える場合は, 3 元合金中に含まれている溶質元素を一つの“溶質”と考え, この“溶質”の含有量とその分布係数をとることによつて, 柱状晶のデンドライト組織におよぼす溶質の作用を, ちょうど 2 元合金のように説明することができる。Al-Cu-Si 合金に含まれている Si 量と Cu 量との和が一定のとき, Si 量と Cu 量との比が大きいはど, デンドライト・エレメントは大きくなり, またデンドライトのアーム・スペーシングは小さくなる。これは Si 量と Cu 量との比が大きいはど, 溶質全体としての分布係数がより小さくなることによると考えられる。