Al-Cu 合金の一方方向凝固におけるセル状界面発生を観察*

佐 藤 有** 大 平 五 郎**

Tamotsu Sato and Goro Ohira : The Observation of Cellular Breakdown of Unidirectional Solidification of Al-Cu Alloy. The interfacial transition from plane to cellular structure and the segregation pattern of Al-Cu alloys was investigated by means of a quenching method during unidirectional solidification.

The following results were obtained :

- (1) The preferred grain boundary segregation occurred prior to the breakdown of the planar interface.
- (2) Small holes appeared at random on the solid-liquid interface at the beginning of the transition.
- (3) The holes were aligned or distributed regularly to form an elongated cell.
- (4) The solidification proceeded entrapping the liquid phase at the bottom of the holes and resulted in the "rosary-like" segregation.
- (5) The "rosary-like" segregation was also observed in hexagonal cell nodes.

(Received December 17, 1969)

I. 序 言

僅かの溶質を含む金属液体より結晶が成長する場合、固液界面形態は、 G/VC_{∞} (C_{∞} : 界面から十分離れた融液中の溶質濃度, G : 温度勾配, V : 凝固速度) が小さくなるにつれて平らな界面からセル状, デンドライト状になることはよく知られた事実である。約 15 年程前から組成的過冷という概念⁽¹⁾でセル状界面の出現を説明する実験がなされて来たが、理論的に予想されたセル状界面出現の条件と実験的に求めたそれが大略一致することから、セル状界面の

出現は組成的過冷によるものであることはほぼ正しいことと思われてきた^{(2)~(7)}。しかし組成的過冷が存在する時、どのようにして平らな界面が乱れ六角形セルへ移行するかは曖昧であった。一方最近になって Mullins と Sekerka は、平らな界面に小さな振巾の乱れを想定し凝固条件と振巾の増減の関係を検討し、通常の凝固条件のもとでは組成的過冷の出現する条件になると乱れが増加するが、かならずしもそうならない場合があること、また乱れが振巾を増しはじめる時、それは凝固条件で定まる特定波長のものであることを示した (M-S 理論⁽⁸⁾)。M-S 理論は組成的過冷説より精巧であるにせよ、いずれの場合も界面に小さな乱れ (ゆ

** 東北大学工学部金属加工学科 (Department of Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1969 年 10 月本会広島大会に発表; 1968 年度東北大学博士学位論文の一部である

- (1) W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter and B. Chalmers : *Acta Met.*, **1** (1953), 428.
- (2) J. W. Rutter and B. Chalmers : *Can. J. Phys.*, **31** (1953), 15.
- (3) D. Walton, W. A. Tiller, J. W. Rutter and W. C. Winegard : *Trans. AIME*, **203** (1955), 1023.

(4) W. A. Tiller and J. W. Rutter : *Can. J. Phys.*, **34** (1956), 96.

(5) T. S. Plaskett and W. C. Winegard : *Can. J. Phys.*, **37** (1959), 1555.

(6) G. S. Cole and W. C. Winegard : *J. Inst. Metals*, **92** (1963~64), 322.

(7) 大平, 佐藤: 軽金属, **17** (1967), 276.

(8) W. W. Mullins and R. F. Sekerka : *J. Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.

らぎ)を期待することでは同じである。一方現在、それ等の考え方を検討するには実験的事実が不足しているように思われる。よって平らな界面からセル状界面への遷移を観察し考察することを目的として実験を行なうことにした。

II. 実験方法

これまで遷移を観察する際にとられてきたデカンティングの方法は融液の付着が避けられないためにその詳細な観察には適当でないと思われるので、凝固途中で焼入れ、定常凝固した部分の偏析、凝固界面形態を調べることとした。この方法の場合、偏析を容易に敏感に現わす合金系と腐食液を見つかることが鍵になる。予備実験の結果 Al-Cu 合金で Keller の腐食液を用いるのが最もよいことが解ったので本実験ではその組合せを用いることにした。Fig.1 のように 3 cm ϕ $\times$ 70 cm の電極黒鉛棒に断面 1 cm $\times$ 2 cm の溝を切り型とし、かつ (a), (b) 二つの部分に分けられるようにした。帯溶融精製した Al[†] と電解銅を用い所定の組成の合金を作り、1.0 cm $\times$ 1.5 cm $\times$ 15 cm の棒状に成形し試料とした。これを黒鉛型内に装入し、 1×10^{-2} mmHg 程度の真空にした後 Ar 雰囲気にし、黒鉛型の一端を水冷し、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、炉を固定し放冷することにより一方方向凝固を行なった。融液に入る部分に Al₂O₃ と CaO (3 : 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-PtRh (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ーによって与えた 6.000 mV との差を記録し冷却曲線を得た。熱電対の被覆に SiO₂ の含まれているものを使用することは、還元されて Si が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、黒鉛型の (a) の部分を試料ごと炉外に取りだし水焼入れを行なった。(c) の熱電対が凝固を示してから焼入れ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 (V) を求め、凝固界面から (d) の熱電対までの距離と焼入れ直前に (d) の熱電対が示した温度とアルミニウム

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

Fig.1 Apparatus

† 99.99% Al に対し 12 pass したもの。

の凝固温度 660°C との差から温度勾配 (G) を求めた。このようにして得られた試料を界面から 1~4 mm 後方で界面に平行に切った面と、界面に直角に切った面すなわち成長方向に平行に切った面についてバフ研磨後、エチルアルコール、過塩素酸、グリセリン (4 : 1 : 0.25) 浴で電解研磨し、次いでエッチング、顕微鏡観察した。代表的な組織については、電解研磨後軽くエッチングをし^{††}、X線マイクロアナライザーによって定量した。機種は島津 ARL エレクトロンマイクロプローブ X線アナライザーで、加速電圧 20 kV で分析した。線分析により偏析の大略の形を知ると共に重点的に点分析を行なった。検量線は帯溶融精製した Al と Al-2.07%Cu を標準試料として作った。線分析速度は 8 μ /min で点分析は 30 sec カウントした。ビームの大きさは約 3 μ であった。

III. 結果

遷移は Fig.2 のように起こり、 $G/V C_{\infty}$ が小さくなるにつれ平らな界面は不安定になりセル状界面へ変化する。遷移は $C_{\infty} = 6.1 \times 10^{-6} G/V$ (wt%, °C, cm, sec 単位) で起こ

+ Critical value by M-S theory when reasonable values for freezing velocity are assumed
△ Planar interface • Elongated cell
○ Hexagonal cell

Fig.2 Plane to cell transition

った。長形セルの巾は (d) 凝固条件により Fig.3 のように変化した。Al-Si, Al-Zn では溶質量と巾とは殆んど無関係であったが⁽⁹⁾、Al-Cu では Cu 量に僅かながら依存していることがわかる。

$$d V^{1/2} G^{1/4} C_{\infty}^{1/5} = 8.0 \times 10^{-5}$$

$$d V^{3/4} G^{1/4} C_{\infty}^{1/4} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ (cm, sec, °C, wt\% 単位)}$$

が得られたが前者がややまさるようである。マクロ的には次のような結果が得られた。Fig.4 のように遷移は、

- (1) 先ず試料の底部 1~2 mm の所で始まる
- (2) 次いで周辺部
- (3) 界面を左右に二分するように、自由表面から底部に向う線に沿って

†† 定量化のためにはエッチングはない方がよいが、全くエッチングせず偏析の形態を知らずに分析することは、非常に時間を要し困難であった。

(9) 佐藤：東北大学博士学位論文, (1969)。

Fig.3 Effect of the freezing condition on elongated cell width (d)

(4) そして二つに分けられたそれぞれの部分の中心部へと進行する。

Fig.2 の遷移を示す直線は上記 (2) を示し、破線は (3) を示す。これは温度、溶質分布にむらがあるためと考えられる。このように界面の各部分によって遷移にずれがあることは、例えば遷移を起こす条件の式⁽¹⁾

$$G/V = (DC_{\infty}/m)(1-k)/k \quad (1)$$

から拡散係数を推定するような場合には不利であるが、遷移に伴うミクロ偏析形態の変化をみて、界面形態の変化を推定する時は遷移の順序がわかって都合である。Photo.1 は界面後方約 1 mm の所で界面に平行に切った面で、遷移の初期にまず結晶粒界に偏析が生じ(優先的結晶粒界偏析と呼ぶことにする)、次いで結晶粒内で小円状の偏析が生じることを示す。即ち写真の右部(試料の下部)では遷移を起こしているが、中間部は結晶粒界にのみ偏析を生じ、左(試料の中心部)へ行くにつれ結晶粒界偏析も弱くなっている。Photo.2 は同様な面で、遷移を起こした領域が試料の中心部で、上下方向へ走った段階の組織である。写真の左から右に行くにつれ遷移の程度は進んでいる。すなわち、はじめかなり不規則に分布する小円状の偏析ができ、次

Fig.4 Macroscopic view of the process of the transition

第に規則的になり長形セル境界のようになる。Photo.3 は同様な面で小円状の偏析が並んで長形セル境界になることを示す。Photo.4 は Photo.3 の長形セル境界になりつつある小円状の偏析の列を成長方向に平行に切った (Photo.3 の面に垂直に切る) 面である。固液界面に深さ 100~200 μ の穴があって、非常に興味深いことにその穴は底部より若干上でくびれ閉ざされた液体が小円状の偏析を作っていた。遷移の初期は界面に穴ができ、その底部は融液を閉じ込めながら凝固するために球状の偏析の列を残すことがわかった。この偏析を数珠状偏析と呼ぶことにする。また界面における穴と穴の間、つまり Photo.4 の面で切れば突起になるが、その曲率が大きいと、凝固点降下が大きいために次第に成長が遅れ、溶質の濃縮が大きくなりそのような突起はついには消えてしまうことが考えられる。このことは

Photo.1 Preferred grain boundary segregation (transverse section)
6.3 $\times 10^{-2}$ wt% Cu
 $V : 2.2 \times 10^{-3}$ cm/sec; $G : 21.1^\circ\text{C/cm}$

Photo.2 Start of the cellular breakdown (transverse section)
2.5 $\times 10^{-2}$ wt% Cu $V : 2.2 \times 10^{-3}$ cm/sec; $G : 9.2^\circ\text{C/cm}$

Photo.3 Aligned spot-like segregation and elongated cell boundary (transverse section).
The same sample as in Photo.1

Photo.4 Rosary-like segregation (longitudinal section).
The same sample as in Photo.3. Aligned holes on the interface make the strings of the beads of high copper content

Photo.5 Elongated cell boundary groove and rosary-like segregation (longitudinal section).
The same sample as in Photo.3

Photo.4 (b) の右から 3 番目の突起, および球状の偏析の列が下から上へ行くにつれ次第に減っていることが物語っている。Photo.5 は同様な面の写真で界面に溝があり, その下に穴および数珠状の偏析があった。したがって界面において穴が一列に並んだ部分は, 凝固条件が遷移の臨界値から離れるにしたがって溝になり長形セル境界が形成されることが考えられる。約 0.065 wt% Cu においては数珠状偏析のそれぞれの球は偏析が大きいためにエッチングが激しくその詳細はわからない。0.025 wt% Cu のもので長形セル境界を示すものを界面に直角に切って観察したものが Photo.6 で, 球状偏析ではなく流星状になっていた。そ

の内部は様な濃度ではなく中心から上方に非常に高濃度の部分があった (X線マイクロアナライザーによる偏析の定量の項参照)。Photo.7 は界面に平行な面で長形セルである。長形セル境界偏析の内部で周期的に高濃度の部分できていた。Photo.8 は長形セルが六角形セルに変わる所である。長形セル境界にうねりが生じ, 境界内の高濃度の部分が隣の境界の高濃度の部分と近づき, 反対側の境界のそれとは離れ, 近づいたもの同志を結ぶ境界ができ六角形セルに移っていた。Photo.9 (a), (b) は Photo.8 の拡大で

Photo.6 Comet-like segregation (longitudinal section).
The same sample as in Photo.2

Photo.7 Elongated cell (transverse section)
 2.5×10^{-2} wt% Cu
 $V: 4.8 \times 10^{-3}$ cm/sec
 $G: 11.7^\circ\text{C/cm}$
Periodic high concentration regions are seen in elongated cell boundaries which wind a little

Photo. 8 Transition from elongated cell to hexagonal cell (transverse section). The same sample as in Photo. 7

Photo. 9 Two cases of transition from the elongated to the hexagonal cell (transverse section). The same sample as in Photo. 7
(a) New hexagonal cell boundary originates from the elongated cell boundary
(b) New hole originates between two elongated cell boundaries which are the nearest neighbors to each other. New hexagonal cell boundary grows from there

ある。境界のでき方には2通りあり、(a)のように長形セル境界から走る場合と、(b)のように中間から走ったと思われる場合があった。弱い偏析層に取り囲まれた最も低濃度の部分の形をみると、輪郭に小さな凹凸がある。もしこれがほぼ等濃度線に対応すれば、セル頂部(セルキャップ)の等高線ということになり、界面にこのような凹凸があるということは、定常状態では考え難いことで界面がゆらいているということも考えられ興味深いことである。Photo. 10 (a), (b)は六角形セルで同じ試料について、それぞれ界面から約1 mm, 約4 mm 後方で界面に平行に切ったものである。(b)の方がセル境界の巾が広がっていて、凝固してから高温

に保持される時間が長い程固体内の溶質の拡散が著しいことがわかる。Photo. 10 (c)は(a)の拡大である。Photo. 11 (a), (b), (c)は同様にそれぞれ界面から約1 mm, 約4 mm 後方で界面に平行に切った面および(a)の拡大である。Photo. 10と同じ試料であるがこのように発達遅れている所もあった。セルの発達は孤立した不規則に分布する穴の発生、その整列、長形セル、六角形セルに進むのが普通であるが、長形セルではなくこのように不定形セルとでも言うべき形態から六角形セルに移行する場合も稀にはあった。

Photo. 12 (a), (b)は六角形セルのノード

Photo. 10 Hexagonal cell (transverse section) 2.5×10^{-2} wt% Cu
 $V: 7.7 \times 10^{-3}$ cm/sec; $G: 10.4^\circ\text{C/cm}$
(a) about 1 mm behind the solid-liquid interface
(b) about 4 mm behind the solid-liquid interface. The effect of solute diffusion is apparent
(c) the same as (a) but at a higher magnification

Photo. 11 Irregular cell and hexagonal cell (transverse section). The same sample as in Photo. 10. The cellular breakdown proceeds usually from the elongated to the hexagonal cell and rarely from the irregular cell

Photo.12 The segregation pattern at the hexagonal cell boundary (longitudinal section)
 (a) The rosary-like segregation are seen at the node
 (b) the same as (a) but at a higher magnification
 (c) There is no remarkable segregation except the node
 The same sample as in Photo.10

Photo.13 Solid-liquid interface of the hexagonal cell (longitudinal section)
 $6.9 \times 10^{-2} \text{ wt\% Cu}$
 $V: 3.8 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$; $G: 24.6^\circ \text{C/cm}$

(node)の部分で成長方向に平行に切った面であり、長形セルの場合と同じように一列に並んだ球状の偏析を残していた。しかし棒状のものや球が二つ連なったものもあった。Photo.12(c)はセルウォールを成長方向に平行に切った面で異常な偏析はなかった。Photo.13は六角形セルの凝固界面である。

X線マイクロアナライザーによる偏析の定量

Fig.5は試料1の結晶粒界付近である(Photo.1参照)。偏析のない部分ではS/N比が小さく定量的な意味は薄い。結晶粒界でマトリックスの4倍程度の濃縮は明らかである。Fig.6は試料2の流星状の偏析である(Photo.6参照)。マトリックスと中程度の偏析部(b, c)の濃度比が大体 $k (= 0.15)$ であること、偏析の中心より上方に固溶限($= 5.6 \text{ wt\%}$)に近い濃度を示す球状の偏析があることに注目したい。その他、長形セル、六角形セルについても定量したが紙面が少ないので他⁽⁹⁾を参照されたい。

IV. 考 察

(1)式が成立するとして $k=0.15$, $m=2.9$ を用いると $D=10.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。この D を用い $C_\infty \approx 0.065 \text{ wt\%}$ のときは $V=3.0 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$, $C_\infty=0.025 \text{ wt\%}$

Fig.5 Micro-analysis of preferred grain boundary segregation

のときは $V=5.0 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$, $C_\infty=0.011 \text{ wt\%}$ のときは $V=7.0 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ を平均的な凝固速度として求めたM-S理論による臨界値を+印でFig.2に示した。 $C_\infty \approx 0.065 \text{ wt\%}$ でのずれが著しい。 $C_\infty \approx 0.065 \text{ wt\%}$ では $S \approx 0.94$ で曲率の項をほぼ無視できることを意味しているからこのずれは组成的過冷説では固体の温度分布を無視していることによると考えられる。 G/VC_∞ の減少と共に遷移は以下のように進行したがあわせて考察する。

$$+ \text{ M-S 理論によれば } \frac{2K_L}{K_s + K_L} \frac{k}{1-k} \left(\frac{L}{2K_L} + \frac{G}{V} \right)$$

$\frac{D}{mC_\infty} > S$ のとき平らな界面は安定で、界面エネルギーを無視すれば曲率の項は考えなくともよく $S=1$ となる⁽⁸⁾。

Fig.6 Micro-analysis of comet-like segregation

(1) 平らな界面が安定で、結晶粒界にも特に偏析なし。
 (2) 結晶粒界の凹みが急に増し、その部分の偏析が著しくなる。Tiller は組成的過冷出現と共に結晶粒界偏析を生じるといっているが、本実験では組成的過冷が出現する少し前に(主界面が乱れるに先立って)生じており、これは M-S 理論でも説明できない。

(3) 界面に穴が不規則な分布をとって発生する。これは乱れがかなり規則的であることを予想する M-S 理論では説明しにくい。

(4) 界面における穴が整列する。その穴は底部より少し上でくびれ融液を閉じ込めながら凝固している。その結果数珠状の偏析を残す。数珠の一つ一つは、球状のときも流星状のときもある。穴と穴との間隔が小さいときは曲率が大きく、その部分の凝固点降下が大きいため他の部分より凹んでくる。凹んでくると溶質の濃縮が大きくなります凹む。したがって穴は互いに近づき合う。このように考えると穴は一つの線上に整列して長形セル境界になる場合と、穴と穴とが等間隔で分布する形態をとり穴と穴とを結ぶ境界ができ長形セルになる場合があるようである。当然ながら後者の場合はかなり稀になる。

(5) 整列した穴は長形セル境界になる。それは界面で長く走る溝であり、溝の底部では穴が整列しており、それは数珠状の偏析を残す。穴と穴とが密に並ぶようになると、穴と穴との間の曲率が増すから凝固点降下が大きくなり、ついに穴が整列した部分は溝を作るようになると考えられる。

(6) 長形セル境界内での穴の分布が不均一になり穴の密

度が大きくなった所、即ち界面の凹みが大きく溶質濃度が大きい所から隣の長形セル境界内の同様な所へ新しい凹みができ六角形セルとなる。

(7) 六角形セルの三つの境界が交わった所が深い穴になり偏析が著しい。そこはまた数珠状の偏析を残している。それ以外の境界の偏析は弱い。Davis⁽¹⁰⁾(11)が報告している Sn-Ag 合金の Speckled Structure はこの数珠状偏析と同じものであろう。彼もまたそれは成長方向には連なっているけれども、成長方向に直角な面では不規則な分布をとっていると報告している。

流星状の偏析で Fig.6 のような濃度分布は、溶質が拡散のみによって移動するときの凝固に特有な濃度分布で凝固の中間段階ではほぼ一定濃度になった後、最後部で異常に高い濃度になる⁽¹⁾。したがってマトリックス a とほぼ一定濃度になった中間段階 bc の濃度比が $k (=0.15)$ に等しいことや、濃度分布が a から b にかけてゆるく立ち上り、bc ではほぼ一定濃度になり cd で再び立ち上っているということは、それが一度閉ざされた融液の凝固によるものであることを肯定するものであろう。勿論融液が閉ざされた時、融液の濃度分布は底に近い方が閉じた所に近い方より濃度が高いであろうし、また閉じられた後の凝固界面は平面ではなく楕円体形であると考えられるから濃度分布は理想的な形態にはならない。今 bc の濃度が閉ざされた時の液体の濃度であるとすれば 0.18 wt% である。マトリックスが 0.024 wt% であったから主界面に接している液体は $(0.024/k) = 0.16$ wt% である。したがって閉じられた位置は主界面より $(0.18 - 0.16) m/G_s = 126 \mu$ 固体側に入った所である。これは界面の観察と大略一致する。

V. 結 論

平らな界面からセル状界面への遷移を観察した結果以下のことが明らかになった。

結晶粒界の凹みの増加(優先的結晶粒界偏析を生ずる)、不規則に分布する穴の発生、穴の整列、長形セル境界の形成、六角形セル境界への変化という順をとる。稀には長形セルではなく不定形セルの形態をとることもある。穴は長形セル境界、六角形セル境界のノードの部分にも存在し、いずれの場合も底部は融液を閉じ込めながら断続的な凝固をしている。優先的結晶粒界偏析、不規則な穴の発生、融液の閉じ込みを伴う穴の底部の断続的な凝固の説明を次の報告で試みたい。

本報告を終わるにあたり実験に協力された神部 澈、高木 徹両工学士に感謝の意を表します。

(10) K. G. Davis : Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 742.

(11) K. G. Davis : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2091.