- (13) 小林 洋, 自在丸二郎: 金属学会誌, **40** (1976), 827.
(14) N.S.Stoloff, R.G.Davies and R.C.Ku: Trans. Met.Soc.AIME, **233** (1965), 1500.
(15) W.Jolley and E.H.Kottcamp: Trans.ASM, **59** (1966), 439.
(16) H.Nordberg and B.Aronson: J.Iron Steel Inst., **206** (1968), 1263.
(17) R.P.Smith: Trans.Met.Soc.AIME, **224** (1962), 190.
(18) R.C.Hudd, A.Jones and M.N.Kale: J.Iron Steel Inst., **209** (1971), 121.
(19) A.R.Rosenfield, G.H.Hahn and J.D.Emberg: Met.Trans., **3** (1972), 2797.
(20) W.E.Duckworth and F.E.L.Copley: J.Iron Steel Inst., **202** (1964), 593.

Al-Cu 合金のミクロ偏析に関する研究

森 信幸* 大城 桂作* 松田 公扶*

Nobuyuki Mori, Keisaku Ōgi and Kimio Matsuda: Study on Microsegregation in Al-Cu Alloys. As the segregation results from both the distribution of solute at the freezing front and the diffusion of it in solid during solidification, the pattern of the segregation should be determined by the processes of crystal growth. Especially in dendrite growth, it is natural that the coalescence and coarsening of dendrite arms should influence the microsegregation. In this paper, the mechanism of solute redistribution in dendrite growth was studied. Al-Cu alloys containing 5.5, 15 and 27% copper were quenched during solidification, and the distribution of copper in dendrites were quantitatively analyzed with Electron Probe Microanalyzer.

The effective distribution coefficient of copper to primary α -phase became larger with increase in cooling rate. This suggests that the larger cooling rate results in the higher solute concentration in the liquid near the dendrite tip.

Copper concentration in the core of dendrite increased with the fraction of solid, and that was greater at lower cooling rate.

The fair difference of concentration between the measured values and calculated ones from Flemings method⁽¹³⁾ suggests that the dendrite grows mainly accompanying the coalescence.

(Received May 4, 1976)

I. 緒 言

凝固にともなって生ずる偏析は、固液界面における溶質分配と固相内での溶質の拡散に支配されるため、結晶の成長形態に著しく影響される。デンドライト状凝固した固溶体合金中のミクロ偏析に関しては、従来から多くの研究がなされているが、常温まで連続冷却した試料によるものが大部分を占めており、その結果からミクロ偏析の生成機構を論じている。しかし、デンドライトは coarsening や coalescence をともなって成長する^{(1)~(3)}ため、凝固途中のデンドライトの構造は常温の組織から予測されるものより複雑であり、ミクロ偏析は、当然これらデンドライトの成長過程と密接に関係していると考えられる。

そこで本研究は、Al-Cu 合金を冷却する途中の固液共存領域内の種々の温度から急冷した試料を用いて、急冷前のデンドライト内の Cu 分布を X 線マイクロアナライザー (X.M.A.) で定量分析することにより、デンドライト状凝固にともなうミクロ偏析の生成機構を研究した。

なお、デンドライトの構造は溶質量や冷却速度によって

異なるため、試料の Cu 濃度は 5.5, 15 および 27% とし、冷却速度は 1.5, 10.5 および 95°C/min に変えて実験した。

II. 実験方法

1. 実験試料

実験試料は、Table 1 に示すように、5.5, 15 および 27% Cu の Al-Cu 合金を、30 g ずつタンマン管に入れ、Ar 雰囲気下のシリコニット炉内の均熱帯中で液相線温度以上 150°C に溶解した後、初晶晶出前の冷却速度 (V_c): 1.5, 10.5 および 95°C/min で自由凝固させ、冷却する途中の種々の温度から、氷水中へ急冷して作製した。なお、記号 A は凝固完了時に急冷した試料を表わす。得られた試料から 6×6×6 mm の角状試験片を切り出し、99.99% の Al, Cu とともに樹脂に埋め込んだ。この試料は、検鏡面と平行した 1 次アームの軸が検鏡面に現われるまでエメリー紙で研磨し、ダイヤモンドペーストで研磨仕上げして X 線マイクロアナライザー (X.M.A.) 分析に供した。

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Table 1 Chemical compositions and solidification conditions of alloys.

Sample	Cu (%)	V_c (°C/min)	Quench temp., T_Q (°C) (Solidification time, θ_f (sec))				
			A	B	C	D	E
5-1 2 3	5.5	1.5 10.5 100	548°C (5030) 545 (810) 543 (190)	607 (1920) 610 (500) 610 (110)	631 (1480) 628 (320) 638 (35)	640 (740) 638 (210)	642 (340) 641 (120)
15-1 2 3	15.1	1.5 10.5 95	548 (3835) 545 (800) 545 (200)	585 (1565) 578 (415) 585 (70)	613 (305) 603 (220)		
27-1 2	26.9	1.5 10.5	547 (2735) 545 (640)	548 (1565) 547 (295)	572 (100)		

X.M.A. による定量分析にあたっては、あらかじめ 0.5 ~ 3.5% Cu を含む Al 合金を金型鑄造して、十分に均質化焼鈍した標準試料を作成し、これと純粋試料からの特性 X 線強度の比 (相対強度) と標準試料の溶質濃度との関係 (検量線) を求めた (Fig. 1)。なお、 α 相の Cu 固溶限 (5.70%) に対応する相対強度としては、共晶組成に近い 27% Cu 合金を共晶温度に 20 hr 保持して急冷した試料の初晶 α 相で分析した Cu の相対強度を採用した。

Fig. 1 Relation between X-ray relative intensity (I/I_0) for Cu- K_{α} and copper concentration in Al-Cu alloys.

2. 初晶デンドライト内の溶質分布の測定

初晶デンドライト内の溶質分布に関する従来の研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾から、溶質の等濃度面はデンドライトの外形 (初晶-共晶境界面) にほぼ相似し、初晶に対する分配係数が 1 より小さい元素の濃度はアームの心部で最小値を示し、共晶との境界に近づくにつれて固溶限まで上昇する。しかし、1 次アームが 2 次アームに先行して凝固するため、溶質濃度は 1 次より 2 次アームで高いと予想される。このことを確めるため、Table 1 の各試料について 1 次及び 2 次アームの心部の溶質濃度を測定した結果によると、Fig. 2 に示すように Cu 濃度はいずれも凝固時間 (θ_f) の増加とともに高くなり、1 次アームと 2 次アームとの差異は θ_f が小さい凝固の初期では極めて小さく、凝固の後期でも 0.1~0.2% に

Fig. 2 Relations between minimum copper concentration C_{min} in dendrite arm and solidification time θ_f .

すぎない。また、アームの中心からアームに直角の方向に X.M.A. 線分析して求めた溶質濃度分布はいずれの試料においても 1 次アームと 2 次アームとで極めて類似していた。したがって、初晶デンドライト内の溶質濃度分布としては、デンドライトの多くを占める 2 次アーム内の分布で代表することができると考え、本実験では主として 2 次アームの軸心を含む面でこれに直角方向の Cu 分布を測定した。

III. 実験結果

凝固ともなる初晶内の Cu 分布の変化を明らかにするため、Table 1 に示した Al-Cu 合金の急冷試料について、2 次アーム内の Cu 分布を X.M.A. 線分析した結果の一例を Fig. 3 の (a), (b) に示す。(a) は Al-5.5% Cu 合金を 10.5°C/min で冷却する途中の急冷温度 $T_Q=641^\circ\text{C}$ (凝固時間 $\theta_f=120$ sec) から、(b) は共晶晶出完了直後 ($T_Q=545^\circ\text{C}$, $\theta_f=810$ sec) から急冷した試料を写真中の矢印の方向に線分析した結果を示し、図中の Cu 濃度は X.M.A. 分析で得られた相対強度を Fig. 1 の検量線で wt% に補正した値である。いずれの試料とも Cu 分布はほぼアームの軸心に対して対称であり、アームの軸心から初晶-共晶境界までの濃度分布で初晶内の分布を表わすことができる。Al-5.5% Cu 合金を 10.5°C/min で冷却する途中から急冷

ら求めた $\theta_f=0$ における $C_{\min}$ の値 ($C_{\min}^0$) を示し、一点鎖線で状態図⁽⁶⁾から予測される最小 Cu 濃度すなわち液相線温度で晶出する α 相の Cu 濃度 ($C_{\min}^p$) を示した。 $C_{\min}^0$ が $C_{\min}^p$ より大きいことから、実効分配係数 ($k_e=C_{\min}^0/C_0$; C_0 : 試料の Cu 濃度) は平衡分配係数 ($k=C_{\min}^p/C_0$) より大きく、Fig. 5, 6, 7 から k_e と冷却速度 (V_c) の関係を求めたところ、Fig. 8 に示すように k_e は V_c が大きいほど大きい。また、デンドライト内の Cu 濃度が凝固の進行とともに増加していることから明らかに、凝固途中の初晶内で Cu が拡散しており、この拡散量は V_c の小さい試料で多い。

Fig. 8 Relations between effective distribution coefficient k_e and cooling rate V_c .

IV. 考 察

1. 実効分配係数

Fig. 8 に示したように、実効分配係数 (k_e) は冷却速度が大きいほど大きい。このようなデンドライト成長にともなう液相と固相間の溶質分配と凝固条件の関係に関して、Bolling と Tiller⁽⁷⁾ はデンドライトの形を回転放物線体とみなし、これが無限融液中へ成長するときの実効分配係数 (k_e) を成長速度 (R) の関数として次式で与えており、

$$k_e/k = 1 / \{1 + (1-k) \exp(R\rho/2 D_L) E_i(-R\rho/2 D_L)\} \quad (1)$$

ただし、 $E_i(-x) = \int_x^\infty \{\exp(-t)/t\} dt$,

k : 平衡分配係数,

ρ : デンドライト先端の曲率半径,

D_L : 液相中の拡散係数,

$k < 1$ の場合には、 $R \cdot \rho$ が大きいほど、また k が小さいほど k_e/k が大きい。

凝固の初期では、融液中に生成した初晶粒間の距離が比較的大きいため、1 次アームは拡散層を伴って成長すると考えられ、1 次アームの成長に対して近似的に式 (1) を適用しうる。1 次アームの成長速度 (R_1) はほぼ冷却速度 (V_c) に比例し⁽⁸⁾、一方、1 次アーム先端の曲率半径 (ρ) に及ぼす V_c の影響は小さい⁽⁹⁾ ため、 V_c が大きいほど $R \cdot \rho$ が大きくなり、Cu のように $k < 1$ の元素の実効分配係数 (k_e) は大きくなることが説明される。また、有機物のデンドライト成長を直接観察した結果⁽¹⁰⁾ などから判断すると、1 次

アーム先端近傍の 2 次アームは 1 次アームと、ほとんど同時に晶出し、Fig. 9 に模式的に示すように、1 次アームと同じ溶質拡散層内で成長する。したがって、凝固のごく初期には 2 次アームは 1 次アームとほぼ同じ条件下で成長し、2 次アームで測定した実効分配係数 (k_e) は 1 次アームからの結果とほぼ等しくなり、 V_c の増加とともに大きくなる (Fig. 8)。

Fig. 9 Schematic illustration of growing dendrite. P: primary arm, S: secondary arm.

2. 初晶デンドライトの構造と固相率

Fig. 5, 6, 7 に示した初晶内の溶質分布を固相率の関数として整理するためには、デンドライトの構造を考慮せねばならない。デンドライトが完全に板状または円柱状であれば、デンドライト・アームの中心からの距離をもとにして簡単に固相率 (f_s) が求まるが、一般にデンドライトの構造は複雑であり、 f_s を求めることは難しい。

本実験のように温度勾配が非常に小さい試料では、デンドライトの 1 次アームは主軸とほとんど区別できない位に長く成長し、これらに垂直に多数の 2 次アームが晶出する。さらに、2 次アームに垂直に 3 次アームが成長するが、3 次アームは短いため、試料の溶質濃度が低い場合には、2 次アームと一体となって 2 次アームを小板状に発達させる。急冷試料を組織観察した結果によると、Al-5.5% Cu 系合金の 2 次アームは、デンドライト・ネットワークが形成される凝固のかなり早い時期 (冷却曲線の初晶停止温度) から、先端部が棒状であることを除けばこのような小板状を呈し、Fig. 10 に示したユニットの集合体でデンドライトを近似的に表わすことができる。Fig. 10 の P, S, T はそれぞれ 1 次、2 次および 3 次アームの軸を示し、S, T を含む小板 S' が 2 次アーム板、P を軸とする棒 P' が 1 次アームである。これから (a) 図の斜線部に相当する 1 枚の 2 次アーム板と 1 次アームの $1/4$ で構成される最小凝固単位を取出すことができ、これを単純化したのが (b) 図である。(b) 図において、デンドライト内の等濃度面は、1 次アーム内では P 軸から斜線部 P' の大きさまで、2 次アーム内では薄板 S' から外周に向かってそれぞれ連続的に変化するとする。凝固組織を観察した結果によると、2 次アームの長さはアームの肉厚 (d) の 3~4 倍であるので、

Fig. 10 (a) Schematic figure of dendrite. P: axis of primary arm, P': primary arm, S: axis of secondary arm, S': secondary arm, T: axis of tertiary arm. (b) Schematic figure of dendrite arm, enlargement of the shadowed part (S) in Fig. (a). d' is a half the thickness of the secondary arm. S'' : core of platelike secondary arm.

図中に示したようにこの凝固単位の大きさを $3d' \times 3d' \times d'$ とするのがよいと考えられる。また、凝固組織および X.M.A. 分析結果から考えて、1次アーム (P') と薄板 (S'') の大きさは図中に示す値とした。デンドライト内の等濃度面の形がこのモデルに従うとき、等濃度面で囲まれる領域の体積割合で固相率を表わせば、2次アームの軸心 S'' から距離 x の位置の固相率 f_s は x/x_α (ただし $x_\alpha = d'/2$) と急冷時の初晶量 (f_α) の関数として次式で考えられる。

$$f_s = f_\alpha (x/x_\alpha) \{16 + 17(x/x_\alpha) + 3(x/x_\alpha)^2\} \quad (2)$$

凝固中 α 相の密度は Cu 濃度によらずほぼ一定⁽¹¹⁾であるので、 f_α を重量割合で求めることにより、固相率 f_s を重量割合として算出することができる。

式 (2) から求めた f_s/f_α と x/x_α の関係を Fig. 11 の①で示す。図中の②、③はデンドライト・アームが完全に円柱状または板状とした場合の関数を示し、2次アームが小板状で成長する場合には、これらのほぼ中間に位置する。15% Cu および 27% Cu 合金のデンドライト・アームはむしろ円柱状に近いので、これらの合金では Fig. 11 中の②の関係

$$f_s = f_\alpha (x/x_\alpha)^2 \quad (3)$$

が成立するとした。また、 f_α の決定に当っては、まず Fig. 11 をもとにして C_s-x 曲線を C_s-f_s/f_α 曲線に変換

Fig. 11 Relations between relative fraction solid f_s/f_α and relative distance x/x_α .

した。初晶の平均溶質濃度 ($\bar{C}_s$) は $\int_0^1 C_s d(f_s/f_\alpha)$ で与えられるので、状態図の液相線は変わらないとして溶質保存則 (Lever relation) から急冷時の初晶量 f_α が求まる。Fig. 5, 6, 7 に示した C_s-x 曲線の矢印の位置 x_α がこの f_α に対応し、 $0 \sim x_\alpha$ 間の任意の位置 x の固相率 f_s は式 (2) または (3) から算出されるので、 C_s-x 曲線を C_s-f_s 曲線に変換することができる。

3. 溶質濃度分布

上記の方法により、10.5°C/min で冷却した試料のデンドライト内の Cu 分布を固相率の関数として求めたのが Fig. 12 である。図の 5-2A ~ 2E は Al-5.5% Cu 合金、15-2A ~ 2C および 27-2A, 2B はそれぞれ 15% Cu および 27% Cu 合金の濃度分布を示す。破線で示したのは、(1) 液相中の溶質の混合作用は完全である、(2) 固相中の溶質の拡散は無視できる、(3) 分配係数は一定である、として得られる Pfann⁽¹²⁾ の式に分配係数 k の温度変化の効果を補正した次式によって求めた濃度分布である。

$$C_s = a(1-f_s)^{-b} - c \quad (4)$$

ただし、 a, b, c は Table 2 に示した値で、それぞれの

Fig. 12 Relations between copper concentration C_s and fraction of solid f_s for Al-Cu alloys cooled at 10.5°C/min.

Table 2 Values of constant a, b, c for eq. (4).

Cu (%)	j	$T_{j-1} \sim T_j (^{\circ}\text{C})$	a	b	c
5.5	1	645~600	0.95	0.833	0.19
	2	600~548	1.17	0.808	0.79
15.1	1	614~548	2.96	0.812	0.62
26.9	1	572~548	5.68	0.798	1.21

Fig.13 Equilibrium phase diagram for Al-Cu alloys.

温度区間内で液相線と固相線が直線であるとして求めた† (Fig.13)⁽⁶⁾. また, 33% Cu の実線は共晶を表わす.

いずれの場合にも, 初晶内の Cu 濃度は計算値よりやや高く, 凝固の進行とともにその差が大きくなっている. 冷却速度が 1.5°C/min および 95°C/min の試料についても C_s - f_s 曲線を求めたが, 凝固完了試料についての C_s - f_s 関係を示した Fig.14 から明らかに, いずれの試料組成, 冷却速度でも Cu 分布は式(4)の固相内拡散のない場合の計算値よりも高く, 実測値と計算値のずれは冷却速度が小

† 凝固中に溶質が保存されるとき, 液相濃度 (C_L) および固相濃度 (C_s) と固相率 (f_s) の間には次式が成立する.

$$(C_L - C_s) df_s = (1 - f_s) dC_L \quad (i)$$

Fig.13 に示すように, 状態図の液相線および固相線を何本かの直線(図中の破線)で近似して, 温度 T_j, T_{j-1} における液相および固相濃度をそれぞれ C_{Lj}, C_{Lj-1} および C_{sj}, C_{sj-1} とし, 温度区間 j における液相線および固相線の勾配をそれぞれ m_{Lj}, m_{sj} [$^{\circ}\text{C}/\text{wt}\%$], これらの比を $m_j = m_{Lj}/m_{sj}$ とすれば, j 区間の液相濃度 C_L と固相濃度 C_s 間には次式が成立つ⁽¹³⁾.

$$C_s = C_{sj} - m_j (C_{Lj} - C_L) \quad (ii)$$

(ii) を (i) に代入し, $C_L = C_{Lj-1}, f_s = f_{sj-1}$ から C_L, f_s まで積分すれば次式を得る.

$$C_L = p_j (1 - f_s)^{m_j - 1} - q_j \quad (iii)$$

$$C_s = C_{sj} - m_j (C_{Lj} - C_L) = m_j p_j (1 - f_s)^{m_j - 1} - q_j \quad (iv)$$

ただし, $p_j = (C_{Lj-1} + q_j) (1 - f_{sj-1})^{1-m_j}$
 $q_j = (m_j C_{Lj} - C_{sj}) / (1 - m_j)$

式(iv)で $m_j p_j = a, m_j - 1 = -b, q_j = c$ とおけば式(4)が得られる. なおこの式はデンドライトの形状には無関係に成立する.

Fig.14 Relations between copper concentration C_s and fraction of solid f_s for completely solidified sample.

さい 1.5°C/min で冷却した場合で最も大きい. このずれは, 凝固初期の溶質分配が平衡分配と異なることと凝固中の固相内拡散に起因する. 既に述べたように実効分配係数 k_e は冷却速度が大きいほど高いが, 凝固進行に伴う固相内の溶質拡散による濃度の増加は逆に冷却速度が小さいほど大きく, この拡散の効果が大きいので冷却速度の小さい試料ほど計算値との差が大きくなっている.

4. 凝固途中におけるデンドライト内の溶質拡散

デンドライト中心部の溶質濃度が凝固の進行とともに増加するのは, 凝固途中の固相内で溶質が拡散するためである. デンドライト内で溶質の拡散が生じているときの固液界面における固相の溶質濃度 (C_s^*) に関して, Flemings ら⁽¹³⁾ は, デンドライトが凝固方向に平行な平板状であり, デンドライト間の融液中の溶質が完全に混合されるとし, 状態図の液相線および固相線が温度区間 j 内で直線近似できるとして, 温度区間 j での C_s^* を次式で与えている.

$$C_s^* = m_j p_j \{1 - (1 - 2 \alpha_j m_j) f_s\}^{-(1-m_j)/(1-2 \alpha_j m_j)} - q_j \quad (5)$$

ただし, $\alpha_j = D_{sj} \theta_j / L^2$ (D_{sj} : 温度区間 j における固相内での溶質の拡散係数 [cm^2/sec], θ_j : 凝固時間 [sec], $L = 1/2 \times$ [凝固完了試料のデンドライト 2 次アームスパーシング] [cm]), $p_j = (C_{Lj-1} + q_j) \times \{1 - (1 - 2 \alpha_j m_j) f_{sj-1}\}^{(1-m_j)/(1-2 \alpha_j m_j)}$, $q_j = (m_j C_{Lj} - C_{sj}) / (1 - m_j)$, その他の記号は式(iv)と同様である. なお式(5)で $\alpha_j = 0$ とおけば式(iv)が得られる.

そこで式(5)をもとにして, デンドライトが板状に近い Al-5.5% Cu 合金を 1.5°C/min で冷却した場合について, デンドライト内の Cu 分布に及ぼす固相内拡散の影響を調査した. 固相 Al 中の Cu の拡散係数は $D_s = 0.084 \exp(-32600/RT)$, (R : 気体定数 [$\text{cal}/\text{mol} \cdot ^{\circ}\text{C}$], T : 温度 [$^{\circ}\text{K}$]) で与えられ⁽¹⁴⁾, 温度の上昇とともに大きくなるが, 簡単のため凝固温度範囲内の平均値として $D_s = 0.6 \times 10^{-9}$

[cm²/sec] を採用すれば, $\theta_f = 5030$ [sec], $L = d/2 = 90.5 \times 10^{-4}$ [cm] であるから, 温度区間によらず $\alpha_j = \alpha = 0.037$ となり, C_s^* は次式で表わされる.

$$C_s^* = a(1 - a' f_s)^{-b'} - c' \quad (5)'$$

ただし, a, a', b', c' は分割した各温度区間で Table 3 に示した値をとる.

Table 3 Values of constant a, a', b', c' , for eq. (5)'.

α	j	$T_{j-1} \sim T_j$ (°C)	a	a'	b'	c'
0.036	1	645~600	0.95	0.988	0.843	0.19
	2	600~548	1.17	0.986	0.819	0.79
0.147	1	645~600	0.95	0.951	0.876	0.19
	2	600~548	1.18	0.944	0.856	0.79

Fig. 15 に式 (5)' から求めた C_s^* と f_s の関係を, 実測値(実線)および固相内で拡散が全くないとした式 (4) による計算値(破線)とともに一点鎖線で示した. しかし, 既に述べたように, 凝固初期の固相と液相間の溶質分配は平衡分配と異なるため, f_s の小さい位置では融液中の溶質の混合が完全であるとして求めた C_s^* 分布の代りに急冷試料で実測した初晶の濃度 ($C_{\min}^0$) を採用すべきである. すなわち Fig. 15 に一点鎖線で示した C_s^* 分布曲線と $C_{\min}^0$ を表わす二点鎖線の交点の固相率 f_b (≈ 0.24) を境に, f_b 以下では実効分配係数 (k_e) で決定される定常的溶質分配が行われ, f_b 以上では液中の溶質が完全混合される (Flemings モデル) という組合せ凝固モデルを考えれば凝固界面の溶質分配に関する実測値と一致する.

そこで, この組合せ凝固モデルによる C_s^* 分布をもとにして, 凝固完了時の Cu 分布 (C_s) を差分法⁽¹⁵⁾ で計算した結果を Fig. 15 中の三点鎖線で示したが, 実測値よりかなり低濃度側にある. 仮に拡散係数 D_s として 1×10^{-9} [cm²/sec] を採用し, 拡散量を大きめに見積って計算しても Cu 濃度の上昇は少なく, 実測値とのずれは大きい. この原因として, 小板状デンドライトでは, 板状デンドライトより拡散による溶質の均質化が促進されることのほか, アームの coalescence および coarsening に起因する溶質濃度の

上昇が考えられる. すなわち, Fig. 16 に示した coalesce したアーム内の Cu 分布から明らかに, coalesce したときの接合面と考えられるアームの中心部の Cu 濃度が高い. このアームは coalesce した時期が遅く, しかも急冷温度が 610°C でかなり低いため, Cu は十分には拡散し得ないが, coalesce した温度が高い場合には, coalesce した各々のアームがまだ小さいこととあいまって, アーム内部の Cu 濃度は比較的容易に均質化しうる. したがって, coalesce したアームの溶質濃度は単に肉厚方向の成長によって太くなった場合より高くなり, 溶質の拡散量の増加として表われる. また, デンドライト・アームは coalesce と coarsening をともなう成長するため, ミクロ的凝固単位 (volume element)⁽¹³⁾ の大きさ l は凝固の進行とともに大きくなる. したがって, 凝固途中での拡散のパラメーター $D_s \cdot \theta_f / l^2$ は, 凝固が単にデンドライト・アームの肉厚方向への成長によって進行するとした Flemings らのモデルで採用されるパラメーター $D_s \cdot \theta_f / L^2$ より大きく, 実際の拡散量は式 (5) から算出されるよりも大きくなる. このような溶質分布に及ぼすデンドライトの構造, coalescence および coarsening の影響を定量的に取扱うことは困難なため, これらの要因による板状デンドライトモデルからのずれを式 (5) における 2 次アーム・スペーシング ($d = 2L$) の変化として求めた. 修正した 2 次アーム・スペーシングを $d_e = g_e \cdot d$ (g_e : 修正係数) とする. Fig. 15 に示した試料について, $g_e = 0.5$ (この場合, 式 (5) の $\alpha_j = 0.147$ となる) として求めた C_s^* 分布から差分法で算出した凝固完了時の Cu 分布 (C_s) を Fig. 15 に四点鎖線で示す. Cu 分布の計算値と実測値はかなりよく一致し, これから求めた初晶の平均 Cu 濃度, および共晶量は両者で等しい. 10.5 °C/min および 95°C/min で冷却した場合にも $g_e \approx 0.5$ となり, ミクロ的凝固単位 (volume element) の大きさが 2 次アーム・スペーシングの $1/4$ であるかのように拡散が起ると修正すれば, 式 (5) をもとにして求めた Cu 分布は実測値とよく一致する.

なお, 凝固の初期に実効分配係数 (k_e) で決定される溶質分配が行われることが, 凝固完了時の溶質分布に及ぼす影響を明らかにするため, C_s^* 分布が凝固の初期から式 (5)'

Fig. 15 Comparison of measured copper distributions with the calculated.

Fig. 16 Electron probe traverse across the coalesced dendrite arm in Al-5.5% Cu alloy.

与えられるとした場合について 5.5% Cu 合金の凝固完了時の Cu 分布を計算し、 C_s^* 分布が組合せ凝固モデルに従う場合と比較した。その結果によれば、冷却速度が 1.5°C/min の場合、Fig.15 の四点鎖線とほとんど変わらず、そのずれはたかだか 0.06% にすぎない。このずれは冷却速度 10.5°C/min でも小さいが、冷却速度が 95°C/min と速くなると大きくなる。これは、冷却速度が大きくなるとともに k_e 、即ち $C_{\min}^0$ の値が増し、一方、凝固完了時までの全固相内拡散量は減少するため、 k_e の影響が大きくなるためである。

V. 総 括

凝固途中から急冷した Al-5.5% Cu, 15% Cu, および 27% Cu 合金の初晶デンドライトを X.M.A. 分析し、凝固の進行にともなうデンドライト内の Cu 分布の変化を調査して、以下の結論を得た。

(1) 1 次アームと 2 次アーム内の Cu 分布が互いに類似していることから、デンドライトの大部分を占める 2 次アーム内の分布でデンドライト内の Cu 分布を代表させた。また、2 次アームの構造は複雑であるが、5.5% Cu 合金では小板状、15% Cu および 27% Cu 合金では円柱状であるとして、Cu 分布を固相率との関係で表わした。

(2) 凝固初期における初晶 α 相に対する Cu の実効分配係数 (k_e) は、冷却速度 (V_c) によって変化し、 V_c が大きいほど大きくなる。これは 1 次アーム先端近傍の融液中の溶質拡散層が V_c に影響されるためである。

(3) デンドライト内での拡散によりデンドライト・アーム中心部の Cu 濃度は凝固の進行とともに高くなり、この程度は当然のことながら、冷却速度の小さい試料で著しい。

(4) デンドライト内の Cu 分布は (2), (3) の 2 つの要因に支配されるため、組合せ凝固モデルを考えた。即ち、過冷された状態で 1 次アームが母液中を成長していく臨界固相率 f_b (≈ 0.3) までは、デンドライト・アーム先端近傍の融液中に溶質拡散層が存在して、実効分配係数によって支配される溶質分配が行われる。 f_b 以上では、融液中の溶質濃度が均一であるとし、固相内の拡散を考慮した Flemings

らの凝固モデルによる溶質分配が行われるとすることによって、デンドライト内の Cu 分布を解析することができた。

(5) いずれの合金においても、デンドライト内の Cu の拡散量はデンドライトの構造およびアームの coalescence や coarsening に影響されて、凝固が単に板状デンドライト・アームの肉厚方向への成長によって進行する (平板モデル) として計算した値より大きい。このずれの程度を、デンドライト・アームが板状に近い 5.5% Cu 合金について求めた結果によると、実際の Cu 拡散量は、平板モデルでミクロ的凝固単位の大きさを 2 次アーム・スペーシングの $1/4$ (修正係数 $g_e = 0.5$) とすることに相当する。

文 献

- (1) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings : Trans.Met.Soc.AIME, **239**(1967), 1504.
- (2) K.H.Chien and T.Z.Kattamis : Z.Metallk., **61**(1970), 475.
- (3) K.P.Young and D.H.Kirkwood : Met.Trans., **6A**(1975), 197.
- (4) 大城桂作, 森 信幸, 松田公扶 : 鋳物, **47**(1975), 771.
- (5) T.Z.Kattamis and M.C.Flemings : Trans.Met.Soc.AIME, **233**(1965), 992.
- (6) M.Hansen : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc., (1958), 84.
- (7) G.F.Bolling and W.A.Tiller : J.Appl.Phys., **32**(1961), 2587.
- (8) B.Chalmers : *Principles of Solidification*, John Wiley & Sons, Inc., (1964), 168.
- (9) 森 信幸, 大城桂作, 松田公扶 : 金属学会誌, **40**(1976), 406.
- (10) L.R.Morris and W.C.Winegard : J.Crystal Growth, **1**(1967), 245.
- (11) R.Mehrabian, M.Keane and M.C.Flemings : Met.Trans., **1**(1970), 1209.
- (12) W.G.Pfann : J.Metals, **4**(1952), 747.
- (13) H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans.Met.Soc.AIME, **236**(1966), 615.
- (14) C.J.Smithells : *Metals Reference Book*, 3rd ed., vol. II, Butterworth, Washington, (1962), 589.
- (15) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger : *Conduction of Heat in Solid*, Clarendon Press, Oxford, (1959), 466.