- (20) R.Dutton : Scripta Met., **4**(1970), 247.
 (21) 当摩 建, 吉永日出男, 諸住正太郎 : 金属学会誌, **39**(1975), 621.
 (22) J.-P.A.Immarigeon and J.J.Jonas : Acta Met., **19**(1971), 1053.
 (23) O.Košik, D.J.Abson and J.J.Jonas : J.Iron Steel Inst., **209**(1971), 624.
 (24) J.D.Embury : *Strengthening Methods in Crystals*, Ed. by A.Kelly and R.B.Nicholson, Elsevier, (1971), 331.
 (25) R.A.P.Djaic and J.J.Jonas : J.Iron Steel Inst., **210**(1972), 256.
 (26) M.Pahutová, A.Orlová, K.Kuchařová and J.Čadek : Phil.Mag., **28**(1973), 1099.
 (27) C.N.Ahlquist and W.D.Nix : Scripta Met., **3**(1969), 679.
 (28) A.A.Solomon and W.D.Nix : Acta Met., **18**(1970), 863.
 (29) N.Igata, S.Sato, H.Kayano and S.Seto : *Proceedings 1974 Symposium on Mechanical Behavior of Materials*, Vol. II (1974), 43.
 (30) D.J.Dingley and D.McLean : Acta Met., **15**(1967), 885.
 (31) 井形直弘, 宮原一哉 : 複合材料第3次研究成果報告書, (1974), 135.

一方向凝固させた銅および銅基合金の固液界面の 形態と溶質の挙動

中 野 耕 作* 小 林 泰 進**
 神 尾 彰 彦*** 雄 谷 重 夫****

Kosaku Nakano, Yasunobu Kobayashi, Akihiko Kamio and Shigeo Oya : Morphologies of Solid-Liquid Interface and Redistribution of Solutes in Unidirectionally Solidified Copper and Copper-base Alloys. The 99.99% pure copper and its alloys were unidirectionally solidified and decanted to examine the morphology of the solid-liquid interface. The interfacial morphology shows transitions from plane to depressions, irregular cells, elongated cells, hexagonal cells, broken cells and dendritic cells, successively, with the decrease of freezing conditions G/RC_0 and are governed strongly by the distribution coefficient of solutes in alloys (where G is the temperature gradient in the liquid, R is the growth rate and C_0 is the initial solute concentration). Each morphological transition occurs under constant G/RC_0 . These critical conditions in copper-base alloys are much smaller than those in other alloys, such as tin, lead and aluminum alloys.

The entrapping of solutes into the solid at the interface during freezing forms segregating regions. According to the degree of constitutional undercooling, these regions increase their areas in forming depressions, cell nodes or cell walls. The solute content at cell nodes in the hexagonal cell interface is about 8 times as much as C_0 in Cu-Mn alloys, about 12 times C_0 in Cu-Ti alloys, about 7 times C_0 in Cu-Sn alloys and about 30 times C_0 in Cu-Cr alloys.

(Received May 17, 1976)

I. 緒 言

従来, Chalmers および Tiller ら^{(1)~(3)}は, 低融点金属鉛およびすずを用い, と大平と佐藤⁽⁴⁾および高橋ら^{(5)~(7)}はアルミニウム基合金について, 一方向凝固させた固液界面の形態におよぼす凝固条件の影響を明らかにした。その結果, 一方向凝固界面形態は, 凝固しつつある固相前方における液相中の温度勾配 G と凝固速度 R の比 G/R 値の減少と初期溶質量 C_0 の増加にしたがって, 平滑面からくぼみ, 不規則セル, 長形セル, 六角形セル, ブロックンセル

そしてデンドライトセルまで変化することを認めた。しかし, 高融点金属である銅基合金において, これらの関係はいまだに報告されていない。

そこで, 本研究では, 種々の希薄銅基合金の一方向凝固時の固液界面の形態におよぼす凝固条件の影響を調べ, さらに界面形態と溶質分布との関係を明らかにする。

II. 実験方法

試験された希薄銅基合金系は, 平衡分配係数 $K_0 < 1$ の Cu-Zn, Cu-Mn, Cu-Ti, Cu-Sn, Cu-Zr および Cu-Cr 合

* 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院, 現在 : 古河電気工業株式会社 (Graduate School, Waseda University, Tokyo). Present address : Furukawa Electric Co., Ltd., Nikko)

*** 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

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

金, および $K_0 > 1$ の合金系として Cu-Ni および Cu-Fe 合金である. これらの合金系の平衡分配係数を Table 1 に示す.

Table 1 Equilibrium distribution coefficients of each solute in copper-base binary alloy system.

Solute	Zn	Mn	Sn	Ti	Zr	Cr	Pb	Ni	Fe
K_0	0.75	0.30	0.16	0.12	0.07	0.05	0.01	3.1	10

従来, 一方向凝固実験に用いられてきた横型一方向凝固法では, 真の固液界面がえられにくく, また水中急冷が困難であるため, 実験には Fig. 1 に示される縦型管状電気炉を使用した. 一方向凝固炉は, メインヒータ 1 回路とサブヒータ 2 回路から構成されており, 各回路の電圧調整を行なうことによって, 炉内の温度勾配を $5 \sim 40^\circ\text{C}/\text{cm}$ に任意に変化することができた.

実験には, 99.99% 純度の電解銅と 99.9% 純度の電解クロム, 電解鉄, 電解ニッケル, 電解チタンおよび電解マンガンを, そして 99.999% 純度の鉛, すずおよび亜鉛の溶質元素を用いた. 各合金を $25\phi \times 150 \text{ mm}$ の純黒鉛鋳型内で溶解し, 水素ガス雰囲気中に保持して脱酸処理を行なったのち, アルゴンガス雰囲気下で脱水素ガス処理を行ない⁽⁸⁾, 溶質としての酸素および水素を除去した. その後所定の融液温度において, 熱伝達効果を変えるため純黒鉛粉末あるいはウッドメタルをチル面に置いた水冷黄銅チルプレートに黒鉛鋳型底に接触させ, 下からの一方向凝固を行なわせた.

温度勾配および凝固速度の測定は, 鋳型内に 1 cm 間隔で挿入された 3 組の Pt-Pt Rh 熱電対による冷却曲線および探針法から求めた. 固相を所定の位置まで成長させたとき, 鋳型を取り出し, 融液を流出させ, 残った固体をただ

Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus for unidirectional solidification.

ちに水中急冷して, 凝固途中での界面近傍の溶質分布状態を室温までもちきたし, 固液界面の形態を観察した. 融液を流出したのちの固体表面は凝固時における固液界面とはほぼ一致していた. しかし, 時々融液流出時に液体がわずかに残留し, 急冷されて界面上に $5 \sim 30 \mu$ の付着層を形成した. そこで, 付着層が存在した試料および界面後方の組織観察を行なう試料は, 融液を流出して得た固体表面を研磨し 20% 過硫酸アンモニウム溶液で腐食した. 界面近傍における液質の分布状態は, X線マイクロアナライザーを用いて行ない, 溶質の濃度を Philibert 法による補正および化学分析した標準試料との比較から定量した.

III. 実験結果および考察

1. 固液界面の形態と凝固条件との関係

99.99% 純度の電解銅を種々の凝固条件下で一方向凝固させたときの固液界面の形態は, G/R 値の変化に従って次のように変化した.

(i) $G/R = 9.0 \sim 12.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$: 界面形態は Photo. 1 に示されるように平滑面に近くぼみ組織であった. この条件下では, G/R 値の減少に従い不規則なセル境界が形成される. この不規則セル境界は, 融液を流出させた固体表面でのみ認められ, 固液界面後方での腐食面では認められず, 溶質の濃縮量は少ない.

Photo. 1 Morphology of solid-liquid interface having depressions in 99.99% copper solidified under $G/R = 9.0 \sim 12.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)

(ii) $G/R = 7.0 \sim 9.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$: 界面形態を Photo. 2 に示す. この条件下では, 不規則セル内のくぼみが連結して, その配列は規則性を帯びてくる (Photo. 2(a)). G/R 値の減少に従い, 組織はより規則性をもち長形セル形態になる (Photo. 2(b)). 長形セル境界は, 界面後方の腐食面においても容易に観察され, 不規則セル境界よりも溶質の濃縮度は高い.

(iii) $G/R = 5.5 \sim 7.0^\circ\text{C} \cdot \text{min}/\text{cm}^2$: 界面形態を Photo. 3 に示す. この条件下では, 長形セルがくびれ (Photo. 3(a)), G/R 値の減少に従い六角形セルが認められる (Photo. 3(b)). この六角形セル壁の配列は, 同一結晶粒内では一

方向のみであり規則性が認められる。

(iv) $G/R=5.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ 以下: 界面形態を **Photo.4**

Photo.2 Morphologies of solid-liquid interface in 99.99% copper solidified under $G/R=7.0\sim 9.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)
(a) irregular cells, (b) elongated cells

Photo.3 Morphologies of solid-liquid interface in 99.99% copper solidified under $G/R=5.5\sim 7.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)
(a) transitional morphology from elongated to hexagonal cells, (b) hexagonal cells

に示す。この条件下では、六角形セル壁がくずれ五角形および四角形のブローンセルとなる (Photo.4(a))。より低

Photo.4 Morphologies of solid-liquid interface in 99.99% copper solidified under $G/R < 5.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)
(a) broken cells, (b) dendritic cells

Photo.5 Morphologies of solid-liquid interface in 99.998% high purity copper solidified under $G/R=13.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)
(a) plane, (b) plane having a few depressions

い凝固条件になると、ブロークンセルの中央が突出してデンドライトセルが観察される (Photo.4(b)).

これらの実験では、従来低融点金属について報告されている平滑面を得ることはできなかった。そこで、99.998%純度の再電解銅を用いて実験を行なった結果、 $G/R=13.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ の凝固条件下で Photo.5(a) に示されるようなほとんど平滑な組織、あるいは Photo.5(b) に示されるくぼみが不規則に分布している平滑面に近い組織が得られた。

以上の結果より、銅においても従来低融点金属について報告されてきた界面形態の変化は、凝固条件 G/R 値の減少に従って、平滑面からくぼみ、不規則セル、長形セル、六角形セル、ブロークンセルおよびデンドライトセルになることが認められた。この形態の変化に影響をもつ G/R 値は、低融点金属にくらべ非常に小さく、長形セルから六角形セルへの変化に要する G/R 値は、アルミニウムでは約 $150^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ である⁽⁹⁾が、銅では約 $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ であった。そこで、さらに種々の溶質元素を添加して、溶質の挙動と凝固形態との関連性を調べた。

2. 固液界面の形態と初期溶質量との関係

純銅の一方凝固界面形態は、凝固条件 G/R 値によって変化することが認められた。そこで、銅の界面形態におよぼす溶質元素の影響を調べるため、 $K_0=0.16$ の Cu-Sn 合金、 $K_0=0.01$ の Cu-Pb 合金および $K_0=3.1$ の Cu-Ni 合金を用いて、溶質が存在しないとき、くぼみ形態を示す $G/R=12.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ の凝固条件下で、固液界面の形態と初期溶質量との関係を調べた。

(i) Cu-Sn 合金における初期溶質量 C_0 の変化と界面形態との関係を Photo.6 に示す。0.005 wt% Sn 添加によって界面形態は、純銅と比較して大きな変化は認められないが、一部分不規則セル境界が直線的になり規則性をおびている (Photo.6(a))。溶質量を徐々に増加し、0.0075 wt% Sn 添加で形態はほとんど長形セルとなり (Photo.6(b))、0.01 wt% Sn 添加で形態は一部分長形セルを示しているが、大部分は六角形セルになる (Photo.6(c))。

(ii) Cu-Pb 合金においては、0.005 wt% Pb 添加によって界面形態は、Photo.7(a) に示されるように大部分長形セルであり、一部くびれた長形セルが認められる。0.0075 wt% Pb 添加で組織は長形セル壁がくびれて連結し合い規則的なセル形態を示し (Photo.7(b))、0.01 wt% Pb 添加により界面形態はすべて六角形セルあるいはブロークンセルを示している (Photo.7(c))。このように Pb 添加では、Cu-Sn 合金に比較して、より低い初期溶質量で形態が変化している。

(iii) Cu-Ni 合金系では、形態変化に必要な初期溶質量は、前述の 2 合金系に比較して多くを必要とした。Photo.8(a) は、0.05 wt% Ni 添加による界面形態であり、大部分不規則セルで部分的に長形セルが認められる。0.10 wt%

Photo.6 Interfacial morphologies in Cu-Sn alloys solidified under $G/R=12.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)
(a) $C_0=0.005$ wt% Sn, irregular cells
(b) $C_0=0.0075$ wt% Sn, elongated cells
(c) $C_0=0.010$ wt% Sn, transitional morphology from elongated to hexagonal cells

Ni 添加により、組織はくびれた長形セルを示し (Photo.8(b))、0.20 wt% Ni 添加によりセル中央部が少し突出した六角形セルが認められた。

上述の結果より、銅基合金の固液界面の形態は G/R とともに溶質量によっても大きく影響をうける。また、合金系によって溶質量と形態変化との関係が異っており、分配係数が大きな影響をもつ。

3. 固液界面の形態と平衡分配係数との関係

平衡分配係数の界面形態の変化におよぼす影響を調べるため、 $K_0 < 1$ である Cu-Zn ($K_0=0.75$)、Cu-Mn ($K_0=0.30$)、Cu-Ti ($K_0=0.12$)、Cu-Sn ($K_0=0.16$)、Cu-Zr ($K_0=0.07$) および Cu-Cr ($K_0=0.05$) 合金における凝固条件 G/R および初期溶質量 C_0 と界面形態との関係を Fig.2 に

Photo.7 Interfacial morphologies in Cu-Pb alloys solidified under $G/R=12.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)

- (a) $C_0=0.005\text{ wt\% Pb}$, elongated cells
- (b) $C_0=0.0075\text{ wt\% Pb}$, transitional morphology from elongated to hexagonal cells
- (c) $C_0=0.010\text{ wt\% Pb}$, transitional morphology from hexagonal to broken cells

Photo.8 Interfacial morphologies in Cu-Ni alloys solidified under $G/R=12.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$. ($\times 120$)

- (a) $C_0=0.05\text{ wt\% Ni}$, irregular cells
- (b) $C_0=0.10\text{ wt\% Ni}$, transitional morphology from elongated to hexagonal cells
- (c) $C_0=0.20\text{ wt\% Ni}$, hexagonal cells

示す。図において、分配係数が小さくなるに従い、くぼみから長形セルおよび長形セルから六角形セルへの遷移は、高い G/R 値および低い C_0 の凝固条件下で起る。とくに、Cu-Zr 合金でその傾向は強く認められる。

Fig.3 は、Fig.2 における破線および実線の勾配と平衡分配係数との関係を示したものである。図より、平衡分配係数が小さくなるに従って、曲線の勾配が小さくなっていることが認められる。すなわち、分配係数が小さくなるに従って、高い G/R 値および低い C_0 の凝固条件下で組織変化の生じることが認められる。

以上の結果より、銅基合金の一方向凝固界面形態の変化には、 G/R 、 C_0 および K_0 が大きな影響を持つことが認められた。

4. 固液界面における溶質の分布

銅基合金の一方向凝固界面形態には、各合金系の平衡分配係数により差の生じることが認められた。そこで $K_0 < 1$ の合金系として Cu-Mn ($K_0=0.30$), Cu-Ti ($K_0=0.12$), Cu-Sn ($K_0=0.16$), Cu-Cr ($K_0=0.05$) および $K_0 > 1$ の合金系として Cu-Fe ($K_0=10.0$) 合金を用いて、固液界面における溶質の偏析状態を $G/R=12.0^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ の凝固条件下で調べた。

(1) $K_0 < 1$ 合金

(a) : Cu-Mn 合金における溶質の偏析状態を Fig.4(a) に示す。初期溶質濃度 C_0 が $0.02\text{ wt\% Mn}$ の時、界面はくぼみ形態を示し、くぼみ部には C_0 の約 5 倍の Mn が濃縮している。 C_0 量が $0.06\text{ wt\% Mn}$ になると、界面は六

Fig. 2 Effects of initial solute concentration C_0 and freezing conditions G/R on the morphological transition of the solid-liquid interface in copper-base alloys having distribution coefficient K_0 smaller than unity.

Fig. 3 Effects of distribution coefficient and freezing conditions on the morphological transition of solid-liquid interface in copper-base alloys.

角形セル形態を示す。六角形セル界面において、Mn はセル壁の接合点であるノード部に C_0 の約 8 倍に相当する 0.5 wt% 程度に濃縮しており、セル壁には C_0 の約 3 倍の 0.2 wt% の濃縮が認められた。

(b) : Cu-Ti 合金において (Fig. 4(b)), くぼみ形態を示す界面で Ti はくぼみ部に初期溶質濃度 0.02 wt% Ti の

Fig. 4 Redistributions of solutes in depression and hexagonal cell interfaces in various copper-base alloys.

約 10 倍に相当する 0.2 wt% まで濃縮している。また、六角形セル形態を示す界面において、ノード部に初期溶質濃度 0.04 wt% Ti の約 12 倍に相当する 0.5 wt%, そしてセル壁には C_0 の約 5 倍の 0.2 wt% に濃縮することが認められた。

(c) : Cu-Sn 合金において (Fig. 4(c)), くぼみ形態を示す界面で Sn はくぼみ部に初期溶質濃度 0.006 wt% Sn の約 17 倍に相当する 0.1 wt% に濃縮している。六角形セル界面では、ノード部に初期溶質濃度 0.04 wt% Sn に対して約 7 倍の 0.3 wt%, セル壁に約 4 倍の 0.15 wt% の濃縮が認められた。

(d) : Cu-Cr 合金において (Fig. 4(d)), くぼみ界面で、Cr はくぼみ部に初期溶質濃度 0.006 wt% Cr の約 40 倍の 0.25 wt% まで濃縮している。六角形セル組織において、ノード部に初期溶質量 0.03 wt% Cr の約 30 倍に相当する 1 wt%, セル壁部に約 16 倍の 0.4 wt% の濃縮が認められた。

このように $K_0 < 1$ の合金系において、セル境界部での溶質の偏析量と平衡分配係数との間には密接な関係が存在し、平衡分配係数が小さくなるに従って、セル境界部への溶質量は増加している。

(2) $K_0 > 1$ 合金

Cu-Fe 合金における界面での溶質の分布状態を Fig. 4 (e) に示す。この合金系では $K_0 = 10$ のため、 $K_0 < 1$ の

合金系とは逆に溶質はセル粒内に濃縮している。六角形セルを示す界面において、ノード部で溶質は枯渇しており、セル粒内では初期溶質濃度 0.1 wt% Fe の約 1.2 倍に相当する 0.12 wt% の濃縮が認められた。また、 $K_0 > 1$ の合金系におけるセル壁の溝の幅は、 $K_0 < 1$ の合金系にくらべて広い傾向のあることが認められた。

上述の結果より、 $K_0 < 1$ の合金系において、溶質は成長している固相から液相側へ排出されるため、界面での溶質濃度は G/R 値の減少と C_0 の増加に従って高くなり、組成的過冷却が界面前方に生じる。また、界面が平らな状態で一方向に成長していくためには、この界面前方に生じた組成的過冷却を軽減あるいは解消していかなければならない。そのため、溶質を取り込むことによって界面前方の組成的過冷却を解消する部分、すなわちセル境界部が増加して界面形態の遷移が生じる。また、セル境界部における溶質の偏析量は、くぼみ界面では、くぼみ部に初期溶質量に対して多量の溶質が濃縮されているが、六角形セル界面ではノード部への溶質の濃縮は、初期溶質量に対してそれほど多くない。このことは、ノード部における溶質の濃縮量は初期溶質量に対してある限界量を持ち、界面前方の組成的過冷却の解消は、セル壁の面積を増すことによって行なわれることを示唆している。

一方、 $K_0 > 1$ の合金系において、溶質は固相内に取り込まれ、液相側は溶質に枯渇した状態となり界面前方に組成的過冷却が生じる。この組成的過冷却を解消するためには、溶質の枯渇する部分の面積を増加していかなければならない。また、低組成合金において、セル壁部での溶質の枯渇の程度には限度があるため、 $K_0 > 1$ の合金系におけるセル壁部の溝の幅は、 $K_0 < 1$ の合金系にくらべて広がる。

IV. 結 論

(1) 一方向凝固させた固液界面の形態は、 G/R の減少と C_0 の増加に従って、界面前方に生じた組成的過冷却を

解消するため平滑面からくぼみ、不規則セル、長形セル、六角形セル、ブローンセルそしてデンドライトセルへと遷移する。また、銅合金では鉛、すずおよびアルミニウム合金系にくらべて小さい G/R 値で平滑面が得られ、界面形態の変化が生じている。

(2) 界面形態の変化には、凝固条件と共に平衡分配係数も大きな影響をもち、 K_0 が小さくなるに従って、形態遷移に必要な $C_0 \cdot R/G$ 値は小さくなる。すなわち、 K_0 が小さくなると、界面形態の遷移は高い G/R 値および低い C_0 の条件下で起るようになる。

(3) $K_0 < 1$ の合金系において、溶質はセル境界に濃縮し、六角形セル界面のノード部における溶質量は初期溶質量に対し、Cu-Mn 合金 ($K_0 = 0.3$) では約 8 倍、Cu-Ti 合金 ($K_0 = 0.12$) では約 12 倍、Cu-Sn 合金 ($K_0 = 0.16$) で約 7 倍そして Cu-Cr 合金 ($K_0 = 0.05$) では約 30 倍濃縮している。また、 K_0 が小さくなるに従って、セル境界部での溶質のミクロ偏析量は増加する傾向が認められた。一方、 $K_0 > 1$ の合金系では、溶質はセル粒内に濃縮され、Cu-Fe 合金 ($K_0 = 10$) においてセル粒内に初期溶質量の 1.2 倍の濃縮が認められた。

文 献

- (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) J.J. Krammer, G.F. Bolling and W.A. Tiller: Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 374.
- (4) 大平五郎, 佐藤 有: 軽金属, **17** (1967), 5, 276.
- (5) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 小島 陽, Ng. Trung: 軽金属, **20** (1970), 611.
- (6) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 小島 陽, Ng. Trung: 軽金属, **21** (1971), 463.
- (7) 高橋恒夫, 神尾彰彦, 小島 陽, Ng. Trung: 軽金属, **23** (1973), 501.
- (8) 雄谷重夫, 高田保孝: 鋳物, **37** (1965), 878.