Al-4.8 wt% Cu 合金におけるデンドライト凝固時の 2 次枝形成過程

加藤 寛* 梅田 高照** 浜地 和之***

Hiroshi Kato, Takateru Umeda and Kazuyuki Hamachi: The Formation Process of the Secondary Arms in the Dendritic Growth of Al-4.8 wt% Cu Alloys. The influence of solidification conditions on the secondary arm spacing (λ_s), the angle (θ) between the primary and the secondary arms and the initial position (λ_0) of the branching of the secondary arms from a primary arm was investigated by quenching the unidirectionally solidifying Al-4.8 wt% Cu alloys. The spacing λ_s was approximately represented by the relation $\lambda_s = \text{const.} \times (\text{the time spent from the passage of the solid-liquid interface prior to quench})^n$, and the constant n was approximately 1/3 in the range of experimental conditions used in the present work. The secondary arms initiated at an acute angle to the growth direction of the primary arms, and the variation of the angle θ may be an important factor for the coarsening process of the secondary arms. The initial position λ_0 was the same order as the radius of curvature at the dendrite tip.

(Received November 4, 1976)

I. 結 言

デンドライト状組織の形成に関して従来なされてきた研究には、デンドライトの主軸あるいは 2 次枝の間隔に対する凝固条件の影響を調べたものが多い。これは、枝間隔が材料中の溶質分布と大きな関連を持ち、また、材料の機械的性質に及ぼす影響が大きいためである。

枝間隔の測定は、その大部分が凝固完了後になされてきた。これに対し、一方向に定常凝固している合金試料を途中で急冷することにより、固液界面近傍の状態を凍結して研究する方法も最近なされるようになった。この方法によれば、主軸間隔はほぼ形成された状態のまま常温にまで持ちこたされるが、2 次枝間隔はデンドライト先端から遠ざかるにつれて増加していく⁽¹⁾。Young と Kirkwood⁽²⁾は Al-Cu 合金を用いてデンドライトの主軸および 2 次枝の間隔について正確な測定を行ない、興味ある結果を報告している。彼らによれば、2 次枝間隔はデンドライト先端通過後の経過時間の $1/3$ 乗に比例している。従来の研究⁽³⁾では、2 次枝間隔を部分凝固時間に対して整理しているが、部分凝固時間をデンドライト先端通過後の経過時間と同等なものと考えて両対数上にプロットしてみると、Young らの結果と非常に良い平行関係を示している(参考文献(2)の Fig. 11)。なお、金子⁽⁴⁾は最近 2 次枝間隔に対する冷却速度の影響について実験を行ない、冷却開始からの経過時間で整理すれば冷却条件によらず同一の 2 次枝間隔になることを報告している。

本研究は以上の点をふまえ、一方向に凝固しつつあるデンドライトの 2 次枝を観察し、2 次枝間隔が変化する過程を明らかにすることを目的として行なわれた。実験には 2 次枝の形状変化が明確に観察されるような条件を選ぶ必要がある。このために、合金として固液共存温度範囲の広い Al-4.8 wt% Cu 合金を用いた。また、形成された 2 次枝の初期段階をよく知るために、凝固形態がデンドライトの広い範囲にわたるように凝固条件を選んで実験を行なった。

II. 実 験 方 法

1. 試料の作製および温度測定

実験に用いた Al-4.8 wt% Cu 合金は、99.99% Al と 99.99% Cu より溶製した。合金鑄塊を径 5.8 mm の棒材に加工し、高純度黒鉛鑄型(内径 6 mm, 長さ 300 mm, 肉厚 3 mm)に挿入した。合金試料と鑄型間の接触を各試料で一定とするために、炉内につるし、再溶解・凝固を行なった。この操作の後に、鑄型の下部に水冷銅管を取り付け、一方向凝固炉内に固定した。この後、Ar 雰囲気中で試料を下から上へ一方向に凝固させ、所定の時間経過後、油槽中に急冷した。なお、実験装置、その他試料作製の詳細は前報⁽⁵⁾に述べたとおりである。

温度測定は急冷操作とは別に行なった。数本のアルメル・クロメル熱電対(径 0.1 mm)を鑄型に貫通させ、試料内の温度変化を測定した。得られた冷却曲線より、凝固速度、液相内温度勾配および急冷の予定時間を算出した。

* 東京大学大学院, 現在: 埼玉大学工学部(Graduate School, The University of Tokyo, Tokyo).
Present address: Faculty of Engineering, Saitama University, Urawa)

** 東京大学工学部(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学工学部, 現在: 昭和軽金属株式会社(Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo). Present address: Showa Keikinzoku K.K., Kitakata)

急冷試料の表面を軽く研磨後、 HCl 75 vol%, HNO_3 20 vol% および HF 5 vol% の溶液で腐食し、固液界面の位置を確認した。急冷試料中の固液界面位置は予定位置に十分近かった。次に、界面近傍を切り出し、樹脂に埋め込んだ。この後、凝固方向に平行に切断し、切断面を研磨・腐食して組織観察を行なった。腐食には HNO_3 2.5 vol%, HCl 1.5 vol% および HF 0.5 vol% の水溶液に酢酸を滴下したものをを用いた。なお、観察は数断面について行なった。

2. 2次枝の測定

デンドライト先端近傍を顕微鏡撮影し、得られた写真より2次枝間隔などを測定した(Fig.1 参照)。

Fig.1 Schematic representation of a dendrite tip.

λ_s : secondary arm spacing

λ_0 : initial position of the branching of the secondary arm

θ : angle between the growth direction of the primary arm and that of the secondary arm

(1) 2次枝間隔(λ_s); 2次枝間隔をデンドライト先端からの距離に対して測定した。任意の断面においてデンドライト中心を切っていると思われる部分について隣接する2次枝の間隔を測定したが、測定値のばらつきを小さくするために数個の間隔を平均して測定結果とした。

(2) 2次枝角度(θ); 凝固完了後の組織を観察すると、一般に2次枝は主軸に対して直交している。これに対し、後述するように凝固途中に急冷して凍結されたデンドライト先端近傍では、2次枝は主軸に対して直角に出現することではなく、主軸と2次枝のなす角度(θ)は90度以下であった。 θ と凝固条件との関係を知るためにデンドライト先端からの距離に対して2次枝角度を測定した。測定は凝固方向に平行な任意の断面において、中心を切っていると思われるデンドライトに対して行なった。したがって、2次枝の成長方向と切断面とが必ずしも平行ではなく補正が必要であった(Fig.2)。補正は次のように行なった。すなわち、凝固方向に直角な断面への2次枝成長方向の投影と凝固方向に平行な縦断面との角度 β を測定し、次に縦断面上で、

Fig.2 Projection of the growth direction of a secondary arm on the transverse and the longitudinal sections.

2次枝の成長方向と主軸の成長方向との角度 α を測定すると、真の角度 θ は、 $\theta = \arctan(\tan \alpha / \cos \beta)$ で示される。これより、各位置における角度 θ を決定した。

(3) 2次枝出現位置(λ_0); 2次枝の出現し始める位置を測定した。この測定は2次枝角度の測定と同様に、デンドライト中心で行なわなければならない。また、最初の2次枝が発生する位置を実測することができないので、次のようにした。つまり、一つの断面において2次枝が主軸と接する位置を結び(Fig.1の凝固方向に平行な破線)、これを固液界面まで外挿することにより、各断面における2次枝出現位置を求めた。この操作を数断面について行ない、 λ_0 の極小値を求め、これを本実験における2次枝出現位置とした。

3. 主軸先端の曲率半径の測定

主軸先端の曲率半径はデンドライト中心を通る断面で測定されなければならないが、本実験では次のようにして決定した。まず、数断面のデンドライト先端の形状を放物線に近似して各断面の見かけの曲率半径を出した。次に、これらの曲率半径の極大値を求め、本実験における曲率半径とした。

III. 結 果

1. 温度測定

代表的な冷却曲線はFig.3に示すような曲線となった。図から明らかなように、熱電対設定位置をデンドライト先端が通過する際、曲線に屈折点(図中の矢印の位置)を生じた。したがって、急冷予定位置で冷却曲線に屈折点が生じたときに急冷した。また、各試料に対して得られた凝固速度、液相内温度勾配をTable 1に示す。

2. 2次枝間隔

2次枝間隔をデンドライト先端からの距離に対して示すと、2次枝間隔は最初急速に増加し、その後漸増してい

Fig.3 Cooling curves at locations 11, 13, 15 and 16 cm apart from the lower end of the specimen 850-90 H, corresponding to No.1, No.3, No.5 and No.6, respectively. A furnace temperature of 850°C and a lifting speed of 0.3 cm/min.

Table 1 Solidification conditions.

No.	F.T. (°C)	R (cm/sec)	G_L (°C/cm)	G_L/R (°C·sec/cm ²)
1000-90 L	1000	0.63×10^{-3}	47.2	7.55×10^4
1000-60 H	1000	2.42×10^{-3}	49.0	2.03×10^4
1000-90 H	1000	3.60×10^{-3}	51.8	1.43×10^4
1000-FC	1000	10.50×10^{-3}	28.0	0.27×10^4
850-90 L	850	0.71×10^{-3}	24.0	3.40×10^4
850-90 H	850	3.80×10^{-3}	21.0	0.61×10^4

F.T. : Furnace temperature

く、この傾向は炉冷の場合(FC)を除き全ての試料に見られた。炉冷の場合は 2 次枝間隔はほとんど変化していない。また、デンドライト主軸は一般に凝固方向に対してわずかに傾斜していた。したがって、測定は試料の上方に向いた側(ここでは A 側と言う)と下方に向いた側(B 側)で別々に行なったが、それらの結果には有意差が認められなかった。

Young と Kirkwood は 2 次枝間隔をデンドライト先端通過後の経過時間で整理し、両者の相関性について考察している⁽²⁾。本実験の測定結果を経過時間に対して両対数上にプロットすると、ほぼ直線関係が得られた。例として試料 850-90 H について Fig.4 に示す。最小自乗法により最適直線を決定した。結果を Fig.5 に示す。

3. 2 次枝角度

2 次枝角度を界面先端からの距離に対してプロットすると、Fig.6 に代表的な結果を示す。この場合も、2 次枝間隔の場合と同様に試料の上方に向いた側と下方に向いた側で別々に測定を行なったが、大きな差は認められなかった。2 次枝は主軸に対してかなり小さな角度で成長を始め、その後急速に 2 次枝角度が大きくなって直交するようになる。この変化は Fig.7 に示すように凝固条件に影響を受けていることは明らかであり、 G_L/R 値が小さいほど、あるいは凝固速度が大きいほどこの立ちあがりは急速

である。また、この角度変化とデンドライト形状とを比較すると、2 次枝は必ずしもデンドライト表面から直角に成長していない。

Fig.4 Secondary arm spacing(λ_s) as a function of the time taken from the passage of the solid-liquid interface prior to quench. $R=3.80 \times 10^{-3}$ cm/sec, $G_L=21.0^\circ\text{C}/\text{cm}$

Fig.5 Secondary arm spacing as a function of time, for different values of growth rate R and temperature gradient in liquid G_L . Present work; 1: 1000-90 L, 2: 1000-60 H, 3: 1000-90 H, 4: 1000-FC, 5: 850-90 L, 6: 850-90 H

Previous work; Y & K. Young and Kirkwood⁽²⁾
B & F. Bardes and Flemings⁽¹¹⁾

Fig.6 Angle θ between the primary arm and the secondary arm as a function of the distance from the dendrite tip. $R=2.42 \times 10^{-3}$ cm/sec, $G_L=49.0^\circ\text{C}/\text{cm}$

Fig. 7 Angle θ between the primary arm and the secondary arm as a function of the distance from the dendrite tip, for different values of R and G_L . 1: 1000-90 L, 2: 850-90 L, 3: 1000-60 H, 4: 1000-90 H, 5: 850-90 H

4. 2次枝出現位置

2次枝がいつどこで出現するかは、その後の形状変化に対して初期条件ともなるので重要である。2次枝出現位置の測定結果を Fig. 8 に示す。

経験的に知られてきたことでは、セル/デンドライト遷移は $G_L/\sqrt{R}$ または G_L/R により整理される。このことは、2次枝の形成に関係する界面形態および形状が G_L/R^m ($m=0.5\sim 1.0$) によって支配されることを意味する⁽⁵⁾。したがって、本実験においても、形状因子としての2次枝出現位置の整理にあたって G_L/R 値を用いる。

Fig. 8 Initial position λ_0 of the branching of the secondary arms as a function of G_L/R .

5. 主軸先端の曲率半径

得られた曲率半径を Fig. 9 に示す。図によれば、 G_L/R 値に従って曲率半径 ρ は増大し、ある一定値に収束するように思われる。しかし、 ρ を決定する際にかんがりの誤差が含まれているので、この収束性を断定することはできない。

Fig. 9 Radius ρ of curvature at the tip of the dendrite as a function of G_L/R .

IV. 考 察

1. 2次枝間隔に及ぼす凝固条件の影響

2次枝間隔は Fig. 5 に示すように、経過時間の $1/3$ 乗にほぼ比例しており、種々の凝固条件に対して同一の傾向を有している。この $1/3$ 乗の傾向は Young らの結果、および従来の部分凝固時間で整理した結果に一致している。しかし、詳細に検討すると、若干凝固条件に原因すると思われる変動が見られた。

炉内温度 850°C の場合 (液相内温度勾配はほぼ 23°C/cm)、2次枝間隔の変化は凝固速度によらず同一の直線上にのっている。これに対し、炉内温度 1000°C の場合 (炉冷を除いて液相内温度勾配はほぼ 50°C/cm) には凝固速度の増加に従って勾配 n は減少していく。次に、凝固速度がほぼ等しい 1000-90 H と 850-90 H を比較した場合はほぼ同一の傾向を示している。これらの結果より、液相内温度勾配が大きくなるに従って、勾配 n に及ぼす凝固速度の影響が大きくなることが予想された。

次に、Fig. 5 中の本実験結果と他の研究者の結果を比べてみると、必ずしも同一直線上にはのっていない。本実験結果と Young らの結果は実験条件の相違あるいは実験上の誤差を考慮するとはほぼ同一直線上にあると考えられるが、従来の結果とは明らかなずれを生じている。このずれは、時間軸の評価に差があったためと考えられる。つまり、本実験および Young らは時間としてデンドライト先端通過後の経過時間を用いており、主軸先端が通過した後に2次枝が発生し成長および粗大化する過程をとらえている。これに対し、従来の研究では2次枝の粗大化が停止するまでの時間として部分凝固時間を採用している。ずれがすべて時間評価の違いによるものとして比較してみると、従来の部分凝固時間による整理は経過時間による整理に比べて数倍 (5 倍から 10 倍程度) の過大評価をしていることになる。つまり、本実験の冷却条件の範囲では、2次枝は部分凝固時間の 10~20% の時間で粗大化を完了しているかと予想された。

2. 2 次枝の粗大化と 2 次枝角度との関連について

先にも述べたように、凝固完了後の試料を凝固方向に切断・研磨し、その組織を観察すると 2 次枝は直交している。したがって、従来の研究では 2 次枝と主軸のなす角度に注目することはなかった。特に、透明樹脂を用いた実験ではほとんどの場合、2 次枝は主軸に対して直角に出現する^{(6)~(8)}(Schaefer と Blodgett⁽⁹⁾は camphene および succinonitrile を用いて実験を行なっているが、2 次枝は主軸に対して直角には出現していない)。これに対し、金属が凝固する場合、本実験におけるように温度勾配が大きい場合には 2 次枝は主軸に対して直角に出現しない⁽⁵⁾。したがって、2 次枝の粗大化過程を考える上で 2 次枝の角度の影響を無視することはできない。以下では 2 次枝角度の変化を考慮した粗大化過程について考えてみる。

2 次枝角度の測定結果より、2 次枝は主軸に対してかなり小さな角度($10\sim 30^\circ$)で出現し、その後の成長に伴って急速にその角度を増加していく(Photo.1 参照)。これに対し、2 次枝が主軸と交わる部分では組織観察から明らかに、主軸と平行になる傾向がある(Fig.10)。つまり、2 次枝はその曲がりを増加させていくが、これに伴って固液界面の面積は増加していく。この界面積増加は熱力学上の安定性の立場からは負に働き、界面近傍の状態が不安定になる。したがって、2 次枝は界面積を減じなければならないが、2 次枝が曲がっているために、2 次枝間液相溝はその最大曲率の位置で最も切れ易くなる。つまり、2 次枝間液相溝の一部が内部に取り込まれ、残りの液相部分は 2 次枝の合体(coalescence)に伴って外部に押し出されていく。この過程を通じて 2 次枝の粗大化が進行していくと考えられる。

3. 2 次枝出現位置について

2 次枝の出現位置を Fig.8 に示したが、2 次枝の発生はデンドライト先端近傍での界面の不安定性によるものと考えられる。Glicksman と Schaefer⁽¹⁰⁾は純錫を用いてデンドライト形状を観察しているが、彼らによれば 2 次枝の前駆段階としてのデンドライト界面上のゆらぎが発生するのは界面先端曲率半径 ρ の約 10 倍の位置である。また、Schaefer と Blodgett⁽⁹⁾の結果によれば、周囲の影響を大きく受けずに成長している camphene あるいは succinonitrile のデンドライトでは 2 次枝の出現は ρ の 4~5 倍の距離で始まっている。本実験における曲率半径と 2 次枝出現位置との関係を Fig.11 に示す。この結果より、本実験では 2 次枝出現位置は先端曲率半径にはほぼ等しくなり、Glicksman らおよび Schaefer らの結果とは一致していない。この不一致の理由としては、彼らが純物質を用いたのに対し、本実験では合金を用いたために界面がより不安定な状態に移行していたことがあげられる。また、彼らの実験はその場観察のために凝固速度がかなり遅くされており、界面が安定になっていたことなどが考えられる。

Photo.1 Longitudinal section of a quenched specimen

- (a) $R=0.63 \times 10^{-3}$ cm/sec, $G_L=47.2$ °C/cm
- (b) $R=3.60 \times 10^{-3}$ cm/sec, $G_L=51.8$ °C/cm
- (c) $R=3.80 \times 10^{-3}$ cm/sec, $G_L=21.0$ °C/cm

Fig.10 Schematic representation of the coarsening process of the secondary arms.

Fig.11 The relation between the initial position λ_0 of the branching of the secondary arms and the radius ρ of curvature at the tip.

V. 結 論

Al-4.8 wt% Cu 合金を用いて実験を行なった結果、以下のことが明らかになった。

(1) 2次枝間隔(λ_s)をデンドライト先端通過後の経過時間(τ)で整理した結果、ほぼ $\lambda_s \propto \tau^n$ (ただし、 $n \sim 1/3$) が成立していた。この結果は従来の部分凝固時間による整理と同一の傾向であるが、両者の時間評価にはかなりの差が認められた。また、液相内温度勾配が大きくなるに従い、勾配 n に及ぼす凝固速度の影響が見られるようになった。

(2) 2次枝が発生する場合は、少なくとも高温温度勾配の下では主軸に直交して発生するのではなく、必ず主軸の進行方向に傾いて発生する。この2次枝と主軸のなす角度(2次枝角度)の変化は、凝固速度が大きいほど急速であるこ

とがわかった。さらに、2次枝の粗大化過程を考える上で、2次枝角度の変化は重要な因子となり得ると考えられる。

(3) 2次枝の発生はデンドライト先端部における界面の不安定に原因する現象であり、本実験における2次枝発生位置は界面先端曲率半径と同程度であった。

終わりに、本研究の遂行に際して有益なご討論をいただいた東京大学大学院工学系研究科博士課程の鈴木俊夫氏、並びに種々のご鞭撻をいただいた東京大学工学部 藤田利夫教授に深く謝意を表する。

文 献

- (1) R.M.Sharp and A.Hellawell : J.Crystal Growth, **11**(1971), 77.
- (2) K.P.Young and D.H.Kirkwood : Met.Trans. A, **6 A**(1975), 197.
- (3) 例えば、T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans.TMS-AIME, **236**(1966), 624.
- (4) 金子純一 : 金属学会シンポジウム講演予稿, (1974・11月), 134; 金属学会講演概要, (1975・4月), 197.
- (5) 相山正孝, 梅田高照, 加藤 寛 : 金属学会誌, **38**(1974), 1.
- (6) T.Okamoto, K.Kishitake and I.Bessho : J.Crystal Growth, **29**(1975), 131.
- (7) K.A.Jackson : *Crystal Growth*, Ed. by H.S.Peiser, Pergamon, Oxford, (1967), 17.
- (8) 阿部秀夫, 戸叶一正 : 金属学会誌, **35**(1971), 947.
- (9) R.J.Schaefer and J.A.Blodgett : Rep. NRL Progress, (1972), 20.
- (10) M.E.Glicksman and R.J.Schaefer : Acta Met., **14**(1966), 1126.
- (11) B.P.Bardes and M.C.Flemings : Modern Casting, **50**(1966), 100.