日本金属学会誌 第 44 巻 第 9 号 (1980) 989~998

Cu-8 mass%Sn 合金の凝固末期および 凝固直後における溶質の挙動

雄 谷 重 夫* 鞠 師 守**

Solute Distribution and Diffusion Behavior in the Latter Stage of Solidification
and below the Solidus in Cu-8 mass%Sn Alloy Castings

Shigeo Oya* and Mamoru Sayashi**

Solute behavior of alloys at the latter stage of solidification and immediately after its completion was discussed by holding Cu-8 mass%Sn alloy specimens isothermally in liquid-solid, non-equilibrium liquid-solid and non-equilibrium $\alpha+\beta$ states. At high fraction solid (higher than 0.85), dendrite arm coarsening was strongly affected by the diffusion in solid. The disappearance of the unstable phase and coring in α -dendrites were observed at any temperature below the equilibrium solidus. The largest homogenizing rate was obtained at just above the peritectic isotherm. This phenomenon was thought to result from the large solubility, fast interdiffusion and the liquid second phase or spherical second phase particles.

(Received September, 7, 1979) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 9 (1980), pp. 989~998

I. 緒 言

合金の凝固およびその後の冷却に伴う溶質の挙動を検討する目的で、これまでに多くの等温保持実験が行われてきた。それらは大きく次の二通りに分けることができる。一つは固液共存温度範囲での主にデンドライトの粗大化の研究⁽¹⁾、他の一つは完全固相領域での非平衡相の消滅あるいは平衡相析出の研究⁽²⁾である。しかし凝固末期の固液共存状態における溶質分布および拡散挙動と、凝固直後の完全固相状態におけるそれとを比較検討した例は無い。

本報告では、つぎの2点に着目し Cu-8 mass%Sn 合金を供試材とした。凝固温度範囲が非常に広く(非平衡状態で 230 K にも達することがある)、凝固過程で起こる初晶の晶出や固液両相内の溶質拡散等の現象を等温保持実験を用いて比較的容易に解析することができる。そして凝固時における溶質の分配係数が小さく偏析が顕著であるため非平衡相の消滅を検討する目的に非常に適している。そこで (1) 固液共存温度および凝固直後の完全固相温度を含む広い温度範囲内の種々の温度における溶質分布および拡散挙動の特徴、(2) 等温保持過程における固液共存温度および完全固相温度での溶質の拡散挙動の相違を明らかにする目的で、本合金を種々の冷却速度で凝固させて凝固末期の固液共存状態あるいは凝固直後の完全固相状態に達した温度で等温保持した。

II. 実験方法

1. 試料の溶製および冷却

試料の溶製方法を線図にして Fig. 1 に示す。試料を任意の昇降温曲線に従わせるためには試料の熱容量を炉のそれと比較してかなり小さくする必要があり、総量を 10^{-2} kg とした。Fig. 2 に示すスズバス中の石英管の中に銅 (99.99 mass% 純度) を挿入し 1448 K で溶解した。銅溶落と同時に H_2 ガス吹込みによる脱酸を開始し、1 ks 後にスズを添加し攪拌後 Ar 雰囲気に取り換え、さらに 1 ks 保持して脱ガスした。その後 0.03~20 K/s の所定の速度で試料を冷却し、1023~1173 K の所定の温度で等温保持し

Fig. 1 Diagram of experimental procedure.

* 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院、現在：日産自動車株式会社中央研究所 (Graduate School, Waseda University, Tokyo. Present address: Central Engineering Laboratories, Nissan Motor Co., Ltd., Yokosuka)

Fig. 2 PID temperature controlled furnace.

1: thermo-couple, 2: gas inlet, 3: quartz crucible, 4: melt, 5: graphite crucible, 6: heater, 7: thermal insulator and 8: tin bath.

た、0.03 K/s の冷却速度を PID 温度制御した炉 (Fig. 2) を用いて得た。1 K/s の冷却速度はすずバスごと試料を空冷することによって得られた。3~7 K/s の冷却速度は溶製した試料がはいった石英管をすずバスから出して水中急冷することによって得られた。

2. 試料の等温保持

0.03 K/s 冷却試料についてはそのまま PID によりプログラム制御した炉内で所定温度における等温保持を行なった。他の冷却速度で冷却した試料については、所定温度に到達すると同時に同温度に制御したすずバス中に挿入して等温保持を行なった。冷却過程から等温保持過程へ移行する際の所定温度からの低下温度は全て 10 K 以内としたため、その回復は 10 s 前後で完了した。保持時間は 3.6 ks までとした。

Cu-Sn 合金の平衡状態図⁽³⁾を Fig. 3 に示す。Cu-Sn 合金には 1072 K に包晶線があり、Cu-8 mass% Sn 組成の固相線は 1138 K である。非平衡凝固においては、偏析第 2 相は 1072 K 以上では液相、それ以下では固相 (β 相) である。従って、等温保持過程における完全固相領域と固液共存領域での溶質の挙動の差を明らかにする目的で包晶線温度直上の 1088 K と直下の 1068 K で試料を等温保持した。さらに、平衡状態および非平衡状態での固液共存状態ならびに完全固相状態の温度での組織と溶質の挙動を調べるため、1173, 1138 および 1023 K で保持を行なった。

3. 溶質の挙動の評価

凝固過程で形成された偏析第 2 相は等温保持過程で数、

Fig. 3 A Part of the phase diagram of the Cu-Sn binary system⁽³⁾.

量ともに減少する。そこで画像処理機を用いて試料面の $9.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2$ を 5×10^5 ピクチャー・ポイントに分割し、偏析第 2 相面積および偏析第 2 相粒子数を測定した。この測定を 20 箇所で行ない、平均値をもってその試料の偏析第 2 相面積率および偏析第 2 相粒子数とした。また凝固過程で形成された α 相内のコアリングは等温保持過程で解消されていき、 α 相内の最低すず濃度は上昇する。そこで EPMA を用いて α 相内の最低すず濃度を測定し、その変化から溶質の挙動を評価した。

III. 結果および考察

1. 凝固末期および凝固完了直後の各温度における溶質の挙動の特徴

(1) 偏析第 2 相の減少

1 K/s で冷却して種々の温度に等温保持した Cu-8 mass% Sn 合金のマイクロ組織を Photo. 1 に示す。組織中地の白い組織は α 相デンドライトであり、黒あるいは灰色の部分は偏析第 2 相 (1088 K 以上では液相であった部分、1068 K 以下では β 相であった部分) または収縮巣である。Photo. 1 に示した試料の偏析第 2 相量測定結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 の縦軸は 5×10^5 ピクチャー・ポイントの内で偏析第 2 相に乗ったピクチャー・ポイント数による第 2 相の量を示す。その中には収縮巣に乗ったピクチャー・ポイント ($2 \sim 3 \times 10^3$ ポイントで 5×10^5 ポイント中の約 0.5%) も含まれている。等温保持初期には全ての温度で保

Photo.1 Photomicrographs of Cu-8 mass%Sn alloy specimens solidified at 1 K/s and held at various temperature.

保持時間の経過に伴い偏析第2相が減少した。1173 K保持試料では保持開始後 3×10^2 s 以降は第2相の減少(固相率の上昇)が見られず、平衡状態図から液相量は平衡量(体積率で約0.15程度)に達していることがわかった。第2相の減少は1138 K以下の温度に保持した試料では第2相が消

滅するまで進行した。第2相の減少速度は1088 Kおよび1068 K保持試料で非常に大きかった。これは1173 Kあるいは1138 Kよりも前述の両温度における固溶限が大きく、またすずの拡散係数が1023 Kよりも大きいことに起因すると考えられる。

Fig.4 Amount of the second phase in Cu-8mass%Sn alloy solidified at 1 K/s and held at various temperatures.

(2) デンドライト・アームの粗大化

固液共存状態の特徴であるデンドライトの粗大化(アーム・スペーシングの増加)は 1138 K 以上で観察された。1173 K および 1138 K 保持試料のデンドライト・アーム・スペーシング測定結果を Fig.5 に示す。全体としては、Al-Cu 合金における従来の研究結果⁽⁴⁾より小さいスペーシングであるが、

$$d \propto t^n \quad (1)$$

ここで、 d : デンドライトの 2 次アーム・スペーシング (μm)

t : 粗大化時間(局所凝固時間) (s)

n : 2 次デンドライト・アーム・スペーシングの粗大化時間依存性を示す指数

の n は、Al-Cu のそれ($1/3$)⁽⁴⁾とほとんど変わらない。Cu-Sn 合金の n については岡本ら⁽⁵⁾および梅田ら⁽⁶⁾が $1/3$ より若干小さな値を得ている。しかし Fig.5 の同冷却速度同保持温度の試料についてみると n の値は $1/3$ よりもかなり小さい。1173 K 以下の温度では平衡固相率は 0.85 以上になっており、かつ α 相内のコアリング解消によって不足した溶質が界面の移動(固相率の上昇)によって補なわれるため、等温保持過程でのデンドライト・アームのゆ着すなわち液相の孤立化、球状化が著しい。そのため平衡固相率 0.85 以上の温度における等温保持過程では液相中よりも固相中の拡散の方が支配的になり、液相中の拡散に起因した通常のデンドライトの粗大化よりも粗大化時間依存性が小さくなったものと考えられる。

Fig.5 Secondary dendrite arm spacings at different solidification times in Cu-8mass%Sn alloy solidified at 1 K/s and held at 1138 or 1173 K. Previous information⁽⁴⁾ is also shown for comparison.

(3) α 相内最低不溶濃度の上昇

本実験の各保持温度において共通に起こっている現象は α 相 - 偏析相界面から α 相内への固相内拡散によるコアリングの解消である。この現象による 1.8 ks までの α 相内最低不溶濃度の上昇を Fig.6 に示す。1173 K 保持試料における α 相内最低不溶濃度は 5×10^2 s 程では平衡値の 6 mass% に達している。1138 K 保持試料では拡散係数は大きい、平均組成が固溶限であるため、保持初期を除いて最低不溶濃度の上昇が遅い。1068 K および 1088 K 保持試料の拡散速度と固溶限には大きな差は無いが、 α 相内最低不溶濃度の上昇速度は 1088 K において著しく速く、この傾向は Fig.4 におけるよりも顕著である。これは 1088 K における偏析第 2 相が液相であることによるものと考えられる。

Fig.6 Minimum Sn concentration in α -phase of Cu-8mass%Sn alloy solidified at 1 K/s and held at various temperatures.

2. 等温保持過程における凝固末期の固液共存温度と凝固完了直後の温度での溶質の挙動の相違

(1) 組織および溶質分布

均質化あるいは溶体化の工程において材料の一部が溶解する現象は、バーニングと呼ばれ、好ましくない現象とさ

れている。これは溶解部分の中に粒界部が含まれている場合が多く非常にぜい性が著しい状態でありかつ、表面状態が著しく変化すること起因している。しかし Photo.1 に見られるように、均質化のみに着目し外観および強度を問題としない状況であれば、偏析第 2 相を液相とする温度における均質化処理も可能であり、その速度は十分に速い。

1088 K 保持試料における α デンドライト内最低溶質濃度測定結果を Fig.7 に示す。保持前の冷却速度が大きな 1 K/s 冷却試料の方が 0.03 K/s 冷却試料より均質化の進行が速い。これは冷却速度が大きい試料の方がデンドライト・アーム・スペーシングが狭く、実質の拡散距離が短いことと α 相内の濃度差が大きいこと起因している。そのため、保持前の試料における最低溶質濃度は 1 K/s 冷却試料の方が低い、均質化が進行するとこの関係は逆転し、 α 相内最低溶質濃度は 1 K/s 冷却試料の方が高くなる。この現象は従来完全固相領域における等温保持過程で観察されていた結果⁽²⁾と一致する。

Fig.7 Increase in the minimum Sn-concentration in α -phase during isothermal holding at 1088 K.

1068 K および 1088 K 保持試料における偏析第 2 相量の測定結果を Fig.8 に示す。1 K/s 冷却試料においては 1088 K 保持試料の方が 1068 K 保持試料より溶体化速度が大きい、0.03 K/s 冷却試料ではその差がはっきりしない。保持前の第 2 相は保持前の冷却速度が 1 K/s の試料の方が 0.03 K/s 冷却試料よりも多いが、溶体化速度は 1 K/s 冷却試料の方が大きく、その関係は保持直後に逆転する。

第 2 相粒子数の測定結果を Fig.9 に示す。保持前の冷却速度の差による偏析粒子数の差は大きく、1 K/s 冷却試料の方が多い。それぞれの冷却速度についてみると 1088 K 保持試料内の粒子数の減少が著しい。

(2) 非平衡な固液共存状態における均質化の進行

凝固時の分配係数が 1 以下の合金では非平衡凝固の結果固溶限以下の組成でも非平衡相が存在する。非平衡凝固した Cu-8 mass%Sn 合金では包晶線直上(1088 K)および直下(1068 K)で非平衡第 2 相が液相であるか β 相であるか

Fig.8 Decrease in amount of the second phase during isothermal holding just above or below the peritectic isotherm, 1072 K.

Fig.9 Decrease in number of the second phase particles in Cu-8 mass%Sn alloy specimens held at 1068 and 1088 K.

の相違はあるが、いずれの状態も (α +非平衡第 2 相) 領域に位置し、等温保持を長く行なうことにより α 単相となる。従って包晶線直上温度において非平衡相が液相であっ

でも均質化がおこなわれる。

非平衡第 2 相が液相である場合における均質化の進行を模式化し、Fig. 10 に示す。ここでは平行な板状の偏析相、液相中の完全拡散、固相中の若干の拡散および界面での平衡を仮定している。非平衡な固液共存状態として 1088 K に保持した場合について図示した (平均溶質濃度, C_0) = 8 mass% Sn の合金が 1 K/s で凝固を開始し、1088 K に達した時 (A) には固相内にコアリングが存在し、非平衡相である液相が存在する。固相内の最低溶質濃度は kC_0 で与えられる値 (約 1.5 mass% Sn) よりも多少高く (ここで k は平衡分配係数である)、約 2.8 mass% Sn) である。液相内の溶質濃度は C_0/k 一定 (約 25 mass% Sn) であり、界面における固相側の溶質濃度, $C_{\alpha\beta}$ は 12.5 mass% Sn である。1088 K における等温保持を受けると (B)、凝固時に形成された α 相内のコアリングは急速に解消され、 α 相内の最低溶質濃度は上昇する。この過程において固相内で不足する溶質は界面の移動、すなわち非平衡相である液相の減少で補われる。太い実線がその時の溶質分布を示す。また左下がりのハッチングは溶質濃度の上昇部分と溶質の増加量を示し、右下がりのハッチング溶質濃度の低下部分と溶質

Fig. 10 Schematic illustrations of the homogenizing process in the non-equilibrium solid-liquid coexisting state. Cu-8 mass% Sn alloy is cooled at 1 K/s and isothermally held at 1088 K, A) cooled down to 1088 K, B) held at 1088 K for some time and C) completely homogenized.

の低下量を示す。溶本化が完了し、第 2 相 (液相) が消滅しても α 相内には 12.5 mass% Sn から 8 mass% Sn 弱に至るまでの遷移部分の溶質分布が残り、さらに均質化が進行する。最終的に (C) 試料全体の溶質濃度が 8 mass% Sn となって完全に均質化が終了する。このモデルで考える限りでは、これらの過程で起こっている現象は完全固相状態での均質化過程と何ら変わりが無い。

(3) 均質化の解析のために仮定される条件および均質化理論

前述の過程は有限 2 相拡散律速動界面問題の解を用いて数値的に計算できる。この問題に対する Tanzilli と Heckel の解析⁽⁷⁾ の中では非平衡第 2 相中の拡散も考慮に入れており、また形状係数を変化させることによって種々の拡散形状 (偏析第 2 相の分布形状) について考えることができる。彼らの解析には次の条件が必要とされる。(1) 相あるいは濃度のいかに依らずモル当たりの体積が一定である。(2) 拡散係数が濃度に依存しない。(3) 界面における両相内の溶質濃度は一定である (平衡濃度でなくともよい)。(4) 等温保持開始時には両相中に濃度分布は無く、全域がそれぞれの初期濃度になっている。Tanzilli ら⁽⁸⁾ はこれらの条件の下で合金の均質化問題の数値的な解を得、広い用途に応用できる計算図を提出している。

前述した 4 項の条件の本実験における妥当性を検討する。(1) の条件が満たされていると仮定すると合金の密度 ρ (kg/m³) は

$$\rho = \frac{M_A x_A + M_B x_B}{V_{\text{mol}}} \quad (2)$$

なる関係を満たす。ここで

M_A および M_B : それぞれ A および B のモル質量 (kg/mol)

x_A および x_B : それぞれ A および B のモル分率

V_{mol} : 1 mol の原子からなる合金の体積 (m³/mol)

である。また

$$x_A + x_B = 1 \quad (3)$$

$$\frac{M_A \cdot x_A}{M_B \cdot x_B + M_A \cdot x_A} = F_W^A \quad (4)$$

$$C^A = \rho \cdot F_W^A \quad (5)$$

である。ここで

F_W^A : A の質量分率

C^A : kg/m³ 単位で表わした A の濃度

である。式 (3) および (4) を用いて式 (2) の x_A を消去して式 (5) に代入すると、

$$C^A = \frac{\rho_B M_A}{\frac{M_A}{F_W^A} + (M_B - M_A)} \quad (6)$$

なる関係が得られる。そこで A および B をそれぞれ Sn および Cu とすると

$$\rho_{\text{Cu}}^{(9)} = 8.58 \times 10^3 (1072 \text{ K}) (\text{kg/m}^3)$$

$$M_{\text{Sn}}^{(10)} = 0.1182 (\text{kg/mol})$$

Fig.11 The verification chart of concentration independent volumes or equal volumes of α , β and liquid phase.

$$M_{\text{Cu}}^{(10)} = 0.06354 \text{ (kg/mol)}$$

であるから式(6)から Fig.11 の細線が得られる。一方 α 相の常温における密度⁽⁹⁾と熱膨張係数⁽⁹⁾の実測値を用いて式(5)から求めた $C_{\text{Sn}} - F_{\text{W}}^{\text{Sn}}$ 関係を Fig.11 の太い線で示した。また、

$$C_{\text{Sn}}^{\text{Sn}} = \frac{M_{\text{Sn}} \cdot Z \cdot F_{\text{a}}^{\text{Sn}}}{a_{293}^3 \cdot N_{\text{A}} \cdot \{1 + 3\alpha(T - 293)\}} \quad (7)$$

ここで Z : 単位格子中の原子数

F_{a}^{Sn} : すずのモル分率

a_{293} : 293 K における格子定数(m)

N_{A} : アボガドロ数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

α : 線熱膨張係数(K^{-1})

T : 温度(K)

なる関係に $T = 1068 \text{ K}$ における Cu-Sn 合金の β 相に対する値

$$Z = 2$$

$$F_{\text{a}}^{\text{Sn}} = 0.13$$

$$a_{293} = 2.97 \times 10^{-10} \text{ (m)} \quad (\text{ref (11) を } 13 \text{ at\%Sn 以外挿})$$

$$\alpha = 2.0 \times 10^{-5} \text{ (銅基体心立方晶合金における典型的な値から推定)} \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

を代入することにより、Fig.11 にプロットした

$$C_{\beta(1068)}^{\text{Sn}} = 1.86 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

が得られる。さらに Cu-Sn 合金溶湯の密度⁽¹²⁾を液相線温度に外挿して 1088 K における Cu-25 mass%Sn 合金の密度を求め($8.15 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)、これを式(5)に代入して

$$C_{\text{L}}^{\text{Sn}} = 2.04 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$$

を得た。 α 相、 β 相および液相のそれぞれの C^{Sn} 値と Fig.11 の細線との間に大きな差は無く、Tanzilli らの(1)の条件がほぼ満たされていることを表わしている。

Cu-Sn 合金の α 相内におけるすずの拡散係数は多くの研究者により提出されている^{(13)~(16)}。しかし同一温度における拡散係数のデータ自体が 1 オーダ程度のばらつきを持

っており、その濃度依存性は明確でない。そこで Tanzilli らの(2)の条件も成立していると仮定し、平均的な数値

$$\bar{D}_{\text{av}}^{\alpha} = 4.4 \times 10^{-5} \exp \left(-\frac{1.88 \times 10^5}{R \cdot T} \right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (8)$$

を得た。ただし R は $8.3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ である。

Tanzilli らの(3)の条件は、界面では平衡が保たれるとする通常の条件よりもゆるい条件である。しかし界面が曲率を持ち、かつその曲率が刻々と変化するような過程では、両相の界面における溶質濃度は時間依存する。

液相内における拡散係数は大きく、また β 相内に濃度勾配はほとんど無い。そこで偏析第 2 相内の溶質濃度は全均質化時間を通じてほぼ一定であり、均質化初期における濃度分布は無視できる。しかし、凝固過程におけるコアリングの形成により初品内には大きな溶質分布があり、Tanzilli らの(4)の条件は凝固試料の均質化問題においては不都合である。

そこで Flemings ら⁽¹⁷⁾は前述の(1)および(2)の条件をそのままにして(3)の条件を界面では平衡が保たれるとし、(4)の条件を第 2 相内の濃度は全均質化時間を通じて一定であり、初品内には均質化前に正弦状の濃度分布がある⁽¹⁷⁾、とした。これに第五の条件として

$$C_{\beta\alpha} - C_{\alpha 0} \gg C_{\alpha\beta} - C_{\alpha 0} \quad (9)$$

ここで $C_{\beta\alpha}$: 界面における β 相側の濃度(β 相内の溶質濃度) (kg/m^3)

$C_{\alpha 0}$: α 相内の初期最低溶質濃度 (kg/m^3)

$C_{\alpha\beta}$: 界面における α 相側の濃度、すなわちその温度における固溶限 (kg/m^3)

すなわち界面の移動は無視できるという条件をつけ加えた⁽¹⁷⁾。このような条件の下で平行な板状のデンドライトについて第 2 相の消滅時間 t_c (s) を計算すると、

$$t_c = \frac{4 \left(\frac{L}{2} \right)^2}{\pi^2 \bar{D}_{\text{av}}^{\alpha}} \ln \left(\frac{g_0 + a}{a} \right) \quad (10)$$

ここで L : デンドライトの板間隔(m)

g_0 : 初期体積第 2 相率

a : $(C_{\alpha\beta} - \bar{C}) / C_{\beta\alpha}$

$\bar{C}$: 平均合金組成 (kg/m^3)

が得られる。同様の条件の下で α 相内の直線的な濃度分布を仮定して計算を行なうと、Teleshov ら⁽¹⁸⁾の式

$$t_c = \frac{g_0 (C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta})}{C_{\alpha\beta} - \bar{C} + g_0 (C_{\beta\alpha} + C_{\alpha\beta})} \frac{\left(\frac{L}{2} \right)^2}{\bar{D}_{\text{av}}^{\alpha}} \quad (11)$$

が得られる。

(4) 均質化時間の予測

前述の Tanzilli ら⁽⁸⁾, Flemings ら⁽¹⁷⁾および Teleshov ら⁽¹⁸⁾の溶体化時間を求める式を用いて Cu-Sn 合金の等温保持過程における均質化速度の予測を行なった。計算に用いた数値を Table 1 に示す。

得られた偏析第 2 相の消滅時間 t_c と完全均質化時間 t_h を Table 2 に示す。Tanzilli らの計算図を用いた結果は

Table 1 Concentrations, interdiffusion coefficients, dendrite arm spacings and other variables used for prediction of homogenizing rate or time required for second phase dissolution at 1068 and 1088 K.

Variables	Temperature	
	1068 K	1088 K
$\bar{C}$	***0.27 ($0.68 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	***0.24 ($0.68 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
$C_{\alpha\beta}$	***0.55 ($1.13 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	***0.45 ($1.05 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
$C_{\beta\alpha}$	***1 ($1.86 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	***1 ($2.04 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)
$\delta = C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta}$	***0.45	***0.55
$a = (C_{\alpha\beta} - \bar{C}) / C_{\beta\alpha}$	0.24	0.18
$\lambda = (C_{\beta 0} - C_{\beta\alpha}) / (C_{\alpha\beta} - C_{\alpha 0})$	0	0
$\bar{D}_{av}^{\alpha}$	$2.7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$4.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
$\phi = \bar{D}_{av}^{\beta} / \bar{D}_{av}^{\alpha}$	1.3×10^2	1.2×10^2
L	$4.4 \times 10^{-5} \text{ m}$	$4.2 \times 10^{-5} \text{ m}$
l	$1.2 \times 10^{-5} \text{ m}$	$1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$
g_0	7.2×10^{-2}	7.2×10^{-2}

where $C_{\beta 0}$: initial solute concentration in β -phase,
 l : thickness of non-equilibrium second phase.

* obtained from microstructural observation.

** derived from $l = \bar{C} \cdot L$.

*** normalized concentration calculated with $(C - C_{\alpha 0}) / (C_{\beta\alpha} - C_{\alpha 0})$.

Table 2 Critical time for second phase dissolution, t_c , and for complete homogenization, t_h , in Cu-8 mass%Sn alloy solidified at 1 K/s and held isothermally at 1068 or 1088 K.

Critical time	Temperature	
	1068 K	1088 K
$t_c/10^3 \text{ s}$	*1.9 **1.7 ***1.5	*1.5 **1.6 ***1.1
$t_h/10^3 \text{ s}$	***8.3~11.7	***5.0~7.0

* calculated with Flemings' equation⁽¹⁷⁾.

** calculated with Teleshov's equation⁽¹⁸⁾.

*** derived from Tanzilli's calculation chart⁽⁸⁾.

他のものと比較して t_c 値が小さい。これは Tanzilli らの第四の条件に従い、 $C_{\alpha 0}$ として α 相内の初期最低不溶濃度を取り、均質化前に α 相内は全域 $C_{\alpha 0}$ であると仮定したためである。この場合偏析第2相の幅 l (m) の値は実際よりも相当大きな値となる (Fig. 12, ii)。そこで前述の (1) の条件により、平行板状の第2相については、 $\bar{C}$ を

$$(\text{無次元化した平均組成, } \bar{C}) = \frac{l}{L} = g_0 \quad (12)$$

であることを用いて求めた。さらに

$$(\text{無次元化した } \bar{C}) = \frac{\bar{C}(\text{kg/m}^3) - C_{\alpha 0}(\text{kg/m}^3)}{C_{\beta\alpha}(\text{kg/m}^3) - C_{\alpha 0}(\text{kg/m}^3)} \quad (13)$$

Fig. 12 Concentration profile model in solidified Cu-8 mass%Sn alloy. i) actual, ii) Tanzilli's and iii) modified Tanzilli's profiles.

であることから $C_{\alpha 0}$ (kg/m³) と無次元化した $C_{\alpha\beta}$ が求められる。式 (13) から求められる $C_{\alpha 0}$ は g_0 の第2相部分を除いた α 相内全域が均一な組成になっていると考えた場合の値である (Fig. 12, iii)。これらの値を用いて Tanzilli らの計算を行なうと Table 3 が得られる。この場合の t_c 値は Flemings らおよび Teleshov らの値に比べて短い。これは α 相内のコアリングがある程度解消された状態から均質化を開始したと考えたことによる。完全均質化時間は第2相消滅の臨界時間の数倍となる。

Table 3 Critical time for second phase dissolution and for complete homogenization in Cu-8 mass%Sn alloy specimens solidified at 1 K/s and held isothermally at 1068 or 1088 K, derived from Tanzilli's calculation chart⁽⁸⁾ with modified $\bar{C}$ -, $C_{\alpha 0}$ - and $C_{\alpha\beta}$ -values.

Critical time	Temperature	
	1068 K	1088 K
$t_c/10^3 \text{ s}$	0.2	0.2
$t_h/10^3 \text{ s}$	9.2~12.9	5.8~8.1

以上の考察から、両温度における t_c および t_h 値はそれぞれ 1.8 ks 弱および 11 ks 程度となることが予測される。Fig. 4 および Photo. 1 から 1068 K 保持試料において 1.8 ks 保持時の組織に偏析相は観察されない。これに対し、3.6 ks 保持実験の結果でも α 相内最低不溶濃度は 8 mass% に達しておらず完全均質化にはさらに長時間の等温保持を要することがわかった。これらのことから、均質化理論を用いて予測した溶体化時間と均質化時間は妥当な値であることがわかる。また 1068 K に比べ、1088 K の方が t_c 値については約 10% 小さく、 t_h 値については約 30% 小さいことが予測される。

(5) 凝固末期および凝固完了直後の温度における均質化の進行速度

1068 K および 1088 K 保持試料に予測される均質化速度

の差は10~30%であるが、Fig.6 および7に見られる均質化速度の差はさらに大きい。すなわち1088 K 保持試料における α 相内最低すず濃度の上昇は予測される値より極めて速い。

固液共存状態における初晶-第2相(液相)界面の界面エネルギーの効果により、第2相は板状ではなくただちに球状に変形する。このため次の2つの現象が起きる。その第一は界面の曲率の効果により界面近傍における α 相内のすず濃度が板状界面における平衡値より高くなる現象である。その第二は拡散方向が1次元から3次元に変化する現象である。

界面の曲率に起因した α 相内の固液界面におけるすず濃度の上昇 ΔC を計算するために用いた数値をTable 4に示す。Flemingsの解析⁽¹⁾

$$\Delta C = \frac{2\sigma T}{rHm} \quad (14)$$

ここで、 σ : 界面エネルギー

r : 粒子の半径

H : 単位体積当たりの融融潜熱

m : 液相線の傾き

およびKuczynski⁽¹⁹⁾の解析

$$\Delta C = \frac{2\sigma V}{rRT} C_e \quad (15)$$

ここで、 V : 1 mol の溶質が粒子からマトリクスに移動することにより減少する粒子の体積

C_e : 板状界面におけるマトリクス側の平衡溶質濃度。

にTable 4の値を適用すると ΔC の値は0.01~0.02 mass%Snとなる。第2相消滅間際になり粒子径が 10^{-7} mになった時には ΔC の値は0.5~1.0 mass%Snとなる。従って界面の曲率の効果は第2相消滅間際になって多少均質化時間を短くする程度で、均質化時間に大きな影響をおよぼさない。

Table 4 Values used for ΔC -calculation.

α -L interfacial energy, $\sigma_{\alpha L}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	*0.3
Particle radius, r/m	** 5×10^{-6}
Heat of fusion, $H/\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	* 1.5×10^9
Liquidus slope, $m/\text{K}\cdot\text{mass}\%^{-1(3)}$	9.0
Volume of dissolving liquid by making 1 mole of tin to migrate from liquid to α -phase, V/m^3	5.8×10^{-5}
Gas constant, $R/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	8.314
Temperature, T/K	1088

* assumed

** typical value in micro-structures

Al-Cu 合金を用いた実験でデンドライト状の凝固に伴う溶質分布を板状に近似すると、均質化理論と実験結果とが一致することが示されている⁽¹⁷⁾。しかしCu-Sn合金の1088 Kにおける等温保持試料における液相は明らかに球状に分布している。このような偏析第2相の分布形状は均質化過程での溶質拡散が1次元方向のみに起こるか3次元

方向に起こるかを決定する。拡散形状が板状(1次元的な溶質拡散)から球状(3次元的な溶質拡散)に変化する場合の効果はTanzilliの計算図⁽⁸⁾を用いて考えることができる。Table 2を得る場合と同様の条件の下で球状に拡散すると仮定すればTable 5が得られる。すなわち偏析第2相が消滅する時間は3倍程に大きくなるが、拡散形状が板状から球状に変化するだけで完全均質化時間は半減する。Fig.4, 8, 9における1068 Kと1088 K保持試料の溶体化速度の差が明確ではないのに対して、Fig.6 および7における均質化速度の差が大きいのはこのような理由によるものと考えられる。拡散形状が板状のままであれば、1088 K保持試料の溶体化時間と均質化時間は1068 K保持試料よりも若干短い。しかし1088 Kでは等温保持開始直後に液相が球状化するため溶体化時間は長くなり、均質化時間はより短くなる。このため両保持温度における溶体化時間はほぼ同程度になるのに対して、均質化時間は1088 Kにおいて著しく短くなる。

Table 5 Critical time for second phase dissolution and for complete homogenization in Cu-8 mass%Sn alloy solidified at 1 K/s and held isothermally at 1088 K, derived from Tanzilli's calculation chart⁽⁸⁾ assuming planar and spherical diffusion geometry.

Critical time	Diffusion geometry	
	Plane	Sphere
$t_c/10^3 \text{ s}$	1.1	3.3
$t_h/10^3 \text{ s}$	5.0~7.0	3.4~4.1

IV. 結 論

等温保持したCu-8 mass%Sn合金の組織と溶質分布について検討した結果次の結論を得た。高固相率(0.85以上)状態における液相は孤立化が著しく、デンドライト・アーム・スパーシングの粗大化は固相内の拡散に強く支配される。 α 相内のコアラングの解消および偏析相の分解による均質化の進行は固相線以下の各保持温度で起こる。同一凝固条件で得られた試料における均質化速度は包晶線直上温度で最も大きい。これは主に拡散係数および固溶限が比較的大きく、かつ偏析第2相が液相であるため拡散形状が板状から球状に変化することに起因していると考えられた。

なお本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費補助金により充当した。

文 献

- (1) 例えば T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: TMS-AIME, **239**(1967), 1504.
- (2) 例えば T.Z. Kattamis and M.C. Flemings: TMS-AIME, **233**(1965), 992.
- (3) ASM: *Metals Hand Book* (Eighth Edition), **8** (1961), 299.
- (4) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings: *Effects of Solidification Variables on the Structure of Aluminum Base Ingots*, Department of Army, Material Command, MUCOM, (1964), 4.

- (5) 岡本 平, 岸武勝彦: 日本金属学会誌, **35**(1971), 107.
- (6) 梅田高照, 竹内宏昌, 梶山正孝: 鋳物, **49**(1977), 345.
- (7) R.A.Tanzilli and R.W.Heckel: TMS-AIME, **242**(1968), 2313.
- (8) R.A.Tanzilli and R.W.Heckel: TMS-AIME, **245**(1969), 1363.
- (9) ASM: *Metals Hand Book* (Eighth Eddition), **1** (1961), 1029.
- (10) 日本化学会: 化学便覧, (1966).
- (11) I.Isaichev: Zhur. Tekh. Fiz., **9**(1939), 1286, 1867.
- (12) K.Bornemann and F.Sauerwald: Z.Metallk., **14**(1922), 10.
- (13) R.L.Fogelson, Ya.A.Ugay and I.A.Akimova: Fiz. Metal Metalloved, **35**(1974), 5, 1107.
- (14) V.A.Corbachev, S.M.Klotsman, Ya.A.Rabovsky, V.K.Talinsky and A.N.Timofeev: Fiz. Metal. Metalloved, **35**(1974), 889.
- (15) L.C.Correa de Silva and R.F.Mehl: TMS-AIME, **191**(1951), 155.
- (16) 日本金属学会: 金属データブック, (1974), 24.
- (17) N.Singh and M.C.Flemings: TMS-AIME, **245**(1969), 1803.
- (18) V.V.Teleshov and V.S.Zolotorevski: Tsve-tnaya Met., **5**(1967), 136.
- (19) G.C.Kuczynski: Powder Metallurgy, (1963), 12.

日本金属学会誌 第 44 巻 第 9 号 (1980) 998~1006

Cu-Sn 合金における包晶 β 相の成長

雄谷重夫* 鞘師 守** 福原由雄***

Growth of Peritectic β -Phase in Cu-Sn Alloys

Shigeo Oya*, Mamoru Sayashi** and Yoshio Fukuhara***

The non-equilibrium peritectic transformation of Cu-Sn alloys was verified by experiment and calculation assuming a diffusion controlled thickening process of the peritectic β -phase. The unstable liquid and the α -solid solution remain in the hypo- and hyper-peritectic alloys respectively, when cooled down to just below the peritectic isotherm. The fact shows occurrence of the non-equilibrium peritectic transformation. The rate of peritectic β -phase thickening by diffusion in the β -phase increases with undercooling from the peritectic isotherm 1072 K during holding at the temperature between two peritectic isotherms (1072 and 1029 K) and with the cooling rate during continuous cooling. If the peritectic β -phase to be formed is of large thickness or the cooling rate is great, solidification of Cu-Sn alloys completes with direct crystallization of secondary β -phase from super-cooled liquid at the later stage of solidification.

(Received September 7, 1979) J. Japan Inst. Metals. Vol. 44, No. 9 (1980). pp. 998~1006

I. 緒 言

13.5~25.5 mass% Sn の組成範囲の Cu-Sn 合金には, 1072 K に $\alpha + L \rightarrow \beta$ なる変態を示す包晶線がある。他の合金の包晶変態については種々の非平衡変態が報告されているが⁽¹⁾, Cu-Sn 合金は実用合金として使用されているにもかかわらず, その包晶変態の進行について検討⁽²⁾⁽³⁾した例はほとんど無い。また他の合金系でも, 包晶相内の拡散を律速段階と考えると等温保持過程で形成される包晶相の厚

さを計算した研究⁽⁴⁾⁽⁵⁾はいくつかあるが, 連続冷却過程で形成される包晶相の厚さを計算して冷却条件の影響について検討した例は無い。本報告では Cu-Sn 合金の $\alpha + L \rightarrow \beta$ なる包晶変態の進行過程を実験的に明らかにした。さらに, 包晶 β 相内の溶質拡散を律速段階と仮定して等温および連続冷却過程で形成される β 相厚さを計算し, 変態温度および冷却速度が包晶変態におよぼす影響について検討した。

* 早稲田大学理工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院, 現在: 日産自動車株式会社中央研究所 (Graduate School, Waseda University, Tokyo. Present address: Central Engineering Laboratories, Nissan Motor Co., Ltd., Yokosuka)

*** 早稲田大学大学院, 現在: 東京芝浦電気株式会社横浜工場 (Graduate School, Waseda University, Tokyo. Present address: Yokohama Metal Works, Toshiba Corporation, Yokohama)