Sn-Bi 系合金鑄塊の凝固時の結晶移動に起因した マクロ偏析の生成機構について*

茂 木 徹 一** 大 野 篤 美**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 11 (1981), pp. 1215~1220

The Formation Mechanisms of Macrosegregation in Sn-Bi System Alloy
Ingots caused by Movement of Crystals during Solidification

Tetsuichi Motegi** and Atsumi Ohno**

The formation mechanisms in the macrosegregation of some Sn-Bi and Bi-Sn alloy ingots with equiaxed or angular crystal zones were studied using the unidirectional solidification technique. The solidification phenomena during horizontal unidirectional cooling were observed directly on the molten surface. The solute concentration was determined at various points in each ingot.

In Sn base Bi alloys, the formation and the separation of granular crystals on the cooling end were recognized at the initial stage of solidification. Separate crystals moved toward the hotter zone, and formed an equiaxed zone there. Then columnar dendrites grew from the cooling end and extended to the equiaxed zone. The columnar dendrite zone showed a normal segregation, but the equiaxed zone showed a negative segregation.

In Bi base Sn alloys, angular primary crystals floated up to the molten surface at a great distance from the cooling end, and then these crystals moved to the cooling end by thermal convection and were trapped there. Equiaxed eutectic grains were formed at the last stage of solidification. The solute concentration in these alloys was low near the cooling end and high at the equiaxed eutectic zone. These ingots showed a normal segregation.

(Received March 30, 1981)

I. 緒 言

一般に合金鑄塊や鑄物は全体が均一な成分になることは少なく、主として外周部と中心部または上部と下部では成分が異なり、いわゆる正常偏析、逆偏析または重力偏析などのマクロ偏析が生じている。これらの偏析はいずれも製品の健全性をそこなう一因となるので、その低減が望まれる。そのためにはマクロ偏析の生成機構が十分明らかにされねばならない。

現在までのところ、マクロ偏析のうち柱状デンドライトからなる鑄塊に生ずる正常偏析の生成機構はよく説明されている⁽¹⁾⁽²⁾。

これに対して、ジュラルミン鑄塊表面の銅に富んだ硬い層や青銅鑄物のすず汗は逆偏析として良く知られている現象である。しかしその生成機構は多くの研究が行なわれてきたにもかかわらず、一致した見解に達していないようである。今日までに発表された主な生成機構は凝固収縮にともなう溶質濃化融液の樹枝状晶間への逆流によるとする説明^{(3)~(9)}であるが、その他にも鑄壁近傍の融液が過冷凝固するためであるとする説明⁽¹⁰⁾、凝固時に鑄壁近傍に溶質濃

化融液がすでに存在しているとする説明⁽¹¹⁾などがある。

他方、重力偏析の生成機構については、樹枝状晶間の溶質濃化融液の移動によるとする説明^{(12)~(14)}、および Sn-Sb-Pb 軸受用合金のごとく、晶出した金属間化合物が母液との密度差のために、浮上または沈降することに起因するとした説明⁽¹⁵⁾がある。

このように、マクロ偏析の生成機構は金属間化合物の浮上または沈降により重力偏析が生ずるという、ごく一部の説明を除けば、多くは鑄壁から連続的に成長しつつある樹枝状晶の固液界面前方または樹枝状晶間に存在する溶質濃化融液の挙動に着目して説明されてきた。

著者らはすでに一方向凝固した Sn 合金の凝固過程を直接動的に観察し、等軸晶および角型自由晶を有する鑄塊の組織の生成機構を調べた⁽¹⁶⁾。その結果、等軸晶および角型自由晶はいずれも凝固初期に生成し、溶湯内を移動、堆積して等軸晶および角型自由晶領域を形成することを見いだした。このような凝固初期に生成、遊離する結晶は平衡状態図にもとづけば、いずれも初晶である。しかも固溶体を形成する合金で、溶質の平衡分配係数が 1 よりも小さい場合には、凝固初期に生成する結晶ほど、溶質濃度は小

** 千葉工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Chiba Institute of Technology, Narashino)

* 1978 年 10 月日本金属学会富山大会に発表

いことが考えられる。それゆえに、これらの結晶が移動、堆積してできた領域の溶質濃度はその後形成した領域の濃度よりも小さくなり、結晶が融液内を移動、堆積することに起因するマクロ偏析の生成が予想される。

本研究はこのような考えにもとづいて、Sn-Bi および Bi-Sn 合金の凝固時の等軸晶および角型自由晶の溶湯中での移動を直接観察により確認し、そのような铸塊の組織の生成過程および铸塊各位置での溶質濃度を調べることににより、凝固時の結晶の移動とマクロ偏析の生成の関係を明らかにすることを目的とした。

II. 実 験 方 法

合金の作成に用いた素材金属は純度 99.99%Sn, 99.9%Bi で、これらより Sn-Bi, Bi-Sn 合金を溶製した。合金組成はいずれの場合も、溶質濃度が 5, 10, 20 mass% となるようにした。溶解した合金試料は内径 27, 長さ 300 mm の透明耐熱ガラス製の酸化被膜除去用のフィルター内に 1 kg 吸引された。そしてこれを Fig.1 に示したような内径 35, 肉厚 2, 長さ 650 mm の透明耐熱ガラス製容器内に、もう 1 本の同一寸法の空フィルターとともに入れて、容器内を真空排気装置にて、 1.33×10^{-3} Pa にした。その後ガスバーナーにて、試料を加熱溶解し、試料表面の酸化被膜をフィルターにて除去後、溶湯をもう 1 本のフィルターに移して、同様の操作を行ない、酸化物のない溶湯を、容器の直接観察部へ移動した。つぎに Fig.1 のニクロム線電気炉にて試料を加熱溶解し、容器の温度が合金の液相線温度 +100 K に到達後、圧縮空気を圧力 6.0×10^4 Pa または 9.8×10^4 Pa で容器左端の冷却部へ吹きつけて、一方向凝固を行ない、その凝固過程を湯面より肉眼または低倍率の光学顕微鏡で、直接動的に観察した。同時に 16 ミリ映画フィルムに撮影した。

さらに、凝固後の試料を容器から取り出して研磨、腐食を行ない、マクロ組織を調べた。その後、試料を凝固方向に垂直に、冷却端から 10 mm ごとに輪切にして研磨し、各試片を蛍光 X 線分析して、溶質濃度を求めた。

Fig.1 Schematic representation of the apparatus, used to observe solidification phenomena of molten metal.

III. 結果および考察

1. 結晶の遊離をともしなう Sn-Bi 合金の凝固機構とマクロ偏析

Photo.1 (a) は Sn-10%Bi 合金溶湯の冷却過程の直接観察において、凝固初期に冷却端で等軸晶が生成、遊離する現象を、また Photo.1 (b) は冷却端から遊離した結晶が高温側へ移動する様子を冷却端から 50 mm の位置で観察したものである。さらに Photo.1 (c) は結晶が遊離した後に、冷却端上において生成した結晶を示したもので、このような結晶がいくつか冷却端器壁上で生成し、隣接する結晶同志が互いに接触し合うと、安定な凝固殻が形成されること

Photo.1 Solidification phenomena in a Sn-10%Bi alloy observed on the molten surface; (a) formation and separation of granular crystals at the cooling end, (b) separate crystals at 50 mm' distance from the cooling end, (c) stable solid skin at the cooling end after separation of granular crystals. Enlargements from motion picture filmed at 24 frames/s.

が明らかとなった。画像解析装置を用いて冷却端から遊離、移動する粒状結晶の総数を求めた結果、Sn-10%Bi では約 66000 個であることがわかった。

Fig. 2 は Sn-Bi 合金の等軸晶を有するマクロ組織の生成過程を湯面からの直接観察をもとにして示した模式図である。すなわち、まず Fig. 2(a) のように、凝固初期に冷却端の壁面上で粒状結晶が生成し、それらが次々と遊離して、高温側へ移動する現象が認められた。そして移動した粒状結晶は初期には再溶解するかまたは沈殿するかのように見受けられたが、やがて集積して等軸晶領域を形成した。粒状結晶の遊離が止むと、Fig. 2(b) のように、冷却端から柱状デンドライトが成長し、先に形成した等軸晶領域まで連続的に伸びた。これらの現象はすでに、著者らが Sn 合金の凝固過程を直接観察することにより、等軸晶の生成機構を調べた際に得られた結果⁽¹⁶⁾と同様であった。

Photo. 2 は一方向凝固後の Sn-10%Bi 合金鑄塊のマクロ組織を示したもので、左側冷却端から成長した柱状晶前方に等軸晶領域が観察され、凝固過程の直接観察結果とよ

Fig. 2 Schematic representations of the unidirectional solidification process of Sn base Bi alloys observed on the molten surface; (a) formation and separation of equiaxed crystals at the cooling end, (b) growth of columnar dendrite crystals from the cooling end, (c) macrostructure after solidification.

く一致した。また **Fig. 3** はこの鑄塊の各位置における溶質濃度を示したものである。この結果より柱状晶領域では冷却端から離れるにつれて、次第に溶質濃度が増加する傾向にあったが、等軸晶領域では溶質濃度が減少した。

結晶の遊離現象は Sn-5% および 20% Bi 合金においても認められ、冷却端から遊離した結晶数は画像解析によりそれぞれ約 50000 個および約 98000 個であることが明らかとなった。そして凝固後の鑄塊はいずれも等軸晶領域において溶質濃度の減少がみられた。

このように等軸晶領域で溶質濃度が減少する原因はこの領域を形成する結晶が凝固初期に冷却端で生成、遊離、移動したことと関係があると考えられる。すなわち、平衡分配係数が 1 よりも小さい固溶体合金では、凝固初期に生成される結晶は一般に kc_0 (k : 合金の平衡分配係数, c_0 : 合金組成) の値に近い、溶質濃度の低い結晶であり、それらが生成後、 c_0 の値に近づくほど十分に成長しないうちに次々と生成、遊離をくり返し、集積したためと思われる。

また、柱状晶領域で溶質濃度が徐々に増加するのは、柱状デンドライトの凝固収縮にともない、先に遊離、集積した等軸晶領域内の結晶間に存在する濃化融液が柱状デンドライト間に移動して、その領域の溶質濃化に寄与したものと考えられる。このことは同時に、等軸晶領域の溶質濃度の低下をいっそう助長させることにもなると思われる。

Plaskett らは一方向凝固した Sn 合金鑄塊に生ずる等軸晶は組成的過冷による溶質濃化液層内の核生成によることを報告した⁽¹⁷⁾。もしこのような原因で等軸晶が生成する

Fig. 3 Solute distribution in the unidirectional solidified ingot of a Sn-10%Bi alloy with columnar to equiaxed transition.

Photo. 2 Macrostructure with columnar to equiaxed transition in a Sn-10%Bi alloy ingot solidified unidirectionally from the left side.

ならば、その領域の溶質濃度は増加することはあっても、本研究結果のごとく、低下する理由を説明することは困難である。

2. 結晶の遊離をとまなわない Sn-Bi 合金の凝固機構とマクロ偏析の関係

Sn-5%, 10%, 20%Bi 合金とも、冷却端に吹きつける圧縮空気の圧力を 9.8×10^4 Pa に増加すると、III.1. にみられたような結晶の遊離は認められず、冷却端から柱状デンドライトの成長が認められた。Photo.3 はこの結果得られた Sn-10%Bi 合金鋳塊のマクロ組織である。このよう

において、角型の初晶 Bi が浮上した。それら是对流によって冷却端に向かって移動し、Fig.5(b)のごとく集積しつつ凝固が進行した。そして Bi の浮上、移動がやむと、Fig.5(c)のごとく等軸共晶粒が初晶 Bi を中心にして生成した。著者らはこの凝固現象もすでに観察し、その機構についても報告した⁽¹⁶⁾。すなわち、冷却端から遠く離れた位置に初晶 Bi が浮上するのは、それが冷却端で生成しても、母液の密度よりも大きいために、直ちに浮上できずに、母液の熱的対流によって、容器底面上を移動し、それらの一部の結晶が浮上し、観察されたものと思われる。

Photo.3 Macrostructure with only a columnar zone in a Sn-10%Bi alloy ingot solidified unidirectionally from the left side.

Fig.4 Solute distribution in the unidirectional solidified ingot of a Sn-10%Bi alloy with only a columnar zone.

に、冷却端での冷却効果を高めると、器壁上で生成する結晶は壁面に沿って横方向に成長し、隣接する結晶同志が互いに接触し、直ちに安定な凝固殻を形成したものと思われる。Fig.4 はこの鋳塊の各位置における溶質濃度を示したもので、鋳塊は正常偏析を示した。

3. Bi-Sn 合金の凝固機構とマクロ偏析の関係

Photo.4(a) は Bi-20%Sn 合金溶湯の冷却端から 70 mm の位置に浮上した角型形状の初晶 Bi を、また Photo.4(b) は最終凝固部において、共晶粒が成長する過程を示したものである。

Fig.5 はこの合金溶湯を湯面から直接観察した凝固過程を模式図により示したものである。容器左端を冷却すると、溶湯表面では冷却端に向かって対流が生じ、やがて Fig.5(a)のごとく、冷却端から約 60 mm 以上離れた湯面

Photo.4 Solidification phenomena in a Bi-20%Sn alloy observed on the molten surface; (a) angular Bi crystals floating up to the molten surface at 70 mm' distance from the cooling end, (b) formation process of eutectic grains by primary Bi crystals at the last stage of solidification. Enlargements from motion picture filmed at 24 frames/s.

Photo.5(a)はこの合金のマクロ組織を示したもので、冷却端に近い方は角型形状の初晶が集合し、冷却端から離れた位置では、共晶粒が認められ、凝固時に湯面を直接観察した結果と一致する。また、Photo.5(b), (c), (d)はこの鑄塊のたて断面のマクロ組織を示したもので、冷却端に近い領域はほぼ全面に初晶 Bi が存在し、冷却端から離れるにつれて、Photo.5(c), (d)の写真上部にみられる白い領域の共晶粒領域が増大する傾向にあった。このように Bi-Sn

Fig.5 Schematic representations of the unidirectional solidification process of Bi base Sn alloys observed on the molten surface; (a) floatation of angular Bi crystals at 70 mm distance from the cooling end, (b) movement of crystals toward the cooling end and formation of angular crystal zone, (c) formation of equiaxed eutectic grains at the last stage of solidification.

合金では、鑄塊の上部と下部では、凝固組織が異なり、結晶の浮上や沈降にともなう重力偏析が起こりやすいことを暗示している。

Fig.6はこの鑄塊の溶質濃度分布を示したもので、冷却端では、溶質濃度は低く、共晶粒が多く存在する最終凝固部へ向かうほど、溶質濃度は高くなり、鑄塊は正常偏析を示すことが明らかとなった。

同様の凝固現象は Bi-5%Sn 合金および 20%Sn 合金においても認められ、各鑄塊はいずれも正常偏析を示した。また、この合金系では、冷却端へ圧縮空気を吹きつける圧力の大きさに関係なく、いずれも同じ凝固現象が観察された。

Adams らは Bi-6%Sn 合金を用いて、底部から一方方向凝固させた。そして得られた鑄塊は正常偏析であることを示した⁽⁴⁾。溶湯を底部から一方方向冷却すると、溶湯の熱的対流は最小に抑えられることが一般に知られており、また初晶 Bi は母液の密度よりも大きいと考えられるゆえに、

Fig.6 Solute distribution in a Bi-10%Sn alloy ingot solidified unidirectionally.

Photo.5 Macrostructures of a Bi-10%Sn alloy ingot solidified unidirectionally from the left side; (a) horizontal section, (b), (c), (d) vertical section.

晶出した初晶は浮上せず、底部から次第に成長して、共晶残液が上部で最後に凝固したものと考えられる。それゆえに鑄塊は本研究と同様の正常偏析を示したと思われる。

IV. 結 言

Sn-Bi および Bi-Sn 合金溶湯を水平に一方方向冷却し、その凝固過程を直接動的に観察した。そして凝固時に溶湯内で起こる結晶の移動、堆積にもとづいた鑄塊のマクロ偏析の生成機構を調べた。その結果次のことが明らかとなった。

(1) Sn-5, 10, 20%Bi 合金では、冷却開始後、容器器壁面上で粒状結晶の生成、遊離が起こり、それらが高温側に移動して等軸晶領域を形成する。この領域の溶質濃度は平均組成よりも低くなる。しかし容器器壁上での冷却効果を高めると、結晶の遊離は起こらず、安定な凝固殻が生成し、柱状デンドライトの成長が観察される。またそれらの鑄塊は正常偏析を示す。

(2) Bi-5, 10, 20%Sn 合金では、角型自由品の初晶 Bi の遊離、および冷却端から離れた位置の湯面への浮上が起こり、それらが冷却端へ移動、集積しつつ凝固が進行する。そして最終凝固部では共晶粒が生成する。

溶質濃度は冷却端近傍で低く、冷却端から離れるにつれて次第に増加し、最終凝固部で最大の値を示し、鑄塊は正常偏析を示す。

文 献

- (1) W.C.Winegard: *An Introduction to the Solidification of Metals*, The Institute of Metals, London, (1964), 57.
- (2) G.J.Davies: *Solidification and Casting*, Applied Science Publishers, London, (1973), 124.
- (3) 大日方一司: 日本金属学会誌, **4** (1940), 391.
- (4) D.E.Adams: J.Inst. Metals, **75** (1948), 809.
- (5) J.S.Kirkaldy and W.V.Youdelis: Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 833.
- (6) W.G.Fricke, Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 1129.
- (7) F.Kaempffer and F.Weinberg: Met. Trans., **2** (1971), 2477.
- (8) K.P.Edwards and J.A.Spittle: Met. Trans., **3** (1972), 1004.
- (9) 中野耕作, 鈴木健司, 雄谷重雄: 鑄物, **45** (1974), 954.
- (10) 室町繁雄: 日本金属学会誌, **17** (1953), 397.
- (11) G.Jehlich: Metall, **13** (1959), 213.
- (12) 高橋忠義, 萩原 敏: 日本金属学会誌, **29** (1965), 613.
- (13) R.Mehrabian, M.Keane and M.C.Flemings: Met. Trans., **1** (1970), 1209.
- (14) 森 信幸, 大城桂作, 松田公扶: 日本金属学会誌, **43** (1979), 61.
- (15) 大平五郎, 井川克也: 鑄造工学, 日本金属学会, (1971), 31.
- (16) 大野篤美, 茂木徹一, 早田 博: 日本金属学会誌, **35** (1971), 11.
- (17) T.S.Plaskett and W.C.Winegard: Trans. ASM, **51** (1959), 222.