々の加工熱処理を試みた。この結果、(熱間圧延・焼入れ) - (溶体化) - (再熱間圧延・焼入れ) - (冷間圧延) - (時効硬化) の処理により、引張強さが 3.5 GPa 以上(最高, 3.70 GPa)、硬さが Hv 950 以上(最高, Hv 965)の超強力材料が得られた。なお、Co 量を 18% から 20% に増加すると、硬さは Hv 20 程度増加したが、引張強さはあまり変らなかった。

文 献

- (1) 河部義邦：日本金属学会会報，**14**(1975)，767.
- (2) J.R.Mihalisin and C.G.Bieber：J.Met., **18** (1966)，1033.
- (3) 宗木政一，河部義邦：鉄と鋼，**64**(1978)，S 921；**65**(1979)，S 1034；**66**(1980)，1177.
- (4) 牧 正志，赤阪耕一，奥理耕次，田村今男：鉄と鋼，**66**(1980)，1659.
- (5) 大沢 洵，萩原好敏，中川和政，森井惇雄，小泉義明：日本金属学会誌，**32**(1968)，95.
- (6) 安中 嵩，荒木 透，渡辺 敏：日本金属学会誌，**32**(1968)，1008.
- (7) 田中 実，山本 襄：鋼の強靱性，Climax Molybdenum Development Co. (Japan) Ltd., (1971)，196.
- (8) 添野 浩，黒田哲郎，土屋正利，田口和夫：鉄と鋼，**62**(1976)，56.
- (9) 牧 正志，森本啓之，田村今男：鉄と鋼，**65**(1979)，1598.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 6 号(1981)647~651

直接観察によるサクシノニトリル-6 mass% カンファー系の樹枝状結晶成長

小林紘二郎* 瀬 古 保 次** 新 宮 秀 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 6(1981), pp. 647~651

Direct Microscopic Observation of Dendritic Crystal Growth in Succinonitrile-6 mass% Camphor

Kojiro Kobayashi*, Yasuji Seko** and P.Hideo Shingu*

Direct in situ microscopic observations of succinonitrile-6 mass% camphor during solidification show that the morphology of dendrite and its spacing are dependent on conditions of growth. The results are summarized as follows:

(1) Secondary arm spacing, d (m), after the complete solidification is related to the growth rate, R (m·s⁻¹), as

$$d = -2.9 \times 10^{-5} \log R - 7.8 \times 10^{-5}.$$

(2) Secondary arm spacing, d (m), in solid-liquid co-existing region coarsens during isothermal holding, t (s), according to the following relationship,

$$d = 1.6 \times 10^{-5} t^{3/10}.$$

(3) Secondary arms migrate to the high temperature side during isothermal holding in a temperature gradient. The relationship between migration distance, X (m), and holding time, t (s), can be expressed by the following equation:

$$X = [11.5 - (132 - 0.00381t)^{1/2}] / 0.25.$$

(4) An approximate value of the diffusion coefficient for camphor in succinonitrile-6 mass% camphor melts at liquidus temperature is 3×10^{-10} m²·s⁻¹.

(5) Secondary arms develop at an acute angle to the growth direction of primary arms and approaches to the right angle as solidification proceeds. Dendrite shape, including the change in the angle between primary and secondary arms, is found to be identical regardless of the crystal growth rate when the dendrite size is normalized with secondary arm spacing.

(Received December 1, 1980)

* 京都大学工学部金属加工学教室 (Department of Metal Science and Technology, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学大学院 (Graduate School, Kyoto University, Kyoto)

I. 結 言

合金は一般に溶質原子を排出しながら樹枝状に凝固する。樹枝状結晶形態および枝間隔⁽¹⁾は、材料中の溶質分布と大きな関係を持ち、材料の機械的性質を決める重要な因子^{(2)~(4)}である。そのため使用目的に応じた凝固組織を有する材料形成のためには凝固条件との関係を調べる必要がある。

樹枝状晶の1次枝⁽⁵⁾⁽⁶⁾や2次枝⁽⁷⁾⁽⁸⁾の間隔と凝固条件の関係について多くの研究がなされており、2次枝については、1次枝先端近傍での2次枝の発生⁽⁸⁾⁽⁹⁾および固液共存域における2次枝の粗大化機構^{(7)(10)~(13)}に関心が集まっていると思われる。

本研究では溶融エントロピーが小さく金属の凝固様式に類似していること、および合金として固液共存域が広く2次枝の形成過程の研究に適しているためサクシノニトリル-6 mass% カンファー系を選び、樹枝状結晶成長時の直接透過観察をおこなった。特に、1次枝先端近傍での2次枝の発生様式および固液共存域における一定温度勾配条件のもとで、等温保持することによる2次枝の粗大化と2次枝の高温側への移動距離とを区別して研究したので、その結果を報告する。

II. 実験方法

市販のサクシノニトリルおよびカンファーを用い、0.1 mm 直径のアルメル・クロメル熱電対对各組成試料の熱分析をおこない状態図を作成した。

一方向凝固および等温保持は Fig.1 に示した装置を用い、サクシノニトリル-6 mass% カンファーの結晶形態および2次枝間隔を顕微鏡で直接観察した。ガラススライドは0.1 mm の間隔で重ね、6対のアルメル・クロメル熱電対(直径0.1 mm)を1 mm 間隔で装し、温度測定をおこない結晶成長速度を求めた。

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

III. 実験結果および考察

1. サクシノニトリル-カンファー系状態図

Fig.2 に熱分析により求めた状態図を示した。サクシノ

Fig.2 Phase diagram of succinonitrile-camphor system.

ニトリルは体心立方構造⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、カンファーは面心立方構造⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾であり優先結晶成長方向は $\langle 100 \rangle$ である。

2. 2次枝間隔と結晶成長速度の関係

サクシノニトリル-6 mass% カンファー系における結晶成長速度 $R(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ と2次枝間隔 $d(\text{m})$ の間には Fig.3 の関係があり

$$d = -2.9 \times 10^{-5} \log R - 7.8 \times 10^{-5} \quad (1)$$

で与えられる。

Fig.3 Average secondary arm spacing, d , as a function of crystal growth rate, R .

3. 固液共存域における2次枝間隔と等温保持時間の関係

2次枝間隔 $d(\text{m})$ と等温保持時間 $t(\text{s})$ の間には Fig.4 の関係があり

Fig.4 Change in average secondary dendrite arm spacing, d , with isothermal holding time, t .

$$d = 1.6 \times 10^{-5} t^{3/10} \quad (2)$$

で与えられる。Kattamis ら⁽⁷⁾の理論に従い 2 次枝間隔が粗大化すると考えると、保持時間の 3 乗根に比例することになる。

$$d^3 \propto \frac{D_L \sigma T t}{C_L (1-k) H m} \quad (3)$$

H : 溶融エンタルピー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

D_L : 液相中の溶質の拡散係数 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

σ : 固液界面張力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

T : 温度 (K)

C_L : 液相中溶質濃度 (mass%)

k : 固液平衡分配係数 (無名数)

m : 液相線勾配 ($\text{K} \cdot \text{mass}^{-1}$)

本研究においては 2 次枝間隔が保持時間の 3/10 乗に比例しており、坪田ら⁽¹⁰⁾の 2 次枝間隔が不均一である場合には時間指数を小さくするという報告と一致している。同一位置の経時変化を示す組織写真を **Photo.1** に示す。

Photo.1 A fixed area of the cell photographed at different isothermal holding times, t .

4. 固液共存域における一定温度勾配条件のもとでの 2 次枝の高温度側への移動距離と等温保持時間の関係

Photo.1 の写真右側の黒点印に注目すると、2 次枝が保持時間とともに粗大化すると同時に、高温度側へ移動していることがわかる。

ここで、Fig.5 に示したモデルを基にして移動距離 X

X : Migration distance of secondary arms

T_1 : Temperature of initial solid-liquid interface

T : Temperature of growing solid-liquid interface

T_0 : Melting temperature of succinonitrile

T_E : Eutectic temperature

C_L^* : Solute concentration at solid-liquid interface

C_E : Eutectic composition

Fig.5 Schematic representation of migration of secondary arms to the high temperature side during isothermal holding in a temperature gradient.

と保持時間の関係を考える。固液界面においては物質収支から次の関係がなりたつ。

$$\frac{dX}{dt} (C_L^* - C_S) = -D_L \left(\frac{dC_L}{dX} \right)_L \quad (4)$$

C_L^* : 固液界面での溶質濃度 (mass%)

C_S : 固相濃度 (mass%)

C_L : 液相濃度 (mass%)

固液界面での溶質濃度は近似的に次式で与えられる。

$$\frac{dC_L^*}{dX} = \left(\frac{dT}{dX} \right) / \left(\frac{dT}{dC_L^*} \right) = \frac{G}{m} \quad (5)$$

G : 温度勾配 ($\text{K} \cdot \text{m}^{-1}$)

式(4)と式(5)より移動速度は次のようになる。

$$\frac{dX}{dt} = - \frac{D_L G}{m C_L^* (1-k)} \quad (6)$$

次に液相中の溶質濃度分布を Fig.5 のように温度分布に対応していると仮定すると,

$$\frac{T_0 - T}{T_0 - T_E} = \frac{C_L^*}{C_E} \quad (7)$$

T_0 : サクシノニトリルの融点 (K)

T_E : 共晶温度 (K)

T : 固液界面温度 (K)

C_E : 共晶組成 (mass%)

固液界面の温度を次のように仮定する.

$$T = T_1 + GX \quad (8)$$

T_1 : 最初の固液界面の位置の温度 (K)

式(7)および式(8)を式(6)に代入する.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{A}{T_0 - T_1 - GX} \quad A = \frac{-D_L G (T_0 - T_E)}{m(1-k)C_E} \quad (9)$$

$X=0$ のとき $t=0$ の条件のもとで積分する.

$$X = [T_0 - T_1 - \{(T_0 - T_1)^2 - 2GAt\}^{1/2}] / G \quad (10)$$

実験的に求めた移動距離 X (m) と保持時間 t (s) の関係を Fig.6 に示した. 式(10)において D_L は未知数であるが, 実験値よりサクシノニトリル-6 mass% カンファー融液中のカンファーの液相拡散係数 $D_L = 3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ が近似的に求まる. なお本研究においては $G = 0.25 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$, $T_0 = 327.5 \text{ K}$, $T_E = 307.0 \text{ K}$, $T_1 = 316.0 \text{ K}$, $m = -132.3 \text{ K} \cdot \text{mass}\%^{-1}$, $k = 0$ である.

Fig.6 Relationship between migration distance of secondary arms, x , and isothermal holding time, t .

5. 1次枝先端近傍での2次枝の発生

1次枝先端近傍で発生した2次枝は, 1次枝の成長方向に対して直角より小さい角度に傾いている. 2次枝角度と1次枝先端からの距離の関係を Fig.7 に示した. 結晶成長速度の速いものほど2次枝角度は大きくなり, また, 1次枝先端からの距離が短いうちに $90^\circ (\pi/2 \text{ rad})$ に近づく.

結晶成長速度の速いものほど Fig.3 に示したように2次枝間隔は狭くなる. この点を考慮して, 凝固完了域の2

次枝間隔が一定になるように倍率を補正して Fig.7 に示した2次枝角度と1次枝先端からの距離をプロットすると Fig.8 のようになる. このことから2次枝角度と2次枝間隔の間には相関関係が存在することが推察される. すなわち, 2次枝の形状および2次枝角度は, 2次枝間隔を同一になるように補正すれば, 結晶成長速度に関係なく一定である. この結果は Glicksman ら⁽¹⁷⁾の報告と一致している.

Fig.7 Angle, θ , between the primary arm and the secondary arm as a function of the distance from the primary dendrite tip under the different conditions.

Fig.8 Angle, θ , between the primary arm and the secondary arm as a function of the distance from the primary dendrite tip. Number 1, 2, 3 refer to the conditions given by the same number in Fig.7.

IV. 総括

サクシノニトリル-6 mass% カンファー系の樹枝状結晶成長時の直接観察によって, 結晶形態および2次枝間隔と凝固条件の関係を調べ, 次の結果がえられた.

(1) 凝固完了組織における2次枝間隔 d (m) と結晶成長

速度 $R(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ には次のような関係がある.

$$d = -2.9 \times 10^{-5} \log R - 7.8 \times 10^{-5}$$

(2) 固液共存域における 2 次枝間隔 $d(\text{m})$ は等温保持時間 $t(\text{s})$ に対して次のような関係を有して粗大化する.

$$d = 1.6 \times 10^{-5} t^{3/10}$$

(3) 固液共存域における一定温度勾配条件のもとで, 2 次枝は等温保持時間とともに粗大化すると同時に, 高温側へ移動する. 移動距離 $X(\text{m})$ と保持時間 $t(\text{s})$ には次のような関係がある.

$$X = \{11.5 - (132 - 0.00381 t)^{1/2}\} / 0.25$$

(4) サクシノニトリル-6 mass% カンファー融液中でのカンファーの液相拡散係数 D_L は $3 \times 10^{-10} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ である.

(5) 1 次枝先端近傍に発生する 2 次枝は 1 次枝の成長方向に対して直角より小さい角度に傾いており, 2 次枝角度は結晶成長速度の速いもののほど 1 次枝先端からの距離が短かいうちに $90^\circ (\pi/2 \text{ rad})$ に近づく. 2 次枝の形状および 2 次枝角度は, 2 次枝間隔を同一になるように補正すれば, 結晶成長速度に関係なく一定である.

なお, 本研究の経費の一部は文部省科学研究費補助金によって賄われたことを附記します.

文 献

(1) 岡本 平: 日本金属学会会報, **17**(1978), 731.

- (2) R.F.Polich and M.C.Flemings: Trans. AFS, **73**(1965), 28.
- (3) 尾崎良平, 小林紘二郎, 森 和胤: 日本金属学会誌, **34**(1970), 433.
- (4) 岡本 平: 金属物理セミナー, **2**(1977), 187.
- (5) T.Okamoto and K.Kishitake: J. Crystal Growth, **29**(1975), 137.
- (6) J.D.Hunt: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), 3.
- (7) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 1504.
- (8) K.P.Young and D.H.Kirkwood: Met. Trans., **6A**(1975), 197.
- (9) 加藤 寛, 梅田高照, 浜地和之: 日本金属学会誌, **41**(1977), 691.
- (10) 坪田 治, 江見俊彦: 日本金属学会誌, **42**(1978), 612.
- (11) D.J.Allen and J.D.Hunt: Met. Trans., **7A**(1976), 767.
- (12) D.J.Allen and J.D.Hunt: *Solidification and Casting of Metals*, The Metals Society, London, (1979), 39.
- (13) P.C.Dann, L.M.Hogan and J.A.Eady: Metals Forum, **2**(1979), 212.
- (14) C.Finbak: Arch.Math. Nature., **42B**(1938), 1.
- (15) *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th Ed. Chem. Rubber Publ. Co., (1962).
- (16) S.O.Morgan: Ann. New York Acad. Sci., **40**(1940), 357.
- (17) M.E.Glicksman, R.J.Schaefer and J.D.Ayers: Met. Trans., **7A**(1976), 1747.