Al-Sn-Cu 合金の急冷凝固現象に関する研究

池 田 徹 之* 西 成 基**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 8 (1981), pp. 832~840

A Study on the Solidification Phenomenon of Al-Sn-Cu Alloys
by Rapid Cooling

Tetsuyuki Ikeda* and Seiki Nishi**

A rapid thermal analysis was made for Al-5 to 50 mass%Sn-1 mass%Cu alloys. The mechanism and process of the rapid solidification were analyzed in a wide range of the solidification temperature.

Results obtained are as follows:

(1) The rapid solidification process at cooling rates of 100 K/s to 3500 K/s followed a close-packed hexagonal model at a solid fraction less than 0.906 (solidification mode (I)) and contractile coaxial circles models at the fraction more than 0.906 and less than 0.956 (solidification mode (II)) and at the fraction more than 0.957 and less than 1 (solidification mode (III)).

(2) In the early stage of the local solidification, ω phase was grown very rapidly from the supercooled liquid phase, in the middle stage shapes of Sn phase were determined by the growth rate of ω phase, and in the last stage Sn phase was crystallized from the residual liquid phase as divorced eutectics at a constant temperature.

(Received December 5, 1980)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾で、Al-Sn-Cu 合金の急冷凝固組織について組織分析した結果を報告した。この Al-Sn 系合金は、凝固温度範囲が非常に広く⁽²⁾、Al と Sn の比重差が大きいため偏析を生じ易い。この問題点を解決するためにいろいろ研究されて来ているが⁽³⁾、その結果急冷凝固法が最良な方法と考えられる。急冷凝固過程は、600 K/s 以下の冷却速度に対して他の合金系で測定されているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、その過程の解析は、凝固温度範囲の存在しない合金系⁽⁶⁾以外まだ行われていない。

本研究では、Al-Sn-Cu 合金に対して測定限界と考えられる冷却速度約 3500 K/s までの冷却曲線を記録することができた。この合金系は、凝固温度範囲が非常に広いので冷却曲線が変化に富んでおり、変態点がはっきり測定された。その熱分析データに基づいて急冷凝固過程を解析した結果、局部凝固過程を固相率の概念によって明らかにすることができた。更に急冷凝固組織の生成機構および Sn 相の形状変化と組織形態の関係を考察した。

II. 実 験 方 法

試料の溶解・ casting 法と供試合金の組成割合は、前報⁽¹⁾で

説明した通りである。急冷熱分析に使用した熱電対は、直径 0.32 mm のアルメル・クロメル線である。これを試料の肉厚に応じて 1~3 箇所水冷銅鑄型内の空隙に設置した。鑄型内の熱電対に予め小電流を流して、溶解温度近くに熱接点を予熱しておく。その後溶解炉中の分割式黒鉛をつばを開くことによってその中で溶解されていた溶湯が落下する際、特定電気回路は、熱電対への予熱電流を切って溶湯温度を熱電対で測定させる様に切り換えた。従って、この熱起電力を電磁オシログラフへ記録させることによって冷却曲線を得た。

III. 実験結果と考察

1. 冷却曲線と冷却速度

急冷熱分析によって記録された代表的な冷却曲線を Photo.1 に示す。これらの冷却曲線は、Al-5%Sn-1%Cu を除いて液相部、固液共存部、分離共晶として Sn 相を晶出する温度停止部、固相部からなっている。冷却速度は、記録された液相部の平均冷却速度である。各冷却曲線に対する冷却速度 V は、Photo.1 に記入した。これらの冷却速度は、2000~3500 K/s であり、3500 K/s 以上の冷却速度では液相部を記録することは出来なかった。分離共晶の

* 豊橋技術科学大学生産システム工学系 (Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi)

** 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology, Toyohashi)
本報で示す合金組成はすべて質量百分率 (mass%) で示す。

Photo.1 Typical cooling curves for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly.

- (a) Al-5%Sn-1%Cu; $V=1700$ K/s (b) Al-10%Sn-1%Cu; $V=2900$ K/s
(c) Al-20%Sn-1%Cu; $V=3100$ K/s (d) Al-30%Sn-1%Cu; $V=2000$ K/s
(e) Al-40%Sn-1%Cu; $V=2000$ K/s (f) Al-50%Sn-1%Cu; $V=2100$ K/s

Sn 相を晶出する温度停止部は、Sn 組成が高くなるのに伴い長くなった。しかし 5%Sn では、Sn 相の晶出量が少ないために温度停止部は測定できなかった。

Fig.1 は、急凝固試料の冷却条件を平均冷却速度と試料肉厚とで示した関係である。これは、100 K/s 以上の急凝固試料を作製するための条件を示すものである。試料肉厚 2~10 mm に対して実測された平均冷却速度は、約 3500~100 K/s であった。この関係を片対数関係で示すと、Sn 組成に関係なくほぼ直線関係を満足する。

2. 過冷度と凝固時間

Fig.2 に冷却速度に伴う初晶 ω 相の晶出に必要とする過冷度の変化を示した。この場合各 Sn 組成合金に対して徐冷熱分析を行い平衡液相線温度と平衡共晶温度を求め、それらと急冷熱分析データとの温度差を過冷度とした。冷却速度が 100~3500 K/s へ速くなるのに伴い初晶 ω 相の過冷度は、約 100 K~200 K まで増大し、他の Al 合金系に比べて大きな過冷度を示す⁽⁴⁾。また Sn 組成が高いほど過冷度は大きい。これは、 ω 相の Sn 固溶量に関係していると考えられる。一方、共晶反応は、本実験の様に冷却速度の速い場合分離共晶となり⁽⁷⁾、 ω 相の成長後 Sn 相が晶出したと考えてよい。これは、ミクロ組織写真観察⁽¹⁾からも理

解できる。しかし高 Sn 合金で冷却速度の違いの場合のみ共晶組織らしきものが認められた。Fig.3 は、分離共晶として晶出した Sn 相の晶出温度を示す。図中の破線は、平衡共晶温度である。Sn 相の晶出温度は、平衡共晶温度より約 30 K 低い温度であり、そして冷却速度に対して変化がほとんど認められない。この事は、Sn 相が低温でしかも固液共存状態で核生成するために高温の液相における冷却速度の影響が少ないからである。

Al-Sn-Cu 合金の固液共存範囲は、凝固温度区間と定温凝固区間からなる。その凝固温度区間の幅すなわち温度差 ($T_{\omega}-T_{Sn}$) は、前述の結果からも明らかな様に冷却速度の増大に伴い狭くなり、約 3000 K/s で 300~230 K 位になる。この傾向は、高 Sn 組成合金ほど著しかった。

Fig.4 は、分離共晶 Sn 相の晶出時間 θ_f^{Sn} の局部凝固時間 θ_f に対する割合 θ_f^{Sn}/θ_f (Fig.8(b) 参照) と冷却速度との関係である。前述の冷却曲線からも明らかな様に冷却速度がほぼ等しい場合、Sn 組成が高いほど θ_f^{Sn} が長くなるので θ_f^{Sn}/θ_f は増大する。高 Sn 組成合金の 30, 40, 50 %Sn は、冷却速度が速くなると必然的に ω 相の成長速度が速くなり、 θ_f^{ω} が短くなるが、Sn 含有量が高いため ω 相への Sn の固溶量が増加しないので θ_f^{Sn} はほとんど変化しない。従って θ_f^{Sn}/θ_f は、冷却速度に伴い増大する。

Fig.1 Relation between average cooling rate and thickness of specimen for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly.

Fig.2 Variation of supercooling degree with cooling rate for Al-Sn-1%Cu alloys.

一方低 Sn 組成合金の 20%Sn は、逆の傾向を示した。すなわち Sn 相の組織分率⁽¹⁾からも明らかな様に冷却速度が速くなると ω 相への Sn の固溶量が増加する。従って分離共晶の Sn 相を晶出する温度停止部 θ_f^{Sn} が短くなるので $\theta_f^{\text{Sn}}/\theta_f$ は減少すると考えられる。

3. 急冷凝固モデルと組織形態

Al-Sn-Cu 合金を急冷凝固した場合の凝固様式および局部凝固過程を系統的かつ模型的に描いたのが Fig.5 である。これは、試料のチル面に対して平行な面における組織の形成過程を考えたものである。主として低 Sn 合金で観察される粒状 Sn 組織の凝固過程は、次の様に考えられ

Fig.3 Variation of divorced eutectic temperature or eutectic temperature with cooling rate for Al-Sn-1%Cu alloys.

Fig.4 Variation of ratio of divorced eutectic time to local solidification time with cooling rate for Al-Sn-1%Cu alloys.

る。斜線の部分を残留液相として他の部分を ω 相とすれば均一液相 $\rightarrow (e) \rightarrow (d) \rightarrow (c) \rightarrow (b) \sim (a)$ と ω 相が成長し、最後の斜線部分が分離共晶の Sn 相として晶出する。同様に [粒状 Sn + 片状 Sn] 組織は、均一液相 $\rightarrow (e) \rightarrow (d) \rightarrow (c) \sim (b)$ そして [片状 Sn + 塊状 Sn] 組織および不完全網目状 Sn 組織は、均一液相 $\rightarrow (e) \rightarrow (d) \sim (c)$ の様な局部凝固過程を経過して形成されたと考えた。一方高 Sn 合金で観察された完全網目状 Sn 組織は、Sn 組成によって Sn 晶出量が異なるが均一液相 $\rightarrow (e) \sim (d)$ の様な局部凝固過程を経過すると考えた。高 Sn 合金で Sn 相が分離共晶として晶出しない冷却速度の遅い場合は、この考察から省く。これらの局部凝固過程を組織形態から解析するために凝固過程を 3 つの凝固形式に分類する。固相率 f_s が 0.906 以下の局部凝固過程を凝固形式 (I) [(e) $\rightarrow$ (d)], 固相率 0.906 から 0.957 までを凝固形式 (II) [(d) $\rightarrow$ (b)] として固相率が 0.957 以上を凝固形式 (III) [(b) $\rightarrow$ (a)] とする。これらの凝固形式は、組織形態上 Sn 組成によりどの程度まで ω 相が成長し、そして残留液相が Sn 相として晶出成長するかの違いで、低 Sn 合金および高 Sn 合金にかかわらず局部凝固が完了するまでに経過する凝固形式である。凝固形式

Fig. 5 Schematic diagram, at sections parallel to the chill surface, of local solidification process in rapid solidification.

(d) - (e): solidification mode (I) (b) - (d): solidification mode (II) (a) - (b): solidification mode (III)

Fig. 6 Contractile coaxile circles models used for solidification modes (II) and (III) of local solidification in rapid solidification.

(a) solidification mode (II): $0.906 \leq f_s \leq 0.957$

(b) solidification mode (III): $0.957 \leq f_s \leq 1$

(I)には, Adams⁽⁸⁾によって提案された正六角形稠密充填凝固モデルを用いた。それは, 固液共存温度範囲内に分布した回転楕円体状の長形セルの固相が一边 L (セル間隔) の正六角形要素の角と中心に半径 r_s ($0 \leq r_s \leq L/2$) の円として位置し, 局部凝固の進行に伴い半径方向に拡大して行くモデルである。セル間隔 L は, 冷却速度および過冷度によって核生成の際に規定される。従って固液共存範囲内で晶出固相の間隔が L , その平均半径が r_s の時の固相率は, 式(1)で求まる。

$$f_s = 2\pi r_s^2 / (\sqrt{3} L^2) \quad (0 \leq f_s \leq 0.906) \quad (1)$$

凝固形式(II)は, Fig. 6(a)に示す様に半径 $L/2$ の円が互いに接することによって囲まれた領域がそれらの接点を円周上の点とする円からそれと同心円の円(半径 $r_{r.m.}$)を描きながら縮小する凝固モデルを考えた。従って斜線の部分は, 残留液相に相当し, 固相はこの様な同心円縮小モデルに従って成長する。この凝固形式は, 同心円が3個の円($r_s = L/2$)に外接するまで適用できる($r_{r.m.} = (\sqrt{3}/3 - 1/2)L$)。従って残留液相の平均半径が $r_{r.m.}$ の時の固相率 f_s は, Fig. 6(a)の簡単な幾何学的図形から計算することが出来る。すなわち2つの円の交点 β を方程式 $x^2 + y^2 = L^2/4$

と $(x - L/\sqrt{3})^2 + y^2 = r_{r.m.}^2$ を解くことによって求め、その (a) として斜線の部分の面積 Area ADEFGH を計算した。その結果、固相率 f_s は式 (2) で求められる。

$$\begin{aligned} \beta &= (7/12 \cdot L^2 - r_{r.m.}^2) / (2/\sqrt{3} L) \\ \text{Area ABC} &= \int_{L/\sqrt{3} - r_{r.m.}}^{\beta} \sqrt{r_{r.m.}^2 - (x - L/\sqrt{3})^2} dx \\ &\quad + \int_{\beta}^{L/2} \sqrt{L^2/4 - x^2} dx \\ \text{Area ADEFGH} &= \pi \cdot r_{r.m.}^2 - 6 \times \text{Area ABC} \\ f_s &= 1 - 4 \times \text{Area ADEFGH} / (\sqrt{3} L^2) \\ (0.906 \leq f_s \leq 0.957) \end{aligned} \quad (2)$$

凝固形式 (III) は、Fig. 6 (b) に示した様に斜線の部分の残留液相が稠密充填した半径 $L/2$ の 3 個の円と外接する円と同心円の円を描きながら縮小してなくなる凝固モデルを考えた。固相は、この同心円モデルに従って成長する。残留液相の平均半径が $r_{r.m.}$ の時、固相率 f_s は式 (3) で求められる。

$$f_s = 1 - 4\pi \times r_{r.m.}^2 / (\sqrt{3} L^2) \quad (0.957 \leq f_s \leq 1) \quad (3)$$

急冷凝固した場合の局部凝固過程を前述の凝固モデルに基づいて計算した結果、固相率 0.906 以下では固相の平均半径 r_s および固相率 0.906 以上では残留液相の平均半径 $r_{r.m.}$ と固相率との関係を示す Fig. 7 が得られた。

Fig. 7 Relation between solid fraction and size of solid phase or residual liquid phase during local solidification in rapid solidification.

4. 広い凝固温度範囲における急冷凝固

急冷熱分析によって得た Al-Sn-1%Cu 合金の冷却曲線の概形を Fig. 8 (b) に示す。 T_w は液相線温度 (ω 相晶出温度)、 T_{Sn} は分離共晶である Sn 相の晶出温度または共晶温度、そして θ_f^w は初晶 ω 相の晶出成長時間である。この冷却曲線の変化、Sn 相が分離共晶として晶出する事、そして佐藤、矢島⁽⁹⁾ が求めた Al-Sn-Cu 3 元系平衡状態図 (Fig. 9) で Al 偶に Sn と Cu を固溶した ω 相の存在することなどを考慮して、Fig. 8 (a) に示す様なある冷却速度に対

(b)

Fig. 8 Hypothetical non-equilibrium diagram and an outline of cooling curve.

(a) non-equilibrium Al-Sn-1%Cu diagram estimated by the thermal analysis for rapid solidification.

(b) illustration of solidification time and solidification temperature for cooling curve of Al-Sn-1%Cu alloys.

する非平衡状態図を考えた。この状態図に基づいて非平衡凝固する場合、固相率と温度の関係⁽¹⁰⁾は式 (4) で求まる。ただし非平衡状態図の液相線は、Sn 組成に関して放物線近似を行った。

$$\begin{aligned} f_s &= 1 - \{C_0 \sqrt{T_w - T_{Sn}} / \\ &\quad \sqrt{C_0^2 (T - T_{Sn}) - 100^2 (T - T_w)}\}^{1/(1-k)} \\ (T_w \geq T \geq T_{Sn}) \end{aligned} \quad (4)$$

この場合、 C_0 は均一液相における Sn 濃度 (%), T は温度 (K), k は Al-Sn-1%Cu 系合金に対する分配係数で非平衡状態図を規定する冷却速度によって決まる値である。すなわち分配係数 k は、凝固温度区間における局部凝固が終了した時点での固相率 f_s^* (残留液相として等温凝固反応をする溶融 Sn 相が残存) によって式 (5) の様に関係づけられる。

$$1/(1-k) = \ln(1-f_s^*) / \ln(C_0/100) \quad (5)$$

Fig.10 Solid fraction-temperature relation for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly at cooling rates of 250 to 650 K/s.

5. 凝固温度区間内の固相率と温度の関係

急冷凝固した Al-Sn-1%Cu 合金に対する凝固温度区
 間での固相率変化を式(4)によって計算した。その結果を
Fig.10, Fig.11 に示す。Fig.10 は、500 K/s 前後の冷却
 速度で急冷凝固した場合の固相率と温度の関係である。各

Fig.11 Solid fraction-temperature relation for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly a cooling rates of 2000 to 3500 K/s.

組成とも固相率の増加に対する温度降下の割合は，局部凝固の進行に伴い漸進的に増大し，ある固相率以上では急激に大きくなる．そして温度は，分離共晶による Sn 相の晶出温度まで低下する．その後局部凝固は，一定温度で進行して完了する．また凝固温度区間は，Sn 組成が高いほど狭くなる．低 Sn 合金の 20%Sn 合金では， ω 相の晶出成

長が凝固形式(II)の途中で終り、その後分離共晶の Sn 相が一定温度で凝固形式(II), (III)によって晶出し局部凝固が完了する。高 Sn 合金の 30, 40, 50%Sn 合金では, ω 相の成長が凝固形式(I)の末期で終り, Sn 相が凝固形式(I), (II), (III)に従って残留液相から晶出し, 凝固が完了する。

Fig.11 は, 2000~3000 K/s の冷却速度で急冷凝固した場合の固相率と温度の関係を示したものである。これらの冷却速度は, 本研究で正確な冷却曲線を得ることのできる限界に近い値である。低 Sn 合金では, 固相率 0.6~0.8 まで温度はほぼ一定で, 純 Al または定温反応と同じ様な固相率-温度の関係が得られた。以後, ω 相が, 固相率の変化に対して急激に温度低下しながら成長する。その ω 相の成長は, 凝固形式(I), (II)と経過し(III)の途中において終る。そして分離共晶 Sn 相の晶出成長で凝固が完了する。高 Sn 合金の固相率-温度の関係は, 冷却速度 500 K/s 前後の場合と同じ様な傾向を示す。各相の成長速度は, その場合より約 10 倍速くなった。しかし 30%Sn は,

他の組成に比べて過冷度が相当大きく, 凝固温度区間が狭い。これは, 3500 K/s 以上のかかなり速い冷却速度の場合の凝固過程と推測される。従って均一液相における熱電対の応答速度の時間遅れのために正確な冷却曲線を測定することができなかった。図中には 3500 K/s 以上の冷却速度と記した。低 Sn 合金および 30%Sn 合金は, 急冷凝固すればするほどかなりの固相率まで, 純 Al と同じ様に局部凝固を進行させる事が出来る。

6. 局部凝固中の固相率と時間の関係

急冷凝固した高 Sn 合金の局部凝固は, 前述の様に ω 相の晶出成長が凝固形式(I)の途中で終り, 分離共晶の Sn 相が定温反応で晶出成長し始めた。この場合, Sn 相は, 残留液相中で無秩序に核生成しない。前述の凝固形式に従って核生成・成長すると考えた。すなわち ω 相の長形セルの周囲を包囲して連続的に Sn 相が核生成・成長する。その凝固層の厚さすなわち固相セルの半径は, 時間に関する放物線則⁽¹¹⁾を適用した。

Fig.12 Solid fraction-time relation for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly at cooling rates of 250 to 650 K/s.

$$r_s = K_I \sqrt{\theta} \quad (0 \leq r_s \leq L/2, K_I = r_\omega / \sqrt{\theta_f^\omega}) \quad (6)$$

r_s : 固相セルの平均半径, r_ω : $\theta = \theta_f^\omega$ での ω 相の平均半径, θ_f^ω : ω 相の晶出時間

従って, 凝固形式(I)が定温反応の場合固相率 f_s は, 式(1)へ式(6)を代入して計算すると式(7)になる. 故に固相率 f_s は, 局部凝固時間に対して直線関係にある.

$$f_s = C_I \cdot \theta \quad [C_I = 2\pi / (\sqrt{3} \theta_f^\omega) \cdot (r_\omega / L)^2] \quad (7)$$

一方低 Sn 合金の場合, ω 相の晶出成長は, 凝固形式の(II)および(III)で終り, 残留液相は分離共晶の Sn 相を定温反応で晶出する. ω 相は, 固相セルの半径が $L/2$ で互に接し残留液相を細分する. その後 ω 相が互に接した点を含む円と同心円である円が縮小することによって, ω 相は更に成長する. そして固相率が f_s^* になった後, 分離共晶の Sn 相が定温反応で残留液相と ω 相との界面を内包して連続的に成長すると考えた. この様にして晶出成長した

凝固層の厚さは, 時間に関する放物線則を適用することによって式(8)で示される.

$$(\sqrt{3}/3 - 1/2)L - r_{r.m.} = K_{I,II} \sqrt{\theta - \theta_f^\omega} \quad (0 \leq r_{r.m.} \leq 0.289L, K_{I,II} = (\sqrt{3}/3 - 1/2)L / \sqrt{\theta_f^\omega - \theta_f^\omega}) \quad (8)$$

従って凝固形式(II)および(III)が定温反応の場合, 固相率 f_s の変化は, 式(2)へ式(8)をそして式(3)へ式(8)を代入し計算することによって求められる. また高 Sn 合金の凝固形式(II), (III)が定温反応の場合は, 式(8)の θ_f^ω の代わりに $(L/2r_\omega)^2 \cdot \theta_f^\omega$ を置き換えて同様に式(2), 式(3)へ式(8)を代入計算すればよい.

Fig.12 と Fig.13 は, 凝固の経過に伴う固相率-時間の関係を冷却曲線に基づいて計算した結果である. すなわち, これらは, 局部凝固開始時間を起点として凝固温度区間における固相率の変化を式(4), そして定温凝固反応における固相率の変化を凝固形式(I), (II), (III)に対して式

Fig.13 Solid fraction-time relation for Al-Sn-1%Cu alloys solidified rapidly at cooling rates of 2000 to 3500 K/s.

(7), 式(2), 式(3)によって計算した. Fig.12 は, Al-20, 30, 50%Sn-1%Cu 合金を 500 K/s 前後の冷却速度で急冷凝固した場合の固相率の変化である. これらの固相率変化は, 局部凝固初期, 中期, 末期の 3 過程に分けて説明できる. 凝固初期は, 大きく過冷した均一液相から ω 相が晶出・成長する過程であり, 局部凝固速度が速く数秒の非常に短時間で固相率が 0.6~0.8 に到達する. 中期は, ω 相の成長によって Sn 相の形状が決まる過程である. この過程は, ω 相の成長による凝固潜熱の蓄熱, 残留液相中の Sn 原子の濃化そして温度の降下による拡散速度の減少によって局部凝固速度が非常に遅くなり, 局部凝固時間の大部分を占めている. これは, 前述の温度低下に対する固相率の増分が非常に小さくなることから理解できる. 最後の末期は, 分離共晶として Sn 相が晶出・成長する過程で, 低 Sn 合金では凝固形式(II), (III)または(III)を, 高 Sn 合金では凝固形式(I), (II), (III)を経過して凝固が完了する. Fig.12 中に, この過程の固相率変化を拡大して示

した。各凝固形式に相当する固相率変化は、直線、下に凸な曲線および上に凸な曲線で示される。各凝固形式の経過時間は、Sn 組成が高くなるほど凝固形式(II)、(III)に従う Sn 相の成長は、非常に速い局部凝固速度で進むことがわかる。Fig.13 は、Al-Sn-1%Cu 合金を 2000~3000 K/s のかなり速い冷却速度で急冷凝固した場合の固相率変化である。これらの固相率 - 時間の変化は、500 K/s 前後の冷却速度で急冷凝固した場合と全く同じである。しかし局部凝固時間は、2s 以下で、固相率の初期段階の変化は、低 Sn 合金ほど直線関係となり急冷凝固した純 Al の凝固様式と類似した凝固様式で⁽⁶⁾ ω 相が非常に速く成長する。これは、大きな過冷が凝固初期における ω 相の晶出成長の大きな駆動力となっていることを示している。従って凝固温度区間の広い Al-Sn-Cu 合金をこの様なかなり速い冷却速度で急冷凝固した場合、固相率 0.9 までは 0.5s 以下で局部凝固することが出来た。以上の様に非常に凝固温度範囲の広い Al 合金を急冷凝固した本研究を通して、今までの合金の超急冷および急冷凝固の過程と機構を解明する事が出来ると思われる。

IV. 総 括

凝固温度範囲の広い Al-5~50%Sn-1%Cu 合金を急冷熱分析を行って、それらの急冷凝固機構および過程を明らかにした。その結果を要約すれば次の様になる。

(1) 100 K/s~3500 K/s のかなり速い冷却速度で急冷凝固した Al-Sn-Cu 合金の冷却曲線を記録することが出来た。

(2) 液相線温度は、冷却速度に伴い 100~200 K 過冷して低下するが、分離共晶温度は、平衡共晶温度より約 30 K 過冷する程度で冷却速度に対してほとんど変化しなかつ

た。従って凝固温度区間は約 400 K から 250 K へ狭まった。

(3) 急冷凝固した低 Sn 合金から高 Sn 合金にいたる Sn 相の形態変化と凝固機構が、非平衡凝固に対する固相率 - 温度の関係および正六角形稠密充填モデル (凝固形式(I)) と同心円縮小モデル (凝固形式(II)、(III)) を用いて明らかとなった。

(4) 局部凝固初期は、 ω 相が非常に速く晶出成長し、中期は、固相率の増加に対して温度が急速に低下し ω 相の成長が非常に緩慢となる。この ω 相の成長の程度が Sn 相の形状を決めた。末期は、一定温度で分離共晶の Sn 相が晶出成長した。

文 献

- (1) 西 成基, 池田徹之: 日本金属学会誌, **45** (1981), 824.
- (2) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, 2nd Ed., (1958), 135.
- (3) 西 成基, 池田徹之, 太田哲司, 宇田川延寿: 軽金属, **11** (1979), 519.
- (4) 市川理衛, 池田徹之, 大橋照男: 鋳物, **46** (1974), 25.
- (5) 池田徹之, 多賀精二, 西 成基: 日本金属学会誌, **38** (1974), 462.
- (6) 西 成基, 池田徹之: 名古屋大学工学部欧文紀要, **29** (1977), 123.
- (7) B.Chalmers: *Principles of Solidifications*, John Wiley & Sons, (1964), 218.
- (8) P.K.Rohatgi and C.M.Adams: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1737.
- (9) 佐藤知雄, 矢島悦次郎: 日本金属学会誌, **8** (1944), 14.
- (10) V.Koump, R.H.Tien and W.J.Kim: Trans. TMS-AIME, **239** (1967), 1305.
- (11) H.D.Brody and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 615.