Cu-Ni 合金におけるデンドライト組織粗大化現象の直接観察

草 開 清 志* 今 井 克 哉**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 47, No. 10 (1983), pp. 896-902

Direct Observation of the Coarsening of Dendrite Structure in Cu-Ni Alloy

Kiyoshi Kusabiraki* and Katsuya Imai**

Coarsening of dendrite arm spacing in the liquid-solid region of Cu-Ni alloy during isothermal holding has been investigated by *in situ* observation with a high temperature microscope.

It is possible to estimate a dendrite structure in a bulk from that on the surface, because both the dendrite arm spacings are almost similar. The coarsening was confirmed to be caused by the disappearance of smaller arms and melting off of arms in a necked region. The observed mode of remelting of a small cylindrical arm is consistent with the Model I proposed by Kattamis *et al.* In the case of a melting off of dendrite arms in the necked region, the coarsening of dendrite structure is not explained by Model II proposed by Kattamis *et al.* In this case the model previously proposed by us explains it satisfactorily.

(Received May 2, 1983)

Keywords : solidification, dendrite coarsening, *in situ* observation, molten metal, copper-nickel alloy

I. 緒 言

合金のデンドライトの粗大化は、デンドライトの細い枝が融解して太い枝が成長する現象と、枝と枝が接触して合体する現象によっておこると報告⁽¹⁾されている。既に拝田ら、著者らはそれぞれ Fe-Cu⁽²⁾、Sn-Pb 合金⁽³⁾を対象に試料表面に成長したデンドライトの粗大化現象を光学顕微鏡

を用いて *in situ* 測定し、同一場所を継続的に観察する方法で、固液共存状態にあるデンドライトの形状変化を直接とらえた。そして、デンドライトの粗大化がアームの消滅やくびれ部分の溶断によりおこることを確認した。しかも著者らは観察されたデンドライトの粗大化現象を解析し、細いデンドライトアームが全体的に細くなり消滅する場合には、Kattamis ら⁽⁴⁾の提唱するモデルのモデル I ではば

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

** 富山大学大学院生、現在：日本高周波鋼業株式会社 (Graduate Student, Toyama University, Takaoka. Present address: Nihon Koshuha Co., Ltd., Shinminato)

表わされるが、アームのくびれ部分が局部的に細くなり溶断する場合には、Kattamis らのモデルⅡでは表わせないことを明らかにした。さらに後者の場合に適合する新しいモデル式を提出し、実験結果がよく説明されることを明らかにした。

本研究では前報で提出したモデルを高融点合金の凝固組織粗大化現象に適用し、一般的な適合性を検討することにした。実験に際し、1600 K 近傍まで使用可能な直接観察用の装置を作製し、試料として全率固溶型の Cu-Ni 合金を対象に、試料表面に成長したデンドライトの粗大化現象を光学顕微鏡を用いて *in situ* 測定して、粗大化現象を追跡した。

II. 実験方法

1. 実験装置

凝固組織粗大化の直接観察を行なうために作製した実験装置の構造を Fig.1 に示す。容器本体は黄銅製で、外径 220 mm、内径 170 mm、深さ 100 mm で、上部を厚さ 8 mm の上蓋で覆い、試料の装入および溶解炉の変更等は、この蓋を開いて行なわれる。上蓋の中央には石英製の直径 15 mm ののぞき窓が設けられ、ここより試料表面の顕微鏡観察が行なわれる。容器の底部には水平方向の微動装置が取り付けられ、この微動装置の上に溶解炉をセットすることにより、試料表面全域にわたって顕微鏡観察が行なえるようになっている。容器側面にはガス導入管と、真空排気のための排気管が取り付けられている。溶解炉用の電源端子および熱電対端子は、試料に温度勾配をつける場合や、2ヶ所の温度測定を行なう場合を考慮に入れて、合計 6 個取り付けられている。また容器は底部と上蓋が水冷されている。

1. Microscope	7. Body
2. Shutter	8. Furnace
3. Window	9. Asbestos Insulator
4. Water Jacket	10. Gas Outlet
5. O-ring	11. Stainless Steel Reflector
6. Gas Inlet	12. Adjustable Stage

Fig.1 Arrangement of apparatus for direct observation of solidification.

1. O-ring	4. Sample
2. Mo Heater	5. Crucible
3. Thermocouple	6. Refractory

Fig.2 Furnace in the experimental apparatus.

実験で用いた溶解炉の構造を Fig.2 に示す。溶解炉は外径 90 mm、内径 26 mm、高さ 36 mm の円筒状のアルミナレンガの内側に、コイル状の直径 0.5 mm のモリブデンヒーター線が 10 本差し込まれ、底部は厚さ 8 mm の同質レンガ板で塞がれている。炉の温度はモリブデンコイルヒーターを二分することにより、各ヒーター線を通る電流を調節して温度勾配をつけるようにしてある。試料を入れるルツボは内径 18 mm、深さ 15 mm のムライト製ルツボである。試料表面と容器の蓋との間隔は約 8 mm である。

2. 実験操作

合金試料は、電解銅に純度 99.9% の Ni を 10% 添加したものと、30% 添加したものの 2 種類の組成について、高周波真空溶解炉にて溶解し、直径 16 mm、長さ約 100 mm の円柱形に鋳込んだ。これを所定量切り出し、表面の酸化皮膜を取り除いて試料とした。

実験装置は基本的には直接観察用真空溶解炉として製作したが、本実験では溶解炉のモリブデンヒーターの寿命を延ばすためと、湯面にわずかに浮遊する酸化皮膜を還元して取り除くために、精製した Ar-3% H_2 混合ガスを装置内に流した。

約 20 g の試料を溶解炉内のルツボに入れ、容器内を 0.1 Pa まで減圧した後、容器内に Ar-3% H_2 ガスを流し込んだ。この混合ガスは、実験終了まで $16.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ (1 dm³/min) の割合で流した。その際、ガス導入管に炉上部まで伸びた細い管を取り付け、導入管より真空容器内へ入ったガスが、試料や溶解炉上部に直接吹き付けられるようにした。

次に、試料を液相線より約 50 K 高い温度まで加熱して完全に溶解させた後、固液共存領域内の所定の温度、Cu-10%Ni 合金は 1368 K、Cu-30%Ni 合金は 1459 K まで一定の冷却速度で冷却し、そのまま等温保持して組織の経時変化の動的観察を光学顕微鏡 ($\times 100$) で行った。

試料表面と内部の凝固組織の差異を確認するために、種々の凝固速度で試料を凝固させ、表面と内部のデンドライトアームスペーシングの測定を行ない、両デンドライトの相違を比較検討した。

炉内の温度測定は、ルツボ直下の Pt-Pt·13%Rh 熱電対により行い、炉の温度制御もこの温度に基づいて行った。熱電対の先端と試料の温度差は、試料内にあらかじめ熱電対を挿入して測定した温度と、ルツボ直下の熱電対の温度と比較して校正した。その際、試料の温度は、炉の温度変化に速やかに追従し、しかも炉内が一定温度の時は、ほとんど温度変動は認められなかった。

III. 実験結果および考察

1. 表面および内部のデンドライトアームスペーシング

4.2×10^{-3} K/s から 1.8 K/s にわたる冷却速度により得られた Cu-30%Ni 合金の表面と内部の凝固組織を Fig.3 に示す。冷却速度が大きくなると、デンドライトアームスペーシングは表面も内部もいずれも小さくなるのがわかる。

Fig.4 は Cu-30%Ni 合金の凝固組織における、平均冷却速度 V に対する表面と内部の 2 次アームスペーシング d の関係を表わしたものである。デンドライトアームスペーシング $d/\mu\text{m}$ と平均冷却速度 $V/\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ との対数の間には直線関係のあることが報告されており⁽⁵⁾⁻⁽¹¹⁾、既に報告

Fig.3 Structures of Cu-30%Ni alloy obtained at various cooling rates.

Fig.4 Secondary arm spacing vs cooling rate for Cu-30%Ni alloy.

した Sn-Pb 合金⁽³⁾においてもこの関係は確認されたが、本実験においても表面では、

$$\ln(d/\mu\text{m}) \approx 3.519 - 0.363 \ln(V/\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$$

内部では、

$$\ln(d/\mu\text{m}) \approx 3.616 - 0.336 \ln(V/\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$$

で近似され、直線関係の成立することが確認された。

Kattamis と Flemings⁽¹²⁾は、Fe-25%Ni の合金で過冷とデンドライトの関係について実験し、過冷のない時にはデンドライトになるが、30 K から 170 K までの過冷ではデンドライトがばらばらになり、相互に直交した円柱形のアームとなると報告している。そしてそのデンドライトのばらばらになったものをデンドライトエレメントと名づけ、145 K 過冷した Fe-25%Ni 合金のデンドライトエレメントの間隔(1 次アームスペーシングに相当する)と冷却面からの距離との関係を調べ、同一試料でも表面から内部へいくにしたがって、エレメントの間隔が増大すると報告し、再輝後の冷却速度の違いによるものであるとしている。しかし本研究の装置によって凝固させた試料の表面と内部の、2 次デンドライトアームスペーシングの測定を行った結果、Fig.4 のようにその差は小さかった。したがって、本研究では Fig.1 の装置を用いて試料表面の組織観察を行い、等温保持による凝固組織粗大化現象を追跡することにした。

2. 凝固組織の粗大化

Fig.5 は、Cu-10%Ni 合金の試料を液相線より約 50 K 高い温度まで加熱し、完全溶解させた後、固液共存領域内の 1368 K まで一定の冷却速度で冷却し、等温保持した時の各時間における組織を示したものである。等温保持中の試料の温度変動は ± 1 K 以内である。水平になっているアームが 1 次アームで、上下方向に 4 本伸びているアームが 2 次アームである。2 次アームのうち、細いアームは等温保持中において、時間の経過とともに細くなってゆき、ついには消滅している。Fig.6 は Cu-30%Ni 合金試料を液相線より約 50 K 高い温度まで加熱し、完全溶解させた後、固液共存領域内の 1459 K まで冷却し、等温保持した時の各時間における組織を示したものである。水平になっ

Fig.5 Remelting of secondary arms during the isothermal holding at 1368 K in Cu-10%Ni alloy.

Fig.6 Remelting of secondary arms during the isothermal holding at 1459 K in Cu-30%Ni alloy.

ているアームが1次アームで、上下方向にいくつも並んでいるアームが2次アームである。2次アームのうち1本の細かいアームは、等温保持中において時間の経過とともにより細くなり、ついには消滅している。このように Cu-Ni 合金においても、デンドライトアームスペーシングが、等温保持中にアームの消滅や溶断により、しだいに増大してゆくのが確認された。

そこで、Sn-Pb 合金と同様に、Cu-10%Ni 合金および Cu-30%Ni 合金において認められる2次アームの溶解現

象について、Kattamis ら⁽⁴⁾の提唱するモデル式を適用して、アームの経時変化を検討してみることにした。

まず、本研究において認められる円柱状の細かいアームの溶解現象を、Kattamis らのモデルⅠにより解析した結果について述べる。Kattamis らのモデルⅠで粗大化時間とデンドライトアームの半径の間には式(1)の関係式が成立する。

$$t_1 = \frac{HCL(1-k)m}{\sigma DT} ad \left(a \ln \frac{a-r_1}{a-r_0} + r_1 - r_0 \right) \quad (1)$$

ここで、 H は融解熱、 C_L は溶体中の溶質濃度、 k は平衡分配係数、 m は液相線勾配、 d/m はデンドライトアームスペーシング、 σ は固液界面張力、 D は拡散係数、 T は温度である。また、 a/m は太いアームの半径であり、 r_0/m 、 r_1/m はそれぞれ $t=0$ 、 $t=t_1/s$ のときの細いアームの半径である。モデル式(1)の計算においては Table 1 の物性値を用いて、細いデンドライトの溶解時間 t を求め、実測値と比較した。

Fig. 7 は Cu-10%Ni 合金の細いアームの半径の変化量に対する、Kattamis らの理論式により求めた時間と、本研究により得られた実測時間との関係を示したものである。また Fig. 8 は Cu-30%Ni 合金について得られた同様の関係を示したものである。本合金系において、物性データは十分ではなく、理論式による計算値は実測値と若干異なっているが、 t と $ad[a \ln\{(a-r_1)/(a-r_0)\} + r_1 - r_0]$ との間にはほぼ直線関係が成立し、Fe-Cu 合金⁽²⁾および Sn-Pb 合金⁽³⁾で確認されたと同様な結果が得られた。

次に、くびれを持つデンドライトアームの溶断現象を Kattamis らの提唱するモデルⅡにより解析してみることにした。Kattamis らの提出した関係式から、デンドライ

Table 1 Values of the various parameters used for Cu-Ni alloys.

	Cu-10%Ni	Cu-30%Ni
σ (J/m ²) ⁽¹³⁾	0.185	0.201
H (J/m ³) ⁽¹⁴⁾	-1.704×10^9	-1.842×10^9
D (m ² /s)	4×10^{-9}	4×10^{-9}
m (K/%Ni)	5.69	4.70
k	2.57	1.95
C_L (%Ni)	5.29	18.4
T (K)	1368	1459

Fig. 7 Relations between a parameter, $ad \left[a \ln \frac{a-r_1}{a-r_0} + r_1 - r_0 \right]$, and t in Cu-10%Ni alloy.

トのくびれ部分の溶解時間とデンドライトアームの半径について、式(2)が導出される。

$$t_1 = \frac{HC_L(1-k)m}{\sigma DT} \left[a^3 \ln \frac{a-r_1}{a-r_0} + a^2(r_1-r_0) + \frac{a}{2}(r_1^2-r_0^2) \right] \quad (2)$$

ここで、 a/m はアームの先端の太い部分の半径であり、 r_0/m 、 r_1/m はそれぞれ $t=0$ 、 $t=t_1/s$ の時のくびれ部分の半径である。モデル式(2)の計算においてはモデルⅠの場合と同様に、Table 1 の物性値を用いて溶解時間を計算し、実測値と比較した。ただし、Cu-10%Ni 合金と Cu-30%Ni 合金の結果はほとんど同じ傾向を示すため、一例として、Fig. 9 に Cu-30%Ni 合金の結果を示すことにする。なお、比較のため、細いデンドライトが全体的に細くなる場合も示す。黒く塗った印は細いデンドライトアームが全体的に細くなってゆくもの、白ぬきの印はアームのくびれ部分が優先的に細くなってゆくものである。Fig. 9 によると、くびれ部分が優先的に細くなる場合、ならびに細いアームが全体的に細くなる場合、いずれも各アームは類似した挙動を示す。しかし、実測時間は理論値のように直線になることはない。したがって、Sn-Pb 合金で指摘したと同様に、本合金においても、Kattamis らのモデルⅡの式では解析に適さないことがわかる。

そこで、著者らが前報⁽³⁾で報告した、くびれを持つデンドライトアームの溶断に関するモデル式を本系に適用して、高融点合金への一般的な適用性を検討してみることにする。既に提唱したモデル式は式(3)で表わされる。

$$t_1 = \frac{\beta}{K'} a (r_1 - r_0) + 0.878 a \ln \left| \frac{r_1 - 1.806a}{r_0 - 1.806a} \right| - 0.449 a \ln \left| \frac{r_1 + 0.948a}{r_0 + 0.948a} \right| \quad (3)$$

Fig. 8 Relations between a parameter, $ad \left[a \ln \frac{a-r_1}{a-r_0} + r_1 - r_0 \right]$, and t in Cu-30%Ni alloy.

Fig.9 Relations between a parameter, $a^3 \ln \frac{a-r_1}{a-r_0} + a^2(r_1-r_0) + \frac{a}{2}(r_1^2-r_0^2) / 10^{-15} \text{ m}^3$, and t in Cu-30%Ni alloy.

Fig.10 Relations between a parameter, $a \left[(r_1-r_0) + 0.878a \ln \left| \frac{r_1-1.806a}{r_0-1.806a} \right| - 0.449a \ln \left| \frac{r_1+0.948a}{r_0+0.948a} \right| \right]$, and t in Cu-30%Ni alloy.

ただし、 K' は温度と溶質濃度に依存する定数であり、 β は定数である。また、 a/m は円柱部分の半径、 r_0/m 、 r_1/m はそれぞれ $t=0$ 、 $t=t_1/s$ の時のアームのくびれ部分の半径である。

Fig.10はCu-30%Ni合金に認められるくびれを持つアームについて、時間 t と式(3)で表わされる右辺の $a[r_1-r_0+0.878a \ln |(r_1-1.806a)/(r_0-1.806a)| - 0.449$

$a \ln |(r_1+0.948a)/(r_0+0.948a)|]$ の式との関係を示したものである。Fig.10から時間 t と関係式との間にはほぼ直線関係の成立することが認められる。したがって、デンドライトの2次アームのくびれ部分の溶断現象は著者らが提出したモデル式で表わされるといえる。

以上の結果から、高融点のCu-Ni合金においても、細いデンドライトアームが全体的に細くなってゆく場合は、等温保持によるデンドライトの粗大化現象が、KattamisらのモデルⅠではほぼ矛盾なく説明することができる。さらに、アームのくびれ部分が優先的に細くなる場合には、KattamisらのモデルⅡでは解析に適さず、この場合には著者らが既に提出したモデル式でうまく解析できることが明らかとなった。

IV. 結 言

高温系の合金の固液共存温度における凝固組織粗大化現象を明らかにする目的で、顕微鏡を用いた直接観察装置を作製し、Cu-Ni合金の粗大化過程の *in situ* 測定を行ない、以下の結論を得た。

(1) Cu-Ni合金の表面と内部のデンドライトアームスペーシングの差は小さく、凝固表面の組織観察により、内部組織を十分に推察し得る。

(2) Cu-Ni合金においても、デンドライトアームの消滅やくびれ部分の溶断により、粗大化がおこることを、直接観察により確認した。

(3) デンドライトアームの溶解現象をKattamisらの提唱するデンドライトの粗大化に関するモデルと比較したところ、細いデンドライトアームが全体的に細くなる場合は、Fe-Cu合金、Sn-Pb合金の場合と同様に、実測値はモデルⅠではほぼ表わされる。しかし、アームのくびれ部分が局部的に細くなる場合には、実測値はKattamisらの2つのモデルでは表わせない。この場合には既に著者らが導出したモデル式が実測側をよく説明し、高融点合金にもこのモデル式が十分に適用できることを明らかにした。

本研究を実施するにあたり、御支援頂いた富山大学工学部 位崎敏男教授ならびに実験に協力された工学部学生 赤倉昭夫、大高 誠、水上正彦君に感謝の意を表する。また、直接観察用装置の作製にあたり、モリブデンヒーター線を提供して頂いた東京タングステン㈱富山工場に深く感謝する。

文 献

- (1) K.H.Chien and T.Z.Kattamis: Z.Metallk., **61** (1970), 475.
- (2) 坪田 治, 江見俊彦: 日本金属学会誌, **42** (1978), 612.
- (3) 草開清志, 今井克哉: 日本金属学会誌, **47** (1983), 450.
- (4) T.Z.Kattamis, J.C.Coughlin and M.C.Flemings: Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1504.

- (5) A.B.Michael and M.B.Bever : Trans. AIME, **200**(1954), 47.
- (6) R.E.Spear and G.R.Gardner : Mod. Cast., **37**(1960), 36.
- (7) P.E.Brown and C.M.Adams, Jr. : Trans. AFS, **69**(1961), 879.
- (8) R.F.Polich and M.C.Flemings : Mod. Cast., **47**(1965), 84.
- (9) T.F.Bower, H.D.Brody and M.C.Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 624.
- (10) 茨木正雄, 岡本 平 : 日本金属学会誌, **31**(1967), 450.
- (11) 鈴木 章, 長岡 豊 : 日本金属学会誌, **34**(1970), 925.
- (12) T.Z.Kattamis and M.C.Flemings : Trans. Met. Soc. AIME, **236**(1966), 1523.
- (13) B.Chalmers 著, 岡本 平, 鈴木 章訳 : 金属の凝固, 丸善, (1971), 69.
- (14) 日本金属学会編 : 金属データブック, 丸善, (1974), 10.