日本金属学会誌 第 48 卷 第 11 号 (1984) 1086-1091

Al-Cu 合金のデンドライト成長に対する遠心力の影響

宮田 保教* 鈴木 俊夫* 宇野 純一**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 11 (1984), pp. 1086-1091

Influence of the Centrifugal Force on the Dendrite Growth of Aluminum-Copper Alloy

Yasunori Miyata*, Toshio Suzuki* and Jun-ichi Uno**

An Al-4.1 mass%Cu alloy was unidirectionally solidified under both the gravity force and the accelerational force with values of 3 G and 5 G. The dendrite tip radius of curvature, ρ , the primary arm spacing, λ_1 , the length of tips, λ_0 and the tip concentration, C_{tip} , etc. were measured as functions of the growth rate, R .

The tip radius of curvature and the primary arm spacing decreased with the increase of accelerational force. Under 5 G, the values of ρ and λ_1 decreased by about 20% and 25%, respectively, from those under 1 G. Their dependences on the growth rate, however, were comparable with those under 1 G. The tip concentration was not affected by the operation of accelerational force, and gravity segregation was not confirmed.

(Received June 4, 1984)

Keywords: dendrite growth, unidirectional solidification, gravity effect, dendrite tip radius of curvature

I. 緒 言

著者らは現在進められている宇宙材料実験の一環として、結晶成長時の固液界面安定性に対する重力の影響を検討してきた。そして、地上においてその効果を把握するために、試料に数 G の遠心加速度 (以下、加速度と略す) を付加した実験を行い、平滑界面の安定条件が加速度の増加につれ不安定側に移行することを報告した⁽¹⁾。しかしながら、現在までに行われてきた宇宙材料実験の多くはその時間的制約からも安定平滑界面の成長を取扱ったものは少なく、信頼し得る結果としては、デンドライト形態の変化や結晶粒の粗大化が報告されているにすぎない⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。したがって、著者らの視点である結晶成長時の固液界面の安定性をこれらの実験結果から論ずるには、前報と同様に、加速度の付加によるデンドライト形態の変化を明確にすることが重要となる。

幸いにも、過冷溶湯からのデンドライト成長理論は、その後の発展により一方向成長時のデンドライトにも適用され、定量的な評価にも耐え得るものとなっている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、このような理論では、デンドライト先端における界面安定性⁽⁸⁾がその形態決定に対する重要な機構であることが認識されている。

そこで本研究では、デンドライト形態を特徴づける諸量として、デンドライト先端曲率半径、デンドライト 1 次ア

ーム間隔、デンドライト先端濃度を測定し、これらに対する遠心加速度の影響を明らかにするとともに、デンドライト成長時の固液界面安定性に対する付加加速度の影響を検討した。

II. 実験方法

本実験の供試材は、Al-4.1 mass%Cu 合金で、これは 99.99 mass%Al と Al-49.8 mass%Cu 合金から溶製したものである。この供試材は、所定の組成のものをまず直径 40 mm の 1 次インゴットとして金型鑄造し、これをスエーピング、線引き加工して直径 5 mm の試料棒を作成した。これらの試料は、一方向凝固時のデンドライト成長方向をそろえるために、各実験に先だち黒鉛鑄型中で <100> の結晶方位を持つ種結晶上に種つぎした。黒鉛鑄型の寸法は内径 5 mm、肉厚 3 mm、長さ 200 mm である。

本実験に用いた温度勾配炉は、カンタル線を用いた 3 つの発熱部のそれぞれを独立に温度制御し、試料内で最大 6×10^3 K/m の温度勾配を得た。加速度を加えない通常の一方向凝固実験 (以下、1 G の実験と略す。) では、フレーム内につりさげた温度勾配炉をモーターにより引き上げることににより、試料をアルゴン雰囲気中で一方向凝固させた。また、加速度を付加した状態での一方向凝固実験 (以下、遠心加速度と重力の合成力がそれぞれ 3 G, 5 G の下での実験を、3 G, 5 G の実験と略す。) では、上記の温度勾

* 長岡技術科学大学工学部 (Faculty of Engineering, The Technological University of Nagaoka, Nagaoka)

** 長岡技術科学大学大学院生、現在：千代田化工建設株式会社 (Graduate student, The Technological University of Nagaoka, Nagaoka. Present address: Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd., Yokohama)

Fig.1 Experimental setup for experiments under centrifugal forces.

- (1) Rotary disk (2) Furnace (3) Furnace lifting motor
(4) Water bath (5) Variable speed motor

配炉を回転円盤上に設置し、これを回転させることにより加速度を付加し実験を行った。

Fig.1 は、この装置の概略を示す。回転円盤上には温度勾配炉のほか、炉の引き上げ装置、加熱用のトランス、急冷用の装置などが置かれている。円盤上の各装置への電源供給および熱電対の出力は、回転軸に取り付けたスリップリングを通して行った。また、雰囲気用のアルゴンガスは回転軸の中心に設けた穴から供給された。

1G, 3G, 5G いずれの実験においても、試料の急冷は温度勾配炉の下方に置かれた水槽に試料を落下させることにより行った。

試料の温度勾配は、黒鉛鋳型壁に 10 mm 間隔で取り付けたアルメル-クロメル熱電対より算出した。試料内と鋳型壁で測定される温度の差は適宜前報で示したような方法で補正した⁽¹⁾。成長速度は冷却曲線より算出したが、本実験の範囲では、温度勾配炉の引き上げ速度とほぼ一致していた。各実験とも、温度勾配は $40 \times 10^2 \text{ K/m} \pm 10\%$ のほぼ一定とし、成長速度のみを、 $5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ と変化させた。

急冷した試料は界面位置の上下約 10 mm の位置で切断し、まず、試料の横断面(成長方向に垂直な面)の組織を観察した。この試料を、デンドライト 2 次アームに平行な面が埋め込み樹脂の底面と平行になるように固定した。樹脂に埋め込んだ試料は、観察面が元の底面に常に平行になるように注意深く研磨した。このようにして、試料の縦断面を約 200 μm 毎に観察した。さらに、デンドライトの先端が近づくと研磨量を小さくし、先端近傍では Fig.2 に示すように約 30 μm 間隔で 3 断面の組織観察を行った。

この 3 つの縦断面の拡大写真より、界面位置の座標を読

Fig.2 Schematic drawing of observed longitudinal sections.

み取り、これよりデンドライト先端の曲率半径を求めた。この際、デンドライトの先端は回転放物面と仮定し、ある回転放物面と各測定点の座標の誤差の 2 乗和が最小になるように先端曲率半径を定めた。このような先端曲率半径の測定を各試料とも 5 つ以上のデンドライトについて行い、その平均値を試料の先端曲率半径とした。

先端曲率半径のほか、デンドライトの形態を特徴づける量として、先端より 2 次枝が発生するまでの距離 λ_0 、デンドライト 1 次アーム間隔 λ_1 、最初の 2 次アーム間隔 λ_2 を測定した。このうち ρ , λ_0 , λ_2 は、Fig.3 の模式図によりその定義を示した。デンドライト 1 次アーム間隔 λ_1 は、観察した縦断面が隣り合うデンドライトの中心を切っているものについて、その間隔を測定し求めた。したがって、通常の測定法のように横断面より求めた平均の 1 次アーム間隔に比べ、若干小さな値となっている。

デンドライト先端の溶質濃度は EPMA を用いて測定した。しかし、急冷時の界面移動による溶質濃化の影響⁽⁹⁾や電子線ビームによる特性 X 線発生領域の大きさが先端曲率半径の大きさとほぼ同程度であったことから、組織観察されたデンドライト先端での固相溶質濃度を正確に求めることは困難であった。このため、先端からはなれたデンドラ

Dendrite
Fig.3 Definition of ρ , λ_0 and λ_2 for dendrite.

イト中心部での濃度を先端の溶質濃度としたが、Al-Cu 合金の固相における溶質の拡散係数は液相のそれに比べ小さいので、上のようにして求めた濃度はデンドライト先端での溶質濃度にはほぼ等しいと考えられる。

III. 実験結果

各実験で得られた急冷試料の界面の典型例を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれ、1 G, 3 G, 5 G で一方向凝固させた試料である。これら試料の凝固条件はほぼ等しく、温度勾配 4×10^3 K/m, 成長速度 1×10^{-5} m/s である。これらの組織写真から加速度付加の影響を指摘することは困難であるが、以下に述べる先端曲率半径や 1 次アーム間隔の測定結果ではその影響を定量的に把握できる。

Fig. 4 Observed dendrite growth under accelerations. (a) 1 G, (b) 3 G and (c) 5 G on the same growth condition. [$R=1 \times 10^{-5}$ m/s and $G_L=4 \times 10^3$ K/m]

1. デンドライト先端の曲率半径 ρ とデンドライト 1 次アーム間隔 λ_1

Fig. 5 は、測定されたデンドライト先端の曲率半径 ρ と成長速度 R の関係を示している。図中、白抜き丸印は 1 G の実験結果、曲線はデンドライト成長理論より予測される先端曲率半径を示している⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。また、3 G, 5 G の加速度を付加した場合の実験結果はそれぞれ、半白抜き、黒丸印で示されている。

図からも明らかにように、先端曲率半径は、加速度の増加と共に減少している。そして、5 G の加速度を付加した場合の先端曲率半径は、同一条件で凝固させた 1 G のものに比べて約 20% 減少している。この減少率は、前報で報告した平滑界面の安定条件におよぼす加速度の効果とはほぼ同程度のものとなっている。

さらに加速度の影響として、セルーデンドライト遷移に伴う先端曲率半径の極大値⁽¹⁰⁾の位置が高成長速度側に移動していることが挙げられる。また、その極大値そのものも減少している。したがって、同じデンドライト成長についても、低成長速度領域での加速度の影響は大きいと考えられる。

別報にも述べたように⁽¹⁰⁾、先端曲率半径の測定では急冷時の界面移動の効果を適確に評価することが重要となるが、これを定量的に把握することは極めて困難である。しかし、Fig. 4 に見られるように、デンドライト先端近傍では界面に添った微細な組織が形成されており、これらは明らかに急冷時に形成されたものと考えられる⁽⁹⁾。このような微細組織はセルでは一般的であるのに対し、デンドライトでは観察されないことも多い。したがって、試料急冷時にセルの界面移動は比較的小さいと考えられる。また、デンドライトでは、界面がその形状を保ちながら前方に移動するものと思われる。

上述のように、先端曲率半径の測定では、ある程度の測定誤差は避けられない。しかし、本実験のように急冷方法が一定していれば、その測定値の誤差も各試料につきほぼ

Fig. 5 Variation of tip radius with growth rate for accelerations.

同等と考えてもよいだろう。したがって、Fig.5 で示された加速度の付加による先端曲率半径の減少も、正しく現象を把握していると考えられる。

このような先端曲率半径測定の結果は極めて少ないが、加藤ら⁽¹²⁾が測定した Al-4.8 mass%Cu 合金のデンドライト先端曲率半径の値は、本実験で得た値よりも 2~3 倍大きなものとなっている。これは、彼らが 2 次アームの一部を含んだ包絡面より先端曲率半径を決定したためと思われる、直接的な比較は困難である。

Fig.6 に、得られた 1 次アーム間隔 λ_1 と成長速度 R の関係を示す。1 次アーム間隔も先端曲率半径と同様に、付加した加速度の増加とともに、減少する。加速度 5 G の場合には、同一凝固条件の 1 G の 1 次アーム間隔に比べ約 25% 減少している。このような傾向は先端曲率半径の場合と同様であるが、1 次アーム間隔の極大値の位置は加速度によらずほぼ一定となっている。

1 次アーム間隔の測定は先端曲率半径の測定に比べ容易であり、その信頼性も高いこと、また、先端曲率半径、1 次アーム間隔ともに加速度の増加に対しほぼ同じ傾向を示

Fig.6 Variation of primary-arm spacing with growth rate for accelerations.

Fig.7 Variation of length from tip to first secondary-arm with growth rate for accelerations.

すことから、加速度の付加によりデンドライト形態が変化してゆくと考えてよいだろう。

Fig.7, Fig.8 はそれぞれデンドライト先端より 2 次アームが発生するまでの距離 λ_0 、最初のデンドライト 2 次アーム間隔 λ_2 と成長速度の関係を示している。これらは、加速度の増加につれ増加するような単調な傾向を示していない。また、前述の先端曲率半径や 1 次アーム間隔に比べ、加速度の付加に伴う変化量も小さい。デンドライト先端領域の長さを理論と関連づけることは難しく、これらの結果を説明することも困難である。

以上に述べたデンドライト先端の曲率半径およびデンドライト 1 次アーム間隔と成長速度の関係を、1 G, 5 G の実験結果についてまとめたものを、Table 1 に示す。

Fig.8 Variation of secondary-arm thickness with growth rate for accelerations.

Table 1 Growth rate dependence of ρ and λ_1 on accelerations.

	Dependence on growth rate	
	1 G	5 G
ρ	$6.32 \times 10^{-8} R^{-0.54}$	$5.03 \times 10^{-8} R^{-0.53}$
λ_1	$5.00 \times 10^{-6} R^{0.40}$	$3.75 \times 10^{-6} R^{0.39}$
$\rho(5G) = 0.80 \times \rho(1G)$		
$\lambda_1(5G) = 0.75 \times \lambda_1(1G)$		

2. デンドライト先端の溶質濃度

Fig.9 に、1 G, 3 G, 5 G で得られたデンドライト先端の固相溶質濃度 C_{tip} の成長速度に対する変化を示す。図中の白ぬきの丸印で示された 1 G の結果は、平滑界面からデンドライトに至る範囲で、成長速度の増加につれ単調に減少している。この傾向は前述の先端曲率半径やデンドライト 1 次アーム間隔の場合とは全く異なっている。しかし、Burden and Hunt⁽⁶⁾によるセルおよびデンドライト先端温度の測定結果でも同様の傾向が報告されている。セルや

Fig.9 Variation of solute content at tip with growth rate for accelerations.

デンドライトの成長では、界面における局所平衡が成立していると考えられる。従って、本実験の結果も本質的には Burden and Hunt の結果と同じ意味を持つ。

本報告の範囲では、加速度を付加した実験はデンドライト成長に限られている。このため、成長速度に対する先端溶質濃度の変化が小さく、加速度付加の影響も必ずしも明確ではない。また、濃度測定の誤差を考えると、デンドライト先端の溶質濃度に有意な変化があるとは言えないだろう。従って、本実験結果に関する限り、先端溶質濃度に対する加速度の影響は見られないと結論できよう。

IV. 考 察

1. デンドライト先端曲率半径と界面安定性

本実験結果において、測定されたデンドライト先端曲率半径、1次アーム間隔ともに、加速度の増加につれ減少した。先端曲率半径の大きさが固液界面安定性と密接に関わることは、理論的にも指摘されている⁽⁷⁾⁽¹¹⁾。これらの理論では、成長するデンドライトあるいはセルを回転放物体として近似し、先端曲率半径を定める物理的機構として摂動論による固液界面の安定条件が作用するとしている。言い換えれば、デンドライト先端曲率半径といういわばデンドライトの大きさを決定する機構は、平滑界面の安定性を決定している機構と同一である。この摂動論は、本質的には組成的過冷却と同一である。したがって、平滑界面において成長速度の増加により組成的過冷却を生じさせ、平滑界面を不安定にすると同様に、デンドライト成長速度の増加は界面安定性を減少させ、さらにこの結果として先端曲率半径を減少させる。

実際、デンドライト先端領域に対し変形モードまで考慮して摂動論を適用すると、その安定条件から導かれるデンドライト先端曲率半径と測定値の一致は非常によいことが示される⁽¹¹⁾。このような理論より導かれた先端曲率半径は、1Gのデータとともに Fig.5 に示されている。このように、一定凝固条件の下でのデンドライト先端曲率半径の

増減はデンドライト先端領域の安定性と直接に結び付けて理解することができる。したがって、前述の加速度の増加に伴う先端曲率半径の減少は、平滑界面の場合と同様に、固液界面の不安定性の増加と理解することができる。

2. 付加加速度の影響

上述のように加速度の増加に伴い固液界面の安定性が変化することが明らかとなったが、この原因として装置の振動、重力偏析⁽¹³⁾、液相中の微小対流などが挙げられる⁽¹⁾。このうち装置固有の振動の影響は、前報に示したように小さい。次に挙げた重力偏析は、平滑界面の場合と異なった意味でその可能性は大きい。しかしながら、デンドライト先端の曲率半径とともに1次アーム間隔も加速度の増加により減少していることからして、この重力偏析の影響も小さいと考えられる。

重力偏析が生じると、デンドライト先端近傍の溶質濃度は当然高くなる。このような溶質濃度の増加は、一般にデンドライト1次アーム間隔の増加をもたらす⁽¹⁴⁾。平滑界面成長においては、重力偏析等の影響により実効的拡散係数は遠心力の付加にも伴い減少する傾向を示していた。しかし、この減少のみによって遠心力の付加に伴う平滑界面の不安定性の増加を説明することはできなかった。デンドライト成長においても、重力偏析により先端曲率半径が減少しているのならば、デンドライト1次アーム間隔は増加するのが自然であろう。

また、重力偏析が先端曲率半径の減少の原因であるのならば、溶質原子が溶媒原子に比べて重い合金系では先端曲率半径、デンドライト1次アーム間隔は増加することになる。しかし、著者らが行った Al-Si 合金による同種の実験でも、付加加速度の増加につれ先端曲率半径、1次アーム間隔ともに減少している⁽¹⁵⁾。また、クロム鋼の遠心铸造においても、デンドライト1次アーム間隔の著しい減少が報告されている⁽¹⁶⁾。これらの結果からすれば、本実験で得られた先端曲率半径、デンドライト1次アーム間隔の減少は、重力偏析に起因するものでないと結論できるだろう。

前報で述べたように、加速度の増加に伴う界面の不安定性の増加の原因を明確にすることは極めて困難である。しかし、装置固有の振動による寄与、重力偏析等による物性値の変化による寄与は小さいとみなせるので、液相中の微小流動がその原因である可能性は否定できない。このような微小流動の存在を実験的には確認できないが、平滑界面の場合と同様に界面近傍での境界層を仮定した理論によりこれを評価することは可能であろう。

V. 結 言

微小重力下における固液界面安定性に関する知見を得るために、1G~5G にいたる遠心加速度を付加した状態で

一方向凝固実験を行い、デンドライト形態に対する加速度の影響を検討した。その結果、加速度の増加に伴いデンドライト先端の曲率半径、デンドライト1次アーム間隔は、減少した。加速度5Gの場合、先端曲率半径、1次アーム間隔は、1Gの場合に比べそれぞれ約20%、25%減少することが明らかになった。これに対し、デンドライト先端の溶質濃度の変化はほとんど見られなかった。

このようなデンドライト形態の加速度付加による変化の原因を検討し、重力偏析がその原因である可能性は少ないことを示した。しかし、液相中の微小流動などの寄与を定量的に評価するためには、さらに実験的、理論的検討を行う必要がある。

本研究を行うにあたり、さまざまな御助言、御協力をいただいた東京大学工学部の梅田高照助教授、試料の加工に御協力いただいた藤倉電線(株)の長沼義裕氏に心から感謝いたします。

文 献

- (1) 宮田保教, 鈴木俊夫, 安富義幸: 日本金属学会誌, **47** (1983), 1004.
- (2) R.J.Schaefer and S.R.Coriell: *Materials Processing in the Reduced Gravity Environment of Space*, Ed. by G.E.Rindon, New York, North-Holland, (1981), p.479.
- (3) M.H.Johnston and C.S.Griner: *Metall. Trans.*, **8A** (1977), 77.
- (4) M.H.Johnston, C.S.Griner, R.A.Parr and S.J.Robertson: *J.Crystal Growth*, **50** (1980), 831.
- (5) M.H.Johnston and R.A.Parr: *Metall. Trans.*, **13B** (1982), 85.
- (6) M.H.Burden and J.D.Hunt: *J.Crystal Growth*, **22** (1974), 99, 109.
- (7) R.Trivedi: *J.Crystal Growth*, **49** (1980), 219.
- (8) W.W.Mullins and R.F.Sekerka: *J.Appl. Phys.*, **35** (1964), 444.
- (9) 梶山正孝, 梅田高照, 加藤 寛: 日本金属学会誌, **38** (1974), 154.
- (10) Y.Miyata, T.Suzuki and J.Uno: *Metall.Trans.* に投稿中.
- (11) Y.Miyata and T.Suzuki: *Metall. Trans.* に投稿中.
- (12) 加藤 寛, 梅田高照, 浜地和之: 日本金属学会誌, **41** (1977), 691.
- (13) K.Kishitake, S.Nejihashi, H.Ioka and T.Okamoto: *J.Crystal Growth*, **35** (1976), 98.
- (14) T.Okamoto and K.Kishitake: *J.Crystal Growth*, **29** (1975), 137.
- (15) 宮田保教, 鈴木俊夫, 長田 登: 未発表.
- (16) 木下勝雄, 中西恭二, 小沢三千晴: 鉄と鋼, **69** (1983), S1026.